

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7616426号
(P7616426)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類	F I
C 2 2 C 29/08 (2006.01)	C 2 2 C 29/08
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14 B
C 2 2 C 1/051(2023.01)	C 2 2 C 1/051 G

請求項の数 3 (全22頁)

(21)出願番号	特願2023-565404(P2023-565404)	(73)特許権者	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(86)(22)出願日	令和5年6月21日(2023.6.21)	(74)代理人	110001195 弁理士法人深見特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/022968	(72)発明者	城戸 保樹 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
審査請求日	令和6年6月25日(2024.6.25)	(72)発明者	木村 好博 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
早期審査対象出願		(72)発明者	バサート アノンサック 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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超硬合金およびそれを用いた切削工具

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の炭化タングステン粒子と、結合相と、を備える超硬合金であって、
前記超硬合金は、前記炭化タングステン粒子および前記結合相を合計で80体積%以上
含み、

前記超硬合金は、前記結合相を0.1体積%以上20体積%以下含み、

前記超硬合金は、バナジウムを0.03原子%以上0.90原子%以下含み、

前記超硬合金は、クロムを0.01原子%以上1.20原子%以下含み、

前記結合相は、コバルトを50質量%以上含み、

前記炭化タングステン粒子内に設けられた位置X1から、前記炭化タングステン粒子に隣接する前記結合相内に設けられた位置X2に向かう第1方向に沿って、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光装置を用いてライン分析を行って得られた結果を、X軸を位置X1からの距離、かつ、Y軸が強度である座標系に示した第1グラフの第1領域において、

タングステンの最大強度 I_W での距離 P_W と、前記最大強度 I_W の70%の強度 I_{W70} を示す最大の距離 P_{W70} と、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V と、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} と、コバルトの最大強度 I_{Co} の70%の強度 I_{Co70} を示す最小の距離 P_{Co70} と、前記最大強度 I_{Co} での距離 P_{Co} とは、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係を示し、

前記第1領域は、前記第1グラフにおいて、X軸が前記 P_V から前記座標系の原点側へ

10

20

の距離が 3 nm である距離 P 1 から、前記 P_v から前記原点と反対側への距離が 3 nm である距離 P 2 までの間の領域である、超硬合金。

【請求項 2】

前記超硬合金は、前記結合相を 18 体積%以下含む、請求項 1 に記載の超硬合金。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の超硬合金からなる刃先を備える、切削工具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、超硬合金およびそれを用いた切削工具に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来から、炭化タングステン(WC)粒子と、コバルト等を主成分とする結合相とを備える超硬合金が、切削工具の素材に利用されている(特許文献1、2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2016-098393号公報

【文献】特開2021-110010号公報

【発明の概要】

20

【0004】

本開示の超硬合金は、

複数の炭化タングステン粒子と、結合相と、を備える超硬合金であって、

前記超硬合金は、前記炭化タングステン粒子および前記結合相を合計で80体積%以上含み、

前記超硬合金は、前記結合相を0.1体積%以上20体積%以下含み、

前記超硬合金は、バナジウムを0.03原子%以上0.90原子%以下含み、

前記超硬合金は、クロムを0.01原子%以上1.20原子%以下含み、

前記結合相は、コバルトを50質量%以上含み、

前記炭化タングステン粒子内に設けられた位置X1から、前記炭化タングステン粒子に隣接する前記結合相内に設けられた位置X2に向かう第1方向に沿って、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光装置を用いてライン分析を行って得られた結果を、X軸を位置X1からの距離、かつ、Y軸が強度である座標系に示した第1グラフの第1領域において、

30

タングステンの最大強度I_wでの距離P_wと、前記最大強度I_wの70%の強度I_{w70}を示す最大の距離P_{w70}と、バナジウムの最大強度I_vでの距離P_vと、クロムの最大強度I_{cr}での距離P_{cr}と、コバルトの最大強度I_{co}の70%の強度I_{co70}を示す最小の距離P_{co70}と、前記最大強度I_{co}での距離P_{co}とは、P_w<P_{w70}<P_v<P_{cr}<P_{co70}<P_{co}の関係を示し、

前記第1領域は、前記第1グラフにおいて、X軸が前記P_vから前記座標系の原点側への距離が3nmである距離P1から、前記P_vから前記原点と反対側への距離が3nmである距離P2までの間の領域である、超硬合金である。

40

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】図1は、実施形態1に係る超硬合金の模式的断面図である。

【図2】図2は、実施形態1に係る超硬合金の第1グラフの一例を示す。

【図3】図3は、超硬合金の断面の高角散乱環状暗視野(HAADF:high-angle annular dark field)像である。

【図4】図4は、バナジウム原子およびクロム原子が炭化タングステンのCサイトに存在することの確認方法を説明するための図である。

50

【図5】図5は、実施形態2に係る切削工具の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0006】

[本開示が解決しようとする課題]

5G(第5世代移動通信システム)の拡大に伴い、半導体パッケージ基板の需要が増大している。半導体パッケージ基板には、小径ドリルを用いて穴開け加工が行われる。コスト低減の観点から、半導体パッケージ基板の加工に用いた場合においても、長い寿命を有する切削工具が求められている。

【0007】

そこで、本開示は、切削工具の材料として用いられた場合に、特に半導体パッケージ基板の加工においても、長い工具寿命を有する切削工具を提供することのできる超硬合金およびそれを備える切削工具を提供することを目的とする。

10

【0008】

[本開示の効果]

本開示によれば、切削工具の材料として用いられた場合に、特に半導体パッケージ基板の加工においても、長い工具寿命を有する切削工具を提供することのできる超硬合金およびそれを備える切削工具を提供することができる。

【0009】

[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。

20

(1)本開示の超硬合金は、

複数の炭化タングステン粒子と、結合相と、を備える超硬合金であって、

前記超硬合金は、前記炭化タングステン粒子および前記結合相を合計で80体積%以上含み、

前記超硬合金は、前記結合相を0.1体積%以上20体積%以下含み、

前記超硬合金は、バナジウムを0.03原子%以上0.90原子%以下含み、

前記超硬合金は、クロムを0.01原子%以上1.20原子%以下含み、

前記結合相は、コバルトを50質量%以上含み、

前記炭化タングステン粒子内に設けられた位置X1から、前記炭化タングステン粒子に隣接する前記結合相内に設けられた位置X2に向かう第1方向に沿って、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光装置を用いてライン分析を行って得られた結果を、X軸を位置X1からの距離、かつ、Y軸が強度である座標系に示した第1グラフの第1領域において、

30

タングステンの最大強度 I_W での距離 P_W と、前記最大強度 I_W の70%の強度 I_{W70} を示す最大の距離 P_{W70} と、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V と、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} と、コバルトの最大強度 I_{Co} の70%の強度 I_{Co70} を示す最小の距離 P_{Co70} と、前記最大強度 I_{Co} での距離 P_{Co} とは、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係を示し、

前記第1領域は、前記第1グラフにおいて、X軸が前記 P_V から前記座標系の原点側への距離が3nmである距離 P_1 から、前記 P_V から前記原点と反対側への距離が3nmである距離 P_2 までの間の領域である、超硬合金である。

40

【0010】

本開示によれば、切削工具の材料として用いられた場合に、特に半導体パッケージ基板の加工においても、長い工具寿命を有する切削工具を提供することのできる超硬合金およびそれを備える切削工具を提供することができる。

