

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利说明书

(10) 申请公布号 CN 109996774 A

(43) 申请公布日 2019.07.09

---

(21) 申请号 CN201780073135.2

(22) 申请日 2017.11.22

(71) 申请人 赛峰航空陶瓷技术公司;中央科学研究中心

地址 法国勒艾朗

(72) 发明人 E·比埃 P·卡米纳提 S·雅克 F·雷比拉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 王颖

(51) Int. CI

权利要求说明书 说明书 幅图

---

(54) 发明名称

包含铝掺杂氮化硼的中间相层的复合材料部件

(57) 摘要

本发明提供一种复合材料部件(1),其包括由碳或陶瓷纱线(12)制成的纤维增强件和主要为陶瓷的基质(16),该部件还包括覆盖纱线并存在于纱线和基质之间的第一中间相层(14),所述第一中间相层是掺杂有铝的氮化硼层,并且铝的原子含量在5%至15%的范围内。

法律状态

法律状态公告日

法律状态信息

法律状态

2021-10-29

发明专利申请公布后的驳回

发明专利申请公布后的  
驳回

2019-09-03

实质审查的生效

实质审查的生效

2019-07-09

公开

公开

# 权利要求说明书

- 1.一种复合材料部件(1;2;3其包括由碳或陶瓷纱线(12)制成的纤维增强件和主要为陶瓷的基质(16)该部件还包括覆盖纱线并存在于纱线和基质之间的第一中间相层(14;24)所述第一中间相层是掺杂有铝的氮化硼层,并且铝的原子含量在5%至15%的范围内。
- 2.如权利要求1所述的部件(1;2;3其中所述第一中间相层的铝原子含量在5%至12%的范围内。
- 3.如权利要求2所述的部件(1;2;3其中所述第一中间相层的铝原子含量在7%至12%的范围内。
- 4.如权利要求1至3中任一项所述的部件(1)其中第一中间相层(14)与所述纱线(12)接触。
- 5.如权利要求1至3中任一项所述的部件(2;3)其中,所述部件还包括位于所述纱线(12)和第一中间相层(24)之间的氮化硼第二中间相层(23)。
- 6.如权利要求5所述的部件(2)其中第一中间相层(24)与第二中间相层(23)接触。
- 7.如权利要求1至6中任一项所述的部件,其中所述部件包括与第一中间相层(24)接触的含硅层(33)。
- 8.从属于权利要求1至3、5或6中任一项的权利要求7所述的部件,其中含硅层(33)存在于所述纱线(12)和第一中间相层(24)之间。
- 9.制造如权利要求1-8中任一项所述的部件(1;2;3)的方法,所述方法至少包括以下步骤:
  - 在所述纱线(12)上形成第一中间相层(14;24);
  - 通过进行一次或多次纺织操作由纱线(12)制造纤维预制件,所述纤维预制件用于形成要获得的部件的纤维增强件;和
  - 在第一中间相层(14;24)上的纤维预制件的孔中形成主要为陶瓷的基质(16)。
- 10.如权利要求9所述的方法,其中,通过化学气相渗透或沉积,在所述纱线上形成第一中间相层(14;24)
- 11.如权利要求10所述的方法,其中第一中间相层(14;24)由反应气相制成,所述反应

气相包含三氯化硼  $\text{BCl}_3$

3

、氨  $\text{NH}_3$

3

和包含铝的前体气体。

12.如权利要求 11 所述的方法,其中所述含铝的前体气体选自:三甲基铝、三氯化铝、乙酰丙酮铝、异丙醇铝、乙醇铝、以及它们的混合物。

13.一种使用如权利要求 1 至 8 中任一项所述的部件(1;2;3)的方法,所述方法包括在氧化性且潮湿的介质中在高于或等于  $800^\circ\text{C}$  的温度下使用所述部件的步骤。

# 说明书

## <p>发明背景

本发明涉及一种复合材料部件,其具有主要为陶瓷的基质(陶瓷基质复合(CMC) 部件),该部件包括插入在纤维增强件和主要为陶瓷的基质相之间的铝掺杂氮化硼中间相层。

本发明的应用领域是制造复合材料,该复合材料可用于制造在涡轮发动机(特别是航空涡轮发动机)的热部分中使用的结构部件,例如涡轮机的部件,后体的部件或辅助喷嘴的部件。

已知 CMC 部件包括由碳化硅(SiC)纤维制成的纤维增强件,存在于纱线上的氮化硼(BN) 中间相涂层,以及主要为陶瓷的基质。

制造这种 CMC 材料部件可以包括第一步骤,在该第一步骤期间,通过三维编织 SiC 纱线获得形状接近待制造部件的形状的纤维预制件。

在第二步骤中,可以通过化学气相渗透(CVI)在 SiC 纱线上形成 BN 中间相涂层。在该步骤期间,通过工具或成形器将预制件保持在期望的形状。BN 中间相可以由反应气相在 SiC 纱线上通过 CVI 形成,所述反应气相包含三氯化硼 BCl

3

、氨 NH

3

和二氢(dihydrogen)H

2

。举例来说, CVI 过程可以在相对低的温度 (例如大约 700°C) 和在相对低的压力 (例如约 1.3 千帕斯卡 (kPa)) 下进行, 特别是为了获得在纱线和中间相之间提供相对强的结合的 BN 中间相。这种强结合使得可以利用 SiC 纱线的弹性变形能力, 以获得具有高弹性变形极限因此不太可能在负载下破裂的 CMC 材料。BN 中间相通过使朝向纤维进行传播的裂缝被偏转而充当机械保险丝, 从而增加材料的寿命。

在第三步骤中, 主要是陶瓷的基质在纤维预制件的残余孔中形成, 所述纤维预制件包括由 BN 中间相涂覆的纱线, 从而获得 CMC 材料部件。

CMC 材料不可避免地经受开裂, 即使它不显著影响材料的机械性能, 仍然可以使周围的气体进入材料的芯部。制造材料时可能存在裂纹或微裂纹, 或者可能在使用时出现裂纹或微裂纹。遗憾的是, 这种材料更特别地用于在高温下在氧化气氛 (空气) 中的应用, 特别是在航空和航天领域。

为了保证良好的寿命, 因此, 期望形成防止周围气氛对纤维增强件或中间相产生腐蚀作用的屏障, 这是因为否则该材料的机械性质会降低。氮化硼氧化形成液体氧化物

B

2

0

3

, 其作为对氧的扩散屏障。尽管如此, 在存在水分的情况下, 液体 B

2

0

3

氧化物在高温下以挥发性氢氧化物 H

x

B

y

0

z

的形式蒸发。这种蒸发导致氮化硼层的氧化和腐蚀消耗。这会导致材料的机械性能降低。

本发明试图提出一种解决方案,用于提高 CMC 部件在高温下耐受氧化和腐蚀的能力。

发明目的和概述

为此,在第一方面,本发明提供一种复合材料部件,其包含由碳或陶瓷纱线制成的纤维增强件和主要为陶瓷的基质,该部件还包括覆盖纱线并存在于纱线和基质之间的第一中间相层,所述第一中间相层是掺杂有铝的氮化硼层,并且铝的原子含量在 5% 至 15% 的范围内。

下面,术语“B(A1)N中间相层”或“第一中间相层”用于表示上述由掺杂铝的氮化硼制成的第一中间相层。

与纯 BN 的中间相层相比, B(A1)N中间相层在高温湿气氛中具有改善的稳定性,并且对氧化和腐蚀现象的敏感性降低。更精确地,在 B(A1)N 中间相层中存在至少 5% 原子百分比的铝导致该层对氧化和液体 B

2

0

3

氧化物的抗性改善,所述液体 B

2

0

3

氧化物是通过在潮湿和高温的气氛中形成定义为 aB

2

0

3

. bAl

2

0

3

(其中 a 和 b 是整数)的化合物晶体而以物理化学的方式保留。此外,将 B(A1)N 中间相层中铝的原子含量限制在不大于 15% 使得该层具有令人满意的裂纹偏转性能。如果在基于硼氮化的层中铝的原子含量超过 15%, 则该层不再具有其裂纹偏转功能, 并且包含该层的材料的寿命降低。因此,本发明提供了 CMC 部件,其在高温下在氧化和湿润的介质中具有改善的寿命。

