



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 29 176 T2** 2006.08.24

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 059 274 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 29 176.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 304 405.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.12.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.08.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C04B 35/80 (2006.01)**  
**C04B 35/573 (2006.01)**

(73) Patentinhaber:  
**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US**

(74) Vertreter:  
**Rüger und Kollegen, 73728 Esslingen**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE**

(72) Erfinder:  
**Corman, Gregory Scott, Ballston Lake, New York  
12019, US; Luthra, Krishan Lal, Schenectady, New  
York 12309, US**

(54) Bezeichnung: **Mit Silicium dotiertem Bornitrid beschichtete Fiber für Verbundwerkstoffe, die mit geschmolze-  
nen Silicium infiltriert sind**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft dichte keramische Matrixverbundstoffe, die für Hochtemperaturanwendungen in wasserhaltigen Umgebungen geeignet sind. Diese Erfindung betrifft ferner mit siliziumdotiertem Bornitrid beschichtete Fasern in mit Siliziumschmelze infiltrierten keramischen Matrixverbundstoffen. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Schützen keramischer Fasern mittels einer auf siliziumdotiertem Bornitrid basierenden Beschichtung in Silizium-Siliziumkarbid-Keramik-Matrixverbundstoffen, die nassen, wässrigen Umgebungen ausgesetzt sind.

**[0002]** Konstruktionsmaterialien müssen heute im Betrieb relativ hohen Temperaturen standhalten. Die meisten Keramikmaterialien weisen im Falle von Legierungen nach dem Stand der Technik bei Temperaturen oberhalb des Betriebsbereichs eine gute Langzeitstabilität gegen Kriechen und chemischen Angriff auf. Allerdings kommt es bei Keramikwerkstoffen aufgrund ihrer geringen Bruchenergien zu plötzlichem Versagen. Auch verhältnismäßig geringe Defekte können die Ausbreitung von Rissen einleiten, die in der Lage sind, sich schlagartig durch das Keramikteil hindurch fortzusetzen. Die Forschung sucht daher nach Wegen zur Verbesserung der Bruchfestigkeit von Keramikwerkstoffen, d.h. diesen Zähigkeit zu verleihen, ohne Einbußen hinsichtlich ihrer ausgezeichneten Eigenschaften hinnehmen zu müssen.

**[0003]** Eine Möglichkeit, um Keramikwerkstoffen Festigkeit zu verleihen, basiert auf der Erzeugung von faserverstärkten keramischen Verbundstoffen. Die faserverstärkten Keramikwerkstoffe werden im Allgemeinen als keramische Matrixverbundstoffe oder CMCs (= Ceramic Matrix Composites) bezeichnet. Beispiele solcher faserverstärkten Keramikwerkstoffe sind aus US 5 593 728, EP 0798281 und US 5 643 514 bekannt. Faserverstärkte keramische Verbundstoffe weisen eine höhere Temperaturbeständigkeit und ein geringeres Gewicht auf als herkömmlich verwendete Superlegierungen. Sie kommen daher für den Einsatz in Flugzeugen und Leistungsgeneratorsystemen in Betracht. In diesen potentiellen Anwendungen sind faserverstärkte keramische Verbundstoffe erschweren thermischen und mechanischen Bedingungen ausgesetzt. Obwohl die faserverstärkten Verbundstoffe normalerweise darauf eingerichtet sind, um unterhalb ihrer Matrixbruchbelastungsspannung verwendet zu werden, lässt sich eine zufällige Überbeanspruchung, sei diese thermisch aufgrund eines Wärmeschocks oder mechanisch durch Aufprall eines Fremdkörpers, kaum ausschließen.

**[0004]** In der faserverstärkten Verbundmatrix entstehen Risse, wenn der Verbundstoff einer Belastung unterworfen wird, die seine Matrixbruchbelastungs-

grenze übersteigt. Derartige Risse bleiben auch noch geöffnet, wenn die Betriebsbelastung danach auf einen Wert unterhalb der Matrixbruchbelastungsspannung reduziert wird, so dass Beschichtungen und/oder Fasern Umgebungseinflüssen ausgesetzt sind. Das Vorhandensein von Rissen in faserverstärkten Verbundstoffmatrices wird daher den Betrieb und die Langlebigkeit der Verbundstoffe beeinträchtigen, insbesondere falls die Risse durch die Dicke des Verbundstoffes hindurch verlaufen.

**[0005]** Über diese Risse gelingt es gasförmigen Phasen aus der Umgebung möglicherweise rasch in den Verbundstoff einzudringen. Sauerstoff ist sogar in der Lage, durch außerordentlich kleine Risse in der Matrix sehr rasch zu diffundieren. Es kommt möglicherweise zu einer Oxidation von Fasern und einer eventuell darauf vorhandenen Beschichtung aufgrund des durch den Riss diffundierenden Sauerstoffs. Sauerstoff reagiert mit der Faserbeschichtung und gegebenenfalls mit der Faser, wobei eine örtliche Bindung zwischen der Faser und der Matrix hervorgerufen wird. Ein Ausfall der Faser wird aufgrund der resultierenden Konzentration mechanischer Spannungen und einer Faserzermürbung an diesem Bindungsort seinen Ausgang nehmen. Dasselbe passiert, wenn die Faserenden exponiert sind. Dieser Vorgang setzt sich fort, bis die übrigen Fasern nicht mehr in der Lage sind, die Last zu tragen, und es kommt zu einem Bruch des Verbundstoffs bei einer Belastung, die erheblich geringer als die Festigkeitsgrenze ist. Wegen der starken Bindung zwischen der Faser und der Matrix verliert der Verbundstoff außerdem an Zähigkeit. Daher stellt die Oxidation der Faserbeschichtung, gefolgt von der Oxidation der Faser an der Basis des Risses ein ernstes Problem dar, das die Lebensdauer keramischer Matrixverbundstoffe beschränkt.

**[0006]** Im Allgemeinen war Kohlenstoff oder Bornitrid bisher das Material der Wahl für Faserbeschichtungen im Falle von keramischen Matrixverbundstoffen für den Einsatz unter hohen Temperaturen. Diese Materialien sorgen für einen Schutz der Faser während der Verarbeitung eines Verbundstoffs und schaffen außerdem eine schwache Faser-Matrix-Grenzschicht, die die Festigkeit des Verbundstoffs durch Faserausziehen oder Faser-Matrix-Ablösung steigert. Allerdings oxidiert Kohlenstoff in jeder sauerstoffhaltigen Umgebung, und Bornitrid neigt bei hohen Temperaturen zur Oxidation und einer anschließenden Verflüchtigung, insbesondere in Atmosphären mit hohen Wasserdampfpartialdrücken, z.B. in Atmosphären von Verbrennungsprodukten von Brennstoff, wie sie in Gasturbinen entstehen. Oxidation und Verdunstung der Bornitrid-Beschichtungen führte zu einer Bindung von Faser und Matrix, was den Verbundstoff spröde werden lässt. Es ist daher erwünscht, über eine Faserbeschichtung zu verfügen, die Faser-Matrix-Ablösung aufweist, jedoch ge-

gen Oxidation und stark wasserhaltige Umgebungen beständiger ist.

