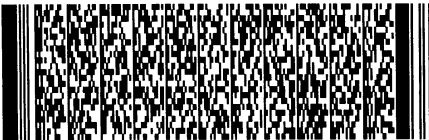


申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 斯拉非·維萊童 6. 俞良登
	姓名 (英文)	5. Thiraphat Vilaiithong 6. Lang Deng Yu
	國籍	5. 泰國 6. 中國
	住、居所	5. 泰國清邁市50200清邁大學239花開街快速中子研究院 6. 泰國清邁市50200清邁大學239花開街快速中子研究院
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

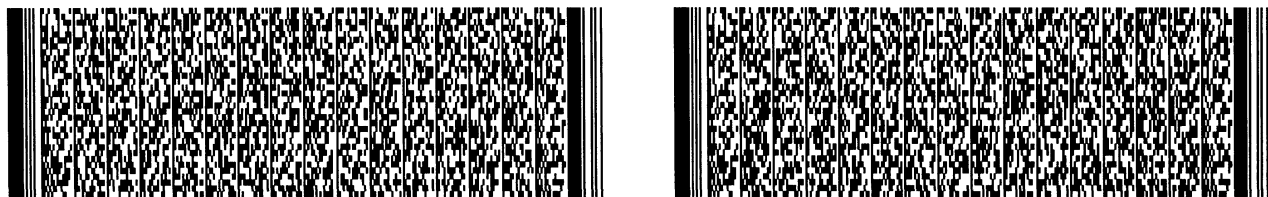
無

五、發明說明 (1)

本發明是有關於一種奈米級材料，且特別是有關於一種奈米結構碳化鎢陶金及其製造方法。

碳化鎢陶金具高硬度、高破裂韌性、耐磨耗性等性質，是一典型之模具、耐磨耗零件、切削刀具、鑽鑿工具材料。和傳統的碳化鎢陶金比較起來，奈米碳化鎢陶金具有較佳的機械性質。例如，晶粒尺寸約250 nm的WC/6.8 wt.%Co/0.8 wt.% VC其硬度可達2150VHN，幾乎是同樣組成的傳統碳化鎢/鈷的二倍；在耐破裂、磨耗性能上，奈米碳化鎢陶金亦遠優於傳統的碳化鎢陶金；用刮痕試驗來測試微米及奈米碳化鎢/鈷陶金之機械性質，結果顯示微米碳化鎢晶粒同時有破裂及塑性變形，而硬度較高的奈米碳化鎢則僅有塑性變形。換句話說，奈米碳化鎢/鈷不但較硬而且韌。另外，用奈米碳化鎢粉及鈷粉所燒結製成之切削工具，其奈米級的晶粒尺寸可使工件之加工面具有超細(奈米級)的表面平整度，特別適用於硬質材料的精準切削加工上。

近年來，有很多改善工具材料表面性能的方法如物理蒸鍍(PVD)、化學蒸鍍(CVD)及離子植入法(Ion Implantation)陸續地被開發出來。前二者較常被應用；而其方法為在工具表面鍍上硬質的耐磨層(如碳化物、氮化物、鑽石等)，以提高工具的使用效率與壽命。然而這些鍍膜除了在使用中經常會有剝落的現象，製程中的高溫也經常會改變甚至惡化基材的材質。而且鍍膜製程通常會在工具表面增加一層不甚均勻的厚度，使得原本的尺寸精



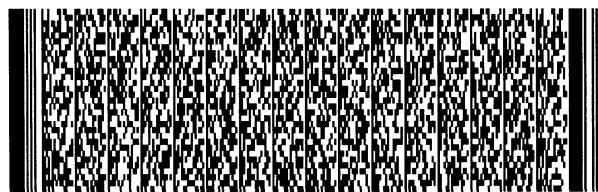
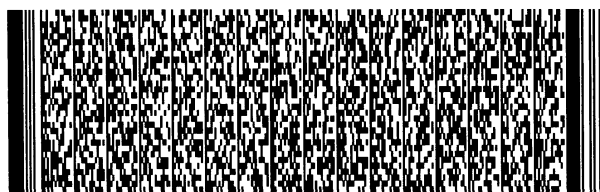
五、發明說明 (2)

度及表面粗度改變。相較之下，離子植入法藉嵌入材料近表面之離子以改進表面性能，不會有剝落、尺寸改變等問題；同時離子植入製程的溫度很低，不會使基材的材質惡化。有鑑於這些優點，離子植入製程在高速及高精密度之機械加工上有其潛在的應用價值。

本發明於奈米碳化鎢/鈷陶金材料表面植入一系列不同種類及劑量的離子，針對處理後材料之表面硬度/楊氏模數、摩擦係數、磨耗率等性質作系統化實驗研究；另外，本發明也研究植入材料表面之微觀結構、成分及強化機制。

發明之概述

本發明之目的就是在提供一種奈米結構碳化鎢陶金及其製造方法，碳化鎢/鈷材料之機械性質可藉結構奈米化而得到增進，而離子植入的表面處理可更進一步增進奈米碳化鎢/鈷表面之性質；將適當種類(碳、氮、氧、氫或以上之組合)及劑量($>10^{15}$ ions/cm²)之離子植入奈米碳化鎢/鈷後，材料表面之硬度可從18GPa增加60%以上而高達29GPa，同時其摩擦係數也大幅降低50%至0.17。磨耗表面以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察呈現延性磨耗破裂，而非一般之脆性磨耗破裂，說明材料之磨耗特性得到改善。此外，離子植入材料表面以原子力顯微鏡(AFM)量測，其表面粗糙度Ra約4nm，具超細表面平整度。掠角X光繞射(GIXRD)分析結果顯示離子植入處理在奈米碳化鎢/鈷次表面(約150nm厚)形成極高之(壓)應力(達5GPa以上)及奈米

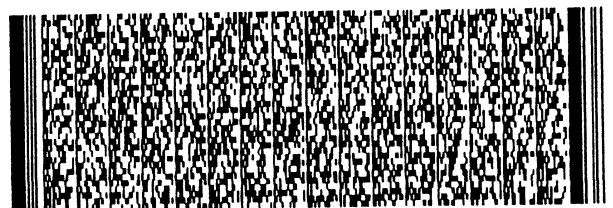
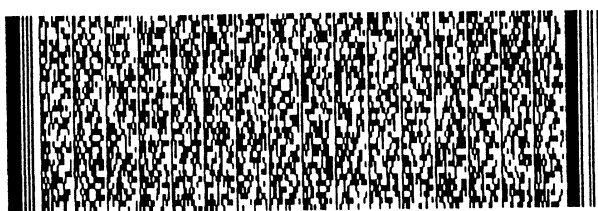


