[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[6]
C04B 35/80
C04B 35/65

# [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97180214.9

[43]公开日 1999年12月22日

[11]公开号 CN 1239468A

[22]申请日 97.12.1 [21]申请号 97180214.9
[30]优先权
[32]96.12.2 [33]US [31]08/758,715
[86]国际申请 PCT/US97/21874 97.12.1
[87]国际公布 WO98/24747 英 98.6.11
[85]进入国家阶段日期 99.5.31
[71]申请人 圣戈本工业陶瓷股份有限公司
地址 美国马萨诸塞州
[72]发明人 S·-K·劳 S·J·卡兰德拉
R·W·奥内佐格

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书6页 说明书18页 附图页数7页

[54]发明名称 碳化硅增强的碳化硅复合物

[57]摘要

本发明涉及含下列步骤的方法:a)提供包括至少有一层含选自碳、氮、铝 和钛涂层元素的涂层、分解温度1410-1450℃的非氧化物陶瓷纤维的纤维 预制 件,b)用含碳化硅颗粒和0.1-3%重量附加碳的淤浆浸渍预制件;c) 提供i)含 金属浸渗剂和涂层元素的合金及ii)树脂的覆盖混合料;d)将该混合 料置于多孔 碳化硅体的至少部分表面上;e)将该混合料加热至1410—1450℃以熔融该合 金;f)用熔融的合金浸渗该纤维预制件15-240分钟,制得陶瓷纤维增强的 陶瓷复合物。



ISSN1008-4274

# 权　利　要　求　书

1. 一种合金，它包括:

a) 80-99.997 % 重量硅，和

b) 0.003-10 % 重量碳。

c) 1-10 % 重量硼。

2. 如权利要求 1 所述的合金，它包括:

a) 90-99.997 % 重量硅，和

b) 0.003-3 % 重量碳。

3. 如权利要求 1 所述的合金，它主要由下列物料组成:

a) 80-99.997 % 重量硅，

b) 0.003-10 % 重量碳，和

c) 1-10 % 重量硼。

4. 一种方法，它包括下列步骤:

a) 提供一种纤维预制件，它包括至少具有一层涂层的非氧化物陶瓷纤维，所述涂层包括选自碳、氮、铝和钛的元素;

b) 加热包括硅和溶解于其中的预定量元素的基质合金；和

c) 用所述基质合金浸渗所述纤维预制件。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述纤维预制件包括含碳化硅纤维.

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述含碳化硅的纤维的降解温度为 1410-1450 ℃。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述含碳化硅的纤维涂覆有至少一层降解温度为 1410-1450 ℃ 的涂层。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述涂层是碳化硅，所述元素是碳。

9. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述含碳化硅的纤维涂覆有氮化硼内部不键合涂层和碳化硅外部保护涂层，并且溶解在基质合金中的所述元素是碳。

10. 一种复合物，它包括:

a)一种纤维预制件，它包括至少具有一层涂层的非氧化物陶瓷纤维，所述涂层包括选自碳、氮、铝和钛的元素;

b) 一种基质合金，所述基质合金包括溶解于其中的元素。

11. 如权利要求 10 所述的复合物，其特征在于所述纤维预制件包括 a)含碳化硅的纤维， b)涂覆于其上面的氮化硼内部不键合涂层，和 c)碳化硅外部保护涂层，并且所述基质合金包括:

a) 至少 80 % 重量硅，和

b) 0.003-10 % 重量溶解的碳。

12. 如权利要求 11 所述的复合物，其特征在于所述基质合金包括:

a) 80-99.997 % 重量硅，和

b) 0.003-10 % 重量碳。

c) 1-10 % 重量硼。

13. 如权利要求 11 所述的复合物，其特征在于所述基质合金包括:

a) 90-99.997 % 重量硅，和

b) 0.003-3 % 重量碳。

14. 如权利要求 11 所述的复合物，其特征在于所述基质合金主要由下列物料组成:

a) 80-99.997 % 重量硅，

b) 0.003-10 % 重量碳，和

c) 1-10 % 重量硼。

15. 一种方法，它包括下列步骤:

a) 提供一种包括含碳化硅纤维的纤维预制件，

b) 用含 0.1-3 % 重量附加碳的淤浆浸渗该纤维预制件，和

c) 用熔点为 1410-1450 ℃ 的含硅的基质合金浸渍该预制件。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述淤浆还包括碳化硅的双态掺混物。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述双态掺混物包括粒径 0.1-0.8 微米的细组分和粒径 1-15 微米的粗组分。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述细组分占淤浆的 25-55 % 重量，所述粗组分占淤浆的 1-30 % 重量。

19. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述淤浆还包括 0.5-5 % 重量的碳化硼。

20. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述淤浆不含粘合剂组分。

21. 一种用于致密多孔碳化硅体的覆盖混合料，它包括:

a) 80-98 % 重量含金属浸渗剂的基质合金，和

b) 2-15 % 重量的树脂。

22. 如权利要求 21 所述的覆盖混合料，其特征在于所述基质合金包括至少 80 % 重量的硅。

23. 如权利要求 22 所述的覆盖混合料，其特征在于所述基质合金还包括 0.003-10 % 重量附加碳。

24. 如权利要求 22 所述的覆盖混合料，其特征在于所述树脂是固化的。

25. 如权利要求 22 所述的覆盖混合料，其特征在于所述基质合金还包括 1-10 % 重量硼。

26. 一种用浸渗剂均匀浸渗具有一个表面的多孔体的方法，它包括下列步骤：

a) 提供一种含有浸渗剂物质和树脂的覆盖混合料，所述混合料的形状适合于至少与部分所述多孔体紧密接触，

b) 将所述覆盖混合料置于要浸渗的多孔体表面部分的至少一个主要部分上；

c) 将覆盖混合料加热至足以熔融所述浸渗剂物质的温度，用熔融的浸渗剂浸渗所述多孔体的空隙。

27. 如权利要求 26 所述的方法，其特征在于所述多孔体包括含碳化硅的纤维，所述纤维的降解温度不超过 1450 ℃，并且将覆盖混合料加热至不超过 1450 ℃ 的温度。

28. 如权利要求 26 所述的方法，在步骤 b)前它还包括固化覆盖混合料的树脂的步骤。

29. 如权利要求 26 所述的方法，其特征在于所述浸渗剂物质包括硅，在覆盖混合料中硅的体积是多孔体空隙体积的 100-200 %。

30. 如权利要求 28 所述的方法，其特征在于所述多孔体具有一表面形状，并将所述覆盖混合料成形成与多孔体的所述表面形状相一致的形状。

31. 如权利要求 26 所述的方法，其特征在于将所述覆盖混合料以一定的方式置于所述多孔体的表面上，使得所述多孔体与所述覆盖混合料任何部分之间的最大距离不超过 1cm。

32. 如权利要求 26 所述的方法，其特征在于所述多孔体的表面具有曲面的形状，覆盖混合料的树脂是固化的，并且部分覆盖混合料的形状与多孔体的曲面形状基本相似。

33. 一种方法，它包括下列步骤:

a) 提供半成品体，该半成品体包括:

i)20-80 % 体积涂覆纤维，该纤维含有碳化硅，

ii)20-80 % 体积孔隙度;

b) 将含有陶瓷颗粒的淤浆浸渍至该半成品体的空隙内，形成孔隙度比纤维预制件低并具有一个外表面的半成品体；和

c) 将陶瓷颗粒沉积在该半成品体的外表面上，在该半成品体的外表面上形成陶瓷颗粒的单片层。

34. 如权利要求 33 所述的方法，其特征在于所述单片层包括碳化硅颗粒并且孔隙度为 30-60 % 体积。

35. 如权利要求 33 所述的方法，它还包括下列步骤:

d) 将该单片层粗加工至表面粗糙度 Ra 不超过 200 微英寸。

36. 如权利要求 33 所述的方法，它还包括下列步骤:

d) 用含熔融硅的基质合金浸渗该半成品体.

37. 如权利要求 33 所述的方法，它还包括下列步骤:

d) 将所述单片层粗加工至表面粗糙度 Ra 不超过 200 微英寸，

e) 用含熔融硅的基质合金浸渗半成品体，以及

f) 将熔融浸渗的复合物抛光至表面粗糙度 Ra 不超过 50 英寸。

38. 一种方法，它包括下列步骤:

a) 提供一种含碳化硅的纤维预制件，

b) 用含碳化硅颗粒的双态掺混物的淤浆浸渍所述预制件，

c) 用含硅的基质合金浸渗该预制件。

39. 如权利要求 38 所述的方法，其特征在于所述双态掺混物包括粒径为 0.1-0.8 微米的细组分和粒径为 1-15 微米的粗组分。

40. 如权利要求 39 所述的方法，其特征在于所述细颗粒占淤浆的 25-55 % 重量，所述粗颗粒占淤浆的 1-30 % 重量。

41. 如权利要求 38 所述的方法，其特征在于所述淤浆还包括 0.5-5 % 重量的碳化硼。

42. 如权利要求 38 所述的方法，其特征在于所述淤浆不包括粘合剂组分。

43. 一种方法，它包括如下步骤:

a) 提供一种半成品体，它包括:

i) 20-80 % 体积涂覆纤维，所述纤维包括碳化硅，和

ii) 20-80 % 体积的孔隙度，

b) 将该预制件浸泡在主要由水和表面活性剂组成的溶液中.

44 一种用于制造浸渍的纤维预制件的加压铸塑法，它包括如下步骤:

a) 提供纤维预制件，该预制件包括:

i)20-80 % 体积涂覆纤维，该纤维含有碳化硅，

ii)20-80 % 体积孔隙度;

b) 提供一种多孔模具;

c) 将纤维预制件置于所述模具中;

d) 使该纤维预制件与含水和陶瓷颗粒的淤浆接触，用淤浆的陶瓷颗粒浸渗纤维预制件的空隙; 和

e) 在压力下将淤浆水抽入多孔模具，形成孔隙度低于纤维预制件孔隙度的半成品体.

