（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，□有　☑無主張優先權

美　1995年5月30日 08／43,405

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ ）

發明之領域

本發明係關於耐磨損、耐侵蝕、及耐腐蝕之塗層，由沈積於基材上之第一分層區，其包含至少一層含氮鈦層，含有由0至35原子%之氮含量，與沈積於第一分層區上之第二分層區組成，其第二分層區包含至少兩層含氮化鈦化合物，具有由38至54原子%之氮含量，但是第二分層區之各層含有比含於相鄰層之氮少6至14原子%之氮。本發明亦關於多層塗覆物件之製造方法。

發明之背景

氮化鈦(TiN)塗層因為其高硬度及良好之化學安定性，而在磨損、侵蝕、及腐蝕應用令人感興趣。物理蒸氣沈積(PVD)及化學蒸氣沈積(CVD)方法已成功地使用於各種工程中以將薄TiN塗層沈積於金屬及合金組件上。自TiN塗覆切削與成型工具已認可由其優良磨損特徵得到之益處，而且其免於固體顆粒衝擊之良好侵蝕保護在渦輪機之TiN塗覆壓縮機葉片為明顯的。然而，對於腐蝕保護，相當少被報導成功事件，且僅用於溫和腐蝕環境。

TiN塗層之腐蝕行為視其化學、微結構與厚度而定。幾乎化學計量之TiN與富N之TiN發現具有良好之耐腐蝕性。在先行技藝報告，具有精細等軸顆粒之完全稠密TiN塗層在各種腐蝕性環境之抗性較各種工程材料優異。亦報導具有管狀結構之塗層，由於在管狀顆粒邊界之微孔，通常具有不良之耐腐蝕性。本質上，塗層之針孔與微孔

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 2 ）

對其腐蝕性質最有害。其乃因為TiN在電化學上比大部份工程材料貴重。塗層之針孔可因點蝕、裂隙、或電蝕腐蝕機構而加速底下金屬之腐蝕，特別是在含氯之環境。TiN之耐腐蝕性亦顯示由於減少穿透塗層之可能針孔之發生，而隨增加之塗層厚度而增加。其一般需要厚塗層(20μm)以提供基底材料免於腐蝕性介質之完全保護。然而，由於其複雜之組態及塗層相當高之絕對壓縮應力，難以在工程組件均勻地沈積此厚度塗層。明顯地，針孔防止TiN塗層成功地用於組合腐蝕及磨損／侵蝕應用。此外，針孔在PVD與CVD型TiN塗層為固有結構缺陷。

許多方法已用以藉由經金屬中間層或多層沈積之使用，而減少缺陷以改良TiN塗層之耐腐蝕性。美國專利4,226,082揭示，具有基底金屬與相鄰之富含Ti中間層之Ti+TiN塗層，在相當溫和磨損及腐蝕環境中對裝飾應用提供良好性質。Massiani等人於表面塗層技術45(1991)115之文章報導，具有Ti中間層之TiN塗層改善AISI 430與AISI 304不銹鋼上單層TiN塗層及Fe基材於H_2SO_4及NaCl溶液中之腐蝕保護。日本專利8,064,380揭示，交替地層合TiN之Ti層可抑制通過塗層之針孔之形成，以保護塗覆物件免於局部腐蝕侵襲。

本發明之目的為提供具有良好耐磨損、耐侵蝕、及耐腐蝕性特徵之多層塗覆基材，其在減少經塗層至基材之交連針孔或孔為有效的。

本發明之另一目的為提供多層塗覆基材，包含第一區

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

，其包含至少一層沈積於基材表面間之含氮鈦層，及包含至少兩層含氮化鈦化合物之第二層。

本發明之另一目的為提供含氮鈦化合物之多層塗層之製造方法，其可有效地排除塗層內之電蝕腐蝕。

本發明之以上及進一步目的與優點在以下說明之考量後變為明顯。

發明之概要

本發明係關於多層塗覆基材，包含塗覆沈積於基材上之第一分層區，其包含至少一層含氮鈦化合物層，含有由0至35原子%，較佳為0至24原子%之氮含量，但是如果第一區具有超過一層含氮鈦層，則各含氮鈦層含有異於相鄰底層10至20原子%之氮，較佳為5至15原子%之氮，及包含至少兩層含氮化鈦化合物之第二分層區，其中各層含有38原子%至54原子%之氮，而且為了磨損及侵蝕特徵，氮之原子%可為38原子%至45原子%，而為了腐蝕特徵，氮之原子%可為45原子%至54原子%之氮，但是各層含有於異於相鄰底層6原子%至14原子%之氮，較佳為6原子%至10原子%之氮。在本發明之另一具體實施例，第一分層區可為鈦層或具有高於0至35原子%之氮之含氮鈦層。

