

科學圖書大庫

碳化鎢入門

譯者 高鄂

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

碳化鈦入門

譯者 高鄂

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會
監修人 徐銘信 發行人 陳俊安

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國七十一年十二月廿四日初版

碳化鎢入門

基本定價 1.20

譯者 高鄂 師範大學工業教育系畢業

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。 謝謝惠顧

局版臺業字第1810號

出版者 監修人 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱 13-306 號

發行者 付印人 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第 15795 號

承印者 大原彩色印製有限公司 台北市武成街三五巷九號

9221763
9286842
電話 9271575
9271576

電話 3070998

譯序

在粉末冶金的天地中，碳化鋨這扇小門裡，也是多彩多姿，美不勝收的。在民國七十年代的工業升級巨流裡，要跟上潮流，必先認清方向，才能迎頭前進。

本書將您利用最有效率的工具，為您自己，也為我們的社會國家，開創美好的明天。

感激楊順基先生的指正，使本書的內容不致於落伍。更希望海內先進不吝賜教。

高鄧 於中壢工業區
西元一九八一年七月

目 錄

譯序

第一章 發展史

第二章 碳化鈷的製造

2 - 1	由錫鑄提鍊錫.....	5
2 - 2	碳化錫.....	7
2 - 3	碳化錫·鈦.....	8
2 - 4	碳化錫·鈦·鉬(鋁).....	9
2 - 5	以鈦為基的碳化錫.....	10
2 - 6	調配碳化錫材質.....	11
2 - 7	壓形、預燒和修形.....	12
2 - 8	燒結.....	14
2 - 9	熱壓.....	17
2 - 10	熱靜均壓.....	17
2 - 11	碳化錫鍍膜.....	17

第三章 碳化錫的組成與結構

3 - 1	單純的碳化錫和鈷.....	27
3 - 2	碳化錫·碳化鈦與鈷.....	29
3 - 3	碳化錫·碳化鉬(鋁)與鈷.....	29
3 - 4	碳化錫·碳化鈦·碳化鉬(鋁)與鈷或鈷釘.....	30

3 - 5	碳化鈦 / 錫·鉬.....	31
3 - 6	碳化鉬 / 錫.....	32
3 - 7	以錫或合金作黏結金屬的碳化錫.....	32
3 - 8	其他基質的碳化錫成分.....	32

第四章 碳化錫的特性

4 - 1	密度.....	38
4 - 2	硬度.....	38
4 - 3	耐磨耗.....	39
4 - 4	楊氏彈性係數 E.....	39
4 - 5	剛性係數 G.....	39
4 - 6	蒲松氏比 μ	40
4 - 7	橫向破壞強度.....	40
4 - 8	抗壓強度.....	41
4 - 9	抗拉強度.....	41
4 - 10	衝擊強度.....	41
4 - 11	疲勞強度.....	42
4 - 12	熱膨脹係數.....	42
4 - 13	導熱性.....	43
4 - 14	比熱.....	43
4 - 15	矯磁力.....	43
4 - 16	電阻係數.....	43
4 - 17	透磁性.....	44

4 - 1 8	耐腐蝕性	44	8 - 2	電火花加工 [E D M]	68
第五章 常規檢驗與品質控制			8 - 3	電化學加工 [E C M]	69
5 - 1	比 重	47	8 - 4	超音波加工	69
5 - 2	硬 度	47	8 - 5	傳統加工法	69
5 - 3	外觀與金相組織	48	8 - 6	研磨與拋光	69
5 - 4	斷 裂	50	8 - 7	鍍 膜	70
5 - 5	磁 性	51	第九章 切削用的碳化鈷		
5 - 6	內在的孔隙率與直接 非破壞性試驗	51	9 - 1	切削刀具的分類	72
5 - 7	鍍膜的厚度與構造	51	9 - 2	適合每一操作的正確 材質	73
第六章 碳化鈷產品的設計			9 - 3	界面膠黏與漬陷	73
6 - 1	直接壓製	57	9 - 4	基本加工數據	76
6 - 2	凹形與修形	58	9 - 5	木工用刀具	77
6 - 3	設計要點	58	9 - 6	其他材料的加工	78
6 - 4	靜均壓製法	59	第十章 非切削加工的用途		
6 - 5	擠壓法	59	10 - 1	鑽岩石與剖石塊	86
6 - 6	熱壓法	59	10 - 2	金屬成型用工具或模 具	87
6 - 7	熱靜均壓法	60	10 - 3	機器的配件	87
6 - 8	公 差	60	10 - 4	耐磨耗產品	87
6 - 9	碳化鈷材質	60	10 - 5	研磨料	88
第七章 碳化鈷的接合與固定 的方法			第十二章 碳化鈷的規格		
7 - 1	機械固定法	62	11 - 1	德 國	94
7 - 2	熔 接	64	11 - 2	美 國	95
7 - 3	硬 焊	64	11 - 3	蘇 俄	96
7 - 4	非金屬的黏結劑	65	11 - 4	國際標準化組織的標準	97
7 - 5	橡膠熟成法	65	11 - 5	英 國	99
第八章 燒結後的加工作業			11 - 6	取代的規格	100
8 - 1	輪磨或研磨	67			

