



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101636367 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200780039181. 7

(22) 申请日 2007. 10. 25

(30) 优先权数据

0654542 2006. 10. 26 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2007/052240 2007. 10. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02008/050068 FR 2008. 05. 02

(73) 专利权人 斯奈克玛动力部件公司

地址 法国勒埃朗

专利权人 国家空间研究中心

(72) 发明人 D·耶赫尔 E·菲利普

M·拉克沙盖 M-A·杜尔热

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C04B 35/80 (2006. 01)

C04B 35/83 (2006. 01)

C04B 38/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 2151221 A, 1985. 07. 17,

GB 2151221 A, 1985. 07. 17,

US 20040211354 A1, 2004. 10. 28,

US 20040211354 A1, 2004. 10. 28,

US 3829327 A, 1974. 08. 13,

EP 1120484 A1, 2001. 08. 01,

US 5350545 A, 1994. 09. 27,

EP 1277716 A1, 2003. 01. 22,

CN 1237950 A, 1999. 12. 08,

CN 1044273 A, 1990. 08. 01,

审查员 彭飞

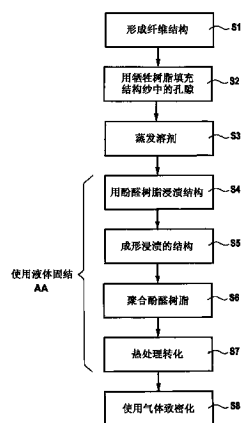
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

制造热结构复合材料部件的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造由复合材料制成的部件的方法,所述复合材料包含由基体致密化的纤维增强件,所述方法包含如下步骤:制造纤维预成型体,该纤维预成型体通过浸渍(S4)包含纱的纤维结构进行固结,所述浸渍利用含有固结材料的前体的液体固结组合物,以及通过热解转化(S7)由固结材料制成的前体以获得保持形状的固结预成型体;以及通过化学气相渗透致密化(S8)所述固结纤维预成型体;该方法的特征在于其包括在用液体固结组合物浸渍(S4)所述纤维结构之前利用填料组合物填充所述纤维结构的纱的孔隙的步骤(S2)。



1. 一种制造包含由基体致密化的纤维增强件的复合材料部件的方法,所述方法包含如下步骤:

- 制造纤维预成型体,其通过用含有固结材料前体的液体固结组合物浸渍由纱组成的纤维结构进行固化,并通过将所述前体经由热解转化为固结材料以获得保持形状的固结预成型体;以及

- 通过化学气相渗透致密化所述固结纤维预成型体;

所述方法的特征在于其包括在用液体固结组合物浸渍所述纤维结构之前,利用填料组合物填充所述纤维结构的纱的孔隙的步骤,以及在通过化学气相渗透致密化所述固结纤维预成型体步骤之前,去除所述填料组合物的步骤。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于在填充步骤中,所述结构的纱的孔隙由填料液体组合物填充。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于在填充步骤中,选择填料液体组合物的量使得填料液体组合物填充纱内的内部空间而不占据纤维结构的纱之间的空间。

4. 根据权利要求2或权利要求3所述的方法,其特征在于所述填料液体组合物含有牺牲树脂。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于所述牺牲树脂与液体固结组合物不可溶混。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于所述牺牲树脂选自硅油、聚乙酸乙烯酯或热塑性树脂。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于在填充步骤中,所述结构的纱中的孔隙由与所述结构的纱混合的热塑性纱填充。

8. 根据权利要求2或权利要求3所述的方法,其特征在于所述预成型体由碳或陶瓷纤维结构制得,且所述液体固结组合物的固结材料前体为选自碳前体树脂或陶瓷前体树脂的树脂。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述纤维预成型体由陶瓷纤维结构制得,且所述填料组合物含有碳前体树脂,在热解后在纱中得到的树脂焦炭通过预成型体的控制氧化除去。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于所述液体固结组合物的固结材料前体为陶瓷前体树脂。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于所述液体固结组合物的陶瓷前体树脂为选自聚碳硅氮烷树脂、聚碳硅烷树脂或聚硅氧烷树脂的树脂。

12. 根据权利要求9至11的任一项所述的方法,其特征在于该方法包括在用所述液体固结组合物浸渍所述纤维结构之前聚合所述碳前体树脂的步骤。

制造热结构复合材料部件的方法

[0001] 本发明涉及制造包含由基体致密化的纤维增强件的复合材料部件的方法。

背景技术

[0002] 本发明的应用领域更特别地涉及热结构复合材料,即具有良好机械性能和在高温下保持这些性能的能力的复合材料。典型的热结构复合材料为由通过碳基体致密化的碳纤维增强件组成的碳/碳(C/C)复合材料,和由至少部分通过陶瓷构成的基体致密化的耐火纤维增强件(碳纤维或陶瓷纤维)组成的陶瓷基体复合材料(CMC)。CMC的例子为C/SiC复合材料(碳纤维增强件和碳化硅基体)、C/C-SiC复合材料(碳纤维增强件和包含通常接近于纤维的碳相和碳化硅相的基体),和SiC/SiC复合材料(增强纤维和由碳化硅组成的基体)。可将界面层插入增强纤维和基体之间以改进材料的机械性能。

[0003] 制造热结构复合材料部件通常包含制造形状接近待制部件形状的纤维预成型体,然后用基体将所述预成型体致密化。

[0004] 所述纤维预成型体构成部件的增强件,且该纤维预成型体的功能对于获得良好的机械性能必不可少。该预成型体由纤维组织制得:纱、亚麻短纤维、织带、织物、毛毡等。成型通常通过缠绕、编织、堆垛,以及可能的将织物的二维层或亚麻短纤维片等针织在一起进行。

[0005] 致密化纤维预成型体在于用构成基体的材料填充预成型体内的孔隙,所述材料占据预成型体的全部或一部分体积。

[0006] 热结构复合材料的基体可使用各种已知技术,特别是使用液体或气体获得。

[0007] 液体技术在于用含有基体材料的有机前体的液体组合物浸渍所述预成型体。所述有机前体通常为如树脂的聚合物的形式,且任选地在溶剂中稀释。在除去任选的溶剂和固化聚合物之后,该前体通过热处理转化为耐火相。所述热处理在于取决于所用前体和热解条件,热解所述有机前体以将有机基体转化为碳基体或陶瓷基体。举例而言,碳的液体前体可为具有相对较高焦炭含量的树脂,如酚醛树脂,而陶瓷的,特别是SiC的液体前体可为聚碳硅烷(PCS)或聚钛碳硅烷(PTCS)或聚硅氮烷(PSZ)类型的树脂。可进行多个由浸渍到热处理的连续周期以达到所需的致密化程度。

[0008] 气体技术在于化学气相渗透。将所述纤维预成型体置于送入反应气体的炉中。选择炉内的压力和温度以及气体的组成使得气体能够扩散至预成型体的孔隙内,从而在其中通过沉积与纤维接触的固体材料而形成基体,所述材料来自气体分解的成分或来自多个气体分解的成分之间的反应。举例而言,碳的气态前体可为通过裂解产生碳的烃,如甲烷,且陶瓷,特别是SiC的气态前体可为甲基三氯硅烷(MTS),其通过MTS的分解(任选地在氢的存在下)产生SiC。

[0009] 除非结构已显示所需的结构和纤维部分,通过使用气体技术的致密化来制备热结构复合材料通常始于所谓“固结”阶段,该阶段用以凝固纤维预成型体的形状和材料的纤维部分(即实际由纤维占据的材料的总表观体积百分率)。

[0010] 使用用于固结的气体技术表现一定数量的缺点。为了在固结步骤的化学气相渗

透过程中将预成型体保持在所需形状,需要通过使用由石墨制成的工具来抓住所述预成型体。石墨工具的制造是复杂且昂贵的。此外,由于石墨工具与其抓住的保持形状的预成型体同时致密化,其老化迅速。最后,这种工具占据 CVI 炉内工作体积的相当大的部分,且显示大量的热惯量。