五、發明說明 (3)

碳化鎢晶粒(約40nm)，使得材料表面之機械、磨耗性質得到非常顯著的增進。以穿透式電子顯微鏡(TEM)分析植入層顯示在表面約150 nm厚度內，有極高密度並互相糾結在一起之差排(dislocations)、互相交錯之奈米雙晶(twins)和奈米疊差(stacking faults)、以及奈米差排胞(dislocation cells)等奈米結構在碳化鎢晶粒內形成。此外，電子微繞射(electron microdiffraction)分析碳化鎢晶粒顯示其內有具從優取向(preferred orientation)或織構(texture)之奈米次晶粒(subgrains)形成。

發明詳細說明：

奈米-碳化鎢粉及鈷粉之燒結成形是在控制的氣氛中進行。其過程包括除蠟(dewaxing)和除氣(degassing)的預燒結(pre-sintering)步驟，接著在共晶(eutectic)溫度以上(約1350°C)，用液態燒結法來完成。影響碳化鎢粉及鈷粉燒結緻密的因素包括粉體大小、形狀及純度、粒徑分佈；燒結過程中碳成分的平衡保持；潤滑劑、結合劑及晶粒成長抑制劑的適當使用等。奈米粉需要較多的結合劑及較長的時間將之與晶粒成長抑制劑藉攪磨研磨法均勻地混入碳化鎢粉及鈷粉中。另外，因奈米粉具極高的表面積，易吸附較高含量的氧，所以在燒結之前粉體表面氧化物之去除格外重要。這個步驟通常是在800至900°C之間氫氣的環境中進行；接著在同樣溫度、 H_2/C_2H_4 氣氛中做碳成分平衡保持的處理。最後在共晶溫度以上、真空高壓中



五、發明說明 (4)

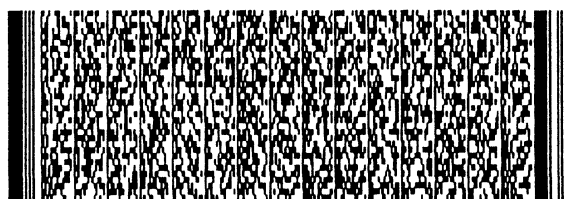
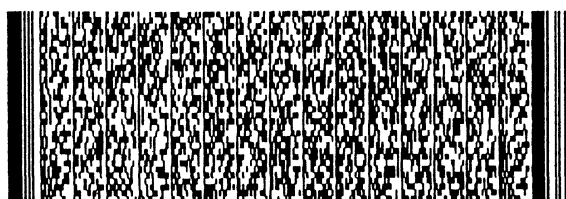
(1000psi 左右)燒結。在燒結過程裏，必須特別注意碳成份的平衡保持。這是因為在液相燒結過程中，碳會溶解在液態鈷中，造成碳成份的不平衡；過多或太少的碳會形成其它破壞材料機械性質的相。另外，過多的碳亦會引起碳化鎢相有不正常晶粒成長之現象。

在做離子植入處理前，樣品表面均以鑽石拋光液拋光至鏡面。之後，樣品放入離子植入機之靶室(target chamber)內，在 5×10^{-4} Pa真空中將適當種類及劑量之離子植入奈米碳化鎢/鈷。在植入處理過程中，樣品之溫度不超過 100°C 。

實施例

本發明實施例之奈米結構碳化鎢陶金之製造方法，首先，係將奈米碳化鎢粉及鈷粉藉由上述方法燒結成一碳化鎢陶金塊材。然後，將碳化鎢陶金塊材表面以鑽石拋光液拋光至鏡面。

之後，對於碳化鎢陶金塊材施行離子植入製程，以在該碳化鎢陶金塊材之次表面內形成包括差排(dislocations)、奈米雙晶(twins)、奈米疊差(stacking faults)、奈米差排胞(dislocation cells)、具從優取向(preferred orientation)或織構(texture)之奈米次晶粒(subgrains)、或上述奈米結構之組合。離子植入製程可植入碳、氮、氧、氫或上述離子之組合。離子植入劑量為 10^{15} 至 10^{30} ions/cm²。次表面之深度小於200奈米。次表面之微應力小於10GPa。



五、發明說明 (5)

在離子植入碳化鎢(WC晶粒 $<500\text{ nm}$)陶金後，材料表面之硬度顯著的增加，摩擦係數也可大幅降低。同時磨耗表面呈現延性磨耗破裂，說明材料之磨耗特性得到改善。此外，離子植入材料表面具超細表面平整度介於1至15奈米。

離子植入處理在奈米碳化鎢/鈷次表面形成極高之(壓)應力，同時在碳化鎢晶粒內形成極高密度且互相糾結在一起之差排(dislocations)、互相交錯之奈米雙晶(twins)和奈米疊差(stacking faults)、奈米差排胞(dislocation cells)、以及具從優取向(preferred orientation)或織構(texture)之奈米次晶粒(subgrains)等奈米結構，使得材料表面之機械、磨耗性質得到非常顯著的增進。

將本發明實施例所製造之奈米結構碳化鎢陶金，進行微結構觀察及機械性質測試得到以下結果。第1圖係顯示碳植入奈米碳化鎢/10wt.%鈷表面之微應力及碳化鎢晶粒大小隨表面深度變化之情形。從圖可知碳化鎢晶粒約為40nm且隨深度變化不大；而微應力在表面100nm內則超過4GPa以上，但隨深度而快速降低。

第2圖係顯示不同植入離子種類及劑量造成碳化鎢/鈷表面硬度隨深度變化之關係。當植入中或低劑量的碳、氮、氧、氫或上述離子之組合可顯著提升材料之表面硬度，而提升效果以氧及氮離子最為顯著。但當高劑量之離子(氮)植入，表面硬度似乎沒有顯著提升。第3圖係顯示



五、發明說明 (6)

碳植入碳化鎢/鈷表面之原子力顯微鏡分析，材料表面平均平坦度 $R_a = 3.5 \text{ nm}$ 。第4圖係顯示碳化鎢晶粒大小及碳植入處理對表面硬度及磨擦係數之影響。由圖可知碳化鎢晶粒之減小可提升材料之硬度同時降低磨擦係數；而離子植入及碳化鎢結構奈米化可更進一步地加強其效果。

