



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 57 683.1**
(22) Anmeldetag: **10.12.2002**
(43) Offenlegungstag: **26.06.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **02.03.2017**

(51) Int Cl.: **D04H 1/48 (2012.01)**
B29C 70/00 (2006.01)
B64C 1/00 (2006.01)

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

(30) Unionspriorität:

0115961 **11.12.2001** **FR**

(73) Patentinhaber:

Messier-Bugatti-Dowty, Velizy Villacoublay, FR

(74) Vertreter:

**Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80796 München,
DE**

(72) Erfinder:

**Lavasserie, Eric, Begles, FR; Guirman, Jean-
Michel, Begles, FR; Bouillon, Eric, Talence, FR;
Philippe, Eric, Merignac, FR**

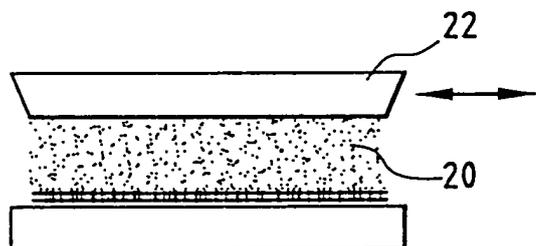
(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	692 05 828	T2
DE	20 33 096	A
FR	2 619 104	A1
US	6 221 475	B1
US	4 790 052	A
US	5 352 484	A
US	5 792 715	A
US	6 009 605	A
US	4 957 809	A
EP	0 842 038	B1
EP	1 145 841	A1

(54) Bezeichnung: **Anfertigung einer genadelten Faservorform zur Herstellung eines Verbundmaterialteils**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterialteils, das eine mit einer Matrix verdichtete Faserverstärkung aufweist, wobei das Verfahren aufweist:

- Anfertigen einer die Faserverstärkung bildenden Faservorform durch übereinander Legen und miteinander Verbinden von Faserlagen,
- Aufstäuben eines Pulvers auf die Oberfläche jeder neu hinzugefügten Lage während des Verfahrens der Herstellung der Vorform, wobei das Pulver mindestens ein festes Harz in Pulverform, das teilweise vernetzt ist, und hitzebeständige feste Füllstoffe aufweist,
- Nadeln jeder neu hinzugefügten Lage auf den darunter liegenden Stapel von Lagen,
- darüber Legen mindestens einer letzten Faserlage,
- Erhalten einer verfestigten Vorform durch Beenden des Vernetzens des Harzes nach dem darüber Legen und Nadeln der letzten Lage, und danach
- Verdichten der genadelten und verfestigten Vorform, indem ein Matrix bildendes Material in sie eingebracht wird.



Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von Verbundmaterialteilen, die eine mittels einer Matrix verdichtete Faserverstärkung aufweisen.

[0002] Das Anwendungsgebiet der Erfindung ist insbesondere, aber nicht ausschließlich, dasjenige von bei erhöhter Temperatur tragfähigen Verbundmaterialien, die durch ihre sehr guten mechanischen Eigenschaften und durch ihre Fähigkeit, diese Eigenschaften bei hohen Temperaturen beizubehalten, gekennzeichnet sind. Derartige Materialien sind Kohlenstoff/Kohlenstoff(C/C)-Verbundmaterialien oder Verbundmaterialien mit Keramikmatrix (ceramic matrix composite(CMC)-Materialien). Sie werden insbesondere auf dem Gebiet der Luftfahrt, des Weltraums und der Reibung, insbesondere für die Bremsscheiben von Flugzeugen oder Landfahrzeugen, verwendet.

[0003] Die Herstellung eines derartigen Teils aus Verbundmaterial weist üblicherweise die Anfertigung eines Fasergefüges oder einer "Vorform", die die Faserverstärkung des Teils bilden soll, und dann die Verdichtung der Vorform mit einer Matrix auf.

[0004] Die Verdichtung kann mittels einer Flüssigkeits-Technik, mittels einer Gas-Technik oder mittels einer Kombination beider Techniken durchgeführt werden.

[0005] Die Verdichtung unter Verwendung einer Flüssigkeit besteht im Imprägnieren der Vorform mit einer flüssigen Zusammensetzung, die üblicherweise ein Harz, das ein Vorläufer des Matrixmaterials ist, aufweist wobei das Harz (nach Vernetzung) mittels Wärmebehandlung umgewandelt wird.

[0006] Die Verdichtung unter Verwendung eines Gases besteht in der Durchführung einer chemischen Dampfinfiltration (CVI, chemical vapor infiltration). Die Vorform wird in einen geschlossenen Raum gebracht, in den ein Gas eingelassen wird, und das Gas diffundiert unter festgelegten Temperatur- und Druck-Bedingungen in die Poren der Vorform, um darin mittels Zersetzung eines der Bestandteile des Gases oder mittels einer Reaktion zwischen einer Mehrzahl von Bestandteilen des Gases eine feste Matrix-Abscheidung zu bilden.

[0007] Die Verfahren zur Bildung einer Kohlenstoff-Matrix oder einer Keramik-Matrix durch die Flüssigkeits-Technik und durch die Gas-Technik sind wohl bekannt.

[0008] Vor der Verdichtung kann die Vorform verfestigt werden. Die Verfestigung besteht in der Durchführung eines Schritts der teilweisen Verdichtung, die ausreichend ist um der Vorform Festigkeit oder Steifheit zu geben, die sie befähigt, ohne Verformung gehandhabt zu werden, und die sie befähigt, danach der Verdichtung unterzogen zu werden, ohne stützende Hilfsmittel zu erfordern.

[0009] Die Verfestigung kann mittels einer Flüssigkeits-Technik, wobei die Vorform mit einer Zusammensetzung, die ein Harz enthält, das danach polymerisiert wird, imprägniert wird, durchgeführt werden. Es ist möglich, ein Harz zu verwenden, das von einer unbeständigen Art ist, geeignet, bei hoher Temperatur beseitigt zu werden, wenn die Vorform später verdichtet wird. Es ist auch möglich, ein Harz zu verwenden, das einen Vorläufer eines Materials darstellt, das mit demjenigen, das die Matrix des anzufertigenden Verbundmaterials bildet, verträglich oder identisch ist.

