



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116396093 B

(45) 授权公告日 2024.07.23

(21) 申请号 202310040485.6

C04B 35/622 (2006.01)

(22) 申请日 2023.01.11

C04B 35/628 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116396093 A

(56) 对比文件

CN 1344205 A, 2002.04.10

CN 1749217 A, 2006.03.22

(43) 申请公布日 2023.07.07

审查员 程琪林

(73) 专利权人 合肥富维康新材料科技有限公司

地址 238000 安徽省合肥市巢湖经济开发

区龙泉路9号

(72) 发明人 马付根

(74) 专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理

有限公司 44260

专利代理师 谢佳航

(51) Int. Cl.

C04B 35/84 (2006.01)

C04B 35/80 (2006.01)

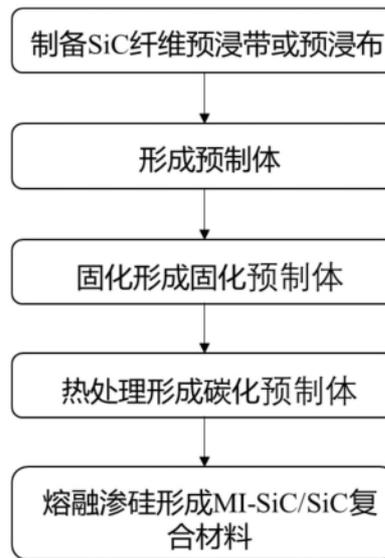
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法

(57) 摘要

本发明公开了一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,目的是解决针对大尺寸形状复杂的构件熔融硅无法完全填充预制体的技术问题,技术方案为:它包括制备SiC纤维预浸带或者预浸布、与薄碳纤维毡层叠形成预制体、固化形成固化预制体、热处理形成碳化预制体、熔融渗硅形成MI-SiC-SiC复合材料。本发明在纤维预浸带或者预浸布中加入薄碳纤维毡薄碳纤维毡作为快速通道,显著增加液硅在预制体中渗透速度,克服了液硅在SiC预浸料中渗透阻力大,渗透距离短的难题,从而实现快速、均匀渗硅。



1. 一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将连续SiC纤维制成单向预浸带或者预浸布中的任意一种,具体如下:

在制备单向预浸带时,首先在SiC纤维束丝表面制备表面涂层,而后使纤维束丝连续通过陶瓷浆料池,然后沿不同方向单层缠绕在滚筒上,形成单向预浸带;

在制备预浸布时,首先将SiC纤维编织获得纤维布;在纤维布表面制备表面涂层;将带有纤维表面涂层的SiC纤维布浸泡于陶瓷浆料中,充分浸渍后取出并干燥,获得预浸布;

2) 将步骤1) 所得的单向预浸带或者预浸布与薄碳纤维毡层叠形成预制体;

3) 将步骤2) 所得的预制体利用真空袋进行密封,内部持续抽真空,置于热压罐中固化,获得固化预制体;

4) 将步骤3) 所得的固化预制体在惰性气氛中进行热处理,使预制体中的有机物碳化,得到碳化预制体;

5) 将步骤4) 所得的碳化预制体在真空气氛中加热熔融渗硅,保温而后随炉冷却至室温,获得MI-SiC/SiC复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,其特征在于,所述步骤1) 中在SiC纤维束丝或者纤维布表面制备的表面涂层包括BN涂层、 Si_3N_4 涂层和C涂层,所述单片预浸带的厚度在0.2mm-0.6mm之间,所述单片预浸布的厚度在0.3mm-0.8mm之间,所述陶瓷浆料中包含碳化硅粉体、碳粉体、树脂粘合剂、分散剂及溶剂。

3. 根据权利要求2所述的一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,其特征在于,所述碳化硅粉体的粒度为 $0.5\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$,所述碳粉体的粒度为 $0.1\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$,所述树脂粘合剂为环氧树脂、酚醛树脂或者糠醛树脂中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,其特征在于,所述步骤2) 中单向预浸带、预浸布、薄碳纤维毡均为片材,所述薄碳纤维毡的厚度为0.1mm-1mm,相邻层间纤维以任意角度叠合,每层预浸带/预浸布之间或者每隔若干层预浸带/预浸布之间设置一层薄碳纤维毡。

