



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 27 854 T2 2006.07.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 200 370 B1

(51) Int Cl.⁸: C04B 35/573 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 27 854.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/16449

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 938 772.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/007377

(86) PCT-Anmeldetag: 23.07.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 01.02.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.05.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 19.10.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.07.2006

(73) Patentinhaber:

M Cubed Technologies Inc., Monroe, Conn., US

(74) Vertreter:

Andrae Flach Haug, 81541 München

(72) Erfinder:

WAGGONER, Michael, W., Newark, US; ROSSING, R., Barry, Newark, US; RICHMOND, A., Michael, Newark, US; AGHAJANIAN, A., Michael, Newark, US; MCCORMICK, L., Allyn, Oxford, US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SILIZIUMKARBID-KOMPOSITS

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 eingelebt, 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

Gebiet der Technik

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Siliciumcarbid-Verbundmaterials.

Stand der Technik

[0002] Siliciumcarbid-Verbundmaterialien werden seit über fünfunddreißig Jahren mittels Techniken der reaktiven Infiltration erzeugt. Im Allgemeinen umfasst ein derartiger Prozess der reaktiven Infiltration das in Kontakt Bringen von schmelzflüssigem Silicium mit einer porösen, Siliciumcarbid plus Kohlenstoff enthaltenden Masse in einem Vakuum oder einer Umgebung aus einer inerten Atmosphäre. Es werden benetzende Bedingungen mit dem Ergebnis erzeugt, dass das schmelzflüssige Silicium durch die Kapillarwirkung in die Masse gezogen wird, wo es mit dem Kohlenstoff unter Bildung von weiterem Siliciumcarbid reagiert. Dieses In-situ-Siliciumcarbid ist typischerweise in sich vernetzt. Üblicherweise wird ein dichter Körper gewünscht, und deshalb erfolgt der Prozess typischerweise in Gegenwart von überschüssigem Silicium. Der resultierende Verbundkörper umfasst somit Siliciumcarbid und nicht umgesetztes Silicium (das auch in sich vernetzt ist), was sich in Kurzschreibweise als Si/SiC ausdrücken lässt. Der zur Erzeugung derartiger Verbundkörper eingesetzte Prozess wird austauschbar als „Reaktionsformen“, „Reaktionsbinden“ oder „reaktive Infiltration“ bezeichnet.

[0003] Bei einer der frühesten Demonstrationen dieser Technologie erzeugte Popper (US-Patent Nr. 3 275 722) einen selbstbindenden Siliciumcarbidkörper durch die Infiltration von Silicium in eine poröse Masse aus Siliciumcarbidteilchen und pulverförmigem Graphit im Vakuum bei einer Temperatur im Bereich von 1800 bis 2300°C.

[0004] Taylor (US-Patent Nr. 3 205 043) erzeugte ebenfalls dichte Siliciumcarbidkörper durch die reaktive Infiltration von Silicium in einen porösen Körper, der Siliciumcarbid und freien Kohlenstoff enthielt. Im Unterschied zu Popper erzeugte Taylor zuerst eine Vorform, die im Wesentlichen aus granulärem Siliciumcarbid bestand, und dann führte er eine kontrollierte Menge an Kohlenstoff in die geformte Masse ein. Bei einer Ausführungsform seiner Erfindung gab Taylor den Kohlenstoff in Form eines carbonisierbaren Harzes zu und erhitzte dann die das Siliciumcarbid und das infiltrierte Harz enthaltende Masse, um das Harz zu zersetzen (carbonisieren). Die geformte Masse wurde dann in Gegenwart von Silicium auf eine Temperatur von wenigstens 2000°C erhitzt, um das Silicium dazu zu bringen, in die Poren der geformten Masse einzudringen und mit dem eingeführten Kohlenstoff unter Bildung von Siliciumcarbid zu reagieren.

[0005] Hillig und seine Kollegen bei der General Electric Company wählten einen anderen Ansatz, bei dem faserförmige Versionen von Si/SiC-Verbundmaterialien durch die reaktive Infiltration von Vorformen aus Kohlenstofffasern erzeugt wurden.

[0006] In jüngerer Zeit offenbarten Chiang et al. (US-Patent Nr. 5 509 555) die Erzeugung von Siliciumcarbid-Verbundkörpern über den Einsatz eines Infiltrationsmittels aus einer Siliciumlegierung. Die Vorform, die von der Legierung infiltriert werden soll, kann aus Kohlenstoff bestehen, oder sie kann im Wesentlichen aus Kohlenstoff in Kombination mit wenigstens einem anderen Material bestehen, beispielsweise einem Metall wie Mo, W oder Nb, einem Carbid wie SiC, TiC oder ZrC, einem Nitrid wie Si₃N₄, TiN oder AlN, einem Oxid wie ZrO₂ oder Al₂O₃ oder einer Zwischenmetallverbindung wie MoSi₂ oder WSi₂ oder aus Mischungen von diesen. Das flüssige Infiltrationsmittel schließt Silicium und ein Metall wie Aluminium, Kupfer, Zink, Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Chrom, Titan, Silber, Gold, Platin und Mischungen davon ein.

[0007] Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung von Chiang et al. kann die, Vorform eine Vorform aus porösem Kohlenstoff sein, das Infiltrationsmittel aus der flüssigen Legierung kann eine Silicium-Aluminium-Legierung sein, die Silicium im Bereich von ungefähr 90 Atomprozent bis ungefähr 40 Atomprozent und Aluminium im Bereich von ungefähr 10 Atomprozent bis ungefähr 60 Atomprozent enthält, und die Kohlenstoff-Vorform kann mit der Silicium-Aluminium-Legierung bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 900°C bis ungefähr 1800°C für eine Zeit in Kontakt gebracht werden, die ausreicht, dass wenigstens ein Teil des porösen Kohlenstoffs unter Bildung von Siliciumcarbid umgesetzt wird. Nach dem Abkühlen kann der dadurch gebildete dichte Verbundkörper durch eine Phasenzusammenstellung gekennzeichnet sein, die Siliciumcarbid und wenigstens eine Phase wie eine Silicium-Aluminium-Legierung, eine Mischung aus Silicium und Aluminium, im Wesentlichen reines Aluminium oder Mischungen davon umfasst.

[0008] Ein Problem bei der Infiltration von Flüssigkeiten aus mehreren Bestandteilen in Vorformen, die einen hohen Kohlenstoffanteil enthalten, besteht darin, dass sich die Chemie des Infiltrationsmittels während des Ablaufs der Infiltration und auch von einem Ort zu einem anderen in der Vorform dramatisch ändern kann. Die Tabelle 3 von Chiang et al. demonstriert diesen Punkt. Dort begann das Infiltrationsmittel mit einer Zusammensetzung von ungefähr 54 Atomprozent Si und 46 Atomprozent Cu, aber nach der Infiltration in eine Kohlenstoff-Vorform bestand es im Wesentlichen zu 100 % aus Cu. Derartige drastische Veränderungen der Zusammensetzung können die Verarbeitung schwierig machen; die gleiche Tabelle offenbarte, dass, wenn die Legierung des Infiltrationsmittels mit einer Zusammensetzung von ungefähr 30 Atomprozent Si und 70 Atomprozent Cu begann, ein Druck zur Erzielung der Infiltration erforderlich war. Druckinfiltrationen erfordern eine viel komplexere und teurere Ausrüstung als Techniken einer drucklosen Infiltration, und üblicherweise sind sie bezüglich der Größe und der Form der Teile, die durch sie erzeugt werden können, stärker eingeschränkt. Somit ist zwar die vorliegende Erfindung nicht auf drucklose Systeme beschränkt, aber die erfindungsgemäßen Infiltrationen beziehen sich, wenn nichts anderes festgestellt wird, auf solche, die keine Anwendung von Druck erfordern.

[0009] Chiang et al. stellen fest, dass ihr Verfahren die Erzeugung von Verbundkörpern in beinahe fertiger Form ohne die Notwendigkeit weiterer spanabhebender Bearbeitungsschritte ermöglicht. Sie beschreiben eine Anzahl von Techniken ohne eine spanabhebende Bearbeitung für die Entfernung der restlichen, nicht umgesetzten flüssigen Legierung des Infiltrationsmittels, das auf der Oberfläche der umgesetzten Vorform verbleibt. Im Einzelnen stellen Chiang et al. fest, dass der Verbundkörper nach der Infiltration auf eine Temperatur erhitzt werden kann, die ausreicht, die überschüssige flüssige Legierung auf der Oberfläche zu verdampfen oder zu verflüchtigen. Alternativ kann die umgesetzte Vorform in ein Ätzmittel getaucht werden, in dem, das überschüssige, nicht umgesetzte flüssige Infiltrationsmittel aufgelöst wird, während die umgesetzte Vorform intakt bleibt. Und ferner kann die umgesetzte Vorform mit einem Pulver in Kontakt gebracht werden, das chemisch mit der nicht umgesetzten flüssigen Legierung des Infiltrationsmittels reagiert, wie Kohlenstoff oder einem Metall wie Ti, Zr, Mo oder W. Im US-Patent Nr. 5 205 970 befassen sich Milivoj Brun et al. ebenfalls mit der Entfernung von überschüssigem Infiltrationsmittel nach der Erzeugung von Siliciumcarbidkörpern durch einen Infiltrationsprozess. Im Einzelnen bringen Brun et al. den durch die Reaktion gebildeten Körper mit einem Infiltrationsmittel aus einem „Dochtmittel“, wie einem Kohlenstofffilz, in Kontakt. Allgemeiner kann das Dochtmittel poröse Körper aus Materialien umfassen, die durch das Infiltrationsmittel benetzbar sind, und die bei der Temperatur, bei der das Infiltrationsmittel schmelzflüssig vorliegt, fest sind. Vorzugsweise hat das Dochtmittel Kapillaren, die wenigstens so groß wie oder größer als die Kapillaren sind, die in dem durch die Reaktion gebildeten Körper verbleiben. Somit verbleibt Infiltrationsmittel, das die Porosität ausfüllt, in dem durch die Reaktion gebildeten Körper statt in das Dochtmittel gezogen zu werden und dadurch Porosität in dem durch die Reaktion gebildeten Körper zurück zu lassen.

[0010] Die „Dochtmittel“-Lösung von Brun et al. für das Problem der Entfernung von überschüssigem anhaftendem Silicium erfordert, auch wenn sie vielleicht wirksam ist, trotzdem zusätzliche Verarbeitungsschritte aus dem in Kontakt Bringen des gebildeten Verbundkörpers mit dem Dochtmittel und dem erneuten Erhitzen auf eine Temperatur über der Liquidustemperatur. Was benötigt wird, ist ein Mittel zur Beseitigung oder wenigstens Minimierung der Menge an restlichem Infiltrationsmittel, das am gebildeten Siliciumcarbid-Verbundkörper haftet.