【0011】

(2)上記(1)において、前記 P_V に位置するバナジウム原子および前記 P_{Cr} に位置するクロム原子は、炭化タングステンのWサイトに存在してもよい。

【0012】

(3)上記(1)または(2)において、前記超硬合金は、前記結合相を18体積%以

50

下含んでもよい。これによると、工具寿命がさらに向上する。

【 0 0 1 3 】

(4) 本開示の切削工具は、上記 (1) から (3) のいずれかに記載の超硬合金からなる刃先を備える、切削工具である。

【 0 0 1 4 】

本開示の切削工具は、特に半導体パッケージ基板の加工に用いられた場合においても、長い工具寿命を有することができる。

【 0 0 1 5 】

[本開示の実施形態の詳細]

本開示の超硬合金および切削工具の具体例を、以下に図面を参照しつつ説明する。本開示の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表すものである。また、長さ、幅、厚さ、深さなどの寸法関係は図面の明瞭化と簡略化のために適宜変更されており、必ずしも実際の寸法関係を表すものではない。

10

【 0 0 1 6 】

本開示において「 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。

【 0 0 1 7 】

本開示において化合物など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だけに限定されるべきではない。

20

【 0 0 1 8 】

本開示において、数値範囲の下限及び上限として、それぞれ 1 つ以上の数値が記載されている場合は、下限に記載されている任意の 1 つの数値と、上限に記載されている任意の 1 つの数値との組み合わせも開示されているものとする。例えば、下限として、a 1 以上、b 1 以上、c 1 以上が記載され、上限として a 2 以下、b 2 以下、c 2 以下が記載されている場合は、a 1 以上 a 2 以下、a 1 以上 b 2 以下、a 1 以上 c 2 以下、b 1 以上 a 2 以下、b 1 以上 b 2 以下、b 1 以上 c 2 以下、c 1 以上 a 2 以下、c 1 以上 b 2 以下、c 1 以上 c 2 以下が開示されているものとする。

【 0 0 1 9 】

30

[実施形態 1 : 超硬合金]

本開示の一実施形態 (以下、「実施形態 1」とも記す。) に係る超硬合金は、複数の炭化タングステン粒子と、結合相と、を備える超硬合金であって、前記超硬合金は、前記炭化タングステン粒子および前記結合相を合計で 8 0 体積 % 以上含み、

前記超硬合金は、前記結合相を 0 . 1 体積 % 以上 2 0 体積 % 以下含み、

前記超硬合金は、バナジウムを 0 . 0 3 原子 % 以上 0 . 9 0 原子 % 以下含み、

前記超硬合金は、クロムを 0 . 0 1 原子 % 以上 1 . 2 0 原子 % 以下含み、

前記結合相は、コバルトを 5 0 質量 % 以上含み、

前記炭化タングステン粒子内に設けられた位置 X 1 から、前記炭化タングステン粒子に隣接する前記結合相内に設けられた位置 X 2 に向かう第 1 方向に沿って、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線分光装置を用いてライン分析を行って得られた結果を、X 軸を位置 X 1 からの距離、かつ、Y 軸が強度である座標系に示した第 1 グラフの第 1 領域において、

40

タングステンの最大強度 I_W での距離 P_W と、前記最大強度 I_W の 7 0 % の強度 I_{W70} を示す最大の距離 P_{W70} と、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V と、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} と、コバルトの最大強度 I_{Co} の 7 0 % の強度 I_{Co70} を示す最小の距離 P_{Co70} と、前記最大強度 I_{Co} での距離 P_{Co} とは、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係を示し、

前記第 1 領域は、前記第 1 グラフにおいて、X 軸が前記 P_V から前記座標系の原点側へ

50

の距離が 3 nm である距離 P1 から、前記 P_v から前記原点と反対側への距離が 3 nm である距離 P2 までの間の領域である、超硬合金である。

【0020】

実施形態 1 の超硬合金は、切削工具の材料として用いられた場合に、特に半導体パッケージ基板の加工においても、長い工具寿命を有する切削工具を提供することができる。この理由は明らかではないが、以下の通りと推察される。

【0021】

実施形態 1 の超硬合金は、複数の炭化タングステン粒子（以下、「WC 粒子」とも記す。）と、結合相と、を備え、超硬合金の WC 粒子および結合相の合計含有率は 80 体積% 以上である。これによると、超硬合金は高い硬度および強度を有し、該超硬合金を用いた切削工具は、優れた耐摩耗性および耐折損性を有することができる。

10

【0022】

実施形態 1 の超硬合金は、結合相を 0.1 体積% 以上 20 体積% 以下含み、結合相はコバルトを 50 質量% 以上含む。これによると、超硬合金は高い硬度および強度を有し、超硬合金を用いた切削工具は、優れた耐摩耗性および耐折損性を有することができる。

【0023】

実施形態 1 の超硬合金は、バナジウムを 0.03 原子% 以上 0.90 原子% 以下、かつ、クロムを 0.01 原子% 以上 1.20 原子% 以下含む。バナジウムおよびクロムは、炭化タングステン粒子の粒成長抑制作用を有する。さらに、実施形態 1 の超硬合金では、 $P_w < P_{w70} < P_v < P_{cr} < P_{c070} < P_{c0}$ の関係を示す。これによると、炭化タングステン粒子の粒成長抑制作用がさらに向上する。よって、実施形態 1 の超硬合金では、粗大粒子の発生に伴う異常組織の形成が抑制され、超硬合金を用いた切削工具は、優れた耐折損性を有することができる。

20

【0024】

< 超硬合金の組成 >

図 1 に示されるように、実施形態 1 の超硬合金 3 は、複数の炭化タングステン粒子 1（以下、「WC 粒子」とも記す。）と、結合相 2 と、を備え、超硬合金 3 の WC 粒子および結合相の合計含有率は 80 体積% 以上である。該超硬合金の WC 粒子および結合相の合計含有率の下限は、82 体積% 以上でもよく、84 体積% 以上でもよく、85 体積% 以上でもよく、86 体積% 以上でもよい。該超硬合金の WC 粒子および結合相の合計含有率の上限は、100 体積% 以下でもよい。該超硬合金の WC 粒子および結合相の合計含有率の上限は、製造上の観点から、99 体積% 以下でもよく、98 体積% 以下でもよい。該超硬合金の WC 粒子および結合相の合計含有率は 80 体積% 以上 100 体積% 以下でもよく、82 体積% 以上 100 体積% 以下でもよく、84 体積% 以上 100 体積% 以下でもよい。

30

【0025】

実施形態 1 の超硬合金は、複数の炭化タングステン粒子と、結合相とからなることができる。本実施形態の超硬合金は、炭化タングステン粒子および結合相に加えて、他の相を含むことができる。他の相の組成としては、TiCN、TaC が挙げられる。

【0026】

実施形態 1 の超硬合金は、炭化タングステン粒子と、結合相と、他の相とからなることができる。超硬合金の他の相の含有率は、本開示の効果を損なわない範囲において許容される。例えば、超硬合金の他の相の含有率は、0 体積% 以上 20 体積% 以下でもよく、0 体積% 以上 18 体積% 以下でもよく、0 体積% 以上 16 体積% 以下でもよい。この場合、超硬合金の WC 粒子および結合相の合計含有率は、80 体積% 以上 100 体積% 未満でもよく、82 体積% 以上 100 体積% 未満でもよく、84 体積% 以上 100 体積% 未満でもよい。

40

【0027】

実施形態 1 の超硬合金は、不純物を含むことができる。該不純物としては、例えば、カルシウム (Ca)、硫黄 (S) が挙げられる。超硬合金の不純物の含有率は、本開示の効果を損なわない範囲において許容される。例えば、超硬合金の不純物の含有率は、0 質量