[0010] Zur Anfertigung der Faserverstärkung eines Verbundmaterialteils ist es auch wohl bekannt, eine Vorform zu verwenden, die genadelt wurde. Dies wird erzielt durch Nadelung zweidimensionaler Lagen. Die Lagen können beispielsweise flach gestapelt werden oder in sich überlagernden Windungen gerollt werden, so dass sie eine Hülse bilden, oder sie können geformt werden, z. B. indem sie über eine Form drapiert werden. Die Lagen werden beispielsweise durch Schichten aus Stoff, Flachmaterialien aus unidirektionalen oder multidirektionalen Garnen oder Towgarnen, Schichten aus Filz, Bändern, Litzen, ... gebildet.

[0011] Eine Mehrzahl von Lagen kann vor dem Nadeln übereinander gelegt werden, oder das Nadeln kann jedes Mal, wenn eine Lage hinzu gefügt wird, durchgeführt werden, wie es in der Schrift US 4 790 052 A beschrieben ist.

[0012] In machen Fällen ist es vorteilhaft, feste Füllstoffe in Pulverform in die Faservorform einzubringen. Das Pulver kann aus einem Material sein, das mit dem für die Matrix verwendeten Material identisch oder verträglich

lich ist, und es dient insbesondere zur Verringerung der Porosität der Vorform und folglich zur Verringerung der Menge der Matrix, die unter Verwendung der Flüssigkeits- oder der Gas-Technik gebildet werden muss. Das Pulver kann auch ein oder mehrere Materialien aufweisen, die dem Verbundmaterial bestimmte Eigenschaften verleihen, beispielsweise eine bessere Oxidationsbeständigkeit, spezielle tribologische Eigenschaften, Verbergungsfähigkeit vor Radar, etc.

[0013] Das Einbringen von Pulver in eine Faservorform ruft Schwierigkeiten hervor, insbesondere wenn das Pulver in kontrollierter Weise eingebracht werden muss, beispielsweise gleichmäßig oder mit einem vorbestimmten Gradienten der Anwesenheit des Pulvers im Inneren der Vorform.

[0014] Eine bekannte Technik besteht darin, das Pulver einer flüssigen Zusammensetzung, die ein Harz zur Verfestigung oder Verdichtung der Vorform enthält, zuzugeben.

[0015] Diese Technik ist geeignet zum Imprägnieren einzelner zweidimensionaler Lagen, aber sie ist nicht geeignet zum Imprägnieren dicker dreidimensionaler Gefüge.

[0016] Wenn die Vorform mit einer flüssigen Zusammensetzung, die mit Pulver beladen ist, durch Eintauchen der Vorform in ein Bad der flüssigen Zusammensetzung oder durch Sprühen der Zusammensetzung auf die Außenflächen der Vorform imprägniert wird, ist es erforderlich, dass die Viskosität der Zusammensetzung so weit wie möglich verringert wird, um die Benetzung der Vorform und auf diese Weise das Eindringen der flüssigen Zusammensetzung zum Kern der Vorform zu fördern. Dies erfordert, dass eine große Menge an Lösungsmittel verwendet wird, die dann entfernt werden muss, mit den sich daraus ergebenden Problemen hinsichtlich Umwelt, Hygiene und Sicherheit. Darüber hinaus ist die Verteilung des Pulvers innerhalb der Vorform sehr schwierig oder unmöglich zu beherrschen.

[0017] Eine andere Technik zum Einbringen von Pulver besteht im Anwenden eines Vakuumsogs auf ein Pulver in Suspension in einem flüssigen Träger, wobei die Suspension an eine Seite der Vorform gebracht wird und ein Filter an der entgegengesetzten Seite angeordnet wird, um das Pulver zurückzuhalten. Ein derartiges Verfahren ist in der Schrift US 5 352 484 A zum Zweck des Einbringens von Kohlenstoff-Pulver beschrieben. Dieses Verfahren erfordert die Verwendung spezieller Hilfsmittel, und wie das vorangehende Verfahren erfordert es ein relativ kostspieliges Pulver von sehr kleiner Korngröße. Darüber hinaus ermöglicht das Verfahren nicht, dass die Verteilung von Pulver in dem Volumen der Vorform kontrolliert wird, wenn es auch dafür gut ist, einen hohen Grad von Porenfüllung mit dem Pulver zu erreichen. Es ist daher von begrenzter Verwendbarkeit.

[0018] Die Schrift FR 2 619 104 A1 schlägt vor, ein Teil aus C/C-Verbundmaterial mittels eines Verfahrens anzufertigen, welches aufweist:

- Imprägnieren von Faserlagen mit einer flüssigen Zusammensetzung, die ein Harz und feste Füllstoffe in Pulverform enthält;
- übereinander Anordnen und Zusammennadeln der Lagen, die in dieser Weise imprägniert wurden; und
- Ausführen einer Wärmebehandlung, um das Harz zu polymerisieren und zu carbonisieren.

[0019] In der Schrift FR 2 619 104 A1 geht es um eine konventionelle Technologie zum Erhalten von Verbundmaterialien aus vorimprägnierten Stücken mit zusätzlicher Nadelung.

[0020] Das Nadeln von Faserlagen, die mit einem flüssigen Harz vorimprägniert wurden, führt unvermeidbar zu einer raschen Verschmutzung der Nadeln und selbst der Nadelungsmaschine, die sie trägt. Diese Verschmutzung verringert die Effektivität der Nadeln schnell. Es ist daher notwendig, mit häufigen Reinigungsvorgängen der Nadeln und der Maschine vorzugehen, was insbesondere belastend ist hinsichtlich Kosten und Dauer des Verfahrens.

[0021] US 4 957 809 A offenbart die Herstellung einer Faserbahn zur Verwendung beim Formpressen eines Platten-Basiselements. Holzfasern oder andere Naturfasern und synthetische Fasern werden vermischt und zu einer Primärbahn geformt. Die Bahn wird gepresst und mit einer pulvrigen Harz-Pressmasse gefüllt, wobei eine Sekundärbahn gebildet wird. Auf eine oder beide Oberflächen der Sekundärbahn wird ein Faservlies aufgenadelt. Bei der fertigen, mechanisch verschlungenen Faserbahn ist die gesamte Pressmasse ungehärtet und für das Kompressionsformen verfügbar. Bei dem Verfahren wird kein teilweise vernetztes Harz verwendet, und es wird keine verfestigte Vorform hergestellt, die anschließend mittels einer Matrix verdichtet wird.