第一章 發展史

碳化鈷是一系列硬度很高，加工相當困難，很耐磨耗的合金，是粉末冶金技術的製品。碳化鈷有人稱作“鎢鋼”或“超硬金屬”或“超硬合金”等不同的名稱，而任何一種材質的碳化鈷都是用黏結金屬，在燒結溫度時熔化，而將碳化鈷顆粒燒結成一整體，但是每種碳化鈷的成分和特性仍然有很大的差別。

第一位發現碳化鈷的法國化學家莫瓦桑 (HENRI MOISSAN, 1852-1907)，將鈷粉與碳粉混合，加熱到相當高的溫度以後，發現了一種非常硬又耐磨耗的物質，只是他所作出的碳化鈷太脆，不適合工業上用。在1920年代德國的施勞特 (KARL SCHRÖTER) 研究成功了燒結碳化鈷，他發現碳化鈷粉末與10%以內的鐵、鈷或錳的金屬粉末混合，壓成粉塊再經攝氏1500度的燒結後，可以作成孔隙率很低而硬度非常高，又有相當強度的產品——燒結碳化鈷。

這種燒結碳化鈷，自1927年由德國克魯伯 (KRUPP) 公司以維迪亞 (WIDIA) 的商品名稱推出碳化鈷刀具、模具以來，各國紛紛研究改進，可以分成兩大類：一類以碳化鈷為基礎的；另一類則避免用碳化鈷，而研究其他的碳化物產品。(見附表1-1，表1-2)。

早期的研究重點在改良抽線用模具，而後改進碳化鈷切削刀具，然後才擴展到各式各樣的模具、工具、耐磨耗產品或機器零件。依據目前的國外統計資料，約有半數的碳化鈷產品用在採礦工具上；而日常家庭用的五金，也有不少是鑲了碳化鈷的；而國內仍然以工業用的刀具、模具為主。

碳化鈷在這五、六十年的時間裡，發展得非常地快，但是，各個生產廠商之間所製作的碳化鈷材質，未能統一或標準化。雖然在二次大戰期間，德國和歐陸的國家已儘速標準化，也只是基於用途或應用方面而已，對於碳化鈷材質的成分或特性，並未能標準化。戰後將德國的標準推廣，發展成為國際標準化組織 (ISO) 的稱呼系統。而在美國却有另外一套“工業編號” (Industry Code)，也是以用途為基礎的。所以，各個不同廠家的碳化鈷

2 碳化鈷入門

表 1-1 以碳化鈷 (WC) 為主的燒結碳化鈷發展史

1923-25	單純的碳化鈷和鈷 [WC - Co]
1929-31	複合碳化鈷，添加碳化鈦 [WC - TiC - Co]
1930-31	複合碳化鈷，添加碳化鉻、碳化釔、碳化鉬 [WC - TaC(VC, NbC) - Co]
1932	複合碳化鈷，添加碳化鈦，碳化鉻、碳化鋨 [WC - TiC - TaC(NbC) - Co]
1938	複合碳化鈷，添加碳化鈦 [WC - Cr, C _x - Co]
1956	複合碳化鈷，添加碳化鈦，碳化鉻、鉬、碳化鉻 [WC - TiC - Ta(Nb)C - Cr, C _x - Co]
1959	複合碳化鈷，添加碳化鈦，碳化鉻 [WC - TiC - HfC - Co]
1968-69	複合碳化鈷，添加碳化鈦，碳化鉻、碳化鋨、碳化鉬。 [WC - TiC - TaC(NbC) - HfC - Co] 或 [WC - TiC - NbC(TaC) - HfC - Co]
1965-78	在碳化鈷外表鍍碳化鈦、氮化鈦、碳氮化鈦、碳化鉻、氮化鉻以及氧化鋁 [TiC, TiN, Ti(C, N), HfC, HfN, Al _x O _y]
1967-70	超微粒碳化鈷
1965-75	熱靜均勻的壓形法
1969-71	熱化學的表面硬化法
1974-77	碳化鈷上鍍復晶鑽石層
1973-78	鍍多層的複合碳化鈷，碳化氮及氮化物；或是複合碳化鈷，碳化氮，氮化物，及 氧化物。
1976-79	複合碳化鈷，添加釤 [Ru]

