(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
2019年7月18日(18.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/138599 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 29/08 (2006.01)　*B23C 5/16* (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01)　*C22C 1/05* (2006.01)
B23B 51/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/028548

(22) 国際出願日：　2018年7月31日(31.07.2018)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-000946　2018年1月9日(09.01.2018)　JP

(71) 出願人: 住友電工ハードメタル株式会社 (**SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.**) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 城戸 保樹(**KIDO, Yasuki**); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 田林 大二(**TABAYASHI, Daiji**); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 今村 晋也(**IMAMURA, Shinya**); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務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).

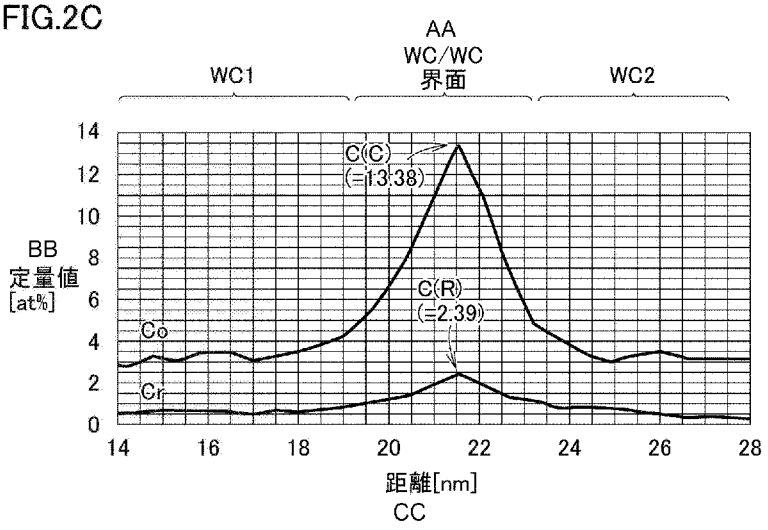
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) **Title:** SUPER-HARD ALLOY AND CUTTING TOOL

(54) 発明の名称： 超硬合金及び切削工具

[図2C]

FIG.2C



(57) **Abstract:** This super-hard alloy has a first hard phase comprising tungsten carbide particles and a bonding phase containing Co and Cr, wherein a WC/WC interface is defined as a region in which the distance X between surfaces of the tungsten carbide particles that adjoin each other over a facing surface length L of 100 nm or more is 5 nm or less in an arbitrary surface or an arbitrary cross section of the super-hard alloy, and at the WC/WC interface where the distance X is 1-5 nm and the concentration of Co atoms is 2 at% higher than the average concentration of Co atoms in the inner part of the tungsten carbide particles, the ratio of the concentration C of Co atoms (C) and the concentration C of Cr atoms (R) (C(R)/C(C)) is 0.17 or more.

WO 2019/138599 A1

[続葉有]

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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)）

(57) 要約：炭化タングステン粒子からなる第一硬質相と、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相と、を有する超硬合金であって、上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面における、１００ｎｍ以上の対向面長さＬを持って隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘが、５ｎｍ以下である領域をＷＣ／ＷＣ界面と規定し、上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が、上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面において、Ｃｏの原子濃度Ｃ（Ｃ）と、Ｃｒの原子濃度Ｃ（Ｒ）との比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）が０．１７以上である、超硬合金。

明　細　書

発明の名称 ： 超硬合金及び切削工具

技術分野

[0001] 本開示は、超硬合金及び切削工具に関する。本出願は、２０１８年１月９日に出願した日本特許出願である特願２０１８－０００９４６号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002] 従来から、炭化タングステン（ＷＣ）を主成分とする硬質相と、鉄族元素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。切削工具に求められる特性には、強度（例えば、抗折力）、靭性（例えば、破壊靭性）、硬度（例えば、ビッカース硬さ）、耐塑性変形性、耐摩耗性等がある。

[0003] 例えば、特開２００４－２５６８５２号公報（特許文献１）に記載される超硬合金では、結合相中にクロムを含有せしめるとともに、この結合相中のクロム濃度を炭化タングステン粒子との界面に向かって漸次増加する組織とすることによって、硬度及び強度の向上を図っている。また、特開２００５－０６８５１５号公報（特許文献２）に記載される微粒超硬合金では、主にＣｏからなる結合相と主にＷＣからなる硬質分散相との界面近傍及び硬質分散相間の界面近傍にＴａを濃化させることによって、靭性の向上を図っている。さらに、特開２０１７－０８８９１７号公報（特許文献３）に記載の超硬合金では、その表面部に、ＴｉＣ及びＴａＣなどの化合物（その固溶体も含む）であるβ相が存在せず、実質的に炭化タングステン粒子と結合相（鉄族金属）とからなる層を形成することによって、耐欠損性の向上を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－２５６８５２号公報

特許文献2：特開２００５－０６８５１５号公報

特許文献3：特開２０１７－０８８９１７号公報

発明の概要

[0005] 本開示に係る超硬合金は、

炭化タングステン粒子からなる第一硬質相と、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相と、を有する超硬合金であって、

上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面における、

１００ｎｍ以上の対向面長さＬを持って隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘが、５ｎｍ以下である領域をＷＣ／ＷＣ界面と規定し、

上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面において、Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）と、Ｃｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）との比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７以上である。

[0006] 本開示に係る切削工具は、上記本開示に係る超硬合金を基材として含む。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、本実施形態に係る超硬合金の構造を示す模式図である。

[図2A]図２Ａは、ＷＣ／ＷＣ界面における線分析の方法を説明する模式図である。

[図2B]図２Ｂは、ＷＣ／ＷＣ界面における線分析の結果を示すグラフの一例である。

[図2C]図２Ｃは、ＷＣ／ＷＣ界面における線分析の結果を示すグラフの一例である。

発明を実施するための形態

[0008] [本開示が解決しようとする課題]

近年、切削加工において被削材の難削化が進み、加工形状もより複雑化する等、切削工具の使用条件は過酷になっている。このため、切削工具の基材

として用いられる超硬合金に対しても種々の特性の向上が求められている。とりわけ高温下であっても高い強度を備える超硬合金が望まれている。

[0009] そこで、本開示は、高温下であっても強度に優れる超硬合金を提供することを目的の一つとする。また、本開示は、高温下であっても強度に優れる切削工具を提供することを別の目的の一つとする。

[0010] [本開示の効果]

上記超硬合金及び上記切削工具は、高温下であっても強度に優れる。

[0011] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の一態様の内容を列記して説明する。

[１] 本開示の一態様に係る超硬合金は、

炭化タングステン粒子からなる第一硬質相と、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相と、を有する超硬合金であって、

上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面における、

１００ｎｍ以上の対向面長さＬを持って隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘが、５ｎｍ以下である領域をＷＣ／ＷＣ界面と規定し、

上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面において、Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）と、Ｃｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）との比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７以上である。

[0012] 上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面において、Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）と、Ｃｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）との比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が所定の値をとることで、上記超硬合金は、高温（例えば、８００℃）下であっても強度に優れ、熱的衝撃による亀裂が抑制される。上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃

度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面では、ＷＣ／ＷＣ界面を構成する炭化タングステン粒子同士の接着強度が高くなっていると考えられる。さらに、当該ＷＣ／ＷＣ界面では上記結合相中のＣｒを含む化合物（例えばＣｒの炭化物）がＣｏに固溶しており、上記結合相中にＣｒが存在することによって高温下であっても強度に優れる超硬合金が得られると考えられる。

[0013] ［２］上記比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）は、その平均値が０．１８以上である。このように規定することで、高温下であっても更に強度に優れる超硬合金となる。

[0014] ［３］上記炭化タングステン粒子は、その平均粒径が０．５μｍ以上５．０μｍ以下である。このように規定することで、上記超硬合金を切削工具の材料として用いた場合、切削工具としての硬度及び靭性のバランスを確保できる。

[0015] ［４］上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、

上記ＷＣ／ＷＣ界面の総数をＮａとし、上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が、上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面の数をＮｔとしたときに、比率Ｎｔ／Ｎａは、０．９以上である。このように規定することで、超硬合金全体としてＷＣ粒子同士の接着強度が高くなる。その結果、当該超硬合金の靭性が向上し熱的衝撃による亀裂に対する耐性も向上する。

[0016] ［５］上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、

上記第一硬質相の面積比率は、７０％～９５％であり、

上記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率は、５％～３０％であり、

上記第一硬質相の面積比率及び上記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率の和は、１００％である。このように規定することによって、上記超硬合金を切削工具の材料として用いた場合、切削工具としての硬度及び靭性のバランスを確保できる。

[0017] ［６］上記超硬合金は、タングステンと、タングステンを除く周期表４族

元素、５族元素及び６族元素から選択される一種以上の金属元素と、Ｃ，Ｎ，Ｏ及びＢから選択される一種以上の元素と、を含む化合物からなる第二硬質相を更に有する。このように規定することによって、上記超硬合金は、超硬合金の硬度を維持しつつ、熱的衝撃又は機械的衝撃による亀裂の発生を抑制し且つ耐酸化性及び被削材との耐反応性を向上することができる。

[0018] ［７］上記第二硬質相は、金属タングステンを更に含む。このように規定することによって、上記超硬合金は、硬さに優れるという効果を更に奏する。

[0019] ［８］上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、

上記第一硬質相の面積比率及び上記第二硬質相の面積比率の和は、７０％～９５％であり、

上記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率は、５％～３０％であり、

上記第一硬質相の面積比率、上記第二硬質相の面積比率、並びに、上記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率の和は１００％である。このように規定することで、上記超硬合金を切削工具の材料として用いた場合、上記超硬合金は、切削工具としての硬度及び靭性のバランスを確保できる。

[0020] ［９］本開示の一態様に係る切削工具は、上記［１］～［８］のいずれかに記載の超硬合金を基材として含む。上記切削工具は、靭性に優れる超硬合金を基材に備えることで、より厳しい切削条件に対応した加工又は長寿命化等を実現できる。

[0021] ［１０］上記切削工具は、上記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る。基材の表面に硬質膜を備えることで、切削工具の耐摩耗性等を改善できる。よって、上記切削工具は、更に厳しい切削条件への対応又は更なる長寿命化等を実現できる。

[0022] ［本開示の実施形態の詳細］

本開示の実施形態の詳細を、以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではない。ここで、本明細書において「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。さらに、本明細書において、たとえば「ＴｉＣ」等のように、構成元素の比が限定されていない組成式（化学式）によって化合物が表された場合には、その組成式（化学式）は従来公知のあらゆる組成（元素比）を含むものとする。このとき組成式（化学式）は、化学量論組成のみならず、非化学量論組成も含むものとする。たとえば「ＴｉＣ」の組成式（化学式）には、化学量論組成「Ti_1C_1」のみならず、たとえば「$Ti_1C_{0.8}$」のような非化学量論組成も含まれる。このことは、「ＴｉＣ」以外の化合物の記載についても同様である。