[0011] 由于这些原因,所述纤维预成型体优选使用液体技术固结。将构成预成型体的纤维结构用基体的有机前体浸渍,然后利用由金属或复合材料制成的工具(模具或成形器)将所述纤维结构成形,所述工具可重复使用,并且显示远小于由石墨制成的工具的成本的实施成本。之后,可能在干燥和聚合之后,通过热处理转化所述前体,使得在热解之后剩余用来固结预成型体的固体残余物,从而使得预成型体能够自己处于(即无需用工具抓住)CVI 炉中以继续进行使用气体技术的致密化。

[0012] 然而,通过气体技术固结和致密化的热结构复合材料的热机械特性比首先通过液体技术固结并随后通过气体技术致密化的已知复合材料的特性好得多。这种性能上的差别特别通过如下事实解释:在通过液体技术固结的过程中,通过液体技术获得的基体在复合材料的纱中浓缩,从而在随后的致密化步骤中使用气体技术时妨碍纱本身被所得的基体致密化。此外,假定有机前体的热解产率总是小于 100%,由于不可避免的液体前体的转化不完全的性质,使用液体技术的固结总是留下纱中的残余孔隙。这些孔隙通常难以从纱的表面到达,因此难以在随后的通过气体技术致密化的过程中被填充。不幸地,为了获得良好的机械特性,尽可能最小化任何复合材料内的不均匀孔隙率是重要的。

[0013] 此外,由于通过液体技术获得的基体的热机械特性通常不比通过气体技术沉积的基体的热机械特性好,其中纱仅含有大多数由液体技术获得的基体的复合材料表现出不太好的热机械性能。

[0014] 当使用碳前体树脂(例如酚醛树脂)用于固结 CMC 材料时,由于在树脂被热解之后得到的焦炭显示非常快的氧化反应动力学,每当温度超过 400°C 时,在氧化气氛内长时间使用的材料的强度会降低。

[0015] 有几种选择用于改进使用碳前体树脂通过液体技术固结的 CMC 材料的热机械性能。第一种选择在于降低树脂中存在的焦炭含量。第二选择在于使用填料,该填料使得提供抗氧化保护的玻璃能够形成。

[0016] 然而,为降低焦炭含量而降低固结树脂的量的程度是有限的,因为在一定焦炭量以下固结效果不再保证。此外,使用修复填料(即,使得玻璃能够形成以提供抗氧化保护的填料)仅从保护玻璃通过氧化填料而形成的温度起变得有效。通常使用的填料为含硼(B_4C 、 SiB_6 、 TiB_2 等)的填料,因为他们有可能获得氧化硼(B_2O_3),其为具有低软化点的保护玻璃。然而,这种填料仅在 500°C 以上的温度下产生保护作用。

[0017] 总之,尽管液体技术相比于气体技术大大简化了纤维结构的固结,但是其妨碍了通过气体技术得到的基体在随后的致密化过程中被沉积直至纱芯。此外,当使用碳前体树脂时,树脂的热解在纱内留下残余焦炭,从而降低了材料在高温下的机械强度,并降低了材料抵挡氧化的能力。

[0018] 因此,需要获得显示改进热机械特性,同时保持通过液体技术固结的优点的复合材料。

发明内容

[0019] 本发明的一个目的是提出制造复合材料部件的方法，该方法使得通过液体技术获得的基体在预成型体固结过程中在纱的外部浓缩，以改进复合材料部件的热机械特性，其中所述纤维预成型体最初通过液体技术进行固结。

[0020] 为此目的，本发明提供了一种制造复合材料部件的方法，所述方法包含如下步骤：制造纤维预成型体，其通过用含有固结材料前体的液体固结组合物浸渍由纱组成的纤维结构进行固化，并通过将所述前体经由热解转化为固结材料以获得保持形状的固结预成型体；以及通过化学气相渗透致密化所述固结纤维预成型体；

[0021] 在该方法中，在用液体固结组合物浸渍所述纤维结构之前，进行利用填料组合物填充所述纤维结构的纱的孔隙的步骤。

[0022] 在用固结组合物浸渍所述结构之前进行的填充纱的孔隙的步骤用以将所述组合物“重新放置”到纱的外部并因此防止通过液体技术得到的基体在纱的内部形成。

[0023] 所述纱填充步骤可包含利用液体组合物浸渍织物的纱。

[0024] 用填料组合物浸渍纱可在结构成形之前或在其成形之后在纤维结构上进行以获得纤维预成型体。在第一种情况下用固结组合物浸渍也可在纤维结构成形之前或在所述成形之后进行。

[0025] 也可能在形成纤维结构之前进行浸渍，即用填料组合物分开浸渍每个纱并随后用浸渍的纱编织结构。

[0026] 可在通过气体技术致密化的步骤之前除去所述填料液体组合物以使得通过气体技术得到的基体能够沉积至预成型体的纱芯，或者所述基体可在整个制造方法中被保持，在此情况下应选择填料组合物的性质使其形成不降低热机械性能的材料。

[0027] 若填料组合物将被除去，则其可含有在转化固结材料的前体的热处理过程中从纱中的孔隙被除去的牺牲树脂，从而在通过气体技术致密化进行之前重新打开通向纱的内部通道。

[0028] 为了确保液体固结组合物良好地重新放置到结构的纱的外部，所述牺牲树脂优选与液体固结组合物不可溶混。所述牺牲树脂特别选自硅油、聚乙酸乙烯酯或热塑性树脂。

[0029] 或者，纤维结构的纱可通过编织C或SiC纱与热塑性纱的混合物而被填充，所述热塑性纱在转化前体的热处理过程中除去。

[0030] 所述预成型体可由纤维结构（该纤维结构由陶瓷纤维的碳组成）制得，且在液体固结组合物中的固结材料的前体可选自为碳前体的树脂或为陶瓷前体的树脂。

[0031] 当所述纤维预成型体由使用陶瓷前体树脂通过液体技术固结的陶瓷纤维的纤维结构制得时，填料组合物可含有碳前体树脂，在热解后在纱中得到的树脂焦炭通过预成型体的控制氧化除去。这样，在用陶瓷前体固结树脂浸渍结构的过程中，结构的纱中的孔隙暂时被填满，并随后在致密化之前通过控制氧化重新打开，以使得基体能够通过气体技术在纱的内部形成。

[0032] 可在用陶瓷前体固结树脂浸渍纤维结构之前聚合所述碳前体树脂。也可能随后聚合所述碳前体树脂，即与固结树脂同时被聚合。

[0033] 当不在致密化预成型体之前除去填料组合物时，所述填料组合物可含有陶瓷前体树脂，所述液体固结组合物则含有碳前体树脂。因此，在热解该碳前体树脂的过程中，存在

于纱的孔隙中的陶瓷前体树脂也被转化以形成陶瓷。因此,在最终部件中的纤维增强件的纱用相比于碳对氧化更不敏感的陶瓷致密化。所述部件则显示改进的热机械性能。

[0034] 可在用碳前体固结树脂浸渍纤维结构之前聚合所述陶瓷前体树脂。该陶瓷前体树脂也可随后被聚合,即与固结树脂同时被聚合。

附图说明

[0035] 本发明的其他特性和优点由如下本发明的特定实施方案的描述呈现,以非限制性的例子给出所述特定实施方案并参考附图,其中:

[0036] 图 1 为显示本发明方法的一个实施方案的连续步骤的流程图;

[0037] 图 2 和 3 为显示根据本发明的方法获得的复合材料的显微照片;

[0038] 图 4 和 5 为用现有技术方法获得的材料的显微照片;以及

[0039] 图 6 和 7 为显示本发明方法的其他实施方案的连续步骤的流程图。

具体实施方式

[0040] 本发明涉及制造由热结构复合材料制成的部件的方法,其中在通过气体技术致密化的步骤之前,由液体技术获得的固结基体被“重新放置”到预成型体的纤维结构的纱的外部,这是通过之前用填料组合物填充其孔隙(纱内空间)进行。