表 1-2 不含碳化鈷 (WC) 的超硬合金發展史

1929-31	碳化鈦與碳化鉻，用鎳、鎘、鉬黏結 [TiC - Mo, C - Ni, Cr, Mo]
1930-31	碳化鉻和鎳 [TaC - Ni]
1931	碳化鈦，碳化鉻和鈷 [TiC - TaC - Co]
1931	碳化鈦與鎗、鉬、鎳、鎳、鈷 [TiC - Cr, Mo, W, Ni, Co]
1938	碳化鈦、碳化鉻與鎩、鐵 [TiC - VC - Ni, Fe]
1944	碳化鈦、碳化鉻與鎳、鈷 [TiC - NbC - Ni, Co]
1949	碳化鈦、碳化鉻、碳化鋨、碳化鉬和鎳 [TiC - VC - NbC - Mo, C - Ni]
1950	碳化鈦、碳化鉻、碳化鉻與鎳、鈷、鎗、鉬 [TiC, (Mo, C, TaC) - Ni, Co - Cr]
1952-66	碳化鈦與可熱處理的合金鋼
1957	碳化鈦與硼化鈦 [TiC - TiB ₂]
1965-70	混合的碳化鈦與碳化鉻、和鎳、鉬 [TiC - Mo, C - Ni, Mo]
1968-70	固溶的碳化鈦、鉬、和鎳、鉬、鎗 [Ti, Mo) C - Ni, Mo, Cr]
1969-70	碳化鈦、氮化鈦和鎳 [TiC - TiN - Ni]
1968-73	碳化鈦與氧化鋁 [TiC - Al _x O _y]
1972-75	碳化鈦、氮化鉻和鎳 [TiC - TaN - Ni]

表 1·3 切削用碳化鈷材質長舉例 *

稱呼系統 國際標準組 織應用編號	美國工業編號	英國硬金屬 學會的編號	成分				特性			
			碳化鈷 或 碳化鈦	碳化鈷 或 碳化鈦	碳化鉻 或 碳化鋯	鉻 鋯	密度 克／立方厘米	H V 3	純度	橫向破壞強度 牛頓／方呎米
P01	C8	919	80	7	6	10	10	5.8	1900	850
P01	C8	919	50	35	6	8.5	1900	1100	1100	1100
P05	C7	926	78	16	6	11.4	1820	1300	1300	1300
P10	C7	727	69	15	8	11.5	1740	1400	1400	1400
P15	C6	635	78	12	3	7	11.7	1660	1500	1500
P20	C6	444	79	8	5	8	12.1	1580	1600	1600
P25	C6	344	82	6	4	8	12.9	1530	1700	1700
P30T	C5	353	84	5	2	9	13.3	1490	1850	1850
P40	C5	263	85	5	10	10	13.4	1420	1950	1950
P50		182	78	3	3	16	13.1	1250	2300	2300
M10		453	85	5	4	6	13.4	1590	1800	1800
M20		363	82	5	5	8	13.3	1540	1900	1900
M30		263	86	4	2	10	13.6	1440	2000	2000
M40		273	84	4	2	10	14.0	1380	2100	2100
K01	C4	930	97		1	3	15.2	1850	1450	1450
K05	C4	830	95		4	4	15.0	1780	1550	1550
K10	C3	741	92		2	6	14.9	1730	1700	1700
K20	C2	560	94		-	6	14.8	1650	1950	1950
K30	C1	280	91		-	9	14.4	1400	2250	2250
K40	C1	290	89		-	11	14.1	1320	2500	2500