[0023] 〔超硬合金〕

本実施形態の超硬合金は、

炭化タングステン粒子からなる第一硬質相と、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相と、を有する超硬合金であって、

上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面における、

１００ｎｍ以上の対向面長さＬを持って隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘが、５ｎｍ以下である領域をＷＣ／ＷＣ界面と規定し、

上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面において、Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）と、Ｃｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）との比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７以上である。

[0024] ≪第一硬質相≫

第一硬質相は、炭化タングステン（以下、「ＷＣ」と表記する場合がある。）粒子からなる。ここで、炭化タングステンには、「純粋なＷＣ（不純物元素が一切含有されないＷＣ、不純物元素が検出限界未満となるＷＣも含む。）」だけではなく、「本開示の効果を損なわない限りにおいて、その内部に他の不純物元素が意図的あるいは不可避的に含有されるＷＣ」も含まれる。炭化タングステンに含有される不純物の濃度（不純物を構成する元素が二

種類以上の場合は、それらの合計濃度。）は、上記炭化タングステン及び上記不純物の総量に対して５質量％以下である。

[0025] （炭化タングステン粒子の平均粒径）

超硬合金中における上記炭化タングステン粒子は、その平均粒径が０．５μｍ以上５．０μｍ以下であることが好ましく、１．０μｍ以上４．８μｍ以下であることがより好ましい。超硬合金中における上記炭化タングステン粒子は、その平均粒径が０．５μｍ以上であることで、当該超硬合金の靭性が高く、機械的な衝撃及び熱的な衝撃によるチッピング又は欠損を抑制できる。また、当該超硬合金における耐亀裂伝播性が向上することから、亀裂の伝播が抑制され、チッピング又は欠損を抑制できる。一方、上記炭化タングステン粒子は、その平均粒径が５．０μｍ以下であることで、当該超硬合金の硬度が高く、切削時の変形が抑制されるため、摩耗又は欠損を抑制できる。

[0026] ここで超硬合金中における上記炭化タングステン粒子の平均粒径は、超硬合金の任意の表面又は任意の断面を鏡面加工し、その加工面を顕微鏡で撮影し、その撮影画像を画像解析することによって求められる。具体的には撮影画像から、個々の炭化タングステン粒子の粒径（Ｈｅｙｗｏｏｄ径：等面積円相当径）を算出し、その平均値を炭化タングステン粒子の平均粒径とする。測定する炭化タングステン粒子の数は、少なくとも１００個以上とし、更に２００個以上とすることが好ましい。また、同一の超硬合金において、複数の視野で上記画像解析を行い、その平均値を炭化タングステン粒子の平均粒径とすることが好ましい。画像解析を行う視野の数は、５視野以上であることが好ましく、７視野以上であることがより好ましく、１０視野以上であることが更に好ましく、２０視野以上であることが更により好ましい。１つの視野は、例えば縦２０μｍ×幅２０μｍの正方形であってもよい。

[0027] 鏡面加工の方法としては、例えば、ダイヤモンドペーストで研磨する方法、集束イオンビーム装置（ＦＩＢ装置）を用いる方法、クロスセクションポリッシャー装置（ＣＰ装置）を用いる方法、及びこれらを組み合わせる方法

等が挙げられる。加工面を金属顕微鏡で撮影する場合には、加工面を村上試薬でエッチングすることが好ましい。顕微鏡の種類としては、金属顕微鏡、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）等が挙げられる。顕微鏡で撮影した撮影画像をコンピュータに取り込み、画像解析ソフトウェアを用いて解析して、平均粒径等の各種情報を取得する。このとき、第一硬質相を構成する炭化タングステン粒子、後述するＣｏを含む結合相及び後述する第二硬質相のそれぞれは、色の濃淡で上記撮影画像から識別できる。画像解析ソフトウェアとしては、画像解析式粒度分布ソフトウェア（株式会社マウンテック社製「Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ」）を好適に用いることができる。

[0028] （第一硬質相の面積比率）

本実施形態に係る超硬合金は、上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、上記第一硬質相の面積比率が、７０％～９５％であることが好ましい。この場合、上記第一硬質相の面積比率及び後述するＣｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率の和は、１００％である。上記第一硬質相の面積比率は、例えば、上述した炭化タングステン粒子の平均粒径を求めるときと同様に、超硬合金の任意の加工面を顕微鏡で撮影し、その撮影画像を画像解析することによって求められる。すなわち、まず所定の視野中の炭化タングステン粒子を特定し、画像処理により特定された炭化タングステン粒子の面積の和を算出する。算出した当該面積の和を視野の面積で割ることにより上記第一硬質相の面積比率を算出することが可能である。また、同一の超硬合金において、複数の視野（例えば、５視野以上）で上記画像解析を行い、その平均値を第一硬質相の面積比率とすることが好ましい。上記画像処理には、画像解析式粒度分布ソフトウェア（株式会社マウンテック社製「Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ」）を好適に用いることができる。なお、上記「所定の視野」は、上述した炭化タングステン粒子の平均粒径を求めるときの視野と同じであってもよい。

[0029] ≪結合相≫

結合相は、第一硬質相を構成する炭化タングステン粒子同士、後述する第

二硬質相を構成する化合物同士、又は第一硬質相を構成する炭化タングステン粒子と第二硬質相を構成する化合物との両者、を結合させる相である。結合相は、コバルト（Ｃｏ）及びクロム（Ｃｒ）を含む。ここで、結合相中に含まれるＣｏの形態としては、例えば金属Ｃｏが挙げられる。また、結合相に含まれるＣｒの形態としては、例えば、Cr_3C_2等のＣｒの炭化物等が挙げられる。

[0030] ここで、上記結合相の主成分は、Ｃｏである。「結合相の主成分がＣｏである」とは、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の組成、すなわち「Ｃｏ及びＣｒを含む結合相」に対する「『Ｃｏ及びＣｒを含む結合相』中に含まれるＣｏ」の質量比率が５０質量％以上１００質量％未満であることを意味する。

[0031] 「Ｃｏ及びＣｒを含む結合相」に対する「『Ｃｏ及びＣｒを含む結合相』中に含まれるＣｏ」の質量比率及び「『Ｃｏ及びＣｒを含む結合相』中に含まれるＣｒ」の質量比率は、ＳＥＭ－ＥＤＳにより測定することができる。

[0032] （Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率）

本実施形態に係る超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、上記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率は、５％～３０％であることが好ましい。上記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率を上述の範囲とし、かつ隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘが５ｎｍ以下である領域（ＷＣ／ＷＣ界面）の数の割合を増大させることにより、超硬合金に占める第一硬質相（結合相よりも高硬度の相）の体積比率を上昇させて超硬合金全体としての硬度を高くし、かつ、第一硬質相を構成する炭化タングステン粒子間の結合強度が高い部分を多くして炭化タングステン粒子間の界面からの亀裂発生を防止することができる。そのため、靭性に優れる超硬合金となる。また、Ｃｒは結合相に含まれるＣｏに固溶する。そのため、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相を介したＷＣ／ＷＣ界面の割合が高くなると、当該ＷＣ／ＷＣ界面に存在するＣｒの割合も高くなる。その結果、上記結合相の強度が向上し、高温下であっても更に強度に優れる超硬合金が得られる。

[0033] なお、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率は、第一硬質相の面積比率の

測定と同様、所定の視野中の「Ｃｏ及びＣｒを含む結合相」を特定し、その「Ｃｏ及びＣｒを含む結合相」の面積の和を算出し、これを所定の視野の面積で割ることにより算出することが可能である。また、同一の超硬合金において、複数の視野（例えば、５視野以上）で上記画像解析を行い、その平均値をＣｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率とすることが好ましい。

[0034] 上記結合相を構成するその他の元素としては、例えば、ニッケル（Ｎｉ）、鉄（Ｆｅ）、アルミニウム（Ａｌ）等が挙げられる。上記その他の元素は単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。また、結合相は、第一硬質相の成分元素であるタングステン、炭素、又はその他の不可避的な成分元素を含んでいてもよい。Ｃｏ及びＣｒを含む結合相を構成するその他の元素は、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相としての機能（第一硬質相を構成する炭化タングステン粒子同士、第二硬質相を構成する化合物同士、或いは第一硬質相を構成する炭化タングステン粒子と第二硬質相を構成する化合物と、を結合させる機能）を損なわない範囲において、結合相に含まれることが許容される。

[0035] また、結合相は、バナジウム（Ｖ）を含んでいてもよい。バナジウム元素は、上記炭化タングステン粒子の製造上の不可避不純物又は必要に応じて超硬合金の製造過程において用いられる粒成長抑制剤等に由来して含まれ得る。バナジウム元素が結合相中に存在する場合、結合相に固溶された状態で存在すると考えられる。

[0036] ≪ＷＣ／ＷＣ界面≫

本実施形態に係る「ＷＣ／ＷＣ界面」とは、上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面における、１００ｎｍ以上の対向面長さＬを持って隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘが、５ｎｍ以下である領域を意味する。以下、図１を用いて詳細に説明する。

[0037] 図１は、本実施形態に係る超硬合金の構造を示す模式図である。上記模式図は、上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面を表している。炭化タングステン粒子１０ａは、炭化タングステン粒子１０ｂ、１０ｃ及び１０ｄそれ

ぞれと、対向面長さＬａｂ、Ｌａｃ及びＬａｄ（以下、これらをまとめて「対向面長さＬ」と表記する場合がある。）を持って隣り合う位置にある。「対向面長さＬ」とは、上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面において隣り合う上記炭化タングステン粒子同士が対向する表面の長さを意味する。図１において、上記対向面長さＬａｂ、Ｌａｃ及びＬａｄは、それぞれ１００ｎｍ以上である。上記対向面長さＬの上限は、特に制限されないが、例えば、５．０μｍ以下であることが挙げられる。また、それぞれの炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘａｂ、Ｘａｃ及びＸａｄ（以下、これらをまとめて「距離Ｘ」と表記する場合がある。）は、５ｎｍ以下である。上記距離Ｘの下限は特に制限されないが、例えば、０ｎｍ以上であってもよい。なお、ＷＣ／ＷＣ界面では、その全体にわたって上記炭化タングステン粒子同士が対向する表面が平行である。そのため、ＷＣ／ＷＣ界面全体にわたって上記距離Ｘはほぼ一定である。本実施形態における「ＷＣ／ＷＣ界面」は上述のように定義されるところ、図１における炭化タングステン粒子１０ａと、炭化タングステン粒子１０ｂ、１０ｃ及び１０ｄそれぞれとが対向する領域２０ａｂ、２０ａｃ及び２０ａｄは、いずれもＷＣ／ＷＣ界面であり（以下、「ＷＣ／ＷＣ界面２０ａｂ」等と表記する場合がある。）、その総数Ｎａは３である。なお、炭化タングステン粒子１０ｂと、炭化タングステン粒子１０ｃとの表面間の距離Ｘは、５ｎｍを超えているものの一例であり、ＷＣ／ＷＣ界面としてカウントされない。

