

高效能隔熱陶瓷纖維*¹

韋文誠教授
台大材料系

飛機的噴射引擎溫度高達 1280°C，包上一層陶瓷纖維板，不只引擎的噪音量減少，隔熱效果變好，操作能源效率也會提升 3-5%，一年可以節省數億美元的燃料費用。

在環保概念非常先進的德國已經將開發了十餘年的陶瓷纖維材料應用在引擎的外圍，電子零件隔熱。配合歐體環保法令的訂定，這種新型纖維材料將大量應用。

纖維是一直徑細，通常只有十幾微米(micrometer)，長度超過數十公分的連續性的材料。天然的纖維種類繁多，其中包括可以做為高溫(>400°C)使用的無機纖維，像過去常用於鍋爐隔熱的石綿就是一個例子，可是石綿能夠長時間承受的溫度仍然不夠高，而且有致癌的顧慮，因此高科技材料業就發展出一系列的高溫陶瓷纖維，用於飛機、太空梭的隔熱層，或是隔絕汽車引擎室熱氣的滲透。

陶瓷纖維材料

做成陶瓷纖維的材料包括大地蘊藏豐富的氧化鋁，氧化矽，當然其他高溫的氧化物材料，像氧化鋯、氧化鎂都曾使用。近二十年的發展還包括氮化物、碳化物、或是硼化物等材料的組成。[1]

常見的纖維產品像單晶氧化鋁 (產品名稱叫做 Saphikon™)、3M 公司出品含有高氧化鋁之纖維 (例如 Nextel™ 720)、碳纖維、碳氧化矽長纖 (最常見的產品叫 Nicalon™)、含鋁酸鈮之 YAG 纖維等等。

陶瓷纖維可以經由幾種方法製作：最常見的是將高溫的陶瓷在非常高的溫度(>1800°C)將原料熔融，藉由紡絲的方法得到長纖。在 1980 年代發展的 YAG 單晶纖維，就是採用類似的熔融抽出法製作。值得介紹的另一種方法是採用先導高分子溶液抽出纖維，然後將此高分子纖維經過熱分解，轉換成陶瓷成分而得到，Nicalon™ 纖維就是這樣製作的。

高級的陶瓷纖維緻密度高，強度更是超越一般的材料，以美國 3M 公司的纖維為例子(表 1)兩種纖維的拉伸強度都有 2 GPa 以上，相當於一條 100 微米頭髮絲可以承受 1.5 公斤的拉力，這比一般的高強度不鏽鋼線的強度都高出許多。此

¹本篇章節錄自”飛機引擎的金縷衣-陶瓷纖維”已刊登在國科會，科學發展月刊，2004/3，第 375 期，pp. 34-37

種 Nextel™ 纖維相較於其他商用纖維具有高溫穩定性和擁有較好的抗潛變性質，[2] 故非常適合用於高溫、惡劣的工作環境。表 1 為 3 種不同纖維的基本性質，Nextel™ 610 所含氧化鋁最高（約 99%），強度及彈性模數也最高。

早期高溫爐體襯壁的應用

高性能的陶瓷纖維早在 1960 年代就開始做成像石膏板的形狀，應用在爐壁隔熱件，早期只有高氧化矽材質的耐火板，隔熱性質就已經很優異(如圖 1 的空孔結構)，蓄熱量低，升降溫容易，後來發展出氧化鋯及氧化鋯質纖維耐火板，能夠承受的溫度更高，隔熱性更優異。

超高溫纖維的發展

最近幾年在歐洲及日本極力發展的超高溫(>1900°C)纖維玻璃質纖維，像德國 Bayer 發展的纖維，含有的成份包括矽、硼、碳、氮四種成分，號稱在 1900°C 長時間使用，仍能保有玻璃質特性，不會結晶，因此纖維的強度在高溫下不會退化。其他高性能的陶瓷長纖以氧化物為主，日本東京工業大學發展的莫來石 (mullite, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 有很好的展望。[3]