**[0007]** Die interessierenden keramischen Matrixverbundstoffe für Triebwerkanwendungen konzentrieren sich auf Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe, die eine mit Kohlenstofffasern gefüllte Kohlenstoffmatrix aufweisen, und Siliziumkarbid-Verbundstoffe, die eine mit Siliziumkarbidfasern gefüllte Siliziumkarbidmatrix aufweisen, wobei die Fasern gewöhnlich beschichtet sind. Eine wichtige Beschränkung der Verwendung von carbonisierten Konstruktionsmaterialien ist deren Neigung, bei hoher Temperatur in sauerstoffhaltigen Umgebungen zu oxidieren. Sauerstoff greift die Oberfläche des carbonisierten Materials an und dringt in die Poren von unvermeidlichen Zwischenräumen ein, wobei die Oberflächen der Poren oxidiert werden und das Material zunehmend geschwächt wird. Die oxidierende Atmosphäre, die die Fasern, nämlich Kohlenstoff- und Graphitfasern, erreicht, bewirkt eine kritische Verschlechterung der Verbundstoffstruktur. Ein Ansatz zur Vermeidung der Oxidation von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen war der Einsatz von Glasbildnern als Oxidationsinhibitoren. Die Glasbildner werden für Beschichtungen verwendet, die den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff außen umgeben. Trotz der Fortschritte, die für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe erzielt wurden, besteht noch ein Bedarf nach einer Verbesserung von Keramikverbundstoffen mit Blick auf ihre Temperaturfestigkeit und mechanischen Eigenschaften.

**[0008]** Siliziumkarbid-Siliziumkarbid-Verbundstoffe sind Verbundstoffe, bei denen Siliziumkarbidfasern in eine Siliziumkarbidmatrix gebunden sind. Ein Verfahren zur Herstellung von Siliziumkarbid-Verbundstoffen verwendet chemische Dampfinfiltration. Im vorliegenden Fall werden aus dem Faserwerkstoff hergestellte Tuschichten durch chemische Dampfinfiltration mit Bornitrid beschichtet. Diese benötigt für die Abscheidung von etwa 0,5 Mikrometer Beschichtungsmaterial etwa ein Tag. Die Tuschichten werden anschließend durch chemische Dampfinfiltration etwa 10 bis 20 Tage lang mit Siliziumkarbid beschichtet. Ein Ansatz zur Vermeidung der Oxidation von Siliziumkarbid-Verbundstoffen war die Verwendung eines sauerstoffabfangenden dichtungsbildenden Region, die in enger Berührung mit den keramischen Fasern und einer Ablöseschicht steht, wie es in dem US-Patent 5 094 901 beschrieben ist.

**[0009]** Es besteht ein Bedarf nach einem verbesserten keramischen Matrixverbundstoff, der Verstärkungsfasern wirkungsvoll vor Oxidation und wasserhaltigen Umgebungen schützt. Es besteht ferner ein Bedarf für ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Matrixverbundstoffs, das weniger Zeit benötigt als die chemischen Dampfinfiltrationsverfahren für Siliziumkarbid-Siliziumkarbid-Verbundstoffe und

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe. Ferner besteht ein Bedarf nach einem Verfahren zum Herstellen von Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoffen und Artikeln, die anhand von Siliziumschmelze-Infiltration erzeugt sind, die in trockenen und wasserdampfhaltigen Umgebungen bei hohen Temperaturen von mehr als etwa 600°C Schutz bietet.

**[0010]** Diese Aufgaben werden durch die Entwicklung eines faserverstärkten Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoffs gelöst, der eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen in trockenen oder wasserhaltigen Umgebungen aufweist. Die Erfindung schafft ein Verfahren zum Schützen der Faser-Matrix-Grenzschicht in den Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoffen, indem die Fasern mit siliziumdotierten Bornitrid beschichtet werden. Die Fasern werden zusätzlich dadurch geschützt, dass der Bornitrid-Beschichtung Silizium beigemischt wird, wodurch eine glasartige Substanz entsteht. Ein problematischer Faktor ist das Verhältnis von Silizium zu Bor in der Beschichtung, z.B. das atomare Verhältnis oder Gewichtsverhältnis, das einzusetzen ist, um die Korrosionsbeständigkeit des Verbundstoffs insbesondere in wasserhaltigen Umgebungen bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Festigkeit des Verbundstoffs zu verbessern.

**[0011]** Ein Vorteil dieser Erfindung besteht darin, dass die Verbundstoffeigenschaften erhalten bleiben, wenn der Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoff relativ hohen Belastungen unterworfen wird, die die Matrixbruchbelastungsgrenze übersteigen. Da die auf siliziumdotiertem Bornitrid basierende Beschichtung die darunterliegende Faser schützt, wird die Festigkeit des Silizium-Siliziumkarbid-Verbundstoffs insgesamt in oxidativen und wasserhaltigen Umgebungen aufrecht erhalten.

**[0012]** Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung, ist ein Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von mit faserigem Material verstärkten Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoffen geschaffen, mit den folgenden Schritten: Auswählen einer Vorform, die eine Beimischung enthält, die ein faseriges Material, das mit einer von reinem Bornitrid hin zu mit Silizium dotierten Bornitrid fortlaufend gradierten Beschichtung versehen ist, und ein Matrixbestandteilmaterial aufweist, das Partikel enthält, die aus der Gruppe ausgewählt werden, zu der Kohlenstoff, Siliziumkarbid und Mischungen davon gehören; Einschleusen/Infiltrieren mindestens von geschmolzenem Silizium in die Vorform, um einen dichten, verstärkendes faseriges Material enthaltenden Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoff zu bilden, bei dem das faserige Material wenigstens 5 Volumenprozent des Verbundstoffs aufweist.

**[0013]** Vorzugsweise kann das faserige Material aus der Gruppe ausgewählt werden, zu der gehören:

Fasern, Filamente, Stränge, Bündel, Einkristallfäden, Tuch, Filz und eine Kombination davon. Das faserige Material kann kontinuierlich oder diskontinuierlich sein. Das faserige Material kann Siliziumkarbid enthalten, wobei ein Kern oder Substrat von Siliziumkarbid umhüllt ist, oder wobei Siliziumkarbid ein Kern oder Substrat ist.

**[0014]** Das faserige Material kann die auf siliziumdotiertem Bornitrid basierende Beschichtung und eine oder mehrere zusätzliche Beschichtungen aufweisen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, zu der gehören: Bornitrid, Kohlenstoff, Karbide von Bor, Chrom, Hafnium, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon, Nitride von Hafnium, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon, Boride von Hafnium, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon, Oxide von Aluminium, Yttrium, Titan, Zirkonium, Beryllium, Silizium, Selten-Erd-Metalle und Mischungen davon.

**[0015]** Die zusätzlichen Beschichtungen können aus der Gruppe ausgewählt werden, zu der gehören: Bornitrid, Kohlenstoff, Siliziumkarbid, mit Silizium dotiertes Bornitrid, Siliziumnitrid und Mischungen davon.

**[0016]** Die auf siliziumdotiertem Bornitrid basierende Beschichtung kann etwa 5 bis 40 Gewichtsprozent (vorzugsweise etwa 10 bis 25 Gewichtsprozent, und eher bevorzugt etwa 11 bis 19 Gewichtsprozent) Silizium enthalten.