50

%以上0.1質量%未満が好ましい。超硬合金の不純物の含有率は、ICP発光分析(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy(測定装置:島津製作所「ICPS-8100」(商標))により測定される。

【0028】

実施形態1の超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率の下限は、60体積%以上でもよく、62体積%以上でもよく、64体積%以上でもよく、68体積%以上でもよい。該超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率の上限は、99.9体積%以下でもよく、99.2体積%以下でもよく、99体積%以下でもよく、98体積%以下でもよく、96体積%以下でもよく、94体積%以下でもよい。該超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率は、60体積%以上99.9体積%以下でもよく、60体積%以上99.2体積%以下でもよく、64体積%以上96体積%以下でもよく、68体積%以上94体積%以下でもよい。

10

【0029】

実施形態1の超硬合金は、結合相を0.1体積%以上20体積%以下含む。該超硬合金の結合相の含有率の下限は、靱性向上の観点から、0.1体積%以上であり、1体積%以上でもよく、2体積%以上でもよく、3体積%以上でもよく、4体積%以上でもよく、8体積%以上でもよい。該超硬合金の結合相の含有率の上限は、硬度向上の観点から、20体積%以下であり、19体積%以下でもよく、18体積%以下でもよく、17体積%以下でもよく、16体積%以下でもよく、15体積%以下でもよい。該超硬合金の結合相の含有率は、0.1体積%以上18体積%以下でもよく、1体積%以上18体積%以下でもよく、3体積%以上17体積%以下でもよく、4体積%以上16体積%以下でもよく、8体積%以上15体積%以下でもよい。超硬合金の結合相の含有率が18体積%以下であると、超硬合金の硬度が更に向上し、耐摩耗性が更に向上するため、超硬合金を材料として用いた切削工具の工具寿命が更に向上する。

20

【0030】

超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率(体積%)および超硬合金の結合相の含有率(体積%)の測定方法は以下の通りである。

【0031】

(A1)超硬合金の任意の位置を切り出して断面を露出させる。該断面をクロスセクションポリッシャ(日本電子社製)により鏡面加工する。

30

【0032】

(B1)超硬合金の鏡面加工面に対して、走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)を用いて分析を行い(装置:Carl Zeiss社製Gemini450(商標))、超硬合金に含まれる元素を特定する。

【0033】

(C1)超硬合金の鏡面加工面を走査型電子顕微鏡(SEM)で撮影して反射電子像を得る。撮影画像の撮影領域は、超硬合金の断面の中央部、すなわち、超硬合金の表面近傍などバルク部分とは明らかに性状が異なる部分を含まない位置(撮像領域がすべて超硬合金のバルク部分となる位置)に設定する。観察倍率は5000倍である。測定条件は、加速電圧3kV、電流値2nA、ワーキングディスタンス(WD)5mmである。

40

【0034】

(D1)上記(C1)の撮影領域に対して、SEM付帯のエネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDX)を用いて分析を行い、該撮影領域における上記(B1)で特定された元素の分布を特定し、元素マッピング像を得る。

【0035】

(E1)上記(C1)で得られた反射電子像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフトウェア(OpenCV、Scipy)を用いて二値化処理を行う。二値化処理後の画像において、炭化タングステン粒子は白色で示され、結合相は灰色~黒色で示される。なお、二値化の閾値はコントラストにより変化するため、画像ごとに設定する。

50

【 0 0 3 6 】

(F 1) 上記 (D 1) で得られた元素マッピング像と上記 (E 1) で得られた二値化処理後の画像とを重ねることにより、該二値化処理後の画像上で炭化タングステン粒子および結合相のそれぞれの存在領域を特定する。具体的には、二値化処理後の画像において白色で示され、元素マッピング像においてタングステン (W) および炭素 (C) の存在する領域が、炭化タングステン粒子の存在領域に該当する。二値化処理後の画像において灰色～黒色で示され、元素マッピング像においてコバルト (C o) の存在する領域が、結合相の存在領域に該当する。

【 0 0 3 7 】

(G 1) 上記二値化処理後の画像中に、 $24.9\ \mu\text{m} \times 18.8\ \mu\text{m}$ の矩形の1つの測定視野を設定する。上記画像解析ソフトウェアを用いて、該測定視野全体の面積を分母として炭化タングステン粒子および結合相のそれぞれの面積百分率を測定する。

10

【 0 0 3 8 】

(H 1) 上記 (G 1) の測定を、5つの互いに重複しない異なる測定視野において行う。本明細書において、5つの測定視野における炭化タングステン粒子の面積百分率の平均が、超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率 (体積 %) に相当し、5つの測定視野における結合相の面積百分率の平均が、超硬合金の結合相の含有率 (体積 %) に相当する。

【 0 0 3 9 】

超硬合金が W C 粒子および結合相に加えて、他の相を含む場合は、超硬合金の他の相の含有率は、超硬合金全体 (1 0 0 体積 %) から、上記の手順で測定された炭化タングステン粒子の含有率 (体積 %) および結合相の含有率 (体積 %) を減ずることにより得ることができる。

20

【 0 0 4 0 】

出願人が測定した限りでは、同一の試料において測定する限りにおいては、超硬合金の断面の切り出し箇所、上記 (C 1) に記載される撮影領域、上記 (G 1) に記載される測定視野を任意に設定し、上記の手順に従い、超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率および結合相の含有率の測定を複数回行って、測定結果のばらつきは少なく、超硬合金の断面の切り出し箇所、撮影領域、測定視野を任意に設定しても恣意的にはならないことが確認された。

【 0 0 4 1 】

< 炭化タングステン粒子 >

実施形態 1 において、炭化タングステン粒子は、「純粋な W C 粒子 (不純物元素が一切含有されない W C 、不純物元素の含有量が検出限界未満である W C も含む。) 」および「本開示の効果を損なわない限りにおいて、その内部に不純物元素が意図的あるいは不可避免的に含有される W C 粒子」の少なくともいずれかを含む。炭化タングステン粒子の不純物の含有率 (不純物を構成する元素が 2 種類以上の場合は、それらの合計濃度。) は、0.1 質量 % 未満である。炭化タングステン粒子の不純物元素の含有率は、I C P 発光分析により測定される。

30

【 0 0 4 2 】

実施形態 1 において、炭化タングステン粒子の平均粒径は特に制限されない。炭化タングステン粒子の平均粒径は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $3.5\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。実施形態 1 の超硬合金は、炭化タングステン粒子の平均粒径によらず、長い工具寿命を有することができるが確認されている。

40

【 0 0 4 3 】

< 結合相 >

実施形態 1 において、結合相は、コバルトを 5 0 質量 % 以上含む。これによって、超硬合金に優れた靱性を付与することができる。結合相のコバルト含有率の下限は、5 2 質量 % 以上でもよく、5 7 質量 % 以上でもよく、6 0 質量 % 以上でもよく、6 3 質量 % 以上でもよい。結合相のコバルト含有率の上限は 1 0 0 質量 % 以下でもよく、1 0 0 質量 % 未満でもよく、9 9 質量 % 以下でもよく、9 8 質量 % 以下でもよく、9 5 質量 % 以下でもよく

50

、90質量%以下でもよい。結合相のコバルト含有率は、50質量%以上100質量%未満でもよく、60質量%以上99質量%以下でもよく、63質量%以上98質量%以下でもよい。

【0044】

結合相のコバルトの含有率の測定方法は、以下の通りである。上記の超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率、結合相の含有率および硬質相粒子の含有率の測定方法の(A1)～(F1)と同様の方法で、二値化処理後の画像上で結合相の存在領域を特定する。結合相の存在領域に対して、SEM-EDXを用いて分析を行い、結合相のコバルト含有率を測定する。

