

出國報告(出國類別：其他(訪問))

高性能超合金特殊成型及接合關鍵技術出國報告

服務機關：國防部軍備局中山科學研究院

姓名職稱：楊 振 聘用技士

派赴國家：美國

出國時間：102.04.28~101.05.05

報告日期：102.05.24

國防部軍備局中山科學研究院出國報告建議事項處理表

報告名稱	高性能超合金特殊成型及接合關鍵技術出國報告		
出國單位	第五研究所	出國人員級職/姓名	聘用技士/楊 振
公差地點	美國	出/返國日期	<u>102.04.28</u> / <u>102.05.05</u>
建議事項	<p>1. 本次大會各國參與人員十分踴躍，包含美、歐、亞等各大洲數十個國家，估計超過 700 餘人，涵蓋產、官、學、研各界，為國際中規模最盛大之塗層及薄膜研討會，國內學術界亦在此國際盛會中共襄盛舉，但反觀國內產業界卻無廠商參與，相關產值亦遠落後於歐、美、日等國，顯示國內良好之學術研究成果並未有效落實於產業界，今後應加強學術界與產業界的合作，以提升國內鍍膜及塗層相關產業的產值。</p> <p>2. 運用超合金特殊成型及擴散接合技術，除可大幅降低超合金產品的製造成本，也可增加產品的多樣化，本院應就現有之技術能量，持續精進渦輪葉片與葉輪結合，並擴大相關應用層面，提升我國國防工業水準。</p> <p>3. 熱噴塗超合金技術具有極為龐大之市場應用潛力，由於該技術目前已應用於工具機、石化工業、採礦工業……等，先進國家皆大力開發新製程技術與推廣其應用範圍，本院為國內最高科技研發單位，實有協助國內產業升級之義務。</p>		

處理意見

1. 塗層及薄膜為國際上重點發展科技項目之一，本技術除可應用於國防科技外也可應用於半導體及光電產業，本院與學術界每年均有學術合作案，先期規劃先將學術界研究成果應用於國防科技，後期再透過技術移轉等方式將技術移轉至民間，以提升國內鍍膜及塗層相關產業的產值。
2. 本院所發展之超合金熔煉、精密鑄造及真空硬銲技術在國防工業應用上已有相當的基礎，未來將持續整合此三項技術，全力開發超合金特殊成型及擴散接合技術，突破超合金不易加工及銲接之製作瓶頸，完成渦輪葉片與葉輪結合製作，以擴大相關應用層面，厚植國防工業實力。
3. 本院熱噴塗技術已有數十年發展，已具有相當之基礎，未來更將配合各零組件使用環境，結合超合金熔煉及精密鑄造技術，持續發展超合金塗層的應用，提高產品使用壽命並降低成本，以提升國內國防工業技術水準。

國防部軍備局中山科學研究院 102年度出國報告審查表

出國單位	第五研究所	出國人員 級職姓名	聘用技士 楊 振
單 位	審 查 意 見		簽 章
一級單位	<p>一、超合金塗層及薄膜技術已是未來國防工業發展中不可或缺之技術項目，為提升國內國防工業水準，本院將推動相關技術能量的整合及加強上下游的合作關係，以提升國家競爭力。</p> <p>二、本報告內容均屬研討會中匯集已公開之技術資訊，未涉本院研發機密。</p>		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 第五研究所 冶金組組長 倪國裕 1020617150 </div> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 中山科學研究院 第五所副所長 薄慧雲 10206071150 </div> </div> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px; margin-top: 10px;"> 中山科學研究院 第五所所長 葛平亞 10206141810 </div>
計 品 會	<p>1.本項公差報告以超合金相關製程為核心，從學理出發佐以公差所觀察之發展現況，對本院未來在超合金絕熱材料選用、組件接合有參考價值。</p> <p>2.部份筆誤請予以更正。</p>		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 計品會 主任委員 許文榮 102061710 </div> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 計品會 主任委員 葛平亞 10206171600 </div> </div>
保 防 安 全 處	<p>案內出國報告（高性能超合金特殊成型及接合...）已完成保密檢審作業，對於貴所將本件列為一般性資訊，本處敬表同意，無附加審查意見。</p>		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 保防安全處 保防官 洪哲惟 10206191450 </div> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 中山科學研究院 保防安全處處長 顏永中 1020619150 </div> </div> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px; margin-top: 10px;"> 中山科學研究院 保防安全處處長 高學文 10206191600 </div>
企 劃 處	<p>一、案列本院102年出國計畫第102002案，派員赴美國參加「第40屆國際冶金塗層及薄膜研討會暨展示會」，並藉此參訪先進超合金材料及零組件生產廠家，符合核定出國計畫及主旨。</p> <p>二、請將奉核報告電子檔及紙本裝訂7份送本處續辦。另請於返國後3個月內，將報告電子檔登錄行政院資訊網及本院圖書館工作報告資訊網。</p>		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 企劃處 科技組秘書 梁瓊真 10206201340 </div> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 企劃處 科技組副組長 吳銘燦 1020620150 </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 企劃處 科技組組長 吳炳文 10206201610 </div> <div style="border: 1px solid red; padding: 2px;"> 中山科學研究院 企劃處副處長 葉德華 10206201630 </div> </div>
批		示	
<div style="font-size: 2em; font-weight: bold; text-align: center;"> 11 楊 振 10206211330 </div>			

國外公差人員出國報告主官（管）審查意見表

針對楊員赴美參加2013年第40屆國際冶金塗層及薄膜研討會暨展示會之建議事項，本院應可充分運用國內學術界充沛之資源，與學術界之合作亦不拘於任何形式，除現階段之學術合作案外，亦可考量開放國內學術界申請使用本院相關設備，由本院提供設備供學術界進行各種塗層及薄膜之研究開發，並將其研究成果回饋於本院，學術界良好之研究成果將可有效應用於國防科技上，如此不但可彌補本院人力的不足亦可節省國防研發經費的支出，達成發展軍民通用科技的國家既定政策，同時又可拉近學術界與產業界之距離，創造國內塗層及薄膜相關產業的產值。

第五研究所
冶金組組長
倪國裕
10520671150

中山科學研究院
第五所副所長
薄慧雲
10520671150

出國報告審核表

出國報告名稱：高性能超合金特殊成型及接合關鍵技術出國報告

出國人姓名 (2人以上, 以1人為代表)	職稱	服務單位
楊振	聘用技士	國防部軍備局中山科學研究院

出國類別	<input type="checkbox"/> 考察 <input type="checkbox"/> 進修 <input type="checkbox"/> 研究 <input type="checkbox"/> 實習 <input checked="" type="checkbox"/> 其他 訪問 (例如國際會議、國際比賽、業務接洽等)
------	--

出國期間：102年04月28日至102年05月05日 報告繳交日期：102年05月24日

出國人員自我檢核	計畫主辦機關審核	審核項目
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1. 依限繳交出國報告。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2. 格式完整 (本文必須具備「目的」、「過程」、「心得」及「建議事項」)。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3. 無抄襲相關資料。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	4. 內容充實完備。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	5. 建議具參考價值。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	6. 送本機關參考或研辦。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	7. 送上級機關參考。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	8. 退回補正, 原因:
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(1) 不符原核定出國計畫。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(2) 以外文撰寫或僅以所蒐集外文資料為內容。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(3) 內容空洞簡略或未涵蓋規定要項。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(4) 抄襲相關資料之全部或部分內容。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(5) 引用其他資料未註明資料來源。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(6) 電子檔案未依格式辦理。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(7) 未於資訊網登錄提要資料及傳送出國報告電子檔。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	9. 本報告除上傳至出國報告資訊網外, 將採行之公開發表:
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	(1) 辦理本機關出國報告座談會 (說明會), 與同仁進行知識分享。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(2) 於本機關業務會報提出報告。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	(3) 其他_____本報告已(將)於102年5月24日辦理知識分享。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	10. 其他處理意見 (凡勾選項3者, 請於「建議事項」明確說明不予刊登理由):
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(1) 報告內容屬_____件, 嚴禁上傳出國報告資訊網。
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	(2) 報告內容屬普通件, 不涉機敏, 資料可對外公開。
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(3) 報告內容屬普通件, 唯部分章節述及限閱資訊, 為避免遭有心人士不當運用而產生後遺, 請准比照機密資訊, 不予刊登出國報告資訊網。

訂管組:

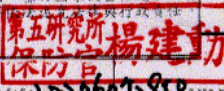
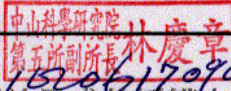
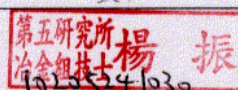
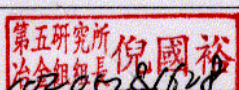
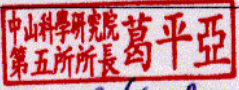
第五研究所
計管組資訊員 楊嫻嫻
10206041120