**[0017]** Der Kohlenstoff in der Beimischung kann elementarer Kohlenstoff sein und kann aus der Gruppe ausgewählt werden, zu der gehören Graphit, Partikel, Flocken, Einkristallfäden, Fasern eines amorphen, monokristallinen oder polykristallinen Kohlenstoffs, verkohlte Pflanzenfasern, Lampenruß, fein verteilte Kohle, künstliche Kohle, verkohlte Polymerfasern, Filz, Kunstseide, Polyacrylonitril, Polyacetylen und Mischungen davon.

**[0018]** Der Silizium-Siliziumkarbid-Verbundstoff kann eine dichte Matrix enthalten, die eine elementare Siliziumphase und eine Siliziumkarbidphase enthält und eine Porosität von weniger als etwa 20 Volumenprozent aufweist.

**[0019]** Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung ist ein faserverstärkter Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoff geschaffen, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine verbesserte Beständigkeit gegen Oxidation und Verflüchtigung aufweist und siliziumdotiertem Bornitrid beschichtetes faseriges Material in einer Silizium-Siliziumkarbid-Matrix enthält, wobei die auf siliziumdotiertem Bornitrid basierende Beschichtung zwischen etwa 5 bis 40 Gewichtsprozent Silizium enthält.

**[0020]** Der Artikel kann aus einem keramischen Matrixverbundstoff hergestellt sein, der eine elementare Siliziumphase, eine Siliziumkarbidphase und beschichtetes faseriges Material enthält, wobei das faserige Material wenigstens eine Beschichtung von siliziumdotiertem Bornitrid aufweist.

**[0021]** Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen mit Bezug auf die Zeichnungen eingehender beschrieben:

**[0022]** [Fig. 1](#) zeigt in einer schematischen Darstellung das Verhalten einer Ablösungscharakteristik und einer Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen im Zusammenhang mit dem Siliziumanteil in Faserbeschichtungen die auf siliziumdotiertem Bornitrid basieren.

**[0023]** [Fig. 2](#) veranschaulicht in einem Graph das Zugspannungs-Dehnungsverhalten eines mit Siliziumschmelze infiltrierten keramischen Matrixverbundstoffs, der mit Siliziumkarbidfasern verstärkt ist, die mit siliziumdotiertem Bornitrid beschichtet sind, das 15 Gewichtsprozent Silizium enthält.

**[0024]** [Fig. 3](#) veranschaulicht in einem Graph die Oxidation/Verflüchtigung von Beschichtungsmaterial als Funktion des Gewichtsprozentanteils von Silizium in der Beschichtung im Falle von Oxidationsbehandlungen für vierundzwanzig Stunden in einer Atmosphäre, die zehn Prozent Sauerstoff und neunzig Prozent Wasser enthält.

**[0025]** [Fig. 4](#) veranschaulicht in einem Graph das Verhalten der Faserbeschichtungen in einem Verbundstoff für verschiedene Spiegel einer Siliziumdotierung durch Abtragen der Zerreißgrenze (ksi) und der Spannung an der Zerreißgrenze (%) gegenüber dem Gewichtsprozentanteil von Silizium.

**[0026]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von mit siliziumkarbidhaltigen Fasern verstärkten dichten Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoffen, wobei die Fasern wenigstens mit einer auf siliziumdotiertem Bornitrid basierenden Beschichtung beschichtet sind, und den auf diese Weise erzeugten Artikel. Das in der vorliegenden Erfindung geschaffene Matrixmaterial ist ein mittels geschmolzenem Silizium infiltriertes Silizium-Siliziumkarbid, das Endformproduktionsseigenschaften aufweist und einfach herzustellen ist.

**[0027]** Die vorliegende Erfindung erzeugt einen keramischen Matrixverbundstoff, der dicht ist, d.h. im Allgemeinen eine Porosität von weniger als etwa 20 Volumenprozent aufweist. Der Verbundstoff enthält ein faseriges Material, in dem die faserige Stoffkomponente wenigstens etwa 5 Volumenprozent des Verbundstoffs ausmacht und wenigstens eine auf siliziumdotiertem Bornitrid basierende Beschichtung

{B(Si)N} mit einem Gewichtsverhältnis von Silizium gegenüber dem Gesamtgewicht der {B(Si)N}-Beschichtung zwischen etwa 5 Gewichtsprozent bis etwa 40 Gewichtsprozent aufweist; und eine Verbundmatrix mit wenigstens etwa 1 Volumenprozent einer Phase elementaren Siliziums, das im Wesentlichen auf Silizium basiert. Die elementare Siliziumphase enthält im Wesentlichen Silizium, kann jedoch auch andere Elemente in Lösung enthalten, z.B. Bor. Weiter wurde entdeckt, dass beschichtete Fasern Schutz gegen Oxidation bieten und Verbundstoffe ergeben, die gegenüber hohen Temperaturen und nassen oder trockenen Umgebungen unempfindlich sind.

**[0028]** Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung ist durch ein Verfahren zur Herstellung eines Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoffs vorgesehen, der verbesserte Eigenschaften in oxidativen und nassen Umgebungen aufweist, mit den Schritten: Abscheidung wenigstens einer auf siliziumdotiertem Bornitrid basierende Beschichtung auf einem siliziumkarbidhaltigen faserigen Material, wobei die Beschichtung eine äußere Fläche des faserigen Materials im Wesentlichen bedeckt; Beimischen eines Matrixbestandteilmaterials, das Partikel aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, zu der Kohlenstoff, Siliziumkarbid und Mischungen davon gehören, zu dem faserigen Material; Formen der Beimischung zu einer Vorform; Infiltrierung der Vorform mit einem Infiltrat das im Wesentlichen geschmolzenes Silizium enthält; und Kühlung der infiltrierten Vorform, um den Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoff hervorzu bringen, wobei ein Gewichtsverhältnis von Silizium gegenüber dem Gesamtgewicht der B(Si)N-Beschichtung zwischen etwa 5 Gewichtsprozent bis etwa 40 Gewichtsprozent beträgt.

**[0029]** In dem hier verwendeten Sinne bezeichnet der Begriff "Kohlenstoff" sämtliche Formen von elementaren Kohlenstoff, beispielsweise Graphit, Partikel, Flocken, Einkristallfäden oder Fasern aus amorphen, monokristallinen oder polykristallinen Kohlenstoff, verkohlten Pflanzenfasern, Lampenruß, fein verteilter Kohle, künstlicher Kohle und verkohlten Polymerfasern oder -filzen, z.B. Kunstseide, Polyacrylonitril und Polyacetylen. "Faseriges Material" bezeichnet beispielsweise Fasern, Filamente, Stränge, Bündel, Einkristallfäden, Tuch, Filz und Kombinationen davon. Die Fasern können kontinuierlich oder diskontinuierlich sein. "Siliziumkarbidhaltige Fasern bzw. faseriges Material" bezieht sich beispielsweise auf heute verfügbare Stoffe, bei denen Siliziumkarbid einen Kern oder ein Substrat umhüllt, oder Siliziumkarbid ein Kern oder Substrat ist. Zu weiteren Kernmaterialien, die durch Siliziumkarbid umhüllt sein können, gehören Kohlenstoff und Wolfram. Das faserige Material kann von amorpher, kristalliner oder daraus gemischter Natur sein. Das kristalline Material kann mono- oder polykristallin sein. Beispiele von siliziumkar-

bidhaltigen faserigen Materialien sind Siliziumkarbid, Si-C-O, Si-C-O-N, Si-C-B, und Si-C-O-Metall, wobei die Metallkomponente variieren kann, jedoch häufig Titan, Zirkonium oder Bor ist. Aus dem Stand der Technik sind Verfahren bekannt, die organische Präkursorsubstanzen benutzen, um siliziumkarbidhaltige Fasern hervorzubringen, die eine große Vielfalt von Elementen in die Fasern einführen können. Zu diesen Fasern zählen beispielsweise Nicalon™, Hi-Nicalon™ und Hi-Nicalon S™, eingetragene Handelsmarken von Nippon Carbon Company, Ltd., Yokohama, Japan; Tyranno™-Fasern, eine eingetragene Handelsmarke von Ube Industries, Ltd., Ube City, Yamaguchi, Japan; und Sylramic™-Fasern, eine eingetragene Handelsmarke von Dow Corning Corporation, Midland, Michigan.

