



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1796335 B

(45) 授权公告日 2011.10.19

(21) 申请号 200510048863.7

(22) 申请日 2005.12.31

(30) 优先权数据

11/026275 2004.12.31 US

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 P·E·格雷

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 韦欣华 段晓玲

(51) Int. Cl.

C04B 41/85(2006.01)

C04B 41/87(2006.01)

C04B 35/565(2006.01)

C04B 35/577(2006.01)

(56) 对比文件

US 6258737 B1, 2001.07.10, 实施例 A, 第 5, 6, 9 栏.

US 4626516 A, 1986.12.02, 摘要, 第 3-4

栏.

US 5840221 A, 1998.11.24, 摘要, 权利要求 24.

US 6258737 B1, 2001.07.10, 实施例 A, 第 6 栏.

审查员 史慧

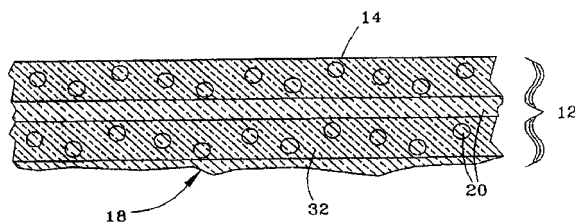
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

生产陶瓷基质复合制品的方法

(57) 摘要

一种生产具有网状的 CMC 制品 (10) 的方法, 通过该方法可以形成制品 (10) 以具有所需特性, 如在制品 (10) 内没有纤维补强材料 (18, 20) 的印记图案的外表面 (40)。该方法需要提供主体 (12), 所述主体包含纤维补强材料 (18, 20); 和在主体 (12) 的表面 (14) 上沉积涂层 (16)。该涂层 (16) 包括含碳的粘合剂 (24) 和含陶瓷颗粒材料 (26) 的浆料。其沉积后, 固化涂层 (16) 内的含碳的粘合剂 (24) 以使涂层 (16) 可机加工; 然后机加工涂层 (16) 以大致生产制品 (10) 的网状。



1. 一种生产陶瓷基质复合制品 (10) 的方法, 所述制品具有最终形状的外表面 (40), 该方法包括步骤:

提供主体 (12), 所述主体包含纤维补强材料 (18, 20)、环绕纤维补强材料 (18, 20) 的含碳基质材料 (32), 所述基质材料 (32) 通过用包含含碳颗粒材料的悬浮液渗透制得, 且是多孔的, 含小孔或空隙, 其不是封闭的而是开口于主体 (12) 的表面;

在主体 (12) 的表面上沉积涂层 (16), 所述涂层包括含碳的粘合剂 (24) 和含陶瓷颗粒材料 (26) 的浆料, 所述涂层覆盖主体 (12) 的表面并防止纤维补强材料 (18, 20) 暴露于涂层所限定的主体 (12) 的表面;

固化含碳的粘合剂 (24) 以使涂层 (16) 可机加工;

机加工涂层 (16) 以便形成机加工的外涂层表面, 由此生产制品 (10) 的最终形状, 其中涂层的最小厚度是 125 微米, 使得在随后加工和处理主体 (12) 期间将纤维补强材料 (18, 20) 遮掩;

用熔融渗透材料熔融渗透主体 (12) 同时使涂层 (16) 接触并顺应一个模面; 和

使熔融渗透材料反应以在含纤维补强材料 (18, 20) 的复合底物 (38) 内形成陶瓷基质 (22), 涂层 (16) 形成结合到复合底物 (38) 的陶瓷涂层 (36) 以形成制品 (10), 并且陶瓷涂层 (36) 限定基本上具有最终形状的表面 (40)。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于含碳的粘合剂 (24) 是至少一种呋喃树脂。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于含碳的粘合剂 (24) 包括糠醇。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于含碳的粘合剂 (24) 由糠醇组成。

5. 根据权利要求 1 至 4 中的任何一项权利要求的方法, 其特征在于纤维补强材料 (18, 20) 和涂层 (16) 的陶瓷颗粒材料 (26) 包含碳化硅。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于熔融渗透材料包括熔融硅, 并且所述反应步骤使至少一部分熔融硅反应为碳化硅作为陶瓷基质 (22)。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其特征在于熔融渗透步骤更进一步地包括用熔融硅熔融渗透涂层 (16), 并且在反应步骤期间使熔融渗透涂层 (16) 的熔融硅反应以形成碳化硅。

