(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月26日(26.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/261915 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 29/08 (2006.01) *C22C 1/051* (2023.01)
B23B 27/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/022968

(22) 国際出願日： 2023年6月21日(21.06.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 城戸 保樹(KIDO, Yasuki); 〒5410041 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 Osaka (JP). 木村 好博(KIMURA, Yoshihiro); 〒5410041 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 Osaka (JP). パサート アノンサック(PASEUTH, Anongsack); 〒5410041 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 Osaka (JP).

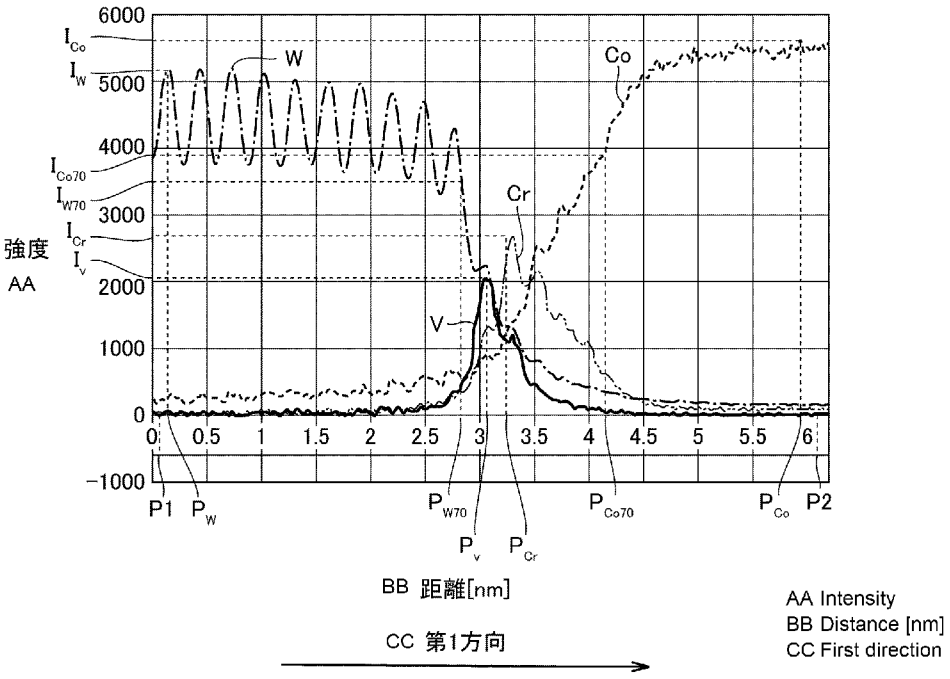
(74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) **Title:** CEMENTED CARBIDE AND CUTTING TOOL USING SAME

(54) 発明の名称： 超硬合金およびそれを用いた切削工具

FIG.2



(57) **Abstract:** Provided is a cemented carbide that comprises a plurality of tungsten carbide particles and a binder phase, contains a total of 80 vol% or more of the tungsten carbide particles and the binder phase, and contains 0.1-20 vol% of the binder phase, 0.03-0.90 atomic% of vanadium, and 0.01-1.20 atomic% of chromium. The binder phase contains 50 mass% or more of cobalt. In a first region of a first graph on which the result that is obtained by using an energy dispersive X-ray spectrometer attached to a transmission electron microscope to perform line

WO 2024/261915 A1

［続葉有］

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

analysis along a first direction from a position X1 provided in the tungsten carbide particles toward a position X2 provided in the binder phase adjacent to the tungsten carbide particles is shown in a coordinate system where the X-axis is the distance from the position X1 and the Y-axis is the intensity, the distance P_W at the maximum intensity I_W of the tungsten, the maximum distance P_{W70} indicating an intensity I_{W70} of 70% of the maximum intensity I_W, the distance P_V at the maximum intensity I_V of the vanadium, the distance P_{Cr} at the maximum intensity I_{Cr} of chromium, the minimum distance P_{Co70} indicating an intensity I_{Co70} of 70% of the maximum intensity I_{Co} of cobalt, and the distance P_{Co} at the maximum intensity I_{Co} demonstrate the relationship $P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$. Additionally, in the first graph, the first region stretches along the X-axis between the distance P1 which is a distance of 3 nm from the P_V to the origin point side of the coordinate system and the distance P2 which is a distance of 3 nm from the P_V to the side opposite the origin point.