45. 如权利要求 44 所述的方法，其特征在于所述陶瓷颗粒包括碳化硅.

46. 如权利要求 44 所述的方法，其特征在于在 20-200kPa 的压力下将淤浆水抽入多孔模具中.

47. 一种方法，它包括下列步骤:

a) 提供一种纤维预制件，它包括至少具有一层涂层的非氧化物陶瓷纤维，所述涂层包括选自碳、氮、铝和钛的涂层元素，所述纤维的降解温度为 1410-1450 ℃;

b) 用含碳化硅颗粒和 0.1-3 % 重量附加碳的淤浆浸渍该预制件，制得浸渍的半成品体;

c) 提供一种覆盖混合料，它包括:

i) 含有金属浸渗剂和涂层元素的合金;

ii) 树脂;

d) 将该覆盖混合料置于所述多孔碳化硅体的至少部分表面上;

e) 将该覆盖混合料加热至 1410-1450 ℃ 的温度以熔融该合金;

f) 用所述熔融的合金浸渗该纤维预制件 15-240 分钟，制得陶瓷纤维增强的陶瓷复合物.

48. 如权利要求 47 所述的方法，其特征在于所述非氧化物陶瓷纤维是含碳化硅的纤维.

49. 如权利要求 47 所述的方法，其特征在于所述非氧化物陶瓷纤维是碳.

50. 如权利要求 48 所述的方法，其特征在于所述含碳化硅的纤维具有涂覆氮

化硼的内部不键合涂层和碳化硅外部保护涂层.

51. 一种碳化硅纤维增强的碳化硅复合物，它根据 ASTM C1275-94 测得的在 2200°F 的导热率至少 5.5BTU/hr.ft.°F 、在 2200°F 的极限拉伸强度至少为 20ksi 、原位形成的β-碳化硅少于 10 % 体积.

52. 如权利要求 51 所述的复合物，在 2200°F 其循环疲劳峰应力至少为 20ksi .

53. 如权利要求 52 所述的复合物，它根据 ASTM C1275-94 测得的在 2200°F 极限拉伸应变至少为 0.3%.

54. 如权利要求 52 所述的复合物，它根据 ASTM C1275-94 测得的在 2200°F 极限拉伸应变至少为 0.6%.

55. 如权利要求 52 所述的复合物，它根据 ASTM C1275-94 测得的在 2200°F 极限拉伸强度至少为 30ksi .

56. 如权利要求 51 所述的复合物，其表观孔隙度小于 1 % .

57. 如权利要求 51 所述的复合物，它原位形成的β-碳化硅少于 3 % 体积.

# 说　明　书

## 碳化硅增强的碳化硅复合物

政府支持的声明

本发明的部分主题是 NASA 通过 NAS3-26385 号合同资助的以 High Speed Civil Transport/Enabling Propulsion Materials Program 的名义开发的.

发明的背景

由于增强的陶瓷基质复合物（“CMC”）的韧性、耐热性、高温强度和化学稳定性，使之很适合于结构用途．可将纤维须(whiskers)、纤维或薄片加入陶瓷基质中制得这些复合物．在制造连续纤维增强的陶瓷基质复合物（“CFCC”）时，该制造方法通常先将连续的纤维束（例如烧结的 SiC 纤维（如 Hi-Nicalon™ 或 Dow Corning Sylramic™））编织成织物（如二维的 5HS 或 8HS，或者三维的织物）．随后将该编织的纤维织物制成平板或构形物（称之为纤维预制件）．接着填充该纤维预制件中的空隙以制得密实的 CFCC．该 CFCC 的非脆性性能提供了单块陶瓷缺乏的非常需要的可靠性.

陶瓷基质复合物增强的抗破裂性是通过裂缝偏斜、负荷转移和纤维脱落而得到的．通过使纤维和基质之间很少或无化学键合来实现纤维脱落，使得所述纤维能沿基质滑动．但是，还了解到许多纤维-基质混合物在密实过程中在纤维和基质材料之间发生大范围的化学反应或相互扩散．这种反应或相互扩散会使强度、韧性、温度稳定性和抗氧化性严重下降．因此，必须选择适当的纤维-基质界面以防止或将化学反应和相互扩散减至最小.

纤维的表面改性是一种控制纤维-基质在界面上反应的有效方法．这可通过用合适的陶瓷涂覆纤维来实现．同样重要的是合适的陶瓷涂层还能使纤维-基质界面不发生键合，使纤维从基质上脱落，使之沿基质滑动，从而增加复合物的破裂韧性.

在复合材料领域中涂覆的碳化硅纤维和纤维须是已知的．Sugihara 的美国专利 4,929,472 公开了 SiC 纤维须，它的表面涂覆有含碳层或氮化硅层．这些表面涂覆的纤维须被用作陶瓷（如 SiC、TiC、$Si_3N_4$ 或 $Al_2O_3$）的增强材料．Bhatt 的美国专利 4,781,993 公开了一种 SiC 纤维增强的反应连接的 $Si_3N_4$ 基质，其中所述 SiC 纤维涂覆有一层无定形碳层，并且该无定形层上覆盖有一层高比例硅/碳的

覆盖层。 Rice 的美国专利 4,642,271 公开了嵌入于陶瓷基质中的涂覆 BN 的陶瓷纤维. 尽管所述基质可以是 $SiO_2$、 SiC 、 $ZrO_2$、 $ZrO_2$-$TiO_2$、堇青石、富铝红柱石或涂覆的碳基质，但是所述纤维可以是 SiC 、 $Al_2O_3$ 或者石墨。 Singh 等的美国专利 4,944,904 公开了一种含涂覆氮化硼的纤维材料的复合物. 用 BN 和可被硅湿润的材料涂覆碳纤维或 SiC 纤维，随后将其与一种促进浸渗的材料相混合. 将这种混合物制成预制件，随后用硼和硅的熔融液浸渗制得复合物。

CFCC 半成品的密实远比单块陶瓷半成品的密实来得困难。常规的用烧结纤维增强的陶瓷基质半成品的烧结是不可能的，因为该陶瓷基质半成品具有刚性的内含物。但是， CFCC's 半成品的密实可通过化学气相浸渗（ “ CVI ” ）或熔融硅浸渗来实现. 熔融硅浸渗是较好的方法，因为它占用时间少，并且与 CVI 法相比常制得一种完全密实体. 对于高温用途，为获得良好的耐热性和机械性能并且为防止增强物或增强涂层快速氧化/降解，完全密实是必需的。例如，用于空中运输用途的 CFCC 的所需特性包括高导热率、高拉伸强度、高拉伸应变和高的循环疲劳峰应力(cyclic fatigue peak stress). 业已发现一种用本领域所述的化学气相浸渗法制得的一种常规 CFCC 在 2200°F 的导热率仅约为 4.7BTU/hr.ft.°F ，使用 Hi-Nicalon™ 纤维的循环疲劳峰应力仅约为 15ksi （约 105MPa ）. 认为这种 CVI 材料的低的导热率和循环疲劳峰应力归因于 CVI 法常见的材料相对高的空隙度（通常 10-20 % ）。因此，本领域主要通过硅浸渗进行密实.

在单块陶瓷（如反应连接的碳化硅）上进行硅浸渗密实已有许多年了. 如 Taylor 的美国专利 3,205,043 所述这种方法包括使熔融的硅通过空隙渗入含有α-碳化硅和碳的半成品. 硅与碳反应形成β-碳化硅，随后该β-碳化硅与α-碳化硅颗粒连接在一起. 冷却后部分渗入的未与碳发生反应的熔融硅发生固化，从而填充碳化硅-碳化硅连接体的空隙. 这种现象称为硅化，它使得含有 SiC 和残余的游离硅的最终产物完全密实。由于硅浸渗不发生半成品的收缩（如常规烧结那样），因此最终的密实产物接近于网状(net shape). 本领域中还通过硅浸渗致密含纤维的陶瓷复合物.

McMurtry 的美国专利 5,296,311 （其说明书在此引为参考）公开了一种硅浸渗的碳化硅复合物，它用涂覆碳化硅的纤维进行增强。 McMurtry 公开的方法包括下列步骤:

a) 用选自氮化铝、碳化硼和二硼化钛的涂料涂覆 SiC 纤维;

b) 用 SiC 粉末、水和非离子表面活性剂的混合物处理该涂覆的纤维的表面;

c) 制备包含 SiC 粉末和水的淤浆;

d) 使用真空脱水法用该淤浆浸渍所述涂覆纤维，形成铸件；

e) 干燥该铸件，形成半成品；和

f) 用硅浸渗该半成品，形成密实的碳化硅纤维增强的反应连接的基质复合物.

McMurtry 指出将所公开的涂料涂覆在 SiC 纤维上限制了其与基质的机械和化学连接，从而改进了复合材料的强度和韧性. 但是，发现基本按照 McMurtry 方法制得的 CFCC 在室温的四点挠曲强度(four point flexure strength)仅约 1ksi . 由于陶瓷的拉伸强度一般仅约为其四点挠曲强度的 60-90%, 因此这些 CFCC 的拉伸强度可能仅约为 0.6-0.9ksi . 另外，假定弹性模量约为 $3 \times 10^7$psi，在室温这些 CFCC 的极限拉伸应变可能小于 0.003%. 认为这种数据低的原因是由于 McMurtry 专利中使用的纤维强度低, 以及不键合的涂料与熔融硅发生部分反应导致的. 此外，简单地用高强度碳化硅纤维（如 Hi-Nicalon™ 纤维）进行取代会导致严重的降解问题，因为与 McMurtry 使用的 SiC 纤维相比，认为这种高强度纤维更容易被熔融硅降解. 具体地说，这种高强度纤维通常仅在约 1410-1500 ℃的温度范围就发生降解，而在 McMurtry 专利中的硅浸渗步骤是在约 1500 ℃的温度下进行的.