高韌性纖維複合材料

因為高品質長纖的價格非常的貴，有的每公斤高達數千美元，只有美國、歐洲的航太工業才能用得上；陶瓷長纖很少單獨使用，大都與高分子、金屬，或是其他陶瓷形成複合材料，早在 1940 就在軍事用途上使用，當時是利用它的隔熱性及電絕緣性，來隔絕高溫操作的引擎與人員之間的熱擴散。近二十年，由於辭料的製作技術大幅進步，纖維品質提升很多，利用纖維的超高強度，而且耐高溫特性，加到高分子材料或是金屬材料中，可以明顯提高複合材料的平均強度，耐用的溫度，以及韌性。以提高一般陶瓷材料為例，以長纖加強之陶瓷複合材料所能得到的韌化效果達到 2-3 倍。由於複合材料兼具各方面的優點，從量大且價廉的建築材料，乃至航太引擎及精密機械材料均有採用。

新型纖維加強複合材料之特性

德國太空中心 (German Aerospace Center) 最近報導一新型陶瓷基複合材料，稱為 WHIPOX™ CMC (Winded high porous oxide ceramic matrix composites)。[4,5] 主要目的是用在太空中惡劣的環境下，即使在高腐蝕性環境或極大溫度差變化的外太空環境中，也可以利用此材料的抗氧化性、耐腐蝕和極佳材料穩定性來保護太空元件。WHIPOX 的陶瓷基材為商用莫來石前趨物 [6]，使用的纖維是商用 NEXTEL) 纖維。

WHIPOX 是利用連續可彎式技術 (Winding Process) 製備出連續單一或多方向纖維強化的陶瓷基複合材料，依照纖維排列方向的不同而有 25%~50 vol% 的纖維含量，經電腦操作排列後可以製備出不同形狀、不同直徑大小的模具上。目前依照不同需求，製作出幾種不同型式的複材，包括管狀、波浪狀、H 型、機械鑽孔、網狀等結構，兩種複材結構形式如圖 2 所示。

WHIPOX 以高孔隙率(60-80 vol.%)Mullite 為基材，它的密度很低（最高 2 g/cm^3 ），而且具有低熱傳導（低於 0.8 W/K.m ）性質。圖 3 為溫度與有效工作時間的關係，在 1200°C 下可長達 1000 小時的工作時間，直到溫度上升到 1500°C 後，材料強度與韌性值才會開始產生劣化。

新型鍵結纖維塊材

另一種纖維狀複合材料是由美國密契根大學材料系 Halloran 教授為美國空軍發展的“纖維塊材”(fibrous monolithic ceramics)，[7,8]這一系列的材料都是採用擠出成形法，成形出約 $100\ \mu\text{m}$ 直徑的多晶陶瓷纖維，再將生胚纖維的表面鍍上薄薄的一層氮化硼(BN)、鎳金屬或是石墨(graphite)，然後將麵條狀的纖維作成一束，熱壓(hot pressing)後形成塊狀複合材。

這種纖維狀塊材具有一致的方向性，強度不會太高，與一般陶瓷強度 $300\text{-}500\text{ MPa}$ 相似，可是纖維間具有很明顯的弱介面，對於破壞能的吸收可是非常有效，它的破壞屬於柔性破壞(graceful failure)，與木材之破壞非常相似，因此吸收的破壞能可與其他纖維加強金屬材料相當。

新型自生纖維複材

另一種新型複合材料採用高溫晶相分離方法製成，產生自生型纖維狀複材。最早將 LaB_6 與 ZrB_2 兩種硼化物材料形成共晶複合材料，是由烏克蘭科學院的科學家利用微波區域熔融法製備得到。[9] 硼化物陶瓷一般具有高熔點、高硬度、高強度等陶瓷特性， $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ 尤其具有高導電及導熱性、低的揮發率、低的電阻率、熱穩定性好等優點。故將其製成奈米級纖維複合材料，除了在強度方面有更大的表現外，也可以提高韌性。

ZrB_2 纖維可均勻分佈在 LaB_6 基材中，纖維直徑約 $0.2\sim 1.2\ \mu\text{m}$ ，長度超過 $100\ \mu\text{m}$ ，平均纖維密度約為 $10^8/\text{cm}^2$ 根纖維。由於纖維有效分佈在基材中，可以期待機械性質的改善，包括強度及韌性值都明顯提高，最高可提升到 $17.8\text{ MPa.m}^{1/2}$ ，這是一般氧化鋁陶瓷的五倍。