(57) 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。

明　細　書

発明の名称 ： 超硬合金およびそれを用いた切削工具

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。

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] 特許文献1：特開２０１６－０９８３９３号公報

特許文献2：特開２０２１－１１００１０号公報

発明の概要

[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、

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。

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。

[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。

[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。

（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、

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

。

[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。

[0013] （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。

[0014] 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。

[0015] ［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。

[0016] 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。

[0017] 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のみに限定されるべきではない。

[0018] 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、ａ１以上、ｂ１以上、ｃ１以上が記載され、上限としてａ２以下、ｂ２以下、ｃ２以下が記載されている場合は、ａ１以上ａ２以下、ａ１以上ｂ２以下、ａ１以上ｃ２以下、ｂ１以上ａ２以下、ｂ１以上ｂ２以下、ｂ１以上ｃ２以下、ｃ１以上ａ２以下、ｃ１以上ｂ２以下、ｃ１以上ｃ２以下が開示されているものとする。

[0019] ［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。

[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。

[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、$P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$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。

[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。

[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。

[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％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。

[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、靭性向上の観点から、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。

[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。

[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。

[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。

[0036] （Ｆ１）上記（Ｄ１）で得られた元素マッピング像と上記（Ｅ１）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（Ｃｏ）の存在する領域が、結合相の存在領域に該当する。

[0037] （Ｇ１）上記二値化処理後の画像中に、２４．９μｍ×１８．８μｍ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。

[0038] （Ｈ１）上記（Ｇ１）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。

[0039] 超硬合金がＷＣ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（１００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。

[0040] 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、上記（Ｇ１）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も、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。

[0041] ＜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ＷＣ粒子（不純物元素が一切含有されないＷＣ、不純物元素の含有量が検出限界未満であるＷＣ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的に含有されるＷＣ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、ＩＣＰ発光分析により測定される。

[0042] 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、０．１μｍ以上３．５μ

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ことが確認されている。

[0043] ＜結合相＞

実施形態１において、結合相は、コバルトを５０質量％以上含む。これによって、超硬合金に優れた靭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、５２質量％以上でもよく、５７質量％以上でもよく、６０質量％以上でもよく、６３質量％以上でもよい。結合相のコバルト含有率の上限は１００質量％以下でもよく、１００質量％未満でもよく、９９質量％以下でもよく、９８質量％以下でもよく、９５質量％以下でもよく、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も、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）、オスミウム（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Ｐ１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Ｐ２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°±５°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２００ｋＶ、カメラ長１０ｃｍ、画素数１２８×１２８ｐｉｘｅｌ、デュエルタイム０．０２～３ｓ／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Ｘ１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、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の超硬合金の第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Ｐ３を記入する。本開示において、ピーク位置Ｐ３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Ｐ３の間にＣサイトが存在する。

[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Ｐ３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Ｐ３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。

[0070] 実施形態１の超硬合金の第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] ＜超硬合金の製造方法＞

本実施形態の超硬合金は、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。

[0072] ＜準備工程＞

準備工程は、超硬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、炭化タングステン（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、０．１～３．０μｍ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。

[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、狙いとする超硬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。

[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１００～４００

ＭＰａＧ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。

[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。

[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、$P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$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。

[0080] 従来の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、従来の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工程は行われない、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。従来の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、$P_W < P_{W70} < P_V < P_{Cr} < P_{Co70} < P_{Co}$の関係を示さない。

[0081] ［実施形態２：切削工具］

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。

[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。

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０．３μｍ）、Ｃｏ粉末（平均粒径１．０μｍ）、ＶＣ粉末、Cr_3C_2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、Cr_3C_2粉末、ＴａＣ粉末、および、ＴｉＣＮ粉末の平均粒径は０．１～３．０μｍであった。

[0089] [表1]

Table 1

試料No.	原料粉末					
	WC	Co	Cr_3C_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	-	-

[0090]

[表2]

Table 2

試料No.	原料粉末					
	WC	Co	Cr_3C_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	-	-

[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。

[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、超硬合金中間体を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。

