

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6659285号
(P6659285)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

(51) Int.Cl.	F I
C O 4 B 35/80 (2006.01)	C O 4 B 35/80
C O 4 B 35/624 (2006.01)	C O 4 B 35/624
F O 1 D 5/28 (2006.01)	F O 1 D 5/28
F O 1 D 25/00 (2006.01)	F O 1 D 25/00
F O 2 C 9/00 (2006.01)	F O 2 C 9/00

請求項の数 2 外国語出願 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-187387 (P2015-187387)	(73) 特許権者	512182267
(22) 出願日	平成27年9月24日 (2015.9.24)		ロールスーロイス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2016-69272 (P2016-69272A)		アメリカ合衆国, インディアナ 4 6 2 2
(43) 公開日	平成28年5月9日 (2016.5.9)		5 - 1 1 0 3 インディアナポリス, サウ
審査請求日	平成30年8月24日 (2018.8.24)		ス メリディアン ストリート 4 5 0
(31) 優先権主張番号	62/054, 765	(73) 特許権者	515266430
(32) 優先日	平成26年9月24日 (2014.9.24)		ロールスーロイス ハイ テンプレチャー
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		コンボジット, インコーポレイティド
			アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 0 6
			3 0, サイプレス, カテラ アベニュー 5
			7 3 0
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックマトリクス複合材物品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合材物品の製造方法であって、前記方法は、
セラミック繊維プレフォームにスラリー組成物を含浸することであって、前記スラリー組成物は、微粒子セラミック材料、溶媒、及びプレゲル化材料を含む、ことであって、
A) 前記プレゲル化材料は、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ゲランゴム、アガロース、カラギーナン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される多糖類を含み、前記スラリー組成物を 3 0 ~ 8 0 の範囲の温度に加熱して前記スラリー組成物中の前記プレゲル化材料のゲル化を開始して、前記微粒子セラミック材料の分散相を含む粘稠性のゼリー状コロイドを形成し、前記セラミック繊維プレフォームの前記繊維の隙間に前記微粒子セラミック材料を固定して、ゲル化した物品を得ること、又は
B) 前記プレゲル化材料は、重合してゲルを形成するモノマーを含み、前記スラリー組成物中で前記モノマーを重合して、前記微粒子セラミック材料の分散相を含む粘稠性のゼリー状コロイドを形成し、前記セラミック繊維プレフォームの前記繊維の隙間に前記微粒子セラミック材料を固定して、ゲル化した物品を得ること
のいずれか一方である、ことと；
前記ゲル化した物品から前記溶媒を除去して、前記繊維の隙間に前記粘稠性のゼリー状コロイドを有する、未焼結の複合材物品を形成することと；
未焼結の複合材物品に、シリコンを含む溶融溶浸材を溶浸して、前記複合材物品を形成

することと

を含む、方法。

【請求項 2】

前記スラリー組成物中の前記微粒子セラミック材料が、窒化アルミニウム、二ホウ化アルミニウム、炭化ホウ素、酸化アルミニウム、ムライト、酸化ジルコニウム、炭素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、遷移金属窒化物、遷移金属ホウ化物、希土類酸化物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

強化されたセラミックマトリックス複合材物品（CMC）は、それらの耐久性、耐熱性、高温強度、及び化学的安定性のため、構造用途によく適している。

【背景技術】

【0002】

CMC 物品を製造するためには、まず繊維を成形してプレフォームを作製し、プレフォームを一つ又は複数のセラミック相で硬化し、プレフォーム内の細孔を、溶融合金溶浸材によって結合されたセラミックスラリーで満たす。

【0003】

例えば、シリコン炭化物スラリーを多孔質繊維プレフォーム内に溶浸させることによって、シリコン炭化物（SiC）マトリックス複合材を作製し、未焼結の複合材物品を形成する。シリコン（Si）を含む溶融合金溶浸材材料を、毛細管力を使用して未焼結の複合材物品内に導入し、構造体の多孔率を約 5 % 未満に高密度化して、CMC 物品を形成してもよい。

20

【0004】

繊維プレフォームの細孔をスラリーで最も効果的に溶浸するには、スラリーは、比較的低い粘度を有するべきである。しかしながら、スラリー中の SiC 粒子をプレフォームの細孔内に維持して、この工程の間、物品の最適な高密度化を確実にし、また、溶融合金溶浸材が、スラリー溶浸未焼結複合材物品内へと効率的にしみこむことを確実にすべきである。スラリー溶浸後、プレフォーム細孔から少量のスラリーが失われる可能性があり、この影響は、特に低いスラリー粘度で深刻になる。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

圧迫鑄造は、プレフォーム細孔内のその場（in-situ）で SiC スラリーを乾燥させるために用いられてきたが、しかしながら、圧迫鑄造は、プレフォーム内の SiC スラリー勾配を生じさせる可能性があり、この勾配は、CMC 物品内の溶融合金溶浸材の同様の勾配を生ずる可能性がある。等温乾燥を含む、スラリーの乾燥の間に勾配を与える圧迫鑄造による乾燥又はあらゆる他の方法は、乾燥が進むにつれ、未焼結の複合材物品内の SiC 微粒子の勾配及び再分配につながる可能性がある。そのような不均一性は、溶融合金溶浸材材料の毛細管力に影響を与え、最終的な CMC 物品の性能に影響を及ぼす可能性がある。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