8. 根据权利要求 1 至 4 中任何一项权利要求的方法, 其特征在于悬浮液是含颗粒碳化硅的浆料, 并且由其形成的陶瓷基质 (22) 包括碳化硅。

## 生产陶瓷基质复合制品的方法

### 技术领域

[0001] 本发明一般地涉及陶瓷基质复合 (CMC) 材料。更特别地, 本发明涉及形成 CMC 制品的方法, 所述 CMC 制品具有期求的形状、维度和表面特性, 比如要求用以制造适合粘合表面的那些制品。

### 背景技术

[0002] CMC 材料一般地包含嵌入陶瓷基质材料的陶瓷纤维补强材料。补强材料作为 CMC 的承载组份, 而陶瓷基质保护补强材料, 保持其纤维的取向和用于分散补强材料的载荷。硅基复合材料如碳化硅 (SiC) 作为基质和 / 或补强材料对于高温应用特别有益。SiC 纤维已经用作许多陶瓷基质材料包括 SiC、TiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的补强材料。连续纤维补强的陶瓷复合 (CFCC) 材料是一类具有轻质、高强度和高挺性的 CMC, 应用于许多高温承载应用。CFCC 材料一般特征为连续纤维 (长丝), 其可排列形成单向丝束阵列, 或者捆扎成丝束 (排列形成单向丝束阵列), 或者捆扎成丝束 (编织形成二维结构或者编织或编辫形成三维结构)。对于三维结构, 单向丝束组可以例如彼此横向交织。

[0003] 许多技术可用于制造 CMC 元件, 包括化学蒸汽渗透 (CVI) 和熔融渗透 (MI)。所有这些制造技术与机具或模具一起已被用于制造近似网状制品, 其中在各个处理阶段经历包括施加热的工艺和化学工艺。在共同转让的美国专利 5015540、5330854、5336350、5628938 和 6024898 以及共同转让的美国专利申请出版物 2004/0067316 中所公开的 SiC/Si-SiC (纤维 / 基质) CFCC 材料的制造中, 含 SiC 的连续纤维或者丝束例如用界面脱模剂 (例如氮化硼) 或者碳涂覆以给予某些期求的表面性能, 以在相邻的纤维、丝束和周围的陶瓷基质间提供有限的和受控的滑动。就二维织物而论, 在将涂层沉积在织物上前将较柔韧的织物在适当的机具内切削成型。该机具然后被放入 CVI 反应器中, 在此所要求的涂层由 CVI 沉积而产生多孔纤维预制件。为增加预制件的刚性, 该预制件可进一步涂覆陶瓷材料。例如用于制造 SiC/Si-SiCCMS' s 的 SiC 预制件可能通过在丝束上沉积 SiC 涂层而硬化 (rigitized)。硬化的多孔纤维预制件然后经渗透以填充预制件中的孔隙, 浆料浇注 SiC 颗粒的含水悬浮液, 接着用熔融硅熔融渗透。进行预制件的熔融渗透以产生近似网状 CMC 制品。在熔融渗透期间, 熔融硅反应以形成含一些游离硅的 SiC 基质。

[0004] 在机具内, 预制件的刚性可以使得补强织物被压靠在机具表面, 从而织物的印记图案在最终的 CMC 制品表面上经常可见。这样的缺点已经由经 CVI- 沉积 SiC 涂层硬化的预制件观察到。取决于制品预期的应用, 印记图案可能是不能接受的, 如在要求制品具有光学表面的情况下, 这里所定义的表面是充分平整的以适于粘合到例如硅晶片。已经尝试通过沉积然后烧制颗粒浆料层而覆盖印记图案划痕的 CMC 制品的光学表面。然而, 这样的尝试经常未得到可接受的结果, 因为所得涂层十分易碎并因此难以精确地为形成 CMC 制品期求的形状和维度以及它的光学表面而进行机加工。为解决该问题, 有人建议在浆料浇铸 CMC' s 上涂覆颗粒浆料涂层以形成用于浆料浇铸过程中的颗粒的延伸。然而, 浆料太软不能确保机加工达到高公差。