[0038] 図１におけるＷＣ／ＷＣ界面２０ａｂ、２０ａｃ及び２０ａｄのそれぞれについて更に説明する。ＷＣ／ＷＣ界面２０ａｂ及び２０ａｃは、上記距離Ｘａｂ及びＸａｃが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が、上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面である。すなわち、図１における上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が、上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面の数Ｎｔは２であ

る。このようなＷＣ／ＷＣ界面には結合相、ひいては結合相に含まれるＣｏが存在する。そのため、Ｃｏを介して炭化タングステン粒子同士の接着強度が向上している。また、ＷＣ／ＷＣ界面に結合相、ひいては結合相に含まれるＣｏが存在することによって、超硬合金の靭性が向上している。さらに本実施形態では、Ｃｒが当該Ｃｏを含む結合相に所定の比率で固溶している。その結果、高温下であっても強度に優れる超硬合金が得られる。

[0039] 一方、ＷＣ／ＷＣ界面２０ａｄは、上記距離Ｘａｄが１ｎｍ未満であるＷＣ／ＷＣ界面の一例である。このようなＷＣ／ＷＣ界面には結合相、ひいては結合相に含まれるＣｏが存在しないか、存在していたとしてもごく微量である確率が高い。そのため、ＷＣ／ＷＣ界面２０ａｄにおける炭化タングステン粒子同士の接着強度は、上述のＷＣ／ＷＣ界面２０ａｂ及び２０ａｃより低下している傾向がある。また、このような上記距離Ｘが１ｎｍ未満であるＷＣ／ＷＣ界面が多いと、超硬合金の靭性が低下する傾向がある。

[0040] （比率Ｎｔ／Ｎａ）

本実施形態において、上記超硬合金の靭性を向上する観点から、ＷＣ／ＷＣ界面の総数Ｎａに対する、上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が、上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面の数Ｎｔの比率Ｎｔ／Ｎａが０．９以上であることが好ましく、０．９４以上であることがより好ましい。上記比率Ｎｔ／Ｎａの上限は特に制限されないが、例えば、１．０以下であってもよい。ここで、「上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高い」とは、上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が、上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値±２ａｔ％の範囲を外れる濃度（すなわち、当該Ｃｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％を超える濃度、以下同じ。）であることを示す。この場合、好ましくは、上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度の平均値±３ａｔ％の範囲を外れる濃度である。なお、上記で例示した図１におけるＮａ

、Ｎｔはそれぞれ３、２であることから、比率Ｎｔ／Ｎａは２／３＝０．６７と計算される。

[0041] （ＷＣ／ＷＣ界面のカウント方法）

ＷＣ／ＷＣ界面のカウント方法は、例えば以下のように行われる。

まず、上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面を、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて低倍率で観察する。ここで、上記断面は、上記超硬合金の任意の位置を切断して、切断面に上述の鏡面加工を施すことで形成できる。低倍率の観察において、ＷＣ／ＷＣ界面は、炭化タングステン粒子同士が接触しているように観察される。そこで、炭化タングステン粒子同士が接触しているように観察される領域をＷＣ／ＷＣ界面の候補領域としてカウントし、上記候補領域が少なくとも１００個含まれる視野（正方形）となるように顕微鏡の倍率を設定する。そのような倍率は例えば４０００倍である。また、１つの視野は例えば縦２０μｍ×幅２０μｍの正方形である。１つの視野におけるＷＣ／ＷＣ界面の観察及び後述する線分析は少なくとも５０箇所、好ましくは１００箇所行う。これを上記超硬合金の表面（後述する硬質膜を備えている場合は、上記硬質膜を除いた超硬合金の表面。）及び上記超硬合金の内部（重心）の断面でそれぞれ少なくとも２視野以上、好ましくは５視野以上、より好ましくは１０視野以上で行う。後述する測定方法で、距離Ｘが５ｎｍ以下のものをＷＣ／ＷＣ界面としてカウントする。

[0042] （ＷＣ／ＷＣ界面における距離Ｘの測定方法）

上記距離Ｘは、例えば、以下の方法で測定する。

まず、ＷＣ／ＷＣ界面の候補領域の１つに着目し、高倍率（例えば、２００万倍）で観察する。次に、炭化タングステン粒子同士（第一の炭化タングステン粒子（ＷＣ１）及び第二の炭化タングステン粒子（ＷＣ２））が対向する面の中心を通り且つ上記対向する面に対して垂直となる方向に沿って、エネルギー分散分光分析法（ＥＤＳ法）を用いて線分析を行う（図２Ａ）。なお、炭化タングステン粒子同士が対向する面の間の距離は、上記対向する面のどの位置でも同程度であることから、上記対向する面の中心だけではな

くそれ以外の任意の点を通り且つ上記対向する面に対して垂直となる方向に沿って線分析を行っても差支えない。図２Ｂは、ＷＣ／ＷＣ界面における線分析の結果を示すグラフの一例である。横軸は線分析を行うにあたり便宜上設定した原点からの距離（ｎｍ）を表している。また、左右の縦軸は、それぞれタングステン（Ｗ）（右側の縦軸）及びＣｏ（左側の縦軸）の原子濃度（ａｔ％）の定量値を表している。このグラフに基づいて、Ｃｏの原子濃度が低い領域を炭化タングステン粒子の領域、Ｃｏの原子濃度が高い領域をＣｏを含む結合相（すなわちＣｏ及びＣｒを含む結合相）の領域として判別し、隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘを求める。例えば、まず図２Ｂにおいて、炭化タングステン粒子（ＷＣ１及びＷＣ２）の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値±２ａｔ％の範囲を炭化タングステン粒子の領域（第一の炭化タングステン粒子の領域及び第二の炭化タングステン粒子の領域）と判断し、上記平均値±２ａｔ％を外れる範囲（すなわち、上記平均値＋２ａｔ％を超える範囲）を、Ｃｏを含む結合相が存在している領域として判断する。そして上記第一の炭化タングステン粒子の領域と上記結合相が存在している領域との境界面から、上記第二の炭化タングステン粒子の領域と上記結合相が存在している領域との境界面までの距離を、隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘとして求める。上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値の算出方法は後述する。図２Ｂに示される測定結果の場合、距離Ｘは３．５ｎｍと計算され、隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の領域がＷＣ／ＷＣ界面であると判断できる。同様の方法で、他のＷＣ／ＷＣ界面の候補領域も観察及び線分析を行うことで、隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘ及びＣｏの原子濃度を測定し、上記Ｎａ及び上記Ｎｔをカウントする。最後にカウントした上記Ｎａ及び上記Ｎｔに基づいて比率Ｎｔ／Ｎａを算出する。このようにして、複数箇所の視野（例えば、５視野以上）における観察、線分析等に基づいて得られたパラメータを、上記任意の断面又は表面の全体を反映したパラメータとして、以下、取り扱うものとする。

[0043] （炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値の算出方法）

本実施形態に係る「炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値」とは、ＷＣ／ＷＣ界面又はその候補領域（以下、「ＷＣ／ＷＣ界面等」と表記する。）を構成する表面を有する第一の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値と、ＷＣ／ＷＣ界面等を構成する表面を有する第二の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値との平均値を意味する。

[0044] 上記第一の炭化タングステン粒子及び上記第二の炭化タングステン粒子それぞれの内部におけるＣｏの原子濃度の平均値は、上述の線分析の測定結果（例えば、図２Ｂに示される結果）を用いて算出する。すなわち、まず、上記第一の炭化タングステン粒子（ＷＣ１）の内部の領域であって、ＷＣ／ＷＣ界面等におけるＣｏの原子濃度のピーク値を示す位置から所定の距離（例えば、５０ｎｍ）離れた地点を基準点として、その基準点から更に離れる方向に位置する領域を特定する。次に特定した当該領域から任意の３点のＣｏの原子濃度を抽出しこれら３点の平均値を上記第一の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値とする。なお、当該領域から任意の３点のＣｏの原子濃度を抽出するにあたっては、一見して異常値と思われる点は選択しないこととする。

[0045] 同様の手順によって、上記第二の炭化タングステン粒子（ＷＣ２）の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値を算出する。最後に、上記第一の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値と、上記第二の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値との平均値を算出する。他のＷＣ／ＷＣ界面等においても、同様の手順によって「炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値」を求める。

[0046] 比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値

本実施形態に係る超硬合金は、上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒

子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面において、Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）と、Ｃｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）との比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７以上であり、０．１８以上であることが好ましい。比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が上述の範囲をとることによって、高温下であっても強度に優れる超硬合金となる。上記比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値の上限は特に制限されないが、例えば、０．２５以下であってもよいし、０．２０以下であってもよい。

[0047] 比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値は、例えば以下のように求められる。まず、上述の（ＷＣ／ＷＣ界面における距離Ｘの測定方法）において、選ばれた上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面に着目して、ＷＣ粒子同士が対向する面の中心を通り且つ上記対向する面に対して垂直となる方向に沿って、エネルギー分散分光分析法（ＥＤＳ法）を用いてＣｏ及びＣｒの原子濃度について線分析を行う（図２Ａ）。なお、ＷＣ粒子同士が対向する面の間の距離は、上記対向する面のどの位置でも同程度であることから、上記対向する面の中心だけでなくそれ以外の任意の点を通り且つ上記対向する面に対して垂直となる方向に沿って線分析を行っても差支えない。

[0048] 図２Ｃは、ＷＣ／ＷＣ界面における線分析の結果を示すグラフの一例である。横軸は線分析を行うにあたり便宜上設定した原点からの距離（ｎｍ）を表している。縦軸は、Ｃｏ及びＣｒそれぞれの原子濃度（ａｔ％）の定量値を表している。このグラフに基づいて、ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏ及びＣｒそれぞれの原子濃度のピーク値（ａｔ％）求め、Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）に対するＣｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）の比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）を算出する。ここで、「ピーク値」とは、ＷＣ／ＷＣ界面における、原子濃度の最大値を意味する。図２Ｃに示される測定結果の場合、Ｃｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）は２．３９ａｔ％と求められる。Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）は１３．３８ａｔ％と求められる。したがって、Ｃｏの

原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）に対するＣｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）の比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）は０．１７９と算出される。同様の方法で、他の上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面において、Ｃｏの原子濃度のピーク値に対するＣｒの原子濃度のピーク値の比率を算出する。このような測定を１つの視野において少なくとも５０箇所行ない、その平均値を比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値として求める。このとき、観察する視野の数は、少なくとも５０箇所以上１００箇所以下であることが好ましく、６０箇所以上８０箇所以下であることがより好ましい。１つの視野において観察するＷＣ／ＷＣ界面の数は、少なくとも５０箇所以上１００箇所以下であることが好ましく、６０箇所以上８０箇所以下であることがより好ましい。

