

公告本

293849

申請日期	83 年 9 月 1 日
案 號	83108048
類 別	C23C 26/00

A4
C4

293849

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文 具自行修復功能之被覆材料及其製造方法 英 文
二、發明人 創作	姓 名 (1) 安富義幸 (2) 菊池茂 (3) 齊藤幸雄 國 籍 (1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國茨城縣水戶市元吉田町二七八八-一三 住、居所 (2) 日本國茨城縣那珂郡東海村豐岡一八五九-三 〇-一〇一 (3) 日本國茨城縣日立市森山町一-五-六
三、申請人	姓 名 (1) 日立製作所股份有限公司 (名稱) 株式会社日立製作所 國 籍 (1) 日本 住、居所 (1) 日本國東京都千代田區神田駿河台四丁目六番 (事務所) 地 代 表 人 姓 名 (1) 金井務

293849

申請日期	83 年 9 月 1 日
案 號	83108048
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 中川師夫 (5) 宮田素之
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國茨城縣水戶市白梅三-三-二
	住、居所	(5) 日本國茨城縣日立市鮎川町六-二〇-三 有朋寮四九
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

293849

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 1993 年 9 月 20 日 05-255197 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(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

五、發明說明(1)

本發明係有關能修補機械構造零件龜裂的自行修復功能被覆。

金屬，C / C (碳 / 碳纖維複合體) 及非氧化物陶瓷，在高溫氧化氣氛中使用時，表面被氧化，故需被覆氧化鋯等的氧化物防止氧化。金屬表面被覆氧化鋯的例子有，特開昭 5 5 - 2 8 3 5 1 號，特開昭 5 8 - 8 7 2 7 3 號。又，特開昭 5 8 - 1 2 5 6 7 9 號則揭示碳表面被覆氧化鋯的方法。將公平 5 - 8 1 5 2 號則揭示氮化矽表面被覆氧化鋯的方法。又關於被覆切削工具時，為增加粘附性，先被覆硼化物等，再被覆氧化鋁。

又，對於非氧化物陶瓷在大氣中，以高溫處理方法修復表面的氣孔或龜裂。

上述以往技術未考慮實際使用環境下的信賴度。即使被覆氧化鋯等的氧化物，當該被覆層產生龜裂時，也會使耐氧化性差的母材外露，馬上造成母材氧化。即，產生龜裂，同時產生母材氧化，降低機械性強度。

本發明係藉由設置自行修復層，即使最外層產生龜裂，可依與最外層相同組成的修復層，積極的修復龜裂為目的。

對於由陶瓷，金屬，C / C 中的至少 1 種所構成的構件表面，對於大氣環境除具有強韌的被覆層外，還設置具有自行修復功能的被覆層，以達成上述目的。

特別是由陶瓷，金屬，C / C 中的至少 1 種所構成的構件表面，在大氣中耐 1 5 0 0 °C 的最外氧化物被覆層，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

5.

五、發明說明(2)

及含有與最外氧化物被覆層與構件表面做為中間層的自行修復層，自行修復層的氧化速度比最外被覆層的氧化速度快，自行修復層具有修復最外被覆層龜裂的功能，由自行修復層所生成的化合物與最外被覆層相同，而達成修復的效果。特別是最外氧化物被覆層，在大氣中 1500°C 的蒸氣壓為 $1 \times 10^{-4} \text{ N/m}^2$ 以下的安定氧化物，由自行修復層的氧化生成物，其含有與最外氧化物被覆層相同組成的氧化物，高溫下達成最理想的自行修復。

本發明的自行修復層，其特徵係由含有硼化合物或矽化合物的組成所構成。這些化合物與氧化氣氛反應，生成反應生成物，藉由該反應生成物可修補龜裂。由自行修復層的氧化生成物，含有與最外氧化物被覆層相同組成的氧化物，可達成本發明自行修復的目的。同時，耐環境的最外被覆層為氧化物，可達到做為自行修復層的功能。例如，由氮化矽所構成的燃氣輪機葉片表面被覆 ZrO_2 自行修復層，最外面再被覆 ZrO_2 的構造物，在 ZrO_2 的表面導入龜裂，置於 1500°C 高溫氧化氣氛中。

ZrB_2 層被氧化，生成 ZrO_2 ， B_2O_3 及 ZrBO 化合物，最外面的 ZrO_2 層的龜裂可以含有 ZrO_2 組成的化合物修復。藉此與以往僅 ZrO_2 被覆的構造物比較，可得到高信賴度的被覆層。此處的氧化速度係 $\text{ZrB}_2 > \text{ZrO}_2$ 。又， ZrO_2 在 1500°C 的蒸氣壓為 $5.6 \times 10^{-8} \text{ N/m}^2$ ，高溫下極安定。圖 1 表示自行修復功能的概念圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

本發明係由陶瓷，金屬，C / C 中的至少 1 種所構成的構件表面被覆氧化物，該氧化物與構件之間至少含有硼化合物，矽化合物層的構造中，含有由陶瓷，金屬，C / C 組合中的至少 1 種，所構成的構件及至少含有硼化合物，矽化合物的中間層及氧化物層之間，熱膨脹係數以傾斜性變化較佳。因為產生熱衝擊等時由於熱膨脹係數差產生多數的龜裂，不僅最外層的氧化物，連自行修復層也可能產生龜裂。尤其是熱膨脹係數差較大時，會發生縱，橫方向的龜裂，有導致剝離的危險性。

本發明的自行修復層係含有 30 vol % 以上由 Zr, Hf, Ta, Al, Y 中的至少 1 種所構成的硼化合物，或由 Zr, Hf, Ta, Al, Y 中的至少 1 種的矽化合物所組成，使具有自行修復功能。需要 30 vol % 的理由係考慮整體的均勻分散時，少於 30 vol % 時分散性差，造成阻礙修復功能。

本發明的自行修復層可由 1 層以上構成，為提高信賴度，在修復功能上可為 2 層，3 層。

依自行修復功能所得到的反應生成物係主要由 ZrO_2 ， Al_2O_3 ， HfO_2 ，鋯石 ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)，富鋁紅柱石 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)， ZrO_2 與 B_2O_3 ， Al_2O_3 與 B_2O_3 ，鋯石 ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) 與 B_2O_3 ，富鋁紅柱石 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 與 B_2O_3 ， HfO_2 與 B_2O_3 ， Y_2O_3 與 B_2O_3 ， Ta_2O_5 與 B_2O_3 ， HfO_2 與 SiO_2 ， Y_2O_3 與 SiO_2 ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明(4)

Ta_2O_5 與 SiO_2 中的1種所構成者其修復功能特別優異。或自行修復反應生成物為 Al_2O_3-BaO ， Al_2O_3-BeO ， Al_2O_3-MgO ， Al_2O_3-MnO ， $Al_2O_3-SiO_2$ ， $Al_2O_3-TiO_2$ ， Al_2O_3-ZnO ， $Al_2O_3-ZrO_2$ ， ZrO_2-TiO_2 ， ZrO_2-SiO_2 ， $ZrO_2-Nb_2O_5$ ， $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ， $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ， $Al_2O_3-CeO_2$ ， $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ， $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ ， $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ ， $CaO-MgO-SiO_2$ ， $CaO-ZrO_2-SiO_2$ ， $MgO-CaO$ ， $MgO-SiO_2$ ，Hexacelsian， $MgO-TiO_2$ ， $MgO-ZrO_2$ ， SiO_2-TiO_2 中的1種以上的結晶質所構成而達成修復功能。因為 ZrO_2 ， Al_2O_3 ， MgO ， Y_2O_3 等在高溫下為安定的氧化物，大氣中 $1500^\circ C$ 的蒸氣壓力為 $1 \times 10^{-4} N/m^2$ 以下。

以B，Ba，Mg，Ti，Li，Na，Nb，K，V等的氧化物玻璃構成自行修復層時，雖可暫時修復但因該玻璃的蒸氣壓大，因蒸發消失而不具修復層的作用。修復生成物在使用環境下必須安定。

本發明與被覆的構造物無關連，故被覆的構造物係由陶瓷，金屬，C/C等所構成，沒有特別限定。 SiC ，富鋁紅柱石 Si_3N_4 ，細瓷氧化氮化物(Sialon)， AlN ， Si_2N_2O 等的陶瓷。異粒子分散於基質中的粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明(5)

內及／或晶間的毫微組合構造的 SiC ， ZrO_2 ，富鋁紅柱石， Si_3N_4 ， AlN ， Al_2O_3 ， B_4C ， BN ， $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ， Y_2O_3 等的複合材。5～60 vol % 氧化物，碳化物，氮化物，碳氮化物中的至少1種所構成的無機化合物及95～40 vol % 金屬氮化物所構成，該無機化合物為該金屬氮化物相互結合的構造的反應燒結複合材。 Fe 系金屬， Al 系金屬， Ti 系金屬， Ni 系金屬，金屬間化合物，單向凝固金屬，單結晶，鑄鐵，碳鋼，耐熱鋼等的金屬，等各種皆適用。

設置各種機械構造零件的壽命診斷電路即使不設置於各種機械構造零件整體，也可僅設置於產生最大應力或產生氧化面。又，壽命診斷回路必須設在自行修復層表層部附近（距表面5 mm以內）。因為構造構件係由表面產生龜裂造成破壞，故必須敏感的檢知自行修復層表面的龜裂發生。表面所發生的龜裂藉由慢慢切斷纖維素（100～1000條），電阻率增加超過設定的臨界值時，則判斷必須保養停止設備，進行零件的更換。藉由設置非單纖維而是長纖維束或單纖維的組合束，纖維及粒子的組合束，因龜裂使束中纖維慢慢切斷，可慢慢的增加電阻率。

同時，在具有自行修復功能被覆的機械構造零件的被覆層附近，設置導電回路，藉由測定該導電回路的電阻率變化，也可預測自行修復功能被覆的壽命（圖2）。此機械構造零件上所設置的壽命測定用導電回路係可由 C ， SiC ， TiN ， TiC ， ZrN ， Cr_2N 等的低電阻

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

51

五、發明說明(6)

率的纖維，粒子構成。又，以彈性模數不同之2種以上的纖維，粒子所構成者，對於壽命診斷也有效。特別重要的是壽命測定用導電回路兼具做為機械構造零件的強化材的效果。壽命測定用導電回路的電阻率的變化係由導電回路的纖維束的拉拔現象，切斷現象，界面（接觸）現象，變形現象，化學的腐蝕現象，溫度變化現象所產生，測定此變化藉由與臨界值比較，能夠預測壽命，診斷壽命，保養診斷等。例如，表面層產生龜裂，自行修復層產生氧化，帶來修復功能，進行再氧化時壽命測定用導電回路被氧化，電阻增加。讀取此值藉由設置於外部的計算機，與臨界值比較，超過臨界值時自動發出停止訊號。藉此，機械構造構件於破壞之前停止設備、可進行零件的更換。

再將電阻值的變化送入系統中，當電阻值超過設定的臨界值時系統自動停止，可進行保養檢查。

本發明的被覆方法有，熔射，化學蒸鍍，物理蒸鍍，塗佈法，浸漬法，層積法等，只有粘附性的問題，被覆方法與自行修復功能沒有關連，構件為金屬，C / C時最適合使用等離子熔射法。陶瓷則最適用等離子熔射，層積法，化學蒸鍍等方法。

視需要於陶瓷及C / C組合構造物表面與自行修復層之間，為防止氧化可加入阻礙物。

〔實施例〕

以下具體地說明本發明的實施例。

五、發明說明(7)