[0011] Die Deutsche Patentschrift Nr. DE 197 11 831 A1 offenbart ein faserverstärktes keramisches Verbundmaterial, das durch ein Reaktionsbinde- oder ein Schmelzinfiltationsverfahren hergestellt wird. Die Fasern sind äußerst hitzebeständig und basieren auf Si/C/B/N. Die Schmelze für die Infiltration basiert auf Silicium, und sie enthält ferner Zusätze von Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium, wobei 5 bis 50 Gew.-% Eisen und ungefähr 1 bis 10 Gew.-% Chrom besonders bevorzugt werden. Im Einzelnen vermindert das Legieren, oder verhindert sogar, die sprungartige Volumenzunahme während der Verfestigung von reinem Silicium. Eigenschaften wie die Zähigkeit und die Biegsamkeit des keramischen Materials werden durch den Austausch des spröden Siliciums gegen eine mit Eisen und/oder Chrom, Titan, Molybdän, Nickel oder Aluminium angereicherte Phase ebenfalls verbessert. Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Entdeckung werden Zusätze von Eisen und möglicherweise Chrom, Titan, Aluminium, Nickel oder Molybdän; in geeigneten Mischungsverhältnissen der Siliciumschmelze zur Bildung einer Passivierungsschicht zugemischt. Insbesondere der Eisenzusatz erniedrigt auch den Schmelzpunkt der Siliciumlegierung. Zu erwarteten Anwendungen des Materials gehören Bremsscheiben für Hochleistungsbremssysteme, Turbinenkomponenten und einer Reibung ausgesetzte Bauteile.

[0012] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Siliciumcarbid-Verbundkörper in nahezu fertiger Form zu erzeugen, wodurch der Umfang des Schleifens und/oder der spanabhebenden Bearbeitung, das bzw. die

zur Erzielung der benötigten Abmessungen des fertigen Gegenstands erforderlich ist, minimiert wird.

[0013] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Siliciumcarbid-Verbundkörper mit verbesserter Zähigkeit zu erzeugen.

[0014] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Siliciumcarbid-Verbundkörper mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit zu erzeugen.

[0015] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Siliciumcarbid-Verbundkörper, dessen Wärmeausdehnungskoeffizient über dem von Siliciumcarbid liegt und maßgeschneidert werden kann, zu erzeugen.

[0016] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Siliciumcarbid-Verbundkörper bei Temperaturen, die über, aber nur geringfügig über, der Liquidustemperatur des siliciumhaltigen Infiltrationsmittelmaterials liegen, zu erzeugen.

[0017] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Siliciumcarbid-Verbundkörper bei einer Temperatur, die wesentlich niedriger als der Schmelzpunkt von reinem Silicium ist, zu erzeugen.

Offenbarung der Erfindung

[0018] Diese Ziele und andere erwünschte Attribute der vorliegenden Erfindung werden über die sorgfältige Kontrolle einiger der Verarbeitungsbedingungen, die bei der Herstellung von Verbundkörpern durch eine reaktive Infiltration eingesetzt werden, erreicht. Im Hinblick auf die vorliegende Erfindung ist die wichtigste dieser Verarbeitungsbedingungen die Chemie des Infiltrationsmittels. Im Einzelnen umfasst das Infiltrationsmittelmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung wenigstens zwei Bestandteile, und wenigstens einer der Bestandteile umfasst Silicium.

[0019] Es wurde beobachtet, dass Silicium beim Festwerden eine Netto-Volumenausdehnung von ungefähr 9 Prozent zeigt. Somit ist es gemäß der vorliegenden Erfindung durch das Legieren des Siliciums mit einem Material, das beim Festwerden eine Netto Volumenverringerung zeigt, möglich, einen Siliciumcarbid-Verbundkörper mit einer Komponente' aus restlichem Infiltrationsmittel zu erzeugen, der beim Festwerden im Wesentlichen keine Veränderung des Netto-Volumens zeigt. Somit kann die Erzeugung von Siliciumcarbid-Verbundkörpern, die weder eine Verfestigungsporosität noch eine durch die Verfestigung bewirkte Absonderung der Infiltrationsmittelkomponente zeigen, verwirklicht werden.

[0020] Kohlenstoff wird häufig zur Verbesserung der Infiltration zur permeablen Masse gegeben. (Sofern nichts anderes festgestellt wird, soll der Begriff „permeable Masse“ ab jetzt den Begriff „Vorform“ mit einschließen.) Eine Auswirkung dieses Legierens ist jedoch die Veränderung, die in der chemischen Zusammensetzung des Infiltrationsmittels erfolgt, wenn es die permeable Masse oder Vorform infiltriert und wenn der Siliciumbestandteil der Legierung des Infiltrationsmittels mit dem darin enthaltenen Kohlenstoff unter Bildung von Siliciumcarbid reagiert. Demgemäß haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung entdeckt, wie signifikant und wichtig es ist, den Kohlenstoffgehalt der permeablen Masse, die infiltriert werden soll, relativ niedrig zu halten. Vorzugsweise wird die Menge an freiem Kohlenstoff in der permeablen Masse gerade so hoch gehalten wie es erforderlich ist, eine vollständige Infiltration auf zuverlässige Weise, aber ohne die Bindemittelqualitäten des Kohlenstoffs ungebührlich zu beeinträchtigen, wenn Vorformen (z.B. selbsttragende permeable Massen) eingesetzt werden, zu erzielen. Auf diese Weise können große Körper mit minimalen Veränderungen der Zusammensetzung der Infiltrationsmittellegierung infiltriert werden, wodurch ein Siliciumcarbid-Verbundkörper mit einer dispergierten Legierungsphase relativ einheitlicher Zusammensetzung im gesamten Körper erhalten wird.

[0021] Der Einsatz einer aus mehreren Bestandteilen bestehenden Zusammensetzung des Infiltrationsmittels hat zusätzliche Vorteile über die Fähigkeit hinaus, Verbundkörper zu erzeugen, deren Legierungskomponente beim Festwerden Volumenänderungen von null oder beinahe null (ein Schwellen oder eine Kontraktion) zeigt.

[0022] Das Legieren des Silicium-Infiltrationsmittels mit einem oder mehreren verschiedenen elementaren Bestandteilen) kann den Schmelzpunkt des Infiltrationsmittels beträchtlich erniedrigen. Zu diesbezüglich erwünschten Legierungselementen gehören Aluminium, Beryllium, Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel, Zinn, Zink, Silber und Gold. Die erniedrigten Schmelz- oder Liquidustemperaturen ermöglichen es, die Infiltration bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen. Zum Beispiel ist es, wenn das Infiltrationsmittel eine Silicium-Aluminium-Legierung umfasst, möglich, eine poröse Masse, die etwas elementaren Kohlenstoff umfasst, bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 1100 bis ungefähr 1300°C zu infiltrieren. Im Vergleich dazu muss die Tem-

peratur, wenn das Infiltrationsmittel im Wesentlichen aus Silicium besteht, wenigstens über dem Schmelzpunkt des Siliciums von ungefähr 1412°C gehalten werden, und häufig wesentlich über dem Schmelzpunkt, damit die Schmelze ausreichend fluid ist. Eine der wichtigsten Konsequenzen der Fähigkeit, bei niedrigeren Temperaturen operieren zu können, ist die Entdeckung, dass bei den niedrigeren Temperaturen die Infiltration zuverlässiger an den Grenzen der permeablen Masse gestoppt wird. Außerdem können, statt teure Graphitformen zum Stützen der permeablen Masse und zur Eingrenzung des flüssigen Infiltrationsmittels verwenden zu müssen, billigere Materialien, wie eine lose Masse aus keramischen Teilchen, eingesetzt werden. Somit ermöglicht die Fähigkeit zur Durchführung von Infiltrationen bei niedrigeren Temperaturen den Anwendern eine bessere Kontrolle über den Prozess, ganz zu schweigen von der Ersparnis an Zeit und Energie.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0023] [Fig. 1A](#) und [Fig. 1B](#) sind schematische Darstellungen, in Seitenansicht bzw. Aufsicht, einer Anordnung von Materialien, die zur Erzeugung eines „U-Kanals“ aus einem Siliciumcarbid-Verbundmaterial gemäß Beispiel 4 eingesetzt wurde; und

[0024] [Fig. 2](#) ist eine Fotografie eines Luft enthaltenden Stützrahmens aus Siliciumcarbid-Verbundmaterial, der gemäß Beispiel 6 erzeugt wurde.

Beste Modi zur Durchführung der Erfindung

[0025] Gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren wird eine permeable Masse, die wenigstens etwas Kohlenstoff enthält, mit einer schmelzflüssigen, aus mehreren Bestandteilen bestehenden, siliciumhaltigen Legierung infiltriert. Wenigstens an einem Punkt während der Infiltration reagiert die Siliciumkomponente der Infiltrationsmittellegierung chemisch mit wenigstens einem Teil des Kohlenstoffs in der permeablen Masse unter Bildung von Siliciumcarbid. Auch wenn es hinsichtlich der Zusammensetzung möglicherweise etwas modifiziert wird, verbleibt typischerweise etwas Legierungsmaterial im infiltrierten Körper, und zwar im gesamten Körper verteilt. Der so gebildete, In-situ-Siliciumcarbid und restliche Legierung enthaltende Körper ist somit ein Verbundkörper.

[0026] Wenn die Ausgangsmenge der Siliciumlegierung nicht ausreicht, die Hohlräume in der permeablen Masse auszufüllen, kann wenigstens ein Teil der restlichen, nicht umgesetzten Legierung im Körper in Form diskreter, isolierter Taschen verteilt sein. Üblicherweise wird der permeablen Masse ein Überschuss an Infiltrationsmittelmaterial bereitgestellt, und die restliche Legierung im Verbundkörper ist in sich vernetzt.

[0027] Die vorliegende Erfindung umfasst das Anordnen eines Bestandteils oder mehrerer oder aller der Bestandteile des aus mehreren Komponenten bestehenden Infiltrationsmittels in der permeablen Masse, die infiltriert werden soll, oder an einer Grenzfläche zwischen der Masse und einem angrenzenden Körper aus dem Infiltrationsmittelmaterial. Vorzugsweise werden die Bestandteile des Infiltrationsmittelmaterials jedoch in Form einer Legierung bereitgestellt, möglicherweise in Form eines Gusskörpers oder einer anderen festen Masse, der bzw. die dann mit der permeablen Masse, die infiltriert werden soll, in Kontakt gebracht wird. Das Infiltrationsmittelmaterial kann in direkten Kontakt mit der permeable Masse gebracht werden, die infiltriert werden soll, oder das Infiltrationsmittelmaterial kann im Wesentlichen von der permeablen Masse isoliert bleiben, mit einem zwischen den beiden angeordneten Dochtmittel, um einen Weg oder eine Leitung für die Wanderung des schmelzflüssigen Infiltrationsmittelmaterials zu der und in die permeable(n) Masse zu erzeugen. Das Dochtmittel könnte jedes beliebige Material sein, das vom schmelzflüssigen Infiltrationsmittelmaterial benetzt wird, wobei Siliciumcarbid bevorzugt wird.

