



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 031 113 B4** 2009.02.26

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 031 113.2**

(22) Anmeldetag: **28.06.2006**

(43) Offenlegungstag: **03.01.2008**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **26.02.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C04B 41/88** (2006.01)

**C04B 38/06** (2006.01)

**C04B 35/563** (2006.01)

**C04B 35/577** (2006.01)

**C04B 35/596** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München,  
DE; SiCast Mineralguß GmbH & Co. KG, 58453  
Witten, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden**

(72) Erfinder:

**Siegel, Stefan, Dr., 01189 Dresden, DE; Zarges,  
Günter, 58453 Witten, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 102 31 278 A1**

**DE 44 00 131 A1**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes,

- bei dem mindestens aus keramischen Pulvern und/oder Granulaten und einer Binderkombination aus Phenolharzen mit kalthärtenden Epoxidharzsystemen oder Furanharzen mit kalthärtenden Epoxidharzsystemen, die in ihrer Gesamtheit duroplastisches Verarbeitungsverhalten zeigen, eine gießfähige Masse hergestellt wird,
- diese gießfähige Masse in eine Gießform eingebracht und die Binderkombination ausgehärtet wird,
- danach der so gebildete Grünkörper unter Luftabschluss bei Temperaturen > 250°C unter schwindungsfreier Umwandlung der organischen Materialien der Binderkombination in ein Kohlenstoffgerüst pyrolysiert wird,
- und anschließend der entstandene poröse keramische Körper mit Silicium und/oder einem oder mehreren Metallen oder Metalllegierungen entweder in Vakuum oder in einer Vakuum-Schutzgas-Atmosphäre in flüssiger Form oder über Gasphaseninfiltration reaktionsinfiltriert wird.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes, wie er beispielsweise im Maschinen- und Anlagenbau für Verschleißteile, Werkzeugwerkstoffe, Gleit- und Reibwerkstoffe, als Brennhilfsmittel, Heizleiter und Tragstrukturen im Ofenbau, für hochsteife und korrosionsstabile Leichtgewichtssysteme im Chemieanlagenbau oder für thermische und ballistische Schutzelemente zum Einsatz kommen kann.

**[0002]** Wie keramische Werkstoffe allgemein zeichnen sich auch keramische Verbunde, insbesondere vom CMC-Typ (ceramic matrix composite), durch eine hervorragende Hochtemperaturfestigkeit, geringe Dichte sowie exzellentes Verschleiß- und Korrosionsverhalten aus. Gezielte metallische oder keramische Dotierungen durch Variation der keramischen Grundkomponenten und der Zusammensetzung der Tränschubstanz lassen die physikalischen, thermomechanischen und chemischen Eigenschaften über einen weiten Einsatzbereich steuern.

**[0003]** Bekannt sind aus keramischen Pulvern und Binderkomponenten nach pulvertechnologischen Verfahren gefertigte sogenannte Grünkörper. Diese müssen zunächst thermisch oder chemisch entbindert und dann gesintert werden. Üblicherweise tritt dabei eine Sinterschwindung von im Allgemeinen deutlich mehr als 10% auf, die bei der Bauteildimensionierung und allen technologischen Operationen und technischen Hilfsmitteln im Fertigungsprozess berücksichtigt werden muss. Es kann zwar eine große Werkstoffvielfalt mit maßgeschneiderten Eigenschaften eingestellt werden, oft steht technologiebedingt der Preis des Endproduktes aber einer breiten Markteinführung im Wege. Dies trifft insbesondere für großdimensionierte Produkte und Kleinserien zu, während sich die Vorteile keramischer Werkstoffe für Großserien kleiner Massenbauteile, hergestellt durch Matrizenpressen oder Spritzguss, am Markt weitgehend durchgesetzt haben.

**[0004]** Eine stoffliche und verfahrenstechnische Nachbarschaft der erfindungsgemäßen Lösung besteht insbesondere zum reaktionsgebundenen Siliciumcarbid. Auch dort werden ein Vorkörper aus Siliciumcarbid, Kohlenstoffkomponente und kohlenstoffhaltigem organischem Binder durch Press- oder Gießverfahren hergestellt, der Binderkohlenstoff pyrolysiert und mit flüssigem oder gasförmigem Silicium zur Reaktion gebracht. Durch entsprechende Wahl der Ausgangszusammensetzung des keramischen Versatzes kann bei der Pressformgebung die Strukturbildung so gesteuert werden, dass nur die zur Reaktionsinfiltrierung erforderliche Porosität entsteht und eine Geometrieänderung bei der Silicierung vernachlässigbar ist. Dies gelingt jedoch nicht im Falle

der Gießformgebung, da hier erheblich größere Anteile an organischen Plastifizierungsmitteln erforderlich sind. Deren Pyrolyse führt zu signifikanten Schrumpfungen der entformten Halbzeuge, womit eine near-net-shape-Formgebung solcher Bauteile verhindert wird.

