

Energieeffiziente Herstellung von C/C–SiC-Bauteilen mittels induktiv beheiztem modularem Schnellsintersystem

A. Kanschak, J. Mahr, R. Schulte, J. Schmidt

Der Keramikwerkstoff C/SiC lässt sich durch eine Reaktionsinfiltration von porösen Carbon/Carbon (C/C)-Preformen mit einer Siliziumschmelze bei hohen Prozesstemperaturen herstellen. Mit der für Seriennprozesse neu entwickelten Schnellsinteranlage FCI 600/150-1600-SP der Fa. FCT Anlagenbau GmbH konnte nachgewiesen werden, dass sich ringförmige Bauteile aus C/C–SiC mit einem Außendurchmesser von 295 mm mittels Siliziumschmelzphaseninfiltration in einem semikontinuierlichen Betrieb herstellen lassen. Auf diese Weise lassen sich Bauteile aus C/C–SiC kosten- und energieeffizient herstellen. Der Energieverbrauch liegt hierbei etwa nur bei einem Drittel im Vergleich zur konventionellen Herstellung in einem widerstandsbeheizten Batchofen. Zudem lassen sich – in Abhängigkeit von der Prozessführung und Haltezeit – mindestens 1,5-mal so viele Bauteile in der gleichen Zeit herstellen. Auf Grund der hohen Infiltrationsgeschwindigkeit lassen sich insbesondere große Poren in der C/C-Preform nicht mit Siliziumschmelze füllen, so dass die Bauteile eine geringfügig reduzierte Dichte und Festigkeit aufweisen.

Einleitung

Faserverstärkte Keramiken (CMC) sind Hochleistungswerkstoffe, die ihre Eigenschaften auch unter Extrembedingungen beibehalten. Dies ist möglich, da ihre Herstellung gegenüber der vorgesehenen späteren maximalen Einsatztemperatur bei hohen Temperaturen erfolgt [1]. Die CMC-Produktion ist dabei immer mit einem hohen Energieverbrauch verbunden. Am Beispiel des Flüssigsilizierverfahrens (LSI) zur Herstellung von carbonfaserverstärktem Siliziumcarbid (C/SiC) soll gezeigt werden, dass der Energieverbrauch und Zeitaufwand bei der Herstellung von CMC-Bauteilen durch eine effiziente Prozessführung deutlich reduziert werden kann.



Bild 1 Schnellsintersystem FCI 600/150-1600-SP der Fa. FCT Anlagenbau GmbH, Sonneberg

A. Kanschak, J. Mahr, R. Schulte, J. Schmidt
Fraunhofer ISC / Zentrum Hochtemperatur-
Leichtbau HTL
95448 Bayreuth

Korrespondenzautor: A. Kanschak
E-Mail: kanschak@isc.fraunhofer.de
www.htl.fraunhofer.de

Keywords: CMC, CMC-Bauteile,
C/C-Preformen, C/C–SiC-Bauteile,
Schnellsintersystem, Silizierofen

Der Prozess zur Herstellung der Keramik ist dreistufig und umfasst drei voneinander getrennte Verfahrensschritte wie Warmpressen, Pyrolyse und Siliziumschmelzphaseninfiltration (Silizierung), die üblicherweise in Batchprozessen ausgeführt werden. Zur Herstellung von Keramikbauteilen in einem neu konzipierten kontinuierlich arbeitenden Silizierofen wurde ein modular aufgebautes, induktiv beheiztes Dreikammer-Schnellsintersystem FCI 600/150-1600-SP der Fa. FCT Anlagenbau GmbH, Sonneberg verwendet (Bild 1). In thermooptischen (TOM) Anlagen kann der Silizierprozess simuliert werden.

Experimentelle Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden mittels axialer Warmpresstechnik 25 CFK-Ringe auf der Basis von 6 mm langen Carbon-Kurzfaserbündeln und Phenolharz als Matrix hergestellt. Die Abmessungen betragen $D_i = 286$ mm und $D_a = 151$ mm bei einer Dicke von 11 mm sowie einem Gewicht von 755 ± 3 g (Bild 2 a). Die CFK-Ringe zeigten nach der vollständigen Aushärtung der Matrix (Bild 2 b) bei ca. 300 °C eine Dichte nach Archimedes von $1,45$ g/cm³ bei einer offenen Porosität von 1–3 Vol.-%.

