



413644

申請日期	87.8.18
案 號	87113672
類 別	B2F30.90

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		413644
一、發明 名稱	中 文	經塗覆之堅韌硬粉末及從之製得之燒結物件
	英 文	TOUGH-COATED HARD POWDERS AND SINTERED ARTICLES THEREOF
二、發明 人	姓 名	李察 艾德莫 托斯
	國 籍	美國
	住、居所	美國喬治亞州沙文納市布瑞肯里基巷21號
三、申請人	姓 名 (名稱)	李察 艾德莫 托斯
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國喬治亞州沙文納市布瑞肯里基巷21號
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

413644

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美 國	1997年5月13日	60/046,885	☐ 有 ☒ 無 主張優先權
PCT	1998年5月13日	PCT/US 98/09767	☐ 有 ☒ 無 主張優先權

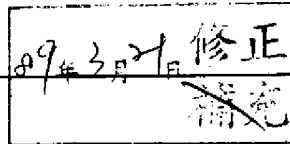
有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



五、發明說明(11)

之金屬。X代表選自由氮、碳、硼及氧所組成之群之一或多個元素，及a及b係大於零至4及包括4之數目。核心顆粒經塗覆基本上由組成不同於該第一金屬化合物，且具有較高相對破裂韌性之第二金屬化合物所組成之包圍層。此層亦可與第一金屬化合物鍵結，並亦可與選自由鐵、鈷及鎳所組成之群之金屬鍵結。經塗覆顆粒具有低於約2微米之平均顆粒大小較佳，及低於約1微米最佳。包圍核心顆粒之層於燒結後具有在核心顆粒直徑之自3%至200%範圍內之厚度亦較佳。

核心顆粒及包圍層(中間層)之較佳組合物係與關於燒結物件之粉末具體實施例相同。

外黏合劑層基本上由以連續層之形式沉積於第二金屬化合物層之外表面上之鈷、鎳、鐵、其混合物、其合金或其金屬間化合物所組成亦較佳。

圖示簡述

將附圖包含進來以提供對本發明之進一步瞭解，將其併入並構成本說明書之部分，且其與說明共同用以解釋本發明之原理。

圖1係根據本發明之一態樣所形成之燒結材料之概略圖示，

- 10 代表硬金屬化合物核心顆粒；
- 12 代表硬金屬化合物核心顆粒之直徑；
- 14 代表堅硬金屬化合物中間塗層；
- 16 代表燒結黏合劑；
- 18 代表經塗覆粉末顆粒；

五、發明說明(1)

發明背景相關申請案之交互參照

本申請案係以1997年5月13日提出申請之臨時申請案編號第60/046,885號為根據。

發明範圍

本發明係關於陶瓷粉末及由此等粉末製成之燒結材料。此種材料特別可使用作為金屬成形元件諸如金屬沖切及成形工具。

發明背景

在1930年代中期，工具鋼合金開始被燒結碳化鎢粉末工具取代，其由於優異的硬度及固有的高韌性和橫向機械強度而快速地成為標準工具。此等材料之硬度改良工具壽命，及其韌性及強度經由可容許較高進料、速度、及更具侵略性的鍛造參數而更有助於增加生產力。碳化物工具之發展及商業上的可取得性在二次世界大戰後有顯著增加。

儘管此等材料最終會磨損，且此種磨損的機構尚未完全明瞭。但漸進的磨損會造成被成形材料之變化，及由於需要維持零件的尺寸公差，當工具不再能將零件形成為正確尺寸時，必須將其更換掉。在最終發生此結果前之時間或形成的零件數決定工具之壽命極限。在更換工具及重新調整方法期間造成的生產力損耗、不適合的製造、重做、及延誤預定計劃，係要製得可提供較長工具壽命之材料的原動力。

工具壽命係由其對數種類型磨損之抵抗力，其對沉重負

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

荷，及對震動的反應而定。一般而言，切屑移除速率(高供料及速度)、拉引及成形壓力愈高，及保持工具形體愈久，則工具愈佳。優良的沖切及形成工具必須同時堅硬、強韌，及可抵抗切削、破裂、受熱擊穿、疲勞、與工作件之化學反應、及磨耗磨損。因此，燒結工具最主要希望的機械性質為強度、硬度、高彈性模數、破裂韌性、與工作件之低的化學交互作用、及低摩擦係數，以促進工作件的形成同時並降低熱累積。

近年來，由於粉末冷流入精密模具之能力，因而粉末冶金(PM)工業有明顯地增加。如此使模具可再利用，通常係在高體積下，同時由於燒結零件已非常接近其設計形態，或"接近淨形狀"，而可大大地降低機械加工、成形、及其他方法步驟。目前主要係由鋁、鐵、及銅粉製成之此等零件愈來愈需要作為工具之一些相同的期望特質。因此，有許多PM物件經過額外的鍛造、電鍍或熱處理操作，以產生局部硬度、韌性、及強度。許多此等零件需要與工具所需之相同機械性質的耐震動及磨蝕性。

在工具及硬物件中，耐磨性係犧牲強度而增加；目前最佳的工具展現最佳的折衷狀況，因此其對特殊應用的用途有限。

除了碳化鎢外，已發現有各種合金、塗覆技術、及其兩者之組合，不僅可獲致較長的工具壽命，並且可增加沖切速度及供料。粉末冶金及燒結已導致具增進硬度及韌性之新材料的發展，並諸如經由化學蒸氣沉積(CVD)、物理蒸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(3)

氣沉積(PVD)、或電漿輔助化學蒸氣沉積(PACVD)將硬塗覆層加至燒結合金而增加耐磨性。

先前技術教授許多關於在粉末、塗覆基材、及其他硬材料增強物上之塗覆層製備。工具材料之先前技術教授六種目前已知且一般用於獲致此等增進耐磨性及韌性之方法；其各具有顯著的效益及明顯的缺點：(1)混合硬及堅韌相顆粒，(2)以硬相層化學蒸氣沉積(或其他)塗覆燒結基材，(3)結合方法(1)及(2)，(4)陶瓷金屬(金屬陶瓷)粉粒，(5)對特殊類型的工具(研磨及砂磨介質)，將低濃度的大鑽石或cBN顆粒化學結合至堅硬但磨蝕性相當弱之基材中，及(6)功能性梯度材料(FGM：Functionally Gradient Materials)。

此等解決辦法皆未產生期望工具性質之基本組合，且目前只有化學蒸氣沉積(CVD或PVD)方法可應用於一些需要增加耐磨性之機械零件中。

混合硬及堅韌三元系統

儘管在技術中存在及教授許多輔助的處理及變化，但在燒結前混合硬的WC-TiN-Co合金顆粒與碳化物粉末有數項缺點。由於此等較硬的顆粒與黏合劑之相互溶解度低，因而在高於6-10重量百分比之硬顆粒下，基材的橫向強度快速下降。因此，相較於表面塗覆層，表面硬度及耐磨性亦降低。由於極少弱結合至黏合劑之硬顆粒(在需要的表面上低於十分之一)全體脫離，因而磨損機構亦未大獲增進。

化學蒸氣沉積(CVD)塗覆層

五、發明說明(4)

評價此等在工具鋼或燒結物件基材上之堅硬金屬間及金屬陶瓷層之堅硬外塗覆層(於燒結後)所賦予之高表面硬度，其典型上展現2400維克爾斯(Vickers)(TiN)至5000維克爾斯(立方氮化硼)至9000(鑽石)之值。然而，對存在及發表於技術中之所有的輔助性處理、變形、及燒結助劑，包括額外的塗覆層，局部改變的基材結構，及粒度降低摻雜劑或塗覆層，外塗覆之解決辦法有數項主要缺點，包括塗覆層脫層及使用中之裂紋(由不同的塗覆層及基材熱膨脹速率及由彎曲及表面負荷所造成)及所需的高CVD方法溫度(900°C-1200°C)可能無法與燒結零件之強度或形體所需的热處理一致。

具有數個不同塗覆層或分層之已燒結物件之習知的CVD塗覆層使其可抵抗二或三種獨特的工作件挑戰。但由於各層必須連續地沉積，因而其餘的一或兩特殊塗覆層在直至外層磨損掉之前必然保持被覆蓋。因此，僅可同時應付其中一個同時發生的基材塗覆層設計挑戰。

某些種類的工具，諸如引伸模及噴嘴，甚至更驚人地昂貴，由於需要額外的費用以確保CVD蒸氣適當地循環通過模孔，以將塗覆層沉積在最需要的地方。CVD氣體之擴散緩慢，且其典型上穿透0.5至10微米以下。首先，在此等厚度下，塗覆層在大部分的線或管徑公差用盡前穿破至下層的碳化物。其次，較大直徑之模之正常的再利用必須在沒有硬塗覆層的情況下進行。在許多情況中，工具總壽命的延長可能並不與增加的CVD費用成比例。

五、發明說明(5)

目前，外塗覆層係增進一般燒結碳化鎢產品性能之最常見的商業解決辦法。增加外層之沉積厚度以獲得較長壽命之收益漸減；其有使裂紋傾向增加，及使尖銳的工具邊緣變鈍之趨勢，而對最適的沖切或模之形體有不利影響。

結合混合物及塗覆層

CVD塗覆及混合硬合金顆粒-以上(1)及(2)之組合-將產生非常有限的附加效益，同時並具有相同的缺點。

金屬陶瓷

金屬陶瓷係陶瓷顆粒分散於金屬氧化物或碳化物母材中。金屬陶瓷結合陶瓷之耐高溫性與碳化物之韌性及延性。其之價格大約與一般的碳化鎢相同，及磨損性大約相同，除了在輕加工沖切方面，其優於一般的碳化物。

燒結磨蝕性複合材料

教授於Randall M.博士德國書籍(German's book)，液相燒結(Liquid Phase Sintering)，充實出版社(Plenum Press)，紐約1985中之第四種方法(及早期於俄國實行多年)製作一種供研磨及砂磨介質及壁龕應用工具用之超級磨蝕性複合材料。

此種複合材料係經由將鑽石顆粒(或立方氮化硼，cBN)與鈷粉末混合，或將其捕捉於金屬(鎳)電鍍沉積物中，並將其於較低溫度下熱壓而製得。另一種方式係將鑽石(或cBN)塗覆一中間層的過渡金屬碳化物形成劑(其將鑽石潤濕)，並以低熔點的非潤濕但為延性的金屬黏合劑諸如鈷、鐵、或鎳使其彼此化學結合。過渡金屬係單獨施用作為厚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(6)

度中的化學橋連，而不打算承受結構機械負荷。使用作為主要黏合劑母材之金屬具有良好的可燒結性，但相當低的熔點、彈性模數、及強度。此種材料具有期望的磨蝕應用性質。在大多數的此等應用中，鑽石佔複合材料之10至60體積百分比。黏合劑塗覆層為數微米厚，以促進在低溫下之加工(避免鑽石之石墨降解)及稀釋鑽石含量，但其大大地犧牲機械性質。此等複合材料之性質係受化學因素主宰，而非受彈性模數、強度、或破裂韌性之機械因素控制。因此，對於大鑽石顆粒大小及大黏合劑濃度，複合材料之機械性質係由混合物規則所決定。其組成係經選擇成可確保鑽石顆粒在最終的微結構中分開，而確信可有極少的鑽石-鑽石交互作用。在1微米至毫微尺度之粒度範圍之燒結碳化物中發現極少機械利益的放大。

研磨工具之需求為相當大的顆粒(50至600微米)以增加金屬移除，將此等顆粒結合至輪上，顆粒間有適當間隔(低濃度顆粒與大的黏合劑相繫結物)以可移除工作件顆粒，及可長久保持磨輪之形體。此等材料全然藉由在磨料粒與工作件本身間之硬度差使工作件磨損而將金屬成形。有時將此種磨蝕性複合材料使用在以相當高速度但非常低之切屑移除(負荷)速率機械加工特製品高硬度材料之沖切工具中。(見圖6)。鑽石切割工具之切割作用與黏接碳化物工具相當不同。鑽石或複合材料在切割工具中之限制妨礙其切割行為。此種複合材料以磨料方式運作，其一般經由磨損工作件而操作，而非經由在重負荷下移除切屑。在此樣式中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

非常硬的鑽石顆粒被拉伸黏合所保留。當鑽石滑過工作件時，其經暴露而切割相對表面，但其當母材侵蝕而逐漸使鑽石暴露時可抵抗磨損。即係此突出的鑽石發揮切割作用，只要其保持尖銳。當鑽石變鈍時其變圓，及母材設計失效。鑽石以此方式被工作件拉出，及母材被侵蝕直至另一鑽石暴露出來為止。

此種硬而易碎的磨蝕性複合材料亦被用於一些似工具的應用中，諸如泥瓦砌工鑽錐及鋸子。其亦見於高成本的拉線模，及其性能係經由存在鋼或其他強支持物而達成之一些沖切工具中。

功能性梯度材料(FGM)

經塗覆物件之問題為在層之機械、化學、或熱性質間之不相容性。為經由在不相容的層間提供逐漸的過渡以矯正此問題，FGM具有以下之一或多個變數：化學組成、微結構、密度、或相同材料的可變形式。另一用途係作為塗覆層以修改應用FGM之基材的電、熱、化學或光學性質。此種材料的主要缺點為其在性質改變的位置有失效的傾向，且此等材料的製造困難。

發明概述

本發明之主要目的在於製作在目前已知之硬物件及工具材料上提供增加價值之稱為經塗覆之堅韌硬粉末(TCHPs: Tough Coated Hard Powders)之可燒結的粒狀材料。顆粒及從之製得之物件將個別存在於習知材料中之強度、硬度、高彈性模數、破裂韌性、與工作件之低的交互作用、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(8)

及低摩擦係數之最佳機械性質結合至未曾有過之性質的物件中。

本發明之再一目的在於降低將此種材料提供給使用者之費用。舉例來說，工具嵌件必須以相當多的形體變化提供，以配合於不同的工具把柄。此外，現今可取得的工具材料必須對非常特定的應用設計。因此，對各此等形體變化，亦必須提供材料選擇(未塗覆、經CVD塗覆、經PVD塗覆、金屬陶瓷、陶瓷、多晶型cBN、多晶型鑽石)。形體及材料變化之組合需要有昂貴的目錄作說明，更不用提工具製造的過多，由於獨特的包裝及標示而使供應商和使用者庫存的花費昂貴，及需花費於對使用者說明並銷售令人混淆的排列組合之銷售心力。本發明之另一目的在於經由以合理費用提供更通用、較高性能的工具，而降低與本系統相關之廢料及成本。

此外，本發明之製造產品方法之具體實施例有降低根據本發明而製造之物件之製造成本的目的。

另一目的在於經由延長物件的第一時間壽命及經由降低其所接觸之產品的製造費用而顯著降低成本。本發明之物件在巨觀上為均質而非經塗覆之事實提供使用者或供應商經濟地再磨光及再利用一開始經磨損物件之機會。

本發明之又另一目的在於提供本發明之材料對其他硬物件應用之相同的高效機械性質。

本發明之另一目的在於提供具增進耐磨性及韌性之材料，以使用於範圍寬廣的物件，包括工具準備(諸如引伸模、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(9)

擠塑模頭、鍛造模、沖切及沖壓模、型腔、成型輥、注塑模、剪切機、錐、研磨及車床切刀、鋸、切壓母模、拉削、鉸刀、旋塞及模)；個別機械零件(諸如齒輪、凸輪、軸頭、噴嘴、封口、閥座、泵葉輪、絞盤、滑車輪、軸承及防磨表面)；整合共燒結組件以取代配合零件(內燃機連桿、軸承)及/或提供替代具熱處理區之鍛造或機械加工鋼零件(諸如凸輪軸、傳動零件、印表機/影印機零件)之在粉末金屬(P/M)機械零件中之硬表面區；重工業物件(諸如深井鑽錐、供採礦及土工設備用之齒、供軋鋼廠用之熱輥)；及電機械組件(諸如記憶驅動讀出頭(memory drive reading heads)、專業磁體)。除了提供此等新穎物件外，本發明之主要目的係要提供新穎的複合粒狀材料(即TCHP)，製造此種材料之新穎方法，及由此等材料製造物件之新穎方法。

為達成此等及其他目的，本發明提供一種包含基本上由化學式 M_aX_b 之第一金屬化合物所組成之多個核心顆粒之燒結材料。M係選自由鈦、鋳、鉛、鈮、鋳、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍及矽所組成之群之金屬。X代表選自由氮、碳、硼及氧所組成之群之一或多個元素，及a及b係大於零至4及包括4之數目。一中間層包圍各核心顆粒，且其基本上由組成不同於該第一金屬化合物之第二金屬化合物所組成。第二金屬化合物具有較高的相對破裂韌性，且其可與第一金屬化合物鍵結，並亦可與鐵、鈷或鎳鍵結。核心顆粒與其上之中間層形成許多經塗覆顆粒。一外層覆蓋於在經塗覆顆粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(水

五、發明說明(10)

上之中間層上，並作為黏合劑用。其包含鐵、鈷、鎳、其混合物、其合金或其金屬間化合物。

經塗覆顆粒具有低於約2微米之平均顆粒大小較佳，及低於約1微米最佳。中間層於燒結後具有在核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚度亦較佳。外層於燒結後具有在經塗覆顆粒直徑之自3%至12%範圍內之厚度亦較佳。據信藉此一厚度之外層，與在一經塗覆顆粒中之錯位相關之應變場可經由外黏合劑層而傳送至緊鄰的中間層。第一金屬化合物基本上係由化學計量化合物諸如TiN、TiCN、TiB₂、TiC、ZrC、ZrN、VC、VN、cBN、Al₂O₃、Si₃N₄、或AlN所組成較佳。第二金屬化合物基本上由WC或W₂C所組成亦較佳，及WC最佳。此等材料具有大於立方氮化硼之破裂韌性。

燒結材料之較佳具體實施例包括基本上由立方氮化硼所組成之多個核心顆粒與在各該核心顆粒上之中間層，該層基本上由WC所組成。中間層於燒結後具有在核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚度。包含鈷或鎳之外層覆蓋於中間層上，及外層於燒結後具有在經塗覆顆粒直徑之自3%至12%範圍內之厚度。形成經塗覆顆粒之核心顆粒、中間層及外層之組合以具有低於約1微米之平均顆粒大小較佳。

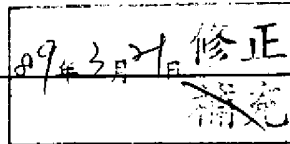
本發明之另一具體實施例係基本上由多個經塗覆顆粒所組成之粉末。大多數的經塗覆顆粒具有基本上由化學式M_aX_b之第一金屬化合物所組成之核心顆粒。M係選自由鈦、鋳、鉛、鈮、鈮、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍及矽所組成之群

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝



五、發明說明(11)

之金屬。X代表選自由氮、碳、硼及氧所組成之群之一或多個元素，及a及b係大於零至4及包括4之數目。核心顆粒經塗覆基本上由組成不同於該第一金屬化合物，且具有較高相對破裂韌性之第二金屬化合物所組成之包圍層。此層亦可與第一金屬化合物鍵結，並亦可與選自由鐵、鈷及鎳所組成之群之金屬鍵結。經塗覆顆粒具有低於約2微米之平均顆粒大小較佳，及低於約1微米最佳。包圍核心顆粒之層於燒結後具有在核心顆粒直徑之自3%至200%範圍內之厚度亦較佳。

核心顆粒及包圍層(中間層)之較佳組合物係與關於燒結物件之粉末具體實施例相同。

外黏合劑層基本上由以連續層之形式沉積於第二金屬化合物層之外表面上之鈷、鎳、鐵、其混合物、其合金或其金屬間化合物所組成亦較佳。

圖示簡述

將附圖包含進來以提供對本發明之進一步瞭解，將其併入並構成本說明書之部分，且其與說明共同用以解釋本發明之原理。

圖1係根據本發明之一態樣所形成之燒結材料之概略圖示，

- 10 代表硬金屬化合物核心顆粒；
- 12 代表硬金屬化合物核心顆粒之直徑；
- 14 代表堅硬金屬化合物中間塗層；
- 16 代表燒結黏合劑；
- 18 代表經塗覆粉末顆粒；

五、發明說明(12)

20 代表經燒結後顆粒之微結構；及

22 代表外部顆粒表面。

圖2係根據本發明之一態樣形成之燒結材料之橫剖面在20,000X之放大倍率下之掃描電子顯微鏡顯微照片，

6 代表1.6微米之核心顆粒；

7 代表碳化鎢塗層；

8 代表顆粒凹陷；及

9 代表背景。

圖3係用於形成根據本發明一態樣之粉末之裝置之概略圖示，

20 代表旋轉CVD反應器容器；

22 代表爐子；

24 代表反應器旋轉軸之一傾斜角；

26 代表出口導管；

28 代表H₂供料管線；

30 代表WF₆供料管線；

32 代表流量計；

34 代表氣體發泡器；

36 代表入口導管；

38 代表出口過濾器；

40 代表阱裝置；及

42 代表出口流量表。

圖4係圖3裝置之內部之概略圖示，其描繪在經由化學蒸氣沉積而沉積中間層之過程中，顆粒在此一裝置內之移動，

五、發明說明()

- 60 代表石英襯裡；
- 62 代表反應室；
- 64 代表實際反應器直徑；
- 66 代表反應器旋轉速度；
- 67 代表螺旋齒條(橫剖面)；
- 68 代表第一區域(壓力及剪力)；
- 69 代表漸近擠壓角；
- 70 代表第二區域(齒條鋸齒狀)；
- 72 代表長角齒條之齒開口；
- 74 代表漸近角變傾斜之直徑距離；
- 76 代表小間隙；
- 78 代表粉末導件；及
- 80 代表螺旋狀區域。

圖5係在圖3及4之裝置之一較佳具體實施例中之一組件之端視圖，

- 80 代表螺旋形導件；
- 90 代表螺旋齒條之齒；及
- 92 代表粉末再循環孔洞。

圖6係當將本發明之燒結材料使用作為沖切工具時，其關於習知材料之操作範圍之圖示。

圖7係說明於實施例中之燒結材料之性質的彙整。

較佳具體實施例之說明

如於此處具體實行之本發明係一種由粉末所形成之新穎類型的材料。根據本發明，粉末包含多個核心顆粒。核心

五、發明說明()

顆粒係用於將其物性賦予整體的粉末結構。如此處所具體實行之核心顆粒基本上係由化學式 M_aX_b 之第一金屬化合物所組成，其中M係選自由鈦、鋯、鉛、鈮、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、鋁及矽所組成之群之金屬，及X代表選自由氮、碳、硼、及氧所組成之群之一或多個元素，及字母(a)及(b)代表大於零及直至4之數目。此種金屬化合物堅硬、耐磨、且對大多數的環境及工作件具耐化學劑性。值得注意的是，對於本發明，核心材料可經暴露，比方說，在將粉末燒結而形成沖切工具之情況下，燒結物件係經由磨光、研光、及拋光以形成最終的物件形狀而成形。如此將在核心顆粒上之中間層的材料移除，及使顆粒核心暴露至被機械加工之工作件。如將更完整揭示於下，此係一項顯著優點。

如此處所具體實行，粉末之核心顆粒基本上係由至少一種化學計量化合物所組成。在某些具體實施例中，核心組合物不同，以將各種核心顆粒之性質賦予從之所形成之物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

件。核心之金屬化合物基本上係由選自由以下化合物所組成之群之金屬化合物所組成較佳：TiN、TiCN、TiB₂、TiC、ZrC、ZrN、VC、VN、cBN、Al₂O₃、Si₃N₄及AlN。此種材料可以市售粉末、晶鬚、晶體、細絲等等之形態使用，由於核心顆粒之形狀在技術上可能相當重要。核心顆粒被覆蓋一層稱為中間層之另一金屬化合物。因此，核心顆粒之材料必須與塗覆於其上形成中間層之材料具有某種程度的相容性，且應具有不同於中間層之組合物。

本發明之粉末具體實施例包括塗覆於核心顆粒外表面之中間層。中間層基本上係由第二金屬化合物，即組成不同於形成顆粒核心之第一金屬化合物之金屬化合物所組成。第二中間層之化合物具有較形成核心之材料高之相對破裂韌性。此外，第二金屬化合物必須可與第一金屬化合物鍵結，及可與鐵、鈷、鎳、其混合物、其合金或其金屬間化合物鍵結。第二金屬化合物基本上係由WC或W₂C所組成較佳。如將揭示於下，相當堅韌及強硬中間層與硬核心之組合使粉末及從之所形成之燒結材料具有異常的機械性質。此亦係經塗覆顆粒之大小及層厚之情況。明確言之，顆粒大小及層厚提供無法由古典的混合物規則計算所解釋之性質。此將更完整地說明在處理燒結物件之說明書的部分中。無論如何，經塗覆顆粒具有低於約2微米之平均顆粒大小較佳，及低於約1微米最佳。中間層具有在核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚度亦較佳。

中間層之厚度對從之製得之物件的機械性質具有重大影

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (14)

響。據信當經塗覆顆粒(其上具有中間層之核心)具有使用平均自由徑方法在橫剖面之顯微照片中由圖測得之平均顆粒直徑低於約2微米時，在相鄰燒結顆粒內對錯位移動之抵抗力可獲增進，而改良燒結物件之機械性質。即使係採用古典的機械方法，使用有限元素分析，亦可顯而易見將包圍TiN球體之球殼WC之厚度自約0.1微米增加至約0.4微米將使理論韌性增加超過40%。

中間層在燒結前具有在核心顆粒直徑之自3%至200%範圍內之厚度更佳。在燒結過程中，由於與核心材料之交互作用、顆粒/顆粒交互作用、晶界及成長現象，因而中間層之厚度可能會降低。因此，為在最終的燒結物件中獲致期望的中間層厚度，可能需使起始厚度高達核心顆粒直徑之300%。

較佳形態的粉末將具有塗覆於其上之外黏合劑層。慣例上係經由將金屬黏合劑與金屬粉末一起研磨，而將其施給金屬化合物顆粒。此物理操作耗時長久，且當僅有較少百分比之被研磨粉末(例如6%)為黏合劑金屬時，將黏合劑金屬塗敷於剩餘的94%顆粒表面之時間將對使用金屬黏合劑形成燒結物件之經濟狀況有不利影響，且會損壞經塗覆顆粒。本發明考慮將此等顆粒以連續層之形式在金屬化合物顆粒之外部塗覆成均勻塗覆層。根據本發明，黏合劑層基本上係由選自由下列成份所組成之群之金屬所組成：鐵、鈷、鎳、其混合物、其合金及其金屬間化合物。黏合劑之連續層係利用化學蒸氣沉積、濺鍍、無電電鍍、電鍍、物

五、發明說明 (15)

理蒸氣沉積、碳基沉積、溶液噴霧沉積、或電漿輔助物理蒸氣沉積而沉積較佳。由於鈷及鎳可與較佳種類的核心顆粒材料及中間層的較佳材料相容，且具有優良的高溫性質，因而其為較佳的黏合劑金屬組合物。

本發明之另一具體實施例為燒結材料。此一燒結材料包括基本上由化學式 M_aX_b 之第一金屬化合物所組成之多個核心顆粒。M係選自由鈦、鋳、鈐、鈇、鈈、鈉、鉻、鉬、鎢、硼、鋁及矽所組成之群之金屬。X代表選自由氮、碳、硼及氧所組成之群之一或多個元素，及a及b係大於零至4及包括4之數目。

第一金屬化合物主要為化學計量，且基本上由選自由以下化合物所組成之群之金屬化合物所組成較佳：TiN、TiCN、TiB₂、TiC、ZrC、ZrN、VC、VN、立方BN、Al₂O₃、Si₃N₄及AlN。此等金屬化合物堅硬，且具有一些其他有用的機械性質，但其破裂韌性(阻止裂紋增生之能力)有限。本發明可操作其他的金屬化合物，然而，先前所列之化合物為較佳。

顆粒之不同部分的組合物選擇可以候選材料在大量程度之已知特性的習知訊息為根據。舉例來說，已知各種材料之擴散磨損可經由考慮其在操作溫度下生成的標準自由能而估計。WC、TiC、TiN、及Al₂O₃依序具有漸增的負生成能；因此，可看到TiN相較於標準的WC金屬陶瓷提供顯著降低的擴散磨損。

此外，各種工具材料在自1000-1100°C範圍內之溫度下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (16)

溶解於鐵(典型的工作件)之速率彼此間有極大的差異。比較顯示在工具表面存在顯著量的TiN將可確保WC之溶解至鐵大大地降低；比方說，在500°C下之相對溶解速率為：

$$\text{WC} : 5.4 \times 10^4$$

$$\text{TiC} : 1.0$$

$$\text{TiN} : 1.8 \times 10^{-3}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : 8.9 \times 10^{-11}$$

據信此等原理可解釋當WC與TiN核心結合時，WC工具對鐵之磨損行為的改良；即暴露的TiN核心較WC出現較低的擴散磨損至鐵。據信需要WC連續顆粒塗覆層以獲致強硬的外殼及高機械性質(楊氏模數為696 GPa，相較於TiN之250 GPa之值)。TiN核心(具有 $H_v = 2400$ 之維克爾斯硬度，相較於WC之 $H_v = 2350$ 之值，及具有 $\mu = 0.125$ 之滑動摩擦係數，相較於WC之 $\mu = 0.200$ 之值)將可降低對鐵的摩擦損耗；核心於其磨光及拋光後將暴露至工具表面。

亦可使核心顆粒為多種不同的金屬化合物，只要其各可相容，且與包含覆蓋核心顆粒之層之材料不同即可。以此方式，當核心顆粒經由移除一部分覆蓋中間層而暴露時，包含燒結材料之物件之性質主要係由核心顆粒之性質、其在燒結材料中之濃度、及其組合而定。例如，如希望將燒結物件形成為沖切嵌件，則燒結物件可利用EDM(電放電機械加工(electro discharge machining))研磨或成形以使核心顆粒暴露。在核心顆粒為TiN及中間層為WC之一較佳具體實施例中，TiN將其摩擦係數、其硬度、及耐磨性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

之性質賦予沖切嵌件，同時嵌件之整體強度及其耐裂紋增生性經由包圍TiN核心顆粒之WC層而獲增進。值得注意地，嵌件之磨損不會造成此一嵌件之特性的減小，由於TiN並非會被磨損掉的塗覆層。嵌件材料之整體部分當其磨損時將表面更新。較佳的核心材料為立方氮化硼(cBN)，然而，此具體實施例需要特定的顆粒及層之大小及厚度以實現cBN核心顆粒之潛力。據信cBN之異常的硬度必須利用另一金屬化合物之組合物及厚度之負荷承載包圍層整合至物件中，以致當所產生之層狀顆粒經燒結時，其具有使用作為磨料之結構之有用的工程性質。

此具體實施例之燒結材料包括在各cBN核心顆粒上基本上由WC或W₂C所組成之中間層。

此具體實施例更包括覆蓋在經塗覆顆粒上之中間層上之外層。外層之功用係要形成黏合劑，及在合理的燒結時間及溫度下將經塗覆顆粒結合成密實的燒結材料。此處所具體實行之外層有作為黏合劑之功用。其包含鐵、鈷、鎳、其混合物、其合金或其金屬間化合物。如以上關於本發明之粉末具體實施例所指，其考慮將此種黏合劑以連續層之形式在金屬化合物顆粒之外部塗覆成均勻塗覆層。

經覆蓋中間層之核心顆粒之大小(總稱為"經塗覆顆粒")對燒結材料及從之製得之物件的機械性質有重大影響。如以上在關於粉末之揭示內容中所指出，經塗覆顆粒具有低於約2微米之平均顆粒大小較佳，及低於約1微米更佳。中間層於燒結後具有在核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

度亦較佳。此外，據信黏合劑層之厚度亦會影響燒結材料之性質。

外黏合劑層於燒結後具有在該經塗覆顆粒直徑之自3%至12%範圍內之厚度較佳。

據信具有此種尺寸規格之燒結材料將具有改良的性質，由於與在一經塗覆顆粒中之錯位相關之應變場可經由中間層而傳送至緊鄰的核心顆粒。已知本發明可利用於燒結後具有在核心顆粒直徑之自3%至200%範圍內之厚度之中間層操作，然而，在自5%至25%範圍內之厚度為較佳。

已知增加韌性係減小顆粒大小的正常結果。較佳的核心顆粒直徑係在0.1毫微米至1.0微米之範圍內。此範圍之顆粒大小與中間層之厚度交互作用。

結晶物質之強度係視原子鍵結及錯位結構而定。錯位係一般固有及固定不動之線性原子晶格缺陷。在兩原子鍵結結晶材料之混合物中，對於由混合物規則及逆混合物規則計算得之複合材料之彈性模數有上限及下限的估計。當材料受到增加負荷時，其將彈性變形，直至顆粒中之錯位開始流動或滑動，導致開始永久降服及達到有效強度之極限為止。在大約1微米以下之顆粒大小下，在此等材料中將產生異常高的強度，其主要係由於像錯位應力所致。

在各錯位之周圍有向外延伸至周圍晶格之圓柱形應變場。理論上，此在各錯位周圍之應變場必須被相對的應變場抵消，否則此錯位將自表面離開。當晶體大小相較於其應變場大時，在錯位周圍不會產生像應力，除非係在晶體表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

面。在有黏合劑與多數結晶顆粒結合之燒結材料中，像應力與黏合劑母材之較低強度相似，但對大的晶體，此係微不足道的校正，由於大多數的錯位並非靠近於表面。

在次微米多晶型顆粒中，應變場可延伸至原子晶格可能不與應變場顆粒排成一線之相鄰顆粒中。此在顆粒表面外部之平衡應變場限制錯位之移動，因而限制降服。當顆粒大小進一步減小時，有更多錯位接近表面，及強度可減低。

據信當中間層及將經塗覆顆粒連接成燒結材料之黏合劑層之厚度夠薄時，則應變場實際通過黏合劑母材而進入相鄰的顆粒。如此產生高強度，而不管在經塗覆之硬顆粒間之繫結材料(在此情況為黏合劑)為何。換句話說，假定黏合劑相係結晶型且非常薄，則燒結物件之機械性質與黏合劑相之性質無關。

中間層之厚度亦應相對於核心夠厚，以在整個核心顆粒及其周圍產生機械細胞狀支承母材。除此目標外，期望的像應力強度隨1.0微米及較小的核心粉末而增加，在燒結TCHP合金中可得驚人的強度性質，很明顯地係由於顆粒大小的交互作用、核心材料之性質、及中間層及黏合劑之性質及厚度所致。

其原因尚未完全明瞭，但1.0微米以下之核心顆粒之5至10百分比之碳化鎢(WC)塗覆層實際上非常薄，及其可發揮如同其本身係甚小的堅韌相顆粒(50至100毫微米)之作用，而在明顯較大及更可處理的顆粒大小下有效地達到毫微米程度的機械性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

具有小的硬核心顆粒大小及被在顆粒間低於1微米之薄的鈷繫結物分開之堅韌的毫微規模外殼的TCHP結構使彈性、硬度、破裂韌性、及強度最大化。最有趣的事項為由於薄的黏合劑繫結物而在燒結TCHP機械性質中可能失去“複合材料”之特性。即使係對低硬度材料(諸如鈷)，來自靠近表面之錯位之像應力(及對於次微米顆粒其全部皆為靠近表面)，複合材料之性質亦較於磨蝕性複合材料中所可能者為高。當黏合劑母材繫結物變得非常薄，及複合材料之強度變得與鈷黏合劑之塑性無關時，細胞狀塗覆層之結構強度亦可能超越及實際上接近於WC。

本發明提供可經策劃而提供最適性質平衡(例如，韌性、強度、低摩擦係數、及硬度)之可燒結金屬粒狀材料。可由TCHP製得之模及其他工具準備中預期的操作改良有三項：(a)在工作件與工具間之界面處之較低的摩擦係數產生降低的熱、磨損、及焊疤，且需要較少的加工動力及外部潤滑劑之輔助使用，而最終獲致較長的工具壽命及較佳的方法控制；(b)與鐵的低反應性降低黏著及擴散、側腹、或模的磨損，及依序延長引伸模的使用壽命；及(c)有堅韌、強硬的塗覆材料(例如，WC)在顆粒上形成工具之細胞狀支承巨型結構，同時並提供堅硬粒狀核心(例如，TiN)之配合完美且緊密結合的保護層之燒結工具微結構將其固定於定位，並可達到在耐磨工具表面之最適暴露及硬相滯留。

此與利用習知方法製得之物件(其中存在於顆粒及黏合劑間之甚低的黏合劑強度使韌性及彎曲強度之大小降低)，或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

將燒結物件完全塗覆以賦予硬度(其中薄的塗覆層具有有限的壽命或裂紋)有所差別。

將硬相合金置於內部作為核心顆粒(而非在外部)較在任何已知的習知材料中所可行者以更大的比例(或厚度)將硬相合金(於最後磨光後暴露於外表面)分佈於整個燒結微結構。其之本身使耐磨性增加，使與工作件之化學交互作用降低，及使磨擦係數顯著地降低。工具壽命經由不斷地更新被相對的滑動表面磨損或拉離之表面顆粒而增長。

此外，大多數較佳核心材料之耐磨性及黏著特性可由其於習知材料中之性能得知，因此其作為核心顆粒材料之性能由本揭示內容係可預測。由於核心顆粒係經塗覆已知材料(例如，WC)，因而具有數種不同核心材料之摻混及燒結在一起的經塗覆顆粒將有助於多種特性之改良。因此，發展及試驗的成本降低，同時並提供具有獨特性質之最終材料。因此設計一種燒結微結構，其中各顆粒具有非常牢固地黏附至其相鄰顆粒以在整個燒結物件基材中形成堅韌的細胞狀支承系統之堅韌外殼(中間層)，將產生具有強度、高彈性模數、破裂韌性、及硬合金含量之最大可能組合之燒結物件。

所產生的物件巨形結構係包含堅韌、強硬、緊密互相黏合的經塗覆顆粒外殼之細胞狀微結構架構，其各包含及支承在最後磨光及拋光過程中在外表面處其橫剖面經暴露之一或多個機械及化學結合的核心顆粒、晶體、纖維、或晶鬚。此使核心顆粒及周圍中間層之不同材料之組合最適化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

之原理使一般互相衝突的物件性能特性(例如強度及硬度)之組合可達到在粉末冶金技術中前所未見的程度。

此概念提供材料設計者多種工具(單獨或結合使用)及提供採用TCHP顆粒結構(中間層厚度、大小、及核心材料)之簡單及完全控制的直接方法及混合(將不同粉末整合至工具及物件區中)，以利用單一物件或工具滿足許多不同獨特、結合、及特殊的需求條件。

此外，使用標準的強硬材料(諸如WC)作為堅韌的顆粒外殼將可大大地降低研究、發展及工業化的心力，由於將僅需要使用一種材料反應前身氣體(例如，碳化鎢)於塗覆粉末顆粒，而非需要用於多重外部基材塗覆層之許多複雜的前身及反應物氣體。此種粒狀材料將如同由碳化鎢顆粒所製成般地燒結，已知其可利用黏合劑諸如鈷而非常牢固地黏合至相鄰的碳化鎢顆粒。因此，此使用超過六十年之標準的韌性材料將可穿透及強化整個結構。增加在顆粒上之碳化鎢塗覆層之厚度以配合更具挑戰性的強度應用，或在更嚴苛的磨損應用中將其減小，應可解決大部分的設計難題。可容易地完成核心顆粒大小之增加以滿足更嚴苛的耐磨性需求，或將其減小以供較高強度之用途用。使用具有已知或經發現在特殊應用(諸如側腹磨損或焊疤磨損)中表現較佳之特性(硬度、摩擦係數)之不同的核心顆粒材料亦可經由選擇核心材料而完成。亦可混合以上的厚度、直徑、及核心材料粉末參數，以解決大部分多重標準的應用。

亦可使用預熱擠塑蠟/粉末區段使TCHP自富含較硬相之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

區或層逐漸過渡至具有更多堅韌中間層材料之區或層。此係較目前所採用之使用於功能性梯度材料(FGM)之方法更具彈性且有效的方法。

本發明亦可應用於將相同零件之不同部分中之不同的粉末層(或摻和物)整合,以最佳的抵抗多重性能挑戰。此係除原子層級梯度外所可行之最大程度的微結構設計精煉。與其他金屬粉末共燒結以在"非硬"的燒結零件中產生局部硬化,TCHP將使需要熱處理的鋼零件可被需要較少製造操作的粉末金屬(P/M)零件所取代。

現詳細參見附圖,圖1描繪燒結材料之概略橫剖面。在此具體實施例中有一或多個硬的金屬化合物顆粒(10)與硬且堅韌的金屬化合物中間層(14)諸如碳化鎢。經塗覆顆粒包括適當燒結黏合劑之外層(16),其為鐵族金屬較佳,典型上為鈷或鎳。所產生的經塗覆粉末(18)最終經燒結成半完成或完成物件,其微剖面大致以數目20表示。

燒結物件(20)之微結構係互相牢固黏合的單一WC層(14)之細胞狀架構,其各包含及支承其所有之緊密黏合的金屬化合物核心(10),固定於母材(16)內及在最後磨光及拋光時其在外表面(22)之橫剖面經暴露。

圖2所示之掃描電子顯微鏡顯微照片係由1.6微米之氮化鈦的核心顆粒(6)塗覆厚度大約0.25微米(15百分比)之 W_2C (7)所組成的單一TCHP顆粒。其係示於背景(9)及經層疊之置於樹脂冶金樣品中之許多TCHP顆粒的其中一個。熟知硬合金顆粒由於(a)此種顆粒之不規則性(造成差的流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

動性，而需要熱壓)，及(b)在凝固時的低塑性變形，而通常無法燒結至夠接近於理論密度。

核心顆粒(6)之數字8的形狀顯示樣品典型的凹陷不規則性。CVD塗覆方法典型上填充在如於(8)處之凹陷中，而使經塗覆顆粒有較圓較平滑的形狀，其實際上有助於粉末之流動性及密實化。此應可降低加工費用，產生更均勻及薄的黏合劑層，及促進粉末的密實化，其依序將增進燒結物件之機械性質。

本發明之獨特的粉末係於化學蒸氣沉積(CVD)反應器中製造。由於被塗覆顆粒之大小，因而反應器包括用於阻止被塗覆顆粒凝聚之組件。反應器之概略圖示描繪於圖3-5。

圖3之CVD反應器系統係由容納在用於加熱粉末及反應物氣體之爐(22)內之旋轉CVD反應器容器(20)所組成，此氣體分別經由位在其相對端之氣體入口及出口導管(36,26)而傳送至反應器及抽真空。管線(30)供應六氟化鎢(WF_6)前身，而管線(28)供應99.999百分比純度之氫，此係在反應器容器(20)中反應生成CVD塗覆層之兩氣體，其經由流量計(32)而連接至旋轉封口及入口導管(36)。管線(28)亦通過包含99.9百分比純度異丙苯之氣體發泡器(34)。一過濾器(38)插於反應器(20)之出口側在抽真空導管(26)前方處，此導管操作連結至真空系統(未示於圖中)及捕捉裝置(40)及流量錶(42)。反應器(20)可為耐火金屬或石墨圓筒之形式，其可視滾筒直徑及被塗覆粉末之比重而在每分鐘50至150轉(rpm)範圍內之變化速度下旋轉，且可變化其方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

向；因此，可調整傾斜角(24)及迴轉速度以提供經塗覆粉末在所產生之高溫(500-1600°C)反應性氣體環境中之適當的停留時間。

在製造次微米TCHP粒狀物質中實行CVD方法時有四項重大難題：(1)六氟化鎢(WF₆)前身氣體之流通費用，(2)控制WF₆之有毒特性，(3)前身在除核心粉末外之表面上的早期反應，及(4)將凝聚物打散。後三項有技術上的解決辦法。雖然其他加工費用的優點可彌補第一項難題，但CVD之最終成效將由其相對於其他方法，諸如使用金屬碳基沉積之費用而定。

經發現以上第三項難題(反應物的使用無效率)之解決辦法係將氣體維持在低於反應臨限溫度下直至其靠近核心顆粒為止。此可經由將反應物氣體保持分離，利用擾動加熱粉末之本身將其混合而進一步改良。

經發現微波能量(但非感應頻率)將可加熱顆粒。在2.45 Ghz之頻率下加熱約2分鐘500瓦產生約37-40°C之溫度上升。在再循環石英管中利用電力之本身(利用微波能量加熱)加熱之反應物的集中擾流中之高加熱速率概念有達到均勻去黏聚、混合、再循環、及塗覆次微米粉末之高度吸引力。

圖4說明一種經發現可解決粉末凝聚問題之辦法。在旋轉反應器中之流體化一般不會施加將連續再生成之團塊打散所需之力。事實上，未經檢查，凝聚物有根據大小而將其自身分類的傾向，其進一步妨礙均勻的加工。另外，習知

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

的水平式反應器具有使批次中之塗覆厚度之均勻性降低的末端區域。如圖4所描繪，產生不均勻塗覆之凝聚及末端區域之問題的解決辦法包括將反應器傾斜，及裝設固定的梳狀導件80，以(a)使批次再循環及均勻化，及(b)對粉末施加足夠的剪力以使其去黏聚。

在爐內，反應室(62)係由經石英視裡(60)之石墨圓筒所構成。旋轉速度(66)必需使作用於核心粉末上之重力剛好大於離心力，以致落下的粉末顆粒經流體化而使其之暴露至反應物氣體最大化，而將中間塗覆層累積於其上。其目的係藉由由旋轉圓筒而得之離心力、重力、及旋轉慣性之正確組合，使核心粉末流動、滾動、降下、及翻滾，以使粉末之暴露至前身氣體最大化。其必須具備大於120毫米之實際直徑(64)。為幫助打散阻止在各顆粒上之均勻層沉積之凝聚團塊，可將試劑氣體在高流率下引導通過下降的粉末，以利用剪切力將凝聚物打散。

在導件(80)之兩個區域中將剪力雙重施加給粉末，其橫剖面(67)示於滾筒之下端。當粉末被旋轉滾筒(60,62)夾帶於導件下方時，第一區(68)將輕微壓力及剪力施加給部分的粉末。在滾筒與齒條(67)之間形成13度的漸進擠壓角(69)，此角度施加足夠的壓縮剪力以使凝聚物破碎。由形成齒條本身之長角形齒(72)所組成之第二區(70)在邊緣極少摻混而直角地切割至不銹鋼中。此區(70)使壓縮粉末可在輕微的剪切力下逸出，其可使顆粒進一步去黏聚及均勻化以在下一次旋轉中暴露。在距石英視裡(60)5毫米之距離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

(74)處，齒條之齒的漸進角度終止於一屈折點，其正如齒(72)之開口達到其最大值而增加擠壓。—0.5-1.0毫米之小間隙(76)保護石英使不被齒條劃傷。

齒條的螺旋狀區域(80)提供導件(78)，其示於反應器之下端(及以虛線示於其上端)。此螺旋形導件提供粉末升力，以確保橫向再循環及批次均勻性。

圖5描繪螺旋形齒條，以更清楚地顯示螺旋形導件(80)。在上方平台中沖切出孔洞(92)，以使收集於該處之粉末可穿過並再循環。齒條之齒(90)亦有更清楚的顯示。

目前所考慮之本發明之較佳具體實施例使用包含氮化鈦之先前經研磨顆粒的核心粉末。此粉末係經CVD塗覆碳化鎢之中間層。使用鈷黏合劑供燒結用為較佳。在TiN/WC/Co系統中，W在Co中有良好的溶解度，及在C及TiN之間有有效的反應以形成Ti(C,N)，而在燒結物件中產生強的TiN/WC晶界相及優良的機械性質，雖然此黏合較在W與Co之間所可形成者不強。

TiN相係集中於材料內，且未由表面磨損造成性能減小(如傳統工具之被陶瓷塗覆層保護)。因此，利用此種TCHP製成之模、工具、或其他硬物件可再利用於較大直徑，或再磨光以供其他用途用。如稍後決定必須將Ti(C,N)中間層之生成減至最小以增加黏合劑效用，則可採用利用將黏合劑層蒸氣沉積於顆粒上而增加WC塗覆層厚度及降低燒結時間及溫度。另一方面，在 $H_v = 3200$ 之維克爾斯硬度下，Ti(C,N)顯著地較在 $H_v = 2400$ 下之TiN或在 $H_v = 2800$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

下之TiC爲硬。在某些應用中可證實其係有價值的現象。較TiN硬之氮化鋯，ZrN，具有較TiN低三分之二的摩擦係數，且據認定其側腹磨損性較佳。此亦係較佳的核心材料。

圖6描繪許多習知工具材料之操作範圍及使用作爲沖切工具材料之本發明之一具體實施例之期望操作範圍的彙整。經由使用習知的硬材料作爲核心，將顆粒大小降低至期望範圍，及對核心應用適當厚度的堅韌塗覆層(諸如WC)，本發明之TCHP將此種習知材料之操作範圍加寬。工具供應速度-即定義本發明之TCHP之操作範圍之區域的右側極限-之增加程度係以由堅韌塗覆層所提供之增加韌性及利用核心材料之硬度和其他性質爲基礎。

利用諸如圖3所描繪之反應器系統，可使用各呈1.0 - 1.5微米直徑粉末形式之以下的合金製備具體實行本發明之可燒結粒狀複合材料：氮化鈦、碳化鈦、氮化鋯、碳化鈮、氧化鋁、及立方氮化硼。(亦可使用其他合金諸如二硼化鈦、碳化鋯、氮化鈮、及碳化鈮)。使用於沉積 WC_x 之化學蒸氣的反應性成份爲六氟化鎢(WF_6)在氫及脂族或芳族含碳化合物之存在下，此成份在 $500^{\circ}C$ 至 $700^{\circ}C$ 範圍內之溫度下反應而生成具高度再現性之 WC_x 塗覆層。在反應器中將採用低壓(例如，低於100毫巴(millibar))以增加反應性物種在氣體中之擴散性，及可在粉末表面上形成均勻塗覆層。此技術一般稱爲LPCVD(低壓化學蒸氣沉積)。反應器係在足以使核心粉末可持續不斷地自由墜落翻滾的速度下操作，及反應性氣體之速度係成其他參數(壓力及總流率)之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

函數而調整；在彼等情況中使用氣體發泡器，其中使用芳族液態化合物作為反應性成份。

以全部 WC_x 燒結碳化物之期望的90-95百分比強度為依據，及以將CVD停留時間減至最小為依據之目標塗覆厚度係在平均顆粒直徑之2至25百分比之範圍內。CVD操作參數係使用電腦程式作調整，因而使其最適化可遵循主要的"指示器"，例如，在反應器不同點的 WC_x 塗覆厚度。沉積於粉末上之 WC_x 量係利用經處理粉末之EDX微分析估計，比較在爐中之不同點及在不同時間下取出之顆粒樣品上測得之鎢及鈦的強度波峰及 $W_M : Ti_K$ 比（其中M及K為原子比係數）。此提供在燒結前之均勻性、沉積速率、及 WC_x 表面及 WC_x /核心顆粒界面特性之指示。利用光學顯微鏡及掃描電子顯微鏡觀察 WC_x 塗覆層之橫剖面厚度，使用包含TCHP顆粒埋藏於樹脂中並經拋光以使顆粒之剖面暴露之試樣；亦使用X-光分析於顯示粉末上之 WC_x 相的存在。

實施例

製備三系列的燒結樣品：一系列由經塗覆 WC_x 之氮化鈦粒狀材料製成（具體實行本發明，配方C、D、E及F），一參考棒系列由沒有任何塗覆層之碳化鎢粉末製成（配方A），一比較系列由未經塗覆碳化鎢粉末及加入TiN（配方B）、及經塗覆TiN、TiC、及 Al_2O_3 （配方G）之標準Sandvik材料（見圖7之G欄）之混合物製成。

用於製造配方之碳化鎢(WC)粉末係購自史塔克公司(H.C. Starck Company)之等級DS100，且具有約1.0微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

米(± 0.1 微米)之典型平均顆粒大小。所使用之鈷粉末係具有1.5微米(± 0.2 微米)典型顆粒大小之史塔克等級II；所使用之氮化鈦粉末係具有1.0微米(在0.8至1.2微米間之範圍)典型顆粒大小之史塔克等級C；及所使用之鎳粉末係於市面購得之具有2.2微米典型顆粒大小者。

具體實行本發明之配方包括經CVD塗覆碳化鎢(W_2C)至約1.6微米厚度之TiN核心顆粒，以形成具有約1.0微米顆粒大小之粒狀複合材料(TCHP)。使用以上參照圖3至5作說明之裝置於完成TiN粉末之CVD塗覆。其係以 20° 的螺旋角及將梳固定於 13° 的擠壓角而操作。將適當量的TiN粉末引入至石墨反應器之室中。將系統淨洗，開啓氬流量，及將內壓調整至11.25托耳(Torr)。接著將電力供應至電爐，以使反應器之滾筒在每分鐘90轉下旋轉至約 $550^\circ C$ 之溫度(約一小時)。然後將 WF_6 供給之流量計及異丙苯發泡器打開，以提供適用於將 W_2C 沉積於TiN基材粉末上之反應物莫耳比；發泡器係在 $20^\circ C$ 下操作，及使用氬氣作為液態異丙苯之載體。持續操作一段足以在TiN顆粒上產生期望厚度之 W_2C 之時間，之後將 WF_6 流量計及異丙苯發泡器關閉，及將爐在氬氣下冷卻。

配方A係由94重量百分比之WC及6重量百分比之Co所組成之二元混合物；配方B係由87重量百分比之WC、6重量百分比之Co、及7重量百分比之TiN所組成之三元混合物；配方C係由84重量百分比之所說明的TCHP複合材料及16重量百分比之Ni所組成；配方D係由84重量百分比之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

TCHP複合材料及16重量百分比之Co所組成；及配方E係由90重量百分比之TCHP複合材料及10重量百分比之Co所組成。

配方B係經由將配方與Acrawax C(購自新澤西州費爾隆(Fair Lawn)隆薩公司(Lonza Inc.)之乙烯雙硬脂醯胺加工助劑)及己烷摻混而形成爲53 x 16 x 11毫米及重約130克之燒結棒。利用WC球體將其球磨16小時，在真空中乾燥，在300微米下篩選，在2000巴下冷均衡加壓5分鐘，及在1450°C在1至3托耳之真空中停留20分鐘而燒結。所應用之加熱及冷卻速率爲每小時150至200°C，及總燒結操作需時約2小時。

由配方A、C、D、E及F製備樣品盤。爲完成此工作，將配方與樟腦暫時性黏合劑及醇溶劑摻混，與碳化鎢磨球行星研磨5分鐘，在80°C下乾燥15分鐘，及在300微米下篩選。對於樣品A、C及D，形成之盤爲直徑10毫米，且係在以上關於樣品A及B所說明之真空條件下燒結。爲製造樣品E及F，使經研磨、乾燥、及篩選之配方在1400°C在200公斤/平方公分之壓力下進行單軸加壓而形成直徑50毫米之盤。

測試許多說明於上之各燒結物件之樣品以評估各數種性質。配方、燒結條件(真空或熱壓)、物件形式(棒或盤)、後燒結黏合劑含量、及數種測量性質之值記載於圖7。側腹磨損及焊疤磨損之測量係在標準材料(CK 45)上在200米/分鐘之切向表面速度、2毫米的切割深度及0.2毫米/轉之供應速率下進行。樣品No.1之硬度、彎曲強度、及彈性模數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (32)

值係由文獻而得。在先前的實施例中，經發現具體實行本發明之燒結樣品可以將組成金屬粉末建立成特別適用於製造如此處所考慮之工具準備及其他物件之方式作用。

當明瞭不僅可改變使用於製造本發明之可燒結粒狀材料(包括任何補充黏合劑或燒結助劑)之金屬之組成，並且可改變核心顆粒與包圍中間層之相對厚度使吾人可對由粒狀材料及由從之所製得物件所展現之性質作高度控制。例如，經由改變外殼之厚度(例如，至典型上，但不一定呈現TCHP顆粒直徑之5、10、或15百分比之值)，可獲致硬度、韌性、強度、磨損性、及熱傳容量之最適平衡並將其賦予燒結產品。

本發明提供一種新穎的粉狀材料，即製造燒結物件之經塗覆之堅韌硬粉末(TCHP)，其經由結合金屬碳化物(或相當的堅韌金屬化合物)之固有的橫向機械強度與在核心顆粒層級之硬金屬化合物之優良耐磨性而超越習知材料之目前為折衷程度的性能。由此種材料製得之工具或物件可在較目前之專業方法所容許者在更為寬廣的條件範圍表現良好，且其性能/價格、或價值比應可顯著地增加。

本發明已藉由實施例及較佳具體實施例作揭示。本發明之範圍並不受其所限制，而係由隨附之申請專利範圍及其對等內容所定義。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：經塗覆之堅韌硬粉末及從之製得之燒結物件)

一種燒結材料及用於製造此材料之經塗覆之堅韌硬粉末(TCHP)，其包含基本上由化學式 M_aX_b 之第一金屬化合物所組成之核心顆粒。M係選自由鈦、鋯、鈦、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、鋁、硼及矽所組成之群之金屬，而X代表選自由氮、碳、硼及氧所組成之群之一或多個元素。字母a及b代表大於零至4及包括4之數目。核心顆粒係被基本上由組成不同於第一金屬化合物之第二金屬化合物所組成之中間層包圍，因而形成經塗覆顆粒。中間層之材料具有較包含核心顆粒之材料高之相對破裂韌性，且其可與形成核心顆粒之金屬化合物鍵結，並亦可與鐵、鈷或鎳鍵結。經塗覆顆粒係被鐵、鈷、鎳、其合金、其混合物及其金屬間化合物之外層包圍。在TCHP顆粒內之多重性質合金之密切結合使一般互相衝突之燒結物件的性能特性(例如，強度及硬度)組合可達到在粉末冶金技術中前所未見的程度。

英文發明摘要(發明之名稱：TOUGH-COATED HARD POWDERS AND SINTERED ARTICLES THEREOF)

A sintered material and the tough coated hard powder (TCHP) to make such a material is comprised of core particles that consist essentially of a first metal compound having the formula M_aX_b . M is a metal selected from the group consisting of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, aluminum, boron and silicon while X represents one or more elements selected from the group consisting of nitrogen, carbon, boron and oxygen. The letters a and b represent numbers greater than zero up to and including four. The core particles are surrounded by an intermediate layer consisting essentially of a second metal compound, different in composition from the first metal compound thereby forming coated particles. The material of the intermediate layer has a higher relative fracture toughness than the material comprising the core particles and is capable of bonding with the metal compound(s) forming the core particles and also being capable of

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱:)

bonding with iron, cobalt or nickel. The coated particles are surrounded by an outer layer of iron, cobalt, nickel, their alloys, their mixtures and their intermetallic compounds. The intimate liaison of multiproperty alloys within the TCHP grains allows the combination of normally conflicting sintered article performance characteristics (e.g., strength and hardness) at levels heretofore unseen in the powder metallurgical art.

六、申請專利範圍

1. 一種燒結材料，其包括：

多個核心顆粒，該核心顆粒基本上係由化學式 M_aX_b 之第一金屬化合物所組成，其中M係選自由鈦、鋳、鉛、鈮、鈮、鉍、鉻、鉬、鎢、鋁、及矽所組成之群之金屬，X代表選自由氮、碳、硼及氧所組成之群之一或多個元素，及a及b係大於零至4及包括4之數目；

在各該核心顆粒上之中間層，該層基本上係由組成不同於該第一金屬化合物且具有較高相對破裂韌性之第二金屬化合物所組成，該第二金屬化合物可與該第一金屬化合物鍵結，且可與選自由鐵、鈷及鎳所組成之群之金屬鍵結，因而形成經塗覆顆粒；及

覆蓋於在該經塗覆顆粒上之該中間層上之黏合劑，該外層包括鐵、鈷、鎳、其混合物、其合金或其金屬間化合物。

2. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該經塗覆顆粒具有低於約2微米之平均顆粒大小。
3. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該經塗覆顆粒具有低於約1微米之平均顆粒大小。
4. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該中間層於燒結後具有在該核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚度。
5. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該中間層具有使與在一經塗覆顆粒中之錯位相關之應變場可經由該中間層而傳送至緊鄰核心顆粒之厚度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該中間層於燒結後具有在該核心顆粒直徑之自3%至200%範圍內之厚度。
7. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該外層於燒結後具有在該經塗覆顆粒直徑之自3%至12%範圍內之厚度。
8. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該外層具有使與在一經塗覆顆粒中之錯位相關之應變場可經由該黏合劑而傳送至緊鄰中間層之厚度。
9. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該第一金屬化合物基本上係由化學計量化合物所組成。
10. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該第一金屬化合物基本上係由選自由以下化合物所組成之群之金屬化合物所組成：TiN、TiCN、TiB₂、TiC、ZrC、ZrN、VC、VN、Al₂O₃、Si₃N₄及AlN。
11. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該第二金屬化合物基本上係由選自由以下化合物所組成之群之金屬化合物所組成：WC及W₂C。
12. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中將部分之該中間層及該黏合劑移除以使核心顆粒之內部暴露。
13. 根據申請專利範圍第1項之燒結材料，其中該燒結材料具有大於立方氮化硼之破裂韌性。
14. 一種燒結材料，其包括：
多個核心顆粒，該核心顆粒基本上係由選自由以下化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

合物所組成之群之金屬化合物所組成： TiN 、 TiCN 、 TiB_2 、 TiC 、 ZrC 、 ZrN 、 VC 、 VN 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 及 AlN ；

在各該核心顆粒上之中間層，該層基本上係由組成不同於該第一金屬化合物且具有較高相對破裂韌性之第二金屬化合物所組成，該第二金屬化合物基本上係由 WC 所組成；及

覆蓋於在該經塗覆顆粒上之該中間層上之黏合劑，該黏合劑包括鈷或鎳。

15. 一種燒結材料，其包括：

多個核心顆粒，該核心顆粒基本上係由各具有化學式 M_aX_b 之多種金屬化合物所組成，其中 M 係選自由鈦、鋁、鉛、鈮、鉍、鉭、鉻、鉬、鎢、鋁及矽所組成之群之金屬， X 代表選自由氮、碳、硼及氧所組成之群之一或多個元素，及 a 及 b 係大於零至4及包括4之數目；

在各該核心顆粒上之中間層，該層基本上係由組成不同於形成該核心顆粒之該多種金屬化合物，且具有較高相對破裂韌性之不同金屬化合物所組成，該不同的金屬化合物可與形成該核心顆粒之該金屬化合物鍵結，且可與選自由鐵、鈷及鎳所組成之群之金屬鍵結，因而形成經塗覆顆粒；及

覆蓋於在該經塗覆顆粒上之該中間層上之黏合劑，該黏合劑包括鐵、鈷、鎳、其混合物、其合金或其金屬間化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

16. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中該經塗覆顆粒具有低於約2微米之平均顆粒大小。
17. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中該經塗覆顆粒具有低於約1微米之平均顆粒大小。
18. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中該中間層於燒結後具有在該核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚度。
19. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中該中間層具有使與在一經塗覆顆粒中之錯位相關之應變場可經由該中間層而傳送至緊鄰核心顆粒之厚度。
20. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中該中間層於燒結後具有在該核心顆粒直徑之自3%至200%範圍內之厚度。
21. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中該外層具有使與在一經塗覆顆粒中之錯位相關之應變場可經由該外層而傳送至緊鄰中間層之厚度。
22. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中形成該核心顆粒之該金屬化合物基本上係由化學計量化合物所組成。
23. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中形成該核心顆粒之該金屬化合物基本上係由選自由以下化合物所組成之群之金屬化合物所組成：TiN、TiCN、TiB₂、TiC、ZrC、ZrN、VC、VN、Al₂O₃、Si₃N₄及AlN。
24. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中該不同的金屬化合物基本上係由WC所組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

25. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中將部分之該中間層及該黏合劑移除以使該核心顆粒之內部暴露。
26. 根據申請專利範圍第15項之燒結材料，其中該燒結材料具有大於立方氮化硼之破裂韌性。
27. 一種燒結材料，其包括：

基本上由立方氮化硼所組成之多個核心顆粒；

在各該核心顆粒上之中間層，該層基本上係由WC所組成，及該中間層於燒結後具有在該核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚度；及

覆蓋於該中間層上包含鐵、鈷、鎳、其混合物、其合金或金屬間化合物之黏合劑，該黏合劑於燒結後具有在該經塗覆顆粒直徑之自3%至12%範圍內之厚度，該核心顆粒、該中間層及該黏合劑之組合形成經塗覆顆粒。

28. 根據申請專利範圍第27項之燒結材料，其中該經塗覆顆粒具有低於約1微米之平均顆粒大小。
29. 一種基本上由多個經塗覆顆粒所組成之粉末，其中大部分之該經塗覆顆粒具有：

基本上由化學式 M_aX_b 之第一金屬化合物所組成之核心顆粒，其中M係選自由鈦、鋳、鉛、鈮、鈳、鉍、鉻、鈷、鎢、鋁及矽所組成之群之金屬，X代表選自由氮、碳、硼及氧所組成之群之一或多個元素，及a及b係大於零至4及包括4之數目；及

在各該核心顆粒上之層，該層基本上係由組成不同於該第一金屬化合物，且具有較高相對破裂韌性之第二金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

屬化合物所組成，該第二金屬化合物可與該第一金屬化合物鍵結，且可與選自由鐵、鈷及鎳所組成之群之金屬鍵結。

30. 根據申請專利範圍第29項之粉末，其中該經塗覆顆粒具有低於約2微米之平均顆粒大小。
31. 根據申請專利範圍第29項之粉末，其中該經塗覆顆粒具有低於約1微米之平均顆粒大小。
32. 根據申請專利範圍第29項之粉末，其中該層具有在該核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚度。
33. 根據申請專利範圍第29項之粉末，其中該中間層於燒結後具有在該核心顆粒直徑之自3%至200%範圍內之厚度。
34. 根據申請專利範圍第29項之粉末，其中該第一金屬化合物基本上係由化學計量化合物所組成。
35. 根據申請專利範圍第29項之粉末，其中該第一金屬化合物基本上係由選自由以下化合物所組成之群之金屬化合物所組成：TiN、TiCN、TiB₂、TiC、ZrC、ZrN、VC、VN、Al₂O₃、Si₃N₄及AlN。
36. 根據申請專利範圍第29項之粉末，其中該第二金屬化合物基本上係由WC或W₂C所組成。
37. 根據申請專利範圍第29項之粉末，其包括基本上由選自由以下金屬所組成之群之金屬所組成之外黏合劑層：鐵、鈷、鎳、其混合物、其合金或其金屬間化合物，該黏合劑層係以連續層之形式沉積於該第二金屬化合物層之外表面。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

38. 根據申請專利範圍第37項之粉末，其中該黏合劑之連續層係利用化學蒸氣沉積、濺鍍、碳基沉積、溶液噴霧、無電電鍍、電鍍或物理蒸氣沉積而沉積。

39. 一種粉末，其包括：

基本上由立方氮化硼所組成之多個核心顆粒；

在各該核心顆粒上之中間層，該層基本上係由WC所組成，及該中間層於燒結後具有在該核心顆粒直徑之自5%至25%範圍內之厚度；及

覆蓋於該中間層上包含鈷或鎳之外層，該核心顆粒、該中間層及該外層之組合形成該粉末。

40. 根據申請專利範圍第39項之粉末，其中包含該粉末之顆粒具有低於約1微米之平均顆粒大小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

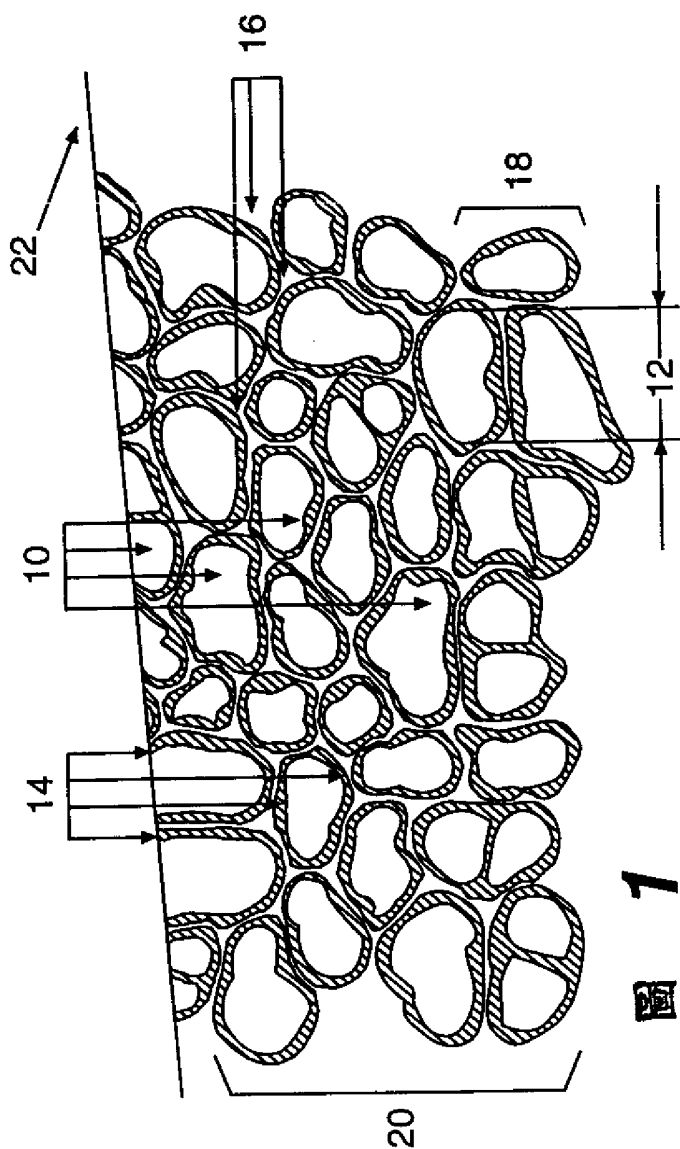


圖 1

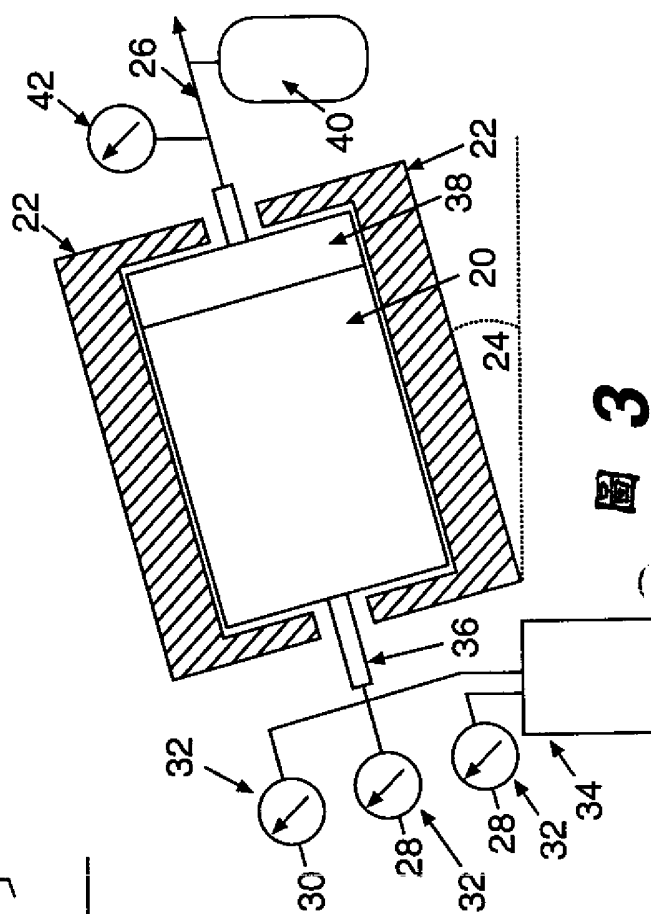


圖 3

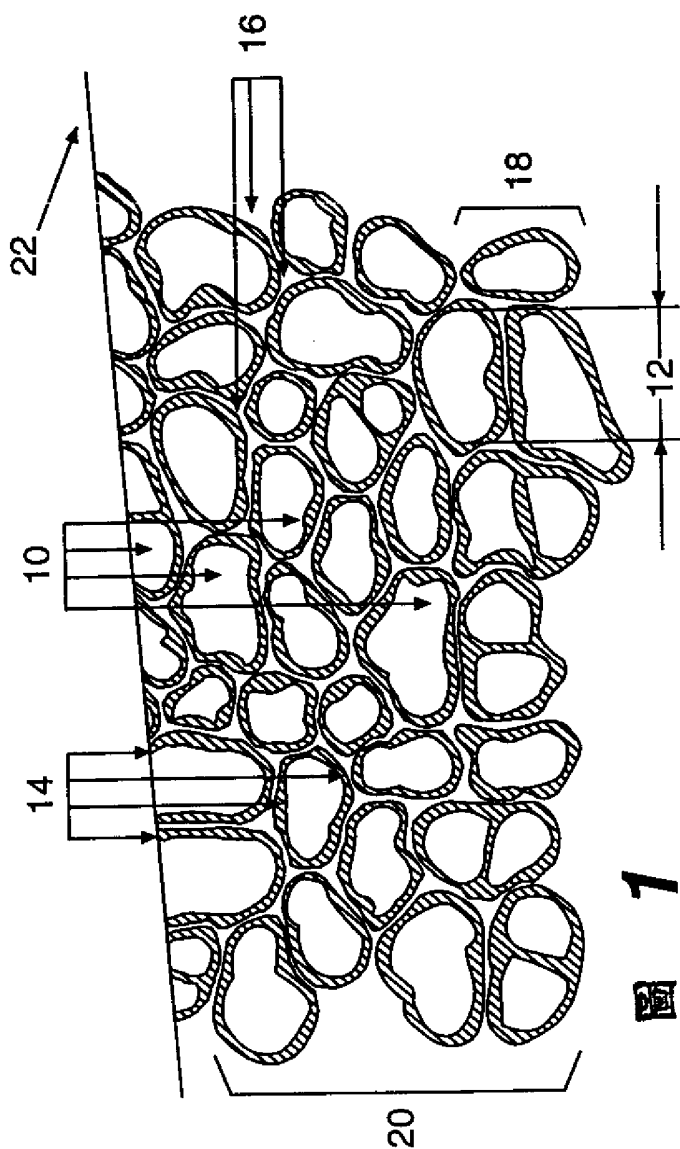


圖 1

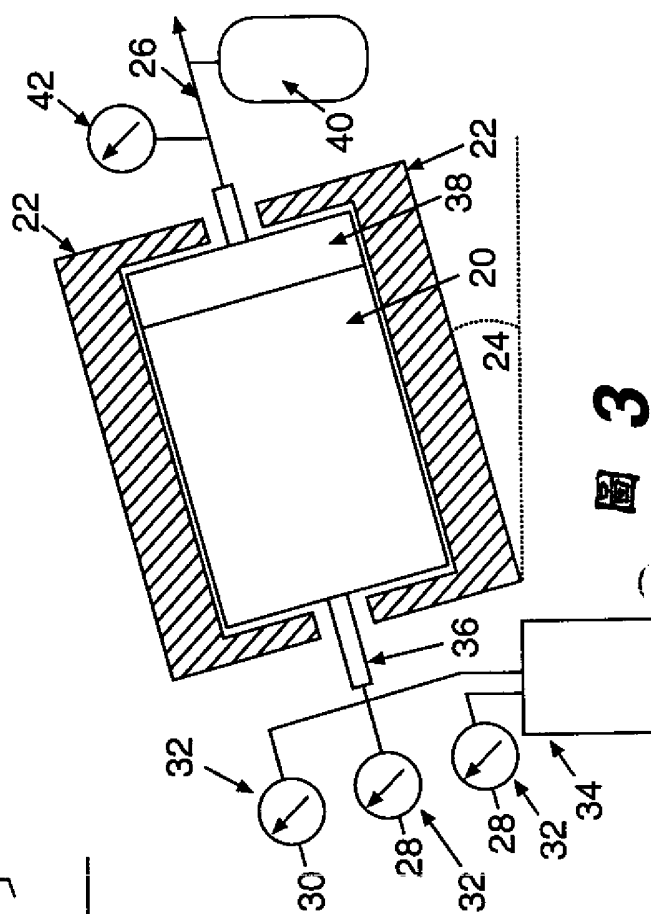
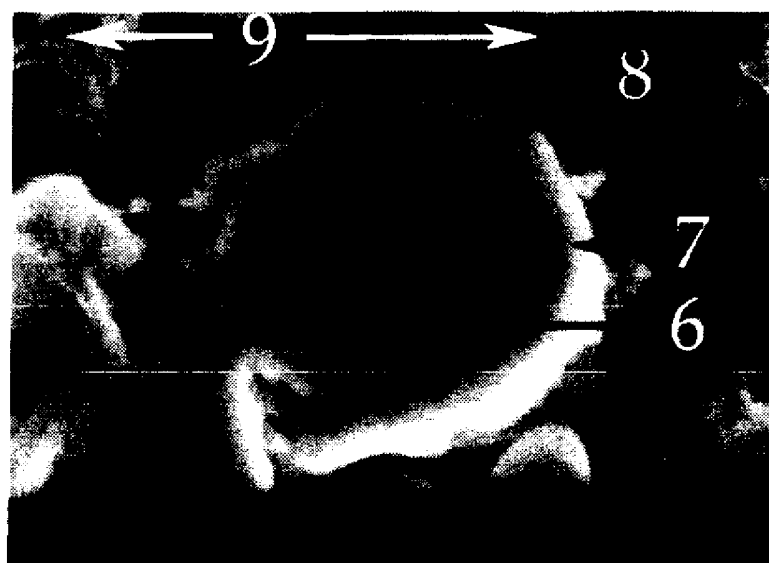


圖 3

413644



2

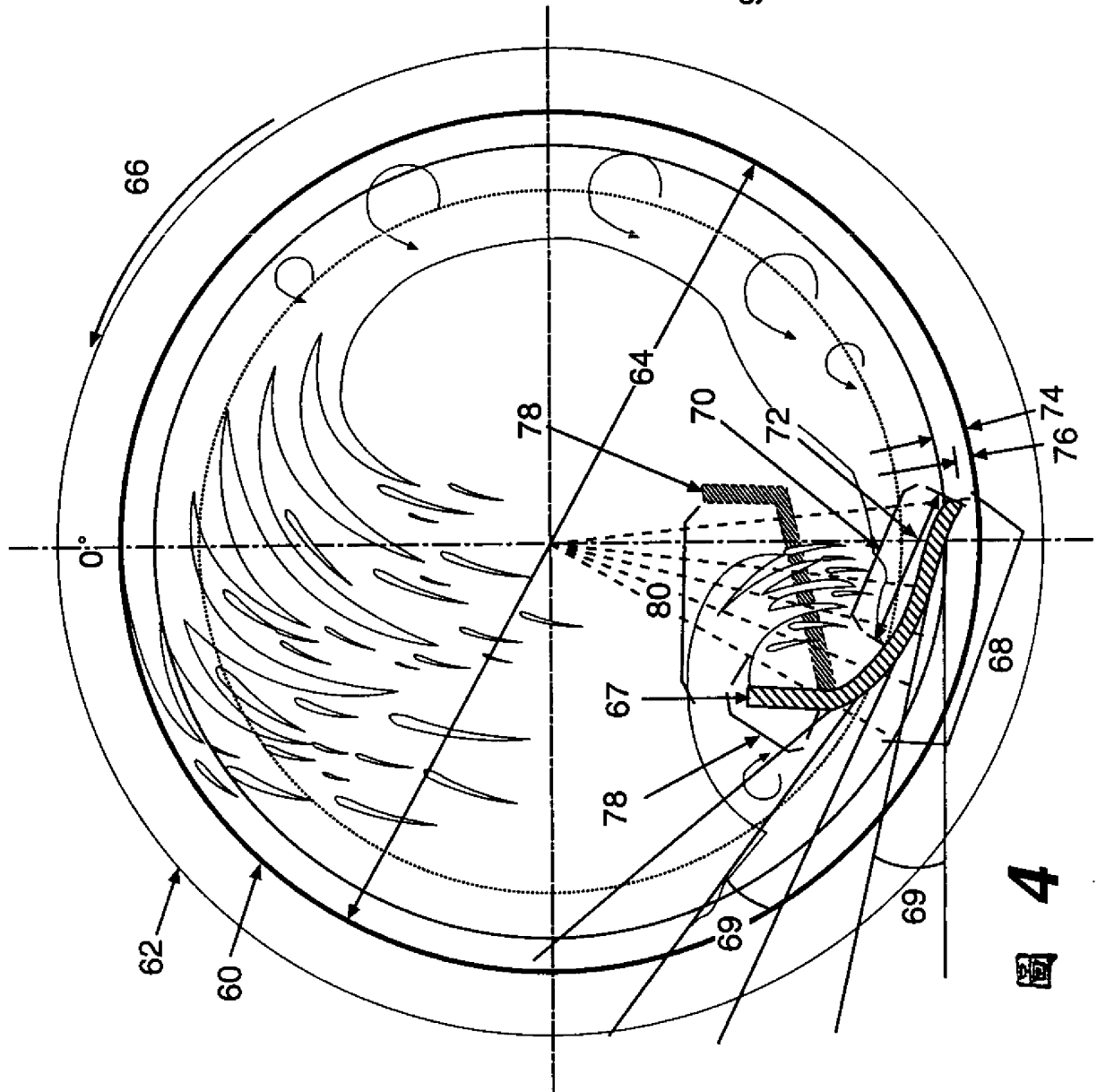


圖 4

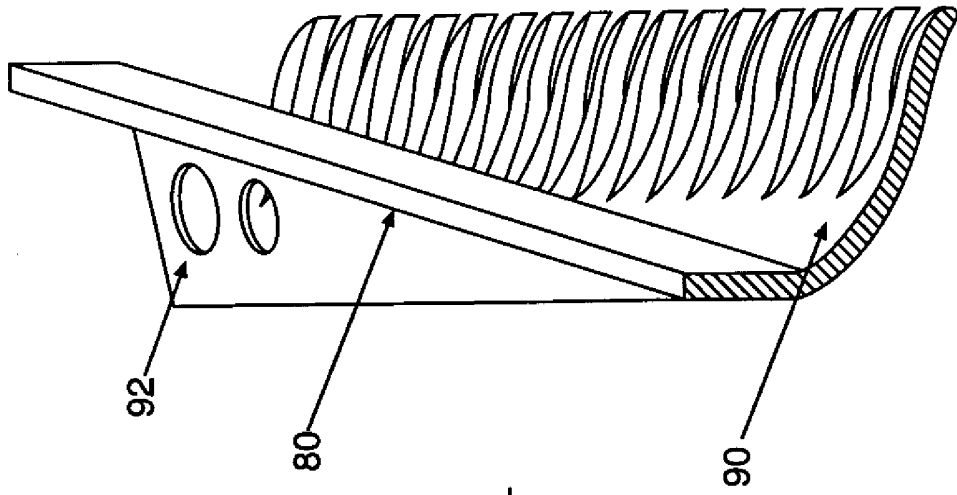


圖 5