



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201504463 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21) 申請案號：102125466

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(51) Int. Cl. :

C22F1/00 (2006.01)

C23C8/64 (2006.01)

(71) 申請人：明志科技大學(中華民國) (TW)

新北市泰山區工專路 84 號

(72) 發明人：彭坤增(TW)；李威志(TW)；李春穎(TW)

(74) 代理人：蔡秀玫

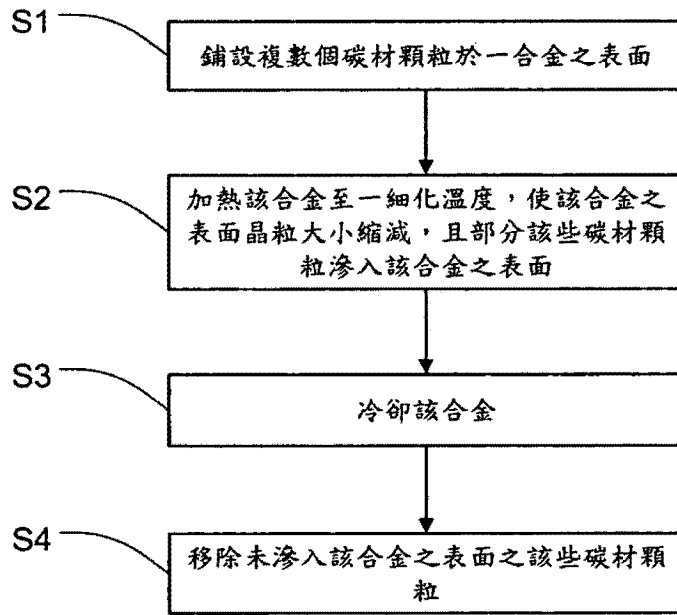
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：8 共 20 頁

(54) 名稱

細化合金晶粒之方法

(57) 摘要

本發明係關於一種細化合金晶粒之方法，其係針對諸如鎳、鐵、鈷、錫以及銅等成分合金素材及元件，先於其表面散佈奈米碳管等碳材顆粒之後，將合金送入高溫爐中進行加溫。高溫熱處理為有效消除金屬合金內應力的技術，但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，晶粒的尺寸增加導致材料的機械強度劣化。本發明發現在熱處理過程中，奈米碳管等碳材顆粒可以有效抑制晶粒尺寸的成長，並且在碳材顆粒的擴散滲透之下維持或是提高合金表面材料的強度，甚或提高金屬元件的抗疲勞強度，使之可更廣泛且適切地運用為靶材或是金屬工業產品之優化製作。



第一圖

發明專利說明書

【發明說明書】

【中文發明名稱】 細化合金晶粒之方法

【英文發明名稱】

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種細化合金晶粒之方法，尤指一種散佈如奈米碳管等碳材顆粒於合金表面，再將之進行高溫熱處理之一種新穎且優異的細化合金晶粒之方法。

【先前技術】

【0002】 合金，是一種由金屬為基底，再混和些許其他金屬或非金屬之一種具有金屬特性之物質。

【0003】 合金的製作方法，考量到產業上的成本問題，多是透過鑄造(Casting)的方式進行，也就是將金屬加熱至液態後進行混和而待其凝固成形。然而，透過鑄造所獲得的合金在現今產業的工藝標準之下，以微觀角度檢視之，其存在諸如晶粒粗大、合金偏析(Alloy Segregation)及微縮孔(Micro-Shrinkage)等不良的組織或缺陷，在日益精密且標準與日俱增的現代工業環境下，單純的鑄造合金已無法滿足產業需求。

【0004】 以鎳基合金為例，其用途可謂相當廣泛，例如其可作為半導體業進行濺鍍製程時所需要用到的靶材。但由於經鑄造而獲得之鎳基合金存在前述之結構缺陷，因此有種方法是使用熱機(Thermal-Mechanical)處理來改善或消除這些缺點。

【0005】 對鎳基合金進行再次加工的目的，係在於消除其結構上的缺點，也就是將之進行晶粒細化之處理。若鎳基合金的晶粒得以細化，則其在作為濺鍍製程之靶材時，不但可以降低晶粒方向對於濺鍍率及其他濺鍍行為之影響，也可降低晶粒邊界因不同濺鍍率所產生之高低差。