[0028] Die vorliegende Erfindung ist für die Erzeugung von In-situ-Siliciumcarbid gedacht. Demgemäß umfasst wenigstens ein Bestandteil des aus mehreren Bestandteilen bestehenden Infiltrationsmittelmaterials Silicium. Der andere Bestandteil kann ein beliebiger sein, oder die anderen Bestandteile können beliebige sein, der bzw. die imstande ist bzw. sind, eine gewünschte Wirkung während der Verarbeitung oder auf den letztendlichen Charakter oder die letztendlichen Eigenschaften des resultierenden Verbundkörpers auszuüben. Zum Beispiel kann der nicht aus Silicium bestehende Bestandteil oder können die nicht aus Silicium bestehenden Bestandteile zu einer Legierung mit einer Liquidustemperatur führen, die niedriger liegt als der Schmelzpunkt von reinem Silicium. Eine erniedrigte Liquidustemperatur könnte es dann erlauben, die Infiltration bei einer niedrigeren Temperatur durchzuführen, dadurch Energie und Zeit zu sparen und die Neigung des Infiltrationsmittels zu verringern, über die Grenzen der Vorform oder permeablen Masse hinaus und in die Stützmaterialien zu infiltrieren. Ein zusammen mit dem reaktiven Siliciumbestandteil in die permeable Masse infiltrierter, nicht aus Silicium bestehender Bestandteil könnte überlegene Eigenschaften des resultierenden Verbund-

körpers erzeugen – beispielsweise eine verbesserte Stabilität oder Zähigkeit. Ein derart infiltrierter, nicht aus Silicium bestehender Bestandteil muss auch die Ausdehnung der Siliciumphase nach der Verfestigung ausgleichen, ein aus mehreren Gründen erwünschtes Ergebnis, wie später detaillierter diskutiert werden wird. Zu elementaren Bestandteilen, bei denen es sich nicht um Silicium handelt, und die eine oder mehrere vorteilhafte Eigenschaften) besitzen, gehören Aluminium, Beryllium, Kupfer, Cobalt, Eisen/Mangan, Nickel, Zinn, Zink, Silber, Gold, Bor, Magnesium, Calcium, Barium, Strontium, Germanium, Blei, Titan, Vanadium, Molybdän, Chrom, Yttrium und Zirconium. Zu bevorzugten Bestandteilen gehören Aluminium, Kupfer, Eisen, Nickel, Cobalt und Titan. Besonders bevorzugt werden Aluminium und Kupfer.

[0029] Ein derartiges Legierungselement, für das festgestellt wurde, dass es alle drei gewünschten Eigenschaften hat, ist Aluminium. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben beobachtet, dass ein Verbundkörper aus Siliciumcarbid, der auch etwas Aluminiumphase enthält, wesentlich zäher als ein Verbundkörper aus Siliciumcarbid ist, der restliches, nicht umgesetztes Silicium enthält. Weiterhin haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung entdeckt, dass, wenn die restliche Infiltrationsmittelkomponente des Verbundkörpers ungefähr 40 bis 60 Gew.-% Silicium und 60 bis 40 Prozent Aluminium umfasst, die Volumenänderung der restlichen Infiltrationsmittelphase praktisch null ist. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann eine Vorform, die Siliciumcarbidteilchen und ungefähr ein bis mehrere Gew.-% Kohlenstoff umfasst, leicht in einem nicht allzu hohen Vakuum bei ungefähr 1100°C mit einer Legierung als Infiltrationsmittel infiltriert werden kann, die ungefähr gleiche Gewichtsteile Silicium und Aluminium umfasst, um einen Verbundkörper zu erzeugen, der Siliciumcarbid plus restliche Legierung umfasst, mit einer Zusammensetzung von ungefähr 40 to 45 Gew.-% Silicium und Aluminium als Rest. Außerdem haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung entdeckt, dass bei dieser niedrigeren Infiltrationstemperatur von ungefähr 1100°C eine lose Masse aus Siliciumcarbidteilchen dazu verwendet werden kann, die permeable Masse oder Vorform, die infiltriert werden soll, zu stützen, ohne selbst vom schmelzflüssigen Infiltrationsmittel infiltriert zu werden. Diese Entdeckung vereinfacht den Betrieb des Ofens stark und macht teure Graphitgeräte und die Bereitstellung von Graphitwerkzeugen überflüssig.

[0030] Im Allgemeinen ist die Temperatur, bei der die Infiltration durchgeführt wird, die niedrigste, bei der die Infiltration schnell und zuverlässig erfolgt. Auch ist im Allgemeinen die Infiltration umso robuster, je höher die Temperatur ist. Unnötig hohe Infiltrationstemperaturen sind nicht nur verschwenderisch bezüglich Energiekosten und der zusätzlich erforderlichen Zeit für das Erhitzen und Abkühlen, sondern es ist auch wahrscheinlicher, dass unerwünschte Reaktionen ablaufen können. Verschiedene keramische Materialien, von denen üblicherweise angenommen wird, dass sie bei gemäßigten Temperaturen inert und nicht infiltrierbar sind (z.B. Aluminiumoxid, Bornitrid, Siliciumnitrid) können ihren inerten Charakter verlieren oder werden von Silicium bei erhöhten Temperaturen (z.B. ungefähr 1500°C und darüber) infiltriert, insbesondere im Vakuum. Somit wird es eine ziemliche Herausforderung, eine permeable Masse, die infiltriert werden soll, zu umschließen oder zu stützen und das Ausmaß der Über-Infiltration in das Stützmaterial oder die Reaktion mit diesem zu minimieren. Eine derartige, Über-Infiltration führt typischerweise dazu, dass das überinfiltrierte Material an die infiltrierte Masse gebunden ist, was ein kostspieliges Schleifen oder eine spanabhebende Bearbeitung mit Diamantwerkzeugen für seine Entfernung erforderlich macht. Ein weiteres Problem mit unnötig exzessiven Infiltrationstemperaturen besteht darin, dass der oder die nicht aus Silicium bestehende(n) Bestandteil(e) einen höheren Dampfdruck als die Siliciumkomponente haben kann bzw. können, mit dem unerwünschten Ergebnis, dass ein derartiger Bestandteil leicht aus der Legierung des Infiltrationsmittels ausdampft, was die Legierungsschemie verändert und den Ofen kontaminiert.

[0031] Die Atmosphäre, in der die Infiltration einer siliciumhaltigen Legierung durchgeführt wird, ist üblicherweise eine, die inert oder leicht reduzierend ist. Demgemäß können Argon, Helium, Formiergas und Kohlenstoffmonoxid eingesetzt werden. Eine Vakuumumgebung wird jedoch, zumindest unter dem Standpunkt der Verbesserung der Zuverlässigkeit oder Robustheit der Infiltration, bevorzugt.

[0032] Natürlich muss die Masse oder Vorform, die durch das siliciumhaltige Infiltrationsmittel infiltriert werden soll, eine sein, die für das Infiltrationsmittel unter den lokalen Verarbeitungsbedingungen permeabel ist. Bei ausreichender Temperatur, z.B. ungefähr 2150°C, kann reines Siliciumcarbid von Silicium drucklos infiltriert werden (siehe zum Beispiel das US-Patent Nr. 3 951 587 an Alliegro et al.), aber im typischeren Falle enthält die permeable Masse zur Erleichterung des Prozesses etwas elementaren oder freien Kohlenstoff. Je mehr Kohlenstoff vorhanden ist, desto mehr Siliciumcarbid wird in situ erzeugt. Es ist zwar möglich, eine permeable Masse, die große Mengen Kohlenstoff enthält, reaktiv zu infiltrieren, aber das ist im Kontext der vorliegenden Erfindung unerwünscht, da die Legierung des Infiltrationsmittels sich zu sehr von der einen Zone in der Vorform zur nächsten verändert. Große Veränderungen der Zusammensetzung sind üblicherweise aus wenigstens zwei Gründen unerwünscht: Erstens kann die veränderte Legierungszusammensetzung derart sein, dass sie die permeable Masse, die infiltriert werden soll, nicht mehr benetzt. Zweitens müsste eine permeable Masse,

die erfolgreich vollständig infiltriert wird, für einen gewissen Zeitraum bei einer erhöhten Temperatur gehalten werden, um die Verteilung der Bestandteile der Phase des Infiltrationsmittels ins Gleichgewicht kommen zu lassen. Für große Komponenten würden diese Anpassungszeiten so lang, dass sie nicht praktizierbar wären.

[0033] Es ist zwar sicher möglich, Massen zu infiltrieren, die größere Mengen an Kohlenstoff enthalten, aber diese Erfindung ist auf eine permeable Masse beschränkt, die weniger als ungefähr 10 Gew.-% Kohlenstoff enthält. Für viele der Produkte, deren Erzeugung über die vorliegende Erfindung man sich vorstellt, und für die eine repräsentative Auswahl in einigen der Beispiele gezeigt ist, liegt ein besonders bevorzugter Bereich bei ungefähr 1 Prozent bis, ungefähr 5 Prozent.

[0034] Der Rest der permeable Masse kann ein oder mehrere Material(ein) umfassen, das bzw. die unter den Prozessbedingungen im Wesentlichen inert sind, z.B. „Füllstoffmaterialien“. Zu Kandidaten für Füllstoffmaterialien für den Einsatz in der vorliegende Erfindung gehören die Carbide, wie SiC, B₄C, TiC und WC, die Nitride, wie Si₃N₄, TiN und AlN, die Boride, wie SiB₄, TiB₂ und AlB₂, und Oxide, wie Al₂O₃ und MgO. Die Form des Füllstoffmaterials kann eine beliebige, die hergestellt werden kann, sein, zum Beispiel Teilchen, Fasern, Plättchen, Flocken, Hohlkugeln, etc. Die Körper aus dem Füllstoffmaterial können in ihrer Größe vom Submikrometerbereich bis zu mehreren Millimetern reichen, wobei Größen im Bereich von mehreren Mikrometern bis zu mehreren zehn Mikrometern üblich sind. Es können Körper aus dem Füllstoffmaterial mit verschiedenen Größen miteinander gemischt werden, zum Beispiel, um die Teilchenpackung zu erhöhen.

