

發明專利說明書 200539245

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94112598

※申請日期：94.4.20

※IPC 分類：~~C04B~~

H01L 21/00

一、發明名稱：(中文/英文)

包含以矽為主之基材及含氧化鈦之環境/熱障壁上層之物件與其製法
ARTICLE COMPRISING SILICON BASED SUBSTRATE AND
HAFNIUM OXIDE-CONTAINING ENVIRONMENTAL/THERMAL
TOP BARRIER LAYER AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商聯合工藝公司

UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION

代表人：(中文/英文)

約翰 史威特卡

SWIATOCHA, JOHN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國康乃狄克州哈福市聯合工藝大樓

UNITED TECHNOLOGIES BUILDING, HARTFORD, CONNECTICUT
06101, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1.塔尼亞 布哈提亞

BHATIA, TANIA

2.艾倫 Y 宋

SUN, ELLEN Y.

國籍：(中文/英文)

1.印度 INDIA

2.美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年05月13日；10/846,968

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包括含矽基材及作為保護性環境/熱障壁塗層之障壁上層的物件，更特定言之，係關於一種當物件暴露至高溫、水性(蒸汽)環境時抑制Si之氣態物種(尤其係 Si(OH)_x)之生成的障壁上層。

【先前技術】

含矽之陶瓷材料經提出用於使用在高溫應用之結構作為，例如，燃氣輪機引擎、熱交換器、內燃機、及其類似物。此等材料之一特別有用的應用係使用於在富含高溫水蒸氣之環境中操作的燃氣輪機引擎中。經發現此等含矽基材當暴露至存在於燃氣輪機引擎中之高溫、高速及高壓蒸汽時，會由於生成揮發性Si物種(尤其係 Si(OH)_x 及 SiO)，而凹陷及損失質量。舉例來說，碳化矽組件當暴露至在 1200°C 之大約10大氣壓總壓力且氣體速度範圍為30-90米/秒之貧燃料及富燃料燃燒環境時，將呈現大約每1000小時10-15密爾(mil)之速率的重量損耗及凹陷。咸信其程序包括使碳化矽氧化而於碳化矽之表面上生成二氧化矽，隨後二氧化矽與蒸汽反應生成矽之揮發性物種諸如 Si(OH) 。鋇、鋇之鹼土鋁矽酸鹽及其之混合物諸如鋇鋇鋁矽酸鹽(BSAS)，係技藝現狀的上層候選物，且其係在環境障壁塗層領域中之許多專利及技術文獻的主題。經發現BSAS於 1200°C 左右之引擎條件中以有限的速率凹陷(典型上係9微米/1000小時左右)。

自然將極度希望提供一種供含矽基材用之上方外部障壁塗層，其將可抑制揮發性矽物種(Si(OH)_x 及 SiO)之生成，因而降低凹陷及質量損耗。

因此，本發明之主要目的為提供一種包括一含矽基材之物件，其具有一當物件暴露至高溫、蒸汽環境時可抑制Si之氣態物種(尤其係 Si(OH)_x)之生成的障壁上層。

本發明之第二目的係提供一種包括一基材之物件，其具有一提供熱/環境保護之障壁上層，此上層的熱膨脹係數與基材密切配合。

本發明之再一目的為提供一種如前所述之物件的製造方法。

【發明內容】

本發明係關於一種包括一含矽基材之物件，其具有一在該基材上之障壁上層，其中該障壁上層之功能為當物件暴露至高溫、蒸汽環境時可抑制矽之不期望氣態物種的生成，及可提供熱保護。所謂高溫係指基材中之Si於水性環境中生成 Si(OH)_x 及/或 SiO 之溫度。所謂水性環境係指高壓/高速水蒸氣環境。含矽基材較佳為含矽之陶瓷材料(例如，單片的碳化矽、氮化矽、及碳化矽和氮化矽之複合物)。障壁上層之特徵在於其熱膨脹係數係在含矽基材之膨脹係數的 $\pm 3.0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 內。根據本發明之障壁上層包含氧化鈣。在本發明之一較佳具體實施例中，物件可包括一或多個在以矽為主之基材與障壁上層之間的中間層。中間層可於障壁上層與基材之間提供增進的黏著及/或防止在障