Diese getemperten CFK-Ringe wurden in einem folgenden Pyrolyseschritt bei $T_{\max} = 1600\text{ °C}$ unter Stickstoff zu porösen Carbon–Carbon-(C/C)-Preformen umgewandelt (Bild 2 c).

Die Infiltration der porösen C/C-Preformen erfolgt in einer zylindrischen Induktions-ofenkammer mit einem Nutzquerschnitt von $\varnothing 500\text{ mm} \times H 150\text{ mm}$ bei einem Innenmaß des Heizeinsatzes von $\varnothing 600\text{ mm} \times H 300\text{ mm}$. Die Heizleistung beträgt ca. 50 kW bei einer verwendeten Arbeitstemperatur von 1600 °C .

Es können Drücke von $<10\text{ mbar}$ eingestellt werden, wobei die Messung des Drucks mit einem Manometer vom Typ Thermovac TTR91 direkt im Innenraum der Heizkammer erfolgt.

Der gewünschte Druck wird stetig geregelt. Es lassen sich Taktzeiten von $<30\text{ min}$ realisieren, um die Infiltration einer Tiegelcharge durchzuführen. Das Schnellsintersystem arbeitet mit einem Induktor in der Heizkammer. Die Kammern können mit Stickstoff oder Argon gespült und entsprechend evakuiert werden.

Die C/C-Preformen wiesen dabei eine nach Archimedes bestimmte Dichte von $1,25 \pm 0,01\text{ g/cm}^3$ und eine Porosität von $22,5 \pm 0,3\%$ auf. Die theoretisch ermittelte Siliziumaufnahme liegt bei 75 Masse-% bezogen auf das C/C-Bauteil ($60 \pm 1,5\text{ g}$). Die Silizium-Einwaage zur vollständigen Infiltration wurde mit 450 g berechnet. Die Ringe wurden prozessbegleitend – nach allen drei Fertigungsschritten – mit zerstörungsfreien Prüfmethode wie Röntgendurchleuchtung und wassergekoppeltem Ultraschall untersucht.

Die Bestückung der Graphittiegel erfolgte in der Weise, dass die C/C-Ringe zentrosymmetrisch und stabil auf Dochten mittig positioniert werden. Das Silizium wurde direkt an die Bauteiloberflächen so positioniert, dass es beim Aufschmelzen zu einem direkten Kontakt kommt. Mindestens fünf Graphittiegel sind erforderlich, um einen kontinuierlichen Betrieb des modularen Schnellsintersystems ohne Zeitverluste zu gewährleisten. Die Tiegel verteilen sich im laufenden Betrieb auf verschiedene Ofenpositionen. Zwei Tiegel befinden sich vor der Anlage. Ein Tiegel befindet sich in der Vorkammer, ein Tiegel befindet sich in der Heizkammer und ein Tiegel mit einem bereits infiltrierten Ring befindet sich in der