(實施例 1 - 95)

表 1 所示陶瓷及 C / C 組合構造物表面藉由等離子熔射被覆 200 μ m 各種自行修復層，再被覆 200 μ m 最外層的 ZrO_2 等。等離子熔射係在真空氣氛中，使用氬氣體使產生等離子。所得的自行修復層及最外層為氣孔率 3 % 以下的緊密質地。將 0.2 mm 寬，200 μ m 深的龜裂導入本構造物最外層，然後，該構造物置於大氣中 1500 $^{\circ}C$ ，100 小時。結果得知，龜裂部分係以自行修復層與大氣中的氧反應的生成物修復。修復部分的成分如表 1 ~ 表 3 所示。修復機構概念圖如圖 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

分

五、發明說明(8)

〔表1〕

No	構造物	自行修復層	最表面層	修復生成物
1	Si_3N_4	ZrB_2	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
2	Si_3N_4	TiB_2	TiO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
4	Si_3N_4	CaB_2	CaO	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
5	Si_3N_4	WB	WO_2	$\text{WO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
6	Si_3N_4	LaB_2	La_2O_3	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
7	Si_3N_4	HfB_2	HfO_2	$\text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
8	Si_3N_4	TaB_2	Ta_2O_5	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
9	Si_3N_4	NbB_2	Nb_2O_5	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
10	Si_3N_4	FeB_2	Fe_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
11	Si_3N_4	AlB_2	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
12	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 + \text{SiO}_2$	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{ZrSiO}_4$
13	Si_3N_4	$\text{HfB}_2 + \text{SiO}_2$	HfO_2	$\text{HfO}_2 \cdot \text{HfSiO}_4$
14	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 + \text{TiB}_2$	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$
15	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 + \text{FeB}_2$	ZrO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$
16	SiC	ZrB_2	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
17	SiC	TiB_2	TiO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
18	SiC	CaB_2	CaO	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
19	SiC	WB	WO_2	$\text{WO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
20	SiC	LaB_2	La_2O_3	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
21	SiC	HfB_2	HfO_2	$\text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
22	SiC	TaB_2	Ta_2O_5	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
23	SiC	NbB_2	Nb_2O_5	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
24	SiC	FeB_2	Fe_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
25	SiC	AlB_2	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
26	SiC	$\text{ZrB}_2 + \text{SiO}_2$	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{ZrSiO}_4$
27	SiC	$\text{HfB}_2 + \text{SiO}_2$	HfO_2	$\text{HfO}_2 \cdot \text{HfSiO}_4$
28	SiC	$\text{ZrB}_2 + \text{TiB}_2$	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$
29	SiC	$\text{ZrB}_2 + \text{FeB}_2$	ZrO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$
30	AlN	ZrB_2	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
31	AlN	TiB_2	TiO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
32	AlN	CaB_2	CaO	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
33	AlN	WB	WO_2	$\text{WO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
34	AlN	LaB_2	La_2O_3	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
35	AlN	HfB_2	HfO_2	$\text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
36	AlN	TaB_2	Ta_2O_5	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
37	AlN	NbB_2	Nb_2O_5	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

〔表2〕

No	構造物	自行修復層	最表面層	修復生成物
38	AlN	FeB ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
39	AlN	AlB ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
40	AlN	ZrB ₂ +SiO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
41	AlN	HfB ₂ +SiO ₂	HfO ₂	HfO ₂ ·HfSiO ₄
42	AlN	ZrB ₂ +TiB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃ ·TiO ₂
43	AlN	ZrB ₂ +FeB ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ·ZrO ₂
44	細瓷氧化氮化物系	ZrB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃
45	細瓷氧化氮化物系	TiB ₂	TiO ₂	TiO ₂ ·B ₂ O ₃
46	細瓷氧化氮化物系	CaB ₂	CaO	CaO·B ₂ O ₃
47	細瓷氧化氮化物系	WB	WO ₂	WO ₂ ·B ₂ O ₃
48	細瓷氧化氮化物系	LaB ₂	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
49	細瓷氧化氮化物系	HfB ₂	HfO ₂	HfO ₂ ·B ₂ O ₃
50	細瓷氧化氮化物系	TaB ₂	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ ·B ₂ O ₃
51	細瓷氧化氮化物系	NbB ₂	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ ·B ₂ O ₃
52	細瓷氧化氮化物系	FeB ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
53	細瓷氧化氮化物系	AlB ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
54	細瓷氧化氮化物系	ZrB ₂ +SiO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·ZrSiO ₄
55	細瓷氧化氮化物系	HfB ₂ +SiO ₂	HfO ₂	HfO ₂ ·HfSiO ₄
56	細瓷氧化氮化物系	ZrB ₂ +TiB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃ ·TiO ₂
57	細瓷氧化氮化物系	ZrB ₂ +FeB ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ·ZrO ₂
58	富鋁紅柱石	ZrB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃
59	富鋁紅柱石	TiB ₂	ZrO ₂	TiO ₂ ·B ₂ O ₃
60	富鋁紅柱石	CaB ₂	CaO	CaO·B ₂ O ₃
61	富鋁紅柱石	WB	WO ₂	WO ₂ ·B ₂ O ₃
62	富鋁紅柱石	LaB ₂	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
63	富鋁紅柱石	HfB ₂	HfO ₂	HfO ₂ ·B ₂ O ₃
64	富鋁紅柱石	TaB ₂	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ ·B ₂ O ₃
65	富鋁紅柱石	NbB ₂	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ ·B ₂ O ₃
66	富鋁紅柱石	FeB ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
67	富鋁紅柱石	AlB ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
68	富鋁紅柱石	ZrB ₂ +SiO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·ZrSiO ₄
69	富鋁紅柱石	HfB ₂ +SiO ₂	HfO ₂	HfO ₂ ·HfSiO ₄
70	富鋁紅柱石	ZrB ₂ +TiB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃ ·TiO ₂
71	富鋁紅柱石	ZrB ₂ +FeB ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ·ZrO ₂
72	細瓷氧化氮化物系 +SiC	ZrB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃
73	細瓷氧化氮化物系 +SiC	TiB ₂	ZrO ₂	TiO ₂ ·B ₂ O ₃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

〔表3〕

No	構造物	自行修復層	最表面層	修復生成物
74	細瓷氧化氮化物系 +ZrO ₂	CaB ₂	CaO	CaO·B ₂ O ₃
75	Si ₃ N ₄ +SiC	WB	WO ₂	WO ₂ ·B ₂ O ₃
76	Si ₃ N ₄ +AlN	LaB ₂	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
77	Si ₃ N ₄ +ZrO ₂	HfB ₂	HfO ₂	HfO ₂ ·B ₂ O ₃
78	Si ₂ N ₂ O	TaB ₂	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ ·B ₂ O ₃
79	Si ₃ N ₄ +TiCN	NbB ₂	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ ·B ₂ O ₃
80	Si ₃ N ₄ +TiN	FeB ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
81	Si ₃ N ₄ +Mo	AlB ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
82	細瓷氧化氮化物系 +Mo	ZrB ₂ +TiB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃ ·TiO ₂
83	TiN	ZrB ₂ +FeB ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ·ZrO ₂
84	BN	AlB ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
85	C/C組合	ZrB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃
86	C/C組合	TiB ₂	TiO ₂	TiO ₂ ·B ₂ O ₃
87	C/C組合	CaB ₂	CaO	CaO·B ₂ O ₃
88	C/C組合	WB	WO ₂	WO ₂ ·B ₂ O ₃
89	C/C組合	LaB ₂	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃
90	C/C組合	HfB ₂	HfO ₂	HfO ₂ ·B ₂ O ₃
91	C/C組合	TaB ₂	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ ·B ₂ O ₃
92	C/C組合	NbB ₂	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ ·B ₂ O ₃
93	C/C組合	ZrB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃
94	C/C組合	ZrB ₂ +TiB ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃ ·TiO ₂
95	C/C組合	ZrB ₂ +FeB ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ·ZrO ₂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(11)

關於比較例則無自行修復層，將 0.2 mm 寬，200 μ m 深的龜裂導入被覆 200 μ m ZrO_2 的 SiC 燒結物最外層，然後該構造物置於大氣中 1500 $^{\circ}C$ ，100 小時。圖 8 係顯示氧化試驗前後的電子顯微鏡照片。結果，龜裂部分的 SiC 燒結物表面生成 SiO_2 ，因 SiO_2 蒸發形成多數大氣孔，SiC 燒結物被侵蝕。無自行修復層，將 0.2 mm 寬，200 μ m 深的龜裂導入被覆 200 μ m ZrO_2 的 Si_3N_4 燒結物最表面，然後該構造物置於大氣中 1500 $^{\circ}C$ ，100 小時。圖 9 係顯示氧化試驗前後的電子顯微鏡照片。結果，龜裂部分的 Si_3N_4 燒結物表面生成 SiO_2 氧化膜，同時燒結助劑 Yb 氧化物熔融析出於表層， Si_3N_4 燒結物被侵蝕。如此，自行修復層不存在時，SiC 或 Si_3N_4 燒結物等的表面，因氧化而被侵蝕。這種侵蝕造成信賴度降低的原因。

本實施例中重要的是氧化速度自行修復層 > 最外層的構造，不限於本實施例所使用的陶瓷及 C/C 組合，本發明藉由設置自行修復層，能使所有的陶瓷及 C/C 組合，金屬具有自行修復功能。

只要能耐外部環境的化合物，即可做為最外層，特別是 ZrO_2 ， Al_2O_3 ， Y_2O_3 ， HfO_2 ， Ta_2O_5 在高溫下非常安定。同時，適合自行修復層的化合物有，Zr，Al，Y，Hf，Ta 的硼化合物。

B_4C ，B 等的自行修復層與大氣中的氧反應生成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

5.

五、發明說明(12)

B_2O_3 玻璃時，因產生CO氣體等，故使反應氣體造成修復後的部分產生空隙或龜裂，同時， B_2O_3 玻璃因高蒸氣壓而蒸發，消失，以致於不具有自行修復功能。

(實施例 96-102)

為正確地研究自行修復層，由表4所示的物質所構成的試驗片(10×10×5mm)表面，藉由粉末式等離子熔射法被覆200μm各種自行修復層，同時再被覆200μm的 ZrO_2 等的最外層。本試驗片的表面導入0.2mm寬，200μm深的龜裂，然後，將該構造物置於大氣中1500℃，100小時。結果如表4所示。由此得知， B_4N 單體，B單體， $B_4C + SiO_2$ 蒸發，而不具修復龜裂的功能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

〔表 4〕

N o	構造物	自行修復層	最表面層	修復狀態
9 6	Si_3N_4	B_4C	ZrO_2	無修復功能 Si_3N_4 被侵蝕
9 7	SiC	BN	ZrO_2	無修復功能 SiC 被侵蝕
9 8	SiC	B	ZrO_2	無修復功能 SiC 被侵蝕
9 9	C/C	$\text{B}_4\text{C} + \text{SiO}_2$	SiC	無修復功能 C/C 被侵蝕
100	C/C	$\text{BN} + \text{SiO}_2$	SiC	無修復功能 C/C 被侵蝕
101	C/C	$\text{B} + \text{SiO}_2$	SiC	無修復功能 C/C 被侵蝕
102	C/C	ZrB_2	ZrO_2	有修復功能以 ZrO_2 等修復

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

圖 1 0 係表示以熱天平測定自行修復層因高溫氧化如何產生變化的結果。由此實驗也得知 B_4C 單體， B 單體也因氧化完全蒸發、消失， $B_4C + SiO_2$ 因氧化而減少 5 0 % 重量。

(實施例 1 0 3 - 1 3 2)

如表 5 所示的陶瓷及 C / C 組合構造物表面上，藉由粉末式等離子熔射法，被覆 2 0 0 μm 各種自行修復層，再被覆 1 5 0 μm 各種氧化物的最外層。等離子熔射係於真空氣氛中使用氬氣體，使產生等離子。所得的自行修復層及最外層為氣孔率 3 % 以下的緊密質地。將 0 . 2 mm 寬，1 5 0 μm 深的龜裂導入本構造物最表面，然後該構造物置於大氣中 1 5 0 0 $^{\circ}C$ ，1 0 0 小時。結果得知，龜裂部分被自行修復層與大氣中的氧反應的生成物修復。被修復部分的成分如表 5 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(15)

(表5)

No	構造物	自行修復層	最表面層	修復生成物
103	Si_3N_4	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
104	Si_3N_4	TiB_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
105	SiC	CaB_2	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
106	富鋁紅柱石	WB	$\text{WO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
107	細瓷氧化氮化物系	LaB_2	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
108	C/C組合	HfB_2	$\text{HfO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
109	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$	TaB_2	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
110	Si_3N_4	NbB_2	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
111	Si_3N_4	FeB_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
112	Si_3N_4	AlB_2	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
113	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 + \text{HfB}_2 + \text{AlB}_2$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{HfO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
114	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{ZrO}_2$	$\text{ZrB}_2 + \text{TiB}_2$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$
115	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN}$	$\text{ZrB}_2 + \text{FeB}_2$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$
116	SiC	ZrB_2	鎢石	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
117	SiC	TiB_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
118	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$	CaB_2	$\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
119	AlN	WB	$\text{WO}_2 \cdot \text{TiO}_2$	$\text{WO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
120	富鋁紅柱石	LaB_2	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
121	細瓷氧化氮化物系	YB_2	Y_2O_3	$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
122	C/C組合	YB_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
123	SiC	NbB_2	Y_2O_3	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
124	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	ZrB_2	鎢石	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
125	細瓷氧化氮化物系 + ZrO_2	AlB_2	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
126	細瓷氧化氮化物系 + TiN	$\text{ZrB}_2 + \text{TiB}_2$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$
127	細瓷氧化氮化物系 + SiC	$\text{ZrB}_2 + \text{FeB}_2$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$
128	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiN}$	FeB_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
129	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Mo}$	AlB_2	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
130	細瓷氧化氮化物系 + Mo	$\text{ZrB}_2 + \text{TiB}_2$	鎢石	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$
131	TiN	$\text{ZrB}_2 + \text{FeB}_2$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$
132	BN	AlB_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

本實施例中重要的是氧化速度自行修復層 > 最外層的構造，不限於本實施例所使用的陶瓷及 C / C 組合，本發明藉由設置自行修復層，能使所有的陶瓷及 C / C 組合，金屬具有自行修復功能。

如表 6 所示的比較例，氧化速度為自行修復層 < 最外層的被覆構造時，最外層的龜裂因最外層的氧化反應能暫時修復，但最外層整體被氧化侵蝕，故不具有本質上的修復功能。

〔表 6〕

比較例 No	構造物	自行修復層	最表面層	修復功能
1	Si_3N_4	Al_2O_3	ZrB_2	無
2	Si_3N_4	Al_2O_3	TiB_2	無
3	Si_3N_4	SiC	BN	無
4	SiC	ZrO_2	ZrB_2	無

(實施例 133 - 135)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

如表 7 所示的金屬的構造物表面上，藉由粉末式等離子熔射法，被覆 $200\ \mu\text{m}$ 各種自行修復層，再被覆 $150\ \mu\text{m}$ 各種氧化物的最外層。等離子熔射係於真空氣氛中使用氬氣體，使產生等離子。所得的自行修復層及最外層為氣孔率 3 % 以下的緊密質地。將 $0.2\ \text{mm}$ 寬， $150\ \mu\text{m}$ 深的龜裂導入本構造物最表面，然後該構造物置於大氣中 $1500\ ^\circ\text{C}$ ，100 小時。結果得知，龜裂部分被自行修復層與大氣中的氧反應的生成物修復。被修復部分的成分如表 7 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明(18)

〔表7〕

No	構造物	自行修復層	最表面層	修復生成物
133	不銹鋼	ZrB_2	ZrO	$ZrO_2 \cdot B_2O_3$
134	不銹鋼	TiB_2	$TiO_2 \cdot Al_2O_3$	$TiO_2 \cdot B_2O_3$
135	不銹鋼	CaB_2	$CaO \cdot ZrO_2$	$CaO \cdot B_2O_3$
136	鑄鐵	WB	$WO_2 \cdot Al_2O_3$	$WO_2 \cdot B_2O_3$
137	Nb_3Al	LaB_2	$La_2O_3 \cdot Al_2O_3$	$La_2O_3 \cdot B_2O_3$
138	Ni系合金	HfB_2	$HfO_2 \cdot Al_2O_3$	$HfO_2 \cdot B_2O_3$
139	Ni系合金	TaB_2	$Ta_2O_5 \cdot Al_2O_3$	$Ta_2O_5 \cdot B_2O_3$
140	Cr系合金	NbB_2	$Nb_2O_5 \cdot Al_2O_3$	$Nb_2O_5 \cdot B_2O_3$
141	碳鋼	AlB_2	Al_2O_3	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$
142	Cr-Ni系合金	ZrB_2	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot B_2O_3$
143	Cr-Ni系合金	$ZrB_2 + AlB_2$	Al_2O_3	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$
144	易割鋼材	$ZrB_2 + FeB_2$	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$Fe_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot ZrO_2$
145	耐熱鋼材	$ZrB_2 + TiB_2$	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot TiO_2$
146	壓延鋼材	NbB_2	$Nb_2O_5 \cdot Al_2O_3$	$Nb_2O_5 \cdot B_2O_3$
147	鎳鉻鐵耐熱合金	NbB_2	$Nb_2O_5 \cdot Al_2O_3$	$Nb_2O_5 \cdot B_2O_3$
148	$Ni_3(Al, Ti)$	$ZrB_2 + TiB_2$	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot TiO_2$
149	纖維強化Al	AlB_2	Al_2O_3	$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$
150	SiC粒子分散 強化Ti金屬	ZrB_2	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot B_2O_3$
151	單向共晶合金 Cr-TaC	TiB_2	$TiO_2 \cdot Al_2O_3$	$TiO_2 \cdot B_2O_3$
152	Al合金	ZrB_2	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot B_2O_3$
153	Ti合金	ZrB_2	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot B_2O_3$
154	Al合金	ZrB_2	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$ZrO_2 \cdot B_2O_3$
155	SiC粒子分散 強化Ti金屬	ZrB_2	$ZrO_2 \cdot SiC$	$ZrO_2 \cdot B_2O_3$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(19)

本發明的自行修復機能由上述等的實施例得知不受被覆材料影響。被覆的構造物可用，陶瓷，C / C 組合，各種金屬。

(實施例 156 - 164)

如表 8 所示的構造物表面上，藉由粉末式等離子熔射法，進行含有被覆 200 μ m 自行修復層，再被覆 100 μ m 的最外層 3 層以上。等離子熔射係於真空氣氛中使用氬氣體，使產生等離子。所得的自行修復層及最外層為氣孔率 3 % 以下的緊密質地。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

〔表8〕

No	構造物	自行修復層等最表面層	修復生成物
156	Si_3N_4	第1層： ZrO_2 第2層： ZrB_2 自行修復層 第3層： ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
157	細瓷氧化氮化物系	第1層： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 第2層： ZrB_2 自行修復層 第3層： ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
158	細瓷氧化氮化物系	第1層： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 第2層： Al_2O_3 第3層： ZrB_2 自行修復層 第4層： ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
159	鎳鉻鐵耐熱合金	第1層： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 第2層： AlB_2 自行修復層 第3層： Al_2O_3 第4層： ZrB_2 自行修復層 第5層： ZrO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
160	SiC	第1層： Si_3N_4 第2層： TiB_2 自行修復層 第3層： ZrB_2 自行修復層 第4層： ZrO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
161	細瓷氧化氮化物系	第1層： AlN 第2層： ZrB_2 自行修復層 第3層： $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
162	Si_3N_4	第1層： Ni 系合金 第2層： ZrB_2 自行修復層 第3層： ZrB_2 自行修復層 第4層： ZrO_2	$\text{Nb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
163	鎳鉻鐵耐熱合金	第1層： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 第2層： TiC 第3層： Al_2O_3 第4層： ZrB_2 自行修復層 第5層： ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
164	Nb_3Al	第1層： Al_2O_3 第2層： ZrB_2 自行修復層 第3層： ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

該被覆層的構造如表 8 所示。所得的自行修復層等各層為氣孔率 3 % 以下的緊密質地。將 0 . 2 mm 寬，1 0 0 μ m 深的龜裂由本構造物最表面至自行修復層，然後該構造物置於大氣中 1 5 0 0 $^{\circ}$ C，1 0 0 小時。結果得知，龜裂部分被自行修復層與大氣中的氧反應的生成物修復。

(實施例 1 6 5 - 1 7 3)

為研究被覆層間的熱膨脹係數差所產生的影響，表 9 所示的構造物表面藉由粉末式等離子熔射法，進行含有被覆 2 0 0 μ m 自行修復層，1 0 0 μ m 的最外層的 3 層以上。等離子熔射係於真空氣氛中使用氬氣體，使產生等離子。所得的自行修復層及最外層為氣孔率 3 % 以下的緊密質地。該被覆層的構造如表 9 所示。將該被覆的構造物由室溫加熱至 5 0 0 $^{\circ}$ C 後，水冷卻，觀察被覆層界面的狀況。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

5.

五、發明說明(22)

〔表9〕

No	構造物	自行修復層等最表面層	修復生成物	試驗結果
165	Si_3N_4 $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第2層： $\text{TiB}_2 (7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第3層： $\text{ZrO}_2 (8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	一部分 產生剝離
166	Si_3N_4 $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第2層： $\text{ZrB}_2 (5.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第3層： $\text{ZrO}_2 (8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	良好
167	細瓷氧化氮化物系 $3.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第2層： $\text{ZrB}_2 (5.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第3層： $\text{ZrO}_2 (8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	良好
168	Si_3N_4 $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第2層： $\text{TiB}_2 (7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第3層： $\text{ZrO}_2 (8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	一部分 產生剝離
169	Si_3N_4 $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第1層： $\text{ZrB}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ $(4.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第2層： $\text{ZrO}_2 (8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	良好
170	碳鋼 $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第1層： $\text{TiO}_2 (9.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第2層： $\text{TiB}_2 (7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第3層： $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ $(8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	良好
171	碳鋼 $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第1層： $\text{TiB}_2 (7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第2層： $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ $(8.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	一部分 產生剝離
172	不銹鋼 $13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第1層： $\text{TiO}_2 (9.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第2層： $\text{ZrB}_2 (5.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第3層： $\text{ZrO}_2 (8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	良好
173	不銹鋼 $13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	第1層： $\text{TiB}_2 (7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第2層： $\text{ZrB}_2 (5.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 第3層： $\text{ZrO}_2 (8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	一部分 產生剝離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

51-

五、發明說明(23)

結果得知，含自行修復層的其中幾層與被覆層間的熱膨脹係數差超過 $4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上時，產生剝離，無法具有高信賴度的自行修復功能。因此，藉由逐漸地控制被覆層間的熱膨脹係數使具有優異的耐衝擊性的自行修復功能的被覆層。

(實施例 174 - 228)

如表 10 所示的構造物表面上，藉由粉末式等離子熔射法，被覆 $200\ \mu\text{m}$ 各種自行修復層，再被覆 $200\ \mu\text{m}$ ZrO_2 的最外層。等離子熔射係於真空氣氛中使用氬氣體，使產生等離子。所得的自行修復層及最外層為氣孔率 3 % 以下的緊密質地。將 $0.2\ \text{mm}$ 寬， $200\ \mu\text{m}$ 深的龜裂導入本構造物最表面，然後將該構造物置於大氣中 $1500\ ^\circ\text{C}$ ，100 小時。結果得知，龜裂部分被自行修復層與大氣中的氧反應的生成物修復。被修復部分的成分如表 10 及表 11 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(24)

【表10】

No	構造物	自行修復層	最表面層	修復生成物
174	Si_3N_4	ZrSi	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2$
175	Si_3N_4	TiSi	$TiO_2 \cdot ZrO_2$	$TiO_2 \cdot SiO_2$
176	Si_3N_4	MoSi	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$MoO_3 \cdot SiO_2$
177	Si_3N_4	FeSi	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$Fe_2O_3 \cdot SiO_2$
178	Si_3N_4	CoSi	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$CoO_2 \cdot SiO_2$
179	Si_3N_4	LaSi	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$La_2O_3 \cdot SiO_2$
180	Si_3N_4	HfSi	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$HfO_2 \cdot SiO_2$
181	Si_3N_4	TaSi	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$Ta_2O_5 \cdot SiO_2$
182	Si_3N_4	NbSi	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$Nb_2O_5 \cdot SiO_2$
183	Si_3N_4	AlSi	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
184	Si_3N_4	NiSi	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$NiO_2 \cdot SiO_2$
185	Si_3N_4	$ZrB_2 + ZrSi$	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
186	Si_3N_4	$ZrSi + MoSi$	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot MoO$
187	Si_3N_4	$ZrSi + AlSi$	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$
188	SiC	AlSi	Al_2O_3	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
189	富鋁紅柱石	NiSi	ZrO_2	$NiO_2 \cdot SiO_2$
190	細瓷氧化氮化物系	$ZrB_2 + ZrSi$	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
191	AlN	$ZrSi + MoSi$	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot MoO$
192	C/C組合	$ZrB_2 + ZrSi$	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
193	細瓷氧化氮化物系+SiC	$ZrB_2 + ZrSi$	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
194	細瓷氧化氮化物系+TiN	$ZrSi + B_4C$	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiC$
195	C/C組合	AlSi	Al_2O_3	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$
196	細瓷氧化氮化物系+ ZrO_2	$ZrSi + MoSi$	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot MoO$
197	$Si_3N_4 + SiC$	$ZrSi + MoSi$	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot MoO$
198	$Si_3N_4 + AlN$	$TiB_2 + ZrSi$	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$TiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
199	$Si_3N_4 + ZrO_2$	$ZrB_2 + ZrSi$	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
200	Si_3N_2O	$ZrSi + B_4C$	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiC$
201	$Si_3N_4 + TiCN$	$TiB_2 + ZrSi$	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$TiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
202	$Si_3N_4 + TiN$	ZrSi	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2$
203	$Si_3N_4 + Mo$	$ZrB_2 + ZrSi$	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
204	$Si_3N_4 + WC$	$TiB_2 + ZrSi$	ZrO_2	$TiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
205	細瓷氧化氮化物系+WC	ZrSi	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiC$
206	BN	$ZrB_2 + ZrSi$	$ZrO_2 \cdot Al_2O_3$	$ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
207	TiN	$TiB_2 + ZrSi$	ZrO_2	$TiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$
208	TiC	ZrSi	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot Si_3N_4$
209	WC	ZrSi	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot SiC$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(25)

【表 1 1】

No	構造物	自行修復層	最表面層	修復生成物
210	Si_3N_4	ZrSi	ZrO_2	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$
211	Si_3N_4	$\text{TiB}_2 + \text{ZrSi}$	ZrO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
212	Si_3N_4	$\text{TiB}_2 + \text{ZrSi}$	ZrO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
213	C/C組合	ZrSi	鎢石	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
214	Si_3N_4 +SiC	FeSi	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
215	Si_3N_4 + ZrO_2	$\text{ZrB}_2 + \text{ZrSi}$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
216	Si_3N_4 +AlN	ZrSi	鎢石	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
217	Si_3N_4 +SiC	TiSi	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
218	AlN	WSi	$\text{WO}_2 \cdot \text{TiO}_2$	$\text{WO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
219	富鋁紅柱石	LaSi	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
220	細瓷氧化氮化物系	HfSi	$\text{HfO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
221	C/C組合	TaSi	$\text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
222	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	FeSi ₂	鎢石	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
223	細瓷氧化 氮化物系 + ZrO_2	AlSi	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
224	細瓷氧化 氮化物系 +TiN	ZrSi	鎢石	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
225	細瓷氧化 氮化物系 +SiC	$\text{ZrB}_2 + \text{ZrSi}$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
226	Si_3N_4 +TiN	$\text{TiB}_2 + \text{ZrSi}$	ZrO_2	$\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
227	Si_3N_4 +Mo	AlB ₂	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
228	Si_3N_4 +WC	TiSi	$\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(26)

(實施例 2 2 9 - 2 4 4)

如表 1 2 所示的構造物表面上，藉由粉末式等離子熔射法，被覆 $200\ \mu\text{m}$ 各種自行修復層，其上再被覆 $200\ \mu\text{m}$ ZrO_2 的最外層。等離子熔射係於真空氣氛中使用氬氣體，使產生等離子。所得的自行修復層及最外層為氣孔率 3 % 以下的緊密質地。將 $0.2\ \text{mm}$ 寬， $200\ \mu\text{m}$ 深的龜裂導入本構造物最表面，然後將該構造物置於大氣中 1500°C ，100 小時。結果得知，龜裂部分被自行修復層與大氣中的氧反應的生成物修復。被修復部分的成分如表 1 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

【表 1 2】

No.	構造物	自行修復層	最表面層	修復生成物
229	不銹鋼	ZrSi	ZrO ₂	ZrO ₂ ·SiO ₂
230	鑄鐵	TiSi	TiO ₂ ·ZrO ₂	TiO ₂ ·SiO ₂
231	Nb ₃ Al	MoSi	ZrO ₂ ·SiO ₂	MoO ₃ ·SiO ₂
232	NI系合金	FeSi	ZrO ₂ ·Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ·SiO ₂
233	Cr系合金	CoSi	CoO ₂ ·ZrO ₂	CoO ₂ ·SiO ₂
234	碳鋼	LaSi	La ₂ O ₃ ·ZrO ₂	La ₂ O ₃ ·SiO ₂
235	Cr-NI系合金	HfSi	HfO ₂ ·ZrO ₂	HfO ₂ ·SiO ₂
236	工具鋼	TaSi	Ta ₂ O ₅ ·ZrO ₂	Ta ₂ O ₅ ·SiO ₂
237	Al合金	NbSi	Nb ₂ O ₅ ·ZrO ₂	Nb ₂ O ₅ ·SiO ₂
238	Ti合金	AlSi	Al ₂ O ₃ ·ZrO ₂	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
239	NI ₃ (Al, Ti)	NiSi	NiO ₂ ·ZrO ₂	NiO ₂ ·SiO ₂
240	鎳鉻鐵耐熱合金	ZrB ₂ +ZrSi	ZrO ₂	ZrO ₂ ·B ₂ O ₃ ·SiO ₂
241	纖維強化Al	ZrSi+MoSi	ZrO ₂	ZrO ₂ ·SiO ₂ ·MoO
242	單向共晶合金 Cr-TaC	ZrSi	ZrO ₂	ZrO ₂ ·SiO ₂ ·B ₂ O ₃
243	易割鋼材	AlSi	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
244	SIC粒子分散 強化Ti金屬	NiSi	NiO ₂ ·ZrO ₂	NiO ₂ ·SiO ₂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明 (28)

(實施例 2 4 5)

藉由層積法製作實施例 1 ~ 8 4 , 實施例 1 5 6 ~ 1 5 8 , 實施例 1 6 2 所示的組成的陶瓷構造物, 自行修復層, 最外層。將平均粒徑 $0.5 \mu\text{m}$ 的構造物原料的陶瓷粉末, 藉由自動攪拌機乾式混合, 再將此混合粉末與所定量的有機溶媒混合成淤漿狀, 再以刮刀法使成為坯體薄片。同樣地, 使用自行修復層的陶瓷原料, 以刮刀法形成坯體薄片。同時, 使用最外層的陶瓷原料, 以刮刀法形成坯體薄片。層積這些坯體薄片, 以 98 MPa 向層積方向加壓製造成形物。將所得的成形物於惰性氣體中, 以 $1400^\circ\text{C} \sim 2100^\circ\text{C}$ 的溫度範圍加熱至形成緊密為止, 製成被覆自行修復層的構造物 (圖 3)。自本構造物最表面導入 0.3 mm 寬的龜裂至自行修復層, 然後該構造物置於大氣中 1500°C , 100 小時。結果得知龜裂部份係以自行修復層與大氣中的氧反應的生成物修復。

(實施例 2 4 6)

藉由 C V D 法 (氣相反應法) 被覆實施例 1 ~ 1 3 2 的自行修復層及最外層等。例如, 設置構造物於反應爐內, 於 1000°C 的反應爐內導入鹵化鈦氣體及鹵化硼氣體, 能被覆 TiB_2 於構造物表面。同樣地, 藉由改變導入氣體的成分及反應爐的溫度, 可被覆上述實施例所示的各組成層。所得的被覆層的氣孔率為 5% 以下的緊密質地。自本構造物最表面導入 0.3 mm 寬的龜裂至自行修復層,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明(29)

然後該構造物置於大氣中 1 2 0 0 °C，1 0 0 小時。結果得知龜裂部分係以自行修復層與大氣中的氧反應的生成物修復。

由上述等的實施例得知本發明的自行修復功能係不受被覆方法影響。被覆方法可用，層積法以外的塗佈法，印刷法，P V D 法，C V D 法，電泳法，熔射法等一般的方法。該被覆方法係例如，以綜合技術中心發行的「陶瓷塗敷技術」等所示。

(實施例 2 4 7 - 2 5 4)

實施例 1 中研究被覆層的厚度會造成何種影響。該結果如表 1 3 所示。由此得知，為使具有充分地自行修復功能時，對於最表面皮膜的厚度而言，自行修復層的厚度必須在 1 / 1 0 以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

3.

五、發明說明 (30)

〔表13〕

No	構造物	自行修復層厚度	最表面層厚度	自行修復功能
247	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 (150 \mu\text{m})$	$\text{ZrO}_2 (200 \mu\text{m})$	良好
248	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 (100 \mu\text{m})$	$\text{ZrO}_2 (200 \mu\text{m})$	良好
249	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 (80 \mu\text{m})$	$\text{ZrO}_2 (200 \mu\text{m})$	良好
250	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 (50 \mu\text{m})$	$\text{ZrO}_2 (200 \mu\text{m})$	良好
251	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 (40 \mu\text{m})$	$\text{ZrO}_2 (200 \mu\text{m})$	良好
252	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 (20 \mu\text{m})$	$\text{ZrO}_2 (200 \mu\text{m})$	良好
253	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 (10 \mu\text{m})$	$\text{ZrO}_2 (200 \mu\text{m})$	不可長時間使用
254	Si_3N_4	$\text{ZrB}_2 (5 \mu\text{m})$	$\text{ZrO}_2 (200 \mu\text{m})$	不可長時間使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明(31)

(實施例 2 5 5)

使用由實施例 1，實施例 1 6，實施例 8 5，實施例 1 5 6 - 1 6 3 所得的發明材料，製作如圖 4，圖 5 所示的燃氣輪機用葉片及噴嘴。將本構件組裝於 1 5 0 0 °C 等級的燃氣輪機設備中，進行運轉的結果，停止設備運轉，定期檢查表面受損的狀況。得知 1 0 0 0 小時以內無異常現象，2 0 0 0 小時後產生龜裂，藉由自行修復層所生成的化合物，自行修復龜裂部分。得知繼續運轉 5 0 0 0 小時後，也以自行修復層填滿龜裂部分，防止母體及所成構造物的氧化。

(實施例 2 5 6)

Si_3N_4 構造物表面被覆自行修復層 AlB_2 ，最表面被覆細瓷的氧化氮化物 (Sialon) 的構造構件，適用於鍍連續熔融鋅金屬用的輥軸。圖 3 所示鍍連續熔融鋅金屬的裝置。適用於圖 6 的輥軸 8，支持輥 1 0。軸承 9 適用 C / C 組合。使用本實施例的裝置於 5 0 0 °C 的鋅浴中的連續鍍敷作業。得知運轉 1 0 0 小時後因細瓷氧化氮化物層的磨損而損傷，自行修復層 AlB_2 與鋅反應，生成 Al-Zn 的金屬間化合物，進行修復。

以往，因鋼輥及軸承的磨損故壽命為 3 天，而本實施例者即使連續使用 3 個月以上仍未發現異常的磨損，可進行均勻的鍍敷作業。

如本實施例，使用環境中的熔融金屬與自行修復層的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

反應生成物，可做為修復功能使用。

(實施例 2 5 7)

Si_3N_4 構造物表面被覆自行修復層 NbB_2 ，最表面被覆細瓷的氧化氮化物 (Sialon) 的構造構件，適用於鍍連續熔融鋅金屬用的輥軸。圖 3 所示鍍連續熔融鋅金屬的裝置。適用於圖 6 的輥軸 8，支持輥 10。軸承 9 適用 C / C 組合。使用本實施例的裝置於 680°C 的鋁浴中的連續鍍敷作業。得知運轉 100 小時後因細瓷氧化氮化物層的磨損而損傷，自行修復層 NbB_2 與鋅反應，生成 $\text{Nb}-\text{Al}$ 的金屬間化合物，進行修復。

以往，因鋼輥及軸承的磨損故壽命為 4 天，而本實施例者即使連續使用 3 個月以上仍未發現異常的磨損，可進行均勻的鍍敷作業。

(實施例 2 5 8)

添加 13 重量份聚乙烯及硬脂酸合成蠟的混合物於 100 重量份平均粒徑 $1\mu\text{m}$ 的金屬矽粉末，當做陶瓷零件的原料中，經混鍊成原料。使用擠出成形機將此原料製成 10mm 厚，100mm 的角板。以碳纖維 (直徑 $10\mu\text{m}$ ，長 $1000\mu\text{m}$) 束 (直徑 1.5mm) 做為壽命診斷用電阻測定回路成形於此板上所成。

將上述成形物置於氮氣氛爐中，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的昇溫速度加熱至 1350°C ，於爐中放冷後，得到具有壽命

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

診斷用電阻測定回路的反應燒結陶瓷 Si_3N_4 。又，前述粘結劑的脫脂係於昇溫過程中進行。所得到的反應燒結陶瓷的表層部係藉由等離子熔射被覆 $200\mu\text{m}$ ZrB_2 的自行修復層，其上為使具有耐熱性，故再藉由等離子熔射形成 $200\mu\text{m}$ ZrO_2 的緊密膜。反應燒結材因表層部為多孔質，故該氣孔中也生成 ZrB_2 ，得到高粘著強度膜。然後，內部回路的端部銅焊銅配線，然後進行外部測定器的配線。

將本陶瓷零件適用於 1500°C 等級燃氣輪機的燃燒器內襯零件。結果，陶瓷零件因燃燒試驗使 ZrO_2 膜被破壞，同時藉由 ZrB_2 被氧化， ZrO_2 等修復 ZrO_2 膜。同時，壽命診斷用電阻測定回路的電阻產生變化，藉由與臨界值比較可做為燃燒器內襯零件的壽命診斷（圖 7）。

將 Si_3N_4 ， $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ， AlN ， ZrO_2 ， B_4C ， BN ，富鋁紅柱石等的粉末，金屬鬚等與上述的 Si 粉末混合，藉由反應燒結法製作具有壽命診斷用電阻測定回路的複合陶瓷（ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ， $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlN}$ ， $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ ， $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{富鋁紅柱石}$ ， $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 等），適用於燃燒器內襯零件。結果得知，得到同樣的結果，可具有自行修復功能及壽命診斷。

本發明的陶瓷成形依各種零件形狀有，刮刀法，金屬模粉末成形，CIP，射出成形，鑄模成形，擠出成形等

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

5.

五、發明說明 (34)

。

前述坯體薄片等的成形用粘結劑可使用聚乙烯丁縮醛或聚乙烯等的高分子材料，聚矽氧系化合物或聚矽烷系化合物等做為一般陶瓷成形用的粘結劑使用者。這些粘結劑的脫脂方法沒有特別限定，但可藉由控制燒結時的昇溫速度進行脫脂。

(實施例 2 5 9)

添加 1 重量份三乙胺，65 重量份蒸餾水於做為陶瓷零件的原料，50 重量份 ZrO_2 粉末及 30 重量份 SiO_2 粉末，20 重量份 Al_2O_3 粉末，經混合成為原料。將此原料藉由鑄模成形製作金屬熔漿用轉盤，鑄型注入口用耐火物，鑄型。成形時各構件內使用 C 纖維束（直徑 $100\mu m$ ，長 $50cm$ ，100 條）形成壽命診斷用電阻測定回路。

將上述成形物置於氧化氣氛爐中，以 $5^\circ C/min$ 的昇溫速度加熱至 $1650^\circ C$ ，2 小時後，於爐中放冷後得到具有壽命診斷用電阻測定回路的反應燒結陶瓷。又，前述粘結劑等的脫脂係於昇溫過程中進行。然後，壽命診斷回路的端部使用銅配線進行外部測定器的配線。壽命診斷回路係以 Al_2O_3 保護管保持絕緣。

所得到的陶瓷的表層部藉由等離子熔射被覆 $200\mu m$ LaB_6 的自行修復層，其上為使具有耐熱性，故再藉由等離子熔射形成 $20\mu m$ 細瓷氧化氮化物的緊密膜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

。

將本陶瓷零件適用於連續鋁鑄造設備。試驗的結果，陶瓷零件老朽化，產生龜裂，同時以 $LaAl$ 層修復，同時配阻率產生變化，檢測其變化可使操作者得知零件壽命。因此，可有效率地進行連續鑄造設備的保養。

(實施例 260)

使用實施例 85，實施例 94，實施例 95 所得的發明材料，製作宇宙往環機用的外壁瓷磚及頭錐。將本構件進行 $200^{\circ}C$ 的火焰試驗，停止設備運轉定期檢查表面損傷的狀況。50 小時以內無異常情形，100 小時後 ZrO_2 層產生龜裂，藉由自行修復層所生成的化合物修復龜裂部分。由此得知，防止母體及構造物的氧化。

(實施例 261)

自行修復層所生成的氧化物係除上述的實施例以外藉由表 14 所示的氧化物所構成，此表 14 的化合物熔點低的溫度環境下使用時，得知後修復部分為安定。特別是 Al_2O_3 系， MgO 系， ZrO_2 系為安定的化合物。藉由氧化使成為表 14 的化合物，選擇硼化合物，矽化合物做為自行修復層即可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(36)

【表14】

由自行修復層所生成的 修復生成物及熔點(°C)	由自行修復層所生成的 修復生成物及熔點(°C)
Al_2O_3-BaO 1425	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 1400
$Al_2O_3-B_2O_3$ 1835	$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 1686
Al_2O_3-CaO 1400	$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 1470
$Al_2O_3-CeO_2$ 1800	$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 1553
Al_2O_3-FeO 1310	$BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 1750
Al_2O_3-MgO 1995	$FeO-Al_2O_3-SiO_2$ 1560
Al_2O_3-MnO 1520	$CaO-MgO-SiO_2$ 1500
$Al_2O_3-Na_2O$ 1410	$CaO-TiO_2-SiO_2$ 1352
$Al_2O_3-SiO_2$ 1595	$BaO-TiO_2-SiO_2$ 1400
$Al_2O_3-TiO_2$ 1705	$CaO-ZrO_2-SiO_2$ 1453
Al_2O_3-ZnO 1700	β 鋰輝石 1000
$Al_2O_3-ZrO_2$ 1885	Barium Osumilite 1250
$MgO-CaO$ 2370	富鋁紅柱石 1500
$MgO-SiO_2$ 1543	Hexacelsian 1700
$MgO-TiO_2$ 1583	$MgO-GeO_2$ 1099
$MgO-ZrO_2$ 1500	ZrO_2-SiO_2 1687
ZrO_2-TiO_2 1760	$ZrO_2-Nb_2O_5$ 1430
SiO_2-BaO 1370	SiO_2-CaO 1436
SiO_2-SrO 1358	SiO_2-TiO_2 1550
SiO_2-ZnO 1432	TiO_2-BaO 1317

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

分

五、發明說明(37)

也考慮使用表 1 4 的化合物做為自行修復層。但這時必須比自行修復層的熔點更低的环境溫度下使用。

同時，必要時可在陶瓷及 C / C 組合的構造物表面及自行修復層間加入防止氧化的阻礙物。

本發明的自行修復功能層可適用於複雜形狀物品，引擎零件，鍍連續熔融金屬裝置零件，核能發電廠的核融合爐第 1 壁零件，燃氣輪機用葉片零件，噴嘴零件，凸緣零件等要求高信賴度的零件。

本發明係於機械構造零件表面設置具有自行修復功能的中間層，龜裂發生時，可藉由修復最表面層的龜裂，大幅度提高機械構造零件的信賴度。

[圖面的簡單說明]

[圖 1]

本發明實施例的自行修復被覆材的概念圖。

[圖 2]

本發明其他實施例的壽命診斷回路。

[圖 3]

本發明其他實施例的層積法的自行修復層構成圖。

[圖 4]

使用本發明的陶瓷燃氣輪機動翼的外觀圖。

[圖 5]

使用本發明的陶瓷燃氣輪機靜翼的外觀圖。

[圖 6]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

分

五、發明說明(38)

使用本發明的鍍連續熔融金屬裝置的模式圖。

[圖 7]

使用本發明的燃燒器用磁磚外觀圖及壽命診斷功能概念圖。

[圖 8]

S i C 氧化試驗前後的結晶構造的電子顯微鏡照片。

[圖 9]

S i ₃ N₄ 氧化試驗前後的結晶構造的電子顯微鏡照片。

[圖 10]