第5圖係顯示磨耗表面之掃描式電子顯微鏡相片：(a)及(b)顯示未經植入處理碳化鎢/鈷表面呈脆性磨耗破裂，(c)及(d)顯示離子植入處理奈米碳化鎢/鈷表面呈延性磨耗破裂。

第6圖係顯示碳植入碳化鎢/鈷植入層穿透式電子顯微鏡分析 (a) 截面明視野(Bright Field; BF) 影像顯示厚度約150 nm之植入層內有互相交錯之奈米雙晶(twins)和奈米疊差(stacking faults)、及極高密度且互相糾結在一起之差排(dislocations)等奈米結構在碳化鎢晶粒內形成。(b)表面明視野影像亦顯示互相交錯之奈米雙晶(twins)和奈米疊差(stacking faults)、極高密度且互相糾結在一起之差排(dislocations)、及奈米差排胞(dislocation cells)等奈米結構在碳化鎢晶粒內形成，(c) 碳化鎢晶粒內之電子微繞射(electron microdiffraction)圖顯示具從優取向(preferred orientation)或織構(texture)之次晶粒(subgrains)形成。

離子植入法改進表面性質之奈米碳化鎢/鈷可用來做為一般模具、耐磨耗零件、鑽鑿工具及硬質材料的精準切

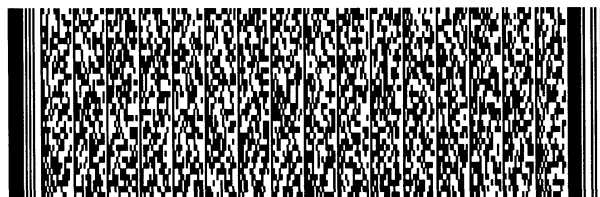
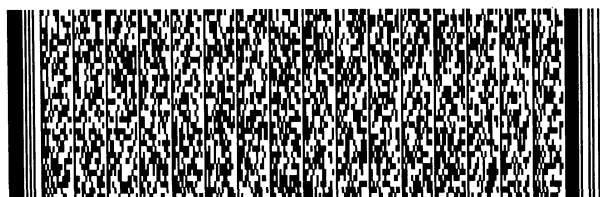


五、發明說明 (7)

削加工用之刀具等。具體而言，較高的硬度可增進工具/零件材料的加工速率；較好的耐磨耗性可延長工具/零件材料使用壽命；較高的破裂韌性使工具/零件材料有較好的破(碎)裂抵抗能力；較低的磨擦係數可減低工具/工件或零件間熱的產生；超細晶粒尺寸可保持工/模具的銳利平整，使加工及模具面有超細(奈米級)的表面平整度。這些材質上的改進，在機械材料加工業上，除了能提升產品品質並可節省大量金錢和時間。離子植入法改進表面性質之奈米碳化鎢/鈷亦可應用在微機電系統之超微細刀具、模具的製造；其應用範圍包括半導體(印刷電路板的加工)、精密機械及儀器業、光通訊業、消費電子業、超細纖維紡口、噴墨頭噴嘴版、微馬達零組件等。

由於奈米碳化鎢晶粒在燒結過程中會快速成長，因此目前在世界上並沒有真正地製造出具奈米碳化鎢晶粒陶金之塊材。離子植入法過去曾被用來改進傳統微米級碳化鎢陶金之表面性質，本案用適當種類、劑量及能量之離子植入奈米碳化鎢粉及鈷粉燒成之塊材內並在其表面形成特定之奈米結構，材料經測試後，其性質顯示出前所未見、跳躍式之增進。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

圖式之簡單說明：

第1圖係顯示碳植入奈米碳化鎢/10wt.%鈷表面之微應力及碳化鎢晶粒大小隨表面深度變化之情形。

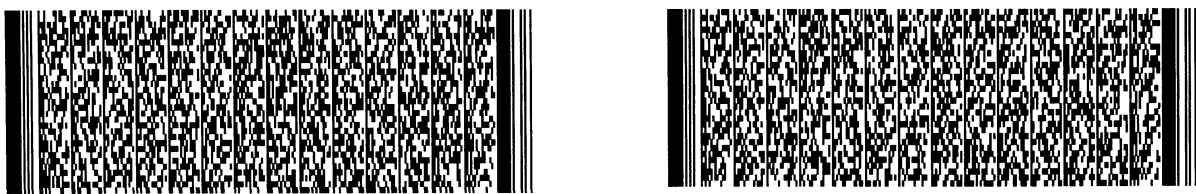
第2圖係顯示不同植入離子種類及劑量造成碳化鎢/鈷表面硬度隨深度變化之關係。

第3圖係顯示碳植入碳化鎢/鈷表面之原子力顯微鏡分析，材料表面平均平坦度 $R_a = 3.5 \text{ nm}$ 。

第4圖係顯示碳化鎢晶粒大小及碳植入處理對碳化鎢/鈷表面硬度及磨擦係數之影響。

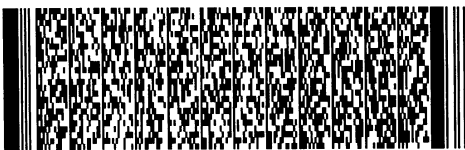
第5圖係顯示磨耗表面之掃描式電子顯微鏡相片：(a)及(b)顯示未經植入處理之碳化鎢/鈷表面呈脆性磨耗破裂，(c)及(d)顯示離子植入處理奈米碳化鎢/鈷表面呈延性磨耗破裂。

第6圖係顯示碳植入碳化鎢/鈷植入層之穿透式電子顯微鏡分析 (a) 截面明視野(Bright Field; BF)影像顯示厚度約150 nm之植入層內有互相交錯之奈米雙晶(twins)和奈米疊差(stacking faults)、及極高密度且互相糾結在一起之差排(dislocations)等奈米結構在碳化鎢晶粒內形成。(b)表面明視野影像亦顯示互相交錯之奈米雙晶(twins)和奈米疊差(stacking faults)、極高密度且互相糾結在一起之差排(dislocations)、以及奈米差排胞



圖式簡單說明

(dislocation cell) 等奈米結構在碳化鎢晶粒內形成，
(c) 碳化鎢晶粒內之電子微繞射(electron
microdiffraction)圖顯示具從優取向(preferred
orientation)或織構(texture)之奈米次晶粒(subgrains)
形成。