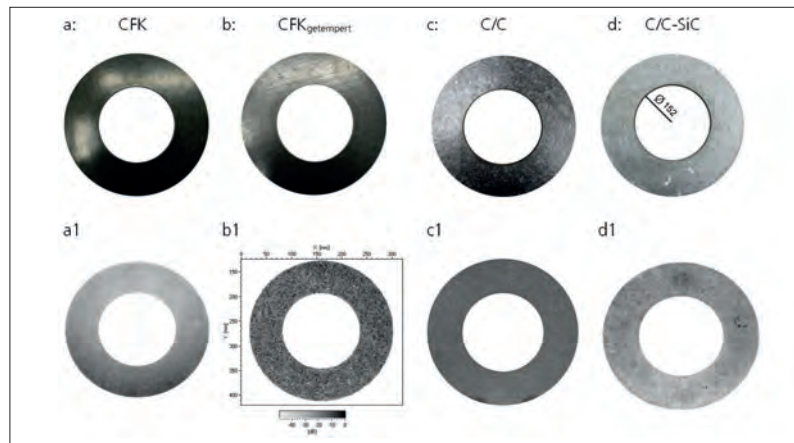


Bild 2 Ringe in unterschiedlichen Materialzuständen ($\varnothing_{\text{innen}} 152\text{ mm}$, $\varnothing_{\text{außen}} 285\text{ mm}$), Ring Nr. 6313 bei der LSI-Prozessierung (S1, 10 min 5 mbar): a) CFK-Ring; b) getempertes CFK-Ring; c) C/C-Zustand; d) keramischer C/C–SiC Zustand: a1 Röntgendurchleuchtung von CFK, b1 wassergekoppelter Ultraschall an getempertem CFK, c1 Röntgendurchleuchtung von C/C, d1 Röntgendurchleuchtung C/C–SiC

Tab. 1 Prozesse S1–S7 mit Parametervariation in der Silizierkammer des Schnellsintersystems sowie Referenzprozess in einem widerstandsbeheiztem Batchofen

Prozess	n-Wdh.	T_{\max} [°C]	Haltezeit $T_{1600\text{ °C}}$ [min]	Haltezeit $T_{1300\text{ °C}}$ [min]	Druck [mbar]
S1	5	1600	10	0	5
S2	2	1600	20	0	5
S3	2	1600	45	0	5
S4	11	1600	20	0	10
S5	1	1600	20	5	10
S6	1	1600	10	5	10
S7	1	1600	10	0	10
Referenz	1	1600	45	0	10

Abkühlkammer der Anlage (Bild 1). Nach automatisierbarer Beladung und Schließung der Vorkammer wird diese auf den Arbeitsdruck von $<10\text{ mbar}$ evakuiert. In der bereits auf 700 °C vorgeheizten Heizkammer, in der die Siliziuminfiltration stattfindet, liegt der Arbeitsdruck von $<10\text{ mbar}$ bereits vor der Temperierung vor.

Nach Erreichen des Arbeitsdrucks in der Vorkammer wird eine Schleuse geöffnet und der sich noch auf Raumtemperatur befindliche Tiegel wird mit der zur Silizierung vorbereiteten C/C-Preform in die Heizkammer mit einem Schiebersystem befördert und wieder geschlossen.

Die Vorkammer wird entsprechend mit einem weiteren vorbereiteten Tiegel aufgefüllt und evakuiert. Die auf 700 °C vortemperierte Heizkammer wird nun mit einer Aufheizrate von 100 K/min auf 1500 °C in-

duktiv aufgeheizt und nach Erreichen dieser Temperatur auf die hier gewählte Endtemperatur von 1600 °C mit einer Aufheizrate von 50 K/min angefahren.

Diese Endtemperatur wird mit unterschiedlicher Haltezeit von 10 min, 20 min und 45 min (Tab. 1) gehalten. Nach Ablauf der Haltezeit wird die Induktionsspule ausgeschaltet und nach Erreichen einer Pyrometer-temperatur von 1300 °C wird der Tiegel in die ebenfalls evakuierte Abkühlkammer mit $<10\text{ mbar}$ geschoben (Bild 3, nach 30 min). Nach dem Schließen der Schleuse wird die Abkühlkammer mit Stickstoff geflutet sowie das Gas dabei mit einem Ventilator umgewälzt und über Rippenrohre gekühlt. Der Tiegel selbst steht in der Abkühlkammer auf einer wassergekühlten Kühlplatte. So wird eine sehr hohe Abkühlrate von etwa 170 K/min erreicht. Nach Er-