[0035] Den Erfindern ist klar, dass viele der oben erwähnten Materialien nicht von Haus aus von siliciumhaltigen Schmelzen unter vernünftigen Infiltrationsbedingungen infiltriert werden können. Somit könnten einige dieser Materialien Kandidaten für Einbettungsmaterialien sein, die später detaillierter beschrieben werden sollen. Allerdings kann durch das Auftragen eines Beschichtungsmaterials, das durch das siliciumhaltige Infiltrationsmittelmaterial benetzbar ist und/oder mit ihm reagieren kann, zum Beispiel Kohlenstoff, wenigstens eine gewisse Infiltration erzielt werden.

[0036] Permeable Massen, die ein oder mehrere Füllstoffmaterial(ein) umfassen, können hinsichtlich ihrer Packung oder theoretischen Dichte beträchtlich variieren. Zum Beispiel kann eine permeable Masse, die Flocken oder eine retikuläre Struktur umfasst, nur zu 5 bis 10 Prozent dicht sein. Das andere Extrem ist eine gesinterte Vorform, die zu 90 bis 95 Prozent dicht sein kann. Solange die Vorform imstande ist, vom Infiltrationsmittelmaterial benetzt werden zu können, und sie in sich vernetzte Porosität enthält, sollte es möglich sein, sie unter Bildung der erfindungsgemäßen Verbundkörper zu infiltrieren.

[0037] Andererseits ist die Form der Kohlenstoffkomponente wichtig, insbesondere wenn versucht wird, Füllstoffmaterialien zu infiltrieren, die normalerweise schwer zu infiltrieren sind, z.B. die Oxide. Zwar kann Kohlenstoff in Teilchenform für die Infiltration einer Masse aus Siliciumcarbid ausreichend sein, aber andere Füllstoffe machen es möglicherweise erforderlich, dass der Kohlenstoff retikulär vorliegt oder ein Netzwerk oder eine Skelettstruktur bildet. Besonders bevorzugt ist Kohlenstoff in Form eines Überzugs auf dem Körper aus Füllstoffmaterial. Eine derartige Form des Kohlenstoffs kann durch das Einführen des Kohlenstoffs in eine permeable Masse in flüssiger Form, zum Beispiel als ein Harz, erzielt werden. Die permeable Masse, die ein derartiges kohlenstoffhaltiges Harz enthält, wird dann thermisch verarbeitet, um das Harz in festen Kohlenstoff, der Graphit, amorpher Kohlenstoff oder eine Kombination aus diesen sein kann, zu zersetzen oder zu pyrolyseren. Es stehen verschiedene kohlenstoffhaltige Harze zur Verfügung, einschließlich von Epoxydharzen, phenolischen Harzen und Furfurylalkohol. Bevorzugt werden jedoch Harze auf Zuckerbasis. Diese Harze können wasserbasiert sein, und als solche sind sie hinsichtlich der Umwelt und der menschlichen Gesundheit viel „freundlicher“. Besonders bevorzugt werden aus Fructose hergestellte wässrige Harze.

[0038] Zusätzlich zur Unterstützung des Infiltrationsprozesses ist eine weitere wichtige Rolle, die das kohlenstoffhaltige Harz spielt, die, dass es als Bindemittel fungiert. Zwar kann man eine lose Masse aus Füllstoffmaterial infiltrieren, aber der bevorzugtere Weg, insbesondere wenn das Ziel die Herstellung eines Gegenstands in einer bestimmten und gewünschten Form ist, besteht aus der Verwendung einer selbsttragenden Vorform. Typischerweise wird eine lose Masse eines Füllstoffmaterials mit einem Bindemittel, hier vorzugsweise einem kohlenstoffhaltigen Bindemittel, gemischt und dann unter Verwendung von in diesem Fachgebiet bekannten Techniken in eine gewünschte Form gepresst oder zu dieser geformt. Die Aushärtung des Bindemittels macht den gebildeten Körper dann selbsttragend.

[0039] Die sorgfältige Beachtung der unterschiedlichen Infiltrierbarkeit verschiedener permeabler Massen kann es möglich machen, diese Unterschiede vorteilhaft auszunützen. Im Einzelnen können diejenigen Materialien, die unter den Prozessbedingungen im Wesentlichen nicht infiltrierbar sind, als Einbettungsmaterialien

für das Stützen der permeablen Masse, die infiltriert werden soll, eingesetzt werden. Dieses Ergebnis ist wichtig, weil die Einbettungsmaterialien üblicherweise deutlich billiger als Graphitformen oder „Schiffchen“ sind.

[0040] Durch sorgfältiges Beobachten und Experimente haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung die allgemeinen Bedingungen (oder Trends bei Veränderungen der Bedingungen), unter denen die Infiltration erfolgt oder verstärkt wird, und diejenigen Bedingungen, unter denen die Infiltration nicht erfolgt oder gehemmt wird, ermittelt. Zum Beispiel haben die Erfinder beobachtet, dass die reaktive Infiltration eines Silicium umfassenden Infiltrationsmittels in eine permeable, Kohlenstoff umfassende Masse robuster erfolgt, wenn der Kohlenstoff in elementarer Form vorliegt, als wenn er chemisch mit anderen Elementen kombiniert ist. Weiterhin ist die Infiltration robuster, wenn der elementare Kohlenstoff in dreidimensional in sich vernetzter Form vorliegt, als wenn er in Form diskreter Teilchen vorliegt. Wenn die permeable Masse eine andere Komponente als elementaren Kohlenstoff umfasst, zum Beispiel Aluminiumnitrid, kann die dreidimensional in sich vernetzte Phase aus elementarem Kohlenstoff zum Beispiel als ein Überzug auf wenigstens einigen der Aluminiumnitridkörper vorliegen. Außerdem ist die Infiltration robuster, wenn die Temperatur der Infiltration erhöht wird, sowohl bezüglich der absoluten Temperatur als auch bezüglich der homologen Temperatur (z.B. des prozentualen Anteils oder des Bruchteils der Schmelztemperatur). Und außerdem ist die Infiltration robuster, wenn sie im Vakuum durchgeführt wird und nicht in einer Atmosphäre aus einem inerten Gas wie Argon.

[0041] Demgemäß ist es, bei Berücksichtigung dieser Parameter, möglich, einen Aufbau für die Infiltration zu entwerfen, bei dem eine erste permeable Masse, die infiltriert werden soll, von einer permeablen Masse gestützt wird, die sich wenigstens bezüglich eines Aspektes von der unterscheidet, die infiltriert werden soll, und das flüssige Infiltrationsmittel dazu gebracht werden kann, die erste Masse, aber nicht die stützende Masse, zu infiltrieren.

[0042] Es ist gut bekannt, dass zum Beispiel eine Siliciumcarbid umfassende permeable Masse von Siliciumschmelzen unter Bildung eines Verbundkörpers infiltriert werden kann. In Abwesenheit von freiem Kohlenstoff wird Siliciumcarbid jedoch nur bei Temperaturen deutlich über dem Schmelzpunkt des Siliciums von Silicium zuverlässig infiltriert (z.B., „Silicieren“). Bei Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt von Silicium wird die Infiltration ziemlich schwierig. Wenn ein Metall wie Aluminium mit dem Silicium legiert wird, dann wird der Schmelzpunkt oder die Liquidustemperatur erniedrigt, und die Verarbeitungstemperatur kann ähnlich erniedrigt werden, was die die Neigung zur Infiltration weiter vermindert. Unter diesen Bedingungen kann das Siliciumcarbidmaterial als eine Einbettung oder ein Sperrmaterial eingesetzt werden. Ein erwünschter Aspekt der Verwendung von Siliciumcarbid als Einbettungsmaterial ist, dass in Situationen, bei denen Verunreinigungen oder Kontaminationen von Bedeutung sind (z.B. bei Halbleiteranwendungen), die gleiche Siliciumcarbidquelle, die als eine permeable Masse, die infiltriert werden soll, eingesetzt wird, als ein Einbettungsmaterial eingesetzt werden kann, ohne den resultierenden Siliciumcarbid-Verbundkörper fremden oder zusätzlichen Verunreinigungen auszusetzen.

[0043] Umgekehrt kann unter den gleichen Infiltrationsbedingungen, wie sie soeben oben beschrieben wurden, eine siliciumhaltige Legierung eine freien Kohlenstoff enthaltende Siliciumcarbidmasse bei relativ niedrigen Verarbeitungstemperaturen infiltrieren, insbesondere wenn der elementare Kohlenstoff dreidimensional in einer retikulären Struktur in sich vernetzt ist. Zu einer derartigen Struktur kann es kommen, wenn Kohlenstoff als ein Harz zu einer permeablen Masse gegeben wird und das Harz anschließend pyrolysiert wird. Somit ist es möglich, eine permeable, Siliciumcarbid plus elementaren Kohlenstoff umfassende Masse auf einer Einbettung aus teilchenförmigem Siliciumcarbid zu stützen, das keinen derartigen freien Kohlenstoff enthält, und nur die permeable Masse mit siliciumhaltigem Infiltrationsmittelmaterial zu infiltrieren. Weiterhin können, da eine Silicium-Aluminium-Legierung zwischen permeablen Massen, die freien Kohlenstoff in diskreter oder in sich vernetzter Form enthalten, unterscheiden kann, Bedingungen gefunden werden, unter denen eine derartige Legierung die Masse infiltrieren kann, die den retikulären Kohlenstoff enthält, aber nicht die Masse, die diskrete Teilchen aus freiem Kohlenstoff enthält.

[0044] Dieses Ergebnis ist wichtig, weil es die Notwendigkeit von Graphitstrukturen wie Formen oder „Schiffchen“ zur direkten Stützung des Infiltrationsmittelmaterials oder der Vorform oder permeablen Masse, die infiltriert werden soll, erübrigt. Derartige große Graphitstrukturen sind nicht nur teuer, sondern da das siliciumhaltige Infiltrationsmittel dazu neigt, mit dem Graphit zu reagieren und an ihn zu binden, ist auch die Abtrennung und Gewinnung des infiltrierten Körpers schwierig. Insbesondere die Graphitschiffchen werden häufig beschädigt oder sogar zerstört. Außerdem führen diese Anstrengungen zur Abtrennung und Gewinnung häufig zu einer Beschädigung des Verbundkörpers, der ohne die zäh machenden Wirkungen einer Metallphase relativ spröde sein kann. Es ist zwar möglich, einen schützenden Überzug zum Beispiel aus Bornitrid auf das Graphitschiffchen oder die mit diesem in Kontakt befindliche Oberfläche der Vorform aufzutragen, um die Bindungs-

wirkung zu verhindern oder zu minimieren, aber bestimmte Endanwendungen des gebildeten Körpers, wie bestimmte Halbleiteranwendungen, können die mögliche Anwesenheit von Bor nicht tolerieren. Außerdem sind die Bornitrid-Überzüge keine robusten Sperren für das Infiltrationsmittel, insbesondere bei den höheren Infiltrationstemperaturen, und häufig ermöglicht eine kleine Lücke im Überzug dem Infiltrationsmittel, einen großen Bereich des darunter liegenden Graphitmaterials zu infiltrieren und mit ihm zu reagieren. Das ermöglicht es, die Graphittiegel oder -schiffchen zur Stützung des Einbettungsmaterials einzusetzen, das wiederum die permeable Masse, die infiltriert werden soll, und/oder das Infiltrationsmittelmaterial stützt. Dieser Fortschritt der Technik macht es möglich, diese Graphitstrukturen wieder in nachfolgenden Infiltrationsdurchgängen einzusetzen, statt sie als Abfall zu entsorgen.