[0041] 更准确地,所用的纤维结构包含多个纱(所述纱在某些情况下聚集在一起形成亚麻短纤维)。每个纱由多个纤维和/或长丝构成,且纤维和/或长丝之间存在空间(称为“纱内空间”)。该纱内空间形成纱内孔隙。此外,在更大尺度上,纤维结构内的纱本身之间也存在空间,其称为“纱间空间”。在本发明中,所述填料组合物用于预填充纱内空间以使得所述固结基体能够通过液体技术仅仅沉积在纱间空间。

[0042] 需要选择填料组合物的量从而使得仅仅纱内空间被填充(纱内孔隙)。填料组合物的量需足以确保所有的纱内空间被填充。特别地,用于进行该填充的组合物的量必须大于仅希望其将纤维连接在一起时所用的量,因为当所述组合物用作粘合剂时,需要该组合物仅存在于纤维之间具有接触的那些部分。此外,需要调节填料组合物的量以避免溢出到纱的外部而占据在结构的纱之间存在的纱间空间。

[0043] 根据本发明,在用液体固结组合物浸渍所述结构之前,将可为液体或固体的所述填料组合物引入纤维结构的纱的内部,所述液体固结组合物含有对应于固结基体的固结材料的前体。

[0044] 在第一种方法中,在使用气体技术致密化纤维预成型体的步骤之前除去所述填料组合物或得自所述组合物的材料,以重新打开纱内的孔隙并使得通过气体技术沉积的基体在致密化预成型体时渗透进入纱的内部。因此,即使当使用液体技术固结时,也得到显示改进热机械特性(该特性接近于通过气体技术固结的材料的热机械特性)的复合材料,因为在致密化过程中通过气体技术沉积的基体不仅存在于预成型体的纱的外部,也存在于预成型体的纱的内部,正如当纤维预成型体通过液体技术固结并随后通过气体技术致密化时所经常发生的那样。

[0045] 在第二种方法中,在用含有碳前体的液体固结组合物浸渍所述纤维结构之前,所述结构的纱的孔隙由含有树脂的液体组合物填充,该液体组合物在热解之后生成显示相比

于碳的特性改进的特性的材料（热解物）。特别地，所述热解物必须为不可氧化的。所述第二种方法使在纱芯中具有不可氧化的材料成为可能，从而确保所述纱显示相比于具有含碳（树脂焦炭）的芯的纱（当使用碳前体树脂通过液体技术进行固结时常常发生）改进的特性。在这种情况下，也得到显示改进热机械特性的复合材料，因为在热解之后产生碳的树脂留在纱的外部。在用固结组合物浸渍结构之前通过以此方式填充纤维结构的纱，则不再需要实施特定的方法以降低树脂的焦炭含量或使用使得玻璃能够形成以提供抗氧化保护的添加剂。因此可能使用任何类型的有机树脂用于通过液体技术的固结，而无需限制可得自有机树脂的焦炭含量。

[0046] 用填料组合物浸渍纱可直接在纤维结构上进行，或在更早进行，即用所述填料组合物分开浸渍每根纱并随后用那些纱编织结构。

[0047] 当在通过气体技术致密化纤维预成型体的步骤之前除去填料组合物或得自所述组合物的材料时，所述填料组合物可为如牺牲树脂的液体组合物或与 C 或 SiC 混合的热塑性纱的形式的固体组合物，在转化前体的热处理过程中随后除去所述热塑性纱。

[0048] 除了填充纤维结构的纱的孔隙的步骤之外，本发明的制造复合材料部件的方法包括制备增强纤维结构、成形和通过液体技术固结所述结构以获得固结预成型体，并通过气体技术致密化所述预成型体的公知步骤。

[0049] 初始纤维结构可由各种类型的纤维制成，特别是碳纤维或陶瓷纤维（即碳化硅纤维）。为了通过液体技术成形，结构有利地为二维层的形式，例如针织或机织织物的层、纱或亚麻短纤维片等，其可通过针刺或通过缝合连接在一起，或可通过毛毡聚集在一起。所述结构也可由三维编织、编织 (braiding)，或针织纱，或通过任何已知技术制得。所述编织层可通过由连续或不连续的长丝制得的纱形成。

[0050] 通过液体技术的固结以公知的方式通过用材料的有机前体浸渍纤维结构进行，所述材料为提供固结的基体的第一阶段所需。这可涉及碳前体（酚醛树脂、呋喃树脂、沥青等）或如为碳化硅的前体的聚硅烷或聚硅氮烷的陶瓷前体，聚碳硅烷或如通过溶胶 / 凝胶技术得到的那些的其他前体，溶解的盐等。

[0051] 在用固结组合物浸渍所述纤维结构之前或之后，该纤维结构通常通过模塑成形。

[0052] 浸渍的纤维结构通常在低于 200℃ 的温度下聚合。在此阶段，将成形的结构进行热处理以通过热解转化所述前体。取决于前体的性质，该处理通常在 500℃ 至 2800℃ 的温度下进行，所述结构任选地在模具中保持形状地抓住以避免其变形。

[0053] 通过气体技术的致密化利用化学气相渗透进行而无需在渗透炉中使用支撑工具，通常含有气态碳前体或陶瓷前体，特别是碳化硅 (SiC) 的气体被提供至所述渗透炉中。形成基体的气体技术是公知的。

[0054] 通过气体技术的致密化可任选地起始于沉积界面层的步骤，如美国专利 No. 4 752 503 和 No. 5 486 379 所述。

[0055] 参照图 1，其描述了本发明的制造热结构复合材料部件的方法的实施方案，其中结构的纱的孔隙最初用牺牲树脂填充，即用在热解后消失并剩余少量（不超过 10 重量% 且优选 5 重量% 以下）碳残余物（树脂焦炭）的树脂填充。

[0056] 第一步（步骤 S1）在于由碳纤维或陶瓷纤维（例如 SiC 纤维）形成纤维结构。

[0057] 接着的步骤为通过用牺牲树脂浸渍所述结构填充纤维结构的纱的孔隙。在目前描

述的实施例中,用在溶剂中稀释的硅油浸渍所述结构(步骤 S2)。

[0058] 在此实施方案中,目标是用在热解后不留下或几乎不留下残余物的树脂填充纤维结构的纱的孔隙。用于该填充操作的树脂需要保持在纱内,直至固结树脂的聚合结束为止。为此目的,所述填料树脂必须与固结树脂不可溶混,且其必须与在用固结树脂浸渍纤维结构时可能使用的任何溶剂不可溶混。

[0059] 需要选择用于填充的牺牲树脂的量使得仅仅纱内空间(纱内的孔隙)被填充,即所述牺牲树脂必须不能流到纱的外部而占据存在于结构的纱之间的纱间空间。这些纱间空间将由固结树脂填充。

[0060] 在纤维结构的纱已用硅油浸渍之后,溶剂被蒸发(步骤 S3),从而浓缩纱中的硅油。在此阶段,纤维结构保持挠性并用液体固结组合物浸渍,所述液体固结组合物在此处为可能在溶剂(例如乙醇)中稀释的酚醛树脂(步骤 S4)。在蒸发溶剂和预聚合(预衬里(pre-lining))的任选步骤之后,浸渍的纤维结构通过模塑成形(步骤 S5),并聚合酚醛树脂(步骤 S6)。然后使所述结构经热处理以通过热解将酚醛树脂转化为固体碳残余物(树脂焦炭),从而固结所述结构并获得结合在一起的纤维预成型体(自保持(self-supporting)预成型体)(步骤 S7)。

[0061] 在用填料液体组合物浸渍结构(步骤 S2)之前或之后,在蒸发填料组合物的溶剂(步骤 S3)之前或之后,或实际上在用液体固结组合物浸渍(步骤 S4)之前,所述纤维结构可同样被良好成形(步骤 S5)。

