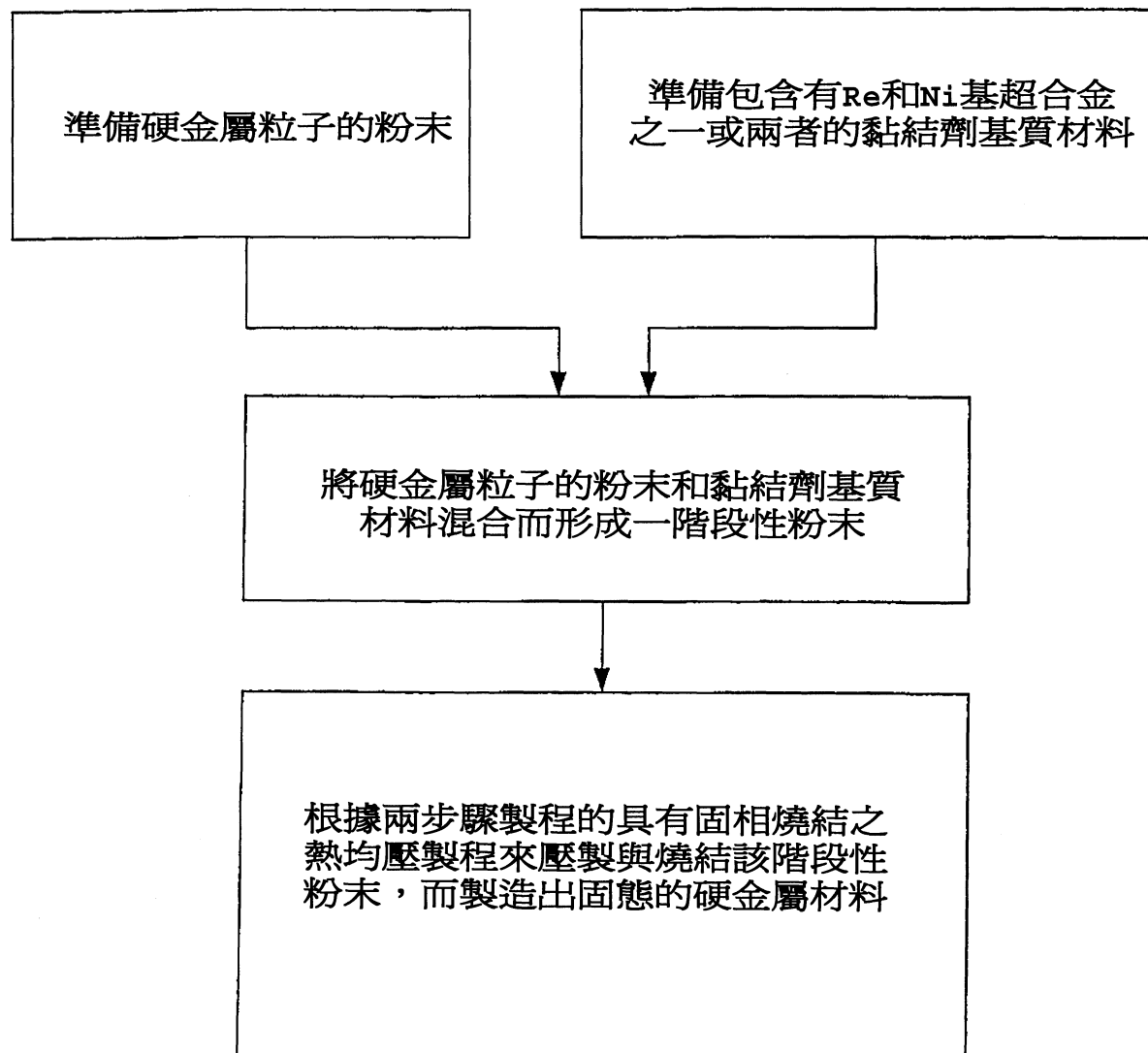
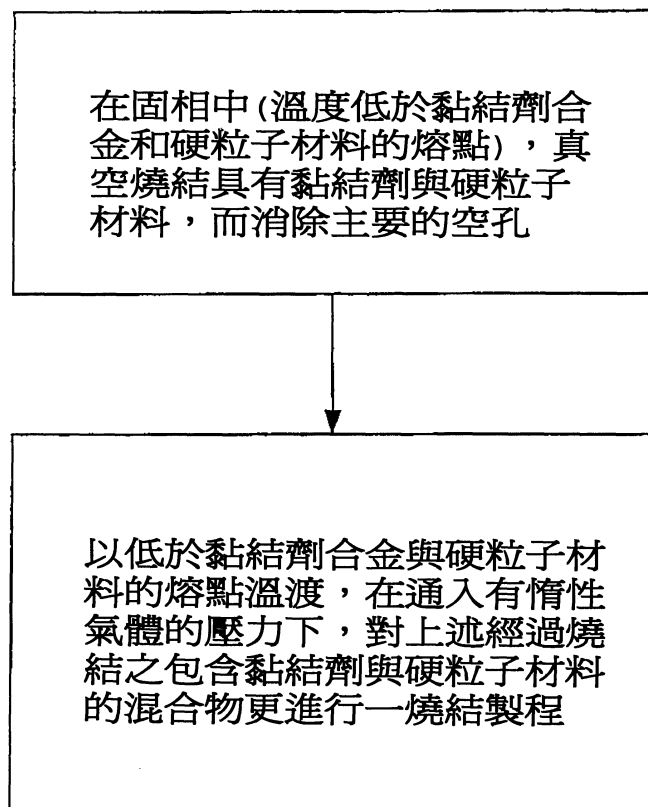
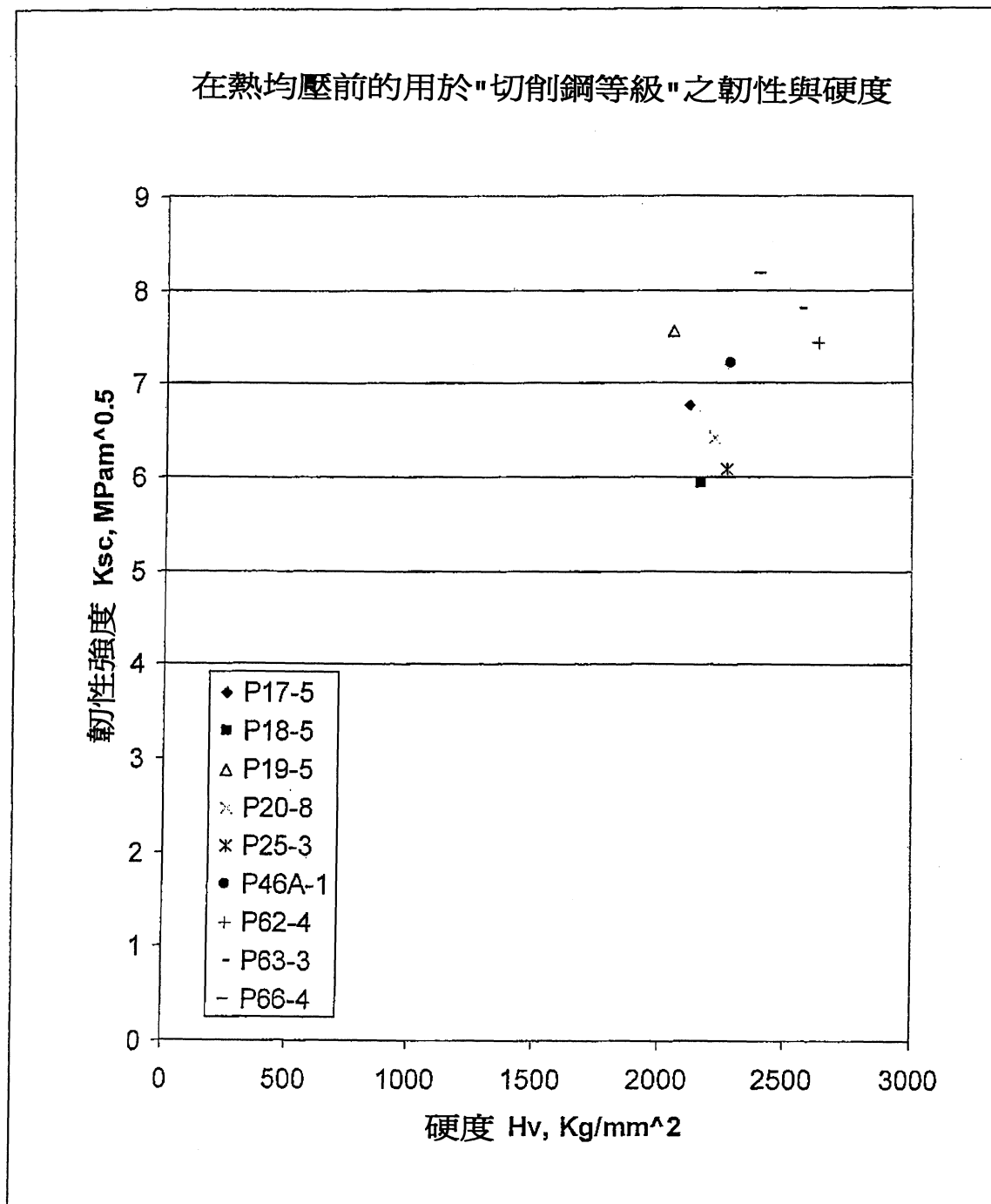