[0049] （比率Ｎｒ／Ｎｔ）

本実施形態の一側面において、上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面の数Ｎｔに対する、上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面であって、Ｃｏの原子濃度のピーク値に対するＣｒの原子濃度のピーク値の比率が０．１７以上であるＷＣ／ＷＣ界面の数Ｎｒの比率Ｎｒ／Ｎｔが０．５以上１．０以下であることが好ましい。

[0050] ≪第二硬質相≫

本実施形態に係る超硬合金は、上記第一硬質相とは組成が異なる第二硬質相を更に有していてもよい。第二硬質相は、「周期表４族元素、５族元素及び６族元素から選択される一種以上の金属元素」と、「Ｃ，Ｎ，Ｏ及びＢから選択される一種以上の元素」とを含む化合物からなることが好ましい。具体的には、例えば「タングステン」（Ｗ）と、「タングステンを除く周期表

４族元素、５族元素及び６族元素から選択される一種以上の金属元素」と、「Ｃ，Ｎ，Ｏ及びＢから選択される一種以上の元素」とを含む化合物（複合化合物）、並びに、Ｃｒを含む化合物（炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物、硼化物等）が挙げられる。周期表４族元素としては、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）等が挙げられる。周期表５族元素としては、バナジウム（Ｖ）、ニオブ（Ｎｂ）、タンタル（Ｔａ）等が挙げられる。周期表６族元素としては、クロム（Ｃｒ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）等が挙げられる。上記複合化合物とは、主として、タングステンを含む複数種の金属元素の炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物、硼化物等である。上記Ｃｒを含む化合物は、Ｃｒの炭化物であってもよい。

[0051] 第二結合相がタングステンと、タングステンを除く周期表４族元素、５族元素及び６族元素から選択される一種以上の金属元素と、Ｃ，Ｎ，Ｏ及びＢから選択される一種以上の元素とを含む化合物を含む場合、上記第二硬質相における、上記タングステン及び上記タングステンを除く周期表４族元素、５族元素及び６族元素から選択される一種以上の金属元素の総量に対する、上記タングステンを除く周期表４族元素、５族元素及び６族元素から選択される一種以上の金属元素の質量比率は、２０質量％以上１００質量％未満であることが好ましい。

[0052] 第二硬質相は、上記化合物の一種以上からなる化合物相又は固溶体相である。ここで「化合物相又は固溶体相」とは、かかる相を構成する化合物が固溶体を形成していてもよいし、固溶体を形成せず個々の化合物として存在していてもよいことを示す。

[0053] 具体的な第二硬質相としては、例えば、（Ｗ，Ｔｉ）Ｃ、（Ｗ，Ｔｉ）Ｎ，（Ｗ，Ｔｉ）（Ｃ，Ｎ）、（Ｗ，Ｔｉ，Ｎｂ）Ｃ、（Ｗ，Ｔｉ，Ｎｂ）Ｎ、（Ｗ，Ｔｉ，Ｎｂ）（Ｃ，Ｎ）、（Ｗ，Ｃｒ）Ｃ、（Ｗ，Ｃｒ）Ｎ、（Ｗ，Ｃｒ）（Ｃ，Ｎ）、（Ｗ，Ｔｉ，Ｔａ）Ｃ、（Ｗ，Ｔｉ，Ｔａ）Ｎ、（Ｗ，Ｔｉ，Ｔａ）（Ｃ，Ｎ）、（Ｗ，Ｎｂ，Ｔａ）Ｃ、（Ｗ，Ｎｂ，Ｔａ）Ｎ、（Ｗ，Ｎｂ，Ｔａ）（Ｃ，Ｎ）、（Ｗ，Ｚｒ）Ｃ、（Ｗ，Ｚｒ）Ｎ、（Ｗ

，Ｚｒ）（Ｃ，Ｎ）等が挙げられる。ここで、例えば「（Ｗ，Ｔｉ）Ｃ」との表記は、ＷとＴｉとを含む複炭化物、ＷＣとＴｉＣとの固溶体、又はこれらの両方であることを意味し、その組成（元素比）は従来公知のあらゆる組成を含むものとする。このときの組成式は化学量論組成のみならず、非化学量論組成も含むものとする。例えば、上述の「（Ｗ，Ｔｉ）Ｃ」がＷとＴｉとを含む複炭化物を含む場合、当該複炭化物の組成式には、「$Ｗ_{0.7}Ｔｉ_{0.3}Ｃ_{1.2}$」等の非化学量論組成も含まれる。このことは、「（Ｗ，Ｔｉ）Ｃ」以外の表記についても同様である。本実施形態の他の側面において、上記第二硬質相は、上記周期表４族元素、５族元素及び６族元素から選択される一種以上の金属元素として、少なくともＣｒを含むことが好ましい。本実施形態の他の側面において、上記第二硬質相は、$Ｃｒ_3Ｃ_2$を更に含んでもよい。本実施形態の他の側面において、上記第二硬質相は、金属タングステンを更に含んでもよい。

[0054] 上記超硬合金が第二硬質相を更に有する場合、上述の第一硬質相の面積比率は、第一硬質相（炭化タングステン粒子）と第二硬質相とを合わせた面積比率として設定される。すなわち、上記超硬合金が第二硬質相を更に有する場合、上記超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、上記第一硬質相の面積比率及び上記第二硬質相の面積比率の和は、７０％～９５％であることが好ましい。この場合、上記第一硬質相の面積比率、上記第二硬質相の面積比率、並びに、上記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率の和は１００％である。第二硬質相の面積比率は、第一硬質相の面積比率の測定と同様、所定の視野中の「第二硬質相」を特定し、その「第二硬質相」の面積の和を算出し、これを所定の視野の面積で割ることにより算出することが可能である。また、同一の超硬合金において、複数の視野（例えば、５視野以上）で上記画像解析を行い、その平均値を第二硬質相の面積比率とすることが好ましい。

[0055] 超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、第二硬質相の面積比率は、５％以上１０％以下であることが好ましい。第二硬質相の面積比率をこの

範囲に収めることにより、上記超硬合金は、超硬合金の硬度を維持しつつ、熱的衝撃又は機械的衝撃による亀裂の発生を抑制し且つ耐酸化性及び被削材との耐反応性を向上することができる。なお、第二硬質相の面積比率が上限値より大きくなった場合、超硬合金の強度が下がり、靭性が低下する。

[0056] 〔超硬合金の製造方法〕

本実施形態の超硬合金は、代表的には、原料粉末の準備工程⇒混合工程⇒成形工程⇒焼結工程⇒冷却工程という工程を経て製造することができる。以下、各工程について説明する。

[0057] ≪準備工程≫

準備工程は、超硬合金を構成する材料の全ての原料粉末を準備する工程である。原料粉末としては、第一硬質相となる炭化タングステン粒子、結合相となるＣｏの粒子及びCr_3C_2の粒子が必須の原料粉末として挙げられる。また、必要に応じて第二硬質相となる化合物構成粉末、粒成長抑制剤等を準備してもよい。

[0058] （炭化タングステン粒子）

原料としての上記炭化タングステン粒子は、特に制限はないが、通常よりも高温で炭化した炭化タングステン粒子（以下、「高温炭化ＷＣ粒子」という場合がある。）を含むことが好ましい。高温炭化ＷＣ粒子は、通常の温度で炭化した炭化タングステン粒子よりも原料の時点において粒界の数が少ない。このような高温炭化ＷＣ粒子と、結合相となるＣｏの粒子とを共に焼結することで生成される超硬合金は、隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘが、１ｎｍ未満であるＷＣ／ＷＣ界面の割合が減少する。そのため、上記超硬合金におけるＣｏを含む結合相が侵入しているＷＣ／ＷＣ界面の割合が増加し、超硬合金の靭性が更に向上する。

[0059] 高温による炭化処理（以下、「高温炭化処理」という場合がある。）とは、代表的には、１９００℃～２１５０℃の温度で２時間～８時間保持してタングステンの炭化を行う処理である。高温炭化処理後は、炭化温度（１９００℃～２１５０℃）から１２００℃～１５００℃まで２℃／ｍｉｎ～８℃／

ｍｉｎの速度で冷却することが好ましい。

[0060] 上記高温炭化ＷＣ粒子は、市販されているＷＣ粒子を用いてもよく、例えばアライドマテリアル社製の「均粒タングステンカーバイド粉」シリーズ等が挙げられる。

[0061] 原料としての上記炭化タングステン粒子は、その平均粒径が１．０μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましく、２．４μｍ以上１６μｍ以下であることがより好ましい。原料としての上記炭化タングステン粒子は、その平均粒径が１．０μｍ以上であることで、超硬合金にした際、靭性が高く、機械的な衝撃及び熱的な衝撃によるチッピング又は欠損を抑制できる。また、当該超硬合金における耐亀裂伝播性が向上することから、亀裂の伝播が抑制され、チッピング又は欠損を抑制できる。一方、上記炭化タングステン粒子は、その平均粒径が２０μｍ以下であることで、超硬合金にした際、硬度が高く、切削時の変形が抑制されるため、摩耗又は欠損を抑制できる。

[0062] ここで原料としての上記炭化タングステン粒子の平均粒径は、マイクロトラック社製の粒度分布測定装置を用いて測定した値である。

[0063] （Ｃｏ粒子）

原料としての上記Ｃｏの粒子（以下、「Ｃｏ粒子」という場合がある。）は、微粒且つ球状であることが好ましい。上記Ｃｏ粒子は、その平均粒径が０．３μｍ以上１μｍ以下であることが好ましく、０．４μｍ以上０．７μｍ以下であることがより好ましい。原料としての上記Ｃｏ粒子は、その平均粒径が１μｍ以下であることで、液相焼結時にＣｏの凝集体の形成を抑制し、ＷＣ／ＷＣ界面への浸透が促進される。その結果、得られる超硬合金は、靭性が高く、機械的な衝撃及び熱的な衝撃によるチッピング又は欠損を抑制できる。また、当該超硬合金における耐亀裂伝播性が向上することから、亀裂の伝播が抑制され、チッピング又は欠損を抑制できる。

[0064] ここで原料としての上記Ｃｏ粒子の平均粒径は、マイクロトラック社製の粒度分布測定装置を用いて測定した値である。

[0065] （Cr_3C_2粒子）

原料としての上記Cr_3C_2の粒子（以下、「Cr_3C_2粒子」という場合がある。）は、微粒であることが好ましい。上記Cr_3C_2粒子は、その平均粒径が０．１μｍ以上１μｍ以下であることが好ましく、０．３μｍ以上０．８μｍ以下であることがより好ましい。原料としての上記Cr_3C_2粒子は、その平均粒径が１μｍ以下であることで、Ｃｏを含む結合相（液相）への溶解が促進される。その結果、得られる超硬合金は、強度が高く、機械的な衝撃及び熱的な衝撃によるチッピング又は欠損を抑制できる。