プレフォームの細孔内へのスラリー微粒子の溶浸の均一性を改善し、その後の処理工程の間、スラリー内の粒子をプレフォーム細孔内に確実に残存させるために、本開示は、スラリーがプレゲル化材料を含む、方法に関する。スラリーをプレフォームの細孔内に溶浸させたあと、プレゲル化材料を少なくとも部分的にゲル化することができ、その後の処理工程の間、ネットワークを提供して、均一に分布したスラリー微粒子をプレフォーム細孔内により効果的に保持することができる。得られたスラリー溶浸未焼結複合材物品は、スラリー及び粒子でより均一に溶浸されており、その後の溶融合金溶浸工程の効率を最大化

50

することができ、最終的な物品中の残留細孔率を低減することができる。

【0007】

一つの側面において、本開示は、複合材物品の製造方法に関する。方法は、無機繊維プレフォームにスラリー組成物を含浸することであって、スラリー組成物は、微粒子、溶媒、及びプレゲル化材料を含む、ことと；スラリー組成物中のプレゲル化材料のゲル化を開始して、微粒子を固定し、ゲル化した物品を得ることと；ゲル化した物品から実質的に全ての溶媒を除去して、未焼結の複合材を形成することと；未焼結の複合材物品に溶融溶浸材を溶浸して、複合材物品を形成することを含む。

【0008】

他の側面において、本開示は、CMC物品の製造方法に関する。方法は、セラミック繊維プレフォームにスラリー組成物を含浸することであって、スラリー組成物は、少なくとも一つのセラミック材料、モノマープレゲル化材料、及び溶媒を含む、ことと；スラリー組成物のゲル化を開始して、モノマープレゲル化材料を少なくとも部分的に重合させ、ゲル化した未焼結の複合材物品を得ることと；ゲル化した未焼結の複合材物品に合金溶浸材組成物を溶浸して、CMC物品を形成することを含む。

【0009】

さらに他の側面において、本開示は、CMC物品の製造方法に関する。方法は、セラミック繊維プレフォームにスラリー組成物を溶浸することであって、スラリー組成物は、セラミック材料、モノマープレゲル化材料、重合開始剤、及び水性溶媒を含む、ことと；スラリー組成物を温度約30～約80に加熱して、モノマープレゲル化材料を少なくとも部分的に重合させ、プレフォームの繊維の間の空間内にゲルを形成し、未焼結の複合材物品を得ることと；ゲル化した未焼結の複合材物品に、Siを含む合金溶浸材組成物を溶浸して、CMC物品を形成することであって、CMC物品の多孔性は約5%未満である、ことを含む。

【0010】

さらに他の側面において、本開示は、SiCのマトリックス内にセラミック繊維を含むCMC物品に関し、物品は、約5%未満の残留多孔率、及びセラミック繊維の間の空間内のSiC粒子の均一な分布を有する。

【0011】

本発明の一つ又は複数の実施形態の詳細を、添付の図面、及び以下の説明に記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、明細書及び図面から、並びに請求項から明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、比較例1に従って作製した、CMC物品の断面の写真である。

【0013】

【図2】図2は、例1に従って作製した、CMC物品の断面の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

複合材物品の製造方法は、セラミックマトリックスのその後の溶浸のための構造的骨組みを形成する、2次元又は3次元無機繊維プレフォームの製造から始まる。無機繊維プレフォームを作製するには、チョップド繊維、連続繊維、織物、又はこれらの組み合わせを敷設し、固定し、所望の部品の構造へと成形する。無機繊維プレフォーム中の繊維は、約1000より高い処理温度において安定で、溶融合金溶浸材の温度に適合する、あらゆる無機材料から作製することができる。適切な例は、以下に限定されないが、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、ムライト($Al_6Si_2O_{13}$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、炭素(C)、グラファイト、炭化ケイ素(SiC)、炭窒化ケイ素、窒化ケイ素、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含む。適切な商業的に入手可能な無機繊維は、例えば、プリセラミックSiC繊維、例えば、COI Ceramics社、San Diego、CAからの、商標名HI-NICALON、及びSYLRAMICの下で入手可能

10

20

30

40

50

なこれらを含む。

【0015】

いくつかの実施形態において、プレフォーム中の無機繊維は、一又は複数のコーティングを適用することによって処理され、例えば、繊維と、その後導入される粒子含有スラリー及び溶融合金溶浸材の粒子又は成分から構成されるマトリクスとの間の界面に、柔軟層を提供して、最終的な複合材物品の耐久性及び亀裂偏向を強化し、及び/又は強化繊維と溶融合金溶浸材との反応を妨げてよい。適切なコーティングは、以下に限定されないが、炭素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、金属ホウ化物、遷移金属ケイ化物、遷移金属酸化物、遷移金属ケイ酸塩、希土類金属ケイ酸塩、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含む。使用する場合、様々な実施形態において、繊維コーティングは、約 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ~ $15\text{ }\mu\text{m}$ 、又は約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有する。