【0045】

出願人が測定した限りでは、同一の試料において測定する限りにおいては、超硬合金の断面の切り出し箇所、上記(C1)に記載される撮影領域を任意に設定して、上記の手順に従い、結合相のコバルトの含有率の測定を複数回行って、測定結果のばらつきは少なく、超硬合金の断面の切り出し箇所および撮影領域を任意に設定しても恣意的にはならないことが確認された。

【0046】

実施形態1において、結合相は、コバルトに加えて、硼素(B)、アルミニウム(Al)、珪素(Si)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、ゲルマニウム(Ge)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、オスmium(Os)、イリジウム(Ir)および白金(Pt)からなる群より選ばれる少なくとも1つの第1元素を含むことができる。該結合相は、コバルトと、第1元素と、不可避不純物と、からなることができる。該不可避不純物としては、例えば、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、硫黄(S)などが挙げられる。

【0047】

<バナジウム>

実施形態1の超硬合金は、バナジウムを0.03原子%以上0.90原子%以下含む。超硬合金のバナジウムの含有率の下限は、粒成長抑制効果の向上の観点から、0.03原子%以上であり、0.10原子%以上でもよく、0.20原子%以上でもよく、0.30原子%以上でもよい。超硬合金のバナジウムの含有率の上限は、粗大な(W、V)C相の析出を抑制する観点から、0.90原子%以下であり、0.80原子%以下でもよく、0.70原子%以下でもよい。超硬合金のバナジウムの含有率は、0.10原子%以上0.90原子%以下でもよく、0.20原子%以上0.80原子%以下でもよく、0.30原子%以上0.70原子%以下でもよい。

【0048】

超硬合金のバナジウムの含有率は、ICP発光分析により測定される。

【0049】

<クロム>

実施形態1の超硬合金は、クロムを0.01原子%以上1.20原子%以下含む。超硬合金のクロムの含有率の下限は、粒成長抑制効果の向上の観点から、0.01原子%以上であり、0.10原子%以上でもよく、0.20原子%以上でもよい。超硬合金のクロムの含有率の上限は、粗大な(W、Cr)C相の析出を抑制する観点から、1.20原子%以下であり、0.80原子%以下でもよく、0.70原子%以下でもよい。超硬合金のクロムの含有率は、0.10原子%以上0.80原子%以下でもよく、0.20原子%以上0.70原子%以下でもよい。

【0050】

超硬合金のクロムの含有率は、ICP発光分析により測定される。

【0051】

<ライン分析>

実施形態1の超硬合金において、炭化タングステン粒子内に設けられた位置X1から、炭化タングステン粒子に隣接する結合相内に設けられた位置X2に向かう第1方向に沿っ

10

20

30

40

50

て、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光装置を用いてライン分析を行って得られた結果について、図2を用いて説明する。図2は、実施形態1の超硬合金に対して、超硬合金に含まれる元素であるタングステン、コバルト、バナジウムおよびコバルトについてライン分析を行って得られた結果を、X軸を位置X1からの距離、かつ、Y軸が強度である座標系に示した第1グラフの一例である。図2に示される超硬合金では、結合相はコバルトである。

【0052】

図2に示されるように、第1グラフの第1領域において、タングステンの最大強度 I_W での距離 P_W と、最大強度 I_W の70%の強度 I_{W70} を示す最大の距離 P_{W70} と、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V と、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} と、コバルトの最大強度 I_{Co} の70%の強度 I_{Co70} を示す最小の距離 P_{Co70} と、最大強度 I_{Co} での距離 P_{Co} とは、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係を示す。ここで、第1領域は、第1グラフにおいて、X軸が P_V から座標系の原点側への距離が3nmである距離 P_1 から、 P_V から前記原点と反対側への距離が3nmである距離 P_2 までの間の領域である。ここで、最大の距離 P_{W70} とは、第1グラフに強度 I_{W70} を示す距離が複数存在する場合、これらの距離のうち、最大距離が距離 P_{W70} であることを意味する。図2の第1グラフでは、強度 I_{W70} を示す距離は4つ存在する。最小の距離 P_{Co70} とは、第1グラフに強度 I_{Co70} を示す距離が複数存在する場合、これらの距離のうち最小距離が距離 P_{Co70} であることを意味する。図2の第1グラフでは、強度 I_{Co70} を示す距離は1つ存在する。

【0053】

$P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係のうち、 $P_W < P_V < P_{Cr} < P_{Co}$ の関係は、WC粒子と結合相との界面を含む第1領域において、距離 P_V に位置するバナジウムの最大濃度領域が、距離 P_{Cr} に位置するクロムの最大濃度領域よりも、WC粒子に近い位置に存在し、かつ、クロムの最大濃度領域が、バナジウムの最大濃度領域よりも、結合相に近い位置に存在することを示す。

【0054】

$P_{W70} < P_V$ の関係は、距離 P_V に位置するバナジウムの最大濃度領域が、WC粒子の外側に位置し、WC粒子の内部に位置するものではないことを示す。 $P_{Cr} < P_{Co70}$ の関係は、クロムの最大濃度領域が、結合相の外側に位置し、結合相の内部に位置するものではないことを示す。これらから、 $P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70}$ の関係は、バナジウムの最大濃度領域およびクロムの最大濃度領域が、WC粒子と結合相との界面領域に存在すること示す。

【0055】

本開示において、超硬合金のライン分析および分析結果に基づく第1グラフの取得は、以下の手順で行われる。超硬合金をアルゴンイオンスライサー（日本電子社製の「クライオイオンスライサーIB-09060BCIS」（商標））を用いて、加速電圧6kV、仕上げ2kVの条件で、30~100nmの厚みに薄片化して測定用試料を作製する。次いで、該測定用試料をTEM（Transmission Electron Microscopy）（日本電子社製の「JEM-ARM300F2」（商標））を用いて、加速電圧200Vの条件で、20万倍で観察することにより、第1画像を得る（図示なし）。

【0056】

第1画像において、炭化タングステン粒子は白色領域として観察され、結合相は黒色領域として観察される。第1画像において、炭化タングステン粒子と結合相との界面を任意に選択する。

【0057】

次に、選択された界面が、画像の中央付近を通るように位置決めを行い、視野サイズが5nm×5nmとなるように観察倍率を調整して観察することにより、第2画像を得る（図示なし）。第2画像において、界面の伸長する伸長方向を確認する。伸長方向に垂直、かつ、炭化タングステン粒子内に設けられた位置X1から、炭化タングステン粒子に隣接

10

20

30

40

50

する結合相内に設けられた位置 X 2 に向かう第 1 方向に沿って、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線分光装置 (TEM-EDX) を用いてライン分析を実施し、タングステン、コバルト、バナジウムおよびクロムの分布を測定する。ここで、界面の伸長方向に対して垂直な方向とは、伸長方向の接線に対して $90^\circ \pm 5^\circ$ の角度で交差する直線に沿う方向を意味する。EDX 実施時の条件は、加速電圧 200 kV、カメラ長 10 cm、画素数 $128 \times 128 \text{ pixel}$ 、デュエルタイム $0.02 \sim 3 \text{ s/pixel}$ である。

【0058】

タングステン、コバルト、バナジウムおよびクロムのそれぞれの測定結果を、X 軸を位置 X 1 からの距離、かつ、Y 軸が強度である座標系に示すことにより、第 1 グラフを得る。