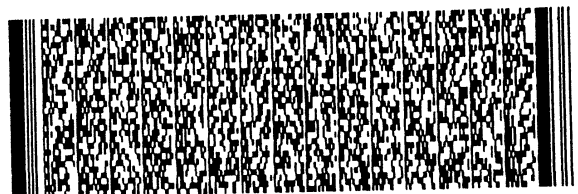
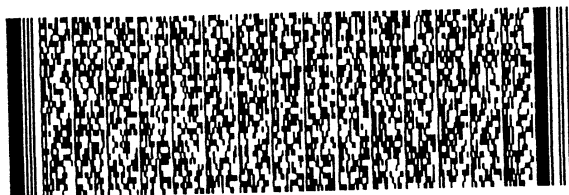


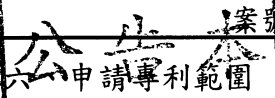
四、中文發明摘要 (發明之名稱：奈米結構碳化鎢陶金及其製造方法)

將適當種類(碳、氮、氧、氫或以上之組合)及劑量($>10^{15}$ ions/cm²)之離子植入奈米碳化鎢/鈷(WC/10wt.%Co)後，材料表面之硬度可從18GPa增加60%以上而高達29GPa，同時其摩擦係數也大幅降低50%至0.17。以穿透式電子顯微鏡(TEM)分析植入層顯示在表面約150 nm厚度內，有極高密度並互相糾結在一起之差排(dislocations)、互相交錯之奈米雙晶(twins)和奈米疊差(stacking faults)、以及奈米差排胞(dislocation cells)等奈米結構在碳化鎢晶粒內形成；此外，電子微繞射(electron microdiffraction)分析碳化鎢晶粒顯示其內有具從優取向(preferred orientation)或織構(texture)之奈米次晶粒(subgrains)形成。

英文發明摘要 (發明之名稱：NANOSTRUCTURED TUNGSTEN CARBIDE MATERIAL AND METHOD OF FABRICATING THE SAME)

A nanostructured tungsten carbide bulk material, sintered from tungsten carbide and metal such as cobalt nano-powders, comprises a tungsten carbide and a metallic binder such as cobalt phases. The tungsten carbide phase has nanostructures comprising a plurality of dislocations, twins, stacking faults, dislocation cells, nano-subgrains with preferred orientation or texture, or a combination thereof.





1. 一種奈米結構碳化鎢陶金，其包括：

一碳化鎢陶金塊材，其是藉由將奈米碳化鎢粉及鈷粉燒結而成，其中該碳化鎢陶金塊材次表面之碳化鎢相內具有複數個藉由離子植入碳、氮、氧、氫或上述離子之組合所形成之奈米結構，該離子植入劑量為 10^{15} 至 10^{30} ions/cm²，該結構包括差排(dislocations)、奈米雙晶(twins)、奈米疊差(stacking faults)、奈米差排胞(dislocation cell)、具從優取向(preferred orientation)或織構(texture)之奈米次晶粒(subgrains)、或上述奈米結構之組合。

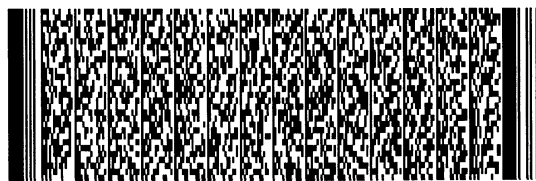
2. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構碳化鎢陶金，其中該次表面之深度為1至200奈米。

3. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構碳化鎢陶金，其中該次表面之微應力為1至10GPa。

4. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構碳化鎢陶金，其中該碳化鎢陶金塊材之表面平整度介於1至15奈米。

5. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構碳化鎢陶金，其中該奈米結構碳化鎢陶金是應用於一般模具、耐磨耗零件、鑽鑿工具或硬質材料的精準切削加工用之刀具。

6. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構碳化鎢陶金，其中該奈米結構碳化鎢陶金是應用於微機電系統之超微細刀具、模具的製造、印刷電路板的加工、超細纖維紡口、噴墨頭噴嘴版或微馬達零組件。



六、申請專利範圍

7. 一種製造如申請專利範圍第1項所述之奈米結構碳化鎢陶金之方法，其包括下列步驟：

將奈米碳化鎢粉及鈷粉燒結成一碳化鎢陶金塊材；以及

對於該碳化鎢陶金塊材施行離子植入製程，以在該碳化鎢陶金塊材次表面之碳化鎢相內形成包括差排(dislocations)、奈米雙晶(twins)、奈米疊差(stacking faults)、奈米差排胞(dislocation cell)、具從優取向(preferred orientation)或織構(texture)之次晶粒(subgrains)、或上述奈米結構之組合。

8. 如申請專利範圍第7項所述之奈米結構碳化鎢陶金之製造方法，其中該離子植入製程是植入碳、氮、氧、氫或上述離子之組合。

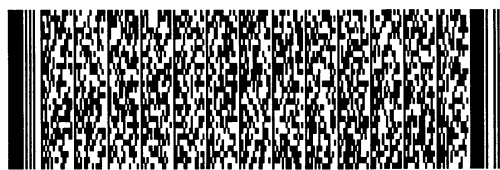
9. 如申請專利範圍第8項所述之奈米結構碳化鎢陶金之製造方法，其中該離子植入劑量為 10^{15} 至 10^{30} ions/cm²。

