



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103635599 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201280030611. X

代理人 蒋亭

(22) 申请日 2012. 06. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011-141916 2011. 06. 27 JP

2011-204787 2011. 09. 20 JP

2011-237452 2011. 10. 28 JP

G22C 29/08(2006. 01)

B22F 3/10(2006. 01)

G22C 1/05(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 20

(56) 对比文件

WO 2011/002008 A1, 2011. 01. 06,

US 5733668 A, 1998. 03. 31,

JP 特开平 4-285287 A, 1992. 10. 09,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/066409 2012. 06. 27

审查员 孔德明

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/002270 JA 2013. 01. 03

(73) 专利权人 京瓷株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 木下秀吉 花木胜弘 广崎浩司

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

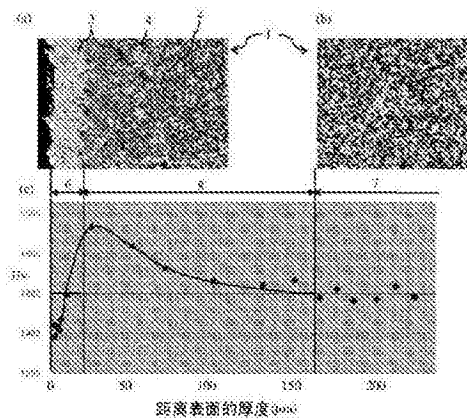
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

硬质合金及切削工具

(57) 摘要

本发明的课题在于, 提供降低 WC 的含有比例, 并且使耐缺损性提高的硬质合金及切削工具。解决上述问题的该硬质合金, 其含有硬质相和结合相, 所述硬质相含有 50 ~ 70 质量% 的 WC、15 ~ 30 质量% 的 TiCN、和 0 ~ 10 质量% 的 W 和 Ti 以外的元素周期表第 4、5 及 6 族金属中的 1 种以上元素的碳化物、氮化物及碳氮化物中的至少 1 种作为主体, 含有 WC 相和复合硬质相的硬质相, 所述结合相以 6 ~ 12 质量% 的 Co 和 Ni 中的至少 1 种以上为主体的结合相, 在该硬质合金的表面, 存在 WC 的含有比例相比硬质合金的内部区域更低的表面区域, 并且表面区域中的 WC 相的平均粒径相对内部区域中的 WC 相的平均粒径更大。



1. 一种硬质合金,其含有硬质相和结合相,所述硬质相含有 50 ~ 70 质量%的 WC、15 ~ 30 质量%的 TiCN、和 0 ~ 10 质量%的 W 和 Ti 以外的元素周期表第 4、5 及 6 族金属中的 1 种以上元素的碳化物、氮化物及碳氮化物中的至少 1 种作为主体,含有 WC 相和复合硬质相,所述结合相以 6 ~ 12 质量%含有 Co 和 Ni 中的至少 1 种以上来作为主体,在该硬质合金的表面,存在 WC 相的含有比例高于所述硬质合金的内部区域的表面区域,并且该表面区域中的 WC 相的平均粒径相对所述内部区域中的 WC 相的平均粒径更大,

在所述表面区域的正下方,存在相对于所述硬质合金的内部区域而硬度更高的高硬度区域,

所述表面区域的厚度方向的中央的维氏硬度相对所述内部区域中的平均维氏硬度为 0.8 ~ 1.0 倍的范围,

所述高硬度区域中的维氏硬度的极大值相对所述内部区域中的平均维氏硬度为 1.2 ~ 1.3 倍的范围。

2. 根据权利要求 1 所述的硬质合金,其中,所述表面区域中的 WC 相的平均粒径相对于所述内部区域中的 WC 相的平均粒径为 1.1 ~ 1.5 倍。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬质合金,其中,所述表面区域的厚度为 5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬质合金,其中,在所述高硬度区域中,相对于所述内部区域,所述 WC 相的含有比例更低。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬质合金,其中,所述高硬度区域中的复合硬质相的平均粒径从表面起向内部区域减少。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬质合金,其中,所述表面区域的所述结合相的氮含有比例高于所述内部区域的所述结合相的氮含有比例,并且在所述表面区域中,所述结合相所含有的氮含有比例高于所述复合硬质相所含有的氮含有比例。

7. 根据权利要求 6 所述的硬质合金,其中,所述表面区域的结合相所含有的氮含有比例相对于内部区域的所述结合相所含有的氮含有比例高 1.1 倍以上。

8. 一种含有权利要求 1 至 7 中任一项所述的硬质合金的切削工具。

9. 根据权利要求 8 所述的切削工具,其中,所述硬质合金的表面设置有被覆层。

10. 根据权利要求 9 所述的切削工具,其中,所述被覆层从所述硬质合金侧起依次具有 4 ~ 10  $\mu\text{m}$  的 TiCN 层和 3 ~ 8  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层。

## 硬质合金及切削工具

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硬质合金及切削工具。

### 背景技术

[0002] 目前,作为切削工具,而使用含有多于 70 质量%的 WC 的超硬合金或以 Ti 为主成分的金属陶瓷。超硬合金的耐磨损性和耐缺损性强,被作为切削工具广泛使用,但是,由于 WC 原料的价格上涨,因此正在研究用其他的材料代替 WC,以减少 WC 的使用量。另一方面,金属陶瓷具有比超硬合金强的耐磨损性,但其耐缺损性比超硬合金差,存在可用用途受限的问题。

[0003] 例如,专利文献 1 中,公开了含有规定比例的 WC、Ti (C, N)、(Ta, Nb)C 的 3 种硬质相的金属陶瓷。并且,非专利文献 1 中,公开了通过向金属陶瓷中添加 20 ~ 50 体积%的 WC 原料,并在调整氮气流气氛和真空气氛的同时进行烧成,从而在烧结体的表面形成规定厚度的表面区域(WC 以外的元素周期表 4、5 和 6 族金属的碳化物、氮化物、碳氮化物的存在比例低、WC 的存在比例高的区域)的方案。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 :日本特开 2009-275237 号公报

[0007] 非专利文献

[0008] 非专利文献 1 :竹泽大辅,其他 4 人,“WC 相残存サーメットの表面領域形成に及ぼす WC 添加量および焼成雰囲気の影響”,2010 年度粉体粉末冶金秋季大会讲演集, P105。

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 但是,对于像专利文献 1 这样分散有 3 种硬质相的金属陶瓷(硬质合金)而言,虽然合金的硬度变强、工具的耐磨损性提高,但合金的耐缺损性并不充分。并且,对于像非专利文献 1 这样在合金的表面形成有表面区域的硬质合金而言,也存在合金的耐缺损性相对于超硬质合金更差的问题。

[0011] 本发明的目的在于,提供降低 WC 的含有比例、并且提高耐缺损性的硬质合金及切削工具。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 本发明的硬质合金,其含有硬质相和结合相,所述硬质相含有 50 ~ 70 质量%的 WC、15 ~ 30 质量%的 TiCN、和 0 ~ 10 质量%的 W 和 Ti 以外的元素周期表第 4、5 及 6 族金属中的 1 种以上元素的碳化物、氮化物及碳氮化物中的至少 1 种作为主体,含有 WC 相和复合硬质相,所述结合相以 6 ~ 12 质量%的 Co 和 Ni 中的至少 1 种以上为主体,在该硬质合金的表面,存在 WC 的含有比例高于所述硬质合金的内部区域的表面区域,并且该表面区域

中的 WC 相的平均粒径相对于所述内部区域中的 WC 相的平均粒径更大。

[0014] 发明的效果

[0015] 根据本发明的硬质合金及切削工具,虽然相对于超硬合金,WC 的含有比例更低,但能够相对于以往金属陶瓷而改善耐缺损性。

### 附图说明

[0016] 图 1 涉及本发明的硬质合金的一例,图 1 (a) 是表面附近的截面的扫描型电子显微镜照片,图 1 (b) 是内部区域的截面的扫描型电子显微镜照片,图 1 (c) 是表示表面附近的维氏硬度的分布的图。

[0017] 图 2 (a) 是图 1 的硬质合金的表面附近的扫描型电子显微镜照片,图 2 (b) 是图 1 的硬质合金的表面附近的、由波长色散型 X 射线分光分析(WDS)得到的 Co 分布图;图 2 (c) 是图 1 的硬质合金的表面附近的、由波长色散型 X 射线分光分析(WDS)得到的 N (氮) 分布图。

[0018] 图 3 是图 1、2 的硬质合金的表面附近的电子背散射衍射(EBSD) 数据。

### 具体实施方式

[0019] 基于图 1 的(a)表面附近的截面的扫描型电子显微镜照片、(b)内部区域的截面的扫描型电子显微镜照片、(c) 表示表面附近的维氏硬度  $H_v$  的图,图 2 的硬质合金的表面附近的(a) 扫描型电子显微镜照片、(b) 由波长色散型 X 射线分光分析(WDS) 得到的 Co 分布图、(c) 由波长色散型 X 射线分光分析(WDS) 得到的 N (氮) 分布图,以及图 1、2 的硬质合金的表面附近的电子背散射衍射(EBSD) 数据、即图 3,对本发明的硬质合金的一例进行说明。

[0020] 图 1 的硬质合金 1 含有以下整体组成:以 50 ~ 70 质量%的比例含有 WC,以 15 ~ 30 质量%的比例含有 TiCN,以 0 ~ 10 质量%的比例含有 W 和 Ti 以外的元素周期表第 4、5 及 6 族金属中的 1 种以上的碳化物、氮化物和碳氮化物中的至少 1 种,以 6 ~ 12 质量%的比例含有 Co 和 Ni 中的至少 1 种以上。并且,硬质合金 1 如图 1 (a) (b) 所示含有以下组织,该组织含有复合硬质相(图中被观察到呈灰色。也称为  $\beta$  相。)、WC 相 3 (图中被观察到呈白色。)、及以 Co 和 Ni 中的至少 1 种以上作为主体的结合相 4(图中被观察到呈黑色。),其中,所述复合硬质相含有 W 和 Ti、及除它们以外的元素周期表第 4、5 及 6 族金属中的 1 种以上金属的碳化物、氮化物和碳氮化物中的至少 1 种。需要说明的是,就 WC 以外的元素周期表第 4、5 及 6 族金属而言,除上述碳氮化物外,其一部分也可以碳化物或氮化物的形式存在。

[0021] 而且,根据本实施方式,如图 1(a)所示的,在硬质合金 1 的表面侧,存在 WC 相 3 的含有比例相高于硬质合金 1 的内部区域的表面区域 6。在表面区域 6 中,WC 以外的元素周期表第 4、5 及 6 族金属的碳化物、氮化物和碳氮化物中的至少 1 种的含有比例与硬质合金 1 的内部区域 7 相比而变低。而且,表面区域 6 中的 WC 相的平均粒径相对于内部区域 7 中的 WC 相 3 的平均粒径增大。由此,表面区域 6 中,与围绕 WC 相 3 的结合相 4 的厚度相当的 WC 相 3,3 间的平均自由程变长(变厚),从而 WC 相 3 的脱粒受到抑制,其结果是能够使硬质合金 1 的表面的耐缺损性提高。需要说明的是,在表面区域 6 中,就 WC 以外的元素周期表第 4、5 及 6 族金属而言,除上述碳氮化物外,其一部分也可以碳化物或氮化物的形式存在。

[0022] 并且,如图 1 (a) (c) 所示,在表面区域 6 的正下方,存在相对于硬质合金 1 的内部区域 7 硬度更高的高硬度区域 8。由此,能够抑制硬质合金 1 的塑性变形并且提高耐磨损性的效果显著。

[0023] 即,在本实施方式中,硬质合金 1 中,从表面起,存在表面区域 6、高硬度区域 8、内部区域 7 这 3 个区域。需要说明的是,根据图 1 可知,组织明显不同,它们的边界也是明显的。假设,在表面区域 6 和高硬度区域 8 的边界不清楚的情况下,可划分为:WC 相占硬质相的总量的比例为 80 面积% 以上的区域为表面区域 6,将 WC 相占硬质相的总量的比例小于 80 面积% 的区域作为高硬度区域 8。此外,即使在不存在高硬度区域 8 的情况下,表面区域 6 和内部区域 7 在组织上也明显不同,它们的边界明显。假设,在表面区域 6 和内部区域 7 的边界不清楚的情况下,可划分为:WC 相占硬质相的总量的比例为 80 面积% 以上的区域为表面区域 6,将 WC 相占硬质相的总量的比例为小于 80 面积% 的区域作为内部区域 7。另一方面,在存在高硬度区域 8 的情况下,由于高硬度区域 8 和内部区域 7 之间作为硬质合金 1 的整体而连续地变化,因此难以通过目视准确地判别边界,从而可由将图 1 的各测定点的硬度连结而成的硬度分布的结果来确定边界。即,内部区域 7 是指,在硬度分布中,硬度在偏差范围内不发生变化的区域,高硬度区域 8 和内部区域 7 的边界是,内部区域 7 内的硬度偏差的范围的中间值与高硬度区域 8 的硬度曲线相交的点。需要说明的是,在分析内部区域 7 的组成、组织等的性状时,在远离内部区域 7 与高硬度区域 8 的边界的、距离硬质合金 1 表面 1000  $\mu\text{m}$  的深度的位置进行分析。

[0024] 在此,如果表面区域 6 中的 WC 相 3 的平均粒径相对于内部区域 7 中的 WC 相 3 的平均粒径为 1.1 ~ 1.5 倍,则能够更加平衡良好地维持硬质合金 1 的耐缺损性和耐磨损性。需要说明的是,在本实施方式中,内部区域 7 中的 WC 相 3 的平均粒径为 1.5 ~ 4.0  $\mu\text{m}$ ,特别优选的平均粒径为 2.7 ~ 3.5  $\mu\text{m}$ 。

[0025] 并且,根据图 2 (b) 的由波长色散型 X 射线分光分析 (WDS) 得到的 Co 分布图可知:Co 散布地存在。而且,再参考图 1、图 2 的数据可知:在表面区域 6 中 Co 含有比例最高(图中,白色的比例多),其次,在内部区域 7 (在图 2 中,指定靠近高硬度区域 8 侧作为内部区域 7。)中 Co 含有比例较高,在高硬度区域 8 中 Co 含有比例低(图 2 (b) 中,白色的比例少)。此外,如对图 2 (b) 的所述 Co 分布图和图 2 (c) 的 N 分布图进行比较,则可知:在 Co 的含有比例高的部分、即结合相 4 的位置处 N (氮) 的含有比例高(图 2 (c) 中,白色的比例多),其次,在复合硬质相 2 的位置处 N 的含有比例较高,在 WC 相 3 的位置处 N 的含有比例低(图中,白色的比例少)。

[0026] 即,根据图 2,表面区域 6 所含有的结合相的含有比例多于内部区域 7 所含有的结合相的含有比例,且在表面区域 6 中,结合相 4 所含有的氮含有比例多于 WC 相 3 所含有的氮含有比例。因此,表面区域 6 的结合相 4 所含有的氮含有比例高于内部区域 7 的结合相 4 所含有的氮含有比例。其结果是,表面区域 6 中,围绕 WC 相 3 的结合相 4 的耐塑性变形性提高,WC 相 3 的脱粒得到抑制,结果能够提高硬质合金 1 的表面的耐缺损性。

[0027] 在此,内部区域 7 含有与硬质合金 1 的整体组成相同的组成。表面区域 6 含有,相对于内部区域 7 而 WC 相 3 的含有比例更高、复合硬质相 2 的含有比例更低的组成。高硬度区域 8 含有,与内部区域 7 和表面区域 6 相比而复合硬质相 2 的含有比例更高、且 WC 相 3、Co 和氮的含有比例更低的组成。

[0028] 此外,在本实施例方式中,表面区域6中的氮含有比例相对于内部区域7中的氮含有比例为1.1倍以上。由此,能够同时平衡良好地维持硬质合金1的耐缺损性及耐磨损性。表面区域6中的氮含有比例相对于内部区域7中的氮含有比例的优选范围是1.08~1.10。

[0029] 需要说明的是,在本实施方式中,表面区域6的厚度为5~20 $\mu\text{m}$ 。由此,能够提高硬质合金1的表面的韧性,并且可抑制硬质合金1的表面的塑性变形。此外,如果表面区域6为该厚度,则在硬质合金1的表面成膜后述的化学气相沉积(CVD)膜时,硬质合金1中的成分能够抑制构成该膜的部分结晶的异常生长,从而在硬质合金1的表面形成良好的CVD膜。表面区域6的特别优选的厚度为10~20 $\mu\text{m}$ 。

[0030] 如果根据本实施方式,高硬度区域8的厚度为30~200 $\mu\text{m}$ ,特别优选为50~150 $\mu\text{m}$ ,从而可提高硬质合金1的耐塑性变形性,并提高耐磨损性。

[0031] 此外,在本实施方式中,表面区域6的厚度方向的中央的维氏硬度相对于内部区域7中的平均维氏硬度为0.8~1.0倍的范围,高硬度区域8的维氏硬度的极大值相对于内部区域7中的平均维氏硬度为1.2~1.3倍的范围。如果为该范围,则可同时提高硬质合金1的耐磨损性和耐缺损性。

[0032] 而且,在本实施方式中,如图3的硬质合金1的表面附近的电子背散射衍射(EBSD)数据所示,在表面区域6的正下方的高硬度区域8中,复合硬质相2的平均粒径也从表面起向内部区域而减少,发挥提高高硬度区域8的表面的硬度、使耐磨损性优异的效果。而且,就本实施方式而言,在高硬度区域8中,相对于内部区域7,WC相3的含有比例更低,高硬度区域8的硬度增高。需要说明的是,在图3的EBSD数据中,复合硬质相2用白色表示,WC相3用灰色表示,结合相4用黑色表示。

[0033] 此外,根据要求,在上述硬质合金1的表面,通过化学气相沉积(CVD)法、或者离子电镀法或溅射法等物理气相沉积(PVD)法成膜被覆层。根据上述硬质合金1,由于存在表面区域6,因此可抑制被覆层立即发生卷刀的情况,密合性也良好。尤其是,CVD膜对高速切削的耐磨损性优异,并由于存在表面区域6,因此CVD膜未发生异常的晶粒生长,从而能够制作含有正常的粒子的被覆层。

[0034] 本实施方式中的被覆层从硬质合金1侧起具备4~10 $\mu\text{m}$ 的TiCN层、和3~8 $\mu\text{m}$ 的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层。就被覆层的更为具体的构成而言,可列举:从硬质合金1侧起,具备0.1~0.3 $\mu\text{m}$ 的TiN层、4~10 $\mu\text{m}$ 的TiCN层、0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 的TiCNO层、3~8 $\mu\text{m}$ 的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层、0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 的TiN层。尤其是,如果Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的厚度为4~8 $\mu\text{m}$ ,则即便在使前面发生前面磨损这样的切削速度为250m/分钟以上、特别是300m/分钟以上的高速切削条件下,也能发挥优异的耐缺损性和耐磨损性。

[0035] 需要说明的是,由于上述硬质合金1具有优异的耐磨损性和耐缺损性,因此可适用于各种结构部件或耐磨工具、切削工具等,尤其是,可适宜用作要求高耐磨损性和耐缺损性的切削工具。

[0036] (制造方法)

[0037] 以下,对上述硬质合金的制造方法的一例进行说明。

[0038] 首先,制备混合了下述粉末的混合原料粉末,所述粉末包括:平均粒径为0.5~2.0 $\mu\text{m}$ 、优选为0.6~1.5 $\mu\text{m}$ 的TiCN粉末,平均粒径为0.5~5 $\mu\text{m}$ 的WC粉末,平均粒径为0.1~2 $\mu\text{m}$ 的上述其他的元素周期表第4、5及6族金属的碳化物粉末、氮化物粉末或

碳氮化物粉末中的任意 1 种,和平均粒径为  $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$  的 Co 粉末与平均粒径为  $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$  的 Ni 粉末中的至少 1 种。需要说明的是,也可在该混合原料粉末中与 TiCN 粉末一起而添加 TiC 粉末、TiN 粉末,这些原料粉末在烧成中发生固溶,在烧成后的复合硬质相中共同构成 TiCN。

[0039] 接着,使用上述混合原料粉末成形为切削工具形状等的规定的形状。作为成形方法,可采用压制成形、挤出成形、浇铸成形、注射成形等公知的成形方法。然后,通过对上述成形体在下述的条件下进行烧成,可制作上述规定组织的硬质合金。作为具体的烧成条件的一例,可通过下述工序进行烧成:

[0040] (a) 升温至  $1050 \sim 1250^\circ\text{C}$ ,

[0041] (b) 在真空气氛中,以  $5 \sim 10^\circ\text{C} / \text{分钟}$  的升温速度  $r_1$  升温至  $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ ,

[0042] (c) 在填充了  $1000 \sim 3000\text{Pa}$  氮(N)的气氛中,以  $0.1 \sim 5^\circ\text{C} / \text{分钟}$  的升温速度  $r_2$  升温至  $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$  的烧成温度 T,并且

[0043] (d) 在真空气氛、或填充了不活泼气体的气氛中维持  $0.5 \sim 1$  小时,

[0044] (e) 以  $3 \sim 15^\circ\text{C} / \text{分钟}$  的冷却速度进行冷却的工序。

[0045] 在此,如果(b)工序中的气氛为氮(N)等不活泼气体气氛,则在合金内部区域气体大量产生并残存而成为空隙,因此将无法得到致密的合金,合金的韧性可能降低,如果(b)工序中的升温速度慢于  $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ ,则 TiCN 的分解进行至合金的内部区域而未形成表面区域,如果快于  $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ ,则合金内部区域中由 TiCN 的分解引起气体大量产生,并残存空隙,因此无法得到致密的烧结体。此外,如果(c)工序中的气氛为真空,则 TiCN 分解过度进行而发生烧结,发生异常晶粒生长,从而 WC 相 3 的粒径难以控制,(c)工序中的升温速度慢于  $0.1^\circ\text{C} / \text{分钟}$  是不现实的,如果快于  $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ ,则表面区域的厚度变薄,并且表面区域中的 WC 相的晶粒生长不充分。

[0046] 需要说明的是,为了形成表面区域的结合相的氮含有比例多于内部区域的结合相的氮含有比例、且表面区域中结合相所含有的氮含有比例多于复合硬质相所含有的氮含有比例的构成,上述(e)工序中的冷却时的气氛需要控制为以达到  $3000 \sim 10000\text{Pa}$  的加压状态的方式而导入了氮气( $\text{N}_2$ )的气氛,如果(e)工序中的氮气( $\text{N}_2$ )含量低于  $3000\text{Pa}$ ,则存在与内部区域的结合相的氮含有比例相比、表面区域的结合相的氮含有比例将显著减少的倾向。此外,通过使烧成后的冷却速度为  $5 \sim 12^\circ\text{C} / \text{分钟}$ ,从而在高硬度区域中可实现复合硬质相的平均粒径从表面起向内部区域减少的构成。

[0047] 而且,根据需要,在硬质合金的表面形成被覆层。作为被覆层的成膜方法,在利用化学气相沉积(CVD)法成膜的情况下,首先,在硬质合金 1 上直接形成 TiN 层作为第 1 层。就 TiN 层的成膜条件而言,使用作为混合气体的组成而含有  $0.5 \sim 10$  体积%的四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )气体、 $10 \sim 60$  体积%的氮( $\text{N}_2$ )气、且余量为氢( $\text{H}_2$ )气的混合气体,使成膜温度为  $800 \sim 940^\circ\text{C}$  (腔室(chamber)内),使压力为  $8 \sim 50\text{kPa}$  来进行成膜。

[0048] 接着,形成 TiCN 层作为第 2 层。在此,对 TiCN 层由平均结晶宽度小的微细柱状结晶层、平均结晶宽度大于该层的粗柱状结晶层即 MT-TiCN 层、和 HT-TiCN 层这 3 层构成的情况下的成膜条件进行说明。

[0049] 就 MT-TiCN 层中的微细柱状结晶层的成膜条件而言,使用含有  $0.5 \sim 10$  体积%的四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )气体、 $10 \sim 60$  体积%的氮( $\text{N}_2$ )气、 $0.1 \sim 0.4$  体积%的乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ )气体、且

余量为氢(H<sub>2</sub>)气的混合气体,使成膜温度为780~900℃,使压力为5~25kPa。就MT-TiCN层中的粗柱状结晶层的成膜条件而言,使用含有0.5~4.0体积%的四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)气体、10~40体积%的氮(N<sub>2</sub>)气、0.4~2.0体积%的乙腈(CH<sub>3</sub>CN)气体、且余量为氢(H<sub>2</sub>)气的混合气体,使成膜温度为780~900℃,使压力为5~25kPa。

[0050] 就HT-TiCN层而言,使用含有0.1~4体积%的四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)气体、0.1~10体积%的甲烷(CH<sub>4</sub>)气体、5~25体积%的氮(N<sub>2</sub>)气、且余量为氢(H<sub>2</sub>)气的混合气体,使成膜温度为950~1100℃,使压力为5~40kPa来进行成膜。

[0051] 就含有TiCN的中间层而言,使腔室内为950~1100℃、且5~40kPa,调整为含有1~5体积%的四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)气体、4~10体积%的甲烷(CH<sub>4</sub>)气体、10~30体积%的氮(N<sub>2</sub>)气、4~8体积%的一氧化碳(CO)气体、且余量为氢(H<sub>2</sub>)气的混合气体,导入腔室内10~60分钟,从而进行成膜。需要说明的是,虽然也可以不经过流通该含有CO气体的混合气体的工序而形成中间层,但是,为了使构成α型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的结晶变得微细,优选经过流通含有CO气体的混合气体的工序。

[0052] 就Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的成膜条件而言,将含有0.5~5.0体积%的三氯化铝(AlCl<sub>3</sub>)气体、0.5~3.5体积%的氯化氢(HCl)气体、0.5~5.0体积%的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)气体、0~0.5体积%的硫化氢(H<sub>2</sub>S)气体、且余量为氢(H<sub>2</sub>)气的混合气体导入腔室内,使成膜温度为950~1100℃,使压力为5~10kPa来进行成膜。

[0053] 进一步地,在α型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的上层形成TiN层。使用作为混合气体组成而含有0.1~10体积%的TiCl<sub>4</sub>气体、10~60体积%的N<sub>2</sub>气、且余量为H<sub>2</sub>气体的混合气体,使反应腔室内的温度为800~1010℃,使压力为10~85kPa来进行成膜。

[0054] 实施例1

[0055] 使用通过激光衍射散射法(micro-track method)测定的平均粒径(d<sub>50</sub>值)1.1μm的WC粉末、平均粒径2.0μm的TiCN粉末、平均粒径1.5μm的TiN粉末、平均粒径2μm的TaC粉末、平均粒径1.5μm的NbC粉末、平均粒径1.8μm的ZrC粉末、平均粒径1.0μm的Mo<sub>2</sub>C粉末、平均粒径2.4μm的Ni粉末、及平均粒径1.9μm的Co粉末,在按照表1所示的比例而制备出混合粉末中添加异丙醇(IPA),使用不锈钢制球磨机和超硬球进行湿式混合,添加3质量%的石蜡,混合后,用喷雾干燥机制成颗粒。

[0056] 然后,使用该成形用的颗粒并以200MPa进行加压,压制成形为CNMA120408的工具形状。

[0057] [表1]

[0058]

试样 No.	混合原料粉末(质量%)											
	WC	TiCN	TiN	Ti化合物 总量	TaC	Mo <sub>2</sub> C	NbC	ZrC	其他化合 物总量	Ni	Co	结合相 总量
I-1	68	19.5	2	21.5	1	1	1	0.5	3.5	0	7	7
I-2	60	20.5	3	23.5	0	1	4	0.5	5.5	2	9	11
I-3	55	30	0	30	3	1	2	1	7	1	7	8
I-4	65	22	1	23	2	0	1	0.5	3.5	0	8.5	8.5
I-5	60	25	2	27	0	1	2	1	4	1	8	9
I-6	54	30	1	31	2	0	3	1	6	1	8	9
I-7	64	19.5	2	21.5	2	0	2	0.5	4.5	0	10	10
I-8	65	20.5	1	21.5	3	0	1	1	5	0	8.5	8.5

[0059] 然后,将该成形体投入烧成炉,在通过下述工序来烧成的烧成条件下进行烧成,所述工序包括:(a)以 10℃/分钟的升温速度升温至 1200℃,(b)在真空气氛中,以表 2 所示的升温速度  $r_1$  升温至 1400℃,(c)使填充有表 2 所示的氮气(N<sub>2</sub>)的气氛(表中,记载为气氛(Pa))以升温速度  $r_2$  升温至烧成温度 T、并在该状态下保持 1 小时,(d)以 10℃/分钟的冷却速度进行冷却的工序。

[0060] [表 2]

[0061]

试样 No.	烧成条件				表面区域						
	升温速度 $r_1$ (℃/分 钟)	气氛 (Pa)	升温速度 $r_2$ (℃/分 钟)	烧成温 度T(℃)	复合 硬质相 (面积%)	WC相 (面 积%)	WC 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	结合相 (面 积%)	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	硬度 Hv	
I-1	5.0	2000	2.0	1570	0.5	92.0	3.8	7.5	15.0	1500	
I-2	6.0	2000	1.5	1520	1.5	89.0	3.1	9.5	10.0	1300	
I-3	8.0	3000	4.0	1560	1.0	91.0	3.0	8.0	6.0	1500	
I-4	6.0	1500	1.0	1550	0.5	90.0	3.6	9.5	12.0	1400	
I-5	13.0	2000	1.5	1550	1.5	90.0	2.3	8.5	6.0	1550	
I-6	2.0	2000	1.5	1550	-	-	-	-	-	-	
I-7	5.0	100	1.0	1520	1.0	89.0	2.8	10.0	22.0	1200	
I-8	5.0	1500	8.0	1520	1.0	90.0	2.5	9.0	4.0	1600	

[0062] 对于制得的硬质合金,使用扫描型电子显微镜(SEM)进行观察并对表面附近的电子背散射衍射(EBSD)进行测定,在 10000 倍的照片中,对于表面和内部区域的各任意 5 个位置,使用市售的图像解析软件,在  $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$  的区域内进行图像解析,确认硬质相的存在状态、表面区域的存在,并计算出它们的面积比例和平均粒径。需要说明的是,就面积比例而言,将照片的一个视野中的图像数据转换为灰度,基于各点的亮度制成亮度的频度图表,

特别指定亮度最高的集合为 WC 相、次高的集合为复合粒子、亮度最低集合为结合相,计算出该点的数量的比例作为面积比例。此外,关于各集合间的过渡区域,将其中间的亮度作为阈值来进行计算。而且,将高硬度区域的表面区域及距离与内部区域的界面  $20\ \mu\text{m}$  的深度作为边界,测定表面区域侧和内部区域侧中的复合硬质相的平均粒径。将结果示于表 2 ~ 4。

[0063] 需要说明的是,除 TiN 在烧成中转化为 TiCN 以外,烧成后的硬质合金中的组成与表 1 的混合原料粉末中记载的组成相同。即,WC 的含量与表 1 的混合原料粉末中的 WC 的含量相同,TiCN 的含量与表 1 的混合原料粉末中的 TiCN 及 TiN 的合计的含量(Ti 化合物总量)相同。此外,W 和 Ti 以外的元素周期表第 4、5 和 6 族金属中的 1 种以上元素的碳氮化物含量与表 1 的混合原料粉末中的其他化合物的合计金属含量相同,但全部转化为碳氮化物。而且,Co 和 Ni 的含量与表 1 的混合原料粉末中的 Co 和 Ni 的合计的含量相同。

[0064] 此外,在从硬质合金的表面倾斜研磨的状态下,在距硬质合金表面的不同距离所对应的各位置处,以荷重 50g 测定维氏硬度,将维氏硬度的分布制成如图 1 (c) 这样的图表。由该图表,求出表面区域的厚度方向的中央的维氏硬度 Hvd、内部区域中的平均维氏硬度 Hvi,高硬度区域中的维氏硬度的极大值 Hvh。将结果示于表 2 ~ 4。

[0065] [表 3]

[0066]

试样 No.	高硬度区域							内部区域					
	复合粒子 (面积%)	复合硬质相平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		WC相 (面积%)	WC平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	结合相 (面积%)	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	硬度 Hvh	复合硬质相 (面积%)	WC相 (面积%)	WC平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	结合相 (面积%)	硬度 Hvi
		表面	内部										
I- 1	64.0	2.5	0.9	31.0	2.8	5.0	50.0	2050	46.5	46.0	2.8	7.5	1600
I- 2	67.0	1.3	0.7	25.0	2.6	8.0	60.0	1900	50.0	38.0	2.6	12.0	1500
I- 3	74.0	1.8	1.3	20.0	2.7	6.0	70.0	1800	58.0	33.0	2.7	9.0	1550
I- 4	63.0	1.9	0.9	30.0	3.0	7.0	60.0	1960	45.0	45.0	3.0	10.0	1520
I- 5	73.0	1.6	1.6	20.0	2.4	7.0	50.0	2100	49.0	41.0	2.4	10.0	1530
I- 6	78.0	2.2	1.3	16.0	3.0	6.0	100.0	2200	58.0	32.0	3.0	10.0	1540
I- 7	68.0	1.3	1.1	24.0	2.5	8.0	60.0	1950	44.0	45.0	2.8	11.0	1550
I- 8	64.0	2.0	0.9	29.0	2.6	7.0	70.0	2100	46.0	44.0	2.6	10.0	1560

[0067] 接着,通过 CVD 法,在表 5 的成膜条件下,在所得的硬质合金上依次层叠  $0.2\ \mu\text{m}$  的 TiN、以 TiCN1 ~ 3 的合计计为  $10\ \mu\text{m}$  的 TiCN、 $0.1\ \mu\text{m}$  的 TiCN<sub>0</sub>、 $3\ \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$  的 TiN,而制造出切削工具。在以下的切削条件下用该切削工具进行切削试验。将结果一并示于表 4。

[0068] (磨损评价)

[0069] 被削材料 :SCM435

[0070] 切削速度 :250m/ 分钟

[0071] 进给 :0.30mm/rev

- [0072] 切深 :2.0mm  
 [0073] 切削状态 :湿式(使用水溶性切削液)  
 [0074] 评价方法 :磨损量达到 0.2mm 的时间  
 [0075] (缺损评价)  
 [0076] 被削材料 :SCM440 (5mm 宽度 ×4 条槽)  
 [0077] 切削速度 :250m/ 分钟  
 [0078] 进给 :0.30mm/rev  
 [0079] 切深 :1.5mm  
 [0080] 切削状态 :湿式(使用水溶性切削液)  
 [0081] 评价方法 :刀刃产生缺损为止的撞击次数  
 [0082] [表 4]

[0083]

试样 No.	Hvd/Hvi	Hvb/Hvi	磨损评价 (分钟)	缺损评价 (次)
I- 1	0.94	1.28	18	2000
I- 2	0.87	1.27	16	1900
I- 3	0.97	1.16	15	1600
I- 4	0.92	1.29	20	2200
I- 5	1.01	1.37	12	600
I- 6	-	1.43	12	500
I- 7	0.77	1.26	10	800
I- 8	1.03	1.35	13	700

[0084] [表 5]

[0085]

被覆层	混合气体组成 (体积%)	温度 (°C)	压力 (kPa)
第1层(TiN)	TiCl <sub>4</sub> :3.0, N <sub>2</sub> :30, H <sub>2</sub> :余量	880	16
TiCN	1 TiCl <sub>4</sub> :3.0, N <sub>2</sub> :30, CH <sub>3</sub> CN:0.3, H <sub>2</sub> :余量	865	9
	2 TiCl <sub>4</sub> :2.5, N <sub>2</sub> :20, CH <sub>3</sub> CN:1.0, H <sub>2</sub> :余量	865	9
	3 TiCl <sub>4</sub> :3.0, N <sub>2</sub> :7.0, CH <sub>4</sub> :6.0, H <sub>2</sub> :余量	1010	30
TiCNO	TiCl <sub>4</sub> :1.5, CH <sub>4</sub> :3.5, N <sub>2</sub> :27, CO:6, H <sub>2</sub> :余量	1010	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> :1.5, HCl:2, CO <sub>2</sub> :4, H <sub>2</sub> S:0.3, H <sub>2</sub> :余量	1010	9
表层(TiN)	TiCl <sub>4</sub> :3.0, N <sub>2</sub> :20, H <sub>2</sub> :余量	1010	30

[0086] 由表 1 ~ 5 可知 :就(b)工序中的升温速度慢于 5°C / 分钟的试样 No. I-6 而言, TiCN 的分解进行至合金的内部区域,未形成表面区域。此外,就(b)工序中的升温速度快于 10°C / 分钟的试样 No. I-5 而言,在合金内部区域中由 TiCN 的分解产生的气体大量产生,从

而残存空隙,无法得到致密的烧结体。而且,就试样 No. I-5 而言,表面区域中的 WC 相的平均粒径相比合金内部区域中的 WC 相的平均粒径更小,就试样 No. I-6 而言,未形成表面区域,耐磨损性和耐缺损性都差。此外,就(c)工序中的  $N_2$  气氛低于 1000Pa 的试样 No. I-7 而言, TiCN 的分解过度进行,成为过烧结,发生异常晶粒成长,因而 WC 相的粒径控制变得困难,表面区域中的 WC 相的平均粒径与内部区域中的平均粒径相同。此外,就(c)工序中的升温速度快于  $5^\circ\text{C}$  / 分钟的试样 No. I-8 而言,表面区域的厚度变薄,且表面区域中的 WC 相的平均粒径相比合金内部区域中的 WC 相的平均粒径更小。而且,试样 No. I-7、8 的任意一项的耐磨损性和耐缺损性都差。

[0087] 与此相对,就含有实现了本发明的范围内的组织的金属陶瓷的试样 No. I-1 ~ 4 而言,其发挥出优异的耐磨损性,并且耐缺损性良好,工具寿命长。

[0088] 实施例 2

[0089] 使用与实施例 1 相同的原料粉末,与实施例 1 同样地,将按照表 6 所示的比例而制备出的混合粉末混合,进行造粒、成形。

[0090] [表 6]

试样 No.	混合原料粉末(质量%)											
	WC	Ti化合物			其他化合物					结合相		
		TiCN	TiN	总量	TaC	Mo <sub>2</sub> C	NbC	ZrC	总量	Ni	Co	总量
II- 1	60	20.5	3	23.5	0	1	4	0.5	5.5	2	9	11
II- 2	65	18.5	2	20.5	1	1	3	0.5	5.5	2	7	9
II- 3	55	27	3	30	3	1	2	1	7	1	7	8
II- 4	65	20	3	23	2	0	1	0.5	3.5	0	8.5	8.5
II- 5	60	25	2	27	0	1	2	1	4	1	8	9
II- 6	55	29	1	30	3	1	2	1	7	1	7	8
II- 7	64	19.5	2	21.5	1	0	1	0.5	2.5	0	12	12
II- 8	65	20.5	2	22.5	2	0	1	1	4	0	8.5	8.5
II- 9	56	28	1	29	2	0	3	1	6	1	8	9

[0091] 然后,将该成形体投入烧成炉,变更下述工序,除此以外,与实施例 1 同样地操作来进行烧成,即,在(b)工序中,以表 7 所示的升温速度  $r_1$  升温至  $1400^\circ\text{C}$ ;在(c)工序中,使填充有表 7 所示氮气( $N_2$ )的气氛(表中,记载为气氛(Pa))以升温速度  $r_2$  升温至烧成温度 T;而且,在工序(e)中,在表 7 所示  $N_2$  气氛中以  $10^\circ\text{C}$  / 分钟的冷却速度进行冷却。

[0092] [表 7]

[0093] [表 7]

[0094] [表 7]

试样 No.	烧成条件					表面区域							
	升温 速度 $r_1$	气氛 (Pa)	升温 速度 $r_2$	烧成 温度 T(°C)	冷却 时气 氛	复合硬质相		WC相		结合相		厚度 ( $\mu\text{m}$ )	硬度 Hvd
						比例 (面 积%)	N含有 比例 (原子比)	比例 (面 积%)	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比例 (面 积%)	N含有 比例 (原子比)		
II- 1	5.0	2000	2.5	1570	6kPa	0.3	0.8	88.0	3.3	11.7	8.1	8.0	1350
II- 2	6.0	2000	1.5	1530	9kPa	0.2	0.7	90.0	3.5	9.8	8.5	13.0	1400
II- 3	8.0	1000	5.0	1550	3kPa	0.4	1.2	90.5	2.8	9.1	7.8	6.0	1500
II- 4	6.0	3000	1.0	1560	6kPa	0.2	0.6	90.0	3.4	9.8	8.2	10.0	1400
II- 5	14.0	2000	1.5	1550	6kPa	0.2	1.1	90.0	2.6	9.8	5.2	6.0	1000
II- 6	2.0	1000	1.5	1550	6kPa	-	-	-	-	-	-	-	-
II- 7	6.0	100	2.0	1550	5kPa	0.3	0.7	86.5	3.0	13.2	3.7	20.0	1150
II- 8	6.0	1500	10.0	1560	5kPa	0.2	1.1	90.0	2.3	9.8	4.6	4.0	1600
II- 9	8.0	2000	1.5	1570	1kPa	0.3	0.8	90.0	2.8	9.7	6.2	10.0	1560

[0095] 对于制得的硬质合金,与实施例 1 同样地,确认硬质相的存在状态、表面区域的存在,并计算出它们的面积比例。此外,在同区域通过波长色散型 X 射线分光分析(WDS)确认 Co 和 N (氮) 的分布状态,而且,在同区域利用俄歇分光分析(AES)测定各部位所含有的氮含有比例。将结果示于表 7~9。需要说明的是,除 TiN 在烧成中转化为 TiCN 以外,烧成后的硬质合金中的组成与表 6 的混合原料粉末中记载的组成相同。

[0096] 此外,与实施例 1 同样地,测定维氏硬度,将维氏硬度的分布制成如图 1 (c) 这样的图表。由该图表,求出表面区域的厚度方向的中央的维氏硬度 Hvd、内部区域中的平均维氏硬度 Hvi,高硬度区域的维氏硬度的极大值 Hvh。将结果示于表 7~9。

[0097] [表 8]

[0098]

试样 No.	高硬度区域									
	复合硬质相				WC相		结合相		厚度 ( $\mu\text{m}$ )	硬度 Hvh
	比例 (面 积%)	N含有 比例 (原子比)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		比例 (面 积%)	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比例 (面 积%)	N含有 比例 (原子比)		
表面			内部							
II-1	64.0	7.3	2.4	1.0	28.0	2.8	8.0	0.6	60.0	1950
II-2	61.0	7.4	1.4	0.7	32.0	2.9	7.0	0.5	50.0	1900
II-3	67.0	7.1	1.8	1.2	28.0	2.6	5.0	0.6	70.0	2000
II-4	64.0	7.5	2.0	0.9	30.0	2.9	6.0	0.7	60.0	1960
II-5	73.0	6.0	1.6	0.8	20.0	2.4	7.0	0.6	60.0	1300
II-6	78.0	7.3	2.3	1.2	16.0	3.0	6.0	0.5	110.0	2200
II-7	67.0	6.9	1.6	1.6	24.0	2.5	9.0	0.5	60.0	1880
II-8	64.0	7.0	2.1	0.8	29.0	2.6	7.0	0.7	50.0	2100
II-9	63.0	6.9	2.4	1.5	30.0	2.7	7.0	0.6	60.0	2050

[0099] 接着,在所得的硬质合金上成膜与实施例1相同式样的被覆层而制作出切削工具。在与实施例1同样的切削条件下,用该切削工具进行切削试验。将结果一并示于表9。

[0100] [表9]

[0101]

试样 No.	内部区域							Hvd /Hvi	Hvh /Hvi	磨损 评价 (分钟)	缺损 评价 (次)
	复合硬质相		WC相		结合相		硬度 Hvi				
	比例 (面 积%)	N含有 比例 (原子比)	比例 (面 积%)	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比例 (面 积%)	N含有 比例 (原子比)					
II-1	50.0	7.1	38.0	2.8	12.0	7.5	1550	0.87	1.26	17	2000
II-2	45.0	7.3	44.5	3.1	10.5	7.8	1520	0.92	1.25	18	2200
II-3	57.0	6.9	33.0	2.6	10.0	7.0	1600	0.94	1.25	18	1700
II-4	45.0	7.4	45.0	3.0	10.0	7.7	1530	0.92	1.28	20	2300
II-5	49.0	7.1	41.0	2.8	10.0	5.2	1230	1.01	1.37	13	600
II-6	58.0	7.3	33.0	3.0	9.0	2.5	1540	-	1.43	12	500
II-7	43.0	6.8	44.0	3.2	13.0	3.8	1480	0.78	1.27	5	1200
II-8	46.0	6.9	44.0	2.9	10.0	5.6	1530	1.05	1.37	14	600
II-9	56.0	7.1	34.0	2.9	10.0	7.0	1550	1.01	1.32	13	700

[0102] 由表6~9可知:就(b)工序中的升温速度慢于 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的试样No. II-6而言,

TiCN的分解进行至合金的内部区域,未形成表面区域。就(b)工序中的升温速度快于 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的试样 No. II-5 而言,合金内部区域中由 TiCN 的分解产生的气体大量产生,从而残存空隙,无法得到致密的烧结体,表面区域的结合相的氮含有比例与合金内部区域的结合相的氮含有比例相同。而且,耐磨损性和耐缺损性都差。此外,就(c)工序中的 $\text{N}_2$ 气氛低于 $1000\text{Pa}$ 的试样 No. II-7 而言, TiCN 的分解过度进行,成为过烧结,发生异常晶粒生长,结合相的氮含有比例控制变得困难,表面区域的结合相的氮含有比例相比合金内部区域的结合相的氮含有比例更少。就(c)工序中的升温速度快于 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的试样 No. II-8 而言,表面区域的厚度薄,且表面区域的结合相的氮含有比例相比合金内部区域的结合相的氮含有比例更少。试样 No. II-7、8 中的任一试样的耐磨损性和耐缺损性都差。而且,就作为冷却时的气氛而未使用 $3000\text{Pa}$ 以上氮气的加压气氛的试样 No. II-9 而言,表面区域的结合相的氮含有比例相比内部区域的结合相的氮含有比例更少,因而导致耐磨损性和耐缺损性差的结果。在试样 No. 5、7 ~ 9 中的任一试样中,表面区域中的 WC 相的平均粒径相比合金内部区域中的 WC 相的平均粒径更小。

[0103] 与此相对,就含有实现了本发明的范围内的组织的金属陶瓷的试样 No. II-1 ~ 4 而言,其发挥出优异的耐磨损性,并且耐缺损性良好,工具寿命长。

[0104] 实施例 3

[0105] 变更被覆层的构成,使 TiN 为 $0.2\ \mu\text{m}$ 、TiCN 为 $9\ \mu\text{m}$ 、TiCN0 为 $0.1\ \mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 $5\ \mu\text{m}$ 、TiN 为 $0.1\ \mu\text{m}$ ,除此以外,与实施例 2 的 No. II-1 的试样同样地操作,制作切削工具,与实施例 2 同样地对切削性能进行评价,磨损评价为 22 分钟,缺损评价为 2200 次。