10

【0016】

プレフォームを成形し、硬化させたら、マトリクス材料をプレフォーム内に溶浸させる。この溶浸工程は、限定されないが、セラミック材料を含む粒子を分散させたスラリーを、プレフォームに適用することを含む。スラリーがプレフォームの無機繊維の間の空間に流れ込むにつれ、スラリー中の粒子は、実質的に均一にプレフォームの細孔に含浸し、プレフォーム繊維の間の空間に存在ようになる。

【0017】

様々な実施形態において、本開示の方法において利用されるスラリーは、粒子、プレゲル化材料、任意のゲル化開始剤又は促進剤、任意の添加剤、及び溶媒を含む。

20

【0018】

様々な実施形態において、スラリー中の粒子は、窒化アルミニウム、二ホウ化アルミニウム、炭化ホウ素、酸化アルミニウム、ムライト、酸化ジルコニウム、炭素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、遷移金属窒化物、遷移金属ホウ化物、希土類酸化物、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含む。

【0019】

粒子のサイズは広く変化してもよく、典型的には約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満の主要寸法を有する。様々な実施形態において、粒子は、例えば、球体、ロッド、ディスクなどを含む、様々な規則的又は不規則的形状を有してもよい。様々な実施形態において、粒子の主要寸法は、単峰性、二峰性、又は多峰性分布を形成してもよい。いくつかの実施形態において、粒子は、一般に約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満の直径を有する球体であり、粒子の直径は多峰性分布を形成しており、より効果的にプレフォームの繊維内を流れ、プレフォームの細孔内により高密度に充填される。

30

【0020】

プレゲル化材料は、処理してプレフォームの繊維の空間内にゲル状ネットワークを形成して、プレフォームをその後処理するときに、プレフォーム内にセラミック材料を均一に分布させ、効果的に保持することができる、あらゆる材料を含んでもよい。本出願において、用語「ゲル」は、粒子の分散相を含む、粘稠性のゼリー状コロイドを意味する。

【0021】

一実施形態において、プレゲル化材料としては、多糖類、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ゲランゴム、アガロース、カラギーナン、並びにこれらの混合物及び組み合わせなどが挙げられる。いくつかの実施形態において、スラリー組成物は、ゲル化開始剤又は促進剤、例えば、一価又は二価の塩を任意に更に含んでもよい。

40

【0022】

他の実施形態において、プレゲル化材料は、重合したときに、プレフォームの細孔内にゲルを形成する、一つ又は複数のゲル化モノマーを含む。様々な実施形態において、モノマープレゲル化材料としては、以下に限定されないが、アクリルアミド、アクリレート、ビニル、アリル、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含む。ゲル化モノマーは、1、

50

2、又はより多くの官能基、例えば、(メタ)アクリル基、アクリルアミド基、ビニル基、アリル基などを任意に含んでもよい。

【0023】

いくつかの実施形態において、スラリーは、任意の重合開始剤を含んで、プレゲル化材料のゲル化を補助することができる。重合開始剤は、選択したモノマープレゲル化材料に応じて大きく異なってよく、様々な例示的实施形態は、ペルオキシド、過硫酸塩、過塩素酸塩、アミン、アゾ化合物、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含んでもよい。

【0024】

いくつかの実施形態において、モノマープレゲル化材料は、重合して直鎖ポリマー鎖を生ずる、少なくとも1つの第一のモノマー材料、及び重合して直鎖ポリマー鎖との間に架橋を生じ、更にゲル化を補助する、第二のモノマー材料を含むことができる。一つの例示的实施形態において、第一のモノマー材料は、N,N-ジメチルアクリルアミド(DMAA、直鎖ポリアクリルアミド鎖を生ずる)を含むことができる。第二のモノマー材料は、直鎖の間を架橋するN,N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAM)を含むことができる。

10

【0025】

モノマープレゲル化材料を形成する第一のモノマー材料及び第二のモノマー材料は、あらゆる適切な割合でスラリー中に存在することができ、比率の選択における考慮点は、選択したスラリー溶媒中への溶解性、ゲル化温度、スラリーの所望の粘度、得られるゲル化したスラリーの濃度及び粘度、ゲル化時間などを含む。一実施形態において、第一のモノマー材料DMAAと第二のモノマー材料MBAMとは、約1:1~約1:30の比率で、スラリー中に存在する。

20

【0026】

上述した第一のモノマーDMAA及び第二のモノマーMBAMを含む、一つの例示的实施形態において、適切な重合開始剤は、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2HCl(AZIP)を含む。他の適切な例は、自由ラジカル開始剤、以下に限定されないが、過硫酸アンモニウム/テトラメチルエチレンジアミン(APS-TEMED)、及びアゾビス(2-アミジノプロパン)HCl(AZAP)、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含む。

【0027】

スラリーは、モノマープレゲル化材料及び任意の重合開始剤を分散又は溶解するよう選択された、溶媒も含む。様々な実施形態において、溶媒は水性である(主要量の水を含む)か、又は水である。スラリーに用いることができる他の溶媒は、限定されないが、アルコールを含む。

30

【0028】

様々な実施形態において、スラリーは、約10質量%未満の添加物、例えば、分散剤、バインダー、界面活性剤、pH調整剤などを任意に含んでもよい。

【0029】

様々な実施形態において、スラリーは、約30質量%~約90質量%の粒子、約0.5質量%~約30質量%のプレゲル化材料、約0.1質量%~約10質量%の重合開始剤、約0.25質量%~約20質量%の添加剤、及び約10質量%~約70質量%の水を含むことができる。

40

【0030】

様々な実施形態において、スラリーは、約60質量%~約80質量%のSiC固形分を含み、SiCは、約15µmの直径を有する粗大球状粒子、及び約1µmの直径を有する微細球状粒子を含む。

【0031】

スラリー組成物を作製するために、粒子、プレゲル化材料、溶媒、あらゆる任意の重合開始剤、又は他の添加剤を混合し、任意にミリングして、粒子が確実に分散し、適当な形状及びサイズを有して、プレフォームの細孔に、最も効果的に流れ、間に入り、中に留ま

50

るようにする。スラリーの特性、例えばpH、温度などは、ミリング処理の前、間、又は後に、任意に調整してもよい。

【0032】

次に、プレフォームをスラリー組成物中に浸漬する。浸漬の前に、プレフォーム繊維は、繊維を溶液に、例えば、水、溶媒、界面活性剤などに暴露することによって、スラリー溶浸のために任意に調製してもよく、繊維の含浸を補助する。スラリー導入の前に任意に減圧を引いて、プレフォームから気体をパージし、更に含浸を強化してもよい。スラリー溶浸は、あらゆる好適な温度で行ってよく、室温（約20～約35）が効果的であることがわかった。スラリー溶浸は、スラリー導入の後、外圧を適用することによって強化してもよく、一大気圧勾配が効果的であることがわかった。

10

【0033】

スラリー溶浸の後、任意にプレフォームを加熱して、プレゲル化材料が、プレフォーム繊維の間の空間内に少なくとも部分的にゲルを形成する速度を上げてよい。ゲル形成が起こるように選択される温度は、スラリー組成物中に使用するために選択されるプレゲル化材料、及び（ある場合には）重合開始剤に応じて広く変化してもよく、いくつかの実施形態において、約30～約80、又は約35～約45の温度が適切であることがわかった。十分なスラリーのゲル化が、プレフォームの体積にわたって起こり、その後の処理工程の間、プレフォームの細孔内にセラミック粒子が保持されることを確実にするのに十分な時間、プレフォームを加熱すべきであり、様々な実施形態において、プレフォームの温度を、約1時間～約4時間、又は約2時間～約3時間、上述したゲル化温度に維持する。

20

【0034】

いくつかの実施形態において、プレフォーム内でスラリーを十分に又は完全にゲル化させた後、過剰なゲル化したスラリーを、スラリーが完全に溶浸したプレフォームから、任意に除去する。過剰なゲル化したスラリーは、あらゆる好適な方法によってプレフォームから除去することができ、研磨物品でブラッシング又は研磨するような、機械的表面処理技術が適切であることがわかった。

【0035】

いくつかの実施形態において、表面処理の前又は後に、更なる一つ又は複数の含浸工程を行い、プレフォームを粒子で完全に含浸することを確実にすることができる。更なる含浸工程は、最初の含浸工程と同じ又は異なるスラリー組成物で行ってもよく、又は他の材料、例えば、高チャー収率樹脂、プリセラミックポリマー、又はこれらの混合物を含んでもよい。

30

【0036】

例えば、追加の一つ又は複数の含浸工程に使用するための第二のスラリーは、ポリビニルピロリドン、イソプロパノール、ポリビニルアルコール、水、及びこれらの混合物などの適切な溶媒中に、カーボンブラックを含むことができる。他の非限定的な例において、適切な高チャー収率樹脂は、適切な溶媒、例えば、イソプロパノールのようなアルコール中に溶解した、フェノールフレークを含むことができる。更に他の非限定的な例において、適切なプリセラミックポリマーは、ポリカルボシラン、ポリカルボシラザン、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含むことができる。

40

【0037】

過剰なスラリーを除去したあと、得られるキャストを任意に少なくとも部分的に乾燥して、水又は他の溶媒を除去し、未焼結の複合材物品を形成する。乾燥は、あらゆる適切な態様で行ってよく、様々な例示の実施形態において、キャストは、約1 Torrの減圧下室温で乾燥することができ、又は周囲圧力で最高約150の温度で乾燥してもよい。上昇した乾燥温度は、ゲルの部分的又は完全な分解を生ずることがあり、したがって避けるべきである。

【0038】

任意の乾燥工程の後、溶融合金溶浸材を未焼結の複合材物品に適用する。溶融合金は、

50

未焼結の複合材物品の多孔率が、約 5 % 未満、又は約 3 % 未満、又は約 1 % 未満にまで十分に高密度化され、複合材物品が形成されるまで、未焼結の複合材物品内のセラミック粒子の間にしみこみ、粒子の間の空間を占める。様々な実施形態において、合金溶浸材は、Si、B、Al、Y、Ti、Zr、これらの酸化物、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含む。

【0039】

様々な実施形態において、合金溶浸、例えば Si のための温度は、いくつかの実施形態では、ゲルの分解、及び実質的に完全若しくは部分的な除去が生じる可能性のある、約 1400 ~ 約 1500 である。これらの条件下では、溶浸の継続時間は、約 15 分 ~ 4 時間、又は約 60 分 ~ 約 20 分であることができる。溶浸工程は、任意に減圧下で行うことができ、他の実施形態においては、不活性気体中、大気圧下で行い、蒸発減を制限することができる。

10

【0040】

様々な実施形態において、最終的な複合材物品は、約 20 体積 % ~ 60 体積 %、又は約 30 体積 % ~ 50 体積 % の被覆された繊維と；約 1 体積 % ~ 79 体積 %、又は約 35 体積 % ~ 約 60 体積 % の溶浸した粒子と；約 1 体積 % ~ 約 79 体積 %、又は約 5 体積 % ~ 約 20 体積 % の溶浸した合金とを含む。様々な実施形態において、典型的には、約 1.0 質量 % 未満、又は約 0.5 質量 % 未満の、少量のゲル化した材料が、合金溶浸工程の後に残存する。複合材物品は巨視的な多孔性を含まず、これは本出願においては、細孔の平均孔径が約 200 μm 未満、又は約 50 μm 未満、又は約 2 μm 未満であることを意味し、約 5 % 未満、又は約 3 % 未満、又は約 1 % 未満の多孔率を含む。

20

【0041】

合金高密度化工程の後、最終的な複合材物品を任意に機械加工して、例えば、タービンエンジン、又は航空機エンジンに使用するための適切な部品を形成してもよい。

【0042】

本発明は、ここで、以下の非限定的な例に関して記載される。

【実施例】

【0043】

《比較例 1 - 熱乾燥した非ゲル化サンプル》

【表 1】

30

表 1

材料	質量%
三峰性分散SiC粒子 公称直径15:5:1ミクロン	60-80
ポリエチレンイミン	0.1-1.0
カルボキシメチルセルロース	0.01-0.1
水	20-40

40

適切な粒径で均一なスラリーが製造されるまで、表 1 に掲げたセラミック粒子、水、及び有機成分を、ボールミル内でミリングした。

【0044】

繊維性部分的 CVI - SiC 硬化プレフォーム（化学的蒸気溶浸によって製造された炭化ケイ素で硬化した、Hi-Nicalon 布地）に、減圧下、スラリーを溶浸し、プレフォーム及びスラリーを 1 大気圧にした。

【0045】

溶浸部分を減圧下で乾燥し、150 及び大気圧での高温乾燥サイクルを行い、多孔質未焼結の物品を形成した。

【0046】

50

未焼結の物品に、温度 1 4 0 0 ~ 1 5 0 0 、減圧下で、キャピラリー作用を介して、溶融シリコン合金を溶浸した。

【 0 0 4 7 】

得られた物品の断面を図 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

《例 1 - ゲル化したスラリーサンプル》

【表 2】

表 2

材料	質量%
三峰性分散SiC粒子 公称直径15：5：1ミクロン	60-80
ポリエチレンイミン	0.1-1.0
カルボキシメチルセルロース	0.01-0.1
メチレンビスアクリルアミド	0.1-1.0
ジメチルアクリルアミド	0.1-1.0
水	20-40

10

適切な粒径で均一なスラリーが製造されるまで、表 2 に掲げたセラミック粒子、水、及び有機成分を、温度 3 0 未満で、ボールミル内でミリングした。

【 0 0 4 9 】

繊維性部分的 C V I - S i C 硬化プレフォーム（化学的蒸気溶浸によって製造された炭化ケイ素で硬化した、H i - N i c a l o n 布地）に、減圧下、スラリーを溶浸し、プレフォーム及びスラリーを 1 大気圧にした。

【 0 0 5 0 】

スラリー及び浸漬部分を、温度約 3 0 ~ 約 8 0 に加熱した。

【 0 0 5 1 】

溶浸部分を減圧下で乾燥し、1 5 0 及び大気圧での高温乾燥サイクルを行い、多孔質未焼結の物品を形成した。

30

【 0 0 5 2 】

未焼結の物品に、温度 1 4 0 0 ~ 1 5 0 0 、減圧下で、キャピラリー作用を介して、溶融シリコン合金を溶浸した。

【 0 0 5 3 】

得られた物品の断面を図 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

図 2 の物品は、図 1 に示す物品よりも巨視的な多孔性が著しく少なく、充填されていないシリコンの領域がより少なく、より小さい。

【 0 0 5 5 】

《例 2 - 机上の例》

40

【表 3】

表 3

材料	質量%	体積%
大 SiC	61.57	39.86
小 SiC	13.68	8.86
ポリエチレンイミン (PEI)	0.75	1.23
水	23.92	49.95
カルボキシメチルセルロース	0.07	0.10

10

スラリーが形成され、適切な粒度分布が得られるまで、カルボキシメチルセルロースを除く表 3 の成分を、適切なミリング媒体（混入物を低減するには SiC 媒体が好ましい）を有するボールミル内でミリングする。

【0056】

スラリーの温度を測定し、確実に温度 30 未満にする。温度が高すぎる場合は、冷めるまでスラリーを静置すべきである。

【0057】

カルボキシメチルセルロースを、冷めたスラリーを有するミル内に注入し、更に 30 分間ミリングするようにする。

20

【0058】

スラリーを、減圧下にある CVI SiC 硬化 Hi-Nicalon 繊維プレフォームを有する容器内へ注入し、プレフォームにスラリーを含浸する。

【0059】

減圧チャンバーから容器を除去して、70 に加熱し、ゲル化が起こるまで保持する。

【0060】

冷却し、過剰なゲル化した材料を除去し、乾燥して水を除去する。

【0061】

《例 3 - 机上の例》

30

【表 4】

表 4

材料	質量%	体積%
大 SiC	61.33	39.64
小 SiC	13.63	8.81
ポリエチレンイミン (PEI)	0.75	1.22
水	23.82	49.67
アガロース	0.48	0.66

40

アガロースを除く表 4 の成分を、適切なミリング媒体（混入物を低減するには SiC 媒体が好ましい）を有するボールミル内に入れ、スラリーが形成され、適切な粒度分布が得られるまで、混合物をミリングする。

【0062】

スラリーを耐熱混合容器内に注入し、攪拌下、90 に加熱する。

【0063】

90 に達したら、アガロースを加えて、20 分間混合する。

【0064】

50

スラリーを、減圧下にあるC V I S i C硬化H i —N i c a l o n繊維プレフォームを有する容器内へ注入し、プレフォームにスラリーを含浸する。

【0065】

減圧チャンバーから容器を除去し、室温まで冷えるようにする。ゲル化は、35 未満で起こるはずである。

【0066】

冷却し、過剰なゲル化した材料を除去し、乾燥して水を除去する。

【0067】

《例4 - 机上の例》

【表5】

10

表5

材料	質量%	体積%
大 SiC	61.47	39.77
小 SiC	13.66	8.84
ポリエチレンイミン (PEI)	0.75	1.23
水	23.88	49.83
ゲランゴム	0.24	0.33
塩化アンモニウム	0.07	-----

20

表5の以下の成分：S i C、P E I、及び水を、適切なミリング媒体（混入物を低減するにはS i C媒体が好ましい）を有するボールミリング内へ入れ、スラリーが形成され、所望の粒度分布が得られるまで、混合物をミリングする。

【0068】

スラリーを耐熱混合容器内に注入し、攪拌下、90 に加熱する。

【0069】

90 に達したら、ゲランゴム及び塩化アンモニウムを加え、20分間混合する。

【0070】

30

スラリーを、減圧下にあるC V I S i C硬化H i —N i c a l o n繊維プレフォームを有する容器内へ注入し、プレフォームにスラリーを含浸する。

【0071】

減圧チャンバーから容器を除去し、室温まで冷えるようにする。ゲル化は、冷却すると30 ~ 40 で起こるはずである。

【0072】

冷却し、過剰なゲル化した材料を除去し、乾燥して水を除去する。

【0073】

本発明の様々な実施形態を記載した。これら及び他の実施形態は、以下の請求項の範囲内である。以下、本発明の実施形態の例を列記する。

40

[1]

