



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Ceramic
Materials
Engineering

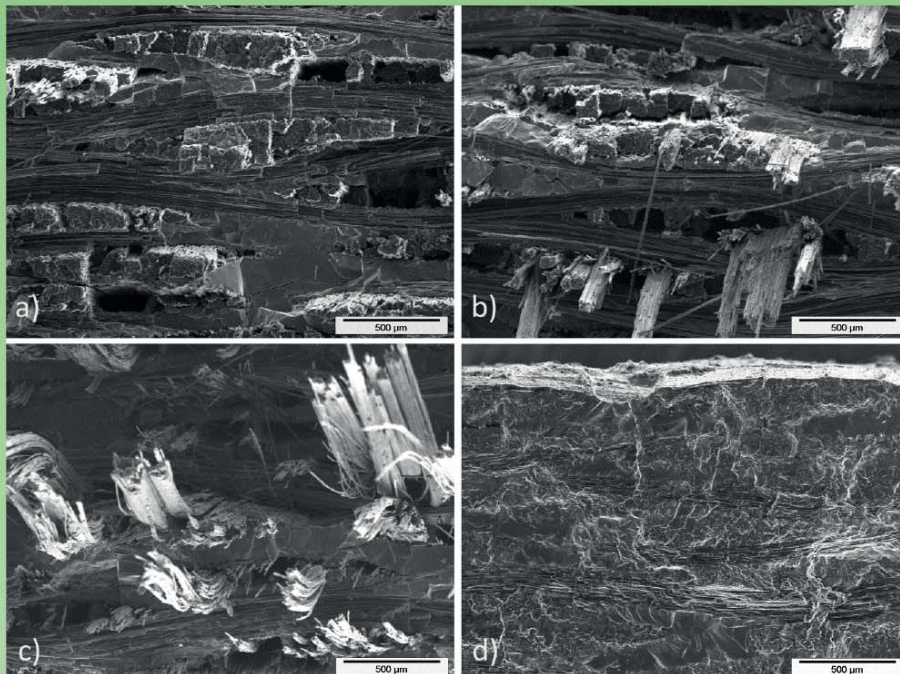


Schriftenreihe Keramische Werkstoffe
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe
Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel

Band 13

Florian Reichert

Herstellung keramischer Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischen Kohlenstoffpräkursoren im Flüssigsilizierverfahren



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Schriftenreihe Keramische Werkstoffe
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Herausgeber Prof. Dr.- Ing. Walter Krenkel

Band 13





Herstellung keramischer Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischen Kohlenstoffpräkursoren im Flüssigsilizierverfahren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Florian Reichert

aus

Lichtenfels

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Dietmar Koch
Tag der mündlichen Prüfung:	05.10.2018

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe
Universität Bayreuth
2018



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2018

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2018

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2018

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2018

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9897-1

eISBN 978-3-7369-8897-2



Danksagung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit entstanden im Zeitraum von Januar 2013 bis August 2016 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth.

Ich möchte an dieser Stelle meinen besonderen Dank an Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel ausdrücken, der mich bereits im dritten Semester des Studiums für die keramischen Verbundwerkstoffe begeistert hat. Er hat mich während des Studiums bei der Vermittlung eines Praktikums in diesem Themengebiet unterstützt sowie meine Arbeit am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe durch fachliche Anregungen, Ratschläge und intensive Diskussionen bereichert und so zum Gelingen der Arbeit maßgeblich beigetragen.

Ebenso herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Dietmar Koch für die fachlichen Ratschläge, die sachkundigen Diskussionen sowie die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt auch meinem Arbeitsgruppenleiter Dr. Nico Langhof, der innerhalb der Arbeitsgruppe eine produktive und angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen hat und durch seine fachlichen Ratschläge einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet hat. Ebenso bedanken möchte ich mich bei meinen Arbeitsgruppenkollegen Dr. Carolin Spatz, Nicole Fleischmann, Tom Liensdorf, Dr. Stefan Flauder, Holger Lauterbach, Yang Li und Wolfgang Freudenberg für den hervorragenden Gruppenzusammenhalt, die fachlichen Ratschläge während der Arbeit sowie auch die willkommene Ablenkung abseits der Arbeit. Vielen Dank Stefan für deine kritische Durchsicht der Arbeit. Ich bedanke mich ebenso bei meinen Kollegen Bernd Martin, Sven Scheler, Walter Müller und Werner Reichstein für zahlreiche fachliche Ratschläge und insbesondere für die technische Unterstützung bei verschiedensten Versuchsdurchführungen. Dieser Dank gilt ebenfalls Helga Hildebrand von der FAU Erlangen-Nürnberg für die fachliche Unterstützung bei den XPS-Messungen.

Bei den Studierenden Nadja Wolff, Esra Yildiz und Sebastian Drescher möchte ich mich herzlich bedanken. Sie haben mich insbesondere durch ihre Neugier und wissbegierigen Fragen stets zum Nachdenken und Hinterfragen der eigenen Ansätze und Ideen gebracht.

Mein Forschungsaufenthalt am Instituto Nacional del Carbón in Oviedo war aufgrund der spannenden wissenschaftlichen Arbeit, aber auch aufgrund meiner spanischen Kolleginnen und Kollegen ein unvergessliches Ereignis. Ich bedanke mich sehr herzlich bei Prof. Rosa Menéndez, Dr. Clara Blanco und Dr. Ricardo Santamaría für die Aufnahme am INCAR und die fachliche Betreuung. Ebenso möchte ich mich bei Silvia Villar Rodil für die Unterstützung bei den XPS-Messungen und die zahlreichen Diskussionen zum Thema bedanken. Dieser Dank gilt auch Aurea Martín Tejedor für die Unterstützung bei den Raman-Untersuchungen. Nicht weniger möchte ich mich bei Ana, Laura, Zoraida, Patri Blanco, Patri Díaz, Matías, Dani, Rubén und Uriel bedanken, die in den drei Monaten



eine sehr große fachliche Hilfe waren und mir durch zahlreiche Unternehmungen die spanische Willkommenskultur und Lebensfreude eindrucksvoll vermittelt haben.

Nicht zuletzt möchte ich mich sehr herzlich bei meiner Familie und Schwiegerfamilie für die stete Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken. Mein größter Dank, den ich aufbringen kann, gilt hierbei meiner Frau Anika und meinen beiden Kindern Freya und Joris, weil sie mir unglaubliche Kraft, Halt und Motivation für diese Arbeit gegeben haben und darüber hinaus mein ganzer Stolz, meine größte Freude und meine schönste Zerstreuung sind.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
Symbolverzeichnis.....	X
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.1 Keramische Verbundwerkstoffe als Hochtemperatur-Leichtbaumaterial.....	1
1.2 Problemstellung.....	2
1.3 Zielstellung.....	3
1.4 Vorgehensweise.....	3
2. Stand der Technik.....	6
2.1 Bruchverhalten von keramischen Faserverbundwerkstoffen.....	6
2.2 Herstellungsverfahren keramischer Faserverbundwerkstoffe.....	13
2.2.1 Faserhalbzeuge.....	13
2.2.2 Gasphaseninfiltration.....	14
2.2.3 Polymerinfiltrations- und Pyrolyseprozess.....	16
2.2.4 Schlickerverfahren.....	17
2.2.5 Silizierprozesse.....	17
2.2.6 Kombinierte Prozesse und Sonderverfahren.....	19
2.3 Kohlenstofffasern und polymere Kohlenstoffmatrixprecursoren.....	20
2.3.1 Herstellung von Kohlenstofffasern.....	20
2.3.2 Struktur und Eigenschaften von Kohlenstofffasern.....	23
2.3.3 Duomere Kohlenstoffprecursoren.....	25
2.3.4 Thermoplastische Kohlenstoffprecursoren.....	26
2.3.6 Variation der Kohlenstoffmodifikation durch thermische Auslagerung.....	30
2.3.7 Faseroberflächenmodifikation und Oberflächencharakterisierungsmethoden.....	32
2.4 Eigenschaften und Anwendungen von C/C-SiC-Werkstoffen.....	33
2.4.1 Mikrostruktur und Zusammensetzung.....	33
2.4.2 Thermomechanische Eigenschaften.....	34
2.4.3 Anwendungsgebiete.....	38
3. Materialien und Methoden.....	41
3.1 Materialien.....	41
3.1.1 Kohlenstofffasern und Halbzeuge.....	41
3.1.2 Polymere und Hilfsstoffe.....	41



3.2 Methoden und Versuchsdurchführung	42
3.2.1 Probenherstellung	42
3.2.2 Mikrostrukturuntersuchungen an keramographischen Schlifflinien	46
3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie	47
3.2.4 Rasterkraftmikroskopie	47
3.2.5 Bestimmung von Dichte und Porosität	49
3.2.6 Ramanspektroskopie	50
3.2.7 Thermogravimetrische Analyse	52
3.2.8 IR-Spektroskopie	53
3.2.9 Röntgendiffraktometrie und Analyse der Phasenzusammensetzung	54
3.2.10 Bestimmung der Phasenanteile von C/C-SiC	57
3.2.11 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	58
3.2.12 Mechanische Prüfung	60
4. Ergebnisse und Diskussion	65
4.1 Auswahl der thermoplastischen Kohlenstoffprecursoren	65
4.1.1 Pyrolyseverhalten	65
4.1.2 Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften der CMC-Werkstoffe	69
4.1.3 Zusammenfassung	76
4.2 Unterschiede der Fest- und Flüssigphasenpyrolyse: Auswirkungen auf die Mikrostruktur von C/C-SiC-Werkstoffen	77
4.3 Werkstoffdesign durch Anpassung der Faser-Matrix-Grenzfläche	83
4.3.1. Einfluss einer thermischen Faservorbehandlung auf die Kohlenstofffasern	83
4.3.2 Einfluss einer thermischen Faserauslagerung auf die CMC-Eigenschaften	91
4.3.3 Zusammenfassung	112
4.4 Einfluss der Graphitierungstemperatur	114
4.4.1 Untersuchung der Kohlenstoffstruktur	114
4.4.2 Mikrostruktur und Zusammensetzung von C/C-SiC-Werkstoffen	126
4.4.3 Mechanische Eigenschaften	128
4.4.4 Zusammenfassung	131
5. Zusammenfassung	132
6. Conclusions	133
7. Ausblick	134
Literaturverzeichnis	135
Wissenschaftliche Veröffentlichungen	152



Abbildungsverzeichnis

1:	Temperaturabhängiges Leichtbaupotential von Werkstoffen	2
3:	Demonstration der Quasiduktilität eines kapillarsilizierten C/C-SiC-Werkstoffs	6
4:	Modell der Rissüberbrückung und Ablenkung in faserverstärkten Keramiken.....	7
5:	Idealisierte Darstellung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme im Biegeversuch: Vergleich von monolithischer Keramik und faserverstärktem CMC	8
7:	Auftragung der Bereiche mit einer Rissablenkung (debonding) und geradem Rissverlauf (non debonding) nach dem Modell von Cook und Gordon	10
8:	He-Hutchinson-Diagramm	11
9:	Technisch relevante Herstellungsverfahren für keramische Faserverbund- werkstoffe.....	13
10:	Skizzen verschiedener Faserhalbzeuge	14
11:	Schema des Gradienten-CVI-Verfahrens	15
12:	Schematische Darstellung des PIP-Verfahrens nach	16
13:	Schematische Darstellung des LSI-Verfahrens nach.....	18
14:	Herstellung von geordneten Kohlenstoffstrukturen aus PAN und die chemische Zusammensetzung während der Prozessierung.....	21
16:	Modell des turbostratischen Aufbaus von PAN-basierten Kohlenstofffasern	23
17:	Modell (links) und TEM-Aufnahme der Orientierung einer PAN-basierten HM-Faser (rechts).....	24
18:	Anordnung der Basalebene in pechbasierten Kohlenstofffasern	25
19:	Modell-Darstellung der Polymerstruktur von Duromeren.....	26
20:	Modell-Darstellung der Polymerstruktur eines teilkristallinen Thermoplasten.....	26
21:	Einteilung der Thermoplaste	27
22:	Einfluss einer oxidativen Matrixvernetzung vor der Pyrolyse auf pechmatrixbasierte 2D-C/C-Strukturen	30
23:	Marsh-Griffiths-Modell der zunehmenden Graphitierung von Kohlenstoff durch thermische Behandlung.....	31
24:	Mikrostruktur eines gewebeverstärkten (links) und kurzfaserverstärkten C/C-SiC (rechts).....	33
25:	Mikrostruktur von C/C-SiC mit HTA-Fasern und Pyridinharz-Kohlenstoffprecursor (XP60) ohne Faservorbehandlung (links) und nach thermischer Faservorbehandlung bei 1100 °C (rechts).....	34
26:	Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von gewebeverstärkten C/C-SiC- Werkstoffen jeweils in Gewebeebene und senkrecht dazu	36



27:	Thermischer Ausdehnungskoeffizient gewebeverstärkter C/C-SiC-Qualitäten.....	37
28:	Linearbremssystem für Hochleistungsaufzüge	40
29:	Skizze des Aufbaus für den Grünkörper-Formgebungsprozess.	43
30:	Skizze des Pyrolyseaufbaus.....	45
31:	Aufbau der Silizierung in schematischer Darstellung	46
32:	Schematische Darstellung der Raman-Messpunkte an einer geschliffenen C/C-Oberfläche	51
33:	Diffraction von einfallenden Röntgenstrahlen an Netzebenen kristalliner Materialien.....	54
34:	Modell-Darstellung der a) Kristallorientierung eines polykristallinen Werkstoffs und b) resultierendes Diffraktogramm	55
35:	Messanordnung der C/C-Proben bei der Röntgendiffraktometrie.....	56
36:	Angewandter Prüfaufbau des Einzelfaserzugversuchs nach ASTM D3379	60
37:	Kräfte- und Biegemoment Diagramm und Verlauf von Biegemoment M, Querkraft Q und Normalkraft N für eine 3- und 4-Punkt- Biegeprüfung	62
38:	Schematische Darstellung der Gewebeerorientierung der 4-Punkt-Biegeproben (Aufsicht auf die Probenoberfläche).....	64
40:	TG-Kurven von PEEK KT880 FP und PEI U1000 zusammen mit der ersten Ableitung (DTG)	67
41:	Mikrostruktur von C/C-SiC mit a) Arboform F45 und b) PAI Torlon 4000TF Precursor	70
42:	Mikrostruktur von C/C nach der Graphitierung bei 1600 °C mit F112M Pechprecursor an der Faser-Matrix-Grenzfläche.....	70
43:	Mikrostruktur von C/C-SiC mit Pech F112M Precursor	71
44:	Mikrostrukturen von PEEK KT820FP (a-c) und PEEK KT880FP (d-f) basierten Verbundwerkstoffen a),d) im CFK-Zustand; b),e) im C/C-Zustand; c), f) im C/C-SiC Zustand	73
45:	Mikrostruktur von PEI Ultem 1000 abgeleiteten Verbundwerkstoffen a) im CFK-Zustand, b) im C/C-Zustand, c) im C/C-SiC Zustand	74
46:	Vergleich der makroskopischen Deformation von duromeren und thermoplastischen CFK-Werkstoffen bei der Pyrolyse ohne Formwerkzeug.....	77
47:	Mikrostruktur eines C/C-Werkstoffs mit dem duromeren Phenolharzprecursor Bakelite 6109 nach Graphitierung bis 1600 °C	78
48:	Modell der Duromerpyrolyse: Mikrostrukturentwicklung und Spannungsverteilung in Faser und Matrix	80
49:	Mikrostruktur eines C/C-Werkstoffs mit U1000-basierter Kohlenstoffmatrix nach Carbonisierung bis 1600 °C	81



51:	REM-Aufnahmen der Oberfläche von HTA-Kohlenstofffasern a) im Lieferzustand und nach thermischer Vorbehandlung bei b) 400 °C, c) 800 °C und d) 1600 °C in N ₂ Atmosphäre	84
52:	Schematische Darstellung der Messposition auf der Faseroberfläche bei der Rasterkraftmikroskopie an Kohlenstofffasern sowie ein exemplarisches Ergebnis der Oberflächenmessung an einer HTA-Kohlenstofffaser im Lieferzustand.....	85
55:	Mikrostruktur von PEEK KT880FP abgeleiteten C/C-SiC-Werkstoffen mit einer Faservorbehandlung von a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C und d) 1600 °C	92
56:	Mikrostruktur von PEI Ultem1000 abgeleiteten C/C-SiC-Werkstoffen mit einer Faservorbehandlung von a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C und d) 1600 °C	93
57:	Zusammensetzung von C/C-SiC-Werkstoffen mit a) PEEK KT880FP und b) PEI U1000 Precursoren in Abhängigkeit der Faservorbehandlungstemperatur.....	94
58:	Mikrostruktur von U1000 abgeleiteten C/C-Werkstoffen nach Auslagerung bei 1600 °C und einer Faservorbehandlungstemperatur von a) 400 °C und b) 1600 °C.....	96
59:	Verhältnis der Massenanteile von SiC zu C in C/C-SiC-Werkstoffen mit PEEK KT880FP und PEI Ultem1000 Precursor und Fit mit Logistikkfunktion	97
60:	Verlauf der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit von CFK-Werkstoffen mit PEEK KT880FP und PEI Ultem1000 Matrix.....	99
61:	Korrelation der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit mit der 4-Punkt-Biegefestigkeit von CFK-Werkstoffen mit PEEK KT880FP und PEI U1000 Matrix.....	100
62:	Verlauf der 4-Punkt-Biegefestigkeit und Bruchdehnung von C/C-SiC mit a) PEEK KT880FP Precursor und b) PEI U1000 Precursor in Abhängigkeit der Faservorbehandlungstemperatur.....	101
63:	REM-Aufnahmen der Bruchflächen von 4-Punkt-Biegeprüfkörpern aus C/C-SiC mit PEEK KT880FP Precursor und unterschiedlichen Faservorbehandlungstemperaturen	102
64:	REM-Aufnahmen der Bruchflächen von 4-Punkt-Biegeprüfkörpern aus C/C-SiC mit PEI Ultem 1000 Precursor und unterschiedlichen Faservorbehandlungstemperaturen	103
65:	Spannungs-Dehnungs-Kurven der 4-Punkt-Biegeversuche an C/C-SiC-Werkstoffen mit a) PEI Ultem1000 und b) PEEK KT880FP Precursor	105
66:	Spannungs-Dehnungs-Diagramm aus zyklischer Biegeprüfung an C/C-SiC mit KT880FP-Precursor und einer Faservorbehandlung von 700 °C mit vergrößerter Darstellung des Spannungsbereichs bis 10 MPa	106
67:	Richtungsabhängige mechanische Eigenschaften von C/C-SiC mit PEEK KT880FP Precursor aufgrund der Faserorientierung.....	108
68:	Bruchflächen von PEEK KT880FP-basierten C/C-SiC nach der Biegeprüfung mit einer Faserorientierung von 30°/60° zur Belastungsrichtung	109



69:	Spannungs-Dehnungs-Diagramme von C/C-SiC mit PEEK KT880FP-Precursor ermittelt im 4-Punkt-Biegeversuch mit unterschiedlicher Faserorientierung und Faservorbehandlungstemperatur,	111
70:	Korrelation der mechanischen Eigenschaften von C/C-SiC und der Faser-Matrix-Bindung in Form der interlaminaeren Scherfestigkeit im CFK-Zustand	113
71:	Ramanspektrum erster Ordnung an den Messpunkten 1 bis 4 eines PEI U1000 abgeleiteten C/C-Werkstoffs nach einer Auslagerung bei a) 1000 °C und b) 2200 °C ...	115
72:	Ramanspektrum erster Ordnung einer PEI-abgeleiteten Kohlenstoffmatrix an Messpunkt 3 nach einer Auslagerung bei a) 1000 °C und b) 2200 °C.....	116
73:	Raman-Spektren einer Graphitfolie vom Typ SGL Sigraflex C	117
74:	Vergleich des Kurvenfits von PEI U1000 basierten C/C an Messpunkt 4 nach einer Glüh-temperatur von 2000 °C a) ohne und b) mit Fitting-Randbedingungen	119
75:	FWHM des G-Peaks eines PEI-abgeleiteten C/C-Werkstoffs	120
76:	Flächenanteil des G-Peaks an der Gesamtfläche der PEI-abgeleiteten C/C-Werkstoffe	121
77:	XRD-Diffraktogramme von a) PEI U1000 b) PEEK KT880FP basierten C/C	123
78:	Mikrostrukturaufnahme mit polarisiertem Licht von C/C-Werkstoffen mit PEEK KT880FP Precursor und einer Faservorbehandlungstemperatur von 700 °C nach Auslagerung bei a) 1600 °C, b) 2200 °C; c) silizierter Werkstoff nach C/C-Auslagerung von 1600 °C, d) silizierter Werkstoff nach C/C-Auslagerung von 2200 °C .	126
79:	Mikrostrukturaufnahme mit polarisiertem Licht von C/C-Werkstoffen mit PEI U1000 Precursor und einer Faservorbehandlungstemperatur von 700 °C nach Auslagerung bei a) 1600 °C, b) 2200 °C; c) silizierter Werkstoff nach C/C-Auslagerung von 1600 °C, d) silizierter Werkstoff nach C/C-Auslagerung von 2200 °C.....	127
80:	Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Einzelfaserzugprüfung nach Graphitierung der Fasern bis 2200 °C	129
81:	Verlauf von Festigkeit, Bruchdehnung und E-Modul von C/C-SiC mit PEEK KT880FP und PEI U1000 Precursor in Abhängigkeit der Carbonisierungstemperatur der C/C-Werkstoffe vor der Silizierung	130



Tabellenverzeichnis

1:	Thermische und mechanische Eigenschaften verschiedener C/C-SiC-Qualitäten	35
2:	Thermoschockparameter von verschiedenen C/C-SiC-Qualitäten mit Gewebeverstärkung im Vergleich zu konventionellen monolithischen Keramiken.....	38
4:	Übersicht der verwendeten thermoplastischen Matrixpolymere zur Herstellung von CFK-, C/C- und C/C-SiC-Proben	41
5:	Pressparameter für das Warmpressen der CFK-Grünkörper	44
6:	Randbedingungen des Kurvenfits der Ramanspektren	52
7:	Zersetzungsprodukte und der jeweilige Temperaturbereich für die Pyrolyse von PEEK KT880FP	68
8:	Zersetzungsprodukte und der jeweilige Temperaturbereich für die Pyrolyse von PEI Ultem1000	68
9:	Viskosität der Polymere PEEK KT820 und PEEK KT880 in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate	72
10:	Übersicht der 4-Punkt-Biegefestigkeit von C/C-SiC-Proben mit unterschiedlichen C-Precursoren	75
11:	Strukturkenngrößen von HTA-Kohlenstofffasern im Ausgangszustand (a.r.) und nach thermischer Auslagerung bei 400 °C bzw. 800 °C bestimmt mittels Rasterkraftmikroskopie	86
12:	Vergleich der Atomkonzentrationen ermittelt mittels XPS an C-Fasern nach FVB von 1600 °C.....	89
13:	Ergebnisse der Einzelfaserzugversuche an thermisch vorbehandelten Fasern	90
14:	Ergebniszusammenfassung der Ramanspektroskopiemessungen der Matrixbereiche von C/C-Werkstoffen mit den Matrixprecursoren PEI U1000, PEEK KT880FP und Phenolharz Bakelite 6109	122
15:	Vergleich des Netzebenenabstandes d_{002} sowie der Kristallitgrößen entlang der a- und c-Achse von C/C mit PEI U1000 und PEEK KT880FP Precursoren nach einer Glüh Temperatur von 1000 °C und 2200 °C	124
16:	Scheinbare Feststoffdichte ermittelt mittels Heliumpyknometrie von C/C-Werkstoffen mit PEEK KT880FP und PEI Ultem1000 Precursoren	125
17:	Zusammensetzung der C/C-SiC-Werkstoffe mit PEEK KT880FP Precursor in Abhängigkeit von der C/C-Auslagerungstemperatur	128
19:	Mechanische Eigenschaften von C-Fasern nach thermischer Auslagerung	129

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
a.r.	as received; im Auslieferungszustand
a.u.	<i>Arbitrary unit</i> ; ohne Einheit
AFM	Atomic Force Microscopy; Rasterkraftmikroskopie
at.-%	Atom-Prozent
BP	Biopolymer
C/C	Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff
C/C-SiC	Kohlenstofffaserverstärktes Siliziumcarbid aus LSI-Prozess
C/SiC	Kohlenstofffaserverstärktes Siliziumcarbid
CF	Kohlenstofffaser
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CM	Kohlenstoffmatrix
CMC	Ceramic Matrix Composite
CTE	Coefficient of Thermal Expansion; Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> ; Chemische Gasphasenabscheidung
CVI	<i>Chemical Vapor Infiltration</i> ; Chemische Gasphaseninfiltration
eV	Elektronenvolt
FVB	Faservorbehandlung
FVG	Faservolumengehalt
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> ; Halbwertsbreite eines Signals
HM	High Modulus; Kohlenstofffasern mit hohem E-Modul
HT	High Tensile; Kohlenstofffasern mit hoher Zugfestigkeit
ILSS	Interlaminare Scherfestigkeit
IM	Intermediate Modulus; Kohlenstofffasern mit moderaten E-Modul
INCAR	Instituto Nacional del Carbón
LM	Low Modulus; Kohlenstofffasern mit geringem E-Modul
LPI	<i>Liquid Polymer Infiltration</i> ; Polymerinfiltrations- und Pyrolyseprozess, siehe PIP
LSI	<i>Liquid silicon infiltration</i> ; Flüssigsilizierung
m.-%	Massenanteil in Prozent
MTS	Methyltrichlorsilan
n	Lagenanzahl von Gewebe-Composite
n	Probekörperanzahl
PA	Polyamid
PAI	Polyamidimid
PAN	Polyacrylnitril
PARA	Polyarylamid
PC	Polycarbonat



Abkürzung	Bedeutung
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyetherimid
PEK	Polyetherketon
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PIP	<i>Polymer Infiltration and Pyrolysis</i> ; Polymerinfiltrations- und Pyrolyseprozess
PMMA	Polymethylmetacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PPA	Polyphthalamid
PPS	Polyphenylensulfid
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PyC	Pyro-Kohlenstoff abgeschieden aus der Gasphase
RT	Raumtemperatur
TG	Thermogravimetrie
u	Atomare Masseneinheit = $1,661 \cdot 10^{-27}$ kg
UHM	Ultra High Modulus; Kohlenstofffasern mit sehr hohen E-Modul
WIC	<i>Weak Interphase Composite</i> ; Verbundwerkstoffe mit schwacher Interphase
WMC	<i>Weak Matrix Composite</i> ; Verbundwerkstoffe mit schwacher Matrix
XRD	X-Ray Diffraktion; Röntgenbeugung

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
σ_i^c	Zugfestigkeit des Faser-Matrix-Grenzfläche (senkrecht)	MPa
σ_2^c	Zugfestigkeit eines rissfreien Werkstoffs	MPa
σ_f	Maximale Spannung ohne Bauteilschädigung durch Thermoschock	MPa
\perp	Senkrecht	
A	Fläche	mm ²
a_f	Faser-Massenanteil bei ar-Kohlenstofffasern	-
A_g	Flächengewicht von Fasergeweben	g·m ⁻²
A_G	Fläche des G-Peaks bei der Raman-Spektroskopie	cm ⁻¹
a_s	Schlichte-Massenanteil bei ar-Kohlenstofffasern	-
A_T	Summe aller fünf ausgewerteten Peakflächen erster Ordnung bei der Raman-Spektroskopie	cm ⁻¹
b	Probenkörperbreite	mm
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum = $2,99 \cdot 10^8$	m·s ⁻¹
C_{Ox}	Massenabnahme durch Probenoxidation	g
C_{Si}	Kohlenstoff-Massenanteil berechnet mit Hilfe der Siliziumaufnahme im LSI-Prozess	m.-%
d_{002}	Abstand der Netzebene 002 im Graphitkristall	nm
d_{hkl}	Abstand der Netzebene hkl	nm
d_s	Dicke der Schlichte auf Kohlenstofffasern	nm
E	E-Modul	GPa
E_1	E-Modul Modellwerkstoff 2	GPa
E_2	E-Modul Modellwerkstoff 1	GPa
E_b	Bindungsenergie	J
E_f	E-Modul Faser	GPa
E_{kin}	Kinetische Energie	J
E_m	E-Modul Matrix	GPa
F	Kraft	N
g	Normalfallbeschleunigung = 9,81	ms ⁻²
h	Probendicke	mm
h	Planksches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34}$	J·s
II	Parallel	
K	Scherrer-Formfaktor	
L	Länge	mm
L_a	Kristallitgröße entlang der a-Achse im Graphitkristall	nm
L_c	Kristallitgröße entlang der c-Achse im Graphitkristall	nm
L_i	Innerer Auflagerabstand im 4-Punkt-Biegeversuch	mm
m	Masse	g
M	Moment	Nm



Symbol	Bedeutung	Einheit
M_C	Molmasse Kohlenstoff = 12,011	u
$m_{C/C}$	Ausgangsmasse C/C vor der Silizierung	g
$m_{C/C-SiC}$	Masse der C/C-SiC-Probe nach der Silizierung	g
M_{Si}	Molmasse Silizium = 28,085	u
M_{SiC}	Molmasse Siliziumcarbid = 40,096	u
N	Schnittkraft: Normalkraft	N
p	Druck	Pa
Q	Schnittkraft: Querkraft	N
R_1	Thermoschockparameter bei unendlich großem Wärmeübergang	K
R_2	Thermoschockparameter bei konstantem Wärmeübergang	$W \cdot m^{-1}$
r_F	Radius Kohlenstofffaser	nm
R_m	Festigkeit	MPa
S_C	Charakteristische Faserfestigkeit	MPa
SiC_{Ox}	Siliziumcarbid-Massenanteil berechnet nach der Oxidationsmethode	m.-%
SiC_{Si}	Silizium-Massenanteil berechnet mit Hilfe der Siliziumaufnahme im LSI-Prozess	m.-%
SiC_{XRD}	Ergebnis der Rietveld-Auswertung: Siliziumcarbidanteil	-
Si_{Ox}	Silizium-Massenanteil berechnet nach der Oxidationsmethode	m.-%
Si_{Si}	Silizium-Massenanteil berechnet mit Hilfe der Siliziumaufnahme im LSI-Prozess	m.-%
Si_{XRD}	Ergebnis der Rietveld-Auswertung: Siliziumanteil	-
T	Temperatur	$^{\circ}C$
T_F	Formgebungstemperatur bei der Duromeraushärtung	$^{\circ}C$
T_g	Glasübergangstemperatur	$^{\circ}C$
T_M	Schmelztemperatur	$^{\circ}C$
T_S	Erstarrungstemperatur bei der Thermoplast-Pyrolyse	$^{\circ}C$
T_Z	Zersetzungstemperatur = Onsettemperatur der Polymerpyrolyse	$^{\circ}C$
α	Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}
γ	Photonenfrequenz	s^{-1}
Γ_f	Faser-Bruchflächenenergie	J
Γ_i	Grenzflächen-Bruchflächenenergie	J
Γ_m	Matrix-Bruchflächenenergie	J
ΔE_{Raman}	Energieverschiebung	J
Δf_{Raman}	Frequenzverschiebung eines Photons	s^{-1}
Δl	Traversenweg im Biegeversuch	mm
Δm	Massenänderung	g
$\Delta \epsilon$	Differenz von maximaler und minimaler Dehnung im linear-elastischen Bereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms	-
$\Delta \sigma$	Differenz von maximaler und minimaler Spannung im linear-	MPa



Symbol	Bedeutung	Einheit
	elastischen Bereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms	
ϵ	Dehnung	-
ϵ_B	Randfaserdehnung	-
θ_{hkl}	Eintritts-/Austrittswinkel zwischen Röntgenstrahl und Kristall-Netzebene <i>hkl</i>	$^\circ$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
ν	Querkontraktionszahl	-
ρ	Rohdichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ρ_b	Rohdichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ρ_F	Scheinbare Feststoffdichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ρ_{FS}	Scheinbare Feststoffdichte Kohlenstofffaser	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ρ_S	Scheinbare Feststoffdichte Schlichte auf Kohlenstofffasern	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
σ_B	Biegespannung	MPa
τ	Schubspannung	MPa
τ_{LSS}	Interlaminare Scherfestigkeit	$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$



1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Keramische Verbundwerkstoffe als Hochtemperatur-Leichtbaumaterial

Produkte aus technischen Keramiken werden aufgrund der einzigartigen Eigenschaftskombination dieser Werkstoffklasse in vielfältigen Bereichen eingesetzt. Dazu zählen insbesondere die Anwendungsgebiete Reibung und Verschleiß, der Chemie- und Anlagenbau sowie die Hochtemperatur-Prozesstechnik [1, 2]. Die hohe Härte, Steifigkeit und Korrosionsbeständigkeit technischer Keramiken wie Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliziumcarbid (SiC) oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) ermöglichen langlebige Produkte, die mit anderen Werkstoffen aus der Gruppe der Polymere und Metalle nicht erreicht werden können. Die Herausforderung beim Einsatz monolithischer Keramiken besteht in der geringen Bruchzähigkeit in Verbindung mit einer niedrigen Bruchdehnung ohne plastischen Deformationsanteil. Diese Eigenschaften führen zu einem Spröbruchverhalten, einer hohen Kerbempfindlichkeit und einer, im Vergleich zu Metallen und Polymeren, hohen Streuung der mechanischen Eigenschaften unter Zug- und Biegebelastung. Dementsprechend ist der Einsatz in zugspannungsbelasteten Bauteilen nur sehr eingeschränkt und mit geringer Ausnutzung der Festigkeit möglich.

Durch die Faserverstärkung keramischer Werkstoffe können diese Nachteile umgangen werden. Die keramischen Faserverbundwerkstoffe (engl. *Ceramic Matrix Composites*, CMC) vereinen die hohe Hochtemperatur-, Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit monolithischer Keramiken mit einer gesteigerten Bruchzähigkeit. Die Thermoschockbeständigkeit kann ebenfalls drastisch gesteigert werden. Gleichzeitig besitzen sie die geringe Dichte der keramischen Einzelkomponenten und eignen sich deshalb sehr gut als Hochtemperatur-Leichtbaumaterialien.

Ein Vergleich der spezifischen Festigkeit verschiedener Werkstoffgruppen in Abhängigkeit der Temperatur ist verallgemeinernd in Abbildung 1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Bauteile immer schwerer werden, je höher die Temperaturbelastung im Anwendungsfall ausfällt, da die spezifische Festigkeit mit steigender Temperatur fällt. Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (CFK) besitzen die höchsten spezifischen Festigkeiten bei Raumtemperatur, was auf die geringe Dichte der Komponenten und die hohe Festigkeit der eingesetzten Kohlenstofffasern zurückzuführen ist. Die niedrige Schmelztemperatur der Polymermatrix führt aber zu einem raschen Abfall der Festigkeit mit steigender Temperatur.

Metallische Hochleistungswerkstoffe wie Titanaluminide oder Superlegierungen, z.B. auf Nickelbasis, bilden den aktuellen Stand der Technik in thermisch und mechanisch hochbeanspruchten Komponenten. Beispiele hierfür sind Triebwerkskomponenten in aktuellen Hochleistungsturbinen zur Energieerzeugung oder der Luftfahrt [3 bis 5]. Die



abfallende Festigkeit und Steifigkeit sowie die ansteigende Kriechrate bei Annäherung an den Schmelzpunkt limitieren aber den Einsatz metallischer Bauteile bei hohen Temperaturen.

Nichtoxidische faserverstärkte Keramiken und Kohlenstoffe besitzen zwar bei Raumtemperatur und moderaten Temperaturen ein sehr geringes Leichtbaupotential, das Festigkeits-/Dichteverhältnis bleibt aber über einen sehr weiten Temperaturbereich konstant. Somit können bei hohen Temperaturen sehr leichte und steife Strukturen realisiert werden, was das starke und stetig wachsende Interesse der Turbinenhersteller an diesen Werkstoffen erklärt [6 bis 10].

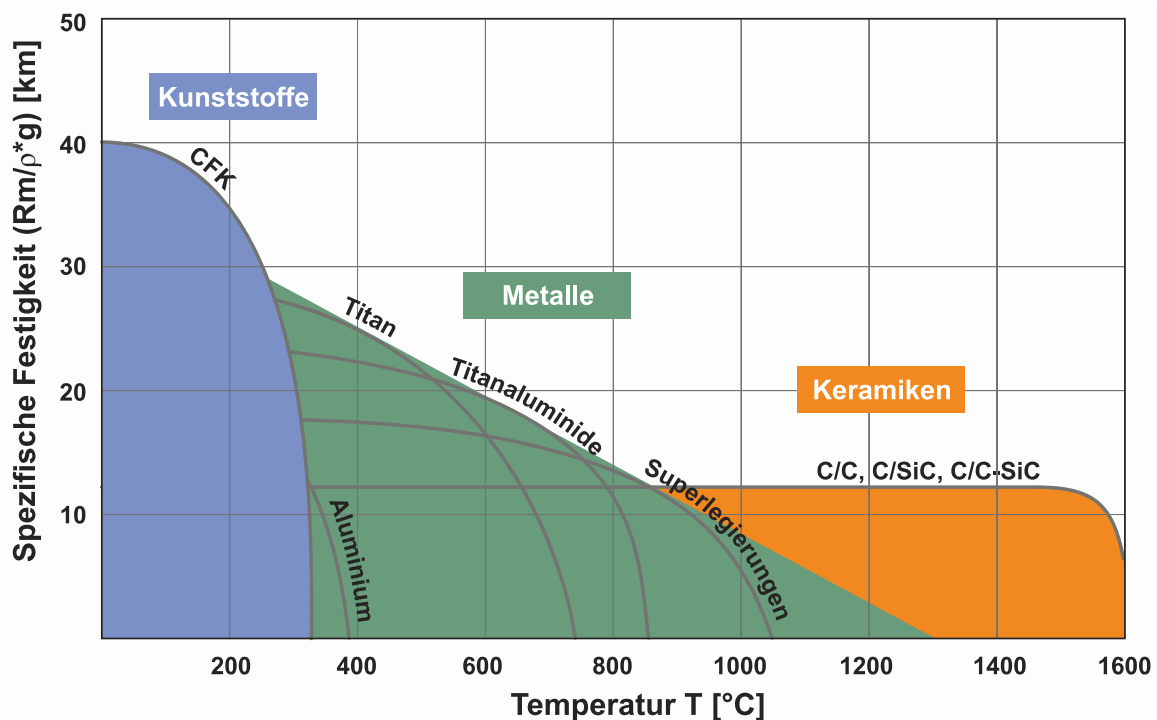


Abbildung 1: Temperaturabhängiges Leichtbaupotential von Werkstoffen: Vergleich der temperaturabhängigen spezifischen Festigkeit, R_m : Festigkeit, ρ : Rohdichte, g : Normalfallbeschleunigung [1].

1.2 Problemstellung

Das untersuchte Werkstoffsystem in der vorliegenden Arbeit ist ein CMC-Werkstoff mit Silizium-Kohlenstoff-Siliziumcarbid-Matrix und Kohlenstofffaserverstärkung, welches im Flüssigsilizierverfahren hergestellt wird (im folgenden C/C-SiC). Üblicherweise werden für die Herstellung von C/C-SiC-Werkstoffen Phenolharze eingesetzt, die aufgrund des günstigen Rohstoffpreises und der vergleichsweise hohen Kohlenstoffausbeute nach der Pyrolyse ein geeignetes Werkstoffsystem bilden. Das bekannteste Bauteil aus diesem Werkstoff stellt die keramische Hochleistungsbremse für PKW dar.



Die Nutzung von duromeren Phenolharzen bringt aber auch Nachteile für den Herstellungsprozess. Insbesondere sind hier die vergleichsweise langen Prozesszeiten bei der Vernetzung und Härtung der CFK-Grünkörper sowie die eingeschränkten Formgebungsmöglichkeiten und erzielbaren Bauteilgeometrien zu nennen. Durch die Härtung unter Temperatureinwirkung ist beispielsweise die Dicke von plattenförmigen Produkten im Warmpressprozess limitiert. Die Reaktion verläuft an den warmen Randzonen früher ab als in der Mitte der Platte und es bildet sich ein Reaktionsgradient aus. Der Prozess kann also nicht mit dem optimalen Druck-Zeit-Profil für alle Volumenbereiche gefahren werden.

Des Weiteren ist die Lagerfähigkeit der Reaktionsharze eingeschränkt und im Vergleich zu Thermoplasten aufwändig und teuer, da die Reaktionsharze bei stets gleicher Temperatur, i.d.R. unter dem Gefrierpunkt, gelagert werden müssen. Es kommt zu einer zwar langsamen, aber stetigen Vernetzung der Harze, die die Viskosität und damit die Verarbeitbarkeit beeinflussen. Ein weiterer negativer Aspekt ist die Gesundheitsgefahr für Mensch und Umwelt, die von un- oder teilvernetzten Phenolharzen ausgeht, was steigende Anforderungen an den Arbeitsschutz mit sich bringt. Besonders der Anteil an freiem Formaldehyd und Phenol ist kritisch zu bewerten. Die genannten Probleme, die bei der Herstellung von C/C-SiC mit phenolharzbasierten CFK-Werkstoffen entstehen, können nur durch einen Austausch des Polymers vollständig gelöst werden.

1.3 Zielstellung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Evaluation von thermoplastischen Polymeren für den Einsatz als Kohlenstoffpräkursoren¹ in flüssigsilizierten C/C-SiC-Werkstoffen. Dazu zählen insbesondere die Auswahl potentiell geeigneter Polymere und deren Charakterisierung als Rohstoff, sowie im Verbundwerkstoffzustand in den drei Prozesszuständen CFK-Grünkörper, C/C-Werkstoff und finales C/C-SiC-Material.

Die Charakterisierung ausgewählter Werkstoffe aus der Thermoplastroute soll den Vergleich mit etablierten CMCs auf duromerer Phenolharzbasis erlauben, um das Potential der angepassten Prozesse und neuen Werkstoffe einschätzen zu können. Dazu zählt insbesondere das Aufzeigen von Unterschieden bei Prozessierung, Mikrostruktur und resultierenden Werkstoffeigenschaften durch den Wechsel des Polymertyps und dem damit einhergehenden Flüssigphasenpyrolyseprozess.

1.4 Vorgehensweise

Anhand von Literaturstudien sollen potentiell geeignete Polymere als Kohlenstoffprecursoren in C/C-SiC-Werkstoffen identifiziert werden. Mit dem

¹ Aus dem lateinischen *praecursor*, 'Vorläufer'. Im Folgenden wird die auch in Deutschland gebräuchliche Form 'Precursor' als Synonym für die matrixbildenden, polymeren Kohlenstoffvorstufen verwendet.



Durchlaufen mehrerer Auswahlstufen soll die Anzahl der Kandidaten auf die potentiell am besten geeigneten Polymertypen eingegrenzt werden. Diese Auswahlkriterien sind in Abbildung 2 zusammengefasst.



Abbildung 2: Auswahlkriterien für die thermoplastischen Kohlenstoffprecursoren.

Die thermoplastische Verarbeitung in etablierten Prozessen wie Warmpressen, Spritzgießen oder Extrudieren stellt eine Grundforderung an die Polymere dar, ebenso die Verwendung eines kommerziellen Kunststoffes mit reproduzierbarer Qualität. Der geforderte Kohlenstoffrückstand stellt einen selbst definierten Grenzwert dar und ist notwendig, um eine ausreichende C/C-Stabilität und einen Faserschutz in der Flüssigsilizierung zu gewährleisten. Potentiell geeignete Kandidaten werden daher mit einer thermogravimetrischen Analyse in Stickstoffatmosphäre (TGA) auf den geforderten Kohlenstoffrückstand überprüft.

Im Warmpressprozess werden die Polymere mit Kohlenstofffasergeweben zu CFK-Grünkörpern verarbeitet und anschließend pyrolysiert und siliziert. Die Viskosität der Polymere und die damit einhergehende Qualität der Faserbündelinfiltration bei der CFK-Prozessierung stellen daher wichtige Entscheidungskriterien dar. Auch hier sind der Faserschutz bei der Flüssigsilizierung sowie die gleichmäßige Kraftübertragung auf alle Kohlenstofffasern die Zielgrößen, die eine vollständige Faserbündelinfiltration notwendig machen. Es muss ein ausreichender Faserschutz ohne Polymer-Reinfiltration



und anschließender Wiederholung der Pyrolyse gegeben sein. Die Mikrostrukturen der Proben im CFK-, C/C- und insbesondere C/C-SiC-Zustand werden daher anhand keramographischer Schliffe am Mikroskop beurteilt und die Werkstoffqualität mit einer mechanischen Prüfung charakterisiert.

Die Bewertung der Materialien hinsichtlich einer möglichen Hochskalierbarkeit zu größeren Abmessungen und die gefahrlose und unproblematische Lagerung und Verarbeitung der gewählten Polymere stellen die letzten Auswahlkriterien dar. Letzteres soll einen Prozess ohne hohe Hürden in Form von Umwelt- und Arbeitsschutzauflagen ermöglichen.

Einige der Kriterien sind „harte“ Kriterien mit festgesetztem Grenzwert, wie z.B. der Kohlenstoffrückstand. Andere Kriterien sind „weiche“ Kriterien ohne exakt definierten Grenzwert, wie z.B. die Schmelzviskosität oder die Grünkörperfestigkeit. Diese Punkte werden vergleichend ausgewertet, insbesondere in Relation zu phenolharzbasierten Werkstoffen. Geeignete Kandidaten, die alle geforderten Kriterien erfüllen, werden detailliert untersucht, um die Einflussgrößen auf den Prozess auszuloten sowie einen Vergleich mit etablierten phenolharzbasierten Werkstoffen zu ermöglichen. Am Ende dieses Verfahrens sollen mögliche Einsatzszenarios und Grenzen dieser neuen Werkstoffe definiert werden können.

2. Stand der Technik

2.1 Bruchverhalten von keramischen Faserverbundwerkstoffen

Der bereits zu Beginn erwähnte, große Vorteil von keramischen Verbundwerkstoffen im Vergleich zu monolithischen Keramiken stellt die gesteigerte Bruchzähigkeit und Thermoschockbeständigkeit dar. Damit ist es möglich, keramische Bauteile auch unter Zugbelastung und schnellen Aufheiz- oder Abkühlvorgängen einzusetzen. Eine sehr anschauliche Demonstration der Beanspruchbarkeit von keramischen Faserverbundwerkstoffen ist in Abbildung 3 dargestellt. Ein Nagel kann in eine kapillarsilizierte C/C-SiC-Probe eingeschlagen werden, ohne dass der Werkstoff einen katastrophalen Bruch zeigt, wie er bei monolithischen Keramiken bei dieser Beanspruchung auftreten würde.

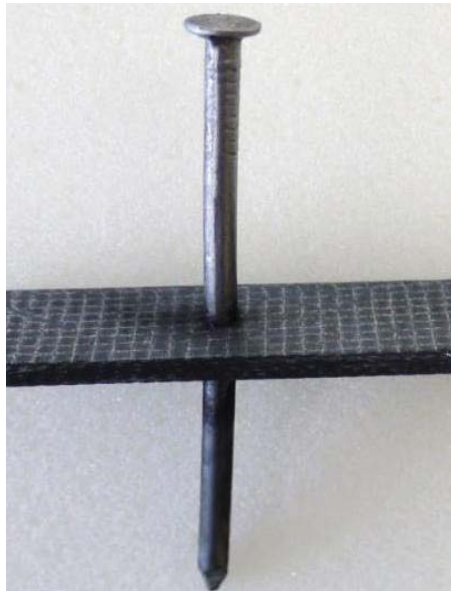


Abbildung 3: Demonstration der Quasiduktilität eines kapillarsilizierten C/C-SiC-Werkstoffs mit dem Nagelversuch (Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Universität Bayreuth).

Dieses Verhalten kann mit der Rissbildung in CMCs begründet werden. Bei Verbundkeramiken verläuft ein Riss, hervorgerufen durch eine äußere Belastung, nicht ungehindert durch das Bauteil, sondern wird an den Fasern und Grenzflächen abgelenkt und verzweigt sich. Der Riss wird durch die Fasern überbrückt, was die Restspannung an der Risspitze signifikant verringert. Nach Überlastung der Fasern kommt es zum Faserbruch und durch daran anschließende energieverzehrende Mechanismen wie dem Faserauszug (engl. *Pull-out-effect*) wird die Gesamt-Bruchenergie des Verbundwerkstoffs weiter gesteigert (Abbildung 4).

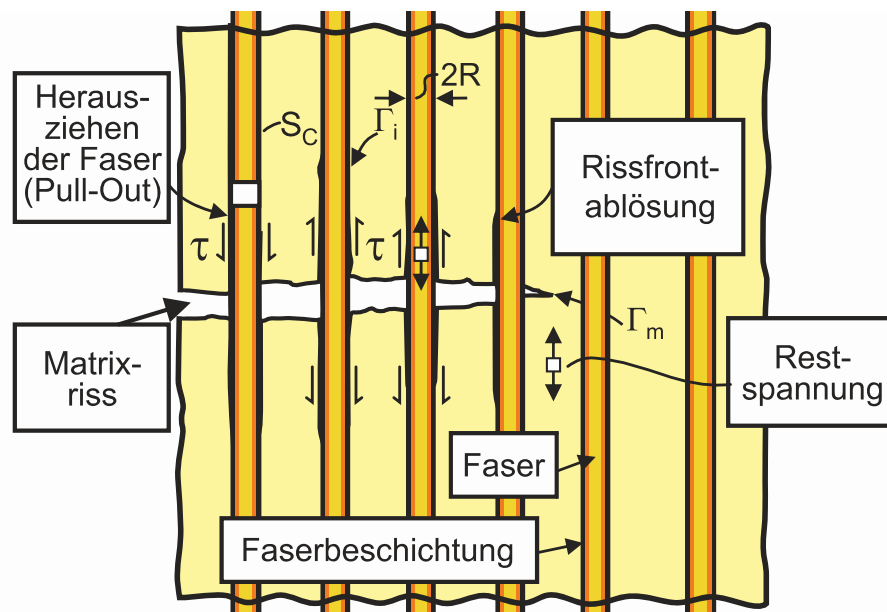


Abbildung 4: Modell der Rissüberbrückung und Ablenkung in faserverstärkten Keramiken mit schwacher Faser-Matrix-Bindung nach [11]; τ : Schubspannung, Γ_i : Faser-Matrix-Grenzflächen-Brechenergie, Γ_m : Matrix-Brechenergie, R : Radius; S_c : Charakteristische Faserfestigkeit.

Diese Eigenschaften resultieren in einem, im Vergleich zu monolithischer Keramik, vollständig anderen Spannungs-/Dehnungs- und Bruchverhalten, was schematisch in Abbildung 5 dargestellt ist. Eine monolithische Keramik zeigt ein lineares Spannungs-Dehnungs-Verhalten mit einem katastrophalen Bruch ohne Restfestigkeit oder einer plastischen Deformation. Katastrophaler Bruch bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Versagen schlagartig ohne Vorankündigung und vollständig einsetzt. Im Gegensatz dazu ist die Bruchdehnung bei CMCs deutlich gesteigert. Ermöglicht wird das durch ein pseudoplastisches Bruchverhalten, auch quasiduktiles Bruchverhalten genannt. Der Werkstoff zeigt kein echtes plastisches Verhalten, wie es bei Metallen oder Kunststoffen erkennbar ist, da alle Einzelkomponenten weiterhin spröde mit linear-elastischem Bruchverhalten sind. Durch das oben bereits beschriebene Werkstoffkonzept ist es aber möglich, einen nichtlinearen Spannungs-Dehnungs-Verlauf zusammen mit einem abgestuften Bruch zu erzeugen. Die Bruchdehnung und die Bruchzähigkeit können so deutlich gesteigert werden.

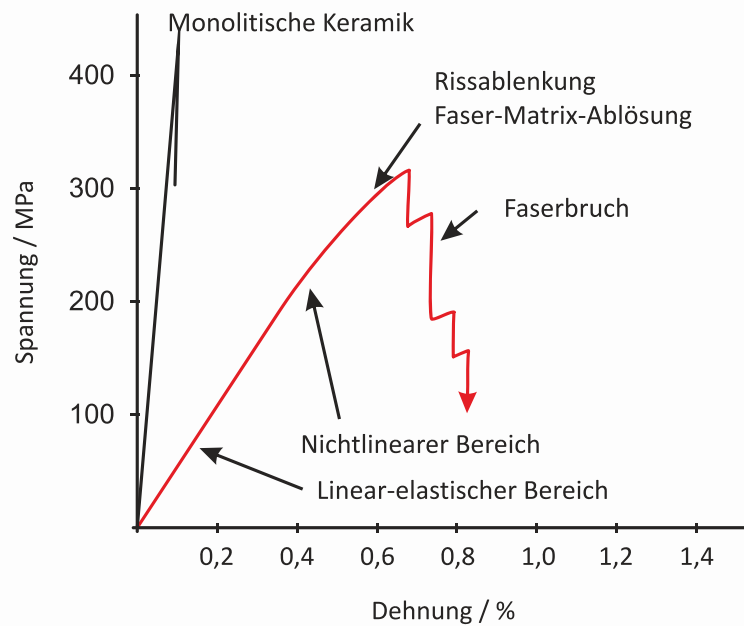


Abbildung 5: Idealisierte Darstellung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme im Biegeversuch: Vergleich von monolithischer Keramik und faserverstärktem CMC.

Dieses mechanische Verhalten kann mit zwei Konzepten erzielt werden:

- Verbundwerkstoffe mit schwacher Matrix, engl. *weak matrix composites* (WMC)
- Verbundwerkstoffe mit schwacher Interphase, engl. *weak interphase composites* (WIC)

Bei beiden Konzepten wird eine schwache Komponente im Werkstoff eingeführt, um eine Rissablenkung um die Fasern und damit eine Rissüberbrückung und Verzweigung zu ermöglichen. Die Interphase bezeichnet dabei einen gesonderten Materialbereich zwischen Faser und Matrix. Die Faser-Matrix-Grenzfläche (engl. *Interface*) kennzeichnet immer die Kontaktfläche zwischen zwei Materialbereichen, z.B. zwischen Faser und Matrix oder zwischen Matrix und Interphase.

Es existieren im Wesentlichen zwei Modelle zur Rissablenkung an der Grenzfläche von zwei spröden Werkstoffen. Ein erstes beruht auf den Überlegungen und Simulationen von Cook und Gordon [12]. Es beschreibt eine Grenzfläche zwischen zwei Materialien 1 und 2, wobei sich in Material 1 ein Riss auf die Grenzfläche zu bewegt. Durch Zugspannungen vor der Risspitze wird ein Initialriss an der Grenzfläche eingebracht, an dem sich der Riss verzweigt (Abbildung 6b). Dieses Verhalten wurde bereits für verschiedene Materialkombinationen und Modellwerkstoffe beobachtet [13 bis 18]. Nach diesem Materialmodell ist eine Faser-Matrix-Ablösung (engl. *Debonding*) möglich, falls der Initialriss gebildet wird und Material 2 nicht versagt. Im Modell kann Material 1 entweder die Matrix darstellen oder eine Interphase, Material 2 stellt eine Interphase oder die Faser dar. Mit diesem Modell kann aus der Zugfestigkeit des ungeschädigten



Materials 2 (σ_2^c), der Zugfestigkeit der Grenzfläche senkrecht zu dieser (σ_i^c) und dem Verhältnis der E-Moduln der Materialien 1 und 2 (E_2/E_1) ein Versagensverhalten vorhergesagt werden. Der E-Modul und die Zugfestigkeit von Material 2, z.B. der Verstärkungsfaser, kann vorab einfach ermittelt werden. Damit ist eine Abschätzung des Grenzwerts für σ_i^c für verschiedene Materialien möglich (Abbildung 7).

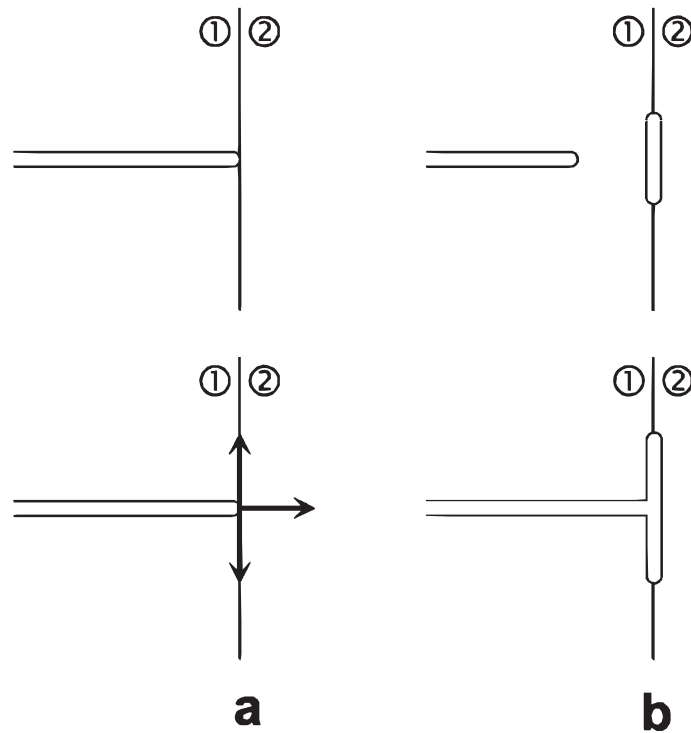


Abbildung 6: Rissbildung an einer Grenzfläche spröder Materialien im Modell nach a) He-Hutchinson und b) Cook-Gordon [19].

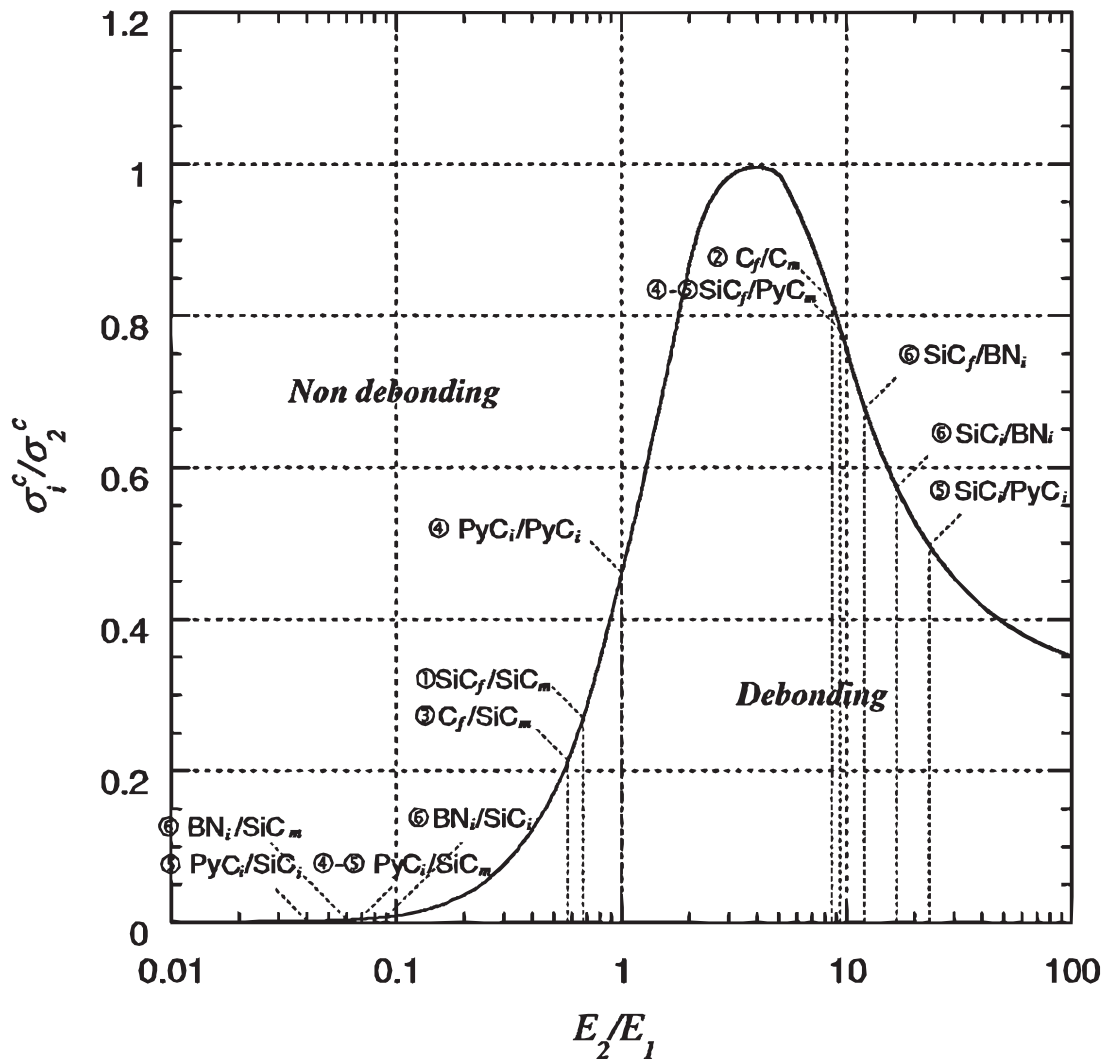


Abbildung 7: Auftragung der Bereiche mit einer Rissablenkung (debonding) und geradem Rissverlauf (non debonding) nach dem Modell von Cook und Gordon für verschiedene Faser/Interphase, Interphase/Matrix und Faser/Matrix Grenzflächen [19].

Ein zweiter Ansatz folgt dem theoretischen Modell der Rissablenkung, wie es von M. J. He und J.W. Hutchinson entwickelt wurde [20]. Dieses Modell wurde in der Folge stetig weiterentwickelt und Einflüsse des Winkels zwischen Grenzfläche und Riss oder eingefrorenen Spannungen diskutiert [21 bis 23]. Beschrieben wird eine Rissbildung an einer Grenzfläche zwischen zwei nicht gleichen elastischen Materialien und drei Möglichkeiten der Rissfortpflanzung (Abbildung 6a):

- Einseitige Rissablenkung an der Grenzfläche
- Beidseitige Rissablenkung an der Grenzfläche
- Gerader Rissverlauf ohne Verzweigung an der Grenzfläche



Das von diesem Modell abgeleitete He-Hutchinson-Diagramm (Abbildung 8) zeigt den Bereich der Rissablenkung in Abhängigkeit des Verhältnisses aus Grenzflächen-Bruchenergie Γ_i und Faser-Bruchenergie Γ_f auf der y-Achse und dem Verhältnis der E-Moduln von Faser und Matrix auf der x-Achse. Der Kurvenverlauf ist abhängig vom Winkel zwischen Riss und Grenzfläche und eingefrorenen Spannungen und Klemmspannungen der Faser, die durch verschiedene Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix auftreten können [21]. Das gezeigte Diagramm ist repräsentativ für ein Material ohne Klemmspannungen und einem Winkel von 90° zwischen Riss und Grenzfläche. Es wird deutlich, dass bei ähnlichen Moduln von Faser und Matrix (x-Achsenwert gegen 0), eine geringe Grenzflächen-Bruchflächenenergie im Vergleich zur Faserbruchflächenenergie nötig ist, um eine Rissumlenkung zu ermöglichen. Ein derartiges Material stellt einen Vertreter der WIC dar. Ein Beispiel sind Verbundwerkstoffe mit dichter Matrix und artgleicher Faser sowie einer Faserbeschichtung mit geringer Bruchenergie, z.B. SiC/SiC mit pyrolytischer Kohlenstoffbeschichtung.

