



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 653 953 A5

⑤① Int. Cl.4: B 32 B 18/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 2800/83

⑫② Anmeldungsdatum: 24.05.1983

⑫③ Priorität(en): 25.05.1982 US 381804

⑫④ Patent erteilt: 31.01.1986

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1986

⑦③ Inhaber:
United Technologies Corporation, Hartford/CT
(US)

⑦② Erfinder:
Layden, George K., Wethersfield/CT (US)
Prewo, Karl M., Vernon/CT (US)

⑦④ Vertreter:
Hug Interlizenz AG, Birmensdorf ZH

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von geformten Verbundgegenständen.**

⑤⑦ Zur Herstellung von faserverstärkten Glas-Verbundmaterialien komplexer Formen, die z.B. gekrümmte Abschnitte wie zylindrische Abschnitte aufweisen, werden endlose Fasern, beispielsweise Siliciumcarbid-Fasern, durch eine Aufschlammung eines Glaspulver und eine Trägerflüssigkeit enthaltenden polymeren Bindemittels geführt und imprägniert. Die imprägnierte Faser wird anschliessend getrocknet und zu einer vorausbestimmten strukturellen Form verwoben. Es können auch Lagen von verwobenen Fasern, die in etwa auf die Endform zurechtgeschnitten sind, in der gewünschten Form aufeinander geschichtet werden. Die auf diese Weise angeordneten Fasern werden unter Bildung eines faserverstärkten Glasmatrix-Verbundgegenstands warmgepresst, bei dem die Glasmatrix im wesentlichen gleichförmig verteilt ist, und der eine mehraxiale Festigkeit in wenigstens drei unterschiedlichen senkrechten Richtungen aufweist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von geformten Verbundgegenständen aus faserverstärkten Glasmatrixen bzw. Glaskeramikmatrixen, dadurch gekennzeichnet, dass man

eine hochtemperaturbeständige Endlosfaser durch eine Aufschlammung mindestens eines Glaspulver bzw. mindestens eine Glaskeramik in Pulverform und eine Trägerflüssigkeit enthaltenden polymeren Bindemittels führt und die Faser imprägniert,

die imprägnierte Faser trocknet,

die imprägnierte Faser in einer vorausbestimmten strukturellen Form verwebt unter Ausbildung mindestens einer Schicht, und

die verwebte imprägnierte Faserschicht zu einem faserverstärkten geformten Glasmatrix-Verbundgegenstand warmpresst, der eine mehraxiale Festigkeit in drei verschiedenen senkrechten Richtungen aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Vielzahl von Schichten der genannten verwebten Fasern auf die endgültige Verbundform zuschneidet und vor dem Warmpressen aufeinanderzuschichtet, wobei jede Schicht des Gegenstandes eine mehraxiale Festigkeit in drei verschiedenen senkrechten Richtungen aufweist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern Siliciumcarbid-, Graphit- oder Aluminiumoxid-Fasern sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas ein Aluminiumsilikat, ein Lithium-aluminiumsilikat, ein Magnesium-aluminiumsilikat, ein Borsilikat oder deren Mischungen ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerflüssigkeit Wasser ist und dass das polymere Bindemittel ein Acrylharz ist.

Infolge der Knappheit und der steigenden Kosten für viele übliche Hochtemperatur-Konstruktionsmetalle hat man nicht-metallischen faserverstärkten Verbundmaterialien als Ersatz für übliche Hochtemperatur-Metallegierungen verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet. Die Verwendung von Ersatzmaterialien für Metall, von hochfesten faserverstärkten Harz-Verbundmaterialien oder sogar hochfesten faserverstärkten Metallmatrix-Verbundmaterialien, ist bereits soweit fortgeschritten, dass derartige Materialien für Produkte, beginnend bei Sportartikeln bis hin zu hochentwickelten Teilen von Düsenflugzeugen, kommerziell eingeführt sind. Eines der grossen Probleme dieser Verbundmaterialien liegt jedoch darin, dass ihre maximale Verwendungstemperatur begrenzt ist.

