



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I724218 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：106125901

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(51)Int. Cl. : C22C29/08 (2006.01)

B21B27/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/08/01 日本

2016-151140

(71)申請人：日商日立金屬股份有限公司 (日本) HITACHI METALS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大畑拓巳 OHATA, TAKUMI (JP)；松本俊二 MATSUMOTO, SHUNJI (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

CN 103946408A

JP 2004-255401A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

超硬合金及其製造方法、以及軋輥

(57)摘要

本發明是一種超硬合金，其含有 WC 粒子 55 ~ 90 質量份與以 Fe 作為主要成分的黏結相 10 ~ 45 質量份，其中，前述黏結相具有一組成，該組成含有 2.5 ~ 10 質量%的 Ni、0.2 ~ 1.2 質量%的 C、0.5 ~ 5 質量%的 Cr、0.2 ~ 2.0 質量%的 Si、0.1 ~ 3 質量%的 W、0 ~ 5 質量%的 Co、以及 0 ~ 1 質量%的 Mn，且剩餘部分實質上由 Fe 及不可避免的雜質所組成；並且，前述超硬合金實質上不含具有 5 微米以上的長徑之複碳化物。此超硬合金是藉由在真空燒結後，以 60°C/小時以上的冷卻速度通過 900°C ~ 600°C 的區間所製造而成。

無



I724218

【發明摘要】

【中文發明名稱】超硬合金及其製造方法、以及軋輥

【英文發明名稱】無

【中文】本發明是一種超硬合金，其含有 W C 粒子 5 5 ~ 9 0 質量份與以 F e 作為主要成分的黏結相 1 0 ~ 4 5 質量份，其中，前述黏結相具有一組成，該組成含有 2 . 5 ~ 1 0 質量 % 的 N i 、 0 . 2 ~ 1 . 2 質量 % 的 C 、 0 . 5 ~ 5 質量 % 的 C r 、 0 . 2 ~ 2 . 0 質量 % 的 S i 、 0 . 1 ~ 3 質量 % 的 W 、 0 ~ 5 質量 % 的 C o 、以及 0 ~ 1 質量 % 的 M n ，且剩餘部分實質上由 F e 及不可避免的雜質所組成；並且，前述超硬合金實質上不具有 5 微米以上的長徑之複碳化物。此超硬合金是藉由在真空燒結後，以 6 0 ° C / 小時以上的冷卻速度通過 9 0 0 ° C ~ 6 0 0 ° C 的區間所製造而成。

【英文】無

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】超硬合金及其製造方法、以及軋輥

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於超硬合金及其製造方法、以及由該超硬合金所構成的軋輥用外層，該超硬合金是將耐磨耗性優良並且壓縮降伏強度高的鐵系合金作為黏結相。

【先前技術】

【0002】 將碳化鎢（WC）粒子在鈷－鎳－鉻（Co-Ni-Cr）合金作為主要成分之黏結相中燒結而成的超硬合金，其由於具有高硬度及高機械強度，並且具有優良的耐磨耗性，故廣泛用於切削工具和軋輥等。

【0003】 例如，日本特開平5-171339號公報揭示了一種由WC-Co-Ni-Cr合金所組成的超硬合金，其中，WC+Cr是95重量%以下，Co+Ni未滿10重量%，Cr/Co+Ni+Cr是2~40%。日本特開平5-171339號公報記載，藉由作成這種組成的超硬合金，會成為一種超硬合金，其具有比以往組成的合金更高的耐磨耗性及韌性，故若作為熱軋輥或導引滾輪（guide roller）來使用，則對於增大口徑（caliber）相應的軋延量、減少再磨（regrinding）量、減低裂傷現象（crack damage）等和減低輥的主要成本價（prime cost price）會有很

大的貢獻。然而，在由超硬合金所構成且該超硬合金是由WC粒子及Co-Ni-Cr系黏結相所構成的軋輥中，會有無法將鋼帶板充分冷軋延這樣的問題。深入研究的結果，已知此不充分的冷軋延的原因在於：具有Co-Ni-Cr系黏結相之超硬合金在壓縮時的降伏強度是300～500MPa如此低，因此在將鋼帶板作冷軋延時，輥表面會產生降伏（yield），於是無法將鋼帶板充分壓縮。

【0004】日本特開2000-219931號公報則揭示了一種超硬合金，其是使具有可硬化性（hardenability）的黏結相中含有50～90質量%的次微米（submicron）等級的WC而成的超硬合金，前述黏結相在鐵（Fe）之外是由10～60質量%的鈷（Co）、未滿10質量%的鎳（Ni）、0.2～0.8質量%的碳（C）、以及鉻（Cr）、鎢（W）及任意量的鉬（Mo）及/或釩（V）所組成，前述黏結相中的C、Cr、W、Mo以及V的莫耳分率 X_C 、 X_{Cr} 、 X_W 、 X_{Mo} 及 X_V 滿足 $2X_C < X_W + X_{Cr} + X_{Mo} + X_V < 2.5X_C$ 的條件，且Cr含量（質量%）滿足 $0.03 < Cr/[100 - WC（質量%）] < 0.05$ 。日本特開2000-219931號公報記載，藉由具有硬化性的黏結相，此超硬合金會具有高的耐磨耗性。然而，已知因為此超硬合金在黏結相中含有10～60質量%的Co，故硬化性會下降，而不具有充分的壓縮降伏強度。進一步，亦知因為WC粒子是次微米等級如此微細，故此超硬合金缺乏韌性，作為軋輥外層材料，耐龜裂性不良所以無法使用。

【0005】日本特開2001-81526號公報揭示了一種鐵基超硬合金，其由50～97重量%的WC、與剩餘部分的以Fe作為主要成分的黏結相所組成，在前述黏結相中，含有0.35～3.0重量%的C、3.0～30.0重量%的錳（Mn）、與3.0～25.0重量%的Cr。日本特開2001-81526號公報記載，藉由利用Fe的麻田散鐵（martensite）相變化來提升硬度及強度，能夠獲得耐磨耗性及耐蝕性優良的鐵基超硬合金。在此鐵基超硬合金中，以Fe作為主要成分的黏結相中的Mn可一部分或全部置換成Ni，實施例No.14及16含有4質量%的Ni。然而，含有Ni的實施例No.14及16的黏結相分別含有8質量%及10質量%的Mn，而Mn對於沃斯田鐵（austenite）的穩定化有所貢獻，故所獲得的鐵基超硬合金，其殘留的沃斯田鐵的量會變得過多，而不具有充分的壓縮降伏強度。

【0006】日本特開2004-148321號公報揭示了一種熱軋延用複合輥，其在由鋼系材料所組成的芯材的周圍具有外層，該外層是將鈦（Ti）、鋯（Zr）、鈪（Hf）、V、鈮（Nb）、鉭（Ta）、Cr、Mo或W的碳化物及/或氮化物的粉末10～50質量%與鐵系粉末加以燒結而成，其中，前述鐵系粉末含有0.5～1.5質量%的C、0.1～2.0質量%的矽（Si）、0.1～2.0質量%的Mn、0.1～2質量%的Ni、0.5～10質量%的Cr、以及0.1～2質量%的Mo的一種以上，剩餘部分由Fe及不可避免的雜質所組