Bei einem deutlich höheren E-Modul der Faser im Vergleich zur Matrix kann eine Rissumlenkung auch bei höheren Verhältnissen der Bruchenergie ermöglicht werden. Dieses Konzept entspricht dem WMC, die Faser-Matrix-Grenzfläche verliert an Bedeutung für das Bruchverhalten, da selbst bei sehr starker Faser-Matrix-Anbindung eine Rissablenkung möglich wird. Als Beispiel kann hier ein oxidischer Verbundwerkstoff mit gesinterter, hochporöser Matrix genannt werden. Durch die Porosität sinkt der E-Modul der Matrix ab.

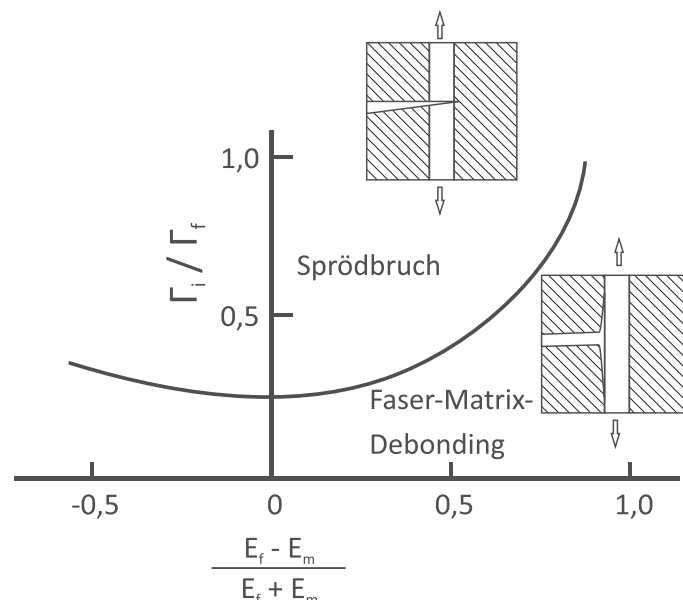


Abbildung 8: He-Hutchinson-Diagramm mit dem Bereich der Faser-Matrix-Ablösung nach [20].



Obwohl die Materialmodelle nach Cook-Gordon und He-Hutchinson Abweichungen im Ablauf der Rissablenkung zeigen, zeigen doch beide Modelle identische Einflusskriterien für eine schadenstolerante Faserverbundkeramik auf.



2.2 Herstellungsverfahren keramischer Faserverbundwerkstoffe

Zur Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen haben sich verschiedene Verfahren etabliert, eine Übersicht technisch relevanter Verfahren gibt Abbildung 9. Alle Verfahren nutzen verschiedene Techniken, um eine Faserpreform mit einer keramischen Matrix zu imprägnieren. Dabei werden Gase oder Flüssigkeiten/Suspensionen zur Imprägnierung genutzt. Im Folgenden soll speziell auf nichttoxische Verbundkeramiken näher eingegangen und die verschiedenen Prozesse mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen kurz dargestellt werden. Für tiefere Erläuterungen zu den einzelnen Herstellungsverfahren sei an dieser Stelle auf einschlägige Literatur verwiesen [24 bis 26].

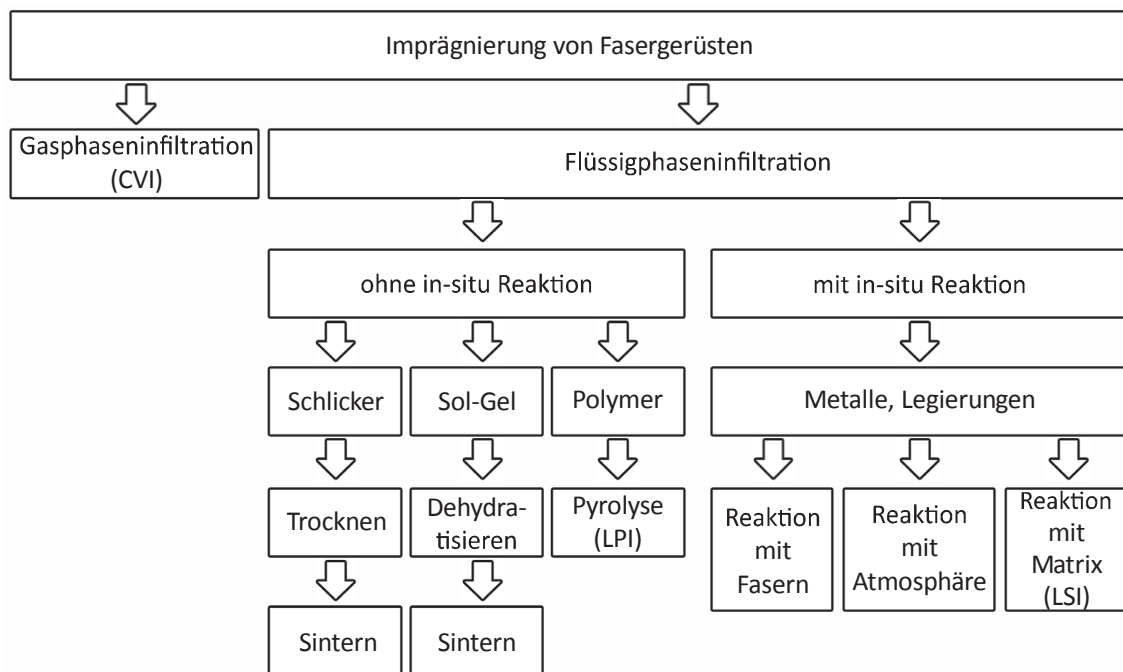


Abbildung 9: Technisch relevante Herstellungsverfahren für keramische Faserverbundwerkstoffe nach [27].

2.2.1 Faserhalbzeuge

Die erzielbaren thermischen und mechanischen Eigenschaften der Verbundkeramiken sowie das anwendbare Verfahren und die Kosten der Produkte hängen maßgeblich von der verwendeten Faserpreform ab. In Abbildung 10 sind Verstärkungsarchitekturen schematisch dargestellt. Im Faservlies liegen die Verstärkungsfasern ungeordnet vor und das resultierende CMC-Produkt verhält sich quasiisotrop, d.h. die elastischen Konstanten der Ebene sind unabhängig von der Belastungsrichtung. Bei Gelegen, in denen keine Verschränkung der Faserbündel vorliegen, sowie bei Geweben, sind die Einflüsse der Vorzugsrichtung der Fasern zu erkennen. Die Eigenschaften des resultierenden CMCs



sind maßgeblich von der Orientierung der Fasern abhängig, die insbesondere Steifigkeit, Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit beeinflussen. Neben Geweben und Gelegen bilden Geflechte und Gestricke ebenfalls flächige Verstärkungsarchitekturen. Die beiden letztgenannten Halbzeuge bieten sich bei runden Strukturen an. In kombinierten Verfahren oder modernen Tapelege- oder Nähverfahren können komplexe 3D-Strukturen erzeugt werden, die einen beanspruchungsgerechten Faserverlauf ermöglichen. Im Vergleich zu etablierten Textilverfahren wie dem Weben liegt hier der Durchsatz deutlich niedriger, was die Verfahren teurer macht. Neben den vorgestellten Lang- und Endlosfaserarchitekturen sind auch Kurzfaserverstärkungen in Form von geschnittenen Fasersträngen etablierte Verstärkungsarchitekturen. Eine damit einhergehende reduzierte Festigkeit und Steifigkeit der daraus hergestellten Bauteile wird über einen Kostenvorteil ausgeglichen.

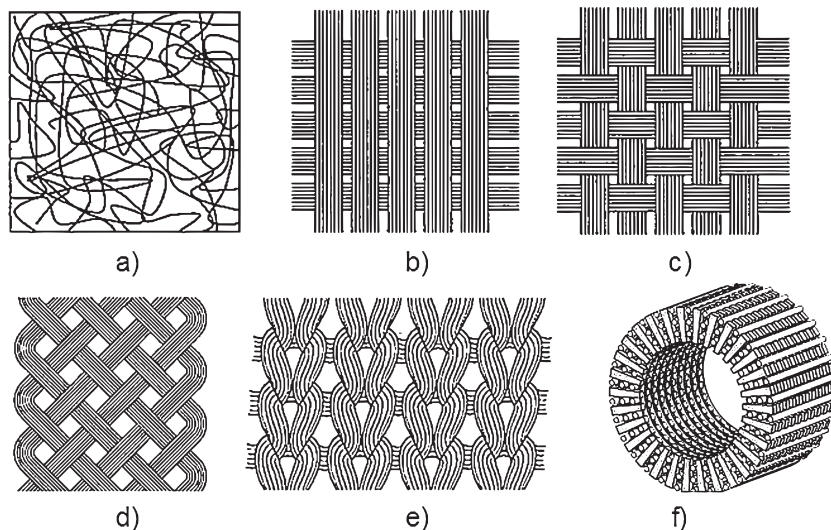
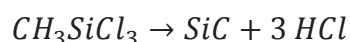


Abbildung 10: Skizzen verschiedener Faserhalbzeuge a) Vlies, b) Gelege, c) Gewebe, d) Geflecht, e) Gestrick, f) 3D-Preform nach [28, 29].

2.2.2 Gasphaseninfiltration

Das CVI-Verfahren zur Herstellung der keramischen Verbundwerkstoffe C/SiC und SiC/SiC basiert auf der Abscheidung von Siliziumcarbid aus der Gasphase auf ein C- oder SiC-Faserhalbzeug. Zur Erzeugung der keramischen Matrix wird die Preform in einem Reaktor erhitzt und unter definierten Druck- und Temperaturbedingungen mit einem Prozessgas, z.B. Methyltrichlorsilan (MTS, CH_3SiCl_3), beaufschlagt. Mit Wasserstoff als Trägergas und Katalysator bildet sich oberhalb 800 °C Siliziumcarbid und scheidet sich auf den heißen Faseroberflächen ab [30, 31]:





Je nach gewählten Prozessparametern unterscheidet man dabei zwei Verfahrensvarianten: die isotherm-isobare Prozessführung und das Gradientenverfahren [31].

Die isotherm-isobare Infiltration von Faserpreformen erfolgt bei homogenen und konstanten Prozesstemperaturen und -drücken, wodurch die Gasmoleküle frei diffundieren bis sie auf den heißen Faseroberflächen Siliziumcarbid bilden. Niedrige Prozesstemperaturen von ca. 900 °C zur Reduzierung der Abscheiderate und geringe Gasdrücke von 50-100 hPa zur Steigerung der freien Weglänge der Gasmoleküle sind für eine gleichmäßige SiC-Abscheidung auch im Inneren der Preform und zur Verhinderung des Oberflächenverschlusses notwendig [31].

Beim Gradientenverfahren (Abbildung 11) wird die Faserpreform aufgrund eines Druckgradienten mit Prozessgas durchströmt. Gleichzeitig verhindert ein Temperaturgradient innerhalb der Preform das frühzeitige Zuwachsen der Poren und Kanäle auf der Anströmseite. Im Vergleich zur isotherm-isobaren Prozessführung können mit dieser Verfahrensvariante wesentlich höhere Abscheideraten realisiert werden und die Prozesszeiten können von mehreren Wochen auf wenige Stunden bis Tage verkürzt werden [31]. Die Flexibilität hinsichtlich der Bauteilgeometrie ist beim Gradientenverfahren eingeschränkt und die minimal erzielbare Porosität der Keramikmatrix ist tendenziell höher als bei der isothermen Verfahrensvariante.

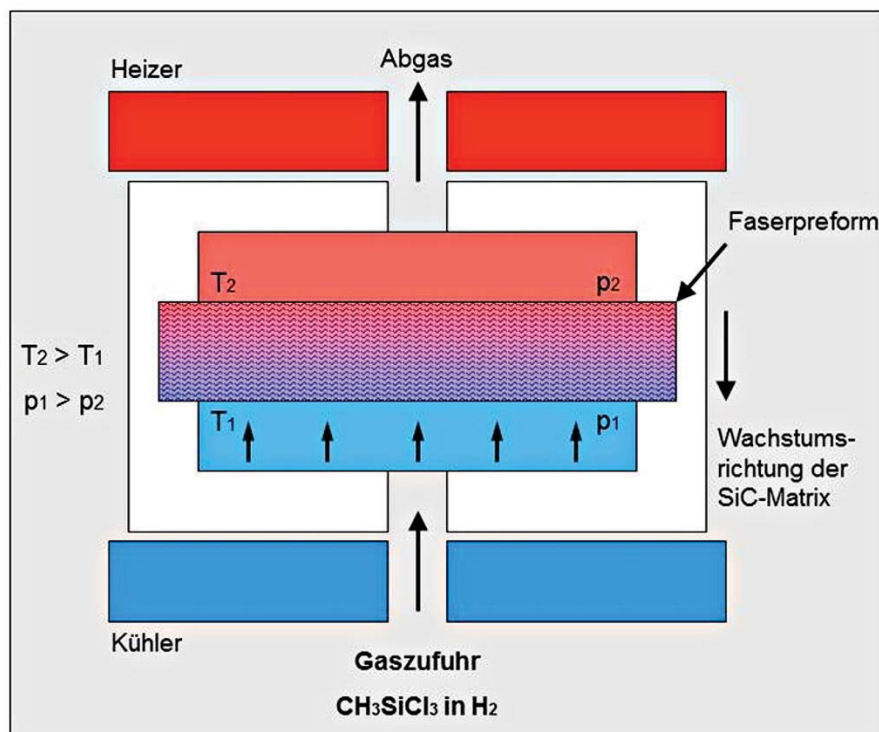


Abbildung 11: Schema des Gradienten-CVI-Verfahrens [31].



2.2.3 Polymerinfiltrations- und Pyrolyseprozess

Im Polymerinfiltrations- und Pyrolyseprozess (PIP, engl. *Polymer Infiltration and Pyrolysis*) erfolgt die Herstellung der CMCs durch die Infiltration von Faserpreformen mit präkeramischen Polymeren, sog. Precursoren, und einer anschließenden Pyrolyse [30, 32]. Der Prozessablauf ist in Abbildung 12 dargestellt. Alternativ wird die Prozessroute auch als *Liquid Polymer Infiltration Process* (LPI) bezeichnet.

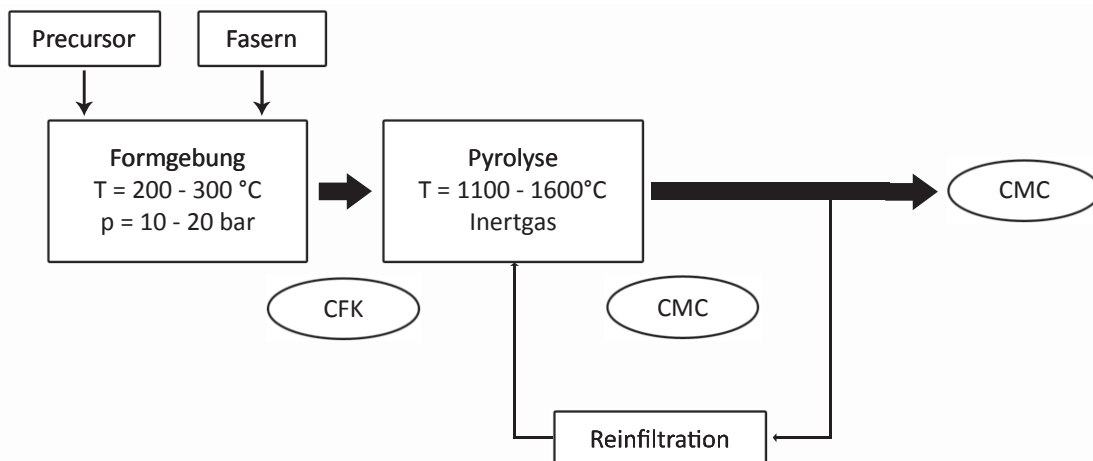


Abbildung 12: Schematische Darstellung des PIP-Verfahrens nach [32].

Der mehrstufige Prozess beginnt mit der Herstellung von Vorkörpern aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff durch die Infiltration von Fasergerüsten mit einem Precursor und dessen anschließender Vernetzung. Für die Formgebung der Vorkörper sind grundsätzlich sämtliche Fertigungsverfahren geeignet, die zur Herstellung faserverstärkter Kunststoffe eingesetzt werden, z.B. das Harzinjektionsverfahren, Wickeltechniken, Warmpressen, das Autoklav-Verfahren oder die Verwendung von vorimprägnierten Faserhalbzeugen (Prepregs). Als Precursoren kommen siliziumorganische Polymere auf der Basis von Poly(carbo)silanen, Polysiloxanen oder Polysilazanen sowie thermoplastische oder duromere Polymere (z.B. Phenolharze, Peche,...) zum Einsatz [32].

Die Umwandlung der polymeren in eine keramische Matrix erfolgt durch die Pyrolyse des CFK-Vorkörpers. Diese Keramisierung geht durch die Abspaltung von Pyrolyseprodukten mit einer Masse- und Volumenabnahme einher und resultiert in einem porösen Verbundwerkstoff. Für die Erzeugung eines dichten Verbundwerkstoffs sind daher mehrere Infiltrations- und Pyrolyseschritte notwendig, welche zu Prozesszeiten von mehreren Tagen bis Wochen führen. Zur Reduzierung der Anzahl der notwendigen Nachinfiltrationsschritte und der Prozessdauer können Polymere mit hoher keramischer Ausbeute oder gefüllte Polymere verwendet werden [32].



Im PIP-Verfahren werden sowohl nicht-oxidische Faserkeramiken (C/C und C/SiC) als auch Ox/Ox-Keramiken (meist SiOC-Matrices aus Polysiloxanen mit oxidischen Fasern, z.B. *OXIPOL* (DLR) oder *UMOX* (EADS), hergestellt [32, 33].

2.2.4 Schlickerverfahren

Schlickerverfahren zur Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen sind bei oxidischen Materialien etabliert, da hier ein Sintern der Matrix ohne starke Faserschädigung möglich ist. Durch den Einsatz von nanoskaligen Partikelfractionen wird ein schnelles Sintern auch bei moderaten Temperaturen erzielt. Das Fasergerüst wird dabei mit einem keramischen Schlicker imprägniert, entbindert und anschließend gesintert. Diese Verfahren kommen zum Beispiel bei aluminiumoxidfaserverstärkten Oxiden zum Einsatz [34, 35].

Bei nichtoxidischen Werkstoffen wird ein Sinterprozess nicht angewandt, da die keramischen Fasern eine starke Abnahme der Festigkeit bei den notwendigen hohen Sintertemperaturen erleiden. Ein Sonderverfahren stellt das sogenannte NITE-Verfahren (engl. *Nano-Infiltration and Transient Eutectic phase process*) dar [36 bis 38]. Bei diesem Verfahren, angewandt auf SiC-Faser-Verbundwerkstoffe, wird ein Faserhalbzeug mit einem nanoskaligen SiC-Schlicker imprägniert und anschließend gesintert. Durch die Verwendung eines Heißpressprozesses und dem nanoskaligen SiC-Pulver sowie einer Additivierung mit oxidischen Sinteradditiven im Matrixschlicker gelingt ein kurzer Sinterprozess ohne gravierende Faserschädigung. Das Verfahren hat sich aufgrund des komplexen und teuren Herstellprozesses noch nicht in industriellen Fertigungsprozessen durchgesetzt.

2.2.5 Silizierprozesse

Die Reaktion von Kohlenstoff mit Silizium zur Herstellung von SiC-Keramiken ist seit langem bekannt und in der Keramikindustrie ein etabliertes Herstellungsverfahren zur Produktion von SiSiC-Keramiken. Die Infiltration von porösen C/C-Verbundwerkstoffen wird erstmalig von Evans *et al.* 1974 erwähnt [39]. Das Unternehmen GE hat sich ebenfalls seit den 70er Jahren mit der Entwicklung des Silcomp-Verfahrens mit dem Thema befasst [40]. Die Silizierung von Kohlenstoffgeweben oder Filzen wurde als Ersatz für SiSiC-Keramiken entwickelt. Durch die starke Faserdegradation zu SiC und hohen Si-Anteilen bis 75 Vol.-% zeigten die Werkstoffe ein von monolithischen Werkstoffen bekanntes Bruchverhalten. Das weiterentwickelte *Toughened Silcomp*-Verfahren zeigte einen reduzierten Anteil an elementarem Silizium und intakte Fasern, was durch einen Faserschutz, z.B. in Form einer Bornitrid-Beschichtung, erreicht wurde [41]. Industriell wurde die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einem Tauchprozess in geschmolzenem Silizium von der Firma Schunk Kohlenstofftechnik zu Beginn der 90er Jahre durchgeführt [42]. Abgeleitet von der Herstellung von monolithischen SiSiC-



Werkstoffen für Gleitanwendungen, wurden die C/C-Körper in einem Tauchkorb in die Si-Schmelze getaucht und das Silizium durch Gasdruck im Ofen (Argon) in die Kohlenstoffkörper imprägniert.

Grundlegende Arbeiten zur Herstellung von kohlenstofffaserverstärkten keramischen Verbundwerkstoffen mit dem Kapillarsilizierverfahren (engl. *Liquid Silicon Infiltration*, LSI-Prozess) fanden am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt statt [43]. Das Verfahren stellt heute einen kommerziell etablierten Prozess zur CMC-Herstellung dar [30, 44, 45]. Das dreistufige Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Keramiken wird in die Fertigungsschritte Formgebung, Pyrolyse und Silizierung unterteilt (Abbildung 13).

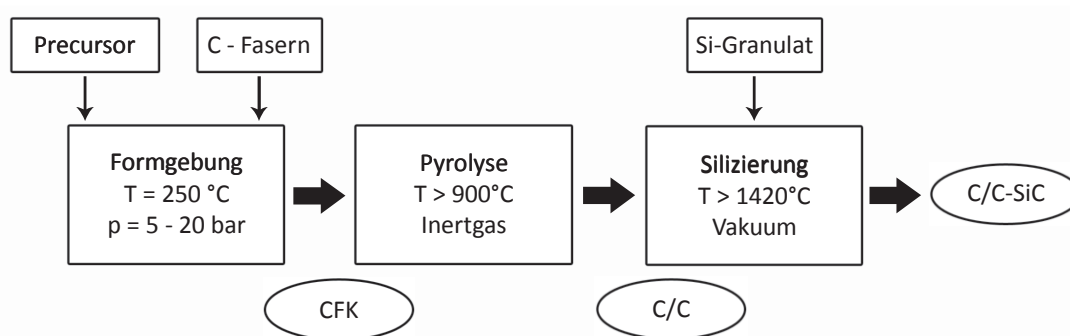


Abbildung 13: Schematische Darstellung des LSI-Verfahrens nach [44].

Im ersten Prozessschritt werden Vorkörper aus CFK durch Infiltration von Fasergerüsten mit kohlenstoffhaltigen Polymeren (meist Phenolharz) und anschließender Härtung hergestellt (analog zum PIP-Verfahren).

Die CFK-Vorkörper werden in der zweiten Prozessstufe pyrolysiert, wobei die Polymermatrix des CFK-Vorkörpers in Kohlenstoff umgewandelt wird und ein kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff (C/C) entsteht. Die thermische Zersetzung der Polymermatrix führt zur Ausbildung einer rissbehafteten Kohlenstoffmatrix.

Die Silizierung erfolgt durch die Infiltration der porösen C/C-Preformen mit flüssigem Silizium im Vakuum bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Silizium. Dabei dienen die Poren und Risse in der C/C-Preform als Kapillaren. Je nach Rissstruktur, die die Kapillardurchmesser vorgeben, werden unterschiedliche Infiltrationsgeschwindigkeiten und Silizium-Steighöhen im C/C-Werkstoff erreicht [43]. Gleichzeitig mit der Infiltration erfolgt die matrixbildende Umsetzung von Kohlenstoff und Silizium zu Siliziumcarbid in der C/C-Preform:



Der entstandene Verbundwerkstoff wird als C/C-SiC bezeichnet und zeigt ein mehrphasiges Gefüge bestehend aus Kohlenstofffasern, die in einer Matrix aus



kristallinem Siliziumcarbid, Kohlenstoff und einem geringen Anteil an freiem Silizium eingebettet sind. Die Mikrostruktur ist u.a. abhängig von den verwendeten Fasern, dem Faserhalbzeug und der Faser-Matrix-Grenzfläche. Letztere kann u.a. durch eine Temperaturbehandlung gezielt eingestellt werden. Somit können unterschiedliche Anteile an SiC generiert und ein z.B. für Reibanwendungen maßgeschneidertes Material erzielt werden.

Neben der Infiltration mit flüssigem Silizium wurden auch abgewandelte Prozesse entwickelt, bei denen die Siliziumzugabe bereits bei der Grünkörperherstellung erfolgt [46]. Ein Kohlenstoffprecursor wird hierbei zusammen mit Siliziumpulver in das Faserhalbzeug imprägniert und bei Temperaturen oberhalb der Siliziumschmelztemperatur zu SiC konvertiert. Durch Massenverluste bei der Pyrolyse des Kohlenstoffprecursors und einer Volumenabnahme bei der Reaktion von Si und C zu SiC entstand eine feinporöse Matrix, die durch die gezielte Schwächung ein schadenstolerantes Bruchverhalten ermöglichte (siehe Kapitel „2.1 Bruchverhalten von keramischen Faserverbundwerkstoffen“).

2.2.6 Kombinierte Prozesse und Sonderverfahren

Durch die Kombination verschiedener Prozesse können Verbesserungen der Werkstoffqualität und/oder Einsparungen bei Prozesszeit und Prozesskosten realisiert werden. Beispiele hierfür sind die Kombination der Schlickerinfiltration mit PIP [47] oder mit der Flüssigsilizierung [48]. Des Weiteren ist die Kombination des CVI-Prozesses mit der Flüssigsilizierung [49] oder dem PIP-Prozess möglich [50]. Auch neue Verfahren wie das *Spark Plasma Sintering* und deren Integration in kombinierte Prozesse stellen einen aktuellen Forschungsgegenstand dar [51]. Der Grundgedanke liegt darin, die Vorteile der jeweiligen Prozesse bestmöglich auszunutzen ohne durch die charakteristischen Nachteile hohe Kosten zu verursachen. Am Beispiel der Kombination von CVI und LSI soll dieses Vorgehen näher erklärt werden. Das CVI-Verfahren bietet bei geeigneter Prozessführung eine reine, dichte und homogene Materialschicht auf der gesamten Werkstoffoberfläche einschließlich einer inneren offenen Porosität. Das Verfahren benötigt für eine hohe Verdichtung des Werkstoffs lange Prozesszeiten bei hohen Temperaturen. Ein dichter Werkstoff ohne Porosität kann damit nicht hergestellt werden, da es vorher zu einem Porenverschluss und damit einer Kapselung von inneren Poren kommt. Im Gegensatz dazu bietet das LSI-Verfahren eine dichte Matrix, benötigt aber einen Faserschutz, damit es nicht zur Reaktion der Fasern mit dem infiltrierten Silizium kommt. Letzteres führt zu einer Reduktion der Bruchzähigkeit und damit einhergehend auch der Festigkeit. In einer Prozesskombination kann mit dem CVI-Verfahren ein dichter Faserschutz mit definierter Faser-Matrix-Wechselwirkung eingestellt und mit dem LSI-Prozess eine dichte Matrix aufgebaut werden.



2.3 Kohlenstofffasern und polymere Kohlenstoffmatrixprecursoren

2.3.1 Herstellung von Kohlenstofffasern

Kohlenstofffasern werden aus polymeren Grünfasern in einem Pyrolyseprozess hergestellt. Die ersten Kohlenstofffasern wurden bereits im 19. Jahrhundert von T. Edison für Glühfäden produziert [52, 53]. Nach ersten Versuchen mit pyrolysierten Bambusfasern wurde Regeneratcellulose (*Rayon*[®]) reproduzierbar verwendet. Die ersten kommerziellen C-Fasern für Strukturanwendungen wurden von der *Union Carbide Corporation* (UCC) aus diesem Precursor hergestellt. Durch die Dehnung während der Hochtemperaturprozessierung konnte eine Orientierung erreicht und somit erste Hochleistungsfasern mit Moduln von 500 GPa hergestellt werden [54, 55]. Die damit erzielte Orientierung der Graphit-Basalebene entlang der Faserachse führte zu einer besseren Ausnutzung der hohen Festigkeit der einzelnen Graphen-Schichten. Das Potential wurde bereits sehr früh mit theoretischen Überlegungen von 1000 GPa für den E-Modul und einer Festigkeit von 100 GPa als sehr hoch eingeschätzt [56, 57].

Erste Untersuchungen mit Polyacrylnitrilprecursoren (PAN) wurden von Shindo durchgeführt. Die erzielten Festigkeiten und Moduln (500-700 MPa bzw. 170 GPa) waren vorerst noch gering [58, 59]. Der neue Precursor hatte aber eine höhere Kohlenstoffausbeute, war einfacher in der Prozessierung und auch kostengünstiger. Die ersten PAN-basierten C-Fasern wurden aufgrund der genannten Vorteile 1966 von *Marganite Ltd.* und *Courtaulds Ltd.* auf den Markt gebracht, basierend auf Untersuchungen von Johnson *et al.* [60, 61].

Die heutige Dominanz von japanischen Unternehmen bei der Kohlenstofffaserherstellung ist zum einen auf ein frühes Patent zurückzuführen [62]. Vor allem aber lag es an der Möglichkeit japanischer Unternehmen, für die Faserherstellung geeignete PAN-Copolymere herzustellen, die aufgrund der geringeren Exothermie bei der Oxidation und Zyklisierung der Polymere besser prozessierbar waren [63]. Diese Prozessierung erfolgt mit PAN-Precursoren üblicherweise im Nassspinnverfahren [64, 65], aber auch Trocken-, Gel- und Schmelzspinnprozesse sind bekannt [66, 67].

Die Vorgänge bei der Prozessierung von PAN zu Kohlenstoff sind in Abbildung 14 dargestellt. Ausgehend von einem PAN-Homopolymer mit einem Kohlenstoffanteil von 68 at.-% wird über die Zyklisierung und anschließende Pyrolyse ein Kohlenstoffmaterial erzielt. Die Prozessführung, insbesondere Verstreckungsgrad und Temperatur, bestimmt die späteren Eigenschaften der Kohlenstofffaser. Während der Stabilisierung wird Sauerstoff eingebracht, der diffusionsreguliert die Vernetzung unterstützt. Die anschließende Pyrolyse erfolgt unter Inertgas und liefert, abhängig von der Maximaltemperatur, eine amorphe oder turbostratische Kohlenstoffstruktur. Durch

fortschreitende Vernetzung, Umordnung und Kondensation zu Kohlenstoff-Ringstrukturen werden während der Pyrolyse Nicht-Kohlenstoffatome in Form von Wasser, Ammoniak, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid sowie niedermolekularen Nitrilverbindungen ausgetragen [68].

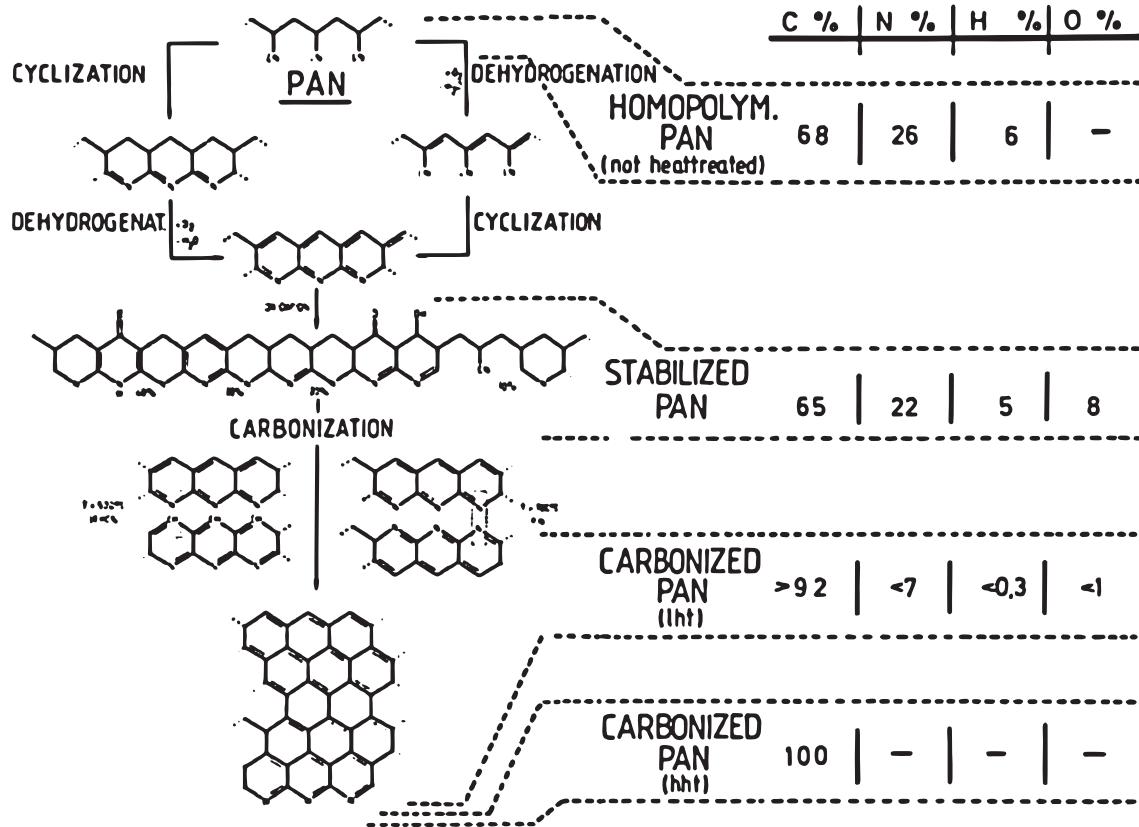


Abbildung 14: Herstellung von geordneten Kohlenstoffstrukturen aus PAN und die chemische Zusammensetzung während der Prozessierung nach [71, 74].

Neben PAN als Matrixprecursor sind heute auch Kohlenstofffasern ausgehend von Pechprecursoren am Markt erhältlich. Erste Untersuchungen mit diesen Precursoren gehen auf Otani zurück [69, 70]. Man erkannte schnell, dass Pech bei geeigneter Prozessführung in Fasern mit sehr hohen Moduln resultieren, da sich die Basalebene sehr gut entlang der Faserachse anordnen ließen.

Die Festigkeit ist i.d.R. geringer als die von PAN-basierten Kohlenstofffasern, was auf Fehlstellen durch Verunreinigungen zurückzuführen ist [71]. Durch neuere Extraktionsmethoden kann aber ein homogenerer Precursor hergestellt und damit Fasern mit sehr hohem E-Modul und gesteigerter Festigkeit erzielt werden [72]. Pechbasierte Fasern werden üblicherweise im Schmelzspinnverfahren hergestellt und nach einer Stabilisierung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre in Hochtemperaturschritten zu Kohlenstofffasern prozessiert. Durch die Verwendung von Mesophasenpechen als Precursoren können Fasern mit sehr hohem E-Modul hergestellt werden, da sich das flüssigkristalline Ausgangspolymer bereits beim Verspinnen orientiert [73].



Einen Überblick über den Gesamtprozess zur Herstellung von Kohlenstofffasern ausgehend von PAN- und Pech-Fasern gibt Abbildung 15. Nach der bereits diskutierten Stabilisierung und Hochtemperaturbehandlung werden die Fasern noch oberflächenbehandelt, häufig findet hier ein anodischer Oxidationsprozess Anwendung [75 bis 77]. Insbesondere für Polymermatrix-Composites müssen funktionelle Gruppen auf der Oberfläche aufgebracht werden, um eine mechanische Wechselwirkung der Kohlenstofffasern mit den späteren Matrices zu ermöglichen. Dieser Zusammenhang wird nochmal deutlicher in Kapitel "2.3.7 Faseroberflächenmodifikation und Oberflächencharakterisierungsmethoden" ab Seite 32 behandelt. Abschließend wird eine Schichte, z.B. auf Basis von Epoxidharz, Polyvinylalkohol oder anderen Harzen aufgebracht, um die Faser vor Oberflächendefekten zu schützen und eine gute Weiterverarbeitbarkeit in textilen Prozessen sicherzustellen [78].

Durch neue Precursoren, wie z.B. ligninbasierte Polymere [79, 80] oder Polyethylen [81 bis 83], soll der Herstellungspreis von Kohlenstofffasern weiter reduziert werden. Aufgrund der bisher noch nicht ausreichenden reproduzierbaren mechanischen Eigenschaften sind derartige Kohlenstofffasern noch nicht am Markt erhältlich.

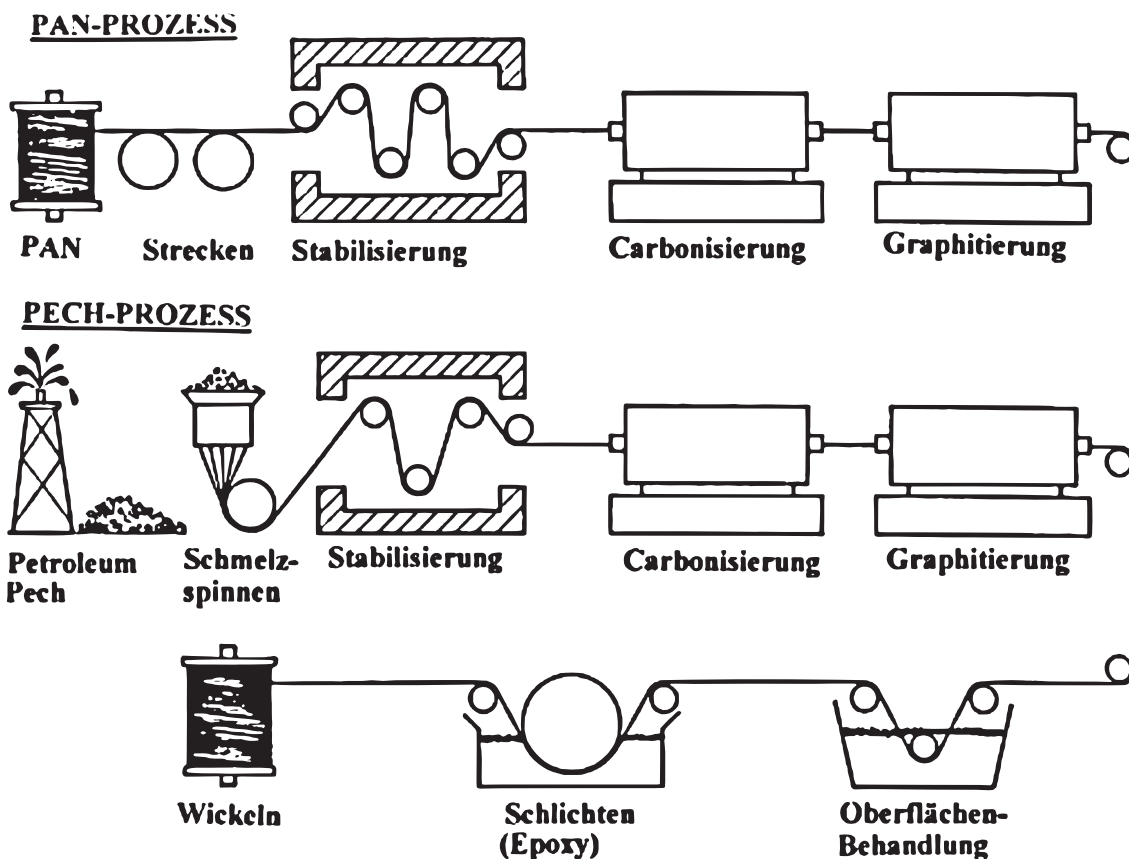


Abbildung 15: Industrielle Herstellung von Kohlenstofffasern mit PAN- und Pech-Precursoren nach [84].



2.3.2 Struktur und Eigenschaften von Kohlenstofffasern

Abhängig von Precursortyp und Prozessierung, wobei vor allem Maximaltemperatur und Verstreckung eine große Rolle spielen, werden Kohlenstofffasern mit unterschiedlicher Struktur und variablen Eigenschaften erzielt. Johnson hat erste Überlegungen zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von PAN-abgeleiteten Kohlenstofffasern basierend auf Mechanismen von Reynolds und Sharp [85] angestellt und ein Modell der Kohlenstofffaserstruktur postuliert (Abbildung 16) [86].

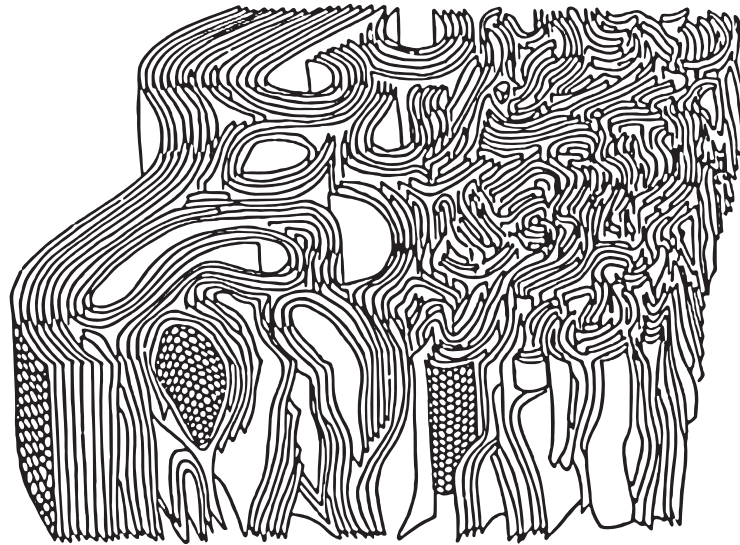


Abbildung 16: Modell des turbostratischen Aufbaus von PAN-basierten Kohlenstofffasern mit Inhomogenitäten und Defekten [86].

Es sind neben den Basalebene der Graphitkristalle, die hauptsächlich in axialer Richtung verlaufen, auch Fehlstellen und Inhomogenitäten dargestellt. Stufenversetzungen sowie gekrümmte Basalebene und ungeordnete Bereiche kennzeichnen die turbostratische Kohlenstoffstruktur, die typisch für PAN-basierte hochfeste (engl. *High Tenacity*, HT) und hochmodulige (HM) Kohlenstofffasern sind. Die Graphitkristalle sind verschlungen und versetzt, wie es in Abbildung 17 noch einmal anhand eines Modells und einer TEM-Aufnahme einer PAN-basierten HM-Faser zu sehen ist.

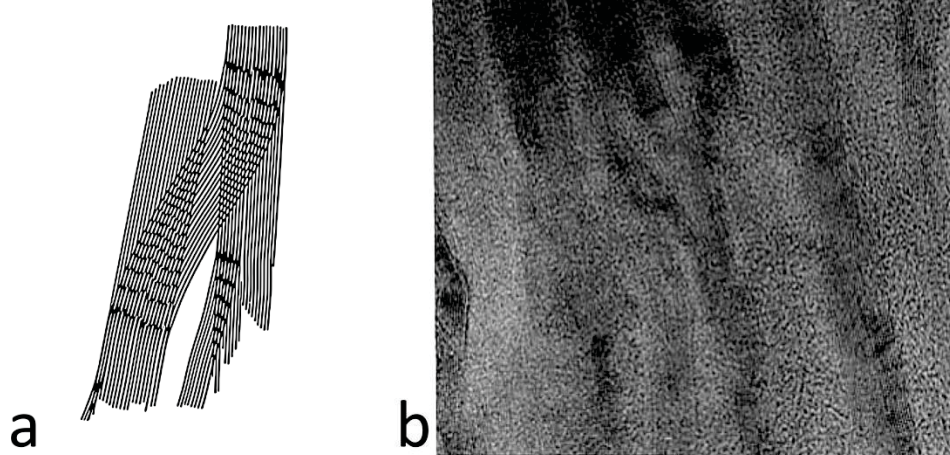


Abbildung 17: Modell (links) und TEM-Aufnahme der Orientierung einer PAN-basierten HM-Faser (rechts), die die Versetzung von Graphenebenen zwischen amorphen Bereichen zeigt [86].

PAN-basierte Kohlenstofffasern machen aufgrund der Kombination von Modul und Festigkeit und der vergleichsweise günstigen Prozessierung 90 % des Kohlenstofffasermarktes aus [87, S. 192].

Im Vergleich zu den PAN-abgeleiteten Fasern zeigen pechbasierte Fasern eine höhere Ordnung der Graphitstruktur, insbesondere bei hohen Prozesstemperaturen. Es können sich verschiedene Strukturen innerhalb der Fasern ausbilden. Das ist hauptsächlich auf die Faserform und die Prozessbedingungen, wie z.B. Verstreckung, Temperatur oder dem Strömungszustand im Spinnkanal zurückzuführen [88]. Eine schematische Übersicht über mögliche Anordnungen der Basalebenen in pechbasierten Kohlenstofffasern gibt Abbildung 18. Die geordnete Struktur resultiert in Fasern mit sehr hohem E-Modul, man spricht von Hochmodul- oder Ultrahochmodulfasern. Mit pechbasierten Werkstoffen können Fasern mit einem E-Modul über 900 GPa hergestellt werden. Ein Beispiel hierfür ist die industriell hergestellte Faser Granoc YS-95A der Nippon Graphite Fiber Corporation [89].

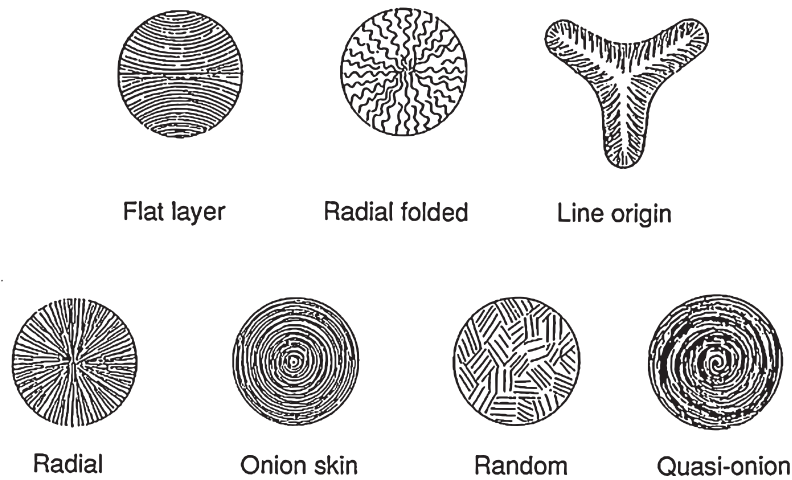


Abbildung 18: Anordnung der Basalebene in pechbasierten Kohlenstofffasern [88].

2.3.3 Duomere Kohlenstoffprecursoren

Kunststoffe werden anhand ihrer Molekülstruktur sowie der mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften in die drei Gruppen Elastomere, Thermoplaste und Duomere eingeteilt. Bei Duomeren besteht die Molekülstruktur aus dreidimensional engmaschig mit kovalenten Bindungen vernetzten Polymerketten. Nach der Vernetzung sind diese Polymere dementsprechend nicht mehr schmelzbar, sondern zersetzen sich bei zu hoher Temperaturbelastung. Schematisch ist die Molekülstruktur in Abbildung 19 dargestellt. Die Quervernetzungspunkte sind mit schwarzen Punkten gekennzeichnet.

Die Herstellung erfolgt aus niedermolekularen Vorprodukten, den Mono- oder Oligomeren. Nach deren Vernetzung bildet sich das dreidimensionale Netzwerk aus. Man unterscheidet zwischen Additionsreaktionen, bei denen keine Abspaltungsprodukte bei der Vernetzung entstehen, und Kondensationsreaktionen. Hier entstehen durch die Vernetzung niedermolekulare Verbindungen, wie z.B. Wasser.

Neben der Kompatibilität der Polymere zum CFK-Herstellungsprozess müssen die Duomere einen hohen keramischen Rückstand bieten, um sich als Precursoren für CMC-Werkstoffe zu eignen. Ein weit verbreiteter Harztyp für diese Anwendung stellt Phenolharz dar. Es wird für die kommerzielle Produktion von C/C-Produkten und keramischen Bremscheiben verwendet [90], da es industriell in verschiedenen Schmelz-, Viskositäts- und Verarbeitungsbereichen gut verfügbar ist. Ebenso können Phenolharze einen vergleichsweise hohen Kohlenstoffrückstand aufweisen und kostengünstig bezogen werden. Es eignen sich auch andere Polymertypen aus der Klasse der Duomere, wie z.B. Pyridinharz (XP60 [91]), Polybenzimidazole [92], Imide [93, 94], Furanharze oder Polyalkohole [95].

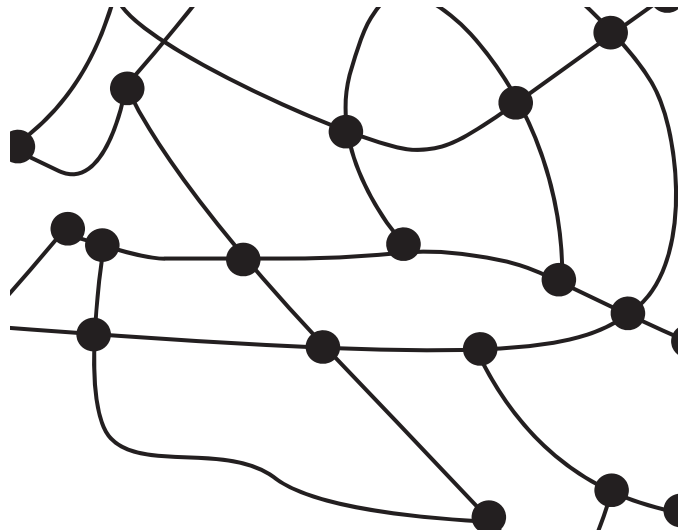


Abbildung 19: Modell-Darstellung der Polymerstruktur von Duromeren mit Kennzeichnung der Vernetzungspunkte.

2.3.4 Thermoplastische Kohlenstoffprecursoren

Thermoplastische Polymere erweichen bei erhöhter Temperatur und lassen sich im Unterschied zu Duromeren nach der Erstarrung erneut aufschmelzen und verarbeiten. Die Kunststoffe besitzen lange Polymerketten, die nicht miteinander vernetzt sind. Es wird zwischen amorphen und teilkristallinen Thermoplasten unterschieden, wobei letztere kristalline Bereiche zwischen den amorphen Strukturen besitzen (Abbildung 20).



Abbildung 20: Modell-Darstellung der Polymerstruktur eines teilkristallinen Thermoplasten mit Kennzeichnung der kristallinen Bereiche in grün.

Im Vergleich zu den Duromeren eignen sich nur wenige Thermoplaste zur Herstellung von CMC-Materialien. Der Großteil der Thermoplaste besitzt einen sehr geringen Kohlenstoffrückstand nach der Pyrolyse, da er z.B. in Form von gasförmigen Kohlenstoff-



Wasserstoff- oder Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen ausgetragen wird. Das trifft insbesondere auf Polyolefine, zu denen Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) zählen, sowie auf Polystyrole (PS), Polyester (PES) und Polyamide (PA) zu [96 bis 100]. Eine Begründung stellt insbesondere der geringe Vernetzungsgrad der Thermoplaste im Vergleich zu den Duromeren dar. Das begünstigt die Zersetzung der Polymere zu gasförmigen, niedermolekularen Verbindungen, bevor der Kohlenstoffanteil zum elementaren Feststoff kondensieren kann.

Den geforderten und notwendigen hohen Kohlenstoffrückstand nach der Pyrolyse zeigen Thermoplaste, die entweder einen hohen aromatischen Anteil in der Polymer-Hauptkette besitzen oder einen hohen Substitutionsgrad von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Heteroatome, insbesondere Schwefel und Sauerstoff, aufweisen. Diese Eigenschaften zeichnen typische Vertreter der Gruppe der Hochleistungsthermoplaste aus, die gute mechanische Eigenschaften sowie sehr hohe Glasübergangs- und Schmelzpunkte im Polymerzustand besitzen. Eine Einteilung der Thermoplaste in teilkristalline und amorphe Kunststoffe nach Preis, Eigenschaften sowie Marktvolumen zeigt Abbildung 21. Die Hochleistungsthermoplaste stellen im gesamten Kunststoffmarkt nur einen kleinen Teilbereich dar, die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere die mechanischen Eigenschaften und thermischen Einsatzgrenzen, zeichnen diese Gruppe der Kunststoffe aber aus.

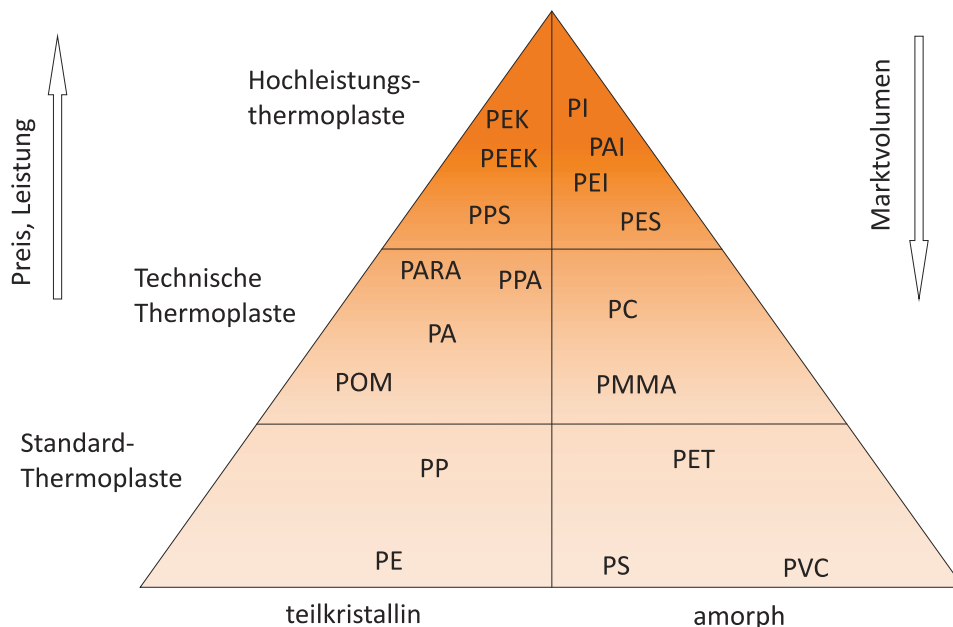


Abbildung 21: Einteilung der Thermoplaste; eigene Darstellung nach [101].



Hochleistungsthermoplaste

Es ist zu erkennen, dass mit steigenden mechanischen Kennwerten und thermischen Einsatzgrenzen der Heteroatom- und Aromatenanteil in der Polymerstruktur zunimmt. Ausgehend von Polyolefinen bei den Standard-Thermoplasten über Polyamide, Polycarbonate (PC) und den aromatischen Polyamiden Polyarylamid (PARA) und Polyphthalamid (PPA) nimmt deren Anteil stetig zu.

In der Gruppe der Hochleistungsthermoplaste sind neben schwefelhaltigen Kunststoffen, wie Polyphenylsulfid (PPS) und Polyethersulfon (PES), insbesondere Polymere aus der Gruppe der Aryletherketone, z.B. Poly(ether)etherketone (PEK, PEEK), sowie Imide zu finden. Zu letzteren zählen u.a. Polyimid (PI), Polyamidimid (PAI) und Polyetherimid (PEI). Rein aromatische Polyimide sind meist nicht schmelzbar, sondern müssen aus einer Lösung heraus verarbeitet werden. Der theoretische Schmelzpunkt liegt hier höher als die Zersetzungstemperatur der Kunststoffe.

Durch die Modifikation der Polymerketten mit weiteren Strukturelementen, wie Ether- oder Amidgruppen, können schmelzbare Kunststoffe erzielt werden, zu denen die schon genannten Polyetherimide und Polyamidimide zählen [102]. Polyetheretherketone [103], Polyamidimide [104] und Polyetherimide [105, 106] zeigen sehr hohe Kohlenstoffrückstände von > 40 m.-%. Ähnliches gilt für die schwefelhaltigen Kunststoffe Polysulfon (PS) [107 bis 109] und Polyphenylsulfid [110, 111]. PEEK und PEI wurden bereits auf die Eignung als Kohlenstoffmatrixprecursor für keramische Verbundwerkstoffe mittels Heißpressverfahren getestet und als sehr aussichtsreich bewertet [112, 113].

Thermoplastische Ligninderivate

Im Zuge der Biopolymerforschung und -entwicklung wurden thermoplastisch verarbeitbare Polymere entwickelt, deren Ursprung im Holzlignin zu finden ist. Holz und Holzwerkstoffe als Kohlenstoffprecursoren wurden bereits in verschiedenen Studien untersucht [114, 115] und auch teilweise als SiC-Precursor für biomorphe Keramikstrukturen herangezogen [116 bis 118]. Der Kohlenstoffrückstand kann mit ca. 30 m.-% beziffert werden, stark abhängig von den Pyrolysebedingungen und der Holzart.

Ein großer Anteil am Kohlenstoffrückstand ist dabei auf das stark aromatische Lignin zurückzuführen, welches einen Rückstand von ca. 30 bis 50 m.-% zeigt [119, 120]. Größere Unterschiede ergeben sich hauptsächlich aufgrund der Tatsache, dass Lignin als Naturprodukt eine wechselnde Struktur und Zusammensetzung besitzt sowie je nach Holz-Aufschlussverfahren unterschiedlich vorliegt. Es fällt technisch in großen Mengen bei der Papierherstellung an. Hier spielen maßgeblich das Sulftatverfahren (Kraft-Aufschluss) und das Sulfatverfahren eine Rolle [121, 122]. Der ältere Soda-Prozess wurde



von den beiden genannten Verfahren weitestgehend verdrängt [123]. Die bei den Verfahren ablaufenden chemischen Prozesse des Ligninaufschlusses sind gut von Gratzl und Chen zusammengefasst [124]. Je nach Aufschlussverfahren werden unterschiedliche Molmassenverteilungen und Zusammensetzungen des Lignins erhalten, was sich auf die Weiterverarbeitbarkeit und den Kohlenstoffrückstand auswirkt [123].

Ligninabgeleitete Biopolymere der Firma Tecnar GmbH mit der Handelsbezeichnung Arboform® wurden ebenfalls hinsichtlich des Pyrolyseverhaltens untersucht. Bei den teilweise mit Holz und Holzbestandteilen gefüllten Systemen, konnten Kohlenstoffrückstände von ca. 35 m.-% nachgewiesen werden [125]. Die chemische Modifikation des aus dem Kraft-Prozess stammenden Lignins erlaubt hierbei eine thermoplastische Verarbeitung und stellt gleichbleibende Eigenschaften sicher.

Peche

Neben den technischen Kunststoffen stellen Peche und Pechderivate eine wichtige und etablierte Gruppe von thermoplastischen Kohlenstoffprecursoren dar. Wie bereits erwähnt werden sie u.a. als Precursoren für die Kohlenstofffaserproduktion eingesetzt. Neben dieser Anwendung können sie aufgrund des sehr hohen Kohlenstoffrückstands und der guten Graphitierbarkeit auch als Matrixprecursoren in Faserverbundwerkstoffen verwendet werden [126 bis 129]. Der Rückstand ist dabei abhängig von der Zusammensetzung des Pechs und den Pyrolysebedingungen. Eine reduzierte Pyrolysegeschwindigkeit, eine Pyrolyse unter erhöhtem Druck sowie eine Erhöhung des Molekulargewichtes des Pechs steigern den Kohlenstoffrückstand [113]. Ebenso positiv wirkt sich die Vernetzung durch Oxidation [113] oder Schwefelzugabe aus [130].

Aktuell finden thermoplastische Kohlenstoffprecursoren in keramischen C/C-SiC-Faserverbundwerkstoffen noch keine Anwendung. Das liegt insbesondere an den Pyrolyseeigenschaften der Thermoplaste. Problematisch bei der Verwendung von thermoplastischen Polymeren als Kohlenstoffprecursoren ist der schmelzflüssige Zustand der Matrix bei der Pyrolyse. Man spricht deshalb von einer Flüssigphasenpyrolyse, die unter Abspaltung gasförmiger, niedermolekularer Spaltprodukte abläuft. Dieser Zusammenhang führt zu einem Formverlust und einer Beschädigung des Bauteils bei der Konvertierung zum Kohlenstoff, da die gasförmigen Abspaltungsprodukte den nunmehr weichen Körper deformieren. Insbesondere bei gewebebasierten Strukturen kommt es zu einer Delamination der einzelnen Gewebelagen, wie es exemplarisch in Abbildung 22 am Beispiel von pechbasierten C/C-Proben dargestellt ist.

Der pechbasierte Grünkörper (Abbildung 22 links) deformiert sich stark durch die Pyrolyse, falls keine Vernetzung der Pechmatrix vor der Pyrolyse erfolgt (Abbildung 22



rechts). Die oxidative Vernetzung über Sauerstoffbrücken vor der Umsetzung der Pechmatrix zum Matrixkohlenstoff führt hingegen zu einem Erhalt der Geometrie (Abbildung 22 Mitte), weil durch die Vernetzung ein Aufschmelzen der Matrix vor und während der Pyrolyse effektiv verhindert wird. Neben einer oxidativen Stabilisierung ist bei Pechen auch eine Vernetzung durch Schwefelzugabe [130] oder über eine thermische Vernetzung [131] möglich und industriell etabliert.

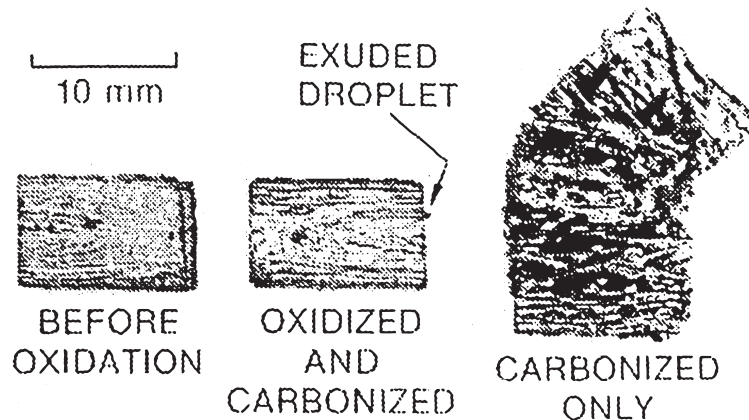


Abbildung 22: Einfluss einer oxidativen Matrixvernetzung vor der Pyrolyse auf pechmatrixbasierte 2D-C/C-Strukturen [132].

2.3.6 Variation der Kohlenstoffmodifikation durch thermische Auslagerung

Kohlenstoff kommt aufgrund der besonderen Elektronenkonfiguration in verschiedenen Modifikationen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften vor, bei denen das Element in sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung vorliegt. Nach dem Schalenmodell besetzen bei der sp^2 -Konfiguration zwei der insgesamt sechs Elektronen die innere 1s-Schale und zwei der drei 2p-Elektronen sind mit dem Elektron der 2s-Schale zu sp^2 -Orbitalen hybridisiert. So entstehen drei energetisch gleichwertige Hybridorbitale, die sich flächig ausrichten, um einen maximalen Bindungswinkel von 120° einzunehmen. Das verbleibende Elektron im p-Orbital kann ebenfalls Bindungen eingehen und so können Doppelbindungen ausgebildet werden. Dieser Bindungstyp ist bei der Graphitmodifikation des Kohlenstoffs anzutreffen, wobei die drei Hybridorbitale zur Bildung der kovalent gebundenen Basalebene führen. Das Elektron im p-Orbital bildet ein Elektronengas zwischen den Basalebene. In sp^3 -Konfiguration bilden die Elektronen der 2s-Schale mit dem Elektron der p-Schale vier energetisch gleichwertige sp^3 -Orbitale, d.h. der Kohlenstoff bildet vier gleichwertige Einfachbindungen aus. Man spricht in diesem Fall von der Diamant-Struktur, da dieser Bindungstyp u.a. bei der Diamant-Modifikation des Kohlenstoffs anzutreffen ist. Ein anders Beispiel ist Methan, bei dem ein Kohlenstoffatom mit vier Wasserstoffatomen ein Methanmolekül formt.



