



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 28 168 T2** 2005.09.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 991 610 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 28 168.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/13053**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 930 473.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/058888**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.12.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.09.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C04B 35/83**
F02F 7/00

(30) Unionspriorität:

| | | |
|----------------|-------------------|-----------|
| 50715 P | 24.06.1997 | US |
| 7573 | 15.01.1998 | US |

(73) Patentinhaber:

**Materials and Electrochemical Research (Mer)
Corp., Tucson, Ariz., US**

(74) Vertreter:

Einsel und Kollegen, 38102 Braunschweig

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, SE

(72) Erfinder:

**LOUTFY, Raouf, Tucson, US; WITHERS, C., James,
Tucson, US; BRUCE, Calvin, Tucson, US;
KOWBEL, Withold, Tucson, US; VAIDYANATHAN,
Ranji, Tucson, US**

(54) Bezeichnung: **KOHLENSTOFFVERBUNDWERKSTOFFE**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Verfahren zur Herstellung von Matrices und Strukturen für Kohlenstoffverbundwerkstoffe und verbesserte Matrices und Strukturen, die nach diesen Verfahren hergestellt worden sind.

[0002] Diese Erfindung wurde zum Teil von der US-Regierung gemäß Small Business Innovative Research (SBIR) NASA contracts unterstützt. Gemäß dem SBIR-Programm stehen der Regierung bestimmte Rechte an der Erfindung zu.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Kohlenstoff-Kohlenstoff- (C-C) Verbundwerkstoffe sind eine spezielle Materialklasse mit einzigartigen Eigenschaften, die sie für zahlreiche anspruchsvolle Ingenieurwendungen attraktiv machen. Ähnlich vielen anderen Hochleistungsverbundwerkstoffen bestehen C-C-Verbundwerkstoffe aus einer kontinuierlichen Faserverstärkung (Graphitfasern), die innerhalb einer Matrixphase (Kohlenstoff) enthalten sind. Anders als bei anderen Verbundwerkstoffen bestehen sowohl die Verstärkungsphase als auch die Matrixphase aus im Wesentlichen reinem Kohlenstoff.

[0004] Aufgezeigte, vorteilhafte Eigenschaften von C-C-Verbundwerkstoffen sind deren sehr leichtes Gewicht (1,4 bis 1,9 g/cc), niedriger Reibungskoeffizient, gute Dauerfestigkeit und gute Stoßfestigkeit, Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, keine Ausgasung, gute Bioverträglichkeit, Strahlenbeständigkeit, niedriger thermischer Expansionskoeffizient (in den meisten Fällen anisotrop), ausgezeichneter Festigkeitsrückhalt gegen Temperatur, schmelzen oder erweichen nicht, um nur einige dieser Eigenschaften aufzuzählen.

[0005] Unerwünschte Eigenschaften sind Anisotropie der thermischen Expansion, Oxidation oberhalb von etwa 425 °C, geringe interlaminare Festigkeit von Verbundstrukturen mit zwei Richtungen (2-D) mit einer Verstärkung aus Graphitgewebe und sehr hohe Herstellungskosten. Diese unerwünschten Eigenschaften schränken die Hauptanwendungen von C-C-Verbundwerkstoffen weitestgehend ein. Jede der unerwünschten Eigenschaften schränkt die Hauptanwendungen von C-C-Verbundwerkstoffen weitestgehend ein. Für den weit verbreiteten Einsatz muss jede dieser Einschränkungen beseitigt werden.

[0006] Für den Einsatz in der Raumfahrt wie für das Spaceshuttle, Nasenspitzen für Missiles und für Düsenhäuse von Raketen werden C-C-Verbundwerkstoffe trotz der einschränkenden Eigenschaften und der hohen Kosten, die sich zwischen einigen 100 Dollar pro Pfund bis zu 15.000 Dollar/lb belaufen, eingesetzt. Damit C-C-Verbundwerkstoffe auch außerhalb der Spezialanwendungen Erfolg haben können, müssen deren Herstellungskosten drastisch reduziert werden. Die hohen Kosten der C-C-Verbundwerkstoffe sind unmittelbar mit den langdauernden Bearbeitungszeiten und den energieintensiven Herstellungsverfahren zur Erzeugung der Bauteilformen verbunden. Die Kosten für die Rohmaterialien für die Graphitfasern (abhängig vom Fasertyp) und Harz- oder Pechmatrixvorläufer sind im Allgemeinen verhältnismäßig gering. Die Verfahren zur Infiltration und Verdichtung der Matrix sind sowohl zeitaufwendig als auch energieintensiv und deshalb teuer.

[0007] Für bekannte C-C-Verbundwerkstoffe werden verschiedene Architekturen für die Verstärkung verwendet. Die häufigsten Architekturen sind aus Graphitwebstoffen geschichtete Lamine (2-D). Es gibt auch dreidimensionale und vierdimensionale Webstrukturen, die wesentlich teurer sind als Stoff- oder Webgelege.

[0008] Weitere Architekturen für die Verstärkung sind Multifilamentfäden, auch Stränge bezeichnet, zerkleinerte diskontinuierliche Stränge oder Gewebe, Filz und andere diskontinuierliche Verstärkungsformen. Unabhängig von der Architektur der Verstärkung werden C-C-Verbundwerkstoffe durch Imprägnierung mit Harz oder Pech und anschließender Härtung (Thermofixierung) und Pyrolyse hergestellt. Da die Kohlenstoffausbeute von Harzen oder Pechen im Allgemeinen auf weniger als 50–70% beschränkt ist, waren vor der vorliegenden Erfindung mehrere Imprägnierungs- und Pyrolysezyklen erforderlich, um Verbundwerkstoffe mit vernünftiger Dichte (geringer Porosität) zu erhalten, wobei die Dichte der Verbundwerkstoffe direkt mit den mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe in Beziehung steht.

[0009] Bei bekannten Verfahren zur Verringerung der Porosität ist eine wiederholte Imprägnierung (Reimprägnierung) mit anschließender weiterer Pyrolyse erforderlich, wobei der Zyklus bis zu acht mal wiederholt wird, um die Porosität auf ein akzeptables Niveau von unter 10% zu senken. Jedoch ergibt die Pyrolyse der Matrixvorläufer üblicherweise eine geschlossene Porosität, die nicht reimprägniert werden kann, und es ist mit den bekannten Verfahren selbst bei wiederholter Reimprägnierung nahezu unmöglich, C-C-Verbundwerkstoffe her-

zustellen, deren Porosität geringer als etwa 20 bis 15% ist.

[0010] Die hohen Kosten von C-C-Verbundwerkstoffen stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit der durch Hand erfolgenden Aufschichtung von 2-D-Verbundwerkstoffen zu annähernden Netzformen und den zahlreichen Matrixverdichtungszyklen, wobei häufig 4 bis 6 Zyklen erforderlich sind. Charakteristischerweise sind die Lamine dicker und folglich schwerer als erforderlich, um Belastungen in der Ebene auszuhalten, da gewebte 2-D-Lamine eine vergleichsweise geringe (einige 100 psi) interlaminare Scher- und Diagonalfestigkeit aufweisen. Daher müssen die Teile dicker sein, damit die interlaminaren Beanspruchungen unterhalb des zulässigen Beanspruchungsniveaus gehalten werden, was sowohl zu den Material- als auch Herstellungskosten beiträgt. Einige Ansätze die Beschränkungen betreffend die interlaminare Festigkeit zu beseitigen, umfassen den Einsatz von Flechten, Stricken oder Kreuzstichen, die teuer und bekannt dafür sind, dass sie die Graphitfasern in 2-D-Orientierung durch Abrieb beeinträchtigen und auch die Gesamtbelastbarkeit der Verbundfasern und Eigenschaften in der Ebene verringern. Multidirektionale 3-D, 4-D, etc. Architekturen verbessern die interlaminaren Eigenschaften, sind jedoch wesentlich teurer zu legen und werden in Billets verarbeitet mit anschließender extensiver Formgebung, wobei sehr teure fertige Bauteile erhalten werden.

[0011] Um eine allgemeine Anwendbarkeit für C-C-Verbundwerkstoffe zu erhalten, muss ein wesentlich kosteneffizienteres Verarbeitungsverfahren aufgezeigt werden, mit dem akzeptable mechanische Eigenschaften erhalten werden können und mit dem insbesondere das Problem der geringen interlaminaren Eigenschaften von 2-D-Verbundwerkstoffarten gelöst wird. Um diese Aufgaben zu lösen, muss mit dem Verarbeitungsverfahren eine Netzform ohne arbeitsintensives Schichten bei Hand erhalten werden können, mit lediglich einer Imprägnierungs-Härtungs-Pyrolyse-Verdichtungsstufe, die eine hohe Dichte des Verbundwerkstoffs (niedrige Porosität) mit mechanischen Eigenschaften ergibt, die die Beanspruchungen der beabsichtigten Anwendung aushalten, wobei die interlaminare Scherung wenigstens um einen Faktor 2 überhalb der von bekannten 2-D-C-C-Verbundwerkstoffen liegt, und wobei die Anisotropie im Wesentlichen beseitigt ist.

[0012] Dies sind gewaltige Aufgaben, die im Einzelnen oder in Kombination zu lösen bereits viele andere ohne Erfolg versucht haben.

[0013] Wie offensichtlich werden wird, werden diese Aufgaben von der vorliegenden Erfindung für C-C-Verbundwerkstoffe gelöst, was zu deren weitverbreiteter Anwendbarkeit führen kann, zum Beispiel als Bauteile von Verbrennungsmotoren, zum Beispiel Kolben oder dünne Platten für das thermische Management.

[0014] Eines der größten Hindernisse ist die Netzform-Formung in einer Stufe ohne arbeitsintensive Arbeitsgänge. Eine vergleichsweise ökonomische Netzform-Formung in einer Stufe kann mit diskreten Metall- oder Keramikteilchen oder mit zerkleinerten Glasfasern erhalten werden. Diese Verstärkungsmaterialien werden mit einem Harzbindemittel vermischt und mit einem bekannten segmentierten Werkzeug, Blasenform (shaped bladder), Autoklaven u.s.w. zu einer Netzform geformt, wobei in dem Werkzeug gehärtet wird. Eine derartige Formung ist mit kontinuierlichen Graphitfasern, 2-D-Webstoffen oder 3-D-Architekturen nicht möglich, da sich die Fasern krümmen und schief werden mit dem Ergebnis, dass die mechanischen Eigenschaften sehr schlecht sind.

[0015] Das ist der Grund dafür, dass arbeitsintensive Schichtungen mit der Hand eingesetzt wurden.

[0016] Diskontinuierliche oder zerkleinerte Graphitfasern wurden zur Herstellung von Verbundwerkstoffen analog den zerkleinerten Glasfasern eingesetzt, die ökonomisch in einer Stufe zu einer Netzform geformt werden können. Jedoch werden für C-C-Verbundwerkstoffe mit herkömmlichen diskontinuierlichen Fasern sehr schlechte mechanische Eigenschaften erhalten, die nur ein viertel oder weniger der von 2-D-Gewebe-Verbundwerkstoffen betragen. Als ein Beispiel nennt US 4,683,809, Spalte 3, Zeile 47, eine Festigkeit von 8 ksi (55 MPa) für statistisch orientierte Verbundwerkstoffe. Ähnliche Ergebnisse wurden von den Anmeldern erhalten und in der kommerziellen Literatur sind sogar niedrigere mechanische Eigenschaften von zum Beispiel 10 bis 80 ksi (69–552 MPa) für diskontinuierlichen Graphit angegeben. Allgemein werden keine C-C-Verbundwerkstoffe, die mit diskontinuierlichen Graphitfasern verstärkt sind, wegen ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften für kommerzielle Einsatzzwecke eingesetzt. Obwohl eine ökonomische Netzform-Formung für diskontinuierliche Verstärkungsmaterialien als Ersatz für arbeitsintensives Schichten bei Hand eingesetzt werden könnte, sind die mechanischen Eigenschaften nicht ausreichend, um eine kommerzielle Nutzung zu erlauben.