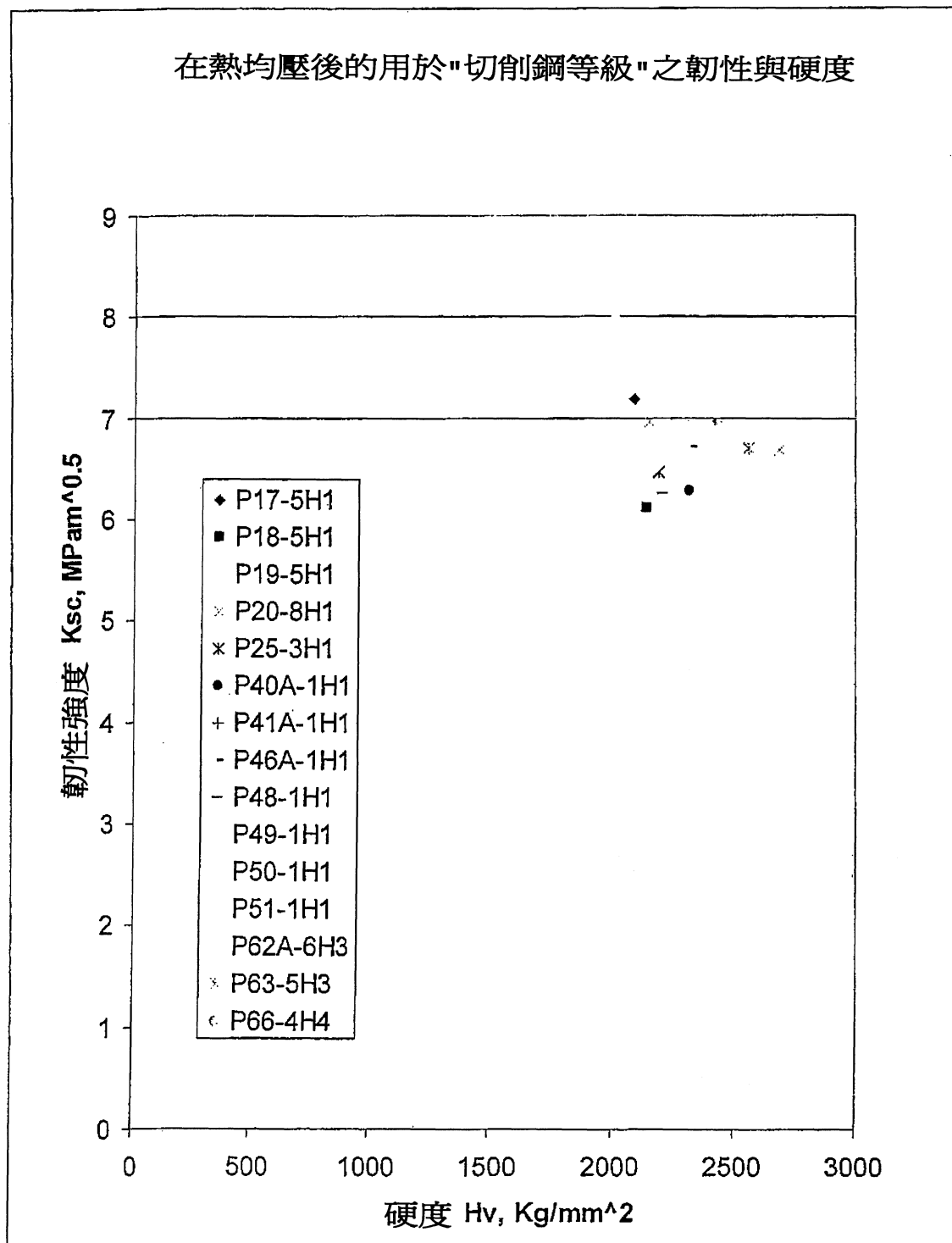
第1圖



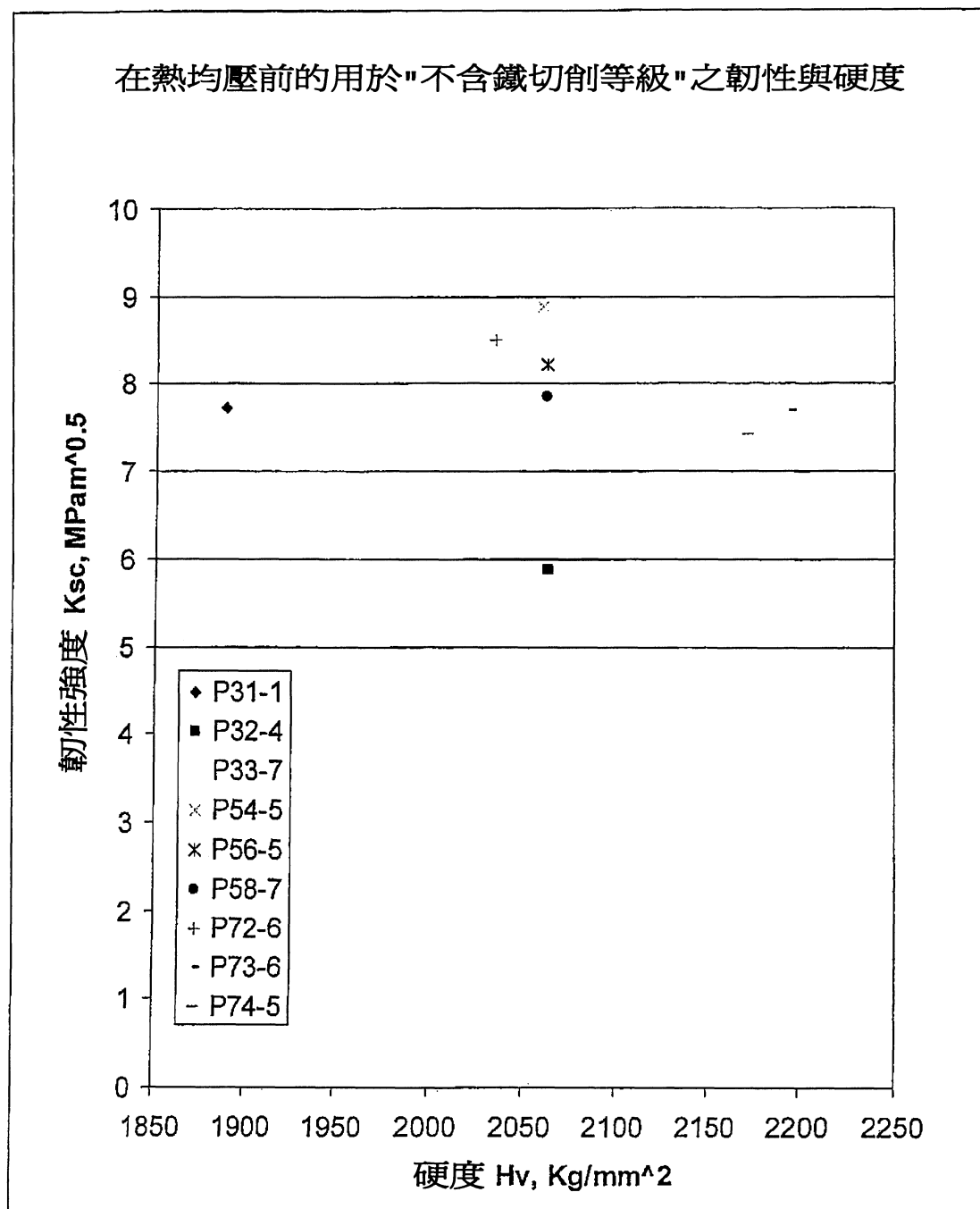
第2圖



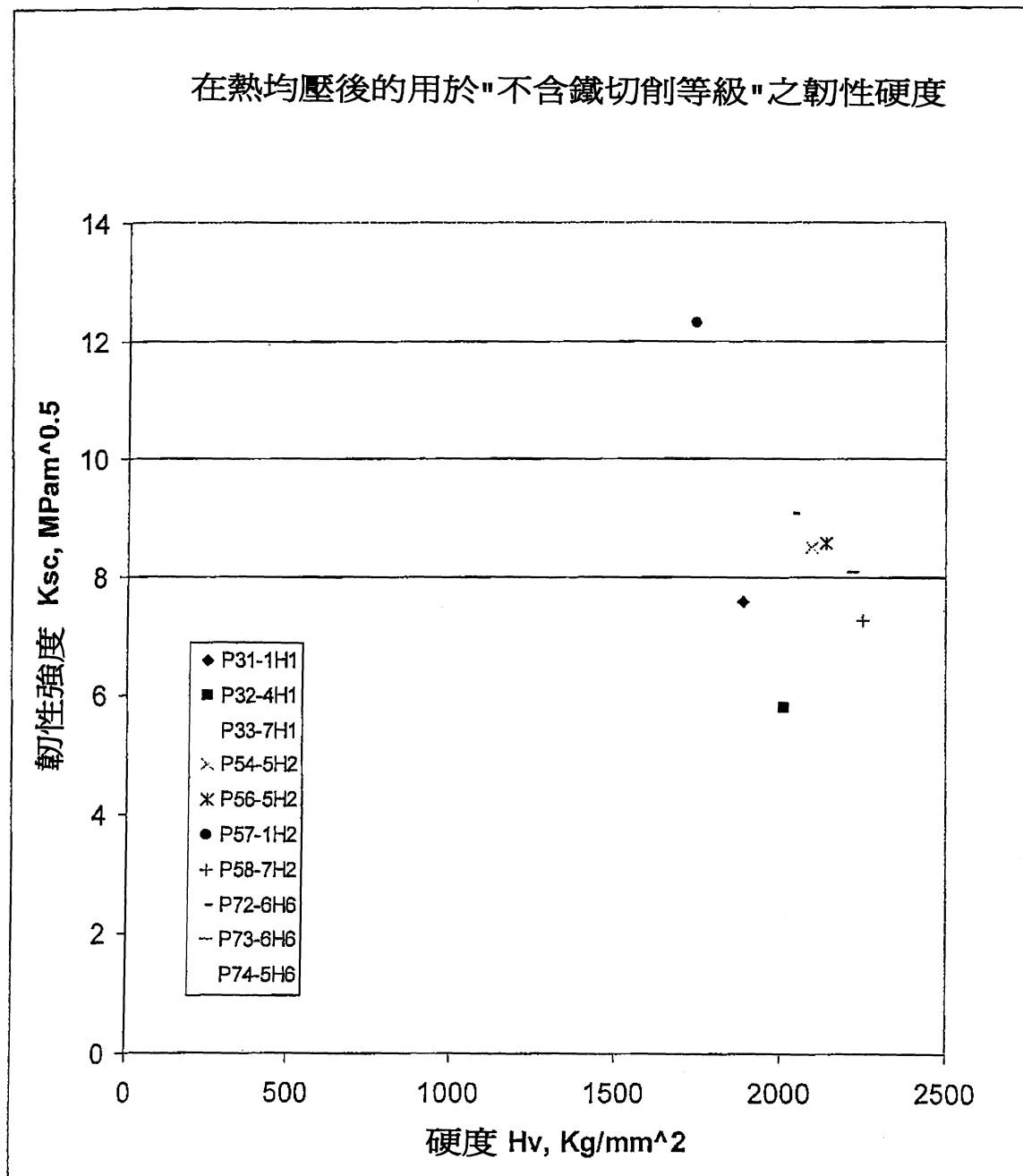
第3圖



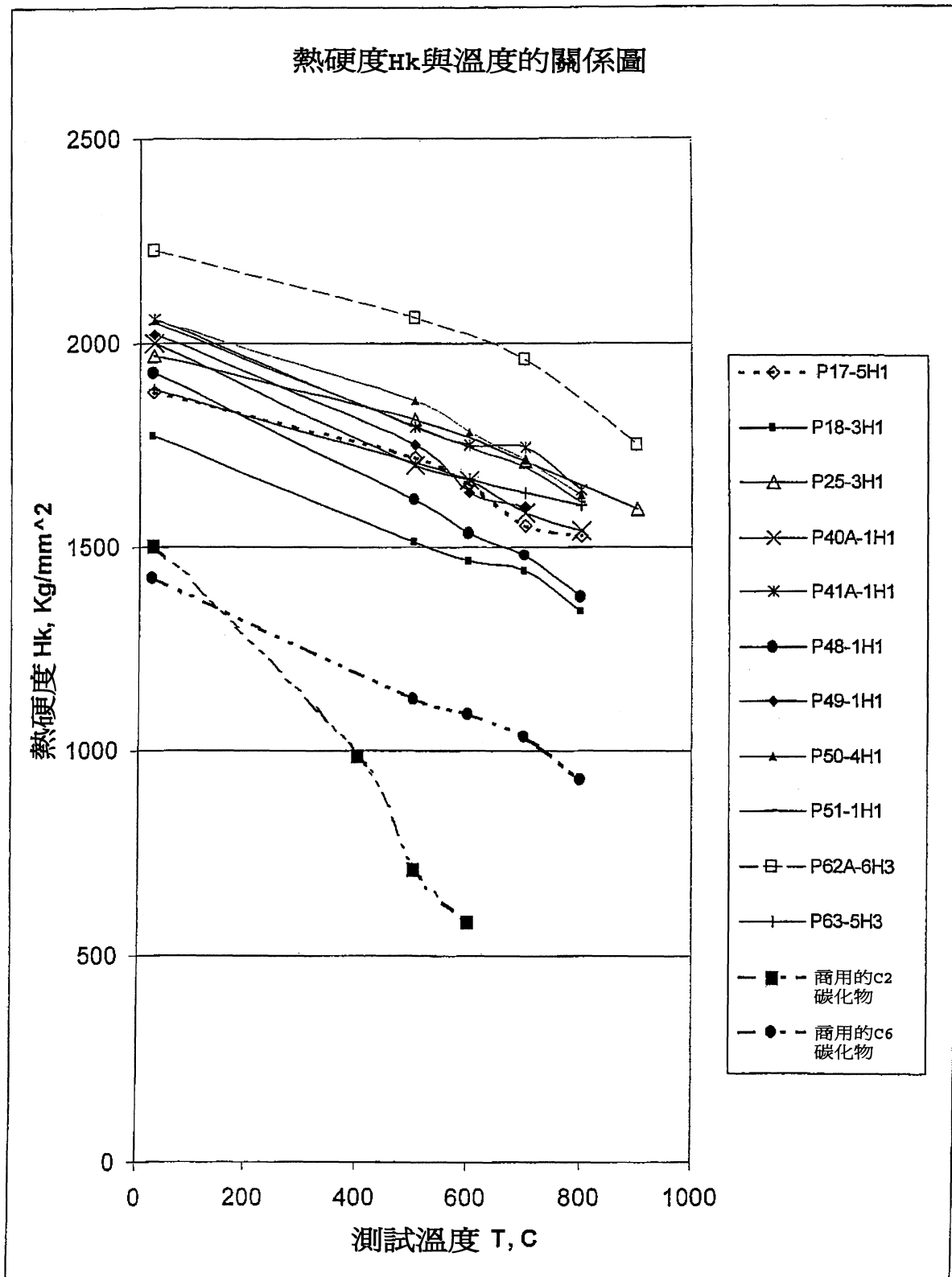
第4圖



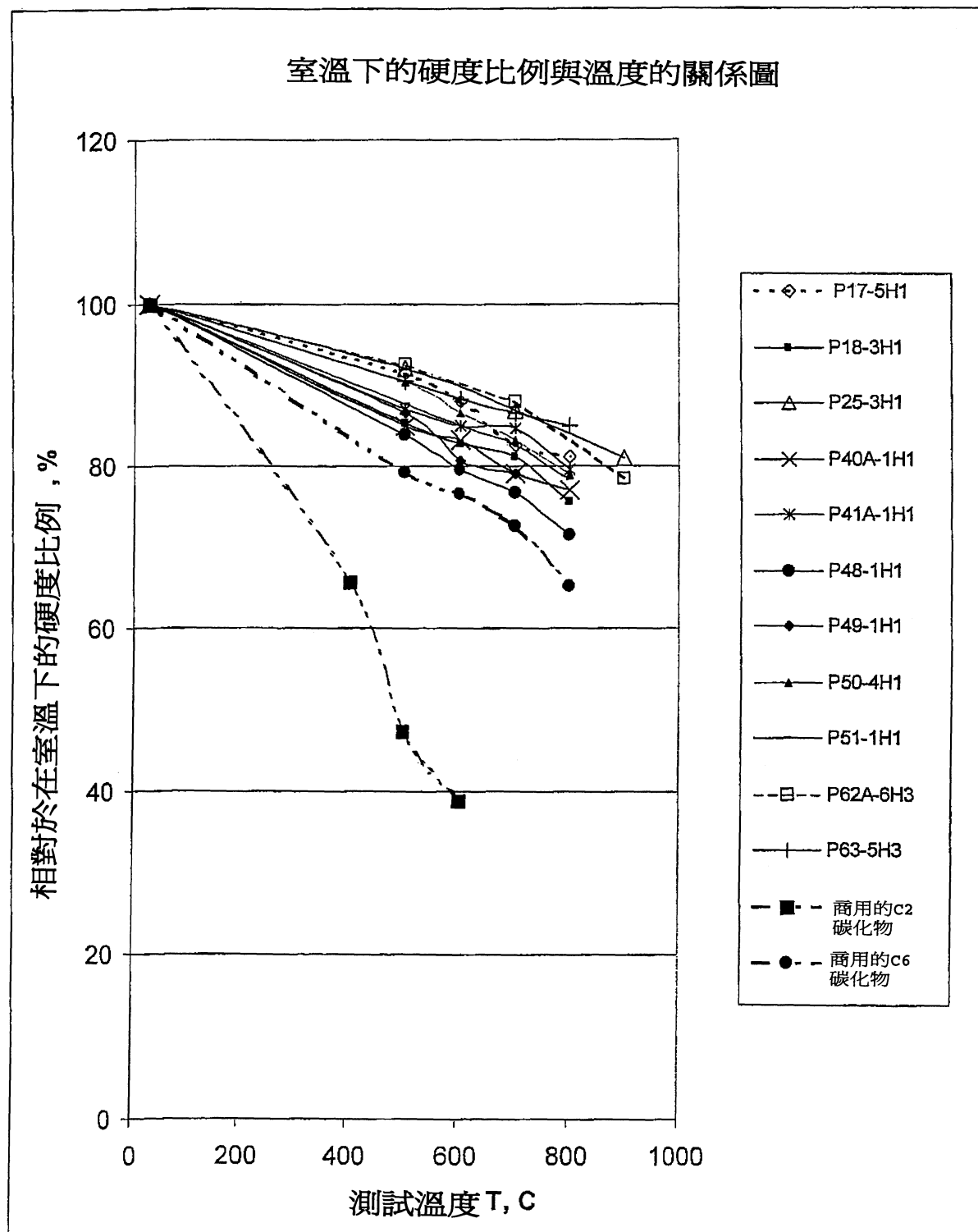
第5圖



第6圖



第7圖



第8圖

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93100326

※ 申請日期：93-1-7

※IPC 分類：C22C 1/05, 2P/02, 2P/16

一、發明名稱：(中文/英文)

硬金屬組合物及其成形方法/COMPOSITIONS AND FABRICATION
METHODS FOR HARDMETALS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

吉尼斯金屬公司/Genius Metal, Inc.