Die Modifikation des Kohlenstoffs hängt von den thermodynamischen Zustandsbedingungen ab und so können aus Graphit Diamanten synthetisiert werden und umgekehrt. Ebenso lässt sich aus organischem Material unter Temperatureinwirkung Kohlenstoff formen, was insbesondere bei der Konvertierung von organisch gebundenem Kohlenstoff durch die Pyrolyse eine große technische Bedeutung hat und anschaulich im Modell von Griffith *et al.* dargestellt ist (Abbildung 23). Nach der Abspaltung von Fremdatomen wie Wasserstoff und Sauerstoff bilden sich zuerst ungeordnete Kohlenstoffstrukturen mit Mischungen aus sp^2 - und sp^3 -Bindungen sowie weitreichender Gitterfehler und Defekte. Der Kohlenstoff besitzt zunächst keine Fernordnung. Abhängig vom Kohlenstoffprecursor wird bei weiterer Temperaturerhöhung ein turbostratisches Gefüge erzielt, bei dem bereits Basalebene anzutreffen sind. Die Bindungsabstände, insbesondere zwischen den Ebenen, sind noch ungleichmäßig und größer als im perfekten Graphitkristall. Bei gut graphitierbaren Precursoren, wie z.B. Pechen, bildet sich bei weiterer Temperaturerhöhung ein reines Graphitgefüge mit planaren Basalebene und großvolumigen Graphitkristallen aus.

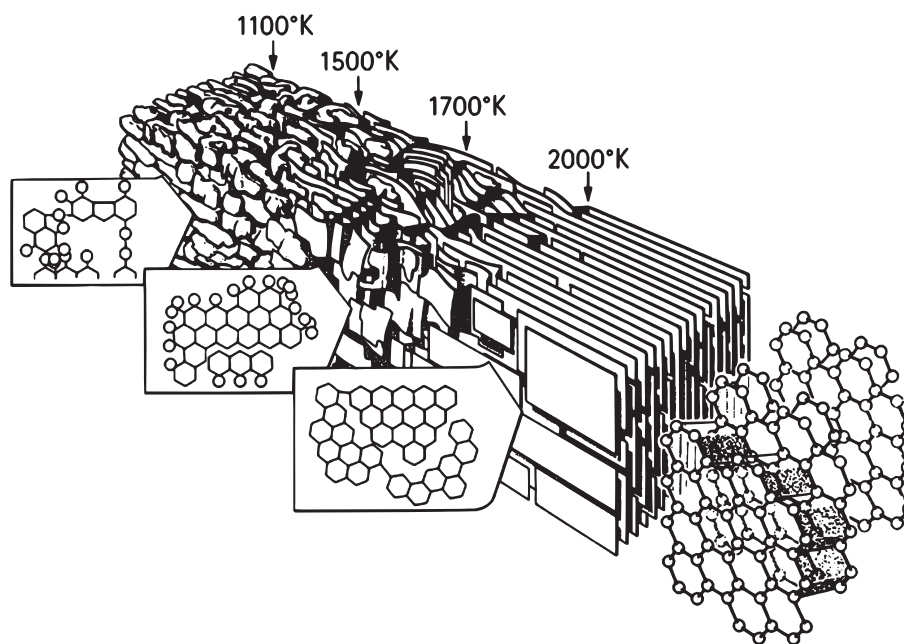


Abbildung 23: Marsh-Griffiths-Modell der zunehmenden Graphitierung von Kohlenstoff durch thermische Behandlung; nach [133].

Durch die Temperaturbehandlung können die Eigenschaften des Kohlenstoffs und daraus hergestellter Produkte stark beeinflusst werden. Zum Beispiel wird dieses Verhalten des Kohlenstoffs bei der Kohlenstofffaserproduktion genutzt, um hochgeordnete Basalebene entlang der Faserachse zu erzeugen und so hochsteife Fasern herzustellen [134 bis 137] (siehe auch Kapitel "2.3.2 Struktur und Eigenschaften von Kohlenstofffasern"). Der Einfluss einer thermischen Auslagerung macht sich auch in Kohlenstoff-Composites bemerkbar, die durch eine thermische Behandlung u.a. eine



Änderung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften sowie der Oxidationsanfälligkeit und Wärmeleitfähigkeit zeigen [138 bis 142].

2.3.7 Faseroberflächenmodifikation und Oberflächencharakterisierungsmethoden

Die Faser-Matrix-Grenzfläche stellt für alle Faserverbundwerkstoffe einen elementaren Bestandteil dar, insbesondere im Bezug auf die mechanischen Eigenschaften. Bei Polymer-Matrix-Composites wird eine starke Bindung zwischen Faser und Matrix angestrebt. Die Oberflächenfunktionalität von Kohlenstofffasern wird deshalb gezielt durch Oxidation erhöht, um eine direkte Wechselwirkung und Bindung zwischen Faser und Matrix zu ermöglichen [143 bis 145]. Neben der Oberflächenchemie, die sich sehr sensitiv mit der Photoelektronenspektroskopie (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) untersuchen lässt [146, 147], spielt die Topographie der Faseroberfläche ebenso eine Rolle. Die zur Wechselwirkung zur Verfügung stehende Oberfläche wird anhand der Oberflächenstruktur beeinflusst. Mechanische Verklammerungen können ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix beeinflussen [148 bis 150]. Die Rasterkraftmikroskopie stellt eine etablierte und sehr sensible Methode zur Charakterisierung von Oberflächen dar und wird deshalb genutzt, um die Auswirkungen einer Oberflächenbehandlung auf die Fasertopographie zu untersuchen [151 bis 153].

Die Modifikation der Faseroberfläche und damit die Faser-Matrix-Wechselwirkung ist eine Methode, um die Mikrostruktur, Phasenzusammensetzung und daraus resultierend, die Eigenschaften von C/C-SiC-Materialien zu beeinflussen. Dieser Zusammenhang wird speziell für C/C-SiC im Kapitel „2.4.1 Mikrostruktur und Zusammensetzung“ ab Seite 33 erläutert.



2.4 Eigenschaften und Anwendungen von C/C-SiC-Werkstoffen

Faserverstärkte Werkstoffe verhalten sich nicht isotrop, weil die Mikrostruktur sowie die mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften sehr stark von der Orientierung der Verstärkungsfasern abhängig sind. Die Anisotropie muss für den Anwendungsfall beachtet werden, bietet aber auch die Möglichkeit, den Werkstoff und die Eigenschaften lastabhängig gezielt anzupassen. Im Folgenden sollen speziell die Eigenschaften und Anwendungen von faserverstärkten C/C-SiC-Werkstoffen aus dem Kapillarsilizierverfahren näher erläutert werden.

2.4.1 Mikrostruktur und Zusammensetzung

Flüssigsilizierte C/C-SiC Composites sind aus Kohlenstoff, Silizium und SiC zusammengesetzt. Der Anteil der Phasen ist über die Rohstoffauswahl und die Prozessbedingungen beeinflussbar. Generell kann zwischen endlosfaserverstärkten und kurzfaserverstärkten Werkstoffen unterschieden werden. Ein repräsentativer Vergleich der jeweiligen Mikrostrukturen ist in Abbildung 24 dargestellt.

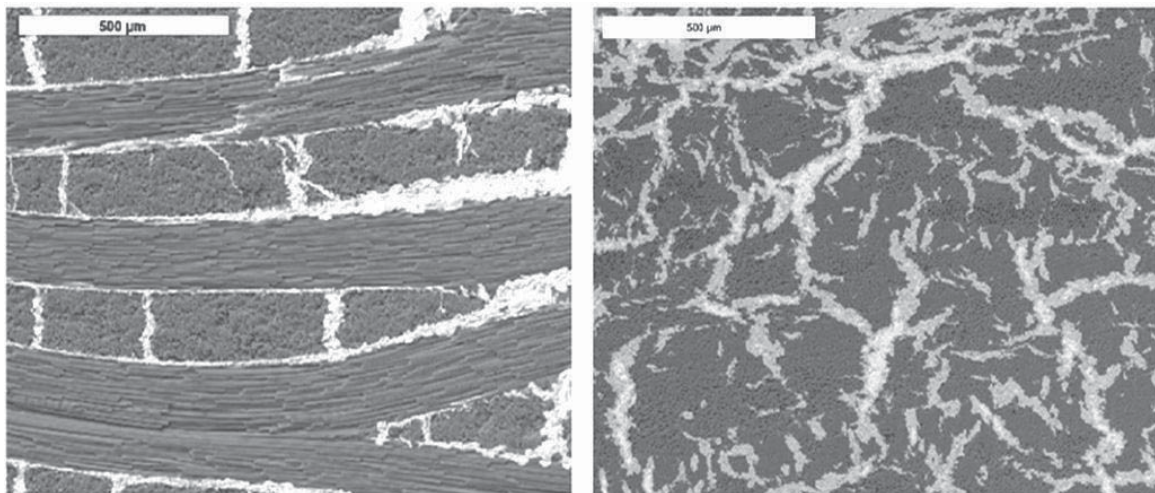


Abbildung 24: Mikrostruktur eines gewebeverstärkten (links) und kurzfaserverstärkten C/C-SiC (rechts); weiß: Si, grau: SiC, dunkelgrau: C, schwarz: Porosität [154].

Bei endlosfaserverstärkten Werkstoffen, wie mikrostrukturell in Abbildung 24 links in Form der Gewebeverstärkung zu sehen, sind die dunkelgrauen Kohlenstofffaserbündel segmentiert und von siliziumgefüllten Rissen umgeben (weiß). An den Kontaktflächen zwischen Silizium und Kohlenstoff bildet sich eine Schicht aus SiC aus (hellgrau). Kurzfaserverstärkte Werkstoffe (Abbildung 24 rechts) zeigen eine ungeordnete Faserorientierung und dementsprechend eine regellose Si- und SiC-Verteilung. Die Risse, die bei der Silizierung gefüllt werden, bilden sich bereits bei der Pyrolyse der CFK-Grünkörper aus. Das Rissmuster entsteht aufgrund der Schrumpfung der Polymermatrix und der gleichzeitigen Schrumpfungshinderung durch die C-Fasern. Der Anteil an SiC



kann über die Prozesszeit bei einer Temperatur über dem Silizium-Schmelzpunkt und über eine Faservorbehandlung (FVB) eingestellt werden [91]. Durch eine Faservorbehandlung kann die Faser-Matrix-Bindung modifiziert und somit direkt die Rissbildung bei der Pyrolyse beeinflusst werden. Eine reduzierte Faser-Matrix-Bindung resultiert in einer geringeren Größe der C/C-Bereiche innerhalb der C/C-SiC-Werkstoffe, da es zu einer Faser-Matrix-Ablösung während der Pyrolyse kommt [155, 156]. Die größere Kontaktfläche zwischen Silizium und Kohlenstoff führt dann zu einem gesteigerten SiC-Anteil. Der Vergleich der Mikrostrukturen in Abbildung 25 zeigt dieses Verhalten am Beispiel von HTA-faserverstärkten C/C-SiC-Materialien mit einem Pyridinharz (XP60) als Kohlenstoffprecursor. Nach einer thermischen Faservorbehandlung bei 1100 °C in inerter Atmosphäre ist die Faser-Matrix-Bindung stark verringert, was in Rissen nach der Pyrolyse an der Faser-Matrix-Grenzfläche resultiert. Der SiC-Gehalt steigt von 33 m.-% (Abbildung 25 links) ohne Faservorbehandlung zu 60,9 m.-% mit Faservorbehandlung (Abbildung 25 rechts) [155].

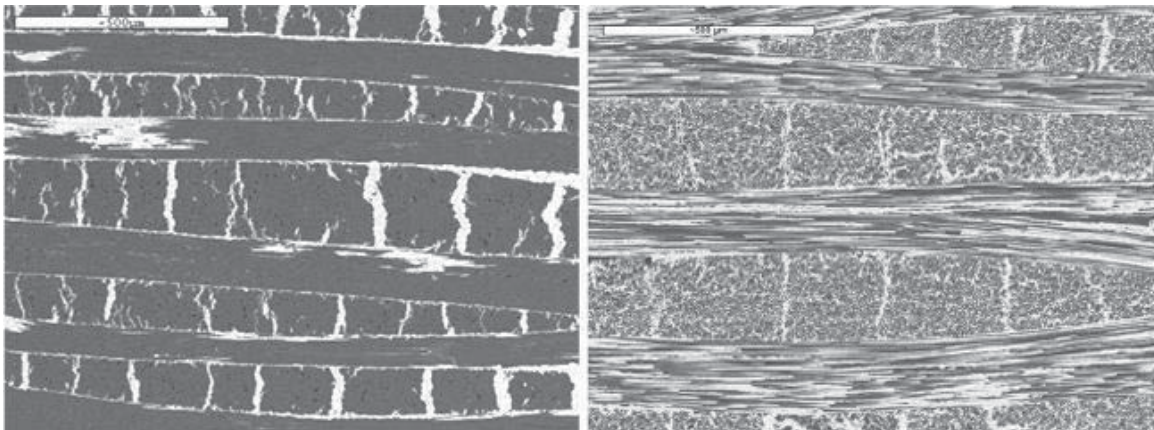


Abbildung 25: Mikrostruktur von C/C-SiC mit HTA-Fasern und Pyridinharz-Kohlenstoffprecursor (XP60) ohne Faservorbehandlung (links) und nach thermischer Faservorbehandlung bei 1100 °C (rechts) [155].

2.4.2 Thermomechanische Eigenschaften

Die mechanischen und thermischen Eigenschaften von C/C-SiC können über einen weiten Bereich eingestellt werden. Folgende Parameter stellen wichtige Einflussgrößen dar:

- Rohstoffauswahl (Fasertyp, Matrixprecursor)
- Faservolumengehalt, Faserhalbzeug und Faserorientierung
- Prozesstemperaturen und Haltezeiten bei Pyrolyse, Carbonisierung und Silizierung
- Faser-Matrix-Wechselwirkung



Aufgrund der Faserverstärkung und der damit einhergehenden Orientierung verhalten sich die Werkstoffe nicht isotrop. Am Beispiel von gewebeverstärkten C/C-SiC-Werkstoffen werden die Eigenschaften und der Zusammenhang mit den genannten Einflussgrößen näher erläutert. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über drei gewebeverstärkte Typen mit variierender Faser-Matrix-Bindung und unterschiedlichem SiC-Gehalt (XD > XT > XB), der durch eine Faservorbehandlung eingestellt wird.

Tabelle 1: Thermische und mechanische Eigenschaften verschiedener C/C-SiC-Qualitäten. XB, XT, XD mit Endlosfaserverstärkung und XP60 Matrixprecursor [154].

Materialeigenschaft	Einheit	XB	XD	XT
Dichte	g/cm ³	1,9	2,3	1,9
Porosität	%	3,5	2,8	3,7
Si-Anteil	m.-%	6,1	2,2	4,7
SiC-Anteil	m.-%	33,0	60,9	31,2
C-Anteil	m.-%	60,9	36,9	64,1
Biegefestigkeit	MPa	160	80	300
Zugfestigkeit	MPa	80	30	190
Bruchdehnung	%	0,15	0,04	0,35
E-Modul	GPa	60	100	60
Wärmeleitfähigkeit(II) Bei Temperatur	W/(m*K) °C	18,9 200	36,7 200	22,1 200
Wärmeleitfähigkeit (⊥) Bei Temperatur	W/(m*K) °C	10,1 200	18,9 200	12,5 200
CTE (II) Bei Temperatur	10 ⁻⁶ K ⁻¹ °C	-1/2,5 100/1400	1,5 100	-1 100
CTE (⊥) Bei Temperatur	10 ⁻⁶ K ⁻¹ °C	2,5/6,5 100/1400	4,5 100	2,5 100

Die Anisotropie der Werkstoffe und die Auswirkungen auf die Wärmeleitfähigkeit und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in den Abbildungen 26 und 27 dargestellt. Für das gewebeverstärkte C/C-SiC liegen Kennwerte parallel zur Faserorientierung (II) und senkrecht dazu (⊥) vor. Die Wärmeleitfähigkeit (Abbildung 26) ist parallel zur Faserorientierung höher als senkrecht dazu, weil die Kohlenstofffasern als Wärmeleitpfade wirken und nicht durch Risse oder Materialgrenzflächen gestört sind. Durch einen erhöhten SiC-Anteil (Probe XD) ist die Wärmeleitfähigkeit insbesondere senkrecht zur Faserorientierung gesteigert.

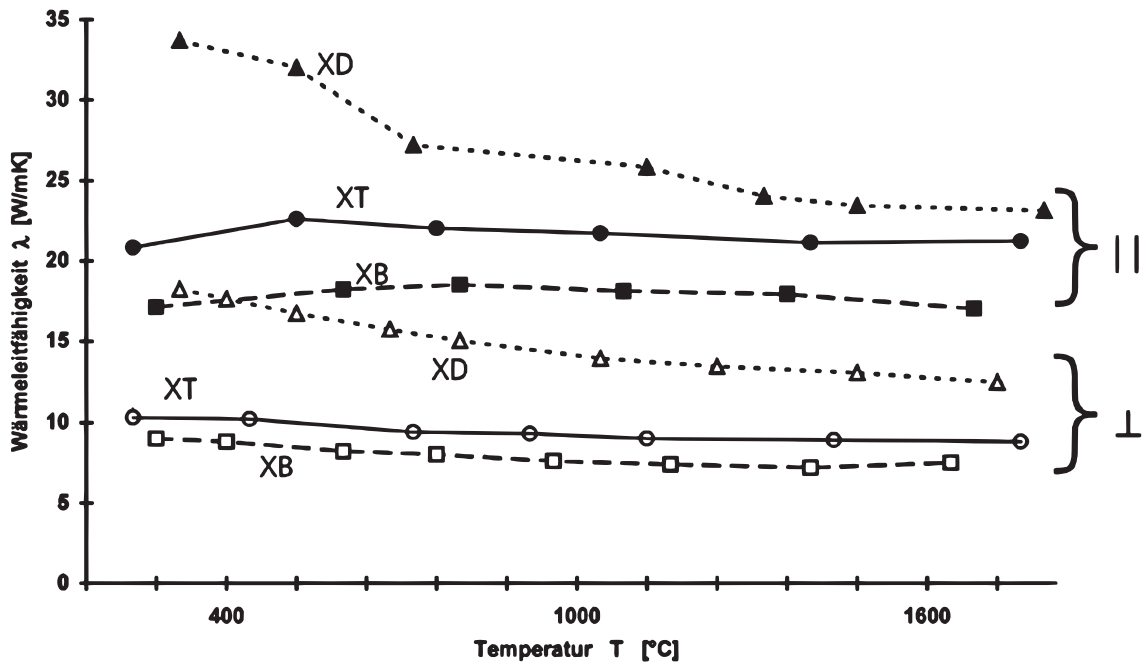


Abbildung 26: Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von gewebeverstärkten C/C-SiC-Werkstoffen jeweils in Gewebeebene und senkrecht dazu. XD stellt dabei ein Werkstoff mit hohem SiC-Anteil dar, XB weist den geringsten SiC-Anteil auf [157].

Die Faserarchitektur wirkt sich auch stark auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus, da der Ausdehnungskoeffizient von Kohlenstoff mit graphitischer oder turbostratischer Struktur deutlich niedriger ist als von Si und SiC. Das führt dazu, dass der Ausdehnungskoeffizient in Faserorientierung (||) deutlich niedriger ist als senkrecht dazu (\perp). Ein gesteigerter SiC-Anteil im Werkstoff führt dementsprechend zu einer Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Composites.

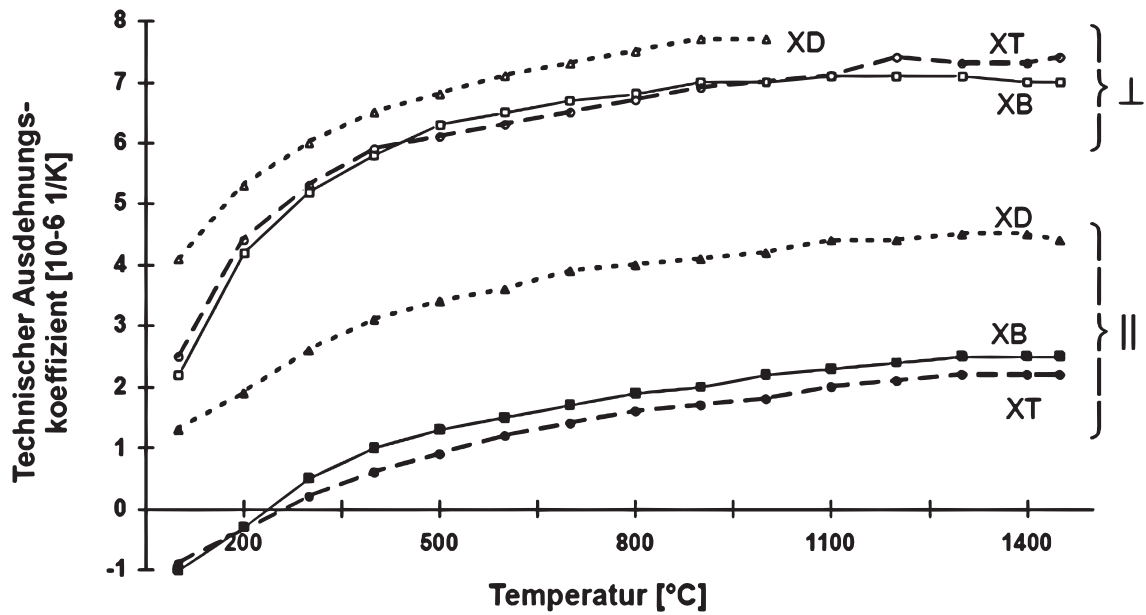


Abbildung 27: Thermischer Ausdehnungskoeffizient gewebeverstärkter C/C-SiC-Qualitäten, XD stellt dabei ein Werkstoff mit hohem SiC-Anteil dar, XB weist den geringsten SiC-Anteil auf [157].

Aufgrund des geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten, dem im Vergleich zu monolithischen Keramiken reduzierten E-Modul und dem quasiduktilen Bruchverhalten ergeben sich eine sehr gute Beständigkeit der C/C-SiC Werkstoffe gegenüber Thermoschock und eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Die Widerstandsfähigkeit von spröden Werkstoffen gegenüber Temperaturwechseln und damit verbundener Spannungen kann mittels Thermoschockparameter bewertet werden. Diese wurden erstmals 1955 von Kingery eingeführt und Ihre Anzahl in den folgenden Jahren und Jahrzehnten insbesondere von Hasselmann stetig erweitert [158, 159]. Im folgenden werden die beiden gebräuchlichsten Kennwerte R_1 und R_2 beschrieben [160]:

$$R_1 = \sigma_f \cdot \frac{1 - \nu}{E \cdot \alpha} \quad (1)$$

$$R_2 = \lambda \cdot \sigma_f \cdot \frac{1 - \nu}{E \cdot \alpha} \quad (2)$$

σ_f Maximale Spannung ohne Schädigung durch Thermoschock ~ Festigkeit

ν Querkontraktionszahl

E Elastizitätsmodul

λ Wärmeleitfähigkeit

α Therm. Ausdehnungskoeffizient

Je höher der Zahlenwert für R_1 und R_2 , desto beständiger sind die Werkstoffe gegenüber Thermoschock. R_1 beschreibt die maximale Temperaturdifferenz für den Fall eines



unendlich großen Wärmeübergangs, wie es zum Beispiel näherungsweise durch oberflächlichen Kontakt mit heißer Metallschmelze oder dem schockartigen Abkühlen in kaltem Wasser auftritt. Bei langsamerer Erwärmung eines Bauteil mit konstantem Wärmeübergang muss der Parameter um die Wärmeleitfähigkeit λ erweitert werden und man erhält den Thermoschockparameter R_2 [160].

Anhand der Gleichungen kann abgeleitet werden, dass eine hohe Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit die Thermoschockbeständigkeit begünstigen. Geringe Werte bei E-Modul, Querkontraktionszahl und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten wirken sich ebenfalls positiv aus.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über typische Werte für R_1 und R_2 von C/C-SiC-Werkstoffen im Vergleich zu konventionellen monolithischen Keramiken. Insbesondere bei schneller Abkühlung (R_1) zeigen sich die guten Beständigkeiten von C/C-SiC-Werkstoffen gegenüber einer Schädigung durch Thermoschock.

Tabelle 2: Thermoschockparameter von verschiedenen C/C-SiC-Qualitäten mit Gewebeverstärkung im Vergleich zu konventionellen monolithischen Keramiken [157].

	C/C-SiC			Monolithische Keramiken (Auswahl)		
	XB	XD	XT	Al ₂ O ₃	SiSiC	RBSN
R_1	530	80	1440	90	400	500-730
R_2	9070	1820	30230	1000	18000-40000	7000-9000

2.4.3 Anwendungsgebiete

Aufgrund der hohen Härte der SiC-Phase, der hervorragenden Verschleiß- und Temperaturbeständigkeit sowie der bruchzähen Eigenschaften bei mechanischer und thermischer Belastung werden die ursprünglich für den Hochtemperaturleichtbau (Raumfahrt, Energie- und Antriebstechnik) entwickelten C/C-SiC-Werkstoffe industriell insbesondere für tribologische Anwendungen verwendet. Die keramische PKW-Bremsscheibe zeigt im Vergleich zu konventionellen Grauguss-scheiben eine höhere Temperatur- und Verschleißbeständigkeit bei gleichzeitig reduzierter Dichte. Die Werkstoffeigenschaften sind in Tabelle 3 vergleichend dargestellt.



Tabelle 3: Gegenüberstellung verschiedener Materialkennwerte von Grauguss GG-20 und Kurzfaserverbundkeramik für Bremsanwendungen im PKW nach [161].

Eigenschaft	Einheit	C/C-SiC für Carbon Ceramic Bremscheiben	Grauguss (GG-20)
Dichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,45	7,25
Zugfestigkeit	MPa	20...40	200...250
E-Modul	GPa	30	90...110
Biegefestigkeit	MPa	50...80	150...250
Bruchdehnung	%	0,3	0,3...0,8
Temperaturbeständigkeit	°C	1350	ca. 700
Max. Einsatztemperatur	°C	900	700
Lin. Thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}	2,6...3,0	9...12
Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	40	54
Spezifische Wärmekapazität	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,8	0,5

Im Maschinen- und Anlagenbau kommen verbundkeramische Bremsen aus C/C-SiC für Not-Aus-Systeme in hochbelasteten Industriebremsen zum Einsatz (Abbildung 28) [162].

Gleitsegmente aus gewebeverstärktem C/C-SiC kommen weiterhin in Magnetschwebbahnen (z.B.: Maglev in Shanghai, China) zur Erhöhung der Betriebssicherheit zum Einsatz. Notgleitsysteme aus Verbundkeramik sichern die Weiterfahrt der Züge beim Ausfall einzelner Antriebsmagnete bei Geschwindigkeiten von über 400 km/h [163]. Keramische Bremssysteme für Schienenfahrzeuge wurden bereits in verschiedenen Projekten in den Jahren 1987 (C/C) bis 1998 (C/C-SiC) untersucht, der Serieneinsatz ist noch nicht erfolgt [164, 165].

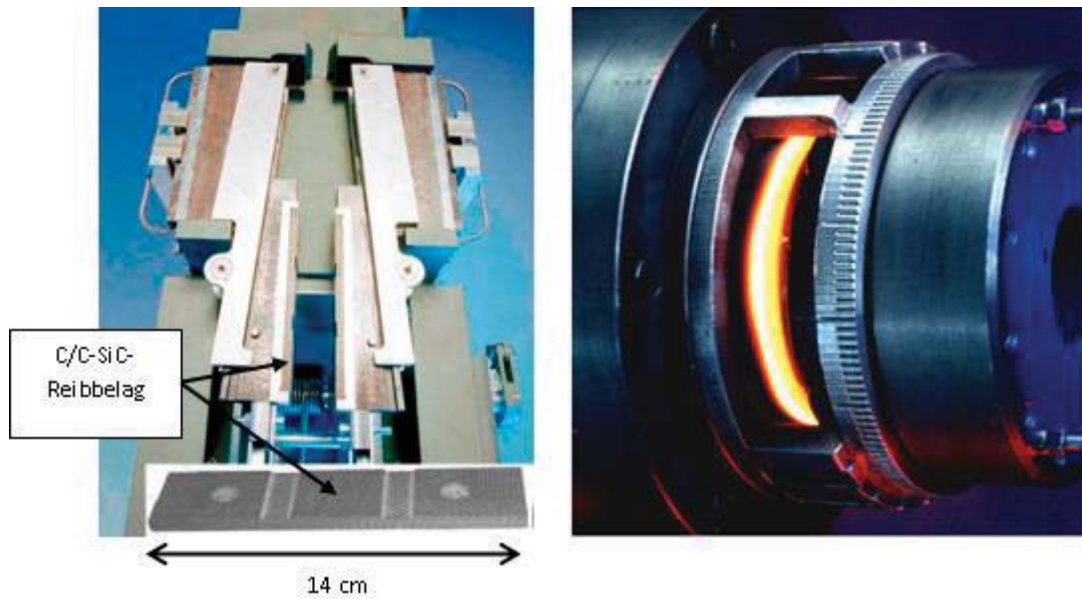


Abbildung 28: Linearbremssystem für Hochleistungsaufzüge (links, Schindler Aufzüge AG, Ebikon, Schweiz) und elektromagnetische Not-Aus-Bremse für industrielle Anwendungen (rechts, Chr. Mayr GmbH & Co. KG, Mauerstetten).



3. Materialien und Methoden

In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe sowie die Prozesse, Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden beschrieben, deren Ergebnisse im Kapitel 4 vorgestellt werden.

3.1 Materialien

3.1.1 Kohlenstofffasern und Halbzeuge

Zur Herstellung der CFK-, C/C- und C/C-SiC-Materialien wurde ausschließlich Kohlenstofffasergewebe vom Typ Style 460 verwendet (C. Cramer GmbH & Co KG, Heek). Es handelt sich um ein Leinwandgewebe mit einem Flächengewicht von 250 g/m² und ausgeglichenem Faseranteil in Kett- und Schussrichtung, bei dem Tenax HTA40 Kohlenstofffasern (Toho Tenax Europe GmbH, Wuppertal) mit 200 tex Garnfeinheit Verwendung finden.

3.1.2 Polymere und Hilfsstoffe

Einen Überblick über die untersuchten thermoplastischen Matrixpolymere mit den jeweiligen Handelsnamen und dem Hersteller gibt Tabelle 4. Die Vorauswahl, die der Polymerzusammenstellung zugrunde liegt, wird ausführlich in Kapitel „4.1 Auswahl der thermoplastischen Kohlenstoffprecursoren“ erläutert.

Im Folgenden wird stets die Kurzbezeichnung der Polymere zur eindeutigen Kennzeichnung herangezogen. Als Referenzwerkstoff zu den thermoplastischen Kunststoffen wurde ein Duromer in Form des Phenolharzes Bakelite 6109 herangezogen (Hexion GmbH, Iserlohn).

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten thermoplastischen Matrixpolymere zur Herstellung von CFK-, C/C- und C/C-SiC-Proben.

Bezeichnung	Handelsname	Polymertyp	Hersteller/Vertrieb
4000TF	Torlon 4000TF	Polyamidimid (PAI)	Solvay GmbH, Hannover
Bx95KS	Elektrodenbinde- mittel Bx95KS	Pech	Rütgers Germany GmbH, Duisburg
F112M	Carbores F112M	Pech	Rütgers Germany GmbH, Duisburg
F45	Arboform F45	Biopolymer (BP) Ligninbasis	Tecnaro GmbH, Ilsfeld
LV100	Arborform LV100	Biopolymer Ligninbasis	Tecnaro GmbH, Ilsfeld



Bezeichnung	Handelsname	Polymertyp	Hersteller/Vertrieb
LV3	Arboform LV3	Biopolymer Ligninbasis	Tecnaro GmbH, Ilsfeld
KT820FP	Ketaspire KT820FP	Polyetheretherketon (PEEK)	Solvay GmbH, Hannover
KT880	Ketaspire KT880	Polyetheretherketon	Solvay GmbH, Hannover
KT880FP	Ketaspire KT880FP	Polyetheretherketon	Solvay GmbH, Hannover
M1000	HTplus M1000	Polyphthalamid	Evonik Industries AG, Essen
U1000	Ultem1000	Polyetherimid (PEI)	Sabic Deutschland GmbH, Düsseldorf

Sofern nicht anders angegeben, werden bei der Prozessierung und Charakterisierung Prozessgase in Form von Stickstoff der Reinheitsklasse 5.0 (Rießner Gase GmbH, Lichtenfels) sowie Argon der Reinheitsklasse 4.8 (Rießner Gase GmbH, Lichtenfels) genutzt.

3.2 Methoden und Versuchsdurchführung

3.2.1 Probenherstellung

Faservorbehandlung

Sofern eine thermische Faservorbehandlung (FVB) verwendet wurde, handelt es sich um eine Auslagerung in Stickstoffatmosphäre bei 1000 mbar Absolutdruck in einem wassergekühlten Kaltwandofen mit Kohlenstoffisolation (IBV Diekmann Ofenanlage, Umbau durch FCT Anlagenbau, Sonneberg). Die Regelung erfolgte über einen STANGE SE-404 Regler in Kombination mit der PC Software STANGE ECS 2000 in Version 4.0 (beides STANGE Elektronik GmbH, Gummersbach). Es wurden Faservorbehandlungen bei 400, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 und 1600 °C durchgeführt. Die Haltezeit bei Maximaltemperatur betrug jeweils 120 min. Ein Teil der Proben wurde nach der thermischen Faservorbehandlung an Luft gelagert, ein zweiter Teil in Stickstoffatmosphäre. Damit sollte eine eventuelle zeitkritische Neubelegung der Kohlenstofffaseroberflächen mit Sauerstoffgruppen systematisch untersucht werden.

Bei der Oberflächencharakterisierung der Fasern wurden Referenzproben untersucht, die einer chemischen Entschlichtung unterzogen wurden. Die Auslagerung der HTA-Kohlenstofffasergewebe erfolgte in Aceton (technisch) für 168 h bei 21 °C. Im Anschluss wurde zweifach mit deionisiertem Wasser gespült. Danach wurden die Proben 24 h in kochendes Tetrahydrofuran (95°C) gegeben und erneut zweifach mit deionisiertem



Wasser gespült. Die Probentrocknung erfolgte unter Vakuumbedingungen < 0,1 mbar für 2 h. Die Lagerung der so präparierten Fasern erfolgte bis zur Messung in Stickstoffatmosphäre bei Atmosphärendruck.

Warmpressverfahren

Zur Herstellung von CFK-Probekörpern diente ein Warmpressverfahren. Dabei wurden zugeschnittene Kohlenstofffasergewebe und pulverförmige Matrixprecursoren abwechselnd in ein Stahlgesenk eingelegt und unter Druck und Temperatur zum CFK-Grünkörpern verpresst. Die Probendicke wurde über metallische Abstandshalter eingestellt, die eine reproduzierbare Festsetzung des Faservolumengehalts ermöglichten. Er berechnet sich anhand des Flächengewichts des eingesetzten Kohlenstofffasergewebes wie folgt:

$$FVG = \frac{A_G \cdot n}{\rho_F \cdot h} \quad (3)$$

FVG Faservolumengehalt

A_G Flächengewicht der Gewebe

n Lagenanzahl der Gewebe

ρ_F Scheinb. Feststoffdichte der Gewebe

h Dicke der CFK – Proben

Eine Skizze des verwendeten Pressaufbaus im Stahlgesenk ist in Abbildung 29 dargestellt:

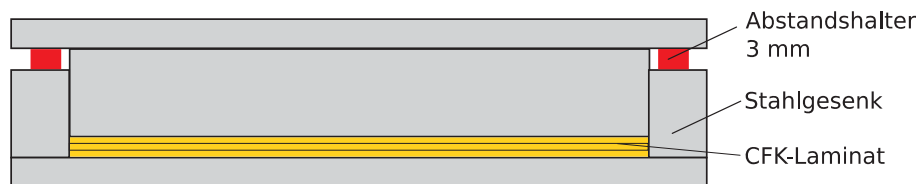


Abbildung 29: Skizze des Aufbaus für den Grünkörper-Formgebungsprozess.

Die angewandten Temperaturen und Drücke für die untersuchten Polymere sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Zur Druckaufbringung wurden Stahlfedern verwendet (Federgesenk) oder alternativ eine wassergekühlte Warmpresse PW20H (Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden). Die phenolharzbasierten Referenzproben wurden ebenfalls im Stahlgesenk in der Warmpresse hergestellt. Die Probenentnahme aus dem Stahlgesenk geschah nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Probengröße betrug stets 100x100 mm² und die Probekörperdicke 3 mm.

Proben für die mechanische Charakterisierung und Mikrostrukturuntersuchung wurden mit 13 Lagen HTA Style 460 Gewebe gefertigt, sodass sich ausgehend von Formel (3) und



einer scheinbaren Feststoffdichte der Kohlenstofffasern von $1,76 \text{ g/cm}^3$ (Herstellerangabe) ein Faservolumengehalt von 60 % in den CFK-Grünkörpern ergab.

Tabelle 5: Pressparameter für das Warmpressen der CFK-Grünkörper.

Polymer	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	p_{\max} / MPa
PAI 4000TF	400	5
PechBx95KS	200	1
Pech F112M	200	1
BP Arboform F45	165	5
PEEK KT820FP	400	2
PEEK KT880FP	400	2
PEI U1000	400	2
PF Bakelite 6109	170	10

Pyrolyse und Graphitierung

Die Pyrolyse der CFK-Proben fand in einem Heißwandofen, ausgeführt als Haubenofen mit zwei Heizzonen (IBV Diekmann Ofenanlage, Umbau durch FCT Anlagenbau, Sonneberg), in Stickstoffatmosphäre bei 1000 mbar Absolutdruck statt. Die Regelung übernahm ein STANGE SE-404 Regler in Kombination mit der PC Software STANGE ECS 2000 in Version 4.0 (beides STANGE Elektronik GmbH, Gummersbach). Der Gasvolumenstrom an Stickstoff betrug 4 l/min . Die CFK-Proben wurden zwischen Graphitfolien Typ Sigraflex C (SGL Carbon, Meitingen) pyrolysiert, um ein Verkleben mit den Kohlenstoff-Brennhilfsmitteln aufgrund des Aufschmelzens der Polymermatrix zu verhindern. Graphitspray (CP-Graphitprodukte GmbH, Wachtberg) diente als Trennmittel auf den Probenoberflächen, um ein Anhaften der Folien zu unterbinden. Alle Proben wurden mit einer flächigen Beschwerung von $8,5 \text{ g/cm}^2$ pyrolysiert. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 30 dargestellt.

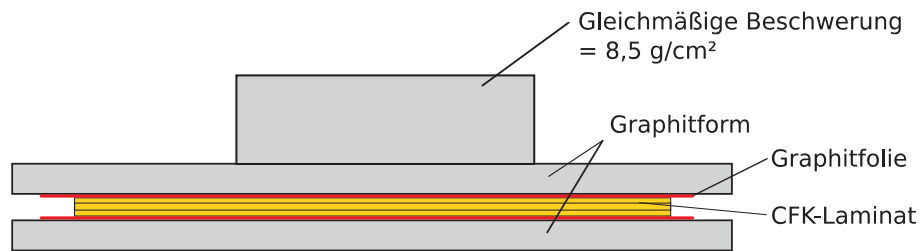


Abbildung 30: Skizze des Pyrolyseaufbaus.

Um eine Probendelamination aufgrund einer zu schnellen Pyrolysegasentwicklung zu unterbinden, wurde die Heizrate zwischen 250 °C und 700 °C auf 0,5 K/min festgesetzt. Die Haltezeit bei der Maximaltemperatur von 1000 °C betrug 30 min.

Alternativ zum genannten Aufbau wurden zur Untersuchung der Geometriestabilität unter den genannten Pyrolysebedingungen duromere und thermoplastische Probekörper mit den Abmessungen 100x10x3 mm³ (LxBxH) auf runde Graphitrollen (d=80 mm) mit einem Auflagerabstand von 80 mm platziert, sodass nur zwei Auflagepunkte existierten und sich die Proben bei der Pyrolyse frei deformieren konnten. Es folgte eine Untersuchung auf Delaminationen sowie Deformationen.

Die anschließende Graphitierung der C/C-Werkstoffe fand in Vakuumatmosphäre mit einem Absolutdruck < 1 mbar bis 1600 °C ohne weitere Beschwerung statt (IBV Diekmann Ofenanlagen, Umbau durch FCT Anlagenbau, Sonneberg). Die Regelung erfolgte über einen STANGE SE-404 Regler in Kombination mit der PC Software STANGE ECS 2000 Version 4.0 (beides STANGE Elektronik GmbH, Gummersbach). Die Heizrate ab 1000 °C betrug 4,2 K/min und die Haltezeit bei Maximaltemperatur 0,5 h. Eine Graphitierung bis 2000 °C bzw. 2200 °C wurde in Argonatmosphäre bei 1000 mbar Absolutdruck durchgeführt. Die Haltezeit bei Maximaltemperatur betrug hierbei ebenfalls 0,5 h.

Silizierung

Die Silizierung der C/C-Werkstoffe wurde in einem wassergekühlten Kaltwandofen unter Vakuumatmosphäre bei einem Absolutdruck < 1 mbar durchgeführt (IBV Diekmann Ofenanlagen, Umbau durch FCT Anlagenbau, Sonneberg). Die Regelung erfolgte über einen STANGE SE-404 Regler in Kombination mit der PC Software STANGE ECS 2000 Version 4.0 (beides STANGE Elektronik GmbH, Gummersbach). Die Proben lagerten dazu senkrecht auf Crystar2000 RSiC-Pufferplatten (Saint Gobain Industriekeramik Rödental GmbH, Rödental) in BN-beschichteten (Hebocoat 21E, Henze Boron Nitride Products AG, Lauben) Graphittiegeln (Graphite Cova GmbH, Röthenbach a.d. Pegnitz). Sie verteilten das darunter befindliche Silizium Silgrain HQ (Elkem AS, Oslo, Norwegen). Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 31 gezeigt, wobei das Silizium orange markiert ist. Die



Maximaltemperatur der Silizierung betrug 1600 °C, die vor dem Abkühlen 30 min gehalten wurde. Durch Kapillarkräfte und einer guten Benetzung von Kohlenstoff und SiC mit Silizium infiltrieren die porösen C/C-Preformen. An den Grenzflächen zum Kohlenstoff bildet sich eine dichte Schicht aus SiC aus.

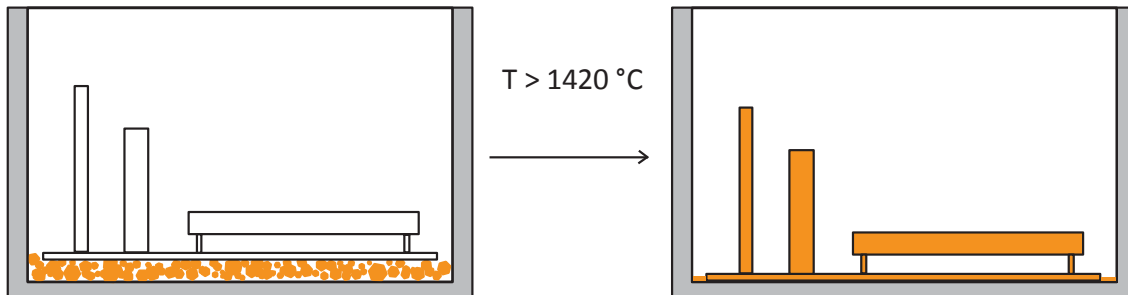


Abbildung 31: Aufbau der Silizierung in schematischer Darstellung.

Plattenbesäumung und Probenzuschnitt

Der Zuschnitt der Platten erfolgte mit einer Nasstrennschleifmaschine ATM Brilliant 250 (ATM GmbH, Mammelzen) mit automatischem Vorschub. Bei phenolharzbasierten Proben wurde vor der Pyrolyse ein Besäumungsschnitt von 5 mm an jeder Seitenkante vorgenommen, um Entgasungskanäle für die Pyrolyse zu öffnen und die Delaminationsgefahr zu reduzieren.

Der Probenzuschnitt für Prüfkörper im CFK, C/C und C/C-SiC-Zustand fand ebenfalls auf der genannten Nasstrennschleifmaschine statt. Vor der Probenentnahme für die Charakterisierung erfolgte stets eine Randbesäumung von 10 mm pro Seitenkante, um verfälschende Randeefekte, z.B. durch einen Gewebeverzug, bei den mechanischen Prüfungen und Mikrostrukturuntersuchungen auszuschließen. Die zur Verfügung stehende Plattenfläche für die Probenentnahme betrug dementsprechend stets 90 x 90 mm².

3.2.2 Mikrostrukturuntersuchungen an keramographischen Schliffen

Die Mikrostrukturuntersuchung erfolgte an eingebetteten Proben. Die Proben wurden hierzu in Epoxidharz Struers Epofix (Struers GmbH, Willich) unter Vakuumbedingungen mit einem Absolutdruck < 15mbar eingebettet und nach einer Härtingszeit von 24 h bei Raumtemperatur in einem sechsstufigen Schleif- und Polierprozess auf einer Struers Abramin (Struers GmbH, Willich) poliert. Dabei kamen Diamantscheiben (Struers GmbH, Willich) mit den Körnungen 220, 600 und 1200 und im Anschluss Diamantpartikel in Suspension (Struers GmbH, Willich) mit den Partikelgrößen 12 µm, 3 µm und 1 µm zum



Einsatz. Nach dem Polieren der Proben erfolgte die Mikrostrukturuntersuchung am Mikroskop Zeiss AxioTech 100 HD (Carl Zeiss AG, Oberkochen) im Auflichtmodus.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Beurteilung der Bruchflächen von CMC-Prüfkörpern sowie für hochaufgelöste Abbildungen der Faser-Matrix-Grenzfläche diente ein Rasterelektronenmikroskop (REM).

Dabei werden die Proben mit einem Primärelektronenstrahl abgerastert und die Abbildungen mit Hilfe verschiedener Detektoren erzeugt. Man unterscheidet dabei im Wesentlichen den Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronenkontrast. Sekundärelektronen entstehen bei der Interaktion des Primärelektronenstrahls mit der Probe, bei dem Elektronen mit niedriger Energie im Bereich von wenigen eV aus der Probe gelöst und mit Sekundärelektronendetektoren wie dem Everhart-Thornley-Detektor ausgewertet werden. Durch die geringe Energie der Elektronen können nur sehr oberflächennahe Materialschichten Informationen beitragen. Die emittierten Elektronen aus tieferen Schichten dringen nicht an die Probenoberfläche und den Analysator. Damit ist die erzielbare Auflösung prinzipiell sehr hoch und weitestgehend vom Primärelektronenstrahldurchmesser abhängig. Dieser Aufnahmemodus eignet sich somit sehr gut, um die Topographie einer Probe zu untersuchen. Für Aufnahmen mit Rückstreuelektronenkontrast werden von der Probe zurück gestreute Primärelektronen verwendet. Die Elektronen besitzen Energien im keV-Bereich und können somit auch aus tieferen Zonen der Probe an den Detektor gelangen. Die erzielbare Auflösung sinkt. Die Signalintensität ist hauptsächlich von der Ordnungszahl der Atome in der Probe abhängig, was einen Rückschluss auf die Elementverteilung zulässt. Man spricht deshalb auch von Materialkontrast, da Elemente mit höherer Ordnungszahl mehr Elektronen zurückstreuen als leichte Elemente, sie erscheinen im Bild damit heller.

REM-Aufnahmen wurden sowohl mit Sekundärelektronen- als auch mit Rückstreuelektronenkontrast generiert. Eine Beschichtung mit einer ca. 10 nm dicken Goldschicht erfolgte vorher am Cressington Sputter Coater 108 (EO Elektronen-Optik-Service GmbH, Dortmund), um die notwendige Elektronenleitfähigkeit auf der gesamten Probenoberfläche sicherzustellen. Die Beurteilung der Proben erfolgte an den Rasterelektronenmikroskopen JEOL JSM6400 (JEOL Germany GmbH, Freising) sowie an einem Zeiss Sigma 300VP (Carl Zeiss AG, Oberkochen). Die Einstellung der Beschleunigungsspannung variierte probenabhängig im Bereich zwischen 10 und 40 kV.

3.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Ein quantifizierbarer Vergleich der Faseroberflächentopographie und die Betrachtung möglicher Auswirkungen einer thermischen FVB in Stickstoffatmosphäre sind mit REM-Aufnahmen nur sehr eingeschränkt möglich. Die Faseroberflächen wurden deshalb mit



Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Das ermöglichte eine detaillierte Bewertung der Oberflächentopographie in Abhängigkeit der Prozessierung.

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine vergleichsweise junge Untersuchungsmethode und basiert auf den Untersuchungen und Entwicklungen von G. Binnig *et al.* [166]. Eine dünne Messnadel, im Idealfall mit lediglich einem Atom an der Spitze, befindet sich am Ende eines Federbalkens. Er wird über einen Piezoantrieb in Schwingung versetzt. Der Federbalken wird mit einem Laserstrahl beleuchtet, der von diesem reflektiert und auf eine Photodiode gelenkt wird. Damit können die geringen Auslenkungen des Federbalkens stark vergrößert dargestellt und ausgewertet werden. Mit der Spitze wird dann die Probenoberfläche abgerastert, wobei man zwischen den drei Messmodi a) Nicht-Kontaktmodus, b) Kontaktmodus und c) intermittierender Modus unterscheidet. Im Nicht-Kontakt-Modus gibt es keine Berührung zwischen Messnadel und Probenoberfläche, wogegen im Kontakt-Modus ein direkter mechanischer Kontakt besteht. Durch anziehende und abstoßende atomare Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Messnadel kommt es bei allen drei Modi zu einer Verschiebung des Federbalkens oder der Frequenz bzw. Amplitude der Messnadel.

Die Messungen wurden an einem Nanotec AFM (Team Nanotec GmbH, Villingen-Schwenningen) im Nicht-Kontakt-Modus an Luftatmosphäre durchgeführt. Es kam eine Siliziumnadel des Typs PPP-NCH-50 (NanoWorld AG, Neuchatel, Schweiz) mit einer Resonanzfrequenz von 300 kHz und einer Federkonstante von 40 N/m zum Einsatz.

Eine Einzelfaser wurde hierfür auf einen Glas-Objekträger platziert und an den Faserenden mit Klebestreifen fixiert, sodass ein hinreichend großer Bereich für die Messung zur Verfügung stand. Für die Bildgebung wurden Faseroberflächen auf einer Scanfläche von 6 μm x 6 μm und 2,5 μm x 2,5 μm mit einer Signalauflösung von 512x512 Bildpunkten abgerastert. Die Rastergeschwindigkeit betrug 1 Linie/s.

Aus der zweidimensionalen Darstellung mit Höheninformationen konnten die Höhenprofile extrahiert werden, die eine Auswertung der Profilrillen ermöglichen. Hierzu wurden von der Profilmessung ein rundes Profil mit 7 μm Durchmesser, was dem Faserdurchmesser entspricht, als Untergrund subtrahiert und Positions- und Höhenwerte der Peaks markiert. Damit war eine quantifizierende Bewertung der Oberflächentopographie möglich. Für die Bestimmung der Strukturbreiten und -höhen der Peaks einzelner Faserqualitäten wurden 10 Messwerte an verschiedenen Positionen gemittelt und die Standardabweichung bestimmt. Die Extraktion der Höhenprofile erfolgte mit dem Freeware-Programm WSxM in Version 3.1 [167]. Die anschließende Kurvenrechnung und Auswertung geschah mit der Software Origin Pro in Version 8.5 (OriginLab, Northampton, MA).



3.2.5 Bestimmung von Dichte und Porosität

Die Ermittlung der offenen Porosität sowie der Rohdichte und der scheinbaren Feststoffdichte erfolgte nach DIN EN 623-2 bei Raumtemperatur [168].

Die Nomenklatur bezieht sich ebenfalls auf diese Norm, die die Ermittlung der genannten Materialeigenschaften mit dem Wassereindringverfahren beschreibt. Generell berechnet sich die Dichte eines Bauteils aus der Masse und dem Volumen des getesteten Körpers:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4)$$

ρ Dichte

m Masse

V Bauteilvolumen

Bei porösen Werkstoffen setzt sich das Bauteilvolumen aus Porenvolumen und Feststoffvolumen zusammen, wobei sich ersteres noch in geschlossene und offene Porosität unterteilt.

Die offene Porosität ist für ein außenliegendes Fluid zugänglich, die geschlossene Porosität ist vollständig vom Werkstoff umschlossen und nicht zugänglich. Wegen diesem Sachverhalt müssen verschiedene Dichte- und Volumenbegriffe definiert werden. Als Rohdichte wird das Verhältnis der Trockenmasse eines porösen Körpers zum Feststoffvolumen inklusive offener und geschlossener Porosität bezeichnet. Die scheinbare Feststoffdichte ist das Verhältnis der Trockenmasse und dem scheinbaren Feststoffvolumen. Es beinhaltet das wahre Feststoffvolumen sowie die geschlossenen Poren, die im Medieneindringverfahren für eine Messung nicht zugänglich sind. Zur Berechnung der scheinbaren offenen Porosität, der Rohdichte und der scheinbaren Feststoffdichte wird der Körper im Wassereindringverfahren zuerst trocken gewogen (m_1) und anschließend mit der Immersionsflüssigkeit imprägniert. Darauf folgende Wiegevorgänge finden in der Immersionsflüssigkeit unter dem Flüssigkeitsspiegel (m_2) und an Luft mit der infiltrierten Probe (m_3) statt. Die offene Porosität ist dabei mit dem Immersionsmedium gefüllt:

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_l \quad (5)$$

$$\rho_F = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_l \quad (6)$$

$$\Pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \rho_l \cdot 100 \quad (7)$$



ρ_b	Rohdichte	ρ_l	Dichte der Immersionsflüssigkeit $= 0,99777 \frac{g}{cm^3}$
ρ_F	Scheinbare Feststoffdichte	m_1	Masse der trockenen Probe
m_2	Masse der imprägnierten Probe in der Immersionsflüssigkeit	m_3	Masse der imprägnierten Probe in Luft
Π_a	Scheinbare Porosität		

Als Immersionsmedium wurde deionisiertes Wasser mit einer Zugabe von 2 Tropfen 2-Oktanol pro Liter Wasser genutzt. Die Dichte der Immersionsflüssigkeit wurde bei einer Prüftemperatur von 22 °C zu 0,9977 g/cm³ gesetzt [168].

Alternativ zum Wassereindringverfahren wurde die Helium-Pyknometrie angewandt.

Mit dieser Methode ist ebenfalls eine Dichtebestimmung über eine Messung der Probenmasse und einer Probenvolumenmessung möglich. Die Volumenmessung erfolgt bei der Heliumpyknometrie über ein kalibriertes Probengefäß mit bekanntem Volumen. Nach Einlegen der Probe wird dieses mit Helium gespült. Im anschließenden Messdurchgang wird die Probenkammer bis zu einem definierten Druck mit Helium gefüllt und anschließend ein Ventil zu einer zweiten Kammer mit ebenfalls bekanntem Volumen geöffnet. Über den sich einstellenden Gesamtdruck wird das Probenvolumen berechnet. Die scheinbare Feststoffdichte berechnet sich aus dem Probenvolumen und der Masse der Probe wie in Gleichung (4) angegeben.

Für die Ermittlung der scheinbaren Feststoffdichte mittels Heliumpyknometrie wurden die Proben bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und unter Vakuum mit einem Absolutdruck < 0,1 mbar auf Raumtemperatur abgekühlt und in das Messgerät eingebaut. Die Messung erfolgte am Micromeritics Accu Pyc II 1330 (Micromeritics GmbH, Aachen) mit 10 cm³ Probenkammer. Vor der Messung wurden 40 Spülzyklen durchgeführt sowie 20 Einzelmessungen für die Ermittlung des Dichtewerts gemittelt. Der Spülfülldruck sowie der Messfülldruck lagen bei 1344 mbar. Als Bedingung für ein Equilibrium diente ein eingestellter Druckänderungswert von 0,0344 mbar/min. Als Prüfgas kam Helium mit einer Reinheitsklasse von 5.0 zum Einsatz (Rießner Gase GmbH, Lichtenfels).

3.2.6 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie diente der Beurteilung der Kohlenstoffmodifikation der C/C-Proben.

Bei dieser Methode werden Frequenzverschiebungen von Photonen durch inelastische Streuung an Materie ausgewertet. Eine Probe wird dazu mit Photonen bestrahlt, in der Regel von einer Laserquelle. Durch die inelastische Wechselwirkung mit der Probe



kommt es zu einem Energieübertrag auf das Photon (Anti-Stokes-Raman-Streuung) oder vom Photon auf die untersuchte Probe (Stokes-Raman-Streuung). In beiden Fällen ändert sich die Energie des Photons, die über das Plancksche Wirkungsquantum mit der Frequenz gekoppelt ist:

$$\Delta E_{Raman} = h \cdot \Delta f_{Raman} \quad (8)$$

ΔE_{Raman} Energieverschiebung h Planck – Konstante = $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Δf_{Raman} Frequenzverschiebung des Photons

Die Frequenzverschiebung wird üblicherweise in der Verschiebung der Wellenzahl angegeben:

$$\Delta \xi_{Raman} = \frac{\Delta f_{Raman}}{c} \quad (9)$$

$\Delta \xi_{Raman}$ Wellenzahländerung c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum = $2,99 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

Das Raman-Spektrum wurde an vier Messpunkten ermittelt. Als Proben dienten C/C-Werkstoffe mit Pyrolyse- bzw. Graphitierungsstemperaturen von 1000 °C, 1600 °C, 2000 °C und 2200 °C. Die Probenpräparation erfolgte identisch zur Präparation der keramographischen Schriffe (siehe Kapitel "3.2.2 Mikrostrukturuntersuchungen an keramographischen Schriffen" auf Seite 46). Eine Messpunktübersicht der Raman-spektroskopie ist schematisch in Abbildung 32 dargestellt.

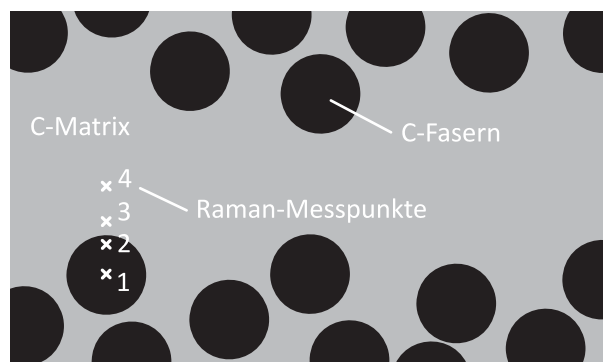


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Raman-Messpunkte an einer geschliffenen C/C-Oberfläche.

Pro Messpunkt wurden 9 Einzelmessungen an unterschiedlichen Orten der Schriffprobe durchgeführt. Aufnahmen erfolgten stets am Übergang der Faserbündel zu matrixreichen Regionen der Proben. Messpunkt 1 (Faserzentrum) und Messpunkt 2 (Faserrandbereich mit Abstand 1,5 µm zur Faseroberfläche) charakterisieren die



Kohlenstofffaser, Messpunkt 3 (Matrixbereich mit Abstand 2 μm zur Faseroberfläche) und Messpunkt 4 (Matrixbereich mit Abstand 5 μm zur Faseroberfläche) untersuchen die Kohlenstoffmatrix.

Die genaue Zuordnung der Messpunkte wurde gewählt, um Einflüsse einer möglichen spannungsinduzierten Graphitierung an den Faser-Matrix-Grenzflächen zu untersuchen und eine Beeinflussung der Ergebnisse durch diesen Effekt auszuschließen. Für die Untersuchung wurde ein Raman Mikroskop HR UV800 (HORIBA Jobin Yvon GmbH, Bensheim) verwendet. Die Raman-Verschiebung wurde im Bereich von 800 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} aufgenommen. Als Anregungsquelle diente ein Argonlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Der Laserstrahldurchmesser betrug ca. 1 μm , was gleichzeitig die erreichbare Auflösung der Messungen darstellt. Für den Fit der Messkurven wurden die in Tabelle 6 angegebenen Randbedingungen angewandt. Eine zusätzlich gesetzte Obergrenze des D'/D -Flächenverhältnisses betrug 0,08. Die Wahl der Auswertebedingungen und deren Einfluss auf die Ergebnisse sind ausführlich im betreffenden Ergebniskapitel ab Seite 114 erörtert.

Als Referenzprobe diente eine Graphitfolie vom Typ SGL Sigraflex C (SGL Carbon, Meitingen). Die Folien wurden sowohl auf der unbehandelten Folienoberfläche sowie nach einem mechanischen Spaltvorgang mit einem Skalpell auf der neu geschaffenen Oberfläche mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Die Auswertung der Ramanspektroskopiemessungen erfolgte stets mit der Software Origin Pro in Version 8.5 (OriginLab, Northampton, MA).

Tabelle 6: Randbedingungen des Kurvenfits der Ramanspektren.

Peakzuweisung	Funktion	Kurvenmaximum / cm^{-1}	Halbwertsbreite/ cm^{-1}
I	Gauss	1175 – 1225	< 200
D	Lorentz	1340 – 1360	< 150
D''	Gauss	1480 – 1520	< 200
G	Lorentz	1580 – 1595	< 200
D'	Psd.-Voigt	1620 – 1630	< 50

3.2.7 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde zur Bestimmung des Pyrolyseverhaltens der polymeren Matrixprecursoren herangezogen und aus den Ergebnissen ein geeignetes Pyrolyseprogramm abgeleitet.

Es handelt sich um ein Verfahren der Thermoanalytik, bei der die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur bestimmt wird. Dabei werden die



Ergebnisse eine Feinwaage und die Temperatur eines beheizbaren Probenraums zur Auswertung herangezogen. Ablaufende physikalische und chemische Vorgänge der Probe, wie z.B. Zersetzung unter Gasabspaltung, Oxidation oder Sublimation, können so durch eine Änderung der Probenmasse registriert werden.

Für die Messungen kam eine Linseis Thermowaage L81/ 1550 (Linseis Messgeräte GmbH, Selb) mit Aluminiumoxid-Probenträgern zum Einsatz. Die Heizrate wurde mit 10 K/min bis zur Maximaltemperatur von 1200 °C eingestellt und bei allen Proben ein Messbereich von 20 mg gewählt. Der Gasvolumenstrom an Stickstoff betrug bei allen Messungen 5 l/h.

Ausgewertet wurden neben dem Kohlenstoffrückstand auch die Onset- und Endsettemperaturen für den Temperaturbereich des größten Massenverlusts. Der Onset beschreibt dabei den extrapolierten Beginn des Massenverlusts, der Endset das extrapolierte Ende des Massenverlusts. Sowohl Onset als auch Endset wurden als Schnittpunkt von zwei tangentialen Fit-Geraden an der Massenverlustkurve mit der Software Origin Pro in Version 8.5 (OriginLab, Northampton, MA) bestimmt. Das Maximum der Massenverlustrate wurde als Minimum der ersten Ableitung der Massenverlustkurve bestimmt, ebenfalls mit der Software Origin Pro.

3.2.8 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie nutzt die Absorption von elektromagnetischen Wellen im Infrarotbereich durch organische und anorganische Substanzen zu deren Charakterisierung. Die Infrarotstrahlung liegt energetisch im Bereich von Molekülschwingungen. Eine Absorption führt zu einer Schwingungsanregung von Molekülbindungen. Die absorbierte Energie und damit die Frequenz der absorbierten Infrarotstrahlung ist charakteristisch für die Bindung und erlaubt somit einen Rückschluss auf die Struktur des Moleküls [169]. Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) ist eine spezielle Methode der Infrarotspektroskopie. Hier wird das IR-Spektrum durch eine Fourier-Transformation eines Interferogramms berechnet. Dazu wird die IR-Strahlung mit einem Strahlteiler gespalten und auf ein Spiegelpaar gelenkt. Nach der Rekombination der Strahlen wechselwirken diese additiv oder subtraktiv miteinander, abhängig von der Laufzeitdifferenz und Frequenzverschiebung der beiden Teilstrahlen [169].