成，並且，該熱軋延用複合輥具有250～620mm的直徑及240GPa以上的縱向彈性模數（modulus of longitudinal elasticity，亦稱楊氏模數），且耐磨耗性及強度優良。日本特開2004-148321號公報記載，藉由此熱軋延用複合輥，會成為可在高壓下實行軋延，進一步，軋延製品的品質會提升。然而，在日本特開2004-148321號公報的說明書一般記載的鐵系粉末的組成中，Ni含量是0.1～2質量%如此少，因此外層的黏結相不具有充分的硬化性。又，因為Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo或W的碳化物及/或氮化物的粉末的含量是10～50質量%也就是整體的一半以下，由鐵系粉末所組成的相是主體，故此外層不具有充分的耐磨耗性，作為軋延用輥材的性能不良。

【0007】日本特開平10-53832號公報揭示了一種超硬合金，其由50～70重量%的WC與50～30重量%的Fe-C系黏結相所組成，在黏結相中，C含量超過0.8重量%且未滿2.0重量%。然而，由於此超硬合金不含有Ni，故不具有充分的硬化性。

【0008】日本特開2005-76115號公報揭示了一種含有鐵的超硬合金，其是由以鐵作為主要成分的金屬黏結相1～30重量%與其餘的硬質相所構成，該硬質相是由週期表IVB、VB、VIB族金屬（過渡金屬元素）的碳化物、氮化物及該等的交互固溶體（reciprocal solid solution）的至少一種所組成，上述金屬黏結相中的銅

的含量是 1 ~ 20 重量 %。金屬黏結相，其可在鐵及銅以外，以相對於金屬黏結相整體是 20 重量 % 以下的比率來含有鎢、鉻、鉬、錳、鎳及鈷之中的至少一種。金屬黏結相具體由 Fe - Cu 合金、Fe - Cu - Cr 合金、Fe - Cu - Mn 合金、Fe - Cu - Cr - Ni - Cr - Mo 合金等所組成。然而，此含鐵的超硬合金，其在金屬黏結相中含有 1 ~ 20 重量 % 的銅，故不具有充分的壓縮降伏強度。

【0009】日本特開昭 58 - 110655 號公報揭示了一種超硬合金組成物，其是由超耐熱性碳化鎢粒子及金屬基質黏結劑所組成，其中，前述基質黏結劑佔前述組成物的 3 ~ 20 質量 % 且由一合金所組成，該合金含有約 5 ~ 50 質量 % 的鎳、足以防止有害的碳缺乏相或碳過剩相生成之 2 質量 % 為止的量的碳、及剩餘部分的 99 ~ 50 質量 % 的鐵。在實施例中，鎳的含量是 20 ~ 50 重量 %。然而，若含有 20 ~ 50 重量 % 的鎳，則沃斯田鐵相會穩定化，硬化性會下降，故不具有充分的壓縮降伏強度。此外，因為此超硬合金組成物的基質不含有 0.2 ~ 2.0 質量 % 的 Si，故沒有被充分強化，進一步，在含有銅的情況下，會產生不具有充分的壓縮降伏強度這樣的問題。

【0010】有鑑於以上情事，為了要具有充分的壓縮降伏強度，期望一種具有 Fe 系黏結相之超硬合金，其即便在用於金屬帶板的冷軋延的情況下，在輥表面也不易產生降伏所造成的凹陷。

【發明內容】**【0011】 [發明所欲解決的問題]**

因此，本發明之目的在於提供一種超硬合金及其製造方法，該超硬合金具有高耐磨耗性及高機械強度，並且具有充分的壓縮降伏強度。

【0012】 本發明之另一個目的在於提供一種超硬合金製軋輥，其在用於金屬帶板的冷軋延的情況下，不產生輥表面的凹陷。

【0013】 [用以解決問題的技術手段]

本發明人有鑑於上述先前技術的問題，針對具有以Fe作為主要成分的黏結相之超硬合金的黏結相的組成、組織，進行認真研究的結果，而想到本發明。

【0014】 亦即，本發明的超硬合金，其含有WC粒子55～90質量份與以Fe作為主要成分的黏結相10～45質量份，該超硬合金的特徵在於：前述黏結相具有一組成，該組成含有2.5～10質量%的Ni、0.2～1.2質量%的C、0.5～5質量%的Cr、0.2～2.0質量%的Si、0.1～3質量%的W、0～5質量%的Co、以及0～1質量%的Mn，且剩餘部分實質上由Fe及不可避免的雜質所組成；並且，前述超硬合金實質上不含具有5微米（ μm ）以上的長徑之複碳化物。

【0015】 較佳是：前述WC粒子的中值粒徑 D_{50} 是2～10 μm 。

【0016】 前述黏結相中的前述不可避免的雜質，是選自由Mo、V、Nb、Ti、Al、Cu、N及O所組成之群組中的至少一種。較佳是：前述不可避免的雜質中，選自由Mo、V及Nb所組成之群組中的至少一種的含量，其合計是2質量%以下，並且，較佳是：選自由Ti、Al、Cu、N及O所組成之群組中的至少一種的含量，單獨是0.5質量%以下且合計是1質量%以下。

【0017】 較佳是：前述黏結相中的變韌鐵相及/或麻田散鐵相的含量，其合計是50面積%以上。

【0018】 較佳是：前述超硬合金具有1200MPa以上的壓縮降伏強度。

【0019】 用於製造上述超硬合金之本發明的方法，其特徵在於：將WC粉末55~90質量份與金屬粉末10~45質量份之混合物加以成形，該金屬粉末含有2.5~10質量%的Ni、0.3~1.7質量%的C、0.5~5質量%的Cr、0.2~2.0質量%的Si、0~5質量%的Co、以及0~1質量%的Mn，且該金屬粉末的剩餘部分由Fe及不可避免的雜質所組成，將所獲得的成形體在該成形體的液化起始溫度至前述液化起始溫度+100℃的溫度加以真空燒結後，以60℃/小時以上的冷卻速度通過900℃~600℃的區間。

【0020】 本發明的複合軋輥，其特徵在於：是由上述超硬合金所構成之外層，金屬接合至鋼製的套筒(sleeve)或軸材的外周面而成。

[發明的功效]

【0021】 由本發明的超硬合金所構成的輥，其即便是在用於金屬帶板（鋼帶板）的冷軋延的情況下，由於輥表面壓縮降伏所造成的微小凹陷的產生被減低，故能夠連續進行鋼板的高品質的冷軋延，並且也能夠達成長壽命化。