[0106] 符号说明

[0107] 1 硬质合金

[0108] 2 复合硬质相

[0109] 3 WC 相

[0110] 4 结合相

[0111] 6 表面区域

[0112] 7 内部区域

[0113] 8 高硬度区域

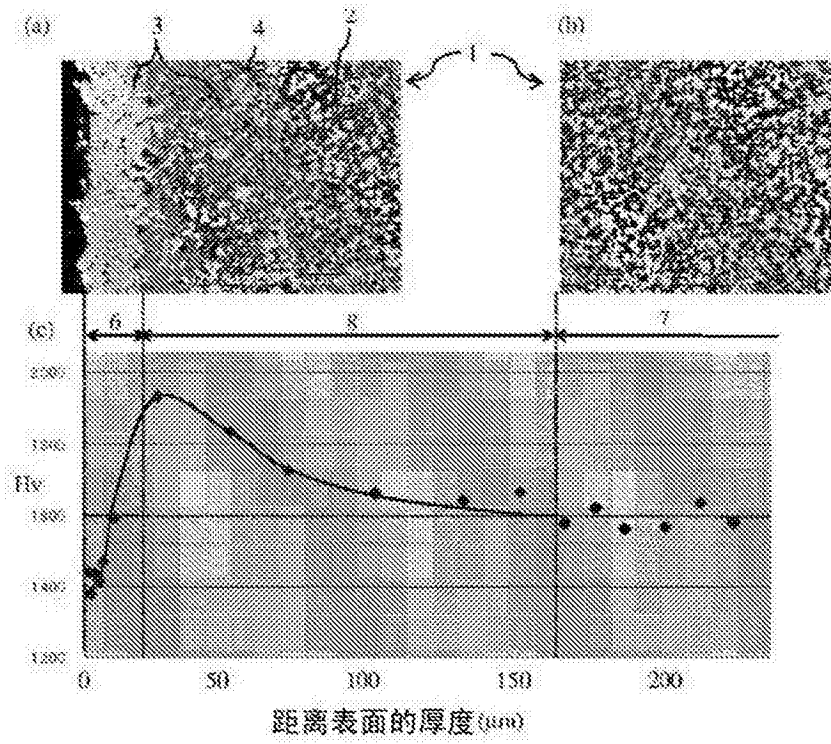


图 1

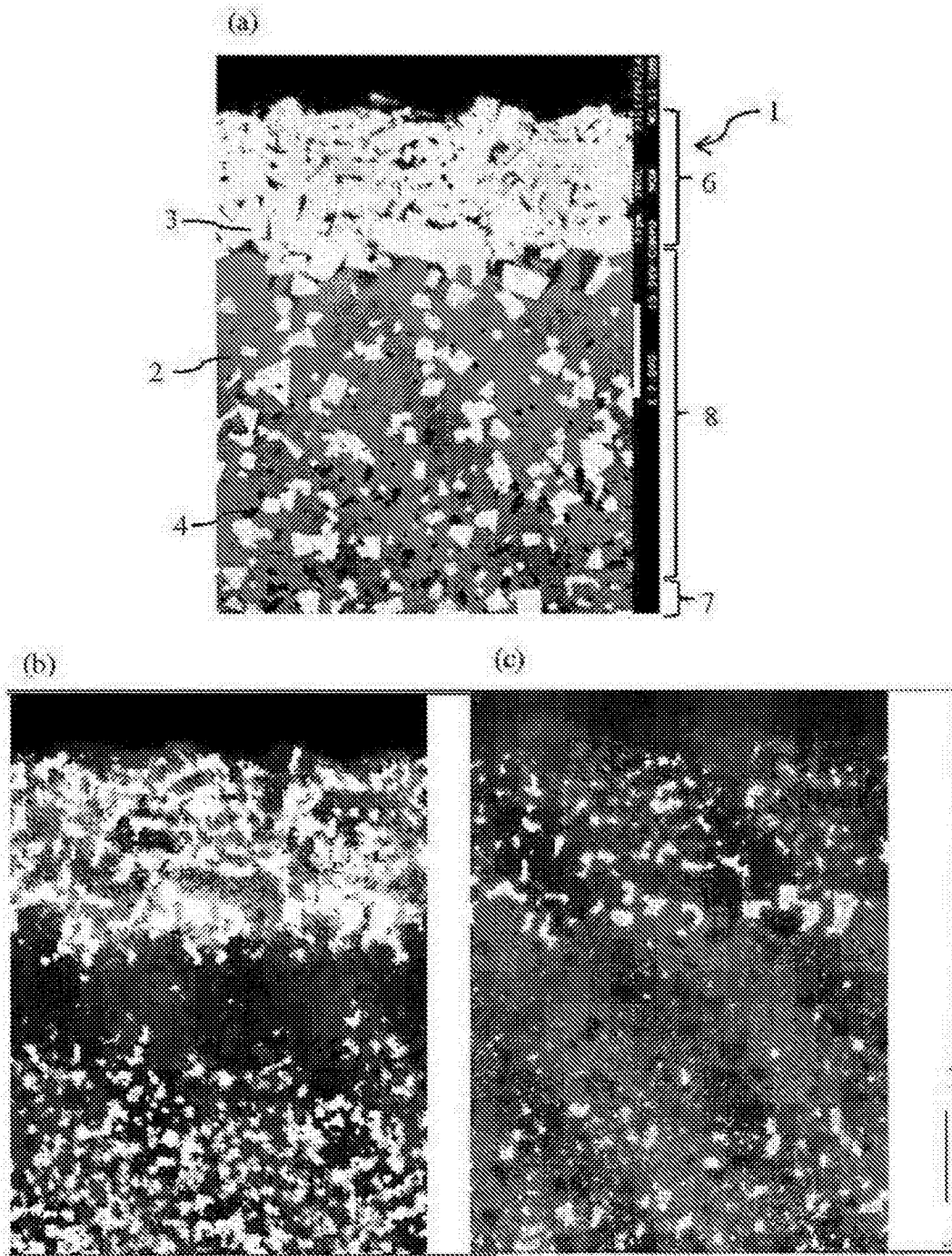


图 2

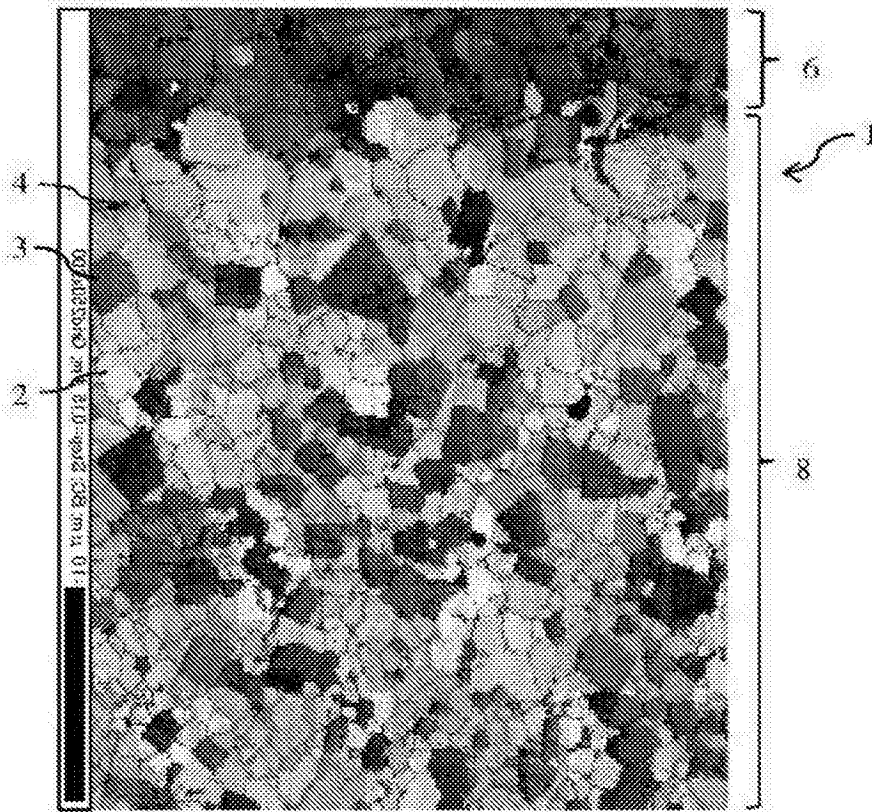


图 3