

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C23C 30/00 (2006.01)  
C23C 4/08 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02149323.5

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1269993C

[22] 申请日 2002.11.7 [21] 申请号 02149323.5

[71] 专利权人 财团法人工业技术研究院  
地址 台湾省新竹县

[72] 发明人 孙道中 许毅中 叶均蔚  
审查员 姜 鹏

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责  
任公司  
代理人 余 刚

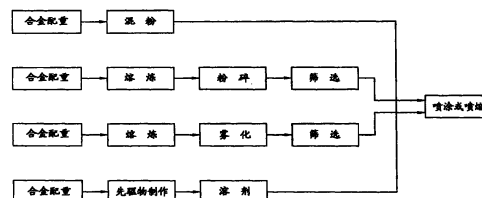
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

## [54] 发明名称

多元合金涂层

## [57] 摘要

一种多元合金涂层，是由铁、钴、镍、铬、硅、铝、钛、钒、铜、锆、钼、锰、硼、碳等十四种元素中，任取五种至十种主要元素所组成，其中，每一种主要元素占多元合金涂层组成原子百分比 3%~35%，该涂层厚度介于 0.05mm 至 0.5mm 之间，可利用热喷涂或喷熔等方式，将多元合金涂层喷涂于被镀物上。



1. 一种多元合金涂层，其特征在于，该多元合金涂层的维氏硬度介于 HV600 至 HV1100 之间，其是由铁、钴、镍、铬、硅、铝、钛、钒、铜、锆、钼、锰、硼、碳十四种元素中，任取五种至十种主要元素所组成，每一种主要元素占上述多元合金涂层组成原子百分比 3%~35%。
2. 根据权利要求 1 所述的多元合金涂层，其特征在于，该涂层厚度在 0.05mm 至 0.5mm 之间。
3. 根据权利要求 1 所述的多元合金涂层，其特征在于，该涂层是利用上述五种至十种主要元素的粉末经均匀混合后，以热喷涂或喷熔方法制作而成。
4. 根据权利要求 1 所述的多元合金涂层，其特征在于，该涂层是利用上述五种至十种主要元素经高温熔炼成合金块状物后，利用粉碎、筛选成合金粉末，再以热喷涂或喷熔方法制作而成。
5. 根据权利要求 1 所述的多元合金涂层，其特征在于，该涂层是利用上述五种至十种主要元素经高温熔解后，直接利用喷雾法雾化、筛选成合金粉末，再以热喷涂或喷熔方法制作而成。
6. 根据权利要求 1 所述的多元合金涂层，其特征在于，该涂层是利用上述五种至十种主要元素以热雾分解法，经由化学处理制作成先驱物，经混入溶液或溶剂，再以热喷涂或喷熔方法制作而成。

## 多元合金涂层

### 技术领域

本发明涉及一种多元合金涂层，特别是一种以至少五种主要元素所组成的多元合金涂层。

### 背景技术

所谓涂层，通常是利用热喷涂法（Thermal Spray）将涂层材料研磨成粉末后，将该粉体注入以电能或热能驱动的喷涂枪中，并在喷涂枪中通入适当的反应气体，利用上述电能或热能使气体产生反应或电浆气产生高能量，将涂层材料加温与加速，巨大能量将粉体熔融或半熔融，粉体经由高速气体加速，由喷嘴射出，以高速喷涂或喷熔于被镀物上形成涂层，借以强化被镀物硬度、抗氧化性或耐温性等。

热喷涂法因其原理不同，又可区分成电浆喷涂（Plasma Spray）、火焰喷涂（Flame Spray）、电弧喷涂（Arc Spray）、高速火焰喷涂（High Velocity Oxygen Fuel）、爆炸喷涂（Detonation Gun）等。

传统热喷涂所使用的涂层材料一般有铝系、钴系、镍系、铜系、铁系等，其涂层材料的选取都是以单一元素为主要组成元素，即该单一主要组成元素占涂层材料原子百分比40%以上，其余元素均为次要元素。

而传统的以“单一元素为主要组成元素”的合金涂层，其合金设计理念显然限制了合金成分的自由度，势必也会限制合金特殊微结构及其性能的发展。

且传统的以“单一元素为主要组成元素”的合金涂层，常常在热处理后，有回火软化的现象，造成制作与应用上的不便。

## 发明内容

本发明的主要目的在于解决上述的缺陷，避免缺陷的存在，本发明的多元合金涂层，借由以五至十种元素为主要组成元素，比传统的以单一元素为主要组成元素的合金涂层具有更优异的耐温性与硬度。