Die FT-IR-Spektroskopie wurde eingesetzt, um die Spaltprodukte der Polymerpyrolyse während der TGA qualitativ zu bestimmen und Rückschlüsse auf die Zersetzung zu erzielen.

Alle Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Tensor 27 (Bruker, Billerica, Massachusetts/USA) durchgeführt. Bei der Untersuchung der gasförmigen Spaltprodukte wurde eine TGA/IR-Kopplung im Transmissionsaufbau (Bruker TGA IA 588



N, Billerica, Massachusetts/USA) mit einem beheizten Verbindungselement zur TGA Linseis Thermowaage L81/ 1550 (Linseis Messgeräte GmbH, Selb) verwendet. Die Temperatur im Verbindungselement betrug 200 °C. Die Heizrate bis zur Maximaltemperatur von 1200 °C lag bei 10 K/min. Die Auflösung wurde stets mit 4 cm⁻¹ bei einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ gewählt. Die Messung mit TGA-Kopplung erfolgte kontinuierlich mit einem Abtastintervall von 1 s im Bereich von 400 bis 4000 cm⁻¹.

3.2.9 Röntgendiffraktometrie und Analyse der Phasenzusammensetzung

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung von C/C-SiC sowie der Gitterparameter von C/C-Materialien fand die Röntgendiffraktometrie Anwendung.

Bei dieser Methode wird ein einfallender Röntgenstrahl an den Netzebenen einer kristallinen Probe gebeugt. Eine schematische Darstellung der Röntgenbeugung ist in Abbildung 33 dargestellt.

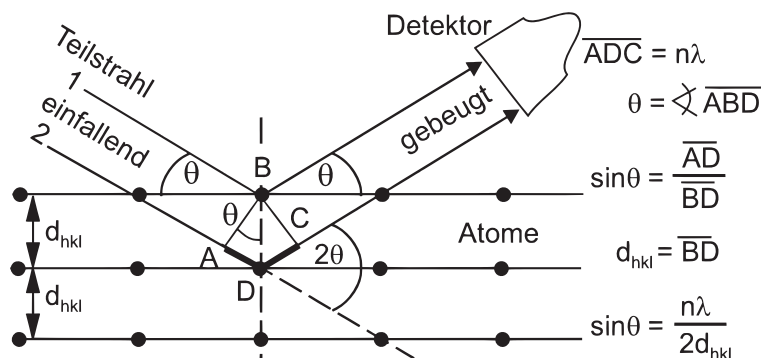


Abbildung 33: Diffraction von einfallenden Röntgenstrahlen an Netzebenen kristalliner Materialien [170].

Einfallende Röntgenstrahlung wird an den Netzebenen eines Kristalls gebeugt, wobei die zurückgelegte Wegstrecke abhängig vom Netzebenenabstand ist. Beträgt der Wegunterschied von zwei gebeugten Teilstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ , interferieren die gebeugten Röntgenstrahlen konstruktiv und gelangen zum Detektor. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn Netzebenenabstand d_{hkl} , Wellenlänge λ und Beugungswinkel θ (auch Glanzwinkel genannt) folgende Beziehung aufweisen:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (10)$$

d_{hkl} Abstand der Netzebene hkl

θ_{hkl} Einfallswinkel =
Austrittswinkel des Röntgenstrahls

λ Wellenlänge



Anhand der gebeugten Röntgenstrahlen bei einem bestimmten Winkel θ kann also auf den Netzebenenabstand der kristallinen Probe geschlossen werden.

Alle Proben wurden mit Röntgendiffraktometern in Bragg-Brentano-Anordnung charakterisiert. Dieser Aufbau wird häufig für polykristalline und pulverförmige Proben angewandt und ist charakterisiert durch eine ebene Probe, die sich unter gleichem Abstand zur Röntgenquelle und Detektor befindet. Das Diffraktogramm wird erzeugt, indem Röntgenquelle und Detektor bei gleichem Winkel θ zur Probe bewegt werden und die dabei entstehenden Reflexe in Abhängigkeit des Winkels aufgetragen werden. Schematisch sind die Messanordnung und das resultierende Diffraktogramm in Abbildung 34 dargestellt.

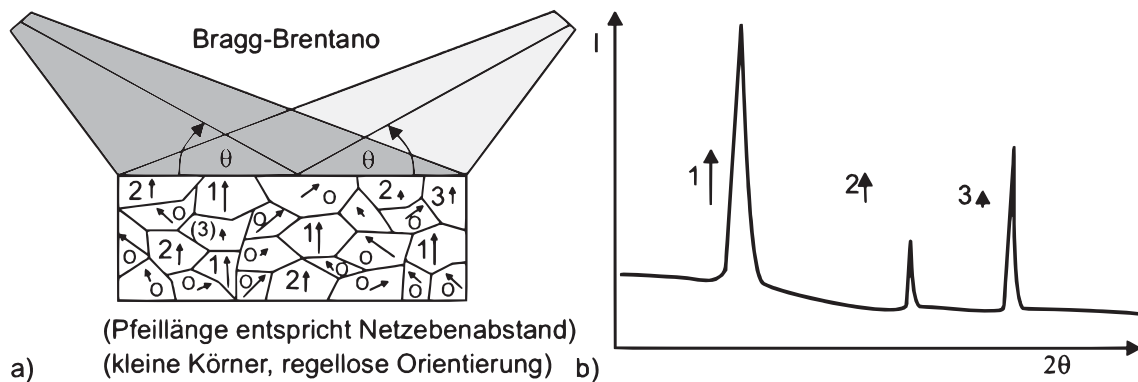


Abbildung 34: Modell-Darstellung der a) Kristallitorientierung eines polykristallinen Werkstoffs und b) resultierendes Diffraktogramm der Körner 1, 2 und 3 [170].

Bei der Charakterisierung der C/C-SiC Werkstoffe kam ein Bruker D8 Advance Röntgendiffraktometer (Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts) mit Cu-Kathode und Ge $K_{\alpha 1}$ Monochromator zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV bei 40 mA Stromstärke. Die Proben wurden vor der Messung in einer Scheibenschwingmühle Pulverisette 9 (FRITSCH GmbH, Idar-Oberstein) mit Wolframcarbidauskleidung für 60 s aufgemahlen. Die XRD-Messung erfolgte in einem 2θ Winkelbereich von 20° bis 90° mit einer Auflösung von $0,01^\circ$ und einer Verweilzeit von 0,5 s.

Die Messung an C/C-Werkstoffen erfolgte an stückigen Proben an einem Bruker D8 Advance Diffraktometer ohne Monochromator mit einer Cu-Kathode (Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts). Von einem Mahlprozess vor der Messung wurde abgesehen, um durch den hohen Energieeintrag beim Aufmahlen das Kohlenstoffgefüge nicht zu zerrütten und so die Messwerte zu verfälschen. Die Messungen wurden in einem 2θ Winkelbereich von 15° bis 90° mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und 2 s Verweilzeit pro Schritt durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV und die Stromstärke 40 mA. Die Messung der Proben erfolgte in zwei Positionen, um eine mögliche Vorzugsorientierung der Graphitkristalle durch die Faseranordnung zu



untersuchen. Die Kristallitgrößen wurden mittels Scherrer-Gleichung bestimmt [171 bis 177]:

$$L = K \cdot \frac{\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (11)$$

L	Kristallitausdehnung entlang einer Kristallrichtung	θ_{hkl}	Einfallswinkel = Austrittswinkel des Röntgenstrahls
K	Scherrer – Formfaktor = 1,84	FWHM	Halbwertsbreite des ausgewerteten Peaks
λ	Wellenlänge		

Mit einem konstanten Scherrer-Formfaktor von 1,84 wurden die Signale [002] für die Kristallitgröße entlang der c-Achse L_c sowie [10] für die Ausdehnung von L_a herangezogen.

Die Anordnung mit Darstellung der gebeugten Röntgenstrahlung ist schematisch in Abbildung 35 gezeigt.

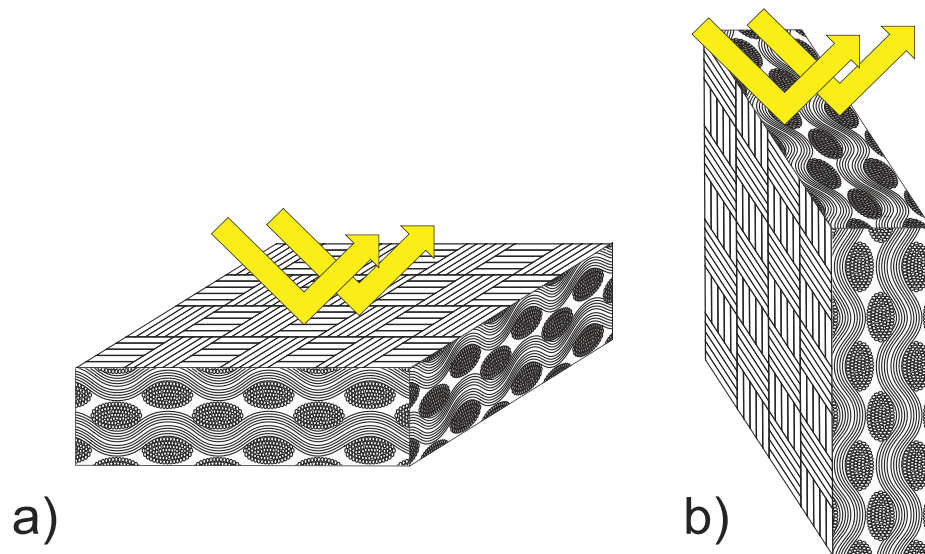


Abbildung 35: Messanordnung der C/C-Proben bei der Röntgendiffraktometrie, a) longitudinale Anordnung, b) transversale Anordnung.

Zur Auswertung der Messergebnisse sowohl bei der Messung an C/C als auch an C/C-SiC-Probekörpern kamen die Softwarelösungen Diffrac Measurement Center in Version 3.0 und Diffrac.EVA in Version 3.0 (alles Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts) zum Einsatz.



3.2.10 Bestimmung der Phasenanteile von C/C-SiC

Zur Bestimmung der Si- und SiC-Anteile wurden die XRD-Messungen von C/C-SiC-Werkstoffen mit der Rietveldmethode ausgewertet. Dazu wurde die Software AXS Topas in Version 4.2 (Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts) und die darin enthaltenen Kristalldatenbankeinträge 00-027-1402 für Silizium und 00-029-1129 für SiC herangezogen, um die Massenanteile an Si und SiC zu bestimmen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffanteils erfolgte mit zwei Methoden, um einen Vergleich und eine Fehlerabschätzung der jeweiligen Methoden zu ermöglichen.

Zum einen wurden C/C-SiC Proben in Abmessungen von 5x5x3 mm³ bei 900 °C für 60 min in einem Laborofen Nabertherm B150 (Nabertherm GmbH, Lilienthal) oxidiert, um den freien Kohlenstoff der Proben zu entfernen. Die Festlegung der Oxidationsbedingungen erfolgte in Vorversuchen, bei denen die Probenmasse alle 15 Minuten gemessen wurde. So konnte sichergestellt werden, dass der Kohlenstoffanteil komplett oxidiert und gleichzeitig ein Fehlereinfluss durch die Oxidation von Si und SiC gering gehalten wurde, zu erkennen an einer konstanten Probenmasse zwischen zwei Wiegevorgängen.

Bei der zweiten Methode wurde die Masse der C/C-Proben und deren Silizium-Massenaufnahme bei der Flüssigsilizierung herangezogen, um die Masse an Kohlenstoff zu berechnen, die in Form von SiC in den Proben vorliegt. Die Kohlenstoffmasse ermittelte sich anhand der Masse der C/C-Probe vor der Silizierung und der C/C-SiC-Masse nach der Silizierung.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die komplette Massenänderung während der Silizierung durch die Aufnahme von elementarem Silizium in der Probe erfolgte, da die C/C-Körper die Siliziertemperatur bereits in vorhergehenden Prozessschritten durchlaufen haben und so eine weitere Massenabnahme durch die Prozessierung ausgeschlossen werden kann. Somit bildet die Massenänderung durch die Silizierung die Gesamtmenge an freiem Silizium in der Probe sowie die Masse an gebildetem SiC ab, wobei beim Keramikanteil noch die Masse an gebundenem Kohlenstoff herausgerechnet werden muss. Dies geschah über eine Einbeziehung des Molmassenverhältnisses von Silizium und Kohlenstoff in SiC.

Anhand der folgenden Gleichungen konnte dann die quantitative Zusammensetzung der C/C-SiC-Proben vergleichend mit beiden Methoden bestimmt werden:

Methode 1, Oxidation des freien Kohlenstoffs bei 900 °C:

$$Si_{Ox} = Si_{XRD} * (1 - C_{Ox}) \quad (12)$$



$$SiC_{Ox} = SiC_{XRD} * (1 - C_{Ox}) \quad (13)$$

Si_{Ox}	<i>Si – Massenanteil aus Oxidationsmethode</i>	C_{Ox}	<i>Massenabnahme durch Oxidation der Proben</i>
SiC_{Ox}	<i>SiC – Massenanteil aus Oxidationsmethode</i>	SiC_{XRD}	<i>SiC – Massenanteil aus Rietveld – Auswertung</i>
Si_{XRD}	<i>Si – Massenanteil aus Rietveld – Auswertung</i>		

Methode 2, Berechnung des freien Kohlenstoffs mit Hilfe der Siliziumaufnahme bei der Flüssigsilizierung:

$$C_{Si} = \frac{\left(Si_{XRD} + \frac{M_{Si}}{M_{SiC}} * SiC_{XRD} \right) * m_{C/C} - \frac{M_C}{M_{SiC}} * SiC_{XRD} * \Delta m}{y} \quad (14)$$

$$Si_{Si} = \frac{(Si_{XRD}) * \Delta m}{y} \quad (15)$$

$$SiC_{Si} = \frac{(SiC_{XRD}) * \Delta m}{y} \quad (16)$$

$$\text{mit } y = (\Delta m + m_{C/C}) * \left(Si_{XRD} + \frac{M_{Si}}{M_{SiC}} * SiC_{XRD} \right) \quad (17)$$

C_{Si}	<i>C – Massenanteil aus Siliziumaufnahme</i>	Δm	<i>Massenänderung aufgrund der Silizierung = $m_{C/C-SiC} - m_{C/C}$</i>
SiC_{Si}	<i>SiC – Massenanteil aus Siliziumaufnahme</i>	M_{Si}	<i>Molmasse Silizium = 28,085 u</i>
Si_{Si}	<i>Si – Massenanteil aus Siliziumaufnahme</i>	M_{SiC}	<i>Molmasse SiC = 40,096 u</i>
$m_{C/C}$	<i>Ausgangsmasse C/C – Probekörper</i>	M_C	<i>Molmasse C = 12,011 u</i>
$m_{C/C-SiC}$	<i>Masse des C/C – SiC – Probekörpers</i>		

3.2.11 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. *X-ray photoelektron spectroscopy* (XPS), wurde eingesetzt, um den Einfluss einer thermischen Faservorbehandlung auf die Elementzusammensetzung an der Kohlenstofffaseroberfläche zu studieren.

Es handelt sich hierbei um ein zerstörungsfreies Prüfverfahren, mit dem die chemische Zusammensetzung einer Probe mit sehr hoher Oberflächenempfindlichkeit bestimmt werden kann. Nach dem Prinzip des äußeren Photoeffekts werden Photoelektronen mit



Hilfe von energiereichen Photonen, in diesem Fall mit Röntgenstrahlung, aus der Probe gelöst. Die kinetische Energie der Elektronen korreliert mit der Differenz von Photonenenergie und Bindungsenergie und erlaubt somit einen Rückschluss auf die Bindungsenergie der Elektronen:

$$E_{kin} \sim h\gamma - E_b \quad (18)$$

E_{kin} Kinetische Energie

E_b Bindungsenergie

h Plank – Konstante = $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ γ Frequenz der Photonen

Je geringer die kinetische Energie der Photoelektronen, desto höher die Bindungsenergie. Die Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen erlaubt somit einen Rückschluss auf das emittierende Atom und dessen Bindungszustand. Die emittierten Elektronen werden bei der Auswertung nach Energieniveaus getrennt und mit Elektronenvervielfachern detektiert. Neben der qualitativen Auswertung der Bindungszustände können mit dem XPS-Spektrum auch quantitative Aussagen getroffen werden. Die Zählrate der emittierten Elektronen ist proportional zur Anzahl der Atome und deren Bindungszustände, die die Photoelektronen emittieren. Mit Hilfe von Sensitivitätsfaktoren ist ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der Probe möglich. Diese Faktoren korrigieren die orbital- und energieabhängige sowie elementspezifische Wahrscheinlichkeit, ein Photoelektron zu emittieren. Sie sind in Form von Nachschlagewerken verfügbar [178]. Vor der quantitativen Auswertung muss noch eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden, die den Beitrag der Sekundärelektronen und inelastisch gestreuten Elektronen entfernt.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Untersuchung von Kohlenstofffasern mit drei XPS-Geräten. Bei allen Messungen wurden Kohlenstofffasergewebe für die Messung herangezogen, die Signaldetektion erfolgte jeweils mit einem Halbkugelanalysator bei einem Abnahmewinkel (engl. *Take-off*) der Elektronen von 45° zur Oberflächennormalen der Proben. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Auswertung der Spektren mit den Softwarelösungen Casa XPS in Version 1.0.0.1 (Casa Software Ltd., Teighnsmouth, England) sowie Origin Pro in Version 8.5 (OriginLab, Northampton, MA). Die Untergrundkorrektur wurde dabei einheitlich nach der Methode von Shirley durchgeführt [179].

Ergebnisse am Instituto Nacional del Carbón (INCAR) wurden an einem Specs XPS erzielt (Specs GmbH, Berlin). Alle Messungen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 11,81 kV und einer Leistung von 100 W in Vakuumbedingungen mit einem Absolutdruck $< 4,2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Als Röntgenquelle kam eine Mg- K_α -Quelle XR 50 (Specs GmbH, Berlin) mit einer Röntgenlinie bei 1253,6 eV zum Einsatz. Übersichtsscans wurden mit einer Passierenergie (engl. *pass energy*) von 80 eV am Halbkugelanalysator aufgenommen,



Detailscans von Kohlenstoff und Sauerstoff mit 20 eV und Stickstoff mit 30 eV. Der analysierte Probenbereich betrug bei allen Messungen ca. 3 mm im Durchmesser.

Messungen an der FAU Erlangen-Nürnberg erfolgten mit einem PHI 5600 ESCA System (Physical Electronics, Ismaning) mit einer Al-K α -Röntgenquelle mit einer Röntgenlinie bei 1486,6 eV und einer Beschleunigungsspannung von 13 kV. Die Leistung wurde auf 300 W festgesetzt und der Messfleck betrug ca. 800 μm im Durchmesser. Der Absolutdruck bei den Messungen betrug stets weniger als $3,7 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Messungen bei PHI Instruments erfolgten an einem PHI Quantum 2000 System (Physical Electronics, Ismaning) mit Halbkugelanalysator. Vor den Messungen wurden die Proben mit Hilfe einer Elektronenkanone (Kaltkathode 1,2 eV) und niederenergetischem Ar-Ionenstrahl (10 eV) neutralisiert. Die Spektren wurden durch eine fokussierte monochromatische Röntgenquelle (Al-K α bei 1486,68 eV) mit einem Strahldurchmesser von 100 μm und einer Leistung von 100 W aufgenommen.

Bei einigen Messungen erfolgte ein Abtrag der Probenoberfläche vor der Charakterisierung mit einem Argonionenstrahl, um die Elementzusammensetzung im Probenvolumen zu untersuchen. Dazu wurde eine Beschleunigung von 2 kV und eine Abtragsrate von 4,2 nm/min@SiO $_2$ verwendet. Der Messbereich betrug bei allen Messungen ca. 1,4 x 0,4 mm 2 bei einem Druck von $< 5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software Multipak in Version 9.6.1 (Physical Electronics, Ismaning) sowie mittels Origin Pro in Version 8.5 (OriginLab, Northampton, MA).

3.2.12 Mechanische Prüfung

Einzelfaserzugversuch

Der Einzelfaserzugversuch dient der Bestimmung von Zugfestigkeit und E-Modul von faserförmigen Materialien. In der vorliegenden Arbeit wurde nach Norm ASTM D3379 evaluiert, die die Prüfung von Hochmodulfasern (E-Modul > 21 GPa) bei Raumtemperatur beschreibt. Der Prüfaufbau ist in Abbildung 36 dargestellt.

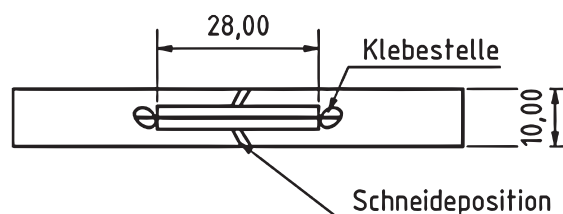


Abbildung 36: Angewandter Prüfaufbau des Einzelfaserzugversuchs nach ASTM D3379, Bemaßung in mm.

Die Einzelfasern wurden dazu mit Cyanacrylatklebstoff Loctite 406 (Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf) auf Papierrahmen fixiert und mit der Universalprüfmaschine



Hegewald und Peschke Table 5 kN (Hegewald & Peschke Meß- und Prüftechnik GmbH, Nossen) mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min bis zum Bruch getestet. Als Kraftmessdose wurde eine AST KAP-S mit einer zulässigen Maximalkraft von 20 N genutzt (AST Angewandte Systemtechnik GmbH, Wolnzach). Die Zugfestigkeit errechnet sich aus der gemessenen maximalen Prüfkraft und dem Faserquerschnitt:

$$R_m = \frac{F}{A} \quad (19)$$

R_m Zugfestigkeit

F Maximale Prüfkraft

A Prüfquerschnitt der Faser

Der Prüfquerschnitt der Faser wurde für jeden Fasertyp anhand von 10 Proben am Rasterelektronenmikroskop bestimmt und der berechnete Mittelwert für den jeweiligen Fasertyp zur Berechnung des Prüfquerschnitts herangezogen.

Die Ermittlung des E-Moduls erfolgte im linear-elastischen Bereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms als Sekantenmodul:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (20)$$

$\Delta\varepsilon$ Differenz der maximalen und minimalen Dehnung im ausgewerteten linear – elastischen Bereich

$\Delta\sigma$ Differenz der maximalen und minimalen Spannung im ausgewerteten linear – elastischen Bereich

E Elastizitätsmodul

Interlaminare Scherfestigkeit

Der Biegeversuch stellt eine Möglichkeit dar, mechanische Kennwerte wie z.B. E-Modul, Biegefestigkeit, Bruchdehnung und scheinbare interlaminare Scherfestigkeit zu bestimmen. Im Folgenden wird die 3-Punkt-Biegeprüfung mit symmetrischem Aufbau beschrieben, die zur Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit genutzt wurde. Abbildung 37 zeigt die auftretenden Kräfte und den Verlauf der Scherspannung bei der 3-Punkt Biegeprüfung. Es ist zu erkennen, dass bei der Biegeprüfung das Spannungsmaximum mit Zugbelastung im Randbereich der Probenunterseite auftritt, die maximale Druckspannung tritt in der Randfaser auf der gegenüberliegenden Probenseite auf. Die neutrale Faser ohne Zug- oder Druckspannungen liegt bei linear-elastischen isotropen Materialien in der Mitte der Probe. Hier tritt das Schubspannungsmaximum auf.



Der Betrag der Schubspannung ist zwischen den Auflagern gleich. Im Gegensatz dazu ist die maximale Zug- und Druckspannung beim 4-Punkt-Biegeversuch im Randfaserbereich zwischen den mittleren Auflagern gleich. Das beanspruchte Probenvolumen ist größer als im 3-Punkt-Biegeversuch. Der Bereich zwischen den inneren Auflagern ist im 4-Punkt-Biegeversuch dagegen schubspannungsfrei. Deshalb wurde für den Langbiegeversuch, bei dem die maximale Zug-/Druckspannung ausgewertet wird, der 4-Punkt-Biegeaufbau gewählt und für den interlaminaren Scherversuch der 3-Punkt-Biegeaufbau mit kurzem Auflagerabstand.

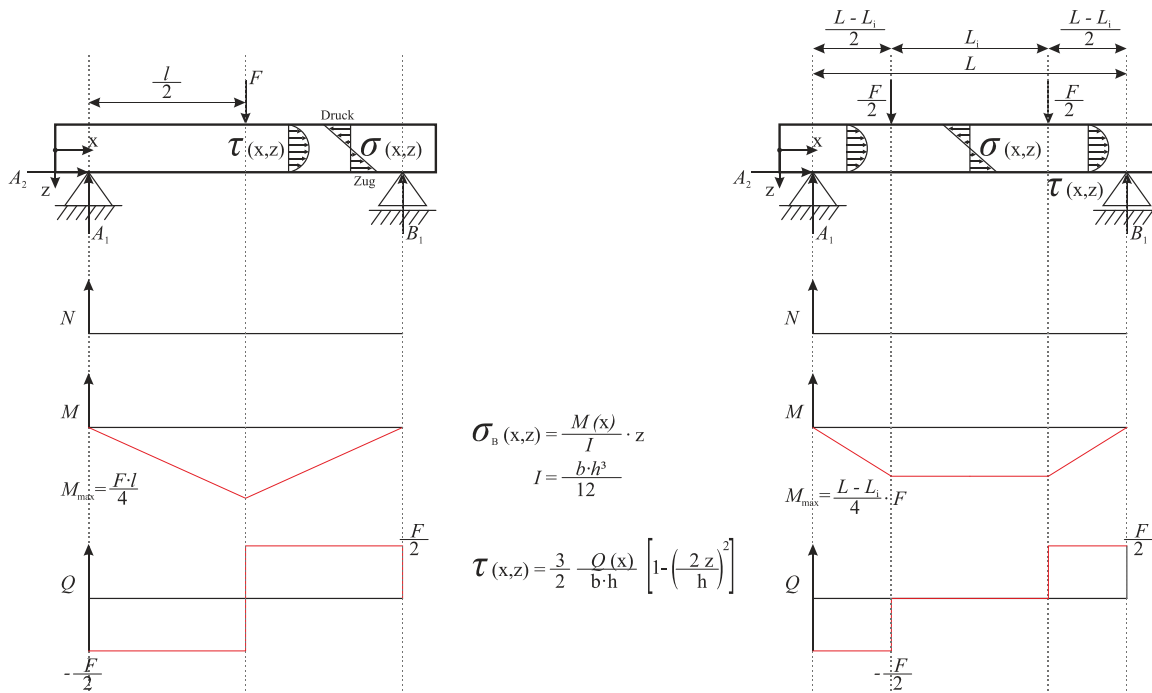


Abbildung 37: Kräfte- und Momentendiagramm und Verlauf von Biegemoment M, Querkraft Q und Normalkraft N für eine 3- und 4-Punkt-Biegeprüfung; eigene Darstellung in Anlehnung an [180].

Für die Ermittlung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit (ILSF) wurde die Norm DIN EN ISO 14130 für CFK-Werkstoffe genutzt. Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit kann aus den Messgrößen Bruchkraft und Probengeometrie wie folgt berechnet werden:

$$\tau_{ILSS} = \frac{3}{4} \cdot \frac{F}{b \cdot h} \quad (21)$$

τ_{ILSS} Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit F Maximale Prüfkraft

b Breite des Probekörpers

h Dicke des Probekörpers



Alle Messungen wurden mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min und einem Verhältnis der Stützweite zu Probekörperdicke von 5 auf der Universalprüfmaschine Hegewald und Peschke Table 5 kN (Hegewald & Peschke Meß- und Prüftechnik GmbH, Nossen) durchgeführt. Die Breite der Prüfkörper betrug 10 mm. Der Probekörper muss normgerecht auf Scherung versagen. Trat ein Druck-, Zug- oder Mischversagen ein, war das ermittelte Ergebnis nicht gültig und wurde für die Auswertung nicht herangezogen.

Biegeversuch

Zur Bestimmung von Biegefestigkeit, E-Modul sowie Bruchdehnung von C/C-SiC-Werkstoffen wurde der 4-Punkt-Biegeaufbau nach DIN EN 658-3 herangezogen. Die auftretenden Kräfte und Spannungen sind ebenfalls in Abbildung 37 dargestellt. Die Spannung wurde für die Randfasern aus der Probengeometrie und der Prüfkraft bestimmt:

$$\sigma_B = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot (L - L_i)}{b \cdot h^2} \quad (22)$$

σ_B Biegespannung

F Prüfkraft

L Äußerer Auflagerabstand

L_i Innerer Auflagerabstand

b Breite des Probekörpers

h Dicke des Probekörpers

Sofern nicht anders angegeben, wurde ein konstantes Verhältnis $(L-L_i)/h$ von 20 verwendet. Ergänzend zur Bestimmung der Biegefestigkeit ermittelte sich die Randfaserdehnung aus dem Traversenweg und der Prüfgeometrie:

$$\varepsilon_B = \frac{4 \cdot \Delta l \cdot h}{L_i^2} \quad (23)$$

ε_B Randfaserdehnung

Δl Traversenweg

h Dicke des Probekörpers

L_i Innerer Auflagerabstand

Die Ermittlung des E-Moduls erfolgte als Sekantenmodul im linear-elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve. Die Faserorientierung der Proben relativ zur Probenlängsachse betrug $0/90^\circ$, $30/60^\circ$ sowie $\pm 45^\circ$. Eine Darstellung der Faserorientierung der Gewebe relativ zur Probekörperlängsachse ist in Abbildung 38 gegeben. Sofern keine Angabe zur Faserorientierung erfolgt, beträgt sie $0/90^\circ$. Die Prüfgeschwindigkeit betrug bei den 4-Punkt-Biegeprüfungen stets 1 mm/min auf der Universalprüfmaschine Hegewald und Peschke Table 5 kN (Hegewald & Peschke Meß- und Prüftechnik GmbH, Nossen).

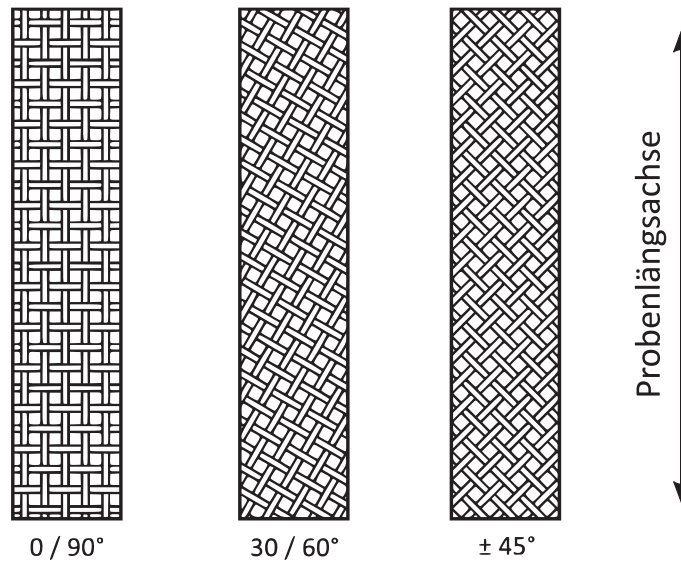


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Gewebeorientierung der 4-Punkt-Biegeproben (Aufsicht auf die Probenoberfläche).

Für eine Hystereseuntersuchung im 4-Punkt-Biegeaufbau wurden C/C-SiC-Prüfkörper stufenweise mit Schritten bei 40 MPa, 80 MPa, 120 MPa, 160 MPa und 200 MPa belastet und nach Erreichen des Zielwerts auf einen Wert von 5 MPa entlastet. Die Be- und Entlastungsgeschwindigkeit betrug bei den Hystereseuntersuchungen stets 1 mm/min. Jede Belastungsstufe wurde fünfmal angefahren, bevor die Prüfung bei der nächsten Laststufe fortgeführt wurde. So sollte untersucht werden, ob ein nichtlinearer Kurvenverlauf im Spannungs-Dehnungs-Diagramm auf eine einmalige Probenschädigung zurückgeführt werden kann.



4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Auswahl der thermoplastischen Kohlenstoffprecursoren

Die in Kapitel „2.3.4 Thermoplastische Kohlenstoffprecursoren“ vorgestellten Polymertypen mit dem Potential, den geforderten hohen Kohlenstoffrückstand zu liefern, werden aufgrund technischer Gegebenheiten vor der Polymercharakterisierung im Labor weiter eingeschränkt.

Bei schwefelhaltigen Polymeren kommt es bei der Pyrolyse und bei der Hochtemperaturprozessierung zur Emission von elementarem Schwefel und Schwefelverbindungen, ebenso bei Schwefelzusatz als Vernetzungsmittel zu Pechen [181 bis 184]. Aufgrund einer fehlenden Schwefelabscheidung im Abgasstrang der Ofenanlagen wird eine Verwendung dieser Polymerklasse nicht in Betracht gezogen. Des Weiteren werden Thermoplaste, deren Zersetzungstemperatur bei Normaldruck unterhalb der Schmelztemperatur liegen und die deshalb nur mit Lösungsmittelzusatz verarbeitet oder als Pulver gesintert werden können, nicht weiter untersucht. Sie können im gewählten Warmpressprozess nur unzureichend verarbeitet werden.

In den folgenden Kapiteln wird die Polymercharakterisierung näher erläutert sowie eine detaillierte Betrachtung der beiden vielversprechendsten Kohlenstoffprecursoren PEEK KT880FP und PEI Ultem1000 durchgeführt. Dies betrifft sowohl eine Analyse des gebildeten Kohlenstoffs im Vergleich zu einem duromeren Phenolharz als auch eine Korrelation von Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften der daraus abgeleiteten Verbundwerkstoffe. Die Einflussnahme auf die Werkstoffeigenschaften durch eine thermische Faservorbehandlung wird im Kapitel „4.3 Werkstoffdesign durch Anpassung der Faser-Matrix-Grenzfläche“ beschrieben.

4.1.1 Pyrolyseverhalten

Die Untersuchung des Pyrolyseverhaltens dient zum einen als Nachweis des geforderten Kohlenstoffrückstands, zum anderen werden mit den TG-Messungen die Pyrolyseparameter für die Probenfertigung festgelegt. In Abbildung 39 ist der Kurvenverlauf des Massenverlusts als Funktion der Temperatur der untersuchten Polymere dargestellt.

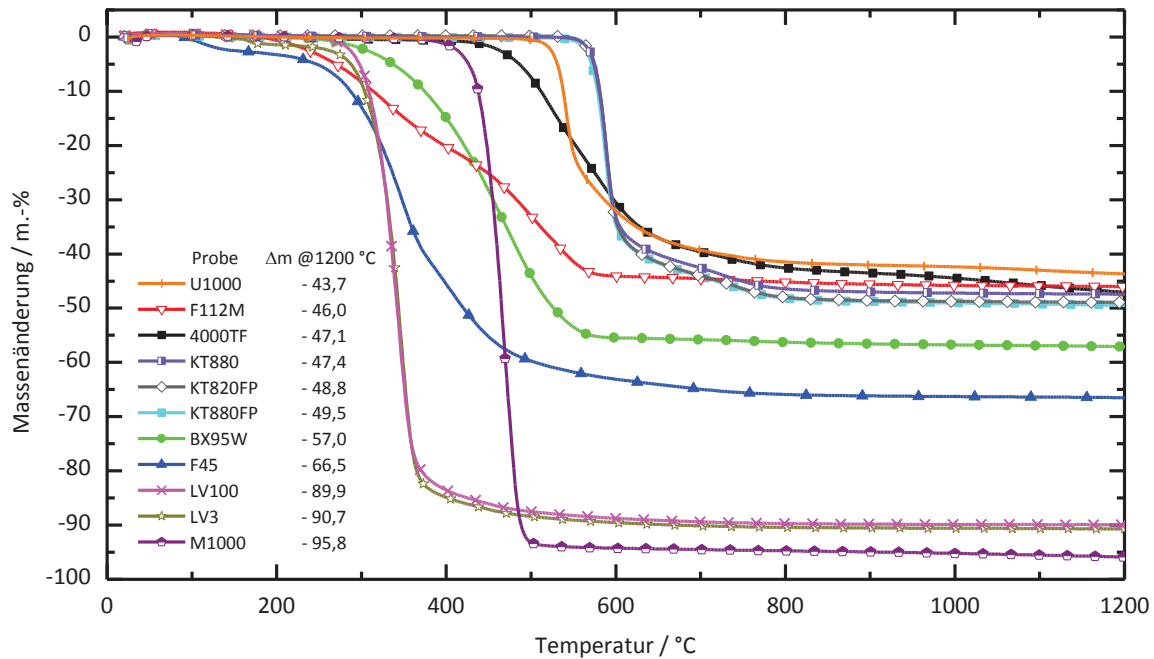


Abbildung 39: Kurvenverlauf der thermogravimetrischen Untersuchung der Kohlenstoffprecursoren in N_2 -Atmosphäre (5 l/h) und einer Heizrate von 10 K/min.

Das Polyphthalamid Vestamid HTplus M1000 sowie die beiden Biopolymere Arboform LV3 und LV100 weisen zu geringe C-Rückstände auf und werden im Folgenden daher nicht weitergehend untersucht. Das gefüllte Biopolymer Arboform F45 zeigt einen relativ hohen Massenverlust bis 1200 °C von 66,5 m.-%. Ein Massenverlust von 3,4 m.-% bis 200 °C kann auf Wassereinlagerungen des Holzgefüllten Systems zurückgeführt werden.

Das Pech BX95W zeigt einen einstufigen Massenverlust mit einem Onset bei 358 °C und einem Kohlenstoffrückstand von 54 m.-% bei 1200 °C. Im Gegensatz dazu zeigt der Massenverlust des modifizierten Steinkohlenteerpechs Carbores F112M einen zweistufigen Kurvenverlauf mit einem ersten Onset bei 242 °C und einem Endset bei 369 °C. Der zweite Bereich des Massenverlusts weist einen Onset von 448 °C und einen Endset von 566 °C auf. Dieses Verhalten kann mit der Zusammensetzung der beiden Pechvarianten begründet werden. Während das Pech BX95W ein Steinkohlenteerpech mit kontinuierlicher Molmassenverteilung darstellt, handelt es sich bei der Carbores-Qualität F112M um ein aufgereinigtes Steinkohlenteerpech mit angepasstem Schmelzbereich. Dabei werden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit geringer Molmasse, insbesondere Benzo[a]pyren, in einem Vakuumdestillationschritt entfernt. Das so hergestellte Pechprodukt mit sehr hoher Verarbeitungstemperatur wird mit Stellölen vermischt, was den Erweichungsbereich und die Viskosität bei reduzierter Temperatur herabsetzt. Diese Zusatzstoffe verdampfen vor der eigentlichen Pyrolyse der weiteren Pechbestandteile, was den zweistufigen Kurvenverlauf von F112M erklärt.



Das Polyamidimid Torlon 4000TF zeigt eine einstufige Zersetzung mit einem Onset bei 474 °C und einem Massenverlust von 47,1 % bei 1200 °C.

Die Polyetheretherketone Ketaspire KT820FP, KT880FP und KT880 weisen ähnliche Massenverluste und Onsettemperaturen auf, wobei sich auch hier ein zweistufiger Massenverlust einstellt. Die erste Onsettemperatur ist sehr hoch und liegt bei PEEK KT880FP bei 570 °C, bei PEEK KT880 und KT820FP bei 571 °C. Der erste Endset wird bei 602 °C bzw. 603 °C für PEEK KT880 bzw. KT820FP und KT880FP gemessen. Die darauf folgende, weitere Pyrolyse geht bei reduzierter Massenabnahmerate vonstatten und weist einen Endset von 780 °C für PEEK KT880FP, 784 °C für PEEK KT820FP und 785 °C für PEEK KT880 auf.

PEI U1000 weist mit 56,3 m.-% den höchsten Kohlenstoffrückstand der untersuchten thermoplastischen Polymere auf, der Onset der Pyrolyse liegt bei 529 °C.

Die Pyrolysen der beiden Polymere PEI U1000 und PEEK KT880FP werden im Folgenden näher betrachtet. Eine detaillierte Darstellung der TGA-Kurven der genannten Kunststoffe ist zusammen mit der ersten Ableitung in Abbildung 40 gezeigt. Beide Werkstoffe weisen eine sehr hohe Onset-Temperatur der Pyrolyse auf. Die DTG-Kurven zeigen die hohe Massenverlustrate von für PEEK KT880FP auf, mit einer höchsten Verlustrate von - 1,47 m.-%/°C bei 588 °C. PEI U1000 zeigt eine ebenfalls hohe maximale Massenverlustrate, wobei ein Wert von - 0,99 m.-%/°C bei 540 °C gemessen wird.

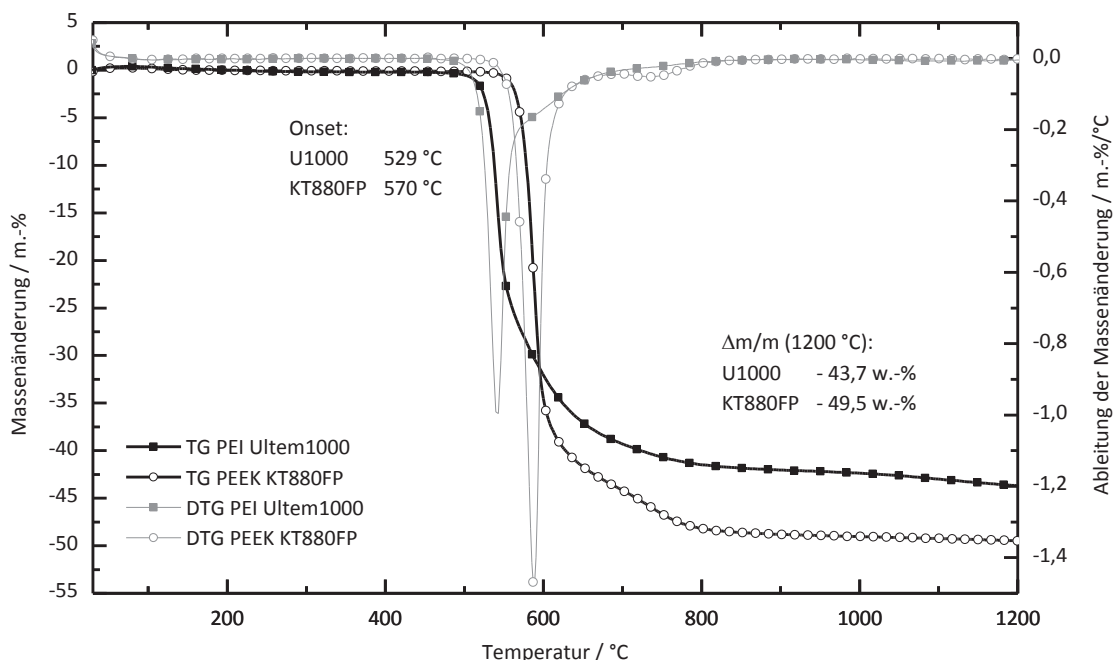


Abbildung 40: TG-Kurven von PEEK KT880 FP und PEI U1000 zusammen mit der ersten Ableitung (DTG); Messung in N₂-Atmosphäre (5 l/h) und einer Heizrate von 10 K/min.



Die Untersuchung der Abspaltungsprodukte im Abgaskanal mittels Infrarotspektroskopie bei PEEK KT880FP zeigt, dass der überwiegende Anteil des Massenverlusts auf die Abspaltung von CO, CO₂ und Phenolverbindungen zurückzuführen ist (Tabelle 7). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit vorhergehenden Untersuchungen der Pyrolyse von PEEK [103, 185 bis 187]. Eine homolytische Spaltung der Etherbindungen resultiert in phenolischen Endgruppen, die bei weiterer Kettenspaltung in das phenolische Hauptabspaltungsprodukt resultieren [185, 186]. Höhermolare Abspaltungsprodukte, z.B. in Form von Diphenylether oder Dibenzofuran, sind auf die homolytische Spaltung und die damit einhergehende hohe Konzentration von Radikalen zurückzuführen, die durch Rekombination abgesättigt werden und die Moleküle mit höherer Molmasse bilden [185, 186]. Über die Abspaltung von CO und CO₂ werden überwiegend Ketongruppen abgebaut [103].

Tabelle 7: Zersetzungsprodukte und der jeweilige Temperaturbereich für die Pyrolyse von PEEK KT880FP.

Molekül	Ausgewertete Peaks / cm ⁻¹	Temperaturbereich / °C
CO	2173	522 – 866
CO ₂	2358	536 – 815
Phenolverbindungen	1178	545 – 744

Die TG-IR-Kopplung von PEI U1000 zeigt ebenfalls die Verbindungen CO, CO₂ und Phenolverbindungen an, zusätzlich Methan und Wasser in zwei Temperaturbereichen (Tabelle 8). Der Nachweis von Wasser im ersten Temperaturbereich ist auf adsorbiertes Wasser aus der Luft zurückzuführen, da das Polyetherimid aufgrund der Imidgruppen stark hygroskopisch ist. Die Disproportionierung an der Isopropylidenbrücke führt zur frühzeitigen Abspaltung von Methan und anderen C-H-Verbindungen [106, 188]. Die Entstehung von H₂O, CO und CO₂ ist überwiegend auf die Zersetzung der Imidgruppe zurückzuführen [106, 188].

Tabelle 8: Zersetzungsprodukte und der jeweilige Temperaturbereich für die Pyrolyse von PEI Ultem1000.

Molekül	Ausgewertete Peaks / cm ⁻¹	Temperaturbereich / °C
H ₂ O	1556	89 – 398 520 – 797
CO	2173	405 – 893
CO ₂	2358	481 – 790
Methan	3014	414 – 861
Phenolverbindungen	1178	488 – 801



4.1.2 Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften der CMC-Werkstoffe

Bei einer Anwendung als Strukturwerkstoff müssen die C/C-SiC-Materialien hohen mechanischen Lasten standhalten. Die Untersuchung der Mikrostruktur liefert erste Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und die zu erwartenden mechanischen Kennwerte der Proben. Ein Faserangriff durch SiC resultiert dabei in einen spröden Werkstoff mit stark streuender, geringer Festigkeit. Der Kohlenstoffprecursor muss dementsprechend einen hohen Faserschutz sicherstellen und die Faserbündel homogen infiltrieren.

Faservolumenanteile sowie die Prozessbedingungen bei Pyrolyse, Graphitierung und Silizierung sind für alle betrachteten Proben identisch gewählt, sodass Unterschiede der Mikrostruktur und des mechanischen Kennwerte lediglich auf die Wahl des Precursors zurückgeführt werden können.

Arboform F45 und PAI

Abbildung 41a) zeigt die Mikrostrukturen von C/C-SiC mit Arboform F45 Precursor. Aufgrund der Füllung des Polymers mit nichtschmelzbaren Holzbestandteilen ist die Faserbündelinfiltration durch den Kohlenstoffprecursor nur unzureichend ausgeprägt, die Fasern werden in der abschließenden Silizierung zu SiC konvertiert. Ähnliche Auswirkungen hat eine unzureichende Infiltration der Faserbündel aufgrund einer zu hohen Schmelzeviskosität. Der spritzgießfähige Thermoplast PAI 4000TF zeigt nach allen Prozessschritten eine starke Faserkonvertierung, während der Kohlenstoffprecursor eine dichte C-Matrix ausbildet, die von Si- und SiC-gefüllten Rissen unterbrochen wird (Abbildung 41b). Der Grund ist in einer unzureichenden Faserbündelinfiltration mit dem hochviskosen Polymer beim Warmpressprozess zu finden, was nach der Pyrolyse zu freiliegenden Kohlenstofffaserflächen führt. Sie werden bei der Silizierung zu SiC umgesetzt.

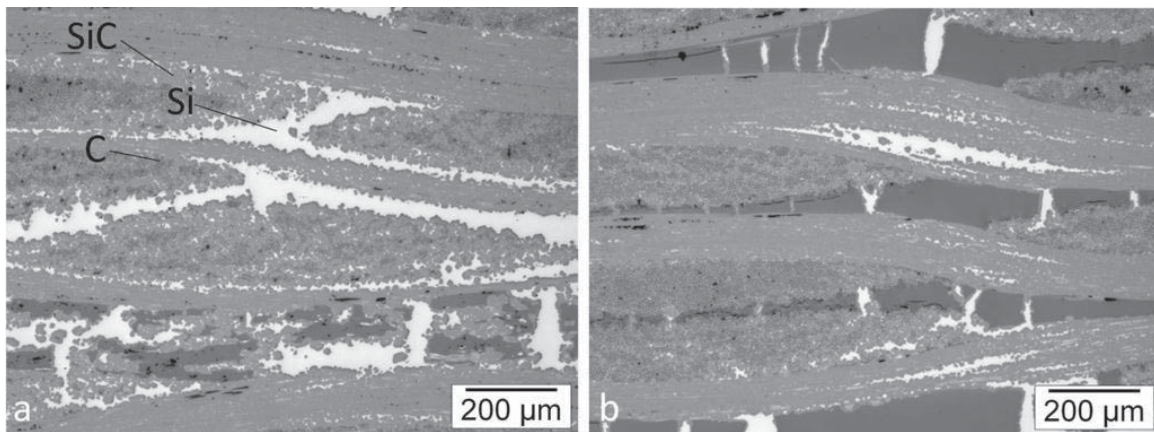


Abbildung 41: Mikrostruktur von C/C-SiC mit a) Arboform F45 und b) PAI Torlon 4000TF Precursor.

Pech und Pechderivate Bx95W und F112M

Die Pechvarianten Bx95W und F112M können mit dem Warmpressprozess gut in die Faserbündel infiltriert werden. Aufgrund einer geringen Faser-Matrix-Haftung bei beiden Precursoren kommt es bei der Pyrolyse zu einer Rissbildung an der Faser-Matrix-Grenzfläche, wie es in Abbildung 42 anhand eines C/C-Werkstoffs mit F112M-Precursor nach Auslagerung bei 1600 °C dargestellt ist.

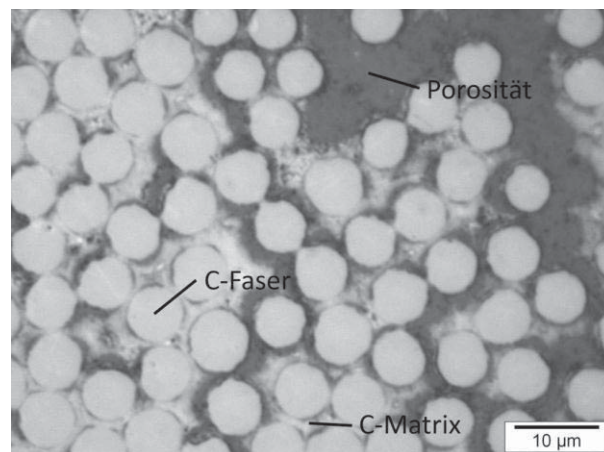


Abbildung 42: Mikrostruktur von C/C nach der Graphitierung bei 1600 °C mit F112M Pechprecursor an der Faser-Matrix-Grenzfläche.

Diese Risse werden bei der Silizierung von schmelzflüssigem Silizium gefüllt. Das Resultat ist eine ausgeprägte SiC-Bildung an den Faser-Matrix-Grenzflächen, was am Beispiel eines F112M-abgeleiteten Verbundwerkstoffs im silizierten Zustand in Abbildung 43 dargestellt ist. Die daraus resultierende starke Faser-Matrix-Anbindung durch die Bildung von SiC verhindert Mechanismen wie eine Rissumlenkung an der Faser-Matrix-Grenzfläche. Es ist auffallend, dass die Fasern sowie die Matrix nicht komplett zu SiC



konvertiert werden. Diese Beobachtung kann mit der geringen Rissbreite der gezeigten Mikrostruktur zwischen Faser und Matrix sowie der Volumenzunahme durch die SiC-Bildung im Vergleich zum ursprünglichen Kohlenstoff begründet werden. Ein weiteres Eindringen von Silizium und die Reaktion zu SiC über Diffusionsprozesse durch die bereits gebildete SiC-Schicht wird so verhindert.

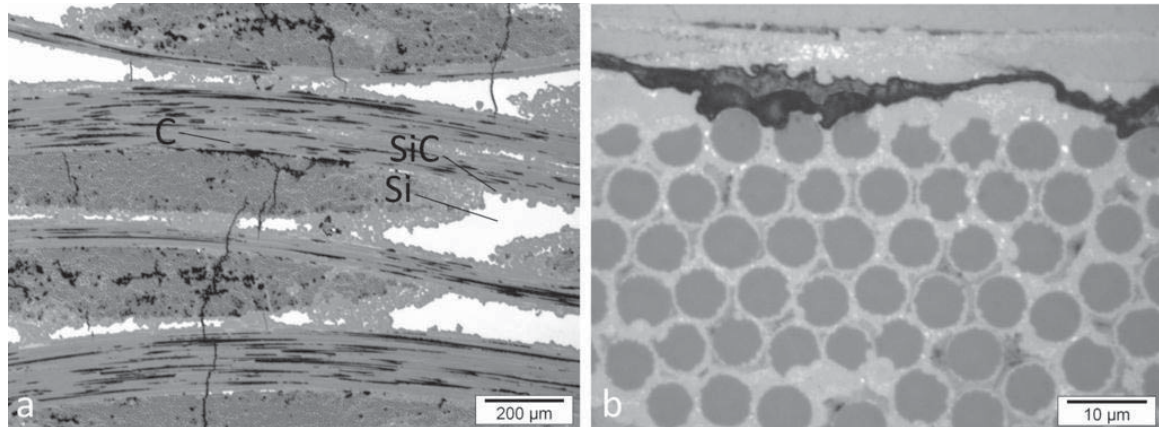


Abbildung 43: Mikrostruktur von C/C-SiC mit Pech F112M Precursor in unterschiedlicher Vergrößerung.

PEEK KT880, KT880FP und KT820FP

Die Thermogravimetrieuntersuchung hat gezeigt, dass sich das in Pulverform vorliegende Polymer KT880FP nicht von der Granulatform KT880 hinsichtlich des Pyrolyseverhaltens und des Kohlenstoffrückstands unterscheidet. Aufgrund der besseren Verteilung des Polymeranteils beim Laminiervorgang vor dem Warmpressen wird das pulverförmige KT880FP für die Probenherstellung und Probencharakterisierung herangezogen.

Die beiden pulverförmigen PEEK-Varianten KT820FP und PEEK KT880FP unterscheiden sich in der Viskosität. In Tabelle 9 ist die dynamische Viskosität der beiden Polymere in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate dargestellt. Beide Polymere zeigen ein scherverdünnendes Verhalten, die Viskosität nimmt mit der Temperatur ab. Im gesamten Temperatur- und Scherratenbereich ist die gemessene dynamische Viskosität von PEEK KT880 geringer, insbesondere bei der gewählten Warmpresstemperatur von 400 °C.



Tabelle 9: Viskosität der Polymere PEEK KT820 und PEEK KT880 in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate [189].

Polymer	Scherrate in s ⁻¹	Dyn. Viskosität in Pa·s bei Temperatur		
		370 °C	385 °C	400 °C
PEEK KT820	100	1310	1184	1127
	1.000	556	500	464
	10.000	234	202	186
PEEK KT880	100	347	294	248
	1.000	220	189	161
	10.000	86	78	74

Die Mikrostrukturen der Verbundwerkstoffe beider PEEK-Typen sind in Abbildung 44 zu sehen. Es sind die drei Prozessstufen CFK, C/C nach 1600 °C und C/C-SiC dargestellt. Der Precursor PEEK KT820FP zeigt bereits im CFK-Zustand eine unzureichende Faserbündelinfiltration, zu erkennen an den dunklen Bereichen innerhalb der Faserbündel in Abbildung 44 a). Diese Porosität bleibt nach der Pyrolyse und Graphitierung erhalten, wie es die Mikrostruktur des C/C-Zustands in Abbildung 44 b) zeigt. Das führt zu einer Konvertierung der inneren Faserbündel bei der Silizierung (Abbildung 44 c). Die Randbereiche der Faserbündel, die im Warmpressprozess gut mit PEEK KT820FP infiltriert werden können, bleiben im C/C-SiC-Werkstoff als C/C-Bereiche erhalten, umgeben von Si und SiC.

Im Gegensatz dazu zeigt das Polymer PEEK KT880FP eine sehr gute Faserbündelinfiltration im CFK-Zustand. Die Mikrostruktur des CFK-Grünkörpers ist in Abbildung 44 d) dargestellt. Nach der Pyrolyse und Graphitierung (Abbildung 44 e) sind die Faserbündel segmentiert und der Großteil der Kohlenstofffasern von Matrixkohlenstoff umgeben. Im C/C-SiC-Zustand, zu sehen in Abbildung 44 f), ergeben sich so große C/C-Bereiche innerhalb der Bündel, die von Si und SiC umgeben sind. Der Großteil der Kohlenstofffasern kann so erhalten werden.

Der Matrixbereich weist bei beiden PEEK-Typen hohe Anteile an Silizium auf. Der hohe Si-Anteil resultiert aus großen Poren innerhalb der Matrixbereiche, die nach der Pyrolyse vorliegen und bei der Silizierung vollständig mit Silizium gefüllt werden. Das stellt einen starken Gegensatz zu C/C-SiC-Werkstoffen mit duromeren Matrixprecursoren dar (vgl. Abbildungen 24 und 25).

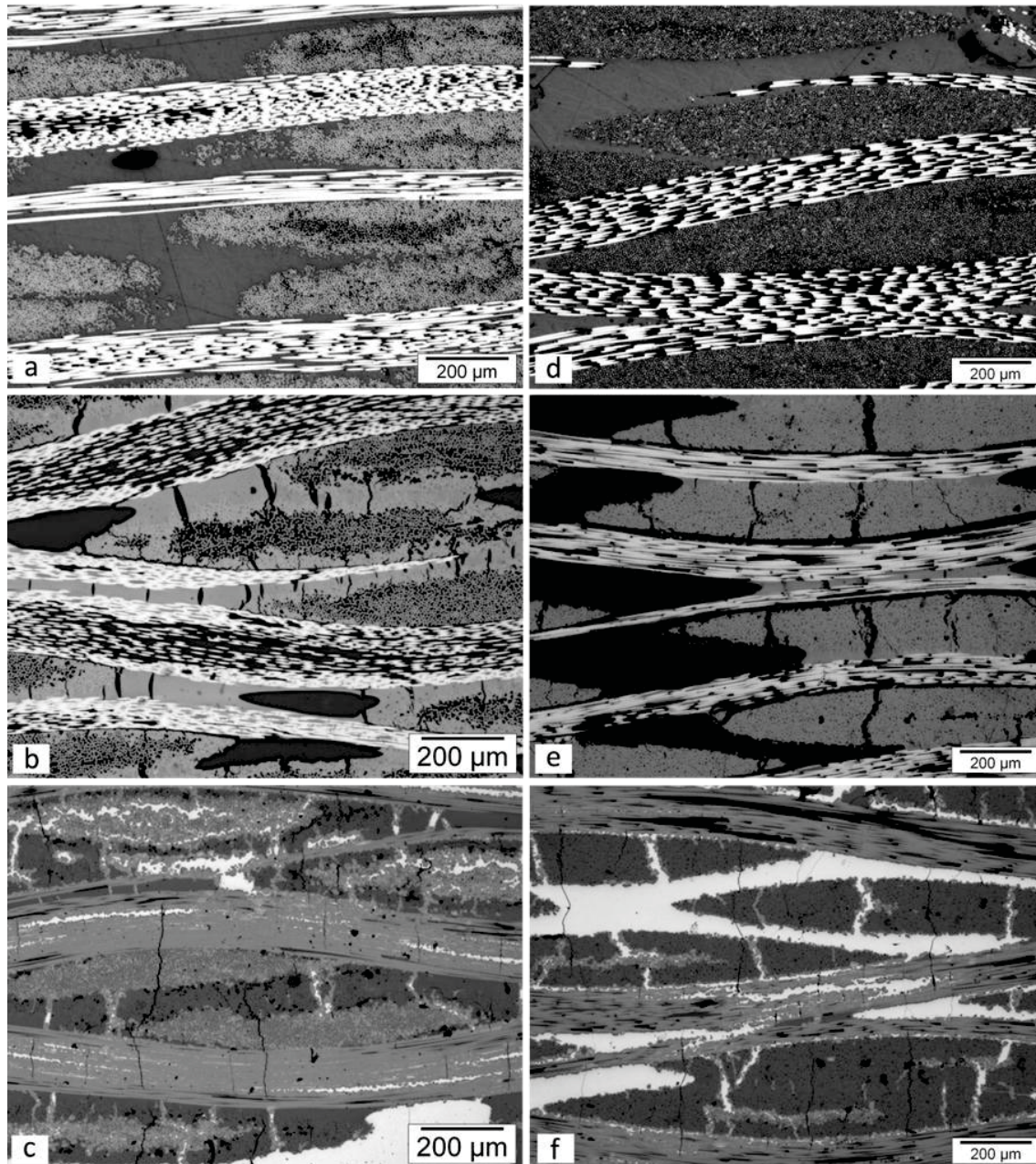


Abbildung 44: Mikrostrukturen von PEEK KT820FP (a-c) und PEEK KT880FP (d-f) basierten Verbundwerkstoffen a),d) im CFK-Zustand; b),e) im C/C-Zustand; c), f) im C/C-SiC Zustand.

Die unterschiedlichen Mikrostrukturen von PEEK KT820FP und PEEK KT880FP können auf die Schmelzeviskosität der beiden Polymere zurückgeführt werden, wobei die geringere Viskosität des Polymers KT880FP in einer vollständigen Faserbündelimpregnierung resultiert.



PEI U1000

Die Mikrostrukturen von PEI U1000-abgeleiteten Materialien im CFK-, C/C- und C/C-SiC-Zustand sind in Abbildung 45 dargestellt. Die Faserbündel sind im CFK-Zustand gut infiltriert (Abbildung 45 a), der C/C-Zustand in Abbildung 45 b) zeigt segmentierte Kohlenstofffaserbündel und eine hohe Porosität in matrixreichen Zonen. Der resultierende C/C-SiC-Zustand in Abbildung 45 c) weist dementsprechend C/C-Faserbündelbereiche auf, die von SiC- und Si-gefüllten Rissen umgeben sind.