[0062] 在热解过程中,存在于纱内的硅油转化为从结构排出的挥发性成分,而酚醛树脂结焦。

[0063] 在所述方法的该阶段,预成型体足够刚性而能置于通过化学气相渗透(CVI)致密化的炉中并无需使用工具(步骤 S8)。取决于引入炉中的气体的性质,碳基体或陶瓷基体在纤维结构中形成。在热处理过程中通过除去硅油,纱内的孔隙被重新打开,因此气体渗透至纱间空间以及纱内孔隙,从而使得基体能够利用预成型体的纱的外部以及内部的气体形成。

[0064] 以此方式制得的复合材料部件的热机械性能优于以类似方式但无在先的利用牺牲树脂填充纱内孔隙而制得的部件。结果表明,根据本发明的方法制造的部件的纱显示极低的焦炭含量且其基本上由通过 CVI 得到的基体致密化。

[0065] 例如,也可通过用聚乙酸乙烯酯(PVA)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)型的热塑性树脂代替硅油实现将通过液体技术形成的基体重新放置到纱的外部。在这种情况下,不同于用硅油浸渍的结构,所述纤维结构在用酚醛树脂浸渍之前就变得刚性,因此需要在用 PVA 或热塑性树脂浸渍的同时使所述结构成形。

[0066] 可同样良好使用其他固结树脂代替酚醛树脂。取决于希望得到的材料的特性,也能使用如陶瓷树脂或沥青的碳前体树脂,或者如聚碳硅氮烷、聚碳硅烷,或聚硅氧烷树脂的陶瓷前体树脂。

[0067] 图 2 和 3 分别显示当纤维结构的纱中的孔隙如上所述地被牺牲树脂最初填充时,在纱间空间和纱内空间得到的结果,而图 4 和 5 分别显示当纱中的孔隙不在先被填充时,在纱间空间和纱内空间得到的结果。

[0068] 图 2 至 5 的复合材料为在如下条件下制得的 C/C 材料:

[0069] • 通过制备三维碳纤维编织（例如 Guipex™ 织物）的多层结构形成纤维结构；
 [0070] • 通过如下方式进行液体固结：将结构浸渍入酚醛树脂和乙醇（60%：40%）浴中（“浸泡”然后滴干），在 90℃ 的炉中蒸发溶剂和预聚合（预衬里），在压机中以 24% 的重量保留（uptake）模塑至所需的厚度，在约 800℃ 的温度下碳化以将酚醛树脂转化为树脂焦炭；和

[0071] • 用自修复基体（SiC）进行 CVI 致密化以获得 2 以上的相对密度。

[0072] 对于图 2 和 3 的材料，纤维结构也在前在如下条件下用牺牲树脂浸渍：

[0073] • 制备聚乙酸乙烯酯（PVA）在水中的溶液（15%：85%）；

[0074] • 通过“浸泡”和随后滴干用 PVA/ 水溶液浸渍三维碳纤维编织的层；

[0075] • 在 30℃ 的炉中蒸发水 5 小时；和

[0076] • 在压机中以 22% 的重量保留模塑至所需的厚度。

[0077] 在碳化过程中除去 PVA 树脂。

[0078] 在图 2（通过用牺牲树脂预浸渍纤维结构得到的材料的显微照片）中，可发现在纱间空间存在的树脂焦炭区域，而在图 4（没有通过用牺牲树脂预浸渍纤维结构得到的材料的显微照片）中，可发现纱之间无焦炭。纱间空间不存在树脂焦炭是因为如下事实：当没有纤维结构的纱的在先填充时，酚醛树脂渗透进入结构的纱的大部分，从而导致在碳化之后大量酚醛树脂焦炭存在于纱中，如由图 5 可见。

[0079] 相反，当结构的纱在先用 PVA 树脂填充时，可发现纱内存在很少的酚醛树脂焦炭，如图 3 所示。酚醛树脂被阻止渗透进入结构的纱中，并在纱间空间浓缩形成促进纱之间连接的树脂焦炭区域（图 2）。

[0080] 此外，通过比较图 3 和 5 的材料，可发现通过 CVI 沉积的自修复基体在先前用 PVA 树脂填充的纱中（图 3）比在未填充的纱中（图 5）分布更均匀。当所述纱在先用牺牲树脂浸渍时，其中的孔隙在碳化过程中在化学气相渗透之前重新打开，而当没有这种在先浸渍时，纱内的大部分孔隙体积被在碳化过程中形成的树脂焦炭堵塞。

[0081] 在环境温度下的机械牵引试验在通过用 PVA 树脂预浸渍纱得到的材料上进行，结果在如下表 I 中给出。

[0082] 表 I 牵引试验

[0083]

材料	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (GPa)
有 PVA 步骤	296	0.61	78
无 PVA 步骤	260	0.62	75

[0084] 所得结果显示用牺牲树脂在先填充纤维结构的纱起到改进材料的机械性能的作用。

[0085] 图 6 显示本发明方法的另一实施方案，其与参照图 1 描述的实施方案不同在于首先使用碳前体树脂而非牺牲树脂填充结构纱的孔隙，其次使用陶瓷前体树脂而非碳前体树脂用于利用液体技术的固结。

[0086] 第一步（步骤 S11）在于由陶瓷纤维（例如 SiC）形成纤维结构。

[0087] 之后接着的步骤是通过用含有碳前体的液体组合物浸渍纤维结构的纱来填充纤维结构的纱的孔隙,此处碳前体为在溶剂中(例如乙醇)稀释的酚醛树脂(步骤 S12)。需要选择用于填充的酚醛树脂的量使得仅仅纱内空间(纱内的孔隙)被填充而不占据存在于结构的纱之间的纱间空间。

[0088] 在用填料组合物浸渍纤维结构的纱之后,蒸发溶剂(步骤 S13),从而在纱中浓缩酚醛树脂。纤维结构通过模塑成形(步骤 S14),并聚合酚醛树脂(步骤 S15)。在用酚醛树脂浸渍纤维结构(步骤 S12)之前或在蒸发填料组合物的溶剂(步骤 S13)之前,所述纤维结构可同样被良好成形。

[0089] 然后用含有陶瓷前体的液体固结组合物浸渍结构,此处陶瓷前体为可能在溶剂中稀释的聚碳硅氮烷树脂(步骤 S16)。在任选的蒸发溶剂和预聚合(预衬里)的步骤之后,浸渍的纤维结构再次通过模塑成形(步骤 S17),并聚合聚碳硅氮烷树脂(步骤 S18)。然后使结构经受热处理以通过热解将酚醛树脂转化为固体碳残余物(酚醛树脂焦炭),并将聚碳硅氮烷树脂转化为 SiCN 陶瓷(步骤 S19),从而能够得到固结纤维预成型体。

[0090] 在该热解步骤之后,使预成型体经受在约 450℃下进行的氧化以除去碳(酚醛树脂焦炭)而不降解预成型体的纱或固结陶瓷(步骤 S20)。

[0091] 在所述方法的该阶段,预成型体足够刚性而能置于通过化学气相渗透(CVI)致密化的炉中而无需工具,将陶瓷前体(SiC)的气体提供至所述炉中(步骤 S21),气体的提供可任选地在如美国专利 No. 4 752503 和 No. 5 486 379 所描述的 CVI 沉积界面层以保护裸露纤维之后。由于纱的孔隙已通过氧化树脂焦炭重新打开,所述气体渗透进入纱间空间和纱内孔隙,从而使得基体能够通过 CVI 在预成型体的纱的外部以及内部形成,从而获得热机械性能接近于使用气体技术固结的部件的复合材料部件。结果表明根据本发明的方法制造的部件的纱不含焦炭,且由通过 CVI 得到的基体致密化。得自热解聚碳硅氮烷树脂的 SiCN 陶瓷在纱间空间浓缩。