Keramik-, Glas- und Glaskeramik-Körper, die für Hochtemperatur-Anwendungszwecke verwendet werden können, sind dem Fachmann gut bekannt. Leider weisen derartige Körper jedoch häufig nicht die gewünschte mechanische Festigkeit auf und sind stets im Hinblick auf ihre Zähigkeit und Schlagfestigkeit unzureichend. Diese Situation hat dazu geführt, dass Körper aus Verbundmaterialien hergestellt wurden, die aus einer Matrix aus einem Keramik-, Glas- oder Glaskeramik-Material bestehen, in der anorganische Fasern in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise dispergiert sind. Diese im Folgenden als Glasmatrix-Verbundmaterialien bezeichneten Materialien sind in den US-PSen 4 314 852 und 4 324 843 beschrieben. Die gemäss diesen Patenten hergestellten Teile aus Verbundstoffen mit einer Glaskeramik-Matrix und einer Siliciumcarbid-Faserverstärkung weisen physikalische Eigenschaften auf, die es gestatten, sie in Wärmekraftmaschinen und für andere Anwendungszwecke einzusetzen, um eine beträchtliche Verbes-

serung von deren Betriebsverhalten zu erreichen. Derartige Anwendungen machen es jedoch erforderlich, dass neue Verarbeitungsverfahren für die Herstellung von komplex geformten Teilen gefunden werden, in denen die verstärkenden Fasern beispielsweise in drei Richtungen verteilt sind, um eine verbesserte Festigkeit zu bewirken.

Obwohl auf dem beschriebenen Fachgebiet grosse Fortschritte erzielt wurden, gibt es im Hinblick auf die Verfahren zur Herstellung derartiger verbesserter Verbund-Gegenstände noch grosse Schwierigkeiten. In der Vergangenheit wurde eine kontinuierliche Faserverstärkung für Verbund-Gegenstände dadurch erreicht, dass man parallele Faser-Bänder verwendete, die man in die gewünschte Form schnitt, ausrichtete und dann in einer Form für das Warmpressen aufeinanderzuschichtete. Ein derartiges Verfahren ist jedoch für komplexere Formen ungeeignet, da auf diese Weise nur eine planare Anordnung der Fasern erreicht wird.

In der modernen Technologie der Herstellung von Verbundgegenständen mit einer Harzmatrix wird dieser Nachteil dadurch überwunden, dass man gewebte Faserstrukturen verwendet. Die Fasern werden so verwoben, dass entweder ein Tuch oder die tatsächlichen dreidimensionalen Gegenstandsformen erzeugt werden. Nach dem Verweben können diese Gegenstände leicht mit Harzen getränkt werden, da im Falle von Harzen vor deren Härtung einerseits sehr niedrige Viskositäten erhalten werden können, und da andererseits derartige Harze die Fasern sehr gut benetzen.

Während ein solches Vorgehen für Harz-Verbundmaterialien gut funktioniert, wird es schwierig, eine gleichmässige Matrix-Verteilung sicherzustellen, wenn die höher-viskosen Gläser verwendet werden. Insbesondere bei grossen, eng gewebten komplexen Strukturen kann es selbst für ein niederviskoses Glas unmöglich werden, die Struktur gleichmässig zu durchdringen und die vollständige Dichte zu erreichen. Ausserdem weisen viele der kommerziell interessanten Gläser in den Temperaturbereichen, in denen sie mit den verkenden Fasern chemisch kompatibel sind, hohe Viskositäten auf. Ausserdem ist selbst dann, wenn diese Schwierigkeiten überwunden wurden, eine Durchtränkung mit einem schmelzflüssigen Glas ganz besonders schwierig, wenn die Fasern dicht verwebt sind und ein hoher Volumenanteil an Verstärkung gewünscht wird, oder wenn die Fasern infolge des Fehlens einer Faser-Matrix-Benetzung der Durchtränkung Widerstand entgegensetzen.

Demzufolge besteht auf dem vorliegenden Fachgebiet Bedarf nach einem Verfahren zur Formung faserverstärkter Glasmatrix-Verbundgegenstände komplexer Form, das eine im wesentlichen gleichförmige Verteilung des Matrixglases gewährleistet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein derartiges Verfahren zur Herstellung von geformten Verbundgegenständen aus faserverstärkten Glasmatrixen bzw. Glaskeramikmatrixen, das ganz besonders für die Formung derartiger Gegenstände in komplexen Formen ausgelegt ist. Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich durch die im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmale aus.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, dass man eine Vielzahl derartiger gewebter Blätter auf die endgültige Form zuschneidet und vor dem Warmpressen aufeinanderzuschichtet, wonach die so zusammengefügt Blätter in ihre Endform warmgepresst werden.