[0005] 鉴于以上所述,期望的是获得一种改进的方法用于生产 CMC 制品,其表明的形状、维度和表面光洁度可以精心地被控制。

## 发明内容

[0006] 本发明提供一种生产具有网状的 CMC 制品的方法,通过此方法制品可以被形成为具有合意特征的表面,包括在制品内无补强织物的印记图案。

[0007] 本发明的方法一般地需要提供包括纤维补强材料的主体,和在主体表面沉积涂层。涂层包含含碳的粘结剂和含陶瓷颗粒材料的浆料。其沉积之后,在涂层内的含碳的粘结剂固化以使得涂层可机加工,然后机加工涂层以大致生产制品的网状。其后,所得的涂覆的、机加工的主体可以用熔融渗透剂如熔融硅熔融渗透以形成含补强材料的陶瓷基质。

[0008] 根据本发明的优选方面,涂层足够坚固以承受工业 CNC 机加工和测量仪器检查。涂层的坚固和兼容性可以通过使用用于制得主体的相同或相似的材料(包括其补强和基质材料)形成其浆料而提高。根据本发明的优选方面,在沉积、固化和机加工涂层前用合适渗透材料渗透主体,并随后进行熔融渗透。对于熔融渗透步骤,主体可以被置于机具中并熔融渗透,同时使涂层接触并顺应机具的模面,在此期间,熔融渗透剂反应以形成期求的陶瓷基质材料。在熔融渗透操作期间,涂层也优选用熔融渗透剂渗透,其转化为陶瓷基质材料促进了涂层粘合到制品的下层 CMC 基质。取决于熔融渗透剂,在涂层内的碳组分可以促进经熔融渗透剂的润湿以保证完全渗透涂层,而且填充涂层表面和模具之间任何的空间以更彻底地和可靠地获得期求的制品的网状。

[0009] 鉴于以上所述,能够看出本发明重要的优点是,因为涂层提供主体补强材料和模面之间的屏障,避免了由补强材料和处理主体所造成的印记图案及其他潜在表面缺陷。这样做时,涂层对生产 CMC 制品的最终形状、维度和表面起作用。因为涂层机加工是在湿态下进行的,与试图机加工硬很多的最终 CMC 基质材料时可能的情况相比,涂层可更易于机加工成十分近似的网状。

[0010] 从以下详细说明中,将更好理解本发明的其它目标和优点。

## 附图说明

[0011] 图 1:一种用于根据本发明实施方案生产 CMC 制品的浆料浇铸预制件的局部横截面视图。

[0012] 图 2:在表面上根据本发明已沉积涂层的图 1 的预制件的局部横截面视图。

[0013] 图 3:随后机加工涂层并将预制件置于机具内的图 2 预制件的局部横截面视图。

[0014] 图 4:由熔融渗透图 3 的涂覆过的预制件形成的 CMC 制品的局部横截面视图。

## 具体实施方式

[0015] 图 1-4 描述经历各工艺步骤以生产根据本发明优选实施方案的 CMC 制品 10(图 4)的主体表面部分的横截面视图。作为 CMC,制品 10 包含由单独连续丝束 20(连续纤维束)组成的陶瓷补强织物 18 补强过的陶瓷基质 22。在优选实施方案中,补强材料 20 和基质 22 由碳化硅(SiC)形成或至少包含碳化硅(SiC)。还有在优选实施方案中,基质 22 由硅 MI 工艺形成,这样基质 22 还包含一些游离硅。同样,根据共同转让的美国专利 5015540、5330854、

5336350、5628938 和 6024898 以及共同转让美国专利申请出版物 2004/0067316 的教导,制品 10 可称为 SiC/Si-SiC(纤维/基质)CMC,上述文献中与 SiC/Si-SiCCMC's 组成和处理有关的公开内容在这里引入作为参考。本领域技术人员将理解本发明的教导也适用于其他 CMC 材料组合,而且这样的组合在本发明范围之内。