[0045] Es wurde beobachtet, dass Silicium beim Festwerden eine Netto-Volumenausdehnung von ungefähr 9 Prozent zeigt. Somit ist es gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren durch das Legieren des Siliciums mit einem Bestandteil wie einem Metall, dass beim Festwerden eine Netto-Volumenverkleinerung zeigt, möglich, einen Verbundkörper zu erzeugen, dessen im Verbundkörper zurückgebliebenes Infiltrationsmittelmaterial beim Festwerden im Wesentlichen keine Veränderung des Nettovolumens zeigt. Somit kann die Erzeugung von Siliciumcarbid-Verbundkörpern, die beim Festwerden weder eine Porosität entwickeln noch die Metallphase absondern, realisiert werden.

[0046] Das besonders bevorzugte Legierungselement Aluminium zeigt als solches beim Festwerden eine Schrumpfung von ungefähr 6,6 Vol.-%. Unter den bevorzugten Bedingungen einer Vakuumumgebung und einer permeablen Masse aus Siliciumcarbid, die in sich vernetzten freien Kohlenstoff enthält, kann die Infiltration bei Verwendung von Infiltrationsmitteln, die von ungefähr 10 Gew.-% Silicium bis im Wesentlichen 100 Prozent Silicium enthalten, erreicht werden. Demgemäß kann die zurückgebliebene Infiltrationsmittelkomponente des gebildeten Siliciumcarbidkörpers von fast 100 Prozent Aluminium bis im Wesentlichen 100 Prozent Silicium variieren. Somit kann die Volumenänderung des beim Festwerden zurückgebliebenen Infiltrationsmittelmaterials mit unbegrenzter Variabilität zwischen negativen 6,6 Prozent (für reines Aluminium) und positiven 9 Prozent maßgeschneidert werden. Es ist zwar vorteilhaft, das Schrumpfen beim Festwerden auf zum Beispiel negative 2 oder negative 1 Prozent zu vermindern, aber es ist äußerst erwünscht und äußerst vorteilhaft, das Schwellen beim Festwerden von positiven 9 Prozent auf vielleicht positive 7, positive 5 oder positive 3 Prozent oder weniger zu vermindern. Aus diesem Blickwinkel hinsichtlich des Schrumpfens/Schwellens des Infiltrationsmittels beim Festwerden ist natürlich eine Veränderung von null am besten.

[0047] Von den beiden Situationen kann die Verfestigungsporosität weniger kritisch sein. Bei einer überlegten Konstruktion des Aufbaus und mit überschüssigem Infiltrationsmittelmaterial oder einem Reservoir an Infiltrationsmittel, das die Masse, die infiltrieren soll, bereitstellt, kann eine Verfestigungsporosität größtenteils vermieden werden, wenn der Bereich im Verbundkörper, der als letzter einfriert, von außerhalb des Körpers mit schmelzflüssigem Infiltrationsmittelmaterial versorgt werden kann. Manchmal wird eine gerichtete Verfestigung des Verbundkörpers zur Erzielung dieses gewünschten Ergebnisses eingesetzt.

[0048] Das entgegengesetzte Problem tritt tatsächlich bei Infiltrationen von Silicium häufiger auf: wenn sich das Infiltrationsmittel bei der Verfestigung ausdehnt und der Verbundkörper das zusätzliche Materialvolumen nicht mehr zurückhalten kann. Der Verbundkörper sondert somit das (nun) überschüssige Infiltrationsmittel ab. Das abgesonderte Silicium kann in Form von Tröpfchen oder Kugelchen auf der Oberfläche des Verbundkörpers in Erscheinung treten und ist häufig fest an ihn gebunden. Es kann sein, dass dieses störende Material durch Schleifen oder Sandstrahlen entfernt werden muss, was mit dem Risiko, den anhaftenden Verbundkörper zu beschädigen, verbunden ist. Außerdem wäre es erwünscht, diesen zusätzlichen Herstellungsschritt nicht durchführen zu müssen.

[0049] Eine noch ernstere Konsequenz der Anschwellung des Siliciumbestandteils beim Festwerden ist ein mögliches Anschwellen der gesamten Verbundstruktur, wodurch die Bemühungen zur Herstellung von Teilen in nahezu fertiger Form kompliziert werden. Noch schlimmer ist das Risiko, dass ein derartiges Anschwellen beim Festwerden zu einem Springen des Verbundkörpers führt, ein Risiko, das mit der Zunahme der Größe des Verbundkörpers ansteigt.

[0050] Somit stellt die Fähigkeit, diese Ausdehnung beim Festwerden des Siliciumbestandteils des Infiltrationsmittelmaterials durch ein Legieren des Siliciums mit einem Material, das beim Festwerden schrumpft, zu vermindern oder sogar zu eliminieren, einen wichtigen Fortschritt auf dem Gebiet der siliciumhaltigen Verbundmaterialien dar. Diese Verbundkörper können möglicherweise nicht nur im infiltrierten Zustand mit höherer Genauigkeit hinsichtlich ihrer Abmessungen hergestellt werden, sondern sie können möglicherweise erzeugt werden, ohne dass ein zusätzlicher Prozessschritt zur Entfernung des abgesonderten Siliciums erforderlich ist.

Außerdem können nun größere Körper mit einem geringeren Risiko eines Springens als Folge der Ausdehnung der Siliciumphase im Verbundkörper während des Abkühlens unter seine Verfestigungstemperatur erzeugt werden.

[0051] Die vorliegende Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele weiter beschrieben.

Vergleichsbeispiel 1

[0052] Dieses Beispiel demonstriert die Erzeugung eines reaktionsgebundenen Si/SiC-Verbundkörpers. Im Einzelnen demonstriert dieses Beispiel die Infiltration von im Wesentlichen reinem Silicium in eine Siliciumcarbid-Vorform mit einer von einem harzförmigen Vorläufer abstammenden, in sich vernetzten Kohlenstoffphase.

[0053] Als erstes wurde eine Vorform wie folgt präpariert. Einhundert Gewichtsteile ungesintertes teilchenförmiges Siliciumcarbid in Form von blockigem (regelmäßigem) CRYSTOLON (St. Gobain/Norton Industrial Ceramics, Worchester, Massachusetts) wurden durch Mischen mit fünfzehn Teilen Karo-Maissirup (CPC International Inc., Englewood Cliffs, New Jersey) vereinigt. Der Bestandteil aus dem teilchenförmigen Siliciumcarbid bestand aus ungefähr 70 Prozent mit einer medianen Teilchengröße von ungefähr 44 Mikrometer (Kornklasse F 240), der Rest hatte eine mediane Teilchengröße von ungefähr 13 Mikrometer (Kornklasse F 500). Das Mischen erfolgte in einem Eirich-Mischer, Model RV02, mit hoher Scherwirkung wie folgt: Zuerst wurden die SiC-Teilchen 2 Minuten bei der Geschwindigkeit „low“ gemischt. Dann wurde die Hälfte des Maissirups zugegeben, und das Mischen wurde bei „low“ für eine weitere Minute fortgesetzt. Dann wurde das Mischen unterbrochen, um das Gefäß auszuschaben. Dann wurde die restliche Hälfte des Maissirups zugegeben und für 1 Minute bei „low“ gemischt. Nach einer weiteren Unterbrechung zum Ausschaben des Gefäßes wurde das Mischen bei „low“ für 2 weitere Minuten wieder aufgenommen und dann nach dem Mischen bei der Geschwindigkeit „high“ für 1 Minute beendet.

[0054] Die Mischung wurde durch ein Sieb von 16 Mesh (durchschnittliche Größe der Öffnungen ungefähr 1180 Mikrometer) gedrückt, um Agglomerate zu zerstören. Als nächstes wurden Abschnitte von ungefähr 51 mm im Quadrat mal ungefähr 10 mm Dicke uniaxial in einer Stahlform bei einem eingesetzten Druck von ungefähr 28 MPa gepresst.

[0055] Die das teilchenförmige SiC und den Maissirup umfassende Vorform wurde aus der Form ausgeworfen und in einen Ofen mit kontrollierter Atmosphäre gegeben. In einer Atmosphäre aus strömendem Stickstoff kommerzieller Reinheit wurde die Vorform mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 100°C pro Stunde auf eine Temperatur von ungefähr 800°C erhitzt. Nach dem Aufrechterhalten dieser Temperatur für ungefähr 2 Stunden war der Maissirup im Wesentlichen vollständig zu Kohlenstoff pyrolysiert worden. Der Ofen und sein Inhalt wurden mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 200°C pro Stunde abgekühlt. Nach dem Abkühlen zurück auf im Wesentlichen Umgebungstemperatur wurde die Vorform aus dem Ofen entnommen, und es wurde berechnet (auf der Basis von Messungen der Raumdichte), dass sie eine Volumenbeladung von ungefähr 61 Prozent des theoretischen Wertes hatte. Eine über eine Oxidation durchgeführte Kohlenstoffanalyse, die mit einer ähnlichen Probe durchgeführt wurde, zeigte die Anwesenheit von ungefähr 2,5 Gew.-% an freiem Kohlenstoff in der Vorform.

[0056] Als nächstes wurde ein Aufbau für die Begrenzung des Infiltrationsprozesses präpariert. Im Einzelnen wurden die inneren Oberflächen eines Schiffchens aus Graphit, Grade ATJ (Union Carbide Corp., Carbon Products Div., Cleveland, Ohio) von ungefähr 375 mm mal ungefähr 298 mm mal ungefähr 51 mm Tiefe mit einer Aufschlämmung oder einem Anstrich aus Bornitrid mit einer Rate oder Dicke von ungefähr 3,1 mg pro Quadratzentimeter beschichtet. Der Bornitridanstrich wurde durch das Mischen von vier Gewichtsteilen LUBRICOAT-Bornitridpaste (ZYP Coatings, Oak Ridge, Tennessee) mit drei Teilen Wasser und das Sprühbeschichten unter Verwendung einer Binks-Spritzpistole, Modell 95, präpariert.

