



(19) **UA** (11) **57 046** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 04B 35/80, 35/628, B 32B**
17/12

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ**

(21), (22) Заявка: 99052935, 28.11.1997
(24) Дата начала действия патента: 16.06.2003
(30) Приоритет: 28.11.1996 FR 96/14604
(46) Дата публикации: 15.06.2003
(86) Заявка РСТ:
РСТ/FR97/02148, 19971128

(72) Изобретатель:
Гуджард Стефен, FR,
Кейллауд Алан, FR,
Берtrand Севастиян, FR,
Пейллер Рене, FR,
Шарвет Жан-Лук, FR
(73) Патентовладелец:
СОСЬЕТЭ НАЦИОНАЛЬ Д'ЭТЮД Э ДЕ
КОНСТРУКЦЬОН ДЕ МОТЕР Д'АВИАЦЬОН
(СНЕКМА), FR

(54) **КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ С КЕРАМИЧЕКОЙ МАТРИЦЕЙ И УСИЛЕНИЕ ИЗ СИЛИКОНОВО
КАРБИДНЫХ ВОЛОКОН, И СПОСОБ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА**

(57) Реферат:

Композиционный материал с керамической матрицей содержит волокнистый элемент усиления из волокон, которые состоят из карбида кремния, и межфазный слой между волокнами элемента усиления и матрицей. Волокна элемента усиления выполнены в виде длинных волокон, которые содержат меньше 5 % атомарного (ат) остаточного кислорода и имеют модуль упругости более 250 ГПа. Межфазный слой выполнен из материала со слабоанизотропной структурой, которая получена путем химического пропитывания в паровой фазе, при этом межфазный слой соединен с волокнами и с

матрицей таким образом, что значения разрывной прочности при растяжении внутри межфазного слоя и на уровне соединений волокон с межфазным слоем и межфазного слоя с матрицей превышают значения разрывной прочности при растяжении, установленные внутри матрицы.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 6, 15.06.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **57 046** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 04B 35/80, 35/628, B 32B**
17/12

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99052935, 28.11.1997

(24) Effective date for property rights: 16.06.2003

(30) Priority: 28.11.1996 FR 96/14604

(46) Publication date: 15.06.2003

(86) PCT application:
PCT/FR97/02148, 19971128

(72) Inventor:

GOUJARD Stephane, FR,
CAILLAUD Alain, FR,
Bertrand Sebastien, FR,
PAILLER Rene, FR,
CHARVET, Jean-Luc, FR

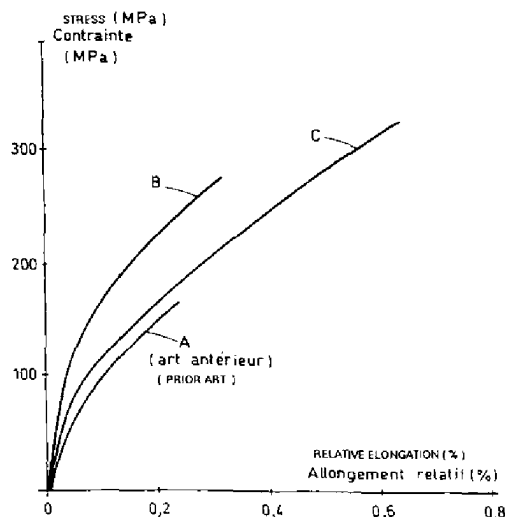
(73) Proprietor:

SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE
CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION
(SNECMA), FR

(54) **A COMPOSITE MATERIAL WITH CERAMIC MATRIX AND REINFORCEMENT FROM SILICON CARBIDE FIBERS AND A PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME**

(57) Abstract:

The material consists of a textile reinforcement of fibers made up essentially of silicon carbide, and an interphase layer between the reinforcing fibers and the matrix. The reinforcing fibers are long fibers which contain less than 5 % at. of residual oxygen and have a modulus higher than 250 GPa, the interphase layer is strongly bound to the fibers and to the matrix such that the shearing strength inside the interphase layer and at the fiber-interphase and interphase-matrix is greater than that inside the matrix.



Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 6, 15.06.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **57 046** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 04B 35/80, 35/628, B 32B**
17/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99052935, 28.11.1997

(24) Дата набуття чинності: 16.06.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 28.11.1996 FR 96/14604

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.06.2003

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/FR97/02148, 19971128

(72) Винахідник(и):

Гуджард Стефен , FR,
Кейллауд Алан , FR,
Бертранд Севастіан , FR,
Пейллер Рене , FR,
Шарвет Жан-Лук , FR

(73) Власник(и):

СОСЬЄТЕ НАЦІОНАЛЬ Д'ЕТЮД ЕТ ДЕ
КОНСТРУКЦЬОН ДЕ МОТЕР Д'АВІАЦЬОН
(СНЕКМА), FR

(54) КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ З КЕРАМІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ ТА ПІДКРІПЛЕННЯ З СИЛІКОНОВО
КАРБІДНИХ ВОЛОКОН, ТА СПОСІБ ЙОГО ВИРОБНИЦТВА

(57) Реферат:

Композиційний матеріал з керамічною матрицею містить волокнистий елемент посилення з волокон, що складаються з карбіду кремнію, та міжфазний шар між волокнами елемента посилення та матрицею. Волокна елемента посилення виконані у вигляді довгих волокон, які містять менше 5 % атомарного (ат) залишкового кисню та мають модуль пружності більше 250 Гпа. Міжфазний шар виконаний з матеріалу зі

слабоанізотропною структурою, яка отримана шляхом хімічного просочування в паровій фазі, при цьому міжфазний шар з'єднаний з волокнами та з матрицею таким чином, що значення розривної міцності при розтягу всередині міжфазного шару та на рівні з'єднань волокон з міжфазним шаром та міжфазного шару з матрицею перевищують значення розривної міцності при розтягу, встановлені всередині матриці.

Опис винаходу

Даний винахід відноситься до композиційного матеріалу з керамічною матрицею та більш точно до композиційних матеріалів, що містять волокнистий елемент посилення, виконаний з волокон, що складаються, в основному, з карбиду кремнію (SiC), та міжфазний шар між волокнами елемента посилення та керамічною матрицею.

Композиційні матеріали з керамічною матрицею використовуються в різних галузях, наприклад, в літакобудуванні та у космонавтиці, де використовуються їх термоструктурні властивості, що забезпечують можливість утворювати структури при тепловому впливі, тобто їх здатність утворювати елементи структури завдяки механічній міцності, зокрема, завдяки міцності при вигину, при розтягу та міцності на удар, яка значно перевищує міцність виробів, виготовлених цілком з кераміки, а також завдяки здатності зберігати механічні властивості при високих температурах, які можуть досягати 1500°C або більш високих температур.

Спосіб виготовлення композиційних матеріалів, що утворюють структури при тепловому впливі, з міжфазним шаром між волокнами та матрицею відомий, зокрема, з патентів US-A-4 752 503 і US-A-5 026 604. Міжфазний шар виконаний з піролітичного вуглецю (PyC) або з нітриду бору (BN) та має анізотропну шарову структуру або структуру, що складається з листів, щоб забезпечити руйнування матеріалу внаслідок розриву волокон волокнистого елемента посилення.

Утворення тріщин у матриці композиційних матеріалів з керамічною матрицею є майже неминучим явищем, яке проходить зразу ж після виготовлення, оскільки значення теплового розширення елемента посилення та матриці відрізняються один від одного.

Відповідно, використання міжфазного пластинчатого шару, який встановлює відносно слабкий зв'язок між волокнами та матрицею, є вигідним для продовження строку служби матеріалу завдяки створенню зон для відведення тріщин, в яких напруження, що утворюються у глибині тріщин, можуть бути вивільнені шляхом локального відшарування шаруватої мікроструктури міжфазного шару.

Однак в умовах експлуатації тріщини, що утворюються під дією окисної атмосфери та високої температури, доходять до міжфазного шару та створюють канали для доступу кисню. В результаті відбувається окислення міжфазного шару PyC або B, тобто, волокна, що розташоване нижче, що призводить до змін зв'язків волокон з матрицею та, потім, послідовно, до пошкодження та до розриву матеріалу.

Були запропоновані технічні рішення цієї проблеми для запобігання або, принаймні, для уповільнення доступу кисню до міжфазного шару, розташованого між волокнами та матрицею, зокрема, шляхом закупорювання тріщин, що виникають усередині матриць або ж уповільненням розповсюдження тріщин у матриці.

Відомий спосіб введення в матрицю складу, який може закупорювати тріщини шляхом утворення скла. Цей склад вибирають для того, щоб скло мало можливість закупорювати тріщини та перешкоджати доступу кисню, в результаті переходу в тістоподібний стан при температурах експлуатації композиційного матеріалу. Як приклад, можна привести патент US-A - 5246736 в якому описано спосіб виконання принаймні однієї фази матриці з трикомпонентної системи Si-B-C, яка може утворювати скло, зокрема, у вигляді боросилікату, що має властивості самовідновлення, та документ WO-A-96/30317, у якому описано утворення самовідновленої матриці.