**[0005]** Mit der Entwicklung eines Verfahrens zum Mineralguss (DE 43 43 547 C1) wird eine Fertigungslinie zur kostengünstigen Herstellung verschleißfester Keramik-Werkstoffe mit Kunstharzmatrix für die Anwendung im Pumpenbau vorgestellt und industriell genutzt. Für eine breitere Anwendung entscheidende Einschränkungen im mechanischen und thermischen Verhalten müssen jedoch in Kauf genommen werden.

**[0006]** Zum anderen ist bekannt, dass sich Kohlenwasserstoff-haltige Materialien als Kompaktkörper pyrolysieren lassen und der verbleibende Kohlenstoff beispielsweise durch Reaktionssilicieren in Siliciumcarbid-Keramik umwandelbar ist. Organische Vorlagen wie Hölzer und polymergebundene technische Holzwerkstoffe (US 6,051,096 A; US 5,217,964 A; DE 199 47 731 B4) verzeichnen neben dem Problem der Reproduzierbarkeit sehr hohe Schrumpfraten und Masseverluste. Eine Optimierung der Halbzeugdichten für den Keramisierungsprozess ist schwierig, hohe Gehalte an Restmetall sind kaum zu vermeiden und für viele Anwendungen unerwünscht.

**[0007]** Hier bietet der Mineralguss mit seinem bereits hohen Anteil von bis zu 85 Ma.-% Keramikpulver einen Ansatz für dichte und hochleistungsfähige CMC-Werkstoffe, wenn es gelingt, die Bindermatrix wie im Falle der Holzwerkstoffe zu pyrolysieren. Entsprechende Versuche scheiterten jedoch am Ausgasungs- und Festigkeitsverhalten der Harzkomponenten in Verbindung mit der bereits sehr dichten SiC-Verbundstruktur.

**[0008]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes anzugeben, mit dessen Hilfe großformatige Bauteile porenfrei oder mit einer gewünschten Porosität einfach und kostengünstig herstellbar sind.

**[0009]** Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0010]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes wird

– mindestens aus keramischen Pulvern und/oder Granulaten und einer Binderkombinationen aus Phenolharzen mit kalthärtenden Epoxidharzsystemen oder Furanharzen mit kalthärtenden Epoxidharzsystemen, die in ihrer Gesamtheit duroplastisches Verarbeitungsverhalten zeigen, eine

gießfähige Masse hergestellt, diese gießfähige Masse wird in eine Gießform eingebracht und die Binderkombination ausgehärtet,

– danach wird der so gebildete Grünkörper unter Luftabschluss bei Temperaturen > 250°C unter schwindungsfreier Umwandlung der organischen Materialien der Binderkombination in ein Kohlenstoffgerüst pyrolysiert,

– und anschließend wird der entstandene poröse keramische Körper mit Silicium und/oder einem oder mehreren Metallen oder Metalllegierungen entweder in Vakuum oder in einer Vakuum-Schutzgas-Atmosphäre in flüssiger Form oder über Gasphaseninfiltration reaktionsinfiltriert.

**[0011]** Vorteilhafterweise werden als keramische Pulver und/oder Granulate Siliciumcarbid, Siliciumnitrid oder Borcarbid eingesetzt

**[0012]** Ebenfalls vorteilhafterweise werden zusätzlich zu den keramischen Pulvern metallische oder metallhaltige Pulver oder Granulate oder keramische Precursoren, insbesondere Si, Ti, Ta, Zr, Al, Cu, Mo, Mg, B oder deren Verbindungen in die Ausgangsmischung eingebracht.

**[0013]** Von Vorteil ist es auch, wenn der gießfähigen Masse weitere reaktive Komponenten oder Füllermaterialien zugegeben werden.

**[0014]** Und auch von Vorteil ist es, wenn als Bindemittel Pulverharze und/oder hochviskose Flüssigharze eingesetzt werden und die Gießfähigkeit durch Erwärmung der Mischung hergestellt wird.