在一个实施方式中,第一中间相层可以与纱线接触。

在一个变型中,该部件还包括位于纱线和第一中间相层之间的第二氮化硼中间相层。特别地,在这种情况下,第一中间相层可以与第二中间相层接触。

在一个实施方式中,该部件可以包括与第一中间相层接触的含硅层。

与 B(A1)N 中间相层接触的含硅层有利地通过添加硅以形成硼硅酸盐玻璃来进一步稳定 B

2

0

3

玻璃,从而进一步提高部件在高温下承受氧化和腐蚀的能力。

特别地,所述含硅层可以存在于纱线和第一中间相层之间。在变体或组合中,基质可

以具有包括与第一中间相层接触的硅的部分。

在一个实施方式中,第一中间相层的铝的原子含量范围为 5% 至 12%。具体地,第一中间相层的铝的原子含量范围可为 7% 至 12%。

本发明还提供了一种制造如上所述的部件的方法,所述方法至少包括以下步骤:

-在纱线上形成第一中间相层;

-通过进行一次或多次纺织操作由纱线制造纤维预制件,所述纤维预制件用于形成要获得的部件的纤维增强件;和

-在第一中间相层上的纤维预制件的孔中形成主要为陶瓷的基质。

在一种实施方式中,通过化学气相渗透或沉积,在纱线上形成第一中间相层。特别地,第一中间相层可以由反应气相制成,所述反应气相包含三氯化硼  $\text{BCl}_3$

3

、氨  $\text{NH}_3$

3

和包含铝的前体气体。举例来说,包含铝的前体气体可选自:三甲基铝、三氯化铝、乙酰丙酮铝、异丙醇铝、乙醇铝、以及它们的混合物。

本发明还提供了使用如上所述的部件的方法,该方法包括在氧化和湿润的介质中在高于或等于  $800^\circ\text{C}$  的温度下使用所述部件的步骤。

## 附图说明

本发明的其它特点和优势通过下文关于非限制性方式的描述并参照附图而显见,附图中:

图 1 是本发明的部件的第一示例的截面示意图和局部视图;

图 2 是本发明的部件的第二示例的截面示意图和局部视图;

图 3 和 4 是表示制造图 1 和 2 中所示部件的连续步骤流程图;

图 5 是本发明的部件的第三示例的截面示意图和局部视图;

图 6 是示出能够制造图 5 中所示部件的连续步骤的流程图;和

图 7 显示腐蚀试验的结果,该试验比较了 BN 中间相抵抗腐蚀的能力与 B(A1)N 中间相的相应能力。

## 具体实施方式

图 1 示出了本发明的部件 1 的第一示例。

部件 1 包括纤维增强件,其包括多个由碳或陶瓷制成的纱线 12。举例来说,可以使用由供应商 NGS 提供的名称为“Nicalon”“HiNicalon”或实际上“HiNicalonTypeS”的碳化硅纱线。举例来说,可用的碳纱线由供应商 Toray 以名称 ToraycaT3003K 供应。

在所示例中,部件 1 具有 B(A1)N 中间相层 14。在该示例中,作为铝含量受限的结果,B(A1)N 中间相层 14 在复合材料中实现脆性释放 (embrittlement relief) 的功能,该功能有助于使在传播通过基质后到达中间相的任何裂纹发生偏转,从而防止或延迟由

这种裂纹引起的纱线的任何破裂。与由纯 BN 制成的中间相层相比, B(A1)N 中间相层 14 在高温潮湿气氛下也表现出改善的稳定性, 并且对氧化和腐蚀现象的敏感性较低, 因此使部件 1 具有更好的使用寿命。如上所述, B(A1)N 中间相层中铝的存在导致该层对氧化和液体 B

2

0

3

氧化物的抗性改善, 所述液体 B

2

0

3

氧化物通过在潮湿和高温的气氛中形成定义为 aB

2

0

3

. bAl

2

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/648137041111007005>