另外，用硅浸渗法制得的 SiC 增强的 SiC 复合物所遇到的一个具体的问题是在浸渗过程中 SiC 纤维或该纤维上的涂层会与熔融硅发生反应，导致所需的复合物性能的下降. 例如，发现由于熔融硅的高活性，在硅浸渗步骤中 BN 不键合涂层也会受到侵蚀，导致下面 SiC 纤维严重降解，从而使 CFCC 性能严重下降. 为了减少这种侵蚀，研究了双涂层法，即将第二层 CVD-SiC “保护”涂层沉积在 BN 涂层上（如参见美国专利 4,944,904 ）. 尽管在熔融硅存在下 CVD-SiC 涂层比下层 BN 涂层更稳定，但是发现熔融硅仍能显著溶解该 CVD-SiC 涂层. 结果，不得不在较低的温度（即接近硅的熔点，硅的熔点为 1410 ℃）下和较短的时间（小于 30 分钟）内实施硅熔融浸渗法. 由于这种简化的浸渗步骤，因此形成的 CFCC 微结构通常不完全浸渗硅，具有高的孔隙度和差的热机械性能.

以美国专利 4,889,686 为代表的现有方法的第二个方面是在浸渍淤浆中使用碳，限制了硅浸渗的完全性. 在淤浆浸渗步骤中，用碳浸渍涂覆的纤维束或织物，在淤浆中碳的含量通常至少为 10 % 重量. 随后将浸渗的纤维束或织物置于真空炉中并在熔融硅的存在下加热. 浸渗的碳快速与熔融硅反应形成β-SiC 基质. 根据 McMurtry 的披露，在淤浆中存在碳为形成基质 SiC 提供了反应剂，并且认为能改进熔融硅的湿润性能，从而能使硅更深地渗入纤维束的内部. 在硅浸渗过程

中浸渍的碳的有益效果受到广泛的认可．例如，通用电气公司增韧的 Silcomp™ 方法使用至少含 10 %重量碳的淤浆．但是，由于硅与碳的反应是一个高度放热反应，由该反应产生的热量会将纤维预制件的局部急剧加热至比所需的熔融硅温度高 100-200 ℃的温度．由于高强度 SiC 纤维的稳定性和某些不键合涂层( 如 BN ) 对温度非常敏感，因此常发生涂层和纤维的降解．减少这种降解的一种方法是限制硅浸渗的时间和温度．在硅浸渗步骤中使用相对低温的结果是硅化常不完全并残留未反应的碳．另外，在常规加工中已观察到在接近 CFCC 半成品的表面区的硅/碳反应常会阻隔硅随后流入 CFCC 半成品内部，形成局部的多孔区；其体积变化在接近网状的部分产生裂缝；并且复合物中的未反应的游离碳降低了其抗高温氧化性．

在常规方法的第三个方面中，将数大块固体硅置于浸渍的半成品材料顶部不同的位置处并将硅加热至其熔点进行硅的浸渗．理论上浸渗方法主要依靠液体硅的毛细管作用或硅蒸汽的气体传送使之渗入多孔 CFCC 预制件半成品中，并与预制件中浸渍的碳反应在原位形成 SiC．尽管这种方法能很好地实施于单块陶瓷中（此时浸渗通常在相对高的温度（至少 1750 ℃）下进行，使得浸渗动力学非常快），但是不能很好地用于纤维预制件．由于高强度纤维和界面涂层体系有限的热稳定性，因此在熔融硅浸渗过程中 CFCC 中的温度不得不保持在非常接近硅熔点（约 1410 ℃）的温度．由于在这种低温下浸渗动力学非常慢，因此熔融硅需要很长时间才能如灯芯浸渗那样或扩散至不直接位于硅块下方的区域．这导致不均匀的浸渗（特征为存在许多多孔区），或者如果长时间进行浸渗以便浸渗完全时会使纤维/涂层严重受损．在任何一种情况下均形成劣质的 CFCC．其次，使用这种技术还很难控制渗入纤维预制件中的硅的净量．结果，在 CFCC 外部常观察到表面块状的多余硅．尽管可浸渗后加工这些表面块，可是这不仅增加了 CFCC 的制造成本，而且使 CFCC 的性能下降．

因此，用硅浸渗法制得的常规 CFCC 通常含有在常规硅浸渗温度下具有耐热性但强度低的纤维，或者含有具有高强度但是在常规硅浸渗温度下易降解的纤维．用 CVI 法制得的常规 CFCC 通常具有高的空隙度，从而具有低的导热率、低的高温循环疲劳峰应力以及低的抗氧化性．

因此，需要一种 CFCC，它具有高的导热率、高的高温循环疲劳峰应力、高的极限拉伸应变和高的极限拉伸强度．

在常规方法的第四方面中，已观察到硅浸渗后复合物的表面纹理具有与纤维预制件同样的很粗糙的编织结构．对于诸如涡轮或航空部件那样需要空气动力学

表面光洁度的用途，这种粗糙的表面会使性能下降。对于表面粗糙问题提出的一种解决方案是在浸渍的预制件表面上沉积一层 CVD SiC 层，随后将其抛光成所需的表面光洁度。这种方法的缺点在于加工坚硬的 CVD SiC 涂层是困难的并且是高成本的。

发明的概述

本发明提供一种较好的方法，它包括下列步骤：

a) 提供一种纤维预制件，它包括至少具有一层涂层的非氧化物陶瓷纤维，所述纤维和涂层各自任选地具有 1410-1450 ℃的降解温度，所述涂层包括选自碳、氮、铝和钛的元素；

b) 用淤浆浸渍装在多孔模具中的预制件以制得浸渍的半成品，所述淤浆包括碳化硅颗粒和 0.1-3 % 重量附加碳；

c) 提供一种覆盖混合料，它包括：

i) 含有金属浸渗剂和所述元素的合金；

ii) 树脂；

d) 将该覆盖混合料置于所述浸渍的半成品的至少部分表面上；

e) 将该覆盖混合料加热至 1400-1500 ℃的温度（任选地加热至 1410-1450 ℃的温度）以熔融该合金；

f) 用所述熔融的合金浸渗该半成品 15-240 分钟，制得陶瓷纤维增强的陶瓷复合物。

本发明还提供一种碳化硅纤维增强的碳化硅复合物，在 2200°F 它的极限拉伸应变至少为 0.3%( 较好至少为 0.6%)，在 2200°F 它的极限拉伸强度至少为 20ksi（较好至少为 30ksi），在 2200°F 它的导热率至少约为 5.5BTU/hr.ft.°F 并且在 22 ℃至少约为 8 BTU/hr.ft.°F，在 2200°F1000 小时的循环疲劳峰应力至少为 20ksi，原位形成的β-碳化硅少于 10 % 体积。

附图简述

图 1 是常规的用熔融非合金硅浸渗的碳化硅纤维增强的碳化硅复合物的放大 750 倍显微照片；

图 2 是用碳预饱和的硅合金浸渗的本发明碳化硅纤维增强的碳化硅复合物的放大 750 倍显微照片；

图 3 是本发明碳化硅纤维增强的碳化硅复合物的放大 50 倍显微照片，它显

示在较大的基质区域内基本无空隙;

图 4 是复合物放大 37.5 倍的显微照片，其中在用具有高浓度附加碳的 SiC 淤浆浸渍后进行了硅的浸渗;

图 5 是本发明 CFCC 和用 CVI 法制得的现有技术 CFCC 的循环疲劳峰应力的比较图;

图 6 是本发明复合物和用化学气相浸渗法致密的复合物的导热率比较图;

图 7 是较好地用于制造本发明复合物的可堆叠的夹具-纤维预制件组件的附图;

图 8 是本发明 CFCC 的照片。

发明的详细描述

出于本发明的目的，纤维或涂层的“降解温度”指将所述纤维或内部涂层在一温度下置于熔融硅中 1 小时后，通过 750 倍的光学显微镜可观察到该纤维或内部涂层开始降解时的温度。降解的纤维和降解的涂层的一个例子示于图 1 。同样，“导热率”是使用激光闪烁试验计算材料的热扩散率而测得的。同样，“循环疲劳峰应力”是根据 ASTM C1275-94 在无负荷下将试验条加热至 2200°F，在约 10-30 秒内增加试验负荷，在该试验负荷和 2200°F 保持 2 小时，在约 10 秒内将试验负荷减至 0 ，并在至少 1000 小时内重复该循环而测得的。循环疲劳峰应力是在至少 1000 小时内能经受该循环的最大试验负荷。另外，“浸渍”指加入碳化硅颗粒填充纤维预制件的空隙，而“浸渗”指向浸渍的纤维预制件加入熔融的金属（如硅）。

在第一方面，将纤维预制件浸泡在不含陶瓷颗粒的表面活性剂溶液中。在本发明第二方面中，将浸泡后的预制件置于装有液体介质（较好是水性 SiC 淤浆）、盖有盖子并抽真空的容器中，从而从浸泡的预制件内部消除夹杂的气泡。在第三方面，将 SiC 浸渍淤浆中的碳源限定在附加碳约占淤浆的 0.1-3 % 重量，较好附加碳占 0.1-1 % 重量，从而实际上消除了浸渍的碳与硅的放热反应，能够延长硅的浸渗步骤，导致硅浸渗更完全。在第四方面，浸渍的淤浆还包括一种碳化硅双态掺混物和少量碳化硼，不含粘合剂。在第五方面，通过在多孔模具中的加压铸塑，用淤浆浸渍纤维预制件，从而促进预制件更彻底地浸透。在第六方面，碳化硅淤浆浸渍法能够在完全浸渍纤维预制件后继续进行浸渍，使得新的碳化硅完全覆盖或“超生长于”预制件的表面，从而能随后进行抛光，形成低的表面粗糙度。在本发明的第七方面，用于浸渗浸渍的纤维预制件的硅用碳进行饱和，从而降低

