



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108101566 B

(45)授权公告日 2020.08.14

(21)申请号 201810005099.2

(22)申请日 2018.01.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108101566 A

(43)申请公布日 2018.06.01

(73)专利权人 江西嘉捷信达新材料科技有限公
司

地址 330000 江西省南昌市南昌高新技术
产业开发区高新二路18号创业大厦
502室

(72)发明人 吴宝林 侯振华

(74)专利代理机构 北京酷爱智慧知识产权代理
有限公司 11514

代理人 刘坦

(51)Int.Cl.

C04B 35/80(2006.01)

C04B 35/565(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

(56)对比文件

CN 103936451 A,2014.07.23

CN 105110807 A,2015.12.02

CN 106977217 A,2017.07.25

CN 101863665 A,2010.10.20

CN 103387405 A,2013.11.13

US 2011212329 A1,2011.09.01

审查员 夏瑞临

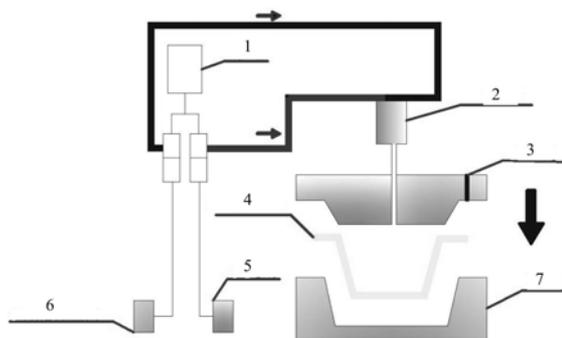
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

RTM工艺辅助制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法

(57)摘要

本发明涉及一种RTM工艺辅助制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,制备方法包括步骤:采用化学气相沉积法,在SiC纤维预制体表面沉积C/SiC双界面层,得到带界面涂层的SiC纤维预制体;将带界面涂层的SiC纤维预制体为增强体,以全氢聚碳硅烷为先驱体,采用RTM工艺辅助PIP工艺对增强体进行浸渍固化,得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料;将经过界面改性的SiC/SiC复合材料进行致密化,得到碳化硅陶瓷基复合材料构件。本发明通过引进C/SiC界面层来避免陶瓷材料的脆性断裂模式,同时采用新型先驱体全氢聚碳硅烷和RTM工艺来减小制品孔隙率和缩短制备周期。



1. 一种制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,其特征在于,包括步骤:

S1:采用化学气相沉积法,在SiC纤维预制体表面沉积C/SiC双界面层,得到带界面涂层的SiC纤维预制体;

S2:将所述带界面涂层的SiC纤维预制体为增强体,以全氢聚碳硅烷为先驱体,采用RTM工艺辅助PIP工艺对所述增强体进行浸渍固化,得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料;

S3:将所述经过界面改性的SiC/SiC复合材料进行致密化,得到碳化硅陶瓷基复合材料构件;

S1中,所述C/SiC双界面层中C界面层的厚度为100~150nm, SiC界面层的厚度为100~150nm;所述SiC纤维预制体的表面为C界面层;

S2中,所述浸渍固化是将所述带界面涂层的SiC纤维预制体置于相匹配的模具,然后闭模,注射相对分子质量为3000~3500的全氢聚碳硅烷,再进行加热固化,之后开模;

S2中,所述浸渍固化具体包括步骤:将所述带界面涂层的SiC纤维预制体置于金属模具中,抽真空至50~200Pa,然后以不高于4kg/cm²的注射压力注射相对分子质量为3000~3500的全氢聚碳硅烷;再闭模,升温至900~1100℃,固化反应1~3h,固化反应过程中辅以排气工序;在全氢聚碳硅烷中添加固化剂,所述固化剂为乙二胺。

2. 根据权利要求1所述的制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,其特征在于:

S1中,所述SiC纤维预制体是采用四步法编织得到的三维四向发动机热端部件预制体或三维五向发动机热端部件预制体,所述SiC纤维预制体中SiC纤维的体积分数为40%~45%。

3. 根据权利要求1所述的制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,其特征在于:

S1具体包括步骤:将所述SiC纤维预制体置于沉积炉中,调节沉积炉内的沉积温度为1000~1100℃,抽真空至200~300Pa,保压12h;然后采用所述化学气相沉积法制备C界面层:通入甲烷气体,沉积压力为5~10kPa,沉积时间为3~5h;再采用所述化学气相沉积法制备SiC界面层:通入稀释气体和甲基三氯硅烷,沉积压力为10~15kPa,沉积时间为5~10h,所述稀释气体为氢气,所述氢气和所述甲基三氯硅烷的摩尔比为(10~15):1。

4. 根据权利要求1所述的制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,其特征在于:

S3具体包括步骤:在氮气气氛中,将所述经过界面改性的SiC/SiC复合材料置于沉积炉中进行升温热解3~5h,然后冷却至室温,得到所述碳化硅陶瓷基复合材料构件。

5. 根据权利要求4所述的制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,其特征在于:

S3中,所述沉积炉的升温速率为5~15℃/min,所述氮气的流量为1~3L/h,所述热解的温度为1000~1200℃。

6. 根据权利要求1所述的制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,其特征在于:

依次重复步骤S2和步骤S3,直至最后得到的碳化硅陶瓷基复合材料构件的增重率不超过1%;重复的次数为8~12次。

7. 权利要求1-6任一项所述的方法制备得到的碳化硅陶瓷基复合材料构件。

RTM工艺辅助制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及SiC/SiC陶瓷基复合材料制备的技术领域,具体涉及一种RTM工艺辅助制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法。

背景技术

[0002] 碳化硅陶瓷具有耐高温、抗氧化、抗冲刷、耐腐蚀、高温化学稳定性、热导性能优异、热膨胀系数较低、强度和比刚度好等特点。典型的纤维增强SiC陶瓷复合材料具有非脆性断裂特征,使用条件下,不发生灾难性损毁,对裂纹不敏感,可作为高温结构材料、热防护材料、刹车材料而应用于航空航天、国防等领域。

[0003] 传统的SiC陶瓷基复合材料的制备工艺主要是化学气相渗透(CVI),聚合物浸渍热解和液硅渗透工艺。CVI工艺是将含Si的气态先驱体加热到一定温度并在SiC纤维预制件中分解成SiC基体。CVI工艺操作难度系数大且所需实验仪器操作繁琐。热压工艺对象必须是片材,并且配套设备昂贵。热硅渗透工艺可以制作大型厚制品,并且可以得到致密SiC基体,但是致命缺陷是残留硅严重影响材料性能,在温度升高,材料性能急剧下降。SiC浆料浸渍与热压工艺联合应用在制备致密SiC/SiC复合材料可以显现非常大的优势。在SiC/SiC复合材料制备工艺中,PIP工艺则是通过将Si的有机高聚物溶液或熔融体浸渍SiC纤维预制件,干燥固化后在惰性气氛保护下高温裂解,得到SiC基体。PIP是一种主要的制备工艺,由于其浸渍效率高,微结构可控,可制备大型复杂构件,成本低等优势,已被广泛运用。但是PIP工艺同时存在着许多缺陷。传统PIP工艺在浸渍后期,预制件表面容易结壳,阻止液体先驱体向预制体内部进一步的浸渍,使得致密化困难,最后制得的材料孔隙率约在20%,材料性能不佳,如果想进一步提高材料的致密度,只能通过增加浸渍热解次数来达到目的,这样会直接损伤纤维性能,同时传统先驱体PCS等陶瓷产率较低,热解后体积收缩率较大,限制复合材料性能的进一步提升。近年来,一种先进热压工艺运用与PIP中,来达到改善复合材料致密性,但是这种热压工艺将高温高压直接作用于制品,不仅会破坏复合材料的内在结构,同时先驱体热解产生的小分子气体以气孔的形式滞留于基体中,这很大程度上削弱了材料的力学性能。因此,还需要研究新型的SiC/SiC复合材料制备方法,来提高其综合性能。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的缺陷,本发明目的在于提供一种RTM工艺辅助制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,通过引进C/SiC界面层来避免陶瓷材料的脆性断裂模式,同时采用新型先驱体和RTM工艺减小制品孔隙率和缩短制备周期。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0006] 第一方面,本发明提供了一种制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法,包括步骤:
S1:采用化学气相沉积法,在SiC纤维预制体表面沉积C/SiC双界面层,得到带界面涂层的SiC纤维预制体;
S2:将带界面涂层的SiC纤维预制体为增强体,以相对分子质量为3000~3500的全氢聚碳硅烷(AHPCS)为先驱体,采用RTM(树脂传递模塑)工艺辅助PIP工艺对增强