Однак у патенті US-A-5 079636 описано композиційний матеріал, міцність якого покращують, розташовуючи в матриці послідовно шари таким чином, щоб сприяти створенню всередині матриці зон відводу тріщин, що перешкоджають утворенню тріщин безпосередньо до міжфазного шару.

Способи, в яких використовують фазу, що самовідновлюється, ефективні в обмеженому діапазоні температур, у якому проявляється властивість самовідновлення, в той час, як способи, відповідно яким застосовують матрицю, утворену послідовно розташованими шарами, уповільнюють розповсюдження тріщин, але не заважають їм розповсюджуватися до міжфазного шару.

В основу даного винаходу поставлена задача створення композиційного матеріалу з керамічною матрицею та з волокнами, виконаними, в основному, з SiC, що має поліпшені властивості, в якому захист від проникнення тріщин до міжфазного шару між волокнами та матрицею була б більш ефективною.

Поставлена задача вирішується тим, що волокна елемента посилення є довгими волокнами, які містять менше 5% атомарного (ат) залишкового кисню та мають модуль пружності більше 250ГПа, а міжфазний шар міцно з'єднаний з волокнами та з матрицею таким чином, щоб значення модуля пружності при розтягу всередині міжфазного шару та на рівні зв'язків волокон з міжфазним шаром та міжфазного шару з матрицею були б вище значень, встановлених всередині матриці.

Відмітні ознаки винаходу полягають у наявності міжфазного шару, який може забезпечити зв'язок з волокнами та з матрицею, у виборі волокон, які можуть забезпечити збереження та підтримання такого міцного зв'язку з міжфазним шаром.

Під терміном міцний зв'язок мається на увазі забезпечення в середині міжфазного шару і на рівні міжфазних шарів між міжфазними шарами та матрицею такого значення модуля пружності при розтягу, що перевищує значення модуля пружності при розтягу, які встановлені всередині матриці.

Було встановлено, що міцне з'єднання може бути забезпечено за допомогою міжфазного шару з матеріалу, мікроструктура якого є слабо-анізотропною. Під терміном слабоанізотропна структура мають на увазі мікроструктуру, що має анізотропні зони невеликих розмірів (переважно, менше 15 нанометрів), які розподілені в майже ізотропній основі або які розташовані поруч одне з одним у вільних напрямках.

Як приклад матеріалів, які можуть бути використані для міжфазного шару, можна привести нітрид бору або

піролітичний карбід, які утворюються шляхом хімічного просочування в паровій фазі у виробничих умовах та забезпечують формування слабоанізотропної мікроструктури.

Як було вказано вище, необхідно, щоб волокна, що використовуються, дозволяли зберігати ознаку міцного зв'язку з міжфазним шаром та підтримувати цей міцний зв'язок.

Тому волокна, що застосовуються, виконані в основному з SiC та містять невелику кількість залишкового кисню, звичайно, менше 5% атомарного (ат) залишкового кисню та переважно менше 1% атомарного (ат) залишкового кисню, щоб не забруднювати склад, та/або мікроструктуру міжфазного шару в результаті значної міграції залишкового кисню, що міститься у волокнах.

Крім того, щоб волокна, що застосовуються, могли підтримувати міцний зв'язок з матрицею, зокрема, щоб запобігти порушенню зв'язків у результаті різниці значень теплового розширення між волокнами та міжфазним шаром, як волокна використовують довгі волокна, які мають таке радіальне теплове розширення, щоб міжфазний шар був стиснутий між волокнами та матрицею.

Під терміном довгі волокна маються на увазі волокна, середня довжина яких перевищує 10см.

Як волокна, які, по суті, є волокнами SiC та відповідають цим вимогам, використовують, зокрема, волокна, що поставляються під назвою "Hi-Nicalon" (які мають "високий модуль" із значенням від 270ГПа та 420ГПа) японської фірми "Nippon Carbon". Використання таких волокон для формування однонаправлених композиційних матеріалів з матрицею із нітриду кремнію Si₃N₄ описано в статті А. Камія та ін., опублікованій у "Journal of the Ceramic Society of Japan, International Edition", том 102, №10.10.1994р. під назвою "Mechanical Properties of Unidirectional HI-NICALON Fiber Reinforced Si₃N₄ Matrix Composites" (Механічні властивості однонаправлених волокон посилення HI-NICALON Si₃N₄ матричних композиційних матеріалів). Матрицю Si₃N₄ виготовляють шляхом просочування складом, що містить органічну смолу як попередника, та порошок Si₃N₄, потім піддають пресуванню в гарячому стані. Однак міцний зв'язок між волокнами та матрицею забезпечують при відсутності міжфазного шару, а також цього можна уникнути, використовуючи волокна, вкриті вуглецем.