[0057] Die Vorform von 46 Gramm wurde in ein beschichtetes Graphitschiffchen gegeben. Ungefähr 23 Gramm Silicium in Klumpenform (Elkem Metals Co., Pittsburgh, Pennsylvania), das ungefähr 0,5 Gew.-% Prozent Fe (max.) enthielt, der Rest war Si, wurde auf die Oberseite der Vorform gesetzt. Die Oberseite des Schiffchens wurde mit einem locker sitzenden (nicht hermetisch abschließendem) BN-beschichteten Graphitdeckel bedeckt.

[0058] Der fertig gestellte Aufbau wurde dann in einen Vakuumofen von ungefähr Umgebungstemperatur (z.B. ungefähr 20°C) gegeben. Die Luft wurde mittels einer mechanischen Grobpumpe abgezogen, und an-

schließend wurde ein grobes Vakuum von ungefähr 25 Millitorr restlichem Druck gehalten. Der Aufbau wurde dann mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 200°C pro Stunde von Umgebungstemperatur auf eine Temperatur von ungefähr 1350°C erhitzt. Nach dem Aufrechterhalten einer Temperatur von ungefähr 1350°C für ungefähr 1 Stunde wurde die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 200°C pro Stunde weiter auf eine Temperatur von ungefähr 1550°C erhöht. Nach dem Aufrechterhalten einer Temperatur von ungefähr 1550°C für ungefähr 1 Stunde wurde die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 100°C pro Stunde auf eine Temperatur von ungefähr 1450°C abgesenkt. Ohne diese Temperatur zu halten wurde die Temperatur des Aufbaus mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 25°C pro Stunde weiter auf eine Temperatur von ungefähr 1300°C abgesenkt, woran sich sofort ein Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 200°C pro Stunde bis auf ungefähr Umgebungstemperatur anschloss.

[0059] Die Ofenatmosphäre wurde zurück auf Umgebungsdruck gebracht, und der Aufbau wurde aus dem Ofen entnommen. Die Zerlegung des Aufbaus ergab, dass das Silicium die Vorform unter Bildung eines Siliciumcarbid und Silicium umfassenden Verbundkörpers vollständig infiltriert hatte. Nach dem Entfernen des restlichen Siliciums an der Oberfläche, wo die Infiltration aufhörte, wurde eine Dichte des Verbundkörpers von ungefähr 2,89 g/cm³ über ein Eintauchen in Wasser gemessen. Unter Verwendung der theoretischen Dichten von SiC und Si wurde berechnet, dass der Körper als ungefähr 64 Vol.-% SiC und 36 Prozent Si enthielt.

Beispiel 2

[0060] Die Technik aus Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei eine größere Veränderung darin bestand, dass das Infiltrationsmittel Aluminium enthielt, das ungefähr die Hälfte der Masse des Siliciums ersetzte. Somit bestand das Infiltrationsmittel, ohne Berücksichtigung von Verunreinigungen, zu ungefähr 50 Gew.-% aus Silicium und zu ungefähr 50 Prozent aus Aluminium. In diesem Beispiel wurde die Infiltration auch bei einer niedrigeren Temperatur als im Beispiel 1 durchgeführt.

[0061] Die Massen der Vorform und des Infiltrationsmittels unterschieden sich mit 44,8 Gramm bzw. 20 Gramm leicht von denen aus Beispiel 1. Hinsichtlich der Unterschiede im Erhitzungsschema wurde der Aufbau des vorliegenden Beispiels im Vakuum mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 200°C pro Stunde von ungefähr Umgebungstemperatur auf eine Temperatur von ungefähr 1000°C erhitzt. Nach dem Aufrechterhalten einer Temperatur von ungefähr 1000°C für ungefähr 1 Stunde wurde die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 150°C pro Stunde weiter auf eine Temperatur von ungefähr 1150°C erhöht. Nach dem Aufrechterhalten einer Temperatur von ungefähr 1150°C für ungefähr 4 Stunden wurde der Aufbau mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 200°C pro Stunde auf angenähert Umgebungstemperatur abgekühlt.

[0062] Die Zerlegung des Aufbaus ergab, dass das Infiltrationsmittel wieder die Vorform unter Bildung eines Verbundkörpers vollständig infiltriert hatte. Wichtig war, dass kein überschüssiges Infiltrationsmittel aus der Oberfläche des gebildeten Körpers sickerte. Die Dichte des Verbundkörpers lag wieder bei ungefähr 2,89 g/cm³.

Beispiel 3

[0063] Dieses Beispiel demonstriert die Wirkung der Chemie des Infiltrationsmittels auf einige ausgewählte physikalische Eigenschaften eines Siliciumcarbid-Verbundkörpers.

[0064] Zwei identische Vorformen wurden unter Verwendung von Materialien und Verfahren, die den im Beispiel 1 beschriebenen ähnlich waren, hergestellt. Nach der Pyrolyse umfasste jede Vorform ungefähr 70 Vol.-% SiC und ungefähr 3 Gew.-% elementaren Kohlenstoff.

[0065] Eine der Vorformen, die Probe A, wurde mit der Infiltrationsmittelzusammensetzung und gemäß dem Schema der thermischen Verarbeitung, wie sie im Beispiel 1 beschrieben wurden, infiltriert. Die andere Vorform, die Probe B, wurde mit der Infiltrationsmittelzusammensetzung und gemäß dem Schema der thermischen Verarbeitung, wie sie im Beispiel 2 beschrieben wurden, infiltriert. Somit wurde die Probe A mit nominal reinem Silicium infiltriert, und die Probe B wurde mit einer nominalen Si-50Al-Legierung infiltriert. Nach der Infiltration wurden die resultierenden SiC-Verbundkörper charakterisiert. Ausgewählte Eigenschaften sind in der Tabelle I angegeben.

Tabelle I

<u>Eigenschaft</u>	<u>Test</u>	<u>Probe A</u>	<u>Probe B</u>
SiC-Gehalt (Vol.-%)	QIA	73 ± 3	76 ± 2
Dichte (g/cm ³)	Eintauchen in Wasser	2,97	3,01
Elastizitätsmodul (GPa)	Ultraschall-Impulsecho	347	302
Poisson-Koeffizient	Ultraschall-Impulsecho	0,18	0,20
Biegefestigkeit (MPa)	Vierpunktbiegung	272 ± 13	305 ± 10
Bruchzähigkeit (MPa·m ^{1/2})	Chevron-Kerbe	3,7 ± 0,3	7,0 ± 0,5
CTE, 20-100°C (ppm/K)	TMA	2,9	4,8
Wärmeleitfähigkeit (W/m·K)	Lichtblitz	180	218

Beispiel 4

[0066] Dieses Beispiel demonstriert die Herstellung einer „U-Kanals“ aus einem Siliciumcarbid-Verbundmaterial, das durch eine aus mehreren Bestandteilen bestehende Infiltrationsmittelphase gekennzeichnet war.

[0067] Vorformen wurden mittels eines Sedimentgießverfahrens präpariert. Im Einzelnen wurden zur Erzeugung einer Aufschlämmung ungefähr 25 Teile Flüssigkeit zu 100 Teilen ungesintertem Siliciumcarbid in Form von blockigem (regelmäßigem) CRYSTOLON (St. Gobain/Norton Industrial Ceramics, Worcester, Massachusetts) und 8 bis 12 Teilen kristalliner KRYSTAR-300-Fructose (A.E. Staley Manufacturing Co, Decatur, Illinois) gegeben. Das teilchenförmige Siliciumcarbid bestand aus ungefähr 70 Gewichtsteilen aus Kornklasse F 240 (mediane Teilchengröße ungefähr 44 Mikrometer), und der Rest war Kornklasse F 500 (mediane Teilchengröße ungefähr 13 Mikrometer). Die Feststoffe und Flüssigkeiten wurden in ein Kunststoffgefäß gegeben und ungefähr 40 Stunden durch Rollen gemischt. Die Aufschlämmung wurde in einem Vakuum von ungefähr 760 mm für ungefähr 5 Minuten entgast.

[0068] Ungefähr 15 Minuten vor dem Gießen wurde die Aufschlämmung durch Rollen gemischt, um möglicherweise abgesetzte Teilchen zu suspendieren.

[0069] Eine Stützplatte aus Graphit wurde auf einen Vibrationstisch gesetzt. Eine Gummiform mit einem Hohlraum in der gewünschten Form, die gegossen werden sollte, wurde mit einem aus einer wässrigen Lösung von 10 Gew.-% JOY-Geschirrspülmittel-Detergents (Proctor und Gamble, Cincinnati, Ohio) bestehenden Tensid benetzt. Die benetzte Gummiform wurde dann auf die Graphitplatte gesetzt und trocknen gelassen. Die Aufschlämmung wurde in den Hohlraum gegossen, und es wurde mit dem Vibrieren begonnen.

[0070] Nachdem sich die Teilchen vollständig abgesetzt hatten (nach ungefähr 3 Stunden) wurde das Vibrieren beendet. Die restliche Flüssigkeit auf der Oberseite des Gussstücks wurde mit einem Schwamm entfernt. Die Graphitplatte und das Gussstück in der Gummiform auf ihr wurden vom Vibrationstisch in eine Gefrierschrank mit einer Temperatur von ungefähr -15°C transferiert. Das Gussstück wurde in 6 Stunden gründlich eingefroren.

[0071] Das eingefrorene Gussstück wurde aus dem Gefrierschrank und der Form entnommen und zum Trocknen und Schrühen auf einen Tiegel aus Graphit gesetzt. Der Graphittiegel und die Vorform wurden dann in einen Ofen von Umgebungstemperatur mit Stickstoffatmosphäre gegeben. Die Ofen wurde angestellt und so programmiert, dass er über einen Zeitraum von ungefähr einer halben Stunde auf eine Temperatur von ungefähr 40°C aufheizte, ungefähr 2 Stunden ungefähr 40°C hielt, dann über einen Zeitraum von ungefähr 5 Stunden auf eine Temperatur von ungefähr 650°C heizte, ungefähr 2 Stunden ungefähr 650°C hielt und dann über einen Zeitraum von ungefähr 5 Stunden auf ungefähr Umgebungstemperatur abkühlte. Die geschrühte Vorform wurde aus dem Ofen entnommen und bis zum Infiltrationsschritt aufbewahrt. Dieses Brennen pyrolysierte die Fructose und führte zu einer gut gebundenen Vorform, die ungefähr 2 bis 3 Gew.-% Kohlenstoff enthielt.

[0072] Die oben aufgeführten Schritte wurden zur Erzeugung einer „Stab“-Vorform und einer „U-Kanal“-Vor-

form eingesetzt. Die U-Kanal-Vorform hatte eine Masse von ungefähr 182 g und war insgesamt ungefähr 76 mm lang, ungefähr 64 mm breit und ungefähr 38 mm hoch. Diese Vorform bestand aus einer flachen Basis und zwei flachen, parallel zu einander verlaufenden und bezüglich der Basis rechtwinklig angeordneten Wänden. Die Basis und die Wände waren jeweils ungefähr 10 mm dick. Die Stab-Vorform hatte die Form eines rechteckigen Prismas und war ungefähr 89 mm lang, ungefähr 11 mm breit und ungefähr 3 mm dick. Während der Infiltration würde diese Stab-Vorform als ein Kanal für die Leitung von schmelzflüssigem Infiltrationsmittel in Richtung der und in die U-Kanal-Vorform dienen.

[0073] Es wurde dann ein Aufbau für die Infiltration präpariert.

[0074] Das Folgende bezieht sich auf die [Fig. 1A](#) und [Fig. 1B](#). Ungesintertes teilchenförmiges Siliciumcarbid **11** in Form von blockigem CRYSTOLON mit einer medianen Teilchengröße von ungefähr 216 Mikrometer (Kornklasse F 90, St. Gobain/Norton Industrial Ceramics, Worcester, Massachusetts) wurde in einen Graphitiegel **13** von ungefähr 400 mm im Quadrat und einer Höhe von ungefähr 50 mm gegossen. Dieses teilchenförmige Siliciumcarbid-Einbettungsmaterial wurde im Graphitiegel so angeordnet, dass es im äußeren Bereich in Richtung der Wand des Tiegels etwas höher war als im Zentrum des Tiegels.

[0075] Die U-Kanal-Vorform (und speziell ihr Basisteil) wurde in Kontakt mit dem Stab gebracht. Genauer gesagt wurde die U-Kanal-Vorform an ein Ende der Stab-Vorform mit einer Aufschlämmung geklebt, die ungefähr 67 Gew.-% ungesinterte Siliciumcarbidteilchen in Form von regelmäßigm CRYSTOLON (Kornklasse F 500, St. Gobain/Norton Industrial Ceramics) mit einer medianen Teilchengröße von ungefähr 13 Mikrometer umfasste, wobei der Rest aus ungefähr gleichen Gewichtsteilen von Wasser und KRYSTAR-300-Fructose (A.E. Staley Manufacturing Co.) bestand. Nach dem Pyrolysezyklus zur Carbonisierung der Fructose wurden die gebundenen Vorformen auf das Einbettungsmaterial aus teilchenförmigem SiC gesetzt, wobei die U-Kanal-Vorform **12** im höheren Teil zu liegen kam und sich das entgegengesetzte Ende der Stab-Vorform **15** abwärts in Richtung des niedrigeren Teils erstreckte.

[0076] Verschiedene Fragmente **17** aus einem Infiltrationsmittelmaterial, das ungefähr 68 Gew.-% Silicium umfasste, der Rest war im Wesentlichen reines Aluminium, mit einer Gesamtmasse von ungefähr 62 g wurden am Fuße der Stab-Vorform im niedriger gelegenen Teil angeordnet. Es wurde weiteres teilchenförmiges SiC, Kornklasse F 90, in einem Ring **19** um den Stapel aus dem Infiltrationsmittelmaterial **17** herum angeordnet, um die Begrenzung des letzteren, nachdem es schmelzflüssig gemacht worden war, zu unterstützen. Der Graphitiegel und sein Inhalt wurden dann in einen größeren Graphitbehälter (z.B. ein „Schiffchen“) mit einem nicht hermetisch schließenden Graphitdeckel gegeben, wodurch der Aufbau vervollständigt wurde.

[0077] Der Aufbau wurde in einen Vakuumofen gesetzt. Die Heizkammer wurde mit einer mechanischen Grobpumpe auf einen Druck von unter 100 Millitorr evakuiert. Die Kammer und ihr Inhalt wurden dann über einen Zeitraum von ungefähr 5 Stunden auf eine Temperatur von ungefähr 40°C bis ungefähr 1100°C erhitzt, dann ungefähr 1 Stunde bei ungefähr 1100°C gehalten, dann in ungefähr 1 Stunde auf ungefähr 1270°C erhitzt, dann ungefähr 4 Stunden bei ungefähr 1270°C gehalten und dann in ungefähr 6 Stunden auf ungefähr 40°C abgekühlt.

[0078] Nach diesem Heizschema wurden das Schiffchen und sein Inhalt aus dem Vakuumofen entnommen. Die Silicium-Aluminium-Legierung war geschmolzen und hatte durch die Stab-Vorform die U-Kanal-Vorform infiltriert, wodurch ein dichter Siliciumcarbid-Verbundkörper gebildet worden war. Zwar war der Stab an den U-Kanal gebunden und musste durch Schneiden mit einer Diamantsäge entfernt werden, aber die Infiltration der Legierung in die Vorformen war gut kontrolliert. Genauer gesagt erfolgte keine Infiltration in das Einbettungsmaterial aus teilchenförmigem SiC, und es erfolgte auch keine Absonderung von überschüssiger Legierung (in Form von Tröpfchen oder auf andere Art) von den Oberflächen der infiltrierten Vorformen.

Beispiel 5

[0079] Dieses Beispiel demonstriert die Herstellung eines Luft enthaltenden Stützrahmens aus Siliciumcarbid-Verbundmaterial, das durch eine aus mehreren Bestandteilen bestehende Phase aus dem Infiltrationsmittel gekennzeichnet war. Dieses Beispiel demonstriert auch die Herstellung eines relativ großen Verbundkörpers.

[0080] Eine Vorform für einen Luft enthaltenden Stützrahmen wurde in Form von zwei in Längsrichtung verlaufenden Abschnitten unter Verwendung im Wesentlichen der gleichen Sedimentguss-Aufschlämmung, wie sie im Beispiel 4 beschrieben wurde, hergestellt. Nach dem Sedimentgießen und dem Einfrieren wurden die

Hälften der Vorform bei einer Temperatur von bis zu ungefähr 150°C getrocknet, wobei das Erhitzen auf diese Temperatur sorgfältig gesteuert wurde, um ein Springen der Teile aufgrund einer potenziellen exzessiven Bildung von Wasserdampf zu vermeiden. Die Vorformhälften wurden dann zusätzlich im Wesentlichen gemäß dem im Beispiel 4 beschrieben Erhitzen thermisch in einer Stickstoffatmosphäre verarbeitet, um das Fructosebindemittel zu Kohlenstoff zu pyrolysierten. Die Vorformen konnten dann ungesintert spanabhebend bearbeitet werden.

[0081] Nach der spanabhebenden Bearbeitung des ungesinterten Materials wurden die Abschnitte mit einer Aufschlämmung verklebt, die ungefähr 67 Gew.-% ungesinterte Siliciumcarbidteilchen in Form von regelmäßigen CRYSTOLON (Kornklasse F 500, St. Gobain/Norton Industrial Ceramics) mit einer medianen Teilchengröße von ungefähr 13 Mikrometer, wobei der Rest aus ungefähr gleichen Gewichtsteilen von Wasser und kristalliner KRYSTAR-300-Fructose (A.E. Staley Manufacturing Co.) bestand, umfasste. Diese Aufschlämmung wurde ungefähr 4 Stunden durch Rollen gemischt und dann entgast. Die aneinander passenden Oberflächen der Vorform wurden mit KRYLON-Lack (Borden Inc., Columbus, Ohio) sprühbeschichtet, um die Wasserabsorption während des Klebevorgangs etwas zu verzögern. Die Aufschlämmung wurde auf eine der Oberflächen aufgetragen, und die Hälften der Vorform wurden unter leichtem Druck zusammengebracht. Die gebundene Vorform wurde dann wieder in den Trockenofen von 150°C gegeben, um die Fructose im Bereich der Verbindung zu härten. Nach einer geringfügigen weiteren spanabhebenden Bearbeitung des ungesinterten Materials an der Verbindungslinie hatte die Luft enthaltende Vorform angenähert Abmessungen von ungefähr 511 mm Länge, ungefähr 35 mm Breite und ungefähr 70 mm Höhe, und sie hatte eine Masse von ungefähr 2145 g.

[0082] Als nächstes wurde ein Aufbau präpariert. Im Einzelnen wurde ungesintertes teilchenförmiges Siliciumcarbid in Form von blockigem CRYSTOLON (Kornklasse F 90, St. Gobain/Norton Industrial Ceramics, Worcester, Massachusetts) mit einer medianen Teilchengröße von ungefähr 216 Mikrometer in einen Graphittiegel von ungefähr 790 mm Länge, einer Breite von ungefähr 230 mm und einer Tiefe von ungefähr 50 mm gegossen und eingeebnet, um so ein Einbettungsmaterial zu bilden. Die Luft enthaltende Vorform wurde auf das Einbettungsmaterial gesetzt. Ungefähr 836 g einer Infiltrationsmittellegierung, die ungefähr 68 Gew.-% Silicium umfasste, der Rest war im Wesentlichen reines Aluminium, wurde in der Nähe angeordnet. Der Graphittiegel wurde dann in ein größeres Graphitgefäß mit einem nicht hermetisch schließenden Graphitdeckel gegeben, um den Aufbau zu vervollständigen.

[0083] Dieser Aufbau, der ungefähr 850 mm lang, ungefähr 290 mm breit und ungefähr 240 mm hoch war, wurde dann in einen Vakuumofen gegeben und im Wesentlichen auf die gleichen Weise wie im Beispiel 4 thermisch verarbeitet, außer dass die Temperatur ungefähr 6 Stunden und nicht ungefähr 4 Stunden bei ungefähr 1270°C gehalten wurde.

[0084] Nach der Entnahme des Aufbaus aus dem Vakuumofen nach der thermischen Verarbeitung wurde beobachtet, dass die Infiltrationsmittellegierung geschmolzen war, über das (aber nicht in das) teilchenförmige Einbettungsmaterial aus Siliciumcarbid geflossen und in Kontakt mit der Luft enthaltenden Vorform gekommen war und die Vorform unter Bildung eines Luft enthaltenden Stützrahmens aus Siliciumcarbid-Verbundmaterial infiltriert hatte. Zwar war ein Körper aus restlichem Legierungsmaterial am anfänglichen Kontaktpunkt an die Luft enthaltende Vorform gebunden, aber die anderen Oberflächen des Stützrahmens spiegelten genau die Oberflächen der ursprünglichen Vorform wider, wobei kein Infiltrationsmittelmaterial von einer Oberfläche abgesondert wurde oder auf andere Weise auf ihr akkumulierte.

Beispiel 6

[0085] Ein Luft enthaltender Stützrahmen von ungefähr 120 mm im Quadrat und ungefähr 19 mm Höhe wurde im Wesentlichen so, wie es im Beispiel 5 beschrieben wurde, hergestellt, außer dass die Verbindung der zwei Stücke nicht durchgeführt wurde, bis jedes Stück unter Bildung eines Teils aus reaktionsgebundenem Siliciumcarbid-Verbundmaterial durch die Silicium-Aluminium-Legierung infiltriert worden war.