[0022] EP 0 842 038 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Verstärkung für ein Matrixsystem. Lagen aus Endlosfasern werden einem Vernadelungsprozess unterworfen, wodurch der Endlosfaserverbund aufge-

löst wird. Vor oder nach dem Vernadelungsvorgang kann ein thermoplastisches oder duroplastisches, pulverförmiges Material zugegeben werden. Bei dem Thermo- oder Duroplastmaterial handelt es sich nicht um ein teilweise vernetztes Harz, das pulverförmig auf Oberflächen der Faserlagen aufgestäubt und nach dem Vernadeln der Faserlagen fertig vernetzt wird.

[0023] US 6 221 475 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Reibungselements aus Verbundmaterial. Eine Vorform aus Kohlenstofffasern wird mit einer Matrix verdichtet, wobei zuerst eine chemische Infiltration in der Dampfphase und dann eine Imprägnierung mit einem flüssigen Vorläufer von Kohlenstoff oder Keramik durchgeführt wird. Schließlich wird noch eine Matrixphase aus Siliciumcarbid gebildet. Die Faservorform wird durch miteinander Vernadeln von Faserlagen hergestellt. Bei dem Verdichtungsverfahren wird weder ein teilweise vernetztes Harz in Pulverform verwendet, noch wird irgendein pulverförmiges Material durch Aufstäuben auf die Oberflächen der die Faservorform bildenden Faserlagen zwischen die einzelnen Faserlagen eingebracht.

[0024] DE 2 033 096 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, das sowohl faserförmige als auch teilchenförmige Bestandteile umfasst. Bei dem Verfahren wird zuerst eine ein- oder mehrschichtige Bahn aus faserförmigem Material gebildet, dann teilchenförmiges Material auf oder in die Bahn eingebracht, und schließlich die das teilchenförmige Material enthaltende Bahn verfestigt. Wenn die Bahn aus mehreren Schichten besteht, können Schichten aus teilchenförmigem feuerfesten Material zwischen die Faserschichten eingebracht werden. Die Faserschichten können miteinander vernadelt werden. Auch teilchenförmige oder faserförmige Binder können in die Bahn eingeführt werden, beispielsweise durch Aufsprühen oder Eintauchen der Bahn in das Bindemittel. Es wird kein teilweise vernetztes Harzpulver auf die Oberflächen der einzelnen Faserschichten, die die Bahn aus faserförmigem Material bilden, aufgestäubt und nach dem Vernadeln der Faserschichten zu einer Bahn fertig vernetzt.

[0025] DE 692 05 828 T2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer zusammengesetzten Schicht, bei dem zwei Ausgangslagen entlang longitudinaler Verbindungslinien miteinander verbunden werden, wobei die beiden Ausgangslagen während der Ausbildung der Verbindungslinien voneinander beabstandet gehalten werden. Während des Vorgangs des Verbindens der beiden Ausgangslagen wird ein Zwischenbestandteil zwischen die Lagen eingeführt, der die Zwischenräume zwischen den Verbindungslinien ausfüllt. Die beiden Ausgangslagen können Faserlagen sein, die durch Nadelung miteinander verbunden werden, und bei dem Zwischenbestandteil kann es sich um einen wärmehärtbaren oder thermoplastischen Kunststoff handeln. Der Zwischenbestandteil wird durch Leitungen in Lamellen, die die beiden Ausgangslagen während des Vernadelns voneinander beabstandet halten, in die Hohlräume eingeführt, die jeweils von den Ausgangslagen und den Verbindungslinien gebildet werden. Ein teilweise vernetztes Harz, das pulverförmig zwischen die beiden Lagen eingebracht wird und nach dem Vernadeln der Lagen fertig vernetzt wird, wird nicht verwendet.

[0026] EP 1 145 841 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines verstärkenden Fasersubstrats für Verbundmaterialien, bei dem Faserbündel zu Schichten angeordnet werden, mehrere Faserbündelschichten mit aufgestreutem Pulver aus thermoplastischem Harz gestapelt werden, wobei die Faserbündel in den einzelnen Faserbündelschichten sich in ihrer Ausrichtung unterscheiden, und die gestapelten Faserbündelschichten durch Pressen und Erhitzen aneinander gebunden werden. Es wird weder ein teilweise vernetztes Harzpulver zwischen die einzelnen Faserbündelschichten eingebracht, noch werden die Faserbündelschichten miteinander vernadelt. Bei dem Verfahren werden auch keine festen Füllstoffe in das Fasersubstrat eingebracht.

Aufgabe und Zusammenfassung der Erfindung

[0027] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, das es ermöglicht, pulverförmige Füllstoffe in kontrollierter Weise in eine Faservorform einzubringen, ohne die Nachteile der oben erwähnten Verfahren des Stands der Technik zu zeigen.

[0028] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterialteils mit den Merkmalen, wie sie im Anspruch 1 angegeben sind. Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0029] Bei dem Verfahren wird Pulver auf die Oberfläche der im Verlauf der Anfertigung oben gelegenen Lage der Vorform aufgestäubt, bevor man eine zusätzliche Lage darüber legt und nadelt.

[0030] Das Nadeln wird jedes Mal, wenn eine neue Lage hinzugefügt wird, durchgeführt.

[0031] Das Pulver weist mindestens ein Harz in Pulverform, das nicht vollständig vernetzt ist, auf, und das Vernetzen des Harzes wird nach dem Darüberlegen und Nadeln der letzten Lage beendet, um so eine verfestigte Vorform zu erhalten. Für die volumenmäßige Gesamtmenge des Harzes in Pulverform, die bei der Anfertigung der Vorform gestäubt wurde, ist es dann vorteilhaft, weniger als 30% des gesamten scheinbaren Volumens der Faserlagen zu betragen. Das Harz trägt auf diese Weise lediglich zur Verfestigung der Vorform bei, wobei die Verdichtung der Vorform zur Bildung der Matrix danach durchgeführt wird.

[0032] Die Anwesenheit einer begrenzten Menge Harz in Form eines festen Pulvers ist mit der Nadelung völlig vereinbar.

[0033] Zusätzlich haben die Harzpulverkörner, die eingebracht werden, die Wirkung, eine mögliche Rückkehr von Faserbündeln, die von den Nadeln quer zu den Lagen (Z-Richtung) überführt wurden, zu blockieren, wodurch sie die Wirksamkeit der Nadelung hinsichtlich der Menge an Fasern, die in der Z-Richtung überführt wurden, verbessern.

[0034] Außerdem vermeidet das Verwenden eines festen Harzes in Pulverform an Stelle eines flüssigen Harzes die Notwendigkeit, Lösungsmittel mit den damit verbundenen Hygiene- und Sicherheitsproblemen zu verwenden, und ermöglicht es, die Dauer des Harz-Polymerisationszyklus zu verringern.