Die obigen Ausführungen sowie andere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden in der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen noch näher erläutert:

Es zeigen:

Fig. 1 eine Mikrophotographie eines erfindungsgemässen warmgepressten verwebten Gewebes,

Fig. 2 eine typische Faserorientierung einer erfindungsgemässen gewebten Matte,

Fig. 3 die typische Faserorientierung von zugeschnittenen und aufeinander geschichteten gewebten Fasern gemäss der vorliegenden Erfindung.

Obwohl jedes beliebige Glas, das den erfindungsgemäss herzustellenden Verbundstoffen eine hohe Temperaturfestigkeit verleiht, gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, wurde festgestellt, dass ein Borsilicatglas (Corning 7740, Corning Glass Works) für das erfindungsgemässe Verfahren sehr gut geeignet ist. In ähnlicher Weise erwiesen sich ein Glas mit etwa 96 Gew.-% Siliciumdioxid (Corning 7930), das durch Auslaugen des Bors aus einem Borsilicat-Glas erhalten wurde, und ein Aluminiumsilicatglas (Corning 1723) als besonders bevorzugtes hochsiliciumdioxidhaltiges Glas bzw. Aluminiumsilicat-Glas. Während das Borsilicat-Glas und das Aluminiumsilicat-Glas in Form der handelsüblichen -0,044 mm Teilchen verwendet werden können, wurden die gewünschten Eigenschaften für die Verbundmaterialien mit dem hochsiliciumdioxidhaltigen Glas nur dann in befriedigender Weise erreicht, wenn das Glas vorher mehr als 100 Std. in einer Kugelmühle in Propanol gemahlen worden war. Es ist ferner darauf hinzuweisen, dass auch Mischungen der oben erwähnten Gläser verwendet werden können.

Ein anderes attraktives Matrix-Material für das erfindungsgemässe Verfahren ist ein glaskeramisches Material. Während der Verbundstoff-Verdichtung wird die Matrix im allgemeinen im Glaszustand gehalten, wodurch eine Zerstörung der Fasern vermieden wird und eine Verdichtung bei niedrigen angewandten Drucken gefördert wird. Nach der Verdichtung zu der gewünschten Konfiguration aus Faser Matrix kann die Glasmatrix in den kristallinen Zustand überführt werden, wobei das Ausmass und der Grad der Kristallisation von der Matrixzusammensetzung und dem Programm der Wärmebehandlung gesteuert wird. Auf die beschriebene Weise kann eine grosse Anzahl von glaskeramischen Materialien verwendet werden, wobei jedoch bei der Verwendung von Siliciumcarbid-Fasern eine strenge Begrenzung hinsichtlich der Menge und Aktivität des Titans, das in dem Glas vorliegt, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Wenn demzufolge Siliciumcarbid-Fasern und Titandioxid-Keimbildungsmittel verwendet werden, muss das Titandioxid deaktiviert werden oder unterhalb eines Anteils von 1 Gew.-% gehalten werden. Das kann dadurch erreicht werden, dass man einfach als Ersatz ein anderes Keimbildungsmittel wie Zirkoniumoxid an Stelle des üblichen Titandioxids verwendet, oder dass man ein Mittel zusetzt, das die Reaktivität des Titandioxids gegenüber der Siliciumcarbidfaser maskiert. Es ist jedoch in jedem der Fälle erforderlich, entweder die Wirkungen des Titandioxids auf die Siliciumcarbidfaser auszuschliessen oder zu maskieren, um ein Verbundmaterial mit guten Hochtemperaturfestigkeits-Eigenschaften zu erhalten.