本發明亦關於多層含氮化鈦塗層在基材上之製造方法，包含步驟：

(a)在含鈦質靶與含氮氣體混合物之室中，安置待塗覆之基材；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 4 ）

(b)自鈦質靶蒸發鈦，以製造鈦蒸氣而在含氮氣體混合物中與氮反應，以在基材上形成至少一層0至35原子%氮之含氮鈦層之第一分層區；

(c)改變步驟(b)中氮對鈦之比例，以在經塗覆之基材之第一分層區上形成具有38至54%氮含量之含氮化鈦之第二分層區；及

(d)重複步驟(c)至少一次，以在該第二分層區形成至少兩層之多層塗層，其中各層含有38至54原子%之氮，而且各層含有異於含於相鄰底層之氮6至14原子%之氮。氮對鈦之比例可藉由改變電流、改變氮流、或兩者之組合而改變。

已發現純鈦與氮化鈦間存在大的自由腐蝕電壓差異，其造成在含氯介質中對純鈦層之電蝕腐蝕侵襲。依照本發明已發現，使用減少相鄰層間電化學電壓差異之多層塗層之配置，可有效地排除在塗層及基材之電壓電蝕腐蝕。表1顯示對各種含TiN化合物與鈦及不銹鋼之自由腐蝕電壓〔mV(SCE)〕。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 5 ）

表 1

TiNx 塗層、Ti、及 17-4PH於 3.5重量 % NaCl 溶液之電蝕系列

材料	自由腐蝕電壓 mV(SCE)
$TiN_{0.48}$	-314
$TiN_{0.63}$	-178
$TiN_{0.66}$	-212
$TiN_{0.88}$	-198
$TiN_{0.89}$	-129
$TiN_{0.92}$	-156
$TiN_{0.97}$	-168
$TiN_{1.0}$	- 85
Ti	-446
17-4 PH	-561

在基材上製造多層含氮化物塗層之具體實施例包含步驟：

(a)在具有陽極及含鈦質陰極與含氮氣體混合物之蒸氣沈積室中，安置待塗覆之基材；

(b)經陰極與陽極施予電壓，以建立電流而使鈦自鈦質陰極之蒸發，以製造鈦蒸氣而在含氮氣體混合物中與氮反應，以在基材上形成所需氮含量之含氮鈦層；

(c)改變步驟(b)中氮對鈦之比例，以在經塗覆之基材上，形成具有異於先前沈積塗層所含氮特定原子%氮之氮含量之另一含氮化鈦層；及

(d)重複步驟(c)至少一次，以形成至少三層之多層塗層。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ b ）

較佳為，含氮氣體混合物為氬-氮；氪氮；氙-氮；氙-氮；氖-氮等。

多層塗層可藉由使用習知方法技術沈積，如化學蒸氣沈積與物理蒸氣沈積，如電弧蒸發方法、直流電與無線電頻率（rf）磁控管噴鍍、反應性離子電鍍等。對交替層合層之氮對鈦比例之改變，干擾塗層化合物之顆粒生長方法，使得化合物之粒度不大於個別層之厚度。

個別層之厚度可大為改變，例如，0.1至5 微米厚，較佳為約1 微米厚。依照本發明，形成本發明第二區之含氮化鈦化合物層之數量可由二至特定應用所需之任何數量加以變化。通常，5 至40層之塗層對於使用在多塵環境操作之渦輪機之大部份應用為適當的。對於大部份之應用，15至40層較佳。較佳為，第一區之厚度為1 至5 微米厚，較佳為3 至5 微米厚，及第二區之厚度為3 至35微米厚，較佳為8 至35微米厚。