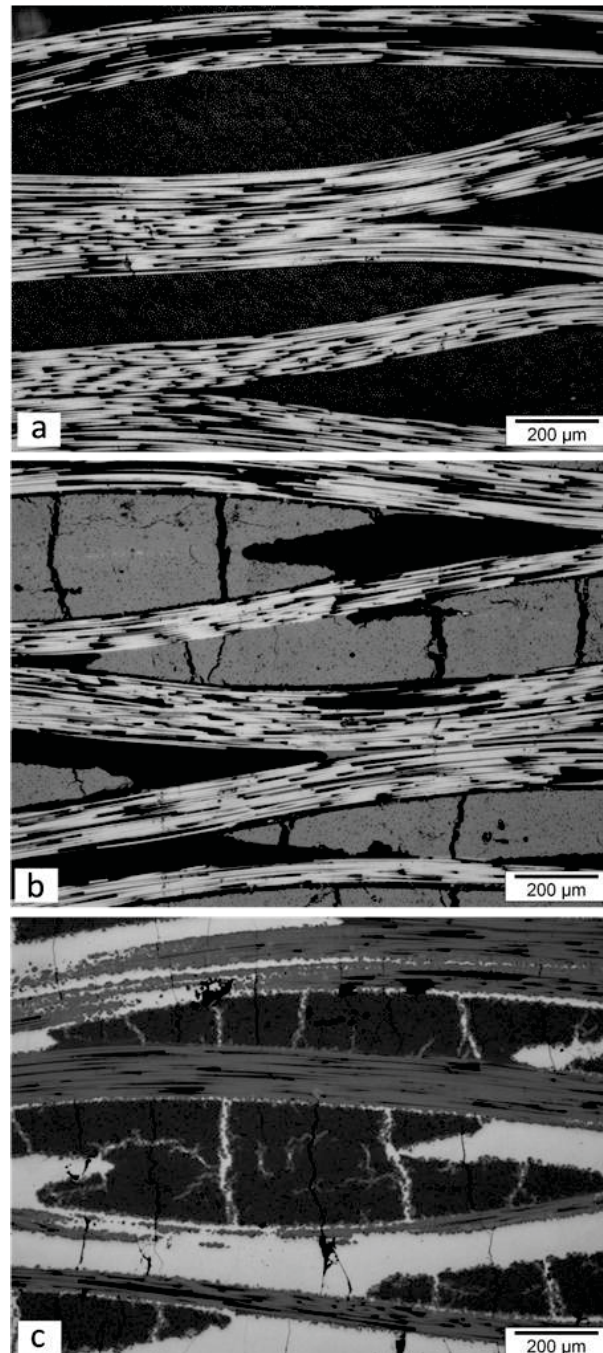


Abbildung 45: Mikrostruktur von PEI Ultem 1000 abgeleiteten Verbundwerkstoffen a) im CFK-Zustand, b) im C/C-Zustand, c) im C/C-SiC Zustand.



Mechanische Prüfung

Tabelle 10 fasst die erzielten 4-Punkt-Biegefestigkeiten der C/C-SiC-Werkstoffe mit den unterschiedlichen Kohlenstoffprecursoren zusammen.

Die Festigkeit der C/C-SiC-Werkstoffe basierend auf PAI 4000TF und Arboform F45 sind aufgrund der unzureichenden Faserbündelinfiltration durch den Kohlenstoffprecursor sehr gering, eine genaue Bestimmung ist aufgrund der unzureichenden Festigkeit und einer daraus resultierenden Schädigung der Probekörper bereits bei der Präparation mittels Diamant-Trennschleifer nicht möglich.

Die beiden pechabgeleiteten C/C-SiC-Materialien zeigen geringe Festigkeiten von 43 MPa (Bx95KS) bzw. 45 MPa (F112M) und ein sprödes Bruchverhalten, was auf die Rissbildung an der Faser-Matrix-Grenzfläche bei der Pyrolyse zurückzuführen ist (siehe Abbildung 42).

Bei den kapillarsilizierten Verbundwerkstoffen mit PEEK-Precursoren ist der Einfluss freiliegender Kohlenstofffaseroberflächen deutlich sichtbar. Die bei der Grünkörperformgebung unvollständig infiltrierten Faserbündel mit dem PEEK KT820FP-Precursor führen zu einem Festigkeitsverlust von 67 % im Vergleich zu den C/C-SiC-Proben mit KT880FP Precursor.

Tabelle 10: Übersicht der 4-Punkt-Biegefestigkeit von C/C-SiC-Proben mit unterschiedlichen C-Precursoren.

C-Precursor	4-Pkt-Biegefestigkeit im C/C-SiC-Zustand / MPa	Bemerkungen
4000TF	-	Geringe Festigkeit, hohe Sprödigkeit, keine Probenpräparation möglich
Bx95KS	43 ± 4	Sprödes Bruchverhalten, geringe Festigkeit
F112M	45 ± 5	Sprödes Bruchverhalten, geringe Festigkeit
F45	-	Geringe Festigkeit, hohe Sprödigkeit, keine Probenpräparation möglich
KT820FP	104 ± 6	-
KT880FP	173 ± 5	-
U1000	131 ± 7	-



4.1.3 Zusammenfassung

Die Auswahl der thermoplastischen Matrixprecursoren für eine weiterführende Charakterisierung resultiert in die beiden Polymere PEEK KT880FP und PEI U1000.

Die Biopolymere Arboform LV3 und LV100 resultieren ebenso wie das Polymer PPA M1000 in einen zu geringen Kohlenstoffrückstand. Die pechbasierten Precursoren Bx95KS und F112M zeigen bei der Pyrolyse eine ausgeprägte Abschrumpfung der Matrix von der Faser, was zu einem starken Faserangriff bei der abschließenden Flüssigsilizierung und in ein sprödes Bruchverhalten bei geringer Festigkeit im finalen C/C-SiC-Werkstoff führt.

Das ligninbasierte Biopolymer F45 und das Polyamidimid 4000TF zeigen ebenso wie PEEK KT820FP eine unzureichende Faserbündelinfiltration beim gewählten Grünkörperformgebungsprozess. Auch hier kommt es durch den fehlenden Faserschutz bei einer abschließenden Silizierung zu einer Faserkonvertierung, einhergehend mit einer geringen Festigkeit.



4.2 Unterschiede der Fest- und Flüssigphasenpyrolyse: Auswirkungen auf die Mikrostruktur von C/C-SiC- Werkstoffen

In kommerziellen C/C- und C/C-SiC-Werkstoffen kommen üblicherweise duromere Kohlenstoffprecursoren zum Einsatz. Wie in den Kapiteln „2.3.3 Duromere Kohlenstoffprecursoren“ und „2.3.4 Thermoplastische Kohlenstoffprecursoren“ beschrieben, weisen Thermoplaste und Duromere aufgrund ihrer unterschiedlichen Molekülstruktur ein stark unterschiedliches Verhalten bei Erwärmung auf. Da die duromeren Polymere quervernetzt sind, zeigen sie eine Festphasenpyrolyse, d.h. der Weg vom Polymer zum vorerst amorphen Kohlenstoff verläuft stets als Feststoff. Im Gegensatz dazu besitzen die Thermoplaste einen Glasübergangspunkt bzw. Schmelzpunkt, nach deren Überschreiten das Polymer als Schmelze vorliegt. Dieses Verhalten führt zu einer Flüssigphasenpyrolyse, bei der die Matrix zwischen Glasübergangspunkt bzw. Schmelzpunkt und dem kondensierten Kohlenstoff in schmelzflüssiger Form vorliegt.

Ein direkter Vergleich der beiden Polymere PEI U1000 und PEEK KT880FP mit dem Duromer Bakelite 6109 als Kohlenstoffprecursor ist in Abbildung 46 dargestellt. Die stabförmigen Proben mit einer Länge von 100 mm wurden ohne Werkzeug mit identischer Ausgangsgeometrie und gleichem Faservolumengehalt pyrolysiert.

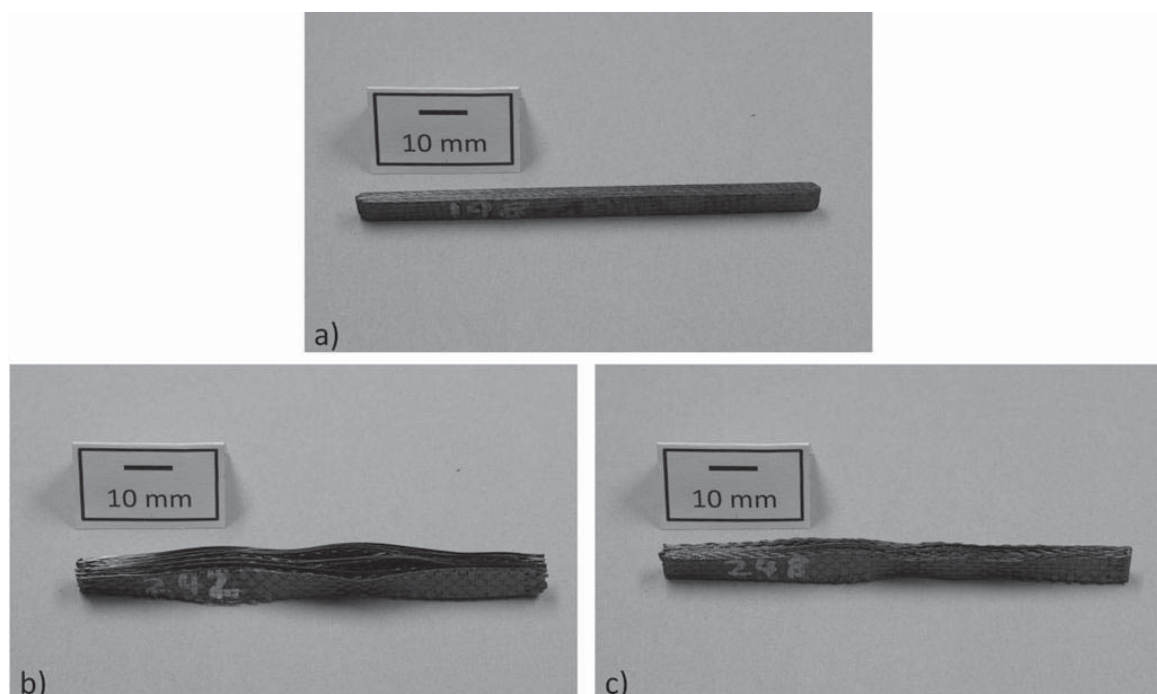


Abbildung 46: Vergleich der makroskopischen Deformation von duromeren und thermoplastischen CFK-Werkstoffen bei der Pyrolyse ohne Formwerkzeug: a) Phenolharzprecursor Bakelite 6109, b) PEI U1000, c) PEEK KT880FP.



Die phenolharzbasierte Probe in Abbildung 46 a) zeigt keine makroskopische Geometrieänderung, während die beiden Thermoplastproben eine starke Deformation und Delamination nach der Pyrolyse aufweisen.

Durch eine externe Stabilisierung, z.B. in Form von Graphit-Brennhilfsmitteln, kann eine stabile und reproduzierbare Pyrolyse und Formerhaltung erreicht werden, wie es in der vorliegenden Arbeit bei allen Thermoplastprecursoren durchgeführt wird (Siehe Abbildung 30 auf Seite 45).

Festphasenpyrolyse

Neben den offensichtlichen makroskopischen Auswirkungen des Erschmelzens stellt sich eine unterschiedliche Mikrostruktur bei Verwendung von Thermoplasten im Vergleich zu Duromeren ein. In Abbildung 47 ist die Mikrostruktur eines phenolharzbasierten C/C mit Leinwandgewebeverstärkung nach Auslagerung bei 1600 °C dargestellt. Es zeigt die typische Segmentierung der Kohlenstofffaserbündel durch die Schrumpfung der Matrix aufgrund von Massenverlust und Dichtezunahme bei der Pyrolyse.

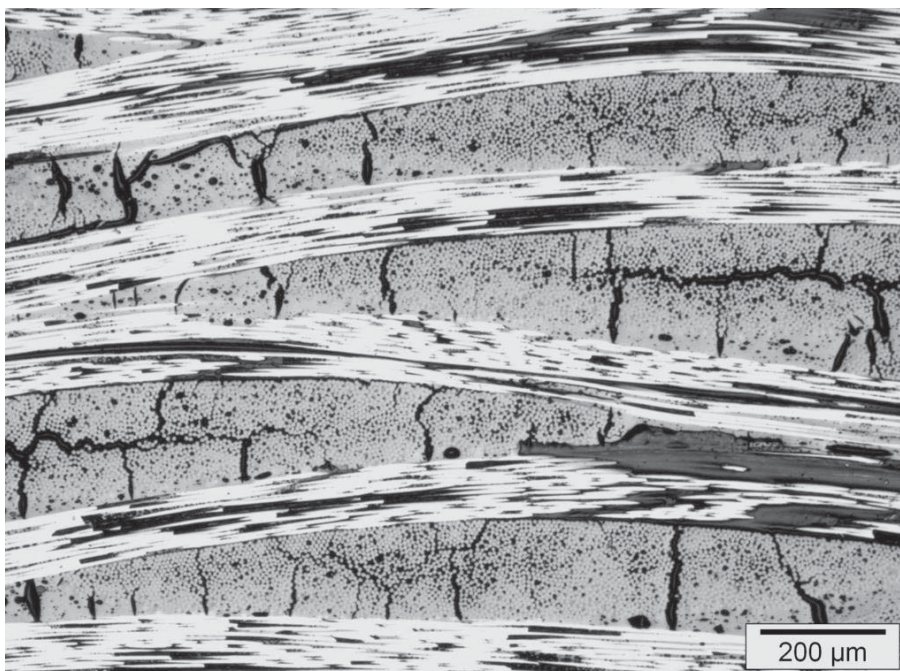


Abbildung 47: Mikrostruktur eines C/C-Werkstoffs mit dem duromeren Phenolharzprecursor Bakelite 6109 nach Graphitierung bis 1600 °C.

Diese Mikrostrukturentwicklung eines C/C-Werkstoffs basierend auf einer warmhärtenden und kondensationsvernetzenden Duromermatrix, wie z.B. Phenolharz, ist schematisch in Abbildung 48 dargestellt.



Bei Raumtemperatur (RT) liegen im CFK-Grünkörper Zugspannungen in der Matrix und Druckspannungen in der Kohlenstofffaserverstärkung vor. Das kann anhand der Abkühlung des Grünkörpers von der Vernetzungstemperatur und dem höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Polymers im Vergleich zur Kohlenstofffaserverstärkung gefolgert werden (Abbildung 48 a). Die teilweise zu beobachtende Porosität in Form von abgerundeten, geschlossenen Poren im Matrixbereich liegt bereits im CFK-Zustand vor und wird bei der Kondensationsvernetzung gebildet. Die Ausprägung ist abhängig vom gewählten Precursor und den Prozessbedingungen bei der CFK-Formgebung. Sie wird zum einen durch die niedermolekularen Abspaltungsprodukte bei der Polykondensation hervorgerufen, zum anderen kann sie gezielt über Additivierung des Harzes eingestellt werden. Niedermolekulare Additive gehen bei der Härtungstemperatur in die Gasphase über und resultieren in geschlossenen Poren im CFK-Zustand.

Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Spannungen reduziert, bis sie bei Erreichen der Formgebungstemperatur (T_f) annähernd verschwinden (Abbildung 48 b). Wird die Formgebungstemperatur überschritten, bilden sich durch die weitere Ausdehnung des Polymers aufgrund des höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu den Kohlenstofffasern Druckspannungen im Polymer aus und umgekehrt Zugspannungen in den Fasern (Abbildung 48 c). Massenverlust und Dichtezunahme der Matrix bei einsetzender Pyrolyse (Beginn bei Zersetzungstemperatur T_z) führt aufgrund der damit verbundenen Volumenkontraktion in der Matrix wieder zu Zugspannungen in diesem Bereich.

Bei weiter fortschreitender Konvertierung der Matrix werden diese Zugspannungen in Form von Rissen mit scharf ausgeprägten Rissflanken in der Matrix abgebaut (Abbildung 48 d). Aufgrund der Festphasenpyrolyse bleiben Poren aus dem CFK-Formgebungsprozess auch nach der Umwandlung zum C/C-Zustand erhalten. Sie können anhand der abgerundeten Porenflächen deutlich von den scharfen Rissen, die bei der die Pyrolyseschrumpfung entstehen, unterschieden werden.

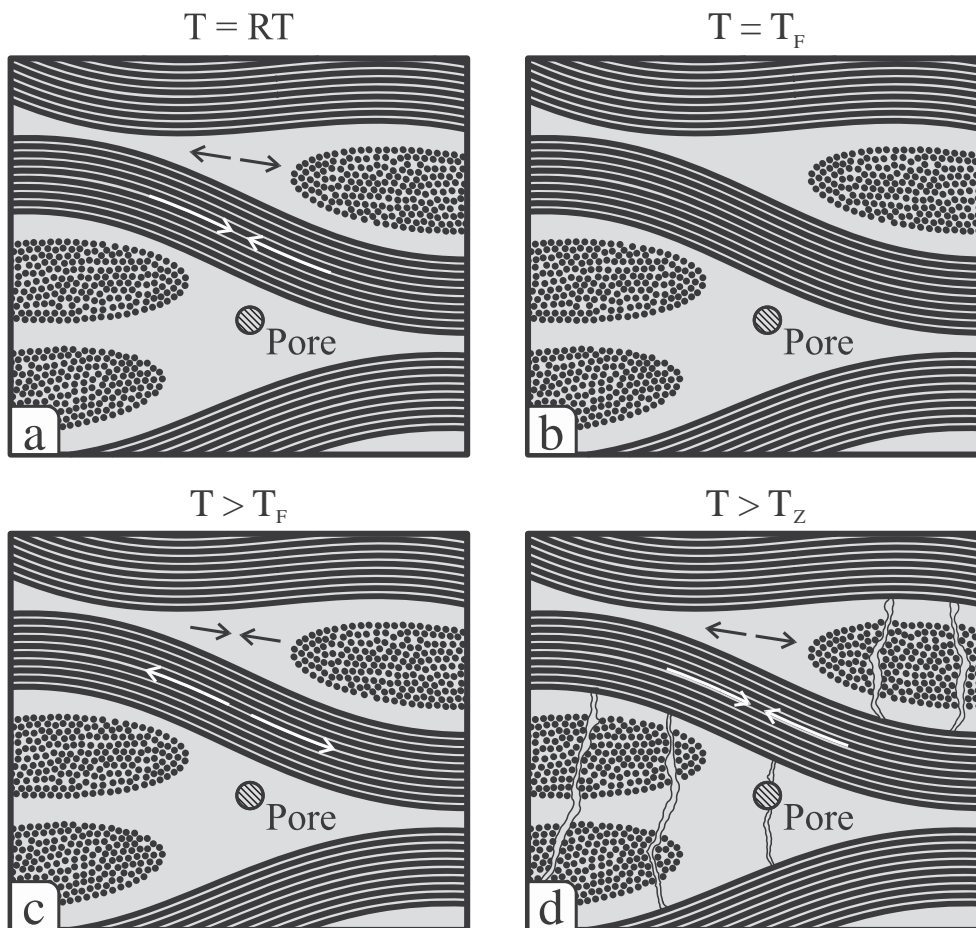


Abbildung 48: Modell der Duromerpyrolyse: Mikrostrukturentwicklung und Spannungsverteilung in Faser und Matrix.

Flüssigphasenpyrolyse

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 49 die Mikrostruktur von C/C-SiC mit U1000-Precursor nach der Graphitierung bei 1600 °C dargestellt, anhand derer beispielhaft die Eigenschaften der C/C-Mikrostruktur mit thermoplastischen Precursoren erklärt werden kann. Auch hier zeigen sich Segmentierungsrisse innerhalb der Faserbündel, die auf die gleichen Gründe wie bei den phenolharzbasierten Werkstoffen zurückzuführen sind. Ein offensichtlicher Unterschied ist die vorliegende Makroporosität in den matrixreichen Faserkreuzungspunkten des Gewebes (Zwickelbereiche). Im Gegensatz zu den scharf ausgeprägten Rissoberflächen zeigt sich hier eine abgerundete Oberfläche an den Makroporen, die erst nach der Pyrolyse beobachtet werden können und im CFK-Zustand nicht vorliegen. Scharfkantige Oberflächen sind auf eine Entstehung im Feststoff zurückzuführen, abgerundete Oberflächen deuten auf eine Entstehung in der Flüssigphase hin.

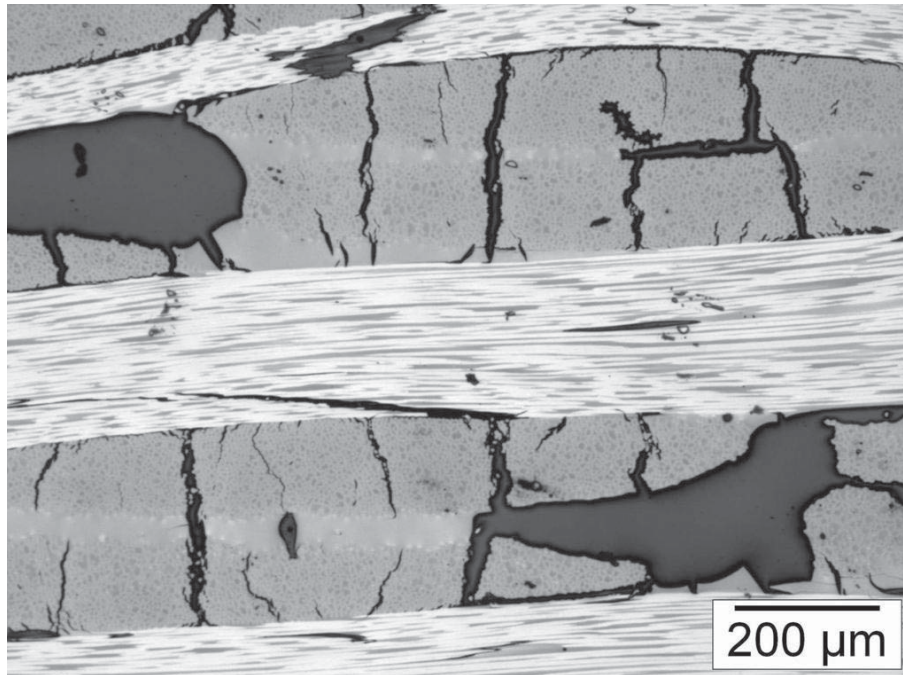


Abbildung 49: Mikrostruktur eines C/C-Werkstoffs mit U1000-basierter Kohlenstoffmatrix nach Carbonisierung bis 1600 °C.

Anhand der Mikrostruktur der C/C-Werkstoffe und der ablaufenden Prozesse kann ein Modell der Pyrolyse und der Mikrostrukturentwicklung von thermoplastbasierten C/C-Werkstoffen entwickelt werden, wie es schematisch in Abbildung 50 dargestellt ist.

Bei Raumtemperatur liegen im CFK-Grünkörper Zugspannungen in der Polymermatrix und Druckspannungen in den Kohlenstofffasern vor, wie es schon im duromeren System diskutiert wurde (Abbildung 50 a). Auch hier ist die Begründung der Unterschied des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Faser und Matrix und der Abkühlung des CFK-Körpers von der Formgebungstemperatur auf Raumtemperatur mit erstarrter Matrix. Diese Spannungen sind nicht mehr vorhanden, wenn die Schmelztemperatur (T_M) des Polymers erreicht ist (Abbildung 50 b). Die Pyrolyse setzt im schmelzflüssigen Zustand unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen bei Zersetzungstemperatur T_Z ein (siehe Kapitel „4.1.1 Pyrolyseverhalten“). Die Pyrolysegase können innerhalb der Polymerschmelze großvolumige Poren ausbilden (Abbildung 50 c). Diese bevorzugten Stellen werden von matrixreichen Zwickelbereichen gebildet, wo sich die Abspaltungsprodukte in der Schmelze sammeln. Der Großteil der Abspaltungsprodukte kann durch die Polymerschmelze in Form von Gasblasen an die Bauteiloberfläche wandern. Aufgrund des weiterhin schmelzflüssigen Zustands der Matrix ist der Werkstoff spannungsfrei.

Bei weiter fortschreitender Pyrolyse und Kondensation zum amorphen Kohlenstoff erhöht sich die Viskosität des Matrixprecursors, bis die Matrix wieder zum Feststoff konvertiert (T_S). Die weiter voranschreitende Schrumpfung der Matrix durch weitere



Dichtezunahme und Massenverlust führt zusammen mit der Schrumpfungsbehinderung durch die Kohlenstofffasern zu einer Rissbildung innerhalb der Faserbündel (Abbildung 50 d). Die scharfe Rissoberfläche ist ein Hinweis auf den Feststoffcharakter der Matrix in diesem Prozessstadium. Die entstehenden Risse bilden ebenfalls Entgasungskanäle für die Abspaltungsprodukte in den Makroporen, die so geöffnet werden.

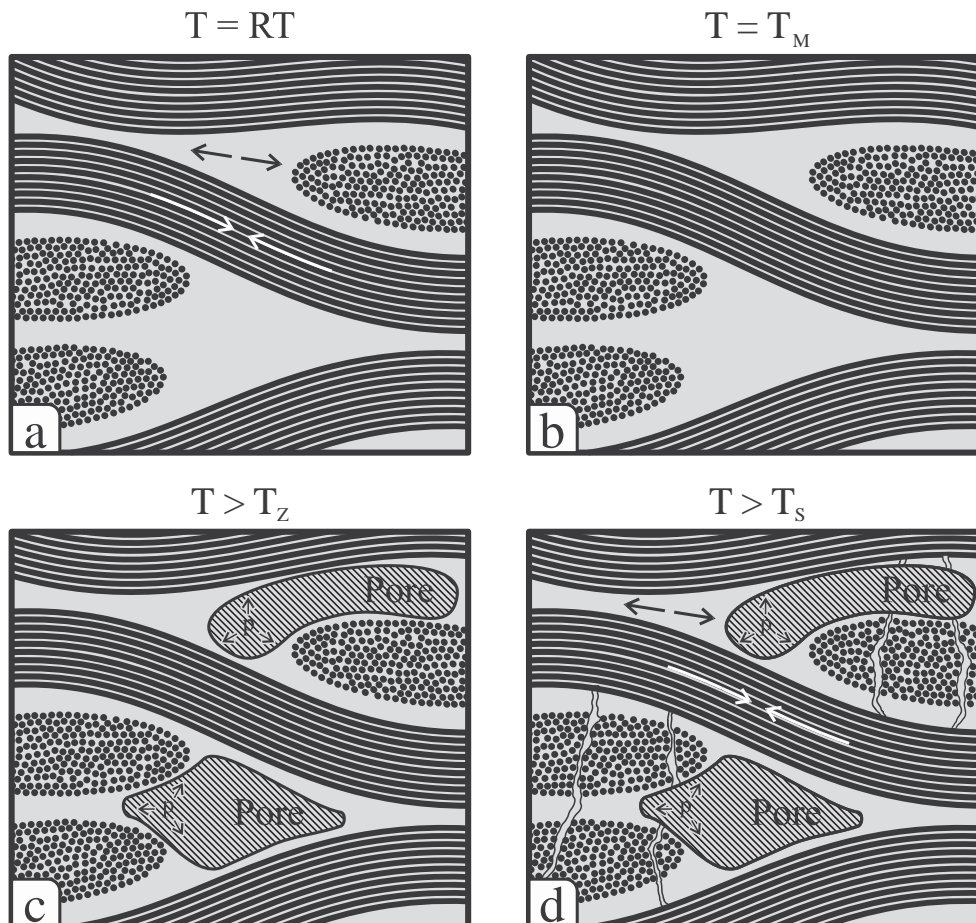


Abbildung 50: Modell der Thermoplastpyrolyse. Mikrostrukturentwicklung und Spannungsverteilung in Faser und Matrix.



4.3 Werkstoffdesign durch Anpassung der Faser-Matrix-Grenzfläche

4.3.1. Einfluss einer thermischen Faservorbehandlung auf die Kohlenstofffasern

Wie in Kapitel 2.3.7 erläutert, kann durch eine thermische Behandlung von Kohlenstofffasern in inerter Atmosphäre die polymere Schlichte auf der Faseroberfläche sowie die mittels Oxidation aufgebrachten Sauerstoffgruppen (funktionelle Gruppen) auf der Faseroberfläche ganz oder teilweise entfernt werden. Auf diese Weise kann die chemische Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix gezielt beeinflusst werden.

Des Weiteren resultiert eine thermische Behandlung oberhalb der Faserherstellungstemperatur zu einer Umordnung des Kohlenstoffs, der mit zunehmender Behandlungstemperatur eine gesteigerte Ordnung aufweist. Im Folgenden sollen die Effekte einer thermischen Faservorbehandlung (FVB) auf die Faseroberflächenstruktur und deren chemische Zusammensetzung sowie die mechanischen Fasereigenschaften näher untersucht werden.

Fasertopografie und Oberflächenchemie

Eine mögliche topografische Beeinflussung der Faseroberfläche durch die thermische Auslagerung zwischen 400 °C und 1600 °C wird mittels Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie untersucht.

REM-Aufnahmen der untersuchten Kohlenstofffasern nach thermischen Faservorbehandlungen und eine Faseroberfläche im Anlieferungszustand mit Schlichte zeigt Abbildung 51. Die Fasern zeigen identische Oberflächen mit ungleichmäßigen Vertiefungen parallel zur Faserachse. Diese Vertiefungen sind maßgeblich auf die Schrumpfung bei oxidativer Stabilisierung und Pyrolyse nach dem Spinnprozess der Fasern zurückzuführen [190, 191].

Ein Einfluss durch die Epoxidharzschlichte kann nicht beobachtet werden, was u.a. an der geringen Wandstärke der Beschichtung liegen kann. Ausgehend von einem Schlichteanteil von 1,5 m.-% (Herstellerangabe) sowie der Annahme von perfekt runden Fasern mit einer Dichte von 1,76 g/cm³ und einem Durchmesser von 7 µm ergibt sich eine theoretische Dicke der Epoxidharzbeschichtung (Feststoffdichte 1,2 g/cm³) von 39 nm (siehe Formel (24)).



$$\begin{aligned}
 d_S = r_{S+F} - r_F &= \sqrt{\frac{\frac{a_S}{a_F} \cdot \rho_F \cdot r_F^2}{\rho_S} + r_F^2} - r_F \\
 &= r_F \cdot \left(\sqrt{\frac{\frac{a_S}{a_F} \cdot \rho_F}{\rho_S} + 1} - 1 \right)
 \end{aligned} \tag{24}$$

d_S Schichtdicke der Schlichte

r_{S+F} Gesamtradius Faser und Schlichte

r_F Radius Faser

a_S Schlichte – Massenanteil = 0,015

a_F Faser – Massenanteil = 0,985

ρ_F Feststoffdichte Faser = 1,76 g/cm³

ρ_S Feststoffdichte Schlichte = 1,2 g/cm³

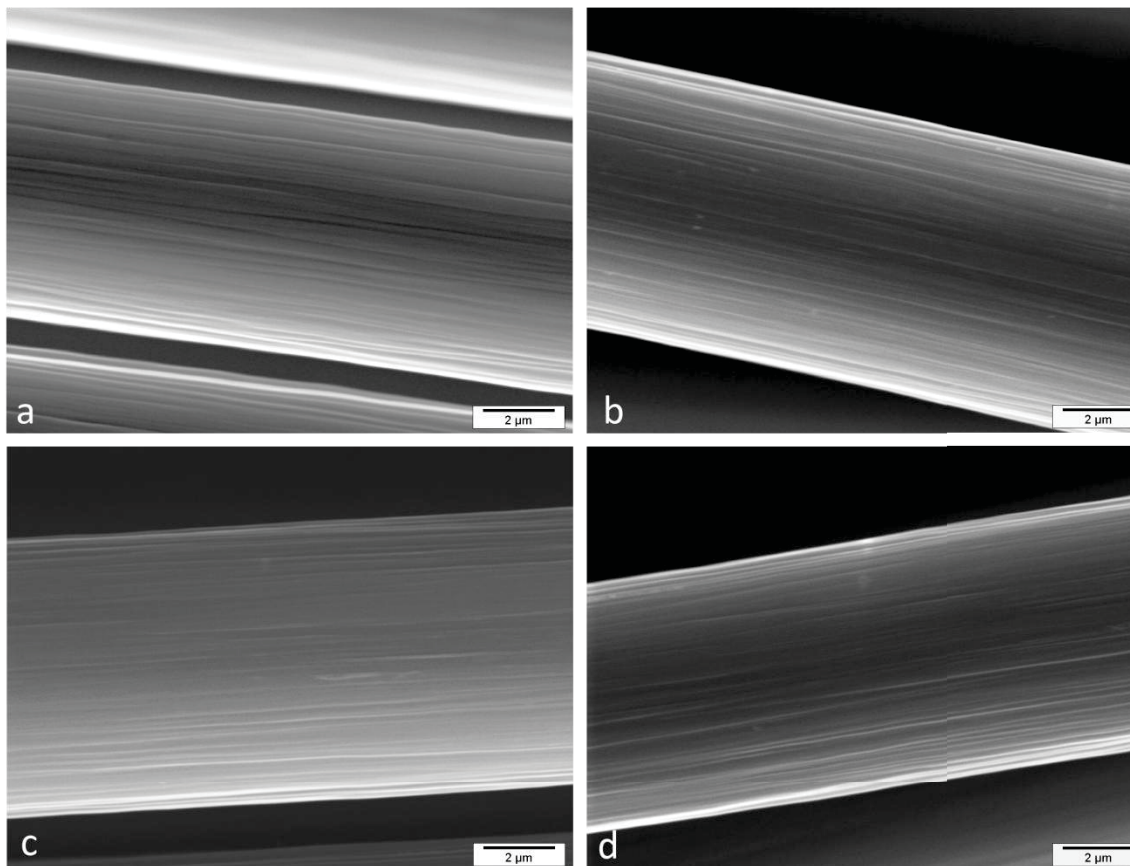


Abbildung 51: REM-Aufnahmen der Oberfläche von HTA-Kohlenstofffasern a) im Lieferzustand und nach thermischer Vorbehandlung bei b) 400 °C, c) 800 °C und d) 1600 °C in N₂-Atmosphäre.



Die Untersuchung der Faseroberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop liefert keine quantitativen Informationen zur Faseroberflächentopographie, weshalb weitergehende Vergleiche mit dem Rasterkraftmikroskop erfolgen. Das Ergebnis der Scans ist eine zweidimensionale Oberfläche mit Höheninformationen, wie sie repräsentativ in Abbildung 52 am Beispiel einer HTA-Kohlenstofffaser im Lieferungszustand mit Epoxidharzschichte dargestellt ist. Die Auswertung erfolgt wie im Kapitel "3.2.4 Rasterkraftmikroskopie" beschrieben.

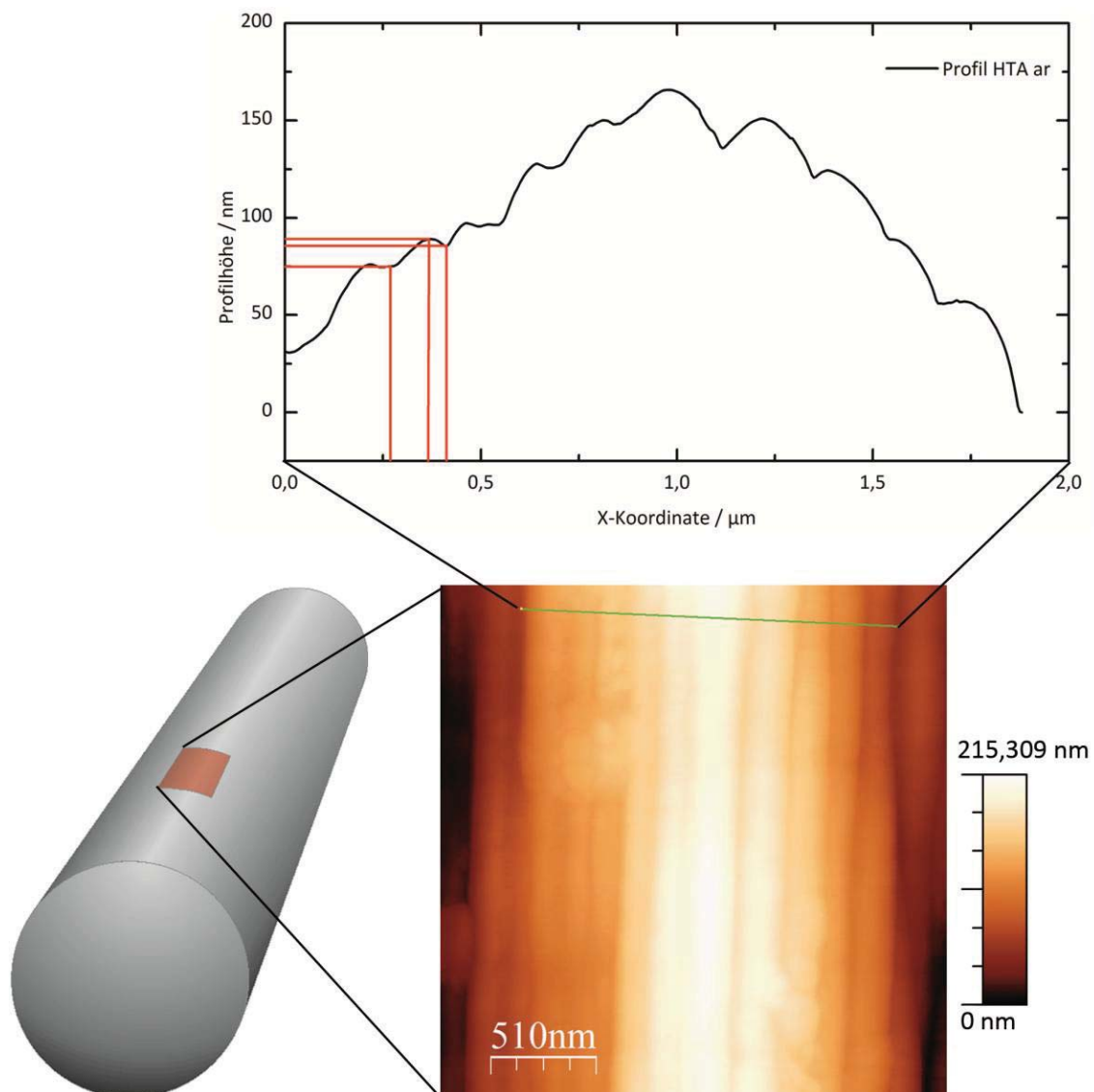


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Messposition auf der Faseroberfläche bei der Rasterkraftmikroskopie an Kohlenstofffasern sowie ein exemplarisches Ergebnis der Oberflächenmessung an einer HTA-Kohlenstofffaser im Lieferungszustand; die Auswertung des Linien-Scans (X-Y-Höhenprofil oben) ist mit roten Linien eingezeichnet.

Die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopieuntersuchungen an HTA-Kohlenstofffasern ist in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Beobachtungen der REM-Untersuchung können mit



dieser Methode bestätigt werden. Es können bei den unterschiedlich vorbehandelten Proben keine Veränderungen der Oberflächentopographie festgestellt werden. Die mittlere Strukturbreite beträgt bei den untersuchten Fasern $0,19 \mu\text{m}$ im Ausgangszustand und bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ Faservorbehandlungstemperatur bzw. $0,20 \mu\text{m}$ nach einer Faservorbehandlung von $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei dieser Beobachtung muss die im Vergleich zur Mittelwert hohe Streuung der Ergebnisse beachtet werden, die auf die stark unregelmäßige Oberflächenstruktur zurückzuführen ist. Die Strukturhöhe liegt mit Mittelwerten von $15,5 \text{ nm}$ im Lieferzustand (a.r.) bis $17,5 \text{ nm}$ in einem sehr engen Bereich.

Tabelle 11: Strukturkenngößen von HTA-Kohlenstofffasern im Ausgangszustand (a.r.) und nach thermischer Auslagerung bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt mittels Rasterkraftmikroskopie.

FVB / $^\circ\text{C}$	Strukturbreite / μm	Strukturhöhe / nm
a.r.	$0,19 \pm 0,08$	$17,4 \pm 4,4$
400	$0,19 \pm 0,06$	$15,5 \pm 8,7$
800	$0,20 \pm 0,05$	$17,5 \pm 7,3$

Die Zusammensetzung der Oberfläche wird mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Dieses Messverfahren zeigt eine sehr hohe Oberflächensensivität und eignet sich deshalb sehr gut, um Fremdatomkonzentrationen auf Faseroberflächen zu bestimmen [192 bis 195]. Ein Vergleich der ermittelten Spektren nach einer Auslagerung der Kohlenstofffasern bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 53 gezeigt. Das Spektrum der $800 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe ist um 20.000 s^{-1} auf der y-Achse versetzt, um die Lesbarkeit der Abbildung zu erleichtern.

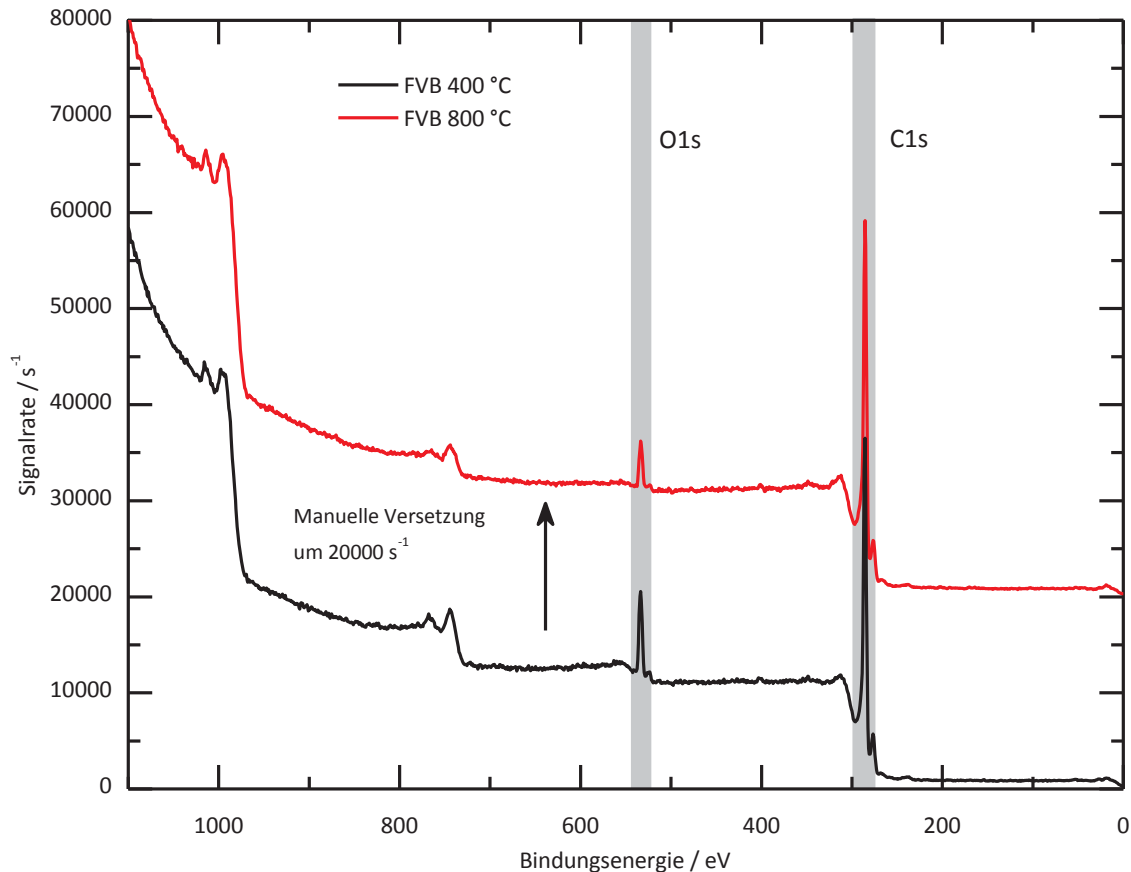


Abbildung 53: XPS-Spektrum von HTA-Kohlenstofffasern nach einer Faservorbehandlung bei 400 °C und 800 °C mit Markierung der O1s und C1s Signale. Die Spektren wurden um 20.000 s⁻¹ verschoben, um die Lesbarkeit zu erleichtern.

Die Zählrate der Elektronen ist auf der y-Achse aufgetragen, die Bindungsenergie auf der x-Achse. Neben den scharfen Signalen der Elemente sind auch die nichtelastisch gestreuten Elektronen und Sekundärelektronen in Form einer Stufe nach jedem Elementsignal zu erkennen. Der Grund ist die Wechselwirkung der emittierten Photoelektronen mit der untersuchten Probe, die bei nichtelastischer Streuung zu einer Abnahme der kinetischen Energie der Elektronen führt. Im Spektrum werden diese Elektronen dann mit erniedrigter Energie aufgezeichnet, was in einem Anwachsen der Zählrate bei höheren Bindungsenergien resultiert. Die Proben zeigen deutliche C1s-Signale zwischen 280 eV und 290 eV sowie O1s-Signale im Bereich zwischen 528 eV und 538 eV. Des Weiteren sind C1s und O1s Mg-K_α-Satelliten bei geringerer Bindungsenergie vor den jeweiligen Hauptsignalen zu finden sowie die *shake-up* Peaks nachfolgend zu den jeweiligen Hauptsignalen. Zwischen 700 und 800 eV sowie ab ca. 1000 eV verursachen die Auger-Elektronen des Sauerstoffs bzw. Kohlenstoffs einen starken Anstieg der Zählrate. Die quantitative Auswertung der Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Faservorbehandlungstemperatur ist in Abbildung 54 zusammengefasst.



Die Ergebnisse verschiedener Messreihen und dafür verwendete unterschiedliche Spektrometer sind farblich gekennzeichnet.

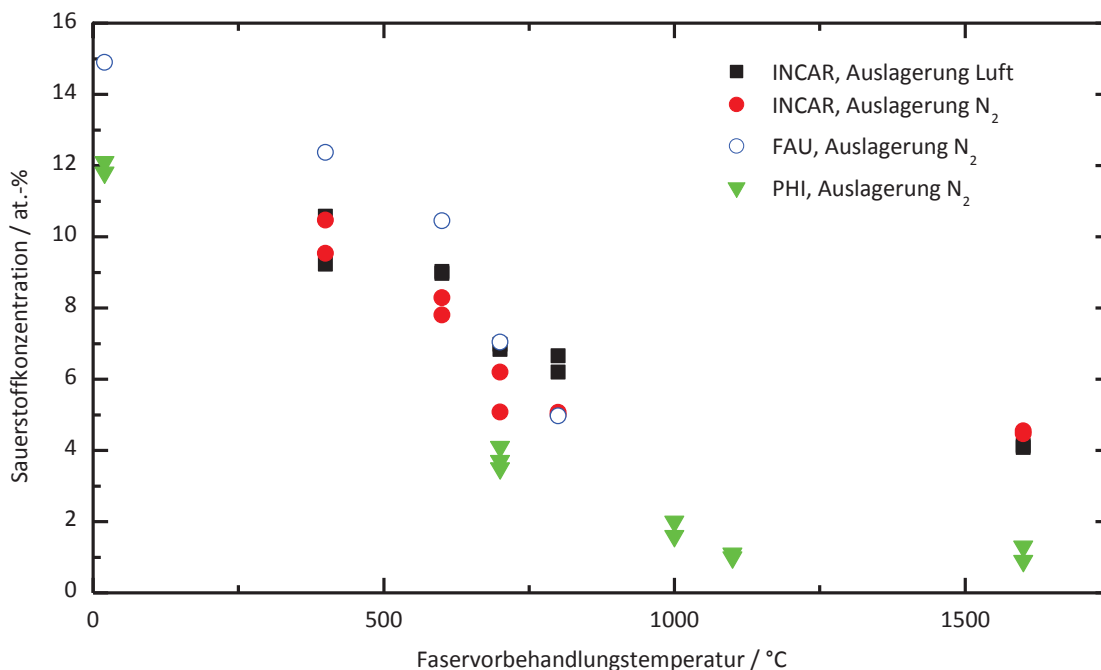


Abbildung 54: Verlauf der Sauerstoffkonzentration von thermisch vorbehandelten Kohlenstofffasern in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur.

Die thermische Faserauslagerung in inerter Stickstoffatmosphäre führt zu einem sukzessiven Abbau der funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Faseroberfläche. Die Sauerstoffkonzentration wird von 12-15 at.-% im chemisch entschichteten Ausgangszustand auf unter 2 at.-% nach Behandlung bei 1100 °C bzw. 1600 °C reduziert. Die Kohlenstofffaseroberfläche wird mit steigender Faservorbehandlungstemperatur unpolar. Ein eindeutiger Einfluss durch die Auslagerungsbedingungen in Stickstoff- oder Luftatmosphäre, der durch eine zeitabhängige Neubelegung der Kohlenstoffoberfläche mit Sauerstoff hervorgerufen wird, kann nicht nachgewiesen werden.

Die Messergebnisse streuen in einer gewissen Bandbreite für identisch vorbehandelte Probenotypen. Das kann zum einen auf die leicht variierenden Messbedingungen mit den drei Messgeräten zurückzuführen sein. Zum anderen kommt hier der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Kohlenstofffaserbündel zum Tragen. Bei allen Messungen wurden Oberflächenbereiche im einstelligen mm²-Bereich gescannt, d.h. die Ergebnisse wurden an nicht ebenen Faserbündeln und Zwickelbereichen ermittelt. Da die XPS-Methode sehr oberflächensensitiv ist, hat der Winkel zwischen Probenoberfläche und Sensor einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Bei kleineren Winkeln steigt die Oberflächensensitivität weiter an, da die generell energiearmen Elektronen einen weiteren Weg durch die Probe zurücklegen müssen und so aus tieferen Probenbereichen nicht mehr an die Oberfläche und den Analysator dringen können. Die



Wahrscheinlichkeit für eine energieverzehrende Wechselwirkung der detektierbaren Elektronen steigt an.

Bei winkelaufgelösten Messungen wird dieser Zusammenhang ausgenutzt, um z.B. Konzentrationsgradienten oder Schichtdicken mittels XPS zu bestimmen [196, 197]. Bei den vorliegenden Messergebnissen an Kohlenstofffasergeweben führt dieser Effekt dazu, dass die gekrümmten Oberflächen variierende Winkel zum Analysator aufweisen, d.h. die Sensitivität für die dünne Sauerstoffschicht auf der Oberfläche variiert leicht je nach Probenbereich. Der detektierte Sauerstoff befindet sich auch nur auf den Faseroberflächen, wie Messungen an Proben mit Argonsputterbehandlung gezeigt haben. Die Ergebnisse im direkten Vergleich mit nicht besputterten Proben sind in Tabelle 12 dargestellt. Der Sauerstoffanteil liegt nach dem Besputtern unterhalb der Nachweisgrenze. Der gemessene Stickstoffanteil steigt nach dem Sputtern leicht an. Das ist auf den PAN-Precursor zurückzuführen. Bei der Pyrolyse der PAN-Fasern zur Kohlenstofffaser werden die im Polymer enthaltenen Stickstoffatome in das Kohlenstoffgitter stabil eingebaut, die auch nach einer Auslagerung bei 1600 °C nicht entfernt werden.

Tabelle 12: Vergleich der Atomkonzentrationen ermittelt mittels XPS an C-Fasern nach FVB von 1600 °C vor und nach dem Sputtern mit Argonionen (1 min).

Probe	C 1s/ at.-%	N 1s / at.-%	O 1s / at.-%
HTA FVB 1600 °C	98,8	0,3	0,9
HTA FVB 1600 °C nach Sputtern	98,9	1,0	<0,1

Die XPS-Analyse bietet die Möglichkeit, eine Entfaltung der O1s- und C1s-Signale vorzunehmen und einzelnen Sauerstoffverbindungen zuzuweisen sowie diese zu quantifizieren. Die Methode geht auf erste Arbeiten von Clark *et al.* zurück, die theoretische Betrachtungen und praktische Versuche mittels XPS an Polymerwerkstoffen durchführten [198, 199]. Dieses Verfahren wurde zwar bereits für Kohlenstoffwerkstoffe wie Graphit [200], Nanotubes [201, 202], Ruß [203] oder Kohlenstofffasern [147, 192, 204, 205] angewandt. Es existiert jedoch keine einheitliche Meinung zur Zuweisung der Energieniveaus der jeweiligen Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen oder der Funktionen, mit der der Fit durchgeführt wird.

So werden neben Fits der O1s-Peaks mit zwei Funktionen für einfach und doppelt gebundenen Sauerstoff [202] auch Fits mit drei [205] oder fünf [192] Funktionen angewandt. Neben der unterschiedlichen Anzahl der Funktionen werden auch verschiedene mathematische Funktionen, wie Gauß- und Lorentzfunktionen sowie Kombinationen daraus, jeweils mit unterschiedlichen Anteilen und unterschiedlich stark ausgeprägten Asymmetrien durch Variation der linken und rechten Halbwertsbreiten



(engl. *Full width at half maximum*, FWHM) der Einzelfunktionen verwendet [192, 193]. Durch die Vielzahl an Freiheitsgraden ist somit kein reproduzierbares Ergebnis basierend auf den gemessenen Signalen möglich, vielmehr ist das Ergebnis abhängig von den gewählten Parametern. Bei Untersuchung der kohlenstoffbasierten Faserwerkstoffe bei verschiedenen Temperaturen kommt weiterhin die Möglichkeit hinzu, dass die π - π^* -Wechselwirkung durch delokalisierte π -Elektronen im graphitischen Kohlenstoff aufgrund thermisch induzierter Änderungen im Kohlenstoffgefüge variiert werden. Die XPS-Signale der π - π^* -Wechselwirkung liegen beim C1s-Signal bei gleichen Energieniveaus wie die Signale, die durch die Sauerstoffbindungen hervorgerufen werden. Eine Quantifizierung der π - π^* -Wechselwirkung, die eine Subtraktion vom C1s-Signal und damit Trennung von den Sauerstoffsignalen ermöglicht, ist nicht möglich. Aus den genannten Gründen wird auf eine Entfaltung der O1s- und C1s-Signale und die Zuweisung zu funktionellen Gruppen verzichtet.

Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss einer thermischen Auslagerung auf die mechanischen Fasereigenschaften wird mittels Einzelfaserzugversuch ermittelt. Tabelle 13 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 13: Ergebnisse der Einzelfaserzugversuche an thermisch vorbehandelten Fasern ($n > 20$).

Auslagerungstemperatur / °C	Bruchdehnung / %	Bruchspannung / MPa	E-Modul / GPa
a.r.	1,54 ± 0,35	3745 ± 999	207 ± 23
400	1,57 ± 0,35	3861 ± 664	195 ± 20
700	1,63 ± 0,28	3618 ± 631	194 ± 19
1600	1,67 ± 0,33	3992 ± 733	218 ± 19

Die gemessenen Mittelwerte der Bruchdehnung steigen mit erhöhter Faservorbehandlungstemperatur leicht von 1,54 % im Ausgangszustand (a.r.) bis 1,67 % nach Auslagerung bei 1600 °C an. Die Mittelwerte der Bruchspannung befinden sich bis zu einer Faservorbehandlung von 1600 °C auf ähnlichem Niveau. Fasern, die bei 1600 °C ausgelagert wurden, zeigen eine leicht erhöhte Bruchspannung von 3992 MPa. Die Variation der Mittelwerte liegt innerhalb der hohen Standardabweichungen. Die E-Moduln liegen ebenfalls bei allen Proben auf ähnlichem Niveau.

Weitergehende Untersuchungen an Kett- und Schussfäden zeigen keine Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften. Zur Verifikation werden Einzelfaserzugversuche



Lieferzustand durchgeführt, wobei eine Festigkeit von 3740 ± 1047 MPa für den Schussfaden bzw. 3750 ± 966 MPa für den Kettfaden gemessen werden.

Anhand der Einzelfaserzugversuche kann gefolgert werden, dass sich durch eine Faservorbehandlung bis 1600 °C kein signifikanter Unterschied bei den mechanischen Eigenschaften der Fasern ergibt.

4.3.2 Einfluss einer thermischen Faserauslagerung auf die CMC-Eigenschaften

Mikrostruktur und Zusammensetzung

Die Beeinflussung der Mikrostruktur von gewebeverstärkten C/C-SiC mit PEEK KT880FP Precursor durch eine thermische Faservorbehandlung ist in Abbildung 55 dargestellt. Exemplarisch sind die Zustände mit einer Faservorbehandlung bei 400 °C, 600 °C, 800 °C und 1600 °C dargestellt. Die Werkstoffe bestehen aus den Kohlenstofffaserbündeln mit den zwei Faserorientierungen der Kohlenstofffasern in 0°- und 90°-Richtung (CF), der Kohlenstoffmatrix (CM) und mit Silizium (Si) sowie an den Grenzflächen zum Kohlenstoff mit Siliziumcarbid (SiC) gefüllten Bereichen. Ebenfalls sind feine Risse in der Mikrostruktur zu erkennen, welche bei Abkühlung nach der Siliziuminfiltration aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten entstehen [206].

Die PEEK-basierten Werkstoffe zeigen bis zu einer Faservorbehandlungstemperatur von 800 °C (Abbildung 55 a-c) keine deutliche Variation in der Mikrostruktur. Alle drei Werkstoffe zeigen die Kohlenstofffaserbündel, die von Si und SiC umgeben sind, sowie Segmentierungsrisse und wenige SiC-gefüllte Bereiche innerhalb der Faserbündel. Die Mikrostruktur des Werkstoffs nach einer Faservorbehandlung bei 1600 °C weist eine sehr starke Faserkonvertierung zu SiC auf. Sie tritt gleichmäßig im kompletten Faserbündel auf.

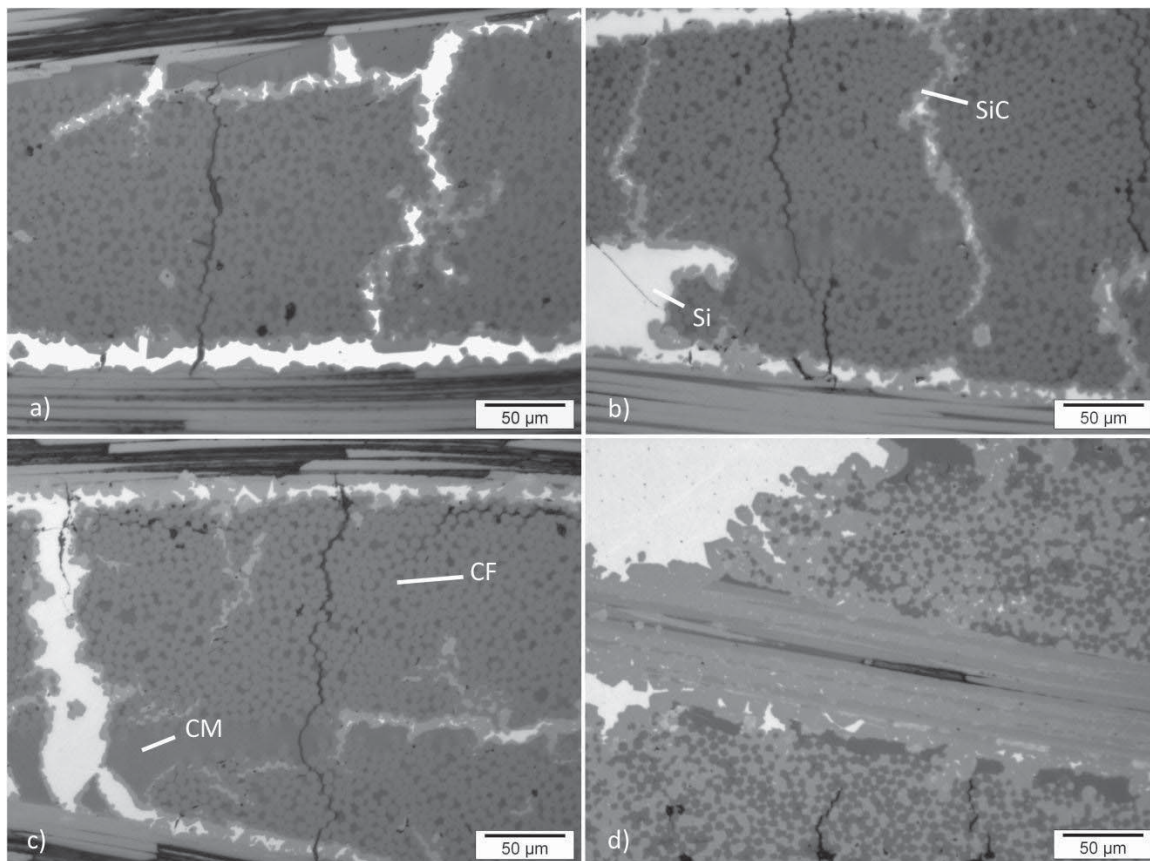


Abbildung 55: Mikrostruktur von PEEK KT880FP abgeleiteten C/C-SiC-Werkstoffen mit einer Faservorbehandlung von a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C und d) 1600 °C; CM: Kohlenstoffmatrix, CF: Kohlenstofffaser, Si: Silizium, SiC: Siliziumcarbid [207].

In Abbildung 56 sind die Mikrostrukturen von C/C-SiC mit PEI U1000-Precursor und Faservorbehandlungen bis 1600 °C zu sehen. Auch hier sind die Faserbündel mit den zwei Verstärkungsrichtungen zu erkennen, sowie Si- und SiC-Bereiche und Segmentierungsrisse. Im Vergleich zu den PEEK KT880FP-basierten Werkstoffen, zeigen die U1000-basierten Composites eine zunehmende Faserkonvertierung mit steigender Faservorbehandlungstemperatur. Die Mikrostrukturen der Proben mit einer Faservorbehandlung von 1600 °C sind mit beiden Kohlenstoffprecursoren sehr ähnlich.

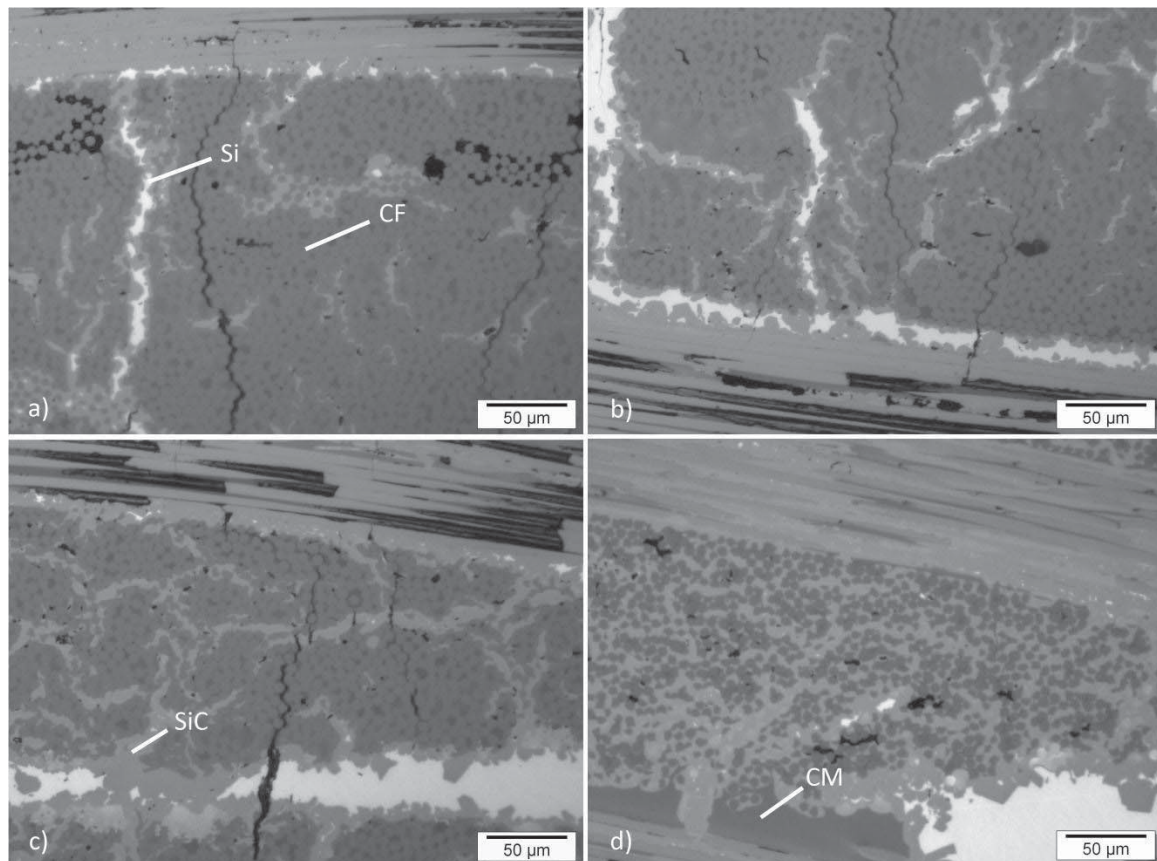


Abbildung 56: Mikrostruktur von PEI Ultem1000 abgeleiteten C/C-SiC-Werkstoffen mit einer Faservorbehandlung von a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C und d) 1600 °C; CM: Kohlenstoffmatrix, CF: Kohlenstofffaser, Si: Silizium, SiC: Siliziumcarbid [207].