5. 根据权利要求1所述的一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,其特征在于,所述步骤3) 中热压罐的固化压力为0.5MPa-2MPa,温度为 80°C - 150°C ,保温时间为0.5h-10h。

6. 根据权利要求1所述的一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,其特征在于,所述步骤4) 中的惰性气氛为氮气或氩气中的任意一种,热处理温度为 900°C - 1300°C ,保温时间为0.5h-5h。

7. 根据权利要求1所述的一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,其特征在于,所述步骤5) 中的熔融渗硅温度为 1410°C - 1450°C ,渗硅时间为1min-60min。

一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷基复合材料制备技术领域,尤其涉及一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法。

背景技术

[0002] 连续纤维增强陶瓷基复合材料具有耐高温、高比强度、高比模量的突出优点,且具有类似金属的断裂特征,可靠性高,因此成为新型航空航天热结构件及核工业抗辐射构件的急需材料。

[0003] 连续纤维增强陶瓷基复合材料包括纤维、基体和界面层三个关键组元。纤维是复合材料的骨架,是承载主体;基体对纤维提供保护,并将纤维结合在一起成为一个整体;界面层位于纤维和基体之间,主要承担传递载荷、阻碍裂纹扩展、保护纤维、界面热传导等多方面的功能,对复合材料的强度、断裂韧性、抗氧化性以及热导率等性能起到十分重要的影响。

[0004] 目前连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC/SiC)是耐高温性能最优异的结构材料之一。该材料的制备方法主要有以下几种:化学气相渗透法(Chemical Vapor Infiltration, CVI)、熔融浸渗法(Melt Infiltration, MI)、纳米渗透瞬态共晶法(Nano-Infiltration and Transient Eutectic, NITE)、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)、先驱体浸渍裂解法(Precursor Impregnation and Pyrolysis, PIP)、CVI+PIP及NITE+PIP等组合制备工艺。

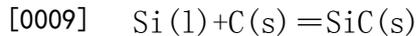
[0005] 在这些技术中,MI工艺制备的SiC/SiC复合材料(MI-SiC/SiC)具有孔隙率低、导热率高、层间剪切强度高、性能优势,且该工艺还有制备周期短、成本低的突出优点,因此已在国外应用于制造航空发动机和工业燃气轮机热端构件。

[0006] 美国通用电气(GE)公司开发了单向预浸带-熔渗(Prepreg-MI)工艺,并发展了以HiPerComp®为牌号的MI-SiC/SiC复合材料产品,已经成功应用于航空发动机及工业燃气轮机的涡轮外环、燃烧室等热结构件(董绍明,胡建宝,张翔宇, SiC/SiC复合材料MI工艺制备技术,航空制造技术,2014,6)。单向预浸带-MI工艺主要包括以下步骤:(1)首先采用化学气相沉积(CVD)技术在SiC纤维表面制备界面层;(2)将SiC粉体、碳粉体与树脂粘结剂、表面活性剂与溶剂混合,制备成陶瓷浆料,使浆料浸入带涂层的纤维束,湿法卷绕形成SiC纤维单向预浸带;(3)单向预浸带层叠后形成复合材料预制体,然后经过固化实现定型;(4)热解将树脂碳化,其它有机组分以气态排出,形成带有大量微孔的预制体,为后续渗硅提供通道;(5)最后将硅粉或硅块升温至熔融状态($>1410^{\circ}\text{C}$),液态硅在毛细管力的作用下渗入多孔的纤维预制体,硅和碳反应生成碳化硅,制备出致密的MI-SiC/SiC复合材料。

[0007] NASA开发了浆料浇注-熔渗(SlurryCast-MI)工艺,并形成了多个牌号系列陶瓷基复合材料产品,如N22、N24等(董绍明,胡建宝,张翔宇, SiC/SiC复合材料MI工艺制备技术,航空制造技术,2014,6)。浆料浇注-熔渗工艺包括以下几个步骤:(1)首先将SiC纤维布层叠成型得到复合材料预制体;(2)采用CVI技术在纤维表面制备界面层;(3)采用CVI技术在界面层表面沉积SiC保护层,以降低后续熔渗过程中熔融硅对SiC纤维和纤维表面涂层的腐