[0092] 在一不同的实施方案中,所述纤维结构在用酚醛树脂浸渍之后(或在预衬里之后)立即用聚碳硅氮烷树脂浸渍,从而在固结过程中具有仍然挠性的纤维结构,并仅进行一个通过模塑成形的步骤。

[0093] 用于填充纱中的孔隙的酚醛树脂可由例如陶瓷树脂或沥青代替,而用于固结的聚碳硅氮烷树脂可由例如聚碳硅氮烷或聚硅氧烷树脂代替。

[0094] 参照图 7 如下描述了本发明的制造复合材料部件的方法的一个实施方案,其中结构的纱的孔隙用含有具有热解物的树脂的液体组合物填充,所述热解物表现出相比于树脂焦炭改进的特性,特别是不可氧化的特性。在如下描述的实施例,所述填料液体组合物为 SiC 陶瓷的前体树脂,例如聚碳硅氮烷树脂。

[0095] 第一步(步骤 S31)在于由碳纤维(或可能的陶瓷纤维)形成纤维结构。

[0096] 之后,通过用在溶剂中稀释的聚碳硅氮烷树脂浸渍所述结构进行填充纤维结构的纱中的孔隙的步骤(步骤 S32)。需要选择用于填充的聚碳硅氮烷树脂的量使得仅仅纱内空间(纱内的孔隙)被填充,即所述聚碳硅氮烷树脂不流到纱的外部而避免占据存在于结构的纱之间的纱间空间。这些纱间空间随后由固结树脂填充。

[0097] 在用聚碳硅氮烷树脂浸渍纤维结构的纱之后,蒸发溶剂(步骤 S33),从而产生在纱中浓缩聚碳硅氮烷树脂的效果。纤维结构通过模塑成形(步骤 S34),并聚合聚碳硅氮烷

树脂（步骤 S35）。在用填料液体组合物浸渍结构（步骤 S32）之前或在蒸发所述填料组合物的溶剂（步骤 S33）之前，也可能将所述纤维结构成形。

[0098] 然后用液体固结组合物浸渍结构，此处液体固结组合物为可能在溶剂中稀释的酚醛树脂（步骤 S36）。在任选的蒸发溶剂和预聚合（预衬里）的步骤之后，浸渍的纤维结构再次通过模塑成形（步骤 S37），并聚合酚醛树脂（步骤 S38）。然后使结构经热处理以通过热解将聚碳硅氮烷树脂转化为 SiCN 陶瓷，并将酚醛树脂转化为固体碳残余物（树脂焦炭）（步骤 S39），从而能够得到固结纤维预成型体。通过热解聚碳硅氮烷树脂形成 SiCN 陶瓷伴随着材料收缩，从而部分重新打开纱中的孔隙使得所述孔隙能通过随后的气体技术被致密化。

[0099] 在所述方法的该阶段，预成型体足够刚性而能置于通过化学气相渗透（CVI）致密化的炉中而无需工具，将陶瓷前体（SiC）或碳前体（高温碳）的气体提供至所述炉中（步骤 S40），在此之前可能有如美国专利 No. 4 752 503 和 No. 5 486 379 所描述的界面层的 CVI 沉积。由于纱内的孔隙已填有 SiCN 陶瓷，纱内存在极少量的树脂焦炭，所述纱通过 SiCN 陶瓷基体和通过由 CVI 得到的基体致密化，从而可能得到热机械性能优于其中预成型体的纱不在先用陶瓷前体树脂填充的部件的复合材料部件。

[0100] 在一不同的实施方案中，所述纤维结构在用聚碳硅氮烷树脂浸渍之后立即用酚醛树脂浸渍，使得纤维结构在固结过程中仍然挠性，从而可能仅进行一个利用模塑的成形步骤。

[0101] 用于填充纱中的孔隙的聚碳硅氮烷树脂可由例如聚碳硅烷或聚硅氧烷树脂代替，而用于固结的酚醛树脂可由例如呋喃树脂或沥青代替。

[0102] 在如下实施例中制得两种 C/C 复合材料：在如下条件下制得的试样 A 和试样 B：

[0103] • 通过由三维编织碳纤维（例如 Guipex™ 织物）制备多层结构从而形成纤维结构；

[0104] • 通过将所述结构浸渍到加热至 80°C 的酚醛树脂浴中的液体技术固结该结构（“浸泡”并接着滴干），在真空袋下以 21% 的重量保留进行模塑，并在约 800°C 的温度下碳化以将酚醛树脂转化为树脂焦炭；和

[0105] • 使用气体技术（CVI）用自修复基体（SiC）致密化所述结构直至得到 2 以上的相对密度。

[0106] 此外，试样 A 的纤维结构也在先用陶瓷前体树脂在如下条件下浸渍：

[0107] • 通过“浸泡”和随后滴干用聚硅氮烷预陶瓷树脂（K10N VL 20®树脂）浸渍三维编织碳纤维的层；和

[0108] • 在真空袋下以 30% 的重量保留进行模塑。

[0109] 对试样 A 和 B 的在环境温度下的机械牵引试验结果在如下表 II 中给出。

[0110] 表 II 牵引试验

[0111]

材料	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (GPa)
试样 A	260	0.76	95
试样 B	220	0.55	90

[0112] 所得结果清楚显示用陶瓷前体树脂在先填充纤维结构的纱有可能得到相比于无这种填充得到的那些纱略微改进的机械性能。

[0113] 对试样 A 和 B 在牵引（在 0.25 Hz 下牵引）下的疲劳寿命试验结果在如下的表 III 中给出。

[0114] 表 III 寿命 (LT) 试验

[0115]

材料	σ_r (MPa)	θ (°C)	LT (h)
试样 A	120	600	70
试样 B	120	600	3

[0116] 所得结果显示当纤维结构的纱在先用陶瓷前体树脂填充时，寿命明显改进。

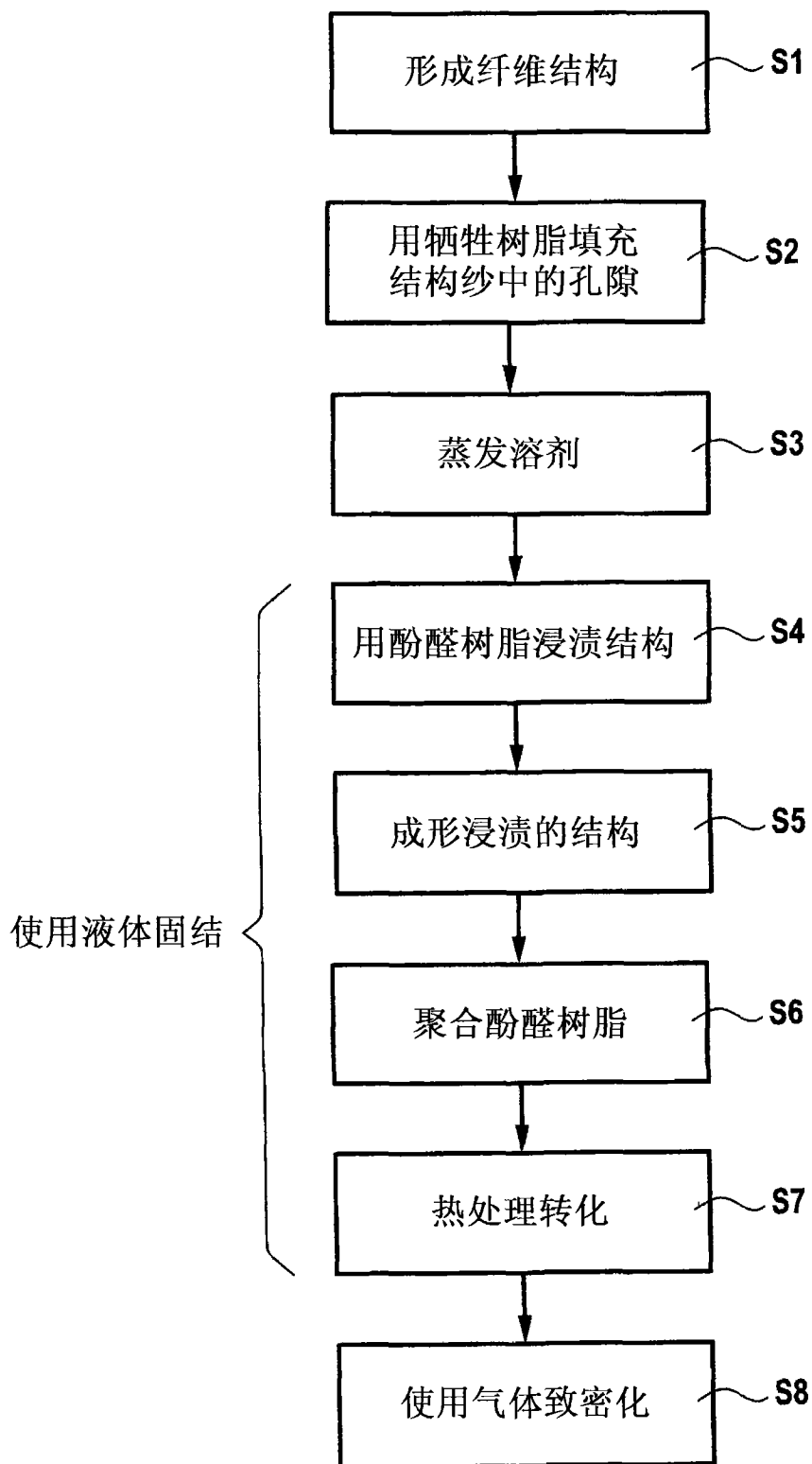