結語

國外陶瓷長纖複合材料的研究已經進行有數十年的歷史，最具代表性的是美國太空總署 NASA 在克利福蘭市郊的 Lewis 實驗室，以及田那西州的 Oak Ridge 國家實驗室。應用方面也都有相關的太空計畫或民間飛機製造公司配合發展，研究經費及人力非常充沛。

由於高品質、高價格的陶瓷長纖在國內取得非常困難，因此，國內長纖碳化複合材料之應用都只限於碳纖維複合材料之研究。過去台科大化工領域的教授曾試做陶瓷長纖，但因為產率過低而作罷。清華材料中心也曾進行氣相過濾(gas filtration)模擬形成複合材料之研究。未來纖維加強之高溫複合材料研發工作如何在國內進行，尚有待有識之士規劃推動。

參考資料

1. 顏富士，“粉體、鬚晶和纖維”，陶瓷技術手冊，第二章，民八十三年
2. <http://www.3M.com/Nextel/>

3. K. K. Chawla, *Ceramic matrix composite*, 1st Ed., UK, Chapman & Hall, p.1, 1993.
4. http://www.whipox.de/printversion_eng.html
5. B. J. Kamka, J. Goring, M. Schmucker and H. Schneider, German Aerospace Center
6. .Siral 28M; Condea Chemistry Corporation – Hamburg, Germany
7. S. Baskaran and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[5] 1249-55 (1994)
8. S. Baskaran, S. D. Nunn, and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[5] 1256-62 (1994)
9. C.M. Chen, L.T. Zhang, W. C. Zhou and M. Q. Li, *Acta Mater.*, Vol. 47, No. 6, 1945-1952 (1999)

表 1 三種 Nextel™ 纖維 550, 610 and 720 性質比較[2]

纖維代號	Nextel 550	Nextel 610	Nextel 720
主要成分	73% Al ₂ O ₃ ; 27% SiO ₂	99% Al ₂ O ₃ ; 0.7% Fe ₂ O ₃ ; 0.3% SiO ₂	85% Al ₂ O ₃ ; 15% SiO ₂
拉伸強度 [GPa]	2.0	3.1	2.1
彈性模數 [GPa]	193	380	260
密度 [g/cm ³]	3.03	3.93	3.4