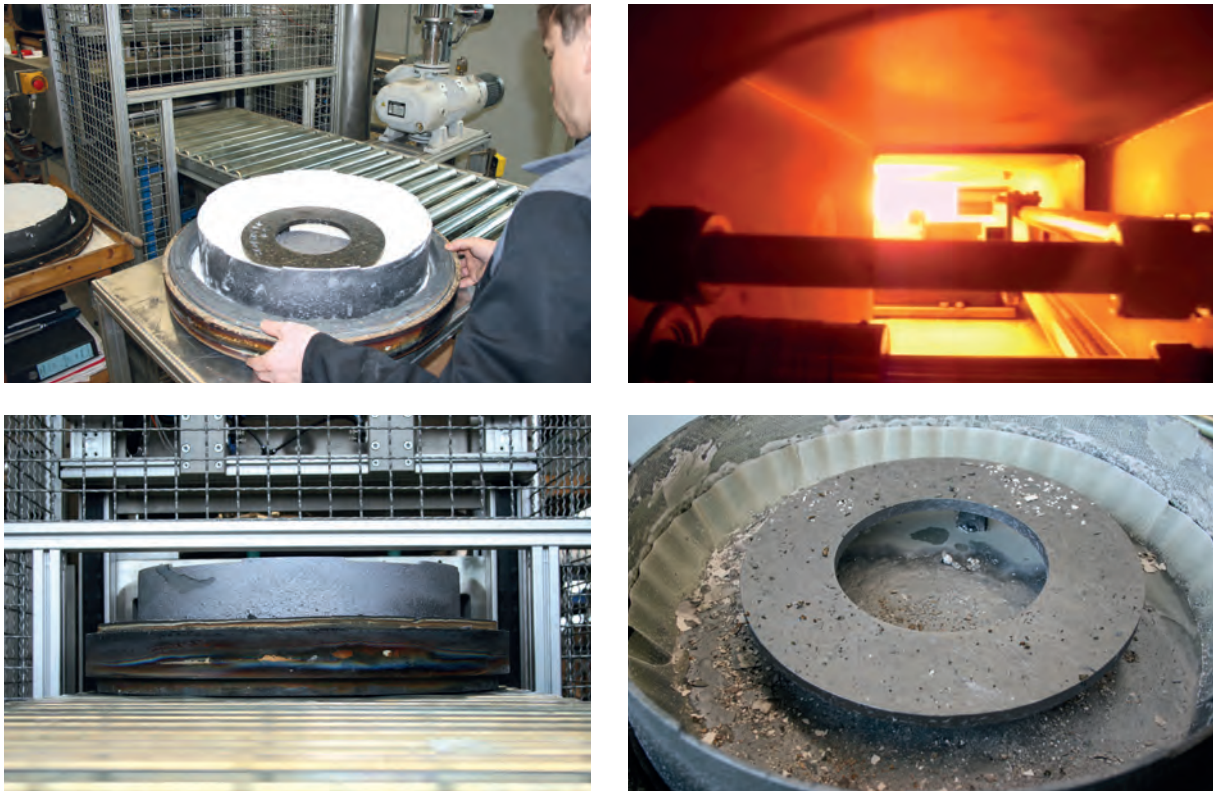


Bild 3 Herstellung von C/C-SiC-Bauteilen mittels induktiv beheiztem Schnellsintersystem: a) Vorbereitung des Tiegels mit C/C-Preform zum Einschleiben in Vakuum-Vorkammer; b) Öffnung der Schleuse zur Silizierkammer nach 30 min; c) Ausstoß des Tiegels mit Bauteil nach 38 min aus der Abkühlkammer; d) siliziertes Bauteil im Tiegel