[0094] 次に、超硬合金中間体に対して、ＨＩＰ処理を行い、各試料の超硬合金を得た。

[0095] 試料１～試料１８の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分間保持した（第１ＨＩＰ）。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分間保持した（第２ＨＩＰ）。これにより、試料１～試料１８の超硬合金を得た。

[0096] 試料１０１～試料１２１のＨＩＰ条件は以下の通りである。超硬合金中間体に対して、温度１３００℃、かつ、圧力１０ＭＰａを加えて、６０分間保持した。これにより、試料１０１～試料１２１の超硬合金を得た。

[0097] ［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φ０．１５ｍｍのプリント回路基板加工用ドリル（ＰＣＢ（Ｐｒｉｎｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔ Ｂｏａｒｄ）ドリル）を作製した。

[0098] ［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「ＷＣ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「ＷＣ粒子＋結合相含有率」欄に示す。表３および表４において、「ＷＣ粒子＋結合相含有率」欄が１００体積％未満の超硬合金は、ＴｉＣＮ、ＴｉＣなどを含むことが確認された。

[0099] ＜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Ｃｏ含有率」欄に示す。表３および表４において、「結合相中のＣｏ含有率」欄が１００質量％未満の結合相は、Ｎｉなどの不可避不純物を含むことが確認された。

[0100] ＜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「Ｃｒ含有率」欄に示す。

[0101] ＜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。

[0102] 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。

[0103] [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

[0104]

[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

[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。

[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１２１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。

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。

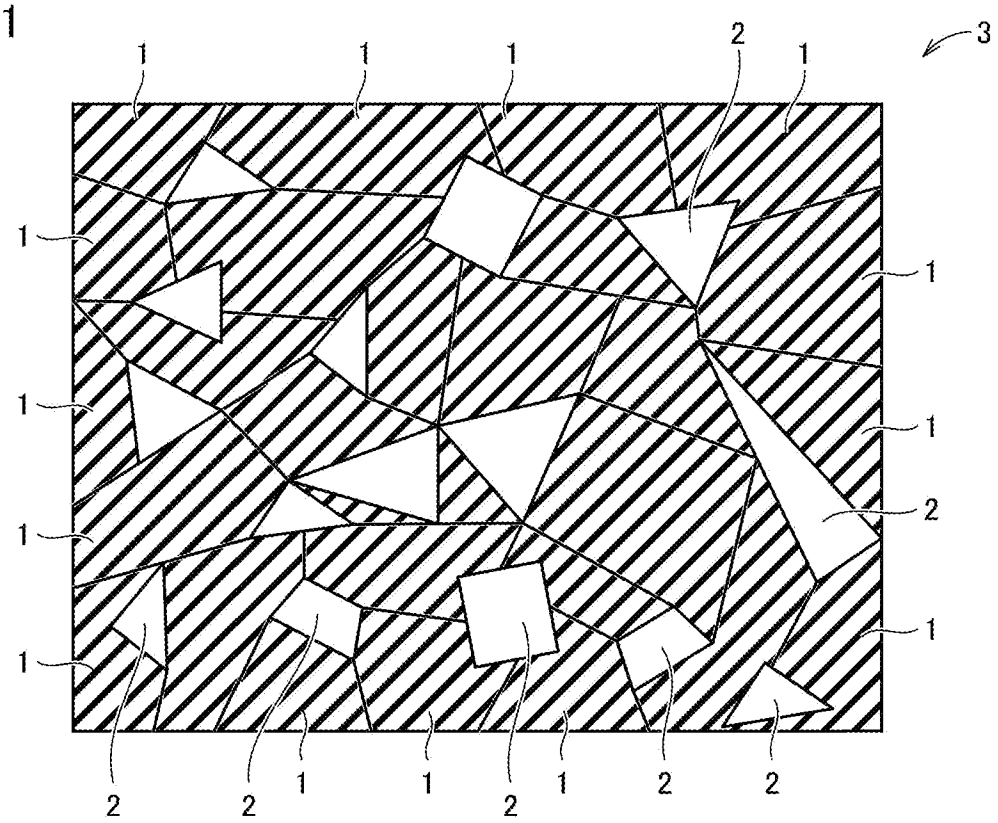
[請求項2] 前記P_Vに位置するバナジウム原子および前記P_{Cr}に位置するクロム原子は、炭化タングステンのWサイトに存在する、請求項１に記載の超硬合金。