**[0015]** Vorteilhaft ist es auch, wenn das Herstellen der gießfähigen Masse unter Vakuum durchgeführt wird.

**[0016]** Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn Gießformen mit verlorenen Kernen eingesetzt werden und besonders vorteilhaft, wenn verlorene Kerne aus Materialien eingesetzt werden, die bei der Wärmebehandlung pyrolysiert werden und/oder wenn die verlorenen Kerne in der Gießform definiert angeordnet oder statistisch verteilt werden.

**[0017]** Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Gießform vor und/oder während des Befüllens zur Viskositätsoptimierung erwärmt wird.

**[0018]** Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Gießform mindestens während des Befüllens mechanischen oder Ultraschall-Schwingungen ausgesetzt wird.

**[0019]** Auch von Vorteil ist es, wenn die gießfähige Masse unter Druck in die Form eingebracht wird.

**[0020]** Von Vorteil ist es auch, wenn nach der Reak-

tionsinfiltration chemische oder gekoppelte chemisch-thermische Nachbehandlungen durchgeführt werden, die zu Oberflächenmodifizierungen der Metallphasen-Bereiche zur Erzeugung spezifischer Eigenschaftsbilder realisiert werden.

**[0021]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es erstmals möglich, auf einfache und kostengünstige Art und Weise großformatige keramische Bauteile schwindungsfrei ohne Porosität oder mit gewünschter Porosität herzustellen. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die Bauteile während des Verfahrens leicht bearbeitbar sind.

**[0022]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird durch die organischen, thermisch und/oder chemisch aushärtenden Bindemittel, die ein duroplastisches Verarbeitungsverhalten zeigen, die keramische gießfähige Masse erst in einen gießfähigen Zustand versetzt. Nach dem Einbringen der gießfähigen Masse in eine Form werden der oder die Binder ausgehärtet. Sofern der Aushärtevorgang nur die Vorstufe zu dem Pyrolyseprozess war, wird die Temperatur weiter erhöht, oder es erfolgt nach dem Aushärten die Ausformung der Grünkörper aus der Gießform und nachfolgend die Pyrolyse. Die Pyrolyse findet bei Temperaturen größer 250°C, vorteilhafterweise bei Temperaturen größer 600°C statt. Dabei erfolgt die Umwandlung der im Grünkörper vorhandenen organischen Bindermaterialien in ein Kohlenstoffgerüst, wobei der Platzbedarf des Kohlenstoffgerüsts mit dem der vorher vorhandenen organischen Bindermaterialien übereinstimmt, so dass keine Schwindung auftritt. Nach der Pyrolyse erfolgt die Reaktionsinfiltration. Dabei werden Silicium und/oder ein Metall oder mehrere Metalle oder eine Metalllegierung in flüssiger oder gasförmiger Form mit dem porösen keramischen Körper in Kontakt gebracht und in die Poren und offenen Bereiche des keramischen Körpers infiltriert. Während der Infiltration und/oder danach findet dann die thermodynamisch kontrollierte chemische Reaktion von Teilen oder vom gesamten Infiltrationsmaterial mit Teilen oder dem gesamten Kohlenstoff des Gerüsts statt. In Abhängigkeit von der Zurverfügungstellung an Infiltrationsmaterial kann die verbleibende Porosität im keramischen Verbundwerkstoff gesteuert werden. Dementsprechend liegt nach dem Reaktionsinfiltrieren ein keramischer Verbundwerkstoff mit einer gewünschten Porosität vor, der ausreichende Festigkeitseigenschaften für die Weiterbearbeitung oder für den Einsatz aufweist.

**[0023]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass sich Kombinationen von Harzsystemen als Bindemittel thermodynamisch so verhalten, dass durch die thermische Zersetzung der Kohlenwasserstoffe die Binderharze zu Kohlenstoffbrücken abgebaut werden, ohne den Gesamtzusammenhalt der ur-

sprünglich binderharzgebundenen Keramikkörpers zu zerstören. Die Geometrie der gegossenen Keramikkörper bleibt dabei als wesentliches Verfahrenselement unverändert. Die entstandenen Kohlenstoffbrücken können nachfolgend siliciert oder durch andere carbidbildende Metalle reaktionsgebunden werden und einen festen, dichten Keramikverbund mit gezielt einstellbaren bis nur noch minimalen Restmetallgehalten bilden.

