

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG  
(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
28. Juni 2012 (28.06.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/084917 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B29B 15/12** (2006.01) **C04B 35/185** (2006.01)  
**B29C 70/00** (2006.01) **C04B 35/80** (2006.01)  
**C04B 35/18** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/073361

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Dezember 2011 (20.12.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2010 055 221.6  
20. Dezember 2010 (20.12.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EADS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Willy-Messerschmitt-Straße, 85521 Ottobrunn (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WILHELMI, Christian** [DE/DE]; Haringstrasse 35, 85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn (DE). **MACHRY, Thays** [BR/DE]; Baldestraße 2, 80469 München (DE). **KOCH, Dietmar** [DE/DE]; Vorkampsweg 168a, 28359 Bremen (DE).

(74) Anwalt: **HANSEN, Norbert**; Maiwald Patentanwalts GmbH, Elisenhof, Elisenstrasse 3, 80335 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COMPONENT FROM A FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES BAUTEILS AUS FASERVERSTÄRKTEM VERBUNDWERKSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing components from a fiber-reinforced composite material and to the use of said components in industry, astronautics, or aeronautics. The method according to the invention has a sol-gel process using freeze gelation. For this purpose, a continuous fiber, preferably an oxide ceramic fiber, is impregnated with a sol-gel slurry and applied onto a substrate prior to the freeze gelation preferably in the winding process. The thus obtained green body is sintered in the subsequent method step.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen faserverstärktem Verbundwerkstoff sowie deren Verwendung in der Industrie, Raum- oder Luftfahrt. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst ein Sol-Gel-Verfahren, unter Anwendung von Gefrierigelierung. Hierzu wird eine kontinuierliche, vorzugsweise oxidkeramische Faser mit einem Sol-Gel-Schlicker imprägniert und vor der Gefrierigelierung vorzugsweise im Wickelverfahren auf einen Träger aufgebracht. Der so entstandene Grünkörper wird im nachfolgenden Verfahrensschritt gesintert.

WO 2012/084917 A1

5

Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus faserverstärktem Verbundwerkstoff

### **Technisches Gebiet der Erfindung**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärktem Verbundwerkstoff sowie deren Verwendung in der Industrie, Raum- oder Luftfahrt.

### **15 Hintergrund der Erfindung**

Die Verwendung des Fadenwickelverfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkten Werkstoffen ist bekannt. Beim genannten Fadenwickelverfahren werden kontinuierliche Verstärkungsfasern auf einem rotierenden Stützkörper, den  
20 sogenannten Dorn, abgelegt. Nach Beendigung des Wickelverfahrens wird der Dorn wieder entfernt.

Faserverstärkte Verbundkeramik umfasst Langfasern, die in einer Keramik-Matrix eingebettet sind. Bei oxidischer Verbundkeramik wird das Matrixmaterial durch  
25 Hochtemperaturbehandlung, d.h. durch Sintern, aus Vormaterialien erzeugt. Bei Temperaturen von typischerweise mehr als 1000°C entsteht dabei eine oxidkeramische, poröse Matrix.

Um die gewünschten Materialeigenschaften zu erhalten darf die Porosität der Matrix  
30 weder zu groß noch zu klein sein. Im Stand der Technik wird gelehrt, dass bei zu großer Porosität eine Nachbehandlung notwendig sein kann, um die vorhandenen Poren zumindest zum Teil mit zusätzlichem Matrixmaterial auszufüllen. Diese Nachbehandlung wird auch als „Infiltration“ bezeichnet.

- 2 -

Die Porosität der Matrix hängt unter anderem von der Herstellungsart des zu sinternden Vormaterials ab.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, ein  
5 effizientes, schnelles und/oder kostengünstiges Verfahren zur Herstellung qualitativ hochwertiger Bauteile aus faserverstärktem Verbundwerkstoff bereitzustellen.

Das der Erfindung zugrundeliegende Problem wird durch das in den Patentansprüchen und in den bevorzugten Ausführungsformen beschriebene  
10 Verfahren gelöst. Die Lösung besteht unter anderem darin, die Bauteile derart herzustellen, dass eine Nachbehandlung („Infiltration“) zur Verminderung der Porosität der Matrix nicht notwendig ist. Die Auslassung dieses Nachbehandlungsschrittes hat u.a. den Effekt, dass bei gleichbleibenden oder vorzugsweise verbesserten Materialeigenschaften ein schnelleres und/oder  
15 kostengünstigeres Verfahren bereitgestellt wird.

### **Zusammenfassung der Erfindung**

20 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus faserverstärktem Verbundwerkstoff.

In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, welches folgende Schritte umfasst oder aus folgenden Schritten besteht:

- 25
- a) Imprägnieren mindestens einer vorzugsweise keramischen Faser;
  - b) Aufbringen der in Schritt a) erhaltenen Faser auf einen Träger;
  - c) Gefrieren des in Schritt b) erhaltenen Produkts;
  - d) Erwärmen des in Schritt c) erhaltenen Produkts zur Erzeugung eines Grünkörpers;

- 3 -

- e) Sintern des in Schritt d) erhaltenen Produkts, vorzugsweise nach Entfernen des Trägers.

- In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein
- 5 Verfahren, welches folgende Schritte umfasst oder aus folgenden Schritten besteht:
- a) Imprägnieren mindestens einer kontinuierlichen keramischen Faser;
  - b) Aufwickeln der in Schritt a) erhaltenen Faser auf einen Träger;
  - c) Gefrieren des in Schritt b) erhaltenen Produkts;
  - d) Erwärmen des in Schritt c) erhaltenen Produkts zur Erzeugung eines
  - 10 Grünkörpers;
  - e) Sintern des in Schritt d) erhaltenen Produkts, vorzugsweise nach Entfernen des Trägers.

- In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein
- 15 Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus oxidischer Faserverbundkeramik, welches folgende Schritte umfasst oder aus folgenden Schritten besteht:
- a) Imprägnieren mindestens einer kontinuierlichen, oxidkeramischen Faser;
  - b) Aufwickeln der in Schritt a) erhaltenen Faser auf einen Träger;
  - c) Gefrieren des in Schritt b) erhaltenen Produkts;
  - 20 d) Erwärmen des in Schritt c) erhaltenen Produkts zur Erzeugung eines Grünkörpers;
  - e) Sintern des in Schritt d) erhaltenen Produkts, vorzugsweise nach Entfernen des Trägers.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch charakterisiert, dass die nach Schritt d) und/oder e) im jeweiligen Produkt vorhandenen Hohlräume nicht mit einem anorganischen Feststoff, insbesondere nicht mit einem Metalloxid aufgefüllt werden müssen. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es also, die Porosität des in Schritt
- e) erhaltenen Produkts so einzustellen, dass ein Nachbehandlungsschritt zur
- 30 Reduzierung der Porosität (Infiltration) nicht notwendig ist.

- 4 -

Zum Imprägnieren der Faser wird in Schritt a) eine wässrige Suspension verwendet, die beim Gefrieren ein Gel bildet, welches nach Entfernen des Wassers zum Sintern geeignet ist (ein sogenannter Sol-Gel-Schlicker). Vorzugsweise wird zum

5 Imprägnieren der Faser ein wässriger, keramischer Sol-Gel-Schlicker verwendet.

Vorzugsweise ist der zum Imprägnieren der Faser verwendete Sol-Gel-Schlicker trotz eines relativ hohen Feststoffgehalts eher dünnflüssig. Vorzugsweise handelt es sich beim Sol-Gel-Schlicker um eine wässrige Suspension mit einer Viskosität von 150-250 cP und einem Feststoffgehalt von mindestens 65 Gew.-%.

10

Vorzugsweise erfolgt das Imprägnieren der Faser in mindestens zwei Schritten.

Dabei wird die Faser bei jedem der Schritte vorzugsweise über eine Imprägnierrolle geführt, ohne die Faser unterzutauchen. Somit wird in jedem der Schritte jeweils nur eine Hälfte der Faser (d.h. jeweils nur eine Längsseite der Faser) imprägniert. Um die

15 gesamte Faser zu imprägnieren sind also mindestens zwei Schritte notwendig. Durch dieses Verfahren wird die Faser überall bzw. beidseitig und homogen mit dem Sol-Gel Schlicker imprägniert respektive infiltriert, so dass auch innerhalb der Faser keine heterogen infiltrierte oder nicht infiltrierte Bereiche vorliegen

Vorzugsweise wird die Menge und Art des Sol-Gel-Schlickers so eingestellt, dass

20 der Faservolumenanteil des in Schritt e) erzeugten Produkts mindestens 20% beträgt.

Vorzugsweise erfolgt das Gefrieren in Schritt c) langsam, d.h. es wird auf ein aufwändiges, kostenintensives Schockgefrieren verzichtet. Dies hat den Effekt, dass beim Gelgefrieren relative große, typischerweise längliche Eiskristalle gebildet

25 werden. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass solche Eiskristalle die Materialeigenschaften des Bauteils nicht verschlechtern oder allenfalls sogar verbessern.

Einige der zurzeit erhältlichen oxidfaserverstärkter Oxidkeramik haben in der Matrix

30 Rest-Kohlenstoff aus der Si-O-C-Phase. Dieser Rest-Kohlenstoff stellt insbesondere

- 5 -

für Langzeitanwendungen ein thermo-mechanisches Problem dar. Weitere technische Probleme sind bekannt. Zurzeit gibt es auf dem Markt keine Materialien und insbesondere keine Komponenten für Gasturbinen, welche ausreichend thermostabil, oxidations- und langzeitbeständig sind und dadurch eine sehr hohe Lebensdauer  
5 haben.

Die erfindungsgemäß hergestellten Bauteile sind thermisch stabil, oxidationsbeständigen und langzeitbeständig. Sie können insbesondere in der Industrie, in der Raumfahrt und/oder in der Luftfahrt verwendet werden.  
10

#### **Beschreibung der Abbildungen**

**Abbildungen 1a, 1b und 1c** zeigen Querschnitte ("Schliffbilder") des in Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Bauteils in unterschiedlichen Vergrößerungen.  
15 Die Proben wurden mit Silica Sol und Nextel™ 610 Fasern der Firma 3M hergestellt, und zwar über eine Kombination von Wickel-Verfahren und Gefrierigelierung. Das Material hat 8 Einzellagen und eine 0°/90° Faserarchitektur. Die Schiffbilder wurden mittels optischer Mikroskopie (Metallographie) aufgenommen. In Abb. 1a ist die Verbindung zwischen den Einzellagen zu sehen;  
20 eine Delamination ist nicht zu erkennen.  
In Abb. 1b sind drei Einzellagen zu sehen; deutlich ist die gute Imprägnierung der Fasern und die Keramik-Matrix zwischen den Fasern zu erkennen. Auch in Abb. 1c ist die Faser-Imprägnierung zu erkennen.

25 **Abbildung 2** zeigt einen quadratischen Träger, der mit einer imprägnierten keramischen Faser umwickelt ist. Beim Träger handelt es sich um ein quadratisches Voll-Werkzeug aus Aluminium. Das bei der Umwicklung entstandene, auf Abbildung 2 zu sehende Gelege weist 8 Schichten auf, wobei übereinanderliegende Faserabschnitte im Winkel von 90° zueinander angeordnet sind, d.h. es wurde ein

Lagenaufbau mit einer 0°/90° Faserarchitektur ausgebildet. Auf dem Bild ist der im Ausführungsbeispiel 1 erhaltene Grünkörper (d.h. nach Trocknung) zu sehen.

**Abbildung 3** zeigt das in Ausführungsbeispiel erhaltene Produkt nach Sintern des Grünkörpers bei ca. 1200°C. Zur Entfernung des in Abbildung 2 zu sehenden quadratischen Trägers wurde der Grünkörper vor dem Sintern zerschnitten, respektive zugeschnitten, d.h. das Sintern wurde ohne Träger durchgeführt. Der Grünkörper hat die Dimensionen von ca. 230x230 mm bei einer Dicke von 2,45 mm.