Die Beobachtungen der Mikrostrukturuntersuchung können mit quantitativen Betrachtungen zur Zusammensetzung anhand der Ergebnisse der Rietveld-Auswertung und der Silizium-Massenaufnahme verifiziert werden. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Faservorbehandlungstemperatur mit PEEK KT880FP Precursor ist in Abbildung 57 a) zu sehen. Im Vergleich dazu sind die Ergebnisse mit PEI U1000 Precursor in Abbildung 57 b) dargestellt. Neben den Messpunkten ist jeweils ein logistischer Fit der Einzelkomponenten eingezeichnet. Die Beobachtungen der Mikrostrukturuntersuchungen können damit bestätigt werden. PEEK KT880FP-abgeleitete C/C-SiC Composites zeigen bis 800 °C kaum Variationen in der Zusammensetzung. Der Kohlenstoffanteil liegt im Bereich von 50 – 55 m.-%, die SiC-Fraktion im Bereich von 19 – 22 m.-% und der Si-Anteil zwischen 22 und 28 m.-%.

Ab einer FVB von 800 °C kommt es zu einer Reduktion des C- und Si-Anteils und dementsprechend zu einer starken Zunahme des SiC-Anteils, der kontinuierlich bis auf 59 m.-% bei einer FVB von 1600 °C ansteigt. Im Vergleich dazu zeigen Werkstoffe mit PEI U1000 Precursor ebenfalls die geringsten SiC-Anteile bei der geringsten Faservorbehandlungstemperatur von 400 °C. Hier besteht der Werkstoff aus 50 – 52 m.-% Kohlenstoff, 26 – 28 m.-% SiC und ca. 22 m.-% Si. Diese Zusammensetzung



bleibt auch bei einer FVB von 600 °C bestehen. Bei höheren Temperaturen ist eine stetige Zunahme des SiC-Anteils festzustellen, der ein Maximum von 58 m.-% bei einer FVB von 1600 °C erreicht.

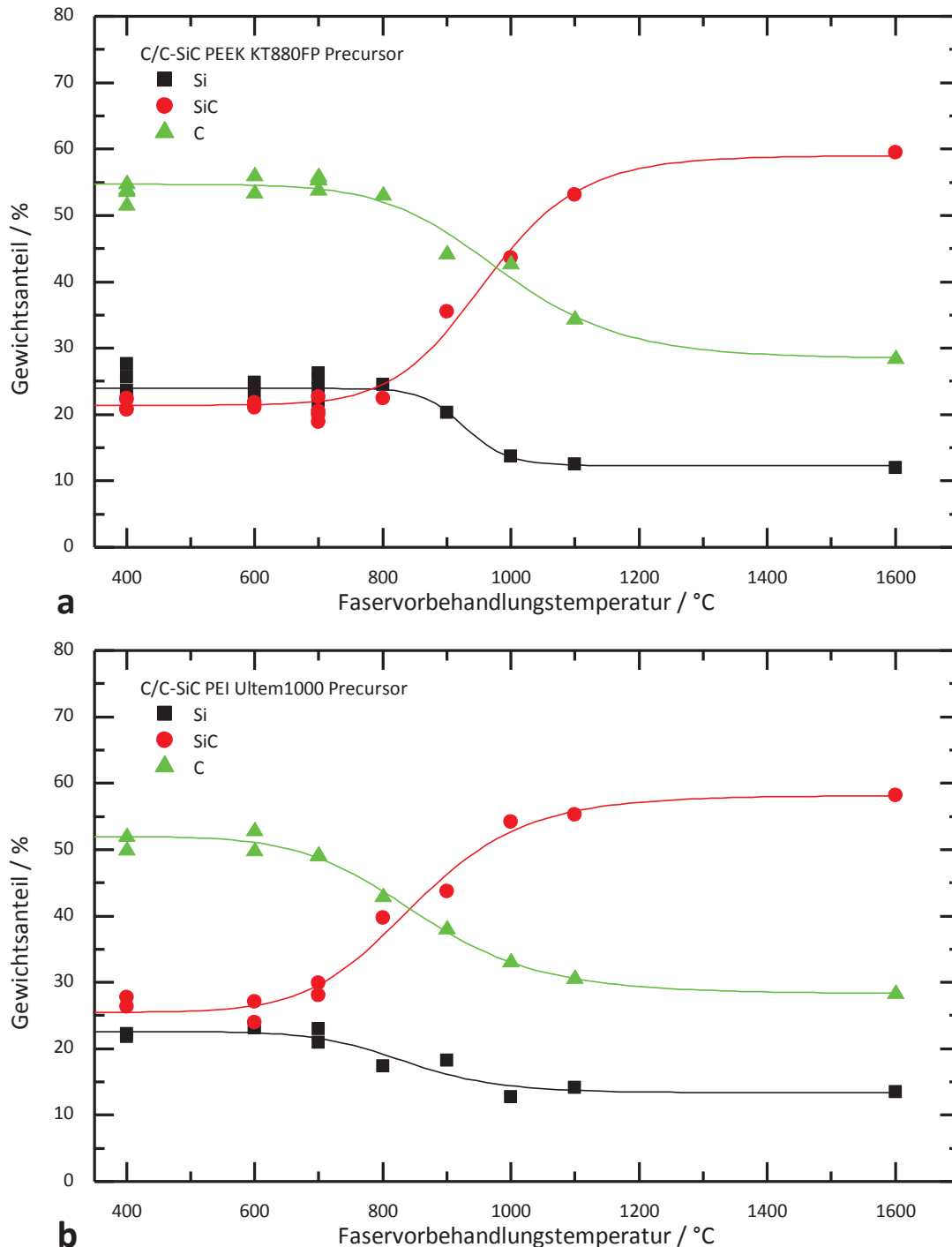


Abbildung 57: Zusammensetzung von C/C-SiC-Werkstoffen mit a) PEEK KT880FP und b) PEI U1000 Precursoren in Abhängigkeit der Faservorbehandlungstemperatur.



Die zur Verfügung stehende Kohlenstoffmasse vor der Silizierung ist bei allen getesteten Composites durch die identische Fasereinwaage und die festgelegte Geometrie der CFK-Grünkörper ähnlich. Eine Variation entsteht durch den unterschiedlichen Kohlenstoffrückstand zwischen den Precursoren PEI U1000 und PEEK KT880FP, der mit 56,3 m.-% für PEI U1000 bzw. 50,5 m.-% für PEEK KT880FP bis 1200 °C bestimmt wurde (vergleiche Abbildung 40 auf Seite 67). Die Variation in der Zusammensetzung bei beiden Werkstoffsystemen resultiert dementsprechend aus verschiedenen Porenstrukturen, welche bei der Pyrolyse entstehen. Sie werden maßgeblich durch zwei Einflussfaktoren bestimmt:

- Festigkeit der Matrix während der Pyrolyse und im C/C-Zustand bei weiterer Hochtemperaturbehandlung
- Faser-Matrix-Bindung

Die Festigkeit der Matrix während der Pyrolyse und im Kohlenstoffzustand bei der weiteren Temperaturbehandlung des C/C-Körpers wird durch den chemischen Bindungszustand während der Pyrolyse und im gebildeten Matrixkohlenstoff bestimmt. Da die beiden Matrixpolymere für die Versuchsreihe nicht variiert und auch stets identische Prozesse verwendet wurden, kann ein Einfluss der Matrixfestigkeit ausgeschlossen werden.

Die thermische Faservorbehandlung führt aber zu einer Variation der Faser-Matrix-Wechselwirkungen. Eine starke Faser-Matrix-Bindung während der Pyrolyse führt zu breiten Rissen mit dazwischenliegenden großen C/C-Bereichen, wie es in den Mikrostrukturen bei einer niedrigen Faservorbehandlungstemperatur von 400 °C zu erkennen ist. Je breiter die Risse, desto geringer ist das Verhältnis aus Rissoberfläche zu Rissvolumen, wobei nur an der Rissoberfläche SiC gebildet wird. Das restliche Volumen der Risse wird durch Si aufgefüllt.

Bei reduzierter Faser-Matrix-Anbindung steigt das Volumen an schmalen Rissen innerhalb der Faserbündel. Die maximal möglichen Spannungen während der Pyrolyse aufgrund der Schrumpfung der Polymermatrix werden wegen der reduzierten Faser-Matrix-Haftung verringert. Das hat kleinere Segmentierungsrisse mit reduzierten Rissabständen zur Folge [208]. Die für das schmelzflüssige Silizium zugängliche Kohlenstoffoberfläche steigt dadurch und die SiC-Bildung wird verstärkt. Der Zusammenhang zwischen Faservorbehandlungstemperatur und Rissbildung bei der Pyrolyse ist noch einmal deutlich in Abbildung 58 dargestellt, bei dem die Mikrostrukturen von U1000-abgeleiteten C/C-Werkstoffen innerhalb der Faserbündel abgebildet sind. Die Mikrostruktur in Abbildung 58 a) zeigt die Faser-Matrix-Grenzflächen, wie sie im C/C nach einer vorherigen FVB bei 400 °C zu finden sind. Die rechte Mikrostruktur (Abbildung 58 b) stellt die Mikrostruktur nach einer FVB bei 1600 °C dar.

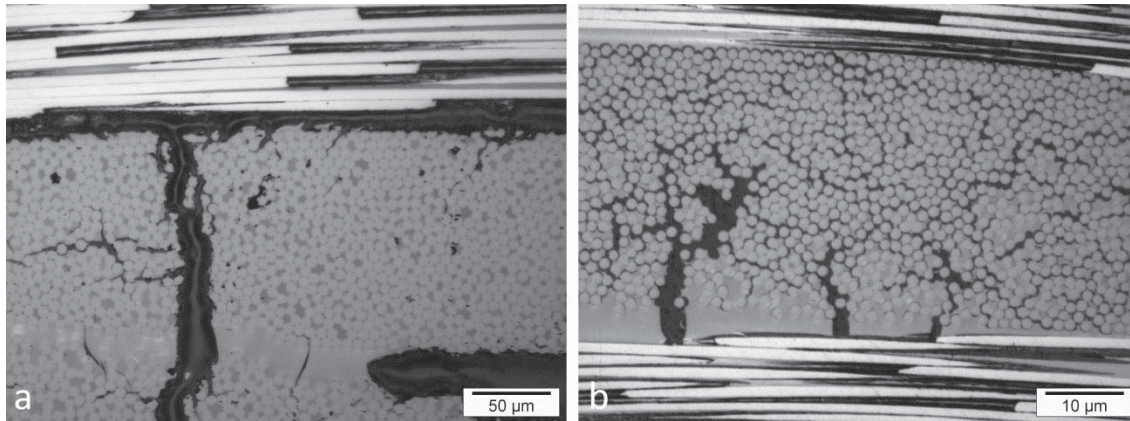


Abbildung 58: Mikrostruktur von U1000 abgeleiteten C/C-Werkstoffen nach Auslagerung bei 1600 °C und einer Faservorbehandlungstemperatur von a) 400 °C und b) 1600 °C.

Aufgrund dieses Effekts wird auch der Siliziumanteil mit steigender Faservorbehandlungstemperatur reduziert, da in den schmalen Rissen im Vergleich zu breiten Rissen mehr Porenvolumen durch SiC eingenommen wird.

Um die Kohlenstoffkonvertierung aufgrund der Rissstrukturen ohne den Einfluss des Siliziumanteils zu verdeutlichen, ist eine Auftragung der Massenanteil-Verhältnisse von SiC zu C in Abhängigkeit der Faservorbehandlungstemperatur in Abbildung 59 dargestellt.

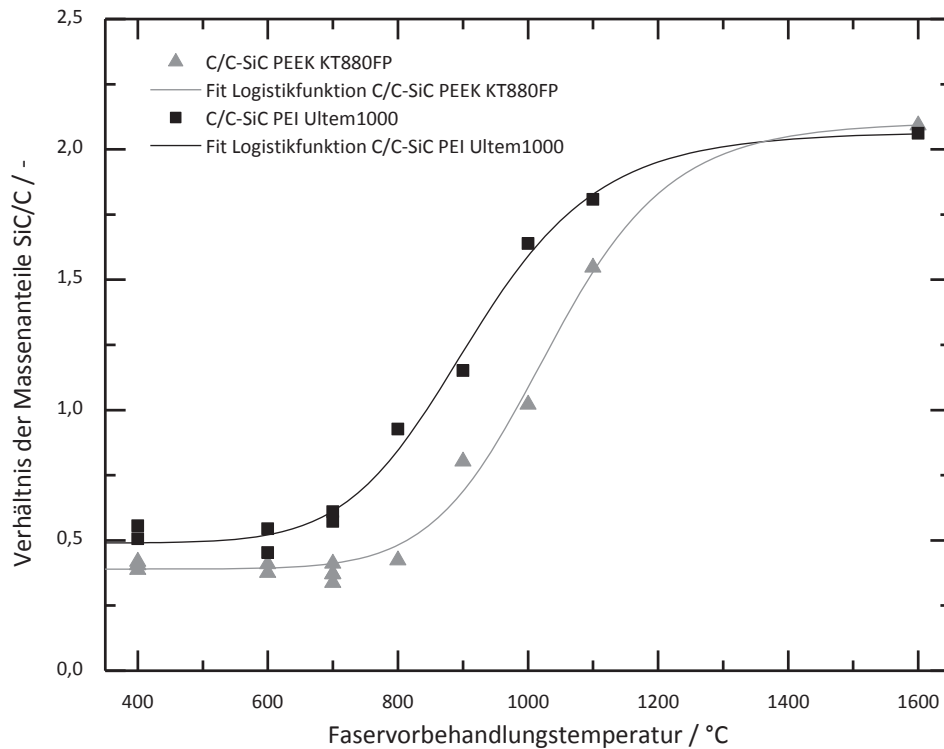


Abbildung 59: Verhältnis der Massenanteile von SiC zu C in C/C-SiC-Werkstoffen mit PEEK KT880FP und PEI Ultem1000 Precursor und Fit mit Logistikkfunktion.

Die Zunahme des SiC-Anteils mit steigender Faservorbehandlungstemperatur entspricht einem logistischen Wachstum mit den Funktionen:

PEI U1000:

$$y = 2,1 - \frac{1,6}{1 + \frac{x^{9,3}}{914}}$$

PEEK KT880FP:

$$y = 2,1 - \frac{1,7}{1 + \frac{x^{11,2}}{1034}}$$

Das SiC/C-Verhältnis von PEI U1000 liegt bis 1300 °C FVB stetig oberhalb des Wertes für den PEEK KT880FP Precursor. Der Onset der Logistikkfunktion ist beim PEI Precursor bei geringeren Temperaturen zu finden. Er liegt bei 717 °C, wohingegen die PEEK-basierten Verbundwerkstoffe einen Wert von 843 °C aufweisen.



Der Fit mit einer Logistikkfunktion entspricht dabei sehr gut der Kohlenstoffoberfläche, der bei einer Reaktion zu SiC zur Verfügung steht. Bei niedrigen Faservorbehandlungstemperaturen wird er durch das Rissmuster bei vergleichsweise starker Faser-Matrix-Wechselwirkung bestimmt. Bei extremer Reduktion der Faser-Matrix-Wechselwirkung durch die Entfernung der funktionellen Sauerstoffgruppen liegen nahezu alle Kohlenstofffaseroberflächen frei und diese Oberfläche ist die maximal zur Verfügung stehende Oberfläche, welche für die Reaktion mit Si zur Verfügung steht. Der SiC-Anteil ist dementsprechend nach oben limitiert und deshalb für beide Kohlenstoffprecursoren ähnlich. Er kann lediglich durch weitere Anpassungen der Silizier-Prozessparameter, z.B. durch eine Steigerung der Maximaltemperatur oder durch eine Verlängerung der Haltezeit oberhalb der Siliziumschmelztemperatur, gesteigert werden [209, 210].

Mechanische Eigenschaften

Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSF), bestimmt mittels 3-Punkt-Kurzbiegeversuch, nimmt im CFK-Zustand mit ansteigender Faservorbehandlungstemperatur ab. Der Verlauf der ILSF mit PEEK KT880FP und PEI U1000 Precursor ist in Abbildung 60 in Abhängigkeit der Faservorbehandlungstemperatur bis 1600 °C dargestellt. Das Versagen der Proben erfolgt normgerecht in der Scherebene an der Faser-Matrix-Grenzfläche. Im Gegensatz zu KT880FP-basierten Werkstoffen zeigen Composites mit PEI U1000-Matrix nur eine geringfügige Abnahme der ILSF zwischen einer Faservorbehandlungstemperatur von 400 °C und 800 °C mit Werten zwischen $43,4 \pm 2,5$ und $40,7 \pm 2,9$ MPa. Die PEEK KT880FP-abgeleiteten Materialien zeigen hier eine annähernd lineare Abnahme von $60,2 \pm 2,0$ auf $37,5 \pm 1,8$ MPa, was einer Reduktion um 38 % entspricht. Nach einer Faservorbehandlung bei 1600 °C liegen die Werte für beide Kunststoffe in einem ähnlichen Bereich von $16,7 \pm 0,6$ MPa (PEEK KT880FP) bzw. $18,4 \pm 1,4$ MPa (PEI U1000).

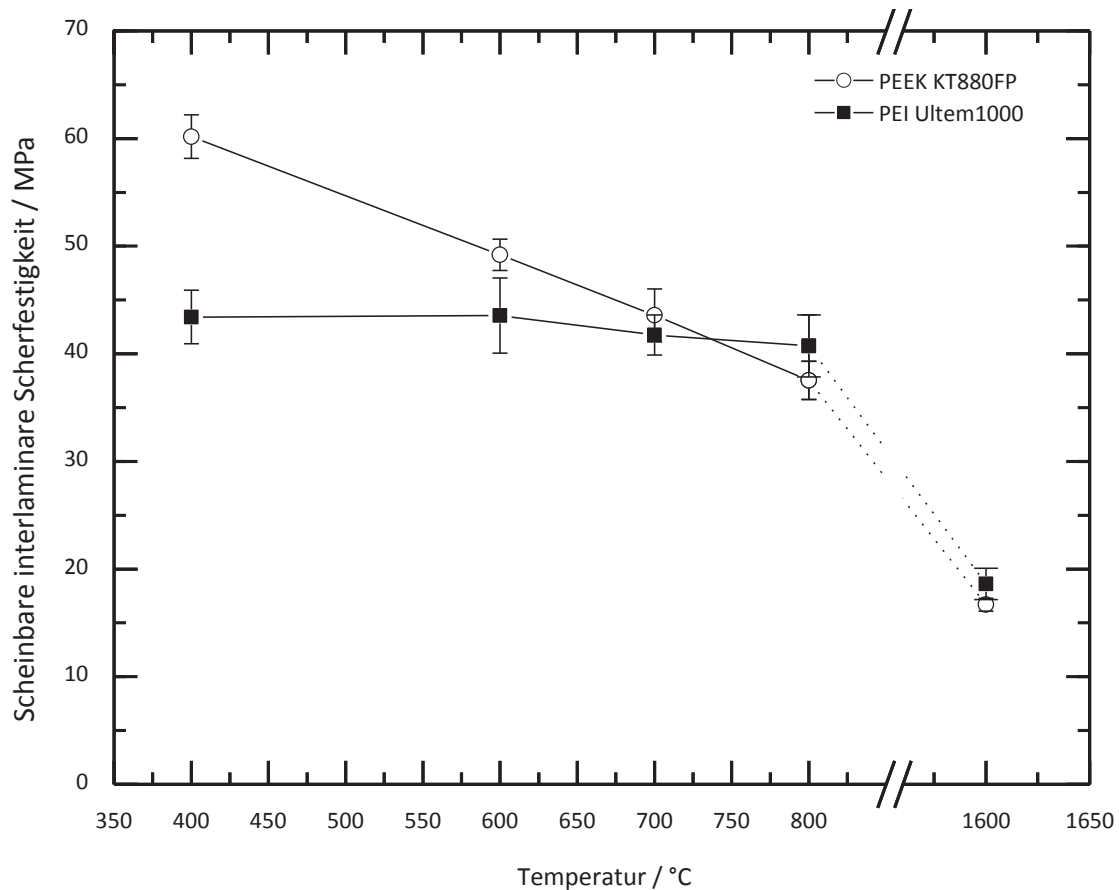


Abbildung 60: Verlauf der scheinbaren interlaminae Scherfestigkeit von CFK-Werkstoffen mit PEEK KT880FP und PEI Ultem1000 Matrix (n=5).

Die 4-Punkt-Biegefestigkeit der CFK-Grünkörper zeigt ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Faservorbehandlungstemperatur. Maximale Werte von 666 ± 41 MPa werden für PEEK KT880FP-basierte Composites bei einer Faservorbehandlung von 400 °C erreicht, wohingegen Proben mit PEI U1000 bei gleicher Faservorbehandlungstemperatur Biegefestigkeiten von 452 ± 68 MPa aufweisen. Die geringsten Werte werden ebenfalls wieder nach einer Faservorbehandlungstemperatur von 1600 °C gemessen und betragen 217 ± 26 MPa (PEEK KT880FP) bzw. 205 ± 40 MPa.

Die mechanische Charakterisierung der CFK-Werkstoffe und der Einfluss der FVB zeigen Korrelationen zwischen der ILSF und der 4-Punkt-Biegefestigkeit auf. Eine Gegenüberstellung findet sich in Abbildung 61. Ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen den beiden Festigkeitswerten ist festzustellen. Dieser Zusammenhang ist auf die Versagensart der untersuchten Werkstoffe zurückzuführen. Alle CFK-Proben zeigen im 4-Punkt-Biegeversuch ein normgerechtes Versagen im Druckbereich durch Ausbeulen. Das Druckversagen wird initiiert und verstärkt durch die Faserondulation im Leinwandgewebe. Eine hohe Faser-Matrix-Anbindung führt zu einer Faser-Matrix-Ablösung erst bei erhöhten Druckspannungen und gleichzeitig resultiert sie in einer hohen ILSF. Umgekehrt wird durch die fortschreitende Entfernung der polaren



funktionellen Sauerstoffgruppen auf den Kohlenstofffaseroberflächen durch die thermische Faservorbehandlung die Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Werkstoff geschwächt, was in den reduzierten Festigkeitswerten im 4-Punkt-Biegeversuch und 3-Punkt-Kurzbiegeversuch resultiert.

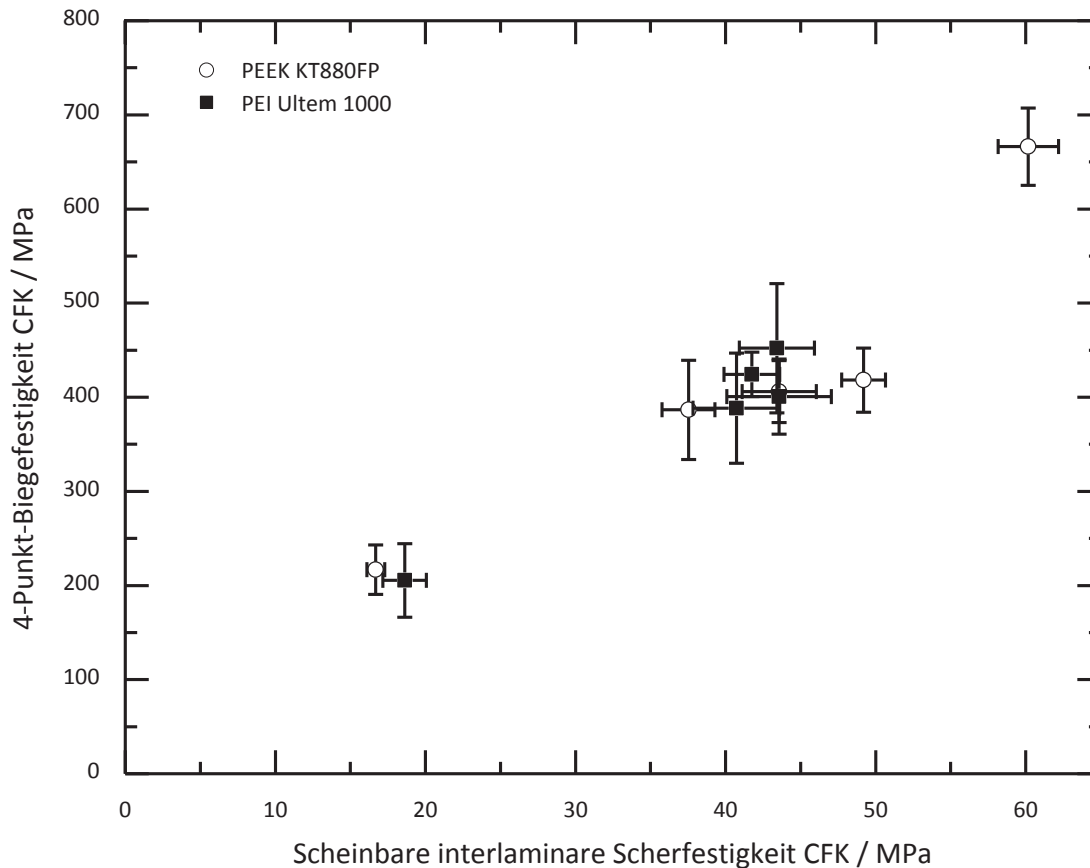


Abbildung 61: Korrelation der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit mit der 4-Punkt-Biegefestigkeit von CFK-Werkstoffen mit PEEK KT880FP und PEI U1000 Matrix (n=5).

Der Einfluss einer thermischen FVB auf die mechanischen Eigenschaften von PEEK KT880FP und PEI U1000-abgeleiteten C/C-SiC-Composites ist in Abbildung 62 zu sehen. In Abbildung 62 a) sind die Bruchdehnung und die Biegefestigkeit der KT880FP-basierten Werkstoffe dargestellt. Mit ansteigender Faservorbehandlungstemperatur steigt die Festigkeit an und erreicht bei einer Temperatur von 700 °C den maximalen Wert von $226,3 \pm 12,5$ MPa. Die Bruchdehnung zeigt den höchsten Wert nach einer Faservorbehandlung von 800 °C, sie beträgt $0,65 \pm 0,08$ %. Bei weiterer Steigerung der Faservorbehandlungstemperatur sinken die mechanischen Kennwerte rapide ab und erreichen Werte von $46,4 \pm 15,6$ MPa und $0,05 \pm 0,01$ % bei 1600 °C. Die Werkstoffe verspröden zunehmend. PEI U1000-basierte keramische Verbundwerkstoffe zeigen ein vergleichbares Verhalten, Festigkeit und Bruchdehnung nehmen bis zu einer Faservorbehandlungstemperatur von 700 °C stetig zu und erreichen Werte von $212,5 \pm$



5,5 MPa und $0,55 \pm 0,03$ %. Der Verlauf ist in Abbildung 62 b) dargestellt. Bereits bei einer Faservorbehandlung von 800 °C kommt es zu einer starken Abnahme auf $114,2 \pm 32,5$ MPa und $0,39 \pm 0,06$ %. Diese Werte werden weiter reduziert und zeigen ab einer Faservorbehandlungstemperatur von 1000 °C keine starke Veränderung mehr. Nach 1600 °C liegt die 4-Punkt-Biegefestigkeit bei $34,7 \pm 10,6$ MPa und die Bruchdehnung bei $0,08 \pm 0,02$ %.

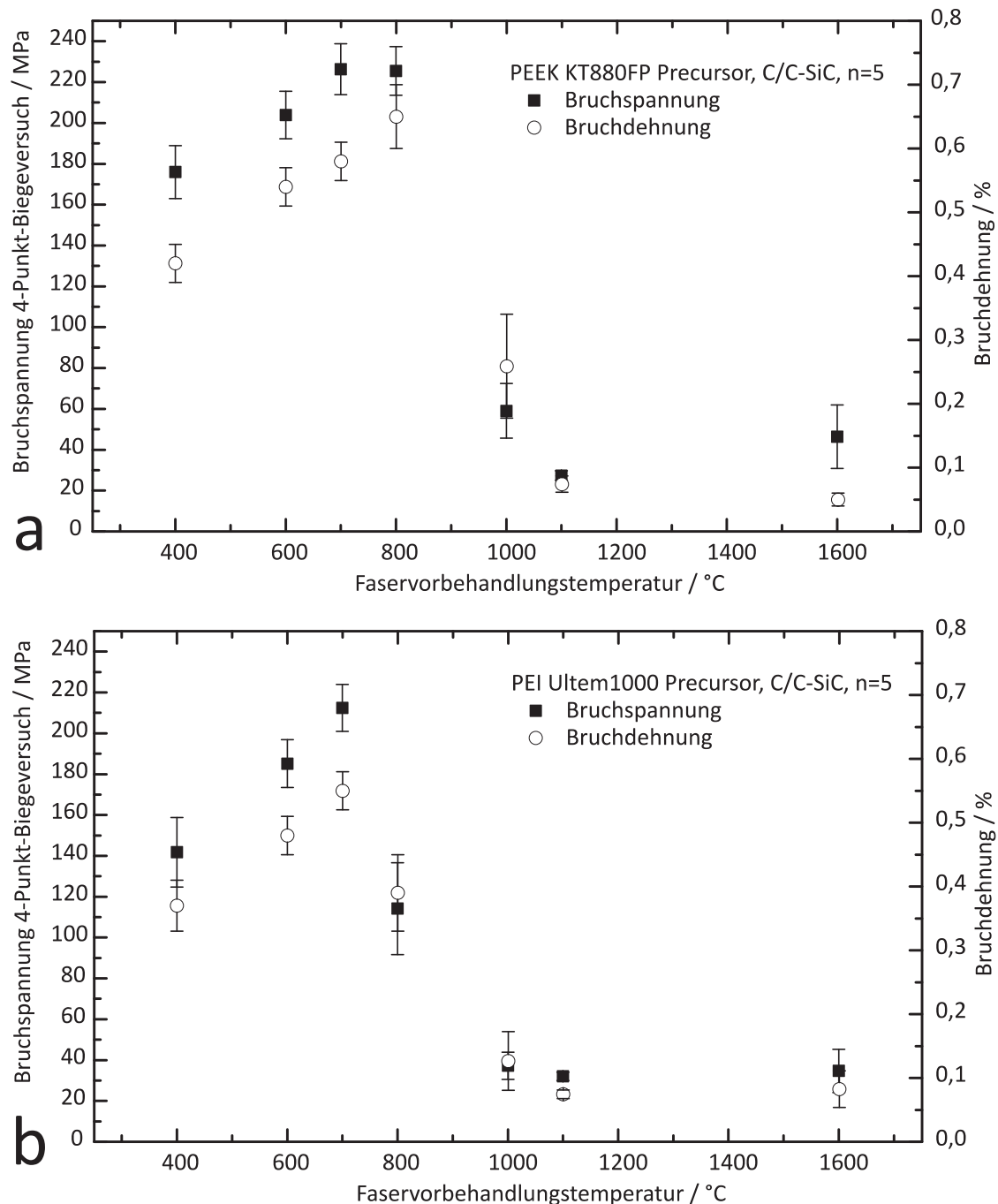


Abbildung 62: Verlauf der 4-Punkt-Biegefestigkeit und Bruchdehnung von C/C-SiC mit a) PEEK KT880FP Precursor und b) PEI U1000 Precursor in Abhängigkeit der Faservorbehandlungstemperatur.



Der Verlauf der Biegebruchspannung in Abhängigkeit der Faservorbehandlungstemperatur kann sehr gut anhand von Bruchflächenbetrachtungen unter Einbeziehung der Mikrostruktur der Werkstoffe erklärt werden. In Abbildung 63 sind Bruchflächen von PEEK KT880FP abgeleiteten C/C-SiC-Proben nach der Biegeprüfung dargestellt. Mit zunehmender Temperatur der FVB bis 800 °C steigt das Ausmaß der Faser-Matrix-Ablösung an der Grenzfläche und damit auch die Festigkeit an. Dadurch wird eine Rissüberbrückung und Rissverzweigung ermöglicht. Diese Effekte wirken sich positiv auf die Festigkeit der Verbundwerkstoffe aus. Die Faserkonvertierung ist bis zu dieser Temperatur nahezu identisch (vergleiche Abbildung 57). Bei weiterer Steigerung führt die zunehmende Faserkonvertierung zu einer Schädigung der lasttragenden Kohlenstofffasern sowie zu einer Zunahme der Bereiche mit starker Faser-Matrix-Anbindung. Das Werkstoffverhalten wird im Ergebnis zunehmend spröde.

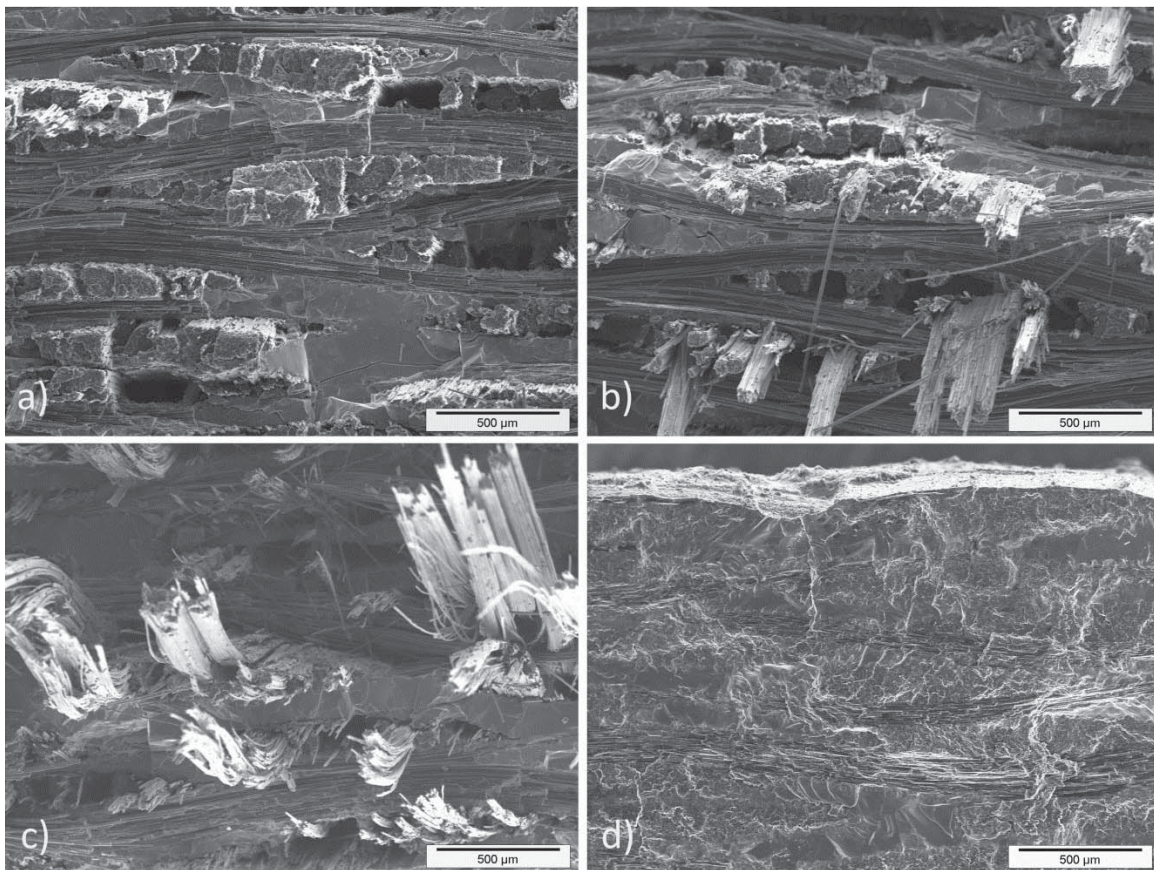


Abbildung 63: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von 4-Punkt-Biegeprüfkörpern aus C/C-SiC mit PEEK KT880FP Precursor und unterschiedlichen Faservorbehandlungstemperaturen: a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1600 °C.

Im Vergleich dazu zeigen die Bruchflächen der PEI U1000-abgeleiteten Verbundkeramiken ebenfalls eine Zunahme der Rissumlenkung an der Faser-Matrix-Grenzfläche nach Anstieg der Faservorbehandlungstemperatur von 400 °C auf 600 °C (Abbildung 64). Im direkten Vergleich der 800 °C-Proben ist hier der Sprödebruchcharakter mit geradem Rissverlauf an der Bruchfläche deutlich stärker ausgeprägt als bei



PEEK KT880FP-basierten Proben. Die Faserkonvertierung, die auf ein Abschrumpfen der Matrix von der Faser im Pyrolyseschritt zurückzuführen ist, setzt hier bereits bei geringeren Faservorbehandlungstemperaturen ein. Die Rissbildung zwischen Faser und Matrix bei der Pyrolyse resultiert aus einer reduzierten Faser-Matrix-Anbindung durch Entfernung der funktionellen Sauerstoffgruppen.

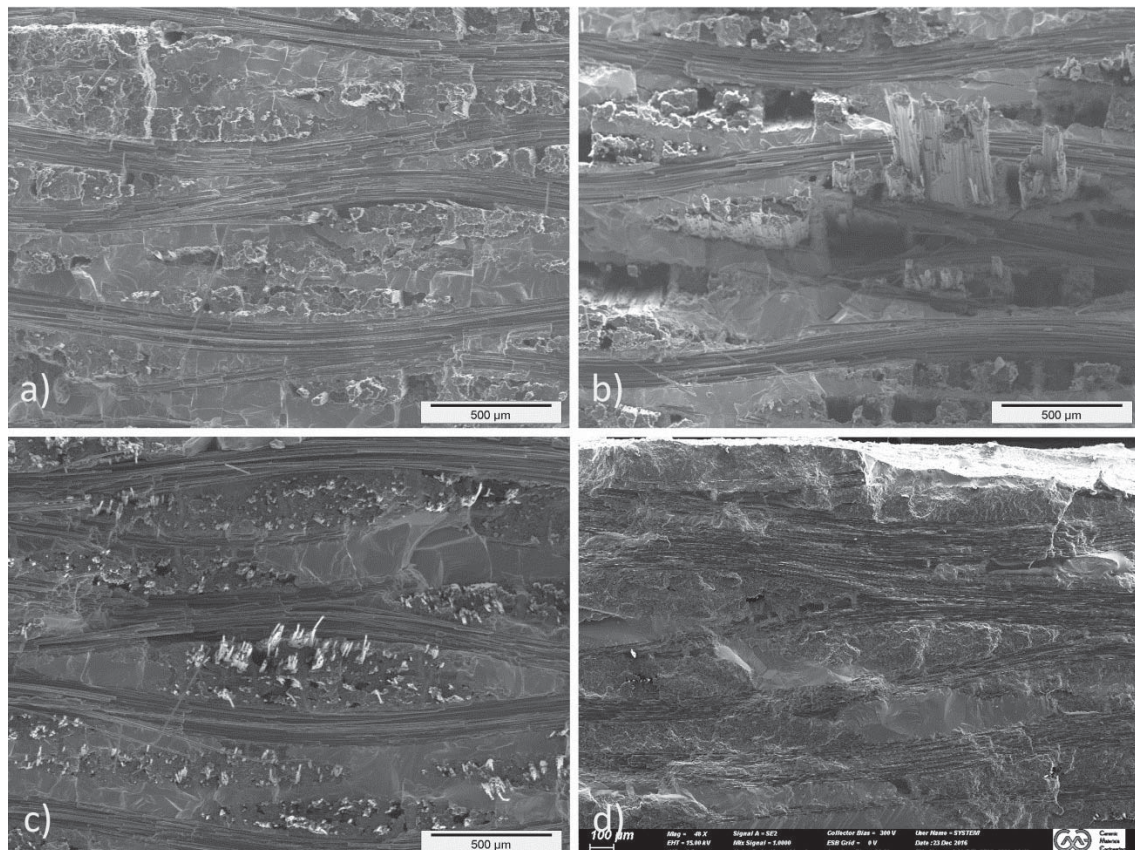


Abbildung 64: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von 4-Punkt-Biegeprüfkörpern aus C/C-SiC mit PEI Ultem 1000 Precursor und unterschiedlichen Faservorbehandlungstemperaturen: a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1600 °C.

Unter Einbeziehung der Scherfestigkeiten im CFK-Zustand, die ein indirektes Maß für die Faser-Matrix-Anbindung bei ansonsten gleichen Parametern darstellen (Abbildung 60), ist zu erwarten, dass die PEEK-basierten Werkstoffe eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur der FVB zeigen. Obwohl die Scherfestigkeiten bei den gewählten Temperaturen von 400 - 700 °C oberhalb der Werte der PEI-Composites liegen, ist diese niedriger nach einer FVB von 800 °C. Die keramischen Verbundwerkstoffe zeigen das gegensätzliche Bild mit einer offensichtlich niedrigeren Faser-Matrix-Wechselwirkung mit PEI U1000-Kohlenstoffprecursoren bei Faservorbehandlungstemperaturen von 600 - 800°C. An dieser Stelle muss das Pyrolyseverhalten der beiden Polymere für eine Erklärung der Zusammenhänge in Betracht gezogen werden. Die Faseroberfläche stellt nur eine von zwei beteiligten Partnern an der Faser-Matrix-Grenzfläche dar. Das Polymer U1000 zeigt mit seiner Zersetzung (Kapitel „4.1.1 Pyrolyseverhalten“ ab Seite 65) eine



heterolytische Kettenspaltung ohne starke Radikalbildung und damit einen anderen Mechanismus als die PEEK-Zersetzung, welche überwiegend über eine homolytische Kettenspaltung und die damit einhergehende Bildung von Radikalen abläuft [103, 185 bis 188]. Letzteres fördert durch gesteigerte Reaktivität der radikalischen Kettenbereiche eine kovalente Anbindung an die Faseroberfläche. Die stärkere Anbindung erhöht die Menge an C-C-Bindungen, die bei fortschreitender Pyrolyse und Polymerkonvertierung zwischen Faseroberfläche und Matrix gebildet werden.

Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurven der C/C-SiC-Materialien nach den verschiedenen Faservorbereitungstemperaturen sind in Abbildung 65 zu sehen.

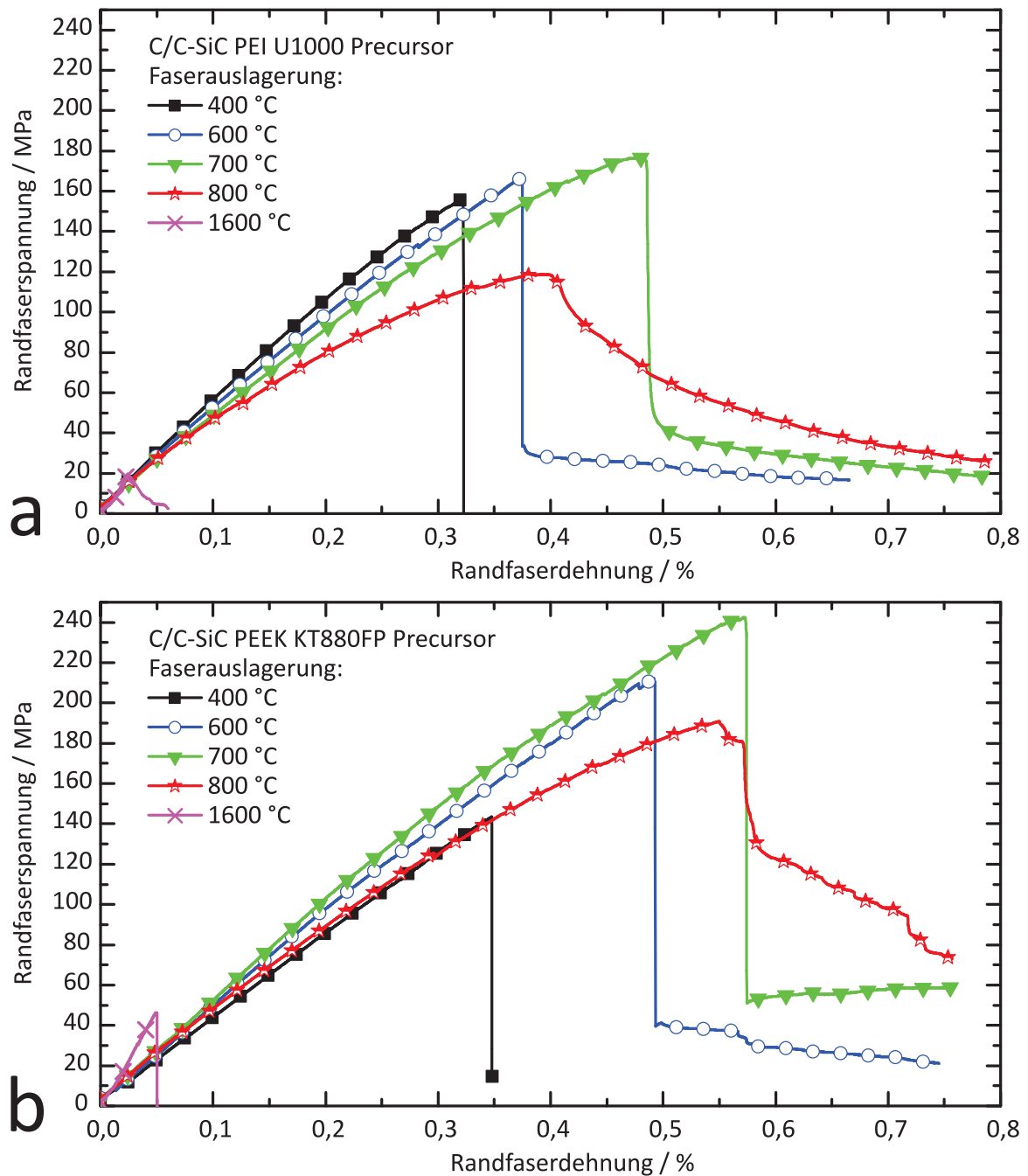


Abbildung 65: Spannungs-Dehnungs-Kurven der 4-Punkt-Biegeversuche an C/C-SiC-Werkstoffen mit a) PEI Ultem1000 und b) PEEK KT880FP Precursor.

Bei Faservorbehandlungstemperaturen von 700 °C bzw. 800 °C zeigen die Spannungs-Dehnungs-Kurven einen stark nichtlinearen Kurvenverlauf, der auch nach zyklischer Belastung erhalten bleibt (Abbildung 66). Eine Erklärung der Nichtlinearität aufgrund einer initialen Rissbildung nach der erstmaligen Belastung bei einem bestimmten Spannungsniveau ist damit ausgeschlossen.

Zur Verdeutlichung ist im Diagramm jeweils die fünfte Hysteresekurve des 120 MPa und 200 MPa Schrittes in rot eingezeichnet, sowie eine Vergrößerung des Spannungs-



Dehnungs-Bereichs bei kleinen Spannungen dargestellt. Die Fläche der Hystereseschleifen nimmt mit zunehmender Belastung zu, was insbesondere im 200 MPa-Schritt auf eine zunehmende Materialschädigung nach jedem Zyklus zurückzuführen ist. Dieses Verhalten ist an der ansteigenden bleibenden Randfaserdehnung nach jedem Zyklus sowie am reduzierten Sekantenmodul, ermittelt durch Verbindung der Hystereseschleifenumkehrpunkte, zu erkennen. Dieses Verhalten muss im Anwendungsfall bei der Langzeitauslegung berücksichtigt werden.

Obwohl bereits gezeigt wurde, dass eine zyklische Belastung von flüssigsilizierten C/C-SiC-Werkstoffen bei einer moderaten Anzahl von Lastwechseln zu einem Anstieg der Restfestigkeit führt, resultiert eine Überlastung des Werkstoffs durch eine zu hohe Maximalspannung und gleichzeitiger hoher Zykluszahl zu einem messbaren Abbau der mechanischen Eigenschaften durch innere Zerrüttung [211, 212].

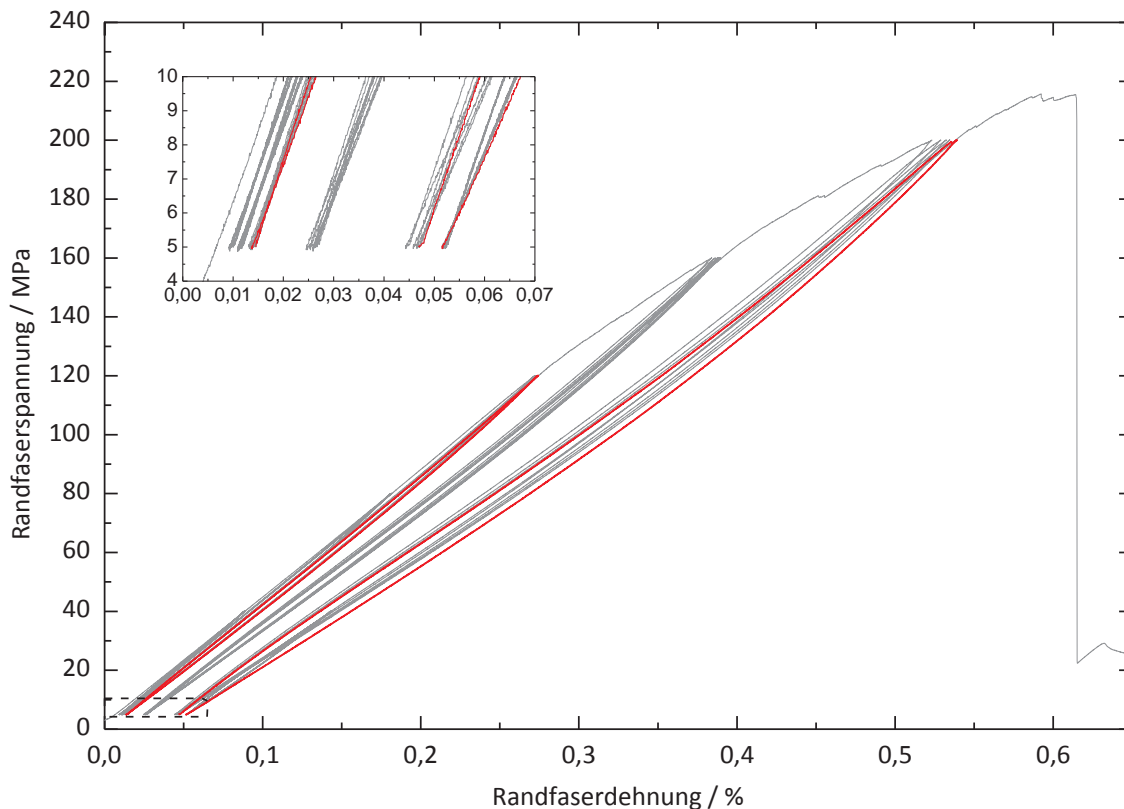


Abbildung 66: Spannungs-Dehnungs-Diagramm aus zyklischer Biegeprüfung an C/C-SiC mit KT880FP-Precursor und einer Faservorbehandlung von 700 °C mit vergrößerter Darstellung des Spannungsbereichs bis 10 MPa.

Insbesondere PEEK KT880FP-basierte C/C-SiC-Materialien zeigen gute mechanische Eigenschaften und einen weiten Einstellbereich von Festigkeit, E-Modul und Bruchdehnung durch eine thermische Faservorbehandlung.



Einfluss der Faserorientierung auf die mechanischen Eigenschaften von PEEK KT880FP-basierenden C/C-SiC-Werkstoffen

Bei den bisher dargestellten Ergebnissen handelt es sich jeweils um gewebeverstärkte Werkstoffe mit zwei Faserverstärkungsrichtungen mit einem dazwischenliegenden Winkel von 90° . Die Prüfrichtung und damit die Eigenschaften sind in den gezeigten Resultaten in einer Faserverstärkungsrichtung bestimmt. In realen Anwendungen der Werkstoffe, z.B. in rotierenden Bremsscheiben, kommt es auch zu Belastungen außerhalb dieser Faservorzugsorientierung. Die Kenntnis des Werkstoffverhaltens ist für eine Auslegung und eine Bestimmung des Lagenaufbaus notwendig. Aus diesem Grund wird das mechanische Verhalten eines thermoplastbasierten Werkstoffs auch mit variierenden Verstärkungswinkeln im Vergleich zur Prüfrichtung untersucht. C/C-SiC-Verbundkeramiken mit PEEK KT880FP Precursor haben mit $0/90^\circ$ -Verstärkungsrichtung die höchsten mechanischen Kennwerte erzielt. Folglich wird dieser Precursor näher charakterisiert.

In Abbildung 67 sind mechanische Eigenschaften von PEEK KT880FP-basierten C/C-SiC-Composites nach einer Faservorbehandlung von 400°C und 700°C in Abhängigkeit der Faserorientierung zum Zugspannungsvektor im Biegefall zusammengefasst. Proben mit einer FVB von 400°C dienen als Referenz mit der höchsten Faser-Matrix-Anbindung, die Werkstoffe mit einer Faservorbehandlung von 700°C erzielen die höchsten Festigkeitswerte in $0/90^\circ$ -Orientierung. Messpunkte außerhalb des ersten Quadranten wurden durch Spiegelung an der x- bzw. y-Achse erzeugt.

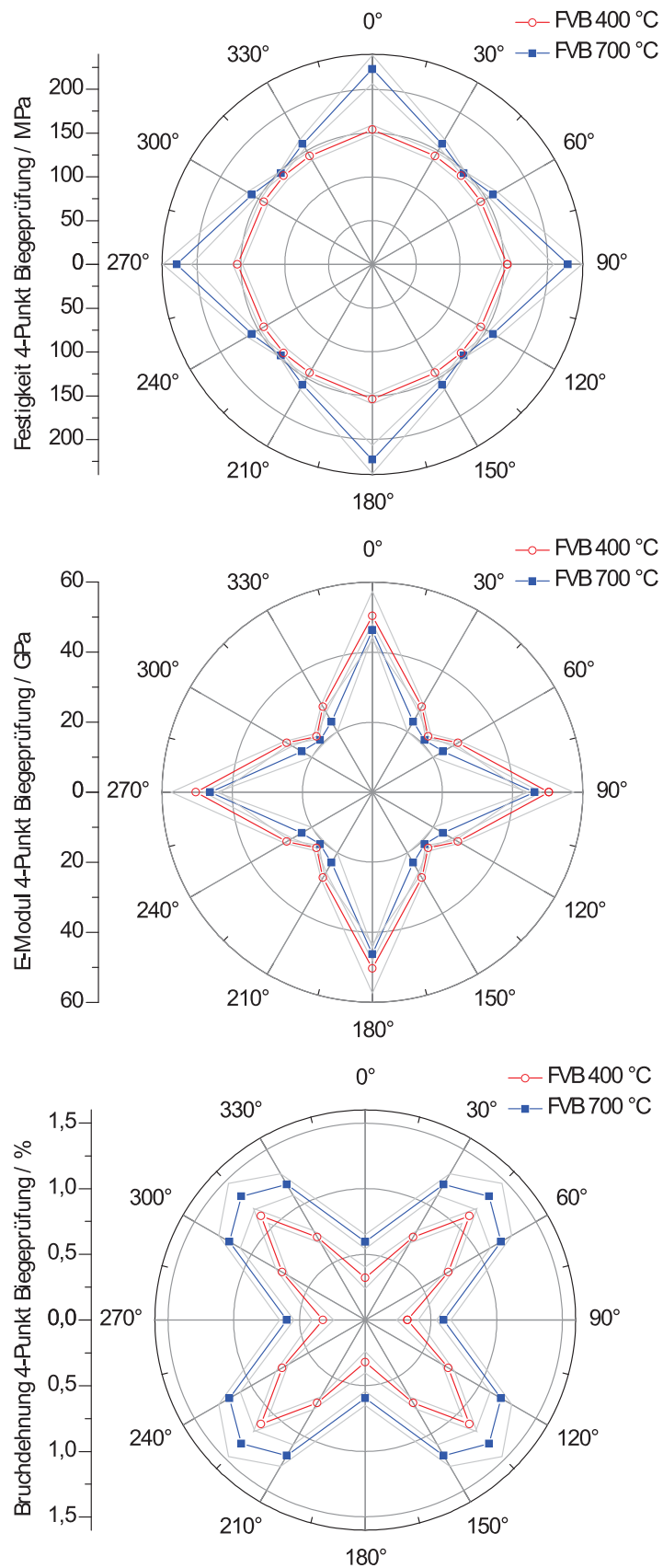


Abbildung 67: Richtungsabhängige mechanische Eigenschaften von C/C-SiC mit PEEK KT880FP Precursor aufgrund der Faserorientierung; Fehlerbereich in grau dargestellt, $(L-L_i)/d=13$.



Es zeigt sich, dass bei der Biegefestigkeit von Proben nach einer 400 °C-Faserbehandlung keine Abhängigkeit von der Faserorientierung gemessen werden kann. Im Gegensatz dazu zeigen Proben nach einer Faservorbehandlung von 700 °C die höchsten Festigkeitswerte in 0/90° Faserorientierung relativ zur Belastungsrichtung und reduzierte Werte hin zur +/-45°-Orientierung. Bei dieser Faserorientierung sind die gemessenen Festigkeitswerte nahezu unabhängig von der Faservorbehandlungstemperatur. Dementsprechend können die Bruchmechanismen auch unter Beanspruchung außerhalb einer Faservorzugsorientierung bestätigt werden. Eine starke Faser-Matrix-Anbindung führt auch bei einem Winkel zwischen Faserorientierung und Zugspannungsvektor im Biegefall zu einer reduzierten Faser-Matrix-Ablösung und damit einhergehender Rissüberbrückung. Der Vergleich der Bruchflächen von Proben mit 30/60°-Orientierung der Faserverstärkung mit den beiden Faservorbehandlungstemperaturen ist in Abbildung 68 dargestellt. Es sind sowohl REM-Aufnahmen mit Sekundärelektronenauswertung als auch rückstreuielektronenbasierte Abbildungen dargestellt, um die Kohlenstoffbereiche von den spröden Si/SiC-Bereichen trennen zu können.

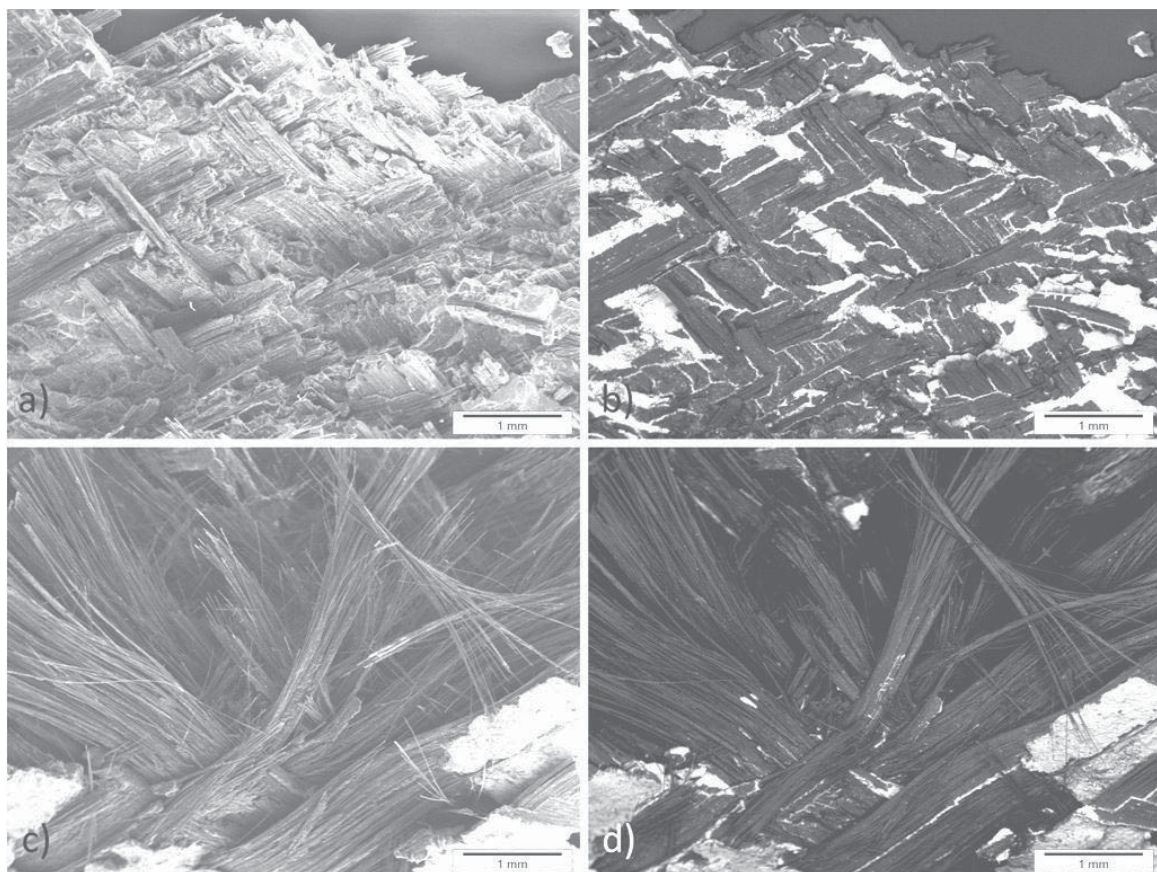


Abbildung 68: Bruchflächen von PEEK KT880FP-basierten C/C-SiC nach der Biegeprüfung mit einer Faserorientierung von 30°/60° zur Belastungsrichtung, a) und b) FVB 400 °C, c) und d) FVB 700 °C.



Die unterschiedlich starke Ausprägung der Faser-Matrix-Grenzflächenablösung nach einer Faservorbehandlung von 700 °C (Abbildung 68 c-d) ist deutlich zu erkennen. Die erleichterte Faser-Matrix-Ablösung führt zu einer gesteigerten Bruchzähigkeit und einer damit einhergehenden, gesteigerten Bruchdehnung und Festigkeit. Der E-Modul wird durch dieses Verhalten reduziert, was die höheren E-Moduln für Proben mit einer FVB von 400 °C in Abbildung 67 erklärt. Bruchdehnung und E-Modul zeigen ein stark winkelabhängiges Verhalten bei beiden Faservorbehandlungstemperaturen mit gegensätzlichen Werteverläufen. Während die Bruchspannung das Minimum mit einer 0/90°-Orientierung aufweist, ist bei diesen Proben der höchste E-Modul messbar. Umgekehrt zeigen die Proben mit +/-45°-Orientierung die höchsten Bruchdehnungswerte und den geringsten E-Modul. Das Verhalten von E-Modul und Bruchdehnung ist typisch für Composite-Werkstoffe mit faserdominierten Eigenschaften, wie es auch für keramische Verbundwerkstoffe bereits intensiv untersucht wurde [213 bis 215].

Auffallend ist das unterschiedliche Werkstoffverhalten der beiden Faservorbehandlungstemperaturen bei der winkelabhängigen Festigkeit. Während nach einer Faservorbehandlungstemperatur von 700 °C der Maximalwert bei einer Faserorientierung von 0/90° liegt, zeigt die 400°C-Probe eine nahezu winkelunabhängige Festigkeit.

Ein direkter Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven aus dem Biegeversuch, die in Abbildung 69 dargestellt sind, zeigt die sehr starke Nichtlinearität der Proben mit einer +/-45°-Faserorientierung und das ähnliche Festigkeitsniveau der beiden Faservorbehandlungstemperaturen bei dieser Orientierung.

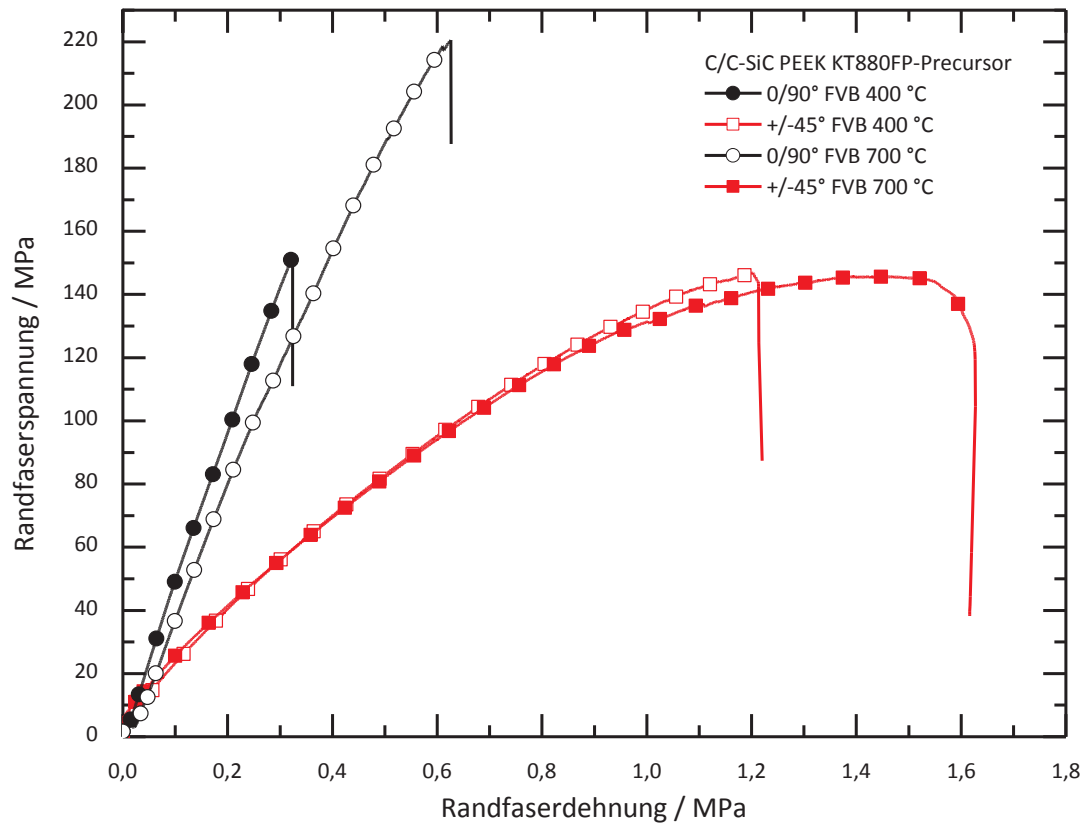


Abbildung 69: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von C/C-SiC mit PEEK KT880FP-Precursor ermittelt im 4-Punkt-Biegeversuch mit unterschiedlicher Faserorientierung und Faservorbehandlungstemperatur, $(L-L_i)/d=13$.

Eine Erklärung für die vergleichbare Biegefestigkeit der 400 °C-Proben kann die CMC-Bruchmechanik und die Faser-Matrix-Wechselwirkung bei dieser Werkstoffqualität sein. Als Vorbemerkung muss festgehalten werden, dass bei allen betrachteten Proben die Rissinitiierung auf der Zugspannungsseite eintritt. Bei einer 0/90°-Ausrichtung liegen im lasttragenden Faseranteil Zugspannungen vor, 50 Vol.-% der Fasern liegen mit der Faser parallel zum Zugspannungsvektor. Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, können nach einer FVB bei 400 °C Risse nur unzureichend an der Faser-Matrix-Grenzfläche umgeleitet werden und die Fasern werden durch eine lokale Spannungsüberhöhung im Randfaserbereich geschädigt. Der Riss verläuft weitestgehend ohne Rissüberbrückung durch den Probekörper.

Im +/-45°-Lastfall liegen keine Fasern parallel zum Zugspannungsvektor, sondern um 45° verdreht. Es treten verstärkt Schubspannungen in der Faser und der Faser-Matrix-Grenzfläche auf, da das Schubspannungsmaximum in 45°-Orientierung zur Hauptspannung verläuft [216]. Die gesteigerten Schubspannungen begünstigen eine Faser-Matrix-Ablösung, wodurch Risse an den Faser-Matrix-Grenzflächen umgelenkt und eine Rissüberbrückung sowie eine Faser-Matrix-Ablösung begünstigt werden. Dieser Umstand resultiert in einer verbesserten Festigkeit, die die fehlende Faserorientierung



parallel zum Zugspannungsvektor ausgleicht. Bei einer FVB von 700 °C kann die Faserzugfestigkeit aufgrund der Rissablenkung an der Faser-Matrix-Grenzfläche besser ausgenutzt werden, die Festigkeit des Composites steigt dementsprechend in 0/90°-Orientierung. Dieser hohe Wert kann in +/-45°-Orientierung nicht erzielt werden, der zusätzliche Schubspannungsanteil an der Faser-Matrix-Grenzfläche trägt aufgrund der ohnehin schon sehr gut ausgeprägten Rissablenkung zu keiner Kompensation bei.

4.3.3 Zusammenfassung

Durch eine thermische Faservorbehandlung der verwendeten Kohlenstofffasergewebe in Inertgasatmosphäre vor dem Warmpressprozess können die Zusammensetzung und die mechanischen Eigenschaften von C/C-SiC-Composites mit PEI U1000 und PEEK KT880FP-Precursoren variiert werden. Durch die Faservorbehandlung kommt es zu keiner Veränderung der Fasertopografie, aber zu einem kontinuierlichen Abbau der Sauerstoffgruppen auf der Faseroberfläche, was mittels XPS nachgewiesen wurde.

Um eine starke Matrixanbindung zu ermöglichen, werden diese Sauerstoffgruppen in einem Oxidationsprozess bei der Faserherstellung aufgebracht. Die CFK-Grünkörper zeigen dementsprechend abnehmende mechanische Kennwerte bei stetig abnehmenden Sauerstoffkonzentrationen auf der Faseroberfläche. Im C/C-SiC-Zustand führt die abnehmende Faseranbindung mit steigender Faservorbehandlungstemperatur zu einer gesteigerten Rissumlenkung um die Fasern. Bei weiterer Reduktion der Faser-Matrix-Wechselwirkung kommt es während der Pyrolyse zu einer Faser-Matrix-Ablösung. Der direkt an der Faseroberfläche verlaufende Spalt wird bei der Flüssigsilizierung mit Silizium infiltriert. Das Resultat ist ein gesteigerter SiC-Anteil und damit einhergehend ein zunehmender Spröbruchcharakter der Proben mit abnehmender Festigkeit.

Der Zusammenhang zwischen Faser-Matrix-Wechselwirkung und C/C-SiC-Festigkeit ist in Abbildung 70 dargestellt, welche die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit im CFK-Zustand und die 4-Punkt-Biegefestigkeit im C/C-SiC-Zustand von PEI U1000- und PEEK KT880FP-basierten Werkstoffen gegenüberstellt. Die Biegefestigkeit der C/C-SiC-Proben zeigt mit beiden Kohlenstoffprecursoren ein Maximum bei moderater ILSF aus den oben genannten Gründen. Die Faseroberfläche ist eine der beiden Komponenten, die die Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix sowohl im CFK-Zustand als auch im C/C-SiC-Zustand bestimmt. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist das Pyrolyseverhalten der Polymere, der auch den unterschiedlichen Verlauf der Werte von PEEK KT880FP- und PEI U1000-abgeleiteten Verbundwerkstoffen erklärt.

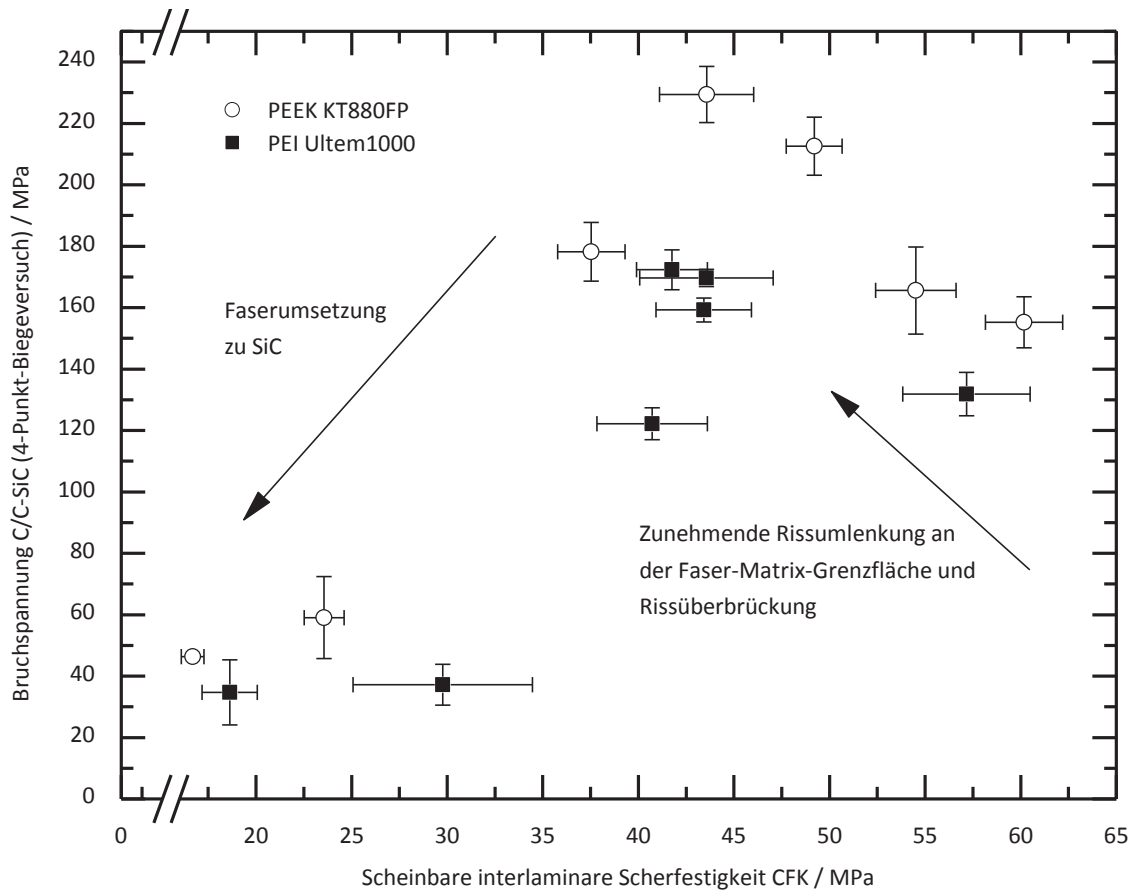


Abbildung 70: Korrelation der mechanischen Eigenschaften von C/C-SiC und der Faser-Matrix-Bindung in Form der interlaminaren Scherfestigkeit im CFK-Zustand.



4.4 Einfluss der Graphitierungstemperatur

Neben einer Faservorbehandlung kann eine Variation der Eigenschaften von flüssigsilizierten C/C-SiC-Werkstoffen auch über die Graphitierungstemperatur der porösen C/C-Proben vor der abschließenden Silizierung erreicht werden. Anhand von XRD- und Raman-Untersuchungen werden die Änderungen der Kohlenstoffmodifikation bis zu einer Graphitierungstemperatur von 2200 °C sowie die Auswirkungen dieser Hochtemperaturglühung im C/C-Zustand auf den C/C-SiC-Zustand untersucht. Neben C/C-Werkstoffen mit den beiden thermoplastischen Precursoren PEI U1000 und PEEK KT880FP wurden auch Proben mit dem Kohlenstoffprecursor Bakelite 6109 zu Vergleichen herangezogen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, aber insbesondere auch aufgrund der ähnlichen Resultate der Werkstoffe, werden die Erläuterungen am Beispiel von PEI U1000-abgeleiteten Werkstoffen durchgeführt. Die zusammenfassende Tabelle 14 gibt die Messergebnisse aller drei untersuchten Precursoren wieder.

4.4.1 Untersuchung der Kohlenstoffstruktur

Die Untersuchung der C/C-Werkstoffe mittels Mikro-Ramanspektroskopie resultiert in einer hohen lateralen Auflösung und erlaubt die Separation von Matrixkohlenstoff und Faserkohlenstoff. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Vergleich von C/C-Materialien mit den beiden thermoplastischen Kohlenstoffprecursoren PEI U1000 und PEEK KT880FP mit phenolharzbasierten Verbundwerkstoffen erfolgt am Ende des Kapitels.

Generell zeigt das Ramanspektrum von amorphen und turbostratischen Kohlenstoffen im Wellenlängenbereich von 1000 bis 1800 cm^{-1} zwei Peaks [217], die sich je nach Kohlenstoffordnung mehr oder weniger stark überlappen. Beispielhaft sind die erzielten Spektren in Abbildung 71 an den vier gewählten Messpunkten für ein PEI U1000-basiertes C/C nach einer Glühtemperatur von 1000 °C (Abbildung 71 a) bzw. 2200 °C (Abbildung 71 b) gezeigt. Um eine bessere Lesbarkeit der Diagramme zu ermöglichen, sind die jeweils vier Kurven auf der y-Achse versetzt. Für eine Messpunktübersicht sei an dieser Stelle auf Abbildung 32 auf Seite 51 verwiesen. Nach einer Glühtemperatur von 1000 °C zeigen die Peaks eine starke Überlappung, was sowohl für die Kohlenstofffaserkurven (Messpunkt 1 und 2) als auch für die Messungen der Kohlenstoffmatrix (Messpunkt 3 und 4) gilt. Nach einer Auslagerung des identischen Werkstoffs bei 2200 °C zeigen sich eine Separation der Peaks aufgrund einer abnehmenden mittleren Peakbreite sowie der Ausbildung einer Peakschulter am G-Peak.

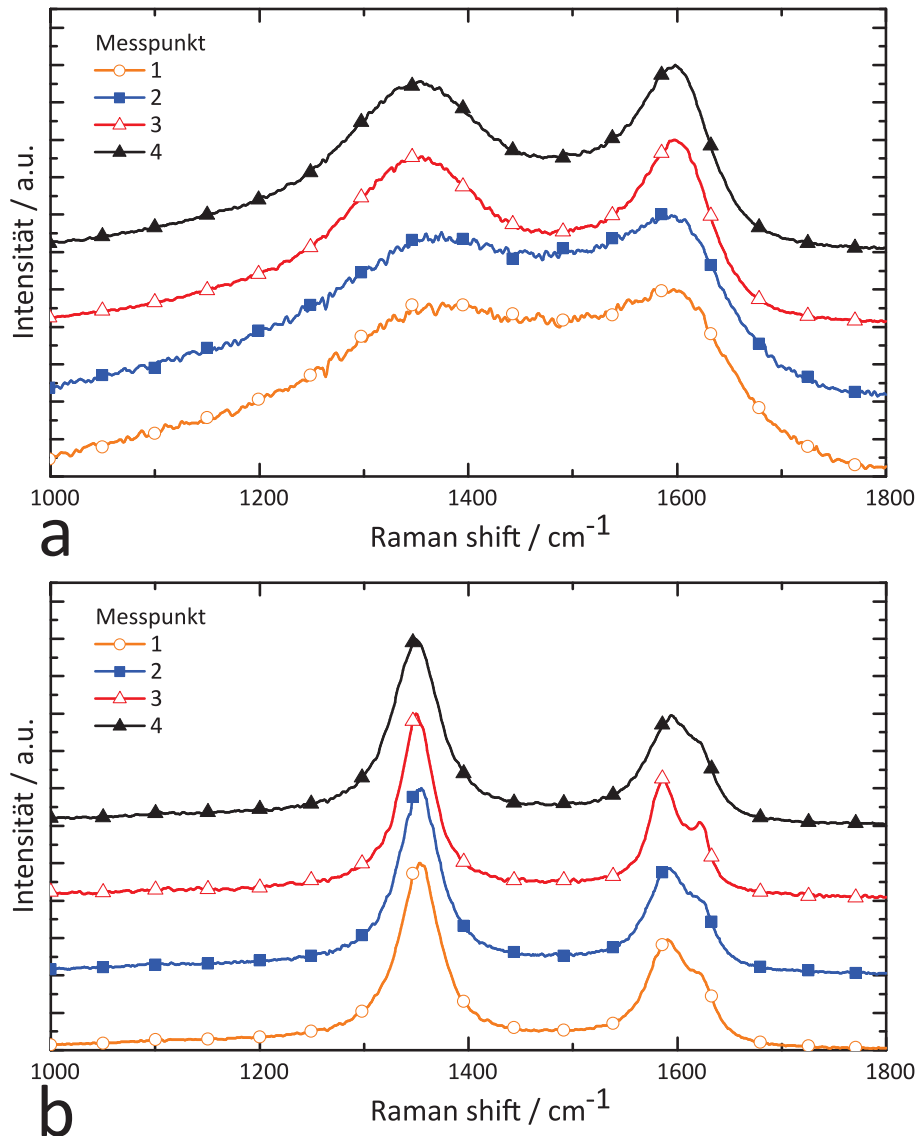


Abbildung 71: Ramanspektrum erster Ordnung an den Messpunkten 1 bis 4 eines PEI U1000 abgeleiteten C/C-Werkstoffs nach einer Auslagerung bei a) 1000 °C und b) 2200 °C.

Eine detaillierte Auswertung und Vergleich der Spektren ist durch einen Kurvenfit möglich. Abbildung 72 a) zeigt das Spektrum und den dazugehörigen Fit einer PEI U1000-abgeleiteten Kohlenstoffmatrix an Messpunkt 3 nach der Pyrolyse des C/C-Werkstoffs bei 1000 °C.

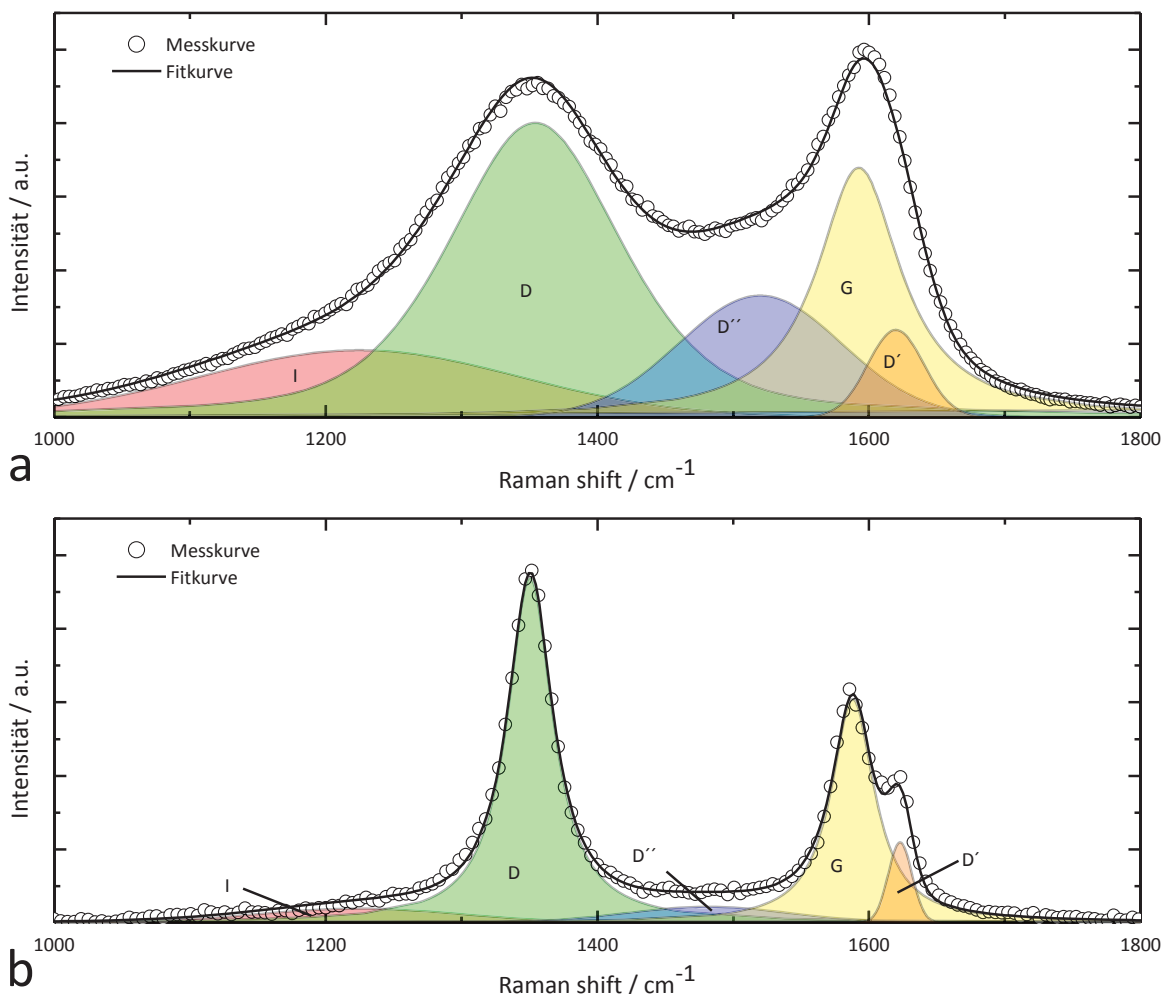


Abbildung 72: Ramanspektrum erster Ordnung einer PEI-abgeleiteten Kohlenstoffmatrix an Messpunkt 3 nach einer Auslagerung bei a) 1000 °C und b) 2200 °C.

Die Probe weist einen breiten G-Peak bei 1575 cm^{-1} und D-Peak bei 1350 cm^{-1} auf. Die D' , D'' und I-Peaks sind deutlich ausgeprägt. Der FWHM von G- und D-Peak nimmt nach einer Auslagerung bei 2200 °C stark ab, wie es Abbildung 72 b) zeigt. Der Flächenanteil von D'' und I-Peak sinkt, der D' -Peak ist als Schulter am G-Peak deutlich sichtbar. Durch die thermische Auslagerung bei 2200 °C steigt die Ordnung des Kohlenstoffgefüges und ungeordneter, amorpher Kohlenstoff wandelt sich in turbostratischen und graphitischen Kohlenstoff um. Die Kristallitgrößen der graphitischen Bereiche steigen.

Neben einer Beeinflussung durch die Anregungsenergie des Lasers [218 bis 220] und der Probenpräparation [221] ist vor allem das gewählte Fittingmodell entscheidend für die erzielten Ergebnisse. Einkristalline Graphite ohne Fehlstellen zeigen lediglich einen einzelnen G-Peak und können dementsprechend mit einem einzelnen Peak gefittet werden [222]. Bei Gitterdefekten, turbostratischen Kohlenstoffmodifikationen oder Kohlenstoffmaterialien mit amorphen Bereichen sind zusätzliche Peaks notwendig, um



das gemessene Spektrum abzubilden. Mit zunehmenden Abweichungen von der Graphitstruktur steigt der D-Peak-Anteil, wie es in Abbildung 73 am Beispiel von Raman-Messungen der Graphitfolie Sigraflex C dargestellt ist.

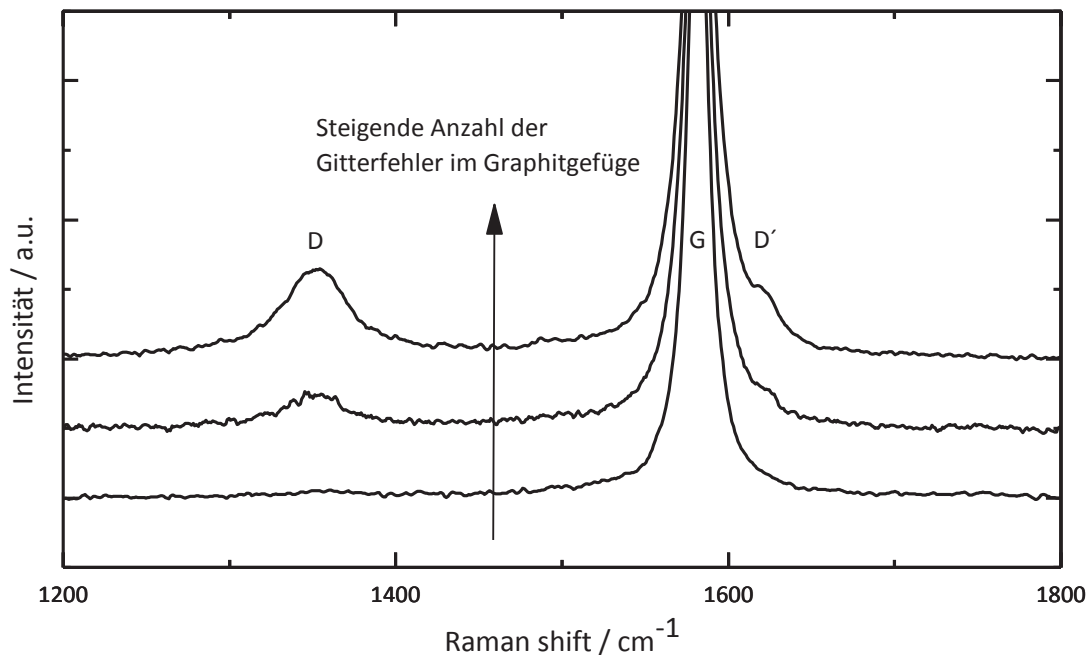


Abbildung 73: Raman-Spektren einer Graphitfolie vom Typ SGL Sigraflex C.

Neben dem in dieser Arbeit angewandten 5-Peak-Fitting-Modell mit Voigt-Funktionen wurden Ramanspektren von Kohlenstoffmaterialien auch mit Gauß- [174], Lorentz- [176, 223 bis 226] und Voigtfunktionen [177, 227] oder Mischungen der genannten Funktionen [141, 228 bis 234] durchgeführt.

Eine weitere Möglichkeit stellt das Fitting mittels Breit-Wigner-Fano-Funktionen (BWF) dar, besonders für den G-Peak zusammen mit Lorentzfunktionen für den D-Peak [219, 220, 235, 236]. Mallet-Ladeira *et al.* führte die Abbildung des D-Peaks mit zwei Lorentzfunktionen durch, die ein unterschiedliches FWHM, aber die gleiche Peakposition besitzen [219, 220]. Dieses Vorgehen wird mit einer doppelten Streuung an gestörten Kristallen erklärt, die ab einer bestimmten Kristallgröße auftritt [220]. Die Autoren beziehen sich dabei auf Arbeiten von Elman *et al.*, wobei eine starke Beeinflussung des D-Peaks nach einer Bestrahlung von HOPG mit verschiedenen Dosen von ^{11}B -Ionen festgestellt wurde [237].

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen einen asymmetrischen G-Peak bei niedrigen Auslagerungstemperaturen und eine deutliche Ausprägung des D'-Peaks als Schulter eines symmetrischen G-Peaks bei einer Auslagerungstemperatur von 2200 °C, sodass das Fitting des G-Peaks mit lediglich einer BWF-Funktion nicht angemessen erscheint, da hier der D'-Peak nicht berücksichtigt wird.



Neben den Fitkurven und deren Anzahl ist die Wahl geeigneter Randbedingungen entscheidend für ein reproduzierbares Ergebnis. Die Randbedingungen müssen einen Kurvenfit ohne Abhängigkeit von den Startwerten des Fits sicherstellen und dürfen keinen Einfluss auf das Ergebnis durch die vorgegebenen Grenzwerte haben. Letzterer Punkt wird erfüllt, sobald die gegebenen Grenzwerte, z.B. in Form der Peakposition der Einzelfunktionen, beim Kurvenfit nicht erreicht werden. Ohne Wahl geeigneter Randbedingungen wird ein Fitting insbesondere bei den stark überlappenden G- und D'-Peaks willkürlich, da zu viele Freiheitsgrade zu keinem eindeutigen Ergebnis führen. Auswirkungen der gewählten Fitting-Parameter, wie sie in Tabelle 6 auf Seite 52 angegeben sind, werden in Abbildung 74 deutlich.

Das dargestellte Ramanspektrum eines U1000-abgeleiteten C/C an Messpunkt 4 nach einer Glühtemperatur von 2000 °C zeigt eine starke Überlappung des G-Peaks mit der D'-Schulter, die nur als Asymmetrie des G-Peaks erkennbar wird. Eine Separation ohne Randbedingungen (Abbildung 74 a) führt zu einem sehr guten Kurvenfit, aber auch zu einem unrealistisch hohen D/D'-Flächenverhältnis. Der Grund ist eine verschobener Mittelwert der Wellenzahl des D'-Peaks, wodurch die Peakfläche auf Kosten des G-Peaks vergrößert wird. Das erzielte Ergebnis ist desweiteren nicht reproduzierbar, sondern hängt von den Startvorgaben, insbesondere der ursprünglichen Peakposition vor Beginn der Entfaltung ab.

Im Vergleich dazu in Abbildung 74 b) eine Entfaltung des gleichen Spektrums dargestellt, allerdings mit Anwendung der Randbedingungen aus Tabelle 6. Die Fitqualität wird dadurch nicht beeinflusst, aber die Veränderung der Peakflächen sowie der Positionen des G- und D'-Peaks sind im Vergleich zu Abbildung 74 a) deutlich. Dieser Umstand ist insbesondere von großer Bedeutung, da zur Beurteilung der Kohlenstoffmodifikation Flächenanteilverhältnisse oder Peakhöhen oder -breiten herangezogen werden, wie zum Beispiel die Halbwertsbreite des G-Peaks.

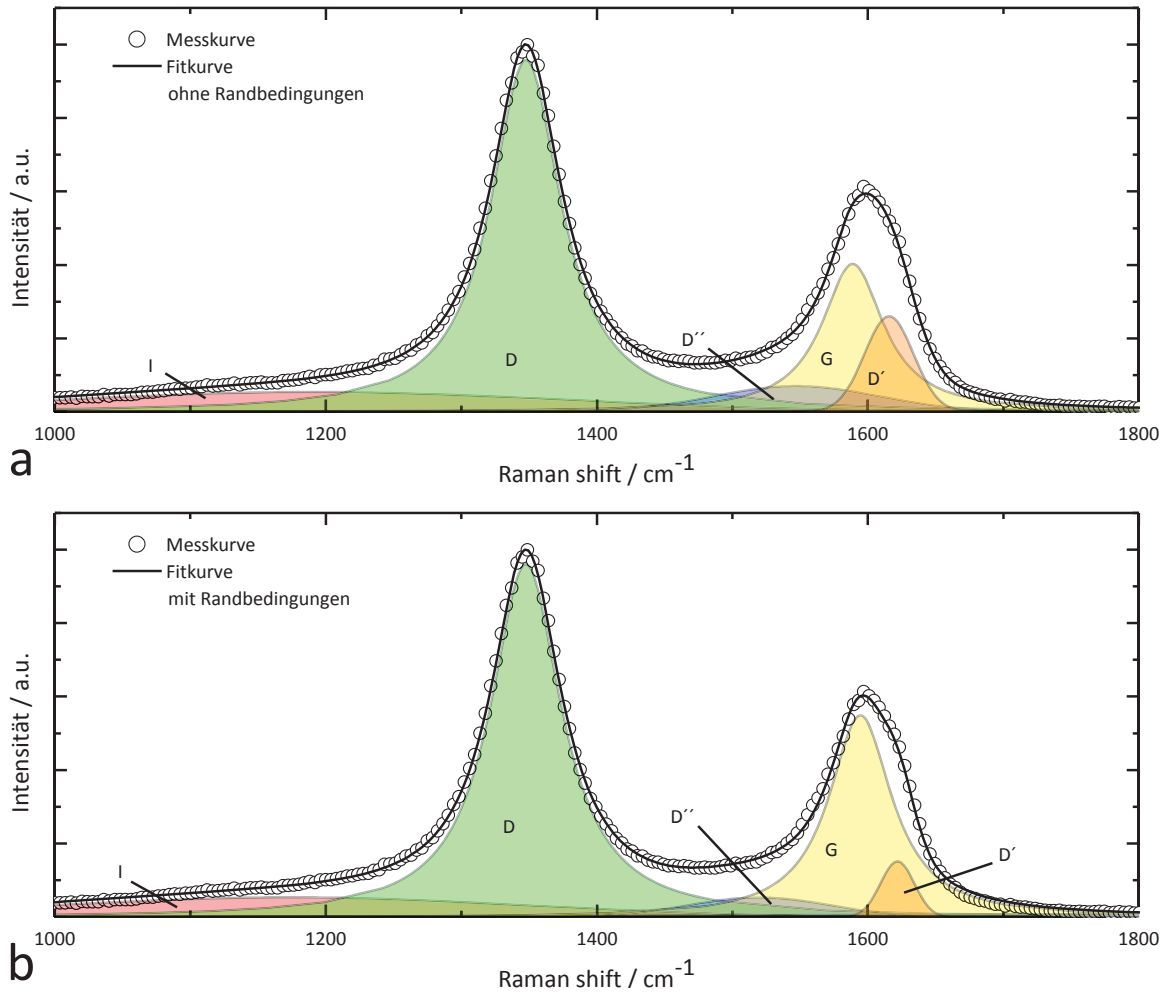


Abbildung 74: Vergleich des Kurvenfits von PEI U1000 basierten C/C an Messpunkt 4 nach einer Glühtemperatur von 2000 °C a) ohne und b) mit Fitting-Randbedingungen.

Dieser Wert wird in Abbildung 75 in einem ersten Vergleich der Kohlenstoffordnung herangezogen. Dabei werden sowohl die Auslagerungstemperaturen als auch die Messposition eines PEI U1000 abgeleiteten C/C-Werkstoffs verglichen. Die Faser-Matrix-Grenzfläche ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Es wird deutlich, dass mit zunehmender Auslagerungstemperatur das FWHM an allen Messpositionen abnimmt. Faser- und Matrixwerte liegen auf vergleichbarem Niveau außer nach einer Glühtemperatur von 1000 °C. Hier weist die Kohlenstoffmatrix eine höhere Ordnung auf, was sich in den geringeren FWHM zeigt. Ebenfalls auffallend ist der geringste G-Peak FWHM, der an Messposition 3 nach einer Graphitierungstemperatur von 2200 °C auftritt. Er hebt sich deutlich von Messposition 4 sowie von den Faserwerten an den Messpositionen 1 und 2 bei gleicher Temperatur ab. Es ist ein Hinweis auf eine höhere Ordnung des Kohlenstoffgefüges in der Kohlenstoffmatrix für faseroberflächennahe Bereiche. Dieser Effekt wird als spannungsinduzierte Graphitierung für phenolharzbasierte Werkstoffe in der Literatur beschrieben [238, 239].



An der Faser-Matrix-Grenzfläche entsteht durch die Schrumpfung der Matrix während der Pyrolyse, die an den Fasern blockiert wird, eine höhere Zugspannung. Dieser Spannungszustand führt zu einer bevorzugten Graphitierung, was auch bei der Kohlenstofffaserherstellung durch eine anliegende Zugspannung bei der Pyrolyse und Hochtemperaturbehandlung der Fasern ausgenutzt wird.

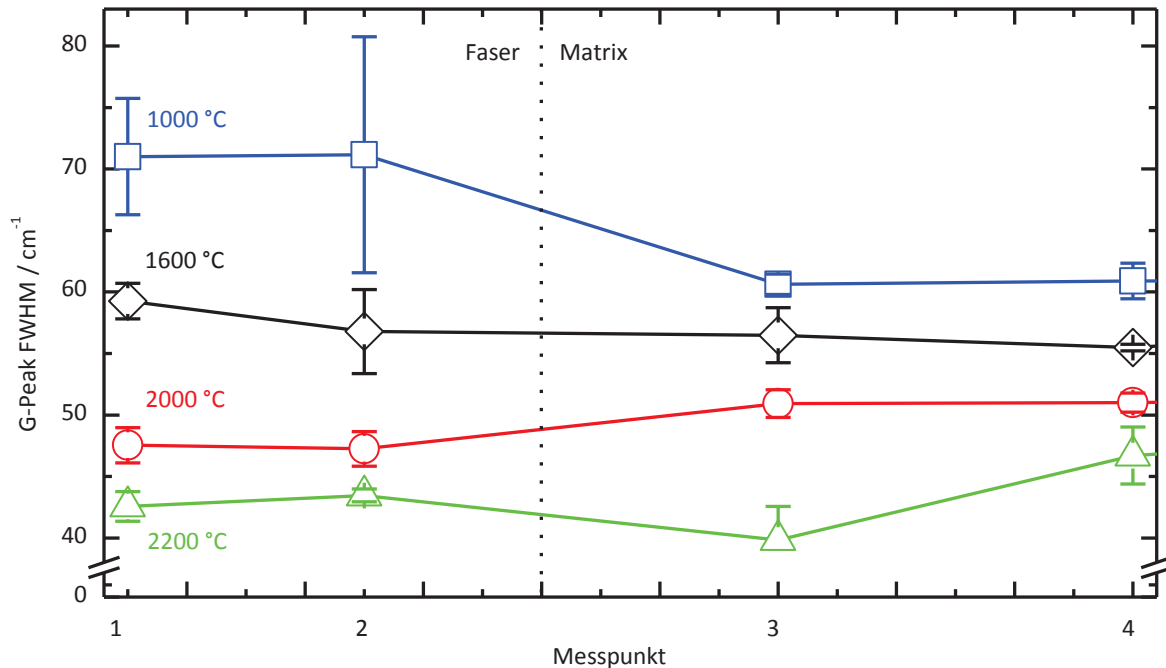


Abbildung 75: FWHM des G-Peaks eines PEI-abgeleiteten C/C-Werkstoffs; Vergleich der Einzelmesspunkte und Auslagerungstemperaturen.

Die Einschätzung der zunehmenden Orientierung anhand des FWHM des G-Peaks wird bei Auswertung des Peak-Flächenverhältnisses A_G/A_T deutlich, wobei A_G die Peakfläche des G-Peaks und A_T die Summe aller fünf Entfaltungspeaks darstellt. Eine Auswertung für PEI U1000-abgeleitetes C/C an allen Messpositionen sowie Glühtemperaturen ist in Abbildung 76 dargestellt. Der Trend einer zunehmenden Kohlenstofforientierung bei steigender Glühtemperatur ist ersichtlich, ebenso die spannungsinduzierte Graphitierung an fasernahen Matrixregionen bei 2200 °C Glühtemperatur.

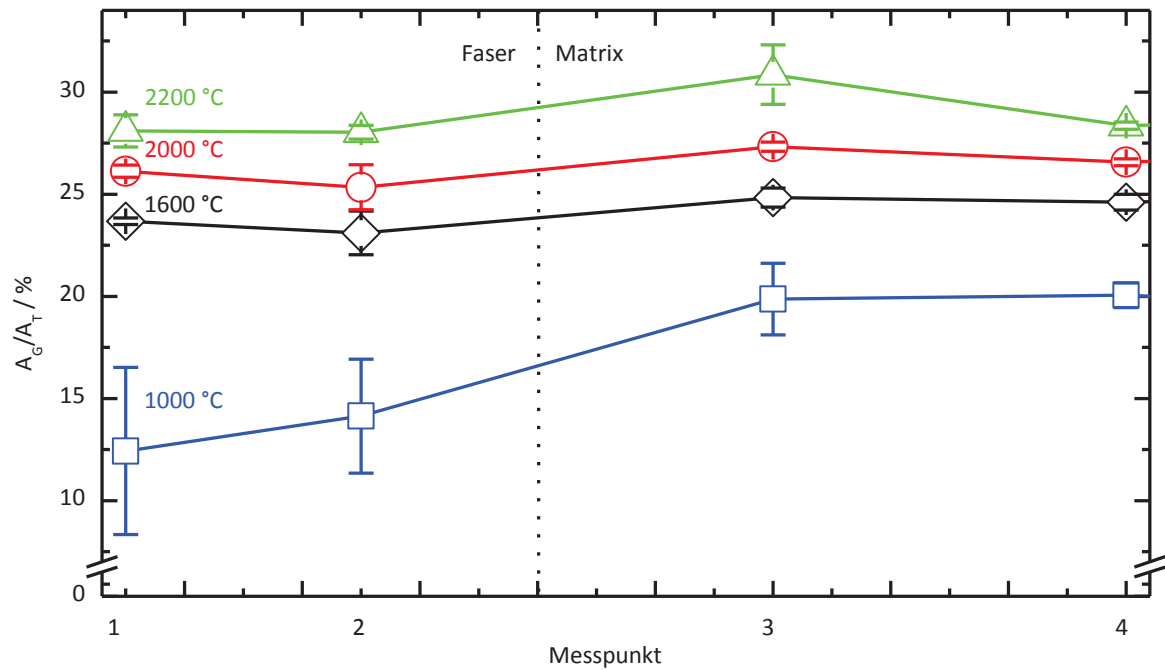


Abbildung 76: Flächenanteil des G-Peaks an der Gesamtfläche der PEI-abgeleiteten C/C-Werkstoffe; Vergleich der Einzelmesspunkte und Auslagerungstemperaturen.

Eine Zusammenfassung der Ramanspektroskopieergebnisse für alle Kohlenstoffprecursoren ist in Tabelle 14 dargestellt. Der Trend zu einer steigenden Orientierung mit steigender Auslagerungstemperatur ist bei allen Polymeren gegeben. Des Weiteren sind die Raman-Kennzahlen für beide Thermoplaste mit der Phenolharzreferenz ähnlich. Alle drei Kohlenstoffprecursoren bilden einen ungeordneten Kohlenstoff mit ähnlicher Modifikation.



Tabelle 14: Ergebniszusammenfassung der Ramanspektroskopiemessungen der Matrixbereiche von C/C-Werkstoffen mit den Matrixprecursoren PEI U1000, PEEK KT880FP und Phenolharz Bakelite 6109.

Kohlenstoffprecursor	T _{max} / °C	Position	FWHM G / cm ⁻¹	A _G /A _T / %
PEEK KT880FP	1000	3	56.3 ± 0.6	19.8 ± 0.4
		4	54.8 ± 0.9	20.6 ± 1.1
	1600	3	54.9 ± 0.5	24.4 ± 0.2
		4	53.5 ± 0.2	24.9 ± 0.1
	2000	3	50.2 ± 1.9	25.9 ± 0.5
		4	51.2 ± 0.6	25.8 ± 0.1
	2200	3	42.2 ± 1.1	29.6 ± 0.8
		4	47.1 ± 1.4	27.9 ± 0.2
PEI U1000	1000	3	60.6 ± 0.8	19.9 ± 1.8
		4	60.9 ± 1.4	20.1 ± 0.6
	1600	3	56.5 ± 2.2	24.8 ± 0.5
		4	55.5 ± 0.3	24.6 ± 0.4
	2000	3	50.9 ± 1.1	27.3 ± 0.2
		4	51.0 ± 0.8	26.6 ± 0.2
	2200	3	39.8 ± 3.7	30.9 ± 1.5
		4	46.7 ± 2.3	28.4 ± 0.2
Phenolharz Bakelite 6109	2200	3	41.6 ± 3.5	29.1 ± 1.4
		4	48.1 ± 0.9	28.0 ± 1.0

Die Ergebnisse der Ramanuntersuchungen können durch XRD-Messungen bestätigt werden. In Abbildung 77 sind die XRD-Diffraktogramme von PEI U1000 sowie PEEK KT880FP basierten C/C-Werkstoffen verglichen. Neben einer Variation der Glühtemperatur werden auch beide Ausrichtungen der Proben relativ zum Röntgenstrahl dargestellt. Die Netzebenen des Graphitgitters sind gestrichelt eingezeichnet.

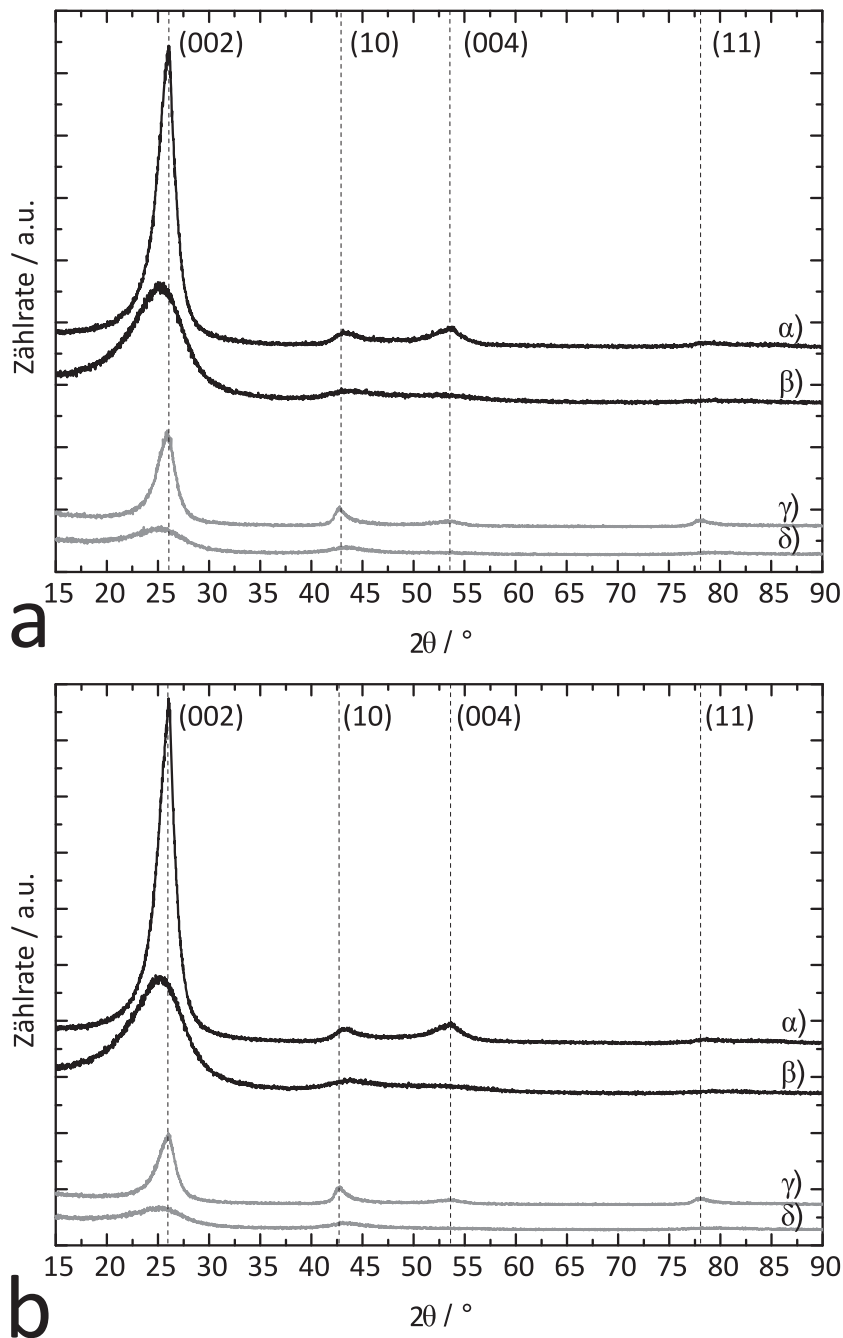


Abbildung 77: XRD-Diffraktogramme von a) PEI U1000 b) PEEK KT880FP basierten C/C in longitudinaler Ausrichtung nach α) 2200 °C und β) 1000 °C Glühtemperatur sowie in transversaler Ausrichtung nach γ) 2200 °C und δ) 1000 °C Glühtemperatur; die Spektren wurden jeweils auf der y-Achse manuell versetzt, um die Lesbarkeit zu erleichtern.

Eine erhöhte Graphitierungstemperatur führt zu einer Abnahme des FWHM der Signale. Die Diffraktogramme entsprechen bei beiden Polymeren denen von turbostratischem Kohlenstoff, auch nach der höchsten Glühtemperatur, was u.a. am asymmetrischen {10}-Peak zu sehen ist. Es handelt sich dabei um die Verschmelzung der graphitischen {100}- und {101}-Peaks, der in ungeordneten Kohlenstoffen nicht gut getrennt werden kann.



Graphit zeigt hier eine Aufteilung in die zwei symmetrischen Signale der {100} und {101} Netzebene. Weiterhin zeigen alle Werkstoffe eine Variation der Diffraktogramme und Signalverhältnisse in longitudinaler und transversaler Anordnung.

Die longitudinale Ausrichtung weist nur Fasern parallel zur Oberfläche ($0^\circ \theta$) auf, die transversale Ausrichtung auch Fasern senkrecht zu dieser Oberfläche. Die Diffraktogramme in longitudinaler Ausrichtung zeigen stärkere {002} und {004} Netzebenensignale, wohingegen die {10} und {11} Netzebenenchar bei den transversal ausgerichteten Proben betont ist. Diese Beobachtung ist vergleichbar zu XRD-Untersuchungen an pechbasierten C/C-Werkstoffen [229].

Zeigen XRD-Diffraktogramme eine Variation in der Peakintensität bei unterschiedlicher Probenorientierung, liegt eine Vorzugsorientierung der Kristallite vor. Die Untersuchung von PAN-Fasern zeigt eine Orientierung der Graphenschichten annähernd parallel zur Faserachse [71]. Desweiteren zeigt die Kohlenstoffmatrix insbesondere bei hohen Glühtemperaturen eine verstärkte Orientierung an der Fasergrenzfläche, die ebenfalls eine Anordnung der Basalebenen in Faserlängsachse hervorruft (Spannungsinduzierte Graphitierung). Die stärker betonten {002} und {004} Netzebenensignale in der Röntgenbeugungsuntersuchung in longitudinaler Ausrichtung unterstützen diese These.

Die abgeleiteten Kristallitgrößen in a- und c-Achsenrichtung der Graphitkristalle sowie eine Abschätzung des Netzebenenstands d_{002} der Graphit-Basalebenen ist in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Vergleich des Netzebenenabstandes d_{002} sowie der Kristallitgrößen entlang der a- und c-Achse von C/C mit PEI U1000 und PEEK KT880FP Precursoren nach einer Glüh Temperatur von 1000 °C und 2200 °C (L: Longitudinale Ausrichtung, T: Transversale Ausrichtung).

Kohlenstoffprecursor	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	Orientierung	$d_{002} / \text{Å}$	$L_c / \text{Å}$	$L_a / \text{Å}$
PEEK KT880FP	1000	L	3.517	30.2	41.5
	1000	T	3.496	32.8	45.2
PEI U1000	1000	L	3.515	29.0	40.3
	1000	T	3.533	32.0	49.0
PEEK KT880FP	2200	L	3.424	81.2	70.0
	2200	T	3.426	78.7	95.1



Kohlenstoffprecursor	T _{max} / °C	Orientierung	d ₀₀₂ / Å	L _c / Å	L _a / Å
PEI U1000	2200	L	3.417	85.5	78.4
	2200	T	3.414	82.0	99.0
Phenolharz Bakelite 6109	2200	L	3.419	85.1	80.3
	2200	T	3.425	79.8	95.9

Die C/C-Werkstoffe zeigen eine Abnahme des Netzebenenabstands d_{002} sowie ansteigende Graphit-Kristallitgrößen bei steigender Auslagerungstemperatur. Die Kenngrößen sind für alle drei untersuchten Kohlenstoffprecursoren vergleichbar. Es werden Werte zwischen 29.0 - 32.8 Å (L_c) und 40.3 Å - 49.0 Å (L_a) für Proben mit einer Glüh­temperatur von 1000 °C erreicht. Diese Werte steigen auf 78.7 Å - 85.5 Å (L_c) sowie 70.0 Å bis 99.0 Å (L_a) für die Proben nach einer Auslagerung bei 2200 °C.

Eine Trennung in Faser- und Matrixsignale wie mit der Mikro-Ramanspektroskopie ist an dieser Stelle nicht möglich, daher kann keine Aussage getroffen werden, welchen Signalanteil die Verstärkungsfasern und die Kohlenstoffmatrix zum Gesamtergebnis beisteuern. Die Werte müssen deshalb als Mittelwerte der Phasen angenommen und ausgewiesen werden [131, 175, 240].

Die steigende Orientierung des Kohlenstoffgefüges kann auch indirekt nachgewiesen werden. Ein Vergleich der scheinbaren Feststoffdichten, ermittelt mittels Heliumpyknometrie, zeigt einen stetigen Anstieg der Werte mit steigender Glüh­temperatur, was die steigende Ordnung des Kohlenstoffgefüges, wie mittels XRD und Raman-Spektroskopie ermittelt, unterstreicht (Tabelle 16).

Tabelle 16: Scheinbare Feststoffdichte ermittelt mittels Heliumpyknometrie von C/C-Werkstoffen mit PEEK KT880FP und PEI Ultem1000 Precursoren in Abhängigkeit von der Graphitierungstemperatur.

Auslagerungs- temperatur / °C	Scheinbare Feststoffdichte C/C mit PEEK KT880FP Precursor / g·cm ⁻³	Scheinbare Feststoffdichte C/C mit PEI Ultem1000 Precursor / g·cm ⁻³
1600	1,592 ± 0,001	1,643 ± 0,003
2000	1,634 ± 0,003	1,668 ± 0,004
2200	1,661 ± 0,001	1,696 ± 0,006



4.4.2 Mikrostruktur und Zusammensetzung von C/C-SiC-Werkstoffen

Mikrostrukturen von C/C sowie daraus abgeleiteten C/C-SiC-Composites sind in Abbildung 78 für PEEK KT880FP sowie in Abbildung 79 für PEI U1000 basierte Werkstoffe im C/C-Zustand (Abbildungen a-b) sowie im C/C-SiC-Zustand (Abbildungen c-d) dargestellt. Die Darstellung des C/C-Zustands ist mit polarisiertem Licht aufgenommen. Eine ansteigende Glüh­temperatur des C/C-Werkstoffs führt zu einer messbaren optischen Anisotropie des Kohlenstoffs, insbesondere in faseroberflächennahen Matrixregionen.

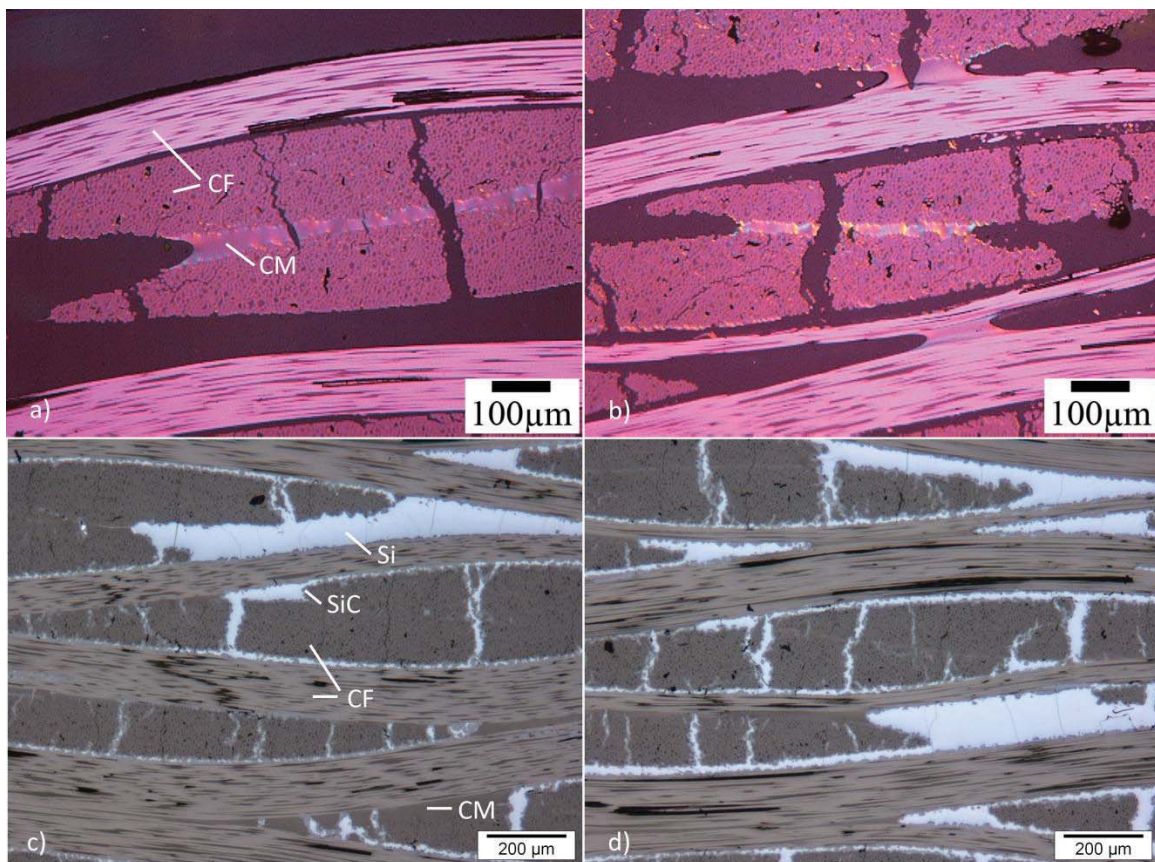


Abbildung 78: Mikrostrukturaufnahme mit polarisiertem Licht von C/C-Werkstoffen mit PEEK KT880FP Precursor und einer Faservorbehandlungstemperatur von 700 °C nach Auslagerung bei a) 1600 °C, b) 2200 °C; c) silizierter Werkstoff nach C/C-Auslagerung von 1600 °C, d) silizierter Werkstoff nach C/C-Auslagerung von 2200 °C; CF: C-Faser, CM: C-Matrix, Si: Silizium, SiC: Siliziumcarbid.

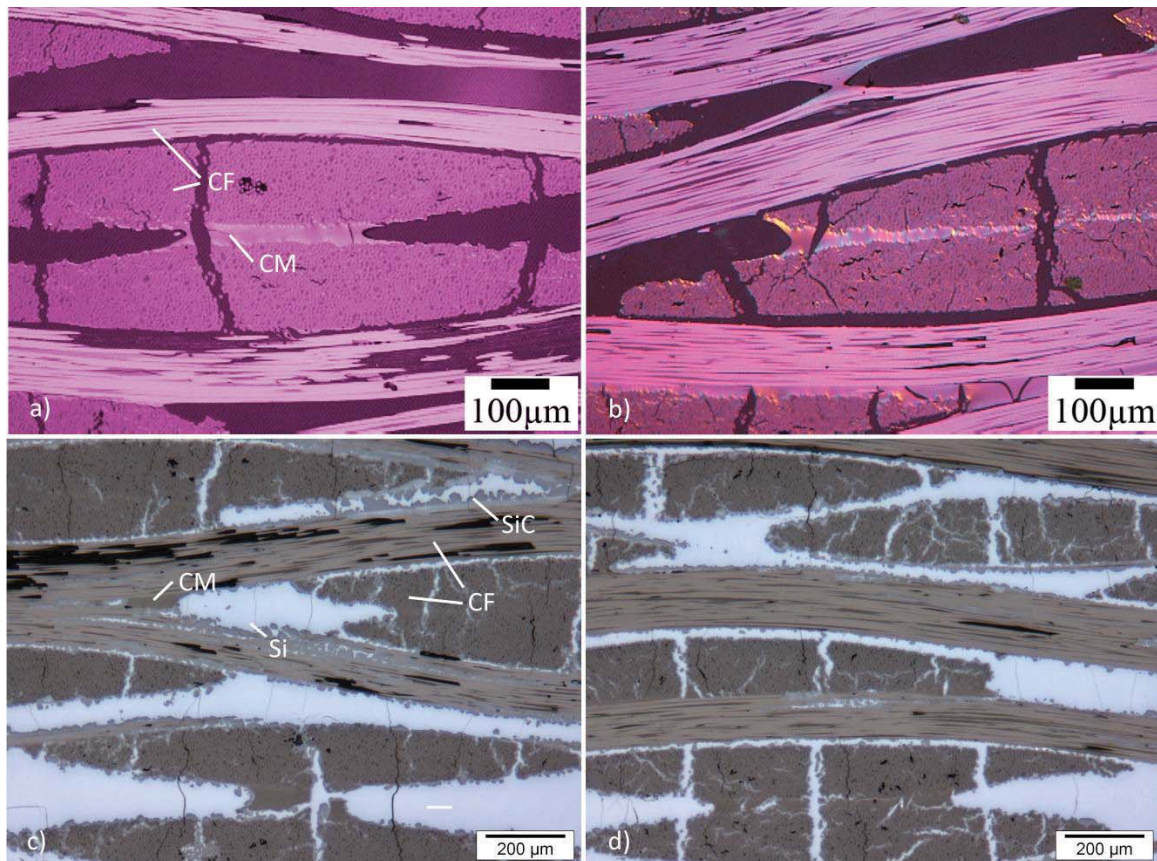


Abbildung 79: Mikrostrukturaufnahme mit polarisiertem Licht von C/C-Werkstoffen mit PEI U1000 Precursor und einer Faservorbehandlungstemperatur von 700 °C nach Auslagerung bei a) 1600 °C, b) 2200 °C; c) silizierter Werkstoff nach C/C-Auslagerung von 1600 °C, d) silizierter Werkstoff nach C/C-Auslagerung von 2200 °C; CF: C-Faser, CM: C-Matrix, Si: Silizium, SiC: Siliziumcarbid.

Ein Vergleich der Mikrostrukturen im C/C-SiC-Zustand mit artgleicher Matrix zeigt keine Variation aufgrund der C/C-Graphitierungstemperatur. Diese Beobachtung wird nach einer Bestimmung der Phasenzusammensetzung bestätigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 17 für den PEEK KT880FP Precursor sowie in Tabelle 18 für den PEI U1000 Precursor dargestellt. Die Werte zeigen den bereits bekannten leicht höheren Anteil der SiC-Phase mit PEI U1000-basierten Composites sowie einen leicht ansteigenden Si-Anteil mit steigender Glüh­temperatur bei beiden Matrixprecursoren. Dieser ansteigende Si-Anteil kann auf eine leichte Schrumpfung des C/C-Gefüges aufgrund der erhöhten Glüh­temperatur zurückgeführt werden, wodurch die Si-gefüllten Risse ein größeres Volumen einnehmen. Die Variation ist gering und liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode. Weitgehende Auswirkungen der Variation des Si-Anteils auf die physikalischen Eigenschaften der Composites sind aufgrund der geringen Änderung nicht zu erwarten.



Tabelle 17: Zusammensetzung der C/C-SiC-Werkstoffe mit PEEK KT880FP Precursor in Abhängigkeit von der C/C-Auslagerungstemperatur.

C/C-Auslagerung in °C	Anteil C in m.-%	Anteil SiC in m.-%	Anteil Si in m.-%
1600	55,7	17,6	26,8
2000	55,3	16,7	28,0
2200	55,7	17,1	27,3

Tabelle 18: Zusammensetzung der C/C-SiC-Werkstoffe mit PEI Ultem 1000 Precursor in Abhängigkeit der C/C-Auslagerungstemperatur.

C/C-Auslagerung in °C	Anteil C in m.-%	Anteil SiC in m.-%	Anteil Si in m.-%
1600	51,3	21,9	26,8
2000	53,0	20,2	26,8
2200	52,5	19,7	27,8

4.4.3 Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss einer Graphitierung bis 2200 °C auf die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffasern wird mittels Einzelfaserzugversuch ermittelt. Daraus resultierende Spannungs-Dehnungs-Diagramme für die gewählten Temperaturen 1600, 2000 und 2200 °C sind in Abbildung 80 dargestellt.