複合材物品の製造方法であって、前記方法は、

無機繊維プレフォームにスラリー組成物を含浸することであって、前記スラリー組成物は、微粒子、溶媒、及びプレゲル化材料を含む、ことと；

前記スラリー組成物中の前記プレゲル化材料のゲル化を開始して、前記微粒子を固定し、ゲル化した物品を得ることと；

前記ゲル化した物品から実質的に全ての溶媒を除去して、未焼結の複合材を形成することと；

未焼結の複合材物品に熔融溶浸材を溶浸して、前記複合材物品を形成することとを含む、方法。

50

- [2]
前記プレゲル化材料が、重合してゲルを形成するモノマーを含む、項目 1 に記載の方法。
- [3]
前記スラリー組成物が、フリーラジカル開始剤を更に含む、項目 2 に記載の方法。
- [4]
前記フリーラジカル開始剤は、ペルオキシド、過硫酸塩、過塩素酸塩、アミン、アゾ化合物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、項目 3 に記載の方法。
- [5]
前記モノマーは、アクリレート基、アクリルアミド基、ビニル基、アリル基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される一つ又は複数の官能基を含む、項目 2 に記載の方法。 10
- [6]
前記プレゲル化材料が多糖類を含む、項目 1 に記載の方法。
- [7]
前記多糖類は、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ゲランゴム、アガロース、カラギーナン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、項目 6 に記載の方法。
- [8]
前記スラリー組成物が、一価又は二価の塩を更に含む、項目 6 又は 7 に記載の方法。 20
- [9]
前記プレゲル化材料を、加熱、又は加熱に続いて冷却するサイクルによってゲル化する、項目 2 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。
- [10]
前記スラリー組成物を、約 30 ~ 約 80 に加熱する、項目 9 に記載の方法。
- [11]
前記無機繊維プレフォームが、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、ムライト ($Al_6Si_2O_{13}$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、炭素 (C)、グラファイト、炭化ケイ素、シリコン炭窒化物、窒化ケイ素、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される材料からできた繊維を含む、項目 1 に記載の方法。 30
- [12]
前記無機繊維プレフォームが、少なくとも 1 つの保護コーティングを含む、項目 11 に記載の方法。
- [13]
前記少なくとも 1 つの保護コーティングは、炭素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、金属ホウ化物、遷移金属ケイ化物、遷移金属酸化物、遷移金属ケイ酸塩、希土類金属ケイ酸塩、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、項目 12 に記載の方法。
- [14]
無機繊維が、炭化ケイ素、炭素、又はグラファイトである、項目 13 に記載の方法。 40
- [15]
スラリー中の前記微粒子が、窒化アルミニウム、二ホウ化アルミニウム、炭化ホウ素、酸化アルミニウム、ムライト、酸化ジルコニウム、炭素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、遷移金属窒化物、遷移金属ホウ化物、希土類酸化物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、項目 1 に記載の方法。
- [16]
前記微粒子が SiC を含む、項目 15 に記載の方法。
- [17]
前記微粒子が、約 50 μm 未満の平均直径を有する、項目 16 に記載の方法。
- [18]

粒径が多峰性分布を有する、項目 16 又は 17 に記載の方法。

[19]

前記未焼結の複合材物品に溶融溶浸材を溶浸する前に、物品を表面処理して、過剰な材料を除去することを更に含む、項目 1 に記載の方法。

[20]

前記溶融溶浸材を溶浸する前に、追加の一つ又は複数の含浸工程を行う、項目 1 に記載の方法。

[21]

前記含浸工程が、未焼結の複合材物品に、高チャー収率樹脂、プレセラミックポリマー、又はその混合物の少なくとも 1 つを溶浸することを含む、項目 20 に記載の方法。

10

[22]

前記溶媒が水を含む、項目 1 に記載の方法。

[23]

前記溶融溶浸材が金属である、項目 1 に記載の方法。

[24]

前記金属がケイ素を含む、項目 23 に記載の方法。

[25]

前記溶融溶浸材が酸化物を含む、項目 1 に記載の方法。

[26]

前記酸化物を、少なくとも部分的に一つ又は複数の結晶相に変換する、項目 25 に記載の方法。

20

[27]

C M C 物品の多孔率が約 5 % 未満である、項目 1 に記載の方法。

[28]

C M C 物品が、溶浸工程から除去する際の低粘度スラリーの退出による巨視的な多孔性を含まない、項目 1 に記載の方法。

[29]

C M C 物品の製造方法であって、前記方法は、

セラミック繊維プレフォームにスラリー組成物を溶浸することであって、前記スラリー組成物は、少なくとも 1 つのセラミック材料、モノマープレゲル化材料、及び溶媒を含む、ことと；

30

前記スラリー組成物のゲル化を開始して、前記モノマープレゲル化材料を少なくとも部分的に重合させ、ゲル化した未焼結の複合材物品を得ることと；

前記ゲル化した未焼結の複合材物品に合金溶浸材組成物を溶浸して、前記 C M C 物品を形成することと

を含む、方法。

[30]

前記スラリー組成物が、重合開始剤を更に含む、項目 29 に記載の方法。

[31]

前記モノマープレゲル化材料が、N, N - ジメチルアクリルアミド、及び N, N' - メチレンビスアクリルアミドを含むモノマーの少なくとも一つを含む、項目 30 に記載の方法。

40

[32]

前記スラリー組成物中の、N, N - ジメチルアクリルアミドと N, N' - メチレンビスアクリルアミドとの比が、約 1 : 1 ~ 約 1 : 30 である、項目 31 に記載の方法。

[33]

前記重合開始剤が、2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]2HCl を含む、項目 30 に記載の方法。

[34]

前記スラリー組成物を、温度約 30 ~ 約 80 に加熱することによって、前記スラリ

50

ー組成物のゲル化を開始する、項目 29 に記載の方法。

[35]

含浸工程を減圧下で行い、含浸した複合材プレフォームを少なくとも大気圧に戻し、スラリー溶浸のための 1 a t m 圧力勾配を生ずる、項目 29 に記載の方法。

[36]

前記セラミック材料は、 AlN 、 AlB_2 、 B_4C 、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($Al_2O_3 - SiO_2$)、ジルコニア (ZrO_2)、炭素 (C)、 SiC 、 Si_3N_4 、 TiN 、 ZrN 、 HfB_2 、 TiB_2 、 ZrB_2 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、項目 29 に記載の方法。

[37]

前記セラミック材料が SiC を含む、項目 36 に記載の方法。

10

[38]

前記セラミック材料が、約 $50\ \mu m$ 未満の直径を有する粒子を含む、項目 36 に記載の方法。

[39]

前記粒子が、粒径の多峰性分布を有する、項目 38 に記載の方法。

[40]