壁上層與基材之間的反應。

本發明進一步關於一種包括一含矽基材及一障壁上層之物件之製造方法，其中該障壁上層當物件暴露至如以上所定義之高溫、水性環境時可抑制矽之氣態物種的生成及/或提供熱保護。

本發明之其他目的及優點當可由以下之詳細說明而明白。

【實施方式】

本發明係關於一種包括一矽基材及一障壁上層之物件，其中該障壁上層當物件暴露至高溫、水性環境時可抑制矽之氣態物種的生成。本發明亦關於一種製造前述物件之方法。此外，應明瞭雖然上層尤其係關於環境障壁層，但上層亦可作為熱障壁層，因此，本發明廣義地涵蓋於含矽基材上使用環境/熱障壁上層。

根據本發明，含矽基材包括以矽為主之陶瓷基材。在一較佳具體實施例中，含矽基材係含矽陶瓷材料，例如，碳化矽及氮化矽。根據本發明之一特殊具體實施例，含矽陶瓷基材包括具有諸如纖維、顆粒及其類似物之強化材料的含矽基質，及更特定言之，係經纖維強化的以矽為主之基質。在本發明之另一具體實施例中，含矽陶瓷基材可為單片碳化矽或氮化矽。

尤其有用於本發明之物件之本發明的障壁上層包含至少65莫耳%之氧化鈺。根據一較佳具體實施例，單斜氧化鈺為較佳。在一特殊具體實施例中，障壁上層進一步包含至

多30莫耳%之選自由Zr、Ti、Nb、Ta、Ce之氧化物及其混合物所組成之群之至少一氧化物，及其餘的氧化鈣。在再一具體實施例中，上層包含至多5莫耳%之選自由稀土元素、Y、Sc、Al、Si之氧化物及其混合物所組成之群之至少一氧化物，及其餘的氧化鈣。在又再一具體實施例中，障壁上層包含至多30莫耳%之選自由Zr、Ti、Nb、Ta、Ce之氧化物及其混合物所組成之群之至少一氧化物；至多5莫耳%之選自由稀土元素、Y、Sc之氧化物及其混合物所組成之群之至少一氧化物；及其餘的氧化鈣。特別有用的稀土元素包括La、Gd、Sm、Lu、Yb、Er、Pr、Pm、Dy、Ho、Eu及其混合物。

本發明之一重要特徵為在含矽基材之熱膨脹係數與障壁上層及任何中間層之間維持相容性。根據本發明，經發現障壁上層之熱膨脹係數應在含矽基材之熱膨脹係數的 ± 3.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 內，以 ± 2.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 較佳。當將具有或不具有如前所述之強化纖維之含矽陶瓷基材諸如碳化矽基質或氮化矽基質與本發明之單斜氧化鈣障壁上層結合使用時，關於在含矽基材與障壁上層之間之膨脹係數的期望相容性應為 ± 2.00 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 。

障壁上層應以大於或等於約0.5密爾(0.0005英吋)之厚度存在於物件中，以在約2至約30密爾之間較佳，及理想上係在約3至約5密爾之間。障壁上層可利用技藝中已知之任何適當方式，諸如，熱噴霧、漿液塗布、蒸氣沈積(化學及物理)塗布至含矽基材。在本發明之物件的再一具體實

施例中，可將一中間層設置於含矽基材與障壁上層之間。中間層可於障壁上層與基材之間提供增進的黏著及/或防止在障壁上層與基材之間的反應。中間層係由，例如，選自由 HfSiO_4 、 BaSiO_2 、 SrSiO_2 、矽酸鋁、矽酸鈮、稀土矽酸鹽、富鋁紅柱石、鋇鋇之鹼土鋁矽酸鹽、及其混合物所組成之群之層所組成。中間層亦可由Si及 HfO_2 及/或 HfSiO_4 之混合物所組成。中間層之厚度係以上關於障壁上層所說明之典型厚度，且中間層同樣可以如關於障壁上層說明於下文之先前技藝中已知之任何方式設置。除了中間層之外，可將一黏合層設置於含矽基材與障壁上層或若有使用的中間層之間。一適當的黏合層包括厚度至多6密爾之矽金屬。黏合層之另一形式可包括Si及 HfO_2 及/或 HfSiO_4 之混合物。

本發明之方法包括提供一含矽基材及塗布一障壁上層，其中該障壁上層當物件暴露至高溫、水性環境時可抑制矽之氣態物種的生成。根據本發明，障壁上層可利用熱噴霧塗布。經發現障壁上層可於室溫下噴塗。然而，當加熱基材時，可增進塗層的品質。在約 400°C 至 1200°C 之間的熱噴霧有助於平衡噴塗得之背板驟冷(splat quenched)的微結構，及提供管理控制脫層之應力的方式。

矽黏合層可經由熱噴霧於大約 870°C 下直接於含矽基材之表面上塗布至至多6密爾之厚度。

中間層可以關於障壁上層說明於上之相同方式經由熱噴霧塗布於基材與障壁上層之間或黏合層與障壁上層之間。

如前所指，較佳的中間層包括 HfSiO 、 BaSiO_2 、 SrSiO_2 、矽酸鋁、矽酸鈮、稀土矽酸鹽、鋇鋁矽酸鹽、富鋁紅柱石-鋇鋁矽酸鹽及其混合物。

本發明之物件的優點將可由思考以下實施例而明白。

實施例 1

經由將 HfO_2 粉末熱壓於石墨模頭中之 3x3 英吋方形板中，而製備得 HfO_2 之密實樣品。使用 3 ksi 之壓力至 1600°C 之溫度 2 小時而使粉末結合成一體。所使用之加熱速率為 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。於熱壓後，將樣品於空氣中熱處理至 $1600^\circ\text{C}/50$ 小時。此外，經由將經預反應之 BSAS ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 粉末熱壓於石墨模頭中之 3x3 英吋方形板中，而製備得 BSAS 之密實樣品。使用 4 ksi 之壓力至 1400°C 之溫度 2 小時而使粉末結合成一體。所使用之加熱速率為 $15^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。於熱壓後，將樣品於空氣中熱處理至 $1500^\circ\text{C}/50$ 小時。由經熱壓及熱處理之板切割出 HfO_2 及 BSAS 之矩形樣品，並將其懸掛於具有流動蒸汽 (90% 蒸汽) 之爐中。暴露之溫度為 1315°C 。定期將樣品移出並稱重。基於材料密度及樣品尺寸將重量損耗轉變為凹陷速率，且記述於圖 1 中之相對值係於暴露 500 小時後。如由圖可見， HfO_2 較諸 BSAS 呈現顯著的改良。

實施例 2

經由空氣電漿噴霧 (APS) 製備圖 2 所示之多層 EBC。在整個塗層系統的塗布過程中，將基材維持於在 650 及 1100°C 之間的溫度下。前 3 層係標準的 3 層 BSAS 基 EBC，其具有 Si

黏合塗層、混合富鋁紅柱石/BSAS中間層(80%富鋁紅柱石及20% BSAS)及BSAS上層。在塗布HfO₂層以使結構結晶及平衡之前，使前3層於爐中在1100°C之溫度下靜置大約1.5小時。當基材在1100°C下時塗布HfO₂。於噴塗後使塗層經受1250°C/24小時之熱處理。XRD證實塗層為單斜HfO₂。塗層係各大約4-5密爾之層，且其彼此充分黏著。