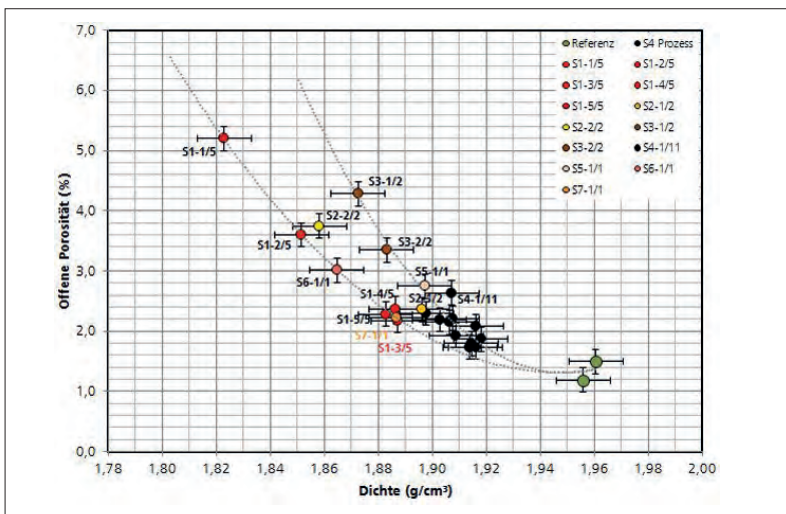


Bild 4 Dichte und offene Porosität von Ringen aus C/C-SiC in Abhängigkeit der Prozessparameter bei der Silizierung im induktiven Schnellsintersystem (S1-S7) und im widerstandsbeheizten Batchofen (Referenzprozess)

reichen einer Temperatur von 200 °C kann die Abkühlkammer geöffnet und der Tiegel herausgeschoben werden (Bild 3). Anschließend wird die Abkühlkammer wieder evakuiert. Nach vollständigem Abkühlen des Bauteils und der Entnahme aus dem Tiegel kann der Tiegel erneut bestückt werden.

Es wurden insgesamt sieben unterschiedliche Hochtemperaturprozesse (Tab. 2, S1-S7) eingestellt, um die bestmöglichen Prozessparameter beim Silizieren zu ermitteln. Dabei wurden einzelne Prozessparameter wie Haltezeiten oder Prozessdruck variiert (Tab. 1), um den jeweiligen Einfluss auf die

Materialkennwerte des jeweiligen C/C-SiC-Bauteil zu untersuchen. Zur Prozessbewertung wurden vor Ort die jeweils erreichte Massenzunahme durch die Siliziumaufnahme der C/C-Preform herangezogen, sowie die nach Archimedes bestimmte Dichte und Porosität der Bauteile (Bild 4).

Zu Beginn der Versuchsreihe wurde der Prozess S1 mehrmals hintereinander durchgeführt, um das notwendige Siliziumangebot für eine vollständige Infiltration durch Induktionserwärmung des Brennguts und Siliziums zu ermitteln.

Nach einer Ofenfahrt ohne Brennhilfsmittel und ohne Bauteil sowie zwei weiteren Versuchsbränden (S1-1/5 und S1-2/5) mit Ringen wurden in den drei darauffolgenden Prozessen (S1-3/5, S1-4/5, S1-5/5) die eingestellte Siliziummenge erhöht. Dadurch konnte eine nahezu identische Dichte und Porosität des C/C-SiC-Bauteile erzielt werden (Bild 4). Nach 5 durchgeführten Prozessen mit dem Prozess S1 wurde die Prozessführung mit dem Ziel dahingehend optimiert, eine vollständige Aufnahme an Siliziumschmelze durch die poröse C/C-Preformen zu erreichen.

Tab. 2 Prozessdaten sowie Eigenschaften von kurzfaserverstärktem C/C–SiC nach erfolgter Silizierung der C/C-Preformen

Bauteil Nr.	Prozess-Bezeichnung	Prozesszeit [min/n-Bauteile]	Verbrauch [kWh pro Bauteil]	Δm^* [%]	e' von C/C–SiC [%]	ρ von C/C–SiC [g/cm ³]	3-Pkt. [MPa] (Stabw)	n Prüfkörper
6342	Referenz	1200/20	44**	+57,8	1,4	1,96	69 (10)	36
6329	S4-04/11	39/1	12	+54,6	1,8	1,91	67 (9)	36
6330	S4-05/11	39/1	13	+54,9	1,7	1,91	65 (11)	36
6333	S4-08/11	39/1	12	+55,0	1,7	1,92	64 (9)	36
6335	S4-09/11	39/1	13	+53,6	2,3	1,90	67 (8)	36
6337	S4-10/11	39/1	13	+55,6	1,9	1,92	62 (8)	36

* Massenzunahme nach Silizierung bezogen auf C/C-Preformgewicht; ** 870 kWh für 20 Bauteile

Es zeigte sich, dass die Parametereinstellung im Prozess S4 zu einer maximalen Siliziumaufnahme durch die C/C-Preformen und zu einer hohen Dichte von bis zu 1,93 g/cm³ (Bild 4) führt. Mit dem Prozess S4 wurden insgesamt 11 Versuche mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt.