**[0024]** Ein entscheidender Vorteil ist neben der nahezu unbegrenzten stofflichen Zusammensetzung und geometrischen Vielfalt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Keramikerzeugnisse der Wegfall einer Sinterschwindung. Die bei der Binderpyrolyse entstehende Porosität wird für eine Reaktionsinfiltration benötigt und während dieses Prozesses wahlweise partiell oder gänzlich geschlossen. Es entstehen dichte oder definiert poröse Produkte mit durch keramische und metallische Zusatzkomponenten im Infiltrat einstellbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Als Basiskomponenten sind praktisch alle keramischen Pulver einsetzbar, die unter Zusatz von flüssigen oder festen Harzkomponenten zu einer gießfähigen Masse (Feedstock) verarbeitet werden können. Sie verleihen dem Werkstoff als Grundeigenschaft die Hochtemperaturstabilität, Verschleiß- und Korrosionsfestigkeit.

**[0025]** Erfindungsgemäß wird ein keramisches Pulver oder Granulat bevorzugt unter Vakuum mit einem flüssigen oder verflüssigbaren Harzbinder-System homogen vermischt, als flüssiger Feedstock in eine beliebig komplexe Form gegossen und thermisch oder chemisch ausgehärtet. Nach dem Entformen können die Formkörper bei Bedarf geputzt oder bei sehr komplexen Bauteilen durch mechanische Bearbeitung die Endkonturen hergestellt werden. Das duroplastische Binderharz wird anschließend durch thermische Zersetzung unter Luftabschluss, beispielsweise Pyrolyse in Stickstoff-Atmosphäre, bei Beibehaltung der Bauteilgeometrie in ein Kohlenstoff-Gerüst umgewandelt, das die eingebetteten Keramikpartikel weiterhin technisch handhabbar bindet. Auch in diesem carbonisierten Zustand sind die Bauteile noch problemlos bearbeitbar. Durch den nachfolgenden Infiltrationsprozess unter Vakuum oder Schutzgas mit einem carbidbildenden Flüssigmetall, flüssigen Metalllegierungen oder über reaktive Gasphasen wird eine feste keramische Bindung der keramischen Pulverpartikel gewährleistet und die die Teilchen umgebende Matrix selbst teilweise oder vollständig in Carbidkeramik umgewandelt. Diverse metallische und keramische Dotierungen der Infiltrationslegierungen lassen ein breites Eigenschaftsspektrum der entstehenden keramischen Verbundwerkstoffe (CMC-Verbunde – ceramic matrix composites) einstellen. Das Verfahren ist universell für alle keramischen Pulver einsetzbar, die mit einem dominierenden Massenanteil das Grundgerüst des kerami-

schen Verbundwerkstoffes bilden.

**[0026]** Die Erfindung beschreibt ein near-net-shape-Verfahren zur Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe vom CMC-Typ insbesondere für komplexe Bauteilgeometrien und große Bauteilabmessungen. Bei dem Verfahren wird ein keramischer Verbundwerkstoff hergestellt, der schwindungsfrei ohne Porosität oder mit gewünschter Porosität ist, ohne die für den keramischen Herstellungsprozess typische Sinterschwindung.

**[0027]** Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

**[0028]** In einem Vakuummischer werden 360 g fraktionierte SiC-Pulver mit 140 g Flüssigharzgemisch homogen vermischt. Die gießfähige Mischung besteht zu 72 Ma.-% aus SiC-Pulver und zu 28 Ma.-% aus Flüssigharz. Das eingesetzte SiC-Pulver in der  $\alpha$ -Hochtemperatur-Modifikation besteht aus einem grobkörnigen (0...1 mm) und einem feinkörnigen (0...0,1 mm) Anteil, im Massenverhältnis grob:fein = 4:1. Das Flüssigharzgemisch besteht aus 67 Vol.-% Phenol-Resol-Harz, 29 Vol.-% Epoxidharz und 4 Vol.-% Triethylentetramin-Härter EPH 925. Durch aufsteigenden Guss zur Vermeidung von Blasenbildung wird eine Gießform als Negativ des Bauteiles mit der Mischung gefüllt. Zur Entgasung ist eine zusätzliche Vibrationsbehandlung vorteilhaft.