**[0030]** Bei der Durchführung des vorliegenden Verfahrens wird ein Beschichtungssystem auf das faserige Material aufgelegt, das zumindest keinen wesentlichen Abschnitt des faserigen Materials exponiert zurück lässt, und vorzugsweise das Material vollständig beschichtet. Das Beschichtungssystem kann eine einzige Beschichtung oder eine Reihe von Beschichtungen enthalten. Im Falle von nur einer Beschichtung ist diese eine mit Silizium dotierte Bornitrid-{B(Si)N}-Beschichtung oder eine von Bornitrid hin zu siliziumdotiertem Bornitrid gradierte Beschichtung. Die Beschichtung sollte kontinuierlich, frei von jeder wesentlichen Porosität und vorzugsweise porrenfrei und sehr gleichmäßig sein. Die Silizium enthaltende Verbindung ist in ausreichender Menge in der Beschichtung vorhanden, um ein Gewichtsverhältnis von Silizium zu dem Gesamtgewicht der B(Si)N-Beschichtung zwischen etwa 5 bis etwa 40 Gewichtsprozent aufzuweisen. Der bevorzugte Bereich beträgt etwa 10 bis 25 Gewichtsprozent, und der am meisten bevorzugte Bereich beträgt etwa 11 bis 19 Gewichtsprozent.

**[0031]** Die B(Si)N-Beschichtung kann chemisch als eine unzerlegbare Mischung von Bornitrid (BN) und Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) angesehen werden, deren Natur amorph oder kristallin sein kann. Verschiedene Spiegel einer Siliziumdotierung würden unterschiedlichen Verhältnissen von BN zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , entsprechen, und es kann eine ganze Bandbreite von B(Si)N Zusammensetzungen von reinem BN bis zu reinem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in Betracht gezogen werden. An dem einen äußersten Randbereich ergibt reines BN eine gute Faser-Matrix-Ablösungscharakteristik für einen keramischen Matrixverbundstoff, jedoch ist die Beständigkeit gegen Oxidation/Verflüchtigung unzureichend. Am anderen Ende des Bereichs weist reines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zwar sehr gute Resistenz gegen Oxidation/Verflüchtigung auf, erbringt allerdings nicht eine schwache Faser-Matrix-Grenzschicht, die einer Faserablösung während eines Verbundstoffbruchs dient. Bei den dazwischenliegenden Zusammensetzungen existiert ein Bereich von Siliziumanteilen, wo das B(Si)N so-

wohl eine gute Faser-Matrix-Ablösungscharakteristik erzielt als auch sehr stabil gegenüber Umwelteinflüssen ist. Diese ist schematisch in [Fig. 1](#) dargestellt.

**[0032]** Ein Bereich von Gewichtsprozentsatz an Silizium in der B(Si)N-Beschichtung beträgt etwa 5 bis etwa 40 Gewichtsprozent, und vorzugsweise etwa 10 bis etwa 25 Gewichtsprozent, und am meisten vorzuziehen etwa 11 bis etwa 19 Gewichtsprozent Silizium.

**[0033]** Zusätzlich zu wenigstens einer B(Si)N-Beschichtung lassen sich auch andere B(Si)N enthaltende Konfigurationen verwenden, beispielsweise mehrere Schichten von B(Si)N mit anfänglichen und/oder intermediären Kohlenstoffschichten, oder eine anfängliche B(Si)N-Schicht gefolgt von weiteren Beschichtungen aus Siliziumkarbid oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , oder mit über dem B(Si)N aufgebracht zusätzlichen Schichten, die auf einer mit Silizium benetzbaren Beschichtung basieren, z.B. aus Kohlenstoff oder aus Kombinationen der oben erwähnten Stoffe.

**[0034]** Noch weitere Beispiele von Beschichtungssystemen, die in einer beliebigen Kombination mit einer B(Si)N-Beschichtung auf den Fasern oder dem faserigen Material verwendet werden, sind: Bornitrid und Siliziumkarbid, Bornitrid, Siliziumnitrid, Bornitrid, Kohlenstoff, Siliziumnitrid, usw. Beispiele von weiteren für diese Erfindung in Betracht kommenden Beschichtungen auf dem faserigen Material sind Nitride, Boride, Karbide, Oxide, Silizide oder sonstige ähnliche keramische feuerfeste Materialien. Beispiele für keramische Karbidbeschichtungen sind Karbide von Bor, Chrom, Hafnium, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon. Beispiele keramischer Nitride, die in dem vorliegende Verfahren von Nutzen sind, sind die Nitride von Hafnium, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon. Zu Beispielen keramischer Boride zählen die Boride von Hafnium, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon. Beispiele von Oxidbeschichtungen sind Oxide von Aluminium, Yttrium, Titan, Zirkonium, Beryllium, Silizium und der Selten-Erden. Die Dicke der Beschichtungen kann zwischen etwa 0,3 bis 5 Mikrometer betragen.

**[0035]** Wie erwähnt, kann das faserige Material mehr als eine Beschichtung aufweisen. Eine zusätzliche Schutzschicht lässt sich mit Silizium benetzen und kann etwa 500 Ångström bis etwa 3 Mikrometer dick sein. Beispiele nützlicher mit Silizium benetzbarer Materialien sind elementarer Kohlenstoff, Metallkarbid, eine Metallbeschichtung, die spätere mit geschmolzenem Silizium reagiert, um ein Silicid zu bilden, ein Metallnitrid, beispielsweise Siliziumnitrid, und ein Metallsilizid. Elementarer Kohlenstoff ist bevorzugt und wird gewöhnlich auf der darunterliegenden Beschichtung in Form eines pyrolytischen Kohlenstoffs abgeschieden. Im Allgemeinen ist das Me-

tallkarbid ein Karbid von Silizium, Tantal, Titan oder Wolfram. Gewöhnlich ist das Metallsilizid ein Silizid von Chrom, Molybdän, Tantal, Titan, Wolfram und Zirkonium. Das Metall, das später mit geschmolzenem Silizium reagiert, um ein Silizid zu bilden, muss einen Schmelzpunkt aufweisen, der über demjenigen des Siliziums liegt und vorzugsweise mehr als etwa  $1450^\circ\text{C}$  beträgt. Gewöhnlich sind das Metall und dessen Silizid in dem vorliegenden Verfahren fest. Beispiele derartiger Metalle sind Chrom, Molybdän, Tantal, Titan und Wolfram.