У матеріалі, виконаному відповідно винаходу, міжфазний шар призначений для забезпечення міцного зв'язку волокон з матрицею.

Бажано, щоб при виготовленні композиційного матеріалу відповідно винаходу волокна піддавались попередній обробці для того, щоб забезпечити безперервність міцного зв'язку з міжфазним шаром.

Така попередня обробка може бути виконана у вигляді хімічної обробки та зводиться до того, що волокнисту структуру, призначену для утворення елемента посилення, а також уже виготовлений елемент посилення занурюють у ванну з кислим середовищем для того, щоб видалити кремній, що випадково знаходиться на волокнах. Така обробка відома та описана в патенті US-A-5071679.

Друга попередня обробка, що виконується на волокнах - це термообробка для стабілізації розмірів волокна та для того, щоб усунути можливість порушення зв'язку волокон з міжфазним шаром у результаті досить великого диференційного теплового розширення. Особливо бажано виконувати цю попередню обробку у випадку, коли міжфазний шар виготовлений з піролітичного більш анізотропного вуглецю, тобто, з анізотропними зонами, розміри яких можуть перевищувати 15 нанометрів. Переважно, щоб вона здійснювалась при температурі більше 1250°C, наприклад, при температурі, рівній приблизно 1300°C в інертній атмосфері чистого аргону.

В подальшому винахід пояснюється описом конкретних прикладів виконання із посиланнями на креслення, що додаються, де фіг. представляє криві, що зображають співвідношення між навантаженням та деформацією при випробовуванні на розтягнення зразків із матеріалів, виготовлених згідно з винаходом та із матеріалів прототипу.

Для виготовлення деталі з композиційного матеріалу із керамічною матрицею спочатку виготовляють відформовану заготовку, яка утворює волокнистий елемент посилення з композиційного матеріалу.

Попередньо відформована заготовка виготовляється з опорної структури, що складається з волокон, виконаних з SiC, які мають необхідні властивості, тобто:

з довгих волокон, що мають середню довжину більше 10см, переважно більше 20см,

з волокон, що мають модуль більше 50ГПа, переважно більше 270ГПа, та

з волокон, що містять менше 5% (ат) атомарного залишкового кисню, переважно менше 1% (ат) атомарного залишкового кисню.

Як опорну структуру можна використовувати дріт, кабель, плетінку, однонаправлений шар дротів або кабелів або ж комплекс, утворений з декількох однонаправлених шарів, накладених один на одний в різних напрямках.

У випадку, коли необхідно здійснювати попередню термічну обробку волокон, її виконують для опорної структури перед виготовленням попередньо відформованої заготовки. У випадку, коли попередня хімічна обробка поверхні волокон має виконуватися завдяки зануренню у ванну з кислотою, то можна піддавати цій же обробці опорну структуру перед виготовленням попередньо відформованої або вже виготовлену попередньо відформовану заготовку.

В залежності від форми деталі, що виготовляється з композиційного матеріалу, попередньо відформовану заготовку виготовляють, накладаючи пливком декілька шарів опорної структури на форму або ж розташовуючи шари опорної структури в інструменті, який дозволяє придати необхідну форму попередньо відформованій заготовці, намотуючи спіралі, накладаючи або не накладаючи їх одну на одну.

Міжфазний шар розташовують на волокнах всередині попередньо відформованої заготовки шляхом хімічного просочування в паровій фазі. Для цієї мети вводять закріплену в інструменті попередньо відформовану заготовку в камеру, куди поступає газова фаза, яка розповсюджується всередині попередньо відформованої

заготовки при попередньо заданих умовах температури та тиску, та утворюють шар на волокнах у результаті розкладання одного з їх компонентів або ж реакції, що проходить між декількома компонентами.

Для отримання слабо анізотропного міжфазного шару з нітриду бору (BN), можна використовувати газову фазу, яку утворюють відповідно до відомого способу, змішуючи трихлорид бора BCl_3 , аміак NH_3 та газ водень H_2 . Температура в камері просочування коливається в межах від 650°C до 900°C , переважно близько 700°C , а тиск у межах від 0,1кПа до 3кПа, переважно близько 1,3кПа. Просочування здійснюється до досягнення необхідної товщини для міжфазного шару BN, причому ця товщина витримується звичайно в межах від 0,1мкм до 1мкм, переважно від 0,1мкм до 0,25мкм.

Щоб забезпечити отримання слабо анізотропного міжфазного шару з піролітичного вуглецю (PyC), можна використовувати газову фазу, що складається, наприклад, з метану або з суміші, що містить метан та інертний газ, такий, як азот. Температура в камері просочування витримується в межах від 900°C до 1000°C та складає переважно близько 1000°C , а тиск забезпечується в межах від 0,1кПа до 3кПа, переважно 1,5кПа. Просочування здійснюють до утворення необхідної товщини міжфазного шару PyC, причому ця товщина знаходиться, звичайно, в межах від 0,1мкм до 1мкм, переважно від 0,1мкм до 0,25мкм.

Хімічне просочування в паровій фазі можна здійснювати або при безперервному, або при пульсуючому процесі. В першому випадку реакційноздатна газова фаза поступає в один кінець порожнини, а залишкові гази безперервно виходять з протилежного кінця, підтримуючи необхідний тиск у камері.

Під час пульсуючого процесу елементарні шари (дуже тонкі шари з нанометричною товщиною) міжфазного шару утворюються протягом послідовних циклів. Кожний цикл включає першу частину, протягом якої реакційноздатна газова фаза поступає в камеру, витримується в ній до формування елементарного шару, та другу частину, під час якої залишкові гази виводяться з камери завдяки прокачуванню або ж продувці інертним газом. Тривалість першої частини циклу вибирається в залежності від заданої товщини елементарного шару. Ця тривалість може складати декілька секунд або декілька десятків секунд, необхідних для того, щоб створити елементарний шар, товщина якого рівна приблизно нанометру, тобто менше 10 нанометрів. Тривалість другої частини циклу звичайно не більше однієї секунди або декількох секунд.

Спосіб виконання міжфазного шару шляхом послідовного формування нанометричних шарів, тобто спосіб, відповідно до якого формують послідовно ряд елементарних шарів з товщиною біля нанометру, забезпечує перевагу, що полягає в тому, що створюється міжфазний шар, що має добре визначені мікроструктуру та товщину. Справді, в процесі здійснення кожного циклу встановлені умови роботи, зокрема обмеження часу витримки, дозволяють точно контролювати мікроструктуру та товщину нанесеного елементарного шару. Таким чином, усувають можливість зміни мікроструктури, яку можна було спостерігати у випадку, коли міжфазний шар виконувався за допомогою однієї операції хімічного просочування.

Крім того, слід відмітити, що загальний час утворення міжфазного шару залишається відносно коротким, навіть тоді, коли необхідно виконувати декілька десятків циклів, бо цикли мають невелику тривалість і вони можуть виконуватися послідовно один за одним без перерви.

Принцип способу виконання міжфазного шару шляхом послідовного формування нанометричних шарів відомий та описаний у документі WO-A-95/09136, але в рамках виконання одного пластинчатого міжфазного шару, при цьому формують різні види елементарних нанометричних шарів. Спосіб виготовлення міжфазного шару з PyC шляхом послідовного формування ряду нанометричних шарів описано також у документі EP-A-O 630 926, але також у межах виконання пластинчатого міжфазного шару.

Після формування міжфазного шару попередньо відформовану заготовку ущільнюють за допомогою керамічної матриці для того, щоб отримати необхідну деталь.

Бажано, щоб ущільнення здійснювалось шляхом хімічного просочування в паровій фазі.

Як керамічну матрицю використовують матрицю з карбіду або нітриду, яка може забезпечити розвиток міцного зв'язку з міжфазним шаром.

Як керамічні матеріали, які можуть бути використані для цієї цілі, можна використовувати, зокрема, карбід кремнію SiC, а також карбід бору B_4C та трикомпонентну систему кремній-бор-вуглець Si-B-C, які можуть сприяти створенню в матриці властивостей самовідновлення.

Керамічна матриця може містити або тільки одну керамічну фазу, або декілька різних фаз. Як приклад керамічної матриці, що складається з ряду послідовно розташованих шарів і яка утворена з декількох керамічних фаз, можна привести матрицю, що містить фази SiC, які чергуються з фазами B_4C або Si-B-C, так, як описано у документі WO-A-96/30317, але з вільним надмірним вуглецем або без нього у фазі B_4C та/або Si-B-S так, як передбачено в цьому документі. У випадку застосування такої матриці, що складається з ряду послідовно розташованих шарів, вигідно виконувати міжфазний шар з нітриду бору (BN) і першу фазу матриці SiC у контакті з міжфазним шаром, що дозволить забезпечити розвиток дуже міцного зв'язку міжфазного шару з матрицею BN/SiC. У цьому випадку саме на рівні зв'язків міжматричного шару SiC/ B_4C або SiC/Si-B-C проходять порушення суцільності або ж відхилення напрямків тріщин, причому ці зв'язки менш міцні, ніж на поверхнях розділу волокон SiC/міжфазного шару BN та міжфазного шару BN/ фази SiC. Слід відмітити, що це залишається вірогідним, навіть у випадку, коли перша фаза матриці, що входить у контакт з міжфазним шаром BN, виконана з фази SiC, або іншої керамічної фази, наприклад, з B_4C .

Приклад 1.

Двомірні шари з тканини, що утворена з волокон, виготовлених з SiC японської фірми Nippon Carbon під назвою "Hi-Nicalon", накладають послідовно один на одний до утворення попередньо відформованої заготовки товщиною 2,5мм. Попередньо відформована заготовка піддається попередній обробці шляхом занурення у ванну з кислим середовищем. Міжфазний шар нітриду бору BN утворюють завдяки хімічному просоченню в

паровій фазі з газоподібної фази, що містить суміш хлориду бору BCl_3 , аміаку NH_3 та газоподібного водню H_2 . Просочування здійснюється безперервно при температурі 700°C та під тиском $1,3\text{кПа}$ і сприяє утворенню майже ізотропного міжфазного шару BN. Середня товщина міжфазного шару складає біля $0,15\text{мкм}$. Нарешті, попередньо відформовану заготовку, що має міжфазний шар, ущільнюють матрицею з карбіду кремнію SiC шляхом хімічного просочування в паровій фазі з газоподібної фази, що містить метилтрихлорсилан (CH_3SiCl_3) і газ водень (H_2) при температурі в межах від 1000°C до 1300°C і під тиском у межах від 7кПа до 12кПа . Зразок отриманого композиційного матеріалу $\text{SiC}/\text{BN}/\text{SiC}$ піддавався обробці та піддавався випробовуванню на розтягнення при температурі навколишнього середовища та в атмосфері повітря. Крива В, зображена на фіг., показує співвідношення між навантаженням, що прикладається, та виміряним подовженням. Розрив проходить під дією навантаження 290МПа при відносному подовженні рівному $0,33\%$.

Контроль, що здійснюється за допомогою растрового електронного мікроскопа показує, що волокна попередньо відформованої заготовки не мають жодного сліду впливу попередніх газів, які були використані для формування міжфазного шару BN. Не виявлено жодних слідів утворення тріщин або відшарування на рівні міжфазного шару BN та матрицею, однак були виявлені тріщини всередині матриці, які свідчать про те, що всередині цієї матриці існують зони, які мають більш низьке значення модуля пружності при розтязі. Дослідження на TEM показують, що BN міжфазного шару складається з невеликих анізотропних неорієнтованих зон, що включені у відносно ізотропну фазу, що сприяє взагалі утворенню в ній слабо анізотропної структури.

Інший отриманий зразок композиційного матеріалу $\text{SiC}/\text{BN}/\text{SiC}$ піддавався дослідженню на стійкість до утоми матеріалу при розтягненні на повітрі при температурі 600°C , причому це дослідження полягало в тому, що прикладали навантаження, що змінюється від 0 до 200МПа при частоті рівній 20Гц . Встановлена стійкість до утоми матеріалу складає 44 години.

Приклад №1 для порівняння

Спосіб виготовлення композиційного матеріалу з матрицею SiC , аналогічний способу, описаному в прикладі 1, але в цьому випадку волокна марки "Hi-Nicalon" замінюють волокнами марки "Nicalon NI 200", які також виробляються японською фірмою Nippon Carbon та формують слабо анізотропний міжфазний шар BN. Волокна "Nicalon NL 200" відрізняються від волокон "Hi-Nicolon", зокрема, досить високим вмістом атомарного залишкового кисню (близько 13% ат) та більш низьким значенням модуля (близько 220ГПа) Міжфазний шар BN виконують шляхом хімічного просочування в паровій фазі з тієї самої газоподібної фази та у тих самих умовах обробки. Просочування здійснюється до досягнення міжфазного шару, середня товщина якого дорівнює $0,15\text{мкм}$.

Після ущільнення завдяки матриці SiC , зразок, виготовлений з матеріалу $\text{SiC}/\text{BN}/\text{SiC}$, піддають дослідженню на розтяг при температурі навколишнього середовища. Крива А на фіг. показує співвідношення між навантаженням, що прикладається, та відносним ущільненням. Розрив проходить при навантаженні 180МПа при відносному подовженні, рівному $0,25\%$.

Другий зразок піддавався дослідженню на стійкість до утоми матеріалу в атмосфері до 120МПа при частоті 20Гц , розрив зразка був зареєстрований після 10 годин.