**[0029]** Nach einer Tropfzeit von 2 h, einer Anhärtung bei Raumtemperatur von 4 Stunden und der nachfolgenden thermischen Aushärtung bei 75°C, 18 Stunden, wird der Grünkörper entformt. Die chemisch kontrollierte Raumtemperatur-Anhärtung des Epoxidharzsystems sichert die Geometriestabilität des Bauteils im weiteren Fertigungsprozess. Modellhafte Grünkörper werden mit Abmessungen 65 mm Durchmesser und 45 mm Höhe hergestellt. Anschließend wird der Grünkörper unter Luftabschluss bei 1150°C in einem 40-stündigen Wärmebehandlungsprozess pyrolysiert. Danach liegt ein zur Gussform geometrisch identischer und mechanisch gut handhabbarer Kohlenstoff-gebundener SiC-Körper mit einer Porosität von 38% vor. Dieser Keramikkörper wird in Argon-Atmosphäre bei 1600°C mit Flüssig-Silicium infiltriert. Das flüssige Si dringt in die Porenkanäle des SiC-Körpers ein und reagiert mit dem Kohlenstoffgerüst zu SiC. Verbleibende Hohlräume von ca. 16 Vol.-% werden von dem flüssigen Si durch Kapillarwirkung gefüllt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur weist der keramische Verbundwerkstoff eine dominierende primäre bimodale  $\alpha$ -SiC-Modifikation auf, die durch eine Matrix aus sekundär entstandenem  $\beta$ -SiC und durchgängigem Si-Gerüst verbunden ist. Durch die schwindungsfreie Umsetzung des Binders in Keramik werden an dem entstandenen

Bauteil 4-Punkt-Biegefestigkeiten von  $85 \pm 15$  MPa erreicht. Ein E-Modul von  $240 \pm 30$  GPa weist einen hohen Formänderungswiderstand aus. Der Werkstoff ist porenfrei, wegen des hohen Restsiliciumgehaltes sind aber die Anwendungstemperaturen auf  $< 1200^\circ\text{C}$  eingeschränkt.

**[0030]** Großformatige porenfreie SiC-Verbund-Bauteile sind auf diese Weise sehr kosteneffektiv herstellbar und als hochsteifes und abrasionsfestes Leichtgewichts-Funktionselement in der Praxis gut einsetzbar. Aufgrund der Bearbeitbarkeit als Grünkörper oder nach der Pyrolyse können mit diesem Herstellungsverfahren auch beliebig geformte, insbesondere sehr komplexe Bauteile erzeugt werden.

#### Beispiel 2

**[0031]** In einem Vakuummischer werden 347 g SiC-Pulver mit 12,6 g Graphitpulver und mit 140 g Flüssigharz homogen vermischt. Die entstehende gießfähige Mischung besteht zu 72 Ma.-% aus den Feststoffkomponenten SiC-Pulver + Graphitpulver und zu 28 Ma.-% aus Flüssigharzgemisch. Das eingesetzte SiC-Pulver in der  $\alpha$ -Hochtemperatur-Modifikation besteht aus einem grobkörnigen (0...1 mm) und einem feinkörnigen (0...0,1 mm) Anteil. Die Mischung aus SiC-Pulver + Graphitpulver besteht zu 80,5 Ma.-% aus grobem SiC, zu 16,0 Ma.-% aus feinem SiC und zu 3,5 Ma.-% aus Graphitpulver. Das Flüssigharzgemisch besteht aus 67 Vol.-% Phenol-Resol-Harz, 29 Vol.-% Epoxidharz und 4 Vol.-% Triethyltetramin-Härter. Die weitere technologische Verarbeitung mit Gießen, Aushärten, Pyrolyse und Silicierung erfolgt gemäß Beispiel 1.

**[0032]** Die Porosität des Keramikkörpers nach der Pyrolyse betrug 37%. Das nach der Silicierung entstandene Gefüge besteht wiederum aus einem Verbund von primären bimodalen  $\alpha$ -SiC-Körnern. Als Matrix dominiert ein sekundär aus der Silicierungsreaktion mit dem vorhandenen Kohlenstoff entstandenes, sehr feinkörniges  $\beta$ -SiC. Anstelle des durchgängigen Si-Gerüsts ist hier nur noch eine dünne Si-Phase um die groben SiC-Kristalle vorhanden.

**[0033]** Der entstandene keramische Verbundwerkstoff ist porenfrei und erreicht 4-Punkt-Biegebruchfestigkeiten von  $109 \pm 8$  MPa und einen E-Modul von  $255 \pm 13$  GPa.