前記セラミック繊維プレフォームは、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($Al_2O_3 - SiO_2$)、ジルコニア (ZrO_2)、炭素 (C)、グラファイト、 SiC 、 $SiNC$ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される材料からできた繊維を含む、項目 29 に記載の方法。

20

[41]

前記繊維が SiC を含む、項目 40 に記載の方法。

[42]

前記繊維が、 C 、 AlN 、 BN 、 SiC 、 TiB_2 、 B_4C 、及びこれらの組み合わせから選択されるコーティングを更に含む、項目 40 に記載の方法。

[43]

前記未焼結の複合材物品に前記合金溶浸材を溶浸する前に、前記未焼結の複合材物品の表面を処理して、余剰のゲル化した材料を除去することを更に含む、項目 29 に記載の方法。

30

[44]

前記溶媒が水を含む、項目 29 に記載の方法。

[45]

前記 CMC 物品の多孔率が約 5 % 未満である、項目 29 に記載の方法。

[46]

前記 CMC 物品が、溶浸工程から除去する際の低粘度スラリーの退出による巨視的な多孔性を含まない、項目 29 に記載の方法。

[47]

CMC 物品の製造方法であって、前記方法は、

セラミック繊維プレフォームにスラリー組成物を溶浸することであって、前記スラリー組成物は、セラミック材料、モノマープレゲル化材料、重合開始剤、及び水性溶媒を含む、ことと；

40

前記スラリー組成物を温度約 $30 \sim 80$ に加熱して、前記モノマープレゲル化材料を少なくとも部分的に重合させ、前記プレフォームの繊維の間の空間内にゲルを形成し、未焼結の複合材物品を得ることと；

ゲル化した前記未焼結の複合材物品に、 Si を含む合金溶浸材組成物を溶浸して、前記 CMC 物品を形成することであって、前記 CMC 物品の多孔率は約 5 % 未満である、ことと

を含む、方法。

[48]

50

前記モノマープレゲル化材料が、N，N - ジメチルアクリルアミド及びN，N' - メチレンビスアクリルアミドを約1：1の比率で含む、項目47に記載の方法。

[49]

前記重合開始剤が、2，2' - アゾビス[2 - 2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン]2HClを含む、項目47に記載の方法。

[50]

前記合金溶浸材がSiを含む、項目47に記載の方法。

[51]

前記セラミック材料が、約50 µm未満の直径を有するSiCの粒子を含む、項目47に記載の方法。

10

[52]

前記粒子が、粒径の多峰性分布を有する、項目51に記載の方法。

[53]

前記セラミック繊維プレフォームが、SiCを含む繊維を含む、項目47に記載の方法。

[54]

前記未焼結の複合材物品に前記合金溶浸材を溶浸する前に、前記未焼結の複合材物品の表面を処理して、残留するゲル化した材料を除去することを更に含む、項目47に記載の方法。

[55]

溶媒が水である、項目47に記載の方法。

20

[56]

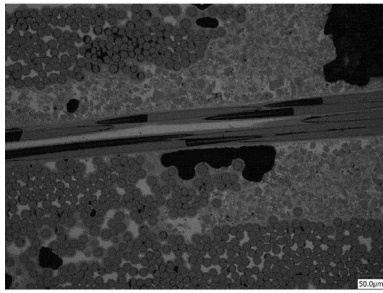
前記合金溶浸材組成物がSiからなる、項目47に記載の方法。

[57]

SiCのマトリクス中にセラミック繊維を含むCMC物品であって、物品は、約5%未満の残留多孔率、及び前記セラミック繊維の間の空間内のSiC粒子の均一な分布を有する、CMC物品。

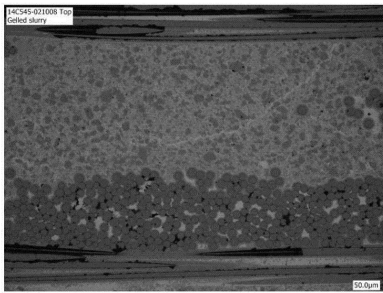
【図 1】

図1



【図 2】

図2



フロントページの続き

- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊
- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
- (74)代理人 100191444
弁理士 明石 尚久
- (72)発明者 アントニー マーティン ゲッツ
アメリカ合衆国, カリフォルニア, 92866, オレンジ, ノース クリーブランド ストリート
340
- (72)発明者 ロバート シナブスキ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92691, ミッション ビエホ, フォーチュナ レーン 2
2746
- (72)発明者 スティーブン アイザイア ハリス
アメリカ合衆国, カリフォルニア 90803, ロング ビーチ, イースト ファースト ストリート 2723
- (72)発明者 ショーン イー・ランドウェア
アメリカ合衆国, インディアナ 46123, エイボン, シャドーリッジ ラン 1920

審査官 小川 武

- (56)参考文献 中国特許出願公開第103113123(CN, A)
米国特許第05547622(US, A)
特開2010-254541(JP, A)
特開2011-173784(JP, A)
特開平05-170538(JP, A)
特開2006-188421(JP, A)
特表2010-516617(JP, A)
特開平06-256066(JP, A)
国際公開第2008/060698(WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00 - 35/84
F01D 5/28, 25/00
F02C 9/00