【0059】

超硬合金において、互いに重複しない 5 視野の第 1 画像を任意に取得し、それぞれの第 1 画像に基づき上述の分析を実施して、5 つの第 1 グラフを得る。4 つ以上の第 1 グラフの第 1 領域において、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係が示された場合、該超硬合金の第 1 グラフの第 1 領域において、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係が示されると判断される。この判断基準を得るために、本発明者らは複数の超硬合金のそれぞれにおいて、複数のライン分析を行った。その結果、これらの超硬合金の内、80% 以上の第 1 グラフにおいて、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係が示された超硬合金は、本開示の効果を示すことを確認した。超硬合金の製造方法を考慮すると、WC 粒子と結合相との界面領域におけるバナジウムおよびクロムの存在形態は、同一の超硬合金内ではほぼ同様になるものと推察される。

【0060】

$P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係と、超硬合金における WC 粒子、バナジウムの最大濃度領域、クロムの最大濃度領域および結合相の位置関係とは、超硬合金の断面の HAADF (high-angle annular dark field) 像においても確認することができる。図 3 は、図 2 のグラフに示される超硬合金の領域と、同一の領域の HAADF 像である。図 3 に示される HAADF 像では、原子濃度の大きいほど、輝度が高く示されている。

【0061】

図 3 の W で示される画像は、タングステン原子の分布を示す HAADF 像である。図 3 の W で示される画像において、最も輝度の高い領域が、WC 粒子の領域に該当する。

【0062】

図 3 の Cr で示される画像は、クロム原子の分布を示す HAADF 像である。図 3 の Cr で示される画像において、最も輝度の高い領域が、クロムの最大濃度領域に該当する。

【0063】

図 3 の V で示される画像は、バナジウム原子の分布を示す HAADF 像である。図 3 の V で示される画像において、最も輝度の高い領域が、バナジウムの最大濃度領域に該当する。

【0064】

図 3 の Co で示される画像は、コバルト原子の分布を示す HAADF 像である。図 3 の Co で示される画像において、最も輝度の高い領域が、結合相の領域に該当する。

【0065】

図 3 の W、Cr、V および C の画像より、WC 粒子の結合相との界面を含む第 1 領域において、バナジウムの最大濃度領域が、クロムの最大濃度領域よりも、WC 粒子側に位置し、クロムの最大濃度領域が、バナジウムの最大濃度領域よりも、結合相側に位置することが確認される。

【0066】

図 3 の W と V の画像より、バナジウムの最大濃度領域が、炭化タングステン粒子の外側に位置し、炭化タングステン粒子の内部に位置するものではないことが確認される。図 3 の Cr と Co の画像より、クロムの最大濃度領域が、結合相の外側に位置し、結合相の内部に位置するものではないことが確認される。これらから、図 3 に示される超硬合金では

10

20

30

40

50

、バナジウムの最大濃度領域およびクロムの最大濃度領域が、WC粒子と結合相との界面領域に存在することが確認される。

【0067】

実施形態1の超合金の第1グラフの第1領域において、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V に位置するバナジウム原子、および、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} に位置するクロム原子は、炭化タングステンのWサイトに存在してもよい。この確認方法を、図4を用いて説明する。

【0068】

図4は、図2に示される第1グラフと同一のグラフである。第1グラフの少なくとも一部において、タングステンのピークがX軸に沿って周期的に存在する。周期が明確に確認される部分に基づき、タングステンのピークの平均周期を求める。該平均周期に基づき、第1グラフにタングステンのピーク位置 P_3 を記入する。本開示において、ピーク位置 P_3 はWサイトの位置に該当する。本開示において、隣り合うピーク位置 P_3 の間にCサイトが存在する。

10

【0069】

第1グラフにおいて、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V およびクロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} を特定する。第1グラフにおいて、タングステンのピーク位置 P_3 と、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V とが重なる場合、 P_V に位置するバナジウム原子は、炭化タングステンのWサイトに存在することが確認される。第1グラフにおいて、タングステンのピーク位置 P_3 と、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} とが重なる場合、 P_{Cr} に位置するクロム原子は、炭化タングステンのWサイトに存在することが確認される。

20

【0070】

実施形態1の超合金の第1グラフの第1領域において、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V に位置するバナジウム原子、および、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} に位置するクロム原子は、炭化タングステンのWサイトに存在し、Cサイトに存在しなくてもよい。

【0071】

<超合金の製造方法>

本実施形態の超合金は、原料粉末の準備工程、混合工程、成型工程、焼結工程およびHIP(Hot Isostatic Pressing: 熱間等方圧加圧法)工程を前記の順で行うことにより製造することができる。以下、各工程について説明する。

30

【0072】

<準備工程>

準備工程は、超合金素材を構成する材料の原料粉末を準備する工程である。原料粉末としては、炭化タングステン粉末(以下、「WC粉末」とも記す)、コバルト(Co)粉末、炭化バナジウム(VC)粉末、および、炭化クロム(Cr_3C_2)粉末が挙げられる。これらの原料粉末に加えて、ニッケル(Ni)粉末、炭化タンタル(TaC)粉末、炭窒化チタン(TiCN)粉末などを準備することができる。これらの原料粉末は、市販のものを用いることができる。これらの原料粉末の平均粒径は特に制限されず、例えば、 $0.1 \sim 3.0 \mu m$ とすることができる。原料粉末の平均粒径とは、FSSS(Fisher Sub-Sieve Sizer)法により測定される平均粒径を意味する。該平均粒径は、Fisher Scientific社製の「Sub-Sieve Sizer モデル95」(商標)を用いて測定される。

40

【0073】

<混合工程>

混合工程は、準備工程で準備した各原料粉末を所定の割合で混合する工程である。混合工程により、各原料粉末が混合された混合粉末が得られる。各原料粉末の混合割合は、狙いとする超合金の組成に応じて適宜調整する。

【0074】

各原料粉末の混合は、アトライター、ボールミルおよびビーズミル等の従来公知の混合

50

方法を用いることができる。混合条件も従来公知の条件を用いることができる。混合時間は、例えば、2時間以上20時間以下とすることができる。

【0075】

混合工程の後、必要に応じて混合粉末を造粒してもよい。混合粉末を造粒することで、後述する成形工程の際にダイまたは金型へ混合粉末を充填し易い。造粒には、公知の造粒方法が適用でき、例えば、スプレードライヤー等の市販の造粒機を用いることができる。

【0076】

<成形工程>

成形工程は、混合工程で得られた混合粉末を切削工具用の形状（例えば、丸棒形状）に成形して、成形体を得る工程である。成形工程における成形方法および成形条件は、一般的な方法および条件を採用すればよく、特に制限されない。

10

【0077】

<焼結工程>

焼結工程は、成形工程で得られた成形体を焼結したのち、冷却して、超硬合金中間体を得る工程である。本実施形態における焼結条件は、以下の通りである。まず、成形体を圧力2kPaのアルゴン（Ar）雰囲気下に配置し、成形体を900℃まで加熱して、900℃で60分保持する（以下、「第1焼結」とも記す。）。次に、圧力2kPaのアルゴン（Ar）雰囲気下、成形体を1100℃まで加熱して、1100℃で60分間保持する（以下、「第2焼結」とも記す。）。次に、真空下、成形体を1350℃まで加熱して、1350℃で60分間保持する（以下、「第3焼結」とも記す。）。次に、成形体を冷却する。例えば、成形体をArガス中で圧力100～400MPaGの条件下で25℃まで冷却する。これにより、超硬合金中間体を得る。