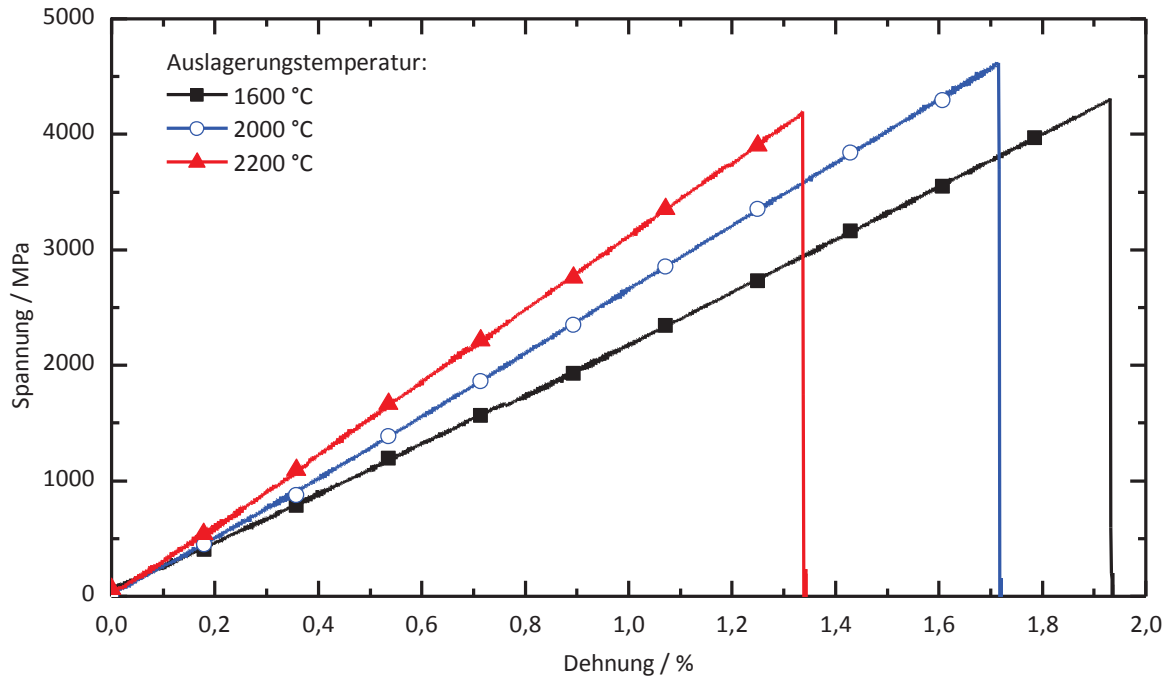


Abbildung 80: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Einzelfaserzugprüfung nach Graphitierung der Fasern bis 2200 °C.

Die Proben zeigen ein linear-elastisches Spannungs-Dehnungs-Verhalten mit katastrophalem Bruch nach Erreichen der Belastungsgrenze. Am Kurvenverlauf ist bereits eine Variation des E-Moduls mit ansteigender Glühtemperatur erkennbar. Die Zusammenfassung der ermittelten Kennwerte zeigt Tabelle 19.

Tabelle 19: Mechanische Eigenschaften von C-Fasern nach thermischer Auslagerung in inerter Atmosphäre bis 2200 °C: Ergebnisse der Einzelfaserzugprüfung nach ASTM3379-75 (n>20).

Auslagerungstemperatur / °C	Bruchdehnung / %	Bruchspannung / MPa	E-Modul / GPa
1600	1,67 ± 0,33	3992 ± 733	218 ± 19
2000	1,53 ± 0,29	4404 ± 874	255 ± 14
2200	1,25 ± 0,21	4035 ± 724	277 ± 20

Zusammen mit den Ergebnissen der Einzelfaserzugprüfung in Tabelle 13 ergibt sich, dass die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffaser bis zu einer Graphitierungstemperatur von 1600 °C keine Änderung zeigen. Nach Überschreiten der Faser-Herstellungstemperatur, die anhand der Ramanuntersuchungen auf den Bereich zwischen 1000 °C und 1600 °C eingegrenzt werden kann, wird durch die Veränderung der Kohlenstoffmodifikation eine kontinuierliche Steigerung des E-Moduls bis 2200 °C



sowie eine stetig abnehmende Bruchdehnung gemessen. Die Bruchspannung zeigt ein Maximum von 4404 ± 874 MPa bei einer Auslagerungstemperatur von 2000°C .

Der Einfluss der C/C-Graphitierung auf die mechanischen Eigenschaften der resultierenden C/C-SiC-Materialien ist in Abbildung 81 zusammengefasst.

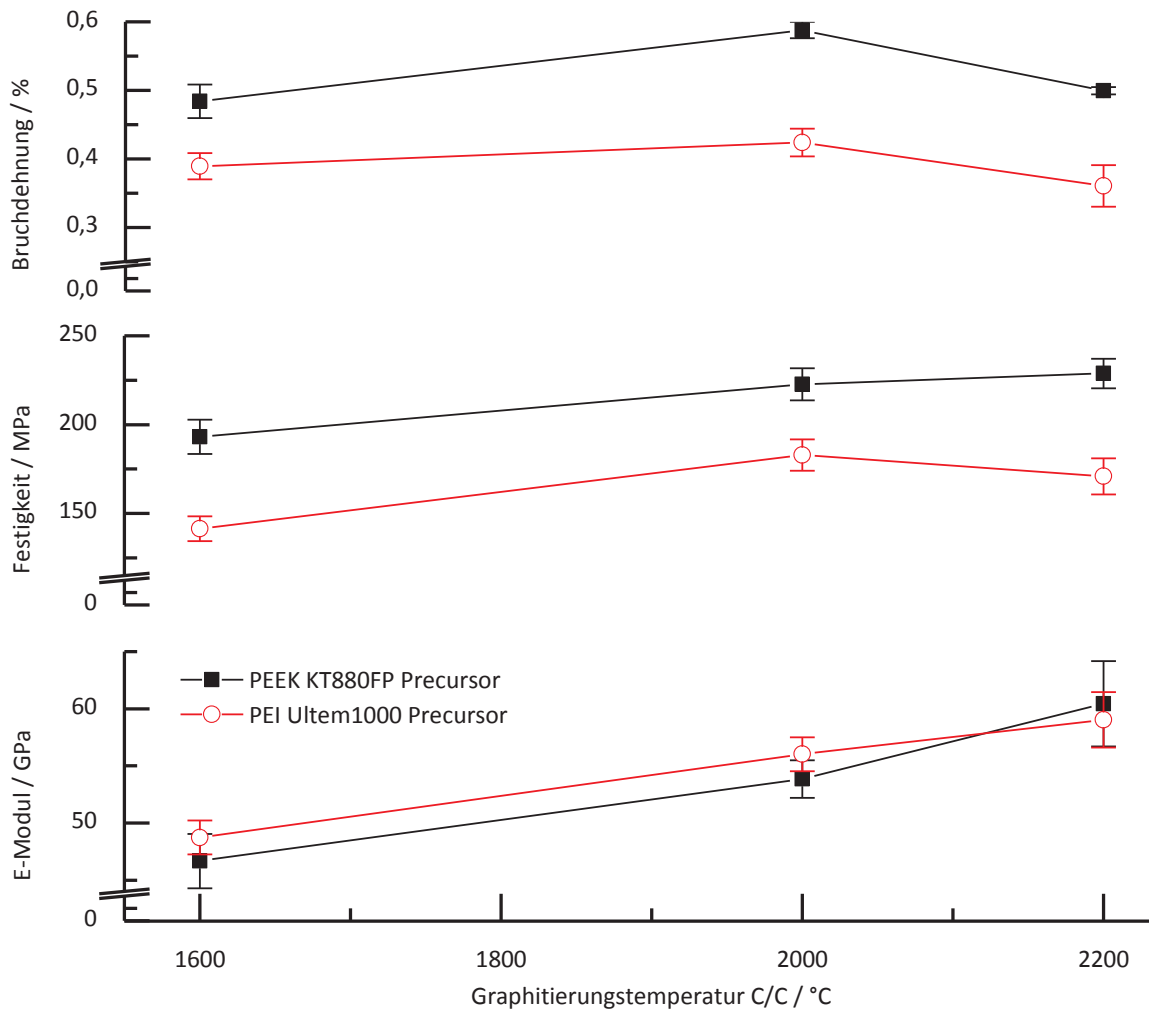


Abbildung 81: Verlauf von Festigkeit, Bruchdehnung und E-Modul von C/C-SiC mit PEEK KT880FP und PEI U1000 Precursor in Abhängigkeit der Carbonisierungstemperatur der C/C-Werkstoffe vor der Silizierung; Faservorbehandlungstemperatur = 700°C ; $(L-L_i)/d=16$.

Der E-Modul steigt bei beiden Matrixprecusoren stetig mit der Graphitierungstemperatur des C/C-Werkstoffs. Im Fall von PEI U1000 ist ein Anstieg von $48,7 \pm 1,5$ GPa nach 1600°C auf $59,0 \pm 2,4$ GPa zu beobachten, mit PEEK KT880FP Precursor steigt der E-Modul von $46,6 \pm 2,4$ GPa auf $60,4 \pm 3,7$ GPa. Dieses Verhalten liegt in der steigenden Ordnung des Kohlenstoffgefüges begründet. Durch die zunehmende Graphitierungstemperatur des C/C-Werkstoffs und die damit einhergehende zunehmende Ordnung des Kohlenstoffs zu graphitischen Strukturen



steigt der Modul an, da die Basalebene des Kohlenstoffs eine sehr hohe Steifigkeit besitzen. In den Fasern ist die Orientierung der Graphitkristalle mit der c-Achse parallel zur Faserachse gegeben, sodass die zunehmende Ordnung des Kohlenstoffgefüges hier besonders deutlich in einer Steigerung der Steifigkeit resultiert (siehe XRD-Ergebnisse Seite 124).

Die Festigkeit sowie die Bruchdehnung der Composites steigen ebenfalls bis zu einer Glühtemperatur von 2000 °C an. Die abnehmende Bruchdehnung bei einer Graphitierungstemperatur des C/C von 2200 °C ist hauptsächlich auf die ebenfalls abnehmende Bruchdehnung der Verstärkungsfasern bei dieser Temperatur zurückzuführen.

4.4.4 Zusammenfassung

Sowohl PEI U1000- als auch PEEK KT880FP-basierte C/C-Werkstoffe zeigen eine ähnliche Reaktion des Matrixkohlenstoffs auf eine Steigerung der Graphitierungstemperatur bis zu einem Maximum von 2200 °C. Thermoplastbasierte Verbundwerkstoffe weisen einen ähnlichen Netzebenenabstand d_{002} sowie Graphitkristallitgrößen wie phenolharzbasierte Werkstoffe auf. Die Ergebnisse der Mikro-Ramanspektroskopie, die eine Unterscheidung in Matrix- und Faserkohlenstoff ermöglicht, werden von den XRD-Messungen an stückigen C/C-Proben gestützt.

Weiterhin resultiert eine Steigerung der C/C-Glühtemperatur von 1600 °C auf 2200 °C in einer Steigerung des E-Moduls, sowohl der Fasern als auch der C/C-SiC Composites. Diese Steigerung ist auf die Zunahme der Kohlenstofforientierung zurückzuführen.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von C/C-SiC-Werkstoffen mittels Flüssigsilizierung und thermoplastischen Kohlenstoffprecursoren untersucht. Ausgehend von kommerziellen thermoplastischen Polymeren wurden im mehrstufigen Auswahlverfahren die zwei Kunststoffe Polyetherimid PEI Ultem1000 von Sabic und das Polyetheretherketon KT880FP von Solvay als geeignete Precursoren für die Herstellung von C/C-SiC mit Gewebeverstärkung im Warmpressprozess identifiziert. Sie vereinen die Forderungen nach einem Kohlenstoffrückstand von > 30 m.-% nach der Pyrolyse bei 1200 °C sowie eine ausreichend niedrige Viskosität, um eine vollständige Faserbündelinfiltration im Warmpressprozess zu ermöglichen. Weitere Auswahlkriterien, wie die unproblematische Verarbeitung bezüglich Arbeits- und Umweltschutzauflagen sowie die reproduzierbar gleichbleibende Qualität und hohe mechanische Kennwerte im C/C-SiC-Zustand mit einer Biegefestigkeit > 100 MPa, werden von diesen beiden Polymeren erfüllt.

Durch eine thermische Faservorbehandlung in Stickstoffatmosphäre kann die Faser-Matrix-Wechselwirkung durch die kontinuierliche Entfernung der funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Faseroberfläche bei beiden Polymeren eingestellt werden. Dadurch gelingt es, eine festigkeits- und bruchzähigkeitssteigernde Faser-Matrix-Ablösung und eine Rissablenkung an der Faser-Matrix-Grenzfläche zu begünstigen. Das Resultat sind verbesserte mechanische Kennwerte im C/C-SiC-Zustand, die in eine 4-Punkt-Biegefestigkeit von > 220 MPa bei PEEK KT880FP Precursor bei einer Faservorbehandlungstemperatur von 700 - 800 °C resultieren. Eine weitere Steigerung der Faservorbehandlungstemperatur führt zur zunehmenden Faser-Matrix-Ablösung während der Pyrolyse. Dadurch wird SiC-Bildung bei der Flüssigsilizierung gesteigert. Die gebildete SiC-Masse folgt abhängig von der Faservorbehandlungstemperatur einer logarithmischen Wachstumsfunktion und ist ein Maß für die vor der Silizierung freiliegende Kohlenstofffaseroberfläche.

Im Vergleich zu etablierten duomer-abgeleiteten C/C-SiC-Materialien liegt der Siliziumanteil der thermoplastbasierten keramischen Verbundwerkstoffe mit > 20 m.-% deutlich höher. Der Grund ist die Flüssigphasenpyrolyse bei der Überführung der CFK-Werkstoffe in den C/C-Zustand. Sie führt zu einer Bildung von Makroporen durch die niedermolekularen Spaltprodukte im schmelzflüssigen Polymer, insbesondere in den Faserbündelzwischenbereichen der Gewebe. Die Graphitierung der C/C-Werkstoffe bis 2200 °C vor der Silizierung resultiert in einer Ordnung des Kohlenstoffgefüges hin zu stärker graphitischen Strukturen. Die beiden Polymere PEEK KT880FP und PEI U1000 weisen vergleichbare XRD-Kenngrößen und Raman-Spektren wie das duomere Phenolharz Bakelite 6109 auf. Alle untersuchten Werkstoffe zeigen eine spannungsinduzierte Graphitierung bei einer Auslagerungstemperatur von 2200 °C.



6. Conclusions

The present study investigates the manufacturing of C/C-SiC materials with thermoplastic carbon precursors by liquid silicon infiltration. Starting out with commercial thermoplastic polymers, the two polymers Polyetherimide PEI Ultem 1000 from Sabic and Polyetheretherketone KT880FP from Solvay are identified as suitable precursors in the multiple step selection process. They combine the requirements for a carbon residue of > 30 m.-% after pyrolysis up to 1200 ° C and a sufficiently low viscosity to enable a complete fiber bundle filtration in the applied warm pressing process. Further selection criteria, such as the uncritical processing with regard to work and environmental protection requirements as well as the reproducible industrial quality and high mechanical characteristic values in the C/C-SiC state with a bending strength > 100 MPa, are fulfilled by these two polymers.

By means of a thermal fiber pretreatment in nitrogen atmosphere, the fiber-matrix interaction can be adjusted by the continuous removal of the functional oxygen groups on the fiber surface at rising pretreatment temperatures. As a result, the fiber-matrix-debonding and a crack deflection at the fiber-matrix-interface can be promoted with both thermoplastic carbon precursors. The results are improved mechanical properties, yielding in a 4-point bending strength in the C/C-SiC state of > 220 MPa with PEEK KT880FP precursor and a fiber pretreatment temperature of 700 - 800 ° C. A further increase in the fiber pretreatment temperature leads to an increasing fiber matrix debonding during pyrolysis, which promotes SiC formation in the liquid silicon infiltration step. The SiC mass fraction depends on the fiber pretreatment temperature, which follows a logistic growth function. It is a measure of the carbon fiber surface exposed before liquid silicon infiltration.

Compared to established duromer-derived C/C-SiC materials, the silicon content of the thermoplastic-based ceramic composites is significantly higher, with values > 20 m.-%. The reason is the liquid phase pyrolysis in the transfer of the CFRP materials into the C/C state. It leads to the formation of macropores in the molten polymer by the low molecular weight cleavage products, in particular in the fiber bundle intermediate regions of the fabric.

The carbonization of the C/C materials up to 2200 ° C prior to the liquid silicon infiltration results in more ordered graphitic structures of the carbon with rising carbonization temperature. The two polymers KT880FP and U1000 have comparable lattice parameters and Raman spectra as the thermoset phenolic resin Hexion 6109. All investigated materials show a stress-induced graphitization at the fiber matrix interface at a carbonization temperature of 2200 ° C.



7. Ausblick

Die vielversprechenden Ergebnisse des Kohlenstoffprecursors PEEK KT880FP, insbesondere seiner mechanischen Eigenschaften, haben den Grundstein gelegt, dass der Werkstoff bereits für eine Serienanwendung in mechanischen Notbremsen angedacht ist.

Weiterentwicklungen der thermoplastbasierten keramischen Verbundwerkstoffe können z.B. in einem gezielten Ausnutzen der flüssigphasenpyrolysebedingten Makroporosität liegen. Die so geschaffenen Depots, die in der vorliegenden Arbeit stets mit Silizium angefüllt wurden, können in weiteren Prozessschritten desiliziert und in einem daran anschließenden, weiteren Imprägnierschritt modifiziert werden. Denkbar sind beispielsweise Imprägnierungen mit Kupfer- oder Aluminiumlegierungen, die ein Maßschneidern für tribologische Anwendungen erlauben und gleichzeitig die Schadenstoleranz weiter steigern können. Durch die gezielte Steuerung der Makro- und Mikroporosität und der damit einhergehenden Werkstoffzusammensetzung, z.B. durch ein Maßschneidern der Faser-Matrix-Haftung, Füllstoffzugaben und Prozessanpassungen bei der Heizrate können so für den jeweiligen Anwendungsfall optimierte Werkstoffe mit definierten tribologischen Eigenschaften erzielt werden.

Des Weiteren stellt die gezielte Ausnutzung der Flüssigphasenpyrolyse und dem damit einhergehenden Massenverlust im erschmolzenen Matrixzustand eine Chance zur Herstellung porositätsreduzierter C/C-Werkstoffe dar. So kann zum Beispiel durch ein Heißpressverfahren ein Teil der entstehenden Porosität während der Pyrolyse durch eine in diesem Temperaturbereich stattfindende Dickenreduktion kompensiert werden. So wird ein C/C-Verbundwerkstoff erhalten, dessen Porosität aufgrund der Matrixpyrolyse unterhalb des theoretischen Porositätswerts durch Massenverlust und Dichtezunahme liegt. Neben diesem Vorteil bietet ein so prozessiertes Halbzeug auch die Vorteile einer Geometriestabilität bei der fortschreitenden Prozessierung, da die Matrix aufgrund der begonnenen Pyrolyse bereits in einem unschmelzbaren Zustand vorliegt. Die so erzielte Vereinigung der Vorteile einer thermoplastischen Grünkörperformgebung und der duromeren Weiterverarbeitung zum keramischen Verbundwerkstoff zur Herstellung von C/C-Werkstoffen oder flüssigsilizierten C/C-SiC-Materialien stellt zwar eine Herausforderung für die Prozesstechnik dar, bietet jedoch sehr große Vorteile für Produzenten und Anwender. Ebenso ist es denkbar, diese Vereinigung der Vorteile durch einen Vernetzungsschritt zwischen CFK-Formgebung und Pyrolyse zu erhalten. Eine sehr schnelle und bezüglich Arbeits- und Umweltschutz ungefährliche CFK-Formgebung mit anschließender Vernetzung des fertig geformten Grünkörpers resultiert dann in einer stabilen Pyrolyse, die auch die Prozessierung von komplexen Geometrien erlaubt. Eine solche Prozessführung ist insbesondere für neuartige Formgebungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel der additiven Fertigung endlosfaserverstärkter keramischer Verbundwerkstoffe, von größtem Interesse.



Literaturverzeichnis

- [1] Krenkel, W.: Technische Keramik. In: Henning, F. u. Moeller, E. (Hrsg.): Handbuch Leichtbau. Methoden, Werkstoffe, Fertigung. München: Hanser 2011, S. 393–411
- [2] Abu El-Hija, H., Krenkel, W. u. Hugel, S.: Development of C/C-SiC Brake Pads for High-Performance Elevators. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 (2005) 2, S. 105–113
- [3] Pollock, T. M. u. Tin, S.: Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines. Chemistry, Microstructure and Properties. *Journal of Propulsion and Power* 22 (2006) 2, S. 361–374
- [4] Rugg, D., Dixon, M. u. Burrows, J.: High-temperature application of titanium alloys in gas turbines. Material life cycle opportunities and threats – an industrial perspective. *Materials at High Temperatures* 33 (2016) 4-5, S. 536–541
- [5] Clemens, H. u. Mayer, S.: Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications – processing, microstructure and properties. *Materials at High Temperatures* 33 (2016) 4-5, S. 560–570
- [6] Corman, G., Upadhyay, R., Sinha, S., Sweeney, S., Wang, S., Biller, S. u. Luthra, K.: General Electric Company: Selected Applications of Ceramics and Composite Materials. In: Madsen, L. D. u. Svedberg, E. B. (Hrsg.): *Materials Research for Manufacturing: An Industrial Perspective of Turning Materials into New Products*. Cham: Springer International Publishing 2016, S. 59–91
- [7] Corman, G. S. u. Luthra, K. L.: Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp™). In: Bansal, N. P. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Composites*. Boston, MA: Springer US 2005, S. 99–115
- [8] Corman, G. S., Luthra, K. L., Jonkowski, J., Mavec, J., Bakke, P., Haught, D. u. Smith, M.: *Melt Infiltrated Ceramic Matrix Composites for Shrouds and Combustor Liners of Advanced Industrial Gas Turbines*. 2011
- [9] Chamberlain, A. u. Lane, J.: SiC/SiC ceramic matrix composites: A turbine engine perspective. In: *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environmental Applications II*
- [10] Zok, F. W.: Ceramic-matrix composites enable revolutionary gains in turbine engine efficiency. *Am Ceram Soc Bull* 95 (2016), S. 22–28
- [11] Evans, A. G. u. Zok, F. W.: The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites. *Journal of Materials Science* 29 (1994) 15, S. 3857–3896
- [12] Cook, J., Gordon, J. E., Evans, C. C. u. Marsh, D. M.: A Mechanism for the Control of Crack Propagation in All-Brittle Systems. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 282 (1964) 1391, S. 508–520
- [13] Barber, A., Wiesel, E. u. Wagner, H.: Crack deflection at a transcrystalline junction. *Composites Science and Technology* 62 (2002) 15, S. 1957–1964



- [14] Clegg, W. J., Blanks, K. S., Davis, J. B. u. Lanckmans, F.: Porous Interfaces as Crack Deflecting Interlayers in Ceramic Laminates. *Key Engineering Materials* 132-136 (1997), S. 1866–1869
- [15] Lee, W., Howard, S. J. u. Clegg, W. J.: Growth of interface defects and its effect on crack deflection and toughening criteria. *Acta Materialia* 44 (1996) 10, S. 3905–3922
- [16] Majumdar, B. S., Gundel, D. B., Dutton, R. E., Warriar, S. G. u. Pagano, N. J.: Evaluation of the Tensile Interface Strength in Brittle-Matrix Composite Systems. *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 6, S. 1600–1610
- [17] Kagawa, Y. u. Goto, K.: Direct observation and modelling of the crack–fibre interaction process in continuous fibre-reinforced ceramics: model experiment. *Materials Science and Engineering: A* 250 (1998) 2, S. 285–290
- [18] Zhang, J. u. Lewandowski, J. J.: Delamination study using four-point bending of bilayers. *Journal of Materials Science* 32 (1997) 14, S. 3851–3856
- [19] Pompidou, S. u. Lamon, J.: Analysis of crack deviation in ceramic matrix composites and multilayers based on the Cook and Gordon mechanism. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 10, S. 2052–2060
- [20] He, M.-Y. u. Hutchinson, J. W.: Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials. *International Journal of Solids and Structures* 25 (1989) 9, S. 1053–1067
- [21] He, M. Y., Evans, A. G. u. Hutchinson, J. W.: Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: Role of residual stresses. *International Journal of Solids and Structures* 31 (1994) 24, S. 3443–3455
- [22] Martin, E., Leguillon, D. u. Lacroix, C.: A revisited criterion for crack deflection at an interface in a brittle bimaterial. *Composites Science and Technology* 61 (2001) 12, S. 1671–1679
- [23] Ahn, B. K., Curtin, W. A., Parthasarathy, T. A. u. Dutton, R. E.: Criteria for crack deflection/penetration criteria for fiber-reinforced ceramic matrix composites. *Composites Science and Technology* 58 (1998) 11, S. 1775–1784
- [24] Bansal, N. P. u. Boccaccini, A. R. (Hrsg.): *Ceramics and composites processing methods*. Hoboken, NJ: Wiley 2012
- [25] Chawla, K. K.: *Ceramic Matrix Composites*. In: Chawla, K. K. (Hrsg.): *Composite Materials: Science and Engineering*. New York, NY: Springer New York 1998, S. 212–251
- [26] Krenkel, W. (Hrsg.): *Keramische Verbundwerkstoffe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006
- [27] Krenkel, W.: *Kosten- und Qualitätssicherungs-Aspekte bei der Herstellung von CMC-Bauteilen*. In: Krenkel, W. (Hrsg.): *Keramische Verbundwerkstoffe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006, S. 173–192
- [28] Kowtsch, C., Herzberg, C. u. Kleicke, R.: *Gewebte Halbzeuge und Webtechniken*. In: Cherif, C. (Hrsg.): *Textile Werkstoffe für den Leichtbau: Techniken - Verfahren -*



- Materialien - Eigenschaften. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2011, S. 171–224
- [29] Seidel, W. u. Hahn, F.: Werkstofftechnik. Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung ; mit zahlreichen Tabellen, Beispielen, Übungen und Testaufgaben. Lernbücher der Technik. München: Hanser 2010
- [30] Kochendörfer, R. u. Krenkel, W.: Möglichkeiten und Grenzen faserverstärkter Keramiken. In: Keramische Verbundwerkstoffe. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006, S. 1–22
- [31] Leuchs, M. u. Mühlratzer, A.: CVI-Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Keramik – Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen. In: Keramische Verbundwerkstoffe. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006, S. 95–121
- [32] Schäfer, W. u. Vogel, W. D.: Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Polymerinfiltration. In: Keramische Verbundwerkstoffe. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006, S. 76–94
- [33] Göring, J., Hackemann, S. u. Schneider, H.: Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe: Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen. In: Keramische Verbundwerkstoffe. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006, S. 122–148
- [34] Wamser, T., Scheler, S., Martin, B. u. Krenkel, W.: Novel oxide fiber composites by freeze casting. *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 15, S. 3827–3833
- [35] Wamser, T.: Herstellung von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen mittels Freeze-Casting. Schriftenreihe keramische Werkstoffe, Band10. Göttingen: Cuvillier Verlag 2016
- [36] Kohyama, A., Dong, S. u. Katoh, Y.: Development of SiC/SiC Composites by Nano-Infiltration and Transient Eutectoid (NITE) Process. In: Lin, H.-T. u. Singh, M. (Hrsg.): 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 23, Issue 3. Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc 2002, S. 311–318
- [37] Katoh, Y., Kohyama, A., Dong, S., Hinoki, T. u. Kai, J. J.: Microstructure and properties of liquid phase sintered SiC/SiC composites. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 23 (2002) 3, S. 363–370
- [38] Shimoda, K., Park, J.-S., Hinoki, T. u. Kohyama, A.: Influence of pyrolytic carbon interface thickness on microstructure and mechanical properties of SiC/SiC composites by NITE process. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 1, S. 98–105
- [39] Evans, C. C., Parmee, A. C. u. Rainbow, R. W.: Silicon Treatment of Carbon Fiber-Carbon Composites. *Proceedings of the 4th London Conference on Carbon and Graphite* (1974), S. 231–235
- [40] Hillig, W. B.: Making Ceramic Composites by Melt Infiltration. *American Ceramic Society Bulletin* 73 (1994) 4, S. 56–62



- [41] Luthra, K. L., Singh, R. N. u. Brun, M. K.: Toughened Silcomp Composites-Process and Preliminary Properties. American Ceramic Society Bulletin 72 (1993) 7
- [42] Papenburg, U., Bär, K. K. O., Heidenreich, R. u. Weiß, R.: Die Herstellung und Charakterisierung von oxidationsgeschützten C/SiC-Verbundwerkstoffen. Fortschrittsberichte der DKG 9 (1994) 4, S. 141–186
- [43] Krenkel, W.: Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus keramischen Verbundwerkstoffen, Universität Stuttgart Dissertation. DLR-Forschungsbericht. Stuttgart 2000
- [44] Heidenreich, B.: Herstellung von Faserkeramiken nach dem Flüssigsilicierverfahren (LSI-Technik). In: Krenkel, W. (Hrsg.): Keramische Verbundwerkstoffe. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006, S. 48–75
- [45] Wielage, B., Mucha, H. u. Kamiya, A.: Untersuchungen zur Entstehung der Struktur von C/C-SiC Verbunden. In: K. Friedrich (Hrsg.): Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft 1997, S. 191–197
- [46] Mentz, J.: Neuartiges Herstellungsverfahren für kohlenstofffaserverstärktes Siliziumcarbid mit faserdominiertem Verhalten, Bochum Dissertation. Universität Bochum 2003
- [47] Rak, Z. S.: A Process for Cf/SiC Composites Using Liquid Polymer Infiltration. Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 10, S. 2235–2239
- [48] Dicarolo, J. A. u. Bansal, N. P.: Fabrication Routes for Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Composites (CFCC). NASA Technical Documents (1998)
- [49] Li, Z., Xiao, P., Xiong, X. u. Huang, B.: Manufacture and properties of carbon fibre-reinforced C/SiC dual matrix composites. New Carbon Materials 25 (2010) 3, S. 225–231
- [50] Bhatt, R. T. u. Dicarolo, J. A.: Method Development for Improving the Thermomechanical Properties of Silicon Carbide Matrix Composites. NASA Technical Documents (2004)
- [51] Magnant, J., Pailler, R., Le Petitcorps, Y., Maillé, L., Guette, A., Marthe, J. u. Philippe, E.: Fiber-reinforced ceramic matrix composites processed by a hybrid technique based on chemical vapor infiltration, slurry impregnation and spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 1, S. 181–190
- [52] Fitzer, E.: Pan-based carbon fibers—present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters. Carbon Fibers and Composites 27 (1989) 5, S. 621–645
- [53] Edison, T.: Manufacture of Carbons for Electric Lamps, Patentschrift, 248,416, Patentschrift, 18.10.1881
- [54] Bacon, R. u. Schalamon, W.: 58. High strength and high modulus carbon fibers. Carbon 6 (1968) 2, S. 211
- [55] Johnson, J. W., Marjoram, J. R. u. Rose, P. G.: Stress Graphitization of Polyacrylonitrile Based Carbon Fibre. Nature 221 (1969) 5178, S. 357–358



- [56] Blakslée, O. L.: Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite. *Journal of Applied Physics* 41 (1970) 8, S. 3373
- [57] Williams, W. S.: Bending Behavior and Tensile Strength of Carbon Fibers. *Journal of Applied Physics* 41 (1970) 12, S. 4893
- [58] Shindo, A., *J. Ceram. Assoc. Japan* 69 (1961) 786, S. 29–33
- [59] Shindo, A.: Studies on Graphite Fibre. Govt. Indust. Res. Inst. Report No 317 (1961)
- [60] Johnson, W., Phillips, L. N. u. Watt, W.: The production of carbon fibres, GB1110791, 24.04.1964
- [61] Moreton, R., Watt, W. u. Johnson, W.: Carbon Fibres of High Strength and High Breaking Strain. *Nature* 213 (1967) 5077, S. 690–691
- [62] Shindo, A.: Japanisches Patent 36145, 25.08.1960
- [63] Fitzer, E., Frohs, W. u. Heine, M.: Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. *Carbon* 24 (1986) 4, S. 387–395
- [64] Gupta, V. B. u. Kothari, V. K. (Hrsg.): *Manufactured Fibre Technology*. Springer Verlag 2013
- [65] Frank, E., Steudle, L. M., Ingildeev, D., Spörl, J. M. u. Buchmeiser, M. R.: Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 21, S. 5262–5298
- [66] Daumit, G. u. Ko, Y.: A unique approach to carbon fiber precursor development. *High tech- The way into the nineties* (1986), S. 201–213
- [67] Minus, M. u. Kumar, S.: The processing, properties, and structure of carbon fibers. *JOM* 57 (2005) 2, S. 52–58
- [68] Morita, K.-i., Miyachi, H. u. Hiramatsu, T.: Stabilization of acrylic fibers by sulfur atoms mechanism of stabilization. *Carbon* 19 (1981) 1, S. 11–18
- [69] Ōtani, S.: On the carbon fiber from the molten pyrolysis products. *Carbon* 3 (1965) 1, S. 31–38
- [70] Ōtani, S.: The fundamental structure of MP carbon fiber. *Carbon* 3 (1965) 2, S. 213–214
- [71] Fitzer, E. u. Manocha, L. M.: Carbon Fibers. In: Fitzer, E. u. Manocha, L. M. (Hrsg.): *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 1998, S. 3–69
- [72] Mochida, I., Shimizu, K., Korai, Y., Sakai, Y., Fujiyama, S., Toshima, H. u. Hono, T.: Mesophase pitch catalytically prepared from anthracene with HF/BF₃. *Carbon* 30 (1992) 1, S. 55–61
- [73] Huson, M. G.: High-performance pitch-based carbon fibers. In: Bhat, G. (Hrsg.). *Structure and Properties of High-Performance Fibers : Woodhead Publishing Series in Textiles*. Oxford: Woodhead Publishing 2017, S. 31–78
- [74] Fitzer, E. u. Müller, D. J.: The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of pan as carbon fiber precursor. *Carbon* 13 (1975) 1, S. 63–69



- [75] Yue, Z. R., Jiang, W., Wang, L., Gardner, S. D. u. Pittman, C. U.: Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* 37 (1999) 11, S. 1785–1796
- [76] Liu, X., Yang, C. u. Lu, Y.: Contrastive study of anodic oxidation on carbon fibers and graphite fibers. *Applied Surface Science* 258 (2012) 10, S. 4268–4275
- [77] Bauer, M., Schubert, F., Moosburger-Will, J. u. Horn, S.: Functionalization of carbon fibers by anodic oxidation: Surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy. In: *ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials*
- [78] Park, S.-J. u. Meng, L.-Y.: Surface Treatment and Sizing of Carbon Fibers. In: Park, S.-J. (Hrsg.): *Carbon Fibers*. Dordrecht: Springer Netherlands 2015, S. 101–133
- [79] Norberg, I., Nordström, Y., Drougge, R., Gellerstedt, G. u. Sjöholm, E.: A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production. *Journal of Applied Polymer Science* 128 (2013) 6, S. 3824–3830
- [80] Sudo, K. u. Shimizu, K.: A new carbon fiber from lignin. *Journal of Applied Polymer Science* 44 (1992) 1, S. 127–134
- [81] Wortberg, G., Palmenaer, A. de, Beckers, M., Seide, G. u. Gries, T.: Polyethylene-Based Carbon Fibers by the Use of Sulphonation for Stabilization. *Fibers* 3 (2015) 3, S. 373–379
- [82] Zhang, D. u. Bhat, G. S.: Carbon Fibers from Polyethylene-Based Precursors. *Materials and Manufacturing Processes* 9 (1994) 2, S. 221–235
- [83] Hunt, M. A., Saito, T., Brown, R. H., Kumbhar, A. S. u. Naskar, A. K.: Patterned Functional Carbon Fibers from Polyethylene. *Advanced Materials* 24 (2012) 18, S. 2386–2389
- [84] Diefendorf, R. J.: Comparison of the Various New High Modulus Fibers for Reinforcement of Advanced Composites with Polymers, Metals and Ceramics as Matrix. In: Fitzer, E. (Hrsg.): *Carbon Fibres and Their Composites*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 1985, S. 46–61
- [85] Reynolds, W. N. u. Sharp, J. V.: Crystal shear limit to carbon fibre strength. *Carbon* 12 (1974) 2, S. 103–110
- [86] Johnson, D. J.: Structure-property relationships in carbon fibres. *Journal of Physics D: Applied Physics* 20 (1987) 3, S. 286
- [87] Morgan, P.: *Practical guide to carbon fibers and their composites*. New York: Dekker/CRC Press 2005
- [88] Edie, D. D. u. Stoner, E. G.: Chapter 3 - Effect of Microstructure and Shape on Carbon Fiber Properties. In: Buckley, J. D. u. Edie, D. D. (Hrsg.): *Carbon–Carbon Materials and Composites*. Oxford: William Andrew Publishing 1993, S. 41–69
- [89] Datenblatt Granoc YS-A Hochmodulfasern, Nippon Graphite Fiber Corporation
- [90] Krenkel, W., Heidenreich, B. u. Renz, R.: C/C-SiC Composites for Advanced Friction Systems. *Advanced Engineering Materials* 4 (2002) 7, S. 427–436
- [91] Frieß, M., Krenkel, W., Kochendörfer, R., Brandt, R., Neuer, G. u. Maier, H.-P.: High-Temperature Materials and Hot Structures. In: Jacob, D., Sachs, G. u.



- Wagner, S. (Hrsg.): Basic Research and Technologies for Two-Stage-to-Orbit Vehicles. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH 2005, S. 499–580
- [92] Sandor, R. B.: Polybenzimidazole (PBI) as a matrix resin precursor for carbon/carbon composites. *Sampe Quaterly* (1991) April, S. 23–28
- [93] Inagaki, M., Ohta, N. u. Hishiyama, Y.: Aromatic polyimides as carbon precursors. *Carbon* 61 (2013) 0, S. 1–21
- [94] Bürger, A., Fitzer, E., Heym, M. u. Terwiesch, B.: Polyimides as precursors for artificial carbon. *Carbon* 13 (1975) 3, S. 149–157
- [95] Manocha, L. M., Yasuda, E., Tanabe, Y. u. Kimura, S.: Effect of carbon fiber surface-treatment on mechanical properties of C/C composites. *Carbon* 26 (1988) 3, S. 333–337
- [96] Herrera, M., Matuschek, G. u. Kettrup, A.: Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. *Chemosphere* 42 (2001) 5-7, S. 601–607
- [97] Amorim, M. P. de, Comel, C. u. Vermande, P.: Pyrolysis of polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 4 (1982) 1, S. 73–81
- [98] Kayacan, İ. u. Doğan, Ö. M.: Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 30 (2008) 5, S. 385–391
- [99] Levchik, S. V. u. Weil, E. D.: A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. *Polymers for Advanced Technologies* 15 (2004) 12, S. 691–700
- [100] Lisa, G., Avram, E., Paduraru, G., Irimia, M., Hurduc, N. u. Aelenei, N.: Thermal behaviour of polystyrene, polysulfone and their substituted derivatives. *Polymer Degradation and Stability* 82 (2003) 1, S. 73–79
- [101] Kaiser, W.: Einführung. In: *Kunststoffchemie für Ingenieure*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG 2015, S. 1–31
- [102] Kaiser, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure. Von der Synthese bis zur Anwendung*. München: Hanser 2007
- [103] Perng, L. H., Tsai, C. J. u. Ling, Y. C.: Mechanism and kinetic modelling of PEEK pyrolysis by TG/MS. *Polymer* 40 (1999) 26, S. 7321–7329
- [104] Saxena, A., Rao, V. L., Prabhakaran, P. V. u. Ninan, K. N.: Synthesis and characterization of polyamides and poly(amide-imide)s derived from 2,2-bis(4-aminophenoxy) benzonitrile. *European Polymer Journal* 39 (2003) 2, S. 401–405
- [105] Zaragoza, S., Álvarez, A., Álvarez, B., López-Beceiro, J., Naya, S., Forcén, P. u. Artiaga, R.: Thermogravimetric study of thermal degradation of polyetherimide. *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015) 31, S. n/a-n/a
- [106] Carroccio, S., Puglisi, C. u. Montaudo, G.: Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry. *Macromolecular Chemistry and Physics* 200 (1999) 10, S. 2345–2355



- [107] Li, X.-G. u. Huang, M.-R.: Thermal degradation of bisphenol A polysulfone by high-resolution thermogravimetry. *Reactive and Functional Polymers* 42 (1999) 1, S. 59–64
- [108] Ehlers, G. F. L., Fisch, K. R. u. Powell, W. R.: Thermal degradation of polymers with phenylene units in the chain. II. Sulfur-containing polyarylenes. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 7 (1969) 10, S. 2955–2967
- [109] Montaudo, G., Puglisi, C. u. Samperi, F.: Primary thermal degradation processes occurring in poly(phenylenesulfide) investigated by direct pyrolysis–mass spectrometry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 32 (1994) 10, S. 1807–1815
- [110] HILL, H. W.: Polyphenylene Sulfide: Stability and Long-Term Behavior. In: Eby, R. K. (Hrsg.): *Durability of Macromolecular Materials*. ACS Symposium Series. Washington, D.C.: American Chemical Society 1979, S. 183–197
- [111] Li, X.-G., Huang, M.-R., Bai, H. u. Yang, Y.-L.: High-resolution thermogravimetry of polyphenylene sulfide film under four atmospheres. *Journal of Applied Polymer Science* 83 (2002) 10, S. 2053–2059
- [112] Steel, M. L., Norton-Berry, P. u. Savage, G. M.: Preparation of refractory materials, EP 0373761B1, 21.11.1989
- [113] Savage, G.: *Carbon-carbon composites*. London, New York: Chapman & Hall 1993
- [114] Alén, R., Kuoppala, E. u. Oesch, P.: Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36 (1996) 2, S. 137–148
- [115] Beaumont, O. u. Schwob, Y.: Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 23 (1984) 4, S. 637–641
- [116] Herzog, A., Vogt, U., Kaczmarek, O., Klingner, R., Richter, K. u. Thoemen, H.: Porous SiC Ceramics Derived from Tailored Wood-Based Fiberboards. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 5, S. 1499–1503
- [117] Hofenauer, A., Treusch, O., Tröger, F., Wegener, G., Fromm, J., Gahr, M., Schmidt, J. u. Krenkel, W.: Dense Reaction Infiltrated Silicon/Silicon Carbide Ceramics Derived from Wood based Composites. *Advanced Engineering Materials* 5 (2003) 11, S. 794–799
- [118] Hofenauer, A., Treusch, O., Tröger, F., Wegener, G. u. Fromm, J.: Silicon infiltrated silicon carbide ceramics (SiSiC-ceramics) derived from specific wood-based composites. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64 (2006) 2, S. 165–166
- [119] Haensel, T., Comouth, A., Lorenz, P., Ahmed, S. I.-U., Krischok, S., Zydziak, N., Kauffmann, A. u. Schaefer, J.: Pyrolysis of cellulose and lignin. *Applied Surface Science* 255 (2009) 18, S. 8183–8189
- [120] Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Geoffrey Chan, W. u. Hajaligol, M. R.: Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel* 83 (2004) 11-12, S. 1469–1482



- [121] Smook, G. A.: Handbook for pulp & paper technologists. Vancouver: Angus Wilde Publications 2012
- [122] Chakar, F. S. u. Ragauskas, A. J.: Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. 6th International Lignin Institute conference 20 (2004) 2, S. 131–141
- [123] Doherty, W. O., Mousavioun, P. u. Fellows, C. M.: Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. Industrial Crops and Products 33 (2011) 2, S. 259–276
- [124] Gratzl, J. S. u. Chen, C.-L.: Chemistry of Pulping: Lignin Reactions. In: Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives. ACS Symposium Series, Bd. 742. American Chemical Society 1999, S. 392–421
- [125] Scholz, G., Lohr, J., Windeisen, E., Tröger, F. u. Wegener, G.: Carbonization of hot-pressed ARBOFORM[®]-mixtures. European Journal of Wood and Wood Products 67 (2009) 3, S. 351–355
- [126] Liedtke, V. u. Hüttinger, K. J.: Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon: I. Mesophase pitch preparation and characterization. Carbon 34 (1996) 9, S. 1057–1066
- [127] Liedtke, V. u. Hüttinger, K. J.: Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon: II. Stabilization of mesophase pitch matrix by oxygen treatment. Carbon 34 (1996) 9, S. 1067–1079
- [128] Liedtke, V. u. Hüttinger, K. J.: Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon: III. Mechanical properties of composites after carbonization and graphitization treatment. Carbon 34 (1996) 9, S. 1081–1086
- [129] Matzinos, P. D., Patrick, J. W. u. Walker, A.: Coal-tar pitch as a matrix precursor for 2-D C/C composites. Carbon 34 (1996) 5, S. 639–644
- [130] Fitzer, E., Hüttner, W. u. Manocha, L. M.: Influence of process parameters on the mechanical properties of carbon/carbon-composites with pitch as matrix precursor. Carbon 18 (1980) 4, S. 291–295
- [131] Centeno, A., Santamaría, R., Granda, M., Menéndez, R. u. Blanco, C.: Thermal curing of mesophase pitch: An alternative to oxidative stabilisation for the development of carbon-carbon composites. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 86 (2009) 1, S. 28–32
- [132] White, J. L. u. Sheaffer, P. M.: Pitch-based processing of carbon-carbon composites. Carbon Fibers and Composites 27 (1989) 5, S. 697–707
- [133] Marsh, H. u. Griffiths, J.: A high resolution electron microscopy study of graphitization of graphitzable carbons (1982), S. 81
- [134] Guigon, M. u. Oberlin, A.: Heat-treatment of high tensile strength PAN-based carbon fibres: Microtexture, structure and mechanical properties. Composites Science and Technology 27 (1986) 1, S. 1–23
- [135] Liu, F., Wang, H., Xue, L., Fan, L. u. Zhu, Z.: Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. Journal of Materials Science 43 (2008) 12, S. 4316–4322



- [136] Qin, X., Lu, Y., Xiao, H., Wen, Y. u. Yu, T.: A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon* 50 (2012) 12, S. 4459–4469
- [137] Xiao, H., Lu, Y., Zhao, W. u. Qin, X.: The effect of heat treatment temperature and time on the microstructure and mechanical properties of PAN-based carbon fibers. *Journal of Materials Science* 49 (2014) 2, S. 794–804
- [138] Manocha, L. M.: The effect of heat treatment temperature on the properties of polyfurfuryl alcohol based carbon-carbon composites. *Carbon* 32 (1994) 2, S. 213–223
- [139] Mei, H., Bai, Q., Sun, Y., Li, H., Wang, H. u. Cheng, L.: The effect of heat treatment on the strength and toughness of carbon fiber/silicon carbide composites with different pyrolytic carbon interphase thicknesses. *Carbon* 57 (2013), S. 288–297
- [140] Guellali, M., Oberacker, R. u. Hoffmann, M. J.: Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of CVI-CFC composites with medium and highly textured pyrocarbon matrices. *Recent Advances in Experimental and Applied Research of Composite Materials 19th International Workshop “Research in Mechanics of Composites” (WRMC)* 68 (2008) 5, S. 1115–1121
- [141] Centeno, A., Santamaría, R., Granda, M., Menéndez, R. u. Blanco, C.: Improvement of thermal conductivity in 2D carbon-carbon composites by doping with TiC nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 122 (2010) 1, S. 102–107
- [142] Dhakate, S. R. u. Bahl, O. P.: Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon-carbon composites with HTT. *Carbon* 41 (2003) 6, S. 1193–1203
- [143] Hüttinger, K. J., Krekel, G. u. Zielke, U.: Evidence for chemical bond formation between surface treated carbon fibres and high temperature thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science* 51 (1994) 4, S. 737–742
- [144] Fitzer, E. u. Weiss, R.: Effect of surface treatment and sizing of c-fibres on the mechanical properties of cfr thermosetting and thermoplastic polymers. *Carbon* 25 (1987) 4, S. 455–467
- [145] Tiwari, S. u. Bijwe, J.: Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *2nd International Conference on Innovations in Automation and Mechatronics Engineering, ICIAME 2014* 14 (2014), S. 505–512
- [146] Desimoni, E., Casella, G. I., Cataldi, T. R. I., Salvi, A. M., Rotunno, T. u. Di Croce, E.: Remarks on the surface characterization of carbon fibres. *Surface and Interface Analysis* 18 (1992) 8, S. 623–630
- [147] Lee, W. H., Lee, J. G. u. Reucroft, P. J.: XPS study of carbon fiber surfaces treated by thermal oxidation in a gas mixture of O₂/(O₂+N₂). *Applied Surface Science* 171 (2001) 1–2, S. 136–142
- [148] Krekel, G., Hüttinger, K. J. u. Hoffman, W. P.: The relevance of the surface structure and surface chemistry of carbon fibres in their adhesion to high



- temperature thermoplastics - Part II Surface chemistry. *Journal of Materials Science* 29 (1994) 13, S. 3461–3468
- [149] Krekel, G., Hüttinger, K. J., Hoffman, W. P. u. Silver, D. S.: The relevance of the surface structure and surface chemistry of carbon fibres in their adhesion to high-temperature thermoplastics - Part I Surface structure and morphology. *Journal of Materials Science* 29 (1994) 11, S. 2968–2980
- [150] Krekel, G., Zielke, U. J., Hüttinger, K. J. u. Hoffman, W. P.: The relevance of the surface structure and surface chemistry of carbon fibres in their adhesion to high temperature thermoplastics - Part III Interface adhesion and reinforcement effects. *Journal of Materials Science* 29 (1994) 15, S. 3984–3992
- [151] Xie, J., Xin, D., Cao, H., Wang, C., Zhao, Y., Yao, L., Ji, F. u. Qiu, Y.: Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment. *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 2, S. 191–201
- [152] Li, J., Huang, Y., Xu, Z. u. Wang, Z.: High-energy radiation technique treat on the surface of carbon fiber. *Materials Chemistry and Physics* 94 (2005) 2, S. 315–321
- [153] Hoffman, W. P.: Scanning probe microscopy of carbon fiber surfaces. *Carbon* 30 (1992) 3, S. 315–331
- [154] Krenkel, W., Hausherr, J. M., Reimer, T. u. Frieß, M.: Design, Manufacture and Quality Assurance of C/C-SiC Composites for Space Transportation Systems. In: 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Inc 2008, S. 49–58
- [155] Brandt, R., Frieß, M. u. Neuer, G.: Thermal conductivity, specific heat capacity, and emissivity of ceramic matrix composites at high temperatures. *High Temperatures-High Pressures* 35/36 (2003) 2, S. 169–177
- [156] Appleyard, S. P. u. Rand, B.: The effect of fibre–matrix interactions on structure and property changes during the fabrication of unidirectional carbon/carbon composites. *Carbon* 40 (2002) 6, S. 817–834
- [157] Fabig, J., Krenkel, W. u. Vincenzini P.: Principles and new aspects in LSI-processing. *Advances in science and technology* vol. 22 (1999) 9, S. 141–148
- [158] Kingery, W. D.: Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials. *Journal of the American Ceramic Society* 38 (1955) 1, S. 3–15
- [159] Hasselman, D.: Figures-of-merit for the thermal stress resistance of high-temperature brittle materials: a review. *Ceramurgia International* 4 (1978) 4, S. 147–150
- [160] Swain, M. V.: Thermal shock of brittle materials. In: Bradt, R. C. (Hrsg.): *Fracture mechanics of ceramics*. New York, London: Plenum 1996, S. 473–484
- [161] Neudeck, D. u. Wüllner, A.: Bremsen mit nichtmetallischen Brems Scheiben. In: Breuer, B. u. Bill, K. H. (Hrsg.): *Bremsenhandbuch*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag 2012, S. 571–579
- [162] Krenkel, W.: Keramische Leichtbaubremsen. In: *Keramische Verbundwerkstoffe*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2006, S. 242–267



- [163] Heidenreich, B.: C/SiC and C/C-SiC Composites. In: Ceramic Matrix Composites. John Wiley & Sons, Inc 2014, S. 147–216
- [164] Dethleffsen, N.: Entwicklung einer Scheibenbremse aus Kohlenstofffaserverbundwerkstoff für Hochgeschwindigkeitszüge, Abschlussbericht BMBF Forschungsprojekt 19R9409. München 1996
- [165] Spörer, J., Heidenreich, B. u. Schlenk, L.: Bremscheiben aus keramischen Verbundwerkstoffen (CMC) für Schienenfahrzeuge : Abschlußbericht; Laufzeit: 01.06.1995 - 14.08.1998. Förderkennzeichen 03N3017A/4, . Karlsfeld 1998
- [166] Binnig, Quate u. Gerber: Atomic force microscope. Physical review letters 56 (1986) 9, S. 930–933
- [167] Horcas, I., Fernandez, R., Gomez-Rodriguez, J. M., Colchero, J., Gomez-Herrero, J. u. Baro, A. M.: WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. The Review of scientific instruments 78 (2007) 1, S. 13705
- [168] DIN EN 623-2: 1993. *Monolithische Keramik, Allgemeine und strukturelle Eigenschaften Teil 2: Bestimmung von Dichte und Porosität*
- [169] Günzler, H. u. Gremlich, H.-U.: IR-Spektroskopie. Eine Einführung. Weinheim: Wiley-VCH 2003
- [170] Spieß, L., Behnken, H., Genzel, C., Schwarzer, R. u. Teichert, G.: Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2009
- [171] Manivannan, A., Chirila, M., Giles, N. C. u. Seehra, M. S.: Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons. Carbon 37 (1999) 11, S. 1741–1747
- [172] Kercher, A. K. u. Nagle, D. C.: Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. Carbon 41 (2003) 1, S. 15–27
- [173] Biscoe, J.: An X-Ray Study of Carbon Black. Journal of Applied Physics 13 (1942) 6, S. 364
- [174] Johnson, C. A., Patrick, J. W. u. Mark Thomas, K.: Characterization of coal chars by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and reflectance measurements. Fuel 65 (1986) 9, S. 1284–1290
- [175] Iwashita, N., Park, C. R., Fujimoto, H., Shiraishi, M. u. Inagaki, M.: Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. Carbon 42 (2004) 4, S. 701–714
- [176] Gruber, T., Zerda, T. W. u. Gerspacher, M.: Raman studies of heat-treated carbon blacks. Carbon 32 (1994) 7, S. 1377–1382
- [177] Paris, O., Zollfrank, C. u. Zickler, G. A.: Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—a microstructural study of softwood pyrolysis. Carbon 43 (2005) 1, S. 53–66
- [178] Yeh, J. J. u. Lindau, I.: Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters. $1 \leq Z \leq 103$. Atomic Data and Nuclear Data Tables 32 (1985) 1, S. 1–155



- [179] Shirley, D. A.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* 5 (1972) 12, S. 4709–4714
- [180] Gross, D.: *Technische Mechanik*. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer 2012
- [181] Rogers, D. K., Jones, S. P., Fain, C. C. u. Edie, D. D.: Graphitization of a high-sulfur mesophase pitch-based fiber. *Carbon* 31 (1993) 2, S. 303–313
- [182] Fujimoto, K.-I., Mochida, I., Todo, Y., Oyama, T., Yamashita, R. u. Marsh, H.: Mechanism of puffing and the role of puffing inhibitors in the graphitization of electrodes from needle cokes. *Carbon* 27 (1989) 6, S. 909–917
- [183] Whittaker, M. P. u. Grindstaff, L. I.: The irreversible expansion of carbon bodies during graphitization. *Carbon* 7 (1969) 5, S. 615–621
- [184] Gritter, R. J., Seeger, M. u. Gipstein, E.: Study of the mechanism of polysulfone decomposition by pyrolysis/gas chromatography and pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 16 (1978) 2, S. 353–360
- [185] Day, M., Cooney, J. D. u. Wiles, D. M.: The thermal degradation of poly(aryl—ether—ether—ketone) (PEEK) as monitored by pyrolysis—GC/MS and TG/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 18 (1990) 2, S. 163–173
- [186] Tsai, C. J., Perng, L. H. u. Ling, Y. C.: A study of thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) using stepwise pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 11 (1997) 18, S. 1987–1995
- [187] Day, M., Sally, D. u. Wiles, D. M.: Thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone): Experimental evaluation of crosslinking reactions. *Journal of Applied Polymer Science* 40 (1990) 9-10, S. 1615–1625
- [188] Farong, H., Xueqiu, W. u. Shijin, L.: The thermal stability of polyetherimide. *Polymer Degradation and Stability* 18 (1987) 3, S. 247–259
- [189] *Ketaspire PEEK Design&Processing Guide*. EN 227537, Solvay S.A., 2016
- [190] Lee, S.-W., Lee, H.-Y., Jang, S.-Y., Jo, S.-M., Lee, H.-S. u. Lee, S.-H.: Tensile Properties and Morphology of Carbon Fibers Stabilized by Plasma Treatment. *Carbon letters* 12 (2011) 1, S. 16–20
- [191] Diefendorf, R. J. u. Tokarsky, E.: High-performance carbon fibers. *Polymer Engineering and Science* 15 (1975) 3, S. 150–159
- [192] Zielke, U., Hüttinger, K. J. u. Hoffman, W. P.: Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 34 (1996) 8, S. 983–998
- [193] Sherwood, P. M. A.: Surface analysis of carbon and carbon fibers for composites. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 81 (1996) 3, S. 319–342
- [194] Boehm, H. P.: Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32 (1994) 5, S. 759–769
- [195] Boehm, H. P.: Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Third International Conference on Carbon Black* 40 (2002) 2, S. 145–149



- [196] Cumpson, P. J.: Angle-resolved XPS and AES: Depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 73 (1995) 1, S. 25–52
- [197] Gardner, S. D., Singamsetty, C. S., Booth, G. L., He, G.-R. u. Pittman, C. U.: Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS. *Carbon* 33 (1995) 5, S. 587–595
- [198] Clark, D. T., Cromarty, B. J. u. Dilks, A.: A theoretical investigation of molecular core binding and relaxation energies in a series of oxygen-containing organic molecules of interest in the study of surface oxidation of polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 16 (1978) 12, S. 3173–3184
- [199] Clark, D. T. u. Dilks, A.: Esca applied to polymers. XXIII. RF glow discharge modification of polymers in pure oxygen and helium–oxygen mixtures. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 17 (1979) 4, S. 957–976
- [200] Marchon, B., Carrazza, J., Heinemann, H. u. Somorjai, G. A.: TPD and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite. *Carbon* 26 (1988) 4, S. 507–514
- [201] Rosenthal, D., Ruta, M., Schlögl, R. u. Kiwi-Minsker, L.: Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers. *Carbon* 48 (2010) 6, S. 1835–1843
- [202] Kundu, S., Wang, Y., Xia, W. u. Muhler, M.: Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces. A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 43, S. 16869–16878
- [203] Bertrand, P. u. Weng, L. T.: Carbon Black Surface Characterization by TOF-SIMS and XPS. *Rubber Chemistry and Technology* 72 (1999) 2, S. 384–397
- [204] Zielke, U., Hüttinger, K. J. u. Hoffman, W. P.: Surface oxidized carbon fibers: II. Chemical modification. *Carbon* 34 (1996) 8, S. 999–1005
- [205] Proctor, A. u. Sherwood, P. M. A.: X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces. I. carbon fibre spectra and the effects of heat treatment. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 27 (1982) 1, S. 39–56
- [206] Krenkel, W.: Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composites (C/SiC, C/C-SiC). In: Bansal, N. P. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Composites*. Boston, MA: Springer US 2005, S. 117–148
- [207] Reichert, F., Langhof, N. u. Krenkel, W.: Influence of Thermal Fiber Pretreatment on Microstructure and Mechanical Properties of C/C-SiC with Thermoplastic Polymer-Derived Matrices. *Advanced Engineering Materials* 17 (2015) 8, S. 1119–1126
- [208] Wittel, F. K., Schulte-Fischedick, J., Kun, F., Kröplin, B.-H. u. Frieß, M.: Discrete element simulation of transverse cracking during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites. *Computational Materials Science* 28 (2003) 1, S. 1–15



- [209] Margiotta, J. C., Zhang, D. u. Nagle, D. C.: Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28 (2010) 2, S. 191–197
- [210] Margiotta, J. C., Zhang, D., Nagle, D. C. u. Feeser, C. E.: Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure. *Journal of Materials Research* 23 (2008) 05, S. 1237–1248
- [211] Li, Y., XIAO, P., LI, Z., Zhou, W., Liensdorf, T., Freudenberg, W., Reichert, F., Langhof, N. u. Krenkel, W.: Strength evolution of cyclic loaded LSI-based C/C-SiC composites. *Ceramics International* 42 (2016) 13, S. 14505–14510
- [212] Li, Y., XIAO, P., Luo, H., Almeida, R. S., LI, Z., Zhou, W., Brückner, A., Reichert, F., Langhof, N. u. Krenkel, W.: Fatigue behavior and residual strength evolution of 2.5D C/C-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016) 16, S. 3977–3985
- [213] Koch, D., Tushtev, K., Horvath, J., Knoche, R. u. Grathwohl, G.: Evaluation of Mechanical Properties and Comprehensive Modeling of CMC with Stiff and Weak Matrices. *Advances in Science and Technology* 45 (2006), S. 1435–1443
- [214] Koch, D., Tushtev, K. u. Grathwohl, G.: Ceramic fiber composites: Experimental analysis and modeling of mechanical properties. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 5, S. 1165–1172
- [215] Volkmann, E., Tushtev, K., Koch, D., Wilhelmi, C., Grathwohl, G. u. Rezwan, K.: Influence of fiber orientation and matrix processing on the tensile and creep performance of Nextel 610 reinforced polymer derived ceramic matrix composites. *Materials Science and Engineering: A* 614 (2014), S. 171–179
- [216] Gross, D., Hauger, W., Schröder, J. u. Wall, W. A.: *Technische Mechanik 2*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2014
- [217] Compagnini, G., Puglisi, O. u. Foti, G.: Raman spectra of virgin and damaged graphite edge planes. *Carbon* 35 (1997) 12, S. 1793–1797
- [218] Ager, J. W., Veirs, D. K., Shamir, J. u. Rosenblatt, G. M.: Laser heating effects in the characterization of carbon fibers by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 68 (1990) 7, S. 3598
- [219] Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Toulouse, C., Cazayous, M., Ratel-Ramond, N., Weisbecker, P., Vignoles, G. L. u. Monthieux, M.: A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law. *Carbon* 80 (2014), S. 629–639
- [220] Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Weisbecker, P., Vignoles, G. u. Monthieux, M.: Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range. *Applied Physics A. Appl. Phys. A* 114 (2014) 3, S. 759–763
- [221] Nikiel, L. u. Jagodzinski, P. W.: Raman spectroscopic characterization of graphites: A re-evaluation of spectra/ structure correlation. *Carbon* 31 (1993) 8, S. 1313–1317



- [222] Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., Martínez-Alonso, A. u. Tascón, J. M. D.: Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* 32 (1994) 8, S. 1523–1532
- [223] Bucci, D. V., Kozak, M. J. u. Schadler, L. S.: Micromechanical investigations of unidirectional carbon/carbon composites via micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 35 (1997) 2, S. 235–245
- [224] Kostecki, R.: Raman Spectroscopy and Electron Microscopy of Heat-Treated Petroleum Cokes for Lithium-Intercalation Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 9, S. 3111
- [225] Endo, M., Kim, Y. A., Takeda, T., Hong, S. H., Matusita, T., Hayashi, T. u. Dresselhaus, M. S.: Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis. *Carbon* 39 (2001) 13, S. 2003–2010
- [226] Zhang, W., Reznik, B. u. Deutschmann, O.: Raman microprobe spectrometry of carbon/carbon composites with differently-textured pyrolytic carbon matrices. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 93 (2013) 5, S. 329–337
- [227] Yamauchi, S. u. Kurimoto, Y.: Raman spectroscopic study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: temperature dependence of Raman parameters. *Journal of Wood Science* 49 (2003) 3, S. 235–240
- [228] Zickler, G. A., Smarsly, B., Gierlinger, N., Peterlik, H. u. Paris, O.: A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon* 44 (2006) 15, S. 3239–3246
- [229] Centeno, A., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M. u. Menéndez, R.: Further studies on the use of Raman spectroscopy and X-ray diffraction for the characterisation of TiC-containing carbon–carbon composites. *Carbon* 50 (2012) 9, S. 3240–3246
- [230] Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R. u. Pöschl, U.: Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* 43 (2005) 8, S. 1731–1742
- [231] Ferrari, A. C. u. Robertson, J.: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61 (2000) 20, S. 14