Während übliches Lithium-Aluminiumsilikat das bevorzugte glaskeramische Material ist, können auch andere übliche glaskeramische Materialien wie Aluminiumsilikat, Magnesium-Aluminiumsilikat und Kombinationen der obengenannten Materialien verwendet werden, solange das keramische Matrixmaterial titanfrei ist (weniger als etwa 1 Gew.-%) oder maskiert ist (vergl. US-PS 4 324 843).

Im allgemeinen kann das glaskeramische Ausgangsmaterial im Glaszustand in Pulverform erhalten werden. Wenn jedoch das keramische Material in kristalliner Form erhalten wird, ist es erforderlich, das Material zu schmelzen und es in den Glaszustand zu überführen, es dann zu verfestigen und anschliessend in Pulverform zu zerstampfen, vorzugsweise bis zu einer Teilchengrösse von etwa -0,044 mm bevor man

die Aufschlämmungen bereitet. Bei der Auswahl eines glaskeramischen Materials ist es wichtig, dass eins ausgewählt wird, das im Glaszustand verdichtet werden kann, wobei die Viskosität niedrig genug ist, eine vollständige Verdichtung mit anschliessender Überführung in einen im wesentlichen vollständig kristallinen Zustand zuzulassen. Es ist jedoch auch möglich, das kristalline Pulver-Ausgangsmaterial während einer Wärmevorbehandlung in den Glaszustand zu überführen, bevor man zum Zwecke der Verdichtung einen

10 Druck anlegt.

Obwohl bei dem erfindungsgemässen Verfahren jedes beliebige Fasermaterial mit hoher Temperaturbeständigkeit verwendet werden kann, wie beispielsweise Graphit, Aluminiumoxid oder Siliciumnitrid, sind Siliciumcarbidfasern ganz besonders bevorzugt. Ein Multifilament-Siliciumcarbid-Garn mit einem mittleren Faserdurchmesser bis zu 50 μm , beispielsweise 5 bis 50 μm , ist ganz besonders bevorzugt. Ein derartiges Garn mit etwa 250 Fasern pro Wergarn und einem mittleren Faserdurchmesser von etwa 10 μm wird von der Nippon Carbon Company of Japan hergestellt. Die durchschnittliche Festigkeit der Faser beträgt etwa 2000 MPa, und seine Einsatztemperatur erstreckt sich bis hinauf zu 1200 °C. Das Garn weist eine Dichte von etwa 2,6 g/cm³ auf und einen Elastizitätsmodul von etwa 221 GPa.

25 Gemäss der vorliegenden Erfindung kann jedes beliebige thermoplastische polymere Bindemittel verwendet werden, das sich leicht in dem jeweiligen gewählten Trägermaterial lösen oder dispergieren lässt. Acryllatex-Material (Rhoplex, Rohm and Haas Corporation) hat sich als besonders geeignet für das erfindungsgemässe Verfahren erwiesen. Entsprechend kann jedes beliebige Trägermaterial, das mit derartigen Bindemitteln verträglich ist, verwendet werden, wobei jedoch Wasser bevorzugt ist.

Obwohl die Mengen der Materialien in Abhängigkeit von der gewünschten Endfestigkeit und den gewünschten Eigenschaften des fertig hergestellten Gegenstandes variieren können, enthalten die Aufschlämmungen im allgemeinen 20 bis 50 Gew.-% Glaspulver, 10 bis 20 Gew.-% polymeres Bindemittel und den Rest Trägerflüssigkeit. Der Aufschlämmung können andere Bestandteile wie Dispergiermittel usw. zugesetzt sein. Die Aufschlämmung wird im allgemeinen so auf die Fasern aufgebracht, dass etwa 30 bis etwa 80 Vol.-%, typischerweise etwa 50 Vol.-% des Endprodukts von der Glasmatrix eingenommen werden.

Die Fasern können auf handelsüblichen Webmaschinen und/oder in konventioneller Weise verwebt werden, wobei sie typischerweise unter einem Winkel von $\pm 15^\circ$ gegenüber der Normalen gewebt sind (vergl. Fig. 2). Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung, bei der Lagen des verwobenen Materials in etwa auf die Netto-Form zugeschnitten und übereinander gelegt sind, z. B. so, dass die Webachsen Winkel von 90° gegeneinander bilden, erhält der gebildete Gegenstand nahezu planar-isotrope Eigenschaften, indem er alle 15° und 75° von der Normalen Fasern aufweist (vergl. Fig. 3, in der die durchgezogenen Linien Faserachsen darstellen, wobei die Linien A und B Fasern von aufeinanderfolgenden Blättern zeigen, und die unterbrochenen Linien A' und B' bezeichnen die Webachsen des Faserwebens).

Das Trocknen der mit dem Bindemittel plus Glas imprägnierten Faser kann nach jedem gewünschten Verfahren erfolgen, beispielsweise unter Lufttrocknung oder durch wärmeunterstützte Trocknung. In ähnlicher Weise kann das Warmpressen in irgendeiner üblichen Vorrichtung unter Vakuum oder einem Inertgas wie Argon in Metallpressformen erfolgen, die mit kolloidalem Bornitrid überzogen sind, oder in Graphit-Pressformen, die mit Bornitrid-Pulver ausgerüstet sind, als Beispiel. Drucke von 6,9 bis 13,8 MPa (1000

bis 2000 psi) und Temperaturen von etwa 1050 °C bis 1450 °C sind typisch.

Beispiel

Ein Siliciumcarbid-Garn (Nicalon; Nippon Carbon Co) wurde abgespult und zum Zwecke seiner Reinigung durch eine Bunsenbrenner-Flamme geführt. Die gereinigte Faser wurde dann durch eine Aufschlammung geführt, die etwa 400 g Borsilicatglas (Corning 7740) und etwa 780 ml Wasser enthielt. Die Aufschlammung enthielt ausserdem etwa 200 g Acryl-Bindemittel (Rhoplex). Die imprägnierte Faser wurde dann auf eine Aufnahmetrommel gewickelt und getrocknet, und die erhaltene Faser enthielt etwa 61 Vol.-% Glas und etwa 38 Vol.-% Fasern. Beim Trocknen auf der Trommel nahm das Garn eine flache schnürsenkel-ähnliche Form an, die das nachfolgende Verweben erleichterte. Die so behandelte Faser wurde danach zu einem Band verwebt, das sowohl über seine Dicke als auch in der Ebene Fasern unter Winkeln von $\pm 15^\circ$ zur Hauptachse des Bandes enthielt (vgl. Fig. 2). Das Band wurde in quadratische Stücke zerschnitten, die so angeordnet wurden, dass die Hauptachsen des Bandes in aufeinanderfolgenden Schichten um 90° gegeneinander versetzt waren, wobei zum Ausrichten eine Spannvorrichtung aus nicht-rostendem Stahl verwendet wurde (vgl. Fig. 3). Die Spannvorrichtung wurde in einen Ofen (Luftatmosphäre) eingeführt und auf 700 °C erhitzt, um das Bindemittel (Rhoplex) abzubrennen. Der Bandstapel wurde danach bei 6,9 MPa und 1300 °C 15 Min. unter einer Argon-Atmosphäre warmgepresst (wobei jedoch auch unter Vakuum oder einem anderen Inertgas verpresst werden kann). Die Mikrostruktur in Querrichtung der erhaltenen Verbundplatte ist in Fig. 1 gezeigt. Diese Figur zeigt dabei, dass das Verbundmaterial gut verfestigt war und etwa 40 Vol.-% Fasern enthielt, die recht gut dem Garn vor dem Verweben, wie es imprägniert worden war, entsprachen. Das

4

erleichtert es offensichtlich, die Relativanteile vor der Verdichtung festzulegen. Messungen der Verbund-Biegefestigkeit, die an der Probe vorgenommen wurden, ergaben eine Längsfestigkeit von 241.32 MPa.

5 In Abhängigkeit von den gewünschten Matriceigenschaften kann es wünschenswert sein oder nicht, den bei der Pyrolyse des organischen Bindemittels entstehenden Rückstand in die Matrix einzubinden. Im ersten Fall (mit Rückstand) erfolgt das Warmpressen des gewebten Gegenstandes in einer Inertatmosphäre. Im letzten Fall (ohne Rückstand) ist
10 entweder eine geeignete Wärmebehandlung zur Zersetzung des organischen Bindemittels vor der Einwirkung des Druckes während des Warmpress-Zyklus vorgesehen, oder es wird eine getrennte Wärmebehandlung für den jeweiligen
15 Bindemittel/gewebten Gegenstand vor dem Warmpressen ausgeführt.