[0017] Obwohl eine Netzform-Formung mit bekannten Techniken unter Verwendung von diskontinuierlichen Graphitfasern und einem Harz- oder Pechbindemittel oder sogar von kleinen Stücken aus imprägnierten Stoff-

fen ökonomisch möglich ist, die auf zum Beispiel $1/4 \times 1$ Inch ($0,64 \times 2,54$ cm), $1/2 \times 1/2$ Inch ($1,27 \times 1,27$ cm) und so weiter zugeschnitten worden sind, ist die Kohlenstoffausbeute hinlänglich gering, wenn der Bindemittel/Kohlenstoff-Matrixvorläufer pyrolysiert wird, sodass eine poröse Matrix niedriger Dichte zusammen mit unakzeptabel geringen mechanischen Eigenschaften erhalten wird. Die Verbundwerkstoffdichte eines Verbunds aus 50 Volumenprozent Graphitfaser und 50 Vol% Matrixmaterial ist aufgrund der Porosität der Matrix als Folge der geringen Kohlenstoffausbeute des Harz- oder Pechmatrixvorläufers üblicherweise wesentlich geringer als 1,4 g/cc.

[0018] Zur Beseitigung dieser Matrix mit geringer Dichte/hoher Porosität sind mehrere Reimprägnierungs- und Pyrolyseschritte erforderlich, um die Dichte auf akzeptable Werte von 1,5 bis 1,8 g/cc zu erhöhen, was die mechanischen Eigenschaften beträchtlich verbessert. Zur Erhöhung der Kohlenstoffausbeute des Harzes oder Peches wurden in der Vergangenheit Versuche unternommen, die den Zusatz von verschiedenen fixierten Kohlenstoffen wie von Rußteilchen, kalzinierten Koks oder Graphitpulver mit einschließen. Ein Problem dieser Zusätze ist eine Erhöhung der Viskosität des flüssigen Harzes oder Peches, die eine schlechte Imprägnierung des Matrixvorläufers zur Folge hat. Es ist auch üblich, dass nach der Pyrolyse die Matrix schlecht verbunden und pulvrig ist als Folge der Zusätze mit fixiertem Kohlenstoff und insbesondere von Ruß. Der Grund hierfür ist teilweise die hohe Oberfläche von Rußteilchen. Ein weiteres Problem liegt darin, dass die Graphitverstärkung üblicherweise aus 7 bis 10 µm Fasern in Form von Strängen oder Gewebearchitekturen besteht und die teilchenförmigen Füllstoffe die Faserstrangbündel oder Gewebe nicht durchdringen. Daher bleibt die Porosität der Faserstränge oder Gewebe einschließlich der Lücken nach der Pyrolyse mit der Folge von schlechten mechanischen Eigenschaften erhalten.

[0019] Eine Alternative zur Erhöhung der Kohlenstoffausbeute von organischen Materialien ist die Verringerung der Verflüchtigung während der Pyrolyse, mit anderen Worten die Verdampfung von Kohlenstoffspezies während der Pyrolyse zu verhindern. Wird Überdruck eingesetzt, verringert sich der Dampfdruck von flüchtigen Komponenten. Ist zum Beispiel die Kohlenstoffausbeute eines Phenolharzes bei Atmosphärendruck 60 %, steigt die Kohlenstoffausbeute auf über 60 %, wenn der Druck auf Überdruck erhöht wird. Je höher der Druck ist, um so größer ist die Kohlenstoffausbeute bis hin zu dem Punkt, an dem nur noch Wasserstoff aus dem Kohlenwasserstoff verloren geht.

[0020] Bestimmte organische Strukturen in einem Harz/Polymer zeigen einen geringeren Kohlenwasserstoffverlust als andere Strukturen. Beispielsweise hat Polyarylacetylen (nachfolgend PAA bezeichnet) eine höhere Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute von 75 bis 90 % in Abhängigkeit der Erwärmungsrate und der Oberfläche.

[0021] Die Verluste an flüchtigen Stoffen in PAA betreffen nur Methan und Wasserstoff, was zu höheren Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeuten beiträgt. Der Einfluss der organischen Zusammensetzung und Struktur des Harzes sowie des Pyrolysedrucks und Erwärmungsrate kann eine direkte und wesentliche Auswirkung auf die Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute haben, die sich direkt auf die verbleibende Porosität der Kohlenstoffmatrix auswirkt.

[0022] Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von C-C-Verbundwerkstoffen ist die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffgas in einer Graphitverstärkungsumgebung, die chemische Dampfinfiltration (CVI (chemical vapor infiltration)) bezeichnet wird. Das CVI-Verfahren beinhaltet die isothermische Pyrolyse von Kohlenwasserstoffgas in der Verstärkungsumgebung, Erzeugung eines thermischen Gradienten in der Verstärkungsumgebung um das Kohlenwasserstoffgas zu pyrolysieren und Ausbildung der Kohlenstoffmatrix, oder die Durchströmung der Verstärkungsumgebung von Kohlenwasserstoffgas unter Ausbildung der Kohlenstoffmatrix. Ein Nachteil der verschiedenen CVI-Verfahren ist, dass sie sehr langsam sind und viele hundert Stunden benötigen, um die Kohlenstoffmatrix auszubilden, dass vorzugsweise kleine Poren und nicht große Poren verfüllt werden, und dass Kohlenstoffablagerungen die Poren verstopfen, sodass eine Porosität von 30–10 % erhalten wird. Ein Hauptnachteil ist, dass durch Ablagerungen auf der Oberfläche eine kontinuierliche Sperrschicht ausgebildet wird, und ein poröser Kern verbleibt. Zur Beseitigung dieses Nachteils werden üblicherweise nur regelmäßig geformte Teile wie Bremsfutter hergestellt, deren Oberfläche maschinell bearbeitet wird, um die Poren zu öffnen und dann Durchführung einer zusätzlichen Ablagerung. Die maschinelle Verarbeitung zur Öffnung der Poren und die Wiederholung des Ablagerungszyklus werden häufig bis zu 5 oder 6 mal wiederholt, was dem Harz- oder Pechreimprägnierungsverfahren ziemlich ähnlich ist. Daher ist es nach bekannten Verfahren schwierig, einen C-C-Verbundwerkstoff herzustellen, dessen Porosität geringer als 15 bis 10 % ist, was, falls es erreicht wird, maschinelle Oberflächenbearbeitung und Reimprägnierung erfordert.

[0023] Eine der Haupteinschränkungen des Einsatzes von C-C-Verbundwerkstoffen zusätzlich zur verblei-

benden Porosität ist die schlechte interlaminae Scherfestigkeit. Auf dem Gebiet wurde über viele Arbeiten zur Oberflächenbehandlung von Graphitfasern und Verbundwerkstoffsverarbeitung zur Verbesserung der interlaminae Eigenschaften der Scher- und Zugfestigkeit berichtet. Allgemein wurden bei der Verbesserung der interlaminae Eigenschaften nur geringe Erfolge erzielt. Ein Ansatz zur Steigerung der interlaminae Eigenschaften von C-C-Verbundwerkstoffen ist das Whiskern der Graphitfaserverstärkung. Whisker, die auf der Oberfläche einer Graphitfaser wachsen, wirken wie Widerhaken und verhindern ein Versagen der Scherfestigkeit an der Graphitfasergrenzfläche. Das Whiskern kann auch die Oberflächenchemie der Graphitfaser verändern, die die interlaminae Schereigenschaften der C-C-Verbundwerkstoffe beeinträchtigen kann. Es war bekannt, Graphitverstärkungen zu whiskern, jedoch verringerte sich nach dem Whiskern die Festigkeit der Graphitfasern derart, dass sie für die Herstellung von Verbundwerkstoffen unbrauchbar waren. Üblicherweise umfasst das Whiskern die Bildung von Siliziumcarbidwhiskern.

[0024] Es ist bekannt, dass gasförmige Siliziumoxidverbindungen mit Kohlenstoff unter Ausbildung von Siliziumcarbid und Kohlenmonoxid reagieren. Durch die Temperatur, Druck und Konzentration der Reaktanten wird festgelegt, ob eine feste Kohlenstoffoberfläche in eine Schicht aus Siliziumcarbid umgewandelt wird, und Whisker auf der Oberfläche des Kohlenstoffs oder Siliziumcarbids aufgekeimt werden. Es werden verschiedene Methoden zur Erzeugung von Siliziumoxidgas wie $\text{SiO}_{2(g)}$ aus $\text{SiO}_{(g)}$ eingesetzt, um mit Kohlenstoffkörpern unter Ausbildung einer Siliziumcarbidschicht zu reagieren. Solche Reaktionen werden weit verbreitet eingesetzt, um oxidationsbeständige Beschichtungen auf Gegenständen aus Kohlenstoff zu erzeugen, und es wurde über zahlreiche Versuche berichtet, Graphitfasern zu Siliziumcarbidfasern umzuwandeln. Wird nach US 3,459,504, 3,385,723, 3,447,952, 3,371,995, 3,269,802, 4,900,531, 6,634,116, 4,596,741, 4,554,203, 4,476,178, 4,481,179, 4,513,030, 3,580,731 und GB 2,147,891 A gearbeitet, haben die zu Siliziumcarbid umgewandelten Graphitfasern nur unzureichende Festigkeiten und waren in einigen Fällen ernsthaft geknickt, unabhängig davon, ob eine dünne Siliziumcarbidschicht ausgebildet worden war oder der gesamte Querschnitt der Graphitfaser zu Siliziumcarbid umgewandelt worden war. Obwohl nach den vorstehend genannten technischen Lehren Siliziumcarbidoberflächen und/oder Siliziumcarbidwhisker ausgebildet worden waren, waren die Produkte aufgrund ihrer sehr geringen Festigkeit unbrauchbar. Beispielsweise hatten T300 Graphitfasern von Herkules eine Zugfestigkeit von 3–5 GPa und einen Durchmesser von annähernd 7 Mikrometer (7 μm). Nach der Umwandlung zu Siliziumcarbid betrug die durchschnittliche Zugfestigkeit weniger als $\frac{1}{2}$ GPa, und war damit so niedrig, dass sie unbrauchbar war. Graphitfasern T300 (Warenzeichen, TM) wurden gemäß US 3,580,731 gewiskert und die Festigkeit der gewiskerten Faser betrug ebenfalls weniger als $\frac{1}{2}$ GPa und war in einigen Fällen mit einer Festigkeit von 0,1 GPa nicht mehr handhabbar. Selbst wenn nur 10 % des Querschnitts der Faser T300 (TM) zu Siliziumcarbid umgewandelt wird, ist die Festigkeit der erhaltenen Faser weniger als 1 GPa und in manchen Versuchen weniger als $\frac{1}{2}$ GPa, was für vernünftige Anwendungen zu gering ist. Andere kommerziell erhältliche Graphitfasern aus Polyacrylnitril (PAN) und Pech zeigten eine ähnliche Verschlechterung, wenn sie einer Umwandlung in Siliziumcarbid und/oder einer Whiskerung nach dem Stand der Technik unterzogen wurden.

[0025] In EP-A-0 714 869 wird ein Verfahren beschrieben, gemäß dem eine Mischung aus teilchenförmigem Kohlenstoff, einem Bindemittel aus einem organischen Kohlenstoffvorläufer und einem organischen Lösungsmittel eingesetzt wird, um eine Matrixzusammensetzung herzustellen, die dann unter Ausbildung eines C-C-Verbundwerkstoffes gehärtet wird. Der teilchenförmige Kohlenstoff wird in dem Lösungsmittel unter Ausbildung einer Suspension dispergiert.

[0026] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein neuartiges Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem verbesserte Kohlenstoffverbundwerkstoffstrukturen erhalten werden können, das Vorteile eines geringeren Zeit- und Arbeitsbedarfes bei der Herstellung bietet, wodurch die Gesamtkosten reduziert werden.