**[0036]** Es können bekannte Techniken eingesetzt werden, um Beschichtungen aufzubringen, die im Allgemeinen mittels Niederdrucktechniken durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase aufgebracht werden.

**[0037]** In diesem Verfahren können Fasern zu Strängen gebündelt und mit einer einzelnen oder einer Kombination von Beschichtungen beschichtet werden. Den Strängen wird eine Struktur verliehen, die anschließend mit geschmolzenem Silizium infiltriert wird. In diesem Verfahren wird häufig eine Bornitrid-Beschichtung auf der Faser eingesetzt, um die Faser vor dem Angriff des geschmolzenen Siliziums zu schützen, oder es dient dem Ablösen. Die auf siliziumdotiertem Bornitrid basierende Beschichtung tritt in diesem Fall zu der undotierten Bornitrid-Beschichtung hinzu oder an deren Stelle. Die Beschichtungen in dieser Erfindung können von einem undotierten Bornitrid hin zu einer mit Silizium dotierten Bornitrid-Beschichtung gradiert sein. Es kommen auch nicht gradierte Beschichtungen für den Einsatz in dieser Erfindung in Betracht.

**[0038]** Ein weiteres Verfahren, das verwendet wird, um Siliziumkarbid-Silizium-Verbundstoffe zu erzeugen, verwendet Fasern in Form eines Tuchgewebes oder einer 3D-Struktur, die mit Blick auf die gewünschte Gestalt geschichtet werden. Eine Bornitrid-Beschichtung wird auf die Tuchschichten durch chemische Dampfinfiltration aufgelegt, wie es oben erwähnt ist, und eine auf siliziumdotiertem Bornitrid basierende Beschichtung wird dann zusätzlich zu der undotierten Bornitrid-Beschichtung oder anstelle derselben treten. Auf der Bornitrid-Beschichtung können zusätzliche Schichten von Siliziumkarbid oder Siliziumnitrid angebracht sein. Die Beschichtungen in dieser Erfindung können von einer undotierten Bornitrid hin zu einer mit Silizium dotierten Bornitrid-Beschichtung gradiert sein. Es kommen auch nicht gradierte Beschichtungen für den Einsatz in der vorliegenden Erfindung in Betracht. Die Struktur wird anschließend in einem Schlamm verarbeitet und mit geschmolzenem Silizium schmelzinfiltiert. Das geschmolzene Silizium kann geringe Mengen an sonstigen Elementen, z.B. Bor und Molybdän, enthalten.

**[0039]** Wie oben erwähnt, wird dem beschichteten

faserigen Material ein Matrixmaterial beigemischt, das wenigstens ein Kohlenstoff- oder Siliziumkarbid oder eine Mischung von Kohlenstoff- und Siliziumkarbidmaterial enthält. Andere Elemente oder Verbindungen können der Beimischung zugegeben werden, um unterschiedliche Eigenschaften oder Strukturen für den Verbundstoff zu erzielen. Die spezielle Zusammensetzung der Beimischung lässt sich empirisch ermitteln und hängt weitgehend von der speziell gewünschten Zusammensetzung ab, d.h. von den speziellen Eigenschaften, die der Verbundstoff aufweisen soll. Allerdings enthält die Beimischung in jedem Fall ausreichend elementaren Kohlenstoff, oder Siliziumkarbid, oder Mischungen von Kohlenstoff und Siliziumkarbid, um die Erzeugung des erfindungsgemäßen Silizium-Siliziumkarbid-Matrixverbundstoffs zu ermöglichen. Insbesondere sollte die Vorform ausreichend elementaren Kohlenstoff oder Siliziumkarbid oder Mischungen von Kohlenstoff und Siliziumkarbid enthalten, von denen in der Regel die meisten oder sämtliche durch die Beimischung zur Verfügung gestellt werden können, und einige als eine zu opfernde Beschichtung auf dem faserigen Material vorgesehen sein können, um mit dem geschmolzenen Siliziuminfiltrat zu reagieren, um den Siliziumkarbid und Silizium enthaltenden erfindungsgemäßen Verbundstoff hervorzubringen. Im Allgemeinen liegt der Anteil an elementarem Kohlenstoff in der Beimischung im Bereich von etwa 0 Volumenprozent, oder von etwa 10 oder 20 Volumenprozent, bis nahezu etwa 100 Volumenprozent.

**[0040]** Die Mischung von Kohlenstoff oder Siliziumkarbid oder von Kohlenstoff und Siliziumkarbid in der Vorform kann in Form eines Pulvers vorliegen und kann eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als etwa 50 µm, eher bevorzugt weniger als etwa 10 µm aufweisen. Das in die Vorform infiltrierende geschmolzene Silizium basiert im Wesentlichen auf Silizium, kann jedoch auch elementares Bor enthalten, das eine beschränkte Löslichkeit in dem geschmolzenen Silizium aufweist. Das Siliziuminfiltrat kann außerdem Bor enthaltende Verbindungen oder sonstige Elemente oder Verbindungen enthalten.

**[0041]** Die Beimischung in der Vorform, die den Kohlenstoff oder das Siliziumkarbid oder die Mischung von Siliziumkarbid und Kohlenstoff enthält, wird von dem geschmolzenen Siliziuminfiltrat benetzt. Bei der Durchführung des vorliegenden Verfahrens wird die Vorform durch ein Infiltrationsmittel mit dem Siliziuminfiltrat in Berührung gebracht. Das Infiltrationsmittel ermöglicht die Infiltration des geschmolzenen Siliziuminfiltrats in die Vorform. Das durch Bezugnahme mit aufgenommenen US-Patent 4 737 328 offenbart eine Infiltrationstechnik. In dem vorliegenden Verfahren wird eine ausreichende Menge geschmolzenen Siliziuminfiltrats in die Vorform infiltriert, um den erfindungsgemäßen Verbundstoff hervorzubringen. Insbesondere ist das geschmolzene Silizi-

uminfiltrat beweglich und in hohem Maße mit jedem in der Vorform vorhandenen Kohlenstoff reaktiv, um Siliziumkarbid zu bilden. Außerdem bilden sich auf einer Siliziumphase basierende Taschen in der Matrix.

**[0042]** Die für die Infiltration erforderliche Zeitspanne lässt sich empirisch ermitteln und hängt weitgehend von der Größe der Vorform und dem Ausmaß der erforderlichen Infiltration ab. Im Allgemeinen ist die Infiltration in weniger als etwa 60 Minuten und häufig in weniger als etwa 10 Minuten abgeschlossen. Der sich ergebende infiltrierte Grundkörper wird in einer Atmosphäre und mit einer Geschwindigkeit gekühlt, die sich im Wesentlichen nicht schädlich auf diesen auswirkt.

**[0043]** Der vorliegende Verbundstoff enthält anschließend beschichtetes faseriges Material und eine Matrixphase. Die Matrixphase ist durch das beschichtete faserige Material verteilt und füllt im Allgemeinen den Raum weitgehend aus und wirkt gewöhnlich verbindend. Im Allgemeinen ist das beschichtete faserige Material von der Matrixphase völlig umhüllt. Die Matrixphase enthält eine auf Siliziumkarbid und Silizium basierende Phasenmischung. Das faserige Material weist einen Anteil von wenigstens etwa 5 Volumenprozent, oder wenigstens etwa 10 Volumenprozent in dem Verbundstoff auf. Die Matrix enthält eine Siliziumkarbidphase in einem Anteil von etwa 5 bis 95 Volumenprozent, oder etwa 10 bis 80 Volumenprozent, oder etwa 20 bis 60 Volumenprozent des Verbundstoffs. Die Matrix kann eine elementare Siliziumphase in einem Anteil von etwa 1 bis 30 Volumenprozent des Verbundstoffs enthalten.