Typische komplexe Formen, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erzeugt werden können, umfassen Zylinderformen wie Geschützrohre, Hohlbehälter wie Becher, I-
20 Träger, Gasturbinen-Triebwerks-Ventilatorblätter und Gelenkbänder für Nachbrenner-Klappen usw. Die erfindungsgemäss hergestellten Gegenstände weisen aufgrund der Zusammensetzungen ihrer Bestandteile eine besondere Nützlichkeit als Hochtemperatur-Bauelemente für Umgebungen
25 auf, in denen es auf eine Oxidationsbeständigkeit, hohe Festigkeit und Zähigkeit ankommt, beispielsweise als Bauteile eines Gasturbinen-Triebwerks oder eines Antriebs mit innerer Verbrennung. Es wird in diesem Zusammenhang auch auf die US-PS 4 324 843 verwiesen.

30 Obwohl die Erfindung oben anhand spezieller Ausführungsformen gezeigt und beschrieben wurde, ist es für den Fachmann selbstverständlich, dass zahlreiche Veränderungen und Weglassungen im Hinblick auf die Form und andere Einzelheiten möglich sind, ohne dass der Bereich der vorlie-
35 genden Erfindung verlassen wird.

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

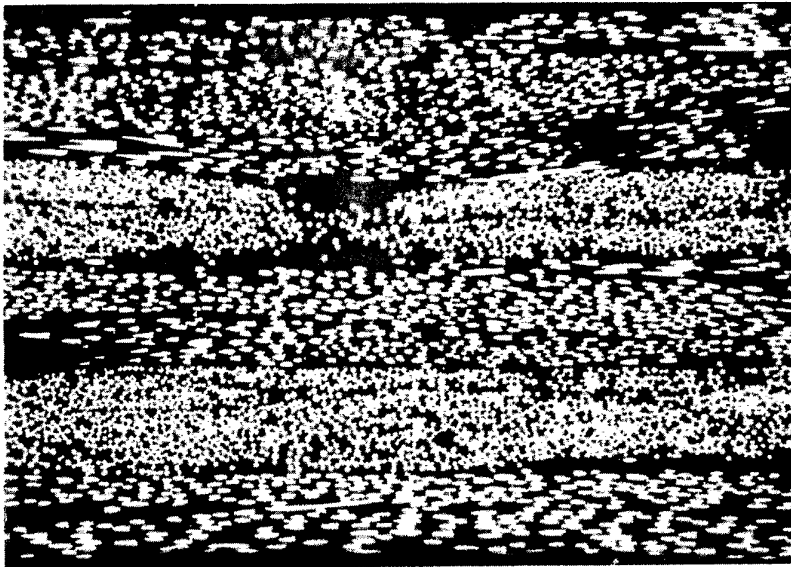


FIG. 2

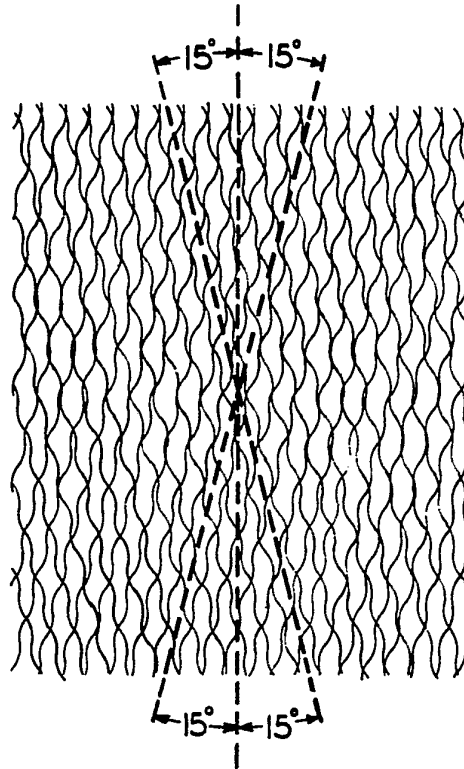


FIG. 3