【圖式簡單說明】

【0022】 第1圖是顯示試料2的超硬合金的剖面組織之掃描式電子顯微鏡（SEM）照片。

第2圖是顯示針對試料2及試料8而藉由單軸壓縮試驗（uniaxial compression test）所獲得的應力－應變曲線之圖表。

第3圖是顯示用於單軸壓縮試驗的試驗片之示意圖。

第4圖是顯示藉由示差熱分析裝置（differential thermal analyzer）所實行的液化起始溫度的測定例之圖表。

【實施方式】

【0023】 以下詳細說明本發明的實施型態，但若無特別規定，則關於一實施型態的說明亦適用於其他實施型態。又，下述說明並非用以限定本發明，在本發明的技術思想的範圍內可施行各種變化。

【0024】 [1] 超硬合金

（A）組成

本發明的超硬合金由55～90質量份的WC粒子與10～45質量份的以Fe作為主要成分的黏結相所組成。

【0025】 (1) WC粒子

在本發明的超硬合金中，WC粒子的含量是55～90質量份。若WC粒子未滿55質量份，則硬質的WC粒子會變得相對較少，因此超硬合金的楊氏模數（Young's modulus）會變得過低。另一方面，若WC粒子超過90質量份，則黏結相會變得相對較少，因此會成為無法確保超硬合金的強度。WC粒子的含量下限較佳是60質量份，進一步較佳是65質量份。又，WC粒子的含量上限較佳是85質量份。

【0026】 較佳是：WC粒子具有2～10 μ m的中值粒徑D₅₀（相當於累計體積的50%的粒徑）。在平均粒徑未滿2 μ m的情況下，WC粒子與黏結相之間的邊界會增加，因此會變得容易產生複碳化物。另一方面，若平均粒徑超過10 μ m，則超硬合金的強度會下降。WC粒子的中值粒徑D₅₀的下限較佳是4 μ m，進一步較佳是5 μ m，最佳是6 μ m。又，WC粒子的中值粒徑D₅₀的上限較佳是9 μ m，進一步較佳是8 μ m，最佳是7 μ m。

【0027】 在超硬合金中，WC粒子以連結的方式而密集，因此難以從顯微鏡照片上求取WC粒子的粒徑。本發明的超硬合金的情況，其如後所述，是將成形體在（液化起始溫度）至（液化起始溫度+100℃）的溫度下於真空中燒結，因此原料的WC粉末的粒徑與超硬合金中的WC

粒子的粒徑幾乎沒有差異。因此，將分散於超硬合金中的 W C 粒子的粒徑以原料的 W C 粉末的粒徑來表示。

【0028】 較佳是：W C 粒子具有相對平均的粒徑。因此，較佳是：W C 粒子的粒徑分布，其在利用雷射繞射 / 散射法（laser diffraction/scattering method）所求取的累計粒徑分布曲線中， D_{10} （於10%的累計體積之粒徑）是 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ，中值粒徑 D_{50} 是 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ ，且 D_{90} （於90%的累計體積之粒徑）是 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ ；進一步較佳是： D_{10} 是 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ ， D_{50} 是 $6 \sim 7 \mu\text{m}$ ，且 D_{90} 是 $9 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

【0029】 （2）黏結相

在本發明的超硬合金中，黏結相具有一組成，該組成含有：

- 2.5 ~ 10 質量 % 的 N i ；
- 0.2 ~ 1.2 質量 % 的 C ；
- 0.5 ~ 5 質量 % 的 C r ；
- 0.2 ~ 2.0 質量 % 的 S i ；
- 0.1 ~ 3 質量 % 的 W ；
- 0 ~ 5 質量 % 的 C o ；以及
- 0 ~ 1 質量 % 的 M n ，

並且，剩餘部分實質上由 F e 及不可避免的雜質所組成。

【0030】 （i）必需元素

- （a）N i ： 2.5 ~ 10 質量 %

Ni 是對於確保黏結相的硬化性所需要的元素。若 Ni 未滿 2.5 質量%，則黏結相的硬化性不夠充分，所獲得的超硬合金不具有充分的壓縮降伏強度。另一方面，若 Ni 超過 10 質量%，則黏結相會沃斯田鐵化，於是硬化性會下降，所獲得的超硬合金還是不具有充分的壓縮降伏強度。Ni 含量的下限較佳是 3 質量%，進一步較佳是 4 質量%。又，Ni 含量的上限較佳是 8 質量%，進一步較佳是 7 質量%。

【0031】 (b) C：0.2 ~ 1.2 質量%

C 是對於確保黏結相的硬化性以及防止產生粗大的複碳化物所需要的元素。在 C 未滿 0.2 質量%時，黏結相的硬化性會過低。另一方面，若 C 超過 1.2 質量%，則粗大的複碳化物會生成，於是超硬合金的強度會下降。C 含量的下限較佳是 0.3 質量%，進一步較佳是 0.5 質量%。又，C 含量的上限較佳是 1.1 質量%，進一步較佳是 1.0 質量%。

【0032】 (c) Cr：0.5 ~ 5 質量%

Cr 是對於確保黏結相的硬化性所需要的元素。若 Cr 未滿 0.5 質量%，則黏結相的硬化性過低，而無法確保充分的壓縮降伏強度。另一方面，若 Cr 超過 5 質量%，則會產生粗大的複碳化物，於是超硬合金的強度會下降。Cr 較佳是 4 質量%以下，進一步較佳是 3 質量%以下。

【0033】 (d) Si：0.2 ~ 2.0 質量%

Si 是對於強化黏結相所需要的元素。若 Si 未滿 0.2 質量%，則黏結相的強化會不夠充分。另一方面，若石墨化元素也就是 Si 成為超過 2.0 質量%，則石墨會容易結晶化，於是超硬合金的強度會下降。Si 含量的下限較佳是 0.3 質量%，進一步較佳是 0.5 質量%。又，Si 含量的上限較佳是 1.9 質量%。

【0034】 (e) W：0.1～3 質量%

藉由燒結而由 WC 粒子固溶至黏結相中的 W，其以 0.1～3 質量%而被包含於黏結相中。若黏結相中的 W 含量超過 3 質量%，則會產生粗大的複碳化物，於是超硬合金的強度會下降。W 含量的下限較佳是 0.8 質量%，進一步較佳是 1.2 質量%。又，W 含量的上限較佳是 2.5 質量%。

【0035】 (ii) 任意元素

(a) Co：0～5 質量%

Co 具有提升燒結性的作用，但在本發明的超硬合金中並非必需。亦即，Co 含量較佳是實質上為 0 質量%。然而，只要 Co 含量是 5 質量%以下，則不會影響本發明的超硬合金的組織及強度。Co 含量的上限進一步較佳是 2 質量%，最佳是 1 質量%。

【0036】 (b) Mn：0～1 質量%

Mn 具有提升硬化性的作用，但在本發明的超硬合金中並非必需。亦即，Mn 含量較佳是實質上為 0 質量%。然而，只要 Mn 含量是 1 質量%以下，則不會影響本發明的超