蚀；(4) 将SiC粉体、树脂粘结剂、表面活性剂与溶剂混合，制备成陶瓷浆料，使浆料浸入预制体中，然后热解将树脂碳化，其它有机组分以气态排出，形成带有大量微孔的预制体，为后续渗硅提供通道；(5) 最后，将硅粉或硅块升温至熔融状态(>1410℃)，液态硅在毛细管力的作用下渗入多孔的纤维预制体，硅和碳反应生成碳化硅，制备出致密的MI-SiC/SiC复合材料。

[0008] 在上述MI过程中，熔融硅在毛细管力作用下进入预制体内部，由于熔融硅对SiC纤维和SiC纤维表面涂层具有强烈的腐蚀性，需要严格控制渗硅条件以降低液硅对纤维和涂层的腐蚀损伤。因此，对熔融渗硅的温度和时间有严格的限制，一般为温度1410℃~1450℃，时间10min~120min。在此温度下，硅粘度较高、表面张力较大，导致其在预制体中的渗透距离有限(一般为50mm以内)。在MI过程中，液硅与基体内部的碳发生反应，生成SiC，反应式如下：



[0010] 生成的SiC产物会进一步阻碍液硅的渗透，使渗硅的有效距离进一步下降。因此，如何使熔融渗硅技术适应大尺寸形状复杂MI-SiC/SiC构件的制备是该技术实现工程化应用的核心问题之一。

[0011] 目前MI-SiC/SiC复合材料的研究较少涉及如何解决大尺寸构件渗硅的工程技术问题。如专利CN112457027A，2020(王鹏，赵兵兵，张倩，张海昇，张晰，王言，李建章，大尺寸圆截面陶瓷基复合材料构件熔融渗硅工装及方法)公开了一种大尺寸圆筒构件渗硅方法，该法采用在圆筒型构件的长度方向上设置多层石墨坩埚叠加，用石墨纸将硅源与预制体相连，使预制体在长度方向上存在等间隔的多个渗硅点，以期解决熔融硅无法长距离渗透的问题。该技术中，渗硅的质量受到手工操作因素影响，如石墨纸与构件接触紧密性、硅料填充密度等，且需要针对不同的构件加工形状复杂的石墨坩埚，影响工艺可靠性，成本较高；此外，为了保证硅的充分渗透，该技术的渗硅温度达到1650℃，时间长达数小时，对涂层和SiC纤维产生显著的腐蚀损伤和热损伤，显著降低复合材料的力学性能。

[0012] 对于尺寸较小、形状简单的构件(例如平面尺寸小于100mm×100mm)，熔融硅可以通过毛细管力均匀渗透预制体，获得高质量、微观组织均匀的MI-SiC/SiC复合材料。但是对于大尺寸形状复杂的构件，熔融硅无法完全填充预制体，MI-SiC/SiC产品的孔隙率增加，性能降低，成为制约产品质量和质量一致性的关键因素。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法，以解决上述技术问题。

[0014] 本发明为解决上述技术问题，采用以下技术方案来实现：

[0015] 一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法，包括如下步骤：

[0016] 1) 将连续SiC纤维制成单向预浸带或者预浸布中的任意一种，具体如下：

[0017] 在制备单向预浸带时，首先在SiC纤维束丝表面制备表面涂层，而后使纤维束丝连续通过陶瓷浆料池，然后沿不同方向单层缠绕在滚筒上，形成单向预浸带；

[0018] 在制备预浸布时，首先将SiC纤维编织获得纤维布；在纤维布表面制备表面涂层；将带有纤维表面涂层的SiC纤维布浸泡于陶瓷浆料中，充分浸渍后取出并干燥，获得预浸

布；

[0019] 2) 将步骤1) 所得的单向预浸带或者预浸布与薄碳纤维毡层叠形成预制体；

[0020] 3) 将步骤2) 所得的预制体利用真空袋进行密封, 内部持续抽真空, 置于热压罐中固化, 获得固化预制体；

[0021] 4) 将步骤3) 所得的固化预制体在惰性气氛中进行热处理, 使预制体中的有机物碳化, 得到碳化预制体；

[0022] 5) 将步骤4) 所得的碳化预制体在真空气氛中加热熔融渗硅, 保温而后随炉冷却至室温, 获得MI-SiC/SiC复合材料。

[0023] 优选的, 所述步骤1) 中在SiC纤维束丝或者纤维布表面制备的表面涂层包括BN涂层、 Si_3N_4 涂层和C涂层, 所述单片预浸带的厚度在0.2mm-0.6mm之间; 所述单片预浸布的厚度在0.3mm-0.8mm之间, 所述陶瓷浆料中包含碳化硅粉体、碳粉体、树脂粘合剂、分散剂及溶剂。