[0016] 图 1 描述由最终 CMC 制品 10 的补强织物 18 组成的 CMC 预制件 12 的横截面视图。图 1 中预制件 12 描述为通过如下步骤所显现的样子:根据常规作法在模具中切割、筛分和成形织物 18,随后通过用包含含碳颗粒材料、优选 SiC 颗粒的悬浮液渗透而浆料浇铸织物 18 以产生含碳基质 32 环绕的织物 18。基质 32 是多孔的,含小孔或空隙(未示出),其不是封闭的而是开口于预制件 12 的表面 14。如图 1 所示,优选织物 18 具有二维结构,其是由单轴排列丝束 20 的横向交织组形成。这样,配置预制件 12 以生产被称为连续纤维补强的陶瓷复合材料(CFCC)的制品。如前所述,优选用于丝束纤维的材料是 SiC,其显著的工业实例是出自 NipponCarbonCo., Ltd. 的 **HI-NICALON<sup>®</sup>**。丝束 20 直径的合适范围是约 2-约 20 微米,然而,更大或更小直径的纤维也在本发明范围内。

[0017] 在浆料浇铸预制件 12 前,丝束 20 优选地涂有材料以给予预制件 12 和其补强织物 18 某些期求的性能。例如,在优选实施方案中,丝束 20 具有碳或氮化硼界面层,在其上沉积 SiC 涂层(未示出)以补强预制件 12 的刚性并在熔融渗透期间保护丝束 20。根据已知的实践,界面层和 SiC 涂层可以经 CVI 沉积,然而其它的沉积技术也是可能的。

[0018] 图 2 描述了在其表面 14 上沉积树脂基质涂层 16 后的 CMC 预制件 12 的横截面视图。树脂基质涂层 16 包含含碳的粘结剂 24,其可以被固化使得涂层 16 具有容许涂层 16 被机加工以及容许预制件 12 和其涂层 16 被加工的湿态性能。这样,如涂层 16 所限定的预制件 12 的外表面可以机加工以使预制件 12 的外部十分近似于期求的制品 10 的网状。优选用于涂层 16 的含碳的粘结剂 24 是有或者没有改性剂如酚醛树脂(例如苯酚甲醛)的呋喃树脂如糠醇树脂,如糠醇( $C_4H_3OCH_2OH$ )。分散在粘结剂 24 中的是颗粒填料 26,优选是存在于制品 10 的陶瓷基质 22 中的材料,例如,就优选 Si-SiC 基质 22 来说是硅和/或 SiC 颗粒。填料 26 的合适粒度范围是约 0.05-约 40 微米,并且在涂层 16 中填料 26 合适载荷是涂层 16 的约 5-约 65vol%。涂层 16 可以经喷雾或浇铸含粘结剂 24 和颗粒填料 26 的浆料而沉积在预制件 12 的表面 14 上,其合适的厚度是约 0.1-约 5mm。优选的含碳的粘结剂材料的固化一般地要求在约 100-约 200℃的温度下进行约 5-约 200 分钟,在此期间,挥发物放出以在涂层 16 内形成孔隙。浆料高固体含量与优选的含碳呋喃树脂的高焦炭产率的结合产生了一种耐用涂层 16,其在固化期间展现出极小的收缩。

[0019] 由图 2 表明,固化涂层 16 防止补强织物 18 的丝束 20 暴露于涂层 16 所限定的预制件 12 的表面。这样,避免了由于补强织物 18 和处理预制件 12 所造成的印记图案及其他潜在表面缺陷。这样做时,涂层 16 对生产预制件 12 的外部形状、维度和表面起作用。一旦固化,树脂基质涂层 16 具有足够的刚性以对抗变形,然而与制品 10 的陶瓷基质 22 相比其更易机加工。值得注意的是,本发明这个方面容许涂层 16 用 CNC 设备机加工以极尽获得由预制件 12 生产的制品 10 所期求的形状、维度和表面特性。例如,涂层 16 可以机加工以达到尺寸公差  $\pm 20$  微米或更小。机加工过的涂层 16 的合适最小厚度是约 125 微米以保证在随后加工和处理预制件 12 期间将补强织物 18 遮掩。