Alle mittels Schnellsintersystem hergestellten Ringe aus C/C–SiC wurden nach den Versuchen charakterisiert. Dabei wurden mittels Archimedes-Verfahren die Dichte und die offene Porosität bestimmt sowie in Anlehnung an die Norm DIN EN 635-8 die 3-Punkt-Biegefestigkeit an insgesamt 216 Prüfkörpern (Bild 2 e) bestimmt. Die Festigkeitswerte wurden mit Proben verglichen, die in einem widerstandsbeheizten Batchofen am Fraunhofer HTL hergestellt wurden.

Die Anlage hat ein Nutzvolumen von 385 l (L 800 mm × B 800 mm × H 600 m) und eine Heizleistung von 250 kW. Der Atmosphärendruck (Vakuum, N₂, Ar, He, Varigon, CO, Formiergas H₂) kann zwischen 10–900 mbar geregelt werden und im Hochvakuumbetrieb kann ein Betriebsdruck von ca. 1 × 10⁻² mbar erreicht werden. Die Maximaltemperatur beträgt 2400 °C bei einer maximalen Heizrate von 20 K/min. Die 3-Zonen-Regelung erfolgt nach dem Master-Slave-Prinzip. Die Gesamtprozesszeit (Ofenzustand kalt-kalt) für die Silizierung der Referenzproben im widerstandsbeheizten Batchofen lag bei 1200 min. Der am besten geeignete Gesamtprozess S4 im Schnellsintersystem dauerte für das Einschleusen, Evakuieren, die Siliziuminfiltration und das Abkühlen insgesamt nur 40 min.

Ergebnisse

Mit dem Batchprozess prozessierte Ringe zeigen Dichten von bis zu 1,97 g/cm³ und Restporositäten von bis zu 1 Vol.-%. Mit

dem Schnellsintersystem prozessierte Bauteile zeigen eine um ca. 5 % verminderte Silizium-Massenzunahme und weisen eine erhöhte Porosität auf. Dies entspricht einem nicht gefüllten Volumen von 20 cm³ des Bauteilgesamtvolumens von 490 cm³. Gegenüber dem Referenzbauteil sind damit etwa 4 Vol.-% des Bauteilvolumens gegenüber dem Referenzprozess nicht mit Silizium aufgefüllt worden. Dies bestätigt sich durch Untersuchungen der Mikrostruktur an Anschliffen. Große Porenkanäle mit einer Öffnungsweite >200 µm bleiben weitestgehend ungefüllt (Bild 5).

Die im Schnellsintersystem hergestellten C/C–SiC-Bauteile erreichen eine um 2,5 Vol.-% geringere Dichte (Bild 4). Die offene C/C–SiC-Porosität liegt allerdings nach einer S4-Prozessierung im Schnellsintersystem mit durchschnittlich 2,1 % (n = 11) um 50 % signifikant höher, als bei einer Prozessierung im widerstandsbeheizten Batchofen mit durchschnittlich 1,4 % (n = 2) offener Porosität (Tab. 2).

Die Biegefestigkeiten des kurzfaserverstärkten C/C–SiC-Werkstoffs, welche mit dem Schnellsintersystem mit dem optimierten Prozess S4 (Tab. 1) erzielt wurden, erreichen

ca. 95 % der Festigkeit des entsprechenden C/C–SiC-Werkstoffs aus dem widerstandsbeheizten Batchofenprozess.