**[0034]** Dieses Bauteil ist besonders geeignet für die Anwendung unter chemisch korrosiven Bedingungen und hydrothermalen Belastungen sowie unter Hochtemperaturanwendungen bis ca.  $1350^\circ\text{C}$ , da hier der Si-Anteil relativ gering ist und daher auch die Auslaugungsgefahr deutlich schwächer ist.

#### Beispiel 3

**[0035]** Ein Keramikkörper gemäß Beispiel 2 und hergestellt durch Gießen, Aushärten und Pyrolyse gemäß Beispiel 2 wird nach der Pyrolyse mit einer stöchiometrischen Cu-Ti-Legierung bei  $1200^\circ\text{C}$  unter Argon infiltriert. Zwecks Verbesserung der Infiltrationsbedingungen wird in der Aufheizphase zwischen  $800^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  Vakuum angelegt. Die Tränkmehalle werden als homogenes Pulvergemisch vorgelegt. Zur Sicherung einer gleichmäßigen Infiltration werden poröse keramische Dochte als Transportmedium eingesetzt.

**[0036]** Während der Reaktionsinfiltration reagiert Ti mit dem Kohlenstoff des Gerüsts zur Hartstoffphase TiC. Das in der Schmelze angereicherte Cu füllt die noch verbleibende Porosität aus.

**[0037]** Der entstandene keramische Verbundkörper ist porenfrei. Die nachgewiesenen Phasenbestandteile TiC, Cu und  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  sind durch Variation der vorgelegten Metallpulver-Mischung weitgehend steuerbar. Eine mögliche teilweise oder vollständige Substitution von Titan durch Silicium erfordert eine Erhöhung der Prozessstemperatur.

**[0038]** Der Verbundkörper weist neben einer verbesserten Bruchzähigkeit auch die Möglichkeit auf, durch Variation der Metall-Anteile die elektrischen und mechanischen Eigenschaften gezielt einzustellen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Verbundwerkstoffes,
  - bei dem mindestens aus keramischen Pulvern und/oder Granulaten und einer Binderkombination aus Phenolharzen mit kalthärtenden Epoxidharzsystemen oder Furanharzen mit kalthärtenden Epoxidharzsystemen, die in ihrer Gesamtheit duroplastisches Verarbeitungsverhalten zeigen, eine gießfähige Masse hergestellt wird,
  - diese gießfähige Masse in eine Gießform eingebracht und die Binderkombination ausgehärtet wird,
  - danach der so gebildete Grünkörper unter Luftabschluss bei Temperaturen  $> 250^\circ\text{C}$  unter schwindungsfreier Umwandlung der organischen Materialien der Binderkombination in ein Kohlenstoffgerüst pyrolysiert wird,
  - und anschließend der entstandene poröse keramische Körper mit Silicium und/oder einem oder mehreren Metallen oder Metalllegierungen entweder in Vakuum oder in einer Vakuum-Schutzgas-Atmosphäre in flüssiger Form oder über Gasphaseninfiltration reaktionsinfiltriert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als keramische Pulver und/oder Granulate Siliciumcarbid, Si-

liciumnitrid oder Borcarbid eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem zusätzlich zu den keramischen Pulvern metallische oder metallhaltige Pulver oder Granulate oder keramische Precursoren in die Ausgangsmischung eingebracht werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem als Metalle insbesondere Si, Ti, Ta, Zr, Al, Cu, Mo, Mg, B oder deren Verbindungen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der gießfähigen Masse weitere reaktive Komponenten oder Füllermaterialien zugegeben werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Bindemittel Pulverharze und/oder hochviskose Flüssigharze eingesetzt werden und die Gießfähigkeit durch Erwärmung der Mischung hergestellt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Herstellen der gießfähigen Masse unter Vakuum durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Gießformen mit verlorenen Kernen eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem verlorene Kerne aus Materialien eingesetzt werden, die bei der Wärmebehandlung pyrolysiert werden.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und 9, bei dem die verlorenen Kerne in der Gießform definiert angeordnet oder statistisch verteilt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Gießform vor und/oder während des Befüllens zur Viskositätsoptimierung erwärmt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Gießform mindestens während des Befüllens mechanischen oder Ultraschall-Schwingungen ausgesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die gießfähige Masse unter Druck in die Form eingebracht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem nach der Reaktionsinfiltration chemische oder gekoppelte chemisch-thermische Nachbehandlungen durchgeführt werden, die zu Oberflächenmodifizierungen der Metallphasen-Bereiche zur Erzeugung spezifischer Eigenschaftsbilder realisiert werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen