

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C04B 35/84 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510091660.6

[43] 公开日 2006年3月22日

[11] 公开号 CN 1749217A

[22] 申请日 2005.8.11

[21] 申请号 200510091660.6

[30] 优先权

[32] 2004.8.11 [33] US [31] 10/915327

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·L·K·马特苏莫托

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 段晓玲

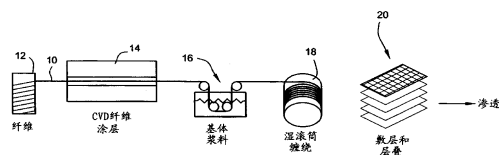
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

使用水基预浸浆料的 CMC 方法

[57] 摘要

一种形成陶瓷基体复合元件例如汽轮机元件的方法，包括(a)通过化学汽相沉积在纤维束(10)上施加纤维涂层；(b)将纤维束(10)拖过含有高温和低温粘合剂、碳化硅粉、炭黑和水的水性浆料，从而形成预浸带；和(c)将预浸带绕在滚筒(18)上。



1. 一种形成陶瓷基体复合元件的方法，包括：
 - a) 通过化学汽相沉积在纤维束(10)上施加纤维涂层；
 - b) 将纤维束(10)拖过含有高温和低温粘合剂、碳化硅粉、炭黑
- 5 和水的水性浆料，从而形成预浸带；和
 - c) 将所述预浸带绕在滚筒(18)上。
2. 权利要求1的方法，还包括：
 - d) 切割、敷层和层叠所述预浸带，以形成复合预制体(20)；和
 - e) 用熔融硅熔融渗透所述预制体。
- 10 3. 权利要求1的方法，其中所述低温粘合剂包含丙烯酸乳胶。
4. 权利要求1的方法，其中所述高温粘合剂包含单级酚醛树脂。
5. 权利要求1的方法，其中在步骤(c)之后和在步骤(d)之前，将所述带干燥并从所述滚筒(18)上取下。
6. 权利要求4的方法，其中在步骤(c)之后和在步骤(d)之前，
- 15 将所述带干燥并从所述滚筒(18)上取下。
7. 一种形成陶瓷基体复合元件的方法，包括：
 - a) 在纤维束(10)上施加纤维涂层；
 - b) 将所述纤维束(10)拖过含有高温和低温粘合剂、碳化硅粉、
- 20 炭黑和水的水性浆料，从而形成预浸带；
 - c) 将所述预浸带绕在滚筒(18)上；
 - d) 切割、敷层和层叠所述预浸带，以形成复合预制体(20)；
 - e) 用熔融硅熔融渗透所述预制体(20)；和
 - f) 加工所述预制体以形成陶瓷基体复合元件；其中所述低温粘合剂包含丙烯酸乳胶；和所述高温粘合剂包含单级酚醛树脂。
- 25 8. 权利要求7的方法，其中所述复合元件包含燃气轮机内的燃烧室元件。
9. 一种形成陶瓷基体复合燃气轮机元件的方法，包括：
 - (a) 通过化学汽相沉积在纤维束(10)上施加纤维涂层；
 - (b) 将所述纤维束(10)拖过含有高温和低温粘合剂、碳化硅粉、
- 30 炭黑和水的水性浆料，从而形成预浸带；
 - (c) 将所述预浸带绕在滚筒(18)上；
 - (d) 切割、敷层并层叠所述预浸带，以形成复合预制体(20)；

(e) 用熔融硅熔融渗透该预制体；以及

(f) 将该预制体加工成所述燃气轮机元件的形状。

10. 权利要求 9 的方法，其中在步骤 (c) 之后和在步骤 (d) 之前，将所述带干燥并从所述滚筒上取下。

5

使用水基预浸浆料的 CMC 方法

技术领域

- 5 本发明涉及陶瓷基体元件的制备，尤其涉及将水用作含有颗粒碳化硅、炭黑和高温和低温粘合剂的预浸浆料的液体载体的制剂。

背景技术

- 10 在过去五十年中，高温材料的发展已经受到它们在要求苛刻的结构应用，尤其是燃气轮机上的需要的推动。目前在燃气轮机热区使用的材料是基于镍和钴的超合金。在许多情况下，它们当前使用温度约为 1100℃。

- 15 陶瓷是耐火材料，在远高于 1100℃ 的温度具有稳定性，所以对燃气轮机应用而言很有吸引力。单一结构陶瓷，例如 SiC 和 Si₃N₄，40 年前就已经制备出来了，但由于缺乏损伤容限以及灾难性失效模式，还没能用于燃气轮机。但是，陶瓷基体复合物 (CMC)，尤其是那些用连续纤维增强的，具有明显的损伤容限，而且失效模式更好。和其它 CMC 相比，熔融渗透 (MI) SiC/SiC 复合物对燃气轮机应用尤其具有吸引力，这是因为它们的高热导率、优异的抗热冲击性、抗蠕变性和抗氧化性。

- 20 已经开发了多种制备 MI-CMC 的工艺方案。一种方法称作“预浸方法”，另一种方法称作“浆料浇注”方法。本发明主要涉及预浸方法。

典型预浸方法的第一步是通过化学汽相沉积 (CVD) 施加纤维涂层。在过去，CMC 典型采用碳作为纤维涂层，但是已经加入了氮化硼或掺硅氮化硼以提高抗氧化性。

- 25 施加了纤维涂层后，将该纤维束拖过含有预制基体组分 (SiC 和碳颗粒、粘合剂和溶剂) 的浆料，然后绕在滚筒上形成单方向的预浸渍，即“预浸”，带。然后将此带干燥，从滚筒上取下，切割成形，数层后得到所需的纤维结构，层叠后形成原始复合预制体。

- 30 最终的致密化步骤是硅熔体渗透步骤。将含有具有涂层的 SiC 纤维、SiC 和/或碳颗粒以及有机粘合剂的复合预制体，加热到大于约 1420℃，同时和熔融硅金属源接触。

目前用于预浸 SiC 预制体的浆料制剂采用的是非水性溶剂，这在

工业应用中带来了危害。非水性溶剂一般与高温及低温粘合剂组合使用，这些粘合剂溶于该非水性溶剂但不溶于水。

发明内容

5 本发明涉及将水用作预浸浆料的液体载体的制剂。在示例性实施方案中，浆料含有水、颗粒碳化硅、炭黑、高温粘合剂和低温粘合剂。因此，本发明用危险性较小的水性系统取代了以前的非水性系统，不过作用方式基本相同。

10 相应地，在一方面，本发明涉及形成陶瓷基体复合物元件的方法，包括（a）通过化学汽相沉积在纤维束上施加纤维涂层；（b）将纤维束拖过含有高温和低温粘合剂、碳化硅粉、炭黑和水的水性浆料，从而形成预浸带；和（c）将预浸带绕在滚筒上。

15 在另一方面，本发明涉及形成陶瓷基体复合物元件的方法，包括（a）在纤维束上施加纤维涂层；（b）将纤维束拖过含有高温和低温粘合剂、碳化硅粉、炭黑和水的水性浆料，从而形成预浸带；（c）将预浸带绕在滚筒上；（d）切割、敷层并层叠所述预浸带，以形成复合预制体；（e）用熔融硅熔融渗透该预制体；以及（f）加工该预制体形成所述陶瓷基体复合物元件；其中所述低温粘合剂包含丙烯酸乳胶；并且其中所述高温粘合剂包含单级酚醛树脂。

20 在又另一方面，本发明涉及形成陶瓷基体复合物元件的方法，包括（a）通过化学汽相沉积在纤维束上施加纤维涂层；（b）将纤维束拖过含有高温和低温粘合剂、碳化硅粉、炭黑和水的水性浆料，从而形成预浸带；（c）将预浸带绕在滚筒上；（d）切割、敷层并层叠该预浸带，以形成复合预制体；（e）用熔融硅熔融渗透该预制体；以及（f）将该预制体加工成燃气轮机元件的形状。

25 现在，结合下面给出的附图对本发明进行详细描述。

附图说明

唯一的图是在制备 MI-CMC 中使用的传统预浸熔融渗透（Prepreg Melt Infiltration）方法的示意图。

具体实施方式

30 参见该图，用于制备 MI-CMC 的传统预浸方法从 SiC 多纤维的纤维束，典型是 Hi-Nicalon™ 或 Sylramic™ 纤维开始。具体地说，该纤维束 10 从滚轮或滚筒 12 上解绕，通过室或腔 14，在此处通过传统化学

汽相沉积 (CVD) 法对纤维施加涂层。该纤维涂层, 典型具有陶瓷材料, 在复合物加工时起到保护纤维的作用并提供低强度纤维-基体界面, 从而使得纤维-基体剥离以及纤维拔出增韧 (fiber pull-out toughening) 机制可行。CMC 典型采用碳作为纤维涂层, 但现在也加入了氮化硼或掺硅氮化硼以提高抗氧化性。

在采用 CVD 施加了纤维涂层后, 纤维束被拖过含有非水性预制基体浆料的基体浆料容器 16, 其中该非水性预制基体浆料含有 SiC、碳颗粒、粘合剂和溶剂。随后将纤维束绕在滚筒 18 上形成单方向预浸渍带。接着将该带干燥, 从滚筒上取下, 切割成形并敷层得到所需的纤维结构, 然后层叠形成原始复合预制体 20。如果需要的话, 预制体的加工可以在这个阶段进行, 这样有助于减少致密化后该部分的最终加工量。

最后的致密化步骤通常被称为硅熔融渗透。复合预制体 20, 含有具有涂层的 SiC 纤维、SiC 和/或碳颗粒, 该复合预制体 20 被加热到约 1420°C 以上, 同时和熔融硅金属源接触。熔融硅很容易润湿 SiC 和/或碳, 所以很容易通过毛细方法被拖进预制体的残余孔隙里。渗透不需要外来的驱动力, 并且复合预制体没有尺寸变化。

在本发明的一个示例性实施方案中, 引入容器 16 的水基预浸基体浆料制剂中, 除水以外, 还包括作为低温粘合剂的 Rhoplex® B-60A (丙烯酸乳胶) 和作为高温粘合剂的 Rugters Plenco 单级 (single stage) 酚醛树脂 No. 12114。碳化硅粉 (HSC-059) 和当前在非水性系统中使用的相同, 炭黑也是如此。由于水基系统的性质, 可以与任何合适的 pH 控制组分一起加入已知的分散剂。

为了证实如上所述的预浸浆料的有效性, 进行下面的步骤: 在 1000ml 广口瓶中放入 164g 去离子水、3g TEGO Dispers 750 和 140g HSC-059 SiC 以及氧化铝磨球。让广口瓶转动或滚动过夜。大约 12 小时后, 没有可见的 SiC 块, 然后按照给定顺序将下列物质加入广口瓶中, 在每次加入之间摇动广口瓶: 3g TEGO、60g 炭黑、2g 氢氧化铵、68.3g Rhoplex® B-60A 乳胶和 56g 酚醛树脂。让该制剂在广口瓶中滚转 1 小时。取少量置于烧杯中在真空下除气。浇注到塑料片上。干燥后, 层叠该浇注物。申请人发现该浆料的表现和传统非水性浆料非常相似。根据上述方法, 现在也制备出了实际的元件部分, 这进一步

证实了使用水基预浸浆料的可行性。

一种可替换的方法是通过将填充的纤维束或带通过干燥器而完全固化丙烯酸树脂粘合剂来干燥纤维束或带。随后，该纤维束或带可以通过诸如丙酮或醇的安全溶剂，并可以通过诸如带连接（tape placement）的方法来制备部件。这种技术广泛用于有机复合物工业。

此处描述的方法可以用来制备许多不同的燃气轮机元件，包括燃烧室衬里、罩盖和其它大的要求耐高温的三维部件。

尽管已经结合目前认为是最实际和优选的实施方案对本发明进行了描述，但是应该理解本发明不限于公开的实施方案，而相反是为了涵盖在所附权利要求的精神和范围内所包括的各种修改和等同方案。

附图标记说明

- 纤维束 10
- 滚轮或滚筒 12
- 室或腔 14
- 基体浆料容器 16
- 滚筒 18
- 复合预制体 20

20

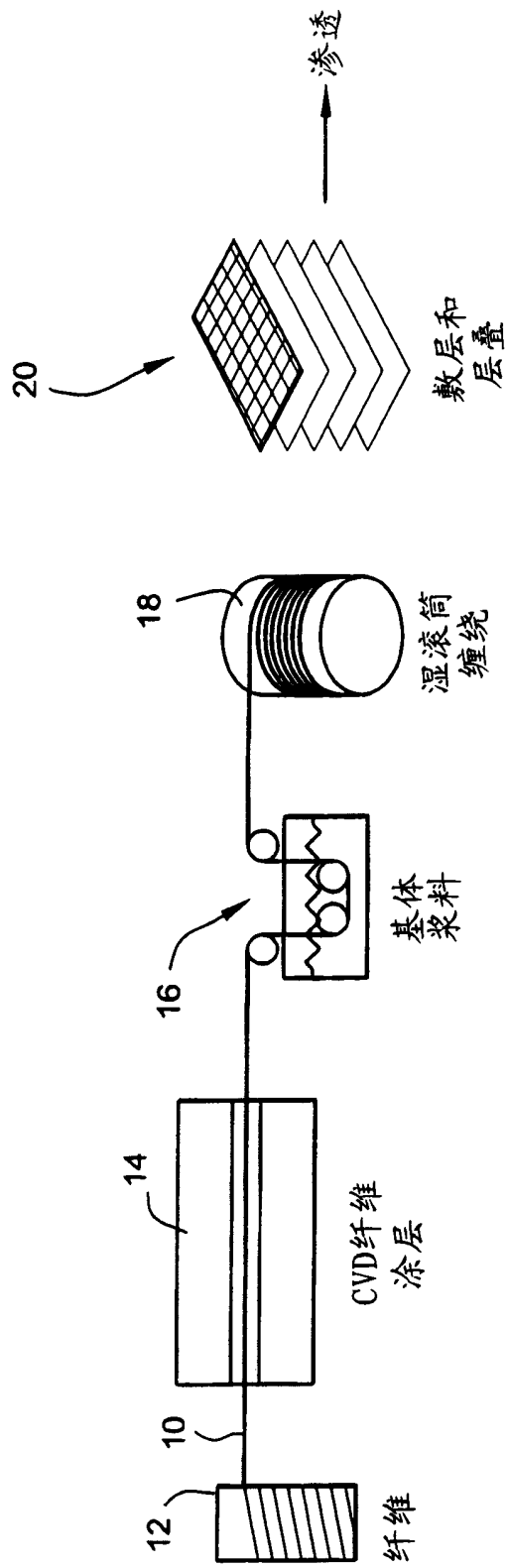


图 1