本發明可不脫離其之精神或基本特徵而以其他形式具體實施或以其他方式進行。因此，應將本具體實施例之所有方面視為說明性而非限制性，本發明之範圍係由隨附之申請專利範圍所指示，且應將在相等意義及範圍內之所有變化視為涵蓋於其中。

【圖式簡單說明】

圖1係顯示本發明之障壁上層之在凹陷及質量損耗方面之穩定性的圖；及

圖2係透過在碳化矽基材(經SiC纖維強化之SiC基質複合物)上之根據本發明之障壁上層的顯微照片。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種含矽基材之障壁上層，其當暴露至高溫水性環境時抑制矽之氣態物種的生成，且其包含至少65莫耳%之氧化鉛。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種物件，包括：
 - 一包含矽之基材；及
 - 一包含至少65莫耳%氧化鈣之障壁上層，其中該障壁上層當該物件暴露至高溫、水性環境時抑制Si之氣態物種的生成。
2. 如請求項1之物件，其中該基材係選自由含矽陶瓷材料所組成之群。
3. 如請求項2之物件，其中該基材係選自由碳化矽及氮化矽所組成之群之含矽陶瓷。
4. 如請求項2之物件，其中該基材係包含以矽為主之基質及強化顆粒之複合物。
5. 如請求項4之物件，其中該基材係選自由經碳化矽纖維強化之碳化矽基質、經碳纖維強化之碳化矽基質及經碳化矽纖維強化之氮化矽及經氮化矽強化之SiC所組成之群。
6. 如請求項1之物件，其中該障壁上層包含單斜氧化鈣。
7. 如請求項1之物件，其中該障壁上層進一步包含至多30莫耳%之選自由Zr、Ti、Nb、Ta、Ce之氧化物及其混合物所組成之群之至少一種氧化物。
8. 如請求項1或7之物件，其中該障壁上層進一步包含至多5莫耳%之選自由稀土元素、Y、Sc、Al、Si之氧化物及其混合物所組成之群之至少一種氧化物。
9. 如請求項8之物件，其中該稀土元素係選自由La、Gd、

Sm、Lu、Yb、Er、Pr、Pm、Dy、Ho、Eu及其混合物所組成之群。

10. 如請求項1之物件，其中該障壁上層之熱膨脹係數係在該基材之熱膨脹係數的 ± 3.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 內。
11. 如請求項1之物件，其中該障壁上層之熱膨脹係數係在該基材之熱膨脹係數的 ± 2.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 內。
12. 如請求項1之物件，其中該障壁上層具有 ≥ 0.5 密爾(mil)(0.0005英吋)之厚度，以3-5密爾較佳。
13. 如請求項1之物件，其包括一在該基材上之黏合層。
14. 如請求項13之物件，其中該黏合層包含選自由矽金屬、 HfO_2 、 HfSiO_4 及其混合物所組成之群之成分。
15. 如請求項1或13之物件，其包括一中間層。
16. 如請求項15之物件，其中該中間層係選自由 HfSiO_4 、 BaSiO_2 、 SrSiO_2 、矽酸鋁、矽酸鈮、稀土矽酸鹽、鹼土鋁矽酸鹽(鹼土=Ba、Sr及混合物)、富鋁紅柱石-鋇鋁矽酸鹽及其混合物所組成之群。
17. 如請求項15之物件，其中該中間層包含選自由矽金屬、 HfO_2 、 HfSiO_4 及其混合物所組成之群之成分。
18. 如請求項16之物件，其中該中間層具有 ≥ 0.5 密爾(0.0005英吋)之厚度。
19. 如請求項12之物件，其中該障壁上層具有在約3至30密爾之間之厚度。
20. 如請求項12之物件，其中該障壁上層具有在約至多5密爾之間之厚度。