[0024] 优选的, 所述碳化硅粉体的粒度为 $0.5\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$, 所述碳粉体的粒度为 $0.1\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$, 所述树脂粘合剂为环氧树脂、酚醛树脂或者糠醛树脂中的任意一种。

[0025] 优选的, 所述步骤2) 中单向预浸带、预浸布、薄碳纤维毡均为片材, 所述薄碳纤维毡的厚度为0.1mm-1mm, 相邻层间纤维以任意角度叠合, 每层预浸带/预浸布之间或者每隔若干层预浸带/预浸布之间设置一层薄碳纤维毡。

[0026] 优选的, 所述步骤3) 中热压罐的固化压力为0.5MPa-2MPa, 温度为 80°C - 150°C , 保温时间为0.5h-10h。

[0027] 优选的, 所述步骤4) 中的惰性气氛为氮气或氩气中的任意一种, 热处理温度为 900°C - 1300°C , 保温时间为0.5h-5h。

[0028] 优选的, 所述步骤5) 中的熔融渗硅温度为 1410°C - 1450°C , 渗硅时间为1min-60min。

[0029] 本发明的有益效果是：

[0030] 1、本发明通过在SiC纤维预浸料之间引入薄碳纤维毡, 提供液硅阻力小的快速渗透通道, 加快了熔融硅的流动速度和距离, 有效解决了大尺寸和形状复杂构件熔融渗硅不完全的难题, 得到了孔隙率低、微观组织均匀、力学性能优异的MI-SiC/SiC复合材料；

[0031] 2、本发明通过调整碳毡的厚度和层数可以调节渗硅的速度以及复合材料中SiC纤维体积分数, 进而调节MI-SiC/SiC复合材料的性能；

[0032] 3、本发明工艺简单, 适应大尺寸复杂构件批量生产, 具有工程化应用的价值。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例1的含碳毡预制体叠层示意图；

[0034] 图2为本发明的流程示意图；

[0035] 其中：1、 0° 单向预浸带；2、薄碳纤维毡；3、 90° 单向预浸带。

具体实施方式

[0036] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解, 下面结合具体实施例和附图, 进一步阐述本发明, 但下述实施例仅仅为本发明的优选实施例, 并非

全部。基于实施方式中的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得其它实施例,都属于本发明的保护范围。

[0037] 下面结合附图描述本发明的具体实施例。

[0038] 实施例1

[0039] 如图1所示,一种大尺寸复杂形状MI-SiC-SiC构件的熔融渗硅方法,包括如下步骤:

[0040] 1) 将连续SiC纤维制成纤维单向预浸带,具体如下:

[0041] 在制备单向预浸带时,首先在SiC纤维束丝表面利用化学气相沉积技术(CVD)先后制备厚度为500nm的BN涂层、厚度300nm的 Si_3N_4 涂层和厚度30nm的C涂层,而后使纤维束丝连续通过包含有粒度为 $2\mu\text{m}$ 的碳化硅粉体、粒度为 $1\mu\text{m}$ 的碳粉体、环氧树脂、分散剂及溶剂的陶瓷浆料池,然后沿 0° 和 90° 方向单层缠绕在直径为600mm的滚筒上,待缠绕宽度达400mm后从滚筒上取下,形成宽度为400mm,长度为1884mm,厚度为0.4mm的 0° 单向预浸带1和 90° 单向预浸带3;

[0042] 2) 将 0° 单向预浸带1、 90° 单向预浸带3剪裁成 $200\text{mm}\times 200\text{mm}$ 的片材,将0.12mm薄碳纤维毡2剪裁成 $200\text{mm}\times 205\text{mm}$ 的片材,然后将七层 0° 单向预浸带1、六层薄碳纤维毡2和七层 90° 单向预浸带3依次交替层叠,形成预制体,在SiC纤维单向预浸带或者SiC纤维预浸布之间引入薄碳纤维毡,薄碳纤维毡提供液硅阻力小的快速渗透通道,加快了熔融硅的流动速度和距离,有效解决了大尺寸和形状复杂构件熔融渗硅不完全的难题,得到了孔隙率低、微观组织均匀、力学性能优异的MI-SiC/SiC复合材料,薄碳纤维毡2所占体积分数越高,后续渗硅速度越快,但同时由于SiC纤维相对体积分数下降,因此复合材料强度下降,可通过调整薄碳纤维毡2的厚度和层数调整碳毡的体积分数,进而调节渗硅的速度和距离,适合不同尺寸和结构构件的熔融渗硅。