Während im Schnellsintersystem siliziertes C/C–SiC eine mittlere Biegefestigkeit von ca. 65 MPa (Probenzahl n = 180) erreicht, weist der Werkstoff aus dem widerstandsbeheizten Batchofen ca. 69 MPa (Probenzahl n = 36) auf. Der Unterschied ist primär auf den Anteil großer Poren zurückzuführen, die bei der Schnellsilizierung nicht mit Silizium gefüllt werden. Hohe Dichten von >1,95 g/cm³ in Kombination mit einer geringen Porosität von <2 Vol.-% werden nur im Referenzprozess erreicht. Die erhöhte Restporosität ist auf ungefüllte große Poren im C/C–SiC nach der Infiltration im Schnellsintersystem zurückzuführen.

Durch die hohe Infiltrationsgeschwindigkeit, bedingt durch die schnelle Aufheizgeschwindigkeit, werden zunächst kleine Poren und Kapillaren gefüllt und verhindern im weiteren Infiltrationsverlauf den Zutritt der Siliziumschmelze in die großen Poren. Durch eine Verlängerung der Haltezeit auf 45 min oder durch Druckverminderung (Prozess S3) kann der Füllgrad großer Poren jedoch nicht erhöht werden.

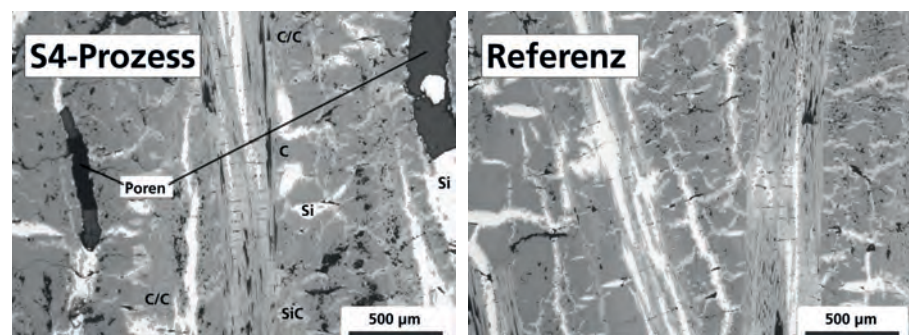


Bild 5 Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur von C/SiC (Reibring Nr. 6333) nach S4-Prozess und Referenzstruktur nach Prozess in einem widerstandsbeheiztem Ofen (Probe CKNP 6342)

Energetische Betrachtung der untersuchten Infiltrationsprozesse

Eine hohe Energieeinsparung lässt sich primär durch die Verkürzung der Gesamtzeit für eine Siliziuminfiltration im Schnellsinterofen erreichen. Im Batchbetrieb beträgt die durchschnittliche Infiltrationszeit 24 h für eine Ofencharge. Demgegenüber lässt sich die Infiltration eines Einzelbauteils inklusive Aufheizung und Abkühlung innerhalb von 40 min im Schnellsinterofen durchführen. Im S4-Prozess hat die Haltezeit von 20 min bei der Maximaltempera-

tur von 1600 °C während der Silizierung an der Gesamtprozesszeit einen Zeitanteil von 50 %.

Demgegenüber liegt der Anteil der Haltezeit an der Gesamtprozesszeit im widerstandsbeheizten Batchofenbetrieb bei nur 2 %. Für die Herstellung von 36 C/C–SiC-Ringen wird bei einer Prozesszeit von 40 min/Stück eine Zeit von 24 h benötigt. Bei reduzierter Haltezeit von 20 min auf 10 min ließen sich bereits 48 Bauteile herstellen.

Im Vergleich hierzu ließen sich im verwendeten widerstandsbeheizten Ofen in einer 24-h-Ofenfahrt pro Batch maximal 20

Bauteile gleichzeitig mit Silizium infiltrieren, bei einem Gesamtverbrauch von ca. 870 kWh. Der Energieverbrauch ist dabei mit etwa 44 kWh/Bauteil gegenüber einem Verbrauch von etwa 13 kWh/Bauteil bei induktiver Aufheizung im Schnellsintersystem mehr als dreimal so hoch.

Literatur

- [1] Patel, M.; et al.: High temperature C/C–SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review. *Bull. Mater. Sci.* **35** (2012) [1] 67–77