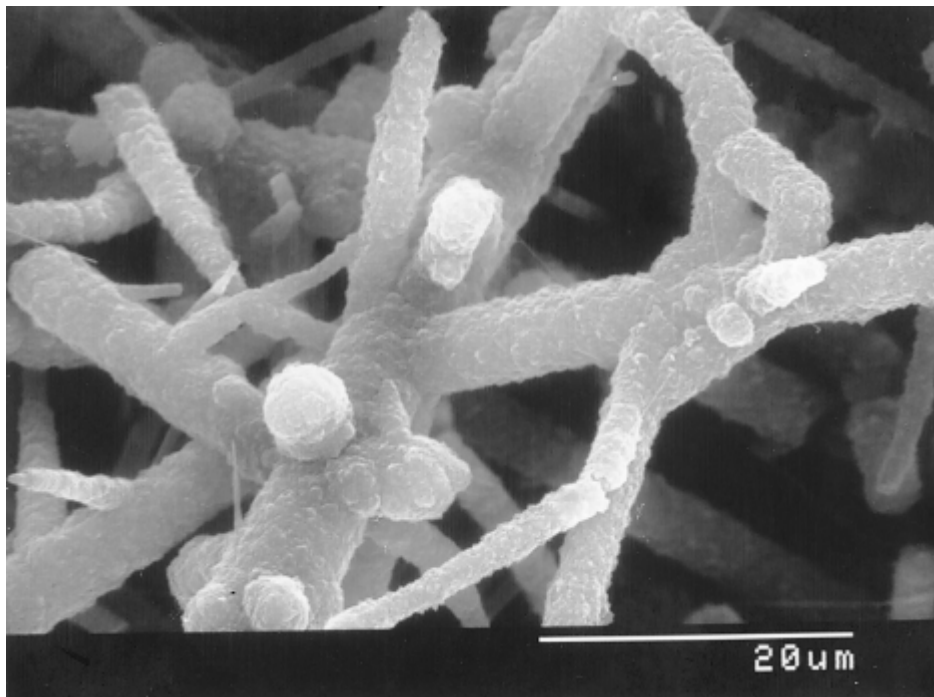


圖 1 高溫纖維材料多孔疏鬆的結構可以成爲良好的熱絕緣體

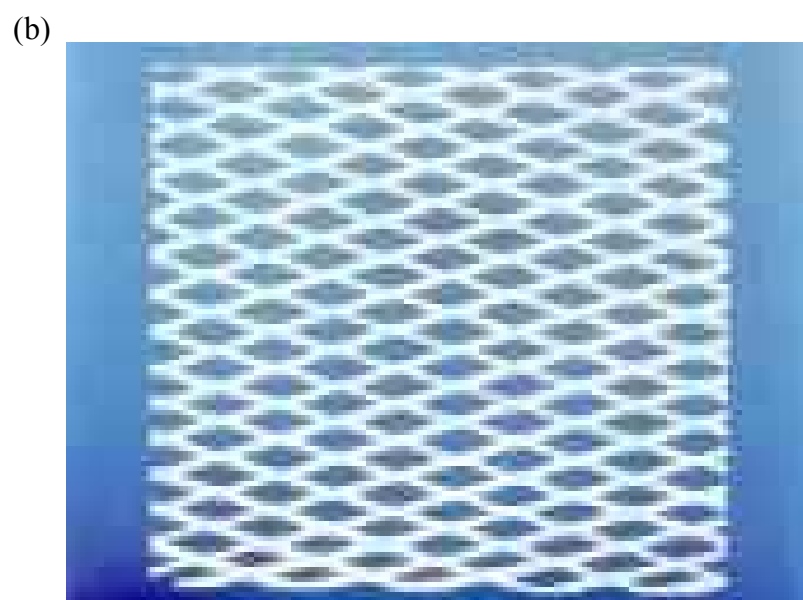


圖 2.WHIPOX™ 複合材料 (a) 管狀形式，壁厚約 0.25cm，直徑 10cm；(b) 網狀結構，厚度約 0.25cm。[3]

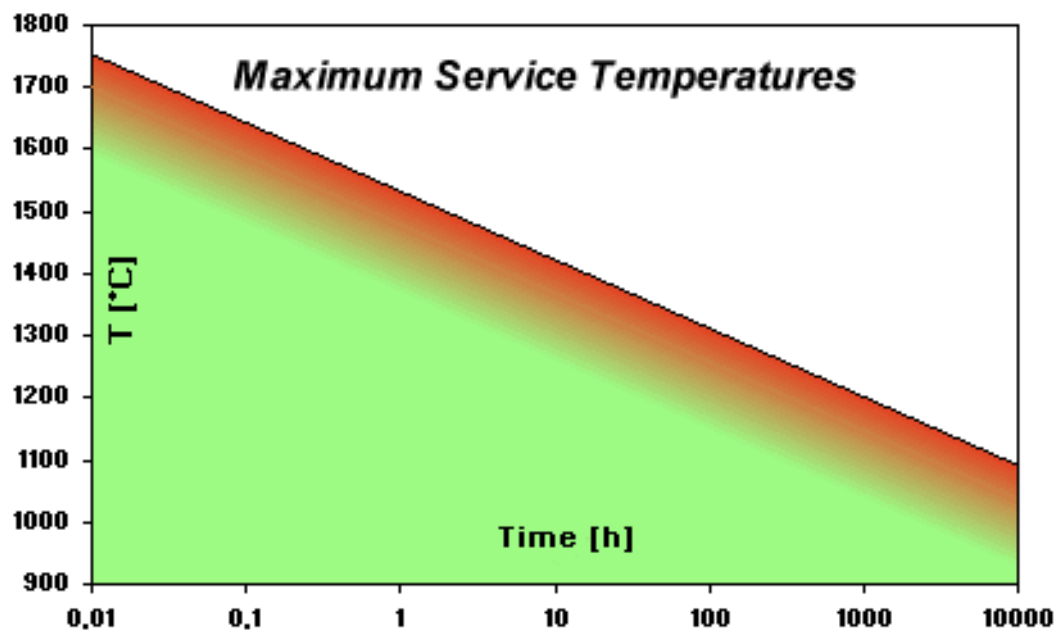


圖 3 溫度在低於 1200°C 時，對於 WHIPOX 的強度及楊氏模數值幾乎不會有影響，但當溫度提高到 1500°C 則使用時間只剩數小時。