10. 如申請專利範圍第7項所述之奈米結構碳化鎢陶金之製造方法，其中該次表面之深度為1至200奈米。

11. 如申請專利範圍第7項所述之奈米結構碳化鎢陶金之製造方法，其中該次表面之微應力為1至10GPa。

12. 如申請專利範圍第7項所述之奈米結構碳化鎢陶金之製造方法，其中該碳化鎢陶金塊材之表面平整度介於1至15奈米。

13. 如申請專利範圍第7項所述之奈米結構碳化鎢陶金

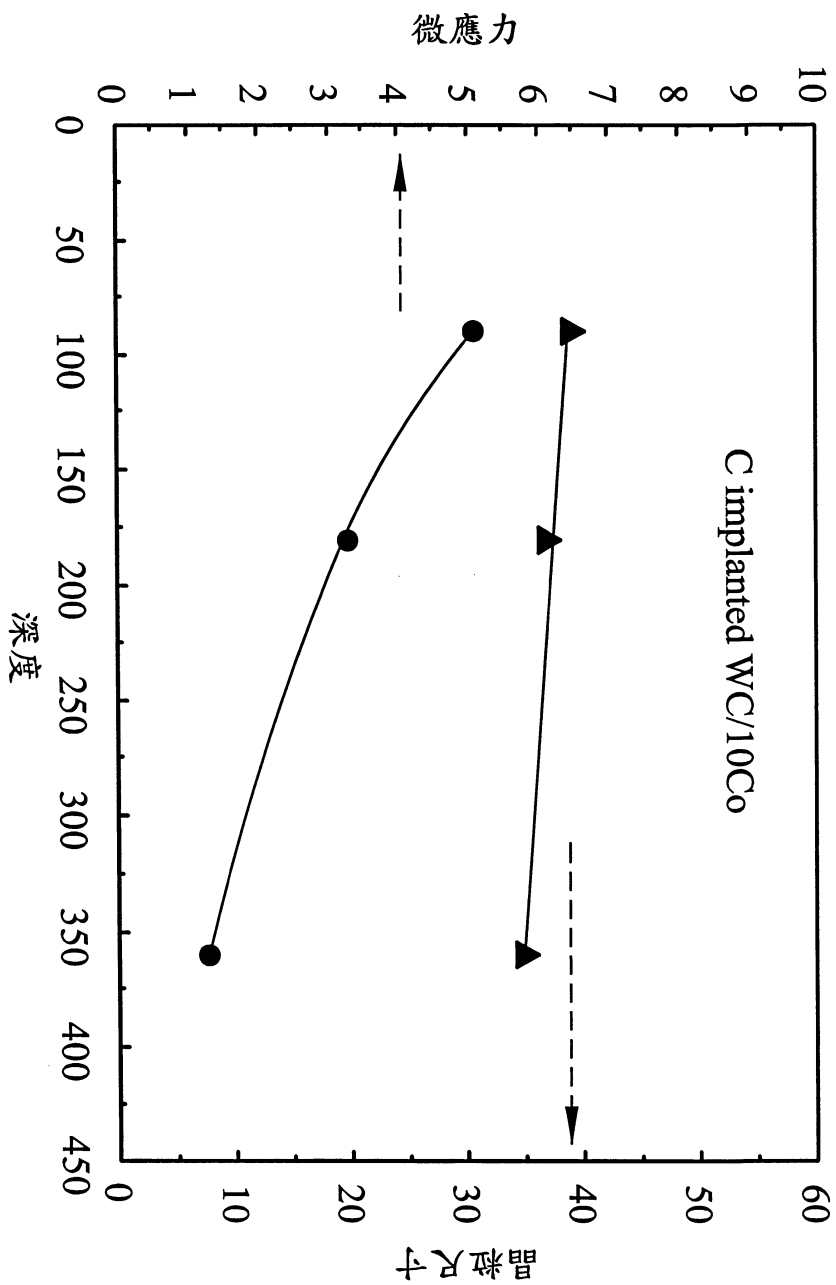


六、申請專利範圍

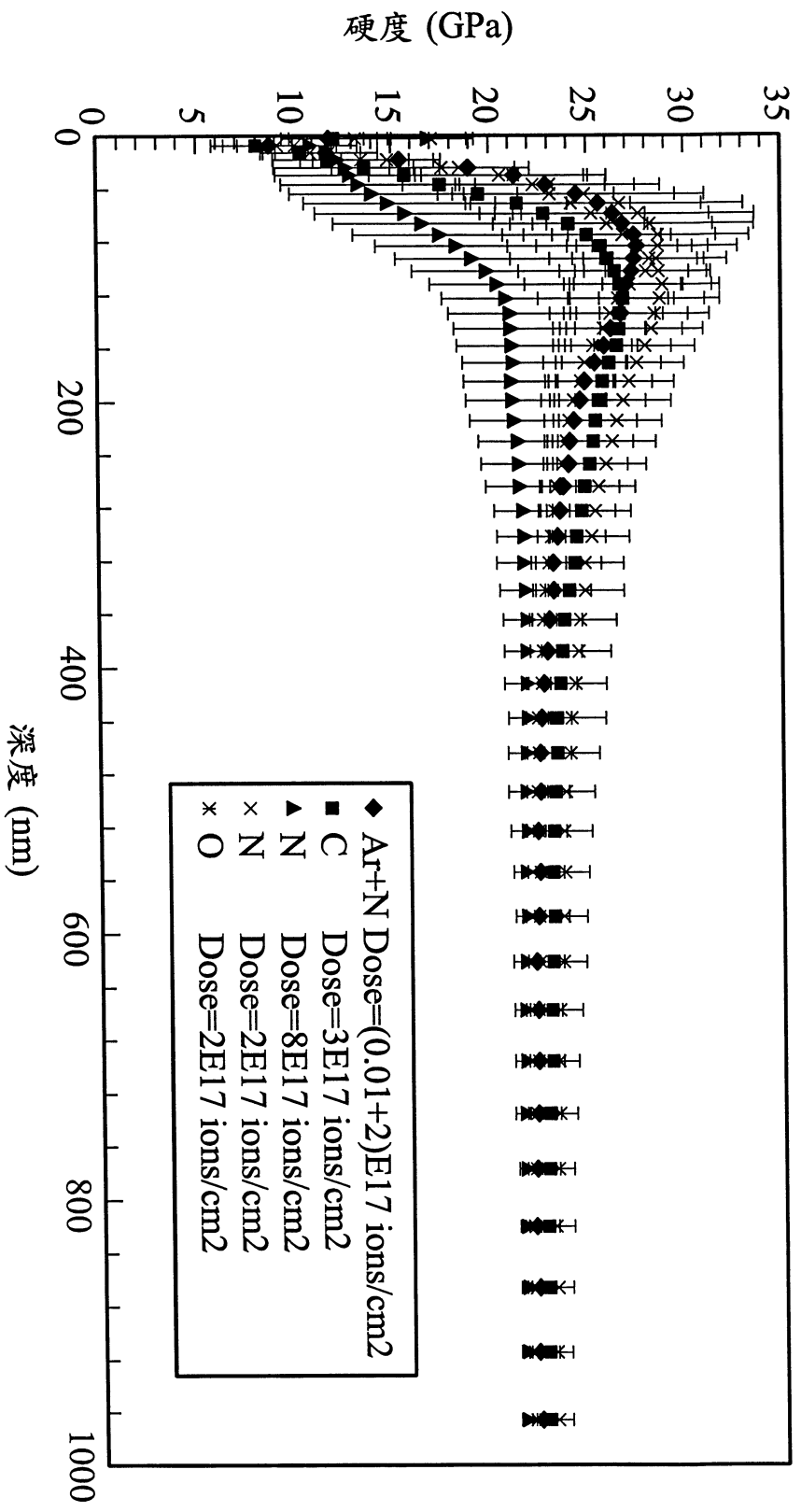
之製造方法，更包括在對於該碳化鎢陶金塊材施行離子植入製程之前，將該碳化鎢陶金塊材表面以鑽石拋光液拋光至鏡面。