[0043] 3) 将步骤2)所得的预制体利用真空袋进行密封,内部持续抽真空,置于热压罐中固化,固化压力为1.2MPa,固化温度为 130°C ,固化时间为2h,获得固化预制体;在此过程中,树脂固化,预制体内孔隙率降低,结构均匀性和强度大幅提高;

[0044] 4) 将步骤3)所得的固化预制体置于 N_2 气氛中,在 1100°C 热处理1h,获得碳化后的预制体,在此过程中,预制体中碳基树脂发生碳化,排除气体副产物,在基体中引入大量孔道,为后续的熔融渗硅提供了通路;

[0045] 5) 将步骤4)所得的碳化预制体加热熔融渗硅,在10Pa真空下升温至 1440°C ,保温30min,而后随炉冷却至室温,获得MI-SiC/SiC复合材料。

[0046] 在毛细管力的作用下从预浸料及薄碳纤维毡同时进入,由于薄碳纤维毡的孔隙率高并且通道阻力小,因此熔融硅在该层可以快速渗透。尽管薄碳纤维毡2与液硅发生反应生成了碳化硅使通道变窄,但发达通畅的孔隙结构仍能保证液硅的快速传输。液硅在薄碳纤维毡2平面方向上传输的同时,由该层向其上、下层的SiC纤维预浸料层渗入,从而缩短了液硅在SiC纤维预浸料层中渗透距离,渗硅结束后,薄碳纤维毡2中的碳纤维完全转化为SiC, SiC预浸料层中的碳与液硅反应转化为SiC,成为基体的一部分,对MI-SiC/SiC性能无不良影响。

[0047] 所述步骤1)中单片预浸带的厚度还可以为0.2mm-0.6mm之间的任意数值;所述碳化硅粉体的粒度还可以为 $0.5\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ 之间的任意数值、碳粉体的粒度还可以为 $0.1\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ 之

间的任意数值;所述树脂粘合剂还可以为酚醛树脂或者糠醛树脂中的任意一种。

[0048] 所述薄碳纤维毡2的厚度还可以为0.1mm-1mm之间的任意数值。

[0049] 所述步骤3)中热压罐的固化压力还可以为0.5MPa-2MPa之间的任意数值,温度还可以为80°C-150°C之间的任意数值,保温时间还可以为0.5h-10h之间的任意数值。

[0050] 所述步骤4)中的惰性气氛还可以为氩气,热处理温度还可以为900°C-1300°C之间的任意数值,保温时间还可以为0.5h-5h之间的任意数值。

[0051] 所述步骤5)中的熔融渗硅温度还可以为1410°C-1450°C之间的任意数值,渗硅时间还可以为1min-60min之间的任意数值。

[0052] 测试结果表明,实施例1所得的MI-SiC/SiC复合材料的孔隙率为2.5%,SiC纤维的体积分数为16%,拉伸强度为215MPa,断裂应变为0.45%,具有优异的力学性能。

[0053] 实施例2

[0054] 1) 同实施例1的步骤1);

[0055] 2) 将0°单向预浸带1、90°单向预浸带3剪裁成200mm×200mm的片材,将0.12mm薄碳纤维毡2剪裁成200mm×205mm的片材,而后将三层0°单向预浸带1、一层薄碳纤维毡2和三层90°单向预浸带3层叠在一起,形成预制体,薄碳纤维毡2位于中间,也就是上、下面各有三层单向预浸带。与实施例1相比,薄碳纤维毡2在预制体中的体积分数显著降低;

[0056] 3) 同实施例1的步骤3);

[0057] 4) 同实施例1的步骤4);

[0058] 5) 同实施例1的步骤5)。

[0059] 实施例2结果分析表明,所得MI-SiC/SiC复合材料的孔隙率为3.8%,复合材料中SiC纤维的体积分数为21%,复合材料拉伸强度为253MPa,断裂应变为0.48%,具有优异的力学性能。

[0060] 实施例3

[0061] 1) 在制备纤维预浸布时,首先将SiC纤维编织获得平纹纤维布;在纤维布表面利用化学气相沉积技术(CVD)先后制备厚度为500nm的BN涂层、厚度300nm的Si₃N₄涂层和厚度30nm的C涂层,然后将带涂层的SiC纤维布浸泡于陶瓷浆料中,充分浸渍后取出并干燥,获得预浸布;

[0062] 2) 将预浸布剪裁成200mm×200mm的片材,将0.12mm薄碳纤维毡2剪裁成200mm×205mm的片材,然后将七层预浸布和六层薄碳纤维毡2交替层叠,形成预制体;

[0063] 3) 同实施例1的步骤3);

[0064] 4) 同实施例1的步骤4);

[0065] 5) 同实施例1的步骤5)。

[0066] 实施例3结果分析表明,所得MI-SiC/SiC复合材料的孔隙率为3.2%,复合材料中SiC纤维的体积分数为18%,复合材料拉伸强度为245MPa,断裂应变为0.42%,具有优异的力学性能

[0067] 在本发明中,除非另有明确的规定和限定,第一特征在第二特征之“上”或之“下”可以包括第一和第二特征直接接触,也可以包括第一和第二特征不是直接接触而是通过它们之间的另外的特征接触。而且,第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”包括第一特征在第二特征正上方和斜上方,或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征在

第二特征“之下”、“下方”和“下面”包括第一特征在第二特征正下方和斜下方,或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

[0068] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的仅为本发明的优选例,并不用来限制本发明,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

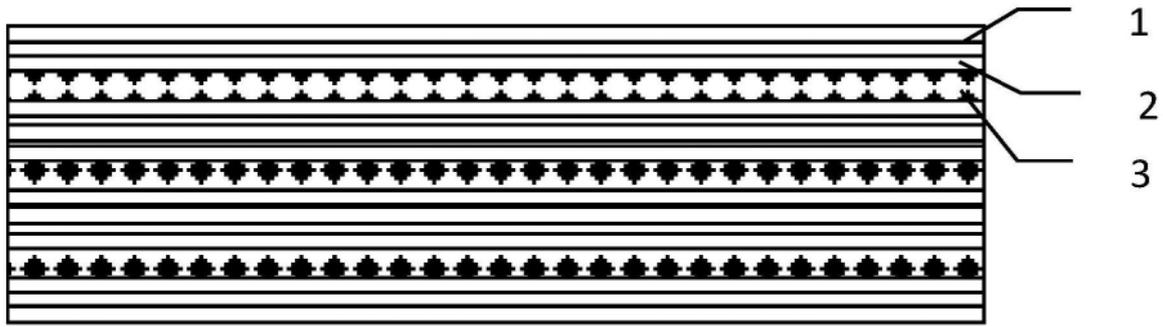


图1

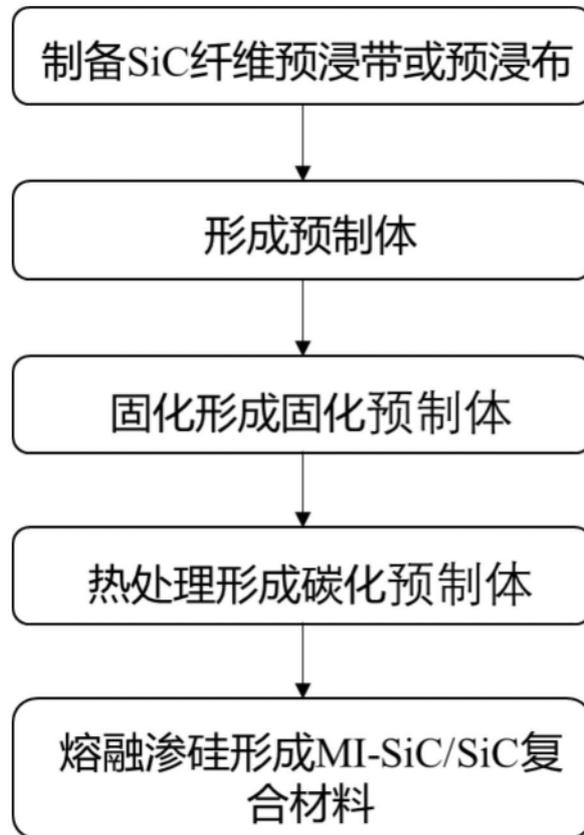


图2