**Abbildung 4** zeigt schematisch die Imprägnierung einer Faser mit dem wässrigen Sol-Gel-Schlicker, wobei die Imprägnierung in zwei Schritten unter Verwendung von zwei Imprägnationsrollen (d.h. ohne Untertauchen der Fasern) und mehreren Umlenkrollen vorgenommen wird. In der gezeigten Ausführungsform wird mit nur einer Faser (1) gewickelt. Möglich wären maximal 3 Fasern. Von den insgesamt 3 Spulen wird deshalb nur die mittlere Spule (2) verwendet. Der Faden wird in einem ersten Schritte über die erste Imprägnierrolle (4) von insgesamt zwei Imprägnierrollen geführt. Die Imprägnierrolle (4) ist in Kontakt mit dem ersten Imprägnierbad (3) von insgesamt zwei Imprägnierbädern. Der Faden (1) wird anschließend via Umlenkrollen (5) zur zweiten Imprägnierrolle geführt. Der imprägnierte Faden wird schließlich auf den Träger (6) aufgewickelt. Der Träger (6) wird durch den Antrieb (7) rotiert.

**Abbildung 5** zeigt schematisch eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Im Teil (1) wird die Suspension zum Imprägnieren der Faser bereitgestellt. In Teil (2) wird das Imprägnieren (hier mit Untertauchen der Faser) und das Aufwickeln der Faser gezeigt. In Teil (3) sind die im gefrorenen Material eingelagerten, säulenartigen Eiskristalle zu sehen. Nach dem Aufschmelzen der Eiskristalle und dem Entfernen des entstandenen Wassers verbleiben die in Teil (4) zu sehenden Hohlräume. Nach dem anschließenden Sintern entsteht der in Teil (5) als Schliffbild zu sehende faserverstärkte Verbundwerkstoff.

### **Detaillierte Beschreibung der Erfindung**

5 Konventionelle, nicht faserverstärkte technische Keramiken brechen unter  
mechanischen oder thermomechanischen Belastungen leicht, weil selbst kleine  
Fertigungsfehler oder Kratzer auf der Oberfläche zum Startpunkt eines Risses  
werden können. Der Ausbreitung von Rissen wird bei nicht faserverstärkten  
technischen Keramiken ein nur sehr geringer Widerstand entgegengesetzt. Das  
10 daraus resultierende spröde Bruchverhalten erschwert oder verunmöglicht viele  
Anwendungen.

Das spröde Bruchverhalten (d.h. die ungenügende Duktilität) kann durch Einbettung  
von Fasern in eine Matrix vermindert werden. Die eingebetteten Fasern bilden beim  
15 Auftreten von Rissen im Matrixmaterial eine Brücke über den Riss, was nebst einer  
Verbesserung der Duktilität zu einem hohen Risswiderstand führt.

Die beschriebene Brückenbildung setzt voraus, dass die Matrix längs der Faser  
gleiten kann, d.h. nur relativ schwach mit den Fasern verbunden ist. Beim  
20 erfindungsgemäß hergestellten faserverstärkten Verbundwerkstoff wird diese relativ  
schwache Anbindung durch die Porosität der Matrix und/oder sonst wie erzeugte  
Lücken oder dünne Schichten zwischen Faser und Matrix hergestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, die Porosität so zu steuern, dass weder  
25 der Grünkörper noch das gesinterte Produkt nachbehandelt werden müssen, d.h. die  
durch das Gefriergelieren und/oder Sintern entstandenen Poren, respektive  
Hohlräumen, müssen nicht zwingend ausgefüllt werden.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren, die dabei verwendeten  
30 Materialien sowie das erfindungsgemäß hergestellte Bauteil detailliert beschrieben.

1. Zu verwendende Faser

Im Kontext der vorliegenden Erfindung sind mit "Fasern" diejenigen Fasern gemeint,  
5 die beim erfindungsgemäßen Sintern nicht oder zumindest nicht vollständig zerstört  
(z.B. verbrannt) werden. Ausgeschlossen sind somit Fasern, die ausschließlich oder  
mehrheitlich aus kohlenstoffhaltigem Material bestehen. Typischerweise handelt es  
sich bei den erfindungsgemäßen Fasern um keramische Fasern. Vorzugsweise  
handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Fasern um oxidkeramische Fasern.

10

Die Länge der zu verwendenden Faser hängt insbesondere von der Durchführungsart  
des Schrittes b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ab.

Vorzugsweise wird die Faser in Schritt b) auf einen Träger aufgewickelt. Bei  
15 Verwendung des bevorzugten Wicklungsverfahrens dürfte es in den meisten Fällen  
notwendig sein, dass die Faser eine Länge von mindestens 2 m aufweist.

Typischerweise hat die zum Wickeln verwendete Faser eine Länge von mindestens  
5 m oder von mindestens 10 m. Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist unter  
"Faser" deshalb vorzugsweise eine kontinuierliche Faser zu verstehen, d.h. ein  
20 Gebilde, das in seiner Form einem Faden und/oder einem Draht ähnlich ist.

Denkbar -wenn auch wenig bevorzugt- ist es, die Faser in Schritt b) ohne  
Wickelverfahren auf den Träger aufzubringen, z.B. in Form eines Faserbreis. In  
diesen Fällen können die Fasern allenfalls deutlich kürzer sein. Denkbar sind etwa  
25 Fasern mit einer Mindestlänge von 0,1 mm, 1 mm, 2 mm, 1 cm, 2 cm, 5 cm, 10 cm,  
20 cm, 50 cm oder 80 cm.

Vorzugsweise werden kommerziell erhältliche oxidkeramische Fasern verwendet.  
Zur Herstellung solcher Fasern wird typischerweise eine Masse zu einer Faser  
30 versponnen, die nach dem Trocknen als Grünfaser bezeichnet wird. Diese

Grünfasern werden durch den erfindungsgemäßen Sinterprozess zur fertigen oxidkeramische Fasern umgewandelt.

5 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise eine keramische Faser verwendet, die mindestens ein Metalloxid, und/oder Halbmetalloxid umfasst. Vorzugsweise besteht die Faser mindestens zu 90 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus Metalloxiden und/oder Halbmetalloxiden.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise eine keramische Faser verwendet, die mindestens eine Verbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und Boroxid. In einer Ausführungsform besteht die Faser mindestens zu 90 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu  
15 98 Gew.-% aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und/oder Boroxid wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$  und  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Aluminiumoxid-Faser verwendet, die mindestens zu 95 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens zu 98 Gew.-% und am  
20 bevorzugtesten mindestens zu 99 Gew.-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird eine keramische Faser verwendet, die zwischen 60 und 90 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zwischen 10 und 40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine keramische  
25 Faser verwendet, die zwischen 70 und 90 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zwischen 10 und 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine keramische Faser verwendet, die zwischen 80 und 90 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und entsprechend zwischen 10 und 20 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst.

- 10 -

In Frage kommen z.B. die auf dem Markt erhältlichen Fasern auf der Basis von Aluminiumoxid und Siliziumoxid, die zum Teil noch zusätzlich Boroxid oder Zirkonoxid enthalten.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Aluminiumoxid-Fasern oder Mullit-Fasern verwendet. Kommerziell erhältliche Aluminiumoxid-Fasern bestehen typischerweise zu mindestens ca. 99 Gew.-% aus  $Al_2O_3$ . Kommerziell erhältliche Mullit-Fasern sind Mischoxid-Fasern, die typischerweise ca. 71,8 Gew.-%  $Al_2O_3$  und ca. 28,2 Gew.-%  $SiO_2$  oder ca. 77,2 Gew.-%  $Al_2O_3$  und ca. 22,8 Gew.-%  $SiO_2$   
10 enthalten.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die unter dem Handelsnamen Nextel<sup>TM</sup> von der Firma 3M<sup>TM</sup> erhältlichen Fasern verwendet. Dabei handelt es sich um kontinuierliche, polykristalline Metalloxidfasern, die  
15 mittels Sol-Gel-Technologie hergestellt werden.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle unter dem Handelsnamen Nextel<sup>TM</sup> erhältlichen Fasern verwendet werden. Dazu gehören insbesondere Nextel<sup>TM</sup> 312, Nextel<sup>TM</sup> 440, Nextel<sup>TM</sup> 550, Nextel<sup>TM</sup> 610 und Nextel<sup>TM</sup> 720.  
20 Vorzugsweise wird Nextel<sup>TM</sup> 610 und/oder Nextel<sup>TM</sup> 720 verwendet.

- Nextel<sup>TM</sup> 610 ist eine kontinuierliche polykristalline Metalloxidfaser mit einem Filamentdurchmesser von 10 bis 12  $\mu m$  und einer Kristallgröße von weniger als 500 nm, die zu mehr als 99 Gew.-% aus  $Al_2O_3$  besteht.  
25

- Die kommerziell erhältliche Faser Nextel<sup>TM</sup> 720 ist eine kontinuierliche polykristalline Metalloxidfaser mit einem Filamentdurchmesser von 10 bis 12  $\mu m$  und einer Kristallgröße von weniger als 500 nm, die zu 85 Gew.-% aus  $Al_2O_3$  und 15 Gew.-%  $SiO_2$  besteht. Nextel 720 umfasst als Kristalltyp nebst alpha  $Al_2O_3$  auch  
30 Mullit.

- 11 -

Nextel™ 550 ist eine Metalloxidfaser mit 73 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 27 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ .

Nextel™ 440 ist eine Metalloxidfaser mit 70 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 2  
5 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Nextel™ 312 ist eine Metalloxidfaser aus 62 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und  
14 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

10 Vetrotex vertreibt eine Faser, die 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 25 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9 Gew.-%  
CaO und 6 Gew.-% MgO umfasst.

## 2. Bereitstellung des Sol-Gel Schlickers

15

Das herzustellende Bauteil umfasst Fasern, die in eine poröse Matrix eingebettet  
sind.

Zur Bereitstellung der Matrix wird zwischen nebeneinanderliegenden und/oder  
20 aneinanderliegenden Faserabschnitten ein Sol-Gel Schlicker gebracht, der beim  
Gefrieren ein Gel bildet.

Erfindungsgemäß wird dies durch Imprägnieren der Faser mit einer geeigneten  
wässrigen Suspension erreicht. Das Imprägnieren der Faser erfolgt erfindungsgemäß  
vor dem Aufbringen der Faser auf den Träger.

25

Erfindungsgemäß wird zum Imprägnieren der Faser eine wässrige Suspension  
verwendet, die beim Gefrieren ein Gel bilden. Typischerweise handelt es sich dabei  
um eine kolloidale Suspension, insbesondere um einen Sol-Gel-Schlicker. Ausge-  
schlossen sind diejenigen Suspensionen, die beim Gefrieren kein Gel bilden.

30

- 12 -

Die zur Imprägnierung verwendete wässrige Suspension umfasst typischerweise mindestens eine Art Nanopartikel. Vorzugsweise umfassen die Nanopartikel mindestens ein Metalloxid und/oder Halbmetalloxid. Vorzugsweise bestehen die in der Suspension enthaltenen Nanopartikel mindestens zu 90 Gew.-%, noch  
5 bevorzugter mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus Metalloxiden und/oder Halbmetalloxiden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Nanopartikel mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid,  
10 Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und Boroxid. Vorzugsweise bestehen die Nanopartikel mindestens zu 90 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und/oder Boroxid wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ .

15 Besonders bevorzugt wird nanopartikuläres Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und/oder Boroxid verwendet.

Am bevorzugtesten wird zum Imprägnieren der Faser eine wässrige Suspension  
20 verwendet, die kolloidales Silica Sol umfasst. In einer Ausführungsform umfasst die zur Imprägnierung verwendete wässrige Suspension  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise mit einem Durchmesser von weniger als 50 nm, noch bevorzugter mit einem Durchmesser von weniger als 30 nm und am bevorzugtesten mit einem Durchmesser von etwa 20 nm.

25 In einer Ausführungsform umfasst die zur Imprägnierung verwendete wässrige Suspension das von der Firma Nyacol erhältliche Silica Sol Nexsil 20. Das genannte Silica Sol umfasst ca. 40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einer Partikeldurchmesser von etwa 20 nm.

30

In einer Ausführungsform umfasst die zur Imprägnierung verwendete Suspension mehr als 5 Gew.-% Nanopartikel, vorzugsweise mehr als 10 Gew.-% Nanopartikel und am bevorzugtesten mehr als 15 Gew.-% Nanopartikel.

- 5 In einer anderen Ausführungsform umfasst die zur Imprägnierung verwendete Suspension zwischen 5 Gew.-% und 50 Gew.-% Nanopartikel, vorzugsweise zwischen 5 Gew.-% und 40 Gew.-% Nanopartikel, noch bevorzugter zwischen 5 Gew.-% und 30 Gew.-% Nanopartikel und am bevorzugtesten zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-% Nanopartikel.

10

Zusätzlich zu den Nanopartikeln umfasst die zur Imprägnierung verwendete Suspension mindestens einen Füllstoff mit einer Partikelgröße von mindestens 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise mit einer Partikelgröße von mindestens 2  $\mu\text{m}$  und am bevorzugtesten einen Füllstoff mit einer Partikelgröße zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ .

15

Vorzugsweise umfasst der Füllstoff mindestens ein Metalloxid und/oder Halbmetalloxid. Vorzugsweise besteht der Füllstoff mindestens zu 90 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus Metalloxiden und/oder Halbmetalloxiden.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Füllstoff mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und Boroxid. Vorzugsweise besteht der Füllstoff mindestens zu 90 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens zu 95 Gew.-% und am

25

bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und/oder Boroxid wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$  und  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

- 14 -

In einer Ausführungsform wird ein Füllstoff verwendet, der mindestens zu 95 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens zu 98 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 99 Gew.-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein typischerweise rein anorganischer Füllstoff verwendet, der zwischen 60 und 90 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zwischen 10 und 40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein typischerweise rein anorganischer Füllstoff verwendet, der zwischen 70 und 90 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zwischen 10 und 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst. In einer besonders  
10 bevorzugten Ausführungsform wird ein typischerweise rein anorganischer Füllstoff verwendet, der zwischen 70 und 80 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und entsprechend zwischen 20 und 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst.

- Besonders bevorzugt wird ein Füllstoff verwendet, der ein Silikat umfasst, d.h. ein  
15 Silikat-Füllstoff. Besonders bevorzugt ist dabei ein Inselsilikat, insbesondere Mullit.

- In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die zur Imprägnierung verwendete Suspension einen Silikat-Füllstoff, vorzugsweise das kommerziell erhältliche Produkt Mullite 21113 der Firma Reibold & Strick. Das genannte Produkt umfasst  
20 75,2 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 24,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  bei einer Partikelgröße von ungefähr 3  $\mu\text{m}$ .

- Vorzugsweise umfasst die wässrige Suspension mehr als 30 Gew.-% Füllstoff, bevorzugter mehr als 40 Gew.-% und am bevorzugtesten zwischen 50 und 80  
25 Gew.-% Füllstoff.

Bei Herstellung der zur Imprägnierung verwendeten Suspension kann es angezeigt sein, den Füllstoff schrittweise unter Verwendung eines Mixers zuzugeben.

- 15 -

Erfindungsgemäß umfasst die zur Imprägnierung verwendete Suspension einen relativ hohen Feststoffgehalt. Um dennoch eine zur Imprägnierung verwendbare Suspension zu erhalten, wird der zur Imprägnierung verwendeten Suspension vorzugsweise zusätzlich ein Dispergiermittel beigegeben.

5

Das Dispergiermittel ist ein Verflüssigungsmittel, das die Herstellung von Schlickern mit hohen Feststoffgehalten ermöglicht. Die verflüssigende Wirkung des Dispergiermittels beruht typischerweise auf einer elektrochemischen Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen des Dispergiermittels und der Oberfläche der Feststoffpartikel. In einigen Fällen werden die Feststoffpartikel mit dem Dispergiermittel umhüllt, wodurch die Partikel abgeschirmt werden, was letztlich zu einer Viskositätsabnahme im Schlicker führt. In einigen Ausführungsformen umfasst das Dispergiermittel eine kohlenstoffhaltige Verbindung, wie zum Beispiel eine Carbonsäure, ein Polymer und/oder ein ionisches Polymer.

10  
15

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die zur Imprägnierung verwendete Suspension das Produkt Dolapix PC21 oder Dolapix CE64, beide erhältlich bei der Firma Zschimmer & Schwarz.

20

Vorzugsweise weist die zur Imprägnierung verwendete Suspension einen Feststoffgehalt von mindestens 65 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, und am bevorzugtesten einen Feststoffgehalt im Bereich von 75 bis 85 Gew.-% auf.

25

Vorzugsweise ist die zur Imprägnierung verwendete Suspension trotz eines relativ hohen Feststoffgehalts eher dünnflüssig. Die erforderliche Zugabemenge des Dispergiermittels hängt deshalb u.a. vom Feststoffgehalt und der erwünschten Viskosität ab. Typischerweise umfasst die zur Imprägnierung verwendete Suspension

- 16 -

zwischen 0,1 und 1,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,0 Gew.-%.  
Dispergiermittel.

Typischerweise beträgt die Viskosität der zur Imprägnierung verwendeten  
5 Suspension von 50 bis 500 cP, vorzugsweise 100 bis 300 cP und am bevorzugtesten  
150 bis 250 cP. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Viskositätsangaben  
in der vorliegenden Patentanmeldung auf Angaben, die auf einem Brookfield  
Viskosimeter mit Spindelnummer 3, bei einer Geschwindigkeit von 10 rpm und bei  
einer Temperatur von  $19^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  gemessen wurden.

10

Nach Zugabe der Nanopartikel, des Füllstoffs und ggf. des Dispergiermittels kann es  
angezeigt sein, zusätzlich deionisiertes Wasser hinzuzugeben bis die gewünschte  
Viskosität erreicht wird.

15 3. Imprägnieren der Faser

Das Imprägnieren der Faser erfolgt bevorzugt in mindestens zwei Schritten. Hierbei  
wird die Faser nicht in die zur Imprägnierung verwendeten Suspension  
untergetaucht. Vielmehr hat es sich überraschenderweise als vorteilhaft  
20 herausgestellt, die Faser in einem ersten Schritt mittels einer Imprägnierrolle nur auf  
einer Hälfte, respektive Seite, zu imprägnieren. Dabei wird nur die untere Seite der  
Faser (in Längsrichtung), welche in Kontakt mit der Imprägnierrolle ist, imprägniert.  
Zur anschließenden Imprägnierung der Oberseite der Faser kann die Faser mit einer  
oder mehreren Umlenkrolle umgedreht werden. In einem zweiten Schritt wird die  
25 andere Hälfte der Faser (d.h. die im ersten Schritt nicht imprägnierte Seite der Faser)  
in Kontakt mit einer Imprägnierrolle gebracht, um auch diese Hälfte zu  
imprägnieren. Dieses Verfahren ist schematisch in Abbildung 4 zu sehen. Dieses  
aufwendigere, zweistufige Verfahren hat gegenüber dem einstufigen  
Imprägnierverfahren mittels Untertauchen den Vorteil, dass die Faser homogen und  
30 vollständig imprägniert wird.

Obschon das zweistufige Imprägnierverfahren mittels Imprägnierrolle deutlich bevorzugt ist, kann der Imprägnierschritt in einer weniger bevorzugten Ausführungsform auch anders durchgeführt werden. Denkbar ist z.B. das

5 Untertauchen der Faser, das einstufige Imprägnieren mittels mehrerer Imprägnierrollen ohne Untertauchen der Fasern, oder das Imprägnieren in drei oder mehr Schritten.

Zur Bestimmung der aufgetragenen Menge Imprägniermittel (Sol-Gel-

10 Schlicker/Suspension) wird eine Faser mit einer bestimmten Länge vor und nach dem Imprägnierschritt gewogen. Typischerweise beträgt die durch den Imprägnierschritt verursachte Gewichtszunahme der Faser 1 bis 200%. Vorzugsweise beträgt die durch den Imprägnierschritt verursachte Gewichtszunahme der Faser 100 bis 180%, bevorzugter 120 bis 160% und am bevorzugtesten 130 bis

15 150%.

Einige der kommerziell erhältlichen Fasern sind mit einem kohlenstoffhaltigen Überzug versehen, welcher typischerweise ein kohlenstoffhaltiges Polymer umfasst. In einer wenig bevorzugten Ausführungsform wird das kohlenstoffhaltige Material

20 vor dem Imprägnierschritt von der Faser z.B. durch Abbrennen entfernt. Vorzugsweise wird das kohlenstoffhaltige Material vor dem Imprägnieren jedoch nicht entfernt. Beim Sinterprozess wird der vorher nicht entfernte kohlenstoffhaltige Überzug oxidiert/verbrannt und dadurch entsteht zwischen der Matrix und der Faser eine Lücke und/oder Schicht, welche das Gleiten der Matrix auf den Fasern fördert.

25

#### 4. Aufbringen der Faser auf einen Träger

Im Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die imprägnierte Faser auf einen Träger aufgebracht. Hierbei wird ein Gelege erzeugt, das aus der imprägnierten

30 Faser besteht (vgl. Abbildung 2).

Jegliche Art der Aufbringung, die das Erzeugen des genannten Geleges ermöglicht, ist im Prinzip verwendbar. Zur Herstellung dreidimensionaler Bauteile hat es sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die imprägnierte Faser auf den Träger aufzuwickeln.

5 Geeignete Wickelverfahren sind dem Fachmann bekannt.

Typischerweise wird der Träger beim Wickeln so bewegt, dass die Fasern auf dem Träger dicht aneinander zu liegen kommen und so ein zusammenhängendes Gelege bilden. Die Bewegung des Trägers erfolgt vorzugsweise durch einen Wickelroboter.

10 Einige Wickelroboter erlauben das gleichzeitige Aufwickeln von 2, 3 oder mehr Fasern, was eine deutliche Beschleunigung des Wickelverfahrens ermöglicht. Kommerziell erhältlich sind geeignete Wickelroboter zum Beispiel bei KUKA Roboter GmbH.

15 Das durch das Wickelverfahren erzeugte Gelege kann aus einer oder mehreren Faserschichten bestehen. Besteht das Gelege aus nur einer Schicht, wird dies üblicherweise als "prepreg" bezeichnet.

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise mehrere Faserschichten aufgewickelt. Das  
20 Wickelverfahren kann so durchgeführt werden, dass ein Gelege mit einer unidirektionalen Schichtung entsteht. Vorzugsweise sind die übereinanderliegenden Faserabschnitte nicht parallel angeordnet. Vielmehr sind die übereinanderliegenden Faserabschnitte im Gelege vorzugsweise in einem Winkel von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  angeordnet. Vorzugsweise wird das Wickelverfahren so durchgeführt, dass die  
25 übereinanderliegenden Faserabschnitte im Gelege einen Winkel von  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$  oder  $90^\circ$  bilden. Bevorzugt ist ein Winkel von  $90^\circ$ .

Die Art und die Form des Trägers bestimmt sich durch das zu erzeugende Bauteil, ist  
ansonsten aber nicht weiter beschränkt. Vorzugsweise handelt es sich beim Träger  
30 um einen Stützkörper, der die Form des zu erzeugendes Bauteils wiedergibt.

Typischerweise wird der Stützkörper rotiert, so dass zum Beispiel ein rotationssymmetrisches Bauteil entsteht.

#### 5. Gefriergelieren

5

Zur Erzeugung des Grünkörpers wird der mit der imprägnierten Faser umwickelte Träger gefroren, d.h. auf weniger als 0°C abgekühlt. Dies geschieht typischerweise ohne vorgängige Trocknung des sich auf dem Träger befindlichen Geleges.

- 10 Das Bilden eines Gels durch Gefrieren ist im Stand der Technik als "Gefriergelieren" bekannt. Erfindungsgemäß wird beim Gefrieren ein Gel gebildet, welcher die in der zur Imprägnierung verwendeten Suspension enthaltenen Feststoffe umfasst. Vorzugsweise wird beim Gefrieren ein Gel gebildet, welcher die in der zur Imprägnierung verwendeten Suspension enthaltenen die Nanopartikel und
- 15 Füllstoffpartikel umfasst.

- Vor dem Gefrieren sind die Nanopartikel gleichmäßig in der zum Imprägnieren verwendeten Suspension verteilt. Wird ein solcher Sol-Gel-Schlicker gefroren, entstehen Eiskristalle, die bei ihrem Wachstum die Nanopartikel aus dem Wasser
- 20 verdrängen. Die Nanopartikel verbinden sich dabei untereinander und auch mit dem Füllstoff. Diese Verbindungen lösen sich auch dann nicht mehr auf, wenn die Eiskristalle wieder aufgeschmolzen werden und das Wasser entzogen wird. Durch das Einfrieren des Geleges und das Gelieren des darin vorhandenen Sol-Gel-Schlickers wird also ein formstabiler Grünkörper erzeugt, der in einem weiteren
- 25 Verfahrensschritt gesintert werden kann.

- Im Stand der Technik wird gelehrt, dass das Gefriergelieren schnell zu erfolgen hat, beispielsweise unter Verwendung von flüssigem Stickstoff. Überraschenderweise hat es sich nun gezeigt, dass es von Vorteil ist, diesen Gefrierprozess langsam
- 30 durchzuführen und dies typischerweise bei Temperaturen, die oberhalb des

- 20 -

Siedepunkts von flüssigem Stickstoff liegt. Vorzugsweise wird also kein Schockgefrieren durchgeführt. Resultat dieser langsamen Gefrierung ist das relativ langsame Wachstum von Eiskristallen. Dies hat den Vorteil, dass die Materialporosität gleich und homogen verteilt entsteht und das durch die so  
5 entstanden Poren die Matrix relativ schwach mit den Fasern verbunden ist, so dass die Bruchenergie entlang der Faser läuft.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der Gefrierprozess typischerweise so langsam durchgeführt, dass sich längliche Eiskristalle, typischerweise  
10 stäbchenförmige oder säulenförmige Eiskristalle, bilden. Dies wird dadurch erreicht, dass kein flüssiges Kühlmittel, insbesondere kein flüssiger Stickstoff verwendet wird. Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, den mit der imprägnierten Faser umwickelten Träger während einer geeigneten Zeitdauer in einen  
Kühlraum/Gefrierschrank zu bringen.

15 Der Gefrierschritt wird so durchgeführt, dass die zu erreichende Gefriertemperatur vorzugsweise frühestens nach 1 Stunde, vorzugsweise frühestens nach 2 oder 3 Stunden, und am bevorzugtesten frühestens nach 4 Stunden erreicht wird.

20 Typischerweise wird das Gelege auf eine Temperatur zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen  $-70^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  oder  $-70^{\circ}\text{C}$  und  $-15^{\circ}\text{C}$ , und am bevorzugtesten auf eine Temperatur zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $-15^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wird.

25 6. Bereitstellen des Grünkörpers

Zur Bereitstellung des Grünkörpers, der nachfolgend gesintert wird, wird das im vorangehenden Schritt gefrorene Gelege aufgetaut und erwärmt. Ziel ist das Aufschmelzen der Eiskristalle und das Entfernen von Wasser durch Verdampfen,  
30 respektive Verdunsten.

Die Durchführung dieses Trocknungsprozesses hängt, wie auch der Gefrierschritt, von der Größe und der Art des zu erzeugenden Bauteils ab.

- 5 Typischerweise wird auf eine Temperatur zwischen 30°C und 100°C, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 30°C und 80°C und am bevorzugtesten zwischen 40°C und 70°C, erwärmt wird. In gewissen Ausführungsformen kann es angezeigt sein, diesen Erwärmungsprozess unter reduziertem Druck oder gar unter Vakuum durchzuführen. Vorzugsweise wird der genannte Erwärmungsprozess aber bei
- 10 Normaldruck durchgeführt.

- Nach Entzug des Wassers entstehen dort, wo sich zuvor die Eiskristalle befunden haben, Poren, respektive Hohlräume. Die zum Imprägnieren der Fasern verwendete Suspension wird so gewählt, dass diese Poren/Hohlräume auch nach Entzug des
- 15 Wassers zumindest zum Teil erhalten bleiben. Somit ist nach dem Trocknungsschritt ein formstabiler Grünkörper entstanden.

- Vorteilhafterweise wird nach dem Trocknungsschritt der Träger, respektive der Stützkörper entfernt, da die Sinterung des Grünkörpers in Anwesenheit des Trägers
- 20 wenig vorteilhaft sein dürfte. Je nach Form des Trägers kann es notwendig sein, den Grünkörper an bestimmten Stellen aufzuschneiden oder sonst wie aufzutrennen. Gegebenenfalls wird der Grünkörper zugeschnitten, um die gewünschte Form des herzustellenden Bauteils zu erhalten.

- 25 Der so erhaltene Grünkörper wird in einem nachfolgenden Schritt gesintert.

## 7. Sintern des Grünkörpers

Als Grünkörper bezeichnet man allgemein einen ungebrannten Rohling, der sich noch leicht bearbeiten lässt. Typischerweise hat der Grünkörper bereits die Form des  
5 gewünschten Bauteils.

Um die gewünschte Festigkeit zu erhalten, muss der Grünkörper gesintert werden. Beim Sintern handelt es sich um eine Erhitzung auf Temperaturen, die typischerweise unterhalb der Schmelztemperaturen der zu sinternden Stoffe liegt. Bei  
10 dieser Erwärmung werden die partikulären Stoffe vermischt und/oder miteinander verbunden. Im Gegensatz zum Schmelzen werden hierbei jedoch keine oder zumindest nicht alle Ausgangsstoffe aufgeschmolzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, die Temperaturen beim Sintern  
15 niedriger als üblich zu halten. Dadurch werden die verwendeten, typischerweise oxidkeramischen Fasern nicht oder nicht zu stark beschädigt. Nach dem Sintern sind die Fasern im Schnittbild immer noch zu erkennen (vgl. Abbildungen 1a, 1b und 1c) d.h. es ist ein langfaserverstärkter, vorzugsweise keramischer Verbundwerkstoff entstanden.

20 Vorzugsweise wird das Sintern bei einer Temperatur von weniger als 1800°C, vorzugsweise bei weniger als 1500°C durchgeführt. Vorzugsweise wird das Sintern in einem Temperaturbereich von 1000°C bis 1300°C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von 1100°C bis 1250°C, durchgeführt.

25 Beim Sintern des Grünkörpers liegt die Heizrate vorzugsweise im Bereich von 0,1°C bis 50°C pro Minute und beträgt am bevorzugtesten ca. 2°C pro Minute.

Typischerweise erfolgt das Erhitzen in mindestens einem Schritt von  
30 Raumtemperatur bis zur gewünschten Maximaltemperatur.

Die Verweilzeit ist abhängig von den Dimensionen des Grünkörpers und kann bis zu einer 10 Stunden betragen.

- 5     Danach wird abgekühlt, vorzugsweise mit einer Kühlrate im Bereich von 1°C bis 50°C pro Minute. Vorzugsweise beträgt die Kühlrate ca. 5°C pro Minute.

Typischerweise erfolgt das Sintern nicht in Schutzgasatmosphäre (d.h. nicht unter Ausschluss von molekularem Sauerstoff), da der zu sinternde Grünkörper in den  
10    meisten Fällen kein oder allenfalls nur sehr wenig kohlenstoffhaltiges Material umfasst.

#### 8.     Eigenschaften des faserverstärkten Verbundwerkstoffes

- 15    Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass das nach dem Sintern entstandene Bauteil die gewünschte Porosität aufweist, d.h. dass kein zusätzlicher Schritt zur Verminderung der Porosität notwendig ist.  
Somit müssen die im Grünkörper und/oder gesintertem Produkt enthaltenen Hohlräume nicht aufgefüllt werden. Im Gegensatz dazu wird im Stand der Technik  
20    gelehrt, dass das Auffüllen der Hohlräume mit einem anorganischen Feststoff wie z.B. mit einem Metalloxid, unabdingbar sein kann.

Typischerweise ist die Porosität des gesinterten Bauteils 1 bis 20% geringer als die Porosität von Bauteilen, die mit vergleichbaren Verfahren hergestellt wurden.

25

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Porosität des gesinterten Produktes weniger als 40%, vorzugsweise weniger als 35% und noch bevorzugter von weniger als 35% aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Porosität ca. 30% oder weniger und liegt vorzugsweise  
30    im Bereich von 25 bis 35%.

Wenn nicht anders angegeben beziehen sich in der vorliegenden Patentanmeldung alle Angaben betreffend Porosität auf Werte, die mit Quecksilber-Intrusion zu messen sind. Dieses Quecksilber-Intrusions Verfahren ist dem Fachmann bekannt und beruht darauf, dass Quecksilber aufgrund seiner hohen Oberflächenenergie die vorhandenen Poren nicht spontan ausfüllt. Stattdessen muss Quecksilber durch Druck in das poröse Material hinein gepresst werden. Dies geschieht mit dem Quecksilber-Intrusions-Instrument (wie z.B. Pascal 140, Fisons Instruments). Mit zunehmendem Druck dringt Quecksilber zuerst in die größeren, dann auch in die kleineren Poren hinein. Während der Messung wird zunächst ein Druck von 0,0001 bis 4 bar, dann von 1 bis 400 bar angelegt.

Die Porosität des erhaltenen gesinterten Bauteils kann durch die Einstellung des Feststoff- resp. Wassergehalts der zum Imprägnieren verwendeten Suspension beeinflusst/gesteuert werden. Weiterhin beeinflussen die prozentualen Anteile der Feststoffkomponenten der Suspension und die beim Gefrieren, Trocknen und vor allem auch beim Sintern verwendeten Verfahrensparameter die Porosität des erhaltenen Produkts.

Das Verfahren wird typischerweise so durchgeführt, dass der Faservolumenanteil des in Schritt e) erhaltenen Produkts mindestens 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% oder 50% beträgt, und vorzugsweise mindestens 25% beträgt.

Der zu erreichende Faservolumenanteil kann durch folgende Verfahrensparameter beeinflusst werden: Feststoffgehalt der zum Imprägnieren verwendeten Suspension; Masse der Suspension, die im aufgewickelten, noch nicht getrockneten Grünkörper vorhanden ist (und dies wird wiederum z.B. durch Wickelgeschwindigkeit, Menge Suspension auf Imprägnierrolle etc. bestimmt). Zur experimentellen Bestimmung des Faservolumenanteils stehen dem Fachmann unter anderem folgende Werte zur Verfügung: Masse der Faser (vor und nach der Imprägnierung bzw. vor und nach

dem Aufbringen auf den Träger); Masse pro Fläche des getrockneten Prepregs; weitere, allenfalls theoretische Parameter wie z.B. Dichte des Schlickers und der Fasern. Alternativ kann der Fachmann den Faservolumenanteil über optische Auswertungsprogramme am Bildschirm ermitteln.

5

#### 9. Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Bauteils

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von thermisch stabilen, oxidationsbeständigen und/oder langzeitbeständigen Bauteilen.

10

Die erfindungsgemäß hergestellten Bauteile können beispielsweise in der Luftfahrt oder in der Raumfahrt verwendet werden. Insbesondere können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden: Komponenten für Gasturbinen (in speziellen Flugzeugturbinen, aber auch stationäre Gasturbinen), Radome (für Lenkflugkörper), Brennkammerkomponenten (Antrieb), Schubdüsen (Antriebe), Thermalschutzsysteme und Komponenten für die Energietechnik.

15

Insbesondere ermöglicht die erfindungsgemäße Kombination von Sol-Gel-Verfahren mit Wickelverfahren die kostengünstige Herstellung von Bauteilen aus faserverstärktem Verbundwerkstoff, insbesondere von Bauteilen aus oxidfaserverstärkter Oxidkeramik. Darüber hinaus ermöglicht diese Route die Verwendung unterschiedlicher Geometrien und Faserarchitekturen. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Bauteilen mit einer oxidkeramischen, typischerweise Mullit-basierten Matrix und damit eine kohlenstofffreien Matrix, was neue Zielanwendungen ermöglicht.

20

25

Weitere Vorteile der erfindungsgemäß hergestellten Materialien sind Oxidationsbeständigkeit, Kriechbeständigkeit, thermische Beständigkeit, thermomechanische Beständigkeit/Stabilität, elektromagnetische Vorteile sowie das typischerweise geringe Gewicht.

30

## 10. Definitionen

Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist unter "Faser" vorzugsweise eine kontinuierliche Faser zu verstehen, d.h. ein Gebilde, das in seiner Form einem Faden  
5 und/oder einem Draht ähnlich ist.

Im Kontext der vorliegenden Erfindung sind mit "Fasern" diejenigen Fasern gemeint, die beim erfindungsgemäßen Sintern nicht oder zumindest nicht vollständig zerstört (z.B. verbrannt) werden. Ausgeschlossen sind Fasern, die ausschließlich oder zu  
10 mehr als 50 Gew.-% aus kohlenstoffhaltigem Material bestehen.

Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist eine "keramische Faser" eine Faser, die mindestens zu 90 Gew.-% aus anorganischem Material besteht. Vorzugsweise ist eine "keramische Faser" eine Faser, die mindestens zu 95 Gew.-% aus  
15 anorganischem Material besteht. Am bevorzugtesten ist eine "keramische Faser" eine Faser, die mindestens zu 98 Gew.-% aus anorganischem Material besteht.

„Anorganisches Material“ enthält definitionsgemäß keine Kohlenstoffatome.

20 Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist eine "oxidkeramische Faser" eine Faser, die mindestens zu 90 Gew.-% aus anorganischen Sauerstoffverbindungen und/oder anorganischen, oxidhaltigen Salzen besteht. Vorzugsweise eine "oxidkeramische Faser" eine Faser, die mindestens zu 95 Gew.-% aus anorganischen Sauerstoffverbindungen und/oder anorganischen, oxidhaltigen Salzen besteht.  
25 Am bevorzugtesten ist eine "oxidkeramische Faser" eine Faser, die mindestens zu 98 Gew.-% aus anorganischen Sauerstoffverbindungen und/oder anorganischen, oxidhaltigen Salzen besteht. In einer bevorzugten Ausführungsform sind mit „anorganischen Sauerstoffverbindungen und/oder anorganischen, oxidhaltigen Salzen“ Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Boroxid, Zirkonoxid und Mischungen davon  
30 gemeint.

- 27 -

Im Kontext der vorliegenden Erfindung bedeutet „Imprägnieren“ Beschichten, Überziehen oder Benetzen einer Oberfläche (insbesondere einer Faser und/oder deren Einzelfilamente) mit einer wässrigen, typischerweise kolloidalen Suspension, die beim Gefrieren ein Gel bildet, wobei das gebildete Gel nach Entfernen des Wassers zum Sintern geeignet ist. Bevorzugt bedeutet „Imprägnieren“ im Kontext der vorliegenden Erfindung Beschichten, Überziehen oder Benetzen einer Oberfläche (insbesondere einer Faser und/oder deren Einzelfilamente) mit einer wässrigen Suspension, deren Feststoffanteil mindestens zu 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens zu 85 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 90 Gew.-% aus anorganischem Material besteht. Bevorzugter bedeutet „Imprägnieren“ im Kontext der vorliegenden Erfindung Beschichten, Überziehen oder Benetzen einer Oberfläche (insbesondere einer Faser und/oder deren Einzelfilamente) mit einer wässrigen Suspension, deren Feststoffanteil mindestens zu 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens zu 85 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 90 Gew.-% aus anorganischen Sauerstoffverbindungen und/oder anorganischen, oxidhaltigen Salzen besteht. Am bevorzugtesten bedeutet „Imprägnieren“ im Kontext der vorliegenden Erfindung Beschichten, Überziehen oder Benetzen einer Oberfläche (insbesondere einer Faser und/oder deren Einzelfilamente) mit einer wässrigen Suspension, deren Feststoffanteil mindestens zu 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens zu 85 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 90 Gew.-% aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Boroxid und/oder Zirkonoxid besteht.

Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist ein „Gelege“ eine textile Flächenstruktur, wie sie typischerweise zur Verstärkung in Faserverbundwerkstoffen eingesetzt wird. Ein Gelege besteht aus mehreren Lagen parallel angeordneter Einzelfilamente oder Fasern (so genannte Faserrovings). Die Lagen sind in einem ersten Fabrikationsschritt nicht untereinander verbunden. Es gibt einlagige, zweilagige und mehrlagige Gelege. Die Lagenausrichtung wird in Grad angegeben.

- 28 -

„Normaldruck“ bedeutet im Kontext der vorliegenden Erfindung, dass der herrschende Luftdruck weder erhöht noch erniedrigt wird, d.h. der vor Ort herrschende Luftdruck wird durch den Experimentator nicht verändert. In einigen Fällen ist „Normaldruck“ also mit dem mittleren Luftdruck der Atmosphäre auf Meereshöhe (101325 Pa = 1013,25 hPa) gleichzusetzen.

#### 11. Bevorzugte Ausführungsformen

10 Die vorliegende Erfindung ist insbesondere auf die folgenden bevorzugten Ausführungsformen gerichtet:

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus faserverstärktem Verbundwerkstoff, umfassend die Schritte:

15

- a) Imprägnieren mindestens einer Faser;
- b) Aufbringen der in Schritt a) erhaltenen Faser auf einen Träger;
- c) Gefrieren des in Schritt b) erhaltenen Produkts;
- d) Erwärmen des in Schritt c) erhaltenen Produkts zur Erzeugung eines  
20 Grünkörpers;
- e) Sintern des in Schritt d) erhaltenen Produkts, vorzugsweise nach Entfernen des Trägers

2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1,

25 dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt e) erhaltene Produkt eine Porosität von weniger als 40%, vorzugsweise von weniger als 35%, und noch bevorzugter von ca. 30% oder weniger aufweist und/oder die Porosität vorzugsweise im Bereich von 25 bis 35% liegt.

3. Verfahren gemäß Ausführungsform 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Faser um eine kontinuierliche Faser mit  
einer Länge von vorzugsweise mindestens 2 Metern und/oder um eine keramische  
5 Faser handelt.

4. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Faser um eine oxidkeramische Faser  
handelt, die vorzugsweise eine Länge von mindestens 2 Metern aufweist.

10

5. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser mindestens ein Metalloxid, Halbmetalloxid  
und/oder Nichtmetalloxid umfasst, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe  
bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und  
15 Boroxid.

6. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser mindestens zu 90 Gew.-%, vorzugsweise  
mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus  
20 Metalloxiden und/oder Halbmetalloxiden besteht.

7. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser mindestens zu 90 Gew.-%, vorzugsweise  
mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus  
25 Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und/oder Boroxid  
besteht.

- 30 -

8. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser mindestens zu 90 Gew.-%, vorzugsweise  
mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus  
5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{SiO}_2$  besteht.

9. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser zwischen 60 und 90 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  
zwischen 10 und 40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst, vorzugsweise zwischen 70 und 90 Gew.-  
10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zwischen 10 und 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst und am bevorzugtesten  
zwischen 80 und 90 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zwischen 10 und 20 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst.

10. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser mindestens zu 95 Gew.-%, bevorzugter  
15 mindestens zu 98 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 99 Gew.-% aus  
Mullit besteht.

11. Verfahren gemäß der Ausführungsformen 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass Mullit die Formel  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  oder  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$   
20 hat.

12. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser mindestens zu 95 Gew.-%, bevorzugter  
mindestens zu 98 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 99 Gew.-% aus  
25  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht.

13. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser mit einem kohlenstoffhaltigen Material,  
vorzugsweise mit einem kohlenstoffhaltigen Polymer, beschichtet ist.

- 31 -

14. Verfahren gemäß Ausführungsform 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass das kohlenstoffhaltige Material vor dem Imprägnieren nicht entfernt wird.
- 5 15. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) zum Imprägnieren der Faser eine wässrige Suspension, vorzugsweise eine kolloidale Suspension, verwendet wird, die beim Gefrieren in Schritt c) ein Gel bildet.
- 10 16. Verfahren gemäß Ausführungsform 15,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension Nanopartikel, vorzugsweise um nanopartikuläres SiO<sub>2</sub>, umfasst.
17. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 16,  
15 dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension SiO<sub>2</sub> Partikel umfasst, welche einen Durchmesser von weniger als 50 nm, vorzugsweise von weniger als 30 nm aufweisen.
18. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 17,  
20 dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension kolloidales Silica Sol umfasst.
19. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension mehr als 5 Gew.-%,  
25 vorzugsweise mehr als 10 Gew.-% und am bevorzugtesten mehr als 15 Gew.-% Nanopartikel umfasst.
20. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension zwischen 5 Gew.-% und 50  
30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 Gew.-% und 40 Gew.-%, noch bevorzugter

- 32 -

zwischen 5 Gew.-% und 30 Gew.-% und am bevorzugtesten zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-% Nanopartikel umfasst.

21. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 20,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension mindestens einen Füllstoff umfasst.

22. Verfahren gemäß Ausführungsform 21,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff eine Partikelgröße von mindestens 1  $\mu\text{m}$   
10 und vorzugsweise höchstens 5  $\mu\text{m}$  aufweist.

23. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 22,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mindestens ein Metalloxid,  
Halbmetalloxid und/oder Nichtmetalloxid umfasst, vorzugsweise ausgewählt aus der  
15 Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat,  
Aluminoborsilikat und Boroxid.

24. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 23,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mindestens zu 90 Gew.-%, vorzugsweise  
20 mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus  
Metalloxiden und/oder Halbmetalloxiden besteht.

25. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mindestens zu 90 Gew.-%, vorzugsweise  
25 mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus  
Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und/oder Boroxid  
besteht.

26. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 25,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mindestens zu 90 Gew.-%, vorzugsweise  
mindestens zu 95 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 98 Gew.-% aus  
5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{SiO}_2$  besteht.

27. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff zwischen 60 und 90 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  
zwischen 10 und 40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst, vorzugsweise zwischen 70 und 90 Gew.-  
10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zwischen 10 und 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst und am bevorzugtesten  
zwischen 70 und 80 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und zwischen 20 und 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  umfasst.

28. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 27,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mindestens zu 95 Gew.-%, bevorzugter  
15 mindestens zu 98 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 99 Gew.-% aus  
Mullit besteht.

29. Verfahren gemäß der Ausführungsformen 28,  
dadurch gekennzeichnet, dass Mullit die Formel  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  oder  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$   
20 hat.

30. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 26,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mindestens zu 95 Gew.-%, bevorzugter  
mindestens zu 98 Gew.-% und am bevorzugtesten mindestens zu 99 Gew.-% aus  
25  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht.

31. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 30,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension mehr als 30 Gew.-%  
Füllstoff, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% Füllstoff, umfasst.

- 34 -

32. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 31,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension mehr als 60 Gew.-%  
Füllstoff, vorzugsweise mehr als 70 Gew.-% Füllstoff, umfasst und vorzugsweise  
zwischen 50 Gew.-% und 80 Gew.-% Füllstoff umfasst.

5

33. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 21 bis 32,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff bei der Herstellung der Suspension  
schrittweise zugegeben wird.

10 34. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 33,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension mindestens ein  
Dispergiermittel umfasst.

15 35. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 34,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension als Dispergiermittel eine  
kohlenstoffhaltige Verbindung wie zum Beispiel eine Carbonsäure umfasst.

20 36. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 35,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension zwischen 0,1 und 1,5 Gew.-%  
Dispergiermittel umfasst.

25 37. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 36,  
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension eine Viskosität von 100-  
300 cp, vorzugsweise von 150-250 cP aufweist.

25

38. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 37,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension einen Feststoffgehalt von mindestens  
65 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, und am bevorzugtesten einen  
Feststoffgehalt im Bereich von 75-85 Gew.-% aufweist.

30

- 35 -

39. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 38,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) zum Imprägnieren der Faser ein  
Sol-Gel-Schlicker verwendet wird.
- 5 40. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 39,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägnieren der Faser in Schritt a) in mindestens  
zwei Schritten und vorzugsweise unter Verwendung mindestens 2 Bäder erfolgt.
41. Verfahren gemäß Ausführungsform 40,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägnieren der Faser so erfolgt, dass pro Schritt  
jeweils nur eine Längsseite der Faser benetzt (respektive imprägniert) wird.
42. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 41  
dadurch gekennzeichnet, dass die Faser beim Imprägnieren der nicht untergetaucht  
15 wird.
43. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 42,  
dadurch gekennzeichnet, dass zum Imprägnieren der Faser mindestens eine  
Imprägnierrolle verwendet wird.  
20
44. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 43,  
dadurch gekennzeichnet, dass die durch den Imprägnierschritt a) verursachte  
Gewichtszunahme der Faser 1 bis 200%, bevorzugter 100 bis 180% oder 120 bis  
160% und am bevorzugtesten 130 bis 150% beträgt.  
25
45. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 44,  
dadurch gekennzeichnet, dass die imprägnierte Faser in Schritt b) auf den Träger  
aufgewickelt wird, vorzugsweise mit Hilfe eines Wickelroboters.

46. Verfahren gemäß Ausführungsform 45,  
dadurch gekennzeichnet, dass durch das Wickelverfahren eine Gelege aus  
imprägnierten Fasern erzeugt wird.

5

47. Verfahren gemäß Ausführungsform 46,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Gelege mehrere Schichten Faser umfasst.

48. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 46 bis 47,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass das Gelege eine unidirektionale Schichtung umfasst.

49. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 46 bis 48,  
dadurch gekennzeichnet, dass übereinanderliegende Faserabschnitte im Gelege in  
einem Winkel von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  angeordnet sind.

15

50. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 46 bis 49,  
dadurch gekennzeichnet, dass übereinanderliegende Fasern im Gelege in einem  
Winkel von ungefähr  $90^\circ$  angeordnet sind.

20 51. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 50,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Träger in Schritt b) ein vorzugsweise rotierender  
Stützkörper ist.

52. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 51,  
25 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) ein Gel gebildet wird.

53. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 52,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) Eiskristalle gebildet werden, welche  
vorzugsweise länglich sind.

30

- 37 -

54. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 53,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) kein flüssiges Kühlmittel, insbesondere  
kein flüssiger Stickstoff, verwendet wird.
- 5 55. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 54,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) auf eine Temperatur zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  
 $0^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen  $-70^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  oder  $-70^{\circ}\text{C}$  und  
 $-15^{\circ}\text{C}$ , und am bevorzugtesten auf eine Temperatur zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $-15^{\circ}\text{C}$   
abgekühlt wird.
- 10 56. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 55,  
dadurch gekennzeichnet, dass Schritt c) so durchgeführt wird, dass das in Schritt b)  
erhaltene Produkt die zu erreichende Gefriertemperatur frühestens nach 1 Stunde,  
vorzugsweise frühestens nach 2, 3 oder 4 Stunden erreicht.
- 15 57. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 56,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) auf eine Temperatur zwischen  $30^{\circ}\text{C}$  und  
 $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen  $30^{\circ}\text{C}$  und  $80^{\circ}\text{C}$  und am  
bevorzugtesten zwischen  $40^{\circ}\text{C}$  und  $70^{\circ}\text{C}$ , erwärmt wird und/oder dass Schritt d) bei  
20 Normaldruck durchgeführt wird.
58. Verfahren gemäß Ausführungsform 57,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Zieltemperatur mindestens 1 Stunde, vorzugsweise  
mindestens 2 Stunden, gehalten wird.
- 25 59. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 58,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) Wasser entfernt wird.

60. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 59,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) bei Normaldruck oder bei einem Druck  
von weniger als 1 bar durchgeführt wird.

5

61. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 60,  
dadurch gekennzeichnet, dass die nach dem Schritt d) vorhandenen Hohlräume nicht  
mit einem anorganischen Feststoff, insbesondere nicht mit einem Metalloxid,  
aufgefüllt werden.

10

62. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 61,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern in Schritt e) bei einer Temperatur von  
weniger als 1800°C, vorzugsweise von weniger als 1500°C durchgeführt wird und  
die Temperatur vorzugsweise im Bereich von 1000°C und 1300°C liegt.

15

63. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 62,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern des Grünkörpers in Schritt e) mit einer  
Heizrate im Bereich von 0,1 -50°C/Minute, bevorzugt ca. 2°C/Minute, in mindestens  
einem Schritt von Raumtemperatur bis zu einer Maximaltemperatur von 1500°C  
erfolgt, vorzugsweise gefolgt von einer Verweilzeit bei der Maximaltemperatur, die  
in Abhängigkeit von den Dimensionen des Grünkörpers bis zu 10 Stunden betragen  
kann, gefolgt von einer Abkühlung mit einer Kühlrate im Bereich von vorzugsweise  
1 bis 50°C/Minute, besonders bevorzugt ca. 5°C/Minute.

20

64. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 63,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern in Schritt e) ohne Schutzgas in  
Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird.

25

65. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 64,  
dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Sintern vorhandene Hohlräume nicht mit  
einem anorganischen Feststoff, insbesondere nicht mit einem Metalloxid, aufgefüllt  
5 werden.

66. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 65,  
bestehend aus den Schritten a) bis e) und dem Bereitstellen der in Schritt a)  
verwendeten Suspension.

10

67. Bauteil, hergestellt gemäß einer der Ausführungsformen 1 bis 66.

68. Faserverstärkter Verbundwerkstoff, vorzugsweise gemäß Anspruch 67,  
dadurch gekennzeichnet, dass der Faservolumenanteil mindestens 20%, 25%, 30%,  
15 35%, 40%, 45% oder 50% beträgt, und vorzugsweise mindestens 25% beträgt.

69. Verwendung des faserverstärkten Verbundwerkstoffs gemäß Ausführungsform  
67 oder 68 beim Bau von Komponenten für Gasturbinen und/oder beim Bau von  
Komponenten für die Raumfahrt und/oder die Luftfahrt.

20

70. Verwendung eines Wickelroboters in einem Verfahren gemäß einer der  
Ausführungsformen 45 bis 51.

71. Verwendung mindestens einer Imprägnierrolle in einem Verfahren gemäß einer  
25 der Ausführungsformen 1 bis 66 zum einseitigen Imprägnieren einer Faser.

72. Wässrige Suspension gemäß einer der Ausführungsformen 15 bis 38 zur  
Verwendung in einem Sol-Gel-Verfahren, vorzugsweise gemäß einer der  
Ausführungsformen 1 bis 66.

## 12. Ausführungsbeispiel 1

Im Folgenden wird die Herstellung eines Bauteils aus mit oxidkeramischer Faser verstärktem Verbundwerkstoff beschrieben. Die Proben wurden mit Silica Sol und  
5 Nextel™ 610 Fasern der Firma 3M™ hergestellt, und zwar über eine Kombination von Wickel-Verfahren und Gefriergelierung. Das Material hat 8 Einzellagen und eine 0°/90° Faserarchitektur.

Zur Herstellung einer Suspension mit 100 Gewichtsteilen wurden ca. 40 Gew.-Teile  
10 Silica Sol Nexil 20 von der Firma Nyacol mit ca. 0,5 Gew.-Teilen Dolapix CE64 von der Firma Zschimmer & Schwarz vermischt. Die Suspension wurde anschließend mechanisch mit einem Rührer der Firma IKA gerührt. Anschließend wurden so viele Gew.-Teile Mullite 21113 von der Firma Reibold & Strick zugefügt, um insgesamt  
15 von jeweils 3 Minuten unter Rühren zugegeben um zu verhindern, dass sich Agglomerate bilden.

Falls notwendig könnte der hergestellten Suspension zur Regulierung der Viskosität zusätzlich deionisiertes Wasser zugegeben werden. Im Ausführungsbeispiel 1 wurde  
20 dies aber nicht gemacht.

Anschließend wurde die erhaltene Suspension in eine Plastikflasche gegeben, welche ca. zu einem Viertel der Höhe mit ZrO<sub>2</sub>-Kügelchen mit einem Durchmesser von 1 mm gefüllt ist. Die Plastikflasche wurde anschließend während 9 Stunden  
25 maschinell gerollt.

### Imprägnierung:

Als Faser wurde Nextel 610 von der Firma 3M verwendet. Die Faser wurde in zwei Schritten mittels zweier Imprägnierrollen imprägniert, und anschließend auf einen  
30 Träger gewickelt.

- 41 -

Zur Bestimmung der Menge des verwendeten Imprägniermaterials wurde 1 m Faser vor und nach dem Imprägnieren gewogen. Vor dem Imprägnieren betrug das Gewicht ca 0,0033165 g/cm Faser vom Typ Nextel 610. Nach dem Imprägnieren betrug das Gewicht ca. 0,008 g/cm Faser. Die prozentuale Gewichtszunahme betrug also ca. 140%.

#### Wicklungsverfahren:

Als Träger wurde ein Werkzeug aus Aluminium-Vollmaterial mit den Dimensionen 240 x 240mm verwendet. Das Werkzeug ist in Abbildung 2 zu sehen.

Zum Wickeln wurde ein Wickelroboter der Firma KUKA Roboter GmbH verwendet. Der verwendete Wickelroboter erlaubt es, ein, zwei oder drei Fasern gleichzeitig zu wickeln. Die gleichzeitige Wicklung mehrerer Fasern hat die Beschleunigung des Wickelverfahrens zur Folge. Im Ausführungsbeispiel wurde mit nur einer Faser gewickelt und der Wickelroboter wurde so eingestellt, dass die Fasern auf dem Träger miteinander in Berührung kommen.

#### Gefrierprozess:

Nach dem Wickeln wurde der Träger mit dem darauf gebildete Gelege in einen Gefrierschrank gebracht. Die Temperatur des Gefrierschranks wurde auf  $-18^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Dort wurde der Träger mit dem gewickelten Gelege während einer Zeitdauer von 2-4 Stunden belassen.

Anschließend wurde der Träger mit dem Gelege während 24 Stunden bei einer Temperatur von ca.  $60^{\circ}\text{C}$  bei Normalatmosphäre getrocknet. Dazu wurde der Träger mit dem Gelege in einen Trocknungsofen gebracht. Es wurde ein Umluftofen verwendet.

30

**Sintern:**

Vor dem Sintern wurde der Träger entfernt. Dazu musste der Grünkörper aufgeschnitten werden. Im vorliegenden Beispiel wurden Platten mit einer

- 5 Dimension von 230x230mm ausgeschnitten (vgl. Abbildung 3). Anschließend wurde bei normaler Atmosphäre bei einer Temperatur von ca. 1200°C gesintert. Die Heizrate betrug 2°C/min, die Abkühlrate betrug 5°/min, die Verweilzeit betrug 3 Stunden.

**10 Materialeigenschaften des Endprodukts:**

Die Porosität des gesinterten Produkts betrug im Anwendungsbeispiel 1 ca. 30%. Experimentell wurde die Porosität über Quecksilber-Intrusion bestimmt.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus faserverstärktem Verbundwerkstoff, umfassend die Schritte:

5

- a) Imprägnieren mindestens einer Faser;
- b) Aufbringen der in Schritt a) erhaltenen Faser auf einen Träger;
- c) Gefrieren des in Schritt b) erhaltenen Produkts;
- d) Erwärmen des in Schritt c) erhaltenen Produkts zur Erzeugung eines
- 10 Grünkörpers;
- e) Sintern des in Schritt d) erhaltenen Produkts, vorzugsweise nach Entfernen des Trägers,

dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt d) und/oder e) vorhandenen

15 Hohlräume nicht mit einem anorganischen Feststoff, insbesondere nicht mit einem Metalloxid, aufgefüllt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass die Faser eine kontinuierliche, keramische Faser ist,

20 die mindestens ein Metalloxid und/oder Halbmetalloxid umfasst, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Aluminosilikat, Aluminoborsilikat und Boroxid.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,

25 dadurch gekennzeichnet, dass die Faser mit einem kohlenstoffhaltigen Material beschichtet ist und das genannte kohlenstoffhaltige Material vor dem Imprägnieren nicht entfernt wird.

30

- 44 -

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass zum Imprägnieren der Faser eine wässrige,  
vorzugsweise kolloidale Suspension verwendet wird, wobei die genannte Suspension  
Nanopartikel, mindestens einen Füllstoff mit einer Partikelgröße von mindestens 1  
5  $\mu\text{m}$  und optional ein Dispergiermittel umfasst.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension  $\text{SiO}_2$  Partikel mit einem Durchmesser  
von weniger als 50 nm, einen Silkat-Füllstoff mit einer Partikelgröße von 1 bis 5  $\mu\text{m}$   
10 und ein Dispergiermittel umfasst, wobei es sich beim Silkat-Füllstoff vorzugsweise  
um partikuläres Mullit handelt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension einen Feststoffgehalt von mindestens  
15 65 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, und am bevorzugtesten einen  
Feststoffgehalt im Bereich von 75-85 Gew.-% aufweist.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass das Imprägnieren der Faser in mindestens 2 Schritten,  
20 vorzugsweise unter Verwendung mindestens einer Imprägnierrolle ohne  
Untertauchen der Faser, erfolgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass die imprägnierte Faser in Schritt b) zur Erzeugung  
25 eines Geleges auf einen vorzugsweise rotierenden Stützkörper aufgewickelt wird;  
und  
dadurch gekennzeichnet, dass im Gelege übereinanderliegende Faserabschnitte  
vorzugsweise im Winkel von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  zueinander angeordnet sind.

- 45 -

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) auf eine Temperatur zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  
 $0^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen  $-70^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  oder  $-70^{\circ}\text{C}$  und  
 $-15^{\circ}\text{C}$ , und am bevorzugtesten auf eine Temperatur zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $-15^{\circ}\text{C}$   
5 abgekühlt wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass Schritt c) so durchgeführt wird, dass das in Schritt b)  
erhaltene Produkt die zu erreichende Gefriertemperatur frühestens nach 1 oder 2  
10 Stunden, vorzugsweise frühestens nach 3 Stunden erreicht.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt e) erhaltene Produkt eine Porosität von  
weniger als 40%, vorzugsweise von weniger als 35%, und noch bevorzugter von ca.  
15 30% oder weniger aufweist und/oder die Porosität vorzugsweise im Bereich von 25  
bis 35% liegt; und/oder  
dadurch gekennzeichnet, dass der Faservolumenanteil des in Schritt e) erhaltenen  
Produkts mindestens 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% oder 50% beträgt, und  
vorzugsweise mindestens 25% beträgt.  
20
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) auf eine Temperatur zwischen  $30^{\circ}\text{C}$  und  
 $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen  $30^{\circ}\text{C}$  und  $80^{\circ}\text{C}$  und am  
bevorzugtesten zwischen  $40^{\circ}\text{C}$  und  $70^{\circ}\text{C}$ , erwärmt wird und/oder dass Schritt d) bei  
25 Normaldruck durchgeführt wird.
13. Bauteil, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

- 46 -

14. Verwendung eines Bauteils gemäß Anspruch 13 beim Bau von Komponenten für Gasturbinen und/oder beim Bau von Komponenten für die Raumfahrt und/oder Luftfahrt.
- 5 15. Wässrige Suspension gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 zur Verwendung in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

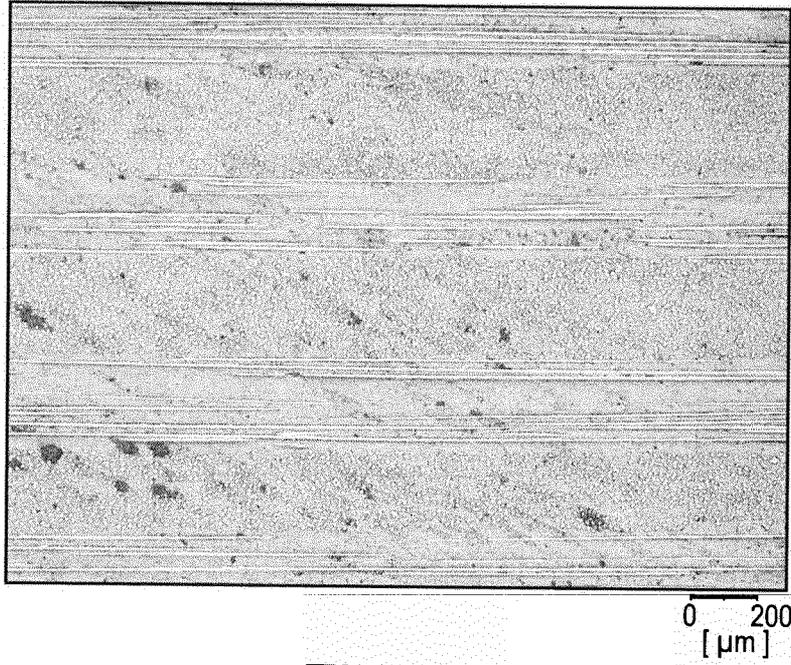


Fig. 1a

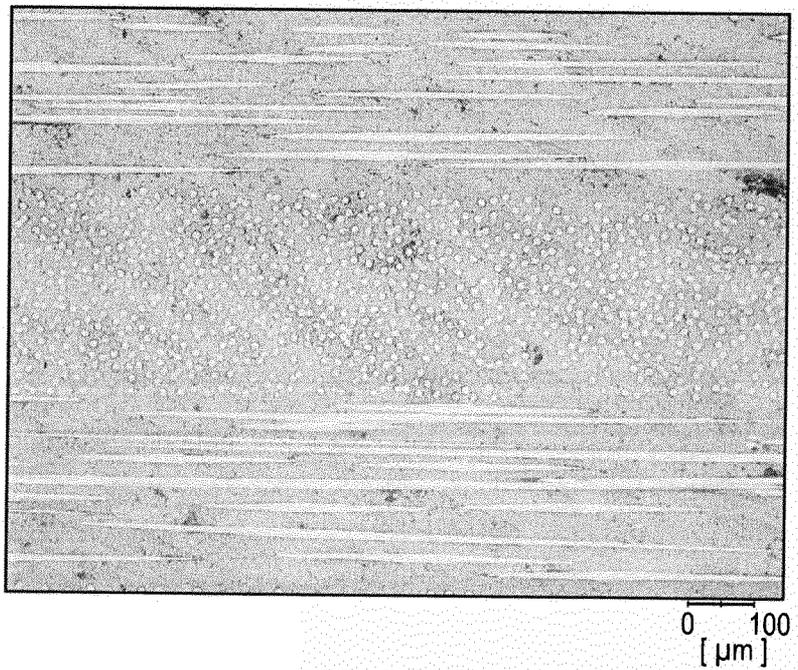


Fig. 1b



Fig. 1c

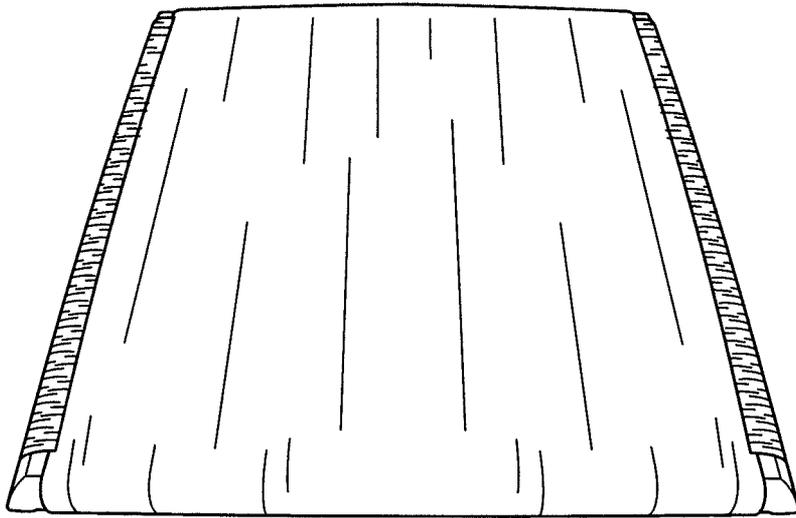


Fig. 2

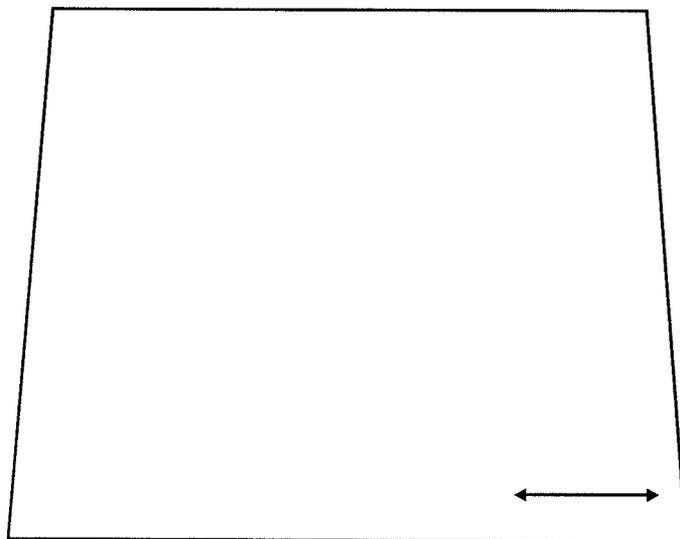


Fig. 3

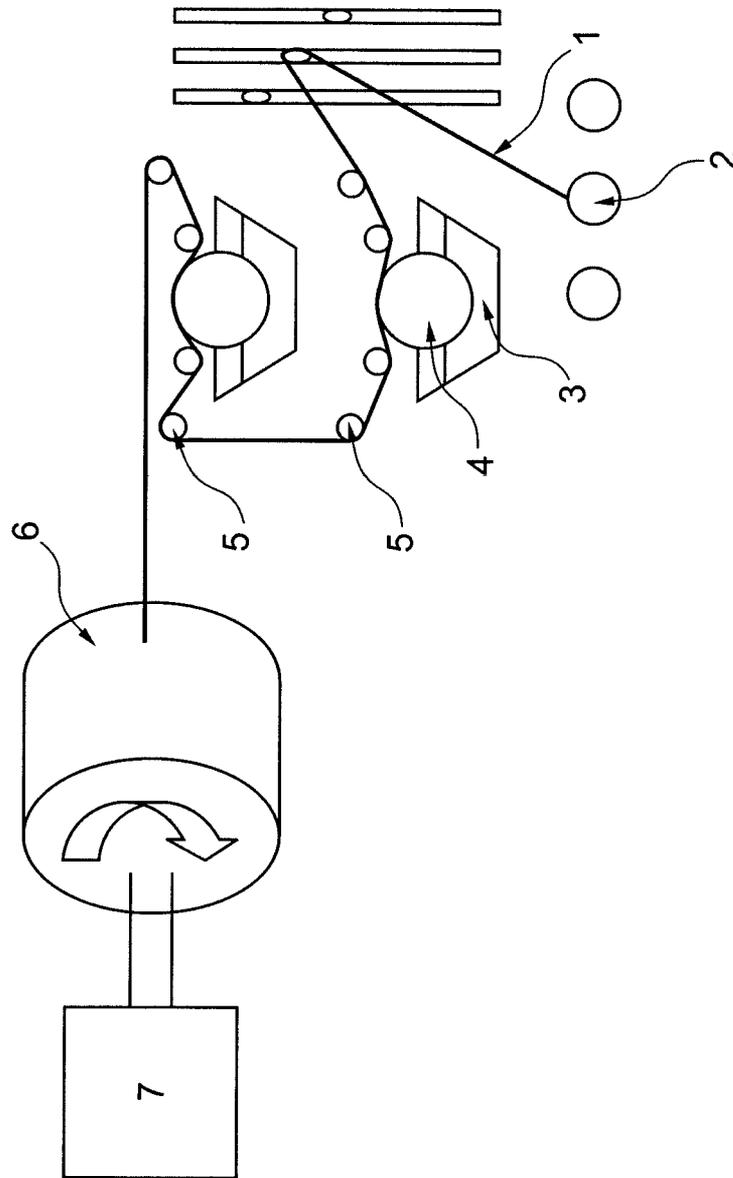


Fig. 4

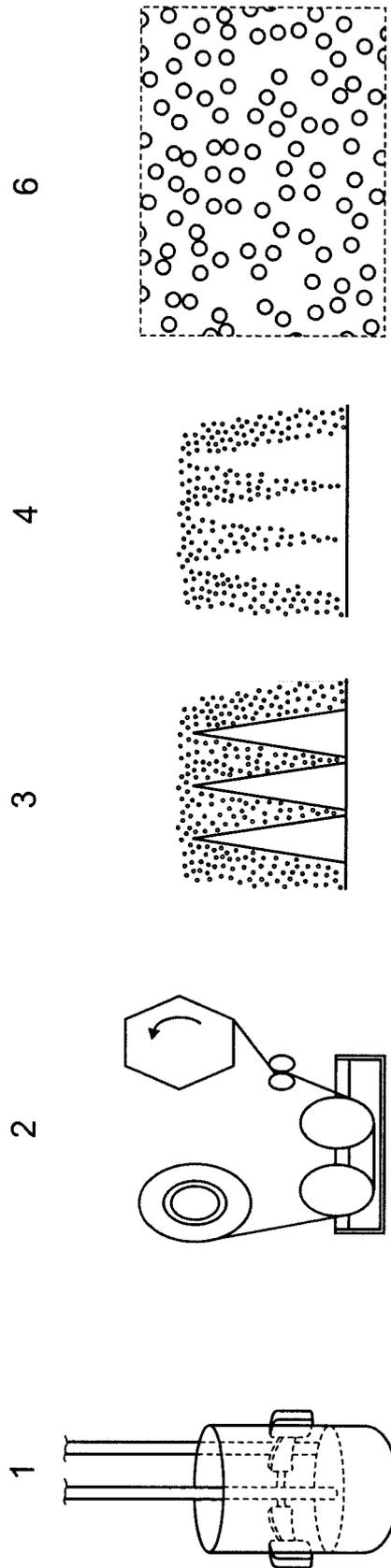


Fig. 5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2011/073361

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B29B15/12 B29C70/00 C04B35/18 C04B35/185 C04B35/80  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B29B B29C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006 077343 A (TORAY INDUSTRIES) 23 March 2006 (2006-03-23) See Abstract;; paragraphs [0026], [0044]; claims 1-15 -----	1-15
X	EP 1 364 929 A1 (JAPAN SCIENCE & TECH CORP [JP]) 26 November 2003 (2003-11-26) paragraphs [0005], [0029], [0032], [0033]; claims 1-3 -----	1-15
X	EP 2 213 839 A2 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 4 August 2010 (2010-08-04) paragraphs [0030], [0035]; claims 1-15 -----	1-15
X	EP 1 798 428 A1 (EADS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 20 June 2007 (2007-06-20) paragraphs [0010], [0014], [0024], [0033], [0056]; claims 1-34 -----	1-15
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  24 April 2012	Date of mailing of the international search report  09/05/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Fortunati, Taddiano
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/073361

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 468 358 A (OHKAWA TIHIRO [US] ET AL) 21 November 1995 (1995-11-21) claims 1-20; examples 1-6 -----	1-15
X	WO 99/52838 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 21 October 1999 (1999-10-21) Siehe alle Beispiele und Vergleichsbeispiele; claims 1-45 -----	1-15
X	WO 2008/014858 A1 (AIRBUS SAS [FR]; FILSINGER JUERGEN [DE]; MAIDL FRANZ [DE]; GESSLER AND) 7 February 2008 (2008-02-07) the whole document -----	1-15
X	C. GEORGI, U. SCHINDLER, H.-G. KRUEGER, H. KERN: "Nanokomposite für die Herstellung oxidischer Matrices keramischer Faserverbundwerkstoffe", MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK, no. 34, 10 January 2003 (2003-01-10), pages 623-626, XP002674619, DOI: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.200390125/pdf">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.200390125/pdf</a> Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.200390125/pdf">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.200390125/pdf</a> the whole document -----	1-15
X	Rahm, Jens: "WERKSTOFFE UND WERKSTOFFTECHNISCHEANWENDUNGEN", Werkstoffe und Werkstofftechnische Anwendungen, Band 28, vol. 28 11 February 2008 (2008-02-11), pages 1-197, XP002674620, TU Chemnitz ISSN: 1439-1597 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/5591/data/Rahm_Diss.pdf">http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/5591/data/Rahm_Diss.pdf</a> Seiten 55, 57, 59, 61, 71, 77, 78, 80, 81, 95, 100-128, 146-175; paragraphs [4.2.12], [4.2.3]; figure 2.12 -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2011/073361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006077343	A	23-03-2006	NONE
-----			
EP 1364929	A1	26-11-2003	EP 1364929 A1 26-11-2003
			JP 4527301 B2 18-08-2010
			JP 2002255650 A 11-09-2002
			WO 02068362 A1 06-09-2002
-----			
EP 2213839	A2	04-08-2010	EP 2213839 A2 04-08-2010
			US 2010189556 A1 29-07-2010
-----			
EP 1798428	A1	20-06-2007	AT 422226 T 15-02-2009
			DE 102005059933 A1 14-06-2007
			EP 1798428 A1 20-06-2007
			JP 2007161240 A 28-06-2007
			US 2007152105 A1 05-07-2007
			US 2009317636 A1 24-12-2009
-----			
US 5468358	A	21-11-1995	US 5468358 A 21-11-1995
			WO 9502081 A1 19-01-1995
-----			
WO 9952838	A1	21-10-1999	AU 9677198 A 01-11-1999
			WO 9952838 A1 21-10-1999
-----			
WO 2008014858	A1	07-02-2008	CA 2658724 A1 07-02-2008
			CN 101495296 A 29-07-2009
			DE 102006035939 A1 14-02-2008
			EP 2046564 A1 15-04-2009
			JP 2009545466 A 24-12-2009
			RU 2009107134 A 10-09-2010
			US 2009311487 A1 17-12-2009
			WO 2008014858 A1 07-02-2008
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. B29B15/12 B29C70/00 C04B35/18 C04B35/185 C04B35/80  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 B29B B29C C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2006 077343 A (TORAY INDUSTRIES) 23. März 2006 (2006-03-23) See Abstract;; Absätze [0026], [0044]; Ansprüche 1-15 -----	1-15
X	EP 1 364 929 A1 (JAPAN SCIENCE & TECH CORP [JP]) 26. November 2003 (2003-11-26) Absätze [0005], [0029], [0032], [0033]; Ansprüche 1-3 -----	1-15
X	EP 2 213 839 A2 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 4. August 2010 (2010-08-04) Absätze [0030], [0035]; Ansprüche 1-15 -----	1-15
X	EP 1 798 428 A1 (EADS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 20. Juni 2007 (2007-06-20) Absätze [0010], [0014], [0024], [0033], [0056]; Ansprüche 1-34 -----	1-15
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/05/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fortunati, Taddiano

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 468 358 A (OHKAWA TIHIRO [US] ET AL) 21. November 1995 (1995-11-21) Ansprüche 1-20; Beispiele 1-6 -----	1-15
X	WO 99/52838 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Siehe alle Beispiele und Vergleichsbeispiele; Ansprüche 1-45 -----	1-15
X	WO 2008/014858 A1 (AIRBUS SAS [FR]; FILSINGER JUERGEN [DE]; MAIDL FRANZ [DE]; GESSLER AND) 7. Februar 2008 (2008-02-07) das ganze Dokument -----	1-15
X	C. GEORGI, U. SCHINDLER, H.-G. KRUEGER, H. KERN: "Nanokomposite für die Herstellung oxidischer Matrices keramischer Faserverbundwerkstoffe", MATERIALWISSENSCHAFT UND WERKSTOFFTECHNIK, Nr. 34, 10. Januar 2003 (2003-01-10), Seiten 623-626, XP002674619, DOI: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.200390125/pdf">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.200390125/pdf</a> Gefunden im Internet: URL: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.200390125/pdf">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.200390125/pdf</a> das ganze Dokument -----	1-15
X	Rahm, Jens: "WERKSTOFFE UND WERKSTOFFTECHNISCHEANWENDUNGEN", Werkstoffe und Werkstofftechnische Anwendungen, Band 28, Bd. 28 11. Februar 2008 (2008-02-11), Seiten 1-197, XP002674620, TU Chemnitz ISSN: 1439-1597 Gefunden im Internet: URL: <a href="http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/5591/data/Rahm_Diss.pdf">http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/5591/data/Rahm_Diss.pdf</a> Seiten 55, 57, 59, 61, 71, 77, 78, 80, 81, 95, 100-128, 146-175; Absätze [4.2.12], [4.2.3]; Abbildung 2.12 -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/073361

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2006077343	A	23-03-2006	KEINE	
EP 1364929	A1	26-11-2003	EP 1364929 A1	26-11-2003
			JP 4527301 B2	18-08-2010
			JP 2002255650 A	11-09-2002
			WO 02068362 A1	06-09-2002
EP 2213839	A2	04-08-2010	EP 2213839 A2	04-08-2010
			US 2010189556 A1	29-07-2010
EP 1798428	A1	20-06-2007	AT 422226 T	15-02-2009
			DE 102005059933 A1	14-06-2007
			EP 1798428 A1	20-06-2007
			JP 2007161240 A	28-06-2007
			US 2007152105 A1	05-07-2007
			US 2009317636 A1	24-12-2009
US 5468358	A	21-11-1995	US 5468358 A	21-11-1995
			WO 9502081 A1	19-01-1995
WO 9952838	A1	21-10-1999	AU 9677198 A	01-11-1999
			WO 9952838 A1	21-10-1999
WO 2008014858	A1	07-02-2008	CA 2658724 A1	07-02-2008
			CN 101495296 A	29-07-2009
			DE 102006035939 A1	14-02-2008
			EP 2046564 A1	15-04-2009
			JP 2009545466 A	24-12-2009
			RU 2009107134 A	10-09-2010
			US 2009311487 A1	17-12-2009
			WO 2008014858 A1	07-02-2008