[0027] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, verbesserte Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffverbundwerkstoffstrukturen bereitzustellen, die durch Imprägnierung der Verstärkungsstrukturen und Pyrolyse der imprägnierten Verstärkungsstrukturen hergestellt werden, wobei die Notwendigkeit von aufeinanderfolgenden wiederholten Reimprägnierungs- und Pyrolyseschritten zur Erzielung einer akzeptablen Porosität der fertigen gehärteten Kohlenstoffverbundwerkstoffstrukturen entfällt oder verringert ist.

[0028] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Kohlenstoffverbundwerkstoffstrukturen bereitzustellen, die Kohlenstoffverstärkungsstrukturen enthalten, die gewiskert sind, sodass deren Nutzwert erhöht wird, und verbesserte Verfahren zum Whiskern von Kohlenstofffasern zur Verfügung zu stellen, ohne dass die Zugfestigkeit der Graphitfasern wesentlich verringert wird.

[0029] Es ist eine weitere Aufgabe dieser Erfindung, verbesserte Matrixmischungen bereitzustellen, die für die Imprägnierung von Verstärkungsstrukturen wie Graphitstoffen geeignet sind, um die vorstehenden Aufgaben bei der Herstellung von verbesserten Kohlenstoffverbundwerkstoffen zu lösen.

[0030] Diese und weitere Aufgaben und Vorteile werden Fachleuten beim Lesen der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung ersichtlich werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0031] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffverbundwerkstoffen, die eine Verstärkung enthalten, die vorzugsweise Graphitfasern enthält.

[0032] Die Erfindung beinhaltet die Herstellung einer verbesserten Matrix, die im Wesentlichen eine Mischung aus nicht kristallinen Kohlenstoffteilchen, die in einem organischen Lösungsmittel löslich sind, und einem Bindemittel aus einem organischen Kohlenstoffvorläufer enthält, der eine flüssige Phase hat, und wobei die nicht kristallinen Kohlenstoffteilchen zudem dadurch gekennzeichnet sind, dass sie restliche Kohlenstoffwasserstoffbindungen enthalten.

[0033] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffverbundwerkstoffes bereitgestellt, das die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Herstellung einer Matrix, enthaltend eine Mischung aus nicht kristallinen Kohlenstoffpartikeln, die in einem organischen Lösungsmittel löslich sind, ein Bindemittel aus einem organischen Kohlenstoffvorläufer mit einer flüssigen Phase, und einem organischen Lösungsmittel, das die nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel solvatisiert und wenigstens teilweise löst, sodass eine Lösung des nicht kristallinen Kohlenstoffes und des Bindemittels gebildet wird, wobei die nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel zudem dadurch gekennzeichnet sind, dass sie restliche Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen enthalten;
- (b) Ausbildung einer nicht gehärteten Struktur, indem die Mischung, die die Matrix enthält, mit einem Verstärkungsmaterial kombiniert wird; und
- (c) Aushärten der nicht gehärteten Struktur, indem sie pyrolysierender Wärme unter nicht oxidierenden Bedingungen ausgesetzt wird, um so den Kohlenstoffverbundwerkstoff zu bilden;

dadurch gekennzeichnet,
dass die nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel nicht oberhalb einer Temperatur von 1400 °C kalziniert worden sind, und dass das Lösungsmittel Isopropylalkohol, Methylethylketon, 1-Methyl-2-Pyrrolidinon oder Toluol ist.

[0034] Die nicht gehärtete Struktur wird Wärme unter nicht oxidierenden pyrolysierenden Bedingungen ausgesetzt, um die gewünschten Kohlenstoffverbundwerkstoffstrukturen zu erhalten, die, zum Beispiel ein Kolben für eine Verbrennungsmaschine oder eine Folie oder andere Form für das thermische Management sein können.

[0035] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Verstärkungsstruktur Graphitfasern.

[0036] Vorteilhafterweise sollten die nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel der Matrixmischung so ausgewählt werden, dass deren mittlerer Teilchendurchmesser nicht mehr als die Hälfte des mittleren Durchmessers der Graphitfasern des Graphitverstärkungsmaterials beträgt.

[0037] Das Verstärkungsmaterial enthält sowohl eine Vielzahl an diskontinuierlichen Verstärkungselementen, die in der Matrixmischung dispergiert sind, und ein Gewebe, das mit der Matrixmischung imprägniert ist, in der die Verstärkungselemente dispergiert vorliegen. Es kann diskontinuierliche Kohlenstoffteilchen enthalten, die in der Matrix als Strang oder Stoff aus Graphitgewebe eingebettet sind, die mit der Matrixmischung behandelt worden sind, um die nicht gehärtete Struktur auszubilden, die mittels Pyrolyse gehärtet werden soll.

[0038] Gemäß einer weiteren Aufgabe der Erfindung werden die Kohlenstofffasern der Verstärkungsstrukturen gewhiskert, bevor sie mit der Matrixmischung unter Ausbildung der nicht gehärteten Strukturen zusammengegeben werden.

[0039] Vorzugsweise wird das Whiskern mit einem neuartigen Verfahren zum Whiskern einer Kohlenstoffoberfläche gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung durchgeführt, wobei die Kohlenstoffoberfläche unter Bedingungen zur Durchführung der Reaktion mit einem gasförmigen Metallsuboxid in Kontakt gebracht wird,



wobei M_yO_x ein Standardmetalloxid ist, R' und R'' Reduktionsmittel sind, um das Metalloxid zu Suboxiden zu reduzieren, und t , y , x , n und m stöchiometrische Konstanten sind, R' und R'' können entweder Metalle oder Kohlenstoff sein, demgemäß können die entsprechenden R'_nO_{t-m} und $R''O$ verschiedene Metallsuboxide sein, mit der Folge, dass ein gemischtes Carbid gebildet wird, oder können Kohlenstoff sein, wobei Kohlenmonoxid erzeugt wird, wodurch das Whiskern der Kohlenstoffoberfläche erzielt wird, ohne dass die Festigkeit der Originalgraphitfasern auf denen die Whisker erzeugt werden, wesentlich verringert wird.

[0040] Die Matrixmischung aus nicht kristallinen Kohlenstoffpartikeln und Bindemittel enthält auch ein organisches Lösungsmittel, das die nicht kristallinen Teilchen solvatisiert und wenigstens teilweise löst, vorzugsweise in einer Menge, die so ausgewählt ist, dass Kohlenstoffteilchen in einer Menge gelöst werden, die ausreicht, um eine Aufschlammung zu erhalten.

[0041] Gemäß weiteren Ausführungsformen enthält das Bindemittel ein Polymerharz mit einer Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute von wenigstens 50%.

[0042] Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält das Bindemittel Pech.

[0043] Gemäß einer weiteren Ausführungsform haben die nicht kristallinen Kohlenstoffteilchen eine Teilchengröße von 2 Mikrometer ($2\ \mu\text{m}$) oder weniger. Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden die nicht kristallinen Kohlenstoffteilchen nicht auf eine Temperatur von oberhalb von $800\ ^\circ\text{C}$ kalziniert, sodass restliche flüchtige Stoffe gewährleistet sind, die Kohlenstoffwasserstoffbindungen enthalten.

[0044] Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält das Bindemittel ein Polymerharz und Pech, die vermischt sind, und enthält ein organisches Lösungsmittel, das die nicht kristallinen Kohlenstoffteilchen wenigstens teilweise löst, die Kohlenwasserstoffbindungen in den Teilchen aufweisen.

[0045] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird eine Verbundwerkstoffmischung ausgebildet, wobei eine der Ausführungsformen verwendet wird, mit der eine Matrix mit wenigstens 10 % offener Porosität erhalten werden kann, die dann einer chemischen Dampfinfiltration (chemical vapor infiltration (CVI)) unterzogen wird, wodurch die Porosität weiter verringert wird und wodurch eine Hybridkohlenstoffmatrix ausgebildet wird.

Beschreibung der Figuren

[0046] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung einer Bodenansicht eines üblichen Kolbens für eine Verbrennungsmaschine, der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt worden ist.

[0047] [Fig. 1A](#) ist eine Seitenansicht eines Viertelbereiches eines Kolbens gemäß [Fig. 1](#) im Querschnitt entlang der gestrichelten Linie A-A von [Fig. 1](#), die das Kohlenstoffgewebeverstärkungsmaterial zeigt, das für eine Matrix innerhalb der Kolbenstruktur gemäß einer Ausführungsform der Erfindung eingesetzt wird.

[0048] [Fig. 1B](#) ist eine Seitenansicht eines Viertelbereiches eines Kolbens gemäß [Fig. 1](#) im Querschnitt, der ein diskontinuierliches Graphitfaserverstärkungsmaterial zeigt, das für eine Matrix innerhalb der Kolbenstruktur gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung eingesetzt wird. Dieser Viertelbereich ist ein Spiegelbild des gestrichelten A-A-Bereichs gemäß [Fig. 1A](#).

[0049] In [Fig. 1A](#) ist der Boden aus Graphitgewebestücken hergestellt, die den gesamten Durchmesser des Kolbens umfassen und die äußere Oberfläche **10** ausmachen. Der verbleibende Querschnitt des Bodens besteht aus Gewebestücken **13**, die auch den Bolzenbereich des Kolbens gemäß [Fig. 1](#) ausbilden. Der Bereich des Bodens, der nicht mit Gewebestreifen **13** bedeckt ist, ist mit kleinen Gewebetabs gefüllt, die auch rice checks **11** genannt werden, oder mit diskontinuierlichen Fasern **14**. Die Seitenwand, manchmal auch Saum des Kolbens genannt, besteht aus Gewebetabs **11** oder diskontinuierlichen Fasern **14**, die nicht aus den Gewebestreifen **13** der Bolzenquerschnitte der Bodenansicht von [Fig. 1](#) gebildet wird. Für Fachleute ist ohne Weiteres erkennbar, dass der Kolben oder andere C-C-Bauteile mit einer einzigen Verstärkungsarchitektur oder mit verschiedenen Verstärkungsarchitekturen hergestellt werden können, um spezifische Leistungsprofile zu erhalten. Die Zusammensetzung des Vorläufers, aus dem die Kohlenstoffmatrix des Kolbens aus C-C-Verbundwerkstoff erhalten wird, kann beliebig unter denjenigen ausgewählt werden, wie sie in den nachfolgenden Beispielen beschrieben sind, oder kann ein Hybrid aus Harz oder Pechvorläufern mit anschließender chemischer Dampfinfiltration (CVI) sein, um das fertige Kohlenstoffmatrixmaterial herzustellen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0050] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Problem der geringen Porosität von Verbundwerkstoffen gelöst, indem eine flüssige Form des Vorläufers eingesetzt wird, die die Verstärkungsarchitektur durchdringt und die eine sehr hohe Kohlenstoffausbeute hat, um so die niedrige Porosität zu erhalten. Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde eine Verarbeitungsweise entdeckt, mit der ein Matrixvorläufer in flüssigem Zustand erzielt wird, der über 90 % Kohlenstoff bei der Pyrolyse ergibt, wodurch für einen C-C-Verbundwerkstoff eine Porosität von deutlich unter 10 % erhalten wird. Der flüssige Matrixvorläufer durchdringt die Graphitverstärkungsarchitekturen, wodurch eine Matrix mit niedriger Porosität innerhalb der Verstärkung sowie in den Zwischenräumen zwischen der Verstärkung erzeugt wird.

[0051] Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass ausgewählte Lösungsmittel einige fixierte Kohlenstoffmaterialien lösen, die verwendet werden können, um Graphitverstärkungsarchitekturen zu infiltrieren, und wobei das Lösungsmittel unter Zurücklassung eines Materials mit sehr hohem Kohlenstoffgehalt verdampft. Liegt das Kohlenstoffmaterial in feiner Teilchenform von vorzugsweise 2 Mikrometer (2 μm) oder weniger vor, ist es nicht notwendig, dass es vollständig in dem Lösungsmittel gelöst wird. Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass, wenn die Größe der Kohlenstoffteilchen wenigstens weniger als etwa die Hälfte des Durchmessers der Graphitverstärkung und vorzugsweise 2 μm oder weniger ist, es ausreicht, wenn das Lösungsmittel die Kohlenstoffteilchen bis zu einigen % solvatisiert. Da die meisten Graphitfaserverstärkungen einen Durchmesser von 7–10 Mikrometer (7–10 μm) aufweisen, ist für die Kohlenstoffteilchen ein Durchmesser von 3,5 bis 5 Mikrometer (3,5 bis 5 μm) oder weniger erforderlich, und erfindungsgemäß werden mit Teilchen von 2 Mikrometer oder weniger hervorragende Verbundwerkstoffe erhalten.