В порівнянні з прототипом, матеріал $\text{SiC}/\text{BN}/\text{SiC}$, виконаний відповідно Прикладу 1, забезпечує не тільки збільшення захисту міжфазного шару та волокон елемента посилення від дії кисню навколишнього середовища, але також забезпечує значно більш високе зусилля на розрив.

Приклад 2.

Спосіб здійснюється аналогічно способу, викладеному в Прикладі 1, але у цьому випадку замінюють матрицю SiC матрицею, що самовідновлюється, яка ідентична матриці, описаній у документі WO-O-96/30317, тобто такий матриці, яка містить елементи приведені нижче:

- (А) першу фазу SiC у контакті з міжфазним шаром BN;
- (В) фазу карбіду бору, яка містить у надлишку незв'язаний вуглець ($\text{B}_4\text{C} + \text{C}$);
- (С) фазу SiC ,
- (D) фазу $\text{B}_4\text{C} + \text{C}$, (Е) фазу SiC ,
- (F) фазу з трикомпонентної системи Si-B-C, що містить у надлишку вуглець, незв'язаний з Si або з B (Si-B-C+C);
- (G) фазу SiC ;
- (H) фазу Si-B-C+C;
- (I) фазу SiC .

Ваговий процентний вміст вільного вуглецю у фазах (В), (D), (F) та (H) складає відповідно 26% , 20% , 15% та 8% .

Фази SiC виконуються шляхом хімічного просочування в першій фазі так як і у Прикладі 1.

Фази $\text{B}_4\text{C} + \text{C}$ виконуються шляхом хімічного просочування в паровій фазі з газової фази, що містить BCl_3 , вуглеводень, попередник С, такий, як метан (CH_4) та H_2 при температурі у межах від 800°C до 1150°C та під тиском від $0,1\text{кПа}$ до 50кПа . Процентний ваговий вміст вільного надлишкового вуглецю в отриманій фазі $\text{B}_4\text{C}+\text{C}$, регулюють, вибираючи вміст попередників BCl_3 , CH_4 та H_2 .

Фази Si-B-C+C завдяки хімічному просочуванню в паровій фазі з газової фази, що містить CH_3SiCl , BCl_3 та H_2 при температурі від 800°C до 1150°C та під тиском від $0,1\text{кПа}$ до 50кПа . Процентний ваговий вміст вільного надлишкового вуглецю в отриманій фазі Si-B-C+C отримують, вибираючи вміст попередників CH_3SiCl_3 , BCl_3 та CH_4 та H_2 .

Зразок з композиційного матеріалу, отриманого таким способом, піддавався дослідженню на розтягнення при температурі навколишнього середовища. Крива С на фіг. показує співвідношення між навантаженням, що

прикладається, та виміряним відносним подовженням. Розрив проходить під дією навантаження 332Мпа при виміряному відносному подовженні, рівному 0,62%.

Дослідження, виконане за допомогою електронного растрового мікроскопа, показує відсутність утворення тріщин та відшарувань на рівні міжфазного шару BN.

Два інших зразки, виготовлені з отриманого матеріалу, піддавались дослідженням на стійкість до утоми матеріалу в атмосфері повітря відповідно, при 600°C та 1200°C, причому кожне дослідження полягало в тому, що прикладали навантаження, що змінюється від 0 до 200Мпа при частоті 20Гц. При 600°C стійкість до утоми матеріалу перевищує 100 годин, а при 1200°C вона складає приблизно 30 годин.

Ці результати необхідно порівняти із уже заданими результатами, отриманими у випадку зразка з матеріалу, виготовленого відповідно варіанту, описаному в порівняльному Прикладі №1.

Формула винаходу

1. Композиційний матеріал з керамічною матрицею, що містить волокнистий елемент посилення з волокон, які складаються в основному з карбіду кремнію та міжфазного шару між волокнами елемента посилення та матрицею, який відрізняється тим, що волокна елемента посилення виконані у вигляді довгих волокон, які містять менше 5 % атомарного (ат) залишкового кисню, мають модуль пружності більше 250 ГПа, міжфазний шар виконаний з матеріалу зі слабоанізотропною мікроструктурою, що отримана шляхом хімічного просочування в паровій фазі, при цьому міжфазний шар міцно з'єднаний з волокнами та з матрицею таким чином, щоб значення модуля пружності при розтягу всередині міжфазного шару та на рівні з'єднань волокон з міжфазним шаром та міжфазного шару з матрицею перевищували б значення, встановлені всередині матриці.

2. Композиційний матеріал за п. 1, який відрізняється тим, що волокна посилення містять менше 1 % атомарного (ат) залишкового кисню.