体进行浸渍固化,得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料;S3:将经过界面改性的SiC/SiC复合材料进行致密化,得到碳化硅陶瓷基复合材料构件。

[0007] S1中,SiC纤维预制体是采用四步法编织得到的三维四向发动机热端部件预制体或三维五向发动机热端部件预制体,SiC纤维预制体中SiC纤维的体积分数为40%~45%。需要说明的是,纤维预制体除了可以采用碳化硅纤维制备外,还可采用碳纤维、氧化铝纤维等耐高温纤维进行纤维预制体的制备,其均应在本发明的保护范围内。

[0008] S1中,C/SiC双界面层中C界面层的厚度为100~150nm,SiC界面层的厚度为100~150nm;SiC纤维预制体的表面为C界面层。

[0009] 优选地,S1具体包括步骤:将SiC纤维预制体置于沉积炉中,调节沉积炉内的沉积温度为1000~1100℃,抽真空至200~300Pa,保压12h;然后采用化学气相沉积法制备C界面层:通入甲烷气体,沉积压力为5~10kPa,沉积时间为3~5h;再采用化学气相沉积法制备SiC界面层:通入稀释气体和甲基三氯硅烷,沉积压力为10~15kPa,沉积时间为5~10h,稀释气体为氢气,氢气和甲基三氯硅烷的摩尔比为(10~15):1。

[0010] S2中,浸渍固化是将带界面涂层的SiC纤维预制体置于相匹配的模具,然后闭模,注射相对分子质量为3000~3500的全氢聚碳硅烷,再进行加热固化,之后开模。

[0011] S2中,浸渍固化具体包括步骤:将带界面涂层的SiC纤维预制体置于金属模具中,抽真空至50~200Pa,然后以不高于4kg/cm²的注射压力注射全氢聚碳硅烷;再闭模,升温至900~1100℃进行固化反应1~3h,固化反应过程中辅以排气工序;优选地,在全氢聚碳硅烷中添加固化剂,固化剂为乙二胺;其中,全氢聚碳硅烷和乙二胺的质量比为(100~150):1。

[0012] S3具体包括步骤:在氮气气氛中,将经过界面改性的SiC/SiC复合材料置于沉积炉中进行升温热解,然后冷却至室温,得到碳化硅陶瓷基复合材料构件。

[0013] S3中,沉积炉的升温速率为5~15℃/min,氮气的流量为1~3L/h,热解3~5h,且热解的温度为1000~1200℃。

[0014] 优选地,得到最终制品前,依次重复步骤S2和步骤S3,直至最后得到的碳化硅陶瓷基复合材料构件的增重率不超过1%;重复的次数优选为8~12次。需要说明的是,依次重复步骤S2和步骤S3,是指重复(步骤S2+步骤S3)8~12个周期。