[0035] Das Pulver enthält auch hitzebeständige feste Füllstoffe, beispielsweise Kohlenstoff-, Grafit- oder Keramikpulver. Die Gesamtvolumenmenge derartiger fester Füllstoffe, die bei der Anfertigung der Vorform verteilt werden, beträgt bevorzugt weniger als 10% des gesamten scheinbaren Volumens der genadelten Faserlagen.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es in einfacher Weise, das Problem des Einbringens von Pulver in eine genadelte Vorform mit der Möglichkeit, die Verteilung des Pulvers im Inneren der Vorform zu kontrollieren, zu lösen. So kann das Pulver gleichmäßig verteilt werden, oder die Menge und/oder die Zusammensetzung des an der Oberfläche der Lagen verteilten Pulvers kann in Abhängigkeit von den für das Verbundmaterial gewünschten Eigenschaften variiert werden. Es sollte auch beachtet werden, dass es keine Notwendigkeit gibt, zu einem Pulver mit sehr kleiner Korngröße zu greifen, um zu garantieren, dass es in dem Kern der Vorform vorhanden ist.

[0037] Verglichen mit den oben erwähnten bekannten Verfahren, die danach trachten, genadelte Gewebe mit einem Verfestigungsharz oder mit Füllstoffen zu imprägnieren, hat das erfindungsgemäße Verfahren auch den Hauptvorteil, dass das Einbringen des Harzes und der Füllstoffe und das Nadeln beide in einem einzigen Vorgang durchgeführt werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0038] Die Erfindung wird beim Lesen der folgenden Beschreibung, die als nicht beschränkender Hinweis gegeben wird, besser verstanden werden. Es wird Bezug genommen auf die begleitenden Zeichnungen, in denen:

[0039] Fig. 1A bis Fig. 1E Schritte zur Anfertigung eines Verbundmaterialteils durch ein erfindungsgemäßes Verfahren zeigen;

[0040] Fig. 2 eine Schnittansicht auf die Ebene II-II der Fig. 1A ist;

[0041] Fig. 3 und Fig. 5 Fotografien sind, die genadelte Vorformen zeigen, wobei die Vorform von Fig. 5 nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurde; und

[0042] Fig. 4 und Fig. 6 Fotografien sind, die Details der Fig. 3 bzw. Fig. 5 zeigen.

Genaue Beschreibung einer Ausführungsform der Erfindung

[0043] Allgemein gesagt trachtet die Erfindung danach, Verbundmaterialteile herzustellen durch Anfertigen genadelter Vorformen, in die ein Pulver aus Harz und festen Füllstoffen inkorporiert wird, und Verdichten der Vorformen.

[0044] Die Vorform wird angefertigt durch Übereinanderlegen und Zusammennadeln von Faserlagen, die im Wesentlichen zweidimensional sind.

- [0045]** Die Lagen können gebildet werden von Schichten aus Stoff, uni- oder multidirektionalen Flachmaterialien, Litzen, Bändern, Schichten aus Filz,
- [0046]** Die Lagen können aus einzelnen flach gestapelten Schichten oder aus übereinander liegenden Wicklungen eines geraden Streifens oder Bands, das um eine Achse gewickelt ist, oder aus flach übereinander liegenden Wicklungen, die durch spiralisches Wickeln eines Stoffs oder eines Streifens gebildet wurden, beispielsweise einem spiralförmigen Stoff, gebildet sein. Es kann Bezug genommen werden auf die Schriften US 4 790 052 A und US 6 009 605 A, die derartige Verfahren zur Anfertigung genadelter Vorformen beschreiben.
- [0047]** Der Bequemlichkeit halber bezieht sich die Beschreibung unten auf die Anfertigung einer Vorform durch Stapeln und Nadeln einzelner Lagen, die flach übereinander gelegt werden, wobei es sich versteht, dass das erfindungsgemäße Verfahren auf die verschiedenen Arten zur Anfertigung genadelter Vorformen, wie oben erwähnt, anwendbar ist, wie es für Fachleute unmittelbar offenkundig ist.
- [0048]** Die Lagen **10** zur Nadelung werden auf einer horizontalen Platte **12** gestapelt (**Fig. 1A**). Die Nadelung wird mittels eines Nadelbretts **14**, das mit Widerhaken versehene oder gegabelte Nadeln **16** trägt, durchgeführt. Das Nadelbrett wird in einer wechselnden Bewegung quer, z. B. senkrecht (Pfeil F1), relativ zu den Lagen angetrieben.
- [0049]** Die Nadelung wird über die gesamte Fläche der Lagen durchgeführt. Das Nadelbrett erstreckt sich beispielsweise über die volle Breite der Lagen, und es kann eine relative horizontale Bewegung geben zwischen den Lagen und dem Nadelbrett, damit es die gesamte Oberflächenfläche der Lagen überstreicht (Pfeil F2).
- [0050]** In dem gezeigten Beispiel wird die überstreichende Bewegung ausgeführt durch Bewegen der Lagen auf der Platte **12**, z. B. mittels eines Paares von Antriebsrollen **18** (**Fig. 2**).
- [0051]** Um es den Nadeln **16** zu ermöglichen, durch die untere Lage hindurchzugehen, ohne beschädigt zu werden, ist die Platte **12** zumindest zu Beginn des Prozesses des Stapelns und Nadelns der Lagen mit Löchern **13**, die sich mit den Plätzen der Nadeln decken, ausgestattet.
- [0052]** Bei einer Variante kann eine relative horizontale Bewegung zwischen den Lagen und dem Nadelbrett durch Bewegen des Nadelbretts erhalten werden. Unter solchen Umständen wird eine Schutzschicht wie ein Basisfilz zwischen die Platte und die untere Lage des Stapels gelegt, wie es in der oben erwähnten Schrift US 4 790 052 A beschrieben ist so dass die Nadeln in die Schutzschicht eindringen können, ohne beschädigt zu werden.
- [0053]** Erfindungsgemäß wird während der Anfertigung der Vorform vor dem Ende des Prozesses der Nadelung der Faserlagen Pulver in die Vorform eingebracht durch Bestäuben der oberen Oberfläche der jeweils oberen Lage in dem auf der Platte gemachten Stapel.
- [0054]** Das Pulver weist ein festes Harz zum Verfestigen der genadelten Vorform auf. Das Harz in Pulverform wird auf jede Lage aufgestäubt, um das Harz gleichmäßig überall in die Vorform einzubringen.
- [0055]** Das Harz in Pulverform wird bevorzugt so gewählt, dass es in einem unvollständigen aber ziemlich fortgeschrittenen Polymerisationszustand ist, um einen nachfolgenden Schritt der Vervollständigung der Polymerisation zu erleichtern, während nichtsdestoweniger das Risiko des Verschmutzens der Nadeln begrenzt wird.
- [0056]** Das Harz in Pulverform kann aus Vorläufern eines Materials, das dem Material der Matrix des herzustellenden Verbundmaterials ähnlich oder mit ihm verträglich ist, ausgewählt werden. Zu festen Harzen, die Vorläufer von Kohlenstoff sind, gehören beispielsweise Phenolharze oder Peche, während zu festen Harzen, die Vorläufer von Keramik sind, beispielsweise siliciumorganische Verbindungen wie Polycarbosilan, ein Vorläufer für SiC, gehören. Es wäre auch möglich, ein festes Harz zu wählen, das nach der Polymerisierung zu Beginn des Verdichtungsprozesses der Matrix durch Hitze entfernt werden kann, ohne irgendeinen festen Rückstand zu hinterlassen. Ein derartiges Harz ist beispielsweise ein Vinylalkohol oder ein Polymethyl-methacrylat.
- [0057]** Es ist wahrscheinlich, dass die Dichte und die Häufigkeit der Nadelung die Vorform veranlassen, während der Nadelung warm zu werden, so dass darauf geachtet werden sollte, ein Harz zu verwenden, bei dem es nicht wahrscheinlich ist dass es als ein Ergebnis einer derartigen Erwärmung einer vollständigen Polymerisierung unterliegt.

[0058] Als ein Ergebnis wird das Harz in Pulverform bevorzugt aus Pechen und Phenolharzen des "Novolac"-Typs ausgewählt.

[0059] Die Zugabe von Harz in Pulverform dient allein dazu, die Vorform zu verfestigen, nicht sie zu verdichten. Folglich ist die Gesamtmenge des zugesetzten Harzpulvers beschränkt und bevorzugt weniger als 30 Volumen-% bezogen auf das gesamte scheinbare Volumen der genadelten Faserlagen.

[0060] Das zugesetzte feste Harz trägt bei zur Blockierung von Faserbündeln, die von den Nadeln in der Z-Richtung überführt werden, und so zur Verhinderung, dass Fasern zurückkehren, nachdem sie von den Nadeln bewegt wurden. Dies erhöht die Effektivität der Nadelung.

[0061] Das Pulver weist auch einen oder mehrere Füllstoffe auf, die beispielsweise von Pulvern, die aus Kohlenstoff, Grafit oder Keramik ausgewählt sind, gebildet werden, zum Zweck des teilweisen Füllens der Poren der Faservorform vor der endgültigen Verdichtung, oder um dem Verbundmaterial des sich ergebenden Teils bestimmte Eigenschaften zu verleihen. So kann beispielsweise die Zugabe von Pulvern von Borverbindungen wie B_4C , SiB_6 , TiB_2 zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit beitragen, während die Zugabe von Pulvern von Silicium-Verbindungen wie SiC oder Si_3N_4 bestimmte tribologische Eigenschaften wie eine bessere Beständigkeit gegen Abnutzung durch Reibung verleihen kann.

[0062] Die Art und/oder Menge der zugegebenen festen Füllstoffe kann über die Dicke der Vorform, die angefertigt wird, in Abhängigkeit davon, welche Eigenschaften gewünscht werden, variieren.

[0063] Dennoch ist es wünschenswert, die Menge an festen Füllstoffen, die zugegeben werden, einzuschränken, um zu verhindern, dass die Nadelung behindert wird oder ein größerer und schneller Verschleiß der Nadeln veranlasst wird. Aus diesen Gründen beträgt die Gesamtmenge der zugegebenen festen Füllstoffe bevorzugt weniger als 10 Volumen-% bezogen auf das gesamte scheinbare Volumen der genadelten Faserlagen.

[0064] Das Pulver **20** kann auf die Oberfläche einer Lage aufgestäubt werden, beispielsweise indem es von einem vibrierenden Gitter **22** verteilt wird (**Fig. 1B**), um ein gleichmäßiges Aufstäuben zu erzielen.

[0065] Nachdem das Pulver verteilt wurde, wird eine zusätzliche Lage hinzugefügt und auf den Stapel darunter liegender Lagen genadelt (**Fig. 1C**).

[0066] Die Platte **12** kann dazu veranlasst werden, sich nach jedem Nadelungsdurchgang eine Stufe nach unten zu bewegen (Pfeil F3). Die Stufengröße kann konstant sein oder sie kann entsprechend einer vorbestimmten Beziehung variieren, wie es in der Schrift US 5 792 715 A beschrieben ist. Die Variation der Stufengröße nach unten macht es möglich, die Nadel-Eindringtiefe zu kontrollieren und so die Menge an Fasern, die durch die Dicke der Vorform in der Z-Richtung überführt werden, zu kontrollieren.

[0067] Die Vorgänge des Verteilens des Pulvers, des Hinzufügens einer Nadelungs-Schicht und des Absenkens der Platte werden fortgesetzt, bis eine Vorform der gewünschten Dicke erhalten wird.

[0068] Die Polymerisation des Harzes wird vollendet, nachdem die letzte Lage an ihren Platz gebracht und genadelt wurde, um die genadelte Vorform zu verfestigen. Während dieser Verfestigungsstufe kann die Vorform in einem Hilfsmittel **30** in Form gehalten werden (**Fig. 1D**).

[0069] Das Harz kann durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb $750^{\circ}C$, beispielsweise bei einer in dem Bereich von $750^{\circ}C$ bis $1200^{\circ}C$ liegenden Temperatur, unter Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre in Kohlenstoff umgewandelt werden. Bei einer Variante kann diese Carbonisierung während des Stadiums der Temperaturerhöhung, die zu Beginn des nachfolgenden Verdichtungsprozesses ausgeführt wird, durchgeführt werden. Wenn der Verdichtungsprozess mittels einer Flüssigkeits-Technik durchgeführt wird, kann die Imprägnierung mit einem flüssigen Vorläufer des die Matrix bildenden Materials vor der Carbonisierung ausgeführt werden, so dass die Umwandlungen des Harzes in Kohlenstoff und des Vorläufers in die Matrix während derselben Wärmebehandlung stattfinden.

[0070] Die Verdichtung der Vorform mit dem Material, das die Matrix des herzustellenden Verbundmaterials bildet, z. B. Kohlenstoff oder Keramik, kann durch chemische Dampfinfiltration durchgeführt werden. Die verfestigte Vorform wird auf eine Befüllungsplatte **34** in einem Infiltrationsofen **32** verbracht (**Fig. 1E**).

[0071] Da die Vorform mit Harz in Pulverform, das darin inkorporiert wird, um sie zu verfestigen, gefertigt wird, kann die Verdichtung der verfestigten Vorform **26** ohne irgendeinen Bedarf an einem stützenden Hilfsmittel ausgeführt werden, wie es in **Fig. 1E** gezeigt ist.

[0072] In einer Variante kann die Verdichtung mittels einer Flüssigkeits-Technik durchgeführt werden.

[0073] Ein Beispiel für ein Verbundmaterialteil, das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren angefertigt wurde, ist unten beschrieben. Ebenfalls beschrieben sind Verbundmaterialteile, die nur Harzpulver bzw. nur Füllstoffe enthalten.

[0074] Vorformen wurden angefertigt durch Übereinanderlegen und Nadeln von Faserlagen, die aus multidirektionalen Flachmaterialien bestanden, wobei jedes Flachmaterial erhalten wurde durch Übereinanderlegen einer Mehrzahl unidirektionaler Flachmaterialien aus Kohlenstofffasern, wobei die Flachmaterialien in verschiedenen Richtungen übereinander gelegt wurden.

[0075] Nachdem jede Lage an ihren Platz gebracht worden war, wurde ein Nadelungsdurchgang durchgeführt, und er wurde über ihre gesamte Oberflächenfläche durchgeführt. Der Stapel von Lagen kann vor jedem neuen Nadelungsdurchgang abgesenkt werden. Ein derartiges Absenken kann in Schritten durchgeführt werden, die regelmäßig sind oder ansonsten von der gewünschten Verteilung der Faserdichte in Z-Richtung über die Dicke der Vorform abhängen.

[0076] Auf jede neu angebrachte Lage, und vor ihrer Nadelung, wurde gleichmäßig Pulver aufgestäubt, wobei das Pulver Phenolharz-Pulver und/oder Füllstoffe (Ruß oder Grafitpulver) aufwies.

[0077] Wenn Phenolharz eingebracht wurde, wurde es nach der Vernetzung durch Wärmebehandlung bei etwa 800°C in Kohlenstoff umgewandelt.

[0078] Die Tabelle unten gibt die Eigenschaften der Vorformen, die erhalten wurden, an, wobei jede Vorform zehn genadelte übereinander liegende Lagen aufweist. In der Tabelle gilt:

- der Faseranteil ist der Prozentsatz des scheinbaren Volumens der Vorform, das von den Fasern eingenommen wird;
- die Menge des eingebrachten Pulvers ist ein Masseprozentatz und steht für den Bruchteil der Gesamtmasse der Vorform, die von dem Pulver (vor dem Carbonisieren des Harzes, falls vorhanden) gebildet wird;
- der Anteil des eingebrachten Pulvers ist ein Volumenprozentatz, der für den Bruchteil des gesamten scheinbaren Volumens, das von dem Pulver (vor dem Carbonisieren des Harzes, falls vorhanden) gebildet wird, steht; und
- der Kohlenstoff-Anteil ist ein Volumenprozentatz, der den Bruchteil des gesamten scheinbaren Volumens der Vorform, das von Kohlenstoff eingenommen wird (nach dem Carbonisieren des Harzes, falls vorhanden), darstellt.

Vorform	Faseranteil (Vol.-%)	Art des eingebrachten Pulvers	Menge des eingebrachten Pulvers (Masse-%)	Pulveranteil (Vol.-%)	Kohlenstoffanteil (Vol.-%)
A	27,7	Phenolharz	25	7,5	30,1
B	25,5	Gafitpulver	18	3,0	28,5
C	24,6	Ruß	24	6,5	31,1
D	25,6	Phenolharz und Grafitpulver	25	8,2	29,5

[0079] Die Vorform D wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten.

[0080] Die **Fig. 3** bis **Fig. 6** sind Fotografien von Materialien, die erhalten wurden nach Carbonisierung des Phenolharzes und abschließender Verdichtung der Vorformen A und D durch pyrolytischen Kohlenstoff, die durch chemische Dampffiltration erhalten wurde.

[0081] Es ist ersichtlich, dass die Anwesenheit von Pulver die Überführung von Fasern in der Z-Richtung durch die Nadelung nicht beeinflusst hat, und dass der Rückstand (oder Koks) des Carbonisierens des Phenolharzes,

mit Grafitpulver gefüllt, stark zur Verdichtung des Materials beiträgt in einer Weise, dass er in dem Material verteilt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterialteils, das eine mit einer Matrix verdichtete Faserverstärkung aufweist, wobei das Verfahren aufweist:

- Anfertigen einer die Faserverstärkung bildenden Faservorform durch übereinander Legen und miteinander Verbinden von Faserlagen,
- Aufstäuben eines Pulvers auf die Oberfläche jeder neu hinzugefügten Lage während des Verfahrens der Herstellung der Vorform, wobei das Pulver mindestens ein festes Harz in Pulverform, das teilweise vernetzt ist, und hitzebeständige feste Füllstoffe aufweist,
- Nadeln jeder neu hinzugefügten Lage auf den darunter liegenden Stapel von Lagen,
- darüber Legen mindestens einer letzten Faserlage,
- Erhalten einer verfestigten Vorform durch Beenden des Vernetzens des Harzes nach dem darüber Legen und Nadeln der letzten Lage, und danach
- Verdichten der genadelten und verfestigten Vorform, indem ein Matrix bildendes Material in sie eingebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die volumenmäßige Gesamtmenge des Harzes in Pulverform, das während der Anfertigung der Vorform aufgestäubt wird, weniger als 30% des gesamten scheinbaren Volumens der Faserlagen beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver mindestens ein Harz in Pulverform aufweist, das ausgewählt ist aus Harzen, die Vorläufer von Kohlenstoff sind, und Harzen, die Vorläufer von Keramik sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die hitzebeständigen festen Füllstoffe ausgewählt sind aus Kohlenstoff- oder Grafitpulvern und Keramikpulvern.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die volumenmäßige Gesamtmenge der hitzebeständigen festen Füllstoffe in Pulverform, die während der Anfertigung der Vorform aufgestäubt werden, weniger als 10% des gesamten scheinbaren Volumens der Faserlagen beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man ein Variieren der Menge und/oder der Zusammensetzung des auf die Oberfläche der Lagen aufgestäubten Pulvers veranlasst, während die Vorform angefertigt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die genadelte und verfestigte Vorform durch chemische Dampfinfiltration verdichtet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die genadelte und verfestigte Vorform durch eine Flüssigkeits-Technik verdichtet wird.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