[0052] Für die vorliegende Erfindung wurden eine Reihe von Lösungsmitteln und Kohlenstoffmaterialien untersucht, ohne dass jedoch beabsichtigt ist, die Erfindung auf diese Lösungsmittel oder Kohlenstoffmaterialien zu beschränken, und es sind andere Kombinationen möglich, die nichtsdestotrotz von der Lehre der vorliegenden Erfindung umfasst sind.

[0053] Untersuchte Kohlenstoffmaterialien umfassen Sumpfpfprodukte oder Rückstände, die als resids bekannt sind, nicht kalzinierten Petroleumkoks, manchmal als grüner Kohlenstoffkoks bezeichnet, aus Raffinerievorgängen, und Koks aus verschiedenen anderen Quellen wie Stahlmühlenoperationen, Koks aus Kohlevorläufern, einschließlich Kohleteer und synthetische organische Stoffe, die Koks oder fixierten Kohlenstoff ergeben. Der hier beschriebene nicht kristalline Kohlenstoff kann ein beliebiges kohlenstoffartiges Material sein, dass restliche flüchtige Stoffe enthält, wobei die flüchtigen Stoffe Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen und/oder Wasserstoff sind. Dies bedeutet im Allgemeinen, dass der nicht kristalline Kohlenstoff üblicherweise nicht bei einer Temperatur oberhalb von etwa 1000 bis 1400 °C kalziniert oder wärmebehandelt worden ist. Nicht kristalliner Kohlenstoff, der nicht bei einer Temperatur oberhalb von 1400 °C kalziniert worden ist und restliche flüchtige Stoffe enthält, zeigt wenigstens eine gewisse Löslichkeit in einer oder mehreren Arten oder Klassen von organischen Lösungsmitteln. Daher besitzt nicht kristalliner Kohlenstoff, der einen fixierten Kohlenstoffgehalt hat und der Teil der vorliegenden Erfindung ist, ein Merkmal oder mehrere der Merkmale, die die verbleibenden flüchtigen Stoffe betreffen, die eine Kohlenstoff-Wasserstoffbindung und/oder Wasserstoff enthalten, und (ii) weist wenigstens eine gewisse Löslichkeit in einer oder mehreren Arten oder Klassen von organischen Lösungsmitteln auf.

[0054] Es wurde eine begrenzte Anzahl Lösungsmittel untersucht, die bestimmte Klassen von Kohlenwasserstofflösungsmitteln repräsentieren, wie Alkohole, Ketone, Benzolringverbindungen und Lösungsmittel, von denen bekannt ist, dass sie ein starkes Solvatisierungsvermögen für Feststoffe haben. Die untersuchten Lösungsmittel umfassen Isopropylalkohol als Alkohol mit einem niedrigen Molekulargewicht, Furfurylalkohol als Alkohol mit hohem Molekulargewicht, Methyl-ethylketon (MER) und 1-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP).

[0055] Im Falle von fixierten Kohlenstoffverbindungen werden vorzugsweise solche mit einem möglichst hohen fixierten Kohlenstoffgehalt eingesetzt, die sich in dem Lösungsmittel lösen oder zumindest teilweise lösen. Beispielsweise kann Teer nur 30–60% fixierten Kohlenstoff enthalten und die 70–40 % flüchtigen Stoffe würden sich in vielen Lösungsmitteln lösen, jedoch würde aufgrund des hohen Gehalts an flüchtigen Stoffen eine poröse Kohlenstoffmatrix erhalten werden, vollständig graphitisierte Teilchen würden keine oder nur eine geringe Löslichkeit in einem Lösungsmittel aufweisen und Schwierigkeiten beim Durchdringen eines Graphitfasersstrangs oder einer Gewebearchitektur zeigen, wenn nicht der Durchmesser der Graphitteilchen kleiner als etwa 3,5 Mikrometer (3,5 μm) und vorzugsweise kleiner als etwa 1 μm wäre, sodass dann die Verstärkungsarchitektur durchdrungen werden kann.

[0056] Grüner Kohlenstoffkoks aus der Erdölindustrie ist eine der ökonomischsten Formen von erhältlichem Kohlenstoff, der einen typischen fixierten Kohlenstoffgehalt von 80–85 % und annähernd 20–15 % flüchtige Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur, der er ausgesetzt war, aufweist. Ein Erdölkoks wie Asbury #4357 (TM), der bei 1482 °C kalziniert worden ist, hat einen angegebenen Kohlenstoffgehalt von mehr als 99 % mit weniger als einem halben Prozent an flüchtigen Stoffen. Wird grüner Kohlenstoffkoks unter Luftausschluss kalziniert oder wärmebehandelt, treten folgende Gewichtsverluste auf.

Tabelle I

Gewichtsverlust/verbleibende flüchtige Stoffe in grünem Kohlenstoffkoks

| Behandlungstemperatur °C | Gewichtsverlust % | berechnete verbleibende flüchtige Stoffe % |
|--------------------------|-------------------|--|
| 800 | 6,5 | 6,5 |
| 1000 | 12,3 | 0,7 |
| 1400 | 12,6 | 0,4 |

[0057] Nach einer Kalzinierung oder Wärmebehandlung auf 1000 °C verbleibt nur ein geringer Anteil an flüchtigen Stoffen, der jedoch einen ausreichenden Gehalt an verbleibendem Wasserstoff und/oder Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen enthält, um wenigstens eine gewisse Löslichkeit in ausgewählten Lösungsmitteln zu erhalten. Die Löslichkeit von ausgewählten Kohlenstoffen in ausgewählten Lösungsmitteln ist in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Löslichkeit in Gewichtsprozent bei Raumtemperatur von Kohlenstoffprodukten in gegebenen Lösungsmittel

| Kohlenstoffart | Lösungsmittel | | | | |
|--|---------------|-----|-----|--------|-----|
| | IPA | MEK | FA | Toluol | NMP |
| gcc wie erhalten | 2 | 4,3 | 28 | 1 | 94 |
| Asbury #4357 (TM) Erdölkoks kalziniert auf 1482 °C | 1,2 | 0,5 | 27 | 1 | 90 |
| Ruß | Neg | Neg | Neg | Neg | Neg |
| Graphit | Neg | Neg | Neg | Neg | 29 |
| gcc kalziniert 800 °C | 2 | 14 | 18 | 3 | 10 |
| gcc kalziniert 1000 °C | 1,4 | 1 | 12 | 7 | 7 |
| gcc kalziniert 1400 °C | 3 | 3 | 13 | 3 | 3 |

IPA = Isopropylalkohol

Neg = vernachlässigbar (negligible)

MEK = Methylethylketon

FA = Furfurylalkohol

NMP = 1-Methyl-2-pyrrolidinon

gcc = grüner Kohlenstoffkoks

[0058] Natürlich ist festzustellen, dass die Löslichkeit des Kohlenstoffproduktes steigt, wenn das Lösungsmit-

tel erwärmt wird. Beispielsweise wurde NMP, dessen Siedepunkt annähernd 80 °C/10 mm beträgt, unter Umgebungsdruck auf 60 °C erwärmt, und es wurde festgestellt, dass die Löslichkeit des Kohlenstoffproduktes annähernd doppelt so groß war wie bei Raumtemperatur. Es wurde zudem festgestellt, dass die Menge an Kohlenstoffteilchen, die von einem gegebenen Lösungsmittel solvatisiert wurde oder die in einem gegebenen Lösungsmittel löslich war, um so größer war, je kleiner die Größe der Kohlenstoffteilchen war.

[0059] Durch den Einsatz von Kohlenstoffprodukten mit wenigstens gewisser Löslichkeit in einem Lösungsmittel vermischt mit einem wärmehärtenden oder thermoplastischen Matrixvorläufer kann eine sehr hohe Kohlenstoffausbeute erzielt werden. Je höher die Kohlenstoffausbeute ist, umso niedriger ist die Porosität der erhaltenen Kohlenstoffmatrix. Ein herkömmlicherweise eingesetztes synthetisches Harz zur Herstellung von C-C-Verbundwerkstoffen ist Phenolharz wie Borden Chemical Company B1008 (TM), das wärmehärtend ist. Wird Phenolharz B1008 (TM) einem Graphitgewebe zugesetzt und zur Erzeugung einer Kohlenstoffmatrix erwärmt, beträgt die Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute oder die Ausbeute an fixiertem Kohlenstoff annähernd 50 % wie es in Tabelle III im Vergleich mit Kohlenstoffausbeuten von anderen erfindungsgemäßen Formulierungen gezeigt ist.

[0060] Im Vergleich dazu wurde für ein synthetisches Mesophasepech hoher Qualität Mitsubishi AR (TM) eine Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute von 70 angegeben. In Verbindung mit Phenolharz wurde eine Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute von 75 % erzielt, die höher ist, als jede der vorstehend angegebenen.

[0061] Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, erhöht sich die Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute beträchtlich, wenn fixierte Kohlenstoffteilchen solvatisiert werden und dem Harz zugesetzt werden. Das Harz kann mit Pech vermischt sein und auch solvatisierte Kohlenstoffteilchen mit ähnlichen Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeuten enthalten.

Tabelle III

| Matrixvorläuferzusammensetzungen | Prozent Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeuten |
|----------------------------------|--|
| Phenolharz | 50 |
| Phenolharz – 25 % Erdölkoks* | 75 |
| Phenolharz – 50 % Erdölkoks | 92 |
| PAA | 84 |
| PAA – 25 % Erdölkoks | 91 |
| PAA – 50 % Erdölkoks | 96 |
| Phenolharz – 10 % AR Pech** | 94 |
| 40 % 2 Mikrometer gcc | |

*Erdölkoks kalziniert bei 1482 °C, 97 % Kohlenstoff

**Mitsubishi AR (TM) Mesophasepech

[0062] Es ist eindeutig, dass die Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute beträchtlich erhöht werden kann, wenn Matrixformulierungen mit fixiertem Kohlenstoff eingesetzt werden, wodurch die Porosität der fertigen Kohlenstoffmatrix ohne dass eine Reimprägnierung erforderlich ist, verringert wird.

[0063] Ist jedoch eine Reimprägnierung wünschenswert oder erforderlich, ist eine offene Porosität zwingende Voraussetzung. Thermoplasten ergeben üblicherweise eine Matrixmikrostruktur mit höherer offener Porosität als wärmehärtende Materialien und insbesondere Phenolharz, von denen bekannt ist, dass sie abhängig vom Pyrolyseprotokoll eine geschlossener Porosität ergeben. Bei Verwendung von Kohlenstoffteilchen mit gewisser Löslichkeit in einem Lösungsmittel mit wärmehärtbaren Stoffen wird eine Matrix mit geringerer geschlossener Porosität als mit wärmehärtbaren Stoffe allein erhalten. Wenn daher offene Porosität für einen C-C-Ver-

bundwerkstoff gewünscht wird, werden vorzugsweise Formulierungen mit Kohlenstoffteilchen sowie mit thermoplastischen Bestandteilen oder beidem eingesetzt.

[0064] Um die kleinst mögliche Porosität für den C-C-Verbundwerkstoff zu erhalten, sollten für die Matrixformulierung Kohlenstoffteilchen mit einem hohen Gehalt an fixiertem Kohlenstoff mit einer Teilchengröße, deren Durchmesser wenigstens $\frac{1}{2}$ und vorzugsweise weniger als % des Durchmessers der Graphitfaserverstärkung und am bevorzugtesten 2 Mikrometer ($2\ \mu\text{m}$) oder weniger beträgt, wobei die Kohlenstoffteilchen zusammen mit einem Lösungsmittel, das wenigstens eine gewisse Löslichkeit für die Kohlenstoffteilchen in dem Lösungsmittel aufweist, eingesetzt werden, und in Kombination mit einem wärmehärtbaren, thermoplastischen oder einer Mischung aus beiden eingesetzt werden, wobei die Kohlenstoffverbrennungsrückstandsausbeute über 90% und vorzugsweise über 92–93 % beträgt, wobei sie jedoch in flüssigem Zustand vorliegt, um die Durchdringung des Graphitverstärkungsstrangs oder der Gewebearchitektur während der Preprägstufe zu erleichtern. Solch eine Formulierung, bei der das Lösungsmittel während der Verfestigungsstufe der Formung eines Graphitverbundwerkstoffes verdampft wird, ergibt einen C-C-Verbundwerkstoff mit sehr geringer Porosität in einem einzigen Schritt, ohne dass eine kostenintensive Reimprägnierung zur Verringerung der Matrixporosität erforderlich ist. C-C-Verbundstoffe mit einer Matrix mit niedriger Porosität haben bessere Verbundwerkstoffeigenschaften wie Festigkeit, thermische Leitfähigkeit und so weiter.

Whiskern

[0065] Um einen Abbau der Faserfestigkeit in Folge der Siliziumcarbidumwandlung und/oder des Wachstums von Siliziumcarbidwhiskern zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass die Kinetik der Siliziumcarbidbildungsreaktionen ziemlich langsam sein muss. Schnelle Reaktionen, bei denen die Oberfläche einer Graphitfaser bis zu einer Dicke von mehr als etwa $0,1\ \mu\text{m}$ zu Siliziumcarbid umgewandelt wird, haben eine schwerwiegende Abnahme der Festigkeit der Faser zur Folge. Wachsen Whisker während der Graphitfaserbehandlung in weniger als einigen Stunden, wird die Festigkeit der Graphitfaser verringert, sodass sie als Strukturverstärkung ohne Wert ist.

[0066] Es gibt verschiedene Ansätze zur Kontrolle der Kinetik der Siliziumcarbidbildungsreaktionen. Diese betreffen die Reaktanten zur Bildung von gasförmigem Siliziumoxid, die Temperatur der Reaktion und die Konzentration oder Zusammensetzung der Reaktanten in der Gasphase, wobei diese alle voneinander unabhängig sind. Die Volumenänderung von verschiedenen gasförmigen Siliziumverbindungen, die mit festem Kohlenstoff reagieren, ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle IV

Änderung des Molvolumens durch Reaktion von Silizium mit Kohlenstoffen verschiedener Dichte unter Ausbildung von SiC.

| Reaktion | % Änderung des Molvolumens, Kohlenstoff mit $1,9\ \text{g/cm}^3$ | % Änderung des Molvolumens, Kohlenstoff mit $1,5\ \text{g/cm}^3$ | Kohlenstoffdichte in g/cm^3 zur Vermeidung von Änderungen des Molvolumens |
|--|--|--|--|
| $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ | +98 | +56 | 0,96 |
| $\text{SiO} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$ | -1,2 | -22 | 1,92 |
| $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ | -34 | -48 | 2,88* |

*maximale theoretische Dichte von Graphit ist 2,2

[0067] Diese Tabelle belegt die Bedeutung einer sorgfältigen Kontrolle der gasförmigen Bestandteile, die zur Umwandlung des Kohlenstofftargets zu SiC eingesetzt werden, und die Bedeutung der Dichte des Graphitvorläufermaterials. Eine große Zunahme des Molvolumens ist ein Ergebnis des Einbaus von Si in die Kohlenstoffstruktur ohne dass zusätzliche Kohlenstoffatome entfernt werden wie es am Beispiel der Umwandlung unter Verwendung von gasförmigen Si ersichtlich ist. Das Ergebnis dieser großen Zunahme des Molvolumens ist ein Verschluss der Poren im monolithischen Kohlenstoff, sodass weitere Reaktionen im Wesentlichen nicht

mehr stattfinden, und Brüche oder Risse aufgrund der großen Volumenänderungen wie in Tabelle IV gezeigt. Bei Kohlenstofffasern führen radiale und longitudinale Risse in der Faser zu sehr niedriger Festigkeit. Andererseits führt gasförmiges SiO_2 zu einer wesentlichen Verringerung des Molvolumens aufgrund der Entfernung von zwei Kohlenstoffatomen für jedes gebildete Atom SiC . Das Ergebnis dieser Reaktion ist die Oxidation der Faser oder Kohlenstoffstruktur, die zu einer hohen Porosität und einer löchrigen und erodierten Oberfläche führt. Fasern mit diesen Erscheinungen haben großteils verringerte Festigkeiten und können zu Pulver reduziert werden, während monolithische Strukturen eine Zunahme der Porosität (Abnahme der Dichte) und wesentliche Festigkeitsverluste aufweisen.

[0068] Der erste Schritt der Reaktion zur Ausbildung von SiC durch Umwandlung der Kohlenstoffoberfläche oder zum Wachsen von SiC -Whiskern auf der Oberfläche besteht aus den folgenden 3 Stufen:

- 1) Erzeugung der gasförmigen Reaktanten
- 2) Transport der gasförmigen Reaktanten zur Reaktionsoberfläche
- 3) Reaktion mit dem Target unter Ausbildung von SiC als Beschichtung und/oder Whisker.

[0069] Die erste Stufe ist die Erzeugung von gasförmigen Spezies für die Umwandlung, wobei Metallsuboxide wegen der nachstehenden Gründe die bevorzugte Spezies sind: Die Gesamtreaktion der Erzeugung von Metallsuboxiden als Reaktionsspezies kann wie folgt dargestellt werden:



wobei M_yO_x ein Standardmetalloxid ist, R' und R'' Reduktionsmittel zur Reduktion des Metalloxyds zu Suboxiden sind, und t , y , x , n und m stöchiometrische Konstanten sind.

[0070] R' und R'' können entweder Metalle oder Kohlenstoff sein; demgemäß können die entsprechenden R'_nO_{t-m} und R''_mO_{t-m} verschiedene Metallsuboxide sein, mit der Folge, dass ein Carbidgegemisch gebildet wird, oder können Kohlenstoff sein, sodass Kohlenmonoxid erzeugt wird.

[0071] Für die chemische Gasreaktion zur Erzeugung von SiC können gemäß der allgemeinen Reaktion verschiedene Reaktanten eingesetzt werden, wobei je nach eingesetzten Reaktanten und thermodynamischen Bedingungen verschiedene gasförmige Spezies erzeugt werden.

[0072] Mögliche Reaktionen zur Erzeugung von gasförmigen SiO -Spezies sind:



[0073] In der Gleichung (2) sind M und R' Si , $t = 1$, $y = 1$, $x = 2$ und $n = 1$, während in Gleichung (3) M und R' Si sind, R'' C ist und t , y , x , y , n und m 1, 1, 2, 1 beziehungsweise 1 sind.

[0074] Sobald sie erzeugt worden ist, wird die gasförmige SiO -Spezies zur Reaktionsstelle transportiert und die Reaktion erfolgt unter Bildung einer Umwandlungsoberfläche gemäß dem folgenden Schema:



[0075] Falls Wachstum von Whiskern auf der Kohlenstofffaseroberfläche oder auf anderen Oberflächen erwünscht ist, ist die Reaktion wie folgt:



[0076] Die Reaktionen 4 und 4a können gleichzeitig ablaufen oder eine kann gegenüber der anderen gefördert werden, indem der Gasphase Kohlenstoff wie Methan oder CO zugesetzt wird. Die Reaktion mit CO ist $\text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{(g)} = \text{SiC}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$ (4b). Es wurde beobachtet, dass der Zusatz von CO die Whiskerbildung fördert sowie die Abnahme der Festigkeit der Graphitfasern verringert.

[0077] Obwohl als Beispiel SiO verwendet worden ist, können in der Praxis verschiedene Arten von gasförmigen Spezies abhängig von der Art und dem Verhältnis der Reaktanten im Gasgenerator und den thermodynamischen Bedingungen eingesetzt werden. Eine genaue Kontrolle der Art und der Konzentration der Gasspezies in der Reaktion ist wichtig, um eine kontrollierte Reaktion des Targets wegen der großen Änderung des

Molvolumens zu erzielen, die das Ausmaß und die Art der Reaktion (SiC-Oberfläche oder SiC-Whisker), oder die Mikrostruktur und die resultierende Festigkeit des Kohlenstoff/SiC nachteilig beeinflussen kann. Das gilt insbesondere für Fasern, die allgemein eine geringe Porosität haben, sodass deren entgültige Faserfestigkeit extrem empfindlich auf mögliche Molvolumenänderungen reagiert. Zusätzlich zu der Gleichung zur Erzeugung von SiO gibt es zwei weitere mögliche gasförmige Spezies als Reaktanten, die wie folgt in die Reaktion zur Erzeugung von SiC eingreifen können:



[0078] Wahrscheinlich können alle diese Reaktanten in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen gleichzeitig auftreten, die kontrolliert werden müssen, um eine Abnahme der Festigkeit zu verhindern, und um eine gleichförmig hohe Festigkeit der Graphitfaser mit Whiskern und/oder Oberflächenreaktion zu erzielen.

[0079] Unter Verwendung von Oxiden oder Suboxiden zur Erzeugung von Whiskern können auch andere Carbidwhisker ausgebildet werden. Beispielsweise ergeben B_2O_3 oder B_2O_2 B_4C -Whisker. Von allen carbidbildenden Elementen können Whisker oder Whisker mit gemischter Zusammensetzung erhalten werden. Werden zwei oder mehrere Reaktanten eingesetzt, werden gemischte Carbidwhisker oder beide Carbidwhisker erzeugt.

BEISPIELE

1. Ein Matrixvorläufer wurde hergestellt, indem Phenolharz 1008 (TM) der Borden Company mit Isopropylalkohol im Verhältnis 1:1 vermischt wurde. Grüner Kohlenstoffkoks (gcc) wurde auf weniger als 4 Mikrometer ($4\text{ }\mu\text{m}$) vermahlen und sorgfältig mit dem Phenolharz-Alkoholgemisch im Verhältnis 1:1 vermischt. Verstärkungsmaterial aus $\frac{1}{4}$ Inch (0,64 cm) langen Graphitfaserelementen wurde dann mit der Mischung aus Phenolharz-Alkohol und Kohlenstoffmatrix zusammen gegeben. Nach dem Vermischen zur Dispersion der Verstärkungselemente in der gesamten Matrix wurde der Alkohol abgedampft, wobei eine Paste zurückblieb, die zur Netzform-Formung in einem geschlossenen Werkzeug, Blase, Autoklaven u.s.w. geeignet war. Es wurde ein Formteil in Form eines Kolbens mit einem Stahlwerkzeug und unter Erhöhung der Temperatur des Werkzeugs auf $185\text{ }^\circ\text{C}$ zum Aushärten oder Fixieren des wärmehärtbaren Phenolharzes hergestellt. Der geformte Kolben wurde dem Werkzeug entnommen und auf $870\text{ }^\circ\text{C}$ unter Inertatmosphäre aus Argongas (es kann auch ein Vakuumofen eingesetzt werden) erhitzt, wobei ein C-C-Verbundwerkstoff mit einer Dichte erzeugt wurde, für die 1,5 g/cc gemessen wurde und mit einer Biegefestigkeit von 50 MPa.
2. Beispiel 1 wurde wiederholt und der geformte Kolben wurde auf eine Pyrolysetemperatur von $1800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei ein Verbundwerkstoff mit einer Dichte von 1,6 g/cc und einer Festigkeit von 80 MPa erhalten wurde.
3. Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei ein kommerzielles Harz mit der Bezeichnung AR (TM) von Mitsubishi anstelle des Phenolharzes verwendet wurde, wobei ein Verbundwerkstoff mit einer Dichte von 1,58 g/cc und einer Festigkeit von 75 MPa erzeugt wurde.
4. AR Pech gemäß Beispiel 3 wurde in NMP-Lösungsmittel gelöst, um ein 40% Pech zu erhalten. Grüner Kohlenstoffkoks (gcc), der auf weniger als 2 Mikrometer ($2\text{ }\mu\text{m}$) vermahlen war, wurde sorgfältig mit dem 40% Pech in einem Verhältnis von 1:1, bezogen auf die Kohlenstoffausbeute des Pechs, vermischt. Es wurden diskontinuierliche Fasern T300 (TM) mit $\frac{1}{4}$ Inch (0,64 cm) Länge mit dem 40% Pech vermischt, um eine 50 Verstärkung zu erhalten, bezogen auf die Kohlenstoffausbeute des Pechs. Das Lösungsmittel wurde bis zum Erhalt einer Paste abgedampft, die dann gemäß Beispiel 1 zu einem Kolben geformt wurde, worauf sich eine Pyrolyse unter Erwärmung auf $1800\text{ }^\circ\text{C}$ wie in Beispiel 2 anschloss. Für die Dichte des pyrolysierten Kolbens wurde ein Wert von 1,65 g/cc bei einer Biegefestigkeit von 90 MPa festgestellt.
5. Beispiel 1 wurde unter Verwendung von T300 (TM) diskontinuierlichen Graphitfasern mit einer Länge von $\frac{1}{2}$ Inch (1,27 cm) wiederholt, die mit SiC gewiskert worden waren, wobei ein Verfahren eingesetzt worden war, das die Festigkeit der Graphitfasern nicht wesentlich verringerte. Die entgültige Dichte des pyrolysierten Kolbens war 1,58 g/cc und die Biegefestigkeit 100 MPa.
6. Ein Matrixvorläufer bestehend aus einer Mischung aus NMP-Lösungsmittel, AR-Pech, Phenolharz und grünem Kohlenstoffkoksteilchen (gcc) von weniger als 3 Mikrometer ($3\text{ }\mu\text{m}$) Durchmesser wurden eingesetzt, sodass ein 1:1 Kohlenstoffverhältnis für Pech plus Phenolharz zu grünem Kohlenstoffkoks (gcc) erhalten wurde, sodass ein Kohlenstoffverhältnis von 1:1 für Pech plus Phenolharz und gcc erhalten wurde. Diskontinuierliche T300 (TM)-Fasern, die gewiskert worden waren (ohne dass die Festigkeit der ursprünglichen Graphitfaser wesentlich verringert wurde), wurden der Mischung zugesetzt, sodass ein Faservolumen von 50% in der Matrix in carbonisiertem Zustand erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde abge-