本发明的另一目的在于，本发明的多元合金涂层在 1100℃ 热处理 10 小时后炉冷，几乎不发生回火软化现象。

为达到上述的目的，本发明的多元合金涂层，是从铁、钴、镍、铬、硅、铝、钛、钒、铜、锆、钼、锰、硼、碳等十四种元素中，任取五种至十种主要元素所组成，其中，每一种主要元素占多元合金涂层组成原子百分比 3%~35%，该涂层厚度介于 0.05mm 至 0.5mm 之间，可利用热喷涂或喷熔等方式，将多元合金涂层喷涂于被镀物上。

有关本发明的详细说明及技术内容，现配合附图说明如下。

## 附图说明

图 1 为本发明的制作流程图。

图 2 为本发明的实施例实验数据图。

图3为本发明经1100℃热处理10小时后炉冷的硬度值实验数据图。

### 具体实施方式

本发明的多元合金涂层，是从铁、钴、镍、铬、硅、铝、钛、钒、铜、锆、钼、锰、硼、碳等十四种元素中，任取五种至十种主要元素所组成，其中，每一种主要元素占多元合金涂层组成原子百分比3%~35%，该涂层厚度介于0.05mm至0.5mm之间。

上述的多元合金涂层，可利用热喷涂法（又称熔射法或喷覆法）喷涂于被镀物表面而形成涂层，被镀物在进行喷涂前，需经过清洁（通常使用酸洗）、粗化（通常使用喷砂处理），使被镀物表面清洁且粗糙，以增加多元合金涂层附着于被镀物上的附着力。

此外，以热喷涂法制造的涂层具有部分孔隙夹杂于其间，虽然使得涂层强度稍微降低，但是却明显增加涂层的韧性，在高温应用与高温制程中，这些孔隙可以降低因为材料热膨胀造成的热应力，使得涂层更不容易剥落。

参见图1，为本发明的制作流程图，如图所示：本发明的多元合金涂层，可直接使用所选定的五种至十种主要元素的粉体材料，经均匀混合后，将该粉体注入以电能或热能驱动的喷涂枪中，并在喷涂枪中通入适当的反应气体，利用上述电能或热能使气体产生反应或电浆气产生高能量，将涂层材料加温与加速，巨大能量将粉体熔融或半熔融，并使涂层材料产生合金化的现象，粉体经由高速气体加速，由喷嘴射出，以高速喷涂或喷熔于被镀物上，形成多元合金涂层。

本发明的多元合金涂层，也可将所选定的五种至十种主要元素的材料，以熔炼方式预熔成锭块，再将该锭块粉碎研磨成粉体材料，

经筛网筛选过后，取得粉体粒径介于  $5\ \mu\text{m}$  至  $200\ \mu\text{m}$  间的粉体材料，将该粉体注入以电能或热能驱动的喷涂枪中，并在喷涂枪中通入适当的反应气体，利用上述电能或热能使气体产生反应或电浆气产生高能量，将涂层材料加温与加速，巨大能量将粉体熔融或半熔融，粉体经由高速气体加速，由喷嘴射出，以高速喷涂或喷熔于被镀物上，形成多元合金涂层。

此外，本发明的多元合金涂层，可将所选定的五种至十种主要元素的材料，以熔炼方式熔解后直接以喷雾法雾化成粉体材料，经筛网筛选过后，取得粉体粒径介于  $5\ \mu\text{m}$  至  $200\ \mu\text{m}$  间的粉体材料，将该粉体注入以电能或热能驱动的喷涂枪中，并在喷涂枪中通入适当的反应气体，利用上述电能或热能使气体产生反应或电浆气产生高能量，将涂层材料加温与加速，巨大能量将粉体熔融或半熔融，粉体经由高速气体加速，由喷嘴射出，以高速喷涂或喷熔于被镀物上，形成多元合金涂层。

另外，本发明的多元合金涂层，也可将所选定的五种至十种主要元素的材料，以热雾分解法 (Spray Pyrolysis)，经由化学处理制作成先驱物 (Precursor)，再混入适当的溶液或溶剂，注入热喷涂腔体中，再通过高速气体喷出含有多元合金成分元素的溶液，再经高温烧去无用的溶剂与其它杂质，形成合金颗粒附着于被镀物上，从而形成多元合金涂层。

参见图 2，为本发明的实施例实验数据图，如图所示：本发明的多元合金涂层，自铁、钴、镍、铬、硅、铝、钛、钒、铜、锆、钼、锰、硼、碳等十四种元素中，任取六种至八种主要元素，其各主要元素所占百分比，如涂层编号 1 至 40 所示，该多元合金涂层配置总重约 3000 克，制作时依各主要元素熔点高低，由上而下置于真空电弧熔炼炉的水冷铜模中，盖上真空电弧熔炼炉的上盖，抽取真空至 0.01 大气压 (atm)，而后充入纯氩气至 0.2 大气压 (atm)，

为确保合金不会大量氧化，再重复上述抽气充气过程三次后，先熔解钛元素除氧，再进行熔炼，熔炼均匀后，待其冷却成合金块，将该合金块翻面，再重复上述熔炼动作五次以上，以确保各主要元素都均匀混和，最后在水冷铜模上进行冷却固化成锭块。

将上述锭块压碎成粒径约数毫米（mm）的颗粒之后，再以机器研磨制成细粉，经筛网（如 325mesh）将所得粉末过筛后可获得粒径小于  $44\ \mu\text{m}$  的粉体材料，再将粉体材料由送粉机经送粉管送至电浆熔射机，粉体被高温熔成熔融或半熔融状态，并借高速气体加速，经由喷嘴射出，以高速喷涂于被镀物上，该被镀物为经喷砂处理完的不锈钢试片，并配置于高速旋转的试片座上，可借喷嘴缓慢上下移动，并配合试片座高速旋转达到喷涂厚度均匀的目的，该涂层厚度约为  $0.15\text{mm}$ ，介于  $0.05\text{mm}$  至  $0.5\text{mm}$  间，该试片在喷涂完成后经气体快速冷却，即可取下试片座。

此时，使用维氏硬度机（Vickers Hardness Tester）以测量经上述制程完成涂层编号 1 至 40 号的所有试片涂层截面的硬度值，上述试片经切割与镶埋后依序以 #180、#240、#400、#600、#800、#1200 的碳化硅砂纸磨平后再进行测量，施加荷重为 100 克，负荷时间为 15 秒，每个试片均测量五个不同位置的硬度，以中间三个平均值平均作为此试片的硬度，可发现本发明的多元合金涂层硬度值变化范围由 Hv600 至 Hv1100，比一般未添加陶瓷或碳化物的以单一元素为主要组成元素的合金涂层硬度高。此外，本发明多元合金涂层，其组成物若含有硅、铝、硼、或碳等元素，通常有较高的硬度。

参见图 2、3，为本发明的实施例实验数据图、本发明经  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 10 小时后炉冷的硬度值实验数据图，如图所示：选取涂层编号 15、17、29 的多元合金涂层与未喷涂的不锈钢试片，置于  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  空气炉中热处理 10 小时后炉冷，发现上述涂层编号 15、17、29 的试片表面几无异状，表示涂层有极佳的抗高温氧化特性，完全

---

没有传统不锈钢试片呈现表面氧化严重，且有氧化物剥落的现象产生，且多元合金涂层硬度值与热处理前比较，非但没有高温回火软化现象，反而有硬度增加的趋势，这是传统合金涂层所没有的现象，显示出本发明的多元合金涂层有极优异的耐温特性。