較佳為，第一分層區與第二分層區之總厚度應為6 至40微米。

本發明之多層塗層理想地適用於由如鈦、鋁、鎳、鈷、鐵、錳、銅、其合金等製成之塗覆基材。

如上所述，針孔及微孔通常在PVD與CVD型TiN塗層為固有結構缺陷。然而，這些缺陷無法完全排除。本發明係關於藉由減少經塗層之分層結構的交連針孔與微孔之發生，及減少塗層與基底金屬之電蝕腐蝕，而增強總腐蝕及磨損／侵蝕性能之多層塗層。為了完成之，具有分

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 7 ）

級氮含量之微結構之Ti(N)層或具有由0至35原子％氮之氮含量之多層，應用作為TiN_x分層塗層（第二區）與基底金屬之中間層。在此使用中間層之配置中，Ti(N)，TiN_x塗層、與基底金屬間之自由電壓差異大為減少，因此防止電蝕腐蝕。暴露於腐蝕／磨損／侵蝕環境之最外TiN_x層應用具有少於相鄰TiN_x層之氮含量。在第二區之各層間之氮含量差異應為6原子％至14原子％之間。因此，外層比相鄰層（陰極）在化學上較活躍（陽極）。結果，腐蝕限定於最外層，即使有針孔之存在。

實例

進行環形極化研究，以在25℃評估單層TiN塗層與多層TiN/TiN_x塗層在17-4PH基材（不銹鋼）於3.56重量％NaCl溶液之點蝕腐蝕行為。化學計量之單層TiN塗層之厚度為2、8、與15.4μm。17-4PH基材之點蝕腐蝕發生於所有之TiN塗覆樣品。TiN塗層及包含Ti底層之臨界點蝕電壓，E_{pit} (TiN)與E_{pit} (TiN+Ti)，各隨增加之總塗層厚度而增加。

調查具有7.1至18.5μm之各種塗層厚度及0.7至2.8μm之各種層厚之多層TiN／TiN_x塗層。注意到具有14.2μm塗層厚度與1.6μm層厚之多層塗層為無點蝕發生之典型環形極化曲線。活化／鈍化過渡發生於0.12mA／公分^{2}之臨界電流密度及-80mV(SCE)之電壓，繼而為大於-10mV(SCE)之電壓之鈍化。活化／鈍化過渡大概為來自塗層表面之腐蝕產物溶解之結果，其造成塗層內針孔之形成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（　）

。其在3.56重量％NaCl溶液中多層TiN／TiN_x塗層不同之極化特徵。

表2歸納多層與單層塗層之環形極化試驗結果。多層與單層塗層之塗層厚度各包括約1μm Ti(N)與1.5μm Ti底層。塗層系統之耐點蝕腐蝕性以$E_{pit}-E_{corr}$而測得。數據顯示$E_{pit}-E_{corr}$為多層塗層與單層塗層有或無Ti底層之塗層厚度之線性函數。結果定量方式與所使用之特定環境不具有直接關係。然而，基於$E_{pit}-E_{corr}$，對特定之塗層厚度，多層塗層顯然比有或無Ti底層之單層較耐點蝕腐蝕性。對待定之塗層厚度，多層TiN／TiN_x塗層對17-4PH基底金屬在氯化物環境免於點蝕腐蝕，呈現比單層TiN塗層實質上較佳之保護。

雖然已敘述本發明之指定具體實施例，應了解可進行各種修改而不背離本發明之精神。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

表 2

塗層	塗層總層數	總塗層厚度 (μm)	塗層厚度 (μm)	$E_{pit}-E_{corr}$ (mV(SCE))
$TiN/TiN_{0.67}$	6	8.8	1.3	1073
$TiN/TiN_{0.67}$	6	10.6	1.6	1064
$TiN/TiN_{0.67}$	6	13.0	2.0	1460
$TiN/TiN_{0.67}$	6	18.0	2.8	*
$TiN/TiN_{0.67}$	7	7.1	0.87	708
$TiN/TiN_{0.67}$	7	8.0	1.0	966
$TiN/TiN_{0.67}$	7	8.8	1.1	1150
$TiN/TiN_{0.67}$	7	12.5	1.6	1500
$TiN/TiN_{0.67}$	8	10.6	1.2	*
$TiN/TiN_{0.67}$	8	14.2	1.6	*
$TiN/TiN_{0.67}$	11	8.7	0.7	1180
$TiN/TiN_{0.67}$	11	18.5	1.6	*
TiN	1	2.0	2.0	32
TiN	1	8.0	8.0	271
TiN	1	15.4	15.0	572
TiN+Ti	2	3.5	--**	128
TiN+Ti	2	9.5	--**	776
TiN+Ti	2	16.9	--**	1035