【0006】 現有技術對對鎳基合金靶材之晶粒細化處理是透過給予高溫而使之再結晶，同時施加應力；但過程中，高溫熱處理雖然可消除合金的內應力，但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，晶粒的尺寸增加導致材料的機械強度劣化，且靶材容易因外加應力而加速晶界氧化、或因潛變(creep)致使晶粒間破裂(crack)，而前述之氧化亦會促使破裂成長，有諸多缺點存在。

【0007】 中華民國專利號I397599曾揭示了一種鎳基合金晶粒的細化方法及其應用，其步驟係針對鎳基合金進行一次冷壓延步驟以及一次熱處理步驟，該冷壓延步驟係包括將該鎳基合金經過縮減率為5~20%的冷壓延處理，而該熱處理步驟係包括將上述經冷壓延處理後的鎳基合金，在溫度為800~1300°C下進行熱處理0.5~2小時，之後至少重複一次上述的加工步驟，以獲得細化的鎳基合金晶粒。

【0008】 然而，壓延本身是一種針對薄片狀產品而進行的加工成形方法，其係透過一系列的壓軋而使鎳基合金被壓延為一定厚度和寬度的片體，這對於鎳基合金，或是其他進行晶粒細化處理之合金的應用範圍受到嚴重的限制。

【0009】 因此，如何提供一種簡便且有效的方法對合金之晶粒進行細化處理，使之能夠符合現代工藝之性能需求，即是本發明所要解決的一道課題。

【發明內容】

【0010】 本發明之主要目的，係提供一種細化合金晶粒之方法，其係簡單地透過鋪灑奈米碳管等碳材顆粒於合金之表面之後，將合金進行加溫，使得合金表面的因晶粒成長受到抑制而呈現細化現象，導致合金強度因而提升。

【0011】 本發明之次要目的，係提供一種細化合金晶粒之方法，其在晶粒細化之餘，使得合金素材或元件表面更為緻密而降低微縮孔的存在比例，均質性也同時提高，因此讓加工後的合金具有更高的應用價值。

【0012】 本發明之另一目的，係提供一種細化合金晶粒之方法，其所散佈的碳材顆粒在合金晶粒進行加溫細化的同時，亦擴散而滲透入合金的表面，使合金表面的強度得以維持或進一步增加。

【0013】 本發明之再一目的，係提供一種細化合金晶粒之方法，其在細化合金時，不需要經過壓延處理，因此所獲得之合金將不限於平板或是薄片，因此在成品的應用範圍上有更佳的靈活性。

【0014】 本發明之更一目的，係提供一種細化合金晶粒之方法，其可應用於多種合金，例如鎳基、鐵基、鈷基以及銅基等材料，因此在相關領域的技術的改良上可謂具有相當之影響力。

【0015】 爲了達到上述之目的，本發明揭示了一種細化合金晶粒之方

法，其係細化經熔煉製程鑄造之一合金之晶粒，其係包含步驟：鋪設複數個碳材顆粒於該合金之表面；加熱該合金至一細化溫度，使該合金之表面晶粒大小縮減，且部分該些碳材顆粒滲入該合金之表面；冷卻該合金；以及移除未滲入該合金之表面之該些碳材顆粒。經過如此操作，合金的表面晶粒就得以在碳材顆粒的輔助之下，相當簡便且確實的產生細化以及碳材滲入而獲致性能上的大幅躍進。

【圖式簡單說明】

【0016】 第一圖：其係為本發明之步驟流程圖；

第二圖：其係為本發明以銅基合金進行晶粒細化處理後，其切面之掃描式電子顯微鏡照片；

第三圖：其係為本發明以錫鈹合金進行晶粒細化處理之掃描式電子顯微鏡照片；

第四圖：其係為本發明以奈米碳管對鈷基合金進行晶粒細化處理之掃描式電子顯微鏡照片；

第五圖：其係為本發明以石墨對鈷基合金進行晶粒細化處理之掃描式電子顯微鏡照片；

第六圖：其係為本發明以奈米碳管對鎳基合金進行晶粒細化處理之掃描式電子顯微鏡照片；

第七圖：其係為本發明以奈米碳管對鎳基合金進行晶粒細化處理表面層之掃描式電子顯微鏡照片；以及

第八圖：其係為本發明以奈米碳管對鎳基合金進行晶粒細化處理之掃描式電子顯微鏡照片。

【實施方式】

【0017】 為使本發明之特徵及所達成之功效有更進一步之瞭解與認識，謹佐以較佳之實施例及配合詳細之說明，說明如後：

【0018】 有鑑於合金在經熔煉製程鑄造的過程中會不可避免地產生結構上的缺陷，導致其有不能直接進行產業利用之虞，因此本發明透過散佈碳材顆粒後再進行熱處理之技術手段，使得合金之晶粒細化能在兼具簡便及低成本之優點下能夠實現。