本發明的一實施例以自行修復被覆材的熱分析的重量變化分析圖。

〔符號說明〕

- 1 …… 翼部，
- 2 …… 平台部，
- 3 …… 突片部，
- 4 …… 柄部，
- 5 …… 轉盤，
- 6 …… 翼部，
- 7 …… 側壁部，
- 8 …… 輥軸，
- 9 …… 輥軸承，
- 10 …… 支持輥，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

知

五、發明說明 (39)

- 1 1 ... 鼻口部，
- 1 2 ... 條帶，
- 1 3 ... 鍍敷槽，
- 1 4 ... 同步輥，
- 1 5 ... 鍍敷浴。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

四、中文發明摘要(發明之名稱：具自行修復功能之被覆材料及其製造方法)

本發明係於機械構造零件表面設置自行修復功能的中間層，藉由龜裂發生時修復最外層的龜裂，提供高信賴度的機械構造零件。

本發明係對於陶瓷，C/C，金屬構件表面，除了對於大氣環境具有強韌的被覆層外，還增設具有自行修復功能的中間層，而龜裂發生時，具有修復最外層龜裂功能的構造構件。

依本發明可得到具有自行修復功能之高信賴度機械構造零件，很適用於燃氣輪機用葉片零件，噴嘴零件，燃燒器零件，凸緣零件等及核能廠內的核融合爐第1壁零件，鍍連續熔融金屬裝置用零件等要求耐熱，耐衝擊的零件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

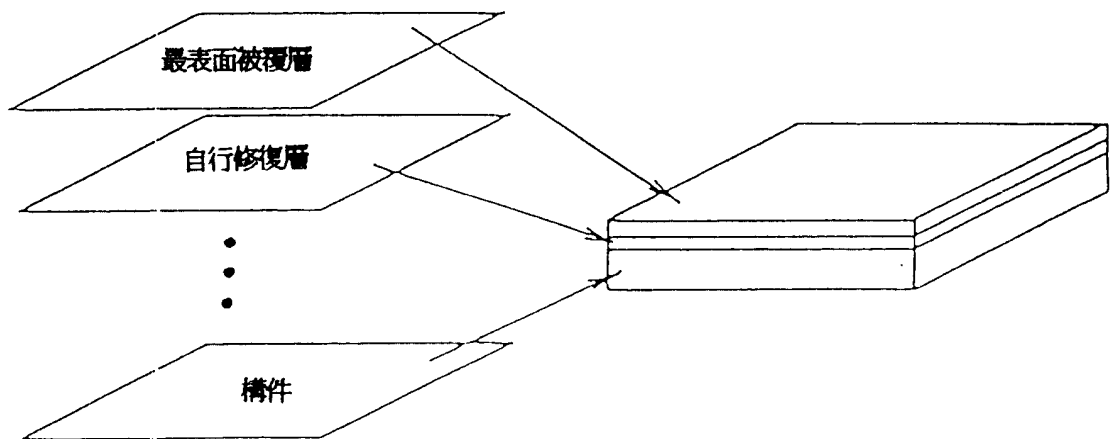
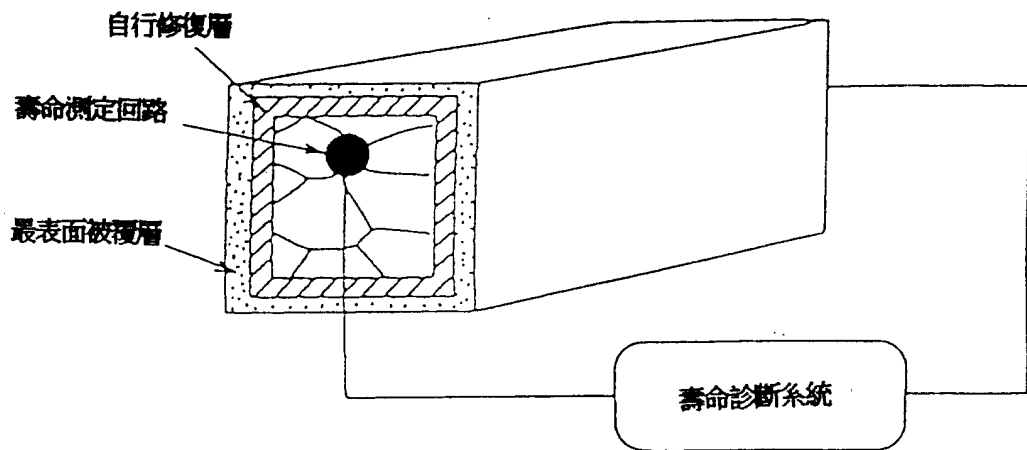
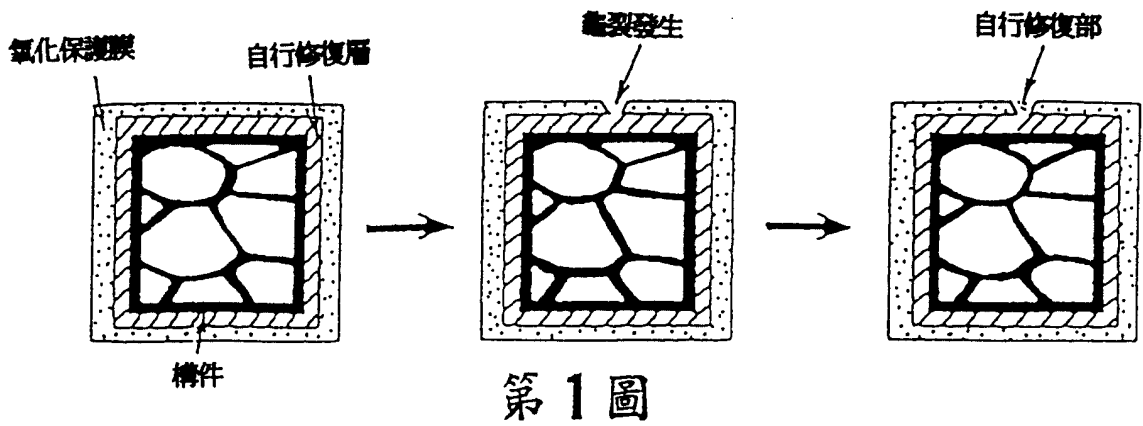
線

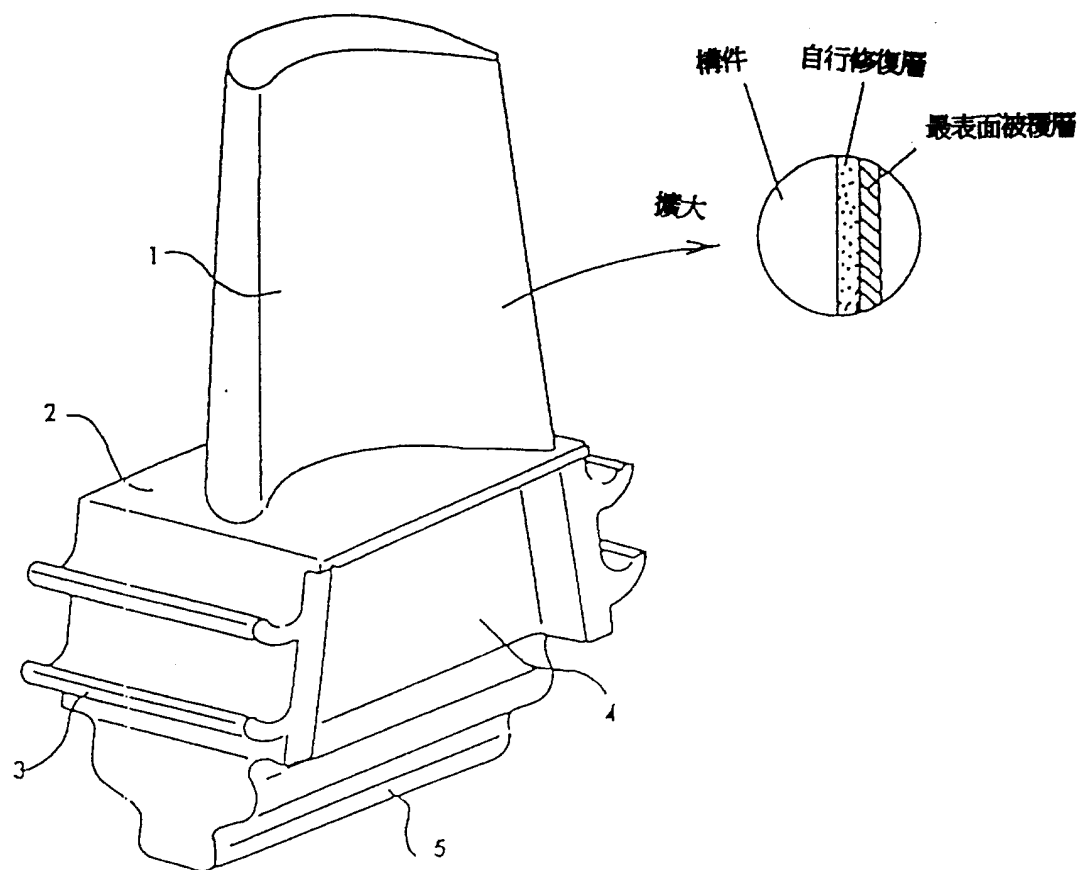
英文發明摘要(發明之名稱：)

83108048

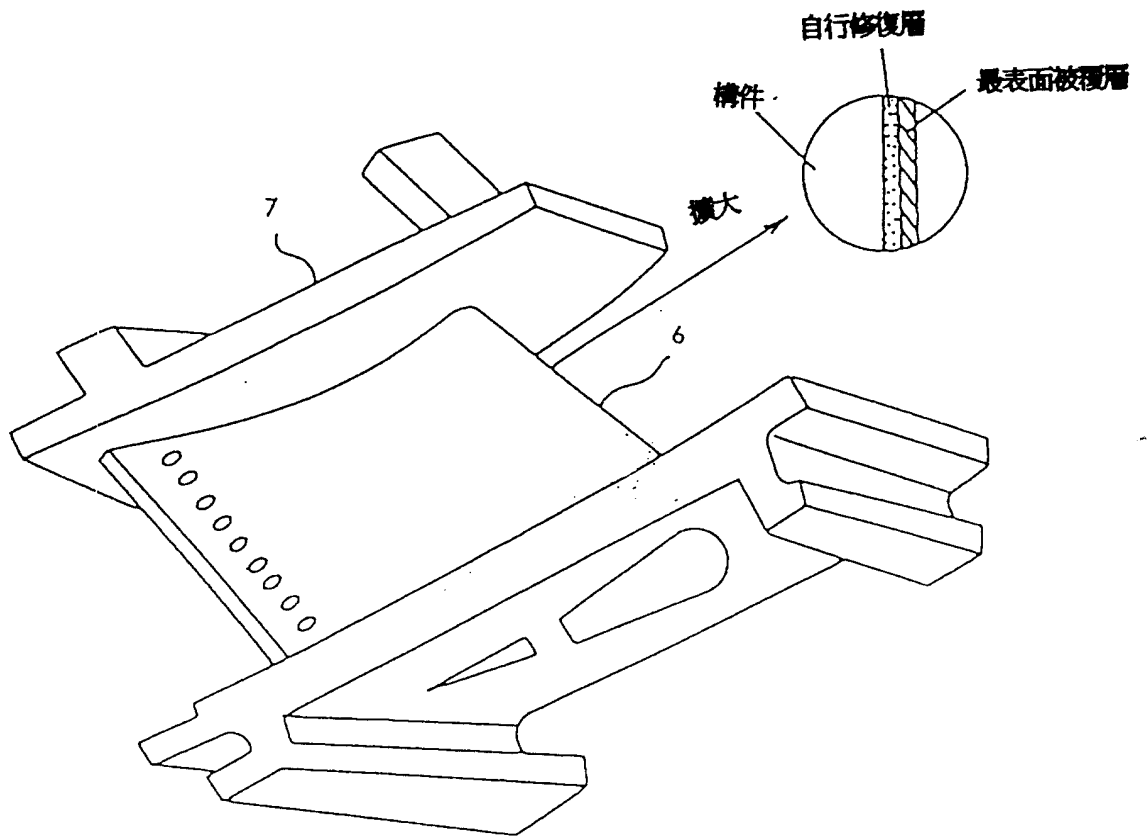
公告本

721381

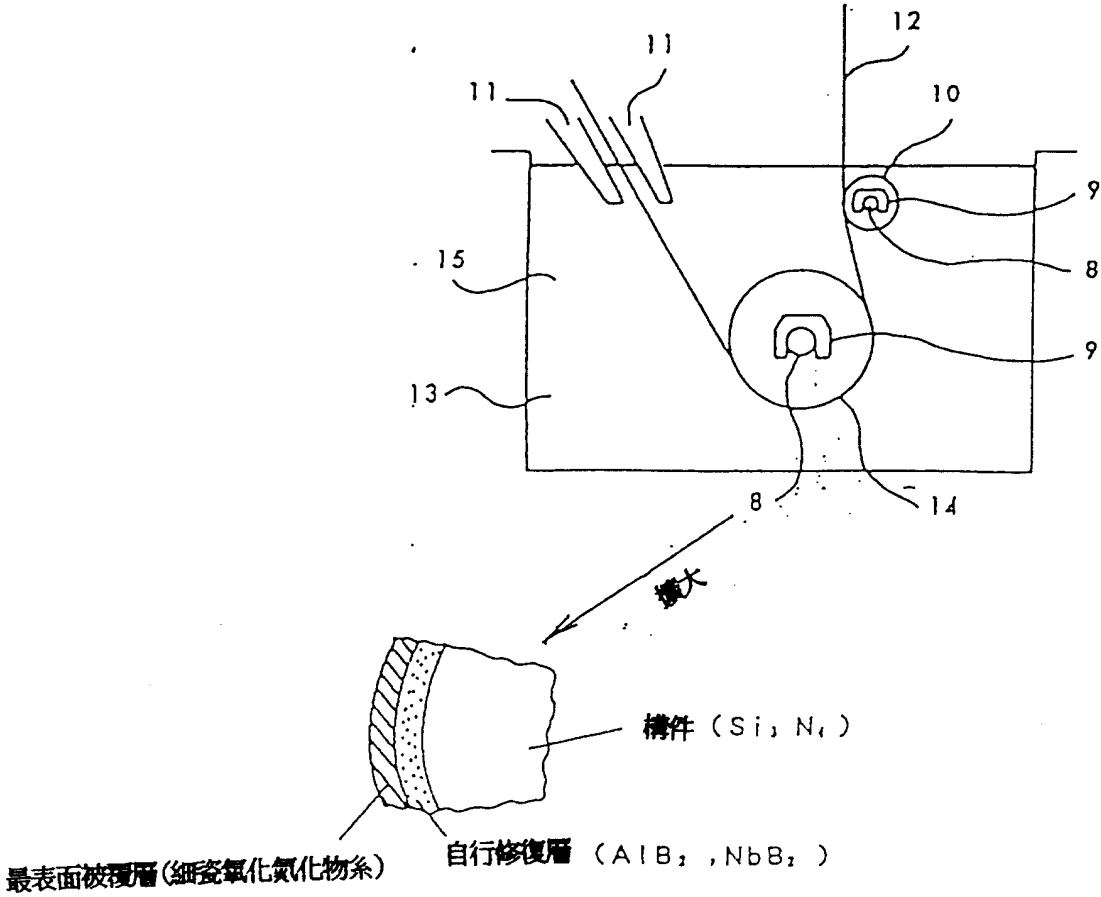




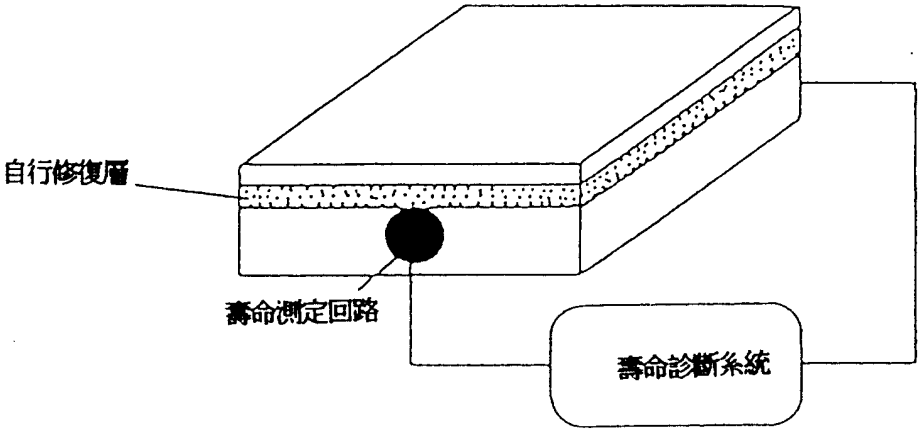
第4圖



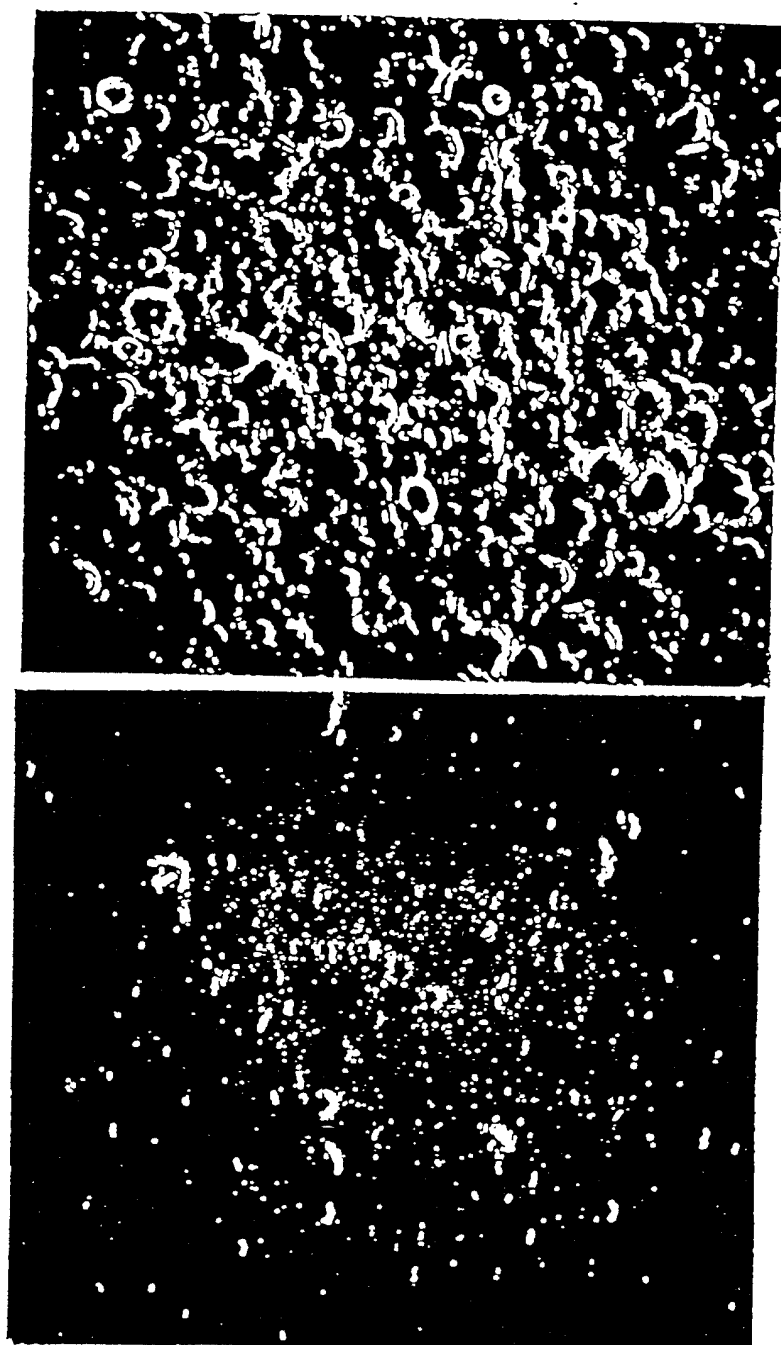
第 5 圖



第 6 圖

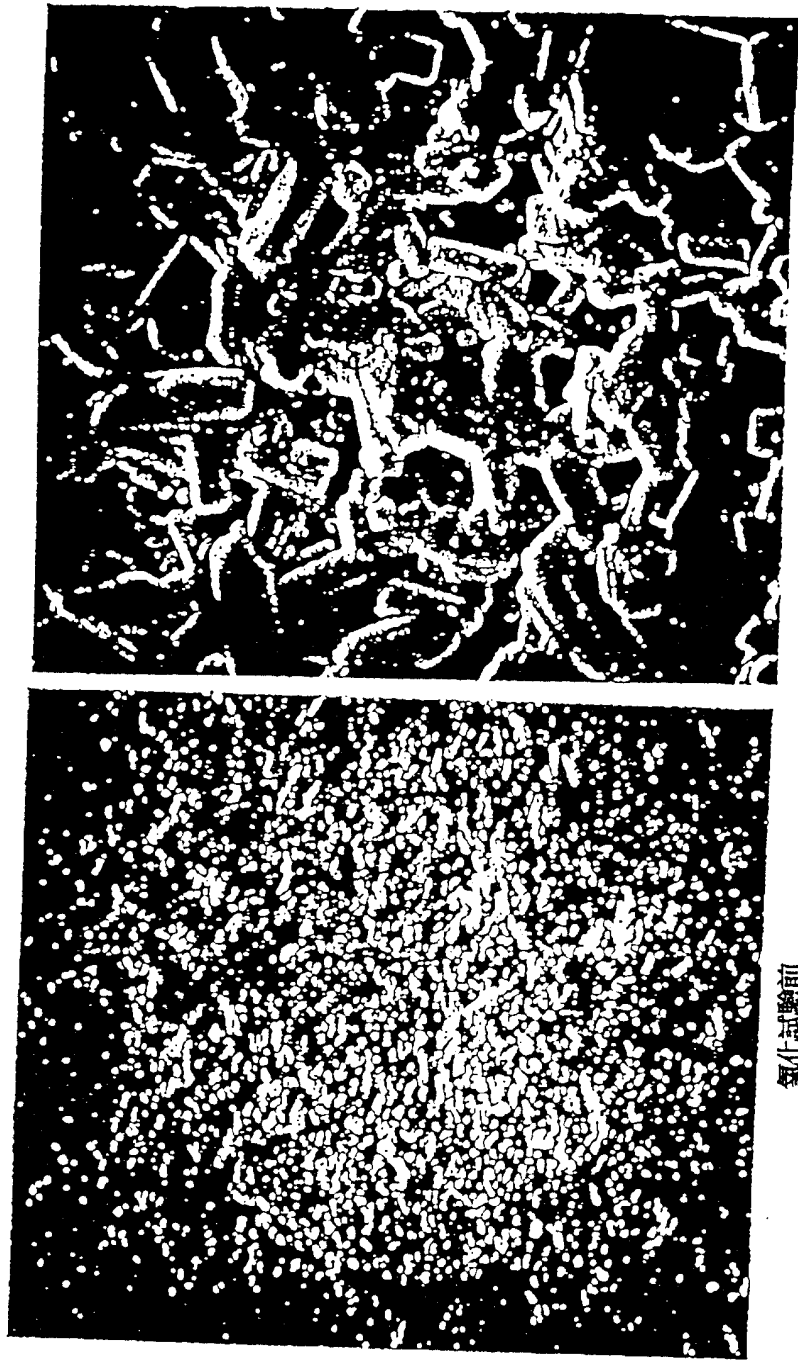


第 7 圖



氧化試験後

氧化試験前

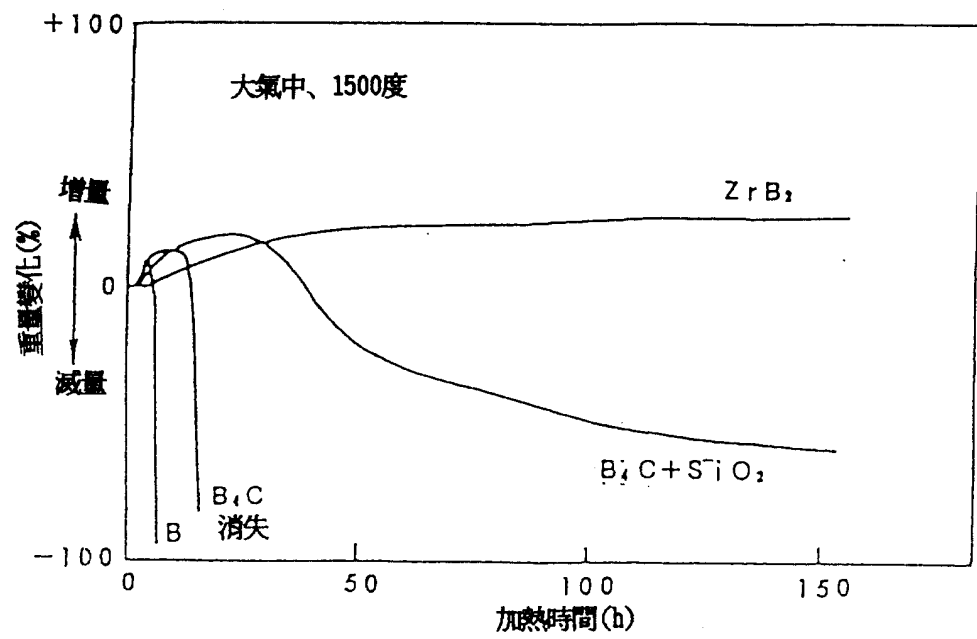


氧化試験後

氧化試験前

第9圖

293849



第10圖

修正

補充

本85年10月9日

公告本

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

第83108048號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國85年10月修正

1. 一種自行修復功能被覆材料，其特徵係於由陶瓷，金屬，C / C中之至少一種所構成的構件表面含有在大氣中1500℃的環境下，蒸氣壓為 $1 \times 10^{-4} \text{ N / m}^2$ 以下之安定之由 ZrO_2 ， Al_2O_3 ， Y_2O_3 ， HfO_2 ， Ta_2O_5 中之至少一種以上所構成的最表面氧化物被覆層，及該最表面氧化物被覆層與構件表面之自行修復層的中間層，自行修復層的氧化速度比該最表面氧化物被覆層的氧化速度快，自行修復層的氧化生成物因含有與最表面氧化物被覆層相同的組成而具有修復功能，該自行修復層的氧化生成物在大氣中1500℃環境下，蒸氣壓為 $1 \times 10^{-4} \text{ N / m}^2$ 以下安定的化合物。

2. 一種自行修復功能被覆材料，其特徵係於由陶瓷，金屬，C / C中之至少一種所構成的構件最表面被覆由 ZrO_2 ， Al_2O_3 ， Y_2O_3 ， HfO_2 ， Ta_2O_5 中之至少一種以上所構成的氧化物，該氧化物與構件之間有至少含有Zr，Hf，Ta，Al，Y的硼化合物中之至少一種以上所構成的硼化合物或Zr，Hf，Ta，Al，Y的矽化合物中之至少一種以上所構成的矽化合物層的構造物中，最外表面層產生龜裂時中間層之含硼化合物或矽化合物層與氣氛反應生成含第2層的組成的反應生成物，藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

由該生成物修補龜裂。

3. 如申請專利範圍第2項的自行修復功能被覆材料，其中該氣氛為含氧之1000℃以上的高溫氣氛，或金屬熔融。

4. 如申請專利範圍第2項的自行修復功能被覆材料，其中由陶瓷，金屬，C/C中至少一種所構成的構件與含硼化物或矽化物層之間被覆氧化物。

5. 如申請專利範圍第2項的自行修復功能被覆材料，其中由陶瓷，金屬，C/C中之至少一種所構成的構件與至少含有硼化合物或矽化合物之中間層的氧化物層間之熱膨脹係數具有漸層變化的關係。

6. 如申請專利範圍第1項的自行修復功能被覆材料，其中自行修復反應生成物係主要含有Zr，Hf，Ta，Al，Y的氧化物。

7. 如申請專利範圍第1項的自行修復功能被覆材料，其中自行修復反應生成物主要係由 ZrO_2 ， Al_2O_3 ，鋯石($ZrO_2 \cdot SiO_2$)，富鋁紅柱石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)， ZrO_2 與 B_2O_3 ， Al_2O_3 與 B_2O_3 ，鋯石($ZrO_2 \cdot SiO_2$)與 B_2O_3 ，富鋁紅柱石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)與 B_2O_3 ， Y_2O_3 與 B_2O_3 ， Ta_2O_5 與 B_2O_3 中的一種以上的結晶質所構成。

8. 如申請專利範圍第1項的自行修復功能被覆材料，其中自行修復反應生成物係由 $Al_2O_3 - BaO$ ， $Al_2O_3 - BeO$ ， $Al_2O_3 - MgO$ ， $Al_2O_3 -$

六、申請專利範圍

MnO , $Al_2O_3-SiO_2$, $Al_2O_3-TiO_2$,
 Al_2O_3-ZnO , $Al_2O_3-ZrO_2$, ZrO_2-
 TiO_2 , ZrO_2-SiO_2 , $ZrO_2-Nb_2O_5$,
 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-$
 SiO_2 , $Al_2O_3-CeO_2$, $CaO-Al_2O_3-$
 SiO_2 , $BaO-Al_2O_3-SiO_2$, $FeO-$
 $Al_2O_3-SiO_2$, $CaO-MgO-SiO_2$,
 $CaO-ZrO_2-SiO_2$, $MgO-CaO$, $MgO-$
 SiO_2 , Hexacelsian , $MgO-TiO_2$, $MgO-$
 ZrO_2 , SiO_2-TiO_2 中的一種以上的結晶質所構
 成。

9 . 一種自行修復功能被覆材料，其特徵係於由陶瓷，金屬，C / C 中之至少一種所構成的構件最表面上被覆由 ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 中之至少一種以上所構成的氧化物，該氧化物與構件之間有至少含有 Zr , Hf , Ta , Al , Y 的硼化合物中之至少一種以上所構成的硼化合物或 Zr , Hf , Ta , Al , Y 的矽化合物中之至少一種以上所構成的矽化合物層的構造物中，外表面層產生龜裂時中間層之含硼化合物或矽化合物層與氣氛反應生成含第 2 層組成的反應生成物，藉由該生成物具有修補龜裂之自行修復功能被覆之機械構造零件的被覆層附近設置導電回路，藉由測定該導電回路的電阻率變化，預測自行修復功能被覆的壽命。

10 . 一種自行修復功能被覆材料，其特徵係於由陶

六、申請專利範圍

瓷，金屬，C / C 中之至少一種所構成的構件最表面上被覆由 ZrO_2 ， Al_2O_3 ， Y_2O_3 ， HfO_2 ， Ta_2O_5 中之至少一種以上所構成的氧化物，該氧化物與構件之間有至少含有 Zr，Hf，Ta，Al，Y 之硼化合物中之至少一種以上所構成的硼化合物或 Zr，Hf，Ta，Al，Y 之矽化合物中之至少一種以上所構成的矽化合物層的構造物中，外表面層產生龜裂時中間層之含硼化合物或矽化合物層與氣氛反應生成含第 2 層組成的反應生成物，藉由該生成物具有修補龜裂之自行修復功能被覆的機械構造零件的被覆層附近設置導電回路，藉由測定該導電回路的電阻率變化，藉由與所定的臨界值比較，判斷該機械構造零件的壽命，決定保養。

1 1 . 如申請專利範圍第 9 項的自行修復功能被覆材料，其中自行修復反應生成物係主要含有 Zr，Hf，Ta，Al，Y 的氧化物。

1 2 . 如申請專利範圍第 9 項的自行修復功能被覆材料，其中自行修復反應生成物主要係由 ZrO_2 ， Al_2O_3 ，鋯石 ($ZrO_2 \cdot SiO_2$)，富鋁紅柱石 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)， ZrO_2 與 B_2O_3 ， Al_2O_3 與 B_2O_3 ，鋯石 ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) 與 B_2O_3 ，富鋁紅柱石 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 與 B_2O_3 ， Y_2O_3 與 B_2O_3 ， Ta_2O_5 與 B_2O_3 中的一種以上的結晶質所構成。

1 3 . 如申請專利範圍第 9 項的自行修復功能被覆材

六、申請專利範圍

料，其中自行修復反應生成物係由 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ ，
 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BeO}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 -$
 MnO ， $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ，
 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ， $\text{ZrO}_2 -$
 TiO_2 ， $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ ， $\text{ZrO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ，
 $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ， $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 -$
 SiO_2 ， $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ ， $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 -$
 SiO_2 ， $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ， $\text{FeO} -$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ， $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ，
 $\text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ ， $\text{MgO} - \text{CaO}$ ， $\text{MgO} -$
 SiO_2 ，Hexacelsian， $\text{MgO} - \text{TiO}_2$ ， $\text{MgO} -$
 ZrO_2 ， $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 中的一種以上的結晶質所構
成。

14. 一種自行修復功能被覆材料的製造方法，其特
徵係於由陶瓷，金屬，C / C 中之至少 1 種所構成的構件
表面被覆由氧化物，碳化物，氮化物中之至少一種所構成
層，其上至少被覆含有硼化合物或矽化合物，其上再被覆
氧化物層之第 2 層的被覆方法，控制各層之組成使各層間
之熱膨脹係數的關係為最表面層 > 自行修復層 > 構件或最
表面層 < 自行修復層 < 構件。

15. 如申請專利範圍第 14 項的自行修復功能被覆
材料的製造方法，其中該陶瓷，金屬，C / C 中至少一種
與含硼化合物或矽化合物之中間層之間被覆氧化物，碳化
物，氮化物中之至少一種。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

1 6 . 如申請專利範圍第 1 5 項的自行修復功能被覆材料的製造方法，其中被覆方法係由等離子熔射，化學蒸鍍，物理蒸鍍，塗佈法，浸漬法，層積法，電泳法中的至少 1 種所構成。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 項的自行修復功能被覆材料，其中該自行修復功能被覆材料係用於燃氣輪機用噴嘴，葉片，燃燒器，凸緣，核熔合爐壁材，頭錐，金屬浴零件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