了将 CVD SiC 涂层溶解在熔融硅中的推动力，能够更长时间进行浸渗，导致密实更完全．在第八方面，将用于硅浸渗步骤中的硅加工成含有硅和树脂的覆盖混合料，这种混合料铺展在 CFCC 纤维预制件的表面上，从而在浸渗过程中使硅的分布更均匀．在第九方面，将高强度但低降解温度的纤维与上述改进组合在一起，使得硅浸渗步骤能在不降解该高强度纤维但仍能完全浸渗的温度（即约 1410-1450 ℃）和时间（即约 15-240 分钟）下进行．在第十方面，提供了一种非氧化物陶瓷纤维增强的陶瓷复合物，它具有高的导热率、高的循环疲劳峰应力、高的极限拉伸强度和高的极限拉伸应变．

在第一方面，在淤浆浸渍前，将纤维预制件浸泡在不含陶瓷颗粒的表面活性剂溶液中．尽管 McMurtry 法的浸泡液中含有 SiC 颗粒，但是本发明浸泡液较好不含这种颗粒．不愿受理论的束缚，相信 McMurtry 的浸渍法（它通过衬有滤纸的玻璃漏斗进行真空脱水）易于造成不完全的浸渍，因此向浸泡溶液中加入 SiC 颗粒，作为一种确保纤维至少部分涂覆 SiC 颗粒的手段．业已发现与 McMurtry 的方法相比本发明方法（它通过多孔模具进行加压浸渍）能更好地使淤浆浸入纤维预制件，从而无需使浸泡液含有 SiC 颗粒．通常，用于浸泡纤维预制件的表面活性剂溶液包括去离子水和不超过约 2 % 重量的非离子湿润剂( 如 2 % 重量 Triton X-100 表面活性剂），所述湿润剂包括异辛基苯氧基聚乙氧基乙醇．

在本发明的第二方面，将浸泡后的预制件置于装有液体介质( 较好是水性 SiC 淤浆）、盖有盖子并抽真空的容器中，从而从浸泡的预制件内部消除夹杂的气泡．

在第三方面，将浸渍淤浆中附加碳的量限定在低于常规含量的量．意外地发现具有 BN/SiC 双涂层的 SiC 纤维预制件能用硅完全浸渗，尽管在浸渍淤浆中使用低于常规含量的碳量．这种发现是令人惊奇的，因为本领域以前不知道低碳淤浆（即含有 0.1-3 % 重量附加碳的淤浆）能否在相对低的温度（即约 1410-1450 ℃）用于硅浸渗法．尽管 McMurtry 的实施例 1 公开了一种不加碳的淤浆，但是该实施例的硅浸渗温度为 1500 ℃．不愿受理论的束缚，相信不存在碳时在半成品中的 SiC 纤维网络起到熔融合金的输送导管的作用，因此较低的含碳量不会对硅的湿润性能产生不利影响．

另外，降低浸渍淤浆中的含碳量也减少了在随后的硅浸渗步骤中浸渗的熔融硅与碳发生放热反应，在原位形成β-碳化硅的程度．这种情况允许有更大的温度加工范围，因为无需再留出余量以补偿碳-硅反应造成的会降解涂层和纤维的温度过高 100-200 ℃．这种情况允许使用高强度 Hi-Nicalon™ 纤维，而这种纤维在硅浸渗条件（通常是完全浸渗预制件所必需的）下容易降解．

通过降低淤浆中的含碳量，消除了许多与常规熔融浸渗法有关的问题，制得了具有完全密实和均匀的基质、很少孔隙度、无未反应的残余游离碳、基质无裂缝、改进的尺寸控制性并且不发生涂层/纤维降解的更好的复合物。

在淤浆中的附加碳通常以颗粒碳、胶体碳或产生碳的树脂的形式存在。附加碳是在附加碳源高温降解后剩余的碳炭的基础上计算的。

在本发明较好的实例中，浸渗淤浆包括约 0.1-3 % 重量，较好为 0.1-1 % 重量附加碳。

因此，较好的实例提供一种方法，它包括下列步骤:

a) 提供一种含碳化硅的纤维预制件;

b) 用含有 0.1-3 % 重量附加碳的淤浆浸渍该预制件;

c) 用含有硅的基质合金浸渗该预制件。

当使用这种方法时，形成的 CFCC 中原位形成的β-碳化硅的含量通常小于 10 % 体积（较好小于 3 % 体积）。

在第四方面， SiC 浸渍的淤浆还包括一种双态α-碳化硅掺混物和少量碳化硼，不含粘合剂组分。淤浆的碳化硅组分通常包括粒径约为 0.1-0.8 微米的细组分和粒径约为 1-15 微米的粗组分。较好的是，细组分占淤浆的 25-55 % 重量，而粗组分占淤浆的 1-30 % 重量。两种大小的碳化硅在多孔预制件中形成更高的填充，从而使半成品和密实的 CFCC 都形成低的孔隙度。已发现使用单种细的 SiC 颗粒混合物造成差的填充、过度收缩和过度干燥，而单种粗的 SiC 颗粒混合物不能完全渗入纤维束中。碳化硼的含量通常占淤浆的 0.5-5 % 重量。碳化硼组分的优点在于改进组分的抗氧化性。认为当产生裂缝时，硼氧化并愈合该裂缝。还意外地发现从淤浆中除去粘合剂（在 McMurtry 中为硅酸钠）组分不会降低半成品体或密实的 CFCC 的强度。通常半成品体需要粘合剂以便具有可接受的半成品强度。因此，在较好的实例中，在淤浆中不含粘合剂组分。淤浆也可含有常规量的消泡剂和分散剂。

在较好的实例中，淤浆包括 25-55 % 重量细的碳化硅、 1-30 % 重量粗的碳化硅、 0.5-5 % 重量碳化硼、 20-65 % 重量去离子水、 0-1 % 重量抗絮凝剂、 0-0.2 % 重量消泡剂、 0-0.5 % 重量表面活性剂和 0-5 % 重量碳源。较好的是，淤浆的固体含量为 46-75 %， pH 为 7-10.5 。

在一些实例中，淤浆的具体配方包括下列组分:

| | 淤浆 1 | 淤浆 2 | 淤浆 3 | 淤浆 4 | 淤浆 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 总计 | 84.75 | 83.49 | 84.24 | 54.51 | 75.23 |
| 细 SiC | 56.44 | 50.09 | 46.33 | 35.43 | 48.90 |
| 粗 SiC | 28.31 | 33.40 | 37.91 | 19.08 | 26.33 |
| SiC $B_4C$ | 0.59 | 0.58 | 1.26 | 0.34 | 0.47 |
| 去离子水 | 55.1 | 37.2 | 40.1 | 43.3 | 59.8 |
| %固体 | 62 | 70 | 69 | 60 | 57.5 |
| 抗絮凝剂 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | <1% |
| 消泡剂 | 0.07 | 0.05 | 0.1 | 0.027 | <1% |
| 表面活性剂 | 0.76 | 0.73 | 0.73 | 0.073 | 0.1 |
| 附加碳 | 4.07 | 3.99 | 4.04 | 1.52 | 0.8 |

在更好的实例中，所述抗絮凝剂是一种共聚物，如购自 Philadelphia, Pennsylvania 的 ATOCHEM, North America 的 SMA 1440H（ 50 % 溶液）；消泡剂是购自 Ashland Chemical Company of Tonawanda, NY 的 DB-31 乳液；用 NaOH 调节 pH；表面活性剂是烷基聚醚醇，如 Triton X-100，购自 JT Baker of Phillipsburg, New Jersey；附加碳是 Derusol 炭黑分散液(56 % 固体)，购自 Degussa of Frankfurt, Germany 。

在第五方面，通过在多孔模具中的加压铸塑浸渗纤维预制件，从而促进预制件更彻底地浸透．在较好的实例中，纤维预制件和模具的形状均与最终 CFCC 部件的形状和尺寸相同．通常，所述模具是多孔的石膏模具，铸塑压力约为 20-200kPa．发现组合使用多孔模具和加压铸塑制得的 CFCC 与 McMurtry 所公开的方法（包括在大气压力下通过衬有滤纸的玻璃漏斗进行铸塑）制得的产物相比具有更高的浸渍程度．另外， McMurtry 方法中使用的漏斗仅能单路抽提，而本发明多孔模具能均匀地通过预制件的表面进行抽提．通过预制件的表面进行均匀抽提的能力能够浸渍复杂的形状．这种性能是 McMurtry 方法所不具备的．

因此，本发明提供一种加压铸塑制造浸渍的纤维预制件的方法，它包括如下步骤:

a) 提供纤维预制件，该预制件包括:

i)20-80 % 体积涂覆纤维，该纤维含有碳化硅，

ii)20-80 % 体积孔隙度;

b) 提供具有凹部的多孔模具;

c) 将纤维预制件置于所述凹部中;

d) 使该纤维预制件与含水和陶瓷颗粒的淤浆接触，用淤浆的陶瓷颗粒浸渍纤维预制件的空隙; 和

e) 在压力下通过多孔模具使淤浆脱水，形成孔隙度低于纤维预制件孔隙度的半成品体.

较好的是，在浸渍过程中使用的压力约为 20-200kPa．模具最好是熟石膏制成的．用这种方法制得的复杂形状半成品体的孔隙度一般约 15-30 % 体积.