[請求項3] 前記超硬合金は、前記結合相を１８体積％以下含む、請求項１または請求項２に記載の超硬合金。

[請求項4] 請求項１から請求項３のいずれか１項に記載の超硬合金からなる刃先を備える、切削工具。

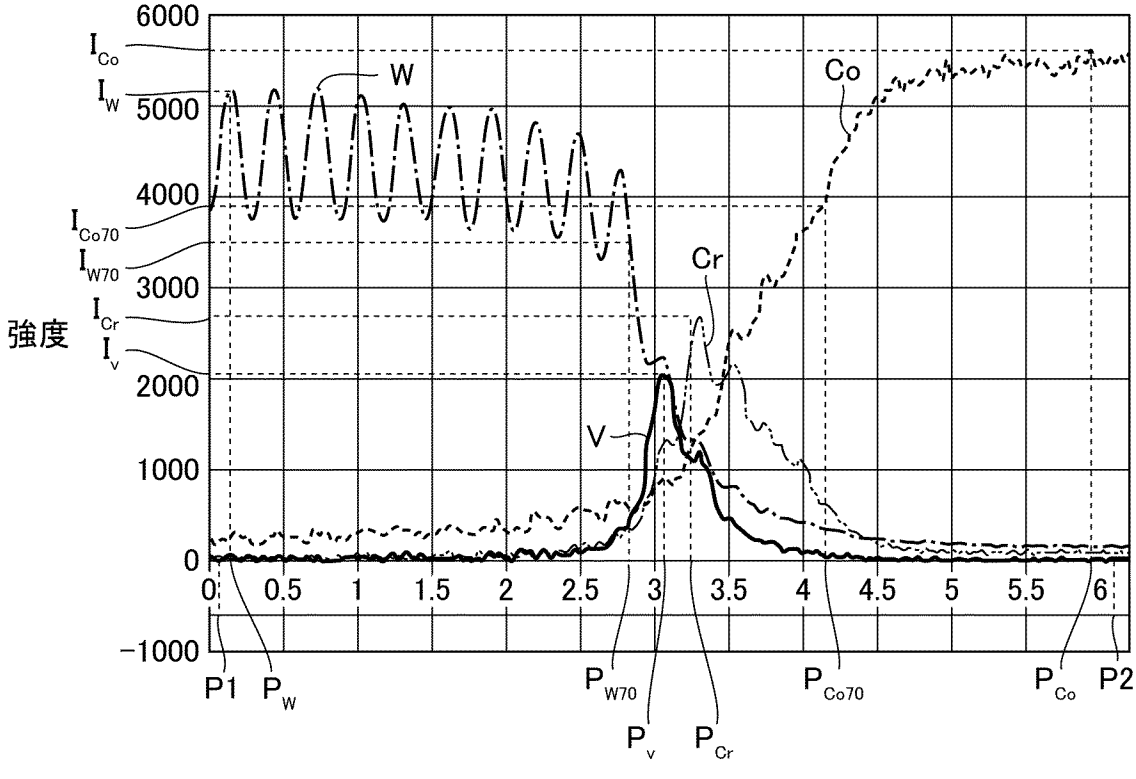
[図1]