【0019】 首先，請參考第一圖，其係揭示了本發明在操作上之步驟流程，其係包含步驟：

步驟S1：鋪設複數個碳材顆粒於一合金之表面；

步驟S2：加熱該合金至一細化溫度，使該合金之表面晶粒大小縮減，且部分該些碳材顆粒滲入該合金之表面；

步驟S3：冷卻該合金；以及

步驟S4：移除未滲入該合金之表面之該些碳材顆粒。

【0020】 本發明於步驟S1中，其係針對所要進行晶粒細化之合金表面，透過鋪灑的方式，將碳材顆粒直接散佈於合金表面。此步驟並不需要使用任何額外之加壓處理，也不需使用任何複雜昂貴之機具進行特定之碳材顆粒佈置，僅要將碳材顆粒單純透過均勻地灑上，而使之與合金表面有所接觸即可。

【0021】 而關於本發明所使用的碳材顆粒，其較佳之選擇係為奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)，其係為碳的同素異形體之一，本發明係將這些在產業界所常見之奈米碳管粉末(CNT Powder) 散佈在合金的表面後，即完成了進行晶粒細化處理之加溫前預備程序

【0022】 而對於合金的部分，得以應用本發明進行晶粒細化處理之合金素材或是元件包含了錫鈹合金，或是鎳基合金、鐵基合金、鈷基合金以及銅基合金等，也就是其在組成成分上係以鎳、鐵、鈷或是銅為所佔比例超過50%之主要材質。

【0023】 接著，本發明於步驟S2中，將散佈了碳材顆粒之合金移至高溫真空管狀爐當中進行加溫。高溫真空管狀爐可提供超過1600°C的加溫溫度，不過本發明於此只要將表面覆蓋有碳材顆粒的鎳基合金、鐵基合金或鈷基合金加溫至1200°C即可達到其細化溫度；若所加熱之標的係為銅基合金，例如混和銅及鋅、含銅成份約為62%~68%之黃銅，則只要將之加溫至900°C就可達到其細化溫度；而若加熱之標的係為錫鈹合金，則在其熔點較低之下，只要加熱至110°C就可將其晶粒細化。

【0024】 在加溫熱處理的過程中，合金素材或元件的內應力會獲得有效的消除，但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，導致材料的機械強度因晶粒的尺寸增加而劣化；不過，在本發明散佈碳材顆粒後，碳材顆粒可以有效抑制晶粒尺寸的成長，讓晶粒細化之結果得以實現。同時，部分碳材顆粒也會滲入這些晶粒的結構之間隙而維持或強化其強度。

【0025】 待透過高溫真空管狀爐進行熱處理約兩個小時之後，接著即可於步驟S3進行冷卻而讓晶粒細化後的合金回復到室溫。

【0026】 最後，在冷卻完畢該些自高溫真空管狀爐熱處理之的合金之

後，接著再將其表面上多餘殘留之碳材顆粒移除，即可獲得本發明所欲取得之成品，此些合金表面之平均晶粒粒徑係小於 $400\ \mu\text{m}$ 。

【0027】 請參考第二圖之電子顯微鏡照片，其係為使用奈米碳管散佈於黃銅之表面並經 900°C 之細化溫度處理後，所觀察到黃銅的表面層1與內層2之結構態樣。如圖所示，黃銅在內層2仍維持其原本較大之晶粒且存在有微縮孔21之結構，但在其表面層1的部分，則呈現相當程度的均勻性與緻密性，具有晶粒細小之結構特徵；同時，也觀察到有部分奈米碳管擴散至表面層1當中，進一步使其表面層之強度獲得了強化。以此種晶粒細化的效果而言，其成品相當適合製作為軸承材料，因為其表面強度在奈米碳管的輔助之下獲得提升，且內部因高溫熱處理而質地有所軟化，具有吸震的效果。

【0028】 請第三圖之電子顯微鏡照片則係為使用奈米碳管散佈於錫鈹合金之表面並經 110°C 之細化溫度處理2小時，並移除多餘的奈米碳管後，觀察到有部分之奈米碳管滲入錫鈹合金之表面(黑色處)，其強度即在晶粒細化以及奈米碳管之滲入之下而增加，適合應用在無鉛鐳錫材料。

【0029】 第四圖與第五圖是使用奈米碳管散佈於鈷基合金之表面並經 1200°C 之細化溫度處理2小時，其中第四圖係散佈奈米碳管，第五圖則係散佈石墨，兩者皆有所散佈之碳材顆粒滲入其表面之現象發生，而使鈷基合金的強度因此提高，可見本發明適用於針對耐磨以及鐵磁性材料的優化處理。

【0030】 而以鎳基合金為例，其常做為靶材之用，但在進行晶粒細化之前，其難以避免地會因結構上的缺陷，例如前述的微縮孔存在等等，並不適合直接做應用，而若單純對之進行加溫退火以消除內應力，亦有使其機械強度劣化之虞；再加上舊有的晶粒細化技術可能會造成裂痕的產生及其複雜性，致使本發明的優點愈發突顯。本發明針對鎳基合金，在將其表面先行散佈奈米碳管，再將之置入高溫真空管狀爐加熱並維持於1200°C兩小時，在此期間，奈米碳管即在鎳基合金的內應力降低之際，有效的抑制晶粒尺寸之成長，讓鎳基合金在沒有外加應力或是進行壓延之下，獲得晶粒細化效果且沒有產生裂痕之顧慮或是外形上的限制，可確實地優化其表面結構而提升性能，不僅是在晶粒邊界所產生的高低差降低而適合做為靶材之應用，也可用於製備內燃機當中易產生金屬疲勞之葉片。

【0031】 如第六圖所示，鎳基合金於晶粒細化處理後，其表面層1有碳材顆粒擴散滲入，另可參考第七圖之放大圖觀察到黑色之顆粒存在於鎳基合金於晶粒之間隙；而靠近表面層1之內層3之晶粒細化效果雖不若表面層1明顯，但其晶粒粒徑仍有小於400 μm 之水準。

【0032】 第八圖即為鎳基合金在使用奈米碳管進行晶粒細化後所拍攝之電子顯微鏡照片，取其部分進行晶粒粒徑之列舉，編號A~J分別為下表一所示：

(表一)

| 編號 | 寬(μm) | 高(μm) | 寬高平均(μm) | 倍率 | 平均粒徑(μm) |
|----|-------|-------|----------|--------|-----------|
| A | 26 | 28 | 27 | 6.8965 | 186.2055 |
| B | 31 | 21 | 26 | 6.8965 | 179.309 |
| C | 12 | 8 | 10 | 6.8965 | 68.965 |
| D | 34 | 15 | 24.5 | 6.8965 | 168.96425 |
| E | 30 | 18 | 24 | 6.8965 | 165.516 |
| F | 50 | 29 | 39.5 | 6.8965 | 272.41175 |
| G | 52 | 45 | 48.5 | 6.8965 | 334.48025 |
| H | 32 | 28 | 30 | 6.8965 | 206.895 |
| I | 11 | 14 | 12.5 | 6.8965 | 86.20625 |
| J | 14 | 10 | 12 | 6.8965 | 82.758 |

【0033】 配合透過上述所揭示之步驟，本發明在對多種合金進行性能提升以確保其工作能力時，不需要透過繁複的程序或是使用昂貴之機具，只要透過簡便地運用諸如奈米碳管等碳材顆粒散佈於合金之表面後，以特定之溫度進行加溫，即可使得這些合金之表面在為時約兩個小時之加溫過程中，由粗大之晶粒結構逐步轉化為細小之晶粒。這些合金不但在緻密性和均勻性上都有所提升，且其可更進一步在奈米碳管的擴散之下，提高了合金之表面強度，使之在推廣於相關產業時，有更高的價值存在。因此，在兼顧了成本以及效能等多面向之優點之下，本發明無疑提供了一種具商業和實用價值之細化合金晶粒之方法。

【0034】 惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍，舉凡依本發明申請專利範圍所述之形狀、

構造、特徵及精神所為之均等變化與修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

【符號說明】

- 【0035】**
- 1 表面層
 - 2 底材
 - 21 微縮孔
 - 3 內層
 - S1~S4步驟

【主張利用生物材料】

【0036】



201504463

發明摘要

申請日:

IPC分類:

102. 7. 16

C22F1/00 (2006.01)

C23C 8/64 (2006.01)

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 細化合金晶粒之方法**【英文發明名稱】****【中文】**

本發明係關於一種細化合金晶粒之方法，其係針對諸如鎳、鐵、鈷、錫以及銅等成分合金素材及元件，先於其表面散佈奈米碳管等碳材顆粒之後，將合金送入高溫爐中進行加溫。高溫熱處理為有效消除金屬合金內應力的技術，但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，晶粒的尺寸增加導致材料的機械強度劣化。本發明發現在熱處理過程中，奈米碳管等碳材顆粒可以有效抑制晶粒尺寸的成長，並且在碳材顆粒的擴散滲透之下維持或是提高合金表面材料的強度，甚或提高金屬元件的抗疲勞強度，使之可更廣泛且適切地運用為靶材或是金屬工業產品之優化製作。

【英文】

【指定代表圖】 第一圖

【代表圖之符號簡單說明】

S1~S4步驟

【特徵化學式】

無

申請專利範圍

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種細化合金晶粒之方法，其係細化經熔煉製程鑄造之一合金之晶粒，其係包含步驟：
- 鋪設複數個碳材顆粒於該合金之表面；
- 加熱該合金至一細化溫度，使該合金之表面晶粒大小縮減，且部分該些碳材顆粒滲入該合金之表面；
- 冷卻該合金；以及
- 移除未滲入該合金之表面之該些碳材顆粒。
- 【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該些碳材顆粒係為奈米碳管或石墨。
- 【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該合金係選自於鎳基合金、鐵基合金、鈷基合金、錫鈹合金以及銅基合金所組成之群組其中之一者。
- 【第4項】 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中當該合金係為鎳基合金、鐵基合金或鈷基合金時，該細化溫度係為1200°C。
- 【第5項】 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中當該合金係為銅基合金時，該細化溫度係為900°C。
- 【第6項】 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中於該銅基合金係為黃銅。
- 【第7項】 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中當該合金係為錫鈹合金時，該細化溫度係為110°C。
- 【第8項】 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中於加熱該合金至該細化

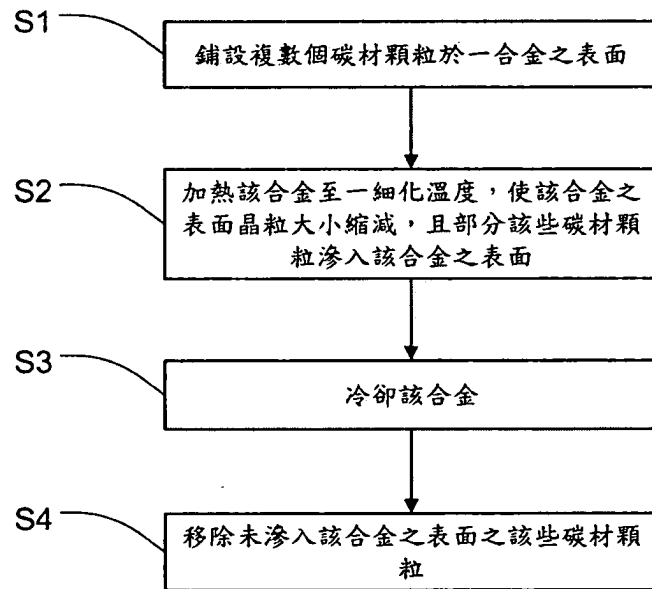
溫度之步驟中，係維持該細化溫度2小時。

【第9項】 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中於加熱該合金至該細化溫度之步驟中，係放置該合金於一高溫真空管狀爐。

【第10項】 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該合金之表面晶粒大小經細化後，其平均晶粒粒徑係小於 $400\mu\text{m}$ 。

圖式

【發明圖式】



第一圖

