



|                |              |
|----------------|--------------|
| 申請日期: 88.5.15  | 案號: 88108015 |
| 類別: G04B 35/00 |              |

(以上各欄由本局填註)

| 發明專利說明書                                                                             |                    | 523498                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱                                                                          | 中文                 | 負值熱膨脹係數材料及其配製及使用方法                                                                     |
|                                                                                     | 英文                 | Negative Thermal Expansion Materials Including Method of Preparation And Uses Therefor |
| 二、<br>發明人                                                                           | 姓名<br>(中文)         | 1. 格羅亞伯莫克                                                                              |
|                                                                                     | 姓名<br>(英文)         | 1. Gregory Albert Merkel                                                               |
|                                                                                     | 國籍                 | 1. 美國                                                                                  |
|                                                                                     | 住、居所               | 1. 美國紐約州大平市梧蘭道20號                                                                      |
| 三、<br>申請人                                                                           | 姓名<br>(名稱)<br>(中文) | 1. 康寧公司                                                                                |
|                                                                                     | 姓名<br>(名稱)<br>(英文) | 1. Corning Incorporated                                                                |
|                                                                                     | 國籍                 | 1. 美國                                                                                  |
|                                                                                     | 住、居所<br>(事務所)      | 1. 美國紐約州康寧區豪頓園區                                                                        |
|                                                                                     | 代表人<br>姓名<br>(中文)  | 1. 阿佛雷米查森                                                                              |
|                                                                                     | 代表人<br>姓名<br>(英文)  | 1. Alfred L. Michaelson                                                                |
|  |                    |                                                                                        |

本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1998/05/19 60/086,053

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼



## 五、發明說明(一)

本發明係關於1998年5月19日申請之美國第60/986053號專利,該專利內容在此加入作為參考之用。

### 發明領域:

本發明係關於負值熱膨脹係數材料,以及由該材料製造出裝置,以及製造材料之方法。特別是,本發明係關於鎢酸磷鋇組成份,其使用作為製造不透輻射熱之光纖反射光柵裝置。

### 發明背景:

負值熱膨脹性(溫度提高將收縮)為固體材料之不尋常以及有潛在用途之特性,以及非常少數結晶材料在較大溫度範圍內具有強烈之負值膨脹性。材料呈現出由於廣闊微細裂縫所導致之負值膨脹性,其沿著至少一個晶軸為負值熱膨脹係數以及沿著至少另外一個晶軸為不同的熱膨脹係數,該材料包含一些矽酸鋁鋰,"NZPs"(類似 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ),以及 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-W}_2\text{O}_3$ 結構化合物。另外一方面,具有負值平均晶格膨脹性而整個陶瓷為負值熱膨脹係數之材料並不需要微細裂縫並不需要微細裂縫,該材料甚至於受到更多限制以及包含一些合成不含鹼金屬之沸石,該沸石具有低鋁含量, $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ (高於 $100^\circ\text{C}$ ),以及 $\text{NbZrP}_3\text{O}_{12}$ (NZP形式化合物)。

沸石為具有負值平均晶格膨脹性之化合物,在25至 $100^\circ\text{C}$ 範圍內熱膨脹係數為 $-20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $-40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ,然而其缺點為膨脹性決定於沸石所吸附之水份,以及其CTE曲線呈現出相當之遲滯現象。 $\text{NbZrP}_3\text{O}_{12}$ 低於 $100^\circ\text{C}$ 之熱膨脹性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(2)

為 $-27 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，同時 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 以及 $\text{HfW}_2\text{O}_8$ 約為 $-90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$

。因而， $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 以及 $\text{HfW}_2\text{O}_8$ 為獨特的材料以及呈現之熱膨脹係數小於 $-40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 而不會產生微細裂縫。

Martinek以及Hummel(1960, J. Amer. Ceram. Soc., 53, 159-161)首先報導在 $1125^{\circ}\text{C}$ 下 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 存在相關係為 $\text{ZrO}_2$ - $\text{WO}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ 系統。已提出該新穎的化合物之XRD粉末圖案，雖然在 $1600^{\circ}\text{C}$ 空氣中將發生過度揮發。 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 合成能夠藉由對含水碳酸銨，鎢酸，以及磷酸一氫銨混合物煅燒而得到。

Tsvigunov以及Sirotinkin(1990, Russ. Jour. of Inorg. Chem., 35, 1740)報導該化合物較為完整與精確XRD圖案，其由 $\text{ZrO}_2$ ， $\text{WO}_3$ ，與 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合物合成出。Evans等人(1995, Jour. Solid State Chem., 120, 101-104)顯示出 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ (亦表示為 $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2$ )由角隅具有 $\text{WO}_4$ 與 $\text{PO}_4$ 四面體共有 $\text{ZrO}_6$ 八面體所構成。這些研究報導膨脹性與可變溫度X光繞射顯示出 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 在寬廣溫度範圍內顯示出負值熱膨脹性。最近，Evans等人(1997, Journal Solid State Chem., 133, 580-83)提出 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 平均晶格熱膨脹係數約為 $-30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

依據上述文獻提出方法所合成 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 物體之孔隙率大於25%，通常大於30%。該高孔隙率物體通常無法應用於工業界。因而，提供由 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 或其類似組成份所構成具有低值，優先地為負值熱膨脹係數之組成份為有用的，其中Hf完全地或部份地替代Zr，其孔隙率小於20%，優先地小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

### 五、發明說明(3)

於10%，以及最為優先地小於5%。

具有較高負值熱膨脹係數物體例如為 $-30$ 至 $-100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 能夠使用作為光纖Bragg光柵(FBG)之基質。在後者應用情況中，FBG能夠呈張力地裝置於負值熱膨脹性基質中。FBG應用包含被動波長區分多工化以及密集WDM系統之濾波，以及智慧型系統之分散光纖感測器以監測橋樑，結構物，以及公路。

對於該應用，由於玻璃折射率變化以及光纖熱膨脹性所導致光纖Bragg光柵中央波長相對於溫度之變化必需減為最低。例如，在1550nm Bragg波長下 $\lambda_s$ 之熱變化預期為 $0.012\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ ，然而小於 $0.002\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ 為所需要的。 $\lambda_B$ 對溫度之變化能夠藉由呈張力狀態地裝置FBG於基質上而減小為低於 $0.002\text{nm}/^{\circ}\text{C}$ ，該基質負值熱膨脹係數為 $-70$ 至 $-80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。溫度提高基質隨著收縮將使張力減小，其將部份地或完全地抵銷由於玻璃折射率改變所導致光學路徑長度增加之影響。

藉由控制燒結鋁矽酸鋰玻璃反玻化形成 $\beta$ 鋰霞石為主成份之陶瓷作為FBG基質已揭示於Beall等人之國際第PCT/US/13062號專利申請案，其發明名稱為"Athermal Optical Device"。在 $\beta$ 鋰霞石物體中所達成 $-60$ 至 $-70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之熱膨脹係數需要過度微細裂縫；無微細裂縫之 $\beta$ 鋰霞石呈現出熱膨脹係數為 $-5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。該微細裂縫由內部應力，以及其沿著晶體c及a晶軸之熱膨脹係數為較大差異(分別為 $-176$ 及 $+78 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )，以及結晶為較粗顆粒所致。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(4)

Fleming等人之美國第5694503號專利揭示出使用負值熱膨脹係數材料 $ZrW_2O_8$ 以形成基質對光纖Bragg光柵作溫度補償。由於 $ZrW_2O_8$ 熱膨脹係數為太小之負值可對Bragg光柵作溫度補償, Fleming等人之專利建議將 $ZrW_2O_8$ 與正值熱膨脹係數之材料例如為礬土, 矽石, 鋁石, 氧化鎂, 氧化鈣, 氧化釷混合以提高熱膨脹係數。

然而Fleming等人之專利所建議 $ZrW_2O_8$ 與正值熱膨脹係數材料之混合物具有一些缺點。 $ZrW_2O_8$ 與正值熱膨脹係數材料相當大之熱膨脹係數差異會由於對材料之加熱與冷卻促使複合材料產生微細裂縫。該微細裂縫會導致熱膨脹曲線之遲滯, 或由於濕度變化產生物體尺寸變化, 光纖Bragg光柵基質會產生不想要之特性。除此, Fleming等人之專利建議許多正值熱膨脹係數成份在燒結過程中與 $ZrW_2O_8$ 產生反應而形成許多數量之液體。該反應作用以及液體形成在煅燒過程中將有傾向促使物體破裂。另外, 在Fleming等人之專利建議一些正值熱膨脹係數成份與 $ZrW_2O_8$ 反應將形成其他較高熱膨脹係數晶相使得陶瓷物體在煅燒後並不具有所需要較小之負值熱膨脹係數。除此,  $ZrW_2O_8$ 及 $ZrO_2$ 材料在85%相對濕度以及85°C下歷經700小時產生長度變化絕對值大於500ppm, 該值為太大為不想要的。

在FBG基質中存在微細裂縫要求光纖/基質包裝為密閉性密封以防止由於濕度變化產生微細裂縫之擴張以及閉合所導致之基質尺寸變化。密閉性密封顯著地增加組件之費用, 以及裝置之再重現性決定於密閉性密封之長期重現性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(5)

因而需要一種無微細裂縫之材料,其孔隙率小於25%,優先地小於10%以及更優先地小於5%。除此,亦需要熱膨脹係數約為 $-70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之物體以對目前有用的光柵提供溫度補償,其能夠使用來製造FBG基質,因為並不需要使用密閉性密封以產生長期之穩定性。除此,有需要提供一種材料,該材料在85%相對濕度以及 $85^{\circ}\text{C}$ 下歷經700小時產生長度變化小於500ppm。

### 發明大要:

本發明提供低孔隙率之物體,其含有至少一種具有負值熱膨脹係數之相,製造該相之方法,以及由該相製造出之裝置。在一項實施例中,物體由化合物 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{62}$ 所構成,該化合物室溫下之熱膨脹係數為 $-40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,以及在25至 $800^{\circ}\text{C}$ 範圍之熱膨脹係數為 $-25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。Hf能夠部份地或完全地替代Zr。物體更進一步包含結晶或非結晶氧化物相,其包括玻璃相,其含有一種金屬由鹼土族金屬,鹼金屬,錳,鐵,鈷,銅,鋅,鋁,鎳,以及鈹種類選取出。氧化物相亦能夠包含一種或多種由鋁,鎢以及磷種類選取出金屬。

在另外一個實施例中,本發明包含由兩種負值熱膨脹係數相所構成之陶瓷物體,其中至少一種相在室溫之熱膨脹係數小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。在一個範例性實施例中,一種相具有 $\text{M}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$ ,其中M由鋁,鈦,鈮,釷,鐳系金屬,鋁,以及鈉種類選取出,以及B由鎢,鉬,以及磷種類選取出,以及M及B之選擇將使得化合物 $\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$ 具有負值熱膨脹係數,以及包含成份 $\text{A}_{x_2}\text{O}_8$ 第二種相,其中A由鋁以及鈉種類選取出,以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(6)

X由鎢以及鉬種類選取出。

例如,陶瓷物體可包含 $ZrW_2O_8$ 以及 $Zr_2P_2WO_{12}$ 混合物,其中鉛部份地或完全地替代 $ZrW_2O_8$ 以及 $Zr_2P_2WO_{12}$ 中之鉛。在優先實施例中,陶瓷物體無微細裂縫。陶瓷物體更進一步包含結晶或非結晶氧化物相,其能夠包含玻璃相,其包含一種金屬由鹼土族金屬,鹼金屬,鑼系金屬,鈮,鈦,錳,鐵,鈷,鎳,銅,鋅,鈮,鈳,鋁,鎂,以及鈹種類選取出。氧化物相亦能夠包含一種或多種由鉛,鎢以及磷種類選取出。

本發明亦包含一種製造陶瓷物體方法,其包含混合多種粉末在一起,其包含 $Zr_2P_2WO_{12}$ 粉末或 $Zr_2P_2WO_{12}$ 前身產物粉末,或這些粉末Hf替代Zr之類似物,或其混合物,以及至少一種金屬氧化物或氧化物之前身產物,該金屬由鹼土族金屬,鹼金屬,錳,鐵,鈷,銅,鋅,鋁,鎂,以及鈹種類選取出金屬。可加以變化,該方法包含形成一種含有兩種負值熱膨脹係數相所構成之陶瓷物體,優先地一種相之室溫熱膨脹係數小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以及另一相為大於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 使物體熱膨脹係數大於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。

本發明另外一個實施例包含提高陶瓷負值熱膨脹係數,其包含一相室溫下熱膨脹係數小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 包含第一相混合以至少第二相或第一相與至少第二相之前身產物,第二相負值熱膨脹係數大於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。依據本發明方法製成之物體並未呈現出微細裂縫。

在範例性實施例中,一種相具有成份為 $M_2B_3O_{12}$ ,其中M由鋁,鈳,鈮,鈮,鑼系金屬,鉛,以及鉛種類選取出,以及B

## 五、發明說明(7)

由鎢, 鉬, 以及磷種類選取出, 以及M及B之選擇將使得化合物 $A_2B_3O_{12}$ 具有負值熱膨脹係數, 以及包含成份 $A_{x2}O_8$ 第二種相, 其中A由鋇以及鈣種類選取出, 以及X由鎢及鉬種類選取出。在另一個範例性實施例中, 該方法包含混合 $ZrW_2O_8$ 或 $ZrW_2O_8$ 前身產物, 或這些材料之類似物質, 其中Hf替代Zr, 與 $Zr_2P_2WO_{12}$ 或 $Zr_2P_2WO_{12}$ 前身產物, 或這些材料之類似物質, 其中Hf替代Zr。將混合粉末使用陶瓷形成方法固結在一起以及加熱將陶瓷物體燒結。優先地, 加熱在 $1050^{\circ}\text{C}$ 至 $1300^{\circ}\text{C}$ 溫度下進行, 更優先地在 $1120^{\circ}\text{C}$ 至 $1230^{\circ}\text{C}$ 下進行歷時1分鐘至10小時。當 $ZrW_2O_8$ 需要存在於陶瓷物體中時, 優先地加熱至溫度為 $1150^{\circ}\text{C}$ 至 $1230^{\circ}\text{C}$ 。

本發明另外一項包含一種光學裝置, 其由負值熱膨脹性基質所構成, 其成份包含兩種負值熱膨脹係數相, 優先地至少一種相之室溫熱膨脹係數小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 另一相熱膨脹係數大於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。基質由 $ZrW_2O_8$ 與 $Zr_2P_2WO_{12}$ 所構成。鈣可部份地或完全地替代 $ZrW_2O_8$ 及 $Zr_2P_2WO_{12}$ 中鋇。在優先地實施例中, 基質為無微細裂縫。基質更進一步包含結晶或非結晶氧化物相, 其可包括玻璃相, 該相含有一種金屬由鹼土族金屬, 鹼金屬, 鑼系金屬, 鈮, 鈦, 錳, 鐵, 鈷, 鎳, 銅, 鋅, 鈮, 鈦, 鋁, 鎂, 以及鈹種類選取出金屬。氧化物相亦包含一種或多種金屬由鋇, 鎢與磷種類選取出。

裝置更進一步包含熱敏性正值膨脹性光學元件黏附至基質。在一項實施例中, 光學元件為光纖光柵以及基質在 $-40^{\circ}\text{C}$ 至 $85^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內平均線性熱膨脹係數為 $-40 \times 10^{-7}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( 8 )

$^{\circ}\text{C}$ 至 $-85\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。本發明另外一項係關於一種負值膨脹性基質,其成份包含 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 以及結晶或非結晶氧化物相,其可包括玻璃相,該相含有一種金屬由鹼土族金屬,鹼金屬,錳,鐵,鈷,銅,鋅,鋁,鎳,以及鈹種類選取出之金屬。鈦可完全地或部份地替代鈳。氧化物相亦可包含一種或多種由鈳,鎢以及磷種類選取出之金屬。

本發明提供一種新穎的陶瓷物體,其由負值熱膨脹係數相例如 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 或 $\text{Hf}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 或其混合物所構成,其在溫度 $25^{\circ}\text{C}$ 至 $500^{\circ}\text{C}$ 範圍內呈現出負值熱膨脹係數。接近室溫之平均熱膨脹係數約為 $-40\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,同時 $25^{\circ}\text{C}$ 至 $800^{\circ}\text{C}$ 平均熱膨脹係數為 $-25\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。在 $-50^{\circ}\text{C}$ 至 $1150^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 或 $\text{Hf}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 相為穩定的。

本發明亦揭示出一種製造燒結陶瓷物體之方法,在一些實施例中伴隨添加少量添加劑,其功能為 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 或 $\text{Hf}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 或其混合物或其前身產物之燒結輔助劑。這些添加劑包含鋰,鈉,鉀,鎂,鈣,鋇,錳,鐵,銅,以及鋅。鋁化合物可使用作為燒結輔助劑,然而並非很有效。鈷,鈹,以及鋇亦有效地作為密實化。

本發明亦包含一種陶瓷物體,其主要包含相 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 以及 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 以及 $\text{Hf}$ 之類似物以及其混合物,其在 $-40^{\circ}\text{C}$ 至 $85^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內平均線性熱膨脹係數為 $-40$ 至 $-85\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。這些物體在較高溫度下亦呈現出負值熱膨脹係數。本發明優先實施例具有小於10%之總孔隙率,特別是小於5%孔隙率。在一項實施例中,低孔隙率可藉由添加少量(0.01至5%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(9)

重量比)特定燒結添加劑,例如為鹼金屬(族屬IA),鹼土金屬(族屬IIA),錳,鐵,鈷,銅,鋅,鋁,鎳,以及鈹種類選取出金屬。許多這些材料在85°C以及85%相對濕度下具有所需要之特性以及不具有微細裂縫,以及在熱膨脹曲線中並未呈現出遲滯性。這些陶瓷適合作為光纖Bragg光柵之不透輻射熱之基質。

本發明其他特性以及優點在下列說明中揭示出。人們了解先前一般性說明以及下列詳細說明為範例性以及解說性以及主要作為更進一步說明下列申請專利範圍。

附圖作為更進一步了解本發明以及加入構成規格書之一部份,其列舉出本發明實施例以及作為解釋本發明原理。在附圖中,相同的參考數字表示相同的元件。人們了解附圖各個元件並不按照比例繪出,有時為了顯示本發明用途有時刻意地加以改變。

附圖簡單說明:

圖1顯示出在25°C下陶瓷物體 $Zr_2P_2W_{12}O_{42}$ 含量與熱膨脹係數與相關性,該陶瓷物體由 $Zr_2P_2W_{12}O_{42}$ 與 $ZrW_2O_8$ 所構成。

圖2顯示出在85°C以及85%相對濕度下具有15%重量比 $ZrO_2$ 之 $ZrW_2O_8$ 試樣長條尺寸變化與相同條件下本發明物體尺寸變化之比較。

圖3為不透輻射熱光纖光柵裝置實施例之示意圖。

圖4為不透輻射熱光纖光柵裝置實施例之示意圖。

圖5為不透輻射熱光纖光柵裝置實施例之示意圖。

圖6為圖5所顯示附加溝槽之放大圖。

## 五、發明說明 (10)

圖7為不透輻射熱光纖光柵裝置實施例之示意圖。

圖8為不透輻射熱光纖融合耦合器裝置實施例之示意圖。

圖9為不透輻射熱平面波導裝置實施例之示意圖。

附圖數字符號說明：

光纖反射性光柵裝置 20; 基板 22; 光纖 23, 24; 反射性光柵 26; 基板 28; 點 30, 32; 重錘 34; 墊片 40, 42; 點 44, 46; 溝槽 50, 52; 板提高部份 54, 56; 緩衝材料 62; 雙錐形耦合器裝置 70; 基板 72; 光纖 74, 76; 區域 78, 80; 端部 82, 84; 平面波導裝置 90; 基板 92; 黏附材料 94。

詳細說明：

本發明針對優先實施例詳細加以說明，其範例顯示於附圖中。

依據本發明一項實施例，功能為燒結輔助劑之少量添加劑與 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 粉末混合或加入至能夠藉由反應形成 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 前身產物化合物之混合物。前身產物包含例如 $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 磷鎢酸等。鉛可部份地或完全地替代鋇。混合物可乾燥地混合或使用適當有機或無機液體介質攪拌。當前身產物為低水溶性時可使用水。假如在液態介質中混合，前身產物亦可藉由任何已知的方法加以研磨(例如球研磨，磨粉機，振動研磨等)。當一些或所有前身產物為水溶性，其可溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(II)

解於水中以及接著共同沉澱以形成更緊密之混合物。

混合物可附加性加以乾燥以及煅燒,接著加以研磨,或直接地未燒製地形成所需要形狀。有機黏合劑例如為聚乙二醇或甲基纖維素可選擇性地加入以對未燒製物體提供強度。再對物體加熱提高溫度以及保持在溫度足以產生密實,例如在1150°C歷時4小時。

在本發明另外一項中,陶瓷物體主要由兩種具有負值熱膨脹係數之材料例如為 $ZrW_2O_8$ 以及 $Zr_2P_2WO_{12}$ 或其含鉛之類似物質或其混合物所構成,以及物體在-40°C至85°C之熱膨脹係數為-40至 $-85 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。在一項實施例中,物質室溫之熱膨脹係數小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。由兩種負值熱膨脹係數材料之比例決定,有可能在物體中達成該熱膨脹係數而不會產生微細裂縫。在該範圍內而不依靠微細裂縫之負值熱膨脹係數陶瓷物體在文獻中並未顯示出,以及呈現為獨特之發明。

在含有 $ZrW_2O_8$ 兩相陶瓷中,第二相在燒結溫度下必需與 $ZrW_2O_8$ 為化學平衡,第二相與 $ZrW_2O_8$ 間之反應作用必需相當緩慢,在整個燒製處理過程中保持大部份第二相。同時為了防止微細裂縫,兩相熱膨脹係數間之差值 $\Delta CTE$ 必需減為最低(同時足以達成所需要整體熱膨脹係數為 $-75 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ),及成份之平均顆粒尺寸必需小於臨界值,其由 $\Delta CTE$ 決定。

添加化學相匹配正值熱膨脹係數之相例如為 $ZrSiO_4$ ,  $ZrO_2$ , 或 $WO_3$ 至主成份 $ZrW_2O_8$ 陶瓷能夠製造出具有較大之負

## 五、發明說明(12)

值膨脹性而大於純 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 熱膨脹係數之材料，不過兩種成份間熱膨脹係數之較大差異將產生微細裂縫，除非在燒結過程中兩相之顆粒保持小於1微米。

本發明包含發現防止微細裂縫之另外一種方法。我們發現非常小之負值熱膨脹係數材料例如第一材料 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 在室溫下小於 $-50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 熱膨脹係數與亦為負值熱膨脹係數之第二相混合將使由於相間熱膨脹係數不相匹配所導致之應力為較小，該第二相熱膨脹係數亦為負值，但是大於第一相之熱膨脹係數。因而本發明提供一種防止發生微細裂縫之物體，其顆粒大於1微米以及小於15微米，優先地小於10微米。

我們亦量測出化合物 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 之室溫熱膨脹係數為 $-40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。我們發現該化合物熱膨脹係數與 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 熱膨脹係數並非極度不相同，假如兩種成份之顆粒尺寸小於10微米含有該兩種相之陶瓷物體呈現出中等熱膨脹係數而不會產生微細裂縫。適當地選擇原料以及燒結條件能夠很容易符合該顆粒尺寸之限制。

依據本發明範例性實施例， $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 以及 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ ，或藉由煅燒之反應形成 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 以及 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 之前身產物，或其鈺之類似材料或其混合物之粉末混合在一起以及形成為所需要之形狀，其藉由業界已知的處理過程例如為乾壓製，射出模造，擠製，注漿等達成。能夠對乾燥粉末進行混合，或乾燥粉末可與一種液體混合以及附加性地藉由球研磨，磨粉機，振動研磨將顆粒尺寸更進一步減小。有機黏合劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1

Zr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>WO<sub>12</sub> 陶瓷試驗數據

| 試樣<br>號碼 | Zr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> WO <sub>12</sub><br>重量% | 添加劑<br>重量% | 添加劑                             | 對小頑丸量測                           |            |           | 對長條量測                            |            |           | 平均熱膨脹係數 (×10 <sup>-7</sup> ) |            |            |
|----------|--------------------------------------------------------|------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|-----------|----------------------------------|------------|-----------|------------------------------|------------|------------|
|          |                                                        |            |                                 | 整體<br>密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | %開放<br>孔隙率 | %總孔<br>除率 | 整體<br>密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | %開放<br>孔隙率 | %總孔<br>除率 | -40 至 85°C                   | -40 至 85°C | 25 至 500°C |
|          |                                                        |            |                                 |                                  |            |           |                                  |            |           |                              |            |            |
| 1        | 100                                                    | 0          | 無                               | 2.71                             | 28.5       | 30.5      | 2.65                             | 31.1       | 32.1      | -32                          | -30        |            |
| 2        | 99                                                     | 1          | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 3.85                             | 0.1        | 1.3       | 3.87                             | 0.3        | 0.8       | -25                          | -15        |            |
| 3        | 99                                                     | 1          | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 3.81                             | 0.0        | 2.3       | 3.84                             | 0.1        | 1.5       | -27                          | -18        |            |
| 4        | 99                                                     | 1          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 3.69                             | 0.4        | 5.4       | 3.70                             | 0.5        | 5.1       | -39                          | -27        |            |
| 5        | 99                                                     | 1          | MgO                             | 3.87                             | 0.0        | 0.8       | 3.87                             | 0.1        | 0.8       | -35                          | -24        |            |
| 6        | 99                                                     | 1          | CaCO <sub>3</sub>               | 3.72                             | 0.3        | 4.6       | 3.81                             | 0.2        | 2.3       | -34                          | -26        |            |
| 7        | 99                                                     | 1          | BaCO <sub>3</sub>               | 3.82                             | 0.1        | 2.1       | 3.82                             | 0.2        | 2.1       | -27                          | -24        |            |
| 8        | 99                                                     | 1          | MnCO <sub>3</sub>               | 3.84                             | 0.0        | 1.5       | 3.86                             | 0.0        | 1.0       | -35                          | -28        |            |
| 9        | 99                                                     | 1          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3.82                             | 0.2        | 2.1       | 3.80                             | 0.4        | 2.6       | -29                          | -26        |            |
| 10       | 99                                                     | 1          | CuO                             | 3.76                             | 0.2        | 3.6       | 3.75                             | 0.2        | 3.8       | -36                          | -27        |            |
| 11       | 99                                                     | 1          | ZnO                             | 3.87                             | 0.0        | 0.8       | 3.88                             | 0.1        | 0.5       | -39                          | -38        | -26        |
| 12       | 99                                                     | 1          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3.14                             | 16.5       | 19.5      |                                  |            |           |                              |            |            |
| 13       | 99                                                     | 1          | TiO <sub>3</sub>                | 2.59                             | 31.4       | 33.6      |                                  |            |           |                              |            |            |
| 14       | 99                                                     | 1          | NiO                             | 2.47                             | 37.1       | 36.7      |                                  |            |           |                              |            |            |
| 15       | 99                                                     | 1          | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 2.52                             | 32.8       | 35.4      |                                  |            |           |                              |            |            |
| 16       | 99                                                     | 1          | SiO <sub>2</sub>                | 2.36                             | 37.8       | 39.5      |                                  |            |           |                              |            |            |
| 17       | 99                                                     | 1          | SnO                             | 2.66                             | 29.6       | 31.8      |                                  |            |           |                              |            |            |
| 18       | 99                                                     | 1          | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2.59                             | 33.7       | 33.6      |                                  |            |           |                              |            |            |

五、發明說明 ( 13 )

## 五、發明說明(14)

表 2

含不同數量  $ZrW_2O_8$  之  $Zr_2P_2WO_{12}$  陶瓷試驗數據

| 號碼 | $Zr_2P_2WO_{12}$<br>重量% | $ZrW_2O_8$<br>重量% | 添加劑<br>重量% | 添加劑                             | 試樣幾<br>何形狀 | 高於 900°C<br>加熱速率<br>(°C/hr) | 放置<br>溫度 | 放置<br>時間 |
|----|-------------------------|-------------------|------------|---------------------------------|------------|-----------------------------|----------|----------|
| 19 | 100                     | 0                 | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 200                         | 1150     | 4        |
| 20 | 50                      | 50                | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 21 | 49                      | 51                | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 200                         | 1150     | 4        |
| 22 | 32                      | 68                | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 23 | 32                      | 68                | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 24 | 32                      | 68                | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 25                          | 1150     | 4        |
| 25 | 24                      | 76                | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 200                         | 1150     | 4        |
| 26 | 10                      | 91                | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 200                         | 1150     | 4        |
| 27 | 5                       | 95                | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 200                         | 1150     | 4        |
| 28 | 0                       | 100               | 0.00       | 無                               | 7.6cm 長條   | 200                         | 1150     | 4        |
| 29 | 32                      | 68                | 0.25       | AlOOH                           | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 30 | 32                      | 68                | 0.25       | TiO <sub>2</sub>                | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 31 | 32                      | 68                | 0.25       | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 32 | 32                      | 68                | 0.25       | SiO <sub>2</sub>                | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 33 | 32                      | 68                | 0.05       | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 34 | 32                      | 68                | 0.10       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 35 | 32                      | 68                | 0.05       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 36 | 32                      | 68                | 0.01       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 37 | 32                      | 68                | 0.25       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 38 | 32                      | 68                | 0.25       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 7.6cm 長條   | 25                          | 1150     | 4        |
| 39 | 32                      | 68                | 0.05       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 40 | 32                      | 68                | 0.25       | CaCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 41 | 32                      | 68                | 0.25       | CaCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 25                          | 1150     | 4        |
| 42 | 32                      | 68                | 0.05       | CaCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 43 | 32                      | 68                | 0.25       | BaCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 44 | 32                      | 68                | 0.25       | BaCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 25                          | 1150     | 4        |
| 45 | 32                      | 68                | 0.10       | BaCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 46 | 32                      | 68                | 1.00       | MgO                             | 1.3cm 碟狀   | 100                         | 1150     | 4        |
| 47 | 32                      | 68                | 0.25       | MgO                             | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 48 | 32                      | 68                | 0.25       | MgO                             | 7.6cm 長條   | 25                          | 1150     | 4        |
| 49 | 32                      | 68                | 0.05       | MgO                             | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 50 | 32                      | 68                | 1.00       | CuO                             | 1.3cm 碟狀   | 100                         | 1150     | 4        |
| 51 | 32                      | 68                | 0.25       | CuO                             | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 52 | 32                      | 68                | 0.05       | CuO                             | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 53 | 32                      | 68                | 1.00       | ZnO                             | 1.3cm 碟狀   | 100                         | 1150     | 4        |
| 54 | 32                      | 68                | 1.00       | ZnO                             | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 55 | 32                      | 68                | 0.25       | ZnO                             | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 56 | 32                      | 68                | 0.25       | ZnO                             | 7.6cm 長條   | 25                          | 1150     | 4        |
| 57 | 32                      | 68                | 0.10       | ZnO                             | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 58 | 32                      | 68                | 1.00       | MnCO <sub>3</sub>               | 1.3cm 碟狀   | 100                         | 1150     | 4        |
| 59 | 32                      | 68                | 1.00       | MnCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 60 | 32                      | 68                | 0.25       | MnCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |
| 61 | 32                      | 68                | 0.25       | MnCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 25                          | 1150     | 4        |
| 62 | 32                      | 68                | 0.05       | MnCO <sub>3</sub>               | 7.6cm 長條   | 100                         | 1150     | 4        |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(15)

表 2 (續)

含不同數量  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  之  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$  陶瓷試驗數據

| 號碼 | $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$<br>重量% | $\text{ZrW}_2\text{O}_8$<br>重量% | 添加劑<br>重量% | 試樣幾                     |           | 高於 900°C<br>加熱速率<br>(°C/hr) | 放置<br>溫度 | 放置<br>時間 |
|----|----------------------------------------------------------|---------------------------------|------------|-------------------------|-----------|-----------------------------|----------|----------|
|    |                                                          |                                 |            | 添加劑                     | 何形狀       |                             |          |          |
| 63 | 32                                                       | 68                              | 1.00       | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1.3cm 碟狀  | 100                         | 1150     | 4        |
| 64 | 32                                                       | 68                              | 1.00       | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 7.6cm 長條  | 100                         | 1150     | 4        |
| 65 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 7.6cm 長條  | 100                         | 1150     | 4        |
| 66 | 32                                                       | 68                              | 0.50       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 100                         | 1150     | 4        |
| 67 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 7.6cm 長條  | 100                         | 1150     | 4        |
| 68 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 100                         | 1150     | 4        |
| 69 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 100                         | 1150     | 4        |
| 70 | 32                                                       | 68                              | 0.12       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 100                         | 1150     | 4        |
| 71 | 32                                                       | 68                              | 0.05       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 100                         | 1150     | 4        |
| 72 | 32                                                       | 68                              | 0.05       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 100                         | 1150     | 4        |
| 73 | 32                                                       | 68                              | 0.05       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 100                         | 1150     | 4        |
| 74 | 25                                                       | 75                              | 0.05       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 100                         | 1150     | 4        |
| 75 | 25                                                       | 75                              | 0.05       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 450                         | 1175     | 4        |
| 76 | 25                                                       | 75                              | 0.05       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 450                         | 1175     | 4        |
| 77 | 15                                                       | 85                              | 0.05       | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 11.4cm 長條 | 450                         | 1175     | 4        |
| 78 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{La}_2\text{O}_3$ | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 79 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{CeO}_2$          | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 80 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{MoO}_3$          | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 81 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 82 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{B}_2\text{O}_3$  | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 83 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 84 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{In}_2\text{O}_3$ | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 85 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{SnO}$            | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 86 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |
| 87 | 32                                                       | 68                              | 0.25       | $\text{NiO}$            | 7.6cm 長條  | 100                         | 1160     | 4        |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(16)

能夠加入至粉末以提高未燒製狀態之強度。作為密實輔助劑之附加性無機或有機金屬化合物可少量地加入至原料混合物。我們發現在煅燒過程中鹼金屬(族屬IA), 鹼土金屬(族屬IIA), 錳, 鐵, 鈷, 鎳, 銅, 鋅, 鈮, 鈦, 鈹, 釷, 鐳, 以及鈾之氧化物或形成氧化物化合物對減小陶瓷物體之孔隙率特別有效。燒結輔助劑數量優先地為密實所需要之最小數量, 因為我們發現添加較多該添加劑將在煅燒過程中使物體產生較大裂縫。

物體能夠放置於玻璃或陶瓷窯具托板上或部份密閉玻璃或陶瓷材料容器中以及加熱至最高溫度為界於 $1120^{\circ}\text{C}$ 與 $1230^{\circ}\text{C}$ 之間, 優先地界於 $1150^{\circ}\text{C}$ 至 $1200^{\circ}\text{C}$ 之間, 保持一段時間足以進行反應作用以及燒結, 例如歷時1分鐘至10小時。玻璃或陶瓷粉末或砂粒可置於物體與托板之間以減小煅燒過程中物體收縮過程中之拉引力。鋁氧化物或鋁粉末或砂特別地優先地作為該用途。在保持在尖峰溫度後, 物體在數分鐘內快速地冷卻至室溫低於 $500^{\circ}\text{C}$ 使 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 相分解減為最低。在低於 $1140^{\circ}\text{C}$ 下 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 為不穩定的, 但是在溫度低於 $800^{\circ}\text{C}$ 下分解進行非常緩慢。燒製後物體可附加地進行表面研磨或假如需要的情況下可進行其他機械處理。

本發明藉由下列非限制性範例列舉出。

## 範例1至18

範例1-18藉由將氧化鋁, 氧化鎢, 磷酸鋁,  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$ 粉末混合在一起而配製出, 其比例為在燒製後將產生化合物 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{12}$ 所需要之比例。範例2-18混合物亦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

## 五、發明說明(17)

包含1%重量比金屬氧化物，或形成金屬氧化物原料。粉末與充份數量之異丙醇混合以產生泥漿，以及泥漿使用氧化鋯研磨介質在振動研磨機研磨歷時16小時。泥漿在85°C下在碟中乾燥，再磨成粉，以及粉末以70Mpa(10000磅/平方英吋)壓力在鋼模中壓製成直徑為1.2公分，厚度為0.4公分之小丸，或7.6cmx1.3cmx0.4cm條狀物。小丸以及條狀物放置於電熱高溫爐內側之含有覆蓋氧化鋁窯具箱中較粗之氧化鋯粒上。高溫爐溫度以30°C/小時提高至350°C使水份由磷酸鋯汽化，再以100至200°C/小時速率加熱至1150°C之最高溫度。在保持於1150°C歷時4小時後，切斷高溫爐電源以及試樣逐漸地冷卻至室溫。

燒製後條狀物被切斷為5公分以量測熱膨脹係數。以Archimedes法量測孔隙率，以及煅燒後存在之相藉由X光繞射儀(XRD)測定出。熱膨脹係數藉由膨脹儀量測出。

不存在燒結添加劑之範例1顯示 $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷較差之密實性，其含有32%孔隙率。25至50°C之平均熱膨脹係數為 $-32 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ，以及25至500°C則為 $-30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。該試樣整個由所需要之 $Zr_2P_2WO_{12}$ 相構成。

範例2-4呈現出添加1%鹼金屬碳酸鹽將高度有效地促使 $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷密實。試樣實質上並未包含開放性孔隙，以及總孔隙減小為1-5%。在室溫下之熱膨脹係數為非常小之負值。XRD顯示出這些陶瓷物體包含大部份 $ZrW_2O_8$ 以及在範例2-4中分別地含有少量 $LiZr_2P_3O_{12}$ ， $NaZr_2P_3O_{12}$ ，以及 $KZr_2P_3O_{12}$ 。存在這些第二相將對範例2及3之25至500°C

## 五、發明說明 (18)

較大負值熱膨脹係數產生一些影響。

範例5-7顯示出只添加1%鹼土金屬之碳酸鹽或氧化物對減小 $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷之孔隙率為非常有效。總孔隙率小於3%，以及並未呈現出開放之孔隙。煅燒後物體主要含有 $Zr_2P_2WO_{12}$ 。範例5含有非常少量 $MgWO_4$ ，範例6含有非常少量 $CaZr_4P_6O_{24}$ 及 $CaWO_4$ ，及範例7含有非常少量 $BaZr_4P_6O_{24}$ 。25至50°C熱膨脹係數非常小負值( $-27$ 至 $-35 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ )以及25至500°C為( $-24$ 至 $-26 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ )。

範例8-11顯示出只添加1%錳，鐵，銅，以及鋅氧化物或碳酸鹽對 $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷密實化非常有效，其總孔隙率減小至4%，其並無開放性孔隙。範例8含有微量 $MnWO_4$ ，以及範例9含有非常少量無法鑑別相。範例10以及11在XRD圖案中只呈現出 $Zr_2P_2WO_{12}$ 。所有試樣呈現出非常小熱膨脹係數，在25至50°C為 $-38 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ，以及25至500°C為 $-26$ 至 $-28 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。

範例12亦呈現出氧化鋁亦可作為降低 $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷之孔隙；然而總孔隙仍為20%。XRD顯示出只存在 $Zr_2P_2WO_{12}$ 。並未量測熱膨脹係數。

範例13-18證實並非所有氧化物能有效作為 $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷之燒結輔助劑。因而添加例如1%鈦，鎳，鈮，矽，錫，鈮之氧化物所產生陶瓷物體之孔隙率為大於30%。

範例19至28

範例19及21-28粉末配製與範例1-18以相同方式進行，原料比例加以調整以產生 $Zr_2P_2WO_{12}$ 與 $ZrW_2O_8$ 為表2所列之

## 五、發明說明(19)

比例。在這些範例中， $Zr_2P_2WO_{12}$ 與 $ZrW_2O_8$ 重量百分比相當於 $Zr_2P_2WO_{12}$ 與 $ZrW_2O_8$ 成份重量和。添加劑重量百分比為相對於原料之總重量百分比。

範例20由 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 與 $H_2WO_4$ 之水溶液沉澱出。依據該方法，79.18公克氯氧化鋨(先前嘗試 $2.739 \times 10^{-3}$ 莫耳鋨每公克鹽類)溶解於161公克水中以形成第一水溶液。第二溶液藉由溶解16.63公克磷酸二氫銨於73公克水份中而形成。第三溶液藉由溶解54.19公克鎢酸於152公克水以及54公克14.8N氫氧化銨溶液中以及加熱至 $95^\circ C$ 而配製出。鎢及磷酸鹽溶液混合在一起以及再加入鋨溶液。更多氫氧化銨溶液加入至混合液中將懸浮液去除絮凝作用。將泥漿攪拌以及加熱至 $85^\circ C$ 持續到乾燥為止。再對固體物在 $900^\circ C$ 煅燒歷時4小時以及緊接著利用氧化鋨介質在異丙醇中加以壓碎以及振動研磨歷時14小時。

範例19-28混合粉末以70Mpa壓力壓製為7.6公分長之長條。試樣放置於含有覆蓋礬土箱中氧化鋨砂粒上以及以 $30^\circ C$ /小時速率加熱至 $350^\circ C$ ，以及再以25至 $200^\circ C$ /小時速率加熱至 $1150^\circ C$ 以及保持在該溫度下歷時4小時。經過4小時後，由高溫爐移出礬土箱子以及試樣立即地由箱子取出以及在室溫下移至以氧化鋨覆蓋之礬土托板上。試樣快速地冷卻以防止在低於 $1140^\circ C$ 下次穩定 $ZrW_2O_8$ 相分解為 $ZrO_2 + WO_3$ 。

在燒製後，檢視試樣外觀，在一些情況下更進一步檢視孔隙率，相集中，以及熱膨脹係數。燒製實驗室之特性顯示

## 五、發明說明(20)

於表3中。

提高 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 加入至 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ , 陶瓷物體中孔隙率將減小, 以及熱膨脹係數逐漸地變為更小之負值, 當100%  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 情況時將達到 $-90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , 如圖1所示。對於光纖Bragg光柵不透輻射熱所需要之熱膨脹係數範圍優先地界於 $-65$ 至 $-80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 之間,  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 含量界於50%至90%之間。

## 範例29至87

範例29至87之粉末與範例1-18相同方式進行配製, 其原料比例加以調整以產生 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 與 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 如表2所顯示之比例, 除了下列情況不同外: 範例68使用 $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , 以及 $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ 粉末配製出, 其中 $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ 藉由在 $1050^\circ\text{C}$ 下煅燒酸性磷酸銨歷時4小時製造出, 以及範例69及73-77由 $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , 以及預先反應之 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 配製出。預先反應 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 藉由乾球研磨適當比例 $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ 以及酸性磷酸銨之混合物以及在 $1050^\circ\text{C}$ 下煅燒歷時4小時。同時範例72至77粉末加入水份而不使用異丙醇加以研磨。範例28至87配製將使陶瓷具有之熱膨脹係數界於 $-65$ 與 $-80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 之間。

在這些範例中,  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 與 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 重量百分比相當於 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 與 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 成份之重量和。添加劑重量百分比為相對於原料之總重量百分比。

範例29顯示0.25%鋁一水化合物有效地減小68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 陶瓷之孔隙率而減小為4.6%。煅燒試樣呈現出良好之完整性, 同時沒有產生裂縫。

範例30顯示出添加0.25%氧化鈦有效地減小68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(21)

表 3  
含不同數量  $ZrW_2O_8$  之  $Zr_2P_2WO_{12}$  陶瓷試驗數據

| 號碼 | 外觀   | 整體密度<br>( $g/cm^3$ ) | 理論密度 | %總<br>總隙率 | 平均熱膨脹係<br>數( $10^{-7}/^{\circ}C$ )<br>-40 至 85 $^{\circ}C$ |
|----|------|----------------------|------|-----------|------------------------------------------------------------|
| 19 | 無裂縫  | 2.47                 | 3.90 | 36.7      | -40                                                        |
| 20 | 無裂縫  |                      |      |           | -61 *                                                      |
| 21 | 無裂縫  | 3.24                 | 4.43 | 26.8      | -66 *                                                      |
| 22 | 無裂縫  |                      |      |           | -72                                                        |
| 23 | 無裂縫  | 3.12                 | 4.63 | 32.5      | -72                                                        |
| 24 | 無裂縫  |                      |      |           |                                                            |
| 25 | 無裂縫  | 3.66                 | 4.74 | 22.7      | -76                                                        |
| 26 | 無裂縫  | 4.03                 | 4.94 | 18.4      | -83                                                        |
| 27 | 無裂縫  | 4.27                 | 5.01 | 14.7      | -85                                                        |
| 28 | 無裂縫  | 4.43                 | 5.08 | 12.8      | -90                                                        |
| 29 | 無裂縫  | 4.42                 | 4.63 | 4.6       | -71 **                                                     |
| 30 | 無裂縫  | 4.06                 | 4.63 | 12.3      | -73 *                                                      |
| 31 | 無裂縫  | 3.97                 | 4.63 | 14.3      | -80                                                        |
| 32 | 無裂縫  | 3.52                 | 4.63 | 24.0      | -79                                                        |
| 33 | 分散裂縫 | 4.07                 | 4.63 | 12.1      |                                                            |
| 34 | 無裂縫  | 4.35                 | 4.63 | 6.0       |                                                            |
| 35 | 無裂縫  | 3.81                 | 4.63 | 17.8      |                                                            |
| 36 | 無裂縫  | 3.16                 | 4.63 | 31.8      |                                                            |
| 37 | 嚴重裂縫 | 4.38                 | 4.63 | 5.4       |                                                            |
| 38 | 高度裂縫 |                      |      |           |                                                            |
| 39 | 無裂縫  | 3.81                 | 4.63 | 17.7      |                                                            |
| 40 | 嚴重裂縫 | 4.49                 | 4.63 | 3.1       |                                                            |
| 41 | 嚴重裂縫 |                      |      |           |                                                            |
| 42 | 無裂縫  | 4.30                 | 4.63 | 7.1       |                                                            |
| 43 | 一些裂縫 | 4.54                 | 4.63 | 2.0       | -70                                                        |
| 44 | 散佈裂縫 |                      |      |           |                                                            |
| 45 | 無裂縫  | 4.45                 | 4.63 | 3.9       | -72                                                        |
| 46 | 坍塌   | 4.35                 | 4.63 | 6.1       |                                                            |
| 47 | 嚴重裂縫 | 4.56                 | 4.63 | 1.5       |                                                            |
| 48 | 散佈裂縫 |                      |      |           |                                                            |
| 49 | 無裂縫  | 4.51                 | 4.63 | 2.6       |                                                            |
| 50 | 無裂縫  | 4.46                 | 4.63 | 3.7       |                                                            |
| 51 | 散佈裂縫 | 4.58                 | 4.63 | 1.1       |                                                            |
| 52 | 無裂縫  | 4.20                 | 4.63 | 9.4       |                                                            |
| 53 | 開放裂縫 | 4.43                 | 4.63 | 4.4       |                                                            |
| 54 | 裂痕   |                      |      |           |                                                            |
| 55 | 嚴重裂縫 | 4.45                 | 4.63 | 1.8       |                                                            |
| 56 | 無裂縫  |                      |      |           | -71 *                                                      |
| 57 | 無裂縫  | 4.51                 | 4.63 | 2.6       | -70                                                        |
| 58 | 開放裂縫 | 4.47                 | 4.63 | 3.5       |                                                            |
| 59 | 開放裂縫 |                      |      |           |                                                            |
| 60 | 高度裂縫 | 4.54                 | 4.63 | 2.0       |                                                            |
| 61 | 高度裂縫 |                      |      |           |                                                            |
| 62 | 無裂縫  | 4.15                 | 4.63 | 10.4      |                                                            |

\* -40 $^{\circ}C$  至 40 $^{\circ}C$  平均熱膨脹係數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 22 )

表 3 (續)  
含不同數量  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  之  $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$  陶瓷試驗數據

| 號碼 | 外觀   | 整體密度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 理論密度 | %總<br>總隙率 | 平均熱膨脹係<br>數( $10^{-7}/^\circ\text{C}$ )<br>-40 至 $85^\circ\text{C}$ |
|----|------|------------------------------------|------|-----------|---------------------------------------------------------------------|
| 63 | 開放裂縫 | 4.46                               | 4.63 | 3.7       |                                                                     |
| 64 | 開放裂縫 |                                    |      |           |                                                                     |
| 65 | 無裂縫  | 4.51                               | 4.63 | 2.6       | -75 *                                                               |
| 66 | 中等裂縫 |                                    |      |           |                                                                     |
| 67 | 無裂縫  | 4.38                               | 4.63 | 5.4       | -77                                                                 |
| 68 | 無裂縫  |                                    |      |           | -67                                                                 |
| 69 | 無裂縫  |                                    |      |           | -70                                                                 |
| 70 | 無裂縫  | 4.27                               | 4.63 | 7.8       | -66 *                                                               |
| 71 | 無裂縫  | 3.79                               | 4.63 | 18.1      | -68 *                                                               |
| 72 | 無裂縫  | 4.44                               | 4.63 | 4.1       | -68 *                                                               |
| 73 | 無裂縫  |                                    |      |           | -69 *                                                               |
| 74 | 無裂縫  |                                    |      |           | -68                                                                 |
| 75 | 無裂縫  |                                    |      |           | -70                                                                 |
| 76 | 無裂縫  |                                    |      |           | -74                                                                 |
| 77 | 無裂縫  |                                    |      |           | -79                                                                 |
| 78 | 散怖裂縫 | 4.51                               | 4.63 | 2.6       |                                                                     |
| 79 | 一些裂縫 | 4.52                               | 4.63 | 2.6       |                                                                     |
| 80 | 無裂縫  | 3.01                               | 4.63 | 35.0      |                                                                     |
| 81 | 無裂縫  | 4.52                               | 4.63 | 2.4       |                                                                     |
| 82 | 無裂縫  | 3.22                               | 4.63 | 30.4      |                                                                     |
| 83 | 一些裂縫 | 4.51                               | 4.63 | 2.7       |                                                                     |
| 84 | 無裂縫  | 3.14                               | 4.63 | 32.3      |                                                                     |
| 85 | 無裂縫  | 3.19                               | 4.63 | 31.1      |                                                                     |
| 86 | 無裂縫  | 3.32                               | 4.63 | 28.3      |                                                                     |
| 87 | 嚴重裂縫 | 4.54                               | 4.63 | 2.0       |                                                                     |

\*  $-40^\circ\text{C}$  至  $40^\circ\text{C}$  平均熱膨脹係數

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(23)

-32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 陶瓷之孔隙率而減小為4.6%,同時沒有產生裂縫。

範例31顯示出添加0.25%氧化鋮有效地減小68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 陶瓷之孔隙率而減小為14%,同時沒有產生裂縫。

範例32顯示出添加0.25%氧化矽並不有效地作為68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 陶瓷之燒結輔助劑。

範例33顯示出雖然0.05%碳酸鋰(相當於0.02%  $\text{Li}_2\text{O}$ )將減小68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 陶瓷之孔隙率,該含量添加劑將產生散布之裂縫。

範例34顯示出0.10%碳酸鈉(相當於0.06%  $\text{Na}_2\text{O}$ )將減小68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 陶瓷之孔隙率而減小為6%,同時沒有產生裂縫。範例35顯示出該數量 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 能夠減小為0.05%(0.03%  $\text{Na}_2\text{O}$ )以及仍然減小孔隙率為17.7%。不過,範例36顯示出0.01%碳酸鈉(0.006%  $\text{Na}_2\text{O}$ )並不足以減小該陶瓷組成份之孔隙率。

範例37顯示出雖然0.25%碳酸鉀(相當於0.17%  $\text{K}_2\text{O}$ )為68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 成份之非常有效作為燒結輔助劑,其減小孔隙率為5.4%,以及陶瓷物體在煅燒後呈現出非常大之裂縫。範例38顯示出在高於1100°C降低加熱速率無法消除該成份之裂縫。因而,在68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ 陶瓷中 $\text{K}_2\text{O}$ 含量必需小於0.17%以防止裂縫。範例39呈現出甚至0.05%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (0.034%  $\text{K}_2\text{O}$ )將有效作為這些陶瓷之密實輔助劑。

## 五、發明說明(24)

範例40及41顯示出添加0.25%碳酸鈣(0.14% CaO)亦非常有效減小孔隙率;然而試樣在燒製後呈現出非常大之裂縫。因而,在68% $ZrW_2O_8$ -32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷之CaO含量必需小於0.14%以防止裂縫。範例42顯示出甚至於只有0.05%  $CaCO_3$ (0.03% CaO)將足以減小這些陶瓷之孔隙率。

範例43及44顯示出添加0.25%碳酸鋇(0.19% BaO)有效地減小孔隙率為2.0%;不過燒結物體呈現出少量之裂縫。範例45顯示出碳酸鋇含量減小至0.1%(0.08% BaO)仍然有效地減小孔隙率為小於4%,以及產生無裂縫之物體。因而, BaO含量應該小於0.19%以防止裂縫。

範例46呈現出在68% $ZrW_2O_8$ -32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 組成份添加1.0% MgO將導致過多液體形成,使得物體產生過度之塌陷。範例47及48顯示出MgO濃度減小至0.25%將使物體產生裂縫,然而其有良好的密實性。範例49呈現出添加0.05% MgO仍然產生低孔隙率物體,其不含裂縫。因而, MgO必需小於0.25%以防止裂縫產生。

範例50及51顯示出, 10%或0.25% CuO有效地降低68%  $ZrW_2O_8$ -32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 組成份之孔隙率。不過XRD顯示出存在相當數量氧化鋯及氧化鎢於燒製物體中,其對於較小之負值熱膨脹係數為不想要的。不過,添加0.05% CuO(範例25)仍然產生低孔隙率陶瓷,同時保持 $ZrW_2O_8$ 及 $Zr_2P_2WO_{12}$ 相而沒有鋯或鎢之氧化物。因而, CuO數量應該小於0.25%以防止過多數量 $ZrO_3$ 以及 $WO_3$ 形成於燒製陶瓷中。

範例53及54顯示出在68% $ZrW_2O_8$ -32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 組成份

## 五、發明說明(25)

中添加1.0% ZnO將有效地減小孔隙率,然而物體中並不會產生裂縫。範例55及56顯示出ZnO含量減小至0.25%對陶瓷密實化為有用的,及當高於1100°C時加熱速率小於100°C/時將產生並無裂縫之物體。更進一步降低ZnO含量至0.1%甚至於當加熱速率為100°C/小時(範例57)情況下將產生密實無裂縫之物體。

範例58及59呈現出1.0%碳酸錳(0.62% MnO)有效地將68%ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-32%Zr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>WO<sub>12</sub>陶瓷密實化,然而在燒製物體中將產生裂縫。範例60及61顯示出0.25% MnCO<sub>3</sub>(0.15% MnO)仍然會減小孔隙率至較低比例,但是將產生裂縫。範例62顯示出0.05% MnCO<sub>3</sub>(0.03% MnO)仍有效地作為燒結輔助劑,及並不會產生裂縫。因而,在68%ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-32%Zr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>WO<sub>12</sub>陶瓷中MnO含量必需小於0.15%以防止燒結過程中產生裂縫。

範例63及64顯示出1.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>有效地作為68%ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-32%Zr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>WO<sub>12</sub>陶瓷之燒結輔助劑,但是會產生裂縫。範例65顯示出0.25% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>產生較低孔隙率無裂縫物體。因而,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能夠使用作為68%ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-32%Zr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>WO<sub>12</sub>組成份之燒結輔助劑,其含量優先地小於1.0%以防止裂縫形成。

範例66顯示出添加0.50% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>將使68%ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-32%Zr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>WO<sub>12</sub>組成份產生含有裂縫之物體。範例67顯示出將Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>減小至0.25%將消除裂縫以及仍然將孔隙率減小至5.4%。範例68顯示出磷能夠以ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>粉末供應。範例69顯示出磷能夠以預先反應之ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>粉末供應。範例70顯示Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能夠減小為0.12%及仍然使68%ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-32%Zr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>WO<sub>12</sub>陶瓷

## 五、發明說明 (26)

為低孔隙率及不產生裂縫。範例71顯示當粉末以異丙醇研磨時減小 $Y_2O_3$ 含量至0.05%將使孔隙率提高至18.1%。不過範例72呈現當粉末利用水份研磨時0.5%  $Y_2O_3$ 足以作為有效密實輔助劑。範例73顯示磷能夠以預先反應 $Zr_2P_2WO_{12}$ 粉末供應至原料混合物中。

範例74呈現出75%  $ZrW_2O_8$ 與25%  $Zr_2P_2WO_{12}$ 以及0.05%  $Y_2O_3$ 添加劑所構成之陶瓷為無裂縫以及熱膨脹係數為 $-68 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。範例75及76顯示出組成份能夠在 $1175^{\circ}C$ 下煅燒歷時4至8小時。

範例77顯示出 $ZrW_2O_8$ 含量能夠提高至85%重量比並含有0.05%  $Y_2O_3$ 燒結輔助劑以產生不含裂縫試樣同時熱膨脹係數為 $-79 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。

範例78以及79顯示出添加0.25%稀土族金屬鏷以及鈦氧化物非常有效減小68% $ZrW_2O_8$ 以及32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 物體之孔隙率小於3%。這些組成份些微裂縫顯示 $La_2O_3$ 或 $CeO_2$ 添加劑含量優先地小於0.25%。

範例80顯示出添加0.25% $MoO_3$ 有效地作為68% $ZrW_2O_8$ 以及32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷之燒結輔助劑。

範例81顯示出0.25%氧化鈹將顯著地降低68% $ZrW_2O_8$ 以及32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 物體之孔隙率, 以及並不產生裂縫。

範例82顯示出添加0.25%  $B_2O_3$ 至68% $ZrW_2O_8$ 以及32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 物體並不會顯著地減小孔隙率。

範例83顯示出0.25%氧化鎂十分有效地降低68% $ZrW_2O_8$ 以及32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 陶瓷之孔隙率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(27)

範例84, 85, 及86顯示出添加0.25%鈮, 錫, 鉻之氧化物並不顯著地降低68% $ZrW_2O_8$ 以及32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 物體之孔隙率。

範例87顯示出添加0.25%氧化鎳至68% $ZrW_2O_8$ 以及32% $Zr_2P_2WO_{12}$ 組成份將減小孔隙率至非常小含量;不過NiO含量優先地小於0.25%以防止陶瓷裂縫產生。

比較範例:

雖然鎢酸鋇熱膨脹係數為較小負值, 其為光纖Bragg光柵不透輻射熱所需要的, 具有所需要熱膨脹係數之陶瓷物體能夠由 $ZrW_2O_8$ 混合一種或多種大於鎢酸鋇熱膨脹係數之正值或較大之負值熱膨脹係數附加相之混合物配製出。產生具有特定熱膨脹係數之陶瓷所需要附加相之含量可由下列公式決定出:

$$\alpha_m = V_1 \alpha_1 + V_2 \alpha_2 + V_3 \alpha_3 + \dots + V_n \alpha_n \quad (\text{公式1})$$

其中 $\alpha_m$ 為混合物熱膨脹係數,  $\alpha_1$ 為成份1之熱膨脹係數, 選擇為 $ZrW_2O_8$ ,  $\alpha_2$ 為成份2之熱膨脹係數,  $V_1, V_2, \dots, V_n$ 為成份1( $ZrW_2O_8$ ), 成份2等體積比。公式1為大約值, 由於其並不考慮各種相不同彈性模數, 或微細裂縫之影響。

公式1各項係指存在於燒製陶瓷中各種相之體積比。對於原料某一混合物, 人們了解在物體煅燒溫度下系統相之關係。添加金屬氧化物至 $ZrW_2O_8$ 前身產物(例如為 $ZrO_2 + WO_3$ )無法確保煅燒陶瓷只包含 $ZrW_2O_8$ 加上金屬氧化物。在許多情況下, 金屬氧化物添加物將與鎢酸鋇反應形成兩種或多種新相。在燒製陶瓷時為了達到所需要之熱膨脹係數

## 五、發明說明 (28)

，必需了解將形成之相，這些相之體積比，以及其熱膨脹係數，因而需要仔細地選擇金屬氧化物添加劑之數量。

在上述所說明比較性範例中，在燒製陶瓷過程中假如氧化物添加劑保持為無反應的而具有正值熱膨脹係數之氧化物化合物加入至鋇以及鎢氧化物，其數量將使 $ZrW_2O_8$ 為主之陶瓷平均熱膨脹係數約為 $-75 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。金屬氧化物第二相數量由下列公式計算出，該第二相需要使陶瓷具有該熱膨脹係數。

$$\alpha_m = -75 \times 10^{-7}/^{\circ}C = \alpha_{zw} \alpha_{zw} + V_{mo} \alpha_{mo} \quad (\text{公式2})$$

其中 $\alpha_m$ 為混合物接近 $25^{\circ}C$ 混合物之熱膨脹係數，選擇為 $-75 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ， $\alpha_{zw}$ 為接近 $25^{\circ}C$   $ZrW_2O_8$ 之平均熱膨脹係數，約為 $-90 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ ， $\alpha_{mo}$ 為金屬氧化物之平均熱膨脹係數，其以氧化物或以其前身產物加入，以及 $V_{zm}$ 以及 $V_{mo}$ 分別為 $ZrW_2O_8$ 以及金屬氧化物之體積比例。

範例組成份顯示於表4中。表5列出試樣之外觀以及燒製後利用X光繞射測定出之相組成份。

試樣在水中藉由振動研磨粉末16小時，加入聚乙二醇黏合劑，將泥漿乾燥，將乾燥塊狀物粒化，以及軸向地壓製成11.4公分長度之長條而配製出，除了範例C13壓製為7.6公分長度之長條。長條放置於礬土箱中氧化鋇粒上以及在 $1150^{\circ}C$ 或 $1175^{\circ}C$ 煅燒，或放置於礬土矽酸研托板上之鋇"粒"上以及在 $1200^{\circ}C$ 下煅燒(表4)。

範例C1及C2配製出以形成88%體積比 $ZrW_2O_8$ +12%體積比(9.6%重量比) $Al_2O_3$ 。不過，在表5中結果顯示出當與礬

A7  
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 4

含有不同數量第二相添加劑之  $Zr_2P_2WO_{12}$  陶瓷試驗數據

| 號碼  | ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>重量% | ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>體積% | 添 加 劑                          | 添加劑<br>重量% | 添加劑氧化<br>物體積% | 氧化物 CTE<br>(25-100°C) | 試 樣<br>幾何形狀 | 高於 1100°C 加<br>熱速率(°C/hr) | 放置溫<br>度(°C) | 置時期<br>(小時) |
|-----|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|------------|---------------|-----------------------|-------------|---------------------------|--------------|-------------|
| C1  | 90.4                                   | 88                                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9.6        | 12            | 70                    | 11.4cm 長條   | 100                       | 1150         | 4           |
| C2  | 90.4                                   | 88                                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9.6        | 12            | 70                    | 11.4cm 長條   | 450                       | 1200         | 8           |
| C3  | 93.5                                   | 91                                     | MgO                            | 6.5        | 9             | 120                   | 11.4cm 長條   | 400                       | 1150         | 4           |
| C4  | 89.7                                   | 91                                     | CaCO <sub>3</sub>              | 10.3       | 9             | 130                   | 11.4cm 長條   | 100                       | 1150         | 4           |
| C5  | 88.1                                   | 88                                     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 11.9       | 12            | 70                    | 11.4cm 長條   | 100                       | 1150         | 4           |
| C6  | 88.1                                   | 88                                     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 11.9       | 12            | 70                    | 11.4cm 長條   | 450                       | 1200         | 8           |
| C7  | 86.3                                   | 88                                     | ZrO <sub>2</sub>               | 13.7       | 12            | 70                    | 11.4cm 長條   | 100                       | 1150         | 4           |
| C8  | 86.3                                   | 88                                     | ZrO <sub>2</sub>               | 13.7       | 12            | 70                    | 11.4cm 長條   | 450                       | 1200         | 8           |
| C9  | 90.8                                   | 81                                     | 熔融矽石                           | 9.2        | 19            | 5                     | 11.4cm 長條   | 100                       | 1150         | 4           |
| C10 | 90.8                                   | 81                                     | 熔融矽石                           | 9.2        | 19            | 5                     | 11.4cm 長條   | 100                       | 1200         | 8           |
| C11 | 95.1                                   | 91                                     | 石英矽石                           | 4.9        | 9             | 120                   | 11.4cm 長條   | 100                       | 1150         | 4           |
| C12 | 95.1                                   | 91                                     | 石英矽石                           | 4.9        | 9             | 120                   | 11.4cm 長條   | 450                       | 1200         | 8           |
| C13 | 85.0                                   | 83.6                                   | ZrSiO <sub>4</sub>             | 15         | 16.4          | 40                    | 7.6cm 長條    | 100                       | 1175         | 8.5         |

五、發明說明 (29)

## 五、發明說明(30)

土煅燒時 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 為不穩定的,及反應形成 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3+\text{ZrO}_2$ 。形成材料為 $+100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 正值熱膨脹係數。因而,形成 $\text{ZrW}_2\text{O}_8+\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷之觀念為無法實現的,因為該陶瓷無法形成,因為礬土將與鎢酸鋁產生反應作用。不過,陶瓷物體由 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 與少量 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 所構成,其能夠藉由添加鋁及鎢氧化物至 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 前身產物粉末而製造出,以及在陶瓷中 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 數量能夠加以選擇以產生為大於 $-90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 負值熱膨脹係數之物體。同時,考慮由 $\text{ZrW}_2\text{O}_8+\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3+\text{ZrO}_2$ 構成之物體,其能夠藉由只加入礬土配製出,假如添加礬土小於9.6%重量比,物體具有熱膨脹係數大於 $-90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

配製範例C3形成91%體積比 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +9%體積比(6.5%重量比) $\text{MgO}$ 組成份之陶瓷。不過,如表5所示,該組成份甚至於在 $1150^\circ\text{C}$ 下燒製時(剛好大於 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 熱穩定性低限)將在 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 以及 $\text{MgO}$ 間產生反應作用而形成 $\text{MgWO}_4+\text{ZrO}_2$ +未鑑別相。在物體中並無 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ,以及其餘相均具有較大正值熱膨脹係數,以及使該陶瓷並不適合使用作為光纖Bragg光柵之基質。除此,陶瓷物體發生坍塌與黏附至氧化鋁粒上,此由於在煅燒過程中形成過多液體所致。因而,形成 $\text{ZrW}_2\text{O}_8+\text{MgO}$ 陶瓷並不容易,因為該陶瓷無法製造出。然而, $\text{MgO}$ 與 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 反應以形成異於 $\text{MgO}$ 相。將 $\text{MgO}$ 加入至 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 數量並不需要大於數個百分比。

配製範例C4形成91%體積比 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +9%體積比 $\text{CaO}$ 組成份之陶瓷,其中 $\text{CaO}$ 以10.3%重量比 $\text{CaCO}_3$ 供應。不過,如表5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(31)

所示,該組成份甚至於在 $1150^{\circ}\text{C}$ 下燒製時將在 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 與 $\text{CaO}$ 間產生反應作用而形成 $\text{CaWO}_4+\text{ZrO}_2$ 未鑑別相。在物體中並無 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ,以及其餘相均為較大正值熱膨脹係數( $\text{CaWO}_4$ 熱膨脹係數約為 $100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ),使得該陶瓷並不適合使用作為光纖Bragg光柵之基質。除此,陶瓷物體發生嚴重的坍塌以及黏附至氧化鋁砂粒上,此由於在煅燒過程中形成過多液體所致。因而,形成 $\text{ZrW}_2\text{O}_8+\text{CaO}$ 陶瓷並不容易,因為該陶瓷無法製造出。然而, $\text{CaO}$ 與 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 反應以形成異於 $\text{CaO}$ 相。將 $\text{CaO}$ 或 $\text{CaO}$ 來源例如為 $\text{CaCO}_3$ 加入至 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 數量並不需要大於數個百分比。

配製範例C5及C6形成88%體積比 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +12%體積比(11.9%重量比) $\text{Y}_2\text{O}_3$ 組成份之陶瓷。不過,表5顯示出在煅燒後不含 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 。然而原料反應產生 $\text{ZrO}_2$ ,以及數種未被鑑別相。該反應作用產生較高熱膨脹係數 $101\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 顯示出在鎢酸鋁陶瓷中 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量應保持低於數個百分比。

配製範例C7及C8形成88%體積比 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +12%體積比(13.7%重量比) $\text{ZrO}_2$ 組成份之陶瓷。不過煅燒試樣(表5)之X光繞射顯示出該兩種相確實共同存在。在煅燒後長條具有非常粉狀之表面,其發現幾乎整個由氧化鋁所構成。該表面並不適合直接黏附光纖光柵,以及需要機器處理以顯示試樣低孔隙率內部情況。在去除表面層後,量測試樣熱膨脹係數為 $-68\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,只些微地大於預期值 $-75\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。在溫度為 $85^{\circ}\text{C}$ 相對濕度為85%環境下具有15%重量比 $\text{ZrO}_2$ 之 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 類似陶瓷尺寸穩定性藉由監測兩個燒結長條長度而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明 (32)

測定為時間之函數。這些長條尺寸之變化顯示於表6中以及描繪於圖2中。

在相當短時間間隔內這些陶瓷嚴重的收縮使其並不適合作為光纖光柵之基質。作為比較用,本發明組成份68%  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ +0.25% $\text{Y}_2\text{O}_3$ (範例D1及D2)以及組成份68% $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +32% $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{WO}_{12}$ +0.10% $\text{BaCO}_3$ (範例3)之長條在相同溫度以及濕度條件下將產生可忽略之尺寸變化。

配製範例C9及C10形成81%體積比 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +19%體積比(9.2%重量比) $\text{SiO}_2$ 組成份之陶瓷,其中 $\text{SiO}_2$ 以熔融矽石加入。表5顯示出該組成份使 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 與 $\text{SiO}_2$ 產生反應作用以形成鋇( $\text{ZrSiO}_4$ )+氧化鎢,其在25°C下熱膨脹係數為 $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以及 $160 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。因而,該陶瓷物體熱膨脹係數為中等正值 $64 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。存在少量由矽石結晶之方英石顯示在允許時間內反應作用無法達到完全反應。因而不可能形成 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +熔融 $\text{SiO}_2$ 陶瓷,因為無法產生該陶瓷,其由於矽石與 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 反應作用所致。

配製範例C11及C12形成91%體積比 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +9%體積比(4.9%重量比) $\text{SiO}_2$ 組成份之陶瓷,其中 $\text{SiO}_2$ 以由矽石形成結晶之石英加入。該形式矽石以較少體積百分比加入而少於以熔融矽石 $\text{SiO}_2$ 加入之情況,因為石英具有較高熱膨脹係數而高於熔融矽石情況,因而需要較少數量以補償公式2混合物之熱膨脹係數。如表5所示,石英亦與 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 作用以產生鋇以及鎢氧化物,雖然在兩種範例中較少數量矽石將使一些 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 保持於燒製後之物體中。不過,由於矽石與

A7  
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 5

含有不同數量第二相添加劑之  $Zr_2P_2WO_{12}$  陶瓷試驗數據

| 號碼  | 外觀           | 晶相(粉末 XRD)                               | 平均熱膨脹係數<br>( $10^{-7}/^{\circ}C$ ) 40 至 $85^{\circ}C$ | 原料氧化物預測<br>平均 CTE( $10^{-7}/^{\circ}C$ ) |
|-----|--------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| C1  | 燒結長條         | $Al_2(WO_4)_3, ZrO_2$                    | 100                                                   | -75                                      |
| C2  | 嚴重坍塌長條;嚴重黏附  | $Al_2(WO_4)_3, ZrO_2, Al_2O_3$           | **                                                    | -75                                      |
| C3  | 坍塌長條;嚴重黏附    | $MgWO_4, ZrO_2$ , 未鑑別相                   | **                                                    | -76                                      |
| C4  | 嚴重坍塌長條;嚴重黏附  | $CaWO_4, ZrO_2$ , 未鑑別相                   | **                                                    | -75                                      |
| C5  | 內凹表面;嚴重黏附    | $ZrO_2$ , 未鑑別相                           | 101                                                   | -75                                      |
| C6  | 變形,逐漸變細長條;黏附 | $ZrO_2$ , 未鑑別相                           |                                                       | -75                                      |
| C7  | 粉狀表面         | $ZrW_2O_8, ZrO_2$                        |                                                       | -75                                      |
| C8  | 粉狀表面         | $ZrW_2O_8, ZrO_2$                        | -68                                                   | -75                                      |
| C9  | 燒結長條,些微粉狀表面  | $ZrSiO_4, WO_3$ , 方石英, $ZrO_2$           |                                                       | -76                                      |
| C10 | 燒結長條,些微粉狀表面  | $ZrSiO_4, WO_3$ , 方石英                    | 64                                                    | -76                                      |
| C11 | 燒結長條,些微粉狀表面  | $ZrW_2O_8, ZrSiO_4, WO_3$ , 方石英, $ZrO_2$ |                                                       | -76                                      |
| C12 | 燒結長條,堅硬      | $ZrW_2O_8, ZrSiO_4, WO_3$                | -61                                                   | -76                                      |
| C13 | 燒結長條,堅硬      | $ZrW_2O_8, ZrSiO_4$ , 微量                 | -51                                                   | -69                                      |

\*\*CTE 量測變形太大

五、發明說明 ( 33 )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 6

暴露於 85°C, 85% 相對濕度下經歷不同時間之長度變化 ( $\Delta L/L$ ), 單位 ppm,

| 範例 D1<br>0.25%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                       | 範例 D2<br>0.25%I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                       | 範例 D3<br>0.10%BaCO <sub>3</sub> |                                       | 範例 D4<br>85%ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |                     | 範例 D4<br>85%ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |                     |
|---------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------|---------------------|
| 時間<br>(小時)                                  | 68% ZrP <sub>2</sub> WO <sub>12</sub> | 時間<br>(小時)                                  | 68% ZrP <sub>2</sub> WO <sub>12</sub> | 時間<br>(小時)                      | 68% ZrP <sub>2</sub> WO <sub>12</sub> | 時間<br>(小時)                                  | 15%ZrO <sub>2</sub> | 時間<br>(小時)                                  | 15%ZrO <sub>2</sub> |
| 0                                           | 0                                     | 0                                           | 0                                     | 0                               | 0                                     | 0                                           | 0                   | 0                                           | 0                   |
| 160                                         | -15                                   | -5                                          | 178                                   | -13                             | 162                                   | -222                                        | -191                |                                             |                     |
| 322                                         | 0                                     | 10                                          | 338                                   | -15                             | 301                                   | -476                                        | -458                |                                             |                     |
| 482                                         | -13                                   | -2                                          | 498                                   | -10                             | 462                                   | -1044                                       | -1123               |                                             |                     |
| 642                                         | -10                                   | 7                                           | 658                                   | -13                             | 623                                   | -2279                                       | -2800               |                                             |                     |
| 802                                         | -10                                   | 7                                           | 800                                   | -13                             | 783                                   | -4376                                       | -5441               |                                             |                     |

## 五、發明說明 (34)

## 五、發明說明（35）

$\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 產生反應該混合相陶瓷之熱膨脹係數為 $-61 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，大於公式2所預測所需要之值。

配製範例C13形成85%重量比(86.3%體積比) $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ +15%重量比(16.5%體積比) $\text{ZrSiO}_4$ 組成份之陶瓷，其中矽酸鋯以非常微細粉末加入。在燒製後，由 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ + $\text{ZrSiO}_4$ 所構成陶瓷只含有微量殘餘 $\text{ZrO}_2$ 以及 $\text{WO}_3$ 。該組成份所預期之熱膨脹係數為 $-69 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ；然而在 $-40^\circ\text{C}$ 至 $40^\circ\text{C}$ 所量測熱膨脹係數為 $-51 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。除此，熱膨脹係數曲線顯示出加熱至 $90^\circ\text{C}$ 以及冷卻回到 $20^\circ\text{C}$ 之遲滯情況，試樣長度增加相當於 $\Delta L/L$ 在400ppm範圍內。藉由掃描電子顯微鏡檢視試樣，其顯示出試樣在整個 $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ 基質中具有蔓延之微細裂縫。試樣尺寸由於高於室溫熱循環之不穩定性而不適合作為光纖光柵基質之應用。

本發明材料及方法能夠使用作為需要負值熱膨脹係數材料之各種應用，例如對光學裝置例如為光柵提高溫度作補償。本發明材料亦能夠使用來製造該裝置之支撐構件。

例如參考圖3，其顯示出本發明第一實施例。光纖反射性光柵裝置20具有基板22，其由一塊平坦負值膨脹性材料例如為本發明之材料所構成。光纖24至少具有一個UV產生劃記於其中之反射性光柵26，該光纖裝置於基板28上以及連接至基板表面28每一端之點30及32處。由於為負值膨脹性，光纖為直的以及不承受壓力為相當重要的，因而光纖通常裝置為承受張力狀態。在連接前光纖放置為受控制之張力情況，如以使用重錘34示意性表示。適當選擇張力將確

## 五、發明說明(36)

保在預期使用溫度範圍內光纖並不會承受壓力。不過,在所有預期使用溫度下為承受張力狀態。在特定應用中補償負值膨脹性所需要之張力大小能夠由熟知此技術者立即地計算出。

連接材料能夠使用有機聚合物例如環氧化物黏土,無機玻璃料例如玻璃粉,陶瓷或玻璃陶瓷材料,或金屬。在一項實施例中光纖利用紫外線固化之環氧樹脂黏接劑黏附至基板。亦能夠使用機器構件連接光纖。

通常對光纖反射光柵供應塗覆材料圍繞著光纖。在優先地包裝研究中當塗層由光柵每一端部基板連接區域移除時光纖光柵區域中塗層為完整的。不過,裝置能夠使連接區域間塗層完全地去除。去除塗層能夠藉由兩種方法之一達成:非接觸性的,非化學之剝除方式或傳統化學剝除。

在圖4所示另外一個實施例中,光纖並不直接地連接至基板。與基板不同之材料所製造出之黏附墊片40,42,例如玻璃或陶瓷在每一端部處連接至基板。光纖26在點44,46處裝置於墊片上。這些墊片提供光纖連接至墊片較佳之連接特性優於光纖直接地連接至基板,因為後者為較大之熱膨脹係數不相匹配。適當墊片材料之熱膨脹係數界於光纖與基板熱膨脹係數之間,例如界於 $-50$ 與 $+50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之間,優先地約為 $-20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。可加以變化,墊片可為熔融砂石,其熱膨脹係數與光纖熱膨脹係數十分匹配。墊片將使該接頭之應力分佈於較為寬廣之區域因而減少發生裂縫與脫落之機會,該應力由於膨脹性不相匹配與光纖張力所致。

## 五、發明說明(37)

光纖與墊片連接之連接材料類似於光纖直接連接至基板之連接材料例如為環氧樹脂黏土,無機玻璃料例如為玻璃粉,陶瓷或玻璃陶瓷材料,或金屬。

在圖5另外一個實施例中,基板材料22之負值熱膨脹性使用來在光纖上形成拘束力量。在基板提高部份54,56中洞孔或溝槽50,52之連接構造在室溫下形成於基板上,其具有一個間隙些微地小於光纖。參考圖6,藉由降低溫度至預期使用之溫度,基板膨脹以及使光纖23插入至溝槽50。對基板加熱促使基板收縮以及產生夾住力量將光纖固定於溝槽中。

在圖7所示另外一個實施例中,光纖24連接至基板於點30,32處以及光纖長度60中間由低模數緩衝材料62圍繞著。該低模數材料例如為矽酮橡膠塗層圍繞著光纖,或矽酮橡膠,天然橡膠或合成橡膠或其混合物之墊片置於光纖與基板之間以保護光纖反射光柵防止外界之擾動例如機器衝擊或振動。光纖彎曲亦減為最低。在一項實施例中低模數材料直接地黏附至光纖及基板上。

裝置光纖為承受張力狀態將改變裝置之光學特性(例如為光柵之中央波長)。此能夠利用劃記於其中反射性光柵將裝置偏向以補償張力而解決,或其能夠藉由裝置一條光纖例如摻雜鍍矽石光纖達成,而不需要承受張力地在其中劃記反射性光柵以及再將光纖暴露於紫外線以在其中形成光柵。

在本發明一般實施例中,中央波長對溫度之靈敏度為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(38)

0.0125nm/°C, 中央波長應力靈敏度為9公克張力偏移0.125 nm, 裸露光纖直徑為125微米, 含有塗層光纖直徑為250微米。光纖強度為200kpsi, 以及具有非常高之重現性。

雖然本發明已對利用紫外線形成光柵說明, 其亦能夠適用於其他熱靈敏性裝置之包裝。例如, 光纖耦合器與光學波導能夠藉由連接至負值膨脹性基板達成不透輻射熱。

光纖熔融耦合器具有兩條或多條光纖沿著其長度在一個或多個點處融合在一起。該耦合器為熱靈敏性, 其將產生某種程度之熱學不穩定性。特別是對雙錐形逐漸變細耦合器為靈敏的, 在其中通常使用干涉效應例如馬赫倫德爾干涉儀。該耦合器能夠裝置於負值熱膨脹性基板上成為不透輻射熱性。圖8顯示出融合雙錐形耦合器裝置70, 其包含負值膨脹性基板72, 該基板裝置兩條光纖74, 76。光纖在區域78, 80處融合在一起。在靠近端部端部82, 84處以上述對光纖反射性光柵所說明之方式將光纖連接至基板。

波導能夠界定於光纖或平面基板上。該波導為熱靈敏性, 其產生某種程度之熱學不穩定。該波導能夠藉由裝置波導至負值膨脹性基板上達成不透輻射熱。圖9顯示出含有負值膨脹性基板92之平面波導裝置90, 在基板上黏附一層材料94, 在其中平面波導藉由已知方法製造出。波導材料為摻雜矽石, 例如為矽酸鍺, 其他適當玻璃組成份, 聚合物以及半導體, 包含具有增益之半導體例如雷射二極體。

人們了解範例性裝置之實施例包含平坦基板, 然而本發明並不限於特定形狀之基板。例如能夠使用本發明製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(39)

造管狀以及圓柱形基板,或基板含有V型,U型,或長方形通道或溝槽。

本發明裝置為完全被動性系統以及機器構造為單純的,以及呈現出不透輻射熱。製造裝置之方法為有益的,因為其能夠提供溫度補償之裝置而能夠承受衝擊以及振動以及為熱學穩定的。

熟知此技術者能夠對本發明作出各種變化及改變,但是並不會脫離本發明之精神及範圍。因而下列申請專利範圍將含蓋這些變化及改變。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 負值熱膨脹係數材料及其配製及  
使用方法 )

本發明揭示出負值熱膨脹係數材料, 配製方法以及使用  
方法。材料可使用作為負值熱膨脹性基板, 例如使用作  
為光纖光柵。

英文發明摘要 (發明之名稱： Negative Thermal Expansion Materials  
Including Method of Preparation And Uses Therefor )

Negative thermal expansion materials, methods of preparation  
and uses therefor are disclosed. The materials are useful for negative  
thermal expansion substrates, such as those used for optical fiber grating.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

8. 依據申請專利範圍第6項之陶瓷物體, 其中陶瓷物體具有鎢氧化物相含量小於3%重量比以及鋁氧化物相含量小於4%重量比。
9. 依據申請專利範圍第3項之陶瓷物體, 其中物體總孔隙率小於10%。
10. 依據申請專利範圍第3項之陶瓷物體, 其中物體總孔隙率小於5%。
11. 依據申請專利範圍第3項之陶瓷物體, 其中物體在40°C至85°C溫度範圍內之熱膨脹係數在 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至 $-88 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 範圍內。
12. 依據申請專利範圍第3項之陶瓷物體, 其中物體在85°C以及85%相對濕度下700小時呈現出之長度變化絕對值小於150 ppm。
13. 依據申請專利範圍第3項之陶瓷物體, 其中物體在85°C以及85%相對濕度下700小時呈現出之長度變化絕對值小於35 ppm。
14. 依據申請專利範圍第3項之陶瓷物體, 其中物體在85°C以及85%相對濕度下700小時呈現出之長度變化絕對值小於20 ppm。
15. 一種陶瓷物體, 其由兩種負值熱膨脹係數相所構成, 其中一種相在室溫下熱膨脹係數為小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。
16. 依據申請專利範圍第15項之陶瓷物體, 其中物體並不會呈現出微細裂縫。
17. 依據申請專利範圍第15項之陶瓷物體, 其中一種相具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

組成份 $M_2B_3O_{12}$ ，其中M由鋁，鈦，銦，釷，釷系金屬，銦，以及鈦種類選取出，以及B由鎢，鉬，以及磷種類選取出，以及M與B之選擇將使得化合物 $M_2B_3O_{12}$ 具有負值熱膨脹係數，以及包含成份 $AX_2O_8$ 第二種相，其中A由銦以及鈦種類選取出，以及X由鎢以及鉬種類選取出。

18. 依據申請專利範圍第16項之陶瓷物體，其中第一種相為 $A_2P_2WO_{12}$ 以及第二種相為 $AW_2O_8$ ，其中A由銦以及鈦種類選取出，以及物體在 $85^\circ\text{C}$ 以及85%相對濕度下700小時呈現出之長度變化絕對值小於150ppm。

19. 依據申請專利範圍第16項之陶瓷物體，其中第一種相為 $A_2P_2WO_{12}$ 以及第二種相為 $AW_2O_8$ ，其中A由銦以及鈦種類選取出，以及物體在 $85^\circ\text{C}$ 以及85%相對濕度下700小時呈現出之長度變化絕對值小於35ppm。

20. 依據申請專利範圍第16項之陶瓷物體，其中第一種相為 $A_2P_2WO_{12}$ 以及第二種相為 $AW_2O_8$ ，其中A由銦以及鈦種類選取出，以及物體在 $85^\circ\text{C}$ 以及85%相對濕度下700小時呈現出之長度變化絕對值小於20ppm。

21. 一種陶瓷物體製造方法，陶瓷物體孔隙率小於10%，該方法包含：

將 $A_2P_2WO_{12}$ 粉末或 $A_2P_2WO_{12}$ 前身產物粉末，以及至少一種金屬氧化物或氧化物前身產物混合在一起，該金屬由鹼土族金屬，鹼金屬，錳，鐵，鈷，銅，鋅，鋁，鎳，以及鈹種類選取出，以及其中A由銦以及鈦種類選取出；

使用陶瓷形成方法將粉末固結在一起；以及

## 六、申請專利範圍

對固結粉末加熱至1050°C至1300°C溫度歷時1分鐘至10小時。

22. 依據申請專利範圍第21項之方法, 其中混合步驟更進一步包含將 $AW_2O_8$ 粉末或 $AW_2O_8$ 前身產物粉末混合在一起, 以及氧化物相之金屬更進一步由鈮, 釧系金屬, 鈦, 鈮, 鈦, 以及鎳選取出。

23. 依據申請專利範圍第21項之方法, 其中金屬氧化物或金屬氧化物前身產物含量小於2%重量比。

24. 依據申請專利範圍第22項之方法, 其中金屬氧化物或金屬氧化物前身產物含量小於2%重量比。

25. 依據申請專利範圍第22項之方法, 其中 $AW_2O_8$ 粉末或 $AW_2O_8$ 前身產物粉末含量在50%至95%重量比範圍內以及 $A_2P_2WO_{12}$ 粉末或 $A_2P_2WO_{12}$ 前身產物粉末含量在5%至50%重量比範圍內。

26. 依據申請專利範圍第22項之方法, 其中加熱步驟在1150°C至1220°C溫度下進行歷時1分鐘至10小時。

27. 一種提高陶瓷物體負值熱膨脹係數之方法, 其包含一種相在室溫下熱膨脹係數小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , 其包含將第一相與至少第二相或或第一相以及至少第二相混合在一起, 第二相負值熱膨脹係數大於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 。

28. 一種提高陶瓷物體負值熱膨脹係數之方法, 其包含一種相在室溫下熱膨脹係數小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , 其包含將第一相與至少第二相或或第一相以及至少第二相混合在一起, 第二相負值熱膨脹係數大於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , 其中材料並不會呈現出微細裂縫。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍

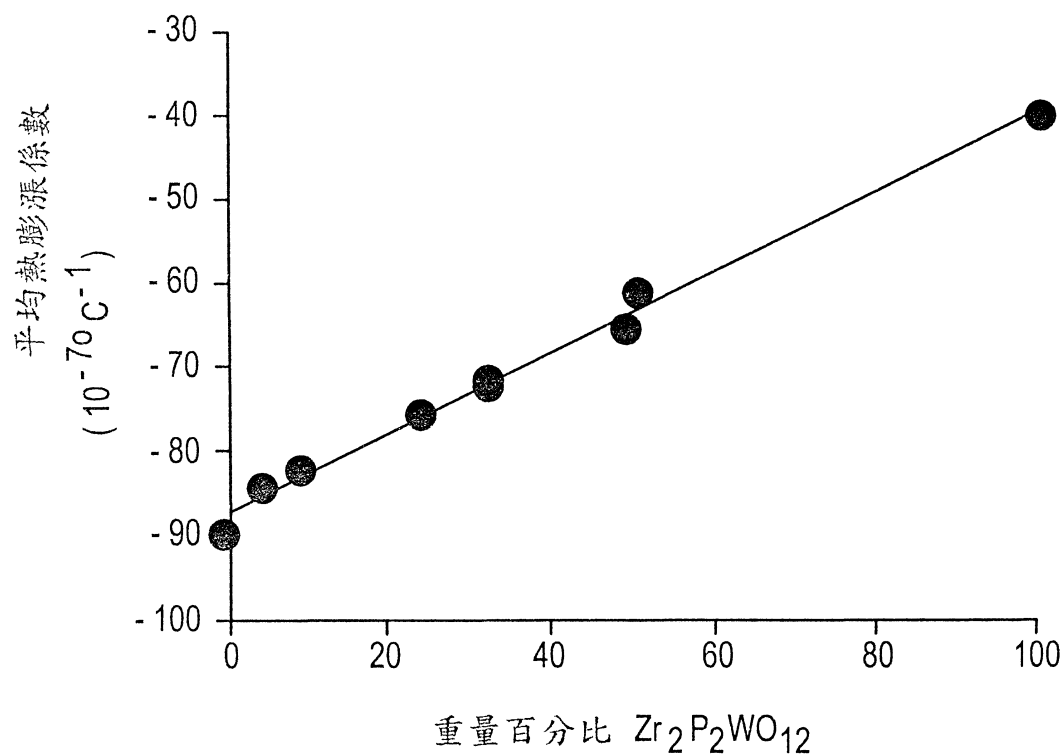
29. 一種提高陶瓷物體負值熱膨脹係數之方法, 其包含一種相在室溫下熱膨脹係數小於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 其包含將第一相與至少第二相或第一相以及至少第二相混合在一起, 第二相負值熱膨脹係數大於 $-50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 其中一種相具有組成份 $\text{AX}_2\text{O}_8$ , 其中A由鋯以及鈦種類選取出, 以及X由鎢以及鉬種類選取出, 以及其中第二種相具有組成份 $\text{M}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$ , 其中M由鋁, 鈦, 鈮, 釷, 釷系金屬, 鋯, 以及鈦種類選取出, 以及B由鎢, 鉬, 以及磷種類選取出, 以及M及B之選擇將使得化合物 $\text{M}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$ 具有負值熱膨脹係數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