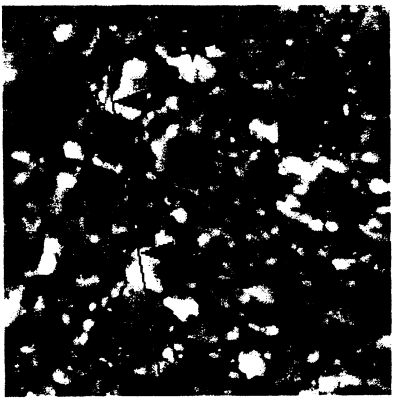
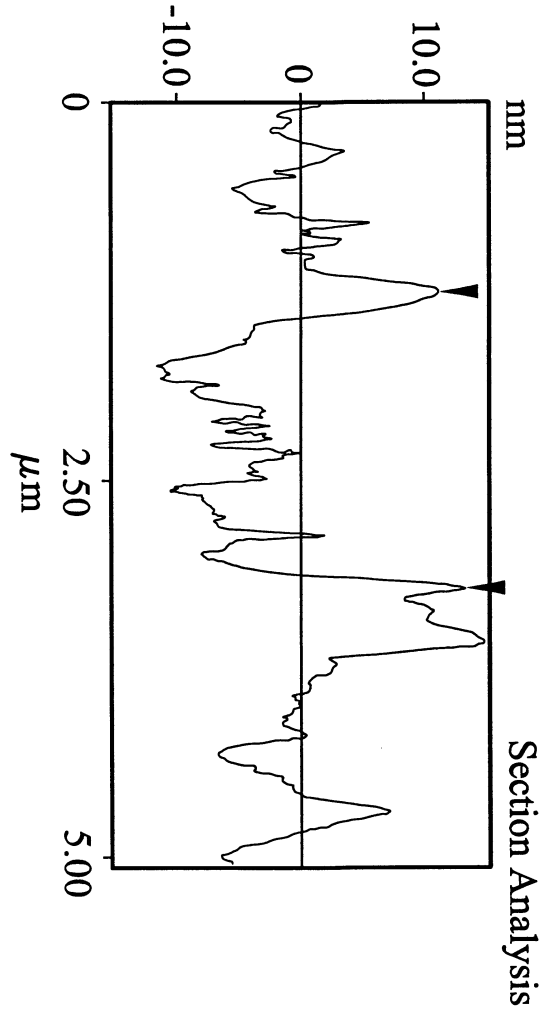
公告本