dampft, bis sich eine Paste ausbildete, die dann zu einer Ventilform geformt wurde, worauf unter Erhitzen auf 1200 °C in Inertatmosphäre aus Argon pyrolysiert wurde. Die Dichte des Verbundwerkstoffes war 1,62 g/cc mit einer Biegefestigkeit von 120 MPa.

7. Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei Koksteilchen eingesetzt wurden, die aus Pech erhalten wurden, das auf 1200 °C kalziniert worden war, und wobei die Teilchen, deren Größe in einem Bereich von -10 mesh + 200 mesh lag, teilweise zu SiC umgewandelt worden waren, wobei SiC Whisker aus der Oberfläche der Teilchen wuchsen. Die Dichte des fertigen C-C-Verbundwerkstoffes war 1,6 g/cc mit einer Biegefestigkeit von 80 MPa.

8. Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei zusätzlich eine Organoborverbindung eingesetzt wurde, nämlich ein Carboran (Vinyl-o-Carboran), das in einer Menge zugemischt wurde, die eine Ausbeute von 10% B ergab, (zusätzlich zu den gewhiskerten T300 (TM)-Fasern) bezogen auf Kohlenstoff in der Matrix, wobei nach Pyrolyse gemäß Beispiel 6 ein Gehalt von 10 % Bor in der Matrix erhalten wurde, der aufgrund der Bildung von etwas Borcarbid zu einer Erhöhung der Verschleißfestigkeit sowie zu einer erhöhten Oxidationsbeständigkeit beitrug. Die Dichte war 1,68 g/cc und die Biegefestigkeit 50 MPa.

9. Beispiel 8 wurde wiederholt, wobei anstelle von Carboran Polycarbosilan als Zusatz zu der Mischung gemäß Beispiel 6 eingesetzt wurde, wobei SiC mit dessen Begleitbeiträgen wie Härte, Verschleißfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit erhalten wurde.

10. Beispiel 9 wurde wiederholt, wobei sowohl Vinyl-o-Carboran (gemäß Beispiel 8) und Polycarbosilan (gemäß Beispiel 9) zugesetzt worden, wobei sowohl Bor als auch Silizium und deren Carbide erhalten wurden einschließlich ihrer Beiträge insbesondere zur Oxidationsbeständigkeit aufgrund der Ausbildung einer $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Mischung, von der bekannt ist, dass sie eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit ergibt. Diese Additive erhöhten zudem den CTE (thermischer Expansionskoeffizient (coefficient of thermal expansion)) des Verbundwerkstoffes, wodurch für Kolben eine bessere Passgenauigkeit mit dem Wandfutter des Metallzylinders erhalten wird.

11. Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei sehr feines 3–5 Mikrometer (3–5 μm) Titanpulver zugesetzt wurde, das bei der Pyrolyse TiC ausbildet, mit der Begleiterscheinung, dass es bei Oxidation TiO_2 bildet, von dem bekannt ist, dass es ausgezeichnete tribologische Eigenschaften sowie eine Zunahme der Expansion des Verbundwerkstoffes und Isotropie ergibt.

12. Beispiel 10 wurde wiederholt, wobei Titanpulver (zusammen mit Vinyl-o-Carboran und Polycarbosilan) zugesetzt wurde, um bei der Pyrolyse Bor, Silizium und Titan zu erhalten.

13. Ein achtbindiges Satingeflecht mit 3K T300 (TM) Fasergewebearchitektur wurde gewhiskert und mittels Vakuumsackverarbeitung imprägniert, wobei der Matrixvorläufer von Beispiel 6 eingesetzt wurde, und zur "B"-Stufe gehärtet, die nicht klebrig war. Das Gewebe wurde in unterschiedliche Formen von $\frac{1}{2}$ Inch (1,27 cm) Kreisen, $\frac{3}{8} \times \frac{1}{4}$ Inch (0,95 \times 1,91 cm) großen Rechtecken und zu $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ Inch (1,27 \times 1,27 cm) großen Quadraten geschnitten. Jede dieser Formen wurde dazu verwendet, einen Kolben mit 85 mm Durchmesser zu formen, mit anschließender Pyrolyse der Kolben auf 1800 °C gemäß Beispiel 6.

14. Beispiel 13 wurde wiederholt, wobei der Matrixvorläufer gemäß Beispiel 6 verwendet wurde, um beide $\frac{1}{2}$ Inch (1,27 cm) großen Quadrate gemäß Beispiel 6 aus 3K T300 (TM) Fasergewebe gemäß Beispiel 13 zu imprägnieren, und die Formung gemäß Beispiel 5 wurde wiederholt, um diskontinuierliche gewhiskerte Graphitfasern zu erhalten, um eine für die Formung bereite Kolbenstruktur zu erzeugen. Es wurden annähernd gleiche Mengen an Gewebequadraten und Fasern verwendet, um diesen Verbundwerkstoff zu bilden, der gehärtet wurde und für die Formung eines Kolbens eingesetzt wurde, der gemäß Beispiel 13 pyrolysiert wurde.

15. Beispiel 14 wurde wiederholt, wobei die Form so mit dem Verbundwerkstoff gefüllt wurde, dass die Gewebequadrate im Bereich des Kolbenbodens und die diskontinuierlichen Fasern des Verbundwerkstoffes im Saumbereich vorlagen.

16. Gewhiskertes Gewebe im "B"-Zustand wurde gemäß Beispiel 13 hergestellt und zu 85 mm Kreisen geschnitten. Diese Kreise wurden in der Kolbenform zu einem 11-lagigen Stapel aufgestapelt zur Ausbildung des Bodens des Kolbens mit 85 mm Durchmesser. Diskontinuierliche gewhiskerte Fasern gemäß Beispiel 5 wurden in die Form zur Ausbildung des Saums und zum Aufbau der Bolzenbereiche gegeben und geformt und gemäß Beispiel 1 pyrolysiert, um einen Kolben mit einem Verstärkungsmaterial zu erhalten, wobei der Boden aus einem kontinuierlichen gewhiskerten Graphitstoff und der Saum aus einer diskontinuierlichen Graphitfaser gebildet ist.

17. Graphitpulver mit einem Größenbereich von -10 mesh + 325 mesh wurde mit zerkleinerten diskontinuierlichen Graphitfasern von $\frac{1}{4}$ Inch (0,64 cm) Länge vermischt und gewhiskert, um eine Abnahme der Faserfestigkeit zu verhindern. Das gewhiskerte Kohlenstoffverstärkungsmaterial wurde mit einem 1:1 Gemisch aus Phenolharz und gcc Teilchen mit einer Größe von weniger als 2 Mikrometer (2 μm) vermischt, um eine Zusammensetzung mit 40% Verstärkung-60 % Matrix nach Pyrolyse zu erhalten. Diese Mischung wurde zu einer Saumanordnung eines Kolbens mit erhöhter Dicke für den Bolzenschluss extrudiert, manchmal auch als Pultrusion bezeichnet. Die Härtung erfolgte bis zum "B"-Zustand. Es wurde ein Bodenbereich

erzeugt, wobei ein Verstärkungsmaterial aus Graphitstoff, das auf den Durchmesser des Kolbenbodens zugeschnitten wurde, und einer Matrix aus 1:1 Phenolharz-gcc verwendet wurde, und unter Druck zur "B"-Stufe gehärtet wurde. Der "B"-Stufenboden und der extrudierte "B"-Stufensaum wurden in eine Form gegeben und unter Druck bei 185 °C geformt, wobei die beiden Teile sich ohne Weiteres miteinander verbanden, so dass ein einteiliger Kolben erhalten wurde, der dann auf 1200 °C in einer Inertatmosphäre aus Argon pyrolysiert wurde.

18. Beispiel 17 wurde wiederholt und jeder vorgeformte Teil des Kolbens, das heißt der Boden und der Saum, wurde an der Verbindungslinie mit einer Phenolharz-Pech-Mischung beschichtet, die Silizium, Vinyl-o-Carboran und Titanpulver enthielt, die bei der anschließenden Pyrolyse eine stärkere Bindung zwischen den beiden Teilen ausbildete, aus denen das fertige Kolbenbauteil besteht.

19. Ein T300 (TM) 3K 8HS Gewebe wurde bei 1800 °C wärmebehandelt und dann SiC-gewhiskert, wobei ein SiO₂-Si-Generator bei 1450 °C verwendet wurde. Ein Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff wurde aus dem gewhiskerten Gewebe und einer Kohlenstoffmatrix auf Phenolharzbasis gemäß Beispiel 1 hergestellt. Zunächst wurden die Kohlenstoff-Polymer-Verbundwerkstoffe bei 185 °C und einem Druck von 1 ksi (6,9 N) geformt. Anschließend wurde eine Wärmebehandlung bei 870 °C durchgeführt, um die Phenolmatrix zu carbonisieren. Zur Verdichtung des Verbundwerkstoffes wurden zwei Reimprägnierungen mit Phenolharz durchgeführt. Es wurden hohe Werte für die interlaminae Scherfestigkeit (ILS (interlaminar shear strength)) und die interlaminae Zugfestigkeit (ILT (interlaminar tensile strength)) von 35 beziehungsweise 15 MPa festgestellt.

20. Es wurde ein C-C-Verbundwerkstoff zum Vergleich hergestellt, wobei die gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 19 eingesetzt wurden und ein nur bei 1800 °C wärmebehandeltes Gewebe verwendet wurde (ohne SiC-Whisker). Die ILS- und ILT-Werte des Verbundwerkstoffes waren 7 MPa beziehungsweise 5 MPa.