圖式

圖 1



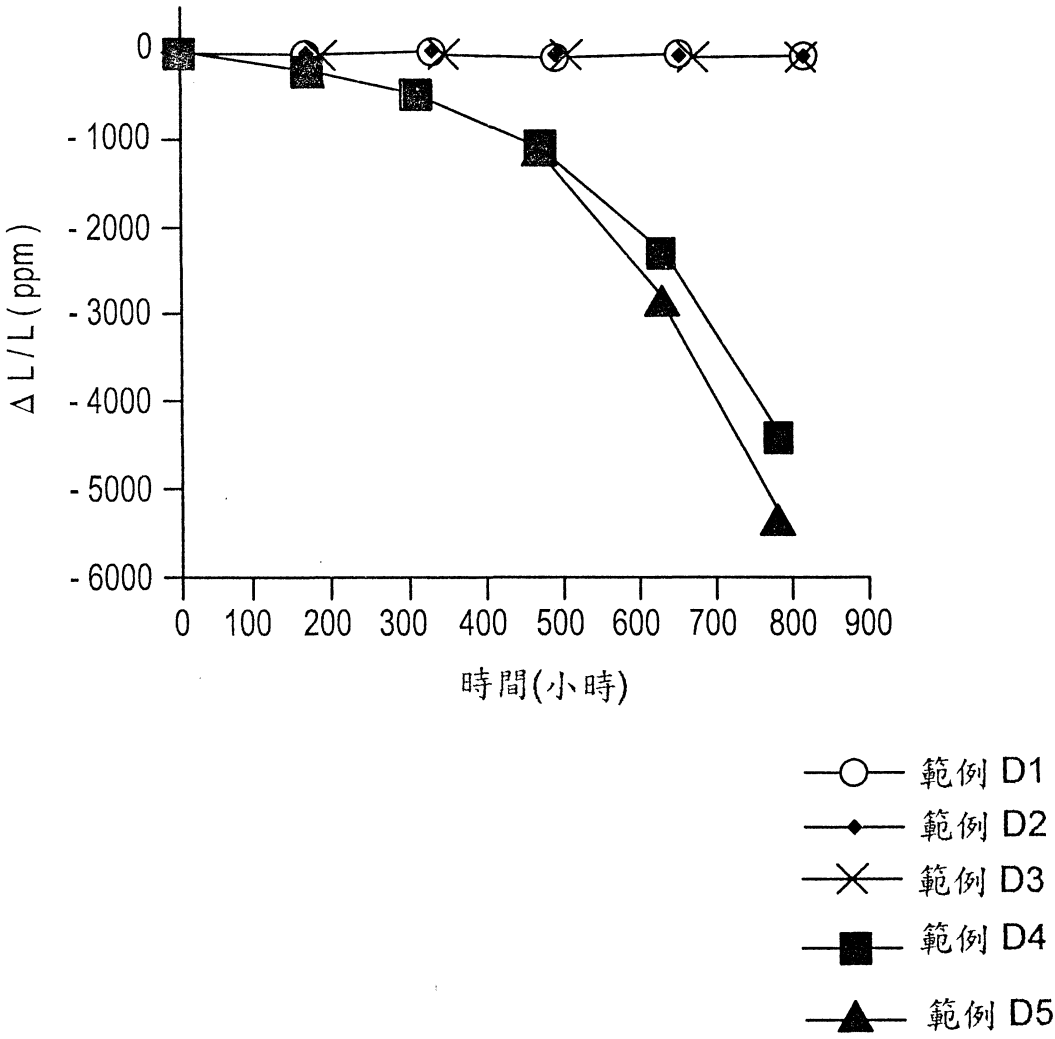
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

A9  
B9  
C9  
D9

圖式

圖 2



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

A9  
B9  
C9  
D9

圖式

圖 3

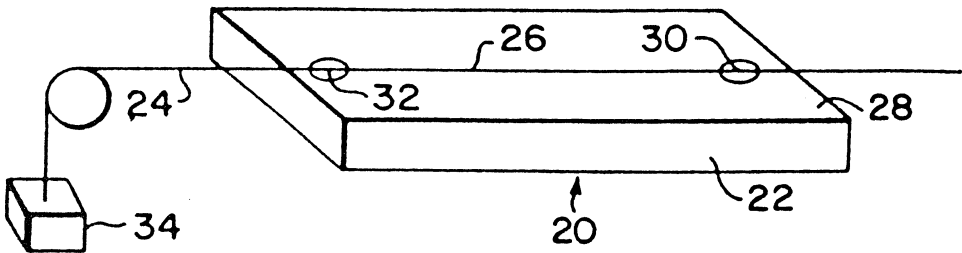


圖 4

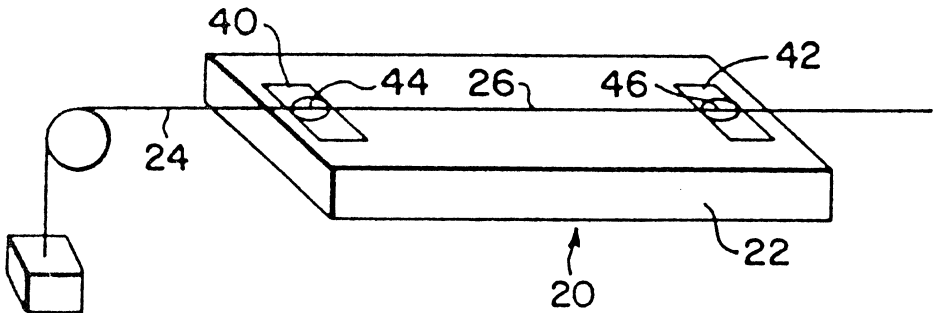
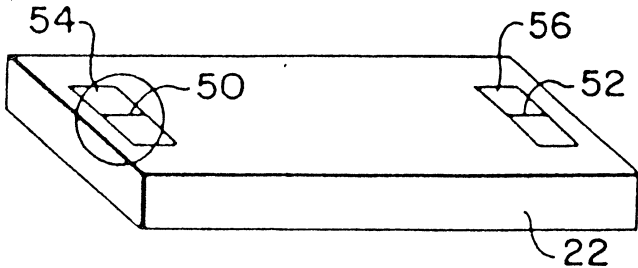


圖 5



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

A9  
B9  
C9  
D9

圖式

圖 6

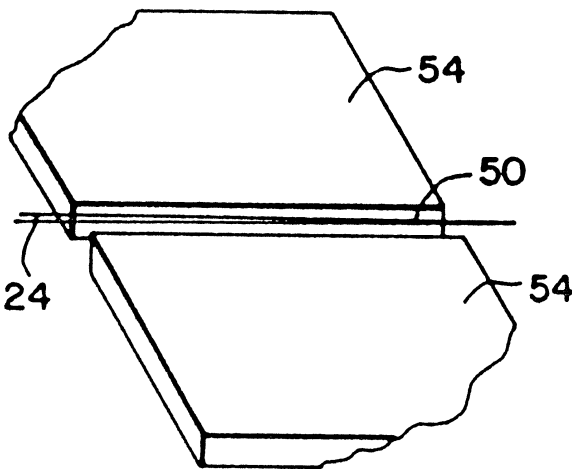
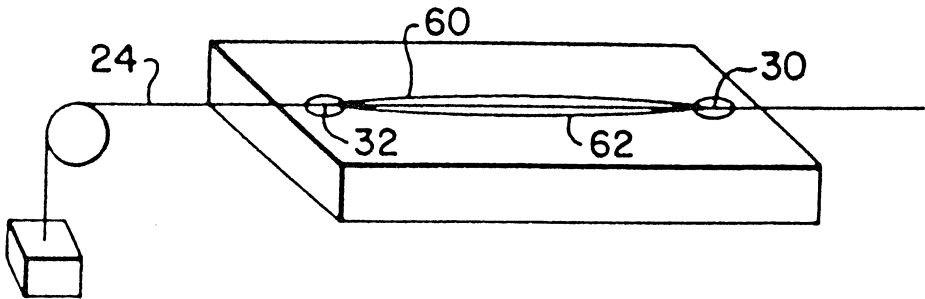


圖 7



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

圖式

圖 8

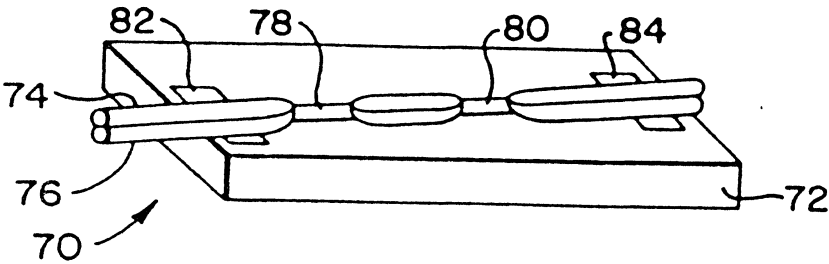
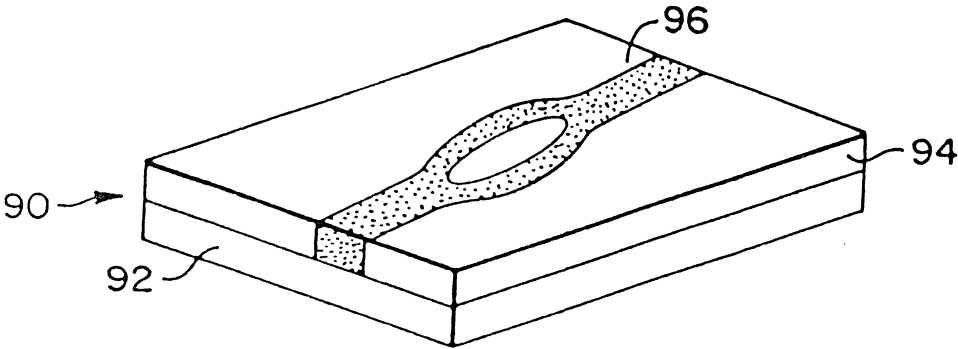


圖 9



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1. 一種陶瓷物體，其包含 $A_2P_2WO_{12}$ ，以及結晶或非結晶氧化物相，包含玻璃相，其含有一種金屬由鹼土族金屬，鹼金屬，錳，鐵，鈷，銅，鋅，鋁，鎳，以及鈹種類選取出，其中A由Zr, Hf種類選取出，其中 $A_2P_2WO_{12}$ 含量為大於95%重量比以及物體孔隙率小於5%。
2. 一種陶瓷物體，其包含 $A_2P_2WO_{12}$ ，以及結晶或非結晶氧化物相，包含玻璃相，其含有一種金屬由鹼土族金屬，鹼金屬，錳，鐵，鈷，銅，鋅，鋁，鎳，鈹，鈾，釷系金屬，鈦，鈮，鈹，及鎳選取出，其中更進一步包含 $AW_2O_8$ ，其中A由Zr及Hf選取出。
3. 依據申請專利範圍第2項之陶瓷物體，其中以重量百分比為計算基準， $AW_2O_8$ 含量在1%至95%範圍， $A_2P_2WO_{12}$ 含量在5%至99%範圍內，以及金屬氧化物含量在0.01%至7%範圍內。
4. 依據申請專利範圍第2項之陶瓷物體，其中以重量百分比為計算基準， $AW_2O_8$ 含量在50%至90%範圍， $A_2P_2WO_{12}$ 含量在10%至50%範圍內，及金屬氧化物含量在0.01%至3%範圍內。
5. 依據申請專利範圍第2項之陶瓷物體，其中以重量百分比為計算基準， $AW_2O_8$ 含量在65%至85%範圍， $A_2P_2WO_{12}$ 含量在10%至35%範圍內，及金屬氧化物含量在0.01%至1%範圍內。
6. 依據申請專利範圍第5項之陶瓷物體，其中 $AW_2O_8$ 含量在80%至88%範圍， $A_2P_2WO_{12}$ 含量在12%至20%範圍內，以及金屬氧化物含量在0.01%至0.50%範圍內。
7. 依據申請專利範圍第5項之陶瓷物體，其中陶瓷物體具有鎢氧化物相含量小於4%重量比以及鋇氧化物相含量小於5%重量比。