[0020] 一旦由机加工过的涂层 16 获得期求的维度和表面特性,所得近似网状的预制件

12 易于熔融渗透以生产制品 10。图 3 描述预制件 12 横截面视图,其是机加工涂层 16 并且将预制件 12 置于机具 30 内之后,但在熔融渗透预制件 12 之前。机具 30 可以是任何合适用于生产 CMC 制品的装置中的组件,如高压釜。由图 3 表明,机加工过的涂层 16 位于预制件 12 和机具模面 30 间,因此在预制件 12 表面 14 的丝束 20 没有接触机具 30。此外,本发明这个方面防止补强织物 18 在最终的 CMC 制品 10 中产生表面缺陷。涂层 16 的经机加工的表面 28 直接接触机具 30,或任选的模面上的涂层(未示出),其防止涂层 16 粘合到机具 30,而后者可能,例如由石墨形成。用于此目的合适涂层材料是氮化硼(BN)或也许是四氮化三硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )。涂层 16 经机加工的表面 28 优选地是精密机加工的以具有与机具 30 的模面匹配的表面。因为其树脂组分,涂层 16 还可以被压靠住模面,使得涂层表面 28 顺应模面以致在涂层表面 28 和机具 30 之间仅仅潜在地存在小间隙。

[0021] 然而在机具 30 内,预制件 12 经熔融渗透以形成 CMC 基质 38(图 4),其包括在期求的陶瓷基质 22 内的补强织物 18,其后,如图 4 所示,所得 CMC 制品 10 从机具 30 移出。为产生优选的 Si-SiC 基质 22,优选将预制件 12 用熔融硅熔融渗透,其原位与含碳基质 32 反应以形成碳化硅。通过熔融渗透操作,树脂基质涂层 16 已经转变为硬的陶瓷外涂层 36。由于固化涂层 16 的孔隙,熔融硅也在熔融渗透期间渗透涂层 16,与残存在固化涂层 16 内的碳反应以形成 SiC,使涂层 16 进一步致密化,并且促进最终陶瓷涂层 36 和 SiC/Si-SiC 基质 38 之间的粘合。在固化涂层 16 内的碳也促进由熔融硅的润湿以保证完全渗透涂层 16。涂层 36 与 SiC/Si-SiC 基质 38 的粘合由于如下原因而得到进一步促进:涂层 36 含高比例的与陶瓷基质 22 同样材料的颗粒填料 26,从而涂层 36 的热膨胀和 SiC/Si-SiC 基质 38 相似。

[0022] 因为固化涂层 16 的经机加工的表面 28 在熔融渗透期间压靠住机具 30 的模面,获得制品 10 的期求的网状外表面 40 所需最终机加工的量是极小的。涂层 16 和机具 30 之间的缺口可以在熔融渗透期间由熔融硅填充,因此制品 10 的最终外表面 40 是致密的陶瓷,其形状、维度和表面特性由机具 30 确定。

[0023] 在导致本发明的研究中,大致  $24 \times 24\text{cm}^2$  的补强材料板由 HI-NICALON® 纤维形成的丝束制造。该板被预制成石墨机具,进行热解碳 CVI 循环以将碳层沉积在纤维,从机具脱模,然后进行 CVI SiC 循环以为了硬化预制件而沉积 SiC 层。然后利用含悬浮在水中的 SiC 颗粒的浆料进行预制件的浆料浇铸。加工过的板然后用呋喃树脂、炭黑和 SiC 粉末的混合物喷涂。所得涂层厚度为约 300-约 400 微米,其足够厚以掩蔽突出预制件表面的或者另外存在于预制件表面的纤维。然后涂层用涂有 TEFLON® 的玻璃织物覆盖并在热印压机中在约  $165^\circ\text{C}$  下挤压约 30 分钟以固化树脂。在固化期间涂层被聚合并粘合到板表面,其后,利用湿的菱形轨道砂进行机加工。材料去除速率使得在不到 10 分钟内从板上去除的表面大致为 2-4 密耳(约 50-100 微米)。

[0024] 所得涂层表面状况证明涂层形状、维度和表面光洁度可以被控制到一定程度,使得在熔融渗透后仅需要用最少的机加工,根据所评价的方法就可以制造具有合意表面性质的网状表面。这样,研究证明本方法有能力生产平整的碳化硅表层,例如,足够平整用于粘合到硅或 SiC 晶片。