21. 如請求項17之物件，其中該中間層具有3至30密爾之厚度。
22. 如請求項17之物件，其中該中間層具有3至5密爾之厚度。
23. 如請求項14之物件，其中該黏合層具有在約3至6密爾之間之厚度。
24. 一種製備一物件之方法，包括下列步驟：
提供一包含矽之基材；及
將一包含至少65莫耳%氧化鈣之障壁上層塗布至該基材，其中該障壁上層當該物件暴露至高溫、水性環境時抑制Si之氣態物種的生成。
25. 如請求項24之方法，其中該障壁上層之熱膨脹係數係在該基材之熱膨脹係數的 ± 3.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 內。
26. 如請求項24之方法，其中該障壁上層之熱膨脹係數係在該基材之熱膨脹係數的 ± 0.5 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 內。
27. 如請求項24之方法，其包括利用熱噴霧塗佈該障壁上層。
28. 如請求項24之方法，其中該障壁上層包含單斜氧化鈣。
29. 如請求項24之方法，其中該障壁上層包含至多30莫耳%之選自由Zr、Ti、Nb、Ta、Ce之氧化物及其混合物所組成之群之至少一種氧化物。
30. 如請求項24或29之方法，其中該障壁上層進一步包含至多5莫耳%之選自由稀土元素、Y、Sc、Al、Si之氧化物及其混合物所組成之群之至少一種氧化物。

31. 如請求項30之方法，其中該稀土元素係選自由La、Gd、Sm、Lu、Yb、Er、Pr、Pm、Dy、Ho、Eu及其混合物所組成之群。
32. 如請求項24之方法，其包括一在該基材上之黏合層。
33. 如請求項32之方法，其包括一中間層。

十一、圖式：

於0.9大氣壓蒸汽中在2400°F下之相對重量損耗

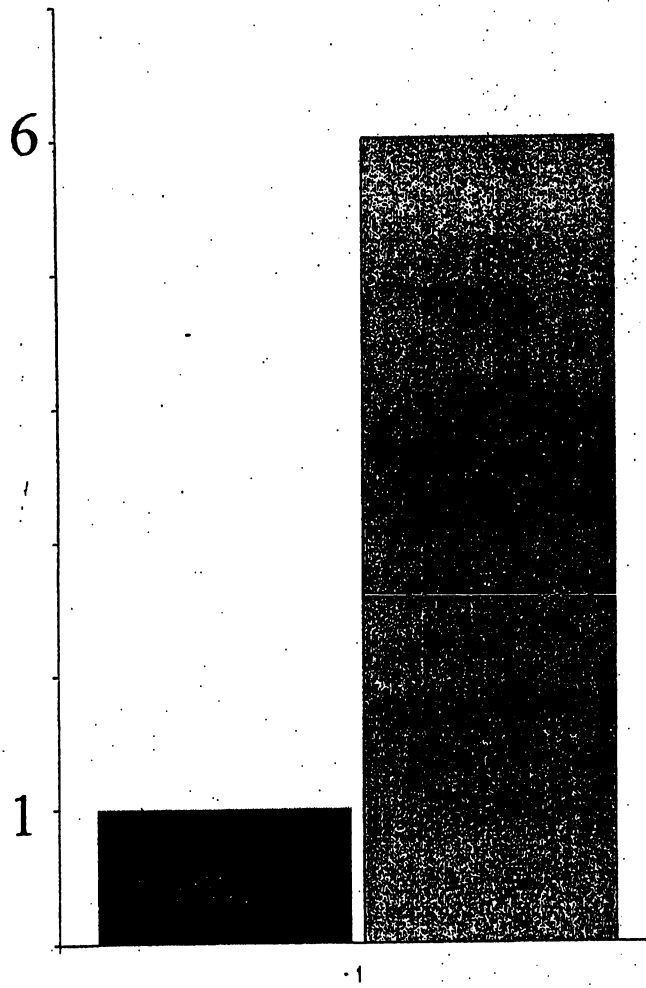


圖 1



圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)