3. Композиційний матеріал за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що міжфазний шар складається зі слабоанізотропного нітриду бору.

4. Композиційний матеріал за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що міжфазний шар складається зі слабоанізотропного піролітичного вуглецю.

5. Композиційний матеріал за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що матриця містить принаймні фазу карбіду кремнію.

6. Композиційний матеріал за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що матриця виконана у вигляді матриці, що складається з ряду послідовно розташованих шарів та містить декілька керамічних фаз, при цьому значення модуля пружності при розтягу між фазами матриці менше значення модуля пружності при розтягу між волокнами та міжфазним шаром та між міжфазним шаром та матрицею.

7. Композиційний матеріал за п. 6, який відрізняється тим, що матриця містить декілька фаз, які вибрані з карбіду кремнію, карбіду бору та трикомпонентної системи кремній-бор-вуглець.

8. Композиційний матеріал за п. 6, який відрізняється тим, що матриця виконана у вигляді матриці, що складається з ряду послідовно розташованих шарів та містить декілька керамічних фаз, міжфазний шар виконаний з нітриду бору, а перша фаза матриці, що входить в контакт з міжфазним шаром, виконана з карбіду кремнію.

9. Спосіб виготовлення деталі з композиційного матеріалу з керамічною матрицею, що містить волокнистий елемент посилення з волокон, який полягає в тому, що виготовляють попередньо відформовану волокнисту заготовку з волокон, що складаються в основному з карбіду кремнію, формують міжфазний шар на волокнах та ущільнюють попередньо відформовану заготовку, що має міжфазний шар, за допомогою керамічної матриці, який відрізняється тим, що попередньо відформовану заготовку виготовляють з волокон, що містять менше 5 % атомарного (ат) залишкового кисню та мають модуль пружності більше 250 ГПа, при цьому на волокнах формують міжфазний шар з матеріалу зі слабоанізотропною мікроструктурою шляхом хімічного просочування в паровій фазі перед ущільненням за допомогою керамічної матриці, який міцно з'єднаний з волокнами та з матрицею таким чином, щоб значення модуля пружності при розтягу всередині міжфазного шару та на рівні з'єднань волокон з міжфазним шаром та міжфазного шару з матрицею перевищували б значення, встановлені всередині матриці.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що попередньо відформовану заготовку виготовляють з волокон, що містять менше 1 % атомарного (ат) залишкового кисню.

11. Спосіб за п. 9 або 10, який відрізняється тим, що на волокнах формують міжфазний шар з нітриду бору.

12. Спосіб за п. 9 або 10, який відрізняється тим, що на волокнах формують міжфазний шар з піролітичного вуглецю.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 9-12, який відрізняється тим, що міжфазний шар формують завдяки послідовному формуванню шарів, що мають нанометричну товщину.

14. Спосіб за будь-яким з пп. 9-13, який відрізняється тим, що перед формуванням попередньо відформованої заготовки здійснюють термічну обробку волокон попередньо відформованої заготовки при температурі більше 1250 °C в інертній атмосфері.

15. Спосіб за п. 14, який відрізняється тим, що термічну обробку здійснюють в атмосфері аргону.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 9-15, який відрізняється тим, що перед формуванням міжфазного шару здійснюють хімічну обробку поверхні волокон шляхом занурення у ванну з кислотою.

17. Спосіб за будь-яким з пп. 9-16, який відрізняється тим, що ущільнення попередньо відформованої

заготовки, що має міжфазний шар, здійснюють шляхом хімічного просочування в паровій фазі.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

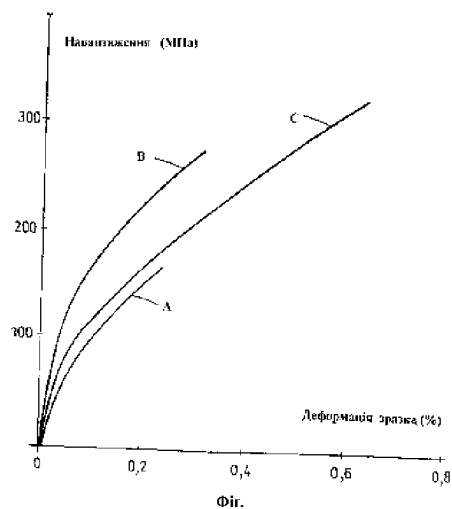
55

60

65

U A 5 7 0 4 6 C 2

U A 5 7 0 4 6 C 2



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 6, 15.06.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 5 7 0 4 6 C 2

U A 5 7 0 4 6 C 2