*各廠家的產量，可能有很大出入。

4 碳化鎢入門

材質，雖有同樣的標準稱呼，在基本上也很相似，却不能保證這些材質，在成分、硬度、韌性、耐磨耗、切削特性或其他特性等方面，有相近或相似的地方。（見附表 1-3）。

近年來，在碳化鎢切削刀具方面，有着兩項突破性的發展，第一是改用夾持式或稱為捨棄式的可定位碳化鎢刀片，用不着硬焊的；第二是“鍍膜”科技的快速進展。

硬焊式刀片由於焊接過程所留下的殘餘應力，或是焊接的設計不良，或焊接技巧不熟練，都使得刀具的切削效果或多或少的受到影響。硬焊式刀片的好處是可以一再地研磨，直到把碳化鎢磨光為止；但是，每磨一次，刀具要重新調整一次，才能維持加工的正確性。由於人工日益昂貴，使得歐美，日本以及其他地方，如台灣，採用了“可定位刀片”就愈來愈合算了。由於可定位刀片的尺寸精密，夾在刀柄上不必重新調整位置；只是每一個切削刀刃，只能用一段短的時間，到不再鋒利時就要更換。由於不用焊接，也就沒有焊接應力；由於“只用一次”的觀念為人們所接納，所以就進一步採用更硬，更耐久的碳化鎢材質。

有了“真空蒸着”（真空鍍）的鍍膜科技，在較強韌、較耐震的碳化鎢材質上，鍍上一層更硬、更耐磨耗的碳化鈦或氧化鋁，使碳化鎢刀具加倍耐用，只是這種刀片不能再磨利，因為一磨就會將表層鍍的“超硬層”磨去了。

最近有人利用熱靜均壓法〔Hot Isostatic Pressing (HIP)〕來改良碳化鎢的品質，對這個行業將有深遠的影響。已往因為這種操作的成本很貴，沒有採用；用熱靜均壓法，使得殘餘的孔隙率，在燒結溫度的高壓惰性氣體的擠壓下，自碳化鎢裡擠出來；經過這步操作的產品，使得韌性、破壞強度，以及抗震力等都增加二至三倍，對大尺寸的產品剔退率的降低貢獻很大。舉例來說，要拋光到鏡面的延壓輥輪，合格率由百分之五提升到百分之九十五。又如，採鑽用的工具，經過這種處理，消除了小孔隙的應力生成，而增強了工具的壽命。

展望碳化鎢這一行業的未來，由於才只有五十年，前途未可逆料；原作者認為，當前要作的一件極困難任務就是建立一套真正的國際標準，對各廠家的產品能有真正公平的評估。

第二章 碳化鈷的製造

碳化鈷的製造過程相當長，而且製作程序很複雜，可以說每一步驟，對於製造碳化鈷都有重大的關聯；就另一方面來看，這些操作在碳化鈷業是獨一無二的。

碳化鈷的基本成分是碳化鈷顆粒—構成硬度和耐磨耗；用比較軟，又富韌性的黏結金屬鈷來結合成一整體。而後，在碳化鈷裡增添或有下列碳化物取代碳化鈷顆粒，如碳化鈦、鉻、銻、鉻、鉑、或鈴等一項或多項；黏結的金屬也同樣可用鎳，或鎳鉻合金所代替。

製造碳化鈷的主要步驟是：

生產鈷粉

製成碳化鈷粉

製造其他的碳化物及合金

加入鈷粉調配成各種材質的碳化鈷粉料

壓形

預燒

修形

燒結

這些製造過程的相互關係，如圖 2-1 所示。除了部分碳化鈷是燒結後就使用外，可能要洗砂、研磨、拋光、或是表面鍍一層更硬，更耐磨耗的外膜，然後才使用。

2-1 由鈷礦提煉鈷

在碳化鈷的製造過程裡，只有鈷要先鍊成純的金屬，然後才碳化成碳化鈷；而別的碳化物，直接由金屬氧化物碳化而成，省去了中間過程。鈷粉對於燒結產品的晶粒大小和組成特性等，有關鍵性的影響；若在前的過程發生了誤差，使得後續的生產過程，很難校正這誤差，或恢復至原有的特性。

鈷礦，主要是重石，即鈷酸鈣礦¹（Scheelite）以及鈷鐵錳礦²

6 碳化鎢入門

(Wolframite) 經由專業的小型工廠精選後，再經過下述的作業過程；重石粉碎、磨細並分級後，在熱氫氧化鈉液中成為錫酸鈉溶液。然後加鹽酸中和，再加氯化鈣，形成錫酸鈣的沈澱。而後，再用鹽酸得到錫酸的沈澱。

錫酸可以直接轉化成黃色的三氧化錫 (WO_3)，按轉化作用時的溫度，所用的保護氣氛，和錫酸本身的條件，決定氧化錫顆粒的大小。或者將錫酸的沈澱重新溶解在氨水，再用鹽酸中和而得到同質異構的錫酸銨結晶。若經蒸煮的結晶，是含五個結晶水的塊狀結晶 [$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$]；但若是低於 $50^{\circ}C$ 的低溫，則得到含十一個結晶水的針狀結晶 [$5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$]。

含五個結晶水的，依照本身顆粒的大小和後續的作業條件，所製成的錫粉顆粒尺寸，平均在一微米（百萬分之一米）到五微米之間，也有大於五微米的。而含十一個結晶水的顆粒通常要細些，所以可作成 0.8 到 1.2 微米的錫粉。調製不同的錫酸，可以做成小於 0.25 微米到大於 10 微米的寬範圍的錫粉顆粒。然而，在實際運用上，每一批粉料的顆粒大小，要盡可能的保持接近一致的尺寸；倘若在壓形粉塊裡有不同的顆粒尺寸時，常導致再結晶化，即在燒結時顆粒增大而形成“軟點”。這也就是碳化鎢業者在品管上特別強調，要抑制晶粒的增長，必須保持同一批粉料裡的顆粒尺寸均勻。

高純度的同質異構錫酸銨或錫酸，在不銹鋼的容器內煅燒（氧化）成氧化錫；然後在乾燥的氫氣氛下，將裝在不銹鋼或耐熱鎳合金皿中的氧化錫，通過分段加熱的氫氣爐，還原成錫粉。金屬錫粉的還原可以一次完成；也可以生成中間產物——“棕色的二氧化錫 (WO_2)”，然後再以較高的溫度還原成錫。若還原時的氫氣最乾燥，而且是最低的反應溫度，所用時間最長久時，可得到最細的錫粉。當然，這樣的コスト也最高。

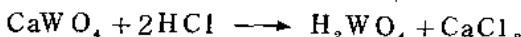
氫氣所含的水蒸氣最容易導致晶粒增長。事實上很不如人意，因為在還原的過程裡，也產生了水氣，即使留心將輸入的氫氣先作乾燥或脫水的處理；若氫氣與還原反應的粉料接觸時間太久時，會很快就變得潮濕。氫氣的預乾，可用活化礬土或五氧化二磷來吸附水氣，或用冷凍到露點以下的溫度（攝氏零下 40 度以下）脫去水氣。通過還原爐的氫氣，不是在出口燒掉，就是經過乾燥再循環使用。氫氣的再循環可以獲得較大的氫氣流量；可是，要維持氫氣的純淨就倍加困難了。

由於錫粉的顆粒小自 0.25 微米，大到 10 微米，所以，這兩種尺寸的體積差異，超過六萬倍（即同重的粉末，顆粒愈小時所佔有的空間愈大）。一般說的“微粒”尺寸小於 0.7 微米，“細粒”的 1 微米，“中粒”的 1.5

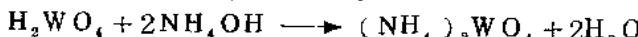
到 2 微米，“粗粒”的 3 到 4 微米。超微粒的尺寸比 0.1 微米更細，有特殊的用途，通常是用特別的化學方法製成。雖然超微粒的鈷粉可以製作非常細，非常耐磨耗的碳化鈷，（若添加某些成分，也可作成有非常韌性的材質），超微粒鈷粉很昂貴，而且在加工過程裡要特別的小心，所以，不為大多數的碳化鈷業者所愛用。事實上，只有少數的碳化鈷業者用小於 1 微米的。要決定每批粉料的尺寸，通常用費氏細篩分粒器 (Fisher Sub-Sieve-Sizer) 來鑑定。

補充資料：

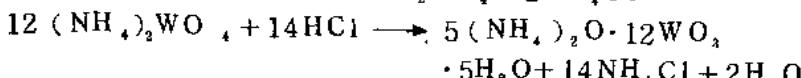
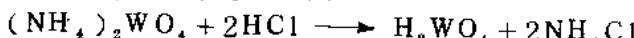
① 重石的主要成分是鈷酸鈣 (CaWO_4)，先與鹽酸作用，生成鈷酸與氯化鈣。化學反應式：



鈷酸與雜質不溶於鹽酸，而氯化鈣溶於鹽酸，所以可將鈷酸等分離出來，再與銨化合成鈷酸銨。化學反應式：

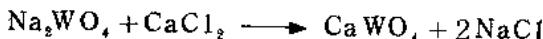


而鈷酸銨溶於氨水，可與雜質分離，然後再與鹽酸作用，生成鈷酸或同質異構鈷酸銨的沈澱。化學反應式：



同質異構鈷酸銨沈澱用離心機分開，然後再鍛燒成三氧化鈷。三氧化鈷用氫氣還原成鈷粉，以後才與碳烟拌合，在氫氣爐中化合成碳化鈷顆粒。

② 鋨鐵錳礦的主要成分是鈷酸鐵錳 [$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$]，與氫氧化鈉化合成可溶的鈷酸鈉，與其他不溶的雜質分離後，與氯化鈣作用。生成鈷酸鈣。化學反應式：



其後的化學反應過程，跟重石的一樣。

2-2 碳化鈷

由鈷粉作成一碳化鈷 (WC) 是直截了當的，只要將鈷粉和碳烟混合勻稱，在攝氏 1400 到 2650 度之間鍛燒。於一定時間內要維持夠高的溫度，使碳化能澈底完成，同時也使殘留的不純物都揮發出去；但是也不能溫度過高，使新生成的碳化鈷顆粒，有晶粒增長的趨勢。

由於鈷粉與碳烟的密度相差懸殊，所以在拌合時要非常的小心。要拌和

I 碳化鎢入門

得均勻，通常用球磨機來作，也有用別的設備的。製造碳化鎢用的碳烟品質，要選擇高品質的；只有高品質高純度的碳烟才不會結塊，而且，比最細的鎢粉還要細緻得多了。

雖然在爐內的氣體與碳起作用，將碳帶走（即形成如甲烷 CH_4 之類的氣態碳氫化合物），而鎢粉與碳烟在拌合前要準確的稱量，仔細地稱量和勻稱地拌合是非常重要的。要盡可能地維持含碳量在百分之六點一二 (6.12%)，以免產生游離石墨或形成二鎢化碳 (W_2C)，（這二鎢化碳在最終燒結時會導致脆弱的 γ 相）。當然，在後續的每一步驟裡，都要同樣地小心，使得吸碳或脫碳都維持在最少的狀態。通常碳化鎢的含碳量都保持在設定值的上限，所以，含碳量略高時對於碳化鎢的一般特性少有影響。

鎢粉與碳烟拌合均勻後，送進氰氣的連續式電熱爐作碳化，或在分批式感應爐作碳化。通入爐內的氰氣先添加些甲烷，為的是加速碳化反應的過程，同時預防爐內的氣體與碳化合，使碳量損失了。

為了保持結晶粒子的細小（即抑制晶粒增長），在碳化過程裡要添加些微量的別種碳化物，通常加碳化鉭、碳化鈦，或碳化鉻，而添加的量在百分之零點五到二 ($0.5\text{--}2.0\%$) 之間。如添加物用金屬粉末或氧化物時，要同時增添碳烟的量，使得氧化物還原並且碳化。

除了上述的方法外，美國肯那美他公司 (Kennametal Inc.) 宣稱，可以自精鍊的鎢鑽石直接作出碳化鎢。這種專利的製作法包含鋁及碳化鈣的精鍊，在攝氏 2200 度時完成碳化鎢的合成反應。等到冷卻以後，將不純物酸洗除去，使得純碳化鎢粉末再用傳統的方法磨細。

另外，美國因可公司 (Inco Inc.) 發展成功不同的作業方法，稱為機械合金法。將碳烟和鎢粉混合後放入高能量的球磨機去研磨。在連續的研磨過程裡，使得金屬粒子和碳粒子同時擊碎又凝聚，可以得到細微顆粒的碳化鎢，還省去通常碳化作業所必須的高溫處理。

2-3 碳化鎢·鈦

多年以來，為克制切削鋼料時“潰陷”現象，碳化鎢刀具採用含有碳化（鎢·鈦）的固態互溶成分 (solid solution 學名為固溶體)。這固態互溶，或稱為“混合晶體”，是在碳化的過程中作成的；並不是先作成個別的碳化物，然後在最終燒結時相互擴散。因為要作成純的碳化鈦非常困難。

製作碳化（鎢·鈦）的主要原料是一到二微米的鎢粉和氧化鈦 (TiO_2)，及碳烟。（氧化鈦，一稱鈦白粉，純度高而價廉）。為維持混合晶體的

最佳特性，要儘可能消除氧的成分；可是，若碳化鈸的百分比較大時，這一點很難作到。碳化鈸在百分之十八以下時，殘餘的氧可由氫來還原，所以可用氫氣氣的或真空的爐來進行碳化；而含碳化鈸的量較高時，用真空爐才可能保持產品的品質。倘若僅有少量的殘留氧或氮時，碳化（鈸·鈦）的硬度、韌性，以及其他的重要特性，都會受到嚴重的影響。

計算氯化鈸的還原及碳化須用多少碳烟，要先假設氧是由一氧化碳及二氧化碳，以相等的量除去的。這兩種氣體所產生的量，在某一程度是相互消長的；另一點，是固態互溶碳化物的容許含碳量，比純碳化鈸要寬很多。由於這混合晶體與碳化鈸是同時進行碳化，所以含碳量也就不十分重要了；依照碳化鈸溶於碳化鈸的飽和程度，和化學成分，來決定相對的含碳量。可是，碳化鈸溶於碳化鈸的量很有限。

碳化鈸與碳化鈸要形成互溶的混合晶體，須要比製作碳化鈸還要高的溫度，同時所用爐也有點不同。通常要用真空感應爐。因為作業時會產生大量氣體，所以只有在最終階段才是真的真空狀態。不過，也有的廠家利用最簡單的方法，在感應爐內依靠所發生的氣體來隔絕空氣，達到防止再氧化或吸附的目的。利用不定形碳或石墨的發熱電阻體的連續爐，在氫氣氣下，很容易有效地到達所須的溫度，約攝氏 2100 度以上。在前一階段將氧化鈸碳化為碳化鈸，在後一階段，溫度再提高 200 度，促進最大量的固態溶解。這就是所謂的“重複碳化”，對碳化效率有些助益。

碳化（鈸·鈦）最好在最短的時日內配成碳化鈸的各種材質，同時燒結為成品，為的是減低氧的吸附，並維持最佳的碳化（鈸·鈦）特性。

2-4 碳化鈸·鈦·鉬(鉻)

近年來用在切削鋼料最有成效的碳化鈸材質，是含有碳化鈸·鈦·鉬及鉻的複合固態互溶結晶。這類材質要做得成功，製作方法最為重要；可是，直到最近，只有少數廠家體認到，製作方法的某些改變，對材質的特性有很微妙的影響。可是現在仍有許多廠家，將昂貴的金屬鉬用得既浪費又缺乏效果。

要發揮碳化鉬的全部功效，要仿照製作碳化鈸的方式，先跟碳化鈸做成固溶體的碳化鈸·鉬顆粒。單獨的純碳化鉬粉末，若在燒結時不和其他碳化物呈固態互溶的狀態，就顯不出一絲特色；而碳化鈸·碳化鈸·碳化鉬的完全擴散的晶粒，改變了金相組織，使得特性有相當大的改變。

只有在各個不同元素完全碳化的高溫，才能獲得完整的擴散。能生產良

10 碳化鈮入門

好品質的碳化鈮·碳化鈦互溶晶粒的設備，都適合這個工作，製作碳化鉬的原料是氧化鉬(Ta_2O_5)，加上碳烟。只有一俄國廠家是用金屬鉬粉作原料。鉬鑽石常伴有銨在，要除去銨的費用很貴，所幸銨也可以用在碳化鈮裡。

銨的原子量只有鉬的一半，同樣的重量可以作出二倍量的碳化銨。對刀具切削刀刃的特性，碳化銨並沒有碳化鉬那樣顯著的效果。對含鉬量的比例來說，含銨的安全限量在百分之十到廿五(10-25%)之間。而製造廠家一定要確實地知道含量，因為鉬與銨碳化時所須用的碳量有相當的差異。

有些廠家仍然在單獨地製造碳化鉬，或買進碳化鉬，然後在配料時跟鉬、碳化鈮等一起混合拌勻。由於燒結溫度比碳化或碳化的擴散溫度低了許多，不可能在燒結時作到完全的固態溶合擴散，以致於將鉬(或銨)的主要長處大為削弱。有的廠家為了克服這個難題，提高鉬的含量，而效果仍然無法與多重碳化的相比。

倘若必須用純碳化鉬時，最好先與碳化鈮·碳化鈦相混合，然後以高於原先碳化的溫度，作擴散處理。

2-5 以鈮為基的碳化鈮

近三十年來，很多人努力研究，如何取代價值昂貴的鈮為基，來作碳化鈮，多數人都集中精力在鈮，直到最近才作成以鈮鈮為基的材質，重量比約為二份碳化鈦對一份碳化鈮，可是這類材質很脆，用途有限。

晚近由於發展了鈮·鉬·鎳的擴散材質(融合鈮·鉬·鎳的材質)，鉬用在碳化鈮的成分中，也與鎳同樣作黏結金屬。代表性的材質含百分之八十的碳化鈦和百分之十的鉬(或碳化鉬)不論鉬是一開始就添加到碳化鈮，或用作黏結金屬，或同時作兩個角色，都能獲得優良的效果。這個技術的部份，原先由美國福特研究中心發展成功的，而後許多大的碳化鈮廠家獲得授權使用。

在同一時期，幾乎所有可能的碳化物組合都試作過了，但大半都不具備商業價值。有的包含碳化鈮·碳化鈦·碳化鉬·碳化銨·碳化鎗，或是碳化鈮·碳化鉬·碳化鎗，最近還有包含碳化鎗(HfC)的。一說碳化鎗可以取代碳化鉬與碳化銨，使得原先製作碳化鈮·碳化鈦·碳化鉬(銨)的費用，因改用碳化鎗而節省許多，更可以到達最大固態互溶的目標，而主要製程並不改變。

以鎗·鎗作黏結金屬的純碳化鎗(Cr_3C_2)是值得注意的，由於超群的耐腐蝕特性，用在許多耐磨耗又耐腐蝕的場所，並不是作切削用的。製作純

碳化鎢可用製作碳化鎢·碳化鈦的設備。

2.6 調配碳化鎢材質

碳化鎢業所生產的碳化鎢，百分之九十八以上是用鉻作黏結金屬。由於燒結時碳化鎢或其他碳化物會溶在融化的鉻裡，在冷卻到常溫度，有部份重新凝聚回來，所以可以嚴格的說，這是鉻基的假性共晶。

依照所設定的特性來配製碳化鎢材質，包含一種或多種碳化物，按成分多少，加入適量的磨細金屬鉻粉，在球磨罐內作充分的研磨。在製作碳化鎢的每一步驟，都是關係整體成敗的重要步驟。

近年來的市售鉻粉已有良好的品質，超過高級碳化鎢材質所須用的標準，可是，仍然有的廠家偏愛自家生產的鉻粉。

碳化鎢粉末與鉻粉要拌合的主要目的是，使每一粒碳化鎢粉末都有更細緻的鉻粒子所包裹着。所以，一開始用鉻粉就要用最細的，還要能在球磨時打得更細。金屬鉻是由碳酸鉻轉化成氧化鉻，再還原成鉻。這是最省錢的製法。而最適於配製碳化鎢用的鉻粉，通常是由有機鹽類一如草酸鉻或磷酸鉻，提煉出鉻來。由於有機物分解時將氧化物迅速地打碎成非常細小的顆粒，所以，有些廠家在配製碳化鎢材質時，不用鉻的金屬粉，用這一類鉻的氧化物，和碳化鎢粉混合並研磨，直到鉻的氧化物磨得非常細，而且與碳化鎢粉澈底拌合時，才還原成金屬鉻。

球磨在整個碳化鎢的製作過程裡，不能只看成拌合的作用。倘若只要求充分有效地拌合，幾個小時的球磨就可以完成這個使命；然而，球磨的時間一次要連續好幾天，甚至超過一星期，都是相當合理的。延長球磨的時間並不在把碳化鎢粉末磨得更細。在很多的例子裡，長時間的球磨對最終的顆粒尺寸，並未顯示什麼影響；若缺乏特定的晶粒增長抑制劑時，反而是誘發晶粒增長却不是減小顆粒尺寸。無論如何，長時間的球磨可以促進最終的燒結，以及降低孔隙率到可以接受的較低層次。

致於球磨時實際發生什麼變化，目前仍無定論；雖然在開始球磨時有磨細顆粒的作用，似乎這個作用在很短的時間以內就不再進行了；就另一方面來看，傳統所用的儀器也無法測定，顆粒是否已磨得更細緻。就現在流行的“粉碎理論”來說，任何一種球磨條件下，粉碎會到達一平衡點，若要更進一步的粉碎，會產生凝聚而獲得確切的平衡。球磨作用也可由這個理論來說明。

由電子顯微照相所得的結論，雖然凝聚的尺寸在大體上說是相近的，而