21. Es wurden C-C-Verbundwerkstoffe hergestellt, wobei das T-300 (TM) 1K Gewebe und die Aufschläm-mung mit 50:50 grünen Kohlenstoffkoks/Phenolharz gemäß Beispiel 19 mit der Ausnahme verwendet wurden, dass NMP anstelle von Isopropylalkohol als Lösungsmittel verwendet wurde. Der Pressdruck betrug 5 MPa mit einer Durchdringungszeit von 0,3 Stunden (bei 85 °C) und einer Aufheizzeit von 0,3 Stunden, während der die Temperatur schrittweise erhöht wurde (von 85 °C auf 175 °C). Die Größe des grünen Kohlenstoffkoks variierte von 7,5 bis 2,5 µm. Die Pyrolysetemperatur betrug 2500 °C. Der erhaltene C-C-Verbundwerkstoff hatte eine Biegefestigkeit von 350 MPa, wobei die Matrix keine transversalen Risse aufwies. Im Vergleich dazu betrug die Biegefestigkeit eines bekannten C-C-Verbundwerkstoffes, der nach C-CAT mit sechs Infiltrationszyklen (bei einer Verarbeitungszeit von etwa einem Monat) erhalten wurde, 180 MPa.

22. Sumpfrückstände aus der Erdölraffinerie wurden auf 1000 °C kalzinert, wobei ein Gehalt an restlichen flüchtigen Stoffen von 10 % erhalten wurde. Das kalzinierte Koksprodukt wurde auf eine Größe vermahlen, wobei 50 % eine Größe von weniger als 4 Mikrometer (4 µm) aufwies. Der bei 1000 °C kalzinierte feine Koks wurde mit NMP-Lösungsmittel im Verhältnis 1:1 vermischt und eine Stunde bei 50 °C gerührt. Das solvatisierte Koks-NMP-Gemisch wurde mit Phenolharz von Borden Chemical Company 1008 (TM) und 20 % AR (TM) Pech vermischt, sodass ein Verhältnis von 40 % fixiertem Kohlenstoff aus dem Koks und 60 % Kohlenstoff aus der Phenolharz-Pech-Mischung erhalten wurde. Ein Graphitstrang mit 48.000 Fasern wurde mit dieser Matrixvorläufermischung vorimprägniert. Der Strang wurde zum "B"-Zustand verarbeitet und wurde auf ½ Inch (1,27 cm) Länge zerkleinert und anschließend zu einer flachen Folie mit 3 mm Dicke geformt und auf 1200 °C pyrolysiert. Der erhaltene Verbundwerkstoff hat eine Dichte von 1,76 g/cc und eine Festigkeit von 190 MPa.

23. Beispiel 22 wurde wiederholt, wobei 1 % Boran zur Matrix zugesetzt wurde und ohne Zerkleinerung des Strangs im "B"-Zustand. Die geformte Folie wurde auf 2500 °C pyrolysiert. Die Dichte betrug 1,99 g/cc und die Festigkeit war 450 MPa. Ein Röntgendiagramm zeigte, dass die Kohlenstoffmatrix vollständig zu Graphit kristallisiert war.

24. Es wurden C-C-Verbundwerkstoffstrukturen in Form von Ventilen und Zylinderwandfutter für Verbrennungsmaschinen hergestellt, wobei jeweils die Verfahren gemäß den Beispielen 6 bis 16 durchgeführt wurden.

25. Grüne Kohlenstoffkoksteilchen wurden auf 800 °C kalzinert und in Methylethylketon (MEK) gelöst, anschließend wurde Phenolharz zugesetzt, das ebenfalls in MEK löslich war. Das Kohlenstoffverhältnis aus gcc und aus Phenolharz betrug 1:1. Der Vorläufer aus Phenolharz-gcc in MEK wurde auf ein Graphitgewebe mittels einer Standardtechnik wie Bürsten, Walzen oder Eintauchen aufgebracht, um das Gewebe zu imprägnieren. Der flüssige Vorläufer durchtränkte den Graphitstrang des Graphitgewebeverstärkungsmaterials und es wurde nach der Pyrolyse eine gute Verteilung der Kohlenstoffmatrix festgestellt. Während des Erhitzens verflüchtigte sich MEK, wobei das gcc zusammen mit dem Phenolharz gut dispergiert in dem Graphitgewebe zurückblieb. Das Phenolharz wurde zur "B"-Stufe mit leichter Klebrigkeit verarbeitet. Das vorimprägnierte ("prepregged") Graphitgewebe kann mit Standardverfahren laminiert oder zu Stücken zur Formung von Netzformen wie Kolben, Ventilen und so weiter geschnitten werden. Nach Formung eines grünen

Verbundwerkstoffes und Erwärmen auf 165 °C, um das wärmehärtbare Phenolharz zu härten, wurde das grüne Bauteil auf 1200 °C pyrolysiert, wobei eine Kohlenstoffmatrix erhalten wurde. Eine Probe von Phenolharz-gcc wurde ebenfalls pyrolysiert und es wurde hierfür eine Kohlenstoffverbrennungsrückstandsprobe von 92 festgestellt. Der fertige C-C-Verbundwerkstoff hatte eine Dichte von 1,6 g/cc, die in einem einzigen Imprägnierungsschritt erzielt wurde. Es wurde festgestellt, dass die Dehnungsrate bis zum Versagen (strain to failure rate) von gehärteten Kohlenstoffverbundwerkstoffstrukturen nach dem Verfahren von Beispiel 25, wobei gcc in MEK gelöst worden war, bevor es auf das Graphitgewebe aufgebracht worden war, das zweifache der Dehnungsrate bis zum Versagen der gehärteten Kohlenstoffverbundwerkstoffstrukturen war, die hergestellt wurden, wobei gcc und Phenolharz ohne organisches Lösungsmittel vermischt wurden, bevor die Mischung auf das Graphitgewebe aufgebracht wurde.

26. Beispiele 1, 2, 5-19, 21-25 wurden wiederholt, wobei Polyarylacetylenharz (PAA) anstelle von Phenolharz verwendet wurde.

27. Ein Matrixvorläufer aus wärmehärtbarem Phenolharz mit 50 % grünem Kohlenstoffkoks und wobei die Matrix 0,25 % Carboran enthielt, wurde auf ein Verstärkungsmaterial aus P30X (TM) Graphitgewebe aufgebracht und bis zur Klebrigkeit zum "B"-Zustand verarbeitet.

Die nicht gehärtete Struktur, die Gewebestücke enthielt, wurde bei 1000 psi geformt und zur Aushärtung auf 165 °C erhitzt. Der gehärtete Verbundwerkstoff wurde auf 2300 °C pyrolysiert, wobei eine Dichte von 1,88 g/cc erhalten wurde, und die Röntgenbeugung (XRD) zeigte, dass die Matrix vollständig graphitisiert war und die thermische Leitfähigkeit über die Dicke des Bauteils betrug 30 WmK.

28. Beispiel 27 wurde wiederholt, wobei eine Pyrolysetemperatur von 3000 °C eingesetzt wurde. Die Dichte betrug 2,0 g/cc, die thermische Leitfähigkeit über die Dicke betrug 40 WmK.

29. Beispiel 28 wurde wiederholt, wobei ein Verstärkungsmaterial aus Strängen aus P30X (TM) eingesetzt wurde, wobei ein uniaxial ausgerichteter Verbundwerkstoff erhalten wurde. Die Dichte betrug 2,0 g/cc, die thermische Leitfähigkeit über die Dicke betrug 44 WmK und die longitudinale thermische Leitfähigkeit war 450 WmK.

30. Beispiel 29 wurde wiederholt, wobei eine Faserstrangorientierung von 6:1 eingesetzt wurde. Die Eigenschaften waren wie bei Beispiel 29 mit der Ausnahme, dass die longitudinale thermische Leitfähigkeit 400 WmK war.

31. Beispiel 25 wurde wiederholt, wobei das Verhältnis gcc: Phenolharz 70:30 war, wobei ein Verbundwerkstoff mit einer Dichte von 1,62 g/cc und einer Biegefestigkeit von 180 MPa erhalten wurde.

32. Beispiel 31 wurde wiederholt und der Matrixvorläufer wurde zwischen zwei Walzen auf ein Verstärkungsmaterial aufgebracht, das ein T300 (Warenzeichen, TM) Gewebe mit 19 × 19 Fadenstücken mit Würfelbindung enthielt. Die Walzen pressten die Matrixaufschlämmung in die Stränge des Gewebes. Das vorimprägnierte Gewebe wurde auf den "B"-Zustand verarbeitet und wurde bei 2500 psi zu einer Folie geformt, die zwölf Lagen enthielt, wobei bei 165 °C gehärtet wurde. Der grüne Verbundwerkstoff wurde auf 1200 °C carbonisiert, wobei eine Dichte von 1,72 g/cc und eine Biegefestigkeit von 250 MPa erhalten wurde.

33. Beispiel 32 wurde wiederholt, wobei ein Koks Asbury 4357 (Warenzeichen, TM) eingesetzt wurde, der auf 1200 °C kalziniert worden war und 0,4 % flüchtige Stoffe enthielt. Die Dichte betrug 1,68 g/cc und die Biegefestigkeit 290 MPa.

34. Asbury 4357 (Warenzeichen, TM) Koks gemäß Beispiel 33 wurde in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 mit Furfurylalkohol vermischt und in einer Kugelmühle sechs Stunden gemahlen. Ein Kohlenteerpech mit der Bezeichnung 15V (Warenzeichen, TM) von Allied Chemical Corporation wurde in kleine Stücke zerbrochen und zu der Kugelmühle gegeben. Nach weiteren sechs Stunden hatte sich das Kohlenteerpech in Furfurylalkohol gelöst, wobei eine Aufschlämmung mit dem Koks erhalten wurde, in der der Koks wie in Tabelle II angegeben, teilweise gelöst vorlag. Diese Matrixvorläufermischung wurde auf ein Graphitgewebe aufgetragen und zwischen Walzen gewalzt. Der Matrixvorläufer war leicht klebrig und wurde im Vakuum unter Erwärmung auf 200 °C geformt. Der geformte Verbundwerkstoff wurde an Luft erneut erhitzt, um das Pech zu stabilisieren. Der Verbundwerkstoff wurde auf 1800 °C pyrolysiert. Der erhaltene Verbundwerkstoff hatte eine Dichte von 1,78 g/cc und eine Verbundwerkstofffestigkeit von 275 MPa.

35. Ein Matrixvorläufer aus 50:50 PAA-Harz und gcc wurde auf ein Verstärkungsmaterial aus einer Graphitfaser gemäß Beispiel 22 aufgetragen und analog zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet. Der carbonisierte Verbundwerkstoff hat eine Dichte von 1,56 g/cc und eine Biegefestigkeit von 190 MPa.

36. Beispiel 35 wurde wiederholt, wobei Koks gemäß Beispiel 33 eingesetzt wurde. Die Verbundwerkstoffdichte betrug 1,76 g/cc und die Biegefestigkeit 295 MPa.

37. Ein Matrixvorläufer aus nicht kondensierbarem Phenolharz und Ceraset prekeramischen Polymer von DuPont Company wurde im Verhältnis 50:50 verwendet, um eine dreidimensionale Vorform einer Graphitverstärkung in Form einer Raketendüse zur infiltrieren. Die Pyrolyse wurde bei 1400 °C in einer Inertatmosphäre aus Argon durchgeführt. Nach drei Reimprägnierungen war die Porosität geringer als 7 %.

38. Der Matrixvorläufer gemäß Beispiel 37 wurde auf eine Graphitfaser aufgebracht und zu einem Verbundwerkstoff gemäß Beispiel 32 geformt. Die Dichte betrug 2,2 g/cc mit einer Biegefestigkeit von 260 MPa.