[0015] 第二方面,本发明还保护根据上述方法制备得到的碳化硅陶瓷基复合材料构件。本发明还保护碳化硅陶瓷基复合材料构件在航空航天、国防等领域中的应用。

[0016] 本发明提供的技术方案,具有如下的有益效果:(1)本发明采用用树脂基复合材料成型工艺RTM辅助PIP工艺来制备SiC/SiC耐高温复合材料,优化浸渍工艺,减少PIP工艺次数,达到快速高效致密化制品的目的;具体地,本发明运用液态先驱体全氢聚碳硅烷,添加乙二胺固化剂,可有效提高浸渍效率,浸渍更加密实,气孔率低,制备周期大大缩短,有利于制件的快速定型;在大尺寸、大厚度以及复杂的结构件的成型方面更有优势;本发明解决了因浸渍热解次数过多,损害纤维性能以及制品孔隙率过多制备周期过长等问题。(2)本发明引进C/SiC界面层来避免陶瓷材料的脆性断裂模式,制备得到的碳化硅陶瓷基复合材料构件致密化程度高,可广泛应用于航空航天、国防等领域。

[0017] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0018] 图1为本发明实施例中的RTM辅助浸渍工艺的流程示意图。

[0019] 附图说明：

[0020] 1-泵；2-混合头；3-排气孔；4-增强体(SiC纤维预制体)；5-固化剂；6-树脂及添加剂；7-模具。

具体实施方式

[0021] 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案，因此只是作为示例，而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0022] 下述实施例中的实验方法，如无特殊说明，均为常规方法。下述实施例中所用的试验材料，如无特殊说明，均为自常规生化试剂商店购买得到的。以下实施例中的定量试验，均设置三次重复实验，数据为三次重复实验的平均值或平均值±标准差。

[0023] 本发明提供一种制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法，包括步骤：

[0024] S1:SiC纤维预制体的制备：采用四步法编织得到的三维四向发动机热端部件预制体或三维五向发动机热端部件预制体，SiC纤维预制体中SiC纤维的体积分数为40%~45%。

[0025] 沉积界面层：将SiC纤维预制体置于沉积炉中，调节沉积炉内的沉积温度为1000~1100℃，沉积炉用真空泵抽真空至200~300Pa，保压12h；然后采用化学气相沉积法制备厚度为100~150nm的C界面层：通入甲烷气体，沉积压力为5~10kPa，沉积时间为3~5h；再采用化学气相沉积法制备厚度为100~150nm的SiC界面层：通入摩尔比为(10~15):1的稀释气体氢气和甲基三氯硅烷，沉积压力为10~15kPa，沉积时间为5~10h，得到带界面涂层的SiC纤维预制体。

[0026] S2:将带界面涂层的SiC纤维预制体为增强体，以相对分子质量为3000~3500的全氢聚碳硅烷为先驱体，采用RTM工艺辅助PIP工艺对增强体进行浸渍固化，得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料；其中，浸渍固化具体包括步骤：(1)开模将带界面涂层的SiC纤维预制体置于金属模具中，抽真空至50~200Pa，然后以不高于4kg/cm²的注射压力注射添加有固化剂乙二胺的全氢聚碳硅烷；(2)闭模；(3)升温至900~1100℃进行固化反应1~3h，固化反应过程中辅以排气工序；(4)开模，得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料。

[0027] S3:在流量为1~3L/h的氮气气氛中，将经过界面改性的SiC/SiC复合材料置于沉积炉中，然后以5~15℃/min的速率升温至1000~1200℃进行热解，热解3~5h，然后冷却至室温；

[0028] S4:依次重复步骤S2和S3 8~12次，至最后制品的增重率不超过1%，得到碳化硅陶瓷基复合材料构件。

[0029] 下面结合具体实施例对本发明提供的制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法作进一步说明。