[0025] 研究还证明可以熔融渗透预制件前能够涂覆和固化树脂基质涂层。此方法有益地容许同时由熔融渗透剂熔融渗透涂层,因此提升了涂层同最终 CMC 基质的粘合。

[0026] 虽然本发明已经依据优选实施方案进行了描述,但是很显然本领域技术人员可以

采用其他的形式。因此仅仅由以下权利要求限制本发明的范围。

[0027] 附图标记说明

|        |    |     |     |
|--------|----|-----|-----|
| [0028] | 10 | 制品  | 134 |
| [0029] | 12 | 预制件 | 138 |
| [0030] | 14 | 表面  | 140 |
| [0031] | 16 | 涂层  | 142 |
| [0032] | 18 | 织物  | 144 |
| [0033] | 20 | 丝束  | 148 |
| [0034] | 22 | 基质  | 150 |
| [0035] | 24 | 粘合剂 | 152 |
| [0036] | 26 | 填料  | 154 |
| [0037] | 28 | 表面  | 156 |
| [0038] | 30 | 机具  | 210 |
| [0039] | 32 | 基质  | 214 |
| [0040] | 34 |     | 234 |
| [0041] | 36 | 涂层  | 236 |
| [0042] | 38 | 基质  | 238 |
| [0043] | 40 |     | 240 |