20

【0078】

<HIP工程>

HIP工程は、超硬合金中間体に対して、HIP処理を行う工程である。本実施形態におけるHIP条件は、以下の通りである。まず、超硬合金中間体に対して、温度1250℃、かつ、圧力10MPaを加えて、30分間保持する（以下、「第1HIP」とも記す。）。次に、超硬合金中間体に対して、温度1350℃、かつ、圧力200MPaを加えて、30分間保持する（以下、「第2HIP」とも記す。）。これにより、実施形態1の超硬合金を得ることができる。

30

【0079】

<本実施形態の超硬合金の製造方法の特徴>

本実施形態において、焼結工程は、第1焼結、第2焼結および第3焼結を含む三段階で行われる。さらに、HIP工程は、第1HIPおよび第2HIPを含む二段階で行われる。これらの工程により、得られた超硬合金は、その第1グラフの第1領域において、 $P_w < P_w70 < P_v < P_{cr} < P_{c070} < P_{c0}$ の関係が示されるものとなると推察される。このような焼結条件およびHIP条件により、本開示の超硬合金を実現できることは、本発明者らが鋭意検討の結果、新たに見いだしたものである。なお、本実施形態で用いられる焼結条件およびHIP条件は、生産効率が低下するため、当業者が採用するものではなかった。

40

【0080】

従来一般的な超硬合金の製造方法において、焼結工程は、所定の温度に昇温後、所定時間維持するという一段階で行われていた。また、従来一般的な超硬合金の製造方法において、焼結工程の後に、HIP工程は行われず、または、行われても所定の温度および圧力で所定時間維持するという一段階で行われていた。従来超硬合金の製造方法で得られた超硬合金では、WC粒子と結合相との界面領域において、バナジウムとクロムとは、ランダムに配置されており、その第1グラフの第1領域において、 $P_w < P_w70 < P_v < P_{cr} < P_{c070} < P_{c0}$ の関係を示さない。

【0081】

[実施形態2：切削工具]

50

本実施形態の切削工具は、実施形態1の超硬合金からなる刃先を含む。本開示において、刃先とは、切削に関与する部分を意味する。より具体的には、刃先とは、刃先稜線と、該刃先稜線から超硬合金側への距離が0.5mm、または、2mmである仮想の面と、に囲まれる領域を意味する。

【0082】

切削工具としては、例えば、切削バイト、ドリル、エンドミル、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、歯切り工具、リーマまたはタップ等を例示できる。特に、図5に示されるように、本実施形態の切削工具10は、プリント回路基板加工用の小径ドリルの場合に、優れた効果を発揮することができる。図3に示される切削工具10の刃先11は、実施形態1の超硬合金からなる。

10

【0083】

本実施形態の超硬合金は、これらの工具の全体を構成していてもよいし、一部を構成するものであってもよい。ここで「一部を構成する」とは、任意の基材の所定位置に本実施形態の超硬合金をロウ付けして刃先部とする態様等を示している。

【0084】

本実施形態の切削工具は、超硬合金からなる基材の表面の少なくとも一部を被覆する硬質膜を更に備えてもよい。硬質膜としては、例えば、ダイヤモンドライクカーボンやダイヤモンドを用いることができる。

【0085】

本実施形態の切削工具は、実施形態1の超硬合金を所望の形状に成形して得ることができる。

20

【実施例】

【0086】

本実施の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の形態が限定されるものではない。

【0087】

[超硬合金の作製]

以下の手順で各試料の超硬合金を作製した。

【0088】

WC粉末(平均粒径0.3 μ m)、Co粉末(平均粒径1.0 μ m)、VC粉末、Cr₃C₂粉末、TaC粉末、TiCN粉末を、表1および表2の「原料粉末」欄に記載の割合で準備し、アトライターで混合して混合粉末を得た。混合条件は、回転数300rpmで180分とした。VC粉末、Cr₃C₂粉末、TaC粉末、および、TiCN粉末の平均粒径は0.1~3.0 μ mであった。

30

【0089】

40

50

【表 1】

Table 1

試料 No.	原料粉末					
	WC	Co	Cr ₃ C ₂	VC	TaC	TiCN
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
1	91.83	0.07	0.05	0.05	—	8.00
2	89.28	0.07	2.60	0.05	—	8.00
3	90.98	0.07	0.05	0.90	—	8.00
4	99.86	0.05	0.05	0.04	—	—
5	97.71	0.05	2.20	0.04	—	—
6	99.10	0.05	0.05	0.80	—	—
7	96.30	3.00	0.50	0.20	—	—
8	92.20	6.50	0.90	0.40	—	—
9	88.50	9.50	1.40	0.60	—	—
10	85.40	12.00	1.80	0.80	—	—
11	66.91	13.00	0.05	0.04	20.00	—
12	62.46	13.00	2.50	0.04	22.00	—
13	71.05	13.00	0.05	0.90	10.00	5.00
14	86.91	13.00	0.05	0.04	—	—
15	84.56	13.00	2.40	0.04	—	—
16	86.15	13.00	0.05	0.80	—	—
17	84.10	13.00	1.80	1.10	—	—
18	85.87	13.00	0.03	1.10	—	—

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

Table 2

試料 No.	原料粉末					
	WC	Co	Cr ₃ C ₂	VC	TaC	TiCN
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
101	91.83	0.07	0.05	0.05	-	8.00
102	89.28	0.07	2.60	0.05	-	8.00
103	90.98	0.07	0.05	0.90	-	8.00
104	99.86	0.05	0.05	0.04	-	-
105	97.71	0.05	2.20	0.04	-	-
106	99.10	0.05	0.05	0.80	-	-
107	96.30	3.00	0.50	0.20	-	-
108	92.20	6.50	0.90	0.40	-	-
109	88.50	9.50	1.40	0.60	-	-
110	85.40	12.00	1.80	0.80	-	-
111	66.91	13.00	0.05	0.04	20.00	-
112	62.46	13.00	2.50	0.04	22.00	-
113	71.05	13.00	0.05	0.90	10.00	5.00
114	86.91	13.00	0.05	0.04	-	-
115	84.56	13.00	2.40	0.04	-	-
116	86.15	13.00	0.05	0.80	-	-
117	80.10	17.00	2.00	0.90	-	-
118	83.40	15.90	0.20	0.50	-	-
119	64.90	6.40	0.20	0.50	28.00	-
120	85.60	13.00	0.20	1.20	-	-
121	80.30	13.00	5.70	1.00	-	-

10

20

30

【0091】

次に、混合粉末をプレス成形することにより、丸棒形状の成形体を作製した。次に、成形体を、焼結したのち、冷却して、超硬合金中間体を得た。

【0092】

試料1～試料18の焼結条件は以下の通りである。まず、成形体を圧力2kPaのアルゴン(Ar)雰囲気下に配置し、成形体を900℃まで加熱して、900℃で60分保持した(第1焼結)。次に、圧力2kPaのアルゴン(Ar)雰囲気下、成形体を1100℃まで加熱して、1100℃で60分間保持した(第2焼結)。次に、真空下、成形体を1350℃まで加熱して、1350℃で60分間保持した(第3焼結)。次に、成形体をArガス中で圧力200MPaGの条件下で25℃まで冷却した。これにより、超硬合金中間体を得た。

40

【0093】

試料101～121の焼結条件は以下の通りである。成形体を、真空中で1350℃まで加熱し、1350℃で60分間保持した。次に、成形体をArガス中で圧力400kPaGの条件下で25℃まで冷却した。これにより、超硬合金中間体を得た。

50

【 0 0 9 4 】

次に、超硬合金中間体に対して、H I P 処理を行い、各試料の超硬合金を得た。

【 0 0 9 5 】

試料 1 ~ 試料 1 8 の H I P 条件は以下の通りである。まず、超硬合金中間体に対して、温度 1 2 5 0 、かつ、圧力 1 0 M P a を加えて、3 0 分間保持した（第 1 H I P）。次に、超硬合金中間体に対して、温度 1 3 5 0 、かつ、圧力 2 0 0 M P a を加えて、3 0 分間保持した（第 2 H I P）。これにより、試料 1 ~ 試料 1 8 の超硬合金を得た。

【 0 0 9 6 】

試料 1 0 1 ~ 試料 1 2 1 の H I P 条件は以下の通りである。超硬合金中間体に対して、温度 1 3 0 0 、かつ、圧力 1 0 M P a を加えて、6 0 分間保持した。これにより、試料 1 0 1 ~ 試料 1 2 1 の超硬合金を得た。

【 0 0 9 7 】

[切削工具の作製]

得られた超硬合金からなる丸棒を加工し、刃径 0 . 1 5 m m のプリント回路基板加工用ドリル（P C B（P r i n t e d C i r c u i t B o a r d）ドリル）を作製した。

【 0 0 9 8 】

[超硬合金の評価]

< 超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率（体積%）および結合相の含有率（体積%） >

各試料の超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率（体積%）および結合相の含有率（体積%）を測定した。具体的な測定方法は実施形態 1 に記載の通りである。結果を表 3 および表 4 の「超硬合金」の「W C 粒子含有率」および「結合相含有率」欄に示す。更に、超硬合金の炭化タングステン粒子の含有率および結合相の含有率の合計を表 3 および表 4 の「超硬合金」の「W C 粒子 + 結合相含有率」欄に示す。表 3 および表 4 において、「W C 粒子 + 結合相含有率」欄が 1 0 0 体積%未満の超硬合金は、T i C N、T i C などを含むことが確認された。

【 0 0 9 9 】

< 結合相中のコバルト含有率 >

各試料の超硬合金において、結合相中のコバルト含有率を測定した。具体的な測定方法は実施形態 1 に記載の通りである。結果を表 3 および表 4 の「超硬合金」の「結合相中の C o 含有率」欄に示す。表 3 および表 4 において、「結合相中の C o 含有率」欄が 1 0 0 質量%未満の結合相は、N i などの不可避不純物を含むことが確認された。

【 0 1 0 0 】

< 超硬合金のバナジウムの含有率およびクロムの含有率 >

各試料の超硬合金において、超硬合金のバナジウムの含有率およびクロムの含有率を測定した。具体的な測定方法は実施形態 1 に記載の通りである。結果を表 3 および表 4 の「超硬合金」の「V 含有率」および「C r 含有率」欄に示す。

【 0 1 0 1 】

< ライン分析 >

各試料の超硬合金において、実施形態 1 に示されるライン分析を行い、第 1 グラフを得た。各試料の第 1 グラフにおいて、タングステンの最大強度 I_W での距離 P_W と、最大強度 I_W の 7 0 % の強度 I_{W70} を示す最大の距離 P_{W70} と、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V と、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} と、コバルトの最大強度 I_{Co} の 7 0 % の強度 I_{Co70} を示す最小の距離 P_{Co70} と、最大強度 I_{Co} での距離 P_{Co} とが、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係を示すか否かを確認した。結果を表 3 および表 4 の「ピーク順序」欄に示す。「Yes」とは、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係を示すことを意味し、「No」とは、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係を示さないことを意味する。

【 0 1 0 2 】

各試料の第 1 グラフに基づき、実施形態 1 に記載の方法で、バナジウムの最大強度 I_V

での距離 P_V に位置するバナジウム原子、および、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} に位置するクロム原子の存在サイトを確認した。結果を表3および表4の「V, Cr 存在サイト」欄に示す。「V, Cr 存在サイト」欄において「W」とは、バナジウム原子およびクロム原子が炭化タングステンのWサイトに存在することを示す。「V, Cr 存在サイト」欄において「W, C」とは、バナジウム原子およびクロム原子が炭化タングステンのWサイトおよびCサイトの両方に存在することを示す。

【 0 1 0 3 】

【表 3】

Table 3

試料 No.	超硬合金								切削 試験
	WC 粒子 含有率	結合相 含有率	WC 粒子+ 結合相 含有率	結合相中の Co 含有率	V 含有率	Cr 含有率	ピーク 順序	V, Cr 存在 サイト	ドリル 折損数
	体積%	体積%	体積%	質量%	原子%	原子%	Yes/No		
1	79.9	0.1	80.0	50.0	0.04	0.02	Yes	W	2
2	79.9	0.1	80.0	50.0	0.04	0.82	Yes	W	1
3	79.9	0.1	80.0	50.0	0.78	0.02	Yes	W	1
4	99.9	0.1	100.0	50.0	0.03	0.02	Yes	W	1
5	99.9	0.1	100.0	50.0	0.04	0.69	Yes	W	0
6	99.9	0.1	100.0	50.0	0.69	0.02	Yes	W	0
7	95.0	5.0	100.0	100.0	0.17	0.15	Yes	W	0
8	90.0	10.0	100.0	100.0	0.35	0.28	Yes	W	0
9	85.0	15.0	100.0	100.0	0.52	0.43	Yes	W	0
10	82.0	18.0	100.0	100.0	0.69	0.56	Yes	W	0
11	60.0	20.0	80.0	50.0	0.03	0.02	Yes	W	1
12	60.0	20.0	80.0	50.0	0.03	0.78	Yes	W	0
13	60.0	20.0	80.0	50.0	0.78	0.02	Yes	W	0
14	80.0	20.0	100.0	100.0	0.03	0.02	Yes	W	0
15	80.0	20.0	100.0	100.0	0.03	0.74	Yes	W	0
16	80.0	20.0	100.0	100.0	0.68	0.02	Yes	W	0
17	80.0	20.0	100.0	100.0	0.90	1.20	Yes	W	0
18	80.0	20.0	100.0	100.0	0.90	0.01	Yes	W	0

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

50

【表 4】

Table 4

試料 No.	超硬合金								切削 試験
	WC 粒子 含有率	結合相 含有率	WC 粒子+ 結合相 含有率	結合相中の Co 含有率	V 含有率	Cr 含有率	ピーク 順序	V, Cr 存在 サイト	ドリル 折損数
	体積%	体積%	体積%	質量%	原子%	原子%	Yes/No		
101	79.9	0.1	80.0	50.0	0.04	0.02	No	W, C	9
102	79.9	0.1	80.0	50.0	0.04	0.82	No	W, C	8
103	79.9	0.1	80.0	50.0	0.78	0.02	No	W, C	7
104	99.9	0.1	100.0	50.0	0.03	0.02	No	W, C	7
105	99.9	0.1	100.0	50.0	0.04	0.69	No	W, C	6
106	99.9	0.1	100.0	50.0	0.69	0.02	No	W, C	6
107	95.0	5.0	100.0	100.0	0.17	0.15	No	W, C	7
108	90.0	10.0	100.0	100.0	0.35	0.28	No	W, C	7
109	85.0	15.0	100.0	100.0	0.52	0.43	No	W, C	7
110	82.0	18.0	100.0	100.0	0.69	0.56	No	W, C	7
111	60.0	20.0	80.0	50.0	0.03	0.02	No	W, C	8
112	60.0	20.0	80.0	50.0	0.03	0.78	No	W, C	6
113	60.0	20.0	80.0	50.0	0.78	0.02	No	W, C	6
114	80.0	20.0	100.0	100.0	0.03	0.02	No	W, C	6
115	80.0	20.0	100.0	100.0	0.03	0.74	No	W, C	6
116	80.0	20.0	100.0	100.0	0.68	0.02	No	W, C	6
117	75.0	25.0	100.0	100.0	0.78	0.62	No	W, C	6
118	75.0	25.0	100.0	100.0	0.43	0.06	No	W, C	6
119	60.0	10.0	70.0	100.0	0.43	0.06	No	W, C	7
120	80.0	20.0	100.0	100.0	1.03	0.06	No	W, C	7
121	80.0	20.0	100.0	100.0	0.89	1.81	No	W, C	7