硬合金的組織及強度。 Mn 含量的上限進一步較佳是0.5質量%，最佳是0.3質量%。

【0037】 (iii) 不可避免的雜質

作為不可避免的雜質，能夠舉出 Mo 、 V 、 Nb 、 Ti 、 Al 、 Cu 、 N 、 O 等。較佳是：在該等之中，選自由 Mo 、 V 及 Nb 所組成之群組中的至少一種的含量，其合計是2質量%以下。進一步較佳是：選自由 Mo 、 V 及 Nb 所組成之群組中的至少一種的含量，其合計是1質量%以下，最佳是0.5質量%以下。又，較佳是：選自由 Ti 、 Al 、 Cu 、 N 及 O 所組成之群組中的至少一種的含量，單獨是0.5質量%以下且合計是1質量%以下。特佳是： N 和 O 分別未滿1000ppm。只要不可避免的雜質的含量是在上述範圍內，則實質上不會影響本發明的超硬合金的組織及強度。

【0038】 (B) 組織

(1) 複碳化物

本發明的超硬合金的組織，其實質上不含具有 $5\mu m$ 以上的長徑之複碳化物。複碳化物是指 W 與金屬元素的複碳化物，例如： $(W, Fe, Cr)_{23}C_6$ 、 $(W, Fe, Cr)_3C$ 、 $(W, Fe, Cr)_2C$ 、 $(W, Fe, Cr)_7C_3$ 、 $(W, Fe, Cr)_6C$ 等。較佳是：本發明的超硬合金，其實質上不含具有 $5\mu m$ 以上的長徑之複碳化物。此處，複碳化物的長徑是指在顯示超硬合金的研磨剖面之顯微鏡照片（1000倍）上的複碳化物的最大長度（在將外周上的2點加以連結所獲得的直線中，最長的直線的長度）而言。在黏結相中不存在具有

5 μm 以上的長徑之複碳化物的超硬合金，其具有 1700 MPa 以上的抗彎折強度 (flexural strength)。此處，「實質上不含有複碳化物」意謂在 SEM 照片 (1000 倍) 上未觀測到具有 5 μm 以上的長徑之複碳化物。關於長徑未滿 5 μm 之複碳化物，在本發明的超硬合金中，存在有利用電子探針顯微分析 (EPMA, electron probe microanalysis) 所得到的未滿 5 面積% 的程度也無妨。

【0039】 (2) 變韌鐵 (bainite) 相及 / 或麻田散鐵相較佳是，本發明的超硬合金的黏結相具有下述組織：變韌鐵相及 / 或麻田散鐵相合計含有 50 面積% 以上。並且，設為「變韌鐵相及 / 或麻田散鐵相」的原因在於，變韌鐵相及麻田散鐵相實質上具有相同作用，且在顯微鏡照片上難以區別二者。藉由這種組織，本發明的超硬合金具有高的壓縮降伏強度及強度。

【0040】 因為在黏結相中的變韌鐵相及 / 或麻田散鐵相的含量合計是 50 面積% 以上，故本發明的超硬合金具有 1200 MPa 以上的壓縮降伏強度。較佳是：變韌鐵相及 / 或麻田散鐵相合計是 70 面積% 以上，進一步較佳是：80 面積% 以上，最佳是：實質上是 100 面積%。變韌鐵相及麻田散鐵相以外的組織，其等同於波來鐵 (pearlite) 相、沃斯田鐵相。

【0041】 (3) Fe 向 WC 粒子中的擴散

由 E P M A 分析的結果可知，在燒結後的超硬合金內，於 W C 粒子中，存在 0.3 ~ 0.7 質量 % 的 F e。

【0042】 (C) 特性

由於具有上述組成及組織之本發明的超硬合金，其具有 1200 M P a 以上的壓縮降伏強度及 1700 M P a 以上的抗彎折強度，故在將具有由本發明的超硬合金所構成的外層之軋輥用於金屬帶板（鋼帶板）的冷軋延的情況下，能夠降低輥表面的壓縮降伏所造成的凹陷。因此，能夠連續進行金屬帶板的高品質軋延，並且能夠達成軋輥的長壽命化。當然，本發明的超硬合金也能夠用於金屬帶板的熱軋輥。

【0043】 壓縮降伏強度是指使用第3圖所示的試驗片來對軸方向施加負載的單軸壓縮試驗中的降伏應力而言。亦即，將下述定義為壓縮降伏強度：如第2圖所示，在單軸壓縮試驗的應力－應變曲線中，應力與應變由直線關係偏離的點的應力。

【0044】 在本發明的超硬合金中，壓縮降伏強度進一步較佳是 1500 M P a 以上，最佳是 1600 M P a 以上。又，抗彎折強度進一步較佳是 2000 M P a 以上，最佳是 2300 M P a 以上。

【0045】 本發明的超硬合金進一步具有 385 G P a 以上的楊氏模數、以及 80 H R A 以上的洛氏硬度（R o c k w e l l h a r d n e s s）。楊氏模數較佳是 400 G P a 以上，進一步較佳是 450 G P a 以上。又，洛氏硬度較佳是 82 H R A 以上。

【0046】 [2] 超硬合金的製造方法**(A) 原料粉末**

將 WC 粉末 55 ~ 90 質量份與金屬粉末 10 ~ 45 質量份利用球磨機等加以濕式混合來調製原料粉末，該金屬粉末含有 2.5 ~ 10 質量%的 Ni、0.3 ~ 1.7 質量%的 C、0.5 ~ 5 質量%的 Cr、0.2 ~ 2.0 質量%的 Si、0 ~ 5 質量%的 Co、以及 0 ~ 2 質量%的 Mn，且剩餘部分由 Fe 及不可避免的雜質所組成。在燒結中，由於 WC 粉末中的 W 會擴散至黏結相，故無需使原料粉末包含 W。WC 粉末的含量較佳是 60 ~ 90 質量份，進一步較佳是 65 ~ 90 質量份。並且，WC 粉末的含量的上限較佳是 85 質量份。又，為了防止複碳化物生成，原料粉末中的 C 含量需為 0.3 ~ 1.7 質量%，較佳是 0.5 ~ 1.5 質量%。

【0047】 用於形成黏結相的金屬粉末，其可以是各個構成元素的粉末的混合物，也可以是將全部的構成元素加以合金化而成的粉末。碳可以石墨、碳黑等粉末狀來添加，也可包含於各金屬或合金的粉末中。Cr 可以其與 Si 的合金（例如， CrSi_2 ）的狀態來添加。關於各金屬或合金的粉末的中值粒徑 D_{50} ，例如，較佳是：Fe 粉末、Ni 粉末、Co 粉末、Mn 粉末、及 CrSi_2 粉末之任一者皆為 1 ~ 10 μm 。