图 1

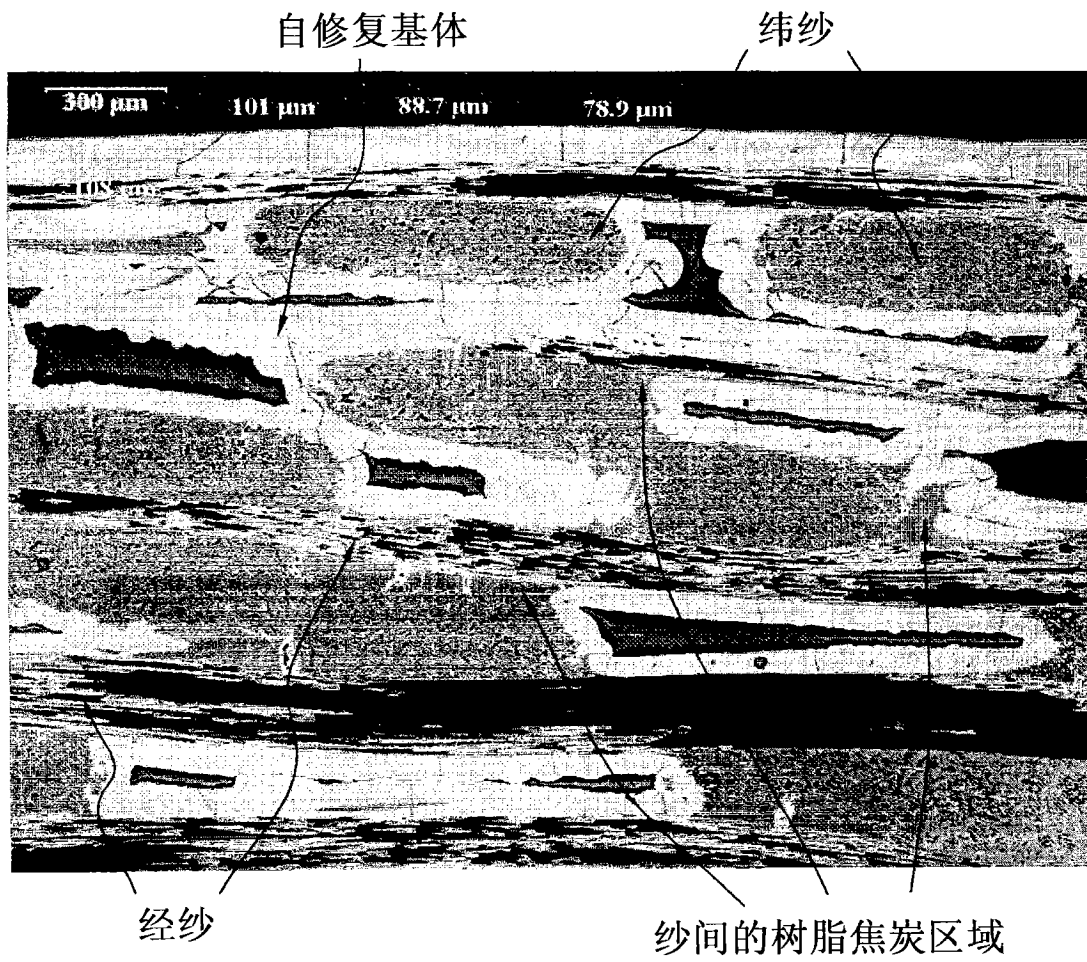


图 2

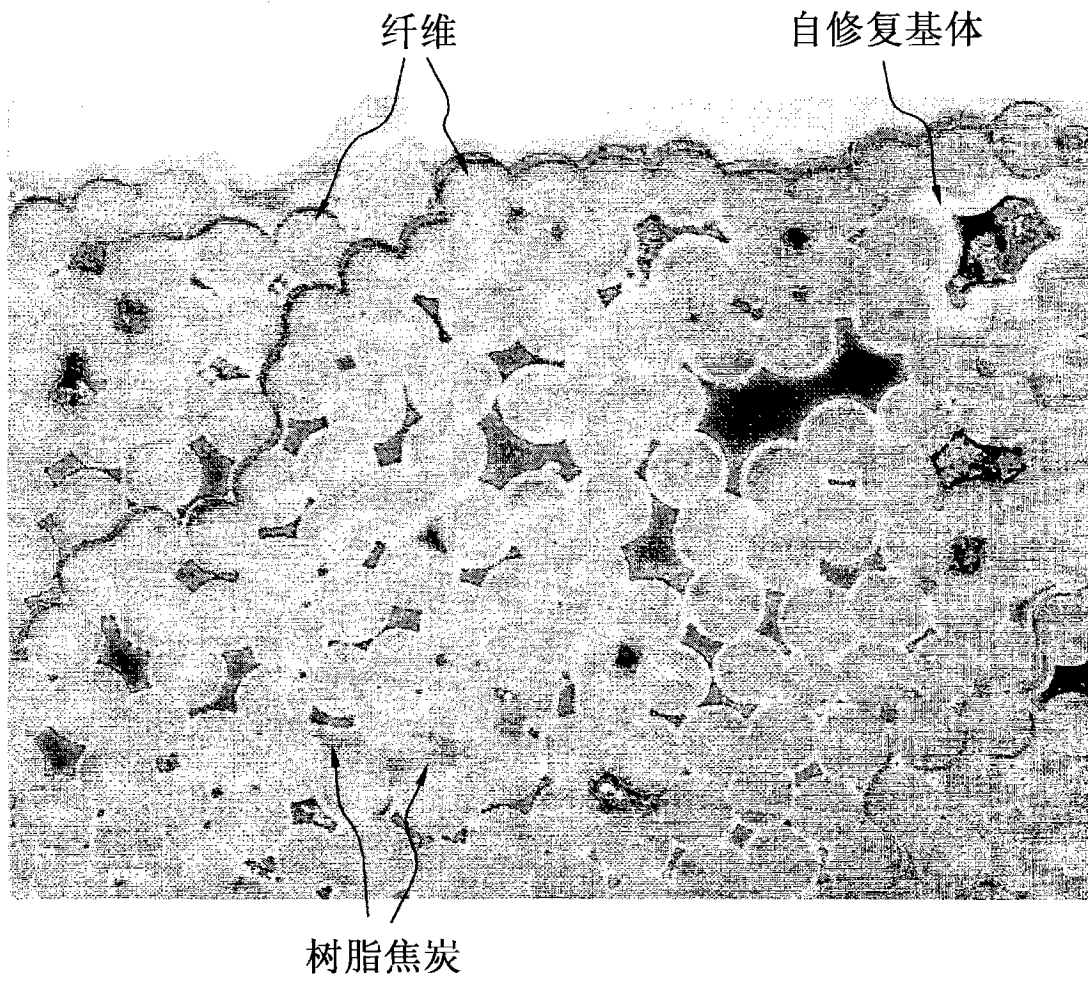


图 3

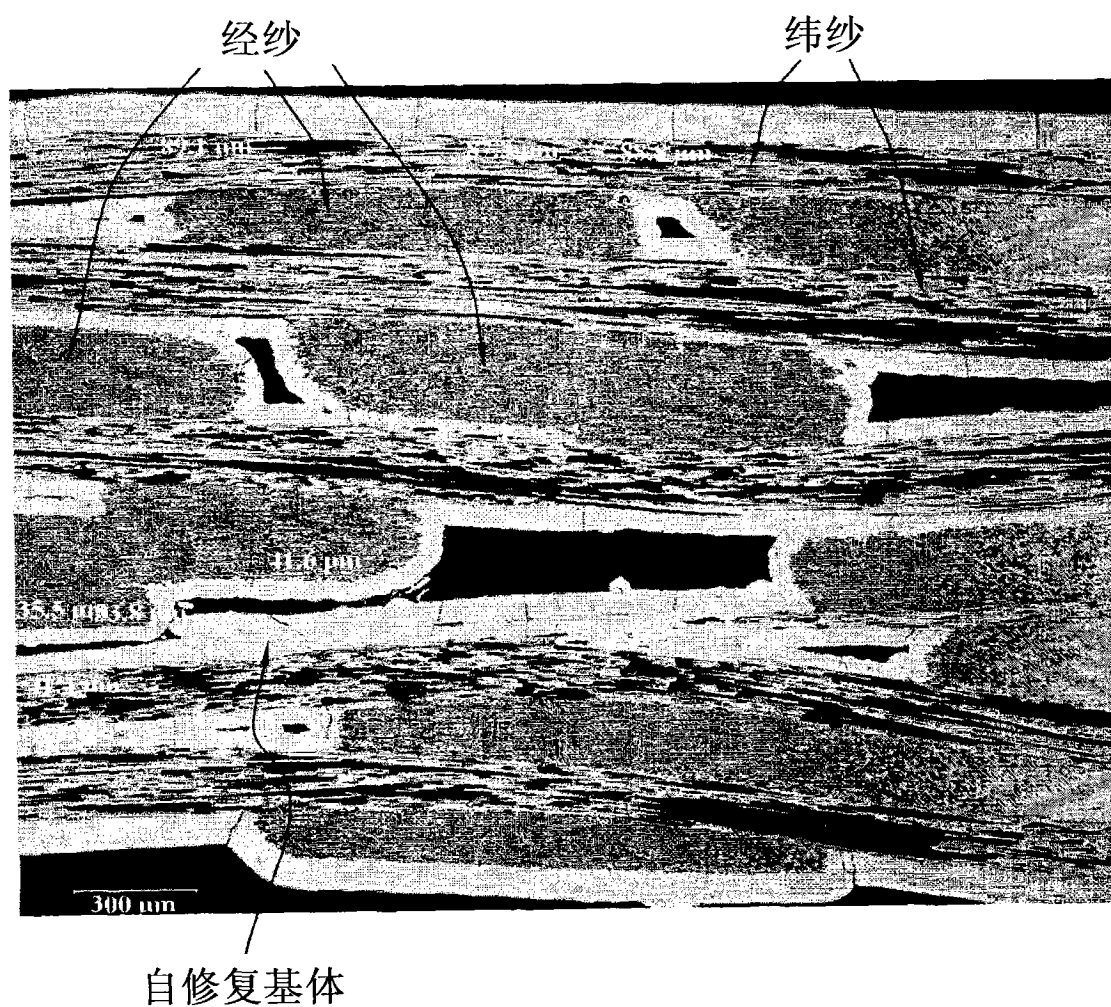


图 4

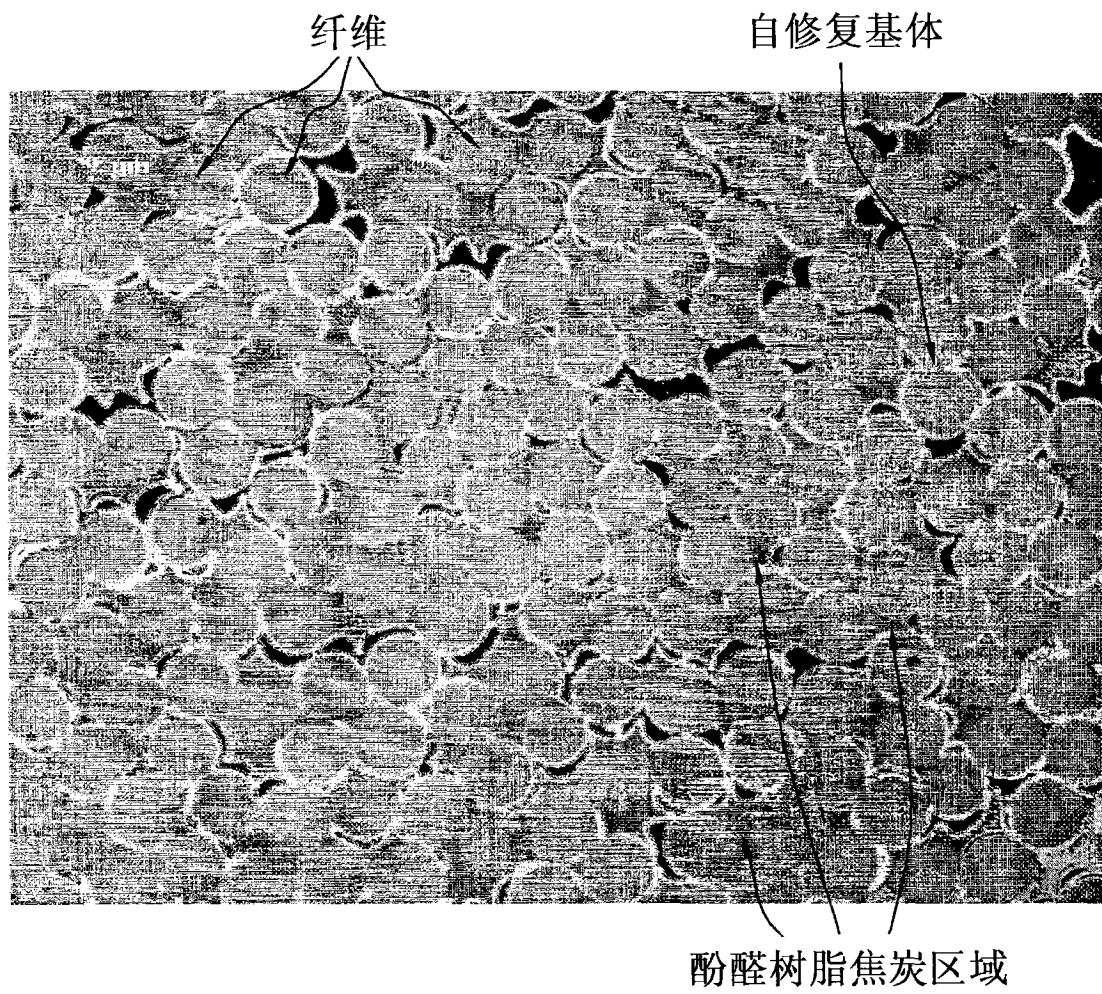


图 5

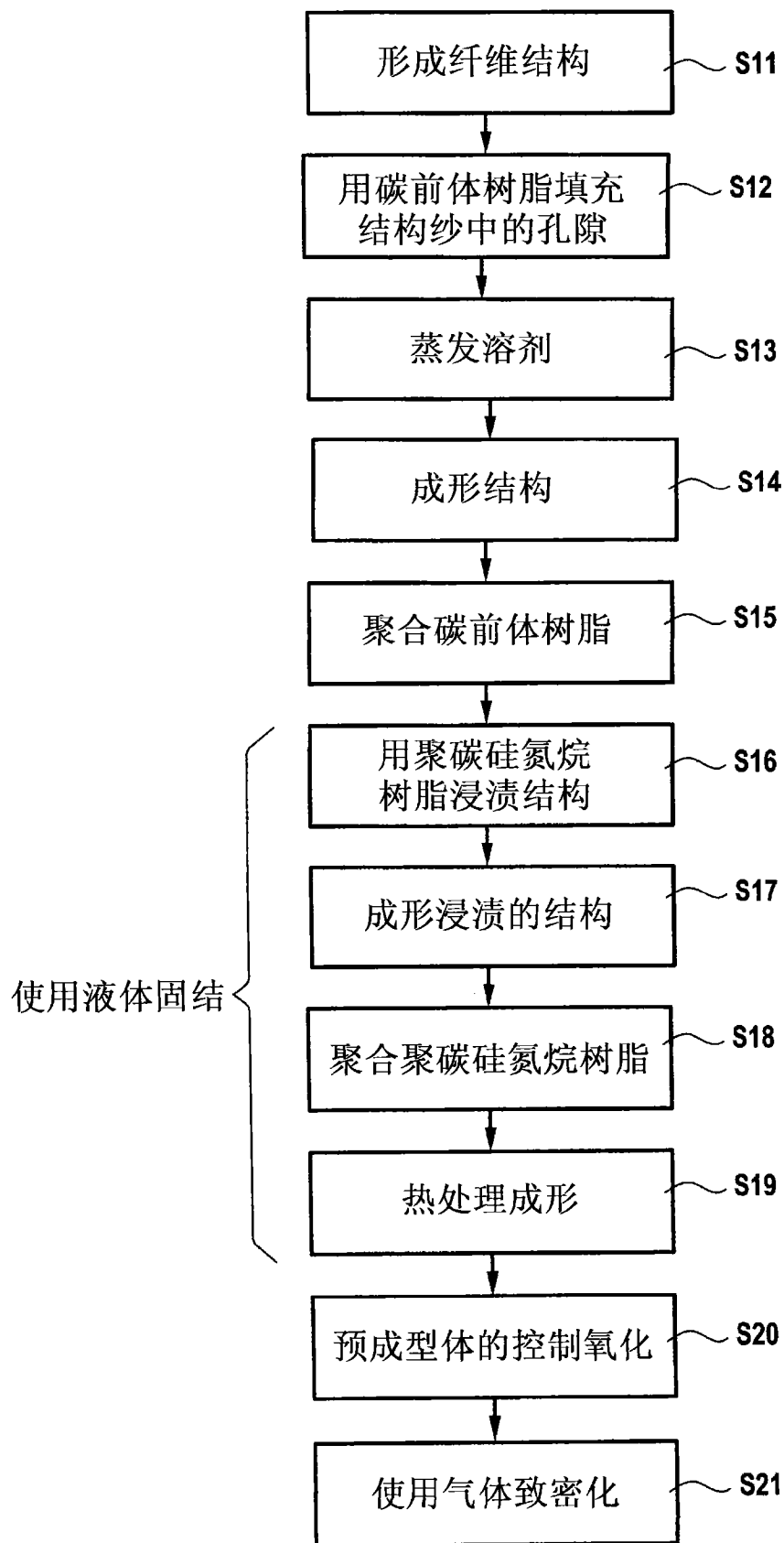


图 6

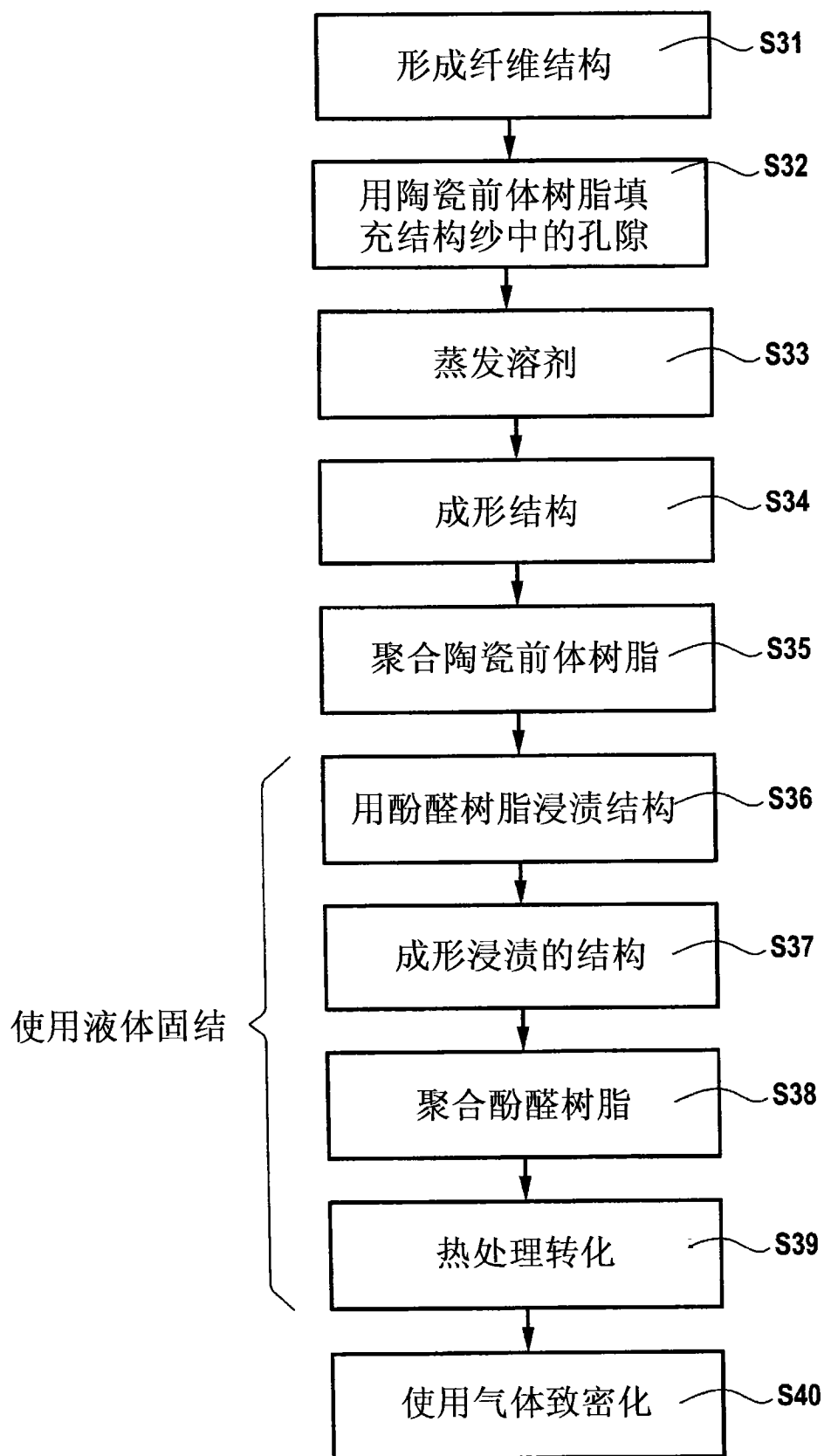


图 7