**[0044]** Die folgenden Beispiele dienen zusätzlich einer Demonstration der Erfindung und sollen diese nicht beschränken.

#### BEISPIELE

**[0045]** A Hi-Nicalon-Siliziumkarbidfaserstrang wurde mit einer nominalen 1 Mikrometer dicken Beschichtung aus B(Si)N beschichtet, die etwa 15 Gewichtsprozent Silizium enthielt. Der beschichtete Strang wurde mit einem kohlenstoffhaltigen Schlamm vorimprägniert und auf eine Trommel gewickelt, um ein unidirektionales Vorimprägnierungsband zu bilden. Der Schlamm, aus dem die Matrix der Verbundstoffvorform abgeleitet wird, wurde zubereitet, indem in eine 250 Milliliter Polyethylenflasche 300 Gramm Zirkonerdeschleifmittel, 35 Gramm Siliziumkarbidpulver, 15 Gramm Kohlenstoffpulver, 8 Gramm Polyvinylbutyralharz, 14 Gramm eines von Furfurylalkohol abgeleiteten Harzes, 2 Gramm Dispersionsmittel, 40,32 Gramm Toluol und 26,77 Gramm 4-Methyl-2-Pentaton zugegeben wurden. Die Mischung wurde für zehn Minuten auf einen Farbschüttelapparat geschüttelt, um die Zutaten zu vermischen, und wurde anschließend für eine Stunde auf einer Kugel-

mühle angeordnet, um die Mischung vollständig zu homogenisieren. Nach einem Trocknen für zwei Stunden wurde das Band von der Trommel abgetrennt, in Abschnitte geschnitten, (ein 6-lagiger Verbundstoff mit 4 in der 0°-Richtung verstärkten Lagen und 2 in der 90°-Richtung verstärkten Lagen) von Hand ausgelegt und anschließend in einer erwärmten Presse bei 120°C und 100 Pfund pro Quadratfuß für 15 Minuten laminiert.

**[0046]** Die sich ergebende laminierte Verbundstoffvorform wurde über Nacht in einem Ofen bei 120°C angeordnet, um die Harze in der Matrix zu vernetzen. Das Ausbrennen des Bindemittel und die Infiltration mit Siliziumschmelze wurde in einem einzigen ununterbrochenen Arbeitsgang durchgeführt, jedoch können diese Arbeitsschritte auch getrennt durchgeführt werden. Die Verbundstoffvorform wurde auf einem Kohlenstoffgewebebeleg angeordnet, der auf einer mit Bornitrid beschichteten Graphitplatte getragen wurde. Eine ausreichende Menge Silizium (in Form einer Si-5%B-Legierung) wurde auf dem Beleg angeordnet, um den Beleg vollständig zu durchtränken und nach dem Schmelzen die Vorform auszufüllen. Die Anordnung wurde anschließend in einem Vakuumofen angeordnet, der ein Kohlenstoffwiderstandsheizelement und eine Kohlenstoffisolierung enthält, und der Ofen wurde mittels einer mechanischen Vakuumpumpe auf zwischen 2 Torr und 20 mTorr evakuiert. Die anfängliche Erwärmungsrate des Ofens betrug 0,75°C pro Minute bis zu einer Temperatur von 450°C. Die langsame Erwärmungsrate wird eingesetzt, um die Ausbrennraten des Polyvinylbutyralbinders und die Pyrolyse des Furfurylharzes zu begrenzen. Die Erwärmungsrate wurde anschließend auf 1°C pro Minute von 450°C bis 550°C gesteigert. Darauf folgend wurde der Ofen mit einer Rate von 4°C pro Minute auf 1380°C erhitzt und die Temperatur für zehn Minuten bei 1380°C gehalten, um ein Ausgleichen der Ofentemperatur zu ermöglichen. Anschließend wurde der Ofen mit einer Rate von 3°C pro Minute von 1380°C auf 1430°C erwärmt, die Temperatur für eine Zeitdauer von 20 Minuten bei 1430°C gehalten und anschließend mit einer Rate von 3°C Minute auf 1350°C abgekühlt. Der Ofencontroller ist dann programmiert, den Ofen mit einer Rate von 5°C pro Minute auf Raumtemperatur abzukühlen, jedoch lässt die Wärmekapazität des Ofens ein derart rasches Abkühlen in der Praxis nicht zu.

**[0047]** Nach dem Abkühlen des infiltrierten Verbundstoffgrundkörpers wurden die angebrachten Kohlenstoffgewebebelege entfernt und aus dem Verbundstoffpaneel wurden gerade Kanten aufweisende Zugstäbe mittels Diamantschneide- und schleiftechniken spanabhebend gefertigt. Die Stäbe wurden anschließend in einer Instron-Prüfeinrichtung bis zur Bruchgrenze auf Zugfestigkeit geprüft, wobei die Dehnung mit einem Berührungsdehnungsmesser ermittelt wurde. Typische resultierende Span-

nungs-Dehnungsdiagramme sind in [Fig. 2](#) zu sehen. Die auf eine Matrixrisbildung folgende hohe Festigkeit und hohe Dehnung kennzeichnen eine korrekte Faser-Matrix-Ablösung während des Bruchs.

**[0048]** [Fig. 3](#) zeigt die Oxidation/Verflüchtigung (den Masseverlust) von B(Si)N in Abhängigkeit von dem Gewichtsprozentsatz (Gew.-%) des Siliziums im Falle von Oxidationsbehandlungen in einer Atmosphäre von zehn Prozent Sauerstoff und neunzig Prozent Wasser für vierundzwanzig Stunden. Für niedrige Siliziumanteile sind die Verflüchtigungsraten hoch und sinken dann mit ansteigendem Siliziumanteil bis auf etwa fünfzehn Gewichtsprozent Silizium. Die Oxidation/Verflüchtigungsrate verändert sich danach nur unbedeutend, was anzeigt das ein Anteil Silizium von 15 Gewichtsprozent oder mehr mit Blick auf eine maximale Beständigkeit gegen Oxidation in nassen Atmosphären bevorzugt ist.

**[0049]** [Fig. 4](#) zeigt das Verhalten der Faserbeschichtungen in einem Verbundstoff für verschiedene Spiegel der Siliziumdotierung. In reinen Bornitrid-Beschichtungen (0% Silizium), wird das Bornitrid während des Schmelze-Infiltrationsprozesses chemisch angegriffen. Die Daten in [Fig. 4](#) für 0% Silizium betreffen einen Verbundstoff, der eine Beschichtung aus reinem Bornitrid und zusätzliche auf Kohlenstoff und Siliziumnitrid basierenden Schutzschichten aufweist. Sämtliche übrigen Daten betreffen Beschichtungen, die die zusätzliche Siliziumnitridbeschichtung nicht enthalten. Ein Hinzufügen von Silizium steigert die chemische Resistenz der Beschichtung gegen geschmolzenes Silizium während der Verbundstoffverarbeitung, und bei einem Anteil von etwa fünfzehn Gewichtsprozent Silizium sind sowohl die Festigkeits- als auch Dehnungswerte sogar ohne die zusätzliche Siliziumnitridbeschichtung sehr gut. Über einen Anteil von etwa zwanzig Gewichtsprozent Silizium hinaus stellen die Beschichtungen möglicherweise kein leichtes Ablösen der Faser und Matrix bereit, so dass die Verbundstoffe immer spröder werden und verminderte Festigkeiten und Bruchdehnungsgrenzen aufweisen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von mit faserigem Material verstärkten Silizium-Silizium-Karbid-Matrixverbundstoffen, mit den folgenden Schritten: Auswählen einer Vorform, die eine Beimischung enthält, die ein faseriges Material, das mit einer von reinem Bornitrid hin zu mit Silizium dotierten Bornitrid fortlaufend gradierten Beschichtung versehen ist, und ein Matrixbestandteilmaterial aufweist, das Partikel enthält, die aus der Gruppe ausgewählt werden, zu der Kohlenstoff, Siliziumkarbid und Mischungen davon gehören; Einschleusen mindestens von geschmolzenem Silizium in die Vorform, um einen dichten, verstärkendes faseriges Material enthaltenden

Silizium-Silizium-Karbid-Matrixverbundstoff zu bilden, bei dem das faserige Material wenigstens 5 Volumenprozent des Verbundstoffs aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das faserige Material aus der Gruppe ausgewählt wird, zu der gehören: Fasern, Filamente, Stränge, Bündel, Einkristallfäden, Tuch, Filz und eine Kombination davon.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das faserige Material kontinuierlich ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das faserige Material Siliziumkarbid enthält, wobei ein Kern oder Substrat von Siliziumkarbid umhüllt ist, oder wobei Siliziumkarbid ein Kern oder Substrat ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das faserige Material ferner wenigstens eine zusätzliche Beschichtung aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt wird, zu der gehören: Bornitrid, Kohlenstoff, Karbide von Bor, Chrom, Hafnium, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon, Nitride von Hafnium, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon, Boride von Hafnium, Niob, Silizium, Tantal, Titan, Vanadium, Zirkonium und Mischungen davon, Oxide von Aluminium, Yttrium, Titan, Zirkonium, Beryllium, Silizium, Selten-Erden und Mischungen davon.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die wenigstens eine zusätzliche Beschichtung aus der Gruppe ausgewählt wird, zu der gehören: Bornitrid, Kohlenstoff, Siliziumkarbid, mit Silizium dotiertes Bornitrid, Siliziumnitrid und Mischungen davon.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die auf mit Silizium dotiertem Bornitrid basierende Beschichtung etwa 5 bis 40 Gewichtsprozent Silizium bezogen auf ein Gesamtgewicht der B(Si)N-Beschichtung enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die auf mit Silizium dotiertem Bornitrid basierende Beschichtung etwa 10 bis 25 Gewichtsprozent Silizium gegenüber einem Gesamtgewicht der B(Si)N-Beschichtung enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die auf mit Silizium dotiertem Bornitrid basierende Beschichtung etwa 11 bis 19 Gewichtsprozent Silizium gegenüber einem Gesamtgewicht der B(Si)N-Beschichtung enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Kohlenstoff in der Beimischung aus der Gruppe ausgewählt wird, zu der gehören: Graphit, amorpher Kohlenstoff, monokristalliner Kohlenstoff, polykristalliner Kohlenstoff, verkohlte Pflanzenfasern, Lampenruß, fein verteilte Kohle, künstliche Kohle, verkohlte Poly-

merfasern, Filz, Kunstseide, Polyacrylonitril, Polyacetylen und Mischungen davon, wobei der amorphe Kohlenstoff, der monokristalline Kohlenstoff und der polykristalline Kohlenstoff in Form von Partikeln, Flocken, Einkristallfäden oder Fasern vorliegt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Silizium-Silizium-Karbid-Verbundstoff eine dichte Matrix enthält, die eine elementare Siliziumphase und eine Siliziumkarbidphase und eine Porosität von weniger als etwa 20 Volumenprozent aufweist.

12. Faserverstärkter Silizium-Silizium-Karbid-Matrixverbundstoff, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine verbesserte Beständigkeit gegen Oxidation und Verflüchtigung aufweist und mit Silizium dotiertem Bornitrid beschichtetes faseriges Material in einer Silizium-Siliziumkarbid-Matrix enthält, wobei die auf mit Silizium dotiertem Bornitrid basierende Beschichtung etwa 5 bis etwa 40 Gewichtsprozent Silizium enthält.

13. Industrieartikel für den Einsatz in einer Kraftmaschine, dadurch gekennzeichnet, dass der Artikel aus einem keramischen Matrixverbundstoff hergestellt ist, der eine elementare Siliziumphase, eine Siliziumkarbidphase und beschichtetes faseriges Material enthält, wobei das faserige Material wenigstens eine Beschichtung von mit Silizium dotiertem Bornitrid aufweist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