[0066] ここで原料としての上記Cr_3C_2粒子の平均粒径は、マイクロトラック社製の粒度分布測定装置を用いて測定した値である。

[0067] （化合物構成粉末）

化合物構成粉末としては、以下の二つのパターンが考えられる。一つ目は、第二硬質相を構成する化合物の構成元素を個々に含む化合物粉末又は個々の構成元素粉末を用いるパターンである。この一つ目のパターンの場合、後述する焼結工程において、各粉末の構成元素の一部が一旦結合相中に溶解して、各粉末の構成元素が複合する。その後、冷却によって複合化合物として析出する。例えば、原料粉末として、炭化タングステン粒子、ＴｉＣ粉末を用いると、焼結時にＷＣとＴｉＣの一部とがそれぞれ溶解して複合し、複合化合物である（Ｗ，Ｔｉ）Ｃとして析出されることがある。この（Ｗ，Ｔｉ）Ｃが第二硬質相（複合化合物相）である。このような原料粉末としては、他にも、Cr_3C_2、ＮｂＣ、ＺｒＣ、ＴｉＮ、ＴａＣ等が挙げられる。

[0068] 二つ目は、原料粉末として上記複合化合物の粉末（複合化合物粉末）を用いるパターンである。この二つ目のパターンの場合、後述する焼結工程においても原料粉末の形態（すなわち、複合化合物の形態）を維持したまま存在する。例えば、原料粉末として、（Ｗ，Ｔｉ）Ｃ粉末を用いた場合、（Ｗ，Ｔｉ）Ｃ粉末が特に過剰に含まれると焼結後もその形態を維持したまま存在することがある。この（Ｗ，Ｔｉ）Ｃが第二硬質相（複合化合物相）である。

[0069] 超硬合金中に粒度が均質な第二硬質相を均一的に分散する条件の一つとし

て、化合物構成粉末は、微粒、かつ粒度が均質なものを用いることが挙げられる。そうすることで、後述する焼結工程において、第二硬質相を微細かつ分散化できる。化合物構成粉末の平均粒径は、例えば、０．１μｍ以上１．５μｍ未満の範囲とすることが挙げられる。原料に用いる化合物構成粉末の平均粒径が小さい程、最終的に得られる超硬合金中の第二硬質相の平均粒径が小さくなる。原料に用いる化合物構成粉末の平均粒径が大きい程、最終的に得られる超硬合金中の第二硬質相の平均粒径が大きくなる。原料に用いる化合物構成粉末の平均粒径は、更に０．２μｍ以上１．４μｍ以下、特に０．３μｍ以上１．３μｍ以下とすることが挙げられる。化合物構成粉末は、市販品を粉砕／分級することで、微粒かつ粒度が均質な粉末が得られる。

[0070] （混合粉末における炭素元素の含有割合）

Ｃｏを含む結合相中へのＣｒの固溶を促進するという観点から、上述した各原料が混合された混合粉末における炭素元素の含有割合は、二相域内の低炭素側であることが好ましい。混合粉末における炭素元素の含有割合を上述の範囲内にすると、超硬合金の性質（例えば、抗折力）が良好であり且つＣｏを含む結合相へ固溶するＣｒの最大量が向上する。

[0071] ≪混合工程≫

混合工程は、準備工程で準備した各原料粉末を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。混合工程に用いる装置には公知の装置を用いることができる。例えば、アトライター、転動ボールミル、及びビーズミル等を用いることができる。超硬合金中におけるＷＣ／ＷＣ界面の総数（Ｎａ）に対する、上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面の数（Ｎｔ）の割合を増やす条件の一つとして、混合は、粒界を含む炭化タングステン粒子の割合を低くし、各原料が均一に且つ凝集が発生しないような混合条件で行うことが挙げられる。そのような混合条件の一例としては、アトライターを用いた場合、回転数：３００ｒｐｍ以上５００ｒ

ｐｍ以下、混合時間：３０分以上３００分未満とすることが挙げられる。回転数は、高速回転が好ましく、より好ましくは３５０ｒｐｍ以上、更に好ましくは４５０ｒｐｍ以上とすることが挙げられる。回転数の上限は特に制限されないが、例えば５００ｒｐｍ以下、４００ｒｐｍ以下、又は、３５０ｒｐｍ以下とすることが挙げられる。混合時間は、短い方が好ましく、より好ましくは１８０分以下、更に好ましくは１２０分以下とすることが挙げられる。アトライターによる混合の条件は、湿式混合であっても乾式混合であってもよい。また、混合は、水、エタノール、アセトン、イソプロピルアルコール等の溶媒中で行ってもよい。混合は、ポリエチレングリコール、パラフィンワックス等のバインダーと共に行ってもよい。

[0072] 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又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。

[0073] ≪成形工程≫

成形工程は、混合工程で得られた混合粉末を所定の形状に成形して、成形体を得る工程である。成形工程における成形方法及び成形条件は、一般的な方法及び条件を採用すればよく、特に問わない。所定の形状としては、例えば、切削工具形状（例えば、刃先交換型切削チップの形状）とすることが挙げられる。

[0074] ≪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て、焼結体を得る工程である。上記焼結工程は、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の液相が出現してから十分な時間をかけて焼結することが好ましい。このように焼結することで、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の液相が、ＷＣ／ＷＣ界面に十分侵入し、炭化タングステン粒子の粒成長が促進する。その結果、炭化タングステン粒子同士のネッキングが強化される。具体的には、焼結温度は、１４００℃以上１４５０℃以下であることが好ましい。焼結時間は、２時間以上５時間以下である

ことが好ましく、２時間以上４時間以下であることがより好ましい。上記焼結温度までの昇温速度は、例えば、１２５０℃以降１４５０℃までを１℃／ｍｉｎ～３℃／ｍｉｎとすることが好ましい。常温以降１２５０℃までの昇温速度は、特に制限はないが、例えば、１℃／ｍｉｎ～３０℃／ｍｉｎとすることが挙げられる。

[0075] 焼結時の雰囲気は、特に限定されず、N_2ガス雰囲気又はＡｒ等の不活性ガス雰囲気とすることが挙げられる。また、焼結時の真空度（圧力）は、好ましくは１０ｋＰａ以下、より好ましくは５ｋＰａ以下、更に好ましくは３ｋＰａ以下とすることが挙げられる。

[0076] なお、焼結工程は、焼結時に加圧できる焼結ＨＩＰ（シンターヒップ）処理を行ってもよい。ＨＩＰ条件は、例えば、N_2ガス雰囲気又はＡｒ等の不活性ガス雰囲気中、温度：１３００℃以上１３５０℃以下、圧力：５ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下とすることが挙げられる。

[0077] ≪冷却工程≫

冷却工程は、焼結完了後の焼結体を冷却する工程である。Ｃｏを含む結合相に固溶したＣｒの析出を抑制する条件の一つとして、冷却過程において、焼結温度から液相固化温度まで急速に冷却することが挙げられる。具体的には、焼結温度（１４００℃以上１４５０℃以下）から１２００℃以上１２５０℃以下まで５０℃／ｍｉｎ以上の冷却速度で急冷する。焼結温度から急速に冷却することで、Ｃｏを含む結合相に固溶したＣｒの析出が抑制される。

[0078] 冷却時の雰囲気は、特に限定されず、N_2ガス雰囲気又はＡｒ等の不活性ガス雰囲気とすることが挙げられる。また、冷却時の圧力は、例えば、１００ｋＰａ以上６００ｋＰａ以下であってもよいし、６００ｋＰａ以上７ＭＰａ以下であってもよい。より具体的には、Ａｒガス雰囲気下、６００ｋＰａで加圧急冷することが好ましく、シンターＨＩＰでＡｒガス雰囲気下、７ＭＰａで加圧急冷することがより好ましい。

[0079] ＜切削工具、耐摩工具及び研削工具＞

本実施形態の超硬合金は、前述のように、高温下であっても優れた強度を

有するため、切削工具、耐摩工具及び研削工具の基材として利用できる。すなわち、本実施形態の切削工具は、上記超硬合金を基材として含む。また、本実施形態の耐摩工具及び研削工具は、上記超硬合金を基材として含む。

[0080] 本実施形態の超硬合金は、従来公知の切削工具、耐摩工具及び研削工具に幅広く適用可能である。こうした工具としては次のような工具を例示できる。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、リーマ又はタップ等を例示できる。また耐摩工具としては、例えば、ダイス、スクライバー、スクライビングホイール又はドレッサー等を例示できる。さらに研削工具としては、例えば研削砥石等を例示できる。

[0081] 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、例えば切削工具の場合に、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。

[0082] ≪硬質膜≫

本実施形態に係る切削工具は、上記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。本実施形態に係る耐摩工具及び研削工具は、上記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。硬質膜の組成は、周期表４族の金属元素、周期表５族の金属元素、周期表６族の金属元素、アルミニウム（Ａｌ）、及びシリコン（Ｓｉ）から選択される一種以上の元素と、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）及びホウ素（Ｂ）からなる群から選択される一種以上の元素との化合物が挙げられる。例えば、Ｔｉ（Ｃ，Ｎ）、Al_2O_3、（Ｔｉ，Ａｌ）Ｎ、ＴｉＮ、ＴｉＣ、（Ａｌ，Ｃｒ）Ｎ等が挙げられる。その他、立方晶窒化硼素（ｃＢＮ）及びダイヤモンドライクカーボン等も、硬質膜の組成として好適である。このような硬質膜は、化学的蒸着（ＣＶＤ）法及び物理的蒸着（ＰＶＤ）法等の気相法により形成することができる。硬質膜がＣＶＤ法により形成されていると、基

材との密着性に優れる硬質膜が得られ易い。ＣＶＤ法としては、例えば、熱ＣＶＤ法等が挙げられる。硬質膜がＰＶＤ法により形成されていると、圧縮残留応力が付与され、硬質膜の靭性を高め易い。

[0083] 本実施形態に係る切削工具における硬質膜は、基材における刃先となる部分とその近傍に被覆されていることが好ましく、基材の表面全体に被覆されていてもよい。また、硬質膜は、単層でも多層でもよい。硬質膜の厚さは、１μｍ以上２０μｍ以下、更に１．５μｍ以上１５μｍ以下であることが挙げられる。

実施例

[0084] ［試験例］

〔試験例１〕

試験例１では、下記表１の組成Ｎｏ．Ａ－２ａに示す組成の原料に対して、製造条件を変更して種々の超硬合金を作製した。その後、得られた超硬合金からなる基材を備える切削工具（刃先交換型切削チップ）を作製し、その評価を行った。

[0085] ≪試料の作製≫

原料粉末として、表１の組成Ｎｏ．Ａ－２ａに示す組成及び平均粒径の粉末を準備した（準備工程）。表１中、第一硬質相である炭化タングステン粒子の「種類」、結合相であるＣｏ粒子の「種類」及びCr_3C_2粒子の「種類」の欄のアルファベット表記は、以下の試料を示している。

[0086] 炭化タングステン粒子の種類

ａ：高温で炭化処理を施した炭化タングステン粒子（株式会社アライドマテリアル製、商品名：均粒タングステンカーバイド粉、ＷＣ６０Ｓ）

ｂ：従来の温度で炭化処理を施した炭化タングステン粒子（株式会社アライドマテリアル製、商品名：標準タングステンカーバイド粉、ＷＣ６０）

[0087] Ｃｏ粒子の種類

ｃ：フリーポートコバルト社製の粗粒品（商品名：「コバルト粉末」Ｒシリーズ、平均粒径３μｍ）

ｄ：フリーポートコバルト社製の微粒シリーズ（商品名：「コバルト粉末」Ｓシリーズ、Ｓ８０、平均粒径０．７μｍ）

[0088] ＣｒＣ粒子の種類

ｅ：株式会社アライドマテリアル製のＣｒＣ粒子（商品名：クロムカーバイド粉、平均粒径１．０～２．０μｍ）

ｆ：上記ｅのＣｒＣ粒子をアトライターで微細化した粒子（平均粒径０．３～０．８μｍ）

[0089] なお、炭化タングステン粒子の「種類」の表記における括弧書きの数字は、炭化タングステン粒子の平均粒径（μｍ）を示している。上記平均粒径は、マイクロトラック社製の粒度分布測定装置を用いて測定した値である。表１の「残部」とは、原料粉末の全体を１００質量％とするのに必要とした量を意味する。

[0090] すなわち、組成Ｎｏ．Ａ－２ａの原料において、炭化タングステン（以下、「ＷＣ」という場合がある。）粒子は、高温で炭化処理を施した炭化タングステン粒子（株式会社アライドマテリアル製、商品名：均粒タングステンカーバイド粉、ＷＣ６０Ｓ、平均粒径６．３μｍ）を用いた。Ｃｏ粒子は、フリーポートコバルト社製の微粒シリーズ（商品名：「コバルト粉末」Ｓシリーズ、Ｓ８０、平均粒径０．７μｍ）を用いた。ＣｒＣ粒子は、株式会社アライドマテリアル製のＣｒＣ粒子（商品名：クロムカーバイド粉）をアトライター（日本コークス工業社製、商品名：ＭＡ０１ＳＣ）で、３５０ｒｐｍ×３時間の条件で微細化した粒子（平均粒径０．３～０．８μｍ）を用いた。原料粉末の平均粒径は、マイクロトラック社製の粒度分布装置（商品名：ＭＴ３３００ＥＸ）を用いて求めた。

[0091]

[表1]

組成 No.	WC 粒子		TiC wt%	NbC wt%	ZrC wt%	TiN wt%	TaC wt%	Cr_3C_2 粒子		Co 粒子	
	wt%	種類						wt%	種類	wt%	種類
A-1	残部	a (6.3)	—	—	—	—	—	0.17	f	5	d
A-2a	残部	a (6.3)	—	—	—	—	—	0.33	f	10	d
A-2b	残部	a (6.3)	—	—	—	—	—	0.33	e	10	d
A-2c	残部	b (6.4)	—	—	—	—	—	0.33	f	10	d
A-2d	残部	a (6.3)	—	—	—	—	—	0.33	f	10	c
A-2e	残部	a (2.4)	—	—	—	—	—	0.33	f	10	d
A-2f	残部	a (16)	—	—	—	—	—	0.33	f	10	d
A-3	残部	a (6.3)	—	—	—	—	—	0.50	f	15	d
A-4	残部	a (6.3)	3.0	—	—	—	—	0.17	f	5	d
A-5	残部	a (6.3)	3.0	—	—	—	—	0.27	f	8	d
A-6	残部	a (6.3)	3.0	—	—	—	—	0.37	f	11	d
A-7	残部	a (6.3)	2.0	1.0	—	—	—	0.37	f	11	d
A-8	残部	a (6.3)	2.5	—	0.5	—	—	0.37	f	11	d
A-9	残部	a (6.3)	2.5	—	—	0.5	—	0.37	f	11	d
A-10	残部	a (6.3)	2.5	—	—	—	0.5	037	f	11	d

[0092] 各粉末を市販のアトライター（日本コークス工業社製、商品名：ＭＡ０１

ＳＣ）を用いて造粒用のバインダー（ポリエチレングリコールシリーズ／東京化成工業株式会社製又はパラフィンワックスシリーズ／山桂産業株式会社製）及び溶媒（林純薬工業株式会社製、商品名：エタノール）と共に混合し、混合粉末を作製した（混合工程）。混合条件は、表２に記載の回転数（ｒｐｍ）及び時間（ｈｏｕｒ）とした。混合後、混合粉末をスプレードライ乾燥して造粒粉末とした。

[0093] 得られた造粒粉末をプレス成形して、型番ＳＥＥＴ１３Ｔ３ＡＧＳＮ－Ｇ（住友電工ハードメタル株式会社製）（刃先交換型切削チップ）の形状の成形体を作製した（成形工程）。

[0094] 得られた成形体を焼結炉に入れ、真空中、表２に記載の時間（昇温１２５０℃→）で１２５０℃から１４００℃まで昇温し、その後表２に記載の時間（キープ１４００℃）の間１４００℃を維持して焼結した（焼結工程）。

[0095] 焼結完了後、Ａｒガス雰囲気中（６００ｋＰａ又は７ＭＰａ）、１４００℃から１２５０℃まで表２に記載の方法（冷却→１２５０℃）で冷却した（冷却工程）。

[0096]

[表2]

製造条件No.	混合工程		焼結工程及び冷却工程		
	回転数(rpm)	時間(hour)	昇温1250℃→(min)	キープ1400℃(hour)	冷却→1250℃
B-1	200	10	50	2	Ar-600KPa
B-2	350	3	10	2	Ar-600KPa
B-3	350	3	50	0.5	Ar-600KPa
B-4	350	3	50	2	Ar-600KPa
B-5	350	3	50	2	Ar-7MPa
B-6	350	3	50	2	放冷
B-7	350	3	50	4	Ar-600KPa
B-8	350	3	150	2	Ar-600KPa
B-9	450	2	50	2	Ar-600KPa
B-10	400	3	50	2	Ar-600KPa
B-11	350	3	10	0.2	放冷

[0097] ≪試料の観察≫

（炭化タングステン粒子の平均粒径の算出）

作製した試料Ｎｏ．Ｃ－１～Ｃ－１１の超硬合金基材（各試料）の刃先部を切断して鏡面加工し、その後アルゴンイオンビームによってイオンミリング加工し、これらの断面を顕微鏡用観察試料とした。

[0098] この観察試料の加工面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）（日本電子社製）により２０００倍程度の倍率で撮影し、反射電子画像を取得した。この撮影は、各試料に対して、上記加工面の外側及び上記加工面の中心のそれぞれを１０視野ずつ行った。

[0099] 各試料において、１視野につき、炭化タングステン粒子３００個以上について、画像解析式粒度分布ソフトウェア（株式会社マウンテック社製「Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ」）を用いて、個々の粒子の粒径（Ｈｅｙｗｏｏｄ径）を求め、計１０視野における焼結後の炭化タングステン粒子の平均粒径を算出した

。その結果を表３に示す。

[0100] （炭化タングステン粒子からなる第一硬質相、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相それぞれの面
積比率の算出）

画像解析式粒度分布ソフトウェア（株式会社マウンテック社製「Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ」）を用いて、各試料の加工面における炭化タングステン粒子からなる第一硬質相、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相それぞれの面積比率を求めた。結果を表３に示す。

[0101] （炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値、及びＷＣ／ＷＣ界面における距離Ｘの算出）

まず、上記各試料の加工面を、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）（日本電子社製）を用いて４０００倍の倍率で観察した。このとき、縦２０μｍ×幅２０μｍの正方形を１視野とした。１視野内における、隣り合う炭化タングステン粒子同士が、１００ｎｍ以上の対向面長さＬを持って接触しているように観察される領域をＷＣ／ＷＣ界面の候補領域としてカウントしたところ、３９２個であった。上記各試料の表面及び上記各試料の内部（重心）の断面を上記加工面としてこのような観察をそれぞれ１０視野行った。

[0102] 次に、上述のＷＣ／ＷＣ界面の候補領域の１つに着目し、２００万倍の倍率で観察した。その後当該候補領域について、炭化タングステン粒子同士が対向する面の中心を通り且つ上記対向する面に対して垂直となる方向に沿って、エネルギー分散分光分析法（ＥＤＳ法）を用いて線分析を行った。線分析には、日本電子社製のＴＥＭを用いた。得られた線分析の結果に基づいてグラフを作成した（例えば、図２Ｂ）。当該グラフにおいて、横軸は線分析を行うにあたり便宜上設定した原点からの距離（ｎｍ）を表すものとした。また、縦軸はそれぞれＷ（右の縦軸）及びＣｏ（左の縦軸）の原子濃度（ａｔ％）の定量値を表すものとした。

[0103] 上記グラフからＷＣ／ＷＣ界面の候補領域を構成する表面を有する炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値を算出した。すなわ

ち、まず、ＷＣ／ＷＣ界面の候補領域を構成する表面を有する第一の炭化タングステン粒子の内部の領域であって、ＷＣ／ＷＣ界面の候補領域におけるＣｏの原子濃度のピーク値を示す位置から５０ｎｍ離れた地点を基準点として、その基準点から更に離れる方向に位置する領域を特定した。次に特定した当該領域から任意の３点のＣｏの原子濃度を抽出しこれら３点の平均値を上記第一の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値とした。なお、当該領域から任意の３点のＣｏの原子濃度を抽出するにあたっては、一見して異常値と思われる点は選択しないこととした。

[0104] 同様の手順によって、ＷＣ／ＷＣ界面の候補領域を構成する表面を有する第二の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値を算出した。最後に、上記第一の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値と、上記第二の炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値との平均値を算出し、「炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値」とした。

[0105] 上述の結果に基づいて、炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値±２ａｔ％の範囲を炭化タングステン粒子の領域と判断した。また、上記平均値±２ａｔ％を外れる範囲（すなわち、上記平均値＋２ａｔ％を超える範囲）をＣｏを含む結合相が存在している領域と判断した。そして、上記第一の炭化タングステン粒子の領域と上記結合相が存在している領域との境界面から、上記第二の炭化タングステン粒子の領域と上記結合相が存在している領域との境界面までの距離を、隣り合う上記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘとして求めた。例えば、図２Ｂに示すグラフでは、距離Ｘは３．５ｎｍであった。

[0106] （比率Ｎｔ／Ｎａの算出）

同様の方法で、他のＷＣ／ＷＣ界面の候補領域も観察、線分析を行うことで、上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値及び上記距離Ｘを測定した。その後、距離Ｘが５ｎｍ以下であるＷＣ／ＷＣ界面の総数Ｎａ及び距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界

面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面の数Ｎｔをカウントした。本実施例では、「上記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％」より高い原子濃度を、上述したＣｏの原子濃度の平均値±２ａｔ％の範囲を外れる濃度（Ｃｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％を超える濃度）と定義した。そして上記定義に該当するＷＣ／ＷＣ界面の数をＮｔとしてカウントした。最後にカウントしたＮａ及びＮｔに基づいて比率Ｎｔ／Ｎａを算出した。その結果を表３に示す。

[0107] （比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値の算出）

まず、上述のＷＣ／ＷＣ界面の候補領域の１つに着目し、２００万倍の倍率で観察し、ＷＣ粒子同士が対向する面の中心を通り且つ上記対向する面に対して垂直となる方向で、エネルギー分散分光分析法（ＥＤＳ法）を用いて線分析を行った。線分析には、日本電子社製のＴＥＭを用いて行った。得られた線分析の結果に基づいてグラフを作成した（例えば、図２Ｃ）。当該グラフにおいて、横軸は線分析を行うにあたり便宜上設定した原点からの距離（ｎｍ）を表すものとした。また、縦軸はそれぞれＣｏ及びＣｒの原子濃度（ａｔ％）の定量値を表すものとした。上記グラフからＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏ及びＣｒそれぞれの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）及びＣ（Ｒ）を求め、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）を求めた。例えば、図２Ｃに示すグラフでは、Ｃ（Ｃ）及びＣ（Ｒ）はそれぞれ、１３．３８ａｔ％、２．３９ａｔ％であり、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）は０．１７９であった。

[0108] 同様の方法で、他のＷＣ／ＷＣ界面の候補領域も観察、線分析を行った。その後、得られたＣ（Ｃ）及びＣ（Ｒ）から比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）を算出して、平均化することによって、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値を求めた。その結果を表３に示す。

[0109] （比率Ｎｒ／Ｎｔの算出）

上述のＴＥＭによる観察において、上記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ上記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が上記炭化タングステ

ン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面であって、Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）に対するＣｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）の比率が０．１７以上であるＷＣ／ＷＣ界面の数Ｎｒを、各試料ごとにカウントした。その後、Ｎｔに対するＮｒの比率Ｎｒ／Ｎｔを求めた。その結果を表３に示す。

[0110] ≪切削試験≫

各試料の表面に、公知のＰＶＤ法の一種であるイオンプレーティング法で硬質膜を形成した。硬質膜は、厚さ４μｍのＴｉＡｌＮ膜とした。

[0111] 各試料（刃先交換型切削チップ）を用いて、以下に示す切削条件にて実際に切削試験を行った。

（切削条件）

被削材：ＦＣＤ７００ブロック材

切削速度Ｖｃ：５００ｍ／ｍｉｎ

送り量ｆ：０．２ｍｍ／ｒｅｖ

切込み量ａｐ：２．０ｍｍ

クーラント：乾式（ＤＲＹ）

[0112] 評価は、被削材を３００ｍｍ／パスの加工を繰り返し、欠損に至るまでのパスの回数を８回測定し、その平均値で判定した。その結果を表３に併せて示す。表３における評価について、以下の基準でＳ、Ａ、Ｂのランク付けを行った。

比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値

Ｓ：０．１８以上

Ａ：０．１７以上０．１８未満

Ｂ：０．１７未満

切削評価

Ｓ：パスの回数が８．０以上

Ａ：パスの回数が５．０以上８．０未満

Ｂ：パスの回数が５．０未満

[0113] [表3]

試料No.	組成No.	製造条件No.	C(R)/C(C)		Nt/Na	Nr/Nt	切削評価		WC粒径(μm)	面積比率（%）	
			平均値	評価			寿命(pass)	評価		WC粒子からなる第一硬質相	Co及びCrを含む結合相
C-1	A-2a	B-1	0.159	B	0.92	0.60	4.2	B	2.7	82	18
C-2	A-2a	B-2	0.158	B	0.90	0.60	4.1	B	2.3	83	17
C-3	A-2a	B-3	0.162	B	0.91	0.62	4.4	B	1.9	81	19
C-4	A-2a	B-4	0.176	A	0.90	0.70	7.6	A	2.8	82	18
C-5	A-2a	B-5	0.199	S	0.90	0.71	8.8	S	2.2	83	17
C-6	A-2a	B-6	0.164	B	0.93	0.58	4.6	B	3.0	81	19
C-7	A-2a	B-7	0.187	S	0.92	0.73	8.2	S	2.7	82	18
C-8	A-2a	B-8	0.183	S	0.92	0.75	8.0	S	2.5	83	17
C-9	A-2a	B-9	0.178	A	0.91	0.71	7.2	A	2.5	83	17
C-10	A-2a	B-10	0.172	A	0.89	0.61	6.8	A	2.4	83	17
C-11	A-2a	B-11	0.149	B	0.90	0.48	3.8	B	2.2	83	17

[0114] 表３の結果から、混合工程は、高速回転（３００ｒｐｍ以上）で且つ短時間（３０分以上３００分未満）で行う方が比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値

及び切削評価が良好であることが分かった。焼結工程は、長い時間をかけた方が、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値及び切削結果が良好であることが分かった。また、冷却工程は、急冷によって短い時間で冷却した方が、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値及び切削結果が良好であることが分かった。

[0115] 表３の結果から、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７以上である試料では、パスの回数が５．０以上の良好な結果が得られた。当該切削試験の条件は切削抵抗が高いと推測される。そのため、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７以上である試料は、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７未満である試料に比べて、高温時における強度が向上し耐欠損性に優れると考えられる。また、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値及び切削評価は相関することが示された。

[0116] 〔試験例２〕

試験例２では、様々な組成の超硬合金を作製し、これらそれぞれの超硬合金からなる基材を備える切削工具（刃先交換型切削チップ）を作製し、その評価を行った。まず、原料粉末として上記表１に示す組成及び平均粒径の粉末をそれぞれ準備した。その後、表２に示す製造条件Ｎｏ．Ｂ－４の条件で、混合工程、成形工程、焼結工程及び冷却工程を行い超硬合金を製造した。なお、表１における第二硬質相として用いられた原料粉末はそれぞれ以下の製品を用いた。

ＴｉＣ：株式会社アライドマテリアル製、商品名：チタニウムカーバイド粉、ＯＲ０６

ＮｂＣ：三井金属社製、商品名：ＮｂＣ（Ｔａ－ｆｒｅｅ）

ＺｒＣ：株式会社アライドマテリアル製、商品名：ジルコニウムカーバイド粉、ＯＶ２５ＴｉＮ：Ｈ．Ｃ．Ｓｔａｒｃｋ社製、商品名：窒化チタン（ＴｉＮ）

ＴａＣ：三井金属社製、商品名：ＴａＣ（Ｎｂ－ｆｒｅｅ）

[0117] 各試料において、試験例１と同様に、画像解析式粒度分布ソフトウェア（株式会社マウンテック社製「Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ」）を用いて、焼結後の炭化

タングステン粒子の平均粒径、並びに炭化タングステン粒子からなる第一硬質相、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相及び第二硬質相それぞれの面積比率を算出した。その結果を表４に示す。また、試験例１と同様に各試料における比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値を求めた。その結果を表４に併せて示す。

[0118] [表4]

試料No.	組成No.	製造条件No.	C(R)/C(C)		WC粒径(μm)	面積比率（%）		
			平均値	評価		WC粒子からなる第一硬質相	Co及びCrを含む結合相	第二硬質相
D-1	A-1	B-4	0.172	A	3.2	91	9	ー
D-2a	A-2a	B-4	0.176	A	2.8	82	18	ー
D-2b	A-2b	B-4	0.165	B	2.5	82	18	ー
D-2c	A-2c	B-4	0.157	B	1.9	83	17	ー
D-2d	A-2d	B-4	0.166	B	2.4	82	18	ー
D-2e	A-2e	B-4	0.176	A	1.1	81	19	ー
D-2f	A-2f	B-4	0.176	A	4.9	84	16	ー
D-3	A-3	B-4	0.177	A	2.1	83	17	ー
D-4	A-4	B-4	0.172	A	1.8	83	8	9
D-5	A-5	B-4	0.171	A	1.9	79	12	9
D-6	A-6	B-4	0.171	A	2.0	74	17	9
D-7	A-7	B-4	0.172	A	1.8	74	18	8
D-8	A-8	B-4	0.171	A	1.7	75	17	8
D-9	A-9	B-4	0.171	A	1.9	73	18	9
D-10	A-10	B-4	0.172	A	1.8	75	17	8

[0119] 表４の結果から、高温で炭化処理を施した炭化タングステン粒子と、平均粒径が０．７μｍのコバルト粒子と、平均粒径が０．３～０．８μｍのCr_3C_2粒子とを用いた試料Ｎｏ．Ｄ－１、Ｄ－２ａ、Ｄ－２ｅ、Ｄ－２ｆ及びＤ－３～Ｄ－１０の試料は、比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７以上であり良好な超硬合金であることが分かった。

[0120] 以上のように本開示の実施形態及び実施例について説明を行なったが、上述の各実施形態及び各実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0121] 今回開示された実施の形態及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及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、及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

[0122] １０ａ，１０ｂ，１０ｃ，１０ｄ 炭化タングステン粒子、２０ａｂ，２０ａｃ，２０ａｄ ＷＣ／ＷＣ界面、Ｌａｂ，Ｌａｃ，Ｌａｄ 炭化タングステン粒子の対向面長さ、Ｘ，Ｘａｂ，Ｘａｃ，Ｘａｄ 炭化タングステン粒子の表面間の距離。

請求の範囲

[請求項1] 炭化タングステン粒子からなる第一硬質相と、Ｃｏ及びＣｒを含む結合相と、を有する超硬合金であって、

前記超硬合金の任意の表面又は任意の断面における、

１００ｎｍ以上の対向面長さＬを持って隣り合う前記炭化タングステン粒子の表面間の距離Ｘが、５ｎｍ以下である領域をＷＣ／ＷＣ界面と規定し、

前記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ前記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が前記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面において、Ｃｏの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｃ）と、Ｃｒの原子濃度のピーク値Ｃ（Ｒ）との比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）の平均値が０．１７以上である、超硬合金。

[請求項2] 前記比率Ｃ（Ｒ）／Ｃ（Ｃ）は、その平均値が０．１８以上である、請求項１に記載の超硬合金。

[請求項3] 前記炭化タングステン粒子は、その平均粒径が０．５μｍ以上５．０μｍ以下である、請求項１又は請求項２に記載の超硬合金。

[請求項4] 前記ＷＣ／ＷＣ界面の総数をＮａとし、前記距離Ｘが１ｎｍ以上５ｎｍ以下であり且つ前記ＷＣ／ＷＣ界面におけるＣｏの原子濃度が前記炭化タングステン粒子の内部におけるＣｏの原子濃度の平均値＋２ａｔ％より高いＷＣ／ＷＣ界面の数をＮｔとしたときに、