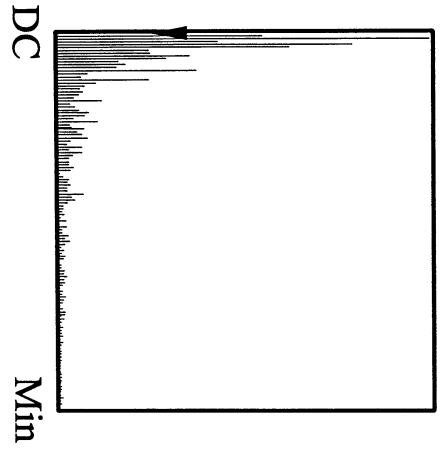
第 1 圖



第 2 圖



itri.001

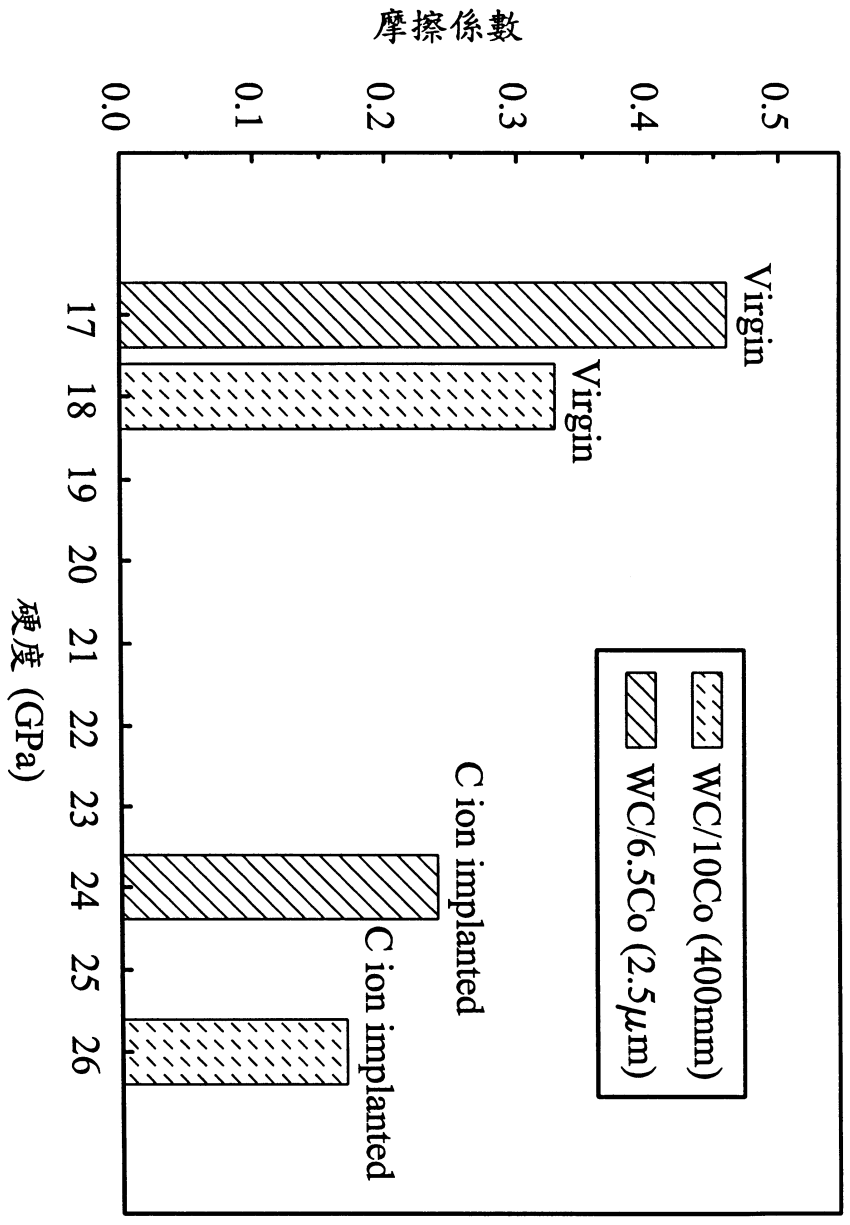


Spectrum

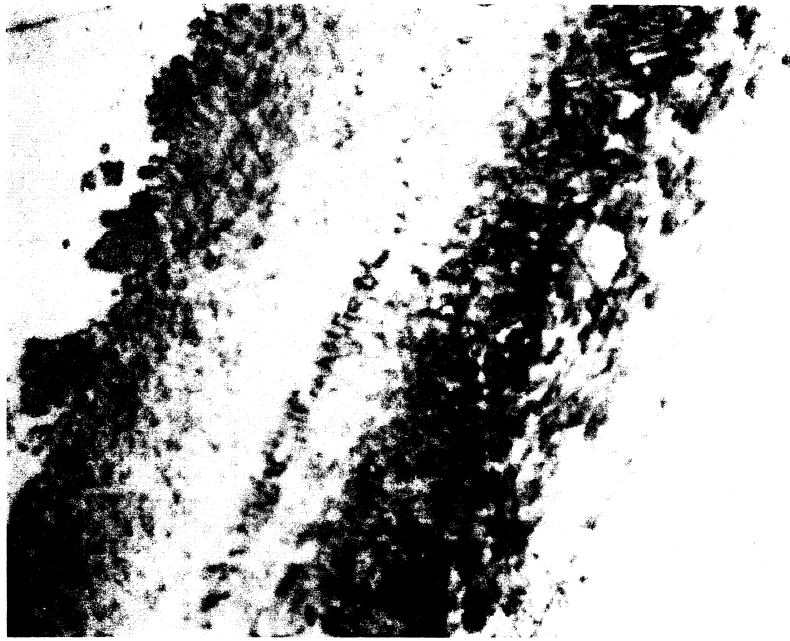
L	1.953	μm
RMS	5.339	nm
Ic	DC	
Ra (Ic)	3.732	nm
Rmax	25.873	nm
Rz	13.158	nm
Rz Cnt	valid	
Radius	17.157	μm
Sigma	6.492	nm

Surface distance	1.961	μm
Horiz distance (L)	1.953	μm
Vert distance	2.149	nm
Angle	0.063	deg
Surface distance		
Horiz distance		
Vert distance		
Angle		
Surface distance		
Horiz distance		
Vert distance		
Angle		
Spectral period		
Spectral freq		
Spectral RMS amp		