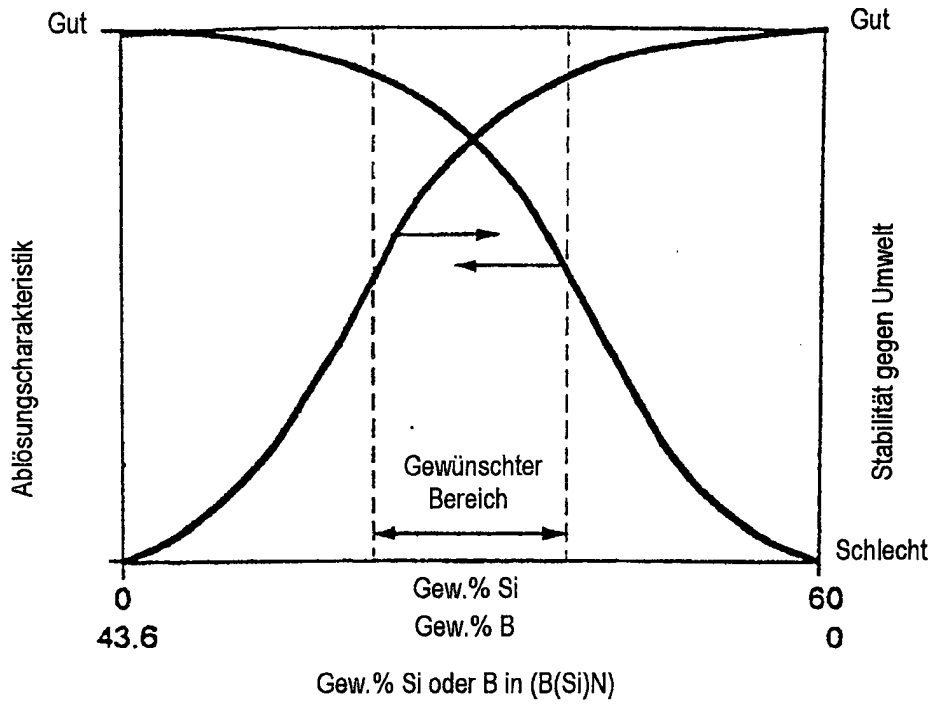


FIG. 1

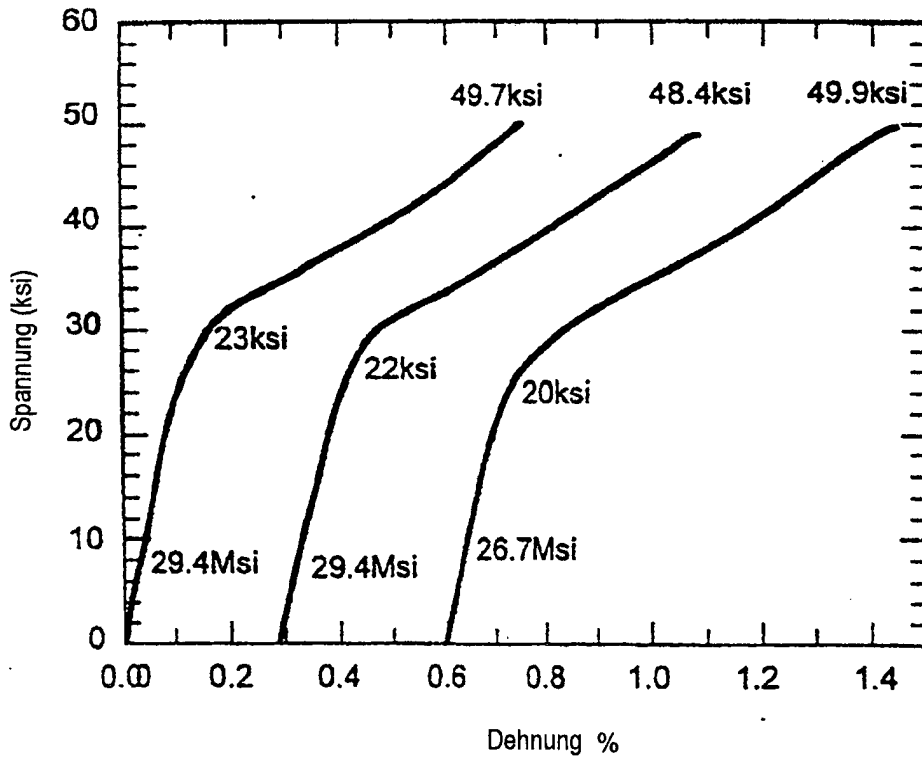


FIG. 2

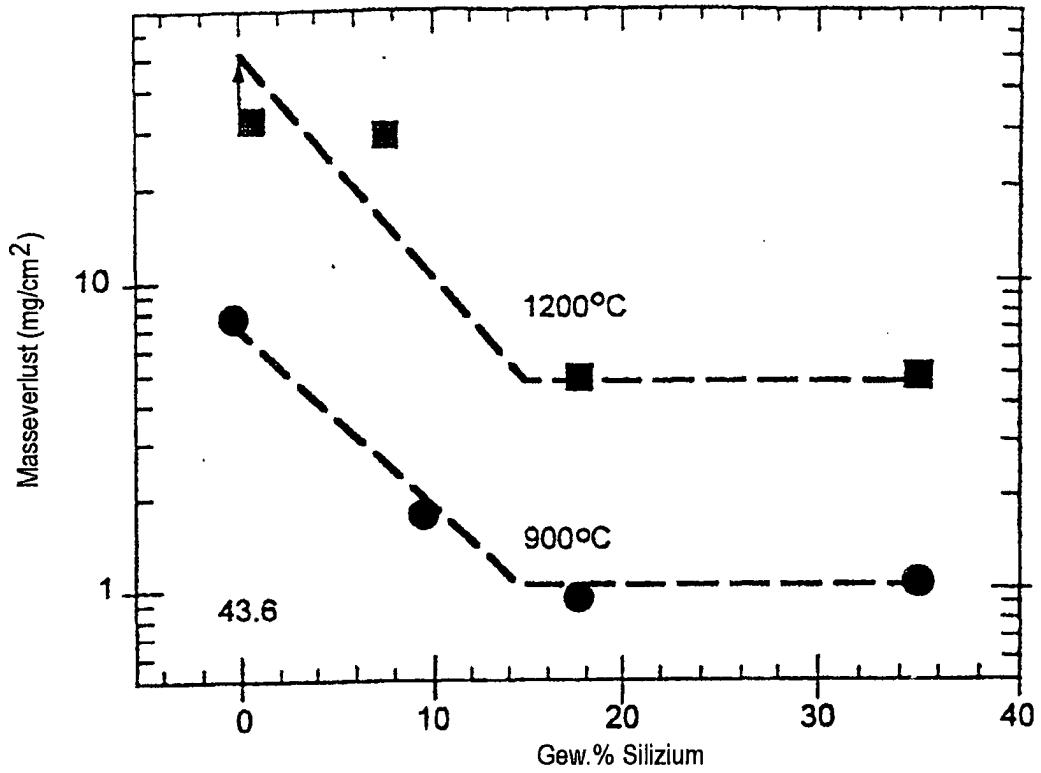


FIG. 3

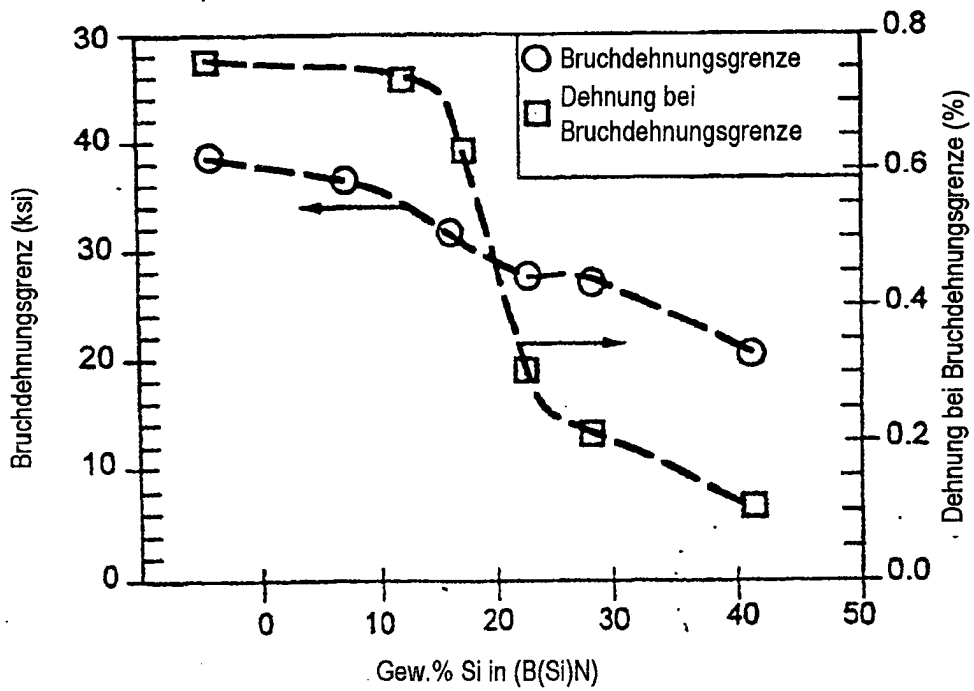


FIG. 4