FIG.1



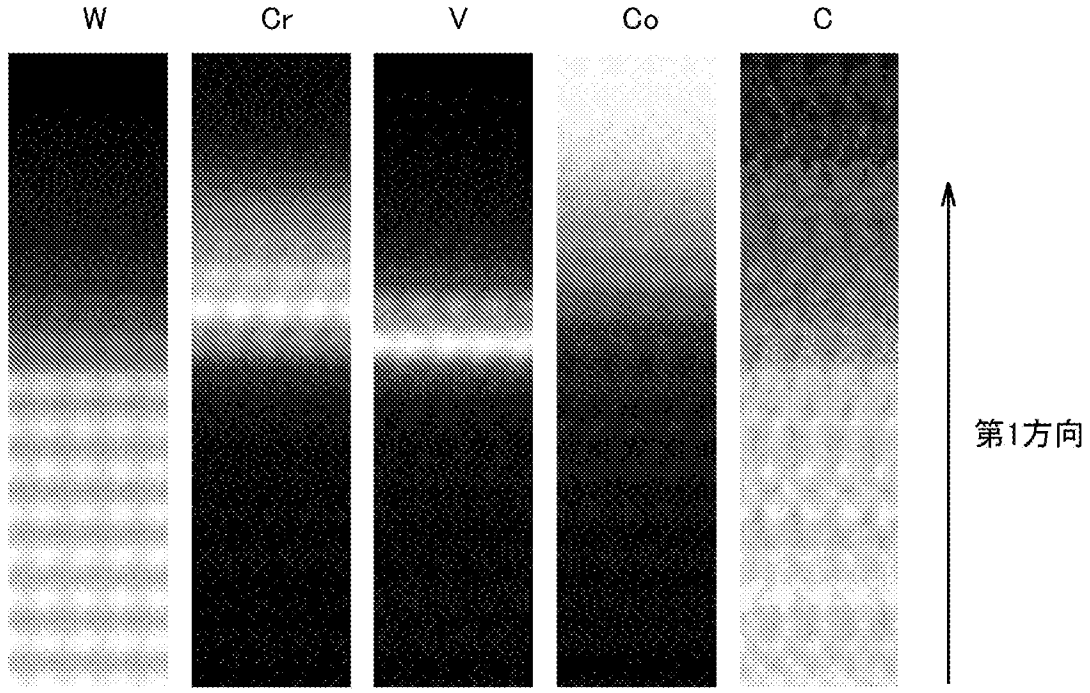
[図2]

FIG.2



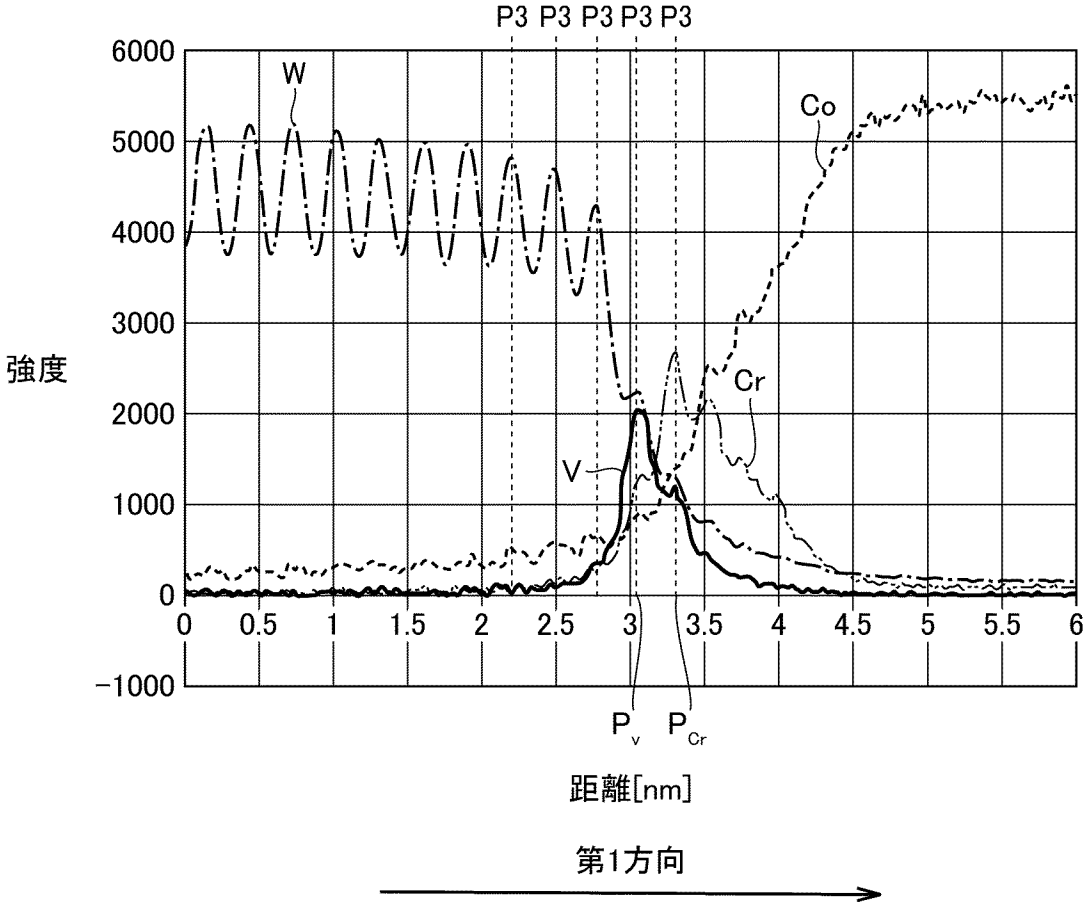
[図3]