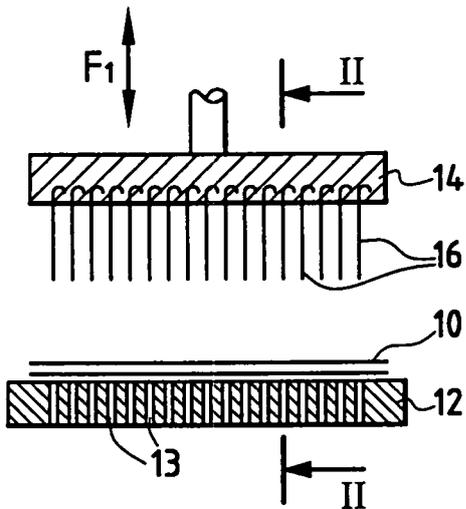


FIG. 1A

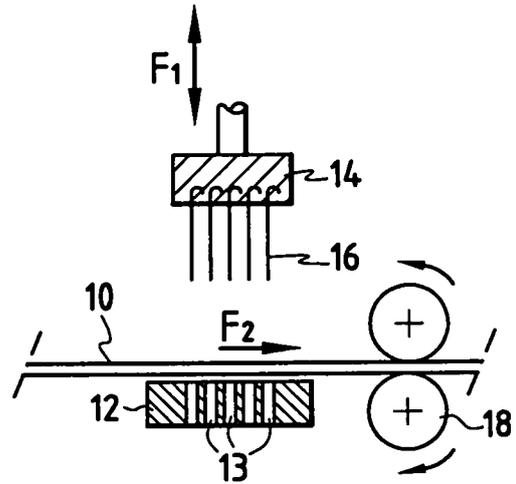


FIG. 2

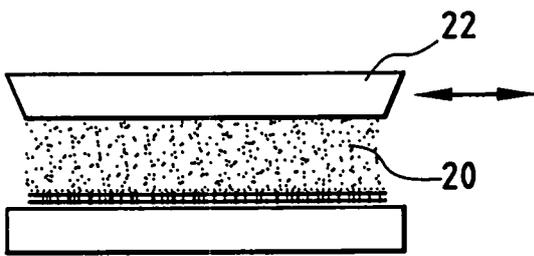


FIG. 1B

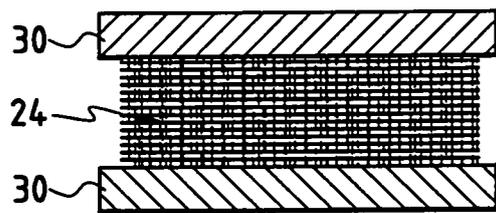


FIG. 1D

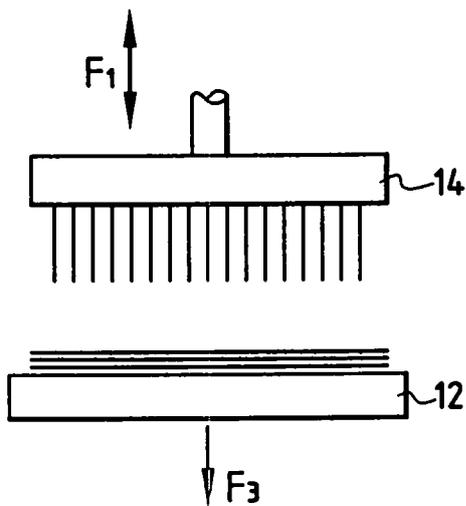


FIG. 1C

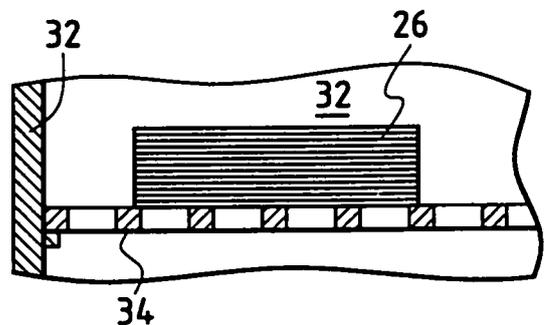
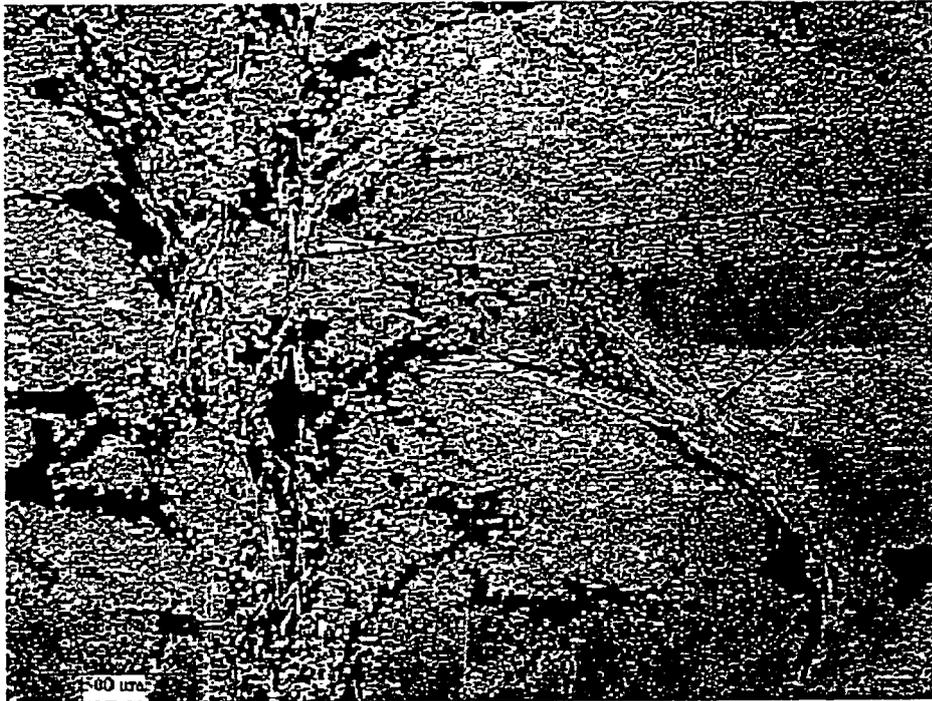
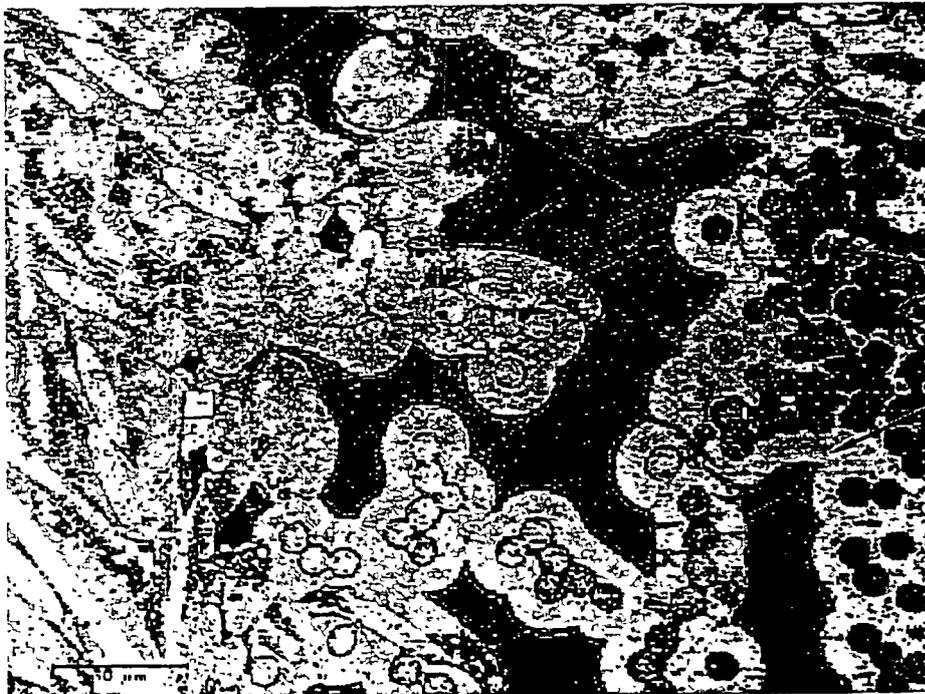


FIG. 1E



durch Nadelung
überführte
Faserbündel

FIG.3

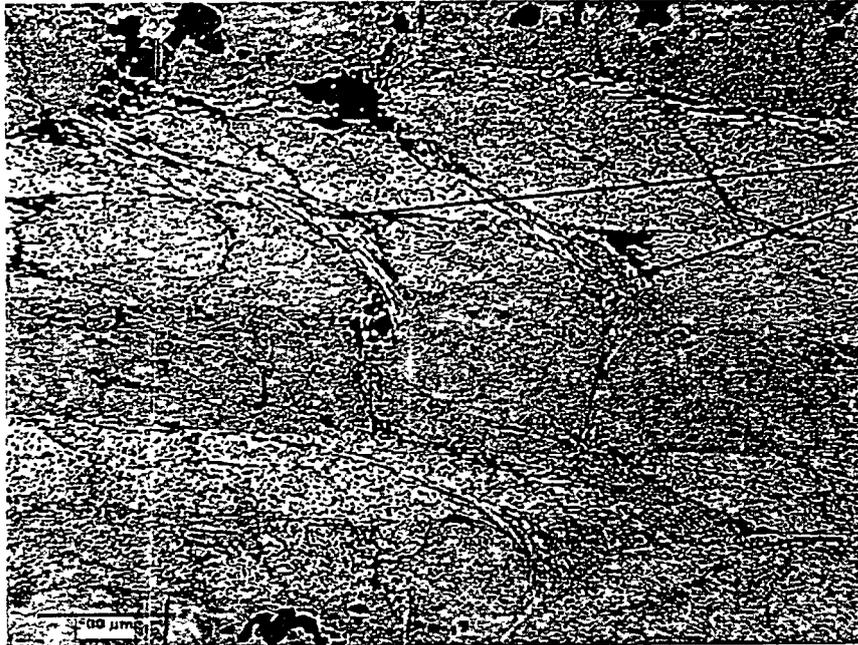


Harzkoks

Fasern

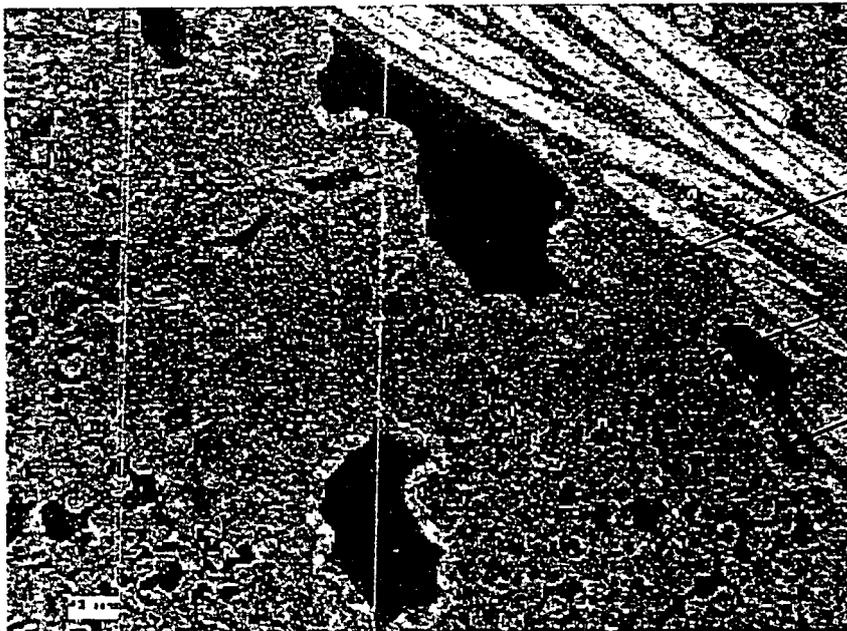
Matrix aus
pyrolytischem
Kohlenstoff

FIG.5



durch Nadelung
überführte
Faserbündel

FIG.4



Harzkoks-gefüllt

Fasern

Matrix aus
pyrolytischem
Kohlenstoff

FIG.6