10

20

30

【0105】

[切削工具の評価]

< 切削試験 >

各試料のPCBドリルを用いて、市販の半導体パッケージ用のプリント回路基板の穴開け加工を行い、工具寿命を評価した。プリント回路基板は、厚さ0.4mmの基板を3枚重ねたものである。穴開け加工の条件は、回転数150krpm、送り速度3m/min、引抜速度25m/minとした。各試料PCBドリルを10本準備し、それぞれのドリルで穴開け加工を行い、10000hitまでで折損したドリルの数を数えた。結果を表3および表4の「切削試験」の「ドリル折損数」欄に示す。ドリル折損数が少ないほど、ドリルの耐折損性が優れ、工具寿命が長いことを示す。

40

【0106】

< 考察 >

試料1～試料18の超硬合金および切削工具は実施例に該当する。試料101～試料1

50

21の超硬合金および切削工具は比較例に該当する。試料1～試料18（実施例）の切削工具は、試料101～試料121（比較例）の切削工具よりも工具寿命が長いことが確認された。これは、試料1～試料16の超硬合金が、優れた耐折損性を有するためと推察される。

【0107】

以上のように本開示の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせたり、様々に変形することも当初から予定している。

今回開示された実施の形態および実施例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および実施例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。

【符号の説明】

【0108】

1 炭化タングステン粒子、2 結合相、3 超硬合金、10 切削工具、11 刃先。

10

20

30

40

50

【要約】

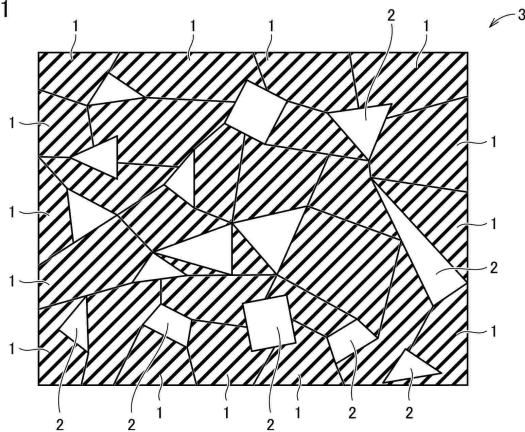
複数の炭化タングステン粒子と、結合相と、を備える超硬合金であって、前記超硬合金は、前記炭化タングステン粒子および前記結合相を合計で80体積%以上含み、前記超硬合金は、前記結合相を0.1体積%以上20体積%以下含み、前記超硬合金は、バナジウムを0.03原子%以上0.90原子%以下含み、前記超硬合金は、クロムを0.01原子%以上1.20原子%以下含み、前記結合相は、コバルトを50質量%以上含み、前記炭化タングステン粒子内に設けられた位置X1から、前記炭化タングステン粒子に隣接する前記結合相内に設けられた位置X2に向かう第1方向に沿って、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光装置を用いてライン分析を行って得られた結果を、X軸を位置X1からの距離、かつ、Y軸が強度である座標系に示した第1グラフの第1領域において、タングステンの最大強度 I_W での距離 P_W と、前記最大強度 I_W の70%の強度 I_{W70} を示す最大の距離 P_{W70} と、バナジウムの最大強度 I_V での距離 P_V と、クロムの最大強度 I_{Cr} での距離 P_{Cr} と、コバルトの最大強度 I_{Co} の70%の強度 I_{Co70} を示す最小の距離 P_{Co70} と、前記最大強度 I_{Co} での距離 P_{Co} とは、 $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$ の関係を示し、前記第1領域は、前記第1グラフにおいて、X軸が前記 P_V から前記座標系の原点側への距離が3nmである距離 P_1 から、前記 P_V から前記原点と反対側への距離が3nmである距離 P_2 までの間の領域である、超硬合金である。

10

【図面】

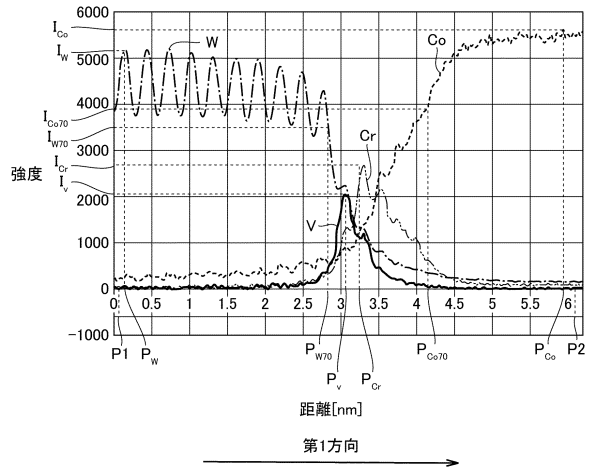
【図1】

FIG.1



【図2】

FIG.2



20

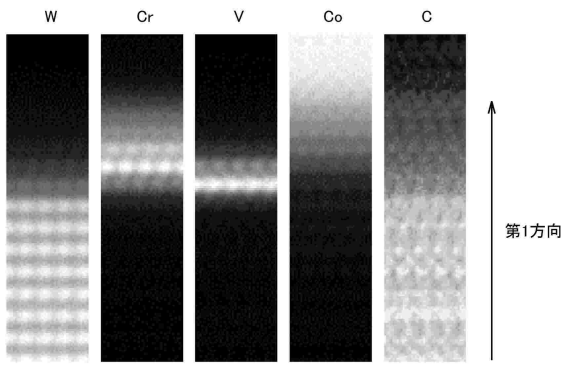
30

40

50

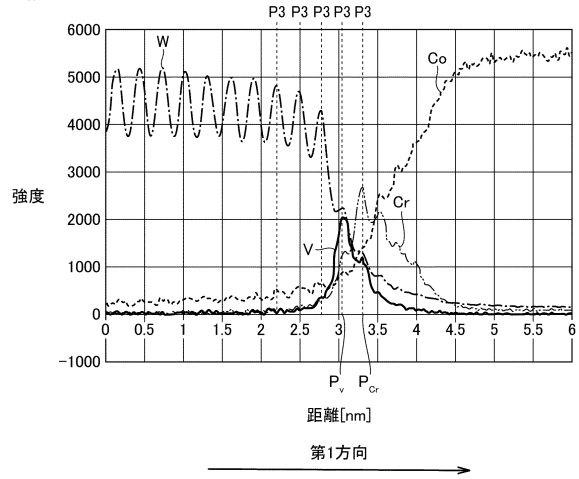
【 図 3 】

FIG.3



【 図 4 】

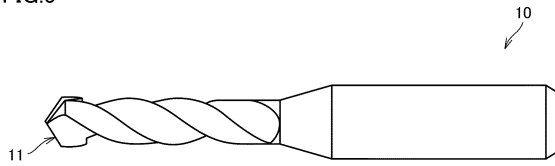
FIG.4



10

【 図 5 】

FIG.5



20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 坂本 薫昭

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 5 0 0 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 6 2 0 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 5 6 8 5 2 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 3 1 9 7 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 9 / 0 0 1 9 2 9 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 2 3 B 2 7 / 1 4
C 2 2 C 1 / 0 5 1 , 2 9 / 0 8