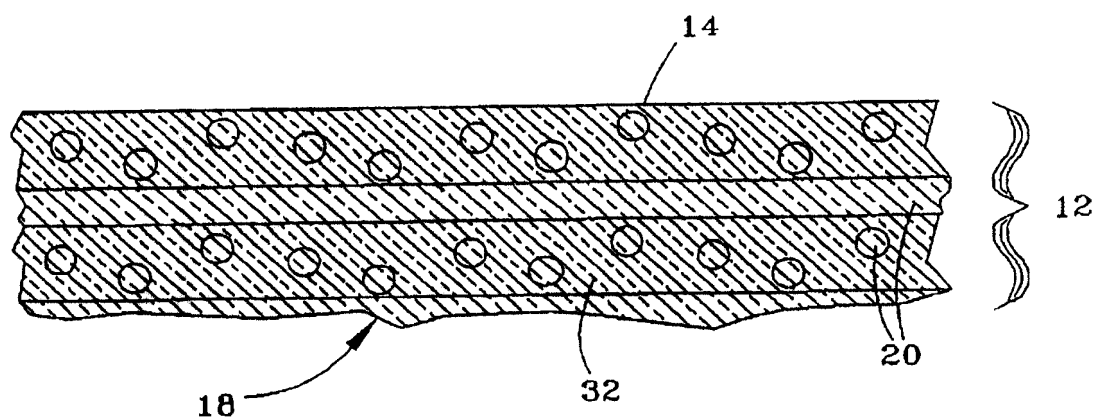


图 1

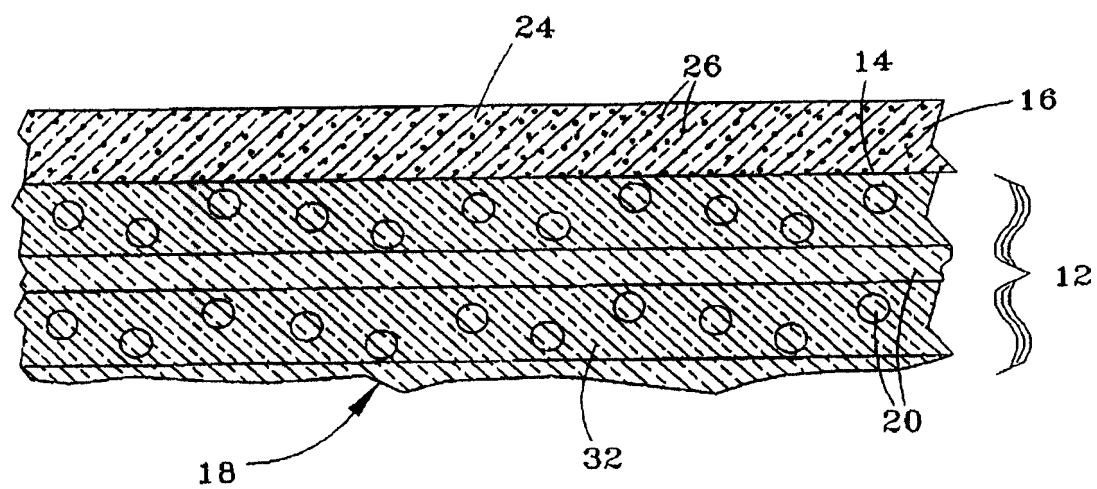


图 2

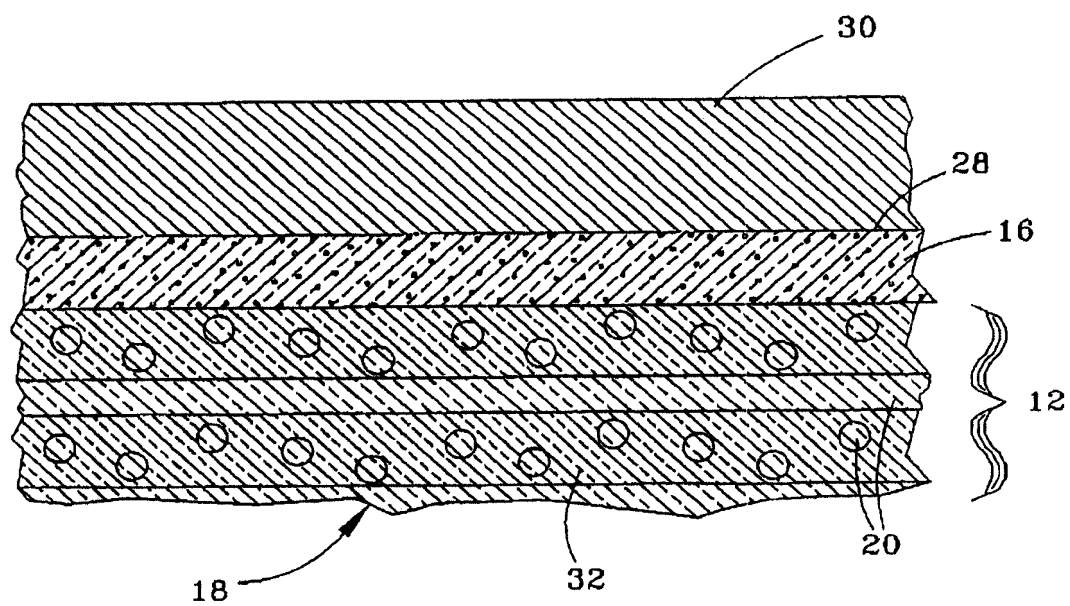


图 3

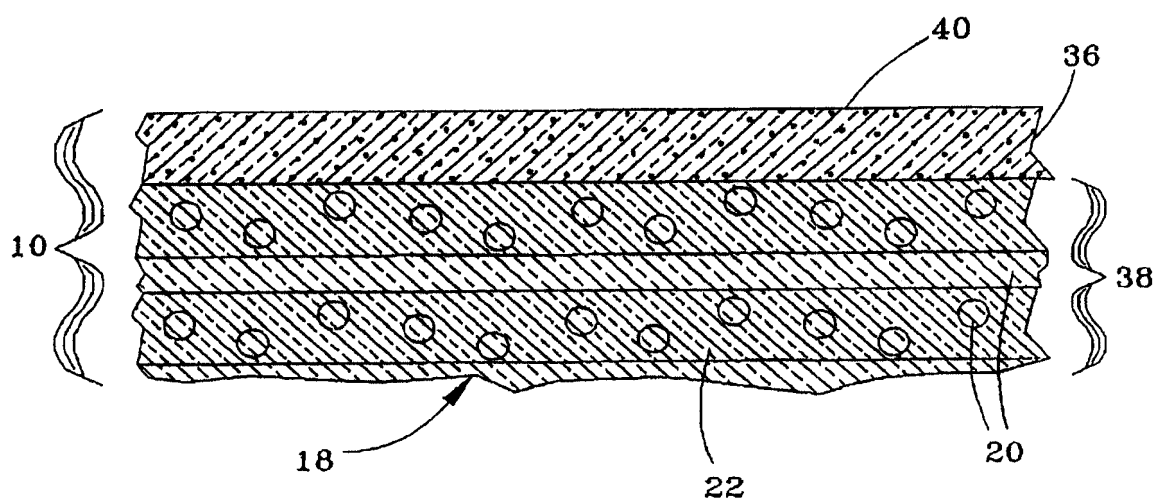


图 4