【0048】 (B) 成形

將原料粉末加以乾燥後，利用模具成形、冷均壓（cold isostatic pressing，CIP）成形等方法來成形，而獲得所期望形狀的成形體。

【0049】（C）燒結

將所獲得的成形體在（液化起始溫度）至（液化起始溫度+100℃）的溫度下於真空中加以燒結。成形體的液化起始溫度是在燒結的升溫過程中開始液化的溫度，並使用示差熱分析裝置來測定。第4圖顯示測定結果的一例。成形體的液化起始溫度，其如第4圖的箭頭所示，是吸熱反應開始的溫度。若在超過液化起始溫度+100℃的溫度下燒結，則粗大的複碳化物會生成，於是所獲得的超硬合金的強度會下降。又，若在未滿液化起始溫度的溫度下燒結，則緻密化會不夠充分，所獲得的超硬合金的強度低。燒結溫度的下限較佳是液化起始溫度+10℃，燒結溫度的上限較佳是液化起始溫度+90℃，進一步較佳是液化起始溫度+80℃。對於所獲得的燒結體，較佳是進一步實行熱均壓（hot isostatic pressing，HIP）處理。

【0050】（D）冷卻

將所獲得的燒結體在900℃～600℃的區間以60℃/小時以上的平均速度加以冷卻。若以未滿60℃/小時的平均速度加以冷卻，則超硬合金的黏結相中的波來鐵相的比率會變多，因此無法使變韌鐵相及/或麻田散鐵相合計成為50面積%以上，於是超硬合金的壓縮降伏強度會下降。以60℃/小時以上的平均速度實行的冷卻，其可在燒

結爐中進行，也可在燒結爐中冷卻後，再度加熱至 900°C 以上，並以 60°C /小時以上的平均速度來進行。又，在進行HIP的情況下，可於HIP爐中的冷卻過程來進行。

【0051】 [3]用途

較佳是：本發明的超硬合金，其用於外層，該外層金屬接合至複合軋輥的強韌的鋼製套筒或軸材。此複合軋輥的外層，其由於具有高的壓縮降伏強度、抗彎折強度、楊氏模數及硬度，故特別適合於金屬帶板（鋼帶板）的冷軋延。較佳是，本發明的複合軋輥，其在下述軋延機中作為工作輥來使用：（a）六段式軋延機，其具備用於軋延金屬帶板之上下一對的工作輥、用於支持各個工作輥之上下一對的中間輥、與用於支持各個中間輥之上下一對的背托輥（back-up roll）；或（b）四段式軋延機，其具備用於軋延金屬帶板之上下一對的工作輥、與用於支持各個工作輥之上下一對的背托輥。較佳是：將至少一站的上述軋延機設置成複數個軋延機站並排而成的串列式軋延機（tandem mill）。

【0052】 本發明的超硬合金另外也能夠廣泛用於先前的超硬合金所被使用的耐磨耗工具、耐腐蝕耐磨耗構件、模具等。

【0053】 藉由以下實施例來進一步詳細說明本發明，但本發明並非限定於該些實施例。

【0054】 <實施例1>

將 W C 粉 末 (純 度 : 9 9 . 9 % , 中 值 粒 徑 $D_{50} : 6 . 4 \mu m$, 利 用 雷 射 繞 射 式 粒 度 分 布 測 定 裝 置 (島 津 製 作 所 股 份 有 限 公 司 製 , S A L D - 2 2 0 0) 所 測 定 獲 得 的 $D_{10} : 4 . 3 \mu m$, $D_{50} : 6 . 4 \mu m$, $D_{90} : 9 . 0 \mu m$) 、 與 以 成 為 表 1 的 組 成 的 方 式 所 調 配 而 成 的 黏 結 相 用 粉 末 , 以 表 2 所 示 的 比 率 加 以 混 合 , 並 調 整 混 合 粉 末 (試 料 1 ~ 1 0) 。 並 且 , 黏 結 相 用 粉 末 之 任 一 者 皆 具 有 $1 \sim 1 0 \mu m$ 的 中 值 粒 徑 D_{50} , 並 包 含 微 量 的 不 可 避 免 的 雜 質 。

【 0 0 5 5 】 使 用 球 磨 機 來 將 所 獲 得 的 混 合 粉 末 實 行 2 0 小 時 的 濕 式 混 合 , 乾 燥 後 , 以 9 8 M P a 的 壓 力 來 加 壓 成 形 , 而 獲 得 直 徑 6 0 m m 且 高 度 4 0 m m 之 圓 筒 狀 成 形 體 (試 料 1 ~ 1 0) 。 由 各 個 成 形 體 切 出 $1 m m \times 1 m m \times 2 m m$ 的 試 料 , 並 使 用 示 差 熱 分 析 裝 置 來 測 定 液 化 起 始 溫 度 。 結 果 顯 示 於 表 3 。

【 0 0 5 6 】 [表 1]

試料 No.	黏結相用粉末的組成 (質量%)								
	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	C	Co	Fe ⁽¹⁾
1	0.80	—	5.02	1.21	—	—	1.29	—	剩餘部分
2	0.80	—	5.02	1.21	—	—	1.29	—	剩餘部分
3	0.81	—	5.05	1.21	—	—	0.79	—	剩餘部分
4	1.61	—	5.02	2.41	—	—	1.27	—	剩餘部分
5	0.80	—	5.02	4.02	—	—	1.26	—	剩餘部分
6	0.80	—	2.61	3.52	—	—	1.29	—	剩餘部分
7*	0.92	0.45	0.17	5.13	1.31	0.88	0.71	—	剩餘部分
8*	—	—	5.43	—	—	—	1.30	—	剩餘部分
9*	0.80	—	5.00	2.40	—	—	1.77	—	剩餘部分
10*	—	—	31.13	6.67	—	—	—	剩餘部分	—

註：*比較例。

（1）剩餘部分包含不可避免的雜質

【0057】〔表2〕

試料 No.	WC 粉末 （質量份）	黏結相用粉末 （質量份）
1	80	20
2	70	30
3	70	30
4	70	30
5	70	30
6	70	30
7*	70	30
8*	70	30
9*	70	30
10*	85	15

註：*比較例。

【0058】〔表3〕

試料 No.	液化起始溫度 （℃）
1	1210℃
2	1210℃
3	1230℃
4	1210℃
5	1210℃
6	1210℃
7*	1160℃
8*	1220℃
9*	1200℃
10*	1310℃

註：*比較例。

【 0 0 5 9 】 將 各 個 成 形 體 在 表 4 所 示 的 條 件 下 實 行 真 空 燒 結 後 ， 在 表 4 所 示 的 條 件 下 實 行 H I P 處 理 ， 並 製 作 試 料 1 ～ 6 （ 本 發 明 的 超 硬 合 金 ） 及 試 料 7 ～ 1 0 （ 比 較 例 ） 的 超 硬 合 金 。 將 各 個 超 硬 合 金 藉 由 以 下 方 法 來 加 以 評 估 。

【 0 0 6 0 】 [表 4]