代表人：(中文/英文) 劉效融/Shaw-Rong Scott LIU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州 91765, 鑽石沙洲市, 印地安小河路 2195 號

國 籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

劉效融/Shaw-Rong Scott LIU

國 籍：(中文/英文)

美國/U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、2003/01/13、60/439,838

2. 美國、2003/02/20、60/449,305

3. 美國、2003/06/02、10/453,085

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於硬金屬組合物及其製作技術，以及相關的應用。

【先前技術】

硬金屬(hardmetals)包含各種的複合材料，而特別設計成具有硬與耐火之特性，並且展現非常強的耐磨耗特性。在許多常用的硬金屬中，係包含有燒結或接合的碳化物、碳氮化物或其組合。許多硬金屬被稱作陶瓷金屬(cermets)，該陶瓷金屬所具有的組合物係可包含與黏結劑金屬粒子互相黏結之陶瓷粒子(例如 TiC)。在一些技術文獻中已經有揭示一些既定的硬金屬組合物。例如，硬金屬組合物的綜合的編輯物係發表於 Brookes 的世界辭典以及硬金屬手冊(Handbook of Hardmetals, sixth edition, International Carbide Data, United Kindom 1996)中。

硬金屬有許多的應用，例如可應用於切割金屬、石頭與其他硬材料的切割工具，拉金屬線的鋼膜，刀具，切割煤炭、礦石和岩石的切割研磨工具，以及鑽油田或其他的工具。除此之外，可根據元件的特別需要，而作成構造用的外罩、外表面或一些層而符合元件在某些環境下的操作應用。

許多硬金屬可以先將硬且耐火的碳化物或碳氮化物的粒子散佈於黏結基質(binder matrix)中，然後將此混合

物熱壓和燒結。這燒結製程使黏結基質與上述粒子黏結並使該混合物緻密化，而形成硬金屬。這些硬粒子係主要貢獻於硬金屬的硬特性與耐火特性。

【發明內容】

本發明的目的在於提供一種新的硬金屬組合物及其製作技術。

本發明的硬金屬組合物的特徵係：具有第一材料的硬粒子以及具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質(binder matrix)。其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。其中，用以構成上述硬粒子的該第一材料可以包含下列材料，例如：WC基的材料、TiC基的材料、WC基與TiC基混合的材料。其中，用以構成該黏結劑基質之該第二材料係可以包含下列材料，尤其是：Re元素、Re和Co的混合物、Ni基超合金、Ni基超合金與Re的混合物、Ni基超合金的混合物、Ni和Co的混合物，以及上述材料與其他材料之混合物。還有，該Ni基超合金可以在 $\gamma-\gamma'$ 相中。

本發明的硬金屬組合物的組成例如是：該第二材料係佔該硬金屬組合物總體積的3~40體積%。在一些應用例中，該黏結劑基質可以包含有銠(Re)元素，且銠元素係佔該硬金屬組合物總重量的25重量%以上。在其他應用例中，該第二材料可以包含Ni基超合金，該Ni基超合金可包含Ni與其他元素(例如Re)，而應用於既定應用例中。

在製造上述硬金屬材料方面，其一種製程包含：(1)在真空條件下，於固相中燒結該材料混合物，以及(2)在具有壓力的惰性氣氛中，進行固相燒結(solid-phase sintering)。

根據上述硬金屬材料和構成方法，可有至少下述優點：具有非常好的硬度、提升在高溫下的硬度，以及改善對腐蝕及氧化的抵抗性。

【實施方式】

硬金屬材料的組成(compositions)會直接影響硬金屬的特性與應用成效，當然在製造中的製程條件與設備也會對其特性成效有影響。還有，硬金屬材料的組成也會影響硬金屬原材的成本，並與製造成本相關。因此，找出經濟的硬金屬材料的組成，且又能具有良好的特性，乃是業界亟需努力的課題。本案即提供一種新的硬金屬組合物，其具有特別選擇之黏結劑基質(binder matrix)材料，並且具有提供優良特性的優點。

本案的硬金屬組合物包含各種的硬粒子與各種的黏結劑基質材料。一般來說，硬粒子可以是週期表中 IVB、VB 與 VIB 族之金屬元素的碳化物，例如 IVB 之金屬碳化物有 TiC, ZrC, HfC、VB 之金屬碳化物有 VC, NbC, TaC、VIB 之金屬碳化物有 Cr_3C_2 , Mo_2C , WC。硬粒子也可以是週期表中 IVB 與 VB 族之金屬元素的氮化物，例如 IVB 之金屬氮化物有 TiN, ZrN, HfN、VB 之金屬氮化物有 VN, NbN, TaN。

其中，最被廣泛使用之硬粒子材料係碳化鎢，例如是單原子(mono)的 WC。許多氮化物可以與碳化物混合而形成硬粒子。亦即，上述的兩種或兩種以上或其他的碳化物與氮化物可以結合而形成 WC 基硬金屬或非 WC 基硬金屬。這裡要提醒的是，本案所述之不同碳化物的混合物係不僅限於 WC 和 TiC 的混合物、WC、TiC 和 TaC 的混合物。

關於黏結劑基質的材料組成，除了提供一基質用以與粒子黏結在一起，也能夠有效地影響硬金屬的硬度與耐火性。一般來說，黏結劑基質可以包含一種或多種的週期表中第八列之過渡金屬，例如 Co, Ni, Fe；黏結劑基質也可以包含一種或多種的週期表中第 6B 列之過渡金屬，例如 Mo, Cr。上述的兩種或兩種以上或其他的黏結劑金屬可以混在一起使用而形成所需要的黏結劑來黏結適當的硬粒子。關於一些黏結劑基質，例如使用具有不同相對重量之 Co, Ni 與 Mo 的組合物。

本案所提的硬金屬組合物係基於發明者等的驗證，而提出一特別的黏結劑基質材料，而能使本發明的硬金屬具有良好的特性而符合不同應用之特別需求。特別是，本案所提的黏結劑基質材料對於硬金屬的特性有很明顯的改善，例如彈性(elasticity)、剛性(rigidity)與強度參數(strength parameters，包含橫切破裂強度、拉伸強度與衝擊強度)。因此，發明者認定本發明所提出之硬金屬組合物中的特別的黏結劑基質材料，能夠改善材料特性而提升硬金屬的特性與效能。

更特別的是，上述硬金屬組合物中的特別的黏結劑基質係包含 Re、Ni 基超合金或一種至少包含 Ni 基超合金和其他黏結劑材料之一的組合物。其他合適的黏結劑材料可以包含，尤其是 Re 或 Co。Ni 基超合金在相當高溫下係具有高材料強度。由包含有 Re 與 Ni 基超合金的黏結劑材料所組成之硬金屬在高溫下可以具有高的材料強度，且在高溫下可以展現優良的功效。除此之外，Ni 基超合金也展現對腐蝕與氧化的優良抵抗性，如此，當採用 Ni 基超合金當作是黏結劑材料時，能夠改善硬金屬的相關抵抗性。

本案的硬金屬組合物可以包含黏結劑基質材料係佔該硬金屬組合物總體積的 3~40 體積%，而其相對應的硬粒子所佔的體積比率係 97~60 體積%。在上述的體積比率範圍中，黏結劑基質材料一般係佔該硬金屬組合物總體積的 4~35 體積%。最好是，黏結劑基質材料係佔該硬金屬組合物總體積的 5~30 體積%。而該黏結劑基質材料佔該硬金屬組合物總重量的重量百分比係可從該硬金屬組合物的特別組合物導出。

在許多實施例中，該黏結劑基質主要由 Ni 基超合金所構成，以及包含具有其他元素(例如 Re, Co, Ni, Fe, Mo 與 Cr)的 Ni 基超合金的各種組合物。所希望的 Ni 基超合金除了包含 Ni 與 Co, Cr, Al, Ti, Mo, W 之外，也可更包含有 Ta, Nb, B, Zr 與 C 的其他元素。例如，Ni 基超合金可以包含佔有該超合金總重量之重量百分比的構成金屬：Ni 係 30~70%，Cr 係 10~30%，Co 係 0~25%，Al 與 Ti 總量

係 4~12%、Mo 係 0~10%、W 係 0~10%、Ta 係 0~10%、Nb 係 0~5%以及 Hf 係 0~5%。Ni 基超合金可更含有個別或雙方的 Re 和 Hf，例如 Re 係 0~10%、Hf 係 0~5%。具有 Re 的 Ni 基超合金可以在高溫下被應用。Ni 基超合金可更含有其他元素，例如少量的 B，Zr 與 C。

在某些應用中，TaC 與 NbC 在一既定量下具有相似之性質，所以在硬金屬組合物中，TaC 與 NbC 可以互相部分或全部取代對方。在某些硬金屬的設計中，HfC 與 NbC 也可以互相部分或全部取代 TaC。WC，TiC，TaC 可以被單獨或混合地被製造於固溶的型式中。當一混合物被使用時，該混合物係從下列族群中至少選擇一種，即(1)WC，TiC 與 TaC 的混合物，(2)WC，TiC 與 NbC 的混合物，(3)WC，TiC 與至少 TaC 與 NbC 中之一的混合物，(4)WC，TiC 與至少 HfC 與 NbC 中之一的混合物。多種碳化物的固溶體可以比一些碳化物的混合物展現更好的特性和效能。因此，硬粒子係從下列族群中至少選擇一種，即(1)WC，TiC 與 TaC 的固溶體，(2)WC，TiC 與 NbC 的固溶體，(3)WC，TiC 與至少 TaC 與 NbC 中之一的固溶體，(4)WC，TiC 與至少 HfC 與 NbC 中之一的固溶體。

作為黏結劑材料的 Ni 基超合金可以是在 $\gamma - \gamma'$ 相中，其中具有 FCC 結構的 γ' 相係與 γ 相混合，且 Ni 基超合金在既定含量內，強度會隨著溫度而提升。還有，Ni 基超合金在腐蝕與氧化的抵抗性也有很好的效果。Ni 基超合金可以部分或全部取代在一些 Co 基黏結劑組合物中的

Co。本案揭示一製程範例，由於本案的硬金屬中的黏結劑基質中的 Re 與 Ni 基超合金可以有效地提升硬金屬在高溫下的效能，例如由於有低 Re 的存在而使 Ni 基超合金能在較低溫下燒結，因而使製程能維持在合理的低溫下燒結而對製程有利。除此之外，黏結劑組合物中的相當低含量的 Re，可降低黏結劑材料成本，而使這材料具有可行的經濟性。

相對於黏結劑基質中的特別組成份的所有材料構成，上述 Ni 基超合金可以佔有數重量百分比到 100 重量%。典型的 Ni 基超合金可以在 $\gamma - \gamma'$ 相增強狀態下主要包含鎳與其他金屬元素，以致於隨著溫度提升而展現增強的強度。

跟一般黏結劑材料 Co 相比，許多 Ni 基超合金可具有比較低的熔點，該 Ni 基超合金例如是美國 Special Metals 公司製造的 Rene-95, Udimet-700, Udimet-720，其主要包含 Ni 並結合 Co, Cr, Al, Ti, Mo, Nb, W, B 與 Zr。跟採用 Co 黏結劑的硬金屬比較的話，僅採用上述 Ni 基超合金的黏結劑材料不會增加所得的硬金屬之熔點。

然而，在一實施例中，該 Ni 基超合金可以使用於黏結劑中而改善硬金屬在高溫下(約 500°C 或以上)的材料硬度。跟不具有 Ni 基超合金於黏結劑中的硬金屬相比較，在測試許多試品(samples)之後，證實具有 Ni 基超合金於黏結劑中的硬金屬的材料硬度和強度確實有明顯的改善，例如在低操作溫度下至少有 10% 的改善。下表係顯示比較具

有 Ni 基超合金於黏結劑中的試品” P65” 與” P46A” 以及具有純 Co 的黏結劑試品” P49” 與” P47A” 的硬度參數，其比較結果係顯示於表 4。

黏結劑中的 Ni 基超合金(簡稱：NS)的效果

試品 代號	Co 或 NS 黏結劑	在室溫下的硬度 Hv (kg/mm ²)	在室溫下的表面破 裂韌性 K _{sc} (*10 ⁶ Pa·m ²)	比較結果
P49	Co : 10vol. %	2186	6.5	
P65	NS : 10vol. %	2532	6.7	Hv 值大於 P49 約 16%
P47A	Co : 15vol. %	2160	6.4	
P46A	NS : 15vol. %	2364	6.4	Hv 值大於 P47A 約 10%

要注意的是，在 500℃ 以上的操作高溫下，具有 Ni 基超合金於黏結劑中的硬金屬試品可以展現比不具有 Ni 基超合金於黏結劑中的硬金屬試品更高的材料硬度。除此之外，跟使用 Co 作為黏結劑的傳統硬金屬或陶瓷金屬相比較，Ni 基超合金的黏結劑材料也可以改善所得之硬金屬或陶瓷金屬的耐腐蝕性。

Ni 基超合金可以獨自使用或與其他元素結合而製作想要的黏結劑基質。上述其他元素例如是 Re, Co, Ni, Fe, Mo 和 Cr。Ni 基超合金跟上述其他元素結合而形成之黏結劑基質可以是 Ni 基超合金、其他之 Ni 基超合金或非 Ni 基超合金。

使用 Re 當作是黏結劑材料，能夠提供硬粒子的強結合強度，特別是可以提供所得之硬金屬材料的高熔點。Re 的熔點係 3180℃，遠高於一般使用的 Co 黏結劑材料。亦

即，Re 部分地貢獻使用 Re 當作是黏結劑的硬金屬的優良性質，例如提升所得之硬金屬硬度與在高溫下的強度。Re 也有黏結劑材料所想要的其他特性。例如，與不具 Re 黏結劑材料的相似硬金屬相比較，具有 Re 於黏結劑基質中的硬金屬的硬度、橫切破裂強度、破裂韌性以及熔點能夠有明顯的提升。在具有 Re 於黏結劑基質中的 WC 基硬金屬，其硬度 Hv 可達 2600kg/mm^2 以上。而一些示範的 WC 基硬金屬，其熔點（例如燒結溫度）係大於 2200°C 。與本案比較，在習知 Brookes 書中表 2.1 所示之具有 Co 黏結劑的 WC 基硬金屬，其燒結溫度係於 1500°C 以下。具有高燒結溫度的硬金屬使得該材料能夠在低於燒結溫度下的高溫下操作。例如，由具有含 Re 的硬金屬材料所構成之工具能夠在高速下操作而減少製程時間而提升效率。

使用 Re 當作是黏結劑材料於硬金屬中，然而在實際製程中可能會有一些限制。例如，Re 所預期的高溫特性導致製程上需要高燒結溫度。然而這需要可以操作更高燒結溫度的爐子來進行此製程，但是這種要能夠在 2200°C 以上操作之爐子很貴而並不被廣泛使用。在美國專利第 5476531 號中，有揭示一種快速全方向壓製 (rapid omnidirectional compaction, ROC) 方法，應用於具有使用 6~8wt% 的純 Re 來當作是黏結劑材料的 WC 基硬金屬製程，而用來降低製程溫度。然而這 ROC 製程仍然很貴而不適用於商業製程。

上述硬金屬組合物以及此處所敘述之組成方法的一

優點，係可以提供或考慮到一額外的實際製程來製造具有使用 Re 或 Re 與其他黏結材料的混合物於黏結劑基質中的硬金屬。特別是，這兩階段步驟可以製造硬金屬，該硬金屬中的 Re 係佔所得的硬金屬的總重量之 25wt% 以上。如此的具有 25wt% 以上 Re 之硬金屬係可達到在高溫下具有高硬度與材料強度。

使用純 Re 當作是硬金屬的黏結劑材料的另一限制係 Re 在 350°C 以上的空氣中會嚴重被氧化。這種不良的氧化抵抗性會嚴重影響使用純 Re 當作黏結劑材料使用於 300°C 以上的應用。因為 Ni 基超合金在 1000°C 以下具有特殊的強度和抗氧化性，因此使用 Ni 基超合金和 Re 的混合物當作是黏結劑的話，其中 Re 係該黏結劑中的支配材料 (dominant material) 而被用來改善所得的硬金屬的強度和抗氧化性。另一方面，添加額外的 Re 於只要包含有 Ni 基超合金的黏結劑係能夠增加所得硬金屬的熔點範圍，而能改善 Ni 基超合金黏結劑的高溫強度和抗潛變性 (creep resistance)。

一般而言，Re 所佔之重量比率係為硬金屬中黏結劑總重的數 wt%~100wt%。最好是，Re 所佔之重量比率係為黏結劑總重的 5wt% 以上。在一些實施例中，黏結劑基質中的 Re 係佔所得之硬金屬總重的 25wt% 以上。具有如此高濃度的 Re 係能夠在本案的兩階段製程中以相當低的溫度來製造。

因為 Re 比其他被使用於硬金屬中的材料貴，所以在設計含 Re 的黏結劑基質時要考慮成本。部分下列例子中係

反映了這成本考量。一般而言，根據一製程形成一種硬金屬組合物，其包括：被分散的具有第一材料的硬粒子；以及具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質；其中，該黏結劑基質包含銠(Re)元素，且上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。該黏結劑基質可以是 Re 和其他材料的混合物，用以降低 Re 的總含量而降低原材料的總成本，並且探測其他黏結劑材料提升該黏結劑基質之效果。例如該黏結劑基質具有 Re 和其他材料的混合物，該其他材料包含 Re 與至少一 Ni 基超合金的混合物、Re, Co 與至少一 Ni 基超合金的混合物、Re, Co 與其他材料的混合物。

表 1 係列出一些硬金屬組成的例子。在這表中，WC 基組成係被稱為“硬金屬(hardmetals)”，而 TiC 基組成係被稱為“陶瓷金屬(cermets)”。傳統上，TiC 粒子被 Ni 與 Mo 的混合物或 Ni 與 Mo₂C 的混合物黏結係被稱為“陶瓷金屬”。這裡的陶瓷金屬可更包括由 TiC 與 TiN 的混合物或 TiC、TiN、WC、TaC 與 NbC 的混合物所構成之粒子，以及由 Ni 與 Mo 的混合物或 Ni 與 Mo₂C 的混合物所構成之黏結劑基質。對於每一硬金屬組成，係於表中列出三種不同重量百分率的黏結劑材料。當作是一例子，該黏結劑可以是 Ni 基超合金與 Co 的混合物，而該等硬粒子可以是 WC, TiC, TaC 與 NbC 的混合物。在這組成中，該黏結劑可以佔該硬金屬總重的 2~40wt%。該範圍在許多應用中係被設定於 3~35wt%，而且在其他應用中係被設定於 4~30wt%。

表 1 (NS: Ni 基超合金, Re: 鎳, Co: 鈷)

	黏結劑組成	硬粒子組成	1 st 黏結劑 wt. %範圍	2 nd 黏結劑 wt. %範圍	3 rd 黏結劑 wt. %範圍
硬 金 屬	Re	WC	4-40	5-35	6-30
		WC-TiC-TaC-NbC	4-40	5-35	6-30
	NS	WC	2-30	3-25	4-20
		WC-TiC-TaC-NbC	2-30	3-25	4-20
	NS-Re	WC	2-40	3-35	4-30
		WC-TiC-TaC-NbC	2-40	3-35	4-30
	Re-Co	WC	2-40	3-35	4-30
		WC-TiC-TaC-NbC	2-40	3-35	4-30
	NS-Re-Co	WC	2-40	3-35	4-30
		WC-TiC-TaC-NbC	2-40	3-35	4-30
陶 瓷 金 屬	NS	Mo ₂ C-TiC	5-40	6-35	8-40
		Mo ₂ C-TiC-WC-TiC-TaC-NbC	5-40	6-35	8-40
	Re	Mo ₂ C-TiC	10-55	12-50	15-45
		Mo ₂ C-TiC-WC-TiC-TaC-NbC	10-55	12-50	15-45
	NS-Re	Mo ₂ C-TiC	5-55	6-50	8-45
		Mo ₂ C-TiC-WC-TiC-TaC-NbC	5-55	6-50	8-45

製造具有使用 Re 或 Ni 基超合金於黏結劑基質的硬金屬可以由下述方法來完成。首先，準備具有所想要的硬粒子的粉末，例如一種或多種的碳化物或碳氮化物。這粉末可以包含不同碳化物的混合物或碳化物與碳氮化物的混合物。然後將這粉末與含有 Re 或 Ni 基超合金的適當之黏結劑基質材料混合。除此之外，可添加壓製潤滑劑(例如臘)於上述混合物中。

亦即，將上述硬粒子、黏結劑基質材料與潤滑劑藉由輾磨(milling)或研磨(attriting)一段時間(如數小時)而完全地混合，以便使每一硬粒子皆被黏結劑基質材料所被覆，因而促進在後續製程中的硬粒子之結合。上述硬粒子

也被潤滑劑所被覆，因而有利於混合製程以及降低或避免硬粒子被氧化。接著，對上述已研磨的混合物連續地進行壓製、前燒結、成型以及最終燒結製程，而形成所得之硬金屬。上述燒結製程係一種藉由在硬粒子熔點以下之溫度加熱，而使粉末材料轉變成連續塊狀物，且燒結製程可以在初壓製製程後進行。在此製程中，黏結劑材料會被緻密化而形成一連續的黏結劑基質來黏結硬粒子於其中。之後，可在所得之硬金屬表面上更被覆額外的一或多層塗佈，而提升硬金屬的效能。第 1 圖係顯示上述製程的流程圖。

在一實施例中，黏結的碳化物之製程包括溶劑中濕磨、真空乾燥、壓製以及在真空中的液相燒結。液相燒結的溫度係於黏結劑材料的熔點(例如 Co 在 1495°C)與硬金屬混合物的共熔溫度(eutectic temp., 例如 WC-Co 在 1320°C)之間。一般而言，黏結的碳化物的燒結溫度係 $1360\sim 1480^{\circ}\text{C}$ 之間。對於在黏結劑合金的具有低濃度的 Re 或 Ni 基超合金之新材料而言，其製程與傳統的黏結的碳化物製程類似。在真空中的液相燒結原理係被應用於此。所以上述燒結溫度係略高於黏結劑合金與碳化物的共熔溫度。例如，P17(黏結劑合金中的 Re 係 25wt%)的燒結條件係在真空中以 1700°C 加熱 1 小時。

第 2 圖係顯示根據固相燒結的兩階段步驟來製造本發明中各硬金屬的製造流程圖。可以採用兩階段燒結步驟之硬金屬係具有高濃度 Re 於黏結劑基質中，而不同於需要在

高溫下進行之液相燒結。這兩階段燒結步驟可以在較低溫 (2200°C 以下) 進行，因而能夠使用傳統的爐子而不用購置昂貴之高溫設備，所以具有經濟性。由於黏結劑合金和碳化物的高共熔溫度而使液相燒結可能無法實施，所以在上述兩階段步驟係捨棄液相燒結。如上所述，在如此高溫燒結係需要能夠在高溫操作的爐子，因此不合乎經濟效益。

上述兩階段步驟的第一步驟係一真空燒結，亦即黏結劑基質和硬粒子之混合物材料係於真空中被燒結。該混合物起初被處理過(例如濕磨、乾燥和壓製)，其相似於製作黏結的碳化物之傳統製程。燒結的第一步驟係於低於黏結劑合金與碳化物的共熔溫度的溫度下進行，所以可忽略之間的多孔性問題(porosity)。第二步驟係在低於共熔溫度進行之固相燒結，而且在一加壓條件下而可忽略在第一步驟後殘留於燒結過的混合物中的殘留孔洞問題。熱均壓(hot isostatic pressing, HIP)製程可當作是第二步驟燒結。在燒結過程中，經由熱和壓力施加於該材料而降低製程溫度，這不同於沒有壓力的高溫製程。還有，惰性氣體可加於其中而傳遞該壓力到該燒結混合物，其壓力可以超過 1000bar。HIP 製程中的壓力可以降低製程溫度以及使其可使用於傳統設備的爐子。用以達成全緻密化的固相燒結和 HIP 的溫度通常能顯著地低於液相燒結的溫度。例如，試品 P62 係使用純 Re 當作是黏結劑而可以被全緻密化，其條件係在 2200°C 下進行 1~2 小時燒結，之後在 2000°C 、30000PSI 以及 Ar 氣氛下進行約 1 小時的 HIP 製程。要注

意的是，要使用粒徑小於 $0.5\mu\text{m}$ 的極微細硬粒子，因而能降低全緻密化該硬金屬的燒結溫度。例如，在製造試品 P62, P63 時，若使用極微細的 WC 粒子的話，則燒結溫度可降至約 2000°C 。這兩步驟方法比習知美國專利第 5476531 號所教導之快速全方向壓製(ROC)方法來得便宜，而符合經濟效益。

下段係敘述一些硬金屬的組成和特性的例子，其各種黏結劑基質材料係包含至少有 Re 或 Ni 基超合金。

表 2 係舉出一些試品名稱(或批號)，其一些組合物係用於形成代表的硬金屬。其中，H1 代表 Re，而 L1, L2, L3 係代表三種市面上的 Ni 基超合金。表 3 係更列出上述三種代表的 Ni 基超合金，其各別為 Udimet 720 (U720), Rene 95 (R-95)以及 Udimet 700 (U700)。表 4 係列出代表的硬合金之組成，亦即針對在黏結劑基質中含有或不含有 Re 或 Ni 基超合金。例如，批號 P17 的材料組成主要包含有 88 克的 T32(WC)、3 克的 I32(TiC)、3 克的 A31(TaC)、1.5 克的 H1(Re)以及 4.5 克的 L2(R-95)當作是黏結劑，還有 2 克的臘(wax)當作是潤滑劑。批號 P58 係只有把 Ni 基超合金 L2 當作是黏結劑的硬金屬，而不含 Re。這些硬金屬係被製造且被測試而敘述有 Re 與 Ni 基超合金之一或兩者當作是黏結劑時，其所得之硬金屬的各種特性。表 5-8 更提供了上述各種不同組成之硬金屬的特性的歸納。

第 3 圖~第 8 圖係顯示本案中部分被選擇的試品的量測圖。第 3、4 圖係顯示測量用於切削鋼等級(steel cutting

grade)的一些代表性的硬金屬的韌性和硬度參數。第 5、6 圖係顯示測量用於不含鐵切削等級(non-ferrous cutting grade)的一些代表性的硬金屬的韌性和硬度參數。該等測試係於固相燒結 HIP 製程前與後所進行，且該等測試資料可建議用於 HIP 製程而有效改善這些材料的韌性和硬度。第 7 圖係顯示一些試品的硬度與溫度之關係圖。當做比較，第 7、8 圖也顯示在同一測試條件下測量市面的 C2 與 C6 碳化物，其中第 7 圖係顯示熱硬度 Hk 和溫度之關係，而第 8 圖係顯示從室溫到 1000°C 的硬度改變狀況。從上述測試圖可清楚發現，根據本發明組合物的硬金屬在高溫硬度方面勝於市販等級材料。這些結果顯示，與 Co 基黏結劑基質材料比較，有最好效能之黏結劑基質係具有 Re 與 Ni 基超合金之一或兩者而當作是黏結劑材料。

表 2

代號 (Code)	粉末組成	注釋 (Note)
T32	WC	粒徑 1.5 μ m、Alldyne 公司製
T35	WC	粒徑 1.5 μ m、Alldyne 公司製
Y20	Mo	粒徑 1.7~2.2 μ m、Alldyne 公司製
L3	U-700	-325 網目、Special Metal 公司的 Udimet 700
L1	U-720	-325 網目、Special Metal 公司的 Udimet 720
L2	Re-95	-325 網目、Special Metal 公司的 Rene 95
H1	Re	-325 網目、Rhenium Alloy 公司製
I32	TiC	AEE 公司製的 Ti-302
I21	TiB ₂	AEE 公司製的 Ti-201、1~5 μ m
A31	TaC	AEE 公司製的 TA-301
Y31	Mo ₂ C	AEE 公司製的 MO-301
D31	VC	AEE 公司製的 VA-301
B1	Co	AEE 公司製的 CO-101
K1	Ni	AEE 公司製的 Ni-101
K2	Ni	AEE 公司製的 Ni-102

I13	TiN	Cerac 公司製的 T-1153
C21	ZrB ₂	Cerac 公司製的 Z-1031
Y6	Mo	AEE 公司製的 Mo+100、1~2μm
L6	Al	AEE 公司製的 Al-100、1~5μm
R31	B ₄ C	AEE 公司製的 Bo-301、3μm
T3.8	WC	粒徑 0.8μm、Alldyne 公司製
T3.4	WC	粒徑 0.4μm、OMG 公司製
T3.2	WC	粒徑 0.2μm、OMG 公司製

表 3

	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	Nb	W	Zr	B	C	V
R95	61.982	8.04	13.16	3.54	2.53	3.55	3.55	3.54	.049		.059	
U700	54.331	17.34	15.35	4.04	3.65	5.17	.028	.008	.04	.019	.019	.005
U720	56.334	15.32	16.38	3.06	5.04	3.06	.01	1.30	.035	.015	.012	.004

表 4

批號	組成(單位：克)
P17	H1=1.5, L2=4.5, I32=3, A31=3, T32=88, Wax=2
P18	H1=3, L2=3, I32=3, A31=3, T32=88, Wax=2
P19	H1=1.5, L3=4.5, I32=3, A31=3, T32=88, Wax=2
P20	H1=3, L3=3, I32=3, A31=3, T32=88, Wax=2
P25	H1=3.75, L2=2.25, I32=3, A31=3, T32=88, Wax=2
P25A	H1=3.75, L2=2.25, I32=3, A31=3, T32=88, Wax=2
P31	H1=3.44, B1=4.4, T32=92.16, Wax=2
P32	H1=6.75, B1=2.88, T32=90.37, Wax=2
P33	H1=9.93, B1=1.41, T32=88.66, Wax=2
P34	L2=14.47, I32=69.44, Y31=16.09
P35	H1=8.77, L2=10.27, I32=65.73, Y31=15.23
P36	H1=16.66, L2=6.50, I32=62.4, Y31=14.56
P37	H1=23.80, L2=3.09, I32=59.38, Y31=13.76
P38	K1=15.51, I32=68.60, Y31=15.89
P39	K2=15.51, I32=68.60, Y31=15.89
P40	H1=7.57, L2=2.96, I32=5.32, A31=5.23, T32=78.92, Wax=2
P40A	H1=7.57, L2=2.96, I32=5.32, A31=5.23, T32=78.92, Wax=2
P41	H1=11.1, L2=1.45, I32=5.20, A31=5.11, T32=77.14, Wax=2

P41A	H1=11.1, L2=1.45, I32=5.20, A31=5.11, T32=77.14, Wax=2
P42	H1=9.32, L2=3.64, I32=6.55, A31=6.44, I21=0.40, R31=4.25, T32=69.4, Wax=2
P43	H1=9.04, L2=3.53, I32=6.35, A31=6.24, I21=7.39, R31=0.22, T32=67.24, Wax=2
P44	H1=8.96, L2=3.50, I32=14.69, A31=6.19, T32=66.67, Wax=2
P45	H1=9.37, L2=3.66, I32=15.37, A31=6.47, Y31=6.51, T32=58.61, Wax=2
P46	H1=11.4, L2=4.45, I32=5.34, A31=5.25, T32=73.55, Wax=2
P46A	H1=11.4, L2=4.45, I32=5.34, A31=5.25, T32=73.55, Wax=2
P47	H1=11.35, B1=4.88, I32=5.32, A31=5.23, T32=73.22, Wax=2
P47A	H1=11.35, B1=4.88, I32=5.32, A31=5.23, T32=73.22, Wax=2
P48	H1=3.75, L2=2.25, I32=5, A31=5, T32=84, Wax=2
P49	H1=7.55, B1=3.25, I32=5.31, A31=5.21, T32=78.68, Wax=2
P50	H1=4.83, L2=1.89, I32=5.31, A31=5.22, T32=82.75, Wax=2
P51	H1=7.15, L2=0.93, I32=5.23, A31=5.14, T32=81.55, Wax=2
P52	B1=8, D31=0.6, T3.8=91.4, Wax=2
P53	B1=8, D31=0.6, T3.4=91.4, Wax=2
P54	B1=8, D31=0.6, T3.2=91.4, Wax=2
P55	H1=1.8, B1=7.2, D31=0.6, T3.4=90.4, Wax=2
P56	H1=1.8, B1=7.2, D31=0.6, T3.2=90.4, Wax=2
P56A	H1=1.8, B1=7.2, D31=0.6, T3.2=90.4, Wax=2
P57	H1=1.8, B1=7.2, T3.2=91, Wax=2
P58	L2=7.5, D31=0.6, T3.2=91.9, Wax=2
P59	H1=0.4, B1=3, L2=4.5, D31=5.14, T3.2=91.5, Wax=2
P62	H1=14.48, I32=5.09, A31=5.00, T3.2=75.43, Wax=2
P62A	H1=14.48, I32=5.09, A31=5.00, T3.2=75.43, Wax=2
P63	H1=12.47, L2=0.86, I32=5.16, A31=5.07, T3.2=75.45, Wax=2
P65	H1=7.57, L2=2.96, I32=5.32, A31=5.23, T3.2=78.92, Wax=2
P65A	H1=7.57, L2=2.96, I32=5.32, A31=5.23, T3.2=78.92, Wax=2
P66	H1=27.92, I32=4.91, A31=4.82, T3.2=62.35, Wax=2
P67	H1=24.37, L3=1.62, I32=5.04, A31=4.95, T32=32.01, Wax=2
P69	L2=7.5, D31=0.4, T3.2=92.1, Wax=2
P70	L1=7.4, D31=0.3, T3.2=92.3, Wax=2
P71	L3=7.2, D31=0.3, T3.2=92.5, Wax=2
P72	H1=1.8, B1=7.2, D31=0.3, T3.2=90.7, Wax=2

P73	H1=1.8, B1=4.8, L2=2.7, D31=0.3, T3.2=90.4, Wax=2
P74	H1=1.8, B1=3, L2=4.5, D31=0.3, T3.2=90.4, Wax=2
P75	H1=0.8, B1=3, L2=4.5, D31=0.3, T3.2=91.4, Wax=2
P76	H1=0.8, B1=3, L1=4.5, D31=0.3, T3.2=91.4, Wax=2
P77	H1=0.8, B1=3, L3=4.5, D31=0.3, T3.2=91.4, Wax=2
P78	H1=0.8, B1=4.5, L1=3, D31=0.3, T3.2=91.4, Wax=2
P79	H1=0.8, B1=3, L3=3.1, D31=0.3, T3.2=91.3, Wax=2

許多代表性種類的硬金屬組成係如下述，用以說明這些硬金屬的設計係包含有 Re 與 Ni 基超合金之一或兩者。這些代表性種類的硬金屬組成係基於用於所得硬金屬或陶瓷金屬之黏結劑基質的組成而定義。第一類係使用具有純 Re 之黏結劑基質，第二類係使用具有 Re-Co 的黏結劑基質，第三類係使用具有 Ni 基超合金的黏結劑基質，而第四類係使用具有結合 Re 而沒有 Co 的 Ni 基超合金的黏結劑基質。

一般來說，用於硬金屬的硬且耐火的粒子係可以包括碳化物、氮化物、碳氮化物、硼化物以及矽化物。其中碳化物例如是 WC, TiC, TaC, HfC, NbC, Mo₂C, Cr₂C₃, VC, ZrC, B₄C 與 SiC。其中氮化物例如是 TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN 與 BN。其中碳氮化物例如是 Ti(C,N), Ta(C,N), Hf(C,N), Nb(C,N), V(C,N), Zr(C,N)。其中硼化物例如是 TiB₂, ZrB₂, HfB₂, TaB₂, VB₂, MoB₂, WB 與 W₂B。其中矽化物例如是 TaSi₂, WSi₂, NbSi₂ 與 MoSi₂。上述四種類的硬金屬或陶瓷金屬也能夠使用這些和其他硬且耐火的粒子。

在第一類的使用具有純 Re 之黏結劑基質的硬金屬或陶瓷金屬中，Re 係佔整體硬金屬或陶瓷金屬體積的約

5~40vol.%。例如表 4 中的批號 P62 具有 Re 10vol.%、WC 70vol.%、TiC 15vol.%以及 TaC 5vol.%，該組成可換算成 Re 14.48wt.%、WC 75.43wt.%、TiC 5.09wt.%以及 TaC 5.0wt.%。在製程中，試片 P62-4 係以 2100°C 真空燒結約 1 小時以及 2158°C 真空燒結約 1 小時。該材料的密度約係 14.51g/cc，其計算密度(理想密度)係 14.50g/cc。在室溫下的 10Kg 荷重下測量 10 次的平均硬度係 $2627 \pm 35 \text{ Kg/mm}^2$ 。所測的表面破壞韌性 K_{sc} 係約 $7.4 \text{E6 Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，其係以在 10Kg 荷重下的 Palmvist 破裂強度而估計而得。

在此種類下的另一個例子是表 4 中的 P66。批號 P66 的組成具有 Re 20vol.%、WC 60vol.%、TiC 15vol.%以及 TaC 5vol.%，該組成可換算成 Re 27.92wt.%、WC 62.35wt.%、TiC 4.91wt.%以及 TaC 4.82wt.%。試片 P66-4 係先以 2200°C 真空燒結約 1 小時，然後在固相中以 HIP 製程除去多孔與孔隙。所得之硬金屬的密度約係 14.40g/cc，其計算密度係 15.04g/cc。在室溫下的 10Kg 荷重下測量 7 次的平均硬度係 $2402 \pm 44 \text{ Kg/mm}^2$ 。所測的表面破壞韌性 K_{sc} 係約 $8.1 \text{E6 Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。試品 P66 以及在此所述的其他具有高濃度 Re(重量百分比大於 25%)的組合物，係當作獨一的黏結劑材料或黏結劑中的兩種或多種不同黏結劑材料之一，其能夠用於高操作溫度下的各種應用，以及可基於固相燒結的兩階段製程。

硬耐火粒子的與 Re 多重化合種類的微結構和特性，例如碳化物、氮化物、碳氮化物、矽化物以及主體，係能

夠提供比與 Re 化合的 WC 材料更多的優點。例如，與 WC-TiC-TaC 化合的 Re 係能夠提供比與 WC 材料化合的 Re 更好的切削鋼的抗坑孔(crater resistance)特性。另一例子係由 Mo_2C 耐火粒子以及與 TiC 化合於其中的 Re 黏結劑所構成之材料。

關於第二類的具有 Re-Co 合金之黏結劑基質，該 Re-Co 合金約佔總體材料組成之 5~40vol.%。在一些實施例中，黏結劑中的 Re/Co 之比例係約 0.01~0.99。跟具有化合 Co 的硬金屬相比較，含有 Re 的組合物可以改善所得硬金屬的機械性質，例如在高溫下的硬度、強度和韌性。黏結劑基質中的 Re 含量越多的話，則在高溫下的特性越好。

此種類的另一個例子是表 4 中的 P31。P31 的組成具有 Re 2.5vol.%、Co 7.5vol.%以及 WC 90vol.%，該組成可換算成 Re 3.44wt.%、Co 4.40wt.%以及 WC 92.12wt.%。在製程中，試片 P31-1 係以 1725°C 真空燒結約 1 小時，在此燒結下有少量的孔洞存在。所得硬金屬的密度約係 15.16g/cc，其計算密度係 15.27g/cc。在室溫下的 10Kg 荷重下測的平均硬度係 $1889 \pm 18 \text{ Kg/mm}^2$ 。所測的表面破壞韌性 K_{sc} 係約 $7.7 \text{E}6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。除此之外，在燒結之後，試片 P31-1 再經過約 1600°C /15Ksi 之約一小時的 HIP 處理。該 HIP 處理可以實質地消除混合物中的空孔間隙，而增加材料密度。經過 HIP 處理之後，所測得的密度約是 15.25g/cc，其計算密度係 15.27g/cc。在室溫下的 10Kg 荷重下測的平均硬度係 $1889 \pm 18 \text{ Kg/mm}^2$ 。所測的表面破壞韌

性 K_{sc} 係約 $7.6E6Pa \cdot m^{1/2}$ 。

此種類的另一個例子是表 4 中的 P32。P32 的組成具有 Re 5.0vol.%、Co 5.0vol.%以及 WC 90vol.%，該組成可換算成 Re 6.75wt.%、Co 2.88wt.%以及 WC 90.38wt.%。在製程中，試片 P32-4 係以 $1800^{\circ}C$ 真空燒結約 1 小時。所得硬金屬的密度約係 15.58g/cc，其計算密度係 15.57g/cc。在室溫下的 10Kg 荷重下測的平均硬度係 $2065Kg/mm^2$ 。所測的表面破壞韌性 K_{sc} 係約 $5.9E6Pa \cdot m^{1/2}$ 。在燒結之後，試片 P32-4 亦再經過約 $1600^{\circ}C / 15Ksi$ 之約一小時的 HIP 處理。經過 HIP 處理之後，所測得的密度約是 15.57g/cc，其計算密度係 15.57g/cc。在室溫下的 10Kg 荷重下測的平均硬度係 $2012 \pm 12Kg/mm^2$ 。所測的表面破壞韌性 K_{sc} 係約 $5.8E6Pa \cdot m^{1/2}$ 。

第三個例子是表 4 中的 P33。P33 的組成具有 Re 7.5vol.%、Co 2.5vol.%以及 WC 90vol.%，該組成可換算成 Re 9.93wt.%、Co 1.41wt.%以及 WC 88.66wt.%。在製程中，試片 P33-7 係以 $1950^{\circ}C$ 真空燒結約 1 小時，且仍有孔隙存在。所得硬金屬的密度約係 15.38g/cc，其計算密度係 15.87g/cc。在室溫下的 10Kg 荷重下測的平均硬度係 $2081Kg/mm^2$ 。所測的表面破壞韌性 K_{sc} 係約 $5.6E6Pa \cdot m^{1/2}$ 。在燒結之後，試片 P33-7 亦再經過約 $1600^{\circ}C / 15Ksi$ 之約一小時的 HIP 處理。經過 HIP 處理之後，所測得的密度約是 15.82g/cc，其計算密度係 15.87g/cc。在室溫下的 10Kg 荷重下測的平均硬度係 $2039 \pm 18Kg/mm^2$ 。所測的表面破壞韌

性 K_{sc} 係約 $6.5E6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

表 5 化合有 Re-Co 合金的硬金屬

	溫度 °C		密度 g/cc		硬度 Hv Kg/mm ²	韌性 K_{sc} E6 Pa · m ^{1/2}	晶粒尺寸
	燒結	HIP	計算的	測量的			
P55-1	1350	1300	14.77	14.79	2047	8.6	極細
P56-5	1360	1300	14.77	14.72	2133	8.6	極細
P56A-4	1350	1300	14.77	14.71	2108	8.5	極細
P57-1	1350	1300	14.77	14.93	1747	12.3	細

表 4 中的試品 P55、P56A 以及 P57 係具有將 Re-Co 合金當作黏結劑基質的種類之例子。除了 P57 不含 VC 之外，這些試品係含有 Re 1.8%、Co 7.2% 以及 VC 0.6%，其餘是 WC。這些不同的組成係用來研究硬金屬的晶粒尺寸對硬度 Hv 與韌性 K_{sc} 的影響。

表 6 Ni 基超合金, Ni, Re 與 Co 的特性

	測試溫度 °C	R-95	U-700	U720	Ni	Re	Co
密度 (g/cc)	21	8.2	7.9	8.1	8.9	21	8.9
熔點 (°C)		1255	1205	1210	1450	3180	1495
彈性係數 (GPa)	21	30.3	32.4	32.2	207	460	211
最大拉伸強度 (MPa)	21	1620	1410	1570	317	1069	234
	760	1170	1035	1455			
	800					620	
	870		690	1150			
	1200					414	
0.2%降伏強度 (MPa)	21	1310	965	1195	60		
	760	1100	825	1050			
	800						
	870		635				
	1200						
拉伸延長率 (%)	21	15	17	13	30	>15	
	760	15	20	9			
	800					5	

	870		27				
	1200					2	
抗氧化性		優	優	優	好	差	好

第三種類係根據具有 Ni 基超合金的黏結劑基質，其 Ni 基超合金係佔所得硬金屬中所有材料的 5~40vol.%。Ni 基超合金係具有 γ' 強化機制的高溫合金。三種不同的強化合金 Rene' 95, Udimet 720 與 Udimet 700 係被當作是例子而展現黏結劑強度效應於硬金屬的機械性質。該等 Ni 基超合金特別在高溫下具有高強度，而且具有良好的環境抵抗性，例如抗蝕、抗氧化。因此，與化合物有 Co 的硬金屬相比較，該等 Ni 基超合金可以增加化合物有 Ni 基超合金的硬金屬之硬度。要注意的是，如表 6 所示，該等 Ni 基超合金的拉伸強度遠大於一般黏結劑材料 Co。這顯示 Ni 基超合金對於硬金屬來說，是一個很好的黏結劑材料。

此種類的一例是表 4 中的 P58。P58 的組成具有 Rene' 95 7.5wt.%、VC 0.6wt.%以及 WC 91.9wt.%，並與表 4 中的 Co 化合物 P54(8%Co, 0.6%VC 與 91.4%WC)比較。如表 7 所示，P58 的硬度明顯大於 P54。

表 7 P54 和 P58 的比較

	燒結	HIP	硬度 Hv (Kg/mm ²)	韌性 Ksc (E6 Pa·m ^{1/2})
P54-1	1350°C/1hr	在 Ar 1hr 下， 1305°C，15KSI	2094	8.8
P54-2	1380°C/1hr		2071	7.8
P54-3	1420°C/1hr		2107	8.5
P58-1	在 1350, 1380, 1400, 1420, 1450, 1475 的各 溫度°C 下 1hr		2322	7.0

P58-3	1450°C/1hr		2272	7.4
P58-5	1500°C/1hr		2259	7.2
P58-7	1550°C/1hr		2246	7.3

第四種類係 Ni 基超合金加上 Re 而當作是黏結劑基質，其係佔所得硬金屬或陶瓷金屬中所有材料的 5~40vol.%。因為添加 Re 可增加上述添加有 Re 的 Ni 基超合金的黏結劑的熔點，所以當 Re 含量增加時，具有上述添加有 Re 的 Ni 基超合金的硬金屬的製程溫度就會跟著增加。具有不同 Re 濃度之各種硬金屬係列於表 8 中。表 9 則顯示列於表 8 中之硬金屬的所測性質。

表 8 具有 Ni 基超合金與 Re 的黏結劑之硬金屬

	組成, wt. %							Re 於黏結劑中之比例	燒結溫度 °C
	Re	Rene 95	U-700	U-720	WC	TiC	TaC		
P17	1.5	4.5			88	3	3	25%	1600-1750
P18	3	3.0			88	3	3	50%	1600-1775
P25	3.75	2.25			88	3	3	62.5%	1650-1825
P48	3.75	2.25			84	5	5	62.5%	1650-1825
P50	4.83	1.89			82.75	5.31	5.22	71.9%	1675-1850
P40	7.57	2.96			78.92	5.32	5.23	71.9%	1675-1850
P46	11.40	4.45			73.55	5.34	5.24	71.9%	1675-1850
P51	7.15	0.93			81.55	5.23	5.14	88.5%	1700-1900
P41	11.10	1.45			77.14	5.20	5.11	88.5%	1700-1900
P63	12.47	0.86			76.45	5.16	5.07	93.6%	1850-2100
P19	1.5		4.5		88	3	3	25%	1600-1750
P20	3		3		88	3	3	50%	1600-1775
P67	24.37		1.62		64.02	5.04	4.95	93.6%	1950-2300

表 9 具有 Ni 基超合金與 Re 的黏結劑之硬金屬的性質

	溫度 °C		密度 g/cc		硬度 Hv Kg/mm ²	韌性 Ksc E6 Pa·m ^{1/2}
	燒結	HIP	計算的	測量的		
P17	1700		14.15	14.18	2120	6.8
P17	1700	1600	14.15	14.21	2092	7.2

P18	1700		14.38	14.47	2168	5.9
P18	1700	1600	14.38	14.42	2142	6.1
P25	1750		14.49	14.41	2271	6.1
P25	1750	1600	14.49	14.48	2193	6.5
P48	1800	1600	13.91	13.99	2208	6.3
P50	1800	1600	13.9	13.78	2321	6.5
P40	1800		13.86	13.82	2343	
P40	1800	1600	13.86	13.86	2321	6.3
P46	1800		13.81	13.88	2282	7.1
P46	1800	1725	13.81	13.82	2326	6.7
P51	1800	1600	14.11	13.97	2309	6.6
P41	1800	1600	14.18	14.63	2321	6.5
P63	2000		14.31	14.37	2557	7.9
P19	1700		14.11	14.11	2059	7.6
P19	1700	1600	14.11		2012	8.0
P20	1725		14.35	14.52	2221	6.4
P20	1725	1600	14.35	14.35	2151	7.0
P67	2200		14.65	14.21	2113	8.1
P67	2200	1725	14.65	14.34	2210	7.1

第四種類的另一例子係使用 5~40vol.%的黏結劑，該黏結劑係包含 Ni 基超合金、Re 與 Co。包含有化合 Ni 基超合金、Re 與 Co 的硬金屬之代表組成係列於表 10 中。

表 10 化合 Ni 基超合金、Re 與 Co 的硬金屬之組成

	組成, wt. %						
	Re	Co	Rene95	U-720	U-700	WC	VC
P73	1.8	4.8	2.7			90.4	0.3
P74	1.8	3	4.5			90.4	0.3
P75	0.8	3	4.5			91.4	0.3
P76	0.8	3		4.5		91.4	0.3
P77	0.8	3			4.5	91.4	0.3
P78	0.8	4.5		3		91.4	0.3
P79	0.8	4.5			3.1	91.3	0.3

測試一些所選擇的試品而來研究具有 Ni 超合金的黏結劑基質的特性。一般來說，Ni 超合金不僅提升高溫下的強度，而且在高溫下有優良的抗氧化性與抗腐蝕性。Ni 超

合金有複雜的微結構和強度機制。一般來說，Ni 超合金主要是 $\gamma - \gamma'$ 的析出強化和固溶強化。所以這些測量結果顯示 Ni 超合金可以作為具有優良功效之硬金屬的黏結劑材料。

表 11 係列出一些所選的試品中各組成佔硬金屬總重的重量百分率。其試品中的 WC 粒子的尺寸係 $0.2 \mu m$ 。表 12 係列出兩階段製程的條件以及試品的所測密度、硬度參數以及韌性參數。表中的 Palmqvist 破壞韌性 K_{sc} 係從 Vicker Indentor 公司製造之 Palmqvist 破裂強度測試機的總破裂強度計算而得，其 $K_{sc} = 0.087 * (H_v * W)^{1/2}$ 。其推算方式可參閱 Warren and H. Matzke, Proceedings of the International Conference On the Science of Hard Materials, Jackson, Wyoming, Aug 23-28, 1981。硬度 H_v 和破裂長度係在 10Kg 荷重下測試 15 秒。在每一測試中，每一試片都有八個壓痕以及用於所列資料之計算結果的平均值。

表 11

	重量%						體積%
	Re	Co	R-95	WC	VC	黏結劑中的 Re	黏結劑
P54	0	8	0	91.4	0.6	0	13.13
P58	0	0	7.5	91.9	0.6	0	13.25
P56	1.8	7.2	0	90.4	0.6	20	13.20
P72	1.8	7.2	0	90.7	0.3	20	13.18
P73	1.8	4.8	2.7	90.4	0.3	20	14.00
P74	1.8	3	4.5	90.4	0.3	20	14.24

表 12

試品編號	燒結條件	HIP 條件	計算密度 g/c.c.	測量密度 g/c.c.	硬度 Hv Kg/mm ²	Palmqvist 韌性 Ksc E6 Pa·m ^{1/2}
P54-5	1360°C/1hr		14.63	14.85	2062±35	8.9±0.2
	1360°C/1hr	1305°C/1 5KSI/1hr		14.55	2090±22	8.5±0.2
P58-7	1550°C/1hr		14.50	14.40	2064±12	7.9±0.2
	1550°C/1hr	1305°C/1 5KSI/1hr		14.49	2046±23	7.3±0.1
P56-5	1360°C/1hr		14.77	14.71	2064±23	8.2±0.1
	1360°C/1hr	1305°C/1 5KSI/1hr		14.72	2133±34	8.6±0.2
P72-6	1475°C/1hr		14.83	14.77	2036±34	8.5±0.6
	1475°C/1hr	1305°C/1 5KSI/1hr		14.91	2041±30	9.1±0.4
P73-6	1475°C/1hr		14.73	14.70	2195±23	7.7±0.1
	1475°C/1hr	1305°C/1 5KSI/1hr		14.72	2217±25	8.1±0.2
P74-5	1500°C/1hr		14.69	14.69	2173±30	7.4±0.3
	1500°C/1hr	1305°C/1 5KSI/1hr		14.74	2223±34	7.7±0.1

在這些試品中，試品 P54 係使用傳統的含 Co 黏結劑。試品 P58 係使用 Ni 超合金來取代 P54 中的 Co 而當作是黏結劑。因此，Hv 硬度從 P54 的 2090 提升到 P58 的 2246。在試品 P56 中，係使用 Re 與 Co 的混合物來取代 Co 來當作是黏結劑，且其對應的 Hv 係從 P54 的 2090 提升到 P56 的 2133。試品 P72、P73 與 P74 係具有相同含量的 Re，但有不同含量之 Co 與 R95。使用於試品 P73 與 P74 中的 Re, Co 與 R95 混合物，係用來取代試品 P72 中的當作是黏結劑之 Re 與 Co 的混合物。其硬度從 2041(P72)到 2217(P73)與 2223(P74)。

表 13

	重量%								體積%
	Re	R-95	Co	TiC	TaC	WC (2 μ m)	WC (0.2 μ m)	黏結劑 中的 Re	黏結劑
P17	1.5	4.5	0	3	3	88	0	25	8.78
P18	3	3	0	3	3	88	0	50	7.31
P25	3.75	2.25	0	3	3	88	0	62.5	6.57
P48	3.75	2.25	0	5	5	84	0	62.5	6.3
P50	4.83	1.89	0	5.31	5.22	82.75	0	71.9	6.4
P51	7.15	0.93	0	5.23	5.14	81.55	0	88.5	6.4
P49	7.55	0	3.25	5.31	5.21	78.68	0	69.9	10
P40A	7.57	2.96	0	5.32	5.23	78.92	0	71.9	10
P63	12.47	0.86	0	5.16	5.07	0	76.45	93.6	10
P62A	14.48	0	0	5.09	5.00	0	75.43	100	10
P66	27.92	0	0	4.91	4.82	0	62.35	100	20

測試一些所選擇的試品而來研究具有 Re 的黏結劑基質的特性。表 13 係所測試的試品。具有 2 μ m 與 0.2 μ m 兩種不同尺寸之 WC 粒子係被使用。表 14 係列出兩階段製程的條件以及所選之試品的所測密度、硬度參數以及韌性參數。

表 14

試品編號	燒結條件	HIP 條件	計算密度 g/c.c.	測量密度 g/c.c.	硬度 Hv Kg/mm ²	Palmqvist 韌性 Ksc E6 Pa·m ^{1/2}
P17-5	1800°C/1hr	1600°C/15KSI/1hr	14.15	14.21	2092 $\pm$ 3	7.2 $\pm$ 0.1
P18-3	1800°C/1hr	1600°C/15KSI/1hr	14.38	14.59	2028 $\pm$ 88	6.8 $\pm$ 0.3
P25-3	1750°C/1hr	1600°C/15KSI/1hr	14.49	14.48	2193 $\pm$ 8	6.5 $\pm$ 0.1
P48-1	1800°C/1hr	1600°C/15KSI/1hr	13.91	13.99	2208 $\pm$ 12	6.3 $\pm$ 0.4
P50-4	1800°C/1hr	1600°C/15KSI/1hr	13.9	13.8	2294 $\pm$ 20	6.3 $\pm$ 0.1
P51-1	1800°C/1hr	1600°C/15KSI/1hr	14.11	13.97	2309 $\pm$ 6	6.6 $\pm$ 0.1
P40A-1	1800°C/1hr	1600°C/15KSI/1hr	13.86	13.86	2321 $\pm$ 10	6.3 $\pm$ 0.1
P49-1	1800°C/1hr	1600°C/15KSI/1hr	13.91	13.92	2186 $\pm$ 29	6.5 $\pm$ 0.2
P62A-6	2200°C/1hr	1725°C/30KSI/1hr	14.5	14.41	2688 $\pm$ 22	6.7 $\pm$ 0.1

P63-5	2200°C/1hr	1725°C/30KSI/1hr	14.31	14.37	2562±31	6.7±0.2
P66-4	2200°C/1hr		15.04	14.40	2402±44	8.2±0.4
P66-4	2200°C/1hr	1725°C/30KSI/1hr	15.04	14.52		
P66-4	2200°C/1hr	1725°C/30KSI/1hr+ 1950°C/30KSI/1hr	15.04	14.53	2438±47	6.9±0.2
P66-5	2200°C/1hr		15.04	14.33	2092±23	7.3±0.3
P66-5	2200°C/1hr	1725°C/30KSI/1hr	15.04	14.63		
P66-5	2200°C/1hr	1725°C/30KSI/1hr+ 1850°C/30KSI/1hr	15.04	14.66	2207±17	7.1±0.2

表 15 更顯示出所選試品在各不同溫度下的所測硬度參數，其中 Knoop 硬度 H_k 係藉由 Nikon QM hot hardness tester 在 1 公斤荷重下 15 秒而測量，而 R 係在高溫下所測之 H_k 相對於在 25°C 下所測之 H_k 的比值。C2 與 C6 碳化物的熱硬度試片係購買自 MSC 公司 (Melville, NY) 製造的 inserts SUN434。

表 15

批號		測試溫度°C							Hv @25°C
		25	400	500	600	700	800	900	
P17-5	H_k , Kg/mm ²	1880 ±10		1720 ±17	1653 ±25	1553 ±29	1527 ±29		2092 ±3
	R, %	100		91	88	83	81		
P18-3	H_k , Kg/mm ²	1773 ±32		1513 ±12	1467 ±21	1440 ±10	1340 ±16		2028 ±88
	R, %	100		85	83	81	76		
P25-3	H_k , Kg/mm ²	1968 ±45		1813 ±12		1710 ±0		1593 ±5	2193 ±8
	R, %	100		92		87		81	
P40A-1	H_k , Kg/mm ²	2000 ±35		1700 ±17	1663 ±12	1583 ±21	1540 ±35		2321 ±10
	R, %	100		85	83	79	77		
P48-1	H_k , Kg/mm ²	1925 ±10		1613 ±15	1533 ±29	1477 ±6	1377 ±15		2208 ±12
	R, %	100		84	80	77	72		
P49-1	H_k , Kg/mm ²	2023 ±32		1750 ±0	1633 ±6	1600 ±17			2186 ±29
	R, %	100		87	81	79			

P50-4	H _k , Kg/mm ²	2057 ±25		1857 ±15	1780 ±20	1713 ±6	1627 ±40		2294 ±20
	R, %	100		90	87	83	79		
P51-1	H _k , Kg/mm ²	2050 ±26		1797 ±6	1743 ±35	1693 ±15	1607 ±15		2309 ±6
	R, %	100		88	85	83	78		
P62A-6	H _k , Kg/mm ²	2228 ±29		2063 ±25		1690 ±76		1750 ±0	2688 ±22
	R, %	100		93		88		79	
P63-5	H _k , Kg/mm ²	1887 ±6		1707 ±35	1667 ±15	1603 ±25			2562 ±31
	R, %	100							
C2 碳化物	H _k , Kg/mm ²	1053 ±38	988 ±9	711 ±0	584 ±27				1685 ±16
	R, %	100	66	47	39				
C6 碳化物	H _k , Kg/mm ²	1423 ±23		1127 ±25	1090 ±10	1033 ±23	928 ±18		1576 ±11
	R, %	100		79	77	73	65		

硬金屬中的含有 Re 的黏結劑基質係提升了含有 Co-Re, Ni 超合金-Re, Ni 超合金-Re-Co 的黏結劑合金之熔點。例如, P63 的熔點遠大於被使用於固相燒結製程的 2200°C。具有 Re 於黏結劑(例如 P17 至 P63)中的該硬金屬的熱硬度值遠大於傳統的含 Co 硬金屬(C2 與 C6 碳化物)。特別是,上述測量結果顯示增加黏結劑中的 Re 濃度係能夠增加在高溫下的硬度。在該等試品中,具有純 Re 當作是黏結劑的 P62A 係具有最高的硬度。具有 94%Re 與 6%Ni 基超合金 R95 當作是黏結劑組成的 P63 係具有第二高的硬度。接 著 是 P40A(71.9%Re-29.1%R95)、P49(69.9%Re-30.1%R95)、P51(88.5%Re-11.5%R95) 與 P50(71.9%Re-28.1%R95)。具有 62.5%Re-37.5%R95 的黏結劑的試品 P48,在這些試品中的硬度是最低的,其原因是因為 Re 的含量最少。

在另一種類中，硬金屬或陶瓷金屬可以包含與 TiC 和 TiN 化合於具有 Ni, Mo 或 Mo₂C 之黏結劑基質中。陶瓷金屬中的黏結劑 Ni 可以被 Re, Re-Co, Ni 基超合金, Re-Ni 基超合金或 Re-Co-Ni 基超合金部分或全部取代。例如，P38 和 P39 係典型的化合有 Ni 的陶瓷金屬。而 P34 係化合有 Rene95 的陶瓷金屬。P35, P36, P37 與 P45 係化合有 Re-Rene95 的陶瓷金屬。P34, P35, P36, P37, P38, P39 與 P45 的組成係列於表 16 中。

表 16 P34 至 P39 的組成

	重量%							
	Re	Rene95	Ni1	Ni2	TiC	Mo ₂ C	WC	TaC
P34		14.47			69.44	16.09		
P35	8.77	10.27			65.37	15.23		
P36	16.6	6.50			62.40	14.46		
P37	23.8	3.09			59.38	13.76		
P38			15.51		68.60	15.89		
P39				15.51	68.60	15.89		
P45	9.37	3.66			15.37	6.51	58.6	6.47

具有上述組成之硬金屬或陶瓷金屬可以應用在很多方面。例如，可應用於用來除去目標物材質的耐磨元件，例如用於切削工具、磨輪、鑽具中的耐磨元件。該等工具可以含有其他不同材料的支持元件，例如鋼。這些耐磨元件可以鑲於支持元件中。該工具可以設計成包含多種嵌入物被鑲於支持元件中。例如許多礦業用的鑽具包含許多硬金屬材料所構成之小釦子。當然可應用的工具包括鑽具、切削工具、磨具、刀具、鋸子等等各式各樣的需要耐磨耗之工具。除此之外，可根據元件的特別需要，而作成構造

用的外罩、外表面或一些層而符合元件在某些環境下的操作應用。

特別的是，上述的硬金屬可以用來製作切削工具，而能對金屬、複合物、塑膠或木頭進行機械加工。這些切削工具可以包含有用來旋轉、磨、鑽的鑲嵌物，還有鑽孔器、鉸刀、鉸床、栓頭、套子與研磨具等等。由於上述的工具在切削時會達到 500°C 的高溫，所以本案之適用於高溫之硬金屬材料非常適用於上述工具，因而有特別之功效。例如，可增加工具壽命以及可藉由增加切削速度而改善切削品質。

本發明的硬金屬材料除了可應用於抽線(wire drawing)、擠製(extrusion)、鍛造以及冷加工頭之外，也能用於粉末製程中的模具和衝頭。還有，也可用於礦業的耐磨元件。

[發明特徵與效果]

本發明提供一種硬金屬組合物，其包括具有第一材料的硬粒子以及具有與第一材料不同的第二材料之黏結劑基質，該第二材料包含銠(Re)或鎳基超合金。還有，本發明的硬金屬可以在固態相以及在比較低的燒結溫度下，藉由兩階段燒結步驟而製造大體上是全緻密的硬金屬。根據本發明的材料，可以應用於耐磨耗元件。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是顯示根據一方法來製造本發明硬金屬的一典型製造流程圖；

第 2 圖是顯示在固態下根據兩階段燒結步驟來製造本發明硬金屬的一典型製造流程圖；以及

第 3、4、5、6、7 與 8 圖係顯示所選擇的代表性的硬金屬之一些測定性質。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明提供一種硬金屬組合物，其包括具有第一材料的硬粒子以及具有與第一材料不同的第二材料之黏結劑基質，該第二材料包含銠(Re)或鎳基超合金。還有，本發明的硬金屬可以在固態相以及在比較低的燒結溫度下，藉由兩階段燒結步驟而製造大體上是全緻密的硬金屬。

六、英文發明摘要：

Hardmetal compositions each include hard particles having a first material and a binder matrix having a second, different material comprising rhenium or a Ni-based superalloy. A two-step sintering process may be used to fabricate such hardmetals at relatively low sintering temperatures in the solid-state phase to produce substantially fully-densified hardmetals.

十、申請專利範圍：

1. 一種硬金屬組合物，包括：

具有第一材料的硬粒子；以及

具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質 (binder matrix)；

其中，該第二材料係佔該硬金屬組合物總體積的 3~40 體積%；

其中，該黏結劑基質包含銠(Re)元素，且銠元素係佔該硬金屬組合物總重量的 25 重量%以上；

其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料係包括含有鎢的碳化物。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之硬金屬組合物，其中該碳化物係包含單原子的碳化鎢(WC)。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括含有不同於鎢的金屬之碳化物。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之硬金屬組合物，其中該金屬包括鈦(Ti)，鉭(Ta)，鈮(Nb)，釩(V)，鉻(Cr)，鈦(Hf)，，鉬(Mo)其中之一。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括一氮化物。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之硬金屬組合物，其中該氮化物係包含 TiN 或 HfN。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括一氮化物。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之硬金屬組合物，其中該氮化物係包含 TiN 或 HfN。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鎳(Ni)。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鉬(Mo)。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鐵(Fe)。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鉻(Cr)。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鎳基超合金。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

17. 一種硬金屬組合物，包括：

具有第一材料的硬粒子，其中該第一材料具有至少一下列混合物：(1)WC, TiC 與 TaC 的混合物，(2)WC, TiC 與 NbC 的混合物，(3)WC, TiC 與至少 TaC 與 NbC 中之一的混合物，(4)WC, TiC 與至少 HfC 與 NbC 中之一的混合物；以及

具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質 (binder matrix)；

其中，該第二材料係佔該硬金屬組合物總體積的 3~40 體積%；

其中，該黏結劑基質包含銠(Re)元素；

其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鎳基超合金。

19. 一種硬金屬組合物，包括：

具有第一材料的硬粒子，其中該第一材料具有 Mo_2C 與 TiC 的混合物；以及

具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質 (binder matrix)；

其中，該第二材料係佔該硬金屬組合物總體積的 3~40 體積%；

其中，該黏結劑基質包含銠(Re)元素；

其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料係更包括 TiN 。

21. 如申請專利範圍第 19 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鎳基超合金。

22. 一種硬金屬組合物的成形方法，包括下列步驟：

經由混合具有硬粒子的粉末與包含有銠(Re)的一黏結劑基質材料，而形成一階段性的粒子；以及

利用該黏結劑基質材料黏結該等硬粒子，而進行一製程使上述階段性的粒子被製造成一固態的硬金屬材料；

其中該製程包含：(1)在真空條件下，於固相中燒結該階段性的粒子，以及(2)在具有壓力的惰性氣氛中，於固相中燒結該固化的階段性的粒子。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之硬金屬組合物的成形方法，其中該黏結劑基質係更包括鎳基超合金。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述之硬金屬組合物的成形方法，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

25. 如申請專利範圍第 22 項所述之硬金屬組合物的成形方法，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

26. 如申請專利範圍第 22 項所述之硬金屬組合物的成形方法，其中上述每一步驟的燒結製程係在低於該等硬粒子與該黏結劑基質的共熔(eutectic)溫度下進行。

27. 一種硬金屬組合物，包括：

具有第一材料的硬粒子；以及

具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質(binder matrix)，該第二材料係包括鎳基超合金；

其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。

28. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料係包括含有鎢的碳化物。

29. 如申請專利範圍第 28 項所述之硬金屬組合物，其中該碳化物係包含單原子的碳化鎢(WC)。

30. 如申請專利範圍第 28 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括含有不同於鎢的金屬之碳化物。

31. 如申請專利範圍第 30 項所述之硬金屬組合物，其中該金屬包括係鈦(Ti)，鉭(Ta)，鈮(Nb)，釩(V)，鉻(Cr)，鈦(Hf)，鉬(Mo)其中之一。

32. 如申請專利範圍第 28 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括一氮化物。

33. 如申請專利範圍第 32 項所述之硬金屬組合物，其中該氮化物係包含 TiN。

34. 如申請專利範圍第 32 項所述之硬金屬組合物，其中該氮化物係包含 HfN。

35. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括一氮化物。

36. 如申請專利範圍第 35 項所述之硬金屬組合物，其中該氮化物係包含至少 TiN 與 HfN 之一。

37. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該鎳基超合金係主要包含鎳元素以及更包含其他元素。

38. 如申請專利範圍第 37 項所述之硬金屬組合物，其中該其他元素係包括 Co, Cr, Al, Ti, Mo, Nb, W 與 Zr。

39. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質更包含不同於鎳基超合金的一第二超合

金。

40. 如申請專利範圍第 39 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括銻(Re)。

41. 如申請專利範圍第 40 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

42. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括銻(Re)。

43. 如申請專利範圍第 42 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

44. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

45. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鎳(Ni)。

46. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鐵(Fe)。

47. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鉬(Mo)。

48. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鉻(Cr)。

49. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括不同於鎳基超合金的其他合金。

50. 一種硬金屬組合物，包括：

具有第一材料的硬粒子，其中該第一材料具有 TiC 與

TiN；以及

具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質 (binder matrix)，該第二材料係包含至少 Ni, Mo 與 Mo_2C 之一；

其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。

51. 如申請專利範圍第 50 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質包含銠(Re)元素。

52. 如申請專利範圍第 51 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

53. 如申請專利範圍第 52 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鎳基超合金。

54. 如申請專利範圍第 51 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鎳基超合金。

55. 如申請專利範圍第 50 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鎳基超合金。

56. 一種硬金屬組合物的成形方法，包括下列步驟：
經由混合具有硬粒子的粉末與包含有鎳基超合金的一黏結劑基質材料，而形成一階段性的粒子；以及

於固相中燒結該階段性粒子以由該階段性粒子產生一固態硬金屬材料，其中在該固態硬金屬材料中用該黏結劑基質材料黏結該等硬粒子。

57. 如申請專利範圍第 56 項所述之硬金屬組合物的成形方法，其更包括：

在燒結前先衝壓該階段性粒子；

燒結後成形該固態硬金屬材料；以及

對該成形的固態硬金屬材料進行一第二燒結製程。

58. 如申請專利範圍第 56 項所述之硬金屬組合物的成形方法，在該混合步驟之前，更包括使該黏結劑基質更包含有銠(Re)之一預備製程。

59. 如申請專利範圍第 56 項所述之硬金屬組合物的成形方法，在該混合步驟之前，更包括使該黏結劑基質更包含有鈷(Co)之一預備製程。

60. 如申請專利範圍第 56 項所述之硬金屬組合物的成形方法，其中該固相燒結係在一熱均壓製程中進行。

61. 如申請專利範圍第 56 項所述之硬金屬組合物的成形方法，其中該製程包含：(1)在真空條件下，於固相中燒結該階段性的粒子，以及(2)在具有壓力的惰性氣氛中，於固相中燒結該階段性的粒子。

62. 如申請專利範圍第 57 項所述之硬金屬組合物的成形方法，在該混合步驟之前，更包括使該等硬粒子具有小於 $0.5\mu\text{m}$ 的粒子徑，用以降低該等燒結製程的溫度。

63. 一種硬金屬組合物，用以當作是具有一耐磨部分的元件的構成材料，該耐磨部分用以去除一物品的表材，該耐磨部分的構成材料包括：

具有第一材料的硬粒子；以及

具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質(binder matrix)，該第二材料係包含銠與鎳基超合金；

其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。

64. 如申請專利範圍第 63 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質係更包括鈷(Co)。

65. 一種硬金屬組合物，用以當作是耐磨元件的構成材料，該耐磨元件的構成材料包括：

具有第一材料的硬粒子；以及

具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質(binder matrix)，該第二材料係包含鎳基超合金；

其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。

66. 一種硬金屬組合物，包括：

具有第一材料的硬粒子，其中該第一材料具有至少一下列混合物：(1)WC, TiC 與 TaC 的固溶體，(2)WC, TiC 與 NbC 的固溶體，(3)WC, TiC 與至少 TaC 與 NbC 中之一的固溶體，(4)WC, TiC 與至少 HfC 與 NbC 中之一的固溶體；以及

具有與第一材料不同之第二材料之一黏結劑基質(binder matrix)；

其中，該第二材料係佔該硬金屬組合物總體積的 3~40 體積%；

其中，該黏結劑基質包含銠(Re)元素；

其中，上述硬粒子係以實質均勻的方式散佈於該黏結劑基質中。

67. 如申請專利範圍第 66 項所述之硬金屬組合物，其中該等硬粒子包含 WC，TiC 與 TaC 的固溶體，且該黏結劑基質係由純銠(Re)元素所構成。

68. 如申請專利範圍第 67 項所述之硬金屬組合物，其中該固溶體係佔該硬金屬組合物總體積的 72 體積%，而該銠(Re)元素佔該硬金屬組合物總體積的 28 體積%。

69. 如申請專利範圍第 67 項所述之硬金屬組合物，其中該固溶體係佔該硬金屬組合物總體積的 85 體積%，而該銠(Re)元素係佔該硬金屬組合物總體積的 15 體積%。

70. 如申請專利範圍第 67 項所述之硬金屬組合物，其中 TiC 與 TaC 係約等量，且 TiC 與 TaC 的總量係少於 WC 的量。

71. 如申請專利範圍第 66 項所述之硬金屬組合物，其中該等硬粒子包含 WC，TiC 與 TaC 的固溶體，且該黏結劑基質包含銠(Re)元素與鎳基超合金。

72. 如申請專利範圍第 71 項所述之硬金屬組合物，其中該 TiC 係佔該硬金屬組合物總重量的 3~6 重量%，該 TaC 係佔該硬金屬組合物總重量的 3~6 重量%，而該 WC 佔該硬金屬組合物總重量的 78~89 重量%。

73. 如申請專利範圍第 71 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質更包含 Co。

74. 如申請專利範圍第 71 項所述之硬金屬組合物，其中該鎳基超合金係主要包含鎳以及其他元素，上述其他元素包含 Co，Cr，Al，Ti，Mo，Nb，W，Zr，B，C 與 V。

75. 如申請專利範圍第 66 項所述之硬金屬組合物，其中該黏結劑基質包含 Re 與鎳基超合金，其中該鎳基超合金包含有 Re。

76. 如申請專利範圍第 15 項所述之硬金屬組合物，其中該鎳基超合金包含有 Re。

77. 如申請專利範圍第 18 項所述之硬金屬組合物，其中該鎳基超合金包含有 Re。

78. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該鎳基超合金包含有 Re。

79. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該鎳基超合金係在 $\gamma - \gamma'$ 相。

80. 如申請專利範圍第 38 項所述之硬金屬組合物，其中上述其他元素更包括 Re。

81. 如申請專利範圍第 1 項或 27 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料包括至少一元素週期表中第 IVB，VB，及 VIB 族金屬之碳化物。

82. 如申請專利範圍第 81 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括至少一元素週期表中第 VB，及 VIB 族金屬之氮化物。

83. 如申請專利範圍第 1 項或 27 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括至少一元素週期表中第 VB，及 VIB 族金屬之氮化物。

84. 如申請專利範圍第 1 項或第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料更包括碳氮化合物，硼化物，及

矽化物其中之一。

85. 如申請專利範圍第 27 項所述之硬金屬組合物，其中該第一材料包括元素週期表中第 IVB，VB，及 VIB 族金屬之碳化物，及元素週期表中第 VB，VIB 族金屬之氮化物其中至少一種，以及其中該第二材料更包括銠(Re)。

86. 一種材料，包括：

硬粒子，其包括氮化物，硼化物，碳氮化合物，及矽化物中至少一種；以及

一黏結劑基質，其包括銠以黏結至該硬粒子。

87. 如申請專利範圍第 86 項所述之材料，其中該氮化物為元素週期表第 VB，及 VIB 族金屬之氮化物的其中一種。

88. 如申請專利範圍第 86 項所述之材料，其中該硬粒子更包括一碳化物。

89. 如申請專利範圍第 86 項所述之材料，其中該硬粒子更包括元素週期表第 IVB，VB，及 VIB 族金屬之碳化物的其中一種。

90. 一種材料，包括：

硬粒子，其包括碳化物，氮化物，硼化物，碳氮化合物，及矽化物中至少一種；以及

一黏結劑基質，其包括鎳基超合金及銠以黏結至該硬粒子。

91. 如申請專利範圍第 90 項所述之材料，其中該碳

化物為元素週期表第 IVB，VB，及 VIB 族金屬之碳化物的其中一種。

92. 如申請專利範圍第 90 項所述之材料，其中該氮化物為元素週期表第 VB，及 VIB 族金屬之氮化物的其中一種。

93. 如申請專利範圍第 90、第 91 項或第 92 項所述之材料，其中該黏結劑基質更包括鈷。

94. 一種材料，包括：

硬粒子，其包括擇自鋯(Zr)，鉭(Ta)，鈮(Nb)，釩(V)，鉻(Cr)，鉬(Mo)之金屬的碳化物之至少一種；；以及

一黏結劑基質，其包括銻以黏結至該硬粒子。

95. 如申請專利範圍第 94 項所述之材料，其中該黏結劑基質更包括鎳基超合金。

96. 如申請專利範圍第 94 項或第 95 項所述之材料，其中該硬粒子更包括氮化物，硼化物，碳氮化合物，及矽化物之至少一種。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無