第五研究所
計管組技正 王俊傑
10206041135

第五研究所
計管組副組長 陳彥良
10206041140

第五研究所
計管組組長 莫文偉
10206041150

本報告內容為「參加美國第40屆國際冶金鑄造及薄板研討會暨展示會」出國報告, 經產製單位主管審認, 非屬「機密資訊」。本所保防部門無其他提列意見; 另倘若文內涉及機密資訊範圍, 進而蒙檢控(違)密情事者, 基於國家機密保護法、刑法等相關法令, 均有明訂罰則, 相關責任與行政責任, 請諸專家。

出國人簽章 (2人以上, 得以1人為代表)		一級單位主管簽章 	機關首長或其授權人員簽章 
	計畫主辦機關審核人		

報 告 資 料 頁

1.報告編號：	2.出國類別：	3.完成日期：	4.總頁數：
CSIPW-102Z-D00 01	其他(訪問)	102年5月24日	37
5.報告名稱：高性能超合金特殊成型及接合關鍵技術出國報告			
6.核准 文號	人令文號	102.03.26 國人管理字第 1020004778 號	
	部令文號	102.03.20 國備獲管字第 1020003855 號	
7.經 費		新台幣：123,346 元	
8.出(返)國日期		102.04.28 至 102.05.05	
9.公 差 地 點		美國	
10.公 差 機 構		第 40 屆國際冶金塗層及薄膜研討會暨展示會	
11.附 記			

行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：高性能超合金特殊成型及接合關鍵技術出國報告

頁數 37 含附件：是否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話

國防部軍備局中山科學研究院/楊 振/03-4712201-357050

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話

楊 振/國防部軍備局中山科學研究院/五所冶金組/聘用技士/03-4712201-357050

出國類別：1 考察2 進修3 研究4 實習5 其他 訪問

出國期間：102.04.28~102.05.05 出國地區：美國

報告日期：102.5.24

分類號/目

關鍵詞：超合金擴散接合、鍍膜、塗層

內容摘要：(二百至三百字)

隨著工業的進步，在材料表面上製作塗層及薄膜技術需求殷切，一般塗層及薄膜製作的方法大致可分為：熱噴塗(Thermal Spray)、冷噴塗(Cold Spray)、物理蒸鍍(Physical Vapor Deposition, PVD)及化學蒸鍍(Chemical Vapor Deposition, CVD)等方式，各種塗層及薄膜製作的方法都有其優缺點，例如熱噴塗技術具有製程時間短、可製作較厚及大面積塗層等優點，但塗層內卻存在著孔洞及微裂縫，降低塗層性質；冷噴塗雖無上述缺點，但僅可製作延展性良好之金屬塗層，無法製作硬脆的陶瓷塗層，而 PVD 及 CVD 技術雖可製作緻密塗層，但卻有製程時間長、無法製作較厚及大面積塗層等缺點，因此，如何利用各種塗層及薄膜製作技術，截長補短，並改善塗層及薄膜製作方式，以增進超合金之性質，為本次公差主要討論之議題。

目 次

壹、目的.....	(10)
貳、過程.....	(10)
參、心得.....	(16)
肆、建議事項.....	(37)

高性能超合金特殊成型及接合關鍵技術出國報告

壹、目的

為執行「高性能超合金特殊成型及接合關鍵技術」，赴美國加利福尼亞州聖地牙哥參加「第 40 屆國際冶金塗層及薄膜研討會暨展示會」，與國外專家及學者共同研討超合金塗層及薄膜製程技術。藉以瞭解及蒐集最新超合金材料及製作技術等資訊，並藉由展示會參訪 Surface Modification System 及 Process Materials 公司(主要產品為各種超合金零組件塗層、加工製作)，同時觀摩國外公司的最新產品資訊，汲取目前製程、材料與設備發展現況，做為發展高性能渦輪引擎用超合金特殊成型及接合關鍵技術之參考。此次公差目的如下：

- 1、蒐集世界各國最新於超合金材料上進行表面改質之製程技術及應用。
- 2、藉由展示會與 Surface Modification System 公司研討並蒐集活性擴散接合製程技術。
- 3、藉由展示會與 Process Materials 公司研討並蒐集於金屬材料上製作超合金塗層的相關應用。

貳、過程

國際冶金塗層及薄膜研討會暨展示會(International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF)係由美國真空協會(American Vacuum Society, AVS)先進表面工程部(Advanced Surface Engineering Division)主辦，是一個以學術研究與產業技術研發並重的研討會，並為一以薄膜及塗層相關技術為核心之世界級會議，自 1973 年首次舉辦以來，每年固定舉辦一次，至今已辦理至第 40 屆，會議地點均位於美國加利福尼亞州聖地牙哥城市和鄉村飯店會議中心(Town and Country Hotel Convention Center)，圖一為大會會場外觀，會場雖簡單但與會人員相當熱烈，圖二為大會報到處，圖三為開幕演說盛況。研討會內容相當豐富，本次大會共分為在高溫下使用的塗層、硬質塗層和氣相沉積技術、多功能薄膜的基本原理和技術、生物醫學和保健應用的塗層、塗層和表面工程的摩擦學和機械特性、塗層和薄膜的新知識、應用，製造，以及設備，等七大主題及熱傳輸、貯存和獲得的表面工程、塗層和薄膜的進階特性描述、活性材料和奈米製程的微結構、石墨烯和 2D 奈米結構四場專題研討會，在不同會場內依排定時程舉行，並有受邀專家學者之專題報告(如圖四)，

及許多之海報式報告(如圖五)。

除技術議程之外，本次會議設有工業展示會，展示塗層和薄膜的沉積，監控和檢測的最新設備，材料和服務，拉近了理論與商業應用的距離，圖六為展示會入口處，圖七則為展示會會場盛況。



圖一 大會會場—城市和鄉村飯店會議中心



圖二 大會報到處



圖三 開幕演說



圖四 受邀專家學者之專題報告



圖五 海報式報告(Poster)



圖六 展示會入口處



圖七 展示會會場盛況

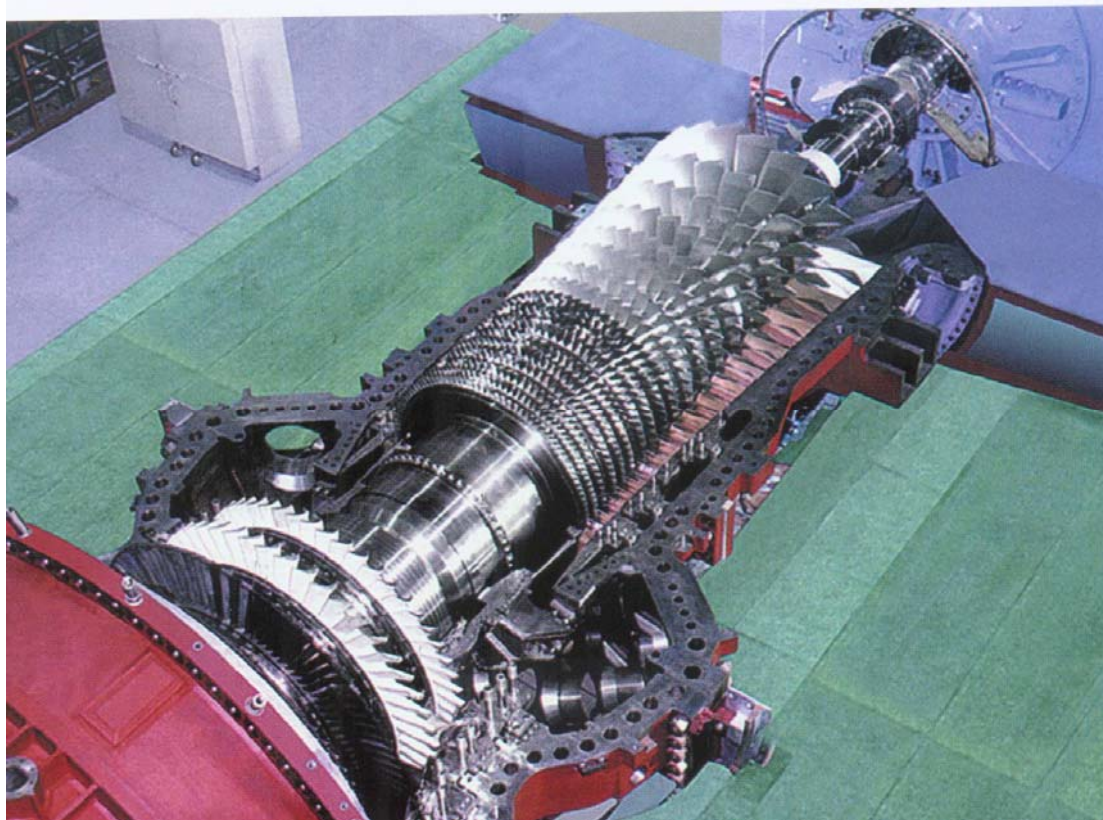
每日工作日程如下：

日期	星期	行程		公差地點	工作項目
		出發	抵達		
102.04.28	日	桃園	聖地牙哥		去程
102.04.29	一			美國 加州 聖地牙哥	1.辦理註冊報到 2.參加在高溫下使用的塗層議程，研討於超合金上製作絕熱塗層技術。
102.04.30	二			美國 加州 聖地牙哥	1.參加硬質塗層和氣相沉積技術議程，研討於超合金上製作硬質耐磨塗層技術。 2.觀摩 Surface Modification System 等公司超合金加工製作，研討活性擴散接合製程技術。
102.05.01	三			美國 加州 聖地牙哥	1.參加塗層和表面工程議程，研討塗層的摩擦學和機械特性。 2.觀摩 Process Materials 等公司等最新熱噴塗技術，研討於金屬材料上製作超合金塗層的相關應用。
102.05.02	四			美國 加州 聖地牙哥	參加塗層和薄膜的新知識議程，研討塗層和薄膜新材料的最新進展。
102.05.03	五			美國 加州 聖地牙哥	參加塗層和薄膜的進階特性描述專題研討會，研討塗層和薄膜的量測檢驗方式。
102.05.04	六	聖地牙哥			回程
102.05.05	日		桃園		

參、心得

一、超合金上製作絕熱塗層技術

爲了提高航空渦輪噴射引擎的推力和燃料的熱效率，必須提高燃料的燃燒溫度，渦輪噴射引擎熱端零組件所需承受的溫度也相對提高。通常渦輪葉片是由鎳基超合金所製作，其軟化溫度提高到了 1300°C，已慢慢接近其熔點即 1450°C。在過去的近半個世紀以來，已經發展了幾代超合金，因而可提高了渦輪噴射引擎渦輪氣流；但是，受超合金的熔點、表面腐蝕和應力斷裂等因素，渦輪氣流溫度的提高越來越困難，而且用於高性能渦輪噴射引擎冷卻的空氣量是有限的。在葉片表面製備一層陶瓷層即絕熱塗層(Thermal Barrier Coatings, TBC)，可以將葉片與高溫火焰隔絕，從而保護葉片、降低葉片溫度同時提高發動機效率，圖八 ASB Industries 公司展示之發動機外觀圖片，圖九則爲波音 777 引擎外觀。



圖八 發動機外觀

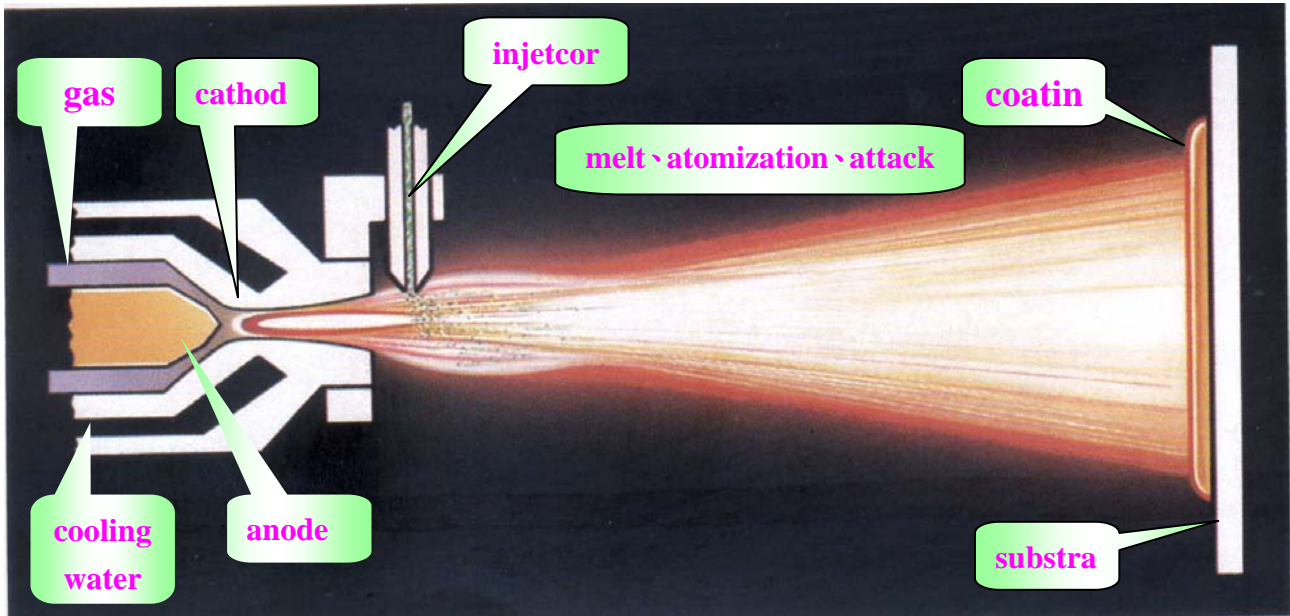


圖九 波音 777 引擎

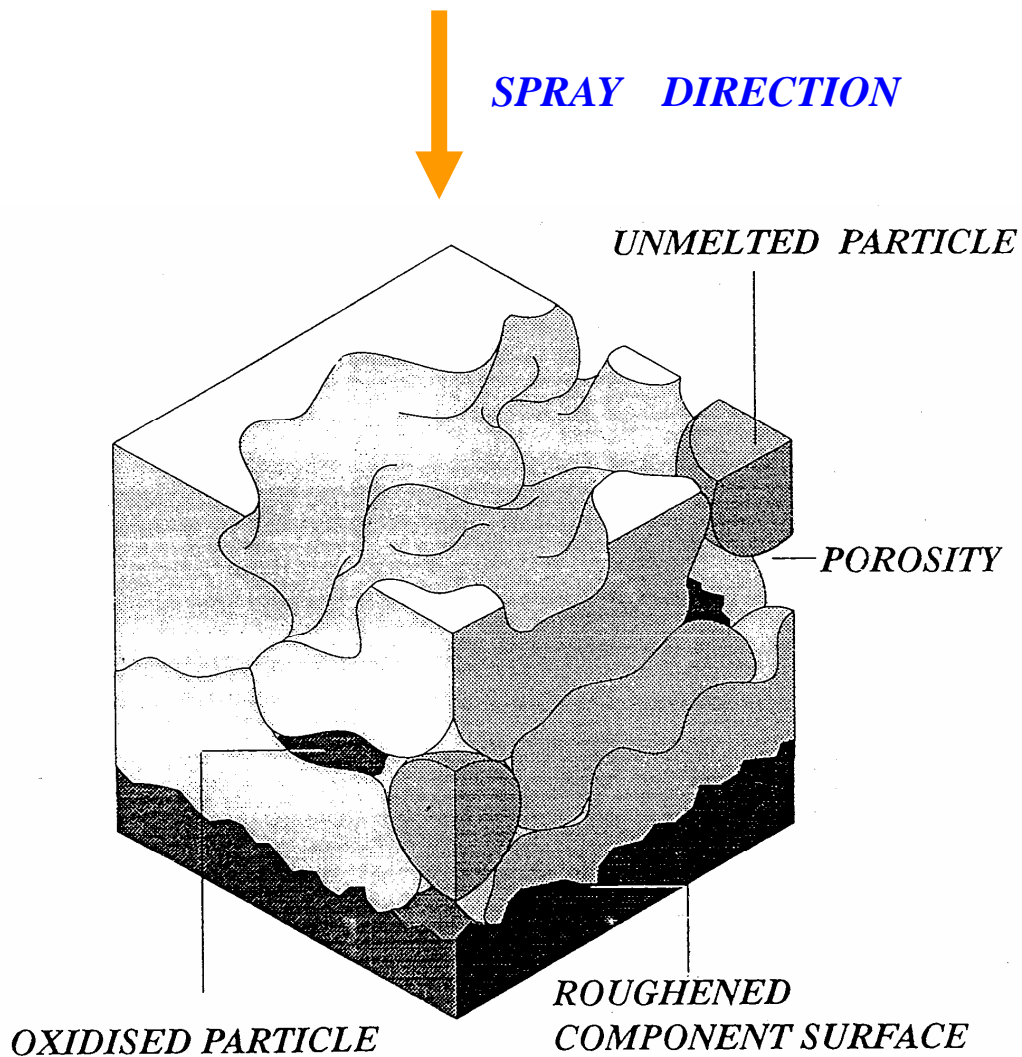
在目前的葉片冷卻技術條件下，厚度 $250\ \mu\text{m}$ 的氧化鋯絕熱塗層可以將葉片的溫度降低 $110\sim 170^{\circ}\text{C}$ ，這相當於人類經過 30 年的努力才能在提高超合金使用溫度的方面取得的進展。自從 1970 年代中葉以來，絕熱塗層已經成功用於燃燒室和其他熱端部件的保護，在 1400°C 之高溫環境下，需以氧化物分散強化超合金(Oxide-Dispersion Strengthened Superalloys) 方可承受，但若製作絕熱塗層即可輕易達成，由此可見絕熱塗層對於提高超合金工作溫度的供獻。

製作絕熱塗層的方法主要有二種，即電漿噴塗法(Plasma Spray, PS)及電子束—物理氣相沉積法(Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD)，電漿噴塗法是將噴塗材料經由高溫電漿加熱到熔融狀態，隨著高速焰流噴射並堆積到工件表面上而形成層狀結構的塗層，其工作原理如圖十，這種方法製作的塗層比較鬆散，如圖十一，塗層內存在著大量及微裂縫，同時塗層內存在著很大的熱應力，但與 EB-PVD 法相較則具有較快的堆積速率、製程及設備成本低、適合大面積範圍塗層製作的優勢，因此通常用來製作燃燒室及噴嘴之絕熱塗層。EB-PVD 法是用高能電子束加熱，蒸發原料，原料蒸氣慢慢沉積在工件表面上形成柱狀晶結構

塗層，柱狀晶結構能將塗層內部的應力降低到接近零，因此具有特別優異的耐熱衝擊性能，通常用來製作渦輪噴射引擎的渦輪葉片，唯堆積速率低、製程及設備成本極高且受限於真空艙大小，無法製作大型工件。



圖十 電漿噴塗法工作原理



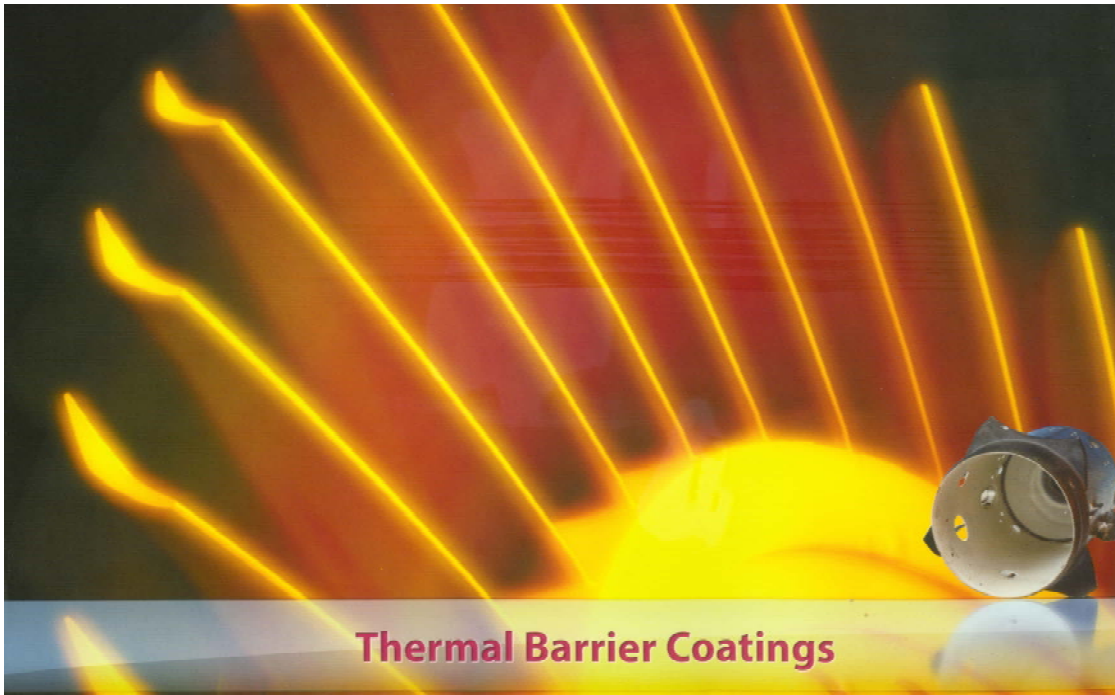
圖十一 電漿噴塗法塗層結構

本次大會會場 Sulzer Metco 公司展示了低壓電漿噴塗(Low Pressure Plasma Spray, LPPS)設備相關資訊，此種噴塗方式可噴塗極薄(數奈米)及極厚(數公分)之塗層，塗層品質與 EB-PVD 無異，同時具有不受材料及工件大小之限制、對環境污染小、製程速度快、成本低等優勢，故在可預見的未來，LPPS 法將會逐漸取代 EB-PVD 法，成為製作渦輪噴射引擎的渦輪葉片的主要方法，圖十二為 LPPS 所噴塗之柱狀晶結構塗層。



圖十二 LPPS 所噴塗之柱狀晶結構塗層

本次研討會亦研討了絕熱塗層相關議題，主要內容綜整如下：在元素周期表中，絕熱塗層材料的成分主要分布在ⅢB(稀土)、ⅣB(Ti, Zr, Hf)、ⅢA(Al)和ⅣA(Si)。ⅡA元素(Mg, Ca)僅用來穩定氧化鋯。稀土氧化物是重要的絕熱塗層材料，因為它們的熔點高、熱導率低而且化學穩定性好。LZ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)經過選擇性的離子摻雜可以提高熱膨脹係數，當其熱膨脹係數提高到與 8%氧化釷部份安定型氧化鋯(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)相似後，LZ 很有希望在高溫絕熱塗層方面使用。另外，典型的絕熱塗層 MCrAlY/YSZ 似乎已經達到了其使用極限，未來絕熱塗層的發展必須結合不同材料和不同的製程。因為目前沒有一個單一塗層材料滿足高溫絕熱塗層材料的所有條件，發展複合塗層是提高塗層性能的最佳途徑之一。複合塗層包括防腐蝕層、絕熱層、抗氧化層、熱應力控制層和防擴散層。目前絕熱塗層材料的發展方向是尋找新的塗層材料以及新的塗層結構。但迄今為止，還沒有發現綜合性能超過 YSZ 的。 Yb_2O_3 安定化的 ZrO_2 塗層在電爐實驗中表現很好，性能最好的塗層是含 4%(摩爾分數)的 Yb_2O_3 。 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 ，和 Dy_2O_3 都很好，但並不明顯比 YSZ 塗層好。 $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 塗層的綜合性能也並不比 YSZ 強。綜觀近年來的絕熱塗層的發展，YSZ 塗層的穩定地位仍然很難取代，圖十三為 YSZ 噴塗之燃燒室及轉子。



圖十三 為氧化鋁噴塗之燃燒室及轉子

二、超合金上製作硬質耐磨塗層技術

硬質塗層亦為本次研討會的重點，硬質塗層可以有效地降低各類零組件的機械磨損、化學腐蝕及高溫氧化，延長其使用壽命。常用的硬質塗層可按其材料類別細分為陶瓷和金屬間化合物兩類，主要包括一些金屬的氮化物、碳化物、硼化物、氧化物（如 TiN、CrN、Al₂O₃、Cr₂O₃、WC、TiC、SiC、TiB₂ 等）、某些合金材料以及金屬間化合物。這些材料的共同特點是(1) 具有很高的熔點、硬度和彈性模數，耐磨性優良；(2) 結構穩定，高溫性能優良，能夠防止和降低表面的氧化；(3) 化學性能穩定，不與常見的化學腐蝕介質反應且結構致密，耐化學腐蝕性良好；(4) 材料的線性膨脹係數較低，而氧化物陶瓷的熱導率又明顯低於其他材料，能夠降低或部分隔絕構件所承受的熱負荷，延長構件的高溫使用壽命。

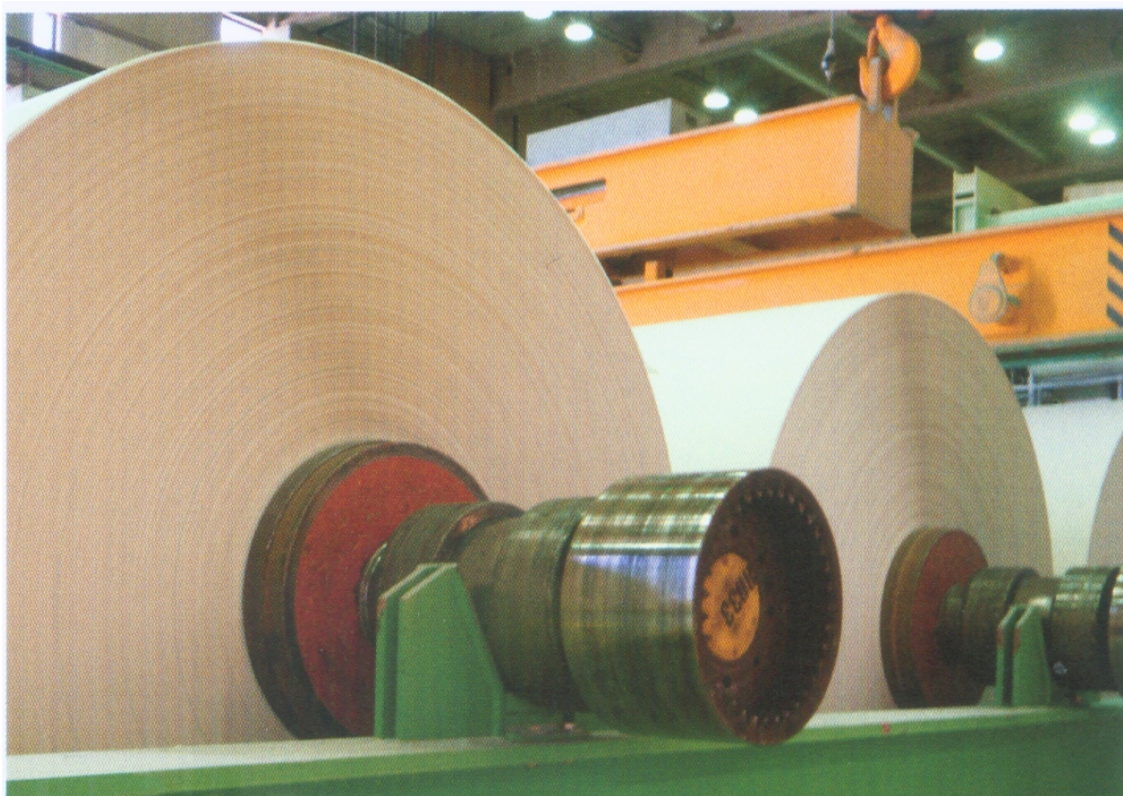
硬質防護塗層，主要應用於以下幾個方面：

耐磨塗層：使用耐磨塗層的目的是減少構件的機械磨損，主要用在刀具、模具、各種工具和承受摩擦的零組件上，圖十四為造紙業用之滾輪。

防蝕塗層：這類塗層主要用於保護設備零組件不受化學腐蝕性氣氛或液體的侵蝕，其應用的領域為石油化工、煤炭氣化以及核反應堆的機械構件等，圖十五為綠能產業設備之防蝕塗層。

耐熱塗層：耐熱塗層被廣泛應用於燃氣渦輪發動機等需要在較高溫度下使用的機械部件的耐熱防護方面，其作用一是要降低部件的表面氧化傾向，二是要降低或部分隔絕部件所承受的熱負荷，從而延長部件的高溫使用壽命，圖十六為煉鋼業熔煉爐之應用。

綜合性塗層：實際的使用環境往往要求塗層具有多方面的防護作用。如一些零組件常常在腐蝕介質內承受摩擦作用，這要求塗層既具有耐腐蝕性又要具有耐磨性的功能；如手機外殼既要美觀又要有耐磨、防腐作用，因此要求塗層兼顧多方面功能。



圖十四 造紙業用之滾輪



圖十五 綠能產業設備之防腐塗層



圖十六 煉鋼業熔煉爐之應用

由本次研討會公開之論文中顯示：對於防蝕塗層，其厚度要求不高，但對塗層的致密性要求很高；而對於耐磨塗層，則希望厚度大一些，塗層的致密性要求則較不嚴刻。由於硬質塗層的韌性很低，所以在實際應用中面臨著一些問題，例如塗層的殘餘熱應力及基材的結合強度、塗層的抗疲勞及抗衝擊性能等。為改善這些問題有研究指出可以利用材料的相變化、梯度塗層及添加奈米結構或奈米碳管等方式達成，也有研究指出，同時引用二種以上的機制，可大幅提升塗層韌性。關於此方面的應用，本次研討會則以在氣動渦輪機葉片上使用MCrAlY(M代表Fe、Co、Ni)塗層的研究最多。

由展示會中觀察 Aurora Scientific、KOBELCO、Nano-Master 等公司所開發之 PVD 系統可製作 TiN、CrN、TiSiN、TiCN、TiAlN……等氮化物硬質塗層，主要應用於半導體製程設備的耐磨元件；Crystallume、CemeCon、Ionbond 公司所開發的 CVD 設備則可在各種金屬或陶瓷材料上製作鑽石塗層，而現場所展示之熱噴塗設備雖有成本低、效率高等特點，但卻僅可製作碳化鎢耐磨塗層，無法製作氮化物或鑽石塗層，故針對各種不同使用環境之零組件，利用各種塗層及薄膜製作技術，截長補短，選擇塗層及薄膜製作方式，以提高超合金之性質，為本院未來發展上之重點。

三、活性擴散接合製程技術

Surface Modification Systems (SMS) 公司，該公司已取得美國聯邦航空局(Federal Aviation Administration, FAA)認證合格，具有製作航太產業用超合金零組件加工及塗層製作之能量，已發展出領先於超合金上製作活性塗層再進行超合金零組件擴散接合之技術；該公司同時擁有噴覆成型技術，可應用於超合金鑄造成型製造，該公司展場攤位如圖十七，圖十八則為該公司展示之產品，包含工具機及航太工業零組件等各種超合金及其產品，本次公差借由展示會拜會該公司洽談超合金擴散接合技術。超合金目前廣泛地應用在燃氣渦輪引擎上，主要是因為它的高溫及長時間操作環境下有良好的特性，而且在製造這些燃氣渦輪零組件上利用銲接的程序可以大量降低製造成本。但是，大部分超合金的銲接性皆很差，因而使得在渦輪件組成上，銲接技術的應用被限制住。該公司表示：硬銲是最常用來接合此種材料的方法，而且能避免鑄造的問題。然而很多超合金硬銲所面臨的問題卻是高溫下機械性質及物理性質的降低。因此發展出了固態擴散接合技術，可是它需要非常高的銲接壓力(500-5000psi)、嚴格的表面清潔及準備，而且在很多情況下銲接中造成的部分變形，會使得

經濟效益大打折扣。為改善這些缺點，該公司進而又發展出了活性擴散硬鉚(Activated Diffusion Brazing, ADB)或稱為暫態液相燒結(Transient Liquid Phase Bonding, TLP)，允許超合金在不需要那麼大的壓力下得到擴散接合。這種方法其鍵結強度與母材強度可達到相同的狀態。本方法使用特殊成分及熔點的一層薄薄的中間層合金元素當作填料(filler metal)，再利用些微的壓力(0-10psi)來固定鉚件，並加熱至接合溫度(通常在 2000-2200°F)，周圍則是真空環境或是以氫氣作為保護氣體。在適當之接合溫度下，中間層先熔融並流至接合面的間隙間，當鉚件保持在接合溫度時，合金元素的擴散便開始在中間層及母材間進行。接觸面區域成分的改变導致恆溫凝固(iso-thermal solidification)而形成鍵結。恆溫凝固開始後，除了一些成分及結構上的變動之外，接合區域的顯微組織便逐漸地與母材相近。



圖十七 Surface Modification Systems 公司展場攤位



圖十八 Surface Modification Systems 公司展示之產品

若超合金零組件幾何形狀簡單，此中間層合金填料製作容易；但若零組件的幾何形狀複雜，則此中間層合金填料則不易填充，若在超合金零組件表面製作合金填料的塗層或薄膜，再進行接合作業，則可避免此一問題，SMS 公司則以濺鍍或噴塗方式來製作此一塗層。活性擴散硬銲參數可歸納為填料合金成分、加熱與冷卻速率、硬銲溫度與時間、真空氣氛。以下就各個參數與該公司加以討論。

1. 填料合金成分：

經由活性擴散硬銲結合的銲件，其銲接面間之接合區域的成分及物理性質有很重要的特徵。填料熔化的溫度必須要比母材的熔點低，而且母材置於此溫度下不會造成有害的影響。填料的組成成分必須能在鍵結溫度下凝固，而且因為需要與母材在化學上及微觀上達到均質化，所以需要適當的退火時間。爲了要增加鍵結的均質性，填料的選擇要考慮到與母材的相關性。加入熔點抑制劑(melting point depressant)可以獲得較好的熔融溫度。

很多填料合金成分的計算是針對鎳基合金的使用。初步顯示 Ni-Cr 以及 Ni-Cr-Co 合金能提供適合的填料組成。另外，還有其他不同的熔點抑制劑，如硼、矽、錳、鉛、鈦等。根據不同的熔點需求，有不同的填料比例的組合。然而除硼之外，這些熔點抑制劑會造成接合面不必要的穩定相(unwanted stable phase)。

硼是最常使用的熔點抑制劑，因為它在銲後熱處理有很好的擴散性。填料內硼的含量要適當才能在熔點及均質化過程中得到最佳的效果。鋁、鈦以及碳等元素則必須被限制在一定的量以下，因為鍵結時它們會往填料區域形成穩定相。而且這些元素也很容易經由母材的擴散而補充到鍵結區域內。

填料合金 Ni-15Cr-15Co-5Mo-2.5B 是典型的例子，當被用來接合 Udimet700。填料中的鉻、鈷及鉬的成分與 Udimet700 相似。鋁及鈦留在接合層外再以擴散方式進入接合區域。這種特別的填料合金，可以使它的接合溫度範圍高於 1100°C。

2. 加熱與冷卻速率

擴散均質化會導致孔洞的生成，更進一步來說，擴散均質化會抑制填料液體的生成，同時也會改變填料液體的成分，進而影響兩面角和濕潤角。理論上，加熱速率愈快愈好，不純物愈不容易在界面上偏析。不過冷卻速率太快，很容易造成凝固的孔洞。

3. 硬銲溫度與時間

硬銲溫度愈高，擴散速率和濕潤性愈好，同時熔融的填料金屬的黏滯性會降低。使得液態的填料更容易藉由毛細作用填入孔隙中，而得到孔隙少、密度高的燒結品質。較高的硬銲溫度，可以得到較好的緻密性，若是持溫時間不當，會造成基材晶粒過度成長，使得母材機械性質下降。

4. 真空氣氛

在硬銲過程中，爐內氣氛可以保護試片表面不受污染，和一般惰性氣氛比較起來，使用真空硬銲可以得到較好的緻密性，因一般氣體氣氛會殘留在孔隙中。在硬銲時，孔隙中的殘留氣體會被填料液體包圍，無法逸出，造成孔洞。這種情況最常發生在以惰性或不溶性氣體為氣氛的銲接上。

四、塗層的摩擦學和機械特性

依美國材料試驗協會(American Society for Testing and Materials, ASTM)標準關於磨耗的定義是：由於一物體的表面與一相接觸的物質間的相對運動造成固體表面的損傷，通常有材料的逐漸損失。

由於航太用發動機、核電廠、冶金等工業的發展，對能在很高溫度下抗相互滑動或耐磨耗的材料和塗層的需要日益迫切。當溫度超過 800°C 時，鋼和其他一些常用合金材料的力學

性能已經無法滿足使用要求，必需改用超合金材料，但超合金材料最高使用溫度也僅在 1100℃左右，然而燃氣渦輪機的燃氣溫度已達 1500℃以上，這些高溫環境下的作動的零組件磨耗將十分嚴重，這對於渦輪機的品質及壽命是至關重要的問題。

由本次研討會中發現，對於材料或塗層在高溫下相互滑動時的摩擦磨損行為或機理的研究還很不充分，也頗不成熟。但一般認為，高溫下的摩擦磨損不僅與摩擦材料、載荷、速度等因素有關，還與使用溫度、冷熱循環(熱震)、環境氣氛(氧化還原、真空)、晶體相變等因素有關。

以下分別探討金屬摩擦、金屬陶瓷摩擦及陶瓷與陶瓷的摩擦的磨擦行為與機械特性。

(1)金屬摩擦：例如在冷軋薄鋼板退火連續生產過程中，鋼板在退火爐輓表面滑動，對於低碳鋼板退火溫度大於 850℃；對於不銹鋼板，退火溫度則高達 1200℃，這是典型的金屬高溫摩擦。

當薄鋼板在超合金所製的輓輪表面滑動時，接觸表面在高溫下硬度下降，使相互接觸的微凸體數量大幅度增加，且高溫使金屬中的電子遷移速度加快，加快了接觸部位的熱擴散，因而使接觸的微凸體產生粘著、結瘤，使鋼帶表面產生劃痕、擦傷；而鋼帶表面在高溫氧化性氣氛中形成的氧化物轉移到輓輪上，又形成堆積產生的核心，加快堆積的成長。這種疏鬆的氧化物結瘤或堆積在較小的切向力作用下，容易脫落而變成磨粒，使鋼帶表面產生劃痕、擦傷甚至溝槽、凹坑，將嚴重影響鋼帶的表面品質。

(2)金屬陶瓷摩擦：在一些鋼板連續退火爐的輓輪上，製作一層 $\text{CoCrTaAlY}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 金屬陶瓷塗層，超合金成分 CoCrTaAlY 具有優異的抗高溫氧化性能，它能在氧化性氣氛中迅速形成一層 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 薄膜，牢固附著在塗層表面，防止高溫合金層進一步氧化，從而防止輓輪基體金屬被氧化。加入 10%的 Al_2O_3 粉末到超合金塗層中，能對高溫合金塗層起散布強化作用，提高塗層的耐高溫滑動磨耗性能。這種金屬陶瓷塗層具有優異的耐氧化、抗硫化、耐熱震、抗磨損的綜合性能塗層。

但是，當母材中含有 Mn 時，Mn 在母材表面優先氧化形成 MnO ，降低母材中溶解 Mn 的濃度，產生濃度梯度，使 Mn 向表面擴散，促使 MnO 在母材表面生長。它與塗層表面的 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 薄膜和散布相 Al_2O_3 在高溫下會發生固相反應，形成複雜的氧化物 MnAl_2O_4 與 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.52}\text{O}_4$ 。這兩種複合氧化物都很脆，易形成微裂縫，不但不能保護塗層，反而使塗層提早劣化。這就需要開發出不會與 MnO 發生固相反應的塗層。

(3)陶瓷與陶瓷的摩擦：在高溫條件下，陶瓷材料由於熔點高、高溫硬度好、摩擦係數較小等特點，成為高溫耐磨材料的首選。

由陶瓷磨耗試驗證明，陶瓷材料的高溫磨耗過程很少出現粘著和結瘤現象，而是在應力的作用下，產生裂紋甚至剝落，尤其是在冷熱交替的熱震情況和升高溫度過程中晶體發生相結構轉變的條件下，更容易出現這類情況。對於以熱噴塗製作的耐高溫陶瓷塗層，由於陶瓷片層結構和陶瓷顆粒之間的結合通常比較薄弱，裂縫容易沿與界面平行的方向生成並擴展，即形成橫向裂紋。因此，在發生高溫滑移運動時，會在橫向應力作用下產生剝落；而採用電子束—物理氣相沉積(EB-PVD)高溫陶瓷塗層，能形成具有柱狀晶體結構的顯微組織和縱向裂紋，能顯著提高陶瓷塗層抗高溫熱震應力的能力。

五、金屬材料上製作超合金塗層的相關應用

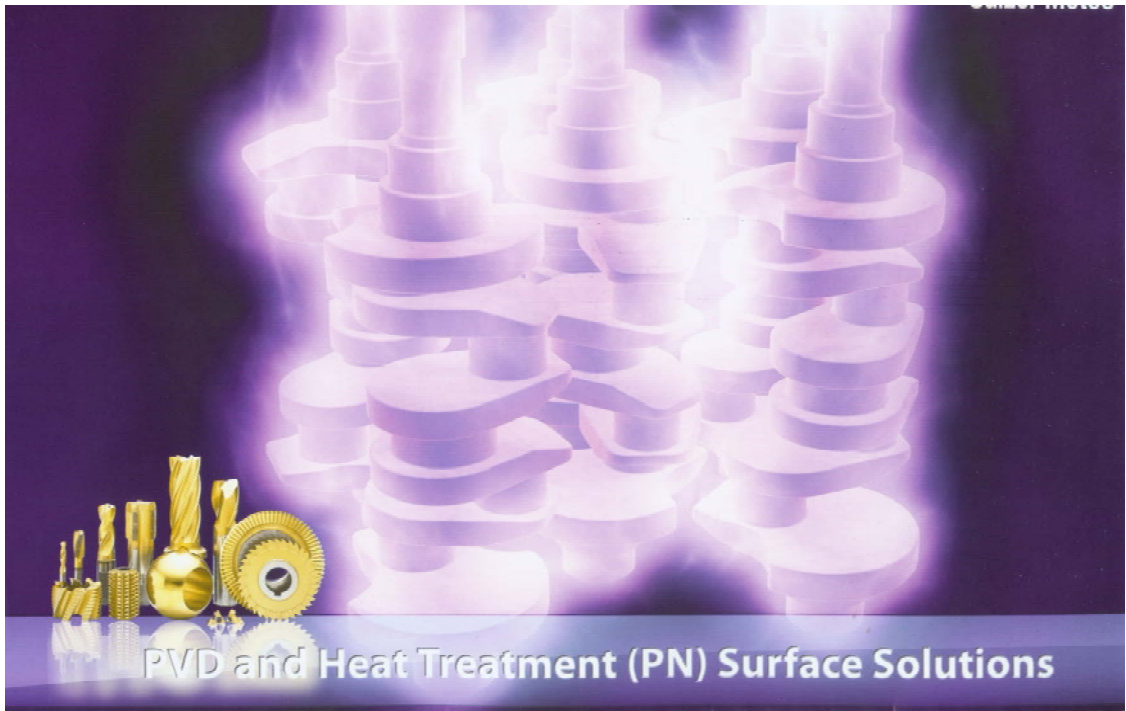
Process Materials 公司(PMI)主要技術能量則為各種塗層及焊接材料製作，包含在金屬材料上製作超合金塗層，使其所製作之零組件內部雖為較廉價之材料，而表面具有超合金之優異特性，改善了超合金加工困難及價格昂貴之缺點，本次公差亦借由展示會拜會該公司，該公司展場攤位如圖十九，展示之相關產品如圖二十，該公司主要之產品均應用於工具機。該公司表示：由於超合金具有良好的高溫強度及抗腐蝕性，但也因為價格昂貴、加工性及銲接性不良等缺點而限制了它的用途，若以加工性及銲接性良好的材料製作設備零組件基底，而後在工件上製作超合金薄膜或塗層，則可改善此一缺憾，例如 Tribaloy T800 及 Tribaloy T400 合金塗層具備極佳的抗高溫磨耗及自我潤滑的特性，同時又兼具抗鹽酸(HCl)、硫酸(S₂SO₄)、碳酸氫(HCO₂H)及海水腐蝕；Inconel 713C、Inconel 718、Inconel 625 及 Rene 80 合金則具有極好的抗高溫氧化和抗高溫腐蝕的特性；而 Hastelloy C276 合金不但抗腐蝕性良好，亦兼具抵抗硫酸和氯離子的隙縫腐蝕(crevice corrosion)及孔蝕(pitting)，目前已經廣泛應用在工具機、採礦設備、煉油設備上及設備零組件、模具修補上，圖二一～二五為超合金塗層及薄膜於各產業上的應用。此思維不同於 SMS 公司將超合金直接銲接或噴塗成型，產品壽命是由塗層所決定，但卻有成本低、製作簡單迅速之優勢。



圖十九 Process Materials 公司展場攤位



圖二十 Process Materials 公司展示之相關產品



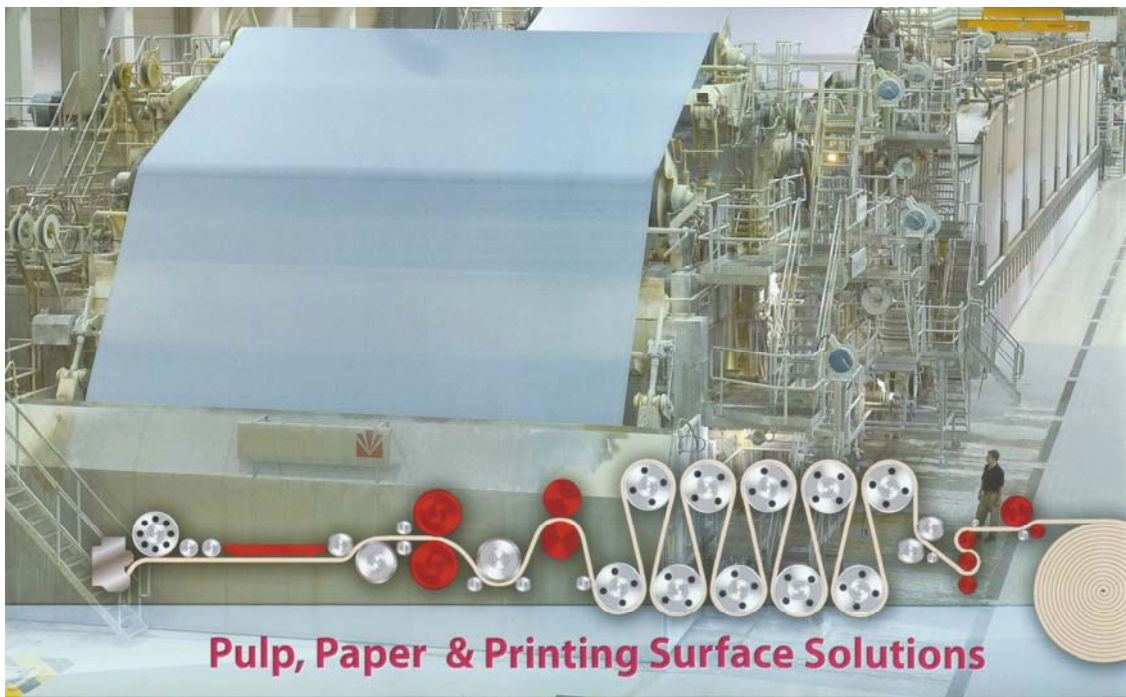
圖二一 PVD 和熱處理之設備零組件



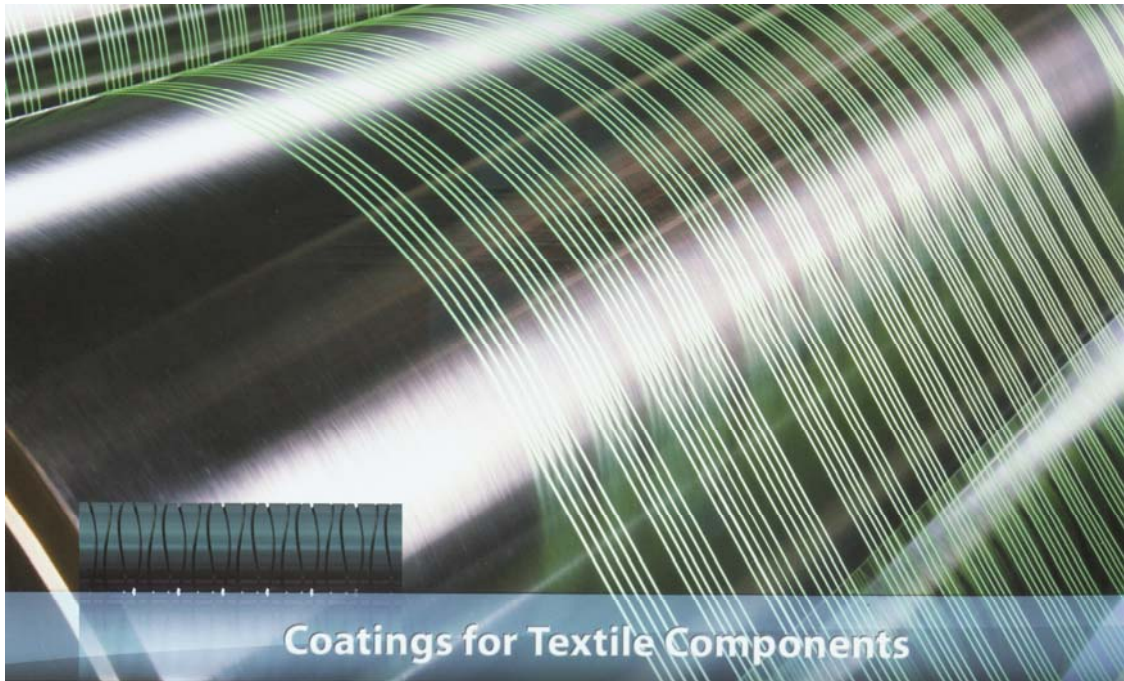
圖二二 石化工業



圖二三 採礦和營建業



圖二四 造紙及印刷業



圖二五 紡織業

六、塗層和薄膜新材料的最新進展

超合金通常使用在高溫環境，噴塗絕熱塗層是提高超合金工作溫度最好的方法，故絕熱塗層材料的選擇非常嚴格，本次研討會尚未發現某單一材料符合絕熱塗層的所有要求。特別是在超過 1200°C 的使用條件下，YSZ 塗層的燒結和相變對塗層的壽命影響很大。因此，便發展出了多層結構的絕熱塗層。多層結構中每個層都有自己特定的功能：具有抗腐蝕能力和抗燒結的陶瓷外層、熱導率很低的陶瓷絕熱層、抗腐蝕和抗氧化的陶瓷或金屬層、熱應力控制層以及防止金屬原子擴散的阻礙層。多層結構還有另外一個特點，即提高紅外射線的反射率、降低塗層的整體熱導率。但是，絕熱塗層結構中太多的層並不利於提高塗層的耐高溫性或延長塗層的熱循環壽命，因為層與層之間的界面往往是熱應力集中和脫落的地方，多層結構的製作也比較困難，而且還必須考慮不同材料的性質是否相互匹配。在多層結構原理的基礎上，本次研討會也有學者提出了雙陶瓷層(double-ceramic-layer, DCL) 絕熱塗層的想法。該設計只包括兩個陶瓷層：表面陶瓷層具有熱穩定性好、不發生相變、抗燒結、熱導率低和抗腐蝕等特點，但該材料可能熱膨脹係數小、斷裂韌性低；內部的陶瓷層的熱膨脹係數大、斷裂韌性高，但可能熱穩定性差、有相變、不抗燒結、熱導率高和不抗腐蝕等不足之處。

這種設計綜合了兩種不同材料的優點而克服了它們的缺點，比典型的絕熱塗層結構只多了一個陶瓷層。研究結果顯示，雙陶瓷層絕熱塗層不僅能夠大大延長塗層的熱循環壽命，而

且能提高塗層的使用溫度，這是未來發展使用溫度超過 1200°C 的高溫 TBC 的最有效途徑。目前發現的最佳材料組合是 $R_2Zr_2O_7$ (R 代表稀土元素) 為表面陶瓷層(即第一層)以及 YSZ 為內部陶瓷層(即第二層)，這兩種材料的優、缺點正好互補。

DCL-TBC 的研究尚處於初步發展階段，有關研究還很少，認識也很淺，特別是失效機制比單一陶瓷層 TBC 更複雜。

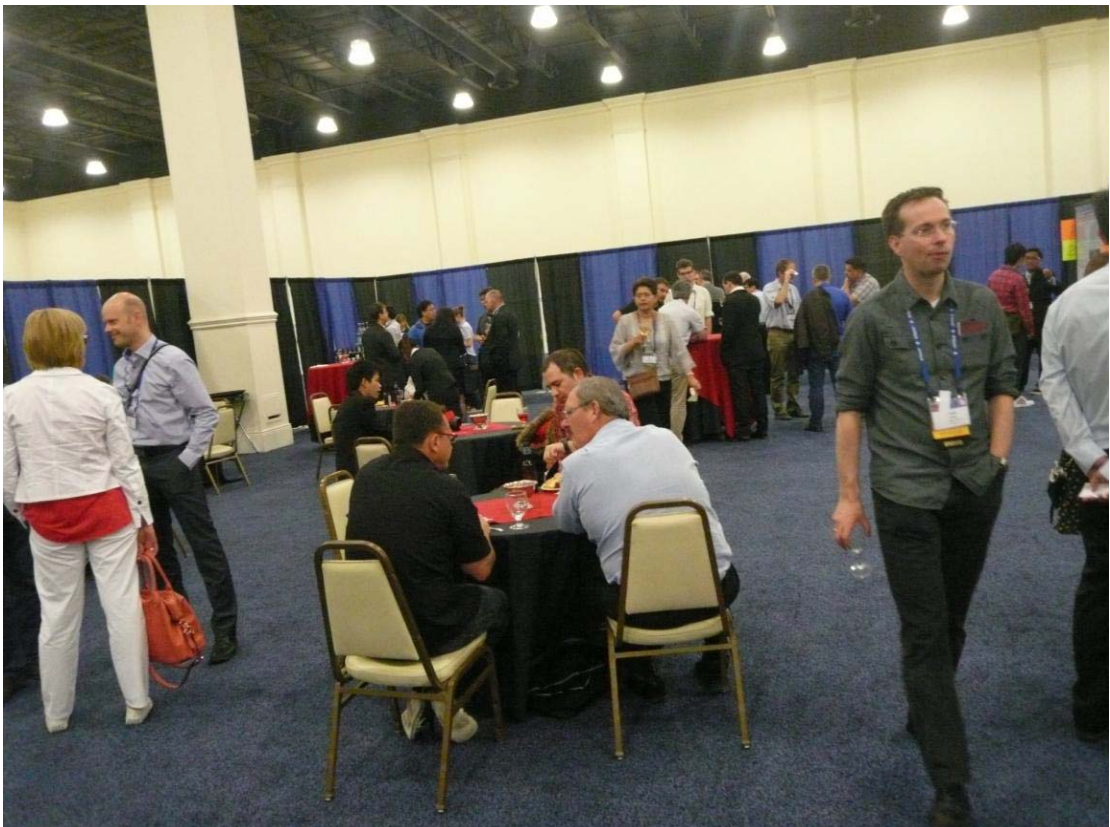
七、塗層和薄膜的量測檢驗方式

一般而言，在塗層或薄膜在開發或製作完成後，需先進行基本量測檢驗，基本量測檢驗包含厚度、結構、成份及結合強度，針對塗層或薄膜的用途不同，需再進行表面性質分析及其性能測試，如抗磨耗、抗腐蝕、疲勞、電性、光學特性……等量測檢驗，以驗證塗層或薄膜的功能符合使用需求，但這些量測檢驗方式均為破壞性檢驗，無法以非破壞性檢驗方式進行檢驗，關於此類產品之品質管控，ISO 品質管理系統定義了一套品質管控機制：即將此類製程定義為「特殊製程」，意即嚴格監控製作過程，並對首件及末件產品進行破壞性檢驗，若工件數量較多，需再於製作過程中擇定 1 個或數個工件進行破壞性檢驗(工件檢驗後即報廢)。除要求除嚴格監控製作過程外，同時尚需對設備進行定期調校，以保證設備之可靠性，確保產品之再現性(製程紀錄及設備調校報告合併成為完整的塗層品質履歷記錄)。本院所製作之塗層品質管制作法引用國際上之通用規則：對產品製作過程嚴格管制及詳加記錄，並於每年 9~11 月間安排設備年度調校。

八、各國發展重點

本次大會各國參與人員十分踴躍，圖二六為各國專家學者在會場交流之盛況，包含美、歐、亞等各大洲數十個國家，圖二七為大會公布之與會人員地區之分佈，顯示參與人員主要來自西歐各國，其次為東亞各國及美東地區，估計與會人數超過 700 餘人，涵蓋產、官、學、研各界，為國際中規模最盛大之塗層及薄膜研討會，國內學術界亦未在此國際盛會中缺席，由台灣鍍膜協會主辦，召集國內學界人員 38 人參與本次盛會，其中清華大學黃嘉宏教授、明志科技大學謝章興教授、中興大學林明澤教授受大會邀請，擔任分議程主席，明志科技大學李志偉教授亦受邀為大會特邀嘉賓，發表專題演講，包含屏東科技大學鄭達智教授、聯合大學吳芳賓教授、明道大學吳宛玉教授、高雄第一科技大學楊玉森教授、台灣大學何志浩教授

、清華大學杜正恭教授、成功大學丁明志教授……等均有論文發表。大體上而言，製程設備及製程技術之發展均由歐、美等國所主導，亞洲國家(包含台灣、日本、韓國、中國大陸……等)則較著重於塗層應用及新型塗層的開發。另值得一提的是在會場看到了我中華民國青天白日滿地紅國旗與世界各國國旗並列，如圖二八，顯示國際上已肯定我國塗層及薄膜在學術上之供獻。



圖二六 各國專家學者交流之盛況



圖二七 與會人員來自之地區



圖二八 我國國旗與世界各國國旗並列(方匡標示處)

九、本次公差執行成果

- 1、由研討會暨展示會中蒐集世界各國於超合金材料上進行絕熱塗層、硬質耐磨塗層、塗層的摩擦學和機械特性、塗層和薄膜新材料的最新進展、塗層和薄膜的量測檢驗方式等表面改質之製程技術及應用，並瞭解各國發展重點及現況，以做為本院未來發展之參考方向。
- 2、與 Surface Modification System 公司研討活性擴散接合製程技術，並針對填料合金成分、加熱與冷卻速率、硬鉚溫度與時間、真空氣氛等主要銲接參數做一詳細之討論，汲取該公司發展經驗，有助於本院發展超合金特殊成型及擴散接合技術。
- 3、與 Process Materials 公司研討於金屬材料上製作超合金塗層的相關技術，為超合金的相關應用提供了另一種思維。

肆、建議事項

職赴美參加 2013 年第 40 屆國際冶金塗層及薄膜研討會暨展示會依所獲之心得有幾點值得院內作為未來精進之目標：

1. 本次大會各國參與人員十分踴躍，包含美、歐、亞等各大洲數十個國家，估計超過 700 餘人，涵蓋產、官、學、研各界，為國際中規模最盛大之塗層及薄膜研討會，國內學術界亦在此國際盛會中共襄盛舉，但反觀國內產業界卻無廠商參與，相關產值亦遠落後於歐、美、日等國，顯示國內良好之學術研究成果並未有效落實於產業界，今後應加強學術界與產業界的合作，以提升國內鍍膜及塗層相關產業的產值。
2. 航太工業乃是一個國家工業發展的火車頭，超合金特殊成型及擴散接合技術已成為航太工業之關鍵性技術，本院應就現有能量，持續發展此技術，並擴大應用層面，提升我國工業水準。
3. 熱噴塗超合金技術具有極為龐大之市場應用潛力，由於該技術目前已應用於工具機、石化工業、採礦工業……等，先進國家皆大力開發新製程技術與推廣其應用範圍，本院為國內最高科技研發單位，實有協助國內產業升級之義務。