* 無點蝕腐蝕發生

* * 此塗層在鈦層具有0.1μm厚度

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

申請日期	85.5.29
案　　號	85106465
類　　別	C23C 28/00

（以上各欄由本局填註）

90年5月22日 修正

FP7908

A4
C4

公告本

517098

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中　文	製造多層含氮鈦塗層之方法
	英　文	METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER TAITANIUM NITROGEN-CONTAINING COATING
二、發明創作人	姓　名	金仁亞爾伯特瑞 Jiinjen Albert Sue
	國　籍	美國
	住、居所	美國印第安那州46033卡美爾市帕特瑞吉廣場
三、申請人	姓　名（名稱）	普拉塞爾S.T.科技股份有限公司 PRAXAIR S.T.TECHNOLOGY INC
	國　籍	美國
	住、居所（事務所）	美國康乃狄克州 06810-5113 丹柏瑞老里其伯瑞路 39 號
	代表人姓　名	喬恩 M.傑塞 (Joann M. Jelsa)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：製造多層含氮鈦塗層之方法）

本發明係關於耐磨損、耐侵蝕、及耐腐蝕之塗層，由沈積於基材上之第一分層區，其包含至少一層含氮鈦層，含有自0至35原子%之氮含量，與沈積於第一分層區上之第二分層區組成，其第二分層區包含至少兩層含氮化鈦化合物，具有自38至54原子%氮之氮含量。

英文發明摘要（發明之名稱：）

METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER TAITANIUM NITROGEN-CONTAINING COATING

ABSTRACT

The invention relates to a wear, erosion and corrosion resistant coating comprising a first layered zone deposited on a substrate which comprises at least one layer of a titanium nitrogen-containing layer contains a nitrogen content varying from 0 to 35 atomic percent, a second layered zone deposited on the first layered zone and which comprises at least two layers of a titanium nitride-containing compound with a nitrogen content varying from 38 atomic percent to 54 atomic percent of nitrogen.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A 見格（210×297公釐）

公告本

A8
B8
C8
D8

修正
年 月 日
89.4.13

六、申請專利範圍

第 85106465 號「製造多層含氮鈦塗層之方法」專利案

(89 年 4 月修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種在基材上製造多層含氮鈦塗層之方法，其係包括步驟：

(a)在含鈦基靶與含氮氣體混合物之室中，安置待塗覆之基材；

(b)自鈦基靶上將鈦蒸發而製造鈦蒸氣，使之與在含氮氣體混合物中之氮反應，以在基材上形成具有至少一層的含 0 至 24 原子％氮之鈦層之第一區；

(c)改變步驟(b)中氮對鈦之比例以形成第二區，該第二區包括在經塗覆的基材之第一區之含氮化鈦層，該經塗覆的基材具有 38 至 54 原子％氮之之氮含量；及

(d)重複步驟(c)至少一次以形成至少兩層之多層塗層，其中每一層含有 38 至 54 原子％之氮，而且第二區之每一層與相鄰下層所含氮量之差異，係界於 6 至 14 原子％之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(b)中，該基材含有鈦層。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中步驟(b)中之第一區，係含有至少一層澱積於鈦層上之含氮鈦層。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含氮氣體混合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

物係選自於氬-氮、氪-氮、氡-氮、氙-氮及氖-氮所組成之群類。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該含氮氣體混合物爲氬-氮。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基材係選自於鈦、鐵、鋁、鎳、鈷、錳、銅及其合金所組成之群類。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中多層塗層在第一區和第二區中之總厚度爲 6 至 40 微米厚。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第一區含多層塗層，並且該多層塗層之每一層與相鄰下層所含氮量之差異，係界於 5 至 15 原子%之間。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）