[0030] 实施例一

[0031] 本实施例提供一种制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法，包括步骤：

[0032] S1:SiC纤维预制体的制备：采用四步法编织得到的三维四向发动机热端部件预制

体, SiC纤维预制体中SiC纤维的体积分数为40%。

[0033] 沉积界面层: 将SiC纤维预制体置于沉积炉中, 调节沉积炉内的沉积温度为1000℃, 沉积炉用真空泵抽真空至200Pa, 保压12h; 然后采用化学气相沉积法制备厚度为100nm的C界面层: 通入甲烷气体, 沉积压力为5kPa, 沉积时间为3h; 再采用化学气相沉积法制备厚度为100nm的SiC界面层: 通入摩尔比为10:1的稀释气体氢气和甲基三氯硅烷, 沉积压力为10kPa, 沉积时间为5h, 得到带界面涂层的SiC纤维预制体。

[0034] S2: 将带界面涂层的SiC纤维预制体为增强体, 以相对分子质量为3000的全氢聚碳硅烷(AHPCS)为先驱体, 采用RTM工艺辅助PIP工艺对增强体进行浸渍固化, 得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料; 其中, 浸渍固化具体包括步骤: (1) 开模将带界面涂层的SiC纤维预制体置于金属模具中, 抽真空至50Pa, 然后以不高于3kg/cm²的注射压力注射添加有固化剂乙二胺的全氢聚碳硅烷, 其中, 全氢聚碳硅烷和乙二胺的质量比为100:1; (2) 闭模; (3) 升温至900℃进行固化反应1h, 固化反应过程中辅以排气工序; (4) 开模, 得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料。

[0035] S3: 在流量为1L/h的氮气气氛中, 将经过界面改性的SiC/SiC复合材料置于沉积炉中, 然后以5℃/min的速率升温至1000℃进行热解, 热解3h, 然后冷却至室温;

[0036] S4: 依次重复步骤S2和S3 8次, 至最后制品的增重率不超过1%, 得到碳化硅陶瓷基复合材料构件。

[0037] 结果: 本发明制备得到的碳化硅陶瓷基复合材料构件的密度可达2.15g/cm³。

[0038] 实施例二

[0039] 本实施例提供一种制备碳化硅陶瓷基复合材料构件的方法, 包括步骤:

[0040] S1: SiC纤维预制体的制备: 采用四步法编织得到的三维四向发动机热端部件预制体, SiC纤维预制体中SiC纤维的体积分数为45%。

[0041] 沉积界面层: 将SiC纤维预制体置于沉积炉中, 调节沉积炉内的沉积温度为1100℃, 沉积炉用真空泵抽真空至200Pa, 保压12h; 然后采用化学气相沉积法制备厚度为100nm的C界面层: 通入甲烷气体, 沉积压力为5kPa, 沉积时间为5h; 再采用化学气相沉积法制备厚度为100nm的SiC界面层: 通入摩尔比为10:1的稀释气体氢气和甲基三氯硅烷, 沉积压力为10kPa, 沉积时间为5h, 得到带界面涂层的SiC纤维预制体。

[0042] S2: 将带界面涂层的SiC纤维预制体为增强体, 以相对分子质量为3000的全氢聚碳硅烷(AHPCS)为先驱体, 采用RTM工艺辅助PIP工艺对增强体进行浸渍固化, 得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料; 其中, 浸渍固化具体包括步骤: (1) 开模将带界面涂层的SiC纤维预制体置于金属模具中, 抽真空至50Pa, 然后以4kg/cm²的注射压力注射添加有固化剂乙二胺的全氢聚碳硅烷, 其中, 全氢聚碳硅烷和乙二胺的质量比为150:1; (2) 闭模; (3) 升温至1100℃进行固化反应2h, 固化反应过程中辅以排气工序; (4) 开模, 得到经过界面改性的SiC/SiC复合材料。

[0043] S3: 在流量为1L/h的氮气气氛中, 将经过界面改性的SiC/SiC复合材料置于沉积炉中, 然后以10℃/min的速率升温至1100℃进行热解, 热解5h, 然后冷却至室温;