[0086] Die [Fig. 2](#) zeigt das komplexer geformte Stück der beiden im Zustand nach der Infiltration.

[0087] Die Beispiele 4 bis 6 zeigen somit, dass ein geformtes Teil aus Siliciumcarbid-Verbundmaterial, sogar eines mit einer komplexen Form, mittels der vorliegenden Technik der reaktiven Infiltration erzeugt werden kann, wobei der fertige Verbundkörper genau die Form und die Oberflächen der Ausgangsvorform wiedergibt.

Vergleichsbeispiel 1

[0088] Die Materialien und Techniken aus Beispiel 2 wurden im Wesentlichen wieder eingesetzt, außer dass anstelle der Zugabe von Maissirup und dem Pressen einer Vorform die permeable Masse nur aus einer losen Masse der Siliciumcarbidteilchen bestand. Auch wenn die Si-50Al-Legierung schmolz und die Oberfläche des teilchenförmigen Siliciumcarbids bedeckte, so erfolgte doch keine Infiltration.

Vergleichsbeispiel 2

[0089] Das Beispiel 2 wurde im Wesentlichen wiederholt, außer dass anstelle der Zugabe von ungefähr 15 Gew.-% Maissirup zum teilchenförmigen Füllstoffmaterial aus Siliciumcarbid ungefähr 1 Gew.-% ELVACI-TE-Acrylharz (DuPont Co., Wilmington, Delaware) zugegeben ; wurden. Ungefähr 99,1 Prozent des Harzes wurden während des Schrittes des Erhitzens der Vorform vor dem Infiltrationsschritt entfernt. Erneut kam es nicht zu einer Infiltration.

Vergleichsbeispiel 3

[0090] Das Beispiel 2 wurde im Wesentlichen wiederholt, außer dass anstelle der Zugabe von ungefähr 15 Gew.-% Maissirup zum teilchenförmigen Füllstoffmaterial aus Siliciumcarbid und dem Pressen einer Vorform ungefähr 3 Gew.-% Graphitpulver, Grade KS-6 (Lonza Inc., Fairlawn, New Jersey), mit den Teilchen gemischt wurden. Auch wenn es bei höheren Temperaturen möglicherweise zu einer Infiltration gekommen wäre, so erfolgte bei der vorliegenden Verarbeitungstemperatur von ungefähr 1150°C keine Infiltration der Si-50Al-Legierung in eine lose Masse dieser Mischung.

Vergleichsbeispiel 4

[0091] Das Beispiel 1 wurde im Wesentlichen wiederholt, außer dass anstelle einer Vakuumumgebung eine Atmosphäre aus kommerziell reinem, strömendem Argongas eingesetzt wurde. Es kam nicht zu einer Infiltration.

Vergleichsbeispiel 5

[0092] Das Beispiel 2 wurde im Wesentlichen wiederholt, außer dass anstelle einer Vakuumumgebung eine Atmosphäre aus kommerziell reinem, strömendem Argongas eingesetzt wurde. Einige Bereiche der Vorform wurden nicht vom Legierungsmaterial infiltriert. Außerdem waren diejenigen Bereiche, die infiltriert wurden, porös und ungleichmäßig.

Industrielle Anwendbarkeit

[0093] Die erfindungsgemäßen Verfahren und Zusammensetzungen können in Anwendungen eingesetzt werden, die eine hohe spezifische Steifheit, einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten, eine hohe Härte, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und/oder eine hohe Verschleißfestigkeit erfordern. Demgemäß sind die erfindungsgemäßen Siliciumcarbid-Verbundmaterialien unter anderem für die Präzisionsgeräteindustrie, die Robotertechnik, die Werkzeugbereitstellung, Bewehrungen, Elektronikbauteile und das Wärmemanagement und die Halbleiterherstellung interessant. Die vorliegenden Siliciumcarbid-Verbundmaterialien sind Kandidatenmaterialien für Komponenten, die einer starken Verschleißbeanspruchung ausgesetzt sind. Zu spezifischen Fertigungsgegenständen, auf die die vorliegende Erfindung abzielen könnte, gehören Vorrichtungen zur Handhabung von Halbleiterwafern, Vakuum-Chucks und elektrostatische Chucks, Luft enthaltende Gehäuse oder Stützrahmen, Elektronikbauteile und -träger, Werkzeugmaschinenbrücken und -basen, Spiegelträger, Spiegelgestelle und Rahmen für Flachbildschirme.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Siliciumcarbid-Verbundmaterials, das umfasst:
Bereitstellen einer permeablen Masse, die wenigstens ein Füllstoffmaterial und nicht mehr als etwa 10 Gew.-% infiltrationserleichternden Kohlenstoff umfasst;
Bereitstellen eines Infiltrationsmittelmaterials, das Silicium und wenigstens ein Metall oder Halbmetall umfasst, das nicht Silicium ist;
Erhitzen des Infiltrationsmittelmaterials auf eine Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur des Infiltrationsmittelmaterials und auf nicht mehr als eine Temperatur von etwa 1400°C, um ein schmelzflüssiges Infiltrations-

mittelmaterial zu bilden;

Inkontaktbringen des schmelzflüssigen Infiltrationsmittelmaterials mit der permeablen Masse;

Infiltrieren des schmelzflüssigen Infiltrationsmittelmaterials in die permeable Masse sowie Umsetzen wenigstens eines Teils des Siliciums mit wenigstens einem Teil des Kohlenstoffs, um einen Verbundkörper zu bilden, der Siliciumcarbid, das wenigstens eine Füllstoffmaterial und restliches Infiltrationsmittelmaterial, das Silicium und wenigstens ein Metall oder Halbmetall, das kein Silicium ist, umfasst, wobei das restliche Infiltrationsmittelmaterial eine chemische Zusammensetzung aufweist, die eine Volumenveränderung bei der Verfestigung zeigt, die im Bereich von etwa 5 % negativ bis etwa 7 % positiv liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die permeable Masse eine Vorform umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Füllstoffmaterial wenigstens eine Form umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Teilchenmaterialien, Fasern, Plättchen, Flocken und retikulierten Strukturen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Infiltrationsmittelmaterial Silicium und Aluminium umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Infiltrationsmittelmaterial Silicium und wenigstens ein Element umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Al, Cu, Sn, Zn.

6. Verfahren nach Anspruch 1, das außerdem die Abstützung wenigstens einer Oberfläche der permeablen Masse durch ein Einbettungsmaterial umfasst, das unter den Verfahrensbedingungen im Wesentlichen nicht infiltrierbar ist, und Fortsetzen der Infiltration des schmelzflüssigen Infiltrationsmittelmaterials in die permeable Masse, bis das schmelzflüssige Infiltrationsmittelmaterial in der permeablen Masse das Einbettungsmaterial kontaktiert, wobei das Einbettungsmaterial die weitere Infiltration des Infiltrationsmittels in das Einbettungsmaterial abstoppt, wodurch der Grad der Infiltration festgelegt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Infiltration in einer nicht-oxidierenden Umgebung durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das restliche Infiltrationsmittelmaterial eine Volumenveränderung bei der Verfestigung im Bereich von etwa 2 % negativ bis etwa 4 % positiv zeigt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Infiltrationsmittelmaterial wenigstens 10 Gew.-% des Siliciums umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das wenigstens eine Füllstoffmaterial eine Substanz umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Carbiden, Boriden, Nitriden und Oxiden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das wenigstens eine Füllstoffmaterial ein Carbid umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus SiC, B₄C, TiC und WC.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die permeable Masse nicht mehr als 5 Gew.-% des infiltrationserleichternden Kohlenstoffs umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Einbettungsmaterial eine lose Masse eines keramischen Teilchenmaterials umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Einbettungsmaterial SiC umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

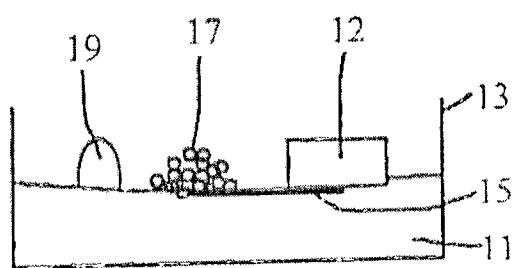


Fig. 1A

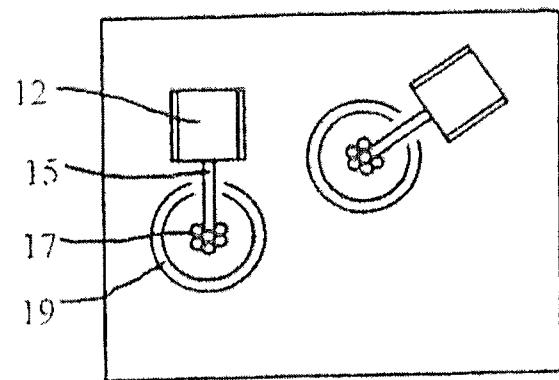


Fig. 1B

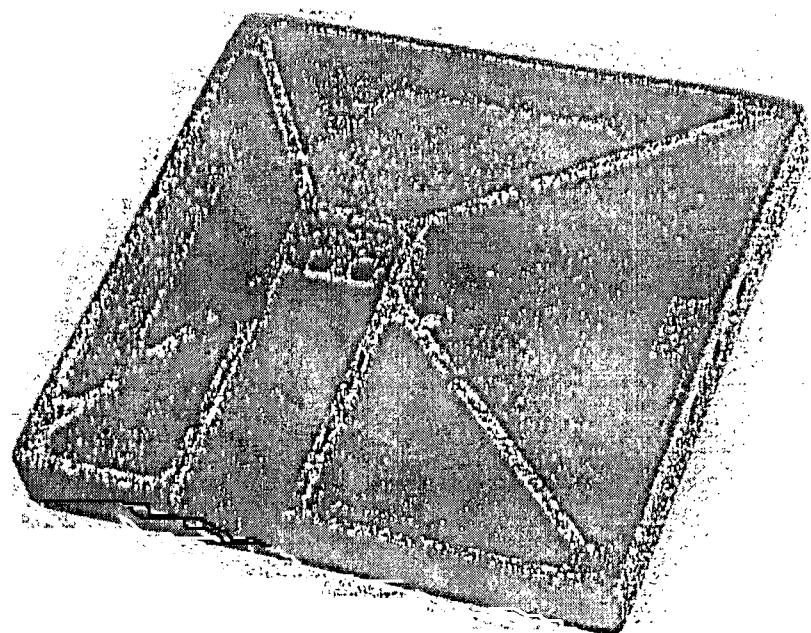


Fig. 2