FIG.3



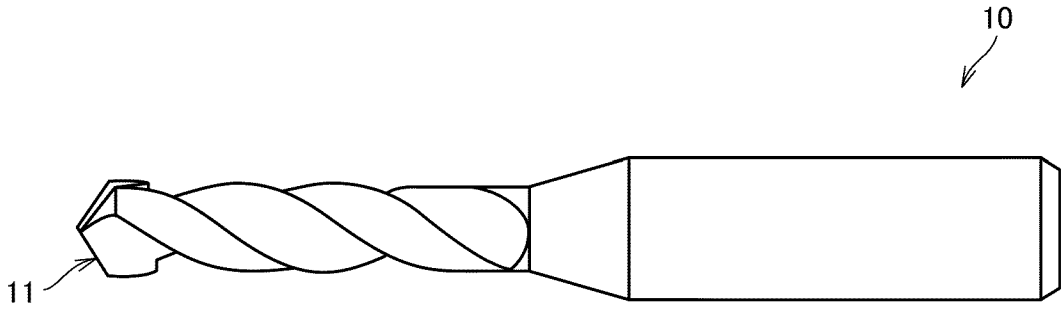
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/022968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 29/08(2006.01)i; ***B23B 27/14***(2006.01)i; ***C22C 1/051***(2023.01)i
FI: C22C29/08; B23B27/14 B; C22C1/051 G

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)

C22C29/08; B23B27/14; C22C1/051

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-350061 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 21 December 1999 (1999-12-21) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2004-162080 A (HITACHI TOOL ENGINEERING LTD.) 10 June 2004 (2004-06-10) entire text	1-4
A	JP 2004-256852 A (KYOCERA CORPORATION) 16 September 2004 (2004-09-16) entire text	1-4
A	WO 2009/001929 A1 (KYOCERA CORPORATION) 31 December 2008 (2008-12-31) paragraphs [0020]-[0107], fig. 1-6	1-4
A	JP 2006-131974 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 25 May 2006 (2006-05-25) entire text, all drawings	1-4

☐ 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
29 August 2023	**12 September 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/022968

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 11-350061 A	21 December 1999	(Family: none)	
JP 2004-162080 A	10 June 2004	(Family: none)	
JP 2004-256852 A	16 September 2004	(Family: none)	
WO 2009/001929 A1	31 December 2008	US 2010/0098506 A1 paragraphs [0036]-[0139], fig. 1-6 TW 200909592 A	
JP 2006-131974 A	25 May 2006	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/022968

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C 29/08(2006.01)i; B23B 27/14(2006.01)i; C22C 1/051(2023.01)i
FI: C22C29/08; B23B27/14 B; C22C1/051 G

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C29/08; B23B27/14; C22C1/051

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 11-350061 A (三菱マテリアル株式会社) 21.12.1999 (1999-12-21) 全文、全図	1-4
A	JP 2004-162080 A (日立ツール株式会社) 10.06.2004 (2004-06-10) 全文	1-4
A	JP 2004-256852 A (京セラ株式会社) 16.09.2004 (2004-09-16) 全文	1-4
A	WO 2009/001929 A1 (京セラ株式会社) 31.12.2008 (2008-12-31) [0020]-[0107],図1-6	1-4
A	JP 2006-131974 A (住友電気工業株式会社) 25.05.2006 (2006-05-25) 全文、全図	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
29.08.2023	12.09.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
藤長　千香子 4E 5796

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/022968

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-350061 A	21.12.1999	（ファミリーなし）	
JP 2004-162080 A	10.06.2004	（ファミリーなし）	
JP 2004-256852 A	16.09.2004	（ファミリーなし）	
WO 2009/001929 A1	31.12.2008	US 2010/0098506 A1 [0036]-[0139],図1-6 TW 200909592 A	
JP 2006-131974 A	25.05.2006	（ファミリーなし）	