試料 No.	真空燒結		HIP 處理		冷卻
	燒結溫度 （℃）	保持時間 （小時）	處理溫度 （℃）	保持時間 （小時）	平均速度 ⁽¹⁾ （℃/小時）
1	1260	2	1230	2	100
2	1260	2	1230	2	100
3	1280	2	1230	2	100
4	1260	2	1230	2	100
5	1260	2	1230	2	100
6	1260	2	1230	2	100
7*	1350	2	1230	2	100
8*	1330	2	1230	2	100
9*	1260	2	1230	2	100
10*	1400	2	1350	2	100

註 ： * 比 較 例 。

（ 1 ） 9 0 0 ℃ ～ 6 0 0 ℃ 之 間 的 平 均 冷 卻 速 度

【 0 0 6 1 】 （ 1 ） 壓 縮 降 伏 強 度

由 各 個 超 硬 合 金 切 出 如 第 3 圖 所 示 的 各 個 壓 縮 試 驗 用 的 試 驗 片 ， 在 其 中 央 部 分 的 表 面 上 貼 附 應 變 計 （ s t r a i n g a u g e ） ， 並 在 軸 方 向 上 施 加 負 載 ， 而 作 成 應 力 － 應 變 曲 線 。 將 下 述 設 為 壓 縮 降 伏 強 度 ： 在 應 力 － 應 變 曲 線 中 ， 應 力 與 應 變 由 直 線 關 係 偏 離 時 的 應 力 。 結 果 顯 示 於 表 5 。

【 0 0 6 2 】 （ 2 ） 抗 彎 折 強 度

對於由各個超硬合金切出的 4 m m × 3 m m × 4 0 m m 的試驗片，在支點間距 3 0 m m 的四點彎曲條件下測定抗彎折強度。結果顯示於表 5。

【 0 0 6 3 】 （ 3 ） 楊氏模數

對於由各個超硬合金切出的寬度 1 0 m m × 長度 6 0 m m × 厚度 1 . 5 m m 的試驗片，利用自由共振式固有振動法（ J I S Z 2 2 8 0 ）加以測定。結果顯示於表 5。

【 0 0 6 4 】 （ 4 ） 硬度

對於各個超硬合金，測定洛氏硬度（硬度標尺 A）。結果顯示於表 5。

【 0 0 6 5 】 [表 5]

試料 No.	壓縮降伏強度 (MPa)	抗彎折強度 (MPa)	楊氏模數 (GPa)	硬度 (HRA)
1	1780	2574	534	86.1
2	1800	2714	496	84.4
3	1550	2490	496	84.2
4	1720	2126	496	84.3
5	1700	1766	496	82.6
6	2000	2019	496	85.1
7*	2200	1470	494	85.1
8*	300	1786	496	79.4
9*	1680	1430	496	84.2
10*	400	2580	535	84.2

註：*比較例。

【 0 0 6 6 】 （ 5 ） 組織的觀察

將各個試料加以鏡面研磨後，進行 S E M 觀察，並求取複碳化物的存在、黏結相中的變韌鐵相及麻田散鐵相的合計面積率。結果顯示於表 6。第 1 圖是試料 2 的超硬合金

的 S E M 照片。白色粒狀部分是 W C 粒子，灰色部分是黏結相。

【 0 0 6 7 】 [表 6]

試料 No.	變韌鐵相及/或麻田散鐵相 ⁽¹⁾	複碳化物 ⁽²⁾
1	50 面積%以上	無
2	50 面積%以上	無
3	50 面積%以上	無
4	50 面積%以上	無
5	50 面積%以上	無
6	50 面積%以上	無
7*	50 面積%以上	有
8*	未滿 50 面積%	無
9*	50 面積%以上	有
10*	未評估	無

註：* 比較例。

(1) 在黏結相中的變韌鐵相及麻田散鐵相的合計面積率 (%)

(2) 在黏結相中的直徑是 5 μ m 以上的複碳化物是否存在

【 0 0 6 8 】 (6) 黏結相的組成

將各個試料的黏結相的組成利用場發射電子微探儀 (F E - E P M A ， F i e l d E m i s s i o n - E l e c t r o n P r o b e M i c r o - A n a l y s e r) 加以測定。藉由電子束直徑 1 μ m 的點分析，對 W C 粒子以外的部分之任意 1 0 處的點進行測定後，將所獲得的測定值作平均，藉此求取黏結相的組成。不過，存在直徑 5 μ m 以上的複碳化物的情況下，測定 W C 粒子及複碳化物以外的部分。結果顯示於表 7 。

【 0 0 6 9 】 [表 7]

試料 No.	黏結相的組成（質量％） ^{（1）}									
	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	V	C	Co	Fe ^{（2）}
1	0.91	—	4.92	0.89	1.60	—	—	0.81	—	剩餘 部分
2	0.93	—	4.89	0.94	1.63	—	—	0.83	—	剩餘 部分
3	0.84	—	4.82	0.94	2.29	—	—	0.69	—	剩餘 部分
4	1.84	—	4.84	1.75	1.47	—	—	0.74	—	剩餘 部分
5	0.90	—	4.92	3.39	1.65	—	—	0.88	—	剩餘 部分
6	0.84	—	2.60	2.82	1.70	—	—	0.88	—	剩餘 部分
7*	0.70	0.24	0.19	4.03	1.48	0.17	0.14	0.70	—	剩餘 部分
8*	—	—	4.83	—	1.15	—	—	0.31	—	剩餘 部分
9*	0.97	—	5.10	0.70	1.11	—	—	0.88	—	剩餘 部分
10*	—	—	31.27	6.53	—	—	—	—	剩餘 部分	—

註：* 比較例。

（ 1 ） 分 析 值

（ 2 ） 剩 餘 部 分 包 含 不 可 避 免 的 雜 質

【 0 0 7 0 】 < 實 施 例 2 >

使用與實施例1中的試料1相同組成的原料粉末，利用與實施例1相同的方法來製作圓柱狀成形體。將各個成形體與實施例1同樣地加以燒結，並製作外徑44mm且全長620mm之一體式輥。將此輥用於厚度0.6mm的純Ni

板材的冷軋延的結果，在純Ni板材中並未產生起因於輥表面的凹陷之瑕疵。

【0071】 使用與實施例1中的試料10（比較例）相同組成的原料粉末同樣地作成外徑44mm且全長620mm之一體式輥。將此輥用於厚度0.6mm的純Ni板材的軋延的結果，在純Ni板材中產生起因於輥表面的凹陷之瑕疵。

【符號說明】

【0072】 無

【生物材料寄存】

【0073】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)
無

【0074】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)
無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種超硬合金，其含有 W C 粒子 55 ~ 90 質量份與以 F e 作為主要成分的黏結相 10 ~ 45 質量份，該超硬合金的特徵在於：

前述黏結相具有一組成，該組成含有 2.5 ~ 10 質量%的 N i、0.2 ~ 1.2 質量%的 C、0.5 ~ 5 質量%的 C r、0.2 ~ 2.0 質量%的 S i、0.1 ~ 3 質量%的 W、0 ~ 5 質量%的 C o、以及 0 ~ 1 質量%的 M n，且剩餘部分實質上由 F e 及不可避免的雜質所組成；

並且，前述超硬合金實質上不含具有 5 微米以上的長徑之複碳化物。

【第2項】如請求項 1 所述的超硬合金，其中，前述 W C 粒子的中值粒徑 D_{50} 是 2 ~ 10 微米。

【第3項】如請求項 1 所述的超硬合金，其中，前述黏結相中的前述不可避免的雜質是選自由 M o、V、N b、T i、A l、C u、N 及 O 所組成之群組中的至少一種。

【第4項】如請求項 1 所述的超硬合金，其中，前述不可避免的雜質中，選自由 M o、V 及 N b 所組成之群組中的至少一種的含量，其合計是 2 質量%以下。

【第5項】如請求項 4 所述的超硬合金，其中，前述不可避免的雜質中，選自由 T i、A l、C u、N 及 O 所組成之群組中的至少一種的含量，單獨是 0.5 質量%以下且合

計是 1 質量% 以下。

【第6項】 如請求項 4 所述的超硬合金，其中，前述黏結相中的變韌鐵相及/或麻田散鐵相的含量，其合計是 50 面積% 以上。

【第7項】 如請求項 1～6 中任一項所述的超硬合金，其中，該超硬合金具有 1200 MPa 以上的壓縮降伏強度。

【第8項】 一種超硬合金的製造方法，其是用於製造請求項 1～7 中任一項所述的超硬合金的方法，該方法的特徵在於：

將 WC 粉末 55～90 質量份與金屬粉末 10～45 質量份之混合物加以成形，該金屬粉末含有 2.5～10 質量% 的 Ni、0.3～1.7 質量% 的 C、0.5～5 質量% 的 Cr、0.2～2.0 質量% 的 Si、0～5 質量% 的 Co、以及 0～2 質量% 的 Mn，且該金屬粉末的剩餘部分由 Fe 及不可避免的雜質所組成，

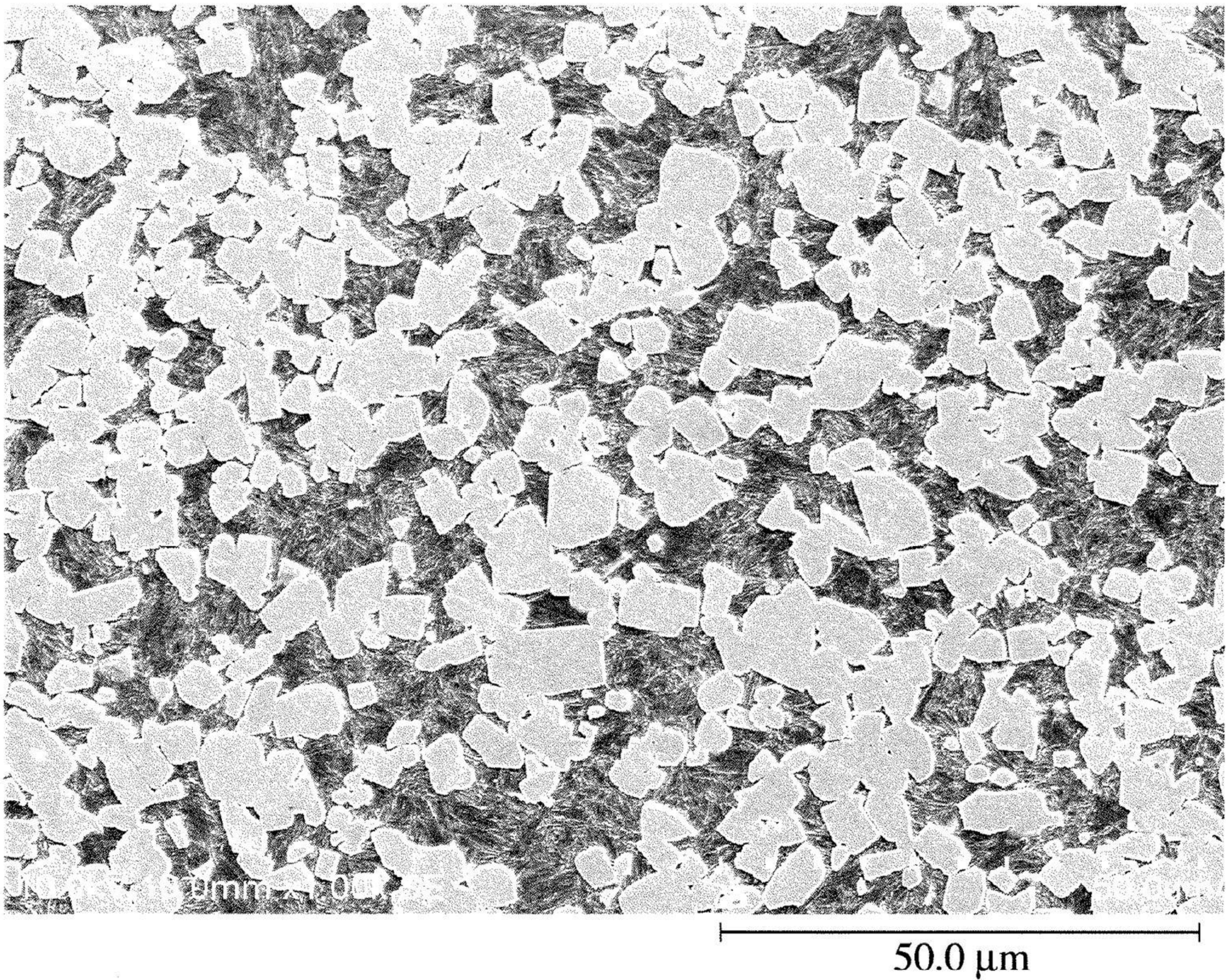
將所獲得的成形體在該成形體的液化起始溫度至前述液化起始溫度+100℃ 的溫度加以真空燒結後，

以 60℃/小時以上的冷卻速度通過 900℃～600℃ 的區間。

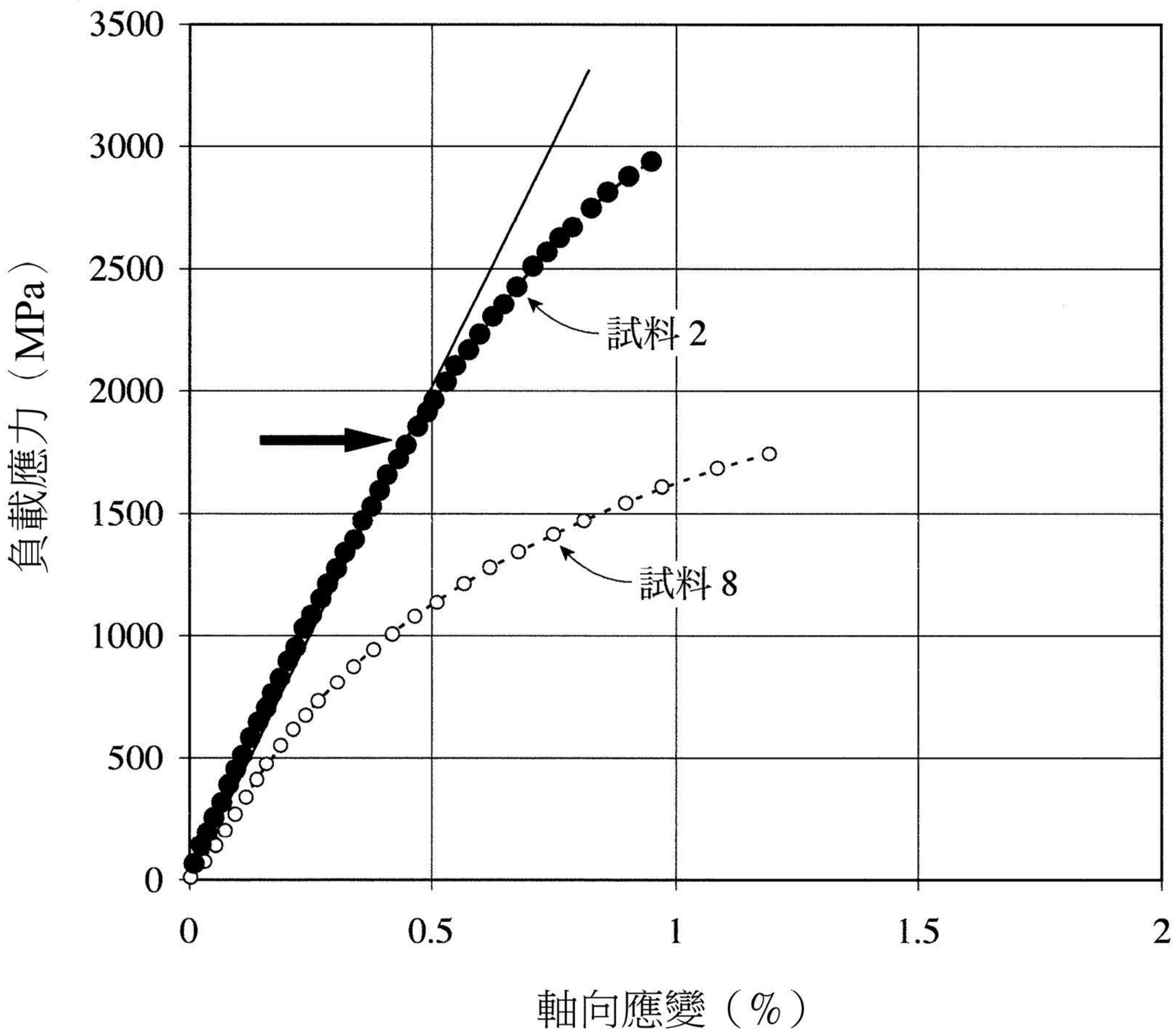
【第9項】 一種複合軋輥，其特徵在於：是由請求項 1～7 中任一項所述的超硬合金所構成的外層，金屬接合至鋼製的套筒或軸材的外周面而成。

【發明圖式】

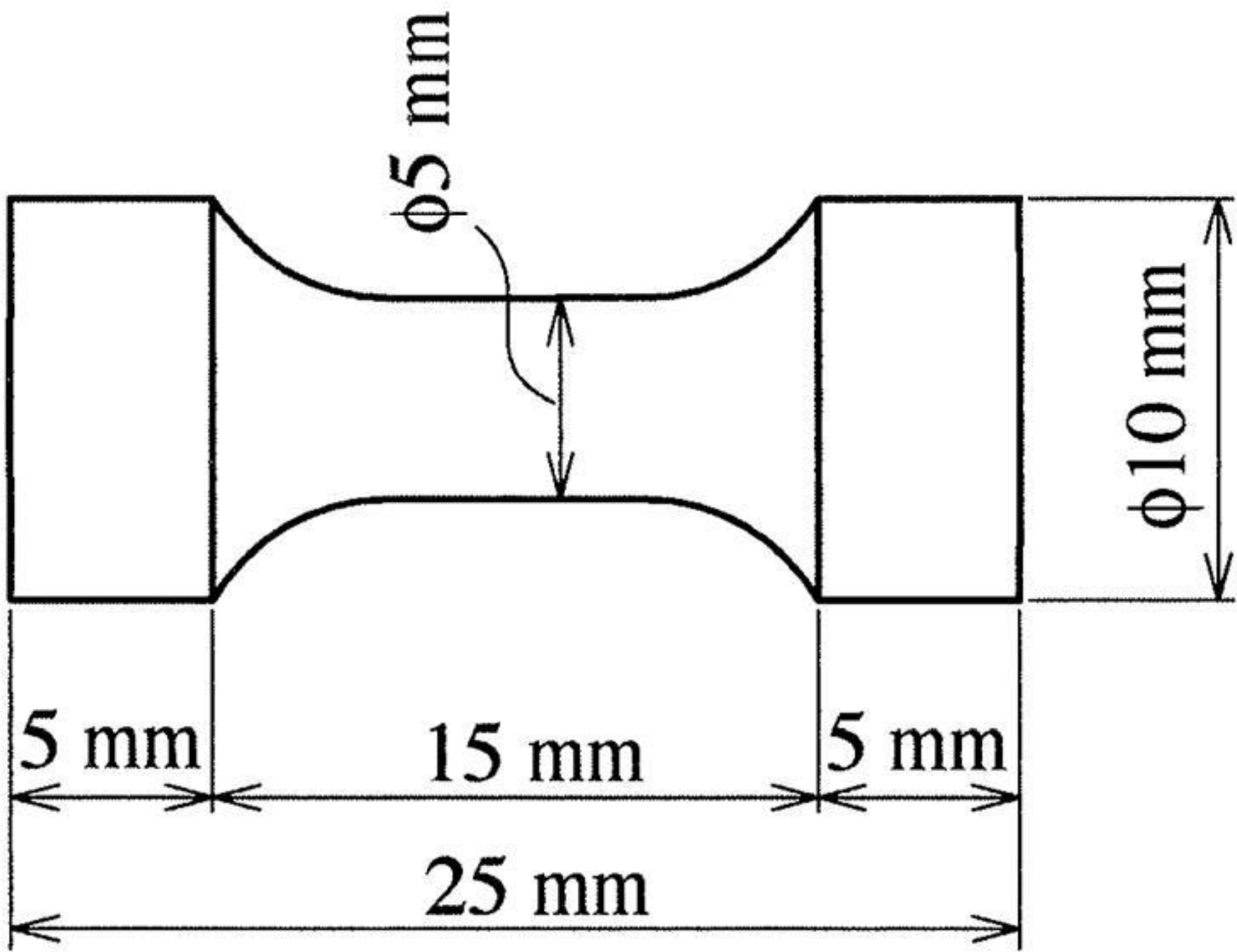
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖

