



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201109448 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：099104052

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C22C49/14 (2006.01)

C22F3/00 (2006.01)

B22F3/02 (2006.01)

C22C101/10 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/16

德國

10 2009 009 110.6

2009/09/17

世界智慧財產權組織

PCT/EP2009/006737

(71)申請人：拜耳國際股份有限公司 (瑞士) BAYER INTERNATIONAL SA (CH)

瑞士

(72)發明人：亞當斯 侯斯特 ADAMS, HORST (DE)；德沃克 邁可 DVORAK, MICHAEL

(DE)；羅茲 涵寧 ZOZ, HENNING (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：51 項 圖式數：15 共 57 頁

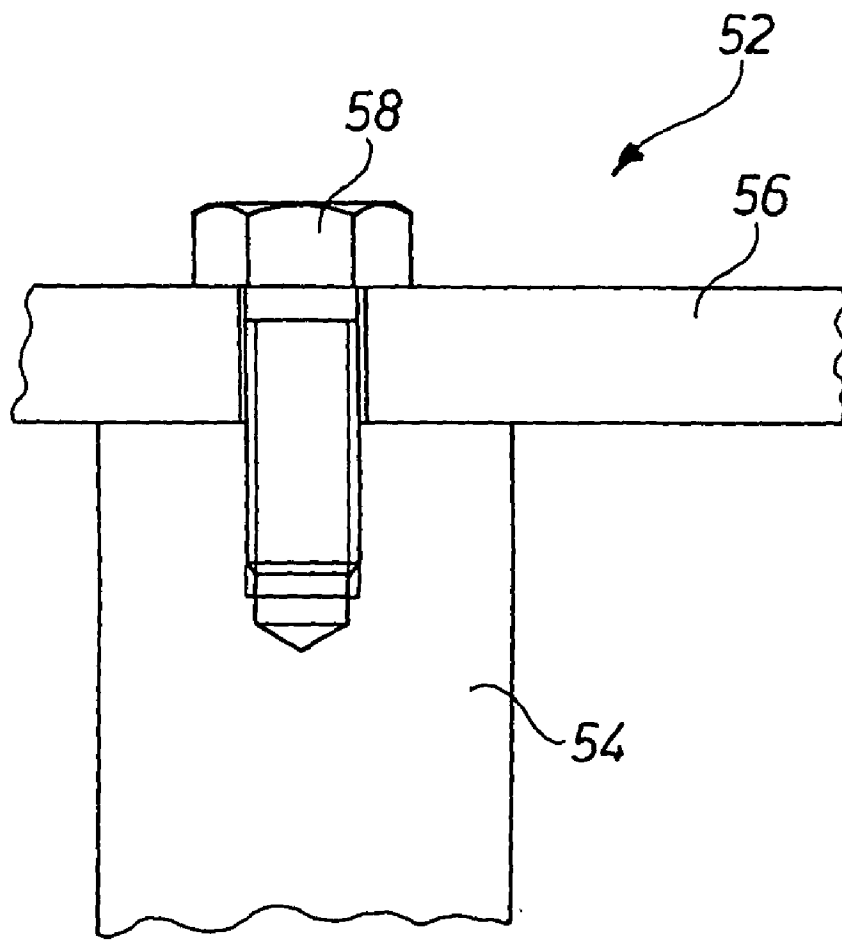
(54)名稱

一種連接裝置及其製造方法與連接物

A CONNECTION MEANS, A METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND A MATERIAL CONNECTION

(57)摘要

本案揭露一種由金屬所製成的連接裝置 58，特別是由諸如 Al、Mg、Cu 或 Ti 或是包含彼等中之一個或多個之合金所製成的一連接裝置 58。該連接裝置 58 係由該金屬經奈米顆粒所強化的一複合材料所製成，該奈米顆粒係特別為 CNT，其中該經強化之金屬具有一微結構，該微結構包含至少部分地被該等奈米顆粒所隔離的金屬微晶。



52：連接物

54：第一部件

56：第二部件

58：連接裝置



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201109448 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：099104052

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C22C49/14 (2006.01)

C22F3/00 (2006.01)

B22F3/02 (2006.01)

C22C101/10 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/16

德國

10 2009 009 110.6

2009/09/17

世界智慧財產權組織

PCT/EP2009/006737

(71)申請人：拜耳國際股份有限公司 (瑞士) BAYER INTERNATIONAL SA (CH)

瑞士

(72)發明人：亞當斯 侯斯特 ADAMS, HORST (DE)；德沃克 邁可 DVORAK, MICHAEL

(DE)；羅茲 涵寧 ZOZ, HENNING (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：51 項 圖式數：15 共 57 頁

(54)名稱

一種連接裝置及其製造方法與連接物

A CONNECTION MEANS, A METHOD OF MANUFACTURING THE SAME AND A MATERIAL CONNECTION

(57)摘要

本案揭露一種由金屬所製成的連接裝置 58，特別是由諸如 Al、Mg、Cu 或 Ti 或是包含彼等中之一個或多個之合金所製成的一連接裝置 58。該連接裝置 58 係由該金屬經奈米顆粒所強化的一複合材料所製成，該奈米顆粒係特別為 CNT，其中該經強化之金屬具有一微結構，該微結構包含至少部分地被該等奈米顆粒所隔離的金屬微晶。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本案關於一種由金屬所製成的連接裝置，特別是由諸如 Al、Mg、Cu、Ti 等輕金屬或是包含這些輕金屬中之一或多者之合金所製成的連接裝置。

【先前技術】

在本項技術中對於諸如螺釘、螺栓、樞軸或鉚釘等連接裝置存在有持續的需求。在許多應用中，理想的連接裝置具有輕量、諸如高維氏硬度（Vickers hardness）和高抗張強度之高強度、高溫安定性以及高抗蝕性。

不幸地，目前習知連接裝置中並無一者能夠提供前述所有的特性，習知連接裝置反而在這方面總是達成某種妥協。舉例而言，在一些例子中，以Al為主之合金因其輕量而供用於製造連接裝置。不幸地，許多高強度的Al合金具有不良的抗蝕性，且它們經常無法接受陽極化處理。再者，許多高強度鋁合金需要熱處理，以獲得所欲機械性質，這些性質通常僅在相對狹窄的溫度範圍內才能持久。此現象尤為關鍵，因為高溫使用後所造成的機械性質劣化是不可逆的。

這些高強度鋁合金的溫度安定性下降也意味著，它們經常僅能藉由冷作業或冷機械加工進行處理。不幸地，在冷加工期間，金屬基質內部的張力會增加，必須藉由熱處理降低之。加之，在熱處理期間，無法確保高精度工件的

尺寸一致性。另一方面，藉由機械加工來製造螺釘等連接裝置不僅成本過高，亦會導致不良的幾何張力分佈，此經常造成有關剪切力的強度下降。

因此，大多數的高強度鋁合金不適用於連接裝置，生產成本高而且仍需受到保護以對抗腐蝕。

另一方面，數種以固溶硬化技術為基礎的抗蝕鋁合金係屬習知，諸如根據EN 573-3/4標準的Al1xxx、Al3xxx和Al5xxx等系列，其通常亦可接受陽極化處理。但是，這些合金的機械強度相當貧弱，且僅可藉由加工硬化而在狹窄限值範圍內增進。

因此，本發明之一目的在於提供一種連接裝置，其重量輕、抗蝕且具有高強度，特別是具有高維氏硬度和高抗張強度。

因此，本發明之另一目的在於提供一種用於製造該連接裝置的方法，其適於在較為經濟的成本下進行大量製造。

【發明內容】

為滿足前述目的，本案提供一種由金屬所製成的連接裝置，特別是由諸如Al、Mg、Cu、Ti等輕金屬或是包含這些輕金屬中之一或多者之合金所製成的連接裝置，其係由該金屬經奈米顆粒強化的複合材料所製成，該奈米顆粒係特別為CNT，其中該經強化之金屬具有一微結構，該微結構包含至少部分地被奈米顆粒所隔離的金屬微晶。在此，該複合材料係較佳為包含金屬微晶，這些金屬微晶具有位

於1 nm至100 nm且較佳為10 nm至100 nm之範圍內之尺寸，或是位於超過100 nm且至高為200 nm之範圍內之尺寸。

在下文中，為求簡明，特別援引CNT作為這些奈米顆粒的例子。然而，咸相信，當運用具有一高長寬比的其他類型奈米顆粒時，特別是諸如碳化物、氮化物和矽化物等無機奈米顆粒，亦可達成類似效果。因此，本說明書中有關CNT的所有揭露內容均得推及具有一高長寬比的其他類型奈米顆粒，不另行說明。

構成連接裝置的材料之結構具有新穎且令人感到意外的功效，其在於該金屬微晶微結構係被奈米顆粒（CNT）所安定化。特別是已觀察到，由於CNT係沿著微小且較佳為奈米等級的金屬微晶之晶界而定位，差排運動（dislocation movement）可被抑制，且金屬內之差排可被CNT所安定化。基於奈米級微晶的極高表面體積比，此一安定化極為有效。再者，若經固溶硬化技術所強化的合金被應用作為金屬組料，則結晶或固體溶液的混合相可藉由與CNT相接合或互鎖而安定化。因此，此一因微小金屬微晶以及被均勻地且較佳為等向地分散之CNT所導致的新效應在此被稱作為「奈米安定作用」或「奈米固定作用」。奈米安定作用的另一態樣為CNT遏制了金屬微晶的晶粒生長。

雖然奈米安定作用確實為一種微觀（或稱奈米尺度）效應，它可產生一複合材料作為中間產物，並進而從其製得一具有無前例之微觀機械性質的連接裝置成品。首先，

該複合材料會有一明顯較純質金屬成份更高的機械強度。另一令人驚訝的技術效應在於，該複合材料以及由其所製得之連接裝置的高溫安定性升高。舉例而言，經觀察，由於CNT對於奈米微晶的奈米安定作用，差排密度以及與此相關的硬度上升得以在接近於金屬某些相位之熔點的溫度下被保留。此意指連接裝置可以在接近於金屬某些相位之熔點的溫度下藉由熱加工或擠出法而製得，並同時複合物的機械強度和硬度。例如，若該金屬為鋁或鋁合金，則習於此藝者將會明瞭，熱加工是一種非典型的加工方式，因為此一方式經常會嚴重地損及鋁的機械性質。但是，基於前述奈米安定作用，甚至在熱加工下也可以保留升高的楊氏模量和硬度。同理，由奈米安定化複合物作為來源材料所製成的最終連接裝置可供用於諸如引擎或渦輪機等高溫用途上，而輕金屬通常因缺乏高溫安定性而無法應用於此。

在一些具體例中，奈米顆粒不僅使CNT彼此部分地隔開，更使得一些CNT被含納或包埋於微晶內。吾人可將此想像為CNT像「頭髮」一樣黏附於微晶。咸相信，這些被包埋的CNTs在避免晶粒生長和內在鬆弛作用上（亦即，藉由令複合材料緊密化而避免以壓力及/或熱力之形式供給能量時造成差排密度降低）扮演一個重要的角色。運用後述類型的機械合金化技術，可以製成尺寸低於100 nm並包埋有CNTs的微晶。在一些情形下，依據CNTs的直徑而定，可以容易地將CNTs包埋在位於100 nm至200 nm之尺寸範圍內的微晶中。特別是，經發現，由於經包埋之CNTs的額外安

定化效應，奈米安定作用對於尺寸介於100 nm和200 nm間的微晶也極為有效。

就作為連接裝置之金屬成份的鋁而言，本發明可容許迴避目前在鋁合金上所遭遇的許多問題。雖然高強度鋁合金係屬習知，諸如根據EN 573-3/4標準為併有鋅的Al7xxx或併有Li的Al8xxx，但不幸地，藉由陽極氧化法來包覆這些合金經證實是困難的。再者，若將不同的Al合金予以組合，則由於所涉合金的不同電化學電位，在接觸區域會發生腐蝕。另一方面，以固溶硬化技術為基礎的1xxx、3xxx和5xxx等系列鋁合金可藉由陽極氧化法進行包覆，但它們具有較差的機械性質、較低的溫度安定性且僅可藉由冷加工而進行相當低程度的硬化。

相對於此，若運用純鋁或鋁合金作為連接裝置之複合材料的金屬組份，則可提供一以鋁為主之複合材料，其因奈米安定作用而具有與現今可得到的最高強度鋁合金相當甚或更高的強度和硬度，其亦因奈米安定作用而具有增進的高溫強度，且易於進行陽極氧化法。若運用一高強度鋁合金作為本發明之複合物的金屬，則該複合物的強度甚至可以再升高。又，藉由適當地調整CNT在複合物內的百分比，可將機械性質調整至所希望的數值。因此，可以製造出具有相同金屬成份但具有不同濃度之CNT且因而具有不同機械性質的材料，其將會具有相同的電化學電位，因而在彼此連接時不易腐蝕。此不同於先前技術中需要不同機械性質時必須使用不同合金，因而令不同合金接觸時，腐

蝕永遠是一個問題。

本發明亦提供一種連接物，其包含第一部件、第二部件以及一用於連接該第一和第二部件的連接裝置，其中該第一和第二部件中之至少一者包含一金屬或一金屬合金。在許多情形下，該連接裝置相較於藉此連接的第一和第二部件必須具有不相同特別是更為優越的機械性質。傳統上，此意味著該連接裝置將會是一種與該第一及/或第二部件之金屬或金屬合金不相同的金屬或金屬合金，其具有所欲的機械性質，以諸如補償所連接之二部件的不同熱膨脹係數。然而，因為第一和第二部件以及連接裝置之間的化學電位大致上不相同，所以連接裝置對於該等部件會作用為一電池，因而在電解質的存在下導致接觸腐蝕。

相對而言，因為本發明之連接裝置的機械性質可藉由奈米顆粒的含量來調整，所以在許多情形下可以在連接裝置中使用與藉此連接之部件相同的金屬成份，且仍舊獲得適當不同的機械性質。藉此，一方面可確實地避免第一和第二部件間的接觸腐蝕，另一方面可確實地避免它們與連接裝置間的接觸腐蝕。

事實上，第一及/或第二部件以及連接裝置的金屬成份不需要相同，但實際上個別的化學電位間彼此偏離少於50 mV且較佳為少於25 mV即已足夠。

簡言之，因為在本發明的連接裝置中，奈米顆粒的含量可被控制以調整所欲機械性質，而非控制所使用的金屬含量，所以可有利地運用此一額外的自由度以獲致使用連

接裝置的連接物，其從電化學的觀點係可相容於所連接的部件，且仍然提供所欲的機械性質，該機械性質基於奈米顆粒的含量可與所連接的部件之機械性質極為不同。

確實已發現到，抗張強度和硬度可隨著CNT在複合材料中之含量在寬廣的範圍內大致成比例變化。就諸如鋁之輕金屬而言，已發現維氏硬度隨著CNT含量呈近乎線性增加。在CNT的含量超過約10.0wt%下，複合材料變得極為堅硬且易碎。因此，依所希望的機械性質而定，0.5至10.0wt%的CNT含量較佳。特別是，一位於2.0至9.0%之範圍內的CNT含量極為有用，因為它容許製造出具有卓越強度以及具有前述奈米安定作用之優點（特別是高溫安定性）的複合材料。

如前文所闡釋者，依據本發明之一態樣，用於連接第一和第二部件的連接裝置之機械性質可被特定地調適，無需應用不同的金屬成份，而是藉由變化奈米顆粒含量。相同的原則也當然可以適用於第一和第二部件本身，它們各可由一包含金屬或金屬合金以及奈米顆粒的複合材料所製成，且其中因奈米顆粒的含量不同，兩個部件的機械性質可以互不相同。在一較佳具體例中，第一和第二部件的奈米顆粒重量數值之間係相差該等數值中較高者的10%，較佳為20%。因此，若奈米顆粒的重量百分比在第一部件中為5%，而在第二部件中為4%，則這些百分比數值之間相差該等數值中較高者的20%。

此一概念可藉由提供一種由經奈米顆粒所強化之金屬

或金屬合金複合材料所製成的一體成型部件而再向前推進一步，其中奈米顆粒的濃度在一體成型部件的不同區域間有所變化。例如，若該部件為一板材，則奈米顆粒含量可沿著該板材之第一和第二端間的長度或寬度方向單調地增加，意指該板材在一靠近其第二端之區域相較於一靠近其第一端之區域會具有增加的抗張強度或維氏硬度。

請注意，本說明書中針對連接裝置而述及的相同材料、相同機械性質和相同製造方法也對等地適用於該一體成型部件，無需再加贅述。特別是，後述相同類型的複合粉材及其相同類型的加壓方法也對等地適用於該一體成型部件，為求簡明而省略相關敘述內容。

經敘述，複合金屬/CNT材料本身為諸如來自於US 2007/0134496 A1、JP 2007/154 246 A、WO 2006/123 859 A1、WO 2008/052 642、WO 2009/010 297和JP 2009/030 090者。彼等之詳細討論見於優先權申請案PCT/EP2009/006 737中，其被納入於此以供參照。

又，在優先權申請案PCT/EP2009/006 737中，提供了先前技術中有關CNT製造的回顧，其同樣地被納入於此以供參照。

當製造以CNT強化金屬為基礎的連接裝置時，先前技術中會發生一個有關於在操作CNT時可能造成暴露的問題（參見諸如 Baron P. A. (2003) “Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single Walled Carbon Nanotube Material”, NIOSH DART-02-191 Rev. 1.1

April 2003 ; Maynard A. D. et al. (2004) “Exposure To Carbon Nanotube Material: Aerosol Release During The Handling of Unrefined Singlewalled Carbon Nanotube Material”, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 67: 87-107 ; Han, J. H. et al. (2008) ‘Monotoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in Carbon Nanotube Research Facility’, Inhalation Toxicology, 20:8, 741-749)。

依據一較佳具體例，此一問題可藉由提供呈纏結型 CNT-黏聚體粉末之形式的CNT而減少至最低，該黏聚體具有一足夠大以致於因低度潛在含塵量而確保易於操作的平均尺寸。在此，較佳為至少95%的CNT-黏聚體具有一大於100 μm 的顆粒尺寸。較佳地，CNT-黏聚體的平均直徑介於0.05和5 mm之間，較佳為介於0.1和2 mm之間，且更佳為介於0.2和1 mm之間。

因此，與金屬粉末共同加工的奈米顆粒可易於操作，並具有使暴露最小化的潛力。由於黏聚體大於100 μm ，它們可藉由標準濾器而容易進行過濾，且預期可展現出EN 15051-B標準所規範的低度可呼吸性含塵量。又，含有大尺寸黏聚體的粉末具有可傾鑄性和可流動性，其可致使CNT來源材料易於操作。

雖然吾人在乍看之下可能會預期難以在奈米尺度上將CNT予以均勻地分散，並同時在毫米等級上使它們呈現高度纏結型黏聚體之形式，經本案發明人確認，運用機械合金化技術事實上是可以在整體複合物上達成均質且等向的

分散，該機械合金化技術乃是金屬和CNT顆粒的一個重覆變形、分離和焊合過程。事實上，如下文中參照一較佳具體例所闡釋者，藉由在高動能下進行機械合金化，該纏結型結構以及大型CNT-黏聚體的運用甚至有助於維持CNT的完整性。

再者，CNT的長度直徑比，又稱為長寬比，係較佳為大於3，更佳為大於10，且最佳為大於30。CNT的高長寬比亦有助於金屬微晶的奈米安定化。

在本發明之一較佳具體例中，至少一部分的CNTs具有一渦捲結構，該渦捲結構包含一或多個翻捲石墨層，各個石墨層由二或更多個彼此層疊的石墨烯層（graphene layers）所組成。此類型的奈米管首次被敘述於DE 10 2007 044 031 A1中，該件專利案公開於本申請案的優先權日之後。此種嶄新類型的CNT結構被稱作為「多渦捲」結構，俾與含有單一翻捲石墨烯層的「單渦捲」結構相區別。多渦捲型與單渦捲型CNTs之間的關係因而類似單壁型與多壁型圓柱形CNTs之間的關係。多渦捲型CNTs具有一螺旋形截面，且通常包含2或3個各具有6至12個石墨烯層的石墨層。

經發現，多渦捲型CNTs非常適合供用於前述奈米安定作用。原因之一在於，多渦捲型CNTs傾向於不沿著直線延伸而具有一彎曲或捲曲的多重摺曲構形，這也是它們易於形成高度纏結型CNTs的大型黏聚體之原因。此種易於形成一彎曲、摺曲且纏結之結構的傾向促使形成與微晶互鎖的三維網絡，並使微晶安定化。

咸相信，多渦捲結構非常適用於奈米安定作用的另一原因在於，當管體如翻開之書本扉頁一樣摺曲時，個別的薄層容易成扇形散開，從而形成一供與微晶互鎖的粗糙結構，此轉而被認為是一個缺陷安定化的機制。

又，基於多渦捲型CNT的個別石墨烯和石墨層顯然從CNT中心至周緣具有無任何間隙的連續拓撲形態，此亦容許其他材料更容易且更快速地嵌入於管體結構內，因為相較於Carbon 34, 1996, 1301-03中所述單渦捲型CNTs，或是相較於Science 263, 1994, 1744-47中所述具有洋葱型結構之CNTs，其有更多的開放性邊緣可形成嵌入體的入口。

在一較佳具體例中，至少一部分的奈米顆粒被功能化，特別是在進行機械合金化之前被粗糙化。當奈米顆粒係由多壁型或多渦捲型CNTs所形成時，該粗糙化程序可藉由令CNTs接受高壓以導致至少最外層中之至少一些CNTs斷裂來進行，該高壓為諸如5.0 MPa或更高且較佳為7.8 MPa或更高之壓力，此將於後文參照一特定具體例而闡釋之。由於奈米顆粒的粗糙化，可更加增進與金屬微晶的互鎖效應，因而更增進奈米安定作用。

在一較佳具體例中，金屬顆粒和奈米顆粒的加工係被進行，以藉由奈米顆粒來增加且安定化微晶的差排密度，以致於足以增進複合材料的平均維氏硬度至超過原始金屬之維氏硬度的40%或更高，較佳為80%或更高。

再者，加工係被進行以使差排安定化，亦即，遏制差排運動並遏制晶粒生長，以致足可使得藉由加壓複合物粉

末所形成之連接裝置的維氏硬度高於原始金屬的維氏硬度，且較佳為高於複合粉末之維氏硬度的80%。

高差排密度係較佳為藉由造成一球磨機之球體的高動能衝擊而產生。較佳地，在球磨機中，球體被加速至一至少8.0 m/s且較佳為至少11.0 m/s的速度。球體可藉由剪切力、摩擦力和撞擊力而與被加工材料進行交互作用，但撞擊對於藉由塑性變形而轉移至材料的總機械動能的相對貢獻會隨著球體的動能增加而增加。因此，球體的高速度係較佳為導致一高速動能衝擊，其轉而在微晶內導致一高差排密度。

較佳地，球磨機的研磨室是固定的，且球體是藉由一旋轉元件的旋轉運動來加速。此一設計可藉由以足夠的旋轉頻率來驅動旋轉元件，以使得其尖端以前述速度運動，而容易地且有效地將球體加速前述8.0 m/s、11.0 m/s或甚至更高的速度。此不同於具有旋轉鼓的習用球磨機或是行星式球磨機，這些習用球磨機中，球體的最高速率通常僅為5 m/s。又，應用固定式研磨室以及受驅動旋轉元件的設計易於調整規模，此意指相同的設計可供用於不同尺寸的球磨機，從實驗室型研磨機至工業規模的高處理量機械合金化技術用研磨機。

較佳地，旋轉元件的軸被水平定向，以使得重力對於球體和被加工材料的影響降至最低。

在一較佳具體例中，球體具有一為3.0至8.0 mm且較佳為4.0至6.0 mm的小直徑。在此小球體直徑下，球體間的接

觸區幾近點狀，因而造成極高的變形壓力，從而促使在金屬內形成一高差排密度。

球體的較佳材料為鋼、 ZiO_2 或是被氧化釔所安定化的 ZiO_2 。

機械合金化程序的品質亦依研磨室的球體填充程度以及球體與被加工材料的比例而定。若球體所佔有的體積大致對應於旋轉元件無法企及的腔室體積，則可達到良好的機械合金化結果。因此，球體的填充程度較佳為被選定成可使得球體所佔有的體積 V_b 對應於 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ ，其中 V_c 為研磨室的體積， r_R 為旋轉元件之半徑，且 l 為研磨室在轉子軸向上的長度。再者，被加工材料，亦即（金屬+奈米顆粒）/球體的重量比例係較佳為介於1：7至1：13之間。

雖然帶有高動能的研磨有利於增加金屬微晶內的差排密度，但高動能實際上會導致嚴重的問題。第一個問題在於，許多金屬因延展性而易於黏附於球體、腔室壁或旋轉元件，因而無法進一步加工。就諸如Al等輕金屬來說，此尤為真切。結果是，未經完全加工的材料部分不會具有奈米安定化CNT-金屬複合物的所欲品質，且由此所形成的產品品質可能具有局部缺陷，可能導致成品破裂或失效。因此，所有的材料被完全地且均勻地加工是非常重要的。

高動能加工時所遭遇到的第二個問題在於，CNT可能被磨耗或破壞至一不再與金屬微晶發生互鎖效應，亦即不再發生奈米安定作用的程度。

為克服這些問題，在本發明的一較佳具體例中，金屬與CNTs的加工包含第一和第二階段，其中在第一加工階段中，大多數或所有的金屬均被加工，且在第二階段中加入CNTs，且金屬和CNTs同時被加工。因此，在第一階段中，金屬可在CNTs被加入之前於高動能下被研磨至一為100 nm或更小的微晶尺寸，俾在此研磨階段中不會磨耗CNT。因此，第一階段進行一段適於產生具有一位在1至100 nm之範圍內之平均尺寸的金屬微晶之時間，其在一具體例中為20至60分鐘之時間。隨後，第二階段進行一段足以安定化微晶奈米結構的時間，其通常僅花費5至30分鐘。第二階段的短暫時間足以進行CNT和金屬的機械合金化，從而將CNT均質地分散於整個金屬基質，但不會過度破壞CNT。

為了在第一階段期間避免金屬黏附，經證實在第一階段期間已加入一些CNTs是非常有效的，其隨後可供用作為一研磨劑以避免金屬成份的黏附。此部分的CNT將被犧牲，因為它會被磨耗迨盡，且不具有任何能查覺到的奈米安定化效應。因此，在第一階段被加入的CNT部分會儘可能地維持少量，只要它可避免金屬組份的黏附即可。

在另一較佳具體例中，在加工期間，旋轉元件的轉速係循環地上升及下降。舉例而言，此一技術敘述於DE 196 35 500中，且被稱為「循環操作」。經發現，藉由以旋轉元件之高低轉速的交替循環進行加工，可以非常有效地避免加工期間的材料黏附。該循環操作本身在前述專利案中已屬習知，經證實，其對於金屬和CNTs的機械合金化的特定應

用極為有用。

用於製造連接裝置的方法亦可包含將CNTs製成CNT粉末形式以作為來源材料。該方法可包含一製造CNT粉末的步驟，其係藉由利用由乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯（butadiene）和苯所構成的群組中之一或多者作為碳供體以進行催化性碳氣相沈積。較佳地，該催化劑包含由Fe、Co、Mn、Mo、Ni所構成的群組中之二或更多種元素。經發現，可以運用這些催化劑而以高產率製成CNTs，從而在工業規模下進行生產。較佳地，製造CNT粉末的步驟包含在500°C至1000°C下，運用一包含Mn和Co的催化劑將C₁-C₃碳氫化物予以催化性分解的步驟，且Mn和Co呈一位在2：3至3：2之範圍內的莫耳比。應用選定的催化劑、溫度以及碳供體，可以高產率製成CNTs，特別是呈大型黏聚體形狀並具有較佳之多渦捲構形者。

【實施方式】

為利於理解本發明的原理，現在將會參照圖式中所示較佳具體例，且將會運用特定用語來闡述該具體例。然而，應明瞭本發明的範圍不會因此而受到圍限，熟習於本發明所屬技術領域的人士通常可以在現在或未來思及所例示的連接裝置、方法和用途中之變化和修改以及本案所述原理的進一步應用。

一種用於製造本發明之連接裝置的加工策略係概述於後。為此，將會闡述用於製造組成份材料的方法，以及從

這些組成份材料製成複合材料的方法。再者，也會討論數種用於加壓複合材料以形成連接裝置或連接裝置胚料的方法。

在較佳具體例中，該加工策略包含下列步驟：

- 1)製出高品質的CNTs，
- 2)將該等CNTs予以功能化，
- 3)將液體金屬或合金霧化噴射進入惰性環境中，
- 4)高能研磨金屬粉末，
- 5)藉由機械合金化將CNTs予以機械分散於金屬內，
- 6)加壓金屬-CNT複合物粉末，以形成連接裝置或其胚料，以及
- 7)進一步加工經加壓成型之連接裝置或胚料。

前述步驟的較佳具體例詳述於後。再者，一種應用由此所製成之連接裝置的連接物將顯示於後。

1. 高品質CNTs的製造

在第1圖中顯示藉由在一具流化床反應器12內進行催化性CVD而製出高品質CNTs的設備10。反應器12被加熱裝置14所加熱。反應器12具有一下方入口16供導入惰性氣體和反應物氣體，一上方排放口18用於從反應器12中排出氮氣、惰性氣體和副產物，一催化劑入口20供導入催化劑，以及一個CNT排放口22供排放反應器12內所形成的CNTs。

在一較佳具體例中，藉由DE 10 2007 044 031 A1中所敘述的一種方法來製造多渦捲型CNTs，該件專利案已於本

申請案的優先權日之後公開，且其完整的揭露內容被納入於本申請案中以供參照。

首先，將氮氣導入下方入口16以作為一惰性氣體，同時藉由加熱裝置14將反應器12加熱至一為650°C的溫度。

接著，經由催化劑入口20導入一催化劑。在此，該催化劑係較佳為一以Co和Mn為主之過渡性金屬催化劑，其中Co和Mn彼此之間的莫耳比介於2：3至3：2之間。

接著，將一反應物氣體和一惰性氣體導入於下方入口16處，該反應物氣體包含一作為碳供體之用的碳氫化物氣體。在此，該碳氫化物氣體係較佳為包含C₁-C₃碳氫化物。反應物氣體與惰性氣體的比例可為約9：1。

經沈積而呈CNT形式的碳係在CNT排放口22處排出。

催化劑材料通常被研磨至30至100 μm的尺寸。如第2圖中所示意者，可令數個初始催化劑顆粒黏聚，並藉由CVD將碳沈積於催化劑粒表面，以使得CNTs生長。依據本發明的較佳製造方法，生長而成的CNT形式長型纏結纖維黏聚體概示於第2圖右側。至少部分的催化劑仍會留存於CNT-黏聚體內。然而，由於CNT的生長極為快速且有效率，催化劑在黏聚體內的含量是微不足道的，因為黏聚體內的碳含量最終可高於95%，在一些具體例中甚至可高於99%。

在第3圖中顯示由此所形成的CNT-黏聚體之SEM影像。從「奈米尺度」觀之，該黏聚體極為巨大，具有大於1 mm的直徑。第4圖顯示CNT-黏聚體的放大影像，其中可見許多具有高長度直徑比的高度纏結型黏聚體。從第4圖可

見，具有一「捲曲」或「彎曲」的構形，因為各個CNT僅在許多彎折和摺曲之間具有相對短小的平直區段。咸相信，此種捲曲性或彎曲性與CNTs的獨特結構有關，在此稱之為「多渦捲結構」。多渦捲結構是一種包含一或多個翻捲石墨層的結構，其中各個石墨層由二或更多個彼此層疊的石墨烯層所組成。此一結構首先被敘述於DE 10 2007 044 031 A1中，該件專利案公開於本申請案的優先權日之後。

下表1概述由第1圖所示設備所製成的高純度多渦捲型CNT的特性。

表1

性質	數值	單位	方法
C-純度	>95	wt%	灰化
游離非晶形碳	-	wt%	TEM
平均外徑	~13	nm	TEM
平均內徑	~4	nm	TEM
長度	1->10	μm	SEM
總體密度	130-150	kg/m ³	EN ISO 60

請注意，這些CNTs具有超過95 wt%的極高C-純度。再者，在1至10 μm的長度下，平均外徑僅有13 nm，亦即，這些CNTs具有極高的長寬比。另一個突出的性質在於高總體密度，其位在一為130至150 kg/m³的範圍內。高總體密度大大地促進了CNT-黏聚體粉末的操作性，並致使其易於傾鑄且有效儲存。當應用複合材料以工業規模製造連接裝置

時，此性質極為重要。

具有表1所示性質的CNT-黏聚體可以高處理量而被快速地且高效率地製成。迄今，申請人已有能力年產60噸的此類型CNT-黏聚體。

表2概述申請人亦能夠生產但具有較低生產能力的一種極高純度CNT-黏聚體的相同性質。

表2

性質	數值	單位	方法
C-純度	>99	wt%	灰化
游離非晶形碳	-	wt%	TEM
平均外徑	~13	nm	TEM
平均內徑	~4	nm	TEM
長度	1->10	μm	SEM
總體密度	140-230	kg/m ³	EN ISO 60

第5圖顯示CNT-黏聚體的顆粒尺寸分佈。橫座標表示以μm為單位的顆粒尺寸，而縱座標表示累進體積含量。從第5圖可知，幾乎所有的CNT-黏聚體皆具有大於100 μm的尺寸。此意味著實際上所有的CNT-黏聚體均能夠濾經標準濾器。這些CNT-黏聚體在EN 15051-B標準下具有低度可呼吸性含塵量。因此，本發明較佳具體例中所使用的超大型CNT-黏聚體使得CNT可安全且便利地操作，再次，此性質在從實驗室轉移工業規模時是最為重要的。又，由於CNT-黏聚體的大型尺寸，CNT粉末會具有良好的可傾鑄性，此亦大

大地增進了操作性。因此，這些CNT-黏聚體致使巨觀操作性質得以與奈米尺度上的材料特性相結合。

2. CNT的功能化

在一較佳具體例中，於進行機械合金化之前先將CNTs予以功能化。功能化之目的在於將CNTs予以處理，以增進複合材料中金屬微晶的奈米安定化。在該較佳具體例中，此功能化係藉由將至少一些CNTs的表面予以粗糙化來達成。

在此，令第6a圖所示CNT-黏聚體接受 100 kg/cm^2 (9.8 MPa)的高壓。藉著施加此一高壓，如第6b圖所示，黏聚體結構因而被維持，亦即，經功能化的CNTs仍呈黏聚體的形式，且保留前述關於低度可呼吸性含塵量及操作便利性的優點。再者，經發現，雖然CNT維持了相同的內部結構，但位於最外的一或數個薄層會綻開或破裂，從而如第6c圖所示發展成一粗糙表面。藉著該粗糙表面，可增進CNT與微晶之間的互鎖效應，從而增進奈米安定化效應。

3. 經由霧化產生金屬粉末

在第7圖中顯示一種經由霧化來產生金屬粉末的設備24。設備24包含一具有加熱裝置的容器，在該容器中將一供用作為複合材料之組成份的金屬或金屬合金予以熔融。將液體金屬或合金傾入一腔室30中，並被氬驅動氣體所迫使而沿著箭頭32所表示之方向經由一噴嘴總成34進入一含

有惰性氣體的腔室36中。在腔室36中，離開噴嘴總成34的液體金屬噴霧被一氬淬冷氣體38所淬冷，使得金屬液滴快速固化，並形成一金屬粉末40堆積在腔室36的底板上。此粉末形成供用以製造依據本發明具體例之連接裝置之複合材料的金屬組成份。

4. 高能研磨金屬粉末以及將CNT機械分散於金屬內

為了從依據第1段所述而製得並依據第2段所述進行功能化的CNT以及從依據第3段所述而製得的金屬粉末形成複合材料，必須將CNTs分散於金屬內。在較佳具體例中，此係藉由在一具高能研磨機42內進行機械合金化來達成，第8a圖顯示該高能研磨機的側向截面圖，而第8b圖顯示其端部截面圖。高能研磨機42包含一個研磨室44，其中一具有數個旋轉臂的旋轉元件46被配置成旋轉軸水平延伸。雖然此未被顯示於第8圖示意圖中，但旋轉元件46被連接至一驅動裝置，以在一高達1,500 RPM甚或更高的旋轉頻率下被驅動。特別是，旋轉元件46可在一旋轉速度下被驅動以使得各個臂48的軸向外伸尖端獲得一相對於本身呈靜止的研磨室44為至少8.0 m/s且較佳為超過11.0 m/s的速度。雖然未顯示於第8圖中，許多球體被設置於研磨室44內作為研磨構件。第9圖顯示兩個球體50的近視圖，其將詳述於後。在本實例中，球體係由鋼所製成，且具有一為5.1 mm的直徑。任擇地，球體50可由 ZiO_2 或是被氧化釔所安定化的 ZiO_2 所製成。

球體在高能研磨機42內的填充程度係被選定成使得被球體所佔有的體積對應於研磨室44座落在旋轉臂48所能達到之圓柱體體積以外的體積。換言之，球體所佔有的體積 V_b 對應於 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l$ ，其中 V_c 為研磨室44的體積， r_R 為旋轉臂48之半徑，且 l 為研磨室44在軸向上的長度。類似的高能球磨機揭露於DE 196 35 500、DE 43 07 083以及DE 195 04 540 A1中。

機械合金化的原理係參照第9圖來闡釋。機械合金化是一個程序，粉末顆粒52在其中被研磨球體50的高能撞擊造成的重覆變形、斷裂和熔焊所處理。在機械合金化期間，CNT-黏聚體會解構，且金屬粉末顆粒會被分成片段，且藉由此一程序，個別的CNTs會被分散於金屬基質內。因為球體的動能係依速度的二次方而定，所以主要目標在於將球體加速至10 m/s甚或更高的極高速度。本案發明人已利用高速頻閃攝影術來分析球體的動能，且可確認球體的最高相對速度概略對應於旋轉臂48尖端的最高速度。

雖然在所有類型的球磨機中皆令加工媒質接受撞擊力、剪切力和摩擦力，但在較高動能下由撞擊所轉移之能量的相對量會增加。在本發明的架構中，較佳為被施加於加工媒質的總體機械功中，撞擊的相對貢獻愈高愈好。基於此一理由，第8圖所示高能球磨機42相較於一般筒形球磨機、行星式球磨機或是磨碎機 (attritors)，因為可達到的球體動能較高。舉例而言，在行星式球磨機或是磨碎機中，球體的最高相對速度通常為5 m/s或更低。在筒形球磨機

中，球體被設定成藉由令研磨室旋轉進行運動，球體的最高速度係依旋轉速度和旋轉室的尺寸此二者而定。在低轉速下，球體被移動至所謂的「瀑布模式」，其中以磨擦力和剪切力為主。在較高的旋轉頻率下，球體的運動進入所謂的「奔流模式」，其中球體是因重力而以自由落體模式進行加速，因此，最高速度係依球磨機的直徑而定。但是，即使是對於最大型的筒形球磨機而言，最高速度也很難超過7 m/s。因此，如第8圖所顯示之設有一固定研磨室44以及一受驅動旋轉元件46的HEM設計為較佳者。

在高動能下加工金屬粉末時，有兩個效應與複合材料的強化有關。第一個效應是微晶尺寸的減小。依據霍爾-貝曲方程式（Hall-Petch equation），屈服應力 σ_y 的增加與微晶尺寸 d 的平方根成反比，亦即， $\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$ ，其中 K_y 是材料常數， σ_0 是完美晶體的屈服應力，換言之，是完美晶體對於差排運動的抵抗力。因此，藉由降低微晶尺寸，可以增加材料的強度。

高能撞擊對於金屬所造成的第二個效應是由於微晶差排密度的增加所造成的加工硬化效應。差排部位會累積、彼此產生交互作用，且作為明顯妨礙彼等之運動的釘紮點或障礙物。此又再次導致材料屈服強度 σ_y 的增加，而後造成延展性的降低。

在數學上，屈服強度 σ_y 與差排密度 ρ 之間的相關性可被表示如下： $\sigma_y = G \cdot \alpha \cdot b \cdot \sqrt{\rho}$ ，其中 G 為剪切模量， b 是柏格式

向量，且 α 是材料特定常數。

然而，許多金屬，特別是鋁等輕金屬，具有相當高的延展性，使得不易藉由高能研磨機進行加工。由於高延展性，金屬容易黏附於研磨室44的側壁或是旋轉元件46處，因而可能研磨不完全。此種黏附作用可藉由運用諸如硬脂酸等研磨輔助劑來抵消。在相同發明人的WO 2009/010297中已解釋，CNT本身可作用為一研磨劑，以避免金屬粉末的黏附。然而，在足夠能量下同時研磨金屬粉末與CNT，且經歷一足夠時間而使得金屬微晶的尺寸降低至100 nm或更低時，CNT易遭破壞至所希望的奈米安定化作用被大幅犧牲的程度。

依據較佳具體例，高能研磨因而在兩階段中進行。在第一階段中，金屬粉末以及僅僅一部分的CNT粉末被加工。此第一階段進行一段適於產生具有低於200 nm且較佳為低於100 nm之平均尺寸的金屬微晶的時間，通常歷時20至60分鐘。在此第一階段中，加入最低量的CNT以避免金屬黏附。此CNT被犧牲作為研磨劑，亦即，它在最終複合材料中不會具有顯著的奈米安定化效應。

在第二階段中，加入剩餘的CNT，並進行CNTs和金屬的機械合金化。在此階段中，第3圖和第6b圖中所示顯微黏聚體必須藉由機械合金化而被分解成為分散於金屬基質內的個別CNTs。在實驗中已證實，事實上可以藉由高能研磨而容易地解構CNT，以其他分散方法則不容易達成。又，經觀察，在第二階段中添加於金屬基質內之CNTs的完整性

非常好，從而獲致奈米安定化效應。至於非纏結型CNTs在金屬基質內的完整性，咸相信，運用較大尺寸黏聚體較為有利，因為位於黏聚體內部的CNTs在某種程度上會被位於外部CNTs所保護。

再者，在第一階段中，旋轉元件46的轉速較佳為如第10圖所示週期性地升降。如第10圖所示，轉速被控制成交替循環，亦即，高速週期係在1,500 rpm下持續4分鐘，而低速週期在800 rpm下持續1分鐘。經發現，此種轉速的循環調變可以阻抗黏附。這種循環操作已敘述於DE 196 35 500中，且已成功地應用於本發明的架構中。

藉由前述程序，可以獲得一種粉末複合材料，其中具有高差排密度並具有低於200 nm且較佳為低於100 nm之平均尺寸的金屬微晶被均勻分佈的CNTs所至少部分地分開且微安定化。第11a圖顯示依據本發明之一具體例的複合材料顆粒的一個切面。在第11a圖中，金屬組成份為鋁，且CNTs具有如第1段所述程序而製得的多渦捲類型。從第11a圖可知，該複合材料的特徵在於，座落在CNT篩網結構中之金屬微晶在奈米尺度上的等向性分佈。相對於此，第11b圖所示之WO 2008/052642的複合材料具有一非等向性薄層結構，導致非等向性機械性質。

第12圖顯示含有鋁以及被分散於複合材料內之CNT的複合材料SEM影像。在數字①所標註的位置處，可見沿著微晶晶界延伸的CNT實例。這些CNTs使個別微晶彼此分離，從而有效地遏制了微晶的晶粒生長且安定了差排密

度。在參考數字②所標註的位置處，可見CNTs被含納或包埋於奈米微晶內，並像「頭髮」一樣從奈米微晶表面向外突伸。咸相信，這些CNTs已在前述高能研磨過程中像針般被壓入金屬微晶中。咸相信，這些被包埋或含納於個別微晶內的CNTs在奈米安定化效應上扮演一個重要角色，而奈米安定化效應又轉而獲致複合材料以及由此所製成之加壓成型物品的優異機械性質。

在較佳具體例中，令複合物粉末在一鈍化釜（未顯示）內接受鈍化處理。在此鈍化程序中，加工完成的複合物粉末係從研磨室42排出，同時維持在真空下或是一惰性氣體的氛圍下饋入鈍化釜中。在鈍化釜中，將複合材料予以緩慢地攪拌，並漸進地加入氧氣以使複合物粉末緩慢地氧化。此鈍化程序進行得愈慢，則複合物粉末的總體氧攝入量愈低。

粉末的鈍化再次促使粉末操作成為在工業規模上供製造成品或半成品的原料。

5. 複合材料粉末的加壓成型

複合材料粉末隨後供用作為原料，以藉由粉末冶金法形成連接裝置成品或半成品。特別是，經發現，本發明的粉末材料非常適合藉由冷均壓成型法（CIP）和熱均壓成型法（HIP）進一步加工。任擇地，該複合材料可藉由在接近某些金屬相之熔點的高溫下進行熱加工、粉末研磨法或粉末擠製成型法而進一步加工。經觀察，由於CNT的奈米安

定化效應，複合材料的黏度即使在高溫下也會增加，使得複合材料可藉由粉末擠製成型法或流壓成型法進行加工。再者，粉末可藉由粉末滾軋法直接進行加工。

本發明的複合材料的顯著優點在於，粉末顆粒的有利機械性質可在經加壓成型的成品或半成品中維持。舉例來說，當應用多渦捲型CNT和Al5xxx時，藉由運用第4段所述機械合金化過程，可獲得具有超過390 HV之維氏硬度的複合材料。值得注意的是，即使將粉末材料加壓成為連接裝置成品之後，維氏硬度仍能維持在超過此數值的80%。換言之，基於安定化奈米結構，個別複合粉末顆粒的硬度可大致被轉移至經加壓成型的連接裝置。在本發明之前，經加壓成型的物品中是不可能具有此一硬度。

6. 連接裝置

第13圖顯示一種連接物52，其包含第一部件54、第二部件56以及一用於連接該第一和第二部件的連接裝置58。舉例而言，第一部件54可為引擎汽缸體的一個部分，而第二部件56可為汽缸頭蓋的一個部件，彼等藉由依據本發明之具體例的連接裝置58而彼此相接。在此一應用中，理想的連接裝置應具有高機械強度、高熱安定性以及重量輕。不幸地，如前所述，諸如高強度Al合金等習用輕金屬合金重量輕且具有高機械強度，但無法提供熱安定性。再者，基於前文所述理由，從這些高強度鋁合金製成連接裝置是困難且成本甚高的。此外，即使發現到具有所欲機械性質

的金屬合金，也會有進一步的問題在於連接裝置與第一和第二部件各者間的電化學電位不相同，在適當電解質的存在下會導致接觸腐蝕。

然而，在第13圖的連接物52中係使用依據本發明之具體例的連接裝置58，此容許藉由奈米顆粒的含量，特別是CNT的含量，來控制連接裝置58的機械性質，而非藉由所使用的金屬部件。因此，連接物52可藉由在第一和第二部件54, 56各者以及連接裝置58中運用相同的金屬成份而製成，其中連接裝置58的所欲機械性質係以前述奈米安定化效應為基礎而藉由奈米顆粒的含量來提供，以使得部件54, 56與連接裝置58之間不存在有電蝕電位差。藉此方式可有效防止接觸腐蝕，而無需犧牲連接裝置58的機械性質。

實際上，不需要所有與連接物52有關的金屬成份皆相同，只要電化學電位上的差異低至足以在使用期間防止接觸腐蝕即可。在許多情形下，若化學電位差低於50 mV且較佳為25 mV，則可防止接觸腐蝕。

再者，若第一部件54為引擎汽缸體的一個部分，且第二部件56可為汽缸頭蓋的一個部分，則適用於形成這些部件的輕量材料為Al5xxx。在此情形下，連接裝置58，亦即一連接用螺栓，可由一包含相同金屬含量但具有2至6wt%之CNT分量的複合物材料來製成，以提供所欲的抗張強度。尤甚者，由於前述奈米安定化效應，連接裝置58亦具有足夠的熱安定性，使得機械性質即使在高溫環境下進行延伸操作期間也會守恆。事實上，增進的熱安定性使得依

據本發明的連接裝置非常適合應用於引擎、渦輪機或其他涉及高溫的用途。本發明之連接裝置在連接物上的其他有用用途在於超高亮度結構、高階運動用品、航太科技以及助行器。

如已參照第13圖所闡述者，在本發明的架構中，連接裝置的機械性質可藉由奈米顆粒（特別是CNT）的含量來控制，而非藉由所使用的金屬成份。此一原則非僅適用於連接裝置58，也可適用於被它所連接的部件54和56。對此可參照第14圖以為例示，其顯示四個部件60a至60d，各包含一經奈米顆粒所強化的金屬複合物材料。第14圖所示具體例中係假設各個部件60a至60d的金屬或金屬合金成份相同，但部件間的奈米顆粒（特別是CNT）的濃度不同，如第14圖中以不同密度之點所示意表示者。又，相鄰部件60a至60d係被連接裝置62所連接，而連接裝置62亦由一經奈米顆粒所強化的金屬複合物材料所製成。

即使是各個部件60a至60d和連接裝置62中使用相同的金屬成份，這些元件個別的機械性質也可藉由適當的奈米顆粒含量來控制。特別是，此意指由個別部件60a至60d所形成的樺接產品64在不同的區域會具有不同的機械性質。例如，位於樺接產品64最左方由部件60a所構成的部件由於具有較高的奈米顆粒含量，其維氏硬度和抗張強度大於位在最右端由部件60d所構成者。藉此方式，樺接產品可由具有不同奈米顆粒含量的相同金屬所形成，從而在不同的區域會具有不同的機械性質。在此方面的例示性應用可以機

翼為例，其中較佳為機翼材料的抗張強度在靠近機身處相較於翼端處為高。再次，樁接產品64的不同區域及其連接裝置62可以使用相同金屬，且各個元件60a至60d和62仍然具有可特定地順應其功能的機械性質，是具有極大實用優點的。特別是，因為使用相同的金屬成份，所以可以避免組合具有不同化學電位之金屬或合金時所經常發生的接觸腐蝕問題。

雖然在各個部件60a至60d和連接裝置62中使用相同的金屬似乎特別具有吸引力，但具體例並不侷限於此。為達實用目的，若金屬成份被選定可使得部件60a至60d和62中任二個相接元件的電化學電位彼此偏離低於50 mV且較佳為低於25 mV，即已足夠。

相同的概念可進一步延伸，如第15圖所示，在單一個一體成型產品66的不同區域中可藉由局部變化奈米顆粒含量而達到不同的機械性質。一體成型部件66再次由一經奈米顆粒所強化的金屬或金屬合金所形成，其中奈米顆粒的濃度在一體成型產品66的不同區域中互不相同。特別是，如以點密度所示意表示者，第15圖中一體成型部件66最左端的奈米顆粒濃度高於右端，致使一體成型部件66的左端具有較高的抗張強度和維氏硬度。

請注意，前文特定針對連接裝置所敘述的所有材料、材料組合和製造方法亦可對等地應用於製造第15圖的一體成型部件66。特別是，用於獲致奈米安定化作用的相同微小微晶尺寸亦可適用於一體成型部件66的材料，且較佳為

使用相同類型的CNT。又，以製造複合物粉末材料並將該粉末材料加壓成型為一體成型部件66成品為基礎的相同製造方法亦可適用。

特定參照第15圖的實例可以知道，藉由粉末擠製成型法或粉末滾軋法，其中在滾軋或擠製期間將奈米顆粒化合物予以變化，可以極為有效率地製得一體成型部件。此可藉由諸如製備二或更多種具有不同奈米顆粒含量的不同類型複合物粉末材料來達成，甚至可以有一種粉末完全不含奈米顆粒，再於滾軋或擠製時將複合物粉末適當地混合。

再者，第15圖中所示一體成型部件66亦可藉由令已依所欲被配製成不同部分中具有不同奈米顆粒濃度的粉末材料接受熱均壓成型、冷均壓成型或燒結而製得。

雖然圖式和說明書中呈示並詳述較佳的例示性具體例，但它們應視為純粹供例示之用，而非作為本發明的限制。就此，請注意，僅有較佳的例示性具體例被呈示並詳述，且目前或未來落在所附申請專利範圍之保護範圍內的所有變化和修改均應受到保護。

【圖式簡單說明】

第1圖為一顯示高品質CNTs的製造設備的示意圖。

第2圖為一顯示從黏聚化初始催化劑顆粒製造CNT-黏聚體的示意圖。

第3圖為CNT-黏聚體的SEM圖像。

第4圖為第3圖的CNT-黏聚體的近視圖，顯示高度纏

結型 CNTs。

第 5 圖為顯示從第 1 圖所示生產設備所製得之 CNT-黏聚體的尺寸分佈圖。

第 6a 圖為 CNT-黏聚體在進行功能化之前的 SEM 影像。

第 6b 圖為相同 CNT-黏聚體在進行功能化之後的 SEM 影像。

第 6c 圖為顯示單一 CNT 在進行功能化之後的 TEM 影像。

第 7 圖為顯示一用於將液體合金霧化噴射進入惰性環境中之設備的示意圖。

第 8a 和 8b 圖分別為針對高能研磨法所設計之球磨機的側視和端視截面圖。

第 9 圖為一概念圖，顯示藉由高能研磨法進行機械合金化的機制。

第 10 圖為 HEM 轉子在循環操作模式下相對於時間的旋轉頻率圖。

第 11a 圖顯示本發明複合物在一經過複合物顆粒的截面中的奈米結構。

第 11b 圖顯示 WO 2008/052642 A1 和 WO 2009/010297A1 中所揭複合物材料的類似截面圖，供與第 11a 圖作比較。

第 12 圖顯示依據本發明之一具體例的複合材料的 SEM 影像，其中 CNTs 被包埋於金屬微晶內。

第 13 圖顯示一連接物的示意圖，其使用依據本發明之一具體例的連接裝置。

第 14 圖顯示一連接物的示意圖，其在四個部件間以依據本發明之一具體例的連接裝置相連接，這四個部件係由被不同濃度之奈米顆粒所強化的金屬複合材料所製成。

第 15 圖顯示由經奈米顆粒所強化之金屬所製成的一體成型部件的示意圖，其中奈米顆粒的濃度在一體成型部件的不同區域間有所變化。

【主要元件符號說明】

10	設備	42	研磨機
12	反應器	44	研磨室
14	加熱裝置	46	旋轉元件
16	下方入口	48	臂
18	上方排放口	50	球體
20	催化劑入口	52...	連接物
22	CNT排放口	54...	第一部件
24	設備	56...	第二部件
30	腔室	58...	連接裝置
32	箭頭	60a、60b、60c、60d	部件
34	噴嘴總成	62...	連接裝置
36	腔室	64...	樺接產品
38	淬冷氣體	66...	一體成型部件
40	金屬粉末		

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99104052

C22C 48/14 (2006.01)

※ 申請日：99.2.10

※IPC 分類：

C22F 3/60 (2006.01)

B22F 3/02 (2006.01)

C22C 101/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一種連接裝置及其製造方法與連接物

A CONNECTION MEANS, A METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME AND A MATERIAL
CONNECTION

二、中文發明摘要：

本案揭露一種由金屬所製成的連接裝置58，特別是由諸如Al、Mg、Cu或Ti或是包含彼等中之一個或多個之合金所製成的一連接裝置58。該連接裝置58係由該金屬經奈米顆粒所強化的一複合材料所製成，該奈米顆粒係特別為CNT，其中該經強化之金屬具有一微結構，該微結構包含至少部分地被該等奈米顆粒所隔離的金屬微晶。

三、英文發明摘要：

Disclosed herein is a connection means 58 made from metal, and in particular Al, Mg, Cu or Ti, or an alloy comprising one or more thereof. The connection means 58 is made from a compound material of said metal reinforced by nanoparticles, in particular CNT, wherein the reinforced metal has a microstructure comprising metal crystallites at least partly separated by said nanoparticles.

七、申請專利範圍：

1. 一種由金屬所製成的連接裝置(58)，特別是由諸如Al、Mg、Cu、Ti或是包含其中一個或多個之一合金所製成的連接裝置，其特徵在於該連接裝置(58)係由該金屬經奈米顆粒所強化的一複合材料所製成，該奈米顆粒係特別為CNT，其中該經強化之金屬具有一微結構，該微結構包含至少部分地被該等奈米顆粒所隔離的金屬微晶。
2. 如申請專利範圍第1項之連接裝置(58)，該連接裝置(58)為螺釘、支架、樞軸或鉚釘其中之一者。
3. 如申請專利範圍第1或2項之連接裝置(58)，其中一複合物包含金屬微晶，該等金屬微晶具有位於1 nm至100 nm且較佳為10 nm至100 nm之範圍內之尺寸，或是位於超過100 nm且至高為200 nm之範圍內之尺寸。
4. 如前述申請專利範圍中任一項之連接裝置(58)，其中奈米顆粒亦被含納於至少一些微晶內。
5. 如前述申請專利範圍中任一項之連接裝置(58)，其中該複合材料的CNT含量依重量計係位於0.5至10.0%，較佳為2.0至9.0%且最佳為3.0至6.0%之範圍內。
6. 如前述申請專利範圍中任一項之連接裝置(58)，其中該等奈米顆粒是由CNTs所形成，至少一部分的該等CNTs具有一渦捲結構，該渦捲結構包含一或多個翻捲石墨層，各個石墨層由二或更多個彼此層疊的石墨烯層（graphene layers）所組成。

7. 如前述申請專利範圍中任一項之連接裝置(58)，其中至少一部分的該等奈米顆粒被功能化，特別是在彼等之外表面上進行粗糙化。
8. 如前述申請專利範圍中任一項之連接裝置(58)，其中該複合材料的維氏硬度（Vickers hardness）超過原始金屬之維氏硬度的40%或更高，較佳為80%或更高。
9. 如前述申請專利範圍中任一項之連接裝置(58)，其中該金屬係由Al合金所形成，且該複合材料的維氏硬度高於250 HV，較佳為高於300 HV。
10. 一種連接物(52)，其包含一第一部件(54)、一第二部件(56)以及用於連接該第一和第二部件(54, 56)的一連接裝置(58)，

其中該第一和第二部件(54, 56)中之至少一者包含一金屬或一金屬合金，以及

其中該連接裝置(58)係由經奈米顆粒所強化之金屬的一複合材料所製成，

其中該第一和第二部件(54, 56)中之至少一者的金屬或金屬合金係相同於該連接裝置(58)的金屬成份，或是具有偏離該連接裝置(58)之金屬成份的一電化學電位為低於50 mV且較佳為低於25 mV的電化學電位。
11. 如申請專利範圍第10項之連接物(52)，其中該連接裝置(58)為如申請專利範圍第1至9項中任一項之一連接裝置(58)。
12. 如申請專利範圍第10或11項之連接物(52)，其中由該第

一部件(54)、該第二部件(56)和該連接裝置(58)所構成的群組中之至少二個構件係由經奈米顆粒所強化但具有不同奈米顆粒濃度之金屬或金屬合金的一複合材料所製成。

13. 如申請專利範圍第12項之連接裝置(58)，其中該等二個構件的奈米顆粒重量百分率之數值相差該等數值中較高者的至少10%，較佳為至少20%。
14. 一種由經奈米顆粒所強化之金屬或金屬合金的複合材料所製成的一體成型部件(66)，其中奈米顆粒的濃度在該一體成型部件的不同區域間有所變化。
15. 如申請專利範圍第12項之一體成型部件(66)，其中該奈米顆粒濃度沿著該一體成型部件的至少一方向而變化。
16. 一種用於製造連接裝置(58)的方法，其包含下列步驟：
製造一複合物粉末材料，該材料包含一金屬以及許多奈米顆粒，特別是奈米碳管（CNT），
該等複合物粉末顆粒包含至少部分地被該等奈米顆粒所彼此隔離的金屬微晶，以及
將該複合物粉末加壓成型為連接裝置(58)的成品或該連接裝置(58)的胚料之一步驟。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該將該複合物粉末加壓成型之步驟包含熱均壓成型、冷均壓成型、粉末擠製成型、粉末滾軋或燒結。
18. 如申請專利範圍第16或17項之方法，其中該複合物粉

末顆粒包含輕金屬微晶，該等輕金屬微晶具有位於1 nm至100 nm且較佳為10 nm至100 nm範圍內之尺寸，或是位於超過100 nm且最高為200 nm之範圍內之尺寸。

19. 如申請專利範圍第16至18項中任一項之方法，其更包含藉由機械合金化來加工一金屬粉末和該等奈米顆粒以形成該複合物粉末的一步驟。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中該金屬粉末和該等奈米顆粒係被加工成使得奈米顆粒亦被含納於至少一些微晶內。
21. 如申請專利範圍第16至20項中任一項之方法，其中該金屬為一輕金屬，特別是Al、Mg、Ti或是包含這些輕金屬中一個或多個之一合金、Cu或是一Cu合金。
22. 如申請專利範圍第16至21項中任一項之方法，其中該等奈米顆粒係由奈米碳管（CNT）所形成，該等奈米碳管係呈纏結型CNT黏聚體粉末之形式，且具有足夠大以致於因低含塵潛力而易於操作的一平均尺寸。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該等CNT黏聚體中至少95%具有一大於100 μm 的顆粒尺寸。
24. 如申請專利範圍第22或23項之方法，其中該等CNT黏聚體的平均直徑介於0.05和5 mm之間，較佳為介於0.1和2 mm之間，且最佳為介於0.2和1 mm之間。
25. 如申請專利範圍第16至24項中任一項之方法，其中該等奈米顆粒，特別是CNTs，的長度直徑比大於3，較佳

為大於10，且最佳為大於30。

26. 如申請專利範圍第16至25項中任一項之方法，其中該複合材料的CNT含量依重量計係位於0.5至10.0%，較佳為2.0至9.0%且最佳為3.0至6.0%之範圍內。
27. 如申請專利範圍第16至26項中任一項之方法，其中該等奈米顆粒是由CNTs所形成，至少一部分的該等CNTs具有一渦捲結構，該渦捲結構包含一或多個翻捲石墨層，各個石墨層由二或更多個彼此層疊的石墨烯層所組成。
28. 如申請專利範圍第16至27項中任一項之方法，其包含功能化之一步驟，特別是在進行機械合金化之前，將至少一部分的該等奈米顆粒予以粗糙化。
29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該等奈米顆粒係由多壁型或多渦捲型CNTs所形成，且該粗糙化係藉由令該等CNTs接受高壓以導致至少最外層中之至少一些CNTs斷裂來進行，特別是，該高壓為5 MPa或更高且較佳為7.8 MPa或更高之壓力。
30. 如申請專利範圍第16至29項中任一項之方法，其中該加工係被進行以藉由奈米顆粒來增加且安定化該等微晶的差排密度，以致於足以增進該複合材料及/或藉由加壓該複合材料所製得之連接裝置(58)的平均維氏硬度至超過原始金屬之維氏硬度的40%或更高，較佳為80%或更高。
31. 如申請專利範圍第16至29項中任一項之方法，其中該

加工係被進行以使差排安定化並充分遏制晶粒生長，以致足可使得藉由加壓該複合物粉末所形成之連接裝置(58)的維氏硬度高於原始金屬的維氏硬度，且較佳為高於該複合粉末之維氏硬度的80%。

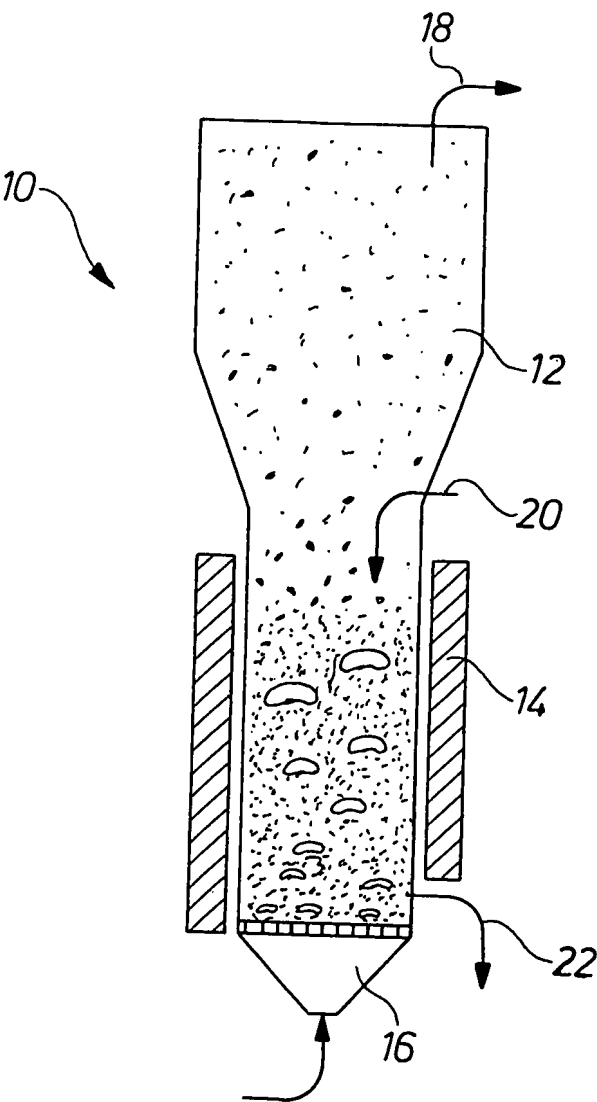
32. 如申請專利範圍第19至31項中任一項之方法，其中該機械合金化係運用一具球磨機(42)來進行，該球磨機(42)包含一研磨室(44)以及球體(50)作為研磨元件。
33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中該等球體(50)被加速到至少5 m/s，較佳為至少8 m/s且最佳為至少11 m/s的速度。
34. 如申請專利範圍第32或33項之方法，其中該研磨室(44)是固定的，且該等球體(50)是藉由一旋轉元件(46)的旋轉運動來加速。
35. 如申請專利範圍第34項之方法，其中該旋轉元件(46)的一軸被水平定向。
36. 如申請專利範圍第32至35項中任一項之方法，其中該等球體(50)具有3至8 mm且較佳為3至6 mm的一直徑及/或由鋼、 ZrO_2 或是被氧化釔所安定化的 ZrO_2 所製成。
37. 如申請專利範圍第32至36項中任一項之方法，其中該等球體(50)所佔有的體積 V_b 對應於 $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ ，其中
 V_c 為該研磨室(44)的體積， r_R 為該旋轉元件(46)之半徑，且 l 為該研磨室(44)在該旋轉元件(46)之軸向上的長度。

38. 如申請專利範圍第32至37項中任一項之方法，其中該研磨室(44)內提供有一惰性氣體，特別是Ar、He或N₂，或是一真空環境。
39. 如申請專利範圍第32至38項中任一項之方法，其中(金屬+奈米顆粒)相對該等球體的重量比例係介於1：7至1：13之間。
40. 如申請專利範圍第16至39項中任一項之方法，其中該對於金屬和奈米顆粒的加工包含第一和第二加工階段，
其中在該第一加工階段中，大多數或所有的該金屬被加工，以及
在該第二階段中加入奈米顆粒，特別是CNTs，且該金屬和該等奈米顆粒同時被加工。
41. 如申請專利範圍第40項之方法，其中在該第一階段中已加入一部分之該等奈米顆粒，以避免該金屬的黏附。
42. 如申請專利範圍第40或41項之方法，其中該第一階段係進行一段適於產生具有低於200 nm且較佳為低於100 nm之一平均尺寸的金屬微晶的時間，特別是20至60分鐘的時間。
43. 如申請專利範圍第40至42項中任一項之方法，其中該第二階段係進行一段足以藉由該等奈米顆粒來安定化該等微晶之微結構的時間，特別是5至30分鐘的時間。
44. 如申請專利範圍第40至43項中任一項之方法，其中該第二階段短於該第一階段。

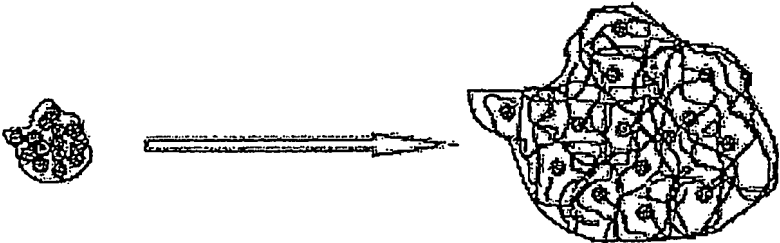
45. 如申請專利範圍第34至44項中任一項之方法，其中在該加工期間，該旋轉元件(46)的旋轉速度係週期性地升降。
46. 如申請專利範圍第16至45項中任一項之方法，其中該等奈米顆粒係由呈CNT粉末形式之CNTs所形成，該方法更包含製造該CNT粉末的一步驟，其係藉由利用由乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯和苯所構成的群組中之一或多個作為一碳供體以進行催化性碳氣相沈積。
47. 如申請專利範圍第46項之方法，其中該催化劑包含由Fe、Co、Mn、Mo、Ni所構成的群組中之二或更多種元素。
48. 如申請專利範圍第46或47項之方法，其中該製造CNT粉末的步驟包含一個在500°C至1000°C下，運用包含Mn和Co的一催化劑將C₁-C₃碳氫化物予以催化性分解的步驟，且Mn和Co呈位在2：3至3：2之範圍內的一莫耳比。
49. 如申請專利範圍第16至48項中任一項之方法，其更包含形成一金屬粉末作為該複合材料的金屬組成份之一步驟，其係藉由將一液體金屬或合金霧化噴射進入一惰性環境中。
50. 如申請專利範圍第16至49項中任一項之方法，其更包含將經加工之複合材料予以鈍化的一步驟。
51. 如申請專利範圍第50項之方法，其中該複合材料係被

饋入一鈍化室中並在該鈍化室中進行攪拌，同時漸進地加入氧氣以使該複合材料氧化。

八、圖式：



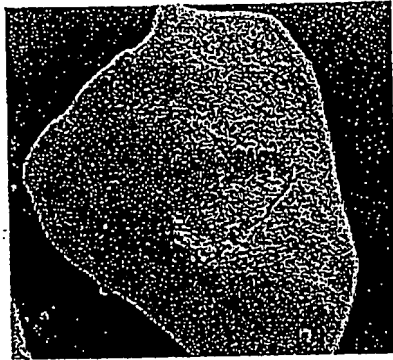
第 1 圖



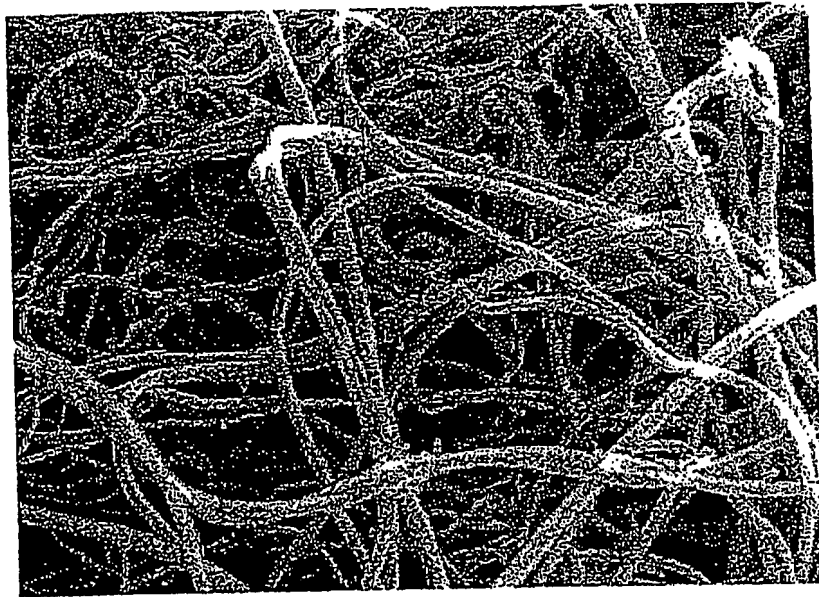
黏聚化初始催化劑顆粒

CNT-黏聚體

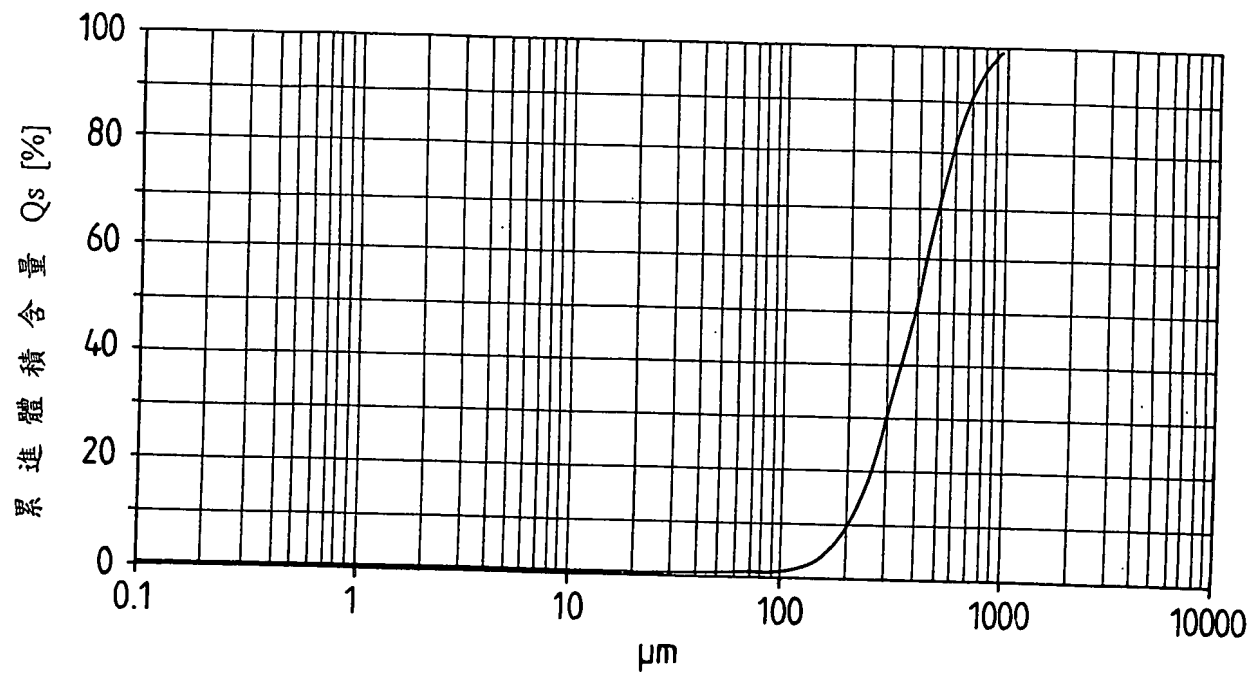
第 2 圖



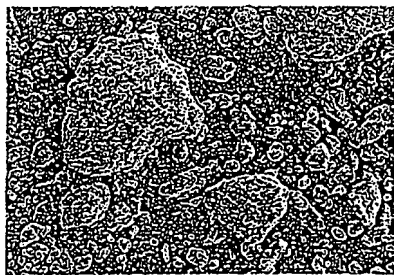
第 3 圖



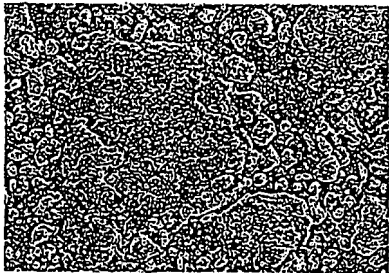
第 4 圖



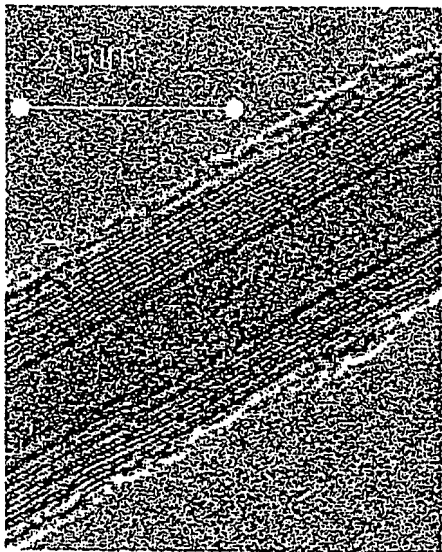
第 5 圖



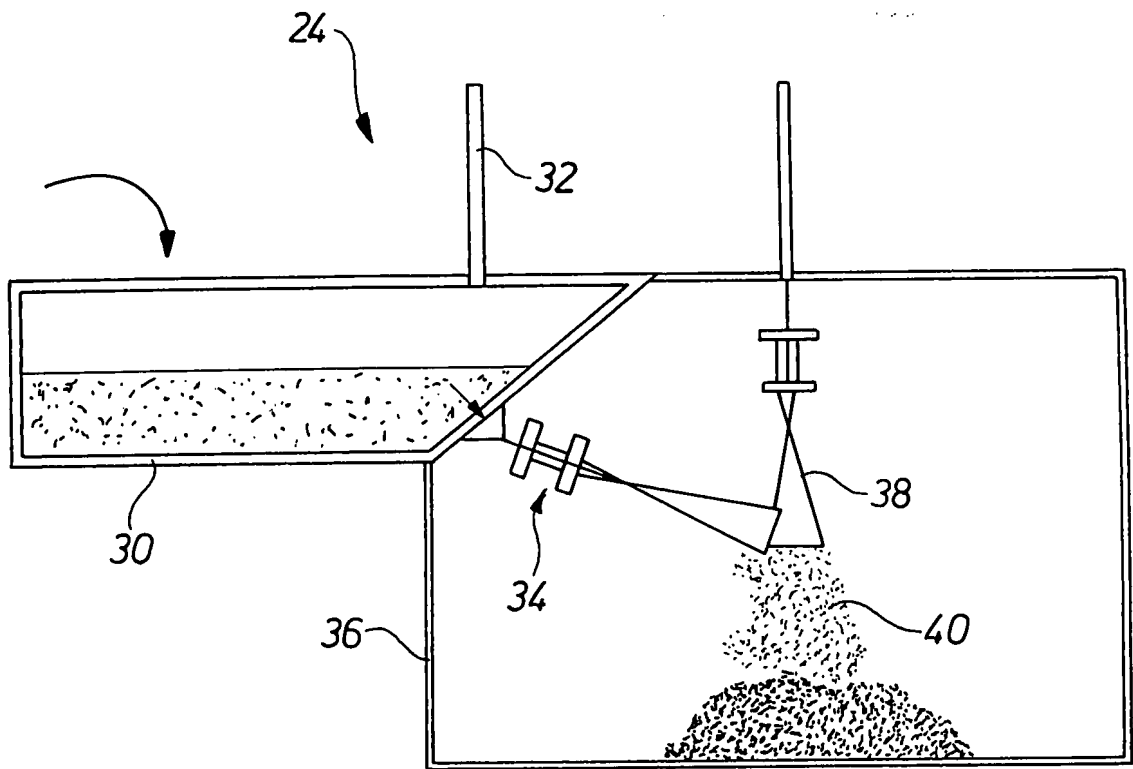
第 6a 圖



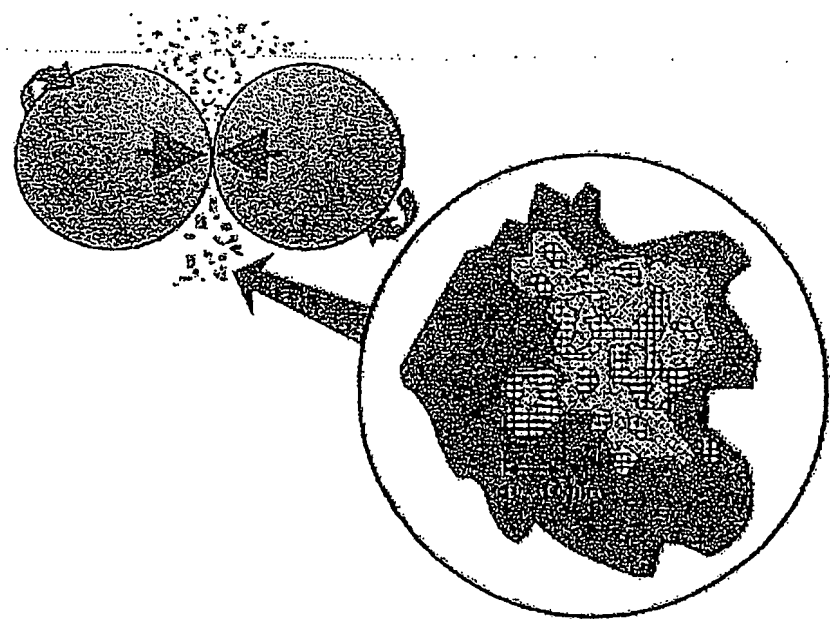
第 6b 圖



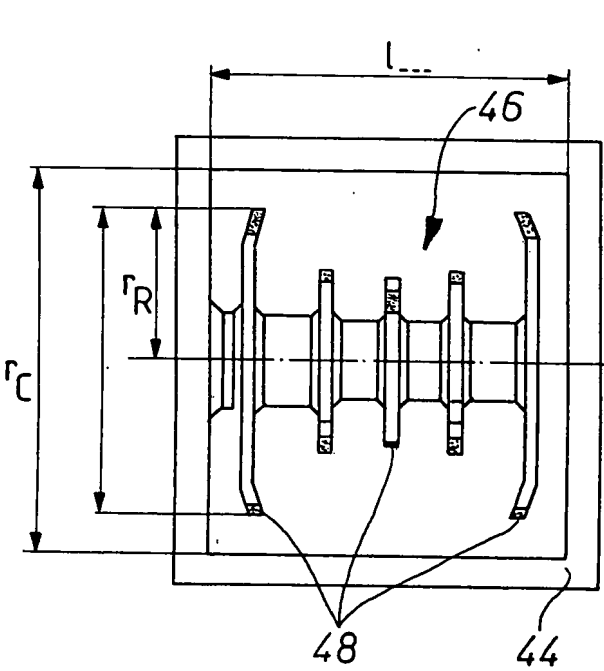
第 6c 圖



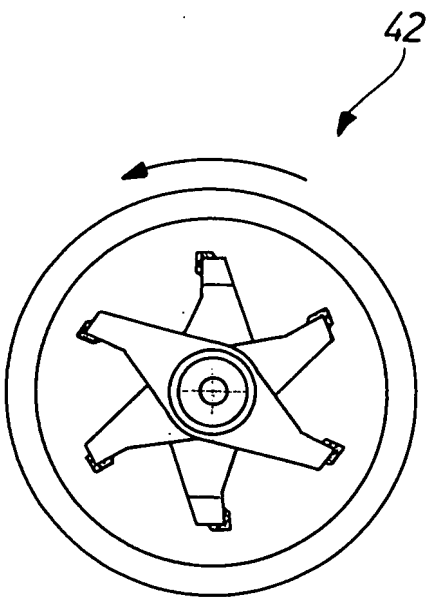
第 7 圖



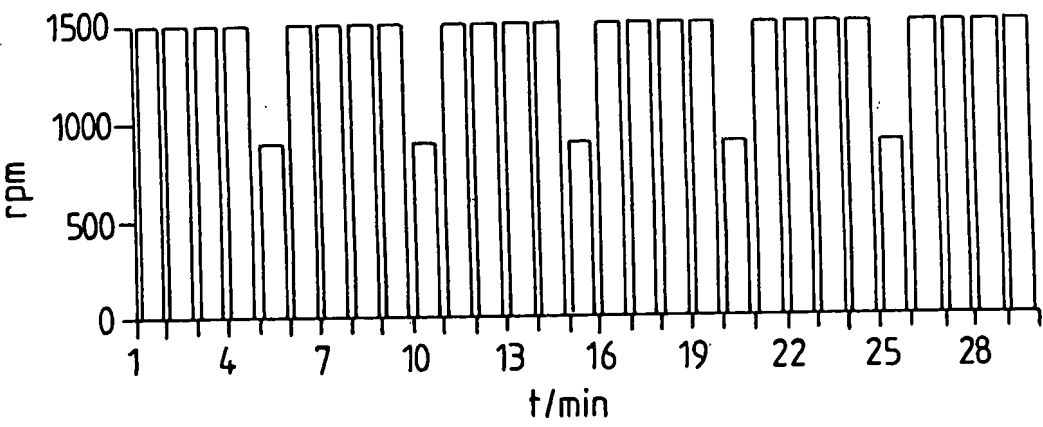
第 9 圖



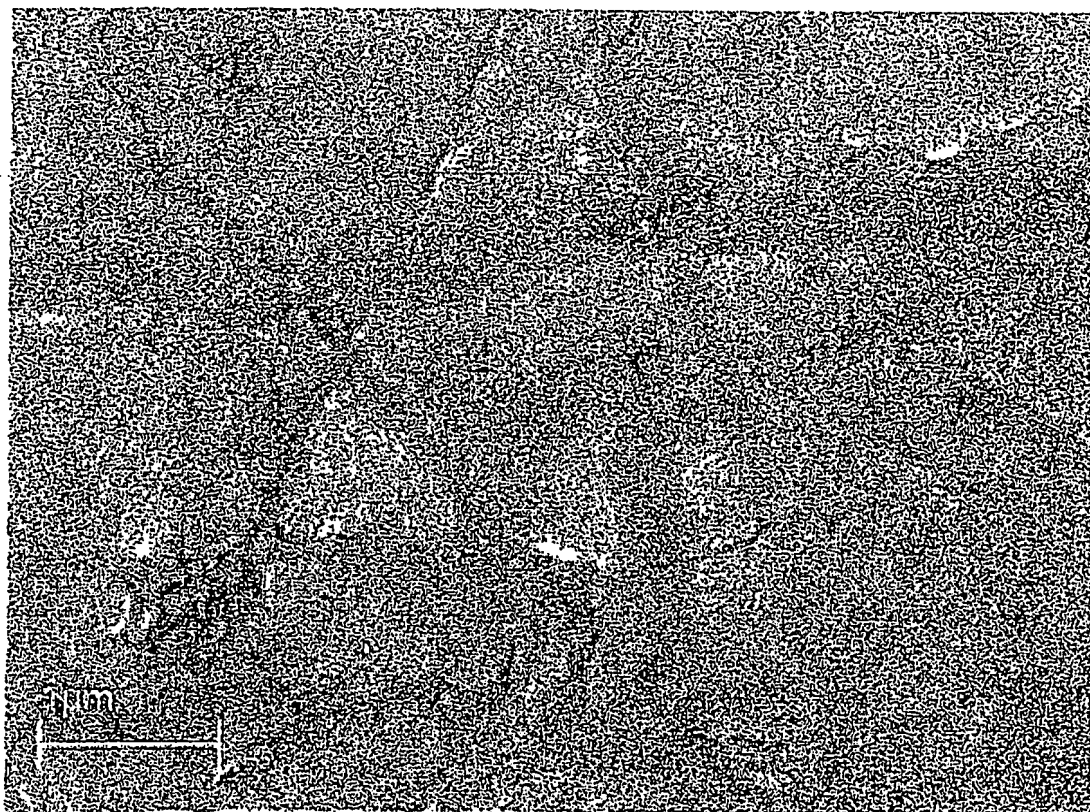
第 8a 圖



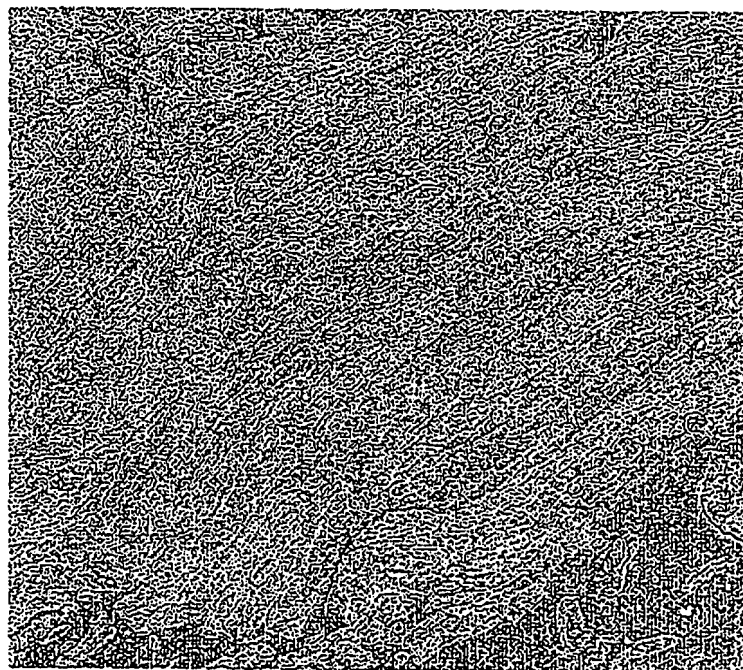
第 8b 圖



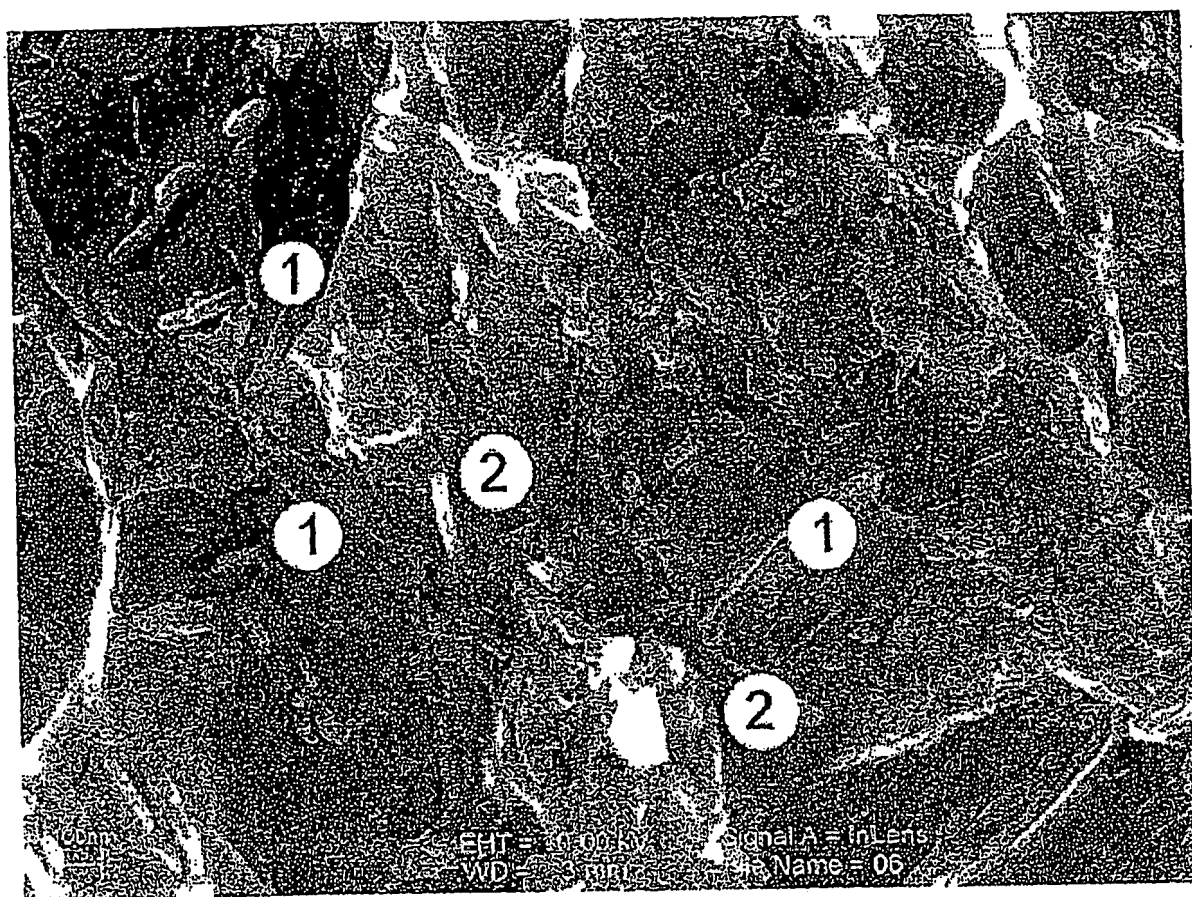
第 10 圖



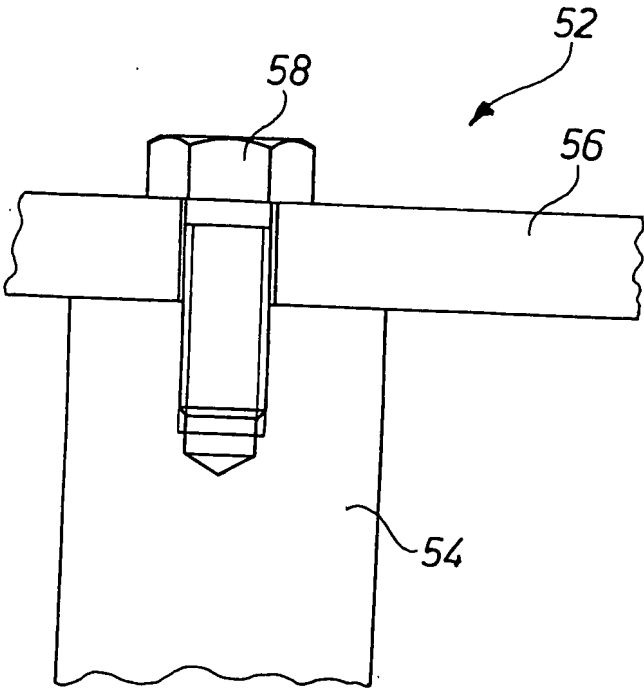
第 11a 圖



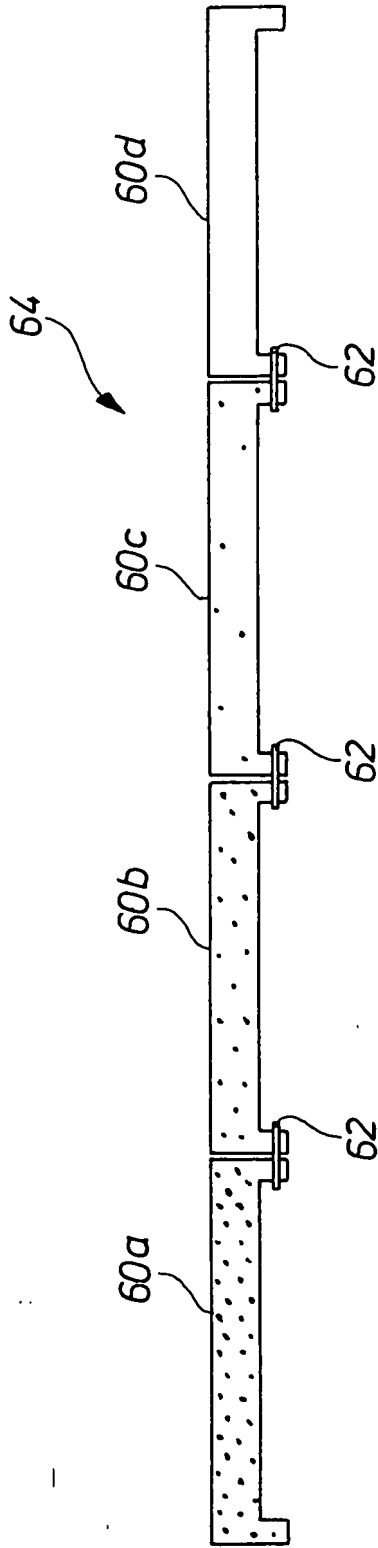
第 11b 圖



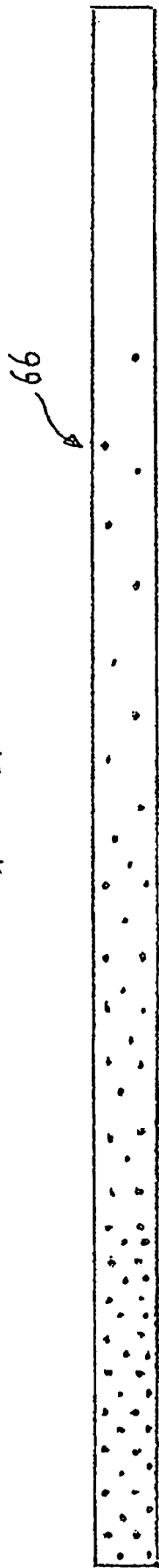
第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖



第 15 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 13 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

52...連接物

54...第一部件

56...第二部件

58...連接裝置

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無