在第六方面，碳化硅浸渍法能够在完全浸渍纤维预制件后继续进行浸渍，碳化硅颗粒完全覆盖预制件的表面，从而能随后进行抛光，形成低的表面粗糙度．在铸件脱模并干燥后，保留这种“超生长”单片 SiC 层，形成光滑得多的表面光洁度．另外，由于新超生长的表面单片 SiC 层比最终密实的表面软得多，但是仍具有良好的半成品强度，因此可容易地进行附加的表面抛光步骤（如半成品加工），形成与常规的单块 SiC 部件差不多的高光洁度的表面．随后用合金熔融浸渗该超生长的半成品体，填充 SiC 颗粒之间剩余的空隙并与浸渍的附加碳反应，在纤维预制件内和在单片 SiC 表面层上形成原位β-SiC．随后将得到的 CFCC 转化成具有光滑和经修琢的表面光洁度的完全密实的复合物，所述光洁度是使用其它 CFCC 方法（如 CVI ）难以得到或成本昂贵的.

可在任何 CFCC 形状（包括平板或圆筒形）上使用超生长方法．在一个较好的实例中，可将多个圆筒形纤维预制件以圆筒外表面和与模具表面之间空开小间距（小于 0.5cm ）的方式进行浸渍，从而使单片层形成于圆筒外表面上．继续进行浸渍直至超生长层也形成于圆筒内表面上为止．脱模和干燥后，刮擦内表面以形成粗糙的表面同时抛光外表面以形成光滑的表面光洁度．熔融浸渗后，很容易地得到具有经修琢的表面光洁度（光滑的外表面和粗糙的内表面）的部件。

使用超生长方法，可经济地获得具有高表面光洁外形的 CFCC．这可使坚韧的陶瓷复合物能用于空气动力学要求是重要指标的许多用途中．另外，本发明还提供经修琢的表面光洁度，使 CFCC 能作为炉膛衬里用于飞机或燃气轮机用途，在这种用途中热和气流对最佳性能均是关键的参数．使用本发明，可制造两个表面以具有一个远离气流的粗糙表面（以获得最佳的散热效果）和一个接近气流的较光滑表面（以获得最佳的气流空气动力学）.

因此，本发明提供一种在 CFCC 上形成光滑表面的方法，它包括下列步骤:

a) 提供一种纤维预制件，它包括:

i) 20-80 % 体积涂覆纤维，该涂覆纤维包括碳化硅；和

ii) 20-80 % 体积的孔隙度，

b) 将含有陶瓷颗粒的淤浆浸渍至该纤维预制件的空隙内，形成孔隙度比纤维预制件低（较好 15-30 % 体积孔隙度）并具有一个外表面的半成品体；和

c) 将陶瓷颗粒沉积在该半成品体的外表面上，在该半成品体的外表面上形成陶瓷颗粒的单片层，和任选的

d) 将该单片层加工至表面粗糙度 Ra 不超过 200 微英寸（ 5 微米）。

在一些实例中，单片层包括碳化硅颗粒并且孔隙度为 30-60 % 体积。

在一些实例中，该方法还包括下列步骤:

e) 用含有熔融硅的基质合金浸渗该半成品体，和

f) 将熔融浸渗的复合物抛光至表面粗糙度 Ra 不超过 50 英寸。

在本发明的第七方面，将碳溶解（最好达到或超过饱和点）在用于熔融浸渗步骤的合金中，从而降低熔融合金溶解 SiC 纤维上的 CVD SiC 外保护涂层的推动力，更完全地进行合金浸渗．随着熔融合金侵蚀 CVD 碳化硅外保护涂层的风险下降，可设计合金浸渗步骤使之更完全密实．通常，该合金至少含有 80 % 重量的硅．

不愿受理论的束缚，相信通过三步机理发生 SiC-熔融硅的相互作用．首先，来自 CVD 外保护涂层中的 SiC 细粒以硅和碳的形式溶解在熔融硅中．溶解后，在溶解的 SiC 涂层附近的熔融硅中的碳浓度变得高于远离熔融区中碳的浓度，从而在熔融硅中形成一个碳浓度梯度．这种浓度梯度起推动力作用，将富碳区的碳沿浓度梯度传送至贫碳区．在传送过程中当移动的碳溶质遇到大 SiC 颗粒时，它以该 SiC 颗粒作为核心位而从溶液中沉淀出来并通过重结晶形成更大的 SiC 颗粒．熔融硅侵蚀的最后结果是从涂层中溶解 SiC 细粒，而在别处生长更大的 SiC 颗粒，使得熔融硅持续地溶解 SiC 涂层，尽管 SiC 在硅中的溶解度有限．由于控制 SiC 涂层溶解的关键因素似乎为碳的浓度梯度，提供溶解有碳的预合金的硅能减少或消除熔融硅中形成碳浓度梯度，并将不再发生造成持续地除去溶解碳的传送过程．由于常将碳化硅纤维制成细粒，因此容易发生与上面相同的降解机理，硅-碳合金也还能阻止 SiC 纤维细粒的溶解．减少或消除这些问题后，可更完全地进行熔融浸渗方法．此外，将碳溶质加入熔融硅中还具有降低硅熔点的效果，从而可使用更低的温度，降低了 SiC 纤维降解的风险。因此，使用硅-碳合金具有阻止 SiC 涂层溶解（和通过相同的机理阻止 SiC 纤维细粒的溶解）以及降低所需的加工温度这两种好处。

本发明合金的一个例子可通过将约 0.003-10 % 重量的碳加入熔融硅中而实现。通常这种合金可简单地将硅粉和碳粉相混合，并在高于熔融浸渗温度的温度下将其熔融即可制得。随后通常将合金冷却至固体，并将该固体粉碎成适用的粒径的颗粒。

还认为将氮溶解在熔融硅中可有效地降低硅对含氮涂层（如氮化硼涂层）的侵蚀。因此，本发明提供一种方法，它包括下列步骤:

a) 提供一种包括具有至少一层涂层的非氧化物陶瓷纤维的预制件，所述涂层包括选自碳、氮、铝和钛的元素;

b) 加热包括金属浸渗剂（较好为硅）和预定量溶解在其中的所述元素的基质合金;

c) 用该基质合金浸渗该纤维预制件。

本发明还提供一种复合物，它包括:

a)包括具有至少一层涂层的非氧化物陶瓷纤维的预制件，所述涂层包括选自碳、氮、铝和钛的元素;

b) 基质合金，其中所述基质合金包括溶解在其中的所述元素。

在这种复合物的较好实例中，非氧化物纤维用氮化硼内部不键合涂层和 CVD 碳化硅外部保护涂层涂覆，基质合金包括溶解于其中的硼和碳。

通常，基质合金的金属浸渗剂是硅。但是，可使用熔融温度低于选作纤维预制件的非氧化物纤维的降解温度并且抗氧化的其它金属浸渗剂。例如，合适的金属浸渗剂包括硅、铝和熔点低于纤维降解温度的任何其它金属及其混合物。当选用硅作为金属浸渗剂时，它一般至少占基质合金的 80 % 重量，较好至少占 95 % 重量。在一些适合于使用氮化硼内部不键合涂层和碳化硅外部保护涂层的双涂层的较好的实例中，所述合金包括: a)80-99.997 % 重量硅， b) 0.003-10 % 重量碳和 c) 1-10 % 重量硼。

在至少一层涂层包括碳（如碳化硅）的实例中，该合金包括至少 90 % 重量的硅和至少约 0.003 % 重量的溶解碳作为所述元素。在至少一层涂层包括氮（如氮化硼或氮化铝）的实例中，所述合金可包括至少 1 % 的氮作为所述元素。在至少一层涂层包括铝（如氮化铝）的一些实例中，所述合金包括至少 1 % 重量溶解的铝。在至少一层涂层包括钛（如二硼化钛）的一些实例中，所述合金包括至少 1 % 重量溶解的钛。在实践中，仅需向所述合金加入很少量的所述元素以便使所述元素在合金中达到饱和。在一些实例中，当合金被加热至 1410 ℃时，碳的含量相当于其在合金中饱和量的至少 50 % 。

在第八方面，为了促进合金的浸渗，提供一种包含硅和树脂的覆盖混合料。在浸渗步骤前将这种覆盖混合料置于半成品 CFCC 预制件的至少一个表面上，以便在浸渗过程中使硅更均匀地分布。在适用于简单形状（如平板）的 CFCC 预制件的覆盖混合料的一个实例中，将其中的硅含量与完全密实预制件所需的量基本相同的适量的覆盖混合料制成长与宽与预制件相同的平板。随后将纤维预制件直接置于覆盖混合料平板的上部，并将该复合物置于炉中。由于纤维预制件表面上的每一部分均与覆盖混合料直接接触，因此极大地减小了硅横向移动以便完全浸渗半成品 CFCC 所需的最大距离（通常降至不超过 0.3cm），从而能做到完全并均匀地熔融浸渗。当熔融浸渗完成后，残余的覆盖混合料是多孔的 SiC 海绵，能容易地从密实的 CFCC 部件上将其除去。

同时，由于需浸渗的表面(area)和所提供的硅的总量均可精确控制，因此很少有过量的硅，经处理的表面非常干净，无需再进行加工。

覆盖混合料的另一个实例更适用于复杂形状的预制件。先将这种含有硅和树脂的覆盖混合料制成与预制件表面轮廓相似的薄形半成品（通常用常规的陶瓷粉末成形技术利用适当设计的夹具压制而成）。随后将混合料置于烘箱中以固化树脂，形成能自由竖立的外壳，该外壳与复杂形状的预制件的至少一个表面具有相同的形状并带有浸渗所需量的硅。随后将固化的覆盖外壳（以整块状或片断状）安装在纤维预制件的上部，形成紧密的接触和均匀的硅浸渗源。

因此，本发明提供一种用浸渗剂均匀地浸渗具有一个表面的多孔体的方法，它包括下列步骤:

a) 提供一种包括浸渗剂和树脂的覆盖混合料，该混合料的形状适合于至少与部分所述多孔体紧密接触;

b) 将所述覆盖混合料置于要浸渗的多孔体表面部分的至少一个主要部分上;

c) 将覆盖混合料加热至足以熔融所述浸渗物质的温度，用熔融的浸渗剂浸渗所述多孔体的空隙。

在较好的实例中，所述覆盖混合料包括 80-98 % 重量合金和 2-15 % 重量树脂，最好还包括 1-5 % 重量的附加碳。在用于纤维预制件的较好的实例中，如上所述基质合金包括用至少一种纤维涂层元素预饱和的硅。当选用硅作为合金的金属浸渗剂组分时，通常至少 50 % 重量的硅的粒径不大于 4mm 。在一些实例中，所述树脂包括液体的酚醛树脂。

在更好的实例中，提供一种硅化具有一个表面的多孔碳化硅的方法，它包括

下列步骤:

a) 提供一种包括硅和树脂的覆盖混合料,

b) 将所述覆盖混合料置于多孔碳化硅体的至少一部分表面上,

c) 将覆盖混合料加热至足以熔融硅的温度,用该熔融的硅浸渗所述多孔碳化硅体的空隙.

