

## 五、發明說明 ( )

本發明係有關於供做有化學安定性及機械安定性的耐高溫複合物之強化材料。特別是，本發明有關於以含砂塗料塗佈使最終之複合材料具抗氧化性及耐高溫性的強化材料。

傳統上許多商業化使用的耐高溫材料已充斥著鎳，鈷，及鐵基質金屬合金。這些材料在約800℃以下溫度作用良好，但於暴露在更高溫度下時則快速地失去其強度。因此，在耐高溫材料領域中，研究家們已集中注意力在使用抗熱纖維以加強金屬質及陶質材料。這些高強度複合物擁有高強度，熱安定性及低密度的獨特組合。其用途可供做航空，汽車及工業應用之材料。

含砂材料已供做複合材料的強化物。這些複合物可能擁有高硬度及易加工特性，因此使其特別適於使用在需要輕質結構材料而具有高彈性，高強度，可成形性，熱安定性，導電性及導熱性者。

已知有許多纖維-母體組合物在其纖維及母體材料之間進行廣泛的化學反應或相互擴散，各種此物需適當地選供最終複合物特定的機械及/或物理性質。此種反應或相互擴散在強度，硬度，延展性，熱安定性及抗氧化性等方面可導致嚴重的劣化。有些變化會因該些材料的熱膨脹係數之不同而發生。

為了補救這些問題，有一些塗料已被提議做為強化物用於纖維-母體複合材料中。例如，U.S.P.N.4,340,636 揭露了一種表面處理劑在化學計量的SiC基質長絲上供做

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( )

形成一層多碳塗佈。類似地，U.S.P.N. 4,315,968亦揭露以一種多矽SiC塗料塗佈SiC長絲。

U.S.P.N. 3,811,920討論了採用TiC薄層施於具有SiC表面層的長絲狀基質上。該報告指出此TiC層賦予該長絲抗氧化性並在該SiC表層基質長絲及其母體金屬之間做為一種擴散制止層。在U.S.P.N. 4,642,271中，亞硝酸硼亦被當做一種SiC塗料使用。

當與強化材料結合以產製高性能複合材料時，陶質母體材料已經歷過類似在此前面那些枚舉的問題。這些在此工業技術領域中遭遇到的問題通常為下述事實的結果，因母體材料工業技術及纖維工業技術之各自分別發展，致使使用於產製在此前面揭露種類的複合材料之這些先進材料存在著化學的與機械的不相容性。前述的例證說明了在此領域之中有數種嘗試藉由使用塗刷材料以供與所需的特性或相容性以克服這些複合材料的固有缺失。

然而，已採用如前述等工業技術及塗料的各種複合材料雖然如此因顧慮到處於800℃以上的高溫環境條件下之熱機械安定性，熱化學安定性，抗氧化性及抗高溫碎裂性等仍留有不得高溫使用的限制。有很多這些塗料遇到的一個共同問題為這些塗料與母體材料的化學反應性，使這些材料在高溫環境下顯出其本身之機械及物理的性能缺失。

因此，一個本發明的目的為提供一種塗料用在強化材料使有用該強化材料的複合材料能耐800℃以上高溫。

本發明的另一個目的為提供一種塗料用在強化材料以

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

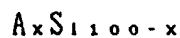
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( )

防止介於該強化材料與母體之間的化學反應。

另一個目的為提供一種含有已塗刷的強化材料的複合材料使在高溫下仍保有高強度及硬度及抗氧化性。

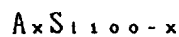
本發明有關於一種已塗刷強化材料由具有下列一般分子式的塗料塗刷的強化材料所組成：



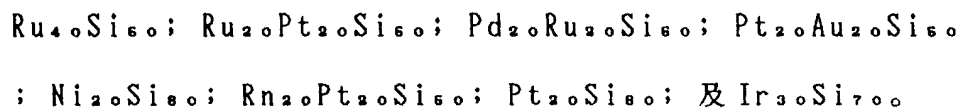
其中A為選自包含Au, Pt, Ru, Rh, Ni, Pd, Ir之族群及其組合；而X為介於0至約40之間的數字。

本發明此外亦有關於一種高強度，耐高溫性能的複合材料包含一母體材料及一具有一般分子式為 $A_xSi_{100-x}$ 之塗料的強化材料。

本發明有關於一種已塗刷的強化材料供用於複合材料中。在此中揭露的該些塗料有下列一般分子式：



其中A為選自包含Au, Pt, Ru, Rh, Ni, Pd, Ir之族群及其組合；而X為上至約40之數字。此些塗料的範例為：



此類塗料不僅只與欲塗佈的強化材料相容，亦與該已塗佈的強化材料結合形成一複合材料的母體材料相容。該塗料此外有效地抑制矽與碳的擴散，有傑出的抗氧化性，及在強化材料表面上形成平滑依附的塗佈。由於這些特性，使最終複合材料能保持其強度及耐高溫性能，甚至在空氣存在下處於超過800°C 高溫持續一段長時間亦然，因此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( )

使該複合材料更適於工業應用的需求。

在此中所述之塗佈可由任一傳統已知的厚或薄的薄膜沈積方法沈積而得，此類方法包括但不僅限於化學蒸氣沈積法，物理蒸氣沈積法，電化學沈積法，射頻噴鍍法，反應性噴鍍法，反應性離子電鍍法，及反應性蒸發法。該塗佈應沈積成約0.5微米至約10微米厚的薄層，較好為從約1.0微米至約5.0微米厚。最理想地，該強化材料應完全地被塗佈。若有極小區域未被塗佈到雖不嚴重但仍會因為在未塗佈區域存在反應部位的局部化天性而不利地影響到複合材料性能。

可供塗佈的強化材料可為下列任一種： $Si_3N_4$ ； $SiAlON$ ； $Si$ ； $AlON$ ； $B_4C$ ；或 $SiC$ 。 $SiC$ 為可隨時取得的商品，如來自英國石油的Sigma纖維，來自Textron的SCS-6；及來自Dow Corning的Nicalon纖維。剩餘的強化材料較好為在一碳或鎢核心上經由化學蒸氣沈積法製成一單長絲纖維。亦可採用其他已知的薄膜沈積技術。此外， $SiAlON$ ， $AlON$ ，及 $SiC$ 強化纖維可由微細粉末的無壓力燒結法及適當的燒結輔助設備來製造。這些強化材料應為連續纖維的形狀。

強化材料的本性此外可為非結晶質的聚結晶體或單結晶體。對某指定用途之適當的強化材料可從那些上述指定中選用，依據想在最終複合材料中獲得何種最理想的特性而定，諸如單位重量之強度，平滑度，耐高溫性，或硬度等等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....  
裝.....  
訂.....  
線.....  
.....



## 五、發明說明 ( )

體材料，但此表並非無遺漏的包含所有可能的母體材料在內。

表 I

## 可能的玻璃與陶質母體材料

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$
$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$
$4\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$		

母體材料可得自商業上適當成份的反應後粉末或是可由混合適當的氧化物在一起配製而得。

當由噴鍍法製備塗佈的強化物時，噴鍍標的物可為一均勻的  $\text{A}_x\text{Si}_{1.0-x}$  標的物或是適當的 A 元素與 Si 組合物以產製想要的塗佈混合物。如氫等之惰氣可做為噴鍍氣體。噴鍍氣體的總壓力應小於 50 mtorr 左右。沈積法過程的溫度可從室溫至約 800°C 之任何溫度。沈積速率可從 1 至約 1000 埃/秒。最終塗佈層厚度較好為從約 0.5 微米至約 10 微米，且具有至少約 80% 的密度，較好是大於 95%。

塗佈層之擴散制止性效率與塗佈層的密度有關，亦即密度超過 80% 以上者在使用時之從強化物至母體之元素擴散可降至最小或無。

類似的塗佈強化物可由在  $\text{H}_2$  及 Si 化合物之組合存在下用含指定 A 元素的鹵素，有機金屬或金屬化合物，例如  $\text{SiH}_4$  及  $\text{SiCl}_4$ ，以化學蒸氣沈積法來製備。此種方法的溫

## 五、發明說明 ( )

度範圍為從約400°C至約1000°C。在沈積法中可能需要使用一種射頻(rf)或直流(DC)等離子體做輔助。

已塗佈的強化物即可用任何習知技藝的一些方法及技術，例如熱壓法或熔融滲透法等等，與一所選的母體材料相結合。前述的方法應在真空下或在惰性氣體環境中，譬如在氬氣中，來進行。

像那些含有 $A_xSi_{1.00-x}$ 塗佈的強化材料之複合物可耐用至母體材料之熔點約90%以上的高溫環境中。此外，此種複合物可在從0至約100atms的壓力下使用，也可使用在空氣中，真空下或惰氣環境中，例如Ar, H<sub>2</sub>或He。

下列實驗進行以展示已塗佈的強化物在高溫下之安定性。

在下列例子中製備好的及欲測試的各樣本之結構為：

母體 / 塗佈 / 基質

這些樣本所需的基質選用為燒結SiC之精密研磨棒( $\alpha$  SiC以硼燒結輔助設備燒結)作為建立複合結構的基底。塗佈層及母體層再用磁電管噴鍍法及商業化S槍裝置施加於基材上。一典型程序為架設磨光的SiC基材於一個冷凍(背景壓力 $2 \times 10^{-7}$  torr)真空室中的樣本拖架上對著噴鍍槍旋轉以確保塗佈均勻。

當用一S槍沈積塗佈層(0.5至2微米)之同時可用另一S槍沈積母材(1.0至2.0微米)以避免在沈積該兩層之中間需破真空。該噴鍍法係在1.5mtorr壓力下之氬氣室中實施的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( )

前述的方法可製得平滑，稠密及黏附的塗佈。塗佈及母體的厚度以一組TM-100厚度檢驗器在真空箱中測得。

經過沈積之後，各樣本放在一個電阻熱式烘箱中由曝露在800℃溫度的空氣中持續6~12小時來測試。各樣本係裝填入一只有開口端的熔融矽石管中在其中空氣以低速率輕輕地流過該樣本。

下表之表II報告了如上述製備之各種樣本的反應程度。可比較看出其中有依據本發明(B及C)以一 $A_xSi_{1.00-x}$ 塗料塗佈的SiC強化物的那些樣本比其他用有別於 $A_xSi_{1.00-x}$ 塗料的SiC強化物樣本A呈現只輕微的或無反應發生。

表 II

樣本	母材	塗料	基材	結果
A	SiO <sub>2</sub>	Pt	SiC	廣泛的反應發生
B	SiO <sub>2</sub>	Pt <sub>2.0</sub> Si <sub>1.0</sub>	SiC	安定的
C	SiO <sub>2</sub>	Ir <sub>3.0</sub> Si <sub>7.0</sub>	SiC	安定的

用X射線光電放射光譜儀(XPS)來測量在強化物及母材之間的反應發生程度。該XPS光譜係從一PHI5400XPS儀器用300瓦MgK $\alpha$ X-射線，1mm直徑的點面積及35.75通過能量而獲得的。檢測光譜可鑑定出所有的表面元素種類然後可得到更高解析度狹小區域的掃瞄。在主分析箱中的壓力約 $10^{-10}$ torr。

為了測試上述各種塗料的安定性，準備了由母材，塗料及強化物組合而成的各樣本。母材為SiO<sub>2</sub>而強化物為

## 五、發明說明 ( )

SiC。各種的塗料如述於表 II 中者。各樣本在空氣中經熱處理。測得各樣本有經過及無經過熱處理的 XPS 深度圖形為。關係到母材/塗料/強化物的安定性之最重要問題點為碳元素擴散進入塗料中。塗佈效果的度量為經過熱處理後觀察塗佈層中央的碳含量。表 III 顯示出經過熱處理後塗料中央的碳含量對塗料中央原來存在的碳含量之比值。比值遠高於 1 者表示碳有巨量擴散而失去塗料保護強化物免於劣化的效果。比值接近 1.0 者表示有傑出的性能，極微的或無碳擴散，且有安定的複合物性質。只有使用  $A_xSi_{1.00-x}$  塗料於強化物上的樣本可發現在高溫空氣的測試環境中可抗拒劣化，因此說明了本主題塗料做為擴散制止劑的功效。在表 III 中，各樣本之代號與表 II 中者相同。

表 III

樣本	塗料	在塗料厚度 1/2 處之碳比例
A	Pt	200/1
B	$Pt_{2.0}Si_{1.0}$	1/1
C	$Ir_{3.0}Si_{1.0}$	1/1

前述的各樣本已展現表明了在此中公開的用一  $A_xSi_{1.00-x}$  種類塗料塗佈的強化物在高溫空氣中之抗氧化及腐蝕性。這些樣本並無意限制住本發明，與其範圍為由在此添附的詳細敘述及申請專利項目所界定，不如展現出以幫助那些清楚地明瞭在此中界定的本發明之技藝。

206204

申請日期	80.10.3
案 號	80107811
類 別	C-4 B <sup>41</sup> /85

公告本

年 月 日 修正  
82.4.3 補充 C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專利 說明書  
新 型

一、發明名稱 <del>創作</del>	中 文	包含一種含矽塗層之經塗刷的強化物
	英 文	COATED REINFORCEMENT COMPRISING A SILICON-CONTAINING COATING
二、發明人 <del>創作</del>	姓 名	1. 麥可 A. 田 哈佛 2. 朵勒絲 B. 盧 科
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所	1. 美國俄亥俄州索倫·卻斯威克廣場31700號 2. 美國俄亥俄州撒哥摩爾丘·麥尼爾道416號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·標準油公司
	籍 貫 (國籍)	美 國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州克利夫蘭·公共廣場200號
	代表人 姓 名	賴利·威廉·伊文斯

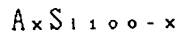
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 包含一種含矽塗層之經塗刷的強化物 )

本發明係有關於一種有塗刷的強化材料由具有下列一般分子式的塗料塗刷的強化材料所組成：



其中A為選自包含Au, Pt, Ru, Rh, Ni, Pd, Ir之族群及其組合；而X為介於0至約40之間的數字。

本發明此外亦有關於一種高強度，耐高溫性能的複合物包含一母體材料及一具有含矽與最少一種的金，鉑，鈦，鉻，鎳，鈦及鈮等相結合的塗料之強化材料。

英文發明摘要(發明之名稱： )

附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期：1990,10,9案號：594,248

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

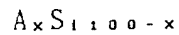
線

## 六、申請專利範圍

第80107811號申請案申請專利範圍修正本

修正日期：82年4月

1. 一種經塗刷之強化物，其包含一種具有下列一般分子式的含矽塗層之強化物：



其中A為選自包含Au, Pt, Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, 之族群及其組合；而X為介於0至約40之間的數字；其中：

該強化物為選自包含Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiALON, Si, ALON, B<sub>4</sub>C及SiC之族群；

且該強化物為一種連續性纖維。

2. 如申請專利範圍第1項所述的經塗刷之強化物，其中該塗刷厚度為從約0.5至約10微米。
3. 如申請專利範圍第1項所述的經塗刷之強化物，其中該強化物為沈積在一核心材料上，該核心材料為選自包含W, Mo及Ti之族群。
4. 一種高強度，耐高溫性能，經塗刷的強化物之複合物，其包含一具有含矽與最少一種的金，鉑，鈦，銻，鎳，銻及鈮等相結合的塗料之強化材料，該已塗刷強化物被處置在一母體材料上；其中：
- 該塗料為具有一般分子式為
- $$A_x Si_{100-x}$$
- 其中A為選自包含Au, Pt, Ru, Rh, Ni, Pd, Ir之族群及其組合；而X為介於0至約40之間的數字；

## 六、申請專利範圍

該強化物為選自包含  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ， $\text{SiALON}$ ， $\text{Si}$ ， $\text{ALON}$ ， $\text{B}_4\text{C}$  及  $\text{SiC}$  之族群。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之複合物，在其中該母體材料為選自包含陶質，玻璃及玻璃—陶質材料之族群。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之複合物，在其中該母體材料為選自包含  $\text{SiO}_2$ ， $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ， $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $4\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ， $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ， $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ，及  $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線