39. Phenolharz Borden B1008 (Warenzeichen, TM) wurde auf 135 °C erwärmt, sodass es hart wurde oder aushärtete und der größte Wasserteil während der Vernetzung ausgetrieben wurde. Das gehärtete Phenolharz wurde zu kleinen Teilchen granuliert und mit Ceraset vermischt, wobei eine stabile Flüssigkeit erhalten wurde. Dieses Flüssigkeitsgemisch wurde auf einen Graphitstoff aufgestrichen und zwischen Walzen gegeben. Der Prepreg wurde mit warmer Luft erhitzt und bis zu leichter Klebrigkeit gehärtet. Das Material im "B"-Zustand wurde bei 2000 psi geformt und auf 185 °C erhitzt, sodass das wärmehärtbare Ceraset (Warenzeichen, TM) härtete. Der gehärtete geformte Verbundwerkstoff wurde auf 1400 °C in Inertatmosphäre aus Argon pyrolysiert. Der erhaltene Verbundwerkstoff hatte eine Dichte von 2,6 g/cc und eine Festigkeit von 300 MPa. Mit Standardtests wurde festgestellt, dass dieser Verbundwerkstoff vollständig feuerbeständig war.

40. Beispiel 39 wurde wiederholt, wobei Koks gemäß Beispiel 33 vermischt mit NMP und dem Phenolharz eingesetzt wurde, die dann bei 135 °C gehärtet wurden. Der pyrolysierte Verbundwerkstoff hatte eine Dichte von 2,66 g/cc bei einer Biegefestigkeit von 330 MPa.

41. Das Verfahren zum Whiskern von Graphitfasern ohne wesentliche Reduzierung der Festigkeit der Graphitfasern wurde durchgeführt, wobei die erwärmten Graphitfasern durch eine Gasatmosphäre aus SiO₂ geführt wurden, um auf der Oberfläche der Graphitfasern SiC Whisker im Lichtbogen wachsen zu lassen, ohne dass eine wesentliche Umwandlung der Oberfläche zu SiC auftrat, die die Festigkeit der Graphitfasern verringern würde. Der gewhiskerte Graphitfaserstrang wurde durch eine Mischung aus NMP Lösungsmittel, Koks von 2 Mikrometer (2 µm), das auf 1000 °C kalziniert worden war, und Phenolharz gezogen, so dass das Matrixverhältnis nach der Pyrolyse 1:1 betrug.

Der Strang wurde zum "B"-Zustand verarbeitet und dann zu Stücken von ¼ und ½ Inch (0,64 und 1,27 cm) geschnitten, die zu einer Kolbenarchitektur unter Härtung bei 180 °C geformt wurden. Die geformten Kolben wurden auf 1800 °C pyrolysiert, wobei eine Porosität von 13 % erhalten wurde. Der Kolben wurde dann einer chemischen Dampfinfiltration (CVI (chemical vapor infiltration)) unterzogen, wobei sich die Porosität auf 7 % verringerte.

42. Beispiel 11 wurde wiederholt, wobei 10 % Aluminiumtitanat zugesetzt wurde, wodurch sich der thermische Expansionskoeffizient verringerte und beinahe isotrop wurde mit 0,5 Teilen pro Million pro °C.

43. Eine Formulierung aus Phenolharz (Phenolharz mit 25 % IPA (Isopropylalkohol)) und Koksteilchen im Verhältnis 1:1 wurde auf das Gewebe gemäß Beispiel 32 gegeben, und unter Druck bei 2500 psi auf 185 °C gehärtet und in Argon auf 1800 °C pyrolysiert, um die Auswirkung der Teilchengröße auf die Festigkeit des Verbundwerkstoffes zu demonstrieren.

| Größe der Kohlenstoffteilchen | Festigkeit nach Härtung auf 185 °C MPa | Festigkeit nach Pyrolyse auf 1800°C MPa |
|-------------------------------|--|---|
| 10µ | 220 | 125 |
| 4µ | 350 | 175 |
| 2µ | 740 | 270 |

[0080] Aus diesem besonderen 1:1 Vergleich wird ersichtlich, dass die Festigkeit um so größer ist, je kleiner die Teilchengröße ist. Die Festigkeit des Verbundwerkstoffes wird auch durch die Art der Graphitverstärkung, das Lösungsmittel, das zur Lösung der Kohlenstoffteilchen verwendet wird, die Formungs- und Härtungsbedingungen, die Pyrolyserate und Pyrolysetemperatur beeinflusst.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffverbundwerkstoffes, das die folgenden Schritte umfasst:

- Herstellung einer Matrix enthaltend eine Mischung aus nicht kristallinen Kohlenstoffpartikeln, die in einem organischen Lösungsmittel löslich sind, ein Bindemittel aus einem organischen Kohlenstoffvorläufer mit einer flüssigen Phase, und ein organisches Lösungsmittel, das die nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel solvatisiert und die nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel wenigstens teilweise löst, so dass eine Lösung aus dem nicht kristallinen Kohlenstoff und dem Bindemittel gebildet wird, wobei die nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel weiter dadurch gekennzeichnet sind, dass sie verbleibende Kohlenwasserstoffbindungen enthalten;
- Ausbilden einer nicht gehärteten Struktur, indem die Mischung, die die Matrix enthält, mit einem Verstärkungsmaterial kombiniert wird; und
- Aushärten der nicht gehärteten Struktur, in dem sie unter nicht oxidierenden Bedingungen pyrolysierender

Wärme ausgesetzt wird, um so den Kohlenstoffverbundwerkstoff zu bilden;

dadurch gekennzeichnet, dass die nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel nicht oberhalb einer Temperatur von 1400 °C kalziniert worden sind, und dass das Lösungsmittel Isopropylalkohol, Methylethylketon, 1-Methyl-2-pyrrolidon oder Toluol ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verstärkungsmaterial eine Gewebearchitektur umfasst, die mit der Matrixmischung imprägniert ist und in eine zwei- oder dreidimensionale Anordnung gebracht worden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Verstärkungsmaterial sowohl zahlreiche diskontinuierliche Verstärkungselemente umfasst, die in der Matrixmischung dispergiert sind, als auch ein Gewebe, das mit der Matrixmischung imprägniert ist, in der die Verstärkungselemente dispergiert sind.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das organische Lösungsmittel in einer Menge vorliegt, die so gewählt worden ist, dass eine Aufschlammung ausgebildet wird, in der der nicht kristalline Kohlenstoff wenigstens teilweise gelöst vorliegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der nicht kristalline Kohlenstoff im Wesentlichen aus teilweise kalziniertem Koks besteht, der chemische Bindungen mit Kohlenstoffatomen enthält und bei einer Temperatur unterhalb 1200 °C gasförmig wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bindemittel ein Polymerharz enthält, das einen Kohlenstoffverbrennungsrückstand von wenigstens 50 % hat.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Bindemittel Pech enthält.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bindemittel eine Mischung aus Pech und Polymerharz enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verstärkungsmaterial Graphitfasern enthält.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verstärkungsmaterial ein Gewebe aus Graphit enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 9, umfassend eine Vorstufe, in der die Verstärkungselemente aus Graphitfaser verwhiskert werden, indem Carbidwhisker darauf gebildet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10, umfassend eine Vorstufe, wobei das Verstärkungsmaterial aus Graphitgewebe verwhiskert wird, indem Carbidwhisker darauf ausgebildet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Carbidwhisker Siliziumcarbid sind, die auf den Graphitfasern oder dem Gewebe ausgebildet werden, indem gasförmiges Siliziummonoxid über den Graphit geleitet wird, der verwhiskert werden soll.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das gasförmige Siliziummonoxid mit gasförmigem Kohlenstoffmonoxid vermischt ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, wobei der mittlere Durchmesser der nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel kleiner ist als der halbe Durchmesser der Graphitfasern des Verstärkungsmaterials.

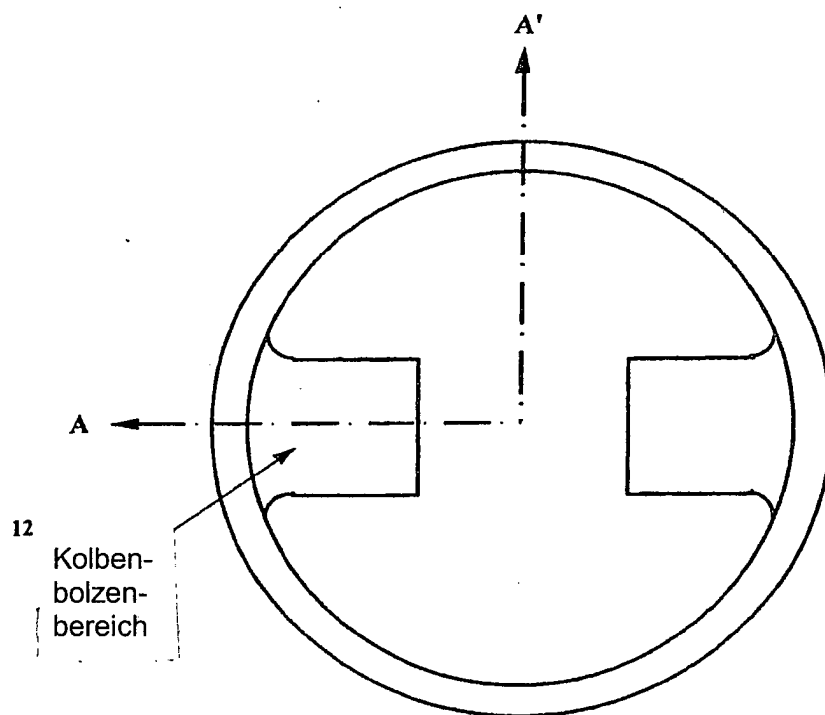
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Durchmesser der nicht kristallinen Kohlenstoffpartikel zwei Mikrometer (2 µm) nicht übersteigt.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gemäß dem zudem der pyrolysierte Kohlenstoffverbundwerkstoff einer chemischen Dampfinfiltration unterzogen wird, um die Porosität des pyrolysierten Kohlenstoffverbundwerkstoffes zu verringern.

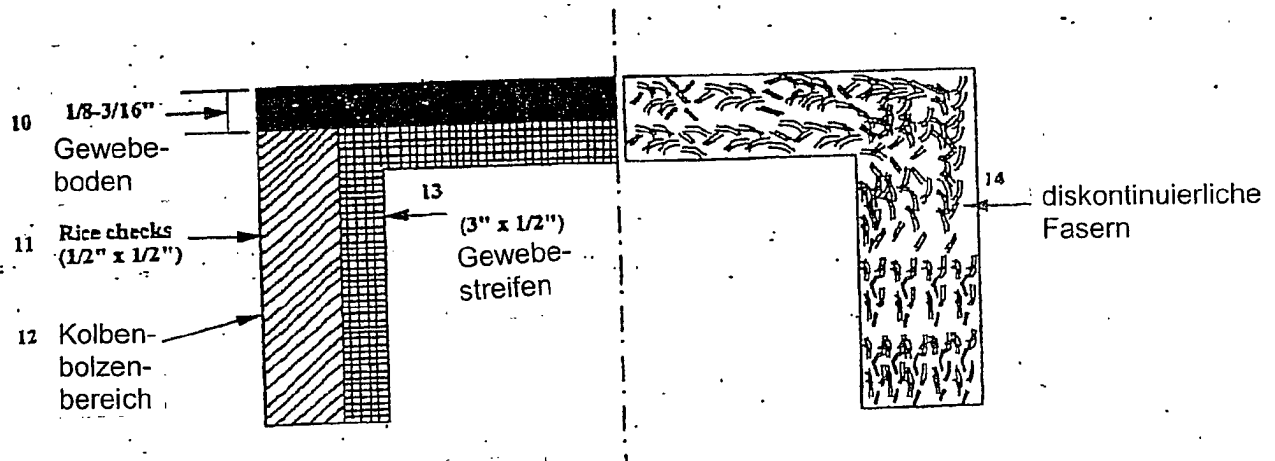
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, zu dem umfassend: Infiltrieren des pyrolysierten Kohlenstoffverbundwerkstoffes mit einem Kohlenwasserstoffgas; und isothermisches Pyrolysieren des Kohlenwasserstoffgases innerhalb des pyrolysierten Kohlenstoffverbundwerkstoffes, um so die Porosität des Kohlen-

stoffverbundwerkstoffes weiter zu verringern.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Figur 1



Figur 1A Viertelschnitt
durch Kolben
(Abschnitt A-A')

Figur 1B. Alternativ werden
Kolben vollständig aus
diskontinuierlichen Fasern geformt
(Spiegelbild zu Abschnitt A-A')