[0044] S4: 依次重复步骤S2和S3 8次, 至最后制品的增重率不超过1%, 得到碳化硅陶瓷基复合材料构件。

[0045] 结果: 本发明制备得到的碳化硅陶瓷基复合材料构件的密度可达2.31g/cm³。

[0046] 需要注意的是,除非另有说明,本申请使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域技术人员所理解的通常意义。除非另外具体说明,否则在这些实施例中阐述的部件和步骤的相对步骤、数字表达式和数值并不限制本发明的范围。在这里示出和描述的所有示例中,除非另有规定,任何具体值应被解释为仅仅是示例性的,而不是作为限制,因此,示例性实施例的其他示例可以具有不同的值。

[0047] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围,其均应涵盖在本发明的保护范围当中。

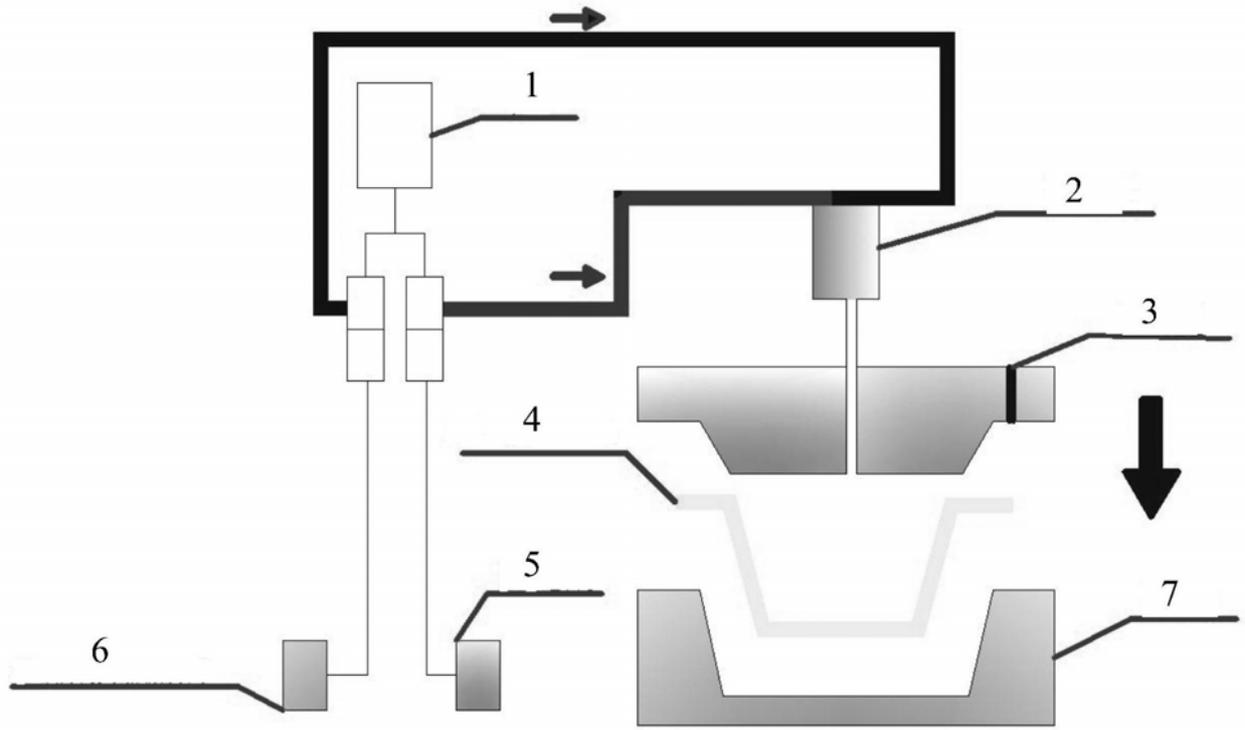


图1