在另一个较好的实例中,浸渗剂物质包括硅,在覆盖混合料中硅的体积是多孔体空隙体积的 100-200 %. 在另一个实例中,多孔体表面具有一定的外形,并将覆盖混合料成形成与多孔体表面外形相一致. 在另一个实例中,将覆盖混合料置于多孔体的表面上,使得多孔体和覆盖混合物的任何部分之间的最长距离不超过 1cm. 在另一个实例中,多孔体表面具有曲线的形状,将覆盖混合料的树脂固化,使覆盖混合料部分的形状与多孔体表面外形基本相似.

在第九个实例中,使用至少部分上述改进方法使硅浸渗步骤在相对低的温度(即约 1410-1450 ℃)进行短的时间(即约 20-60 分钟),从而防止纤维的降解但仍能完全浸渗.

因此,本发明提供一种方法,它包括下列步骤:

a) 提供一种包括含有至少一层涂层的非氧化物陶瓷纤维的纤维预制件,上述涂层包括选自碳、氮、铝和钛的涂料元素,上述纤维和涂层中至少一种的降解温度为 1410-1450 ℃;

b)用含有碳化硅颗粒和 0.1-3 % 重量附加碳的淤浆浸渍该预制件;

c) 提供一种覆盖混合料,它包括:

i)含有金属浸渗剂和涂层元素的合金,

ii)树脂;

d) 将上述覆盖混合料置于多孔碳化硅体的至少一部分表面上;

e) 将覆盖混合料加热至 1410-1500 ℃(较好 1410-1450 ℃)的温度,以熔融合金;

f) 用基质合金浸渗上述纤维预制件 15-240 分钟,制得陶瓷纤维增强的陶瓷复合物.

在第十个实例中,提供一种碳化硅纤维增强的的陶瓷复合物,其中的高强度 SiC 纤维不会在熔融浸渗步骤降解(从而得到高的极限拉伸强度和应变),并且其孔隙度在熔融浸渗步骤中基本被填充(从而得到高的循环疲劳性和高的导热率). 在较好的实例中,提供一种碳化硅纤维增强的碳化硅复合物,在 2200°F 其极限拉伸应变至少为 0.3%(较好至少为 0.6%)(使用 ASTM C1275-94 ); 极

限拉伸强度至少为 20ksi（较好至少为 30ksi）（使用 ASTM C1275-94）；2200°F 导热率至少约 5.5 BTU/hr · ft · °F 并且在室温至少约 8 BTU/hr · ft · °F；2200°F 循环疲劳峰应力至少为 20ksi（见图 5 和图 6）。它的表观孔隙度小于 1 %。该复合物的原位形成的β-碳化硅一般少于 10 % 体积，较好少于 3 % 体积。

适用于本发明的合适的纤维包括降解温度至少约 1400 ℃，较好至少 1410 ℃的任何非氧化物陶瓷纤维。一些合适的纤维包括非氧化物陶瓷纤维，如碳纤维和碳化硅纤维。在一个实例中，使用烧结的碳化硅纤维。在其它实例中，使用含碳化硅的纤维（Hi-Nicalon™，Nippon Carbon Conpany 制）或 SiC 纤维（Sylramic™，Dow Corning 制）。一些含碳化硅的纤维（如 Hi-NiCalon™ 材料）具有高强度特性（即强度至少约 200MPa，最好至少 300MPa），但在相对低温下降解（即将这些纤维置于温度为 1410-1450 ℃，在某些情况下 1410-1420 ℃的熔融硅中 1 小时，其发生降解）。当使用这种高强度中温纤维时，最好使用本发明用于降低熔融浸渗步骤苛刻度的上述方面。

如果在纤维上使用涂层，最好使用非氧化物陶瓷涂层，如 AlN、BN、$TiB_2$。如果使用 BN 涂层，其厚度宜为约 0.1-3 微米，较好为约 0.3-2 微米，并通常作为内部不键合涂层。如果使用 AlN 涂层，其厚度宜为约 1-15 微米。如果使用碳化硅涂层，尤其用作双涂层的外部保护涂层时，其厚度较好为 1-5 微米。在高温下这种涂层还容易熔化硅，因此本发明方法也有助于在浸渗步骤中保护这种涂层。

在实施本发明的一种较好的方法中，淤浆包括约 1-30 % 重量粗的碳化硅、约 25-55 % 重量细的碳化硅、无粘合剂、0.5-5 % 重量碳化硼和 21-26 % 重量去离子水。将淤浆研磨 1-4 小时以确保均匀。向淤浆中加入氢氧化铵将其 pH 调节至 8-10。研磨后，用 34-38 % 重量的去离子水稀释之以得到碳化硅固体含量为 57-58 % 重量的淤浆。向淤浆中加入碳源使淤浆中存在 0.1-1 % 重量的附加碳。同时，将适量编织预制件状的烧结 SiC 纤维浸泡在含约 2 % 或更少的非离子湿润剂（如 Triton X-100 表面活性剂）的水溶液中。随后将该预制件浸没在水性碳化硅淤浆中，并抽真空，以便从预制件中去除气泡。接着将表面活性剂处理的纤维预制件放入多孔石膏模具中。将淤浆倒入多孔模具中。向淤浆施加压力（20-200kPa），以促进 SiC 颗粒浸渍预制件并脱水。从半成品部件中除去过量淤浆，将形成的铸件完全干燥以形成半成品体。接着通过硅熔融浸渗完全致密该半成品体。硅浸渗的温度范围为 1400-1500 ℃。在使用温度敏感的纤维的一些实例中，在 1410-1450 ℃，较好在 1400-1420 ℃的温度下进行熔融浸渗。在这些条件下，浸渗时间可以约为 15 分钟至 4 小时，较好约 20-40 分钟。该过程最好在真空下进行（以消除密

实体中的气泡），但可以在大气压力下在惰性气氛中进行。

通常，复合物包括约 20-80 % 体积（较好约 40-70 % 体积）涂覆纤维；约 1-79 % 体积（最好约 15-30 % 体积）浸渗的碳化硅；和约 1-79 % 体积（最好约 15-30 % 体积）浸渗的合金。CFCC 密实的基质部分通常包括小于 1 % 体积的表观孔隙度。

如果碳化硅原料具有大量杂质（例如含有至少 50 Å 厚的氧化硅层），则可在合金的浸渗步骤之前进行一个氧化硅减少步骤，此时在减压下将半成品体在约 1300-1350 ℃的温度下放置约半小时。由于许多熔融浸渗炉具有石墨加热元件，因此可在同一熔融浸渗炉中在实际合金浸渗前进行该氧化硅减少步骤，并作为升温周期的一部分。

实施例 1

本实施例研究向熔融硅中加入少量碳，以制得碳饱和的硅合金用于熔融浸渗步骤的效果。

将约 94g 硅粉（ 30-80 目大小）与约 1g Raven 1255 炭黑和约 5g SB 95 元素硼相混合。将混合物装入涂覆 BN 粉末淤浆（使合金不粘附在石墨坩埚上）的石墨坩埚中。随后将坩埚置于真空炉中并在真空下加热至约 1450 ℃ 1 小时，以完全熔融 Si-C-B 混合物并形成合金。冷却后，将碳饱和的硅合金研磨成粉末（ 16 目大小），用于制造熔融浸渗的“覆盖混合料”。

将约 91.2g 上述粉碎的碳饱和的合金与 6.8g Varcum 29353 液态酚醛树脂和 2g Raven 1255 炭黑相混合，制得熔融浸渗的覆盖混合料。将涂覆 0.5 微米 BN 和 4 微米 SiC 的 SiC 纤维预制件（ Hi-Nicalon™ 纤维、 8 综缎纹编织）置于一个石膏模具中，并用水性 SiC 淤浆淤浆铸塑成半成品板。在熔融浸渗步骤前，先将半成品板切割成两部分，一部分置于用碳饱和的硅制成的硅浸渗“覆盖混合料”的顶部，而另一部分置于使用预先未用碳饱和的硅制得的硅浸渗覆盖混合料的顶部。将两种试样一起装入真空炉中进行熔融浸渗。两种试样的熔融浸渗条件同样为 1450 ℃， 60 分钟。

熔融浸渗后，将试样割开、剖面切割、固定并金相抛光以便详细表征。光学显微镜检查剖面显示两种试样完全不同的结果。对于用未经碳预饱和的普通硅熔融浸渗的试样， SiC 、 BN 涂层和 SiC 纤维受到大范围侵蚀（其反应区在图 1 中由浅色的纤维区和分裂涂层区表示）。随着不键合涂层和纤维部分被毁，将产生严重的热-机械性能下降。事实上，发现这种 CFCC 的极限拉伸强度和应变仅分别

为 38.3ksi 和 0.38%．另一方面，对于用碳饱和的预合金硅熔融浸渗的试样，根本未发生反应（见图 2），因此，可获得优良的复合物性能。事实上，发现本发明这种 CFCC 的极限拉伸强度和应变仅分别为 54.4ksi 和 0.62%。

还将该试样的图 2 用于检查在浸渗淤浆中使用低于常规量的碳的效果．图 3 是本发明低放大倍数的显微照片，它显示上述方法是怎样基本完全浸渗半成品体的并形成基本为零的表观空隙度或“开口”空隙．可将图 3 与图 4 进行对照，图 4 是用至少含约 10 % 重量附加碳的淤浆按常规方法制得的 CFCC 的显微照片．与图 3 显示的完全密实相反，图 4 材料的较不完全方法导致 CFCC 微结构中的较高孔隙度和开裂的基质。

实施例 2

本实施例公开一种制造和使用本发明覆盖混合料浸渗复杂形状的纤维预制件的方法。

制备一个圆筒形（直径约 18cm，高约 28cm）、具有一个圆端和四个突出部的多孔 SiC 纤维预制件，如上所述将其用碳化硅淤浆浸渍。

同时，用刮刀人工混合 94 % 重量硅颗粒（30-80 目，工业级）、5 % 重量硼（SB95）和 1 % 重量碳（Raven 1255）．随后将该混合物置于涂覆 BN 的石墨盒中．BN 涂层用于防止合金和石墨发生反应以及粘附．在真空中将混合物加热至 1450 ℃约 1 小时，以熔融硅并形成硅浸渗剂合金。冷却后，将固体浸渗剂合金粉碎成约 16 目大小的颗粒。

通过手工搅拌制得含有约 91.2 % 重量 16 目硅浸渗剂合金、约 2.0 % 重量碳(Raven 1255)和约 6.8 % 重量酚醛树脂(Varcum 29353)的覆盖混合料。

为了使预制件和覆盖混合料之间紧密接触并确保覆盖混合料均匀地施加在预制件上，构造了如图 7 所示的分段的并可堆叠的石墨内部夹具。夹具 1 被设计成在其本身和预制件 3 之间具有间隙 2，以便覆盖混合料能容易地倒入该间隙并填实．对于本实施例，将该间隙设定在约 0.635cm 并将覆盖混合料的量选择为理论所需量的约 1.4 倍，以精确地填入半成品预制件中。

夹具 1 包括分开的可堆叠的环 91、92 和 93，这些环能以规则的间隔填实覆盖混合料．先将环 91 安装就位，将覆盖混合料倒入在纤维预制件和环 91 之间形成的间隙并填实。接着，将环 92 置于环 91 之上并再加入覆盖混合料并填实。再加上面各环重复该步骤，直至半成品预制件的内径与覆盖混合料完全接触为止。还将一堆覆盖混合料置于突起 4 上，使之同时与突起表面和预制件相接触。

将半成品预制件/覆盖混合料/夹具组件加热至约 120 ℃以固化覆盖混合物的树脂组分。接着，同时除去夹具的一个环段。在真空中将半成品预制件/覆盖层复合物加热至约 1410-1450 ℃的温度，以熔融覆盖混合料的合金组分并用熔融的合金浸渗该预制件。当熔融浸渗完成后，发现剩余的覆盖层是多孔的 SiC 海绵，能容易地将其从硅化的复合物上分离。图 8 表示浸渗的复合物。由于加入的硅总量受到精确的控制，因此很少有过量的硅，制得的表面非常光滑。

实施例 3

本实施例研究在纤维预制件表面上超生长的浸渗层的效果。

在石膏模具中淤浆铸塑用 5 HS Hi-Nicalon SiC 纤维编织制得的平面矩形纤维预制件（ 6 × 3 × 0.008 英寸）。在铸塑过程中，注意确保不要形成任何附加的单片 SiC 表面层。脱模并干燥后，将半成品复合板熔融浸渗，形成密实的复合物。观察到该板的表面纹理（正面和背面）具有与原料纺织品相同的粗糙度。使用触针表面光度仪在制得的 CFCC 表面上进行定量的表面测量。得到 560 微英寸的高的表面粗糙度值。

随后制得第二件相同的纤维预制件。但是此时铸塑加工一直进行至完全浸渍预制件内部为止。结果在纤维板的一个表面上沉积了单片 SiC 外层（厚度至少约 0.010 英寸）。脱模并干燥后，用砂纸和手提式橡胶粘结的金刚石砂轮将该“半成品”单片 SiC 表面轻微抛光至约 10mil 厚。用与第一件相同的方法熔融浸渗该“半成品”板。熔融浸渗后该板的“过度铸塑”表面的光洁度远比其反面光滑。它与原来粗预制件的表面纹理无任何相同之处。用表面光洁度仪测量该板表面粗糙度得到 85 微英寸这一非常小的数据。显然用改进的表面处理（如擦刷）或半成品加工方法能容易地获得更加好的表面光洁度。

可以看到在陶瓷复合物的制造领域中本发明上述方法和材料取得了实质性的进步。上面的描述和实施例用于说明各种本发明技术和材料，不对本发明范围构成限制。本发明范围包括在所附权利要求及其等同实例范围内的所有改进和变化。例如，陶瓷纤维预制件可包括在其上进行浸渍和浸渗的碳纤维预制件。

# 说 明 书 附 图

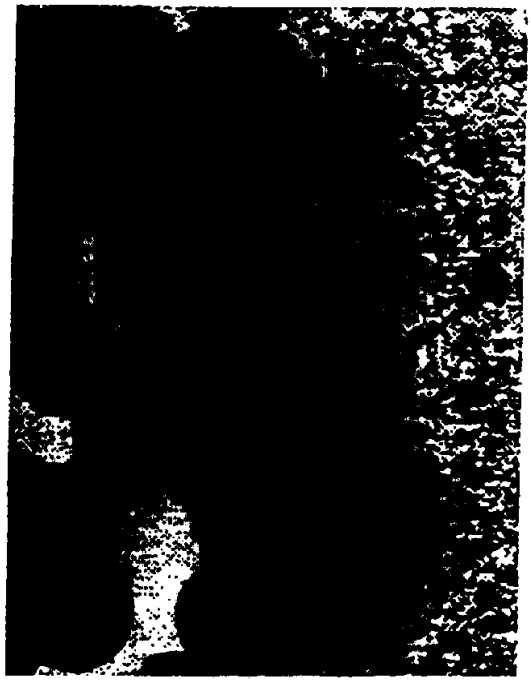


图 1

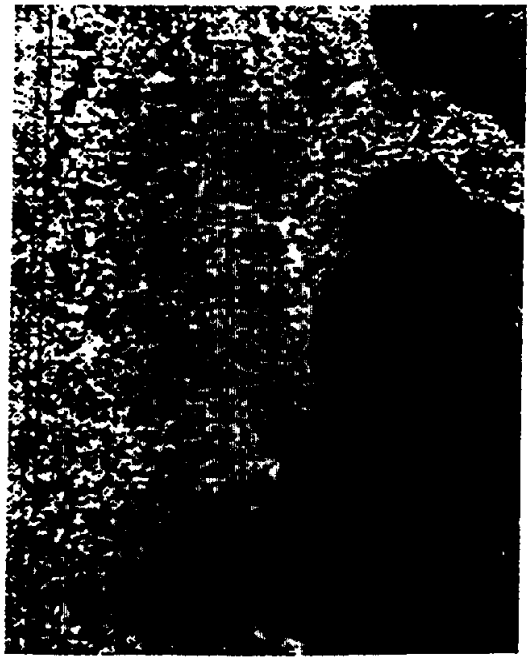


图 2



第3図

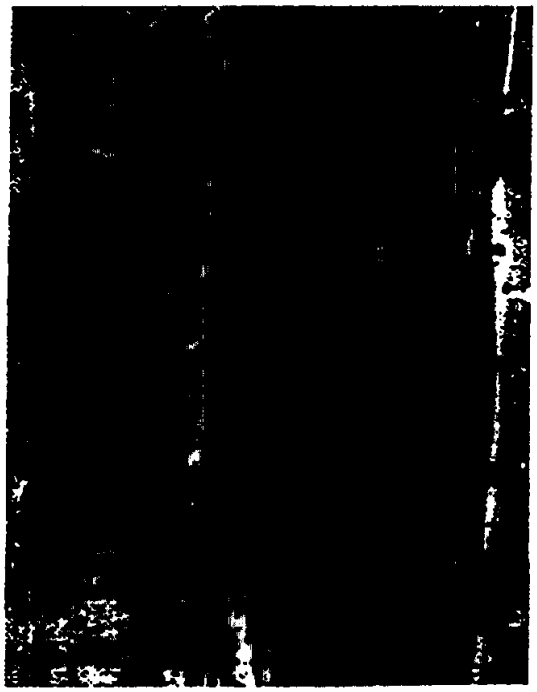


图 4

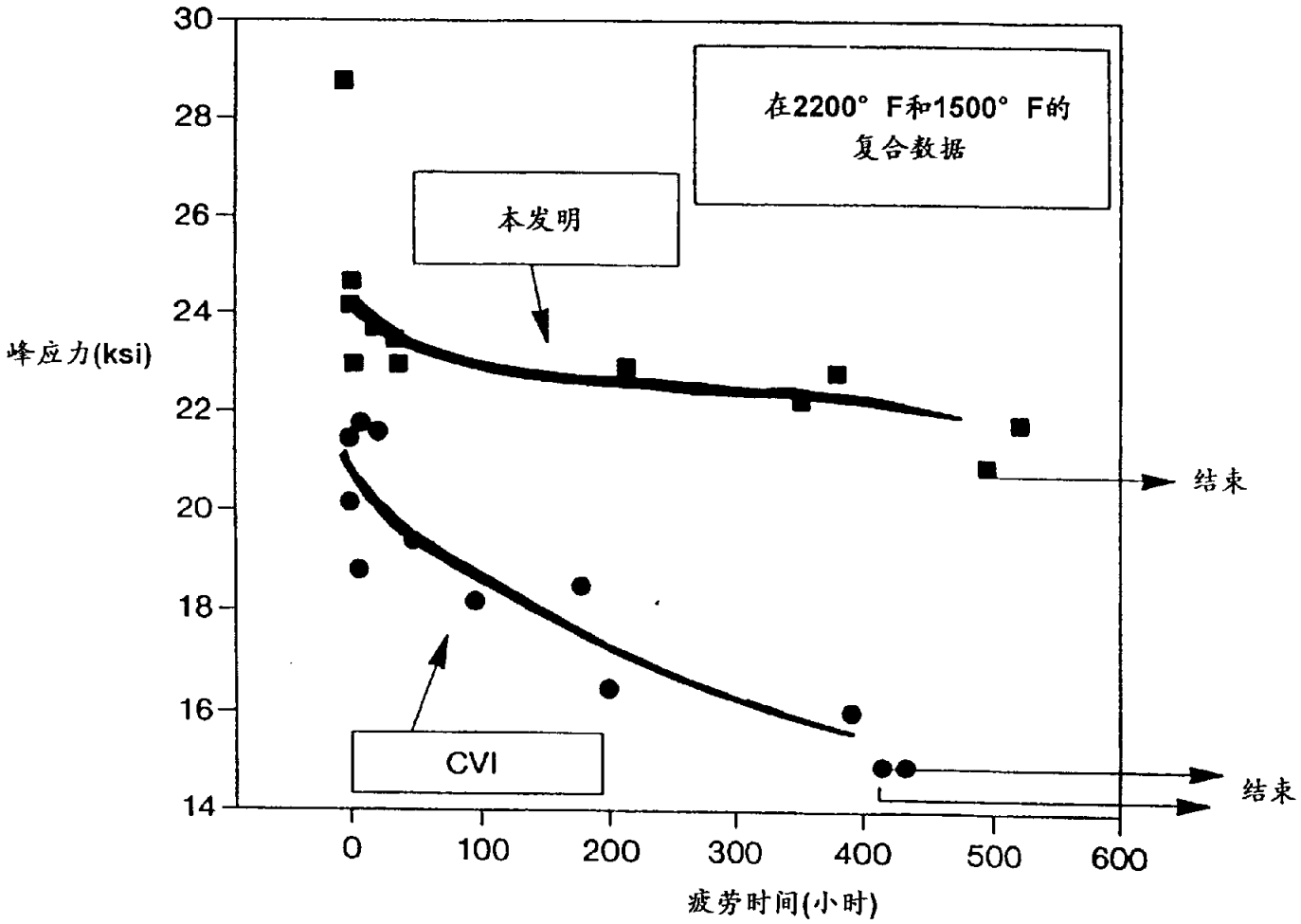

30
28
26
24
22
20
18
16
14
峰应力(ksi)
在2200° F和1500° F的
复合数据
本发明
结束
CVI
结束
0
100
200
300
400
500
600
疲劳时间(小时)

图 5

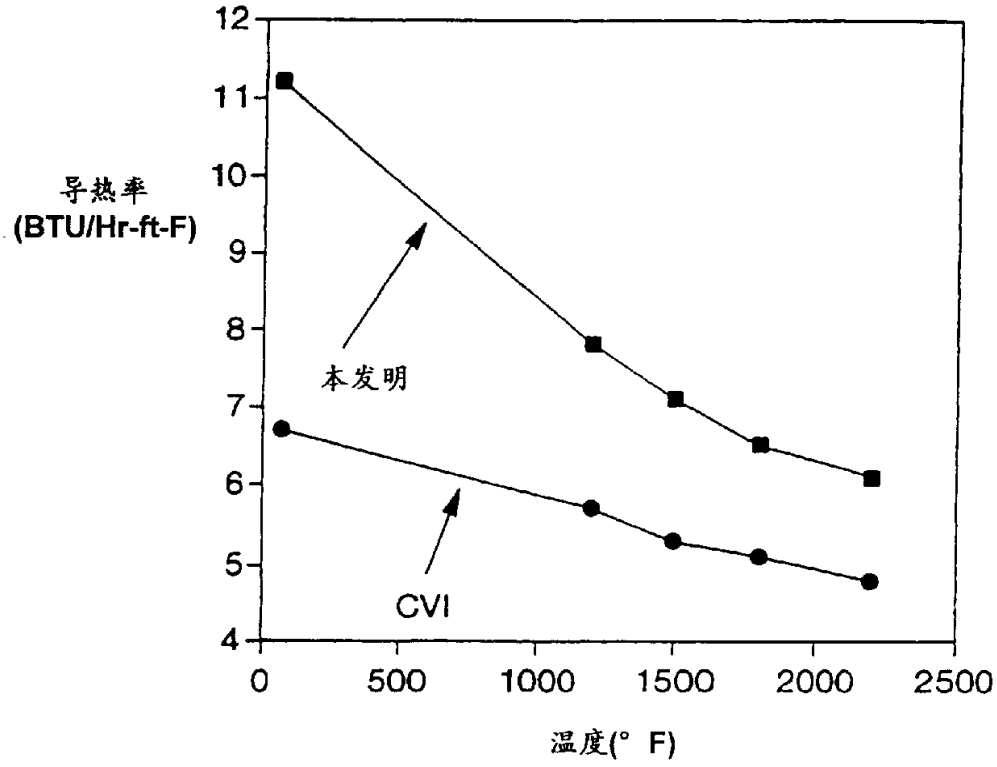

导热率
(BTU/Hr-ft-F)
12
11
10
9
8
7
6
5
4
0
500
1000
1500
2000
2500
温度(° F)
本发明
CVI

图 6

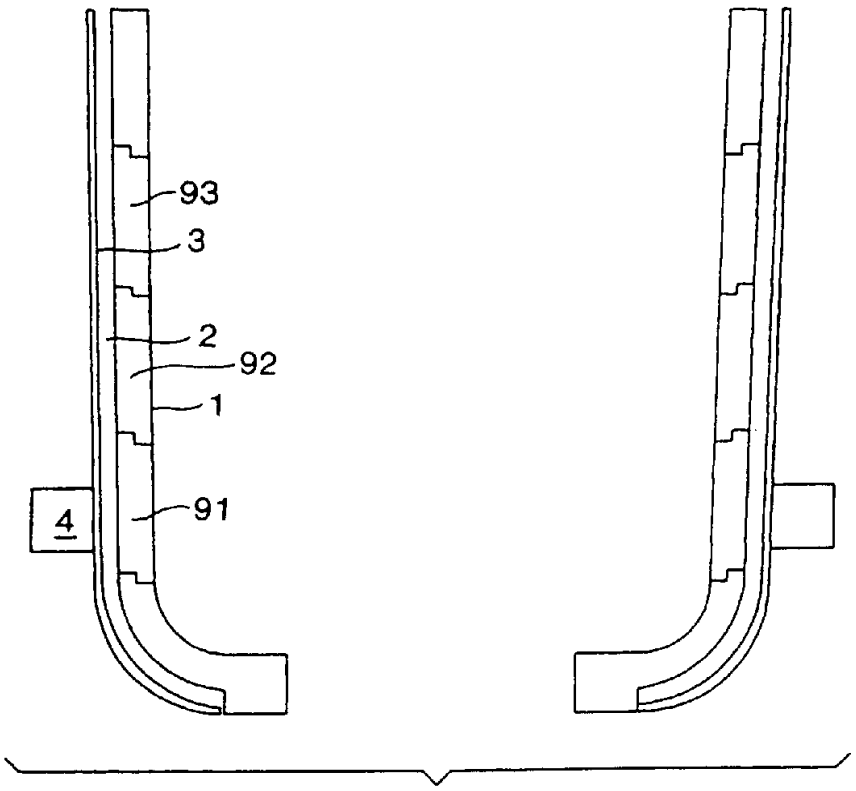



图 7

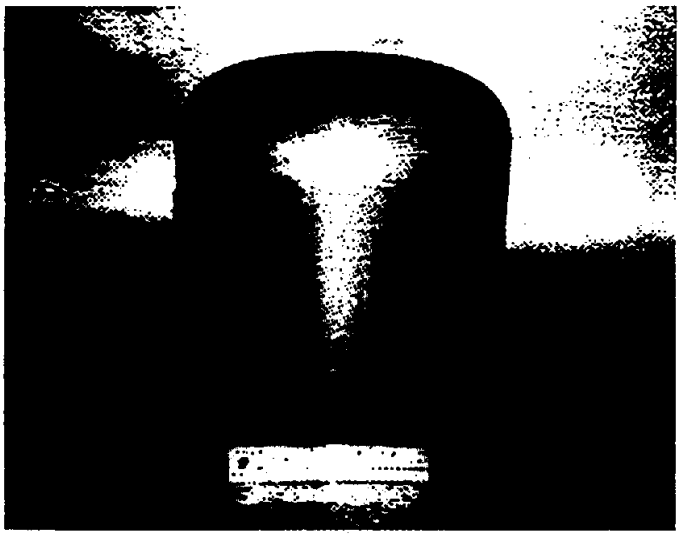


图 8