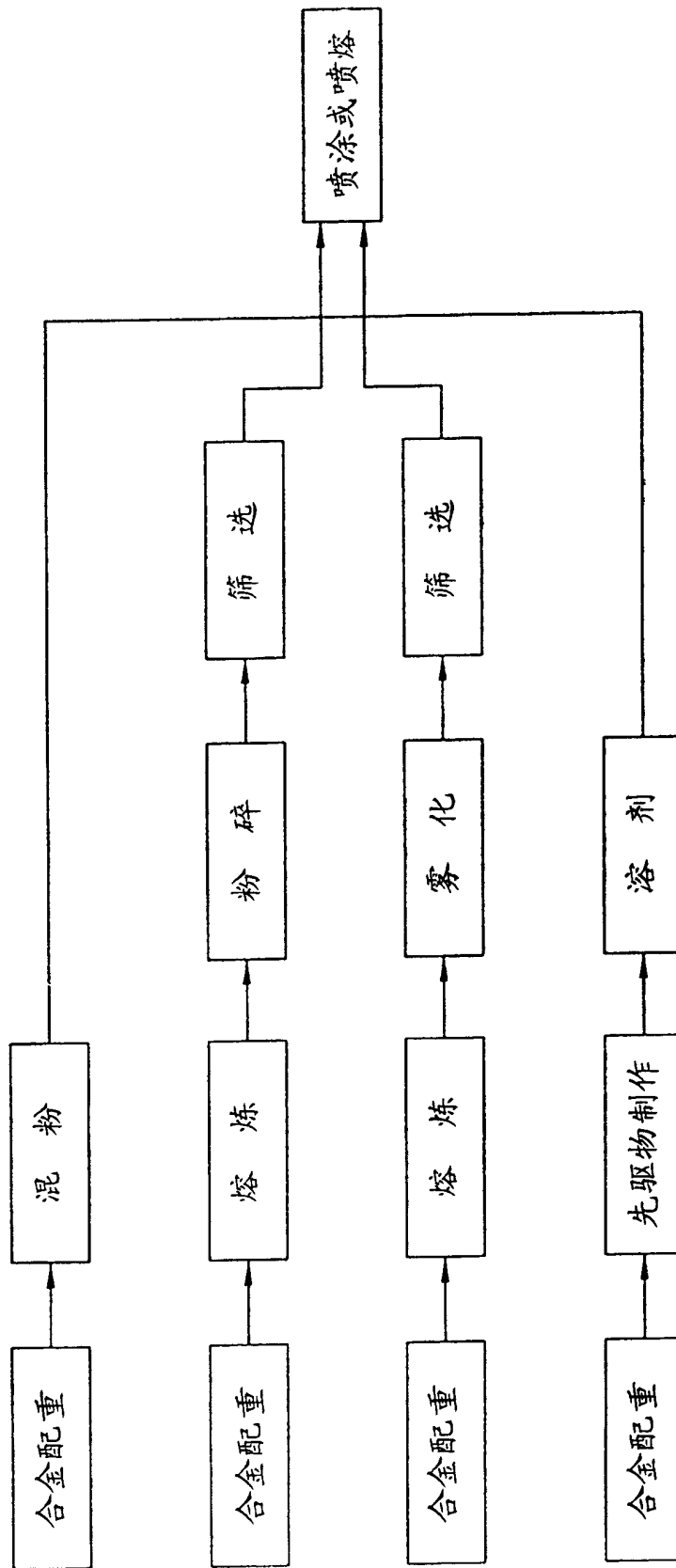


图 1

涂层 编号	组成元素含量(原子百分比)														硬度值 (Hv)
	铁	钴	镍	铬	硅	铝	钛	钒	铜	锆	钼	锰	硼	碳	
1	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2								879
2	5.2	5.2	26.3	26.3	26.3	5.2	5.2								1089
3	5.2	5.2	26.3	5.2	5.2	26.3	26.3								843
4	5.2	26.3	5.2	26.3	5.2	26.3	5.2								769
5	5.2	26.3	5.2	5.2	26.3	5.2	26.3								722
6	26.3	5.2	5.2	26.3	5.2	5.2	26.3								956
7	26.3	5.2	5.2	5.2	26.3	26.3	5.2								1084
8	3.7	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	3.7								973
9	4.7	14.2	23.8	14.2	14.2	23.8	4.7								898
10	6.6	6.6	33.3	6.6	6.6	33.3	6.6								741
11	5.2	26.3	15.7	15.7	5.2	26.3	5.2								763
12	5.2	15.7	15.7	5.2	26.3	26.3	5.2								1003
13	5.2	5.2	15.7	26.3	15.7	26.3	5.2								946
14	5.8	29.4	5.8	5.8	17.6	29.4	5.8								963
15	5.8	17.6	5.8	29.4	5.8	29.4	5.8								880
16	5.8	5.8	5.8	17.6	29.4	29.4	5.8								1017
17	4	12	20	20	20	20	4								888
18	3.8	11.5	19.2	23.1	19.2	19.2	3.8								951
19	3.6	10.9	18.1	27.2	18.1	18.1	3.6								1045
20	3.4	10.3	17.2	31	17.2	17.2	3.4								1045
21	16.6	16.6	16.6	16.6			16.6	16.6							970
22	17.6	13.1	18.5	17.5			16.8	16.4							805
23	17.9	11.9	14.8	14.3			16.2	15.6		9.1					635
24	15.7	15.6	16.1	15.4				14.4	9.2	12.7					600
25	12.5	12.5	12.5	12.5			12.5	12.5	12.5	12.5					851
26	12.4	12.3	13.5	12.5		16.1	12.3	11.5	9.3						801
27	12.2	12.9	13.2	12.8			12.6	12.2		10.9		12.9			642
28	12.5	12.5	12.5	12.5			12.5	12.5		12.5	12.5				857
29	12.5	12.5	12.5	12.5		12.5	12.5	12.5		12.5					863
30	13.5	12.3	12.2	13		13.7	11.9	12.4		11					840
31	14.9	14.9		14.9	14.9	14.9	14.9			7.5			3.0		925
32	14.3	14.3		14.3	14.3	14.3	14.3			7.1			7.1		962
33	13.3	13.3		13.3	13.3	13.3	13.3			6.6			13.3		943
34	14.9		14.9	14.9	14.9	14.9	14.9			7.5			3.0		900
35	14.9		14.9	14.9	14.9	14.9	14.9			3.0			7.5		910
36	14.2		14.2	14.2	14.2	14.2	14.2			14.2					936
37	14.2		14.2	14.2	14.2	14.2	14.2						14.2		943
38	14.2	14.2		14.2	14.2	14.2	14.2						14.2		904
39	13.3	13.3		13.3	13.3	13.3	13.3			6.6				13.3	1012
40	14.3	14.3		14.3	14.3	14.3	14.3			7.1				7.1	872

图 2

涂层编号 15	涂层编号 17	涂层编号 29
Hv900	Hv935	Hv941

多元合金涂层 1100℃热处理 10 小时后炉冷的硬度值

图 3