比率Ｎｔ／Ｎａは、０．９以上である、請求項１～請求項３のいずれか一項に記載の超硬合金。

[請求項5] 前記超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、

前記第一硬質相の面積比率は、７０％～９５％であり、

前記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率は、５％～３０％であり、

前記第一硬質相の面積比率及び前記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面

積比率の和は、１００％である、請求項１～請求項４のいずれか一項に記載の超硬合金。

[請求項6] タングステンと、タングステンを除く周期表４族元素、５族元素及び６族元素から選択される一種以上の金属元素と、Ｃ，Ｎ，Ｏ及びＢから選択される一種以上の元素と、を含む化合物からなる第二硬質相を更に有する、請求項１～請求項４のいずれか一項に記載の超硬合金。

[請求項7] 前記第二硬質相は、金属タングステンを更に含む、請求項６に記載の超硬合金。

[請求項8] 前記超硬合金の任意の表面又は任意の断面に対する、

前記第一硬質相の面積比率及び前記第二硬質相の面積比率の和は、７０％～９５％であり、

前記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率は、５％～３０％であり、

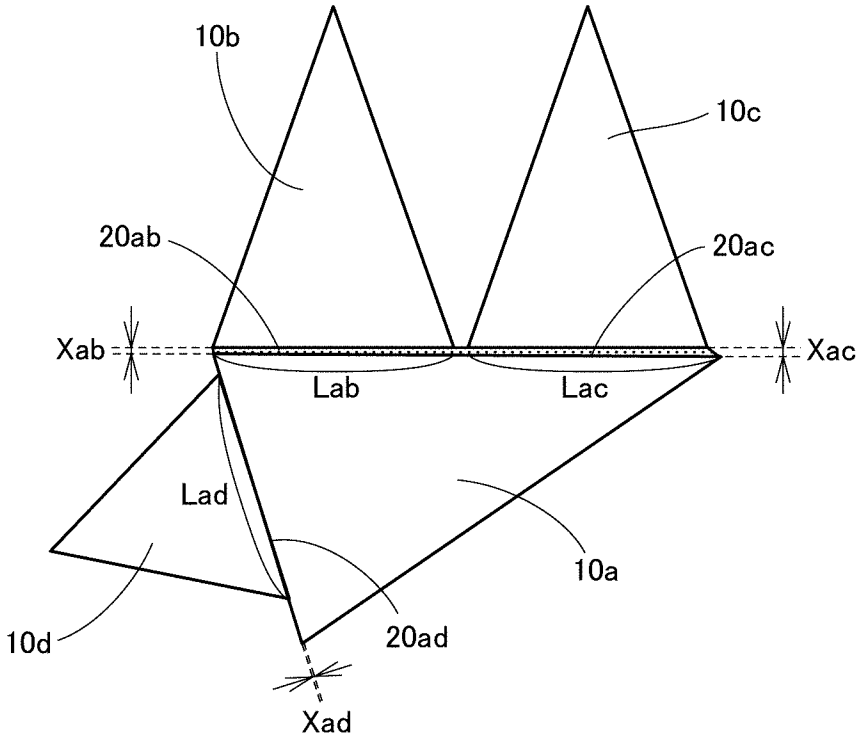
前記第一硬質相の面積比率、前記第二硬質相の面積比率、並びに、前記Ｃｏ及びＣｒを含む結合相の面積比率の和は１００％である、請求項６又は請求項７に記載の超硬合金。

[請求項9] 請求項１～請求項８のいずれか一項に記載の超硬合金を基材として含む切削工具。

[請求項10] 前記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る、請求項９に記載の切削工具。

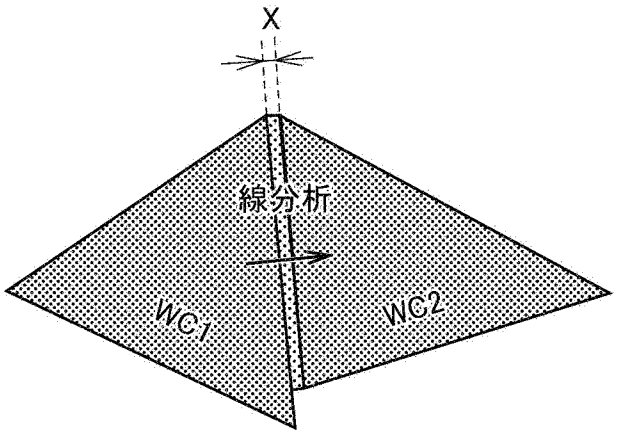
[図1]

FIG.1



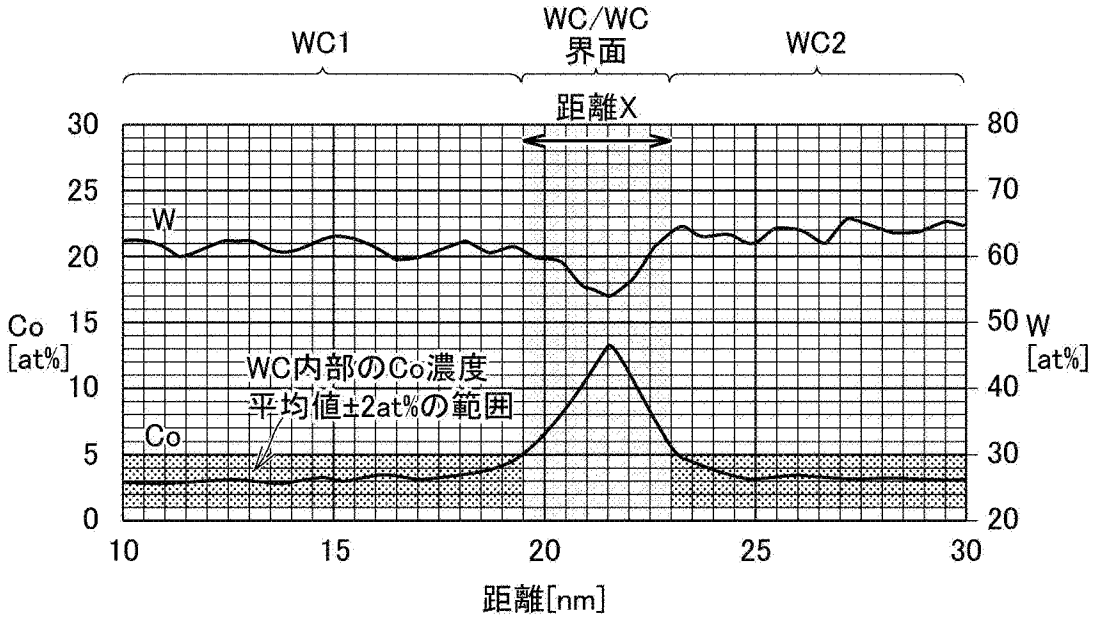
[図2A]

FIG.2A



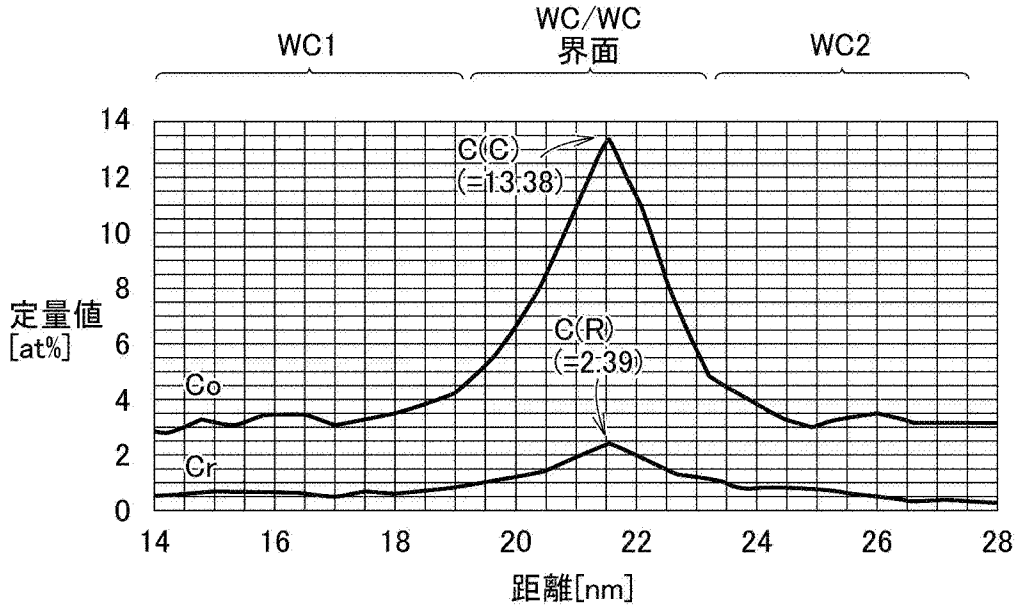
[図2B]

FIG.2B



[図2C]

FIG.2C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/028548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C22C29/08(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i

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)
Int.Cl. C22C29/08, B23B27/14, B23B51/00, B23C5/16, C22C1/05

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X Y	JP 2014-210314 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 13 November 2014, claims, paragraphs [0011], [0014]-[0022], [0026]-[0038] (Family: none)	1-6, 8-10 6-10
X Y	JP 2002-205207 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 23 July 2002, claims, paragraphs [0007]-[0009], [0019], [0030]-[0040] (Family: none)	1-6, 8-10 6-10

☒ 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
20.09.2018	02.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/028548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-223001 A (KYOCERA CORPORATION) 06 September 2007, paragraphs [0023], [0034] (Family: none)	6-10 1-5
Y A	JP 2009-083086 A (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.) 23 April 2009, paragraphs [0029]-[0038] (Family: none)	6-10 1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２８５４８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C29/08(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C22C29/08, B23B27/14, B23B51/00, B23C5/16, C22C1/05

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　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１８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
X Y	JP 2014-210314 A (三菱マテリアル株式会社) 2014.11.13, 特許請求の範囲、段落 [0011],[0014]-[0022],[0026]-[0038] (ファミリーなし)	1-6,8-10 6-10
X Y	JP 2002-205207 A (住友電気工業株式会社) 2002.07.23, 特許請求の範囲、 段落[0007]-[0009],[0019], [0030]-[0040] (ファミリーなし)	1-6,8-10 6-10

☑　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矛盾するものではなく、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
２０．０９．２０１８	０２．１０．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　５７９６
藤長　千香子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

Ｃ（続き）．　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
Y	JP 2007-223001 A (京セラ株式会社)	6-10
A	2007.09.06, 段落[0023],[0034] (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2009-083086 A (住友電工ハードメタル株式会社)	6-10
A	2009.04.23, 段落[0029]-[0038] (ファミリーなし)	1-5