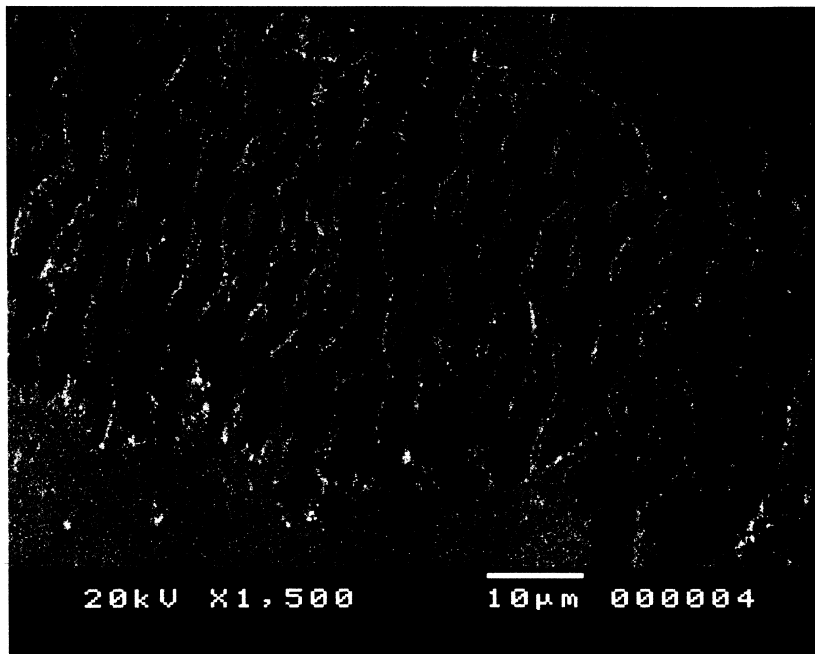
第 3 圖



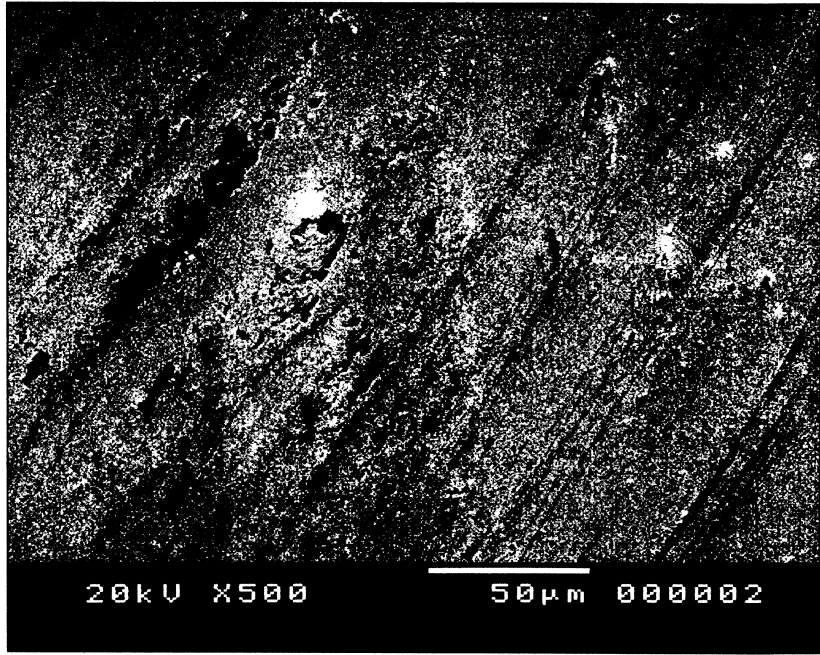
第 4 圖



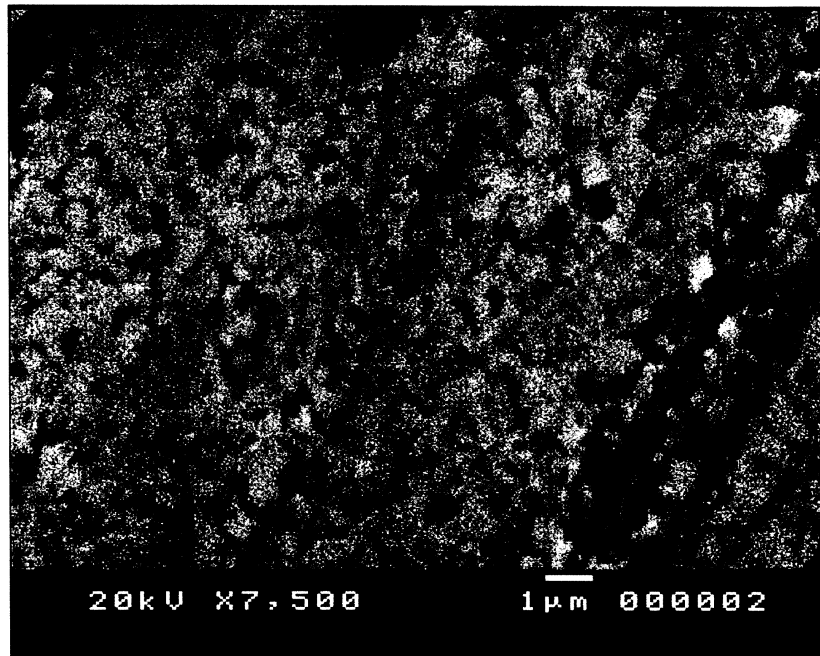
第 5a 圖



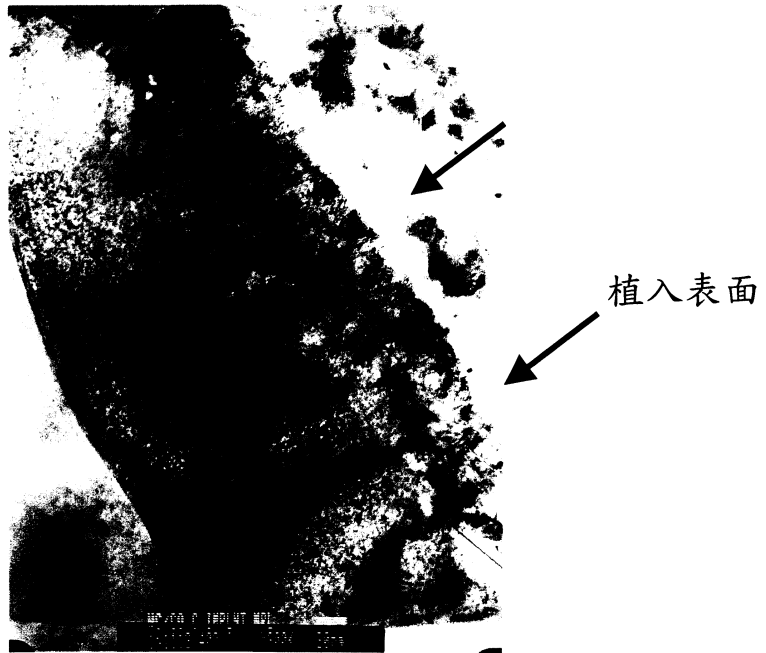
第 5b 圖



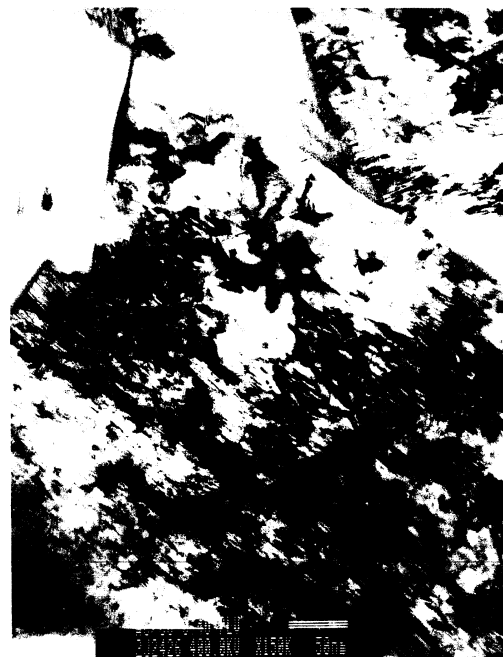
第 5c 圖



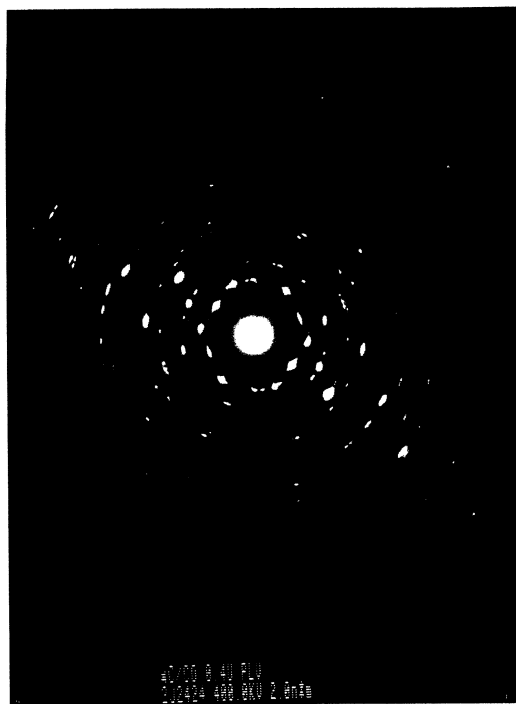
第 5d 圖



第 6a 圖



第 6b 圖



第 6c 圖

公告本

92年 6月 20日

修正

申請日期： 91. 6. 11

案號： 91112696

類別： C04B 35/541

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

574174

一、 發明名稱	中文	奈米結構碳化鎢陶金及其製造方法
	英文	NANOSTRUCTURED TUNGSTEN CARBIDE MATERIAL AND METHOD OF FABRICATING THE SAME
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 廖世傑 2. 洪松慰 3. 徐文泰 4. 陳金銘
	姓名 (英文)	1. Shih-Chieh Liao 2. Song-Wein Hong 3. Geoffrey Wen SHUY 4. Jin-Ming Chen
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 4. 中華民國
	住、居所	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 2. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 3. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 4. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代表人 姓名 (中文)	1. 翁政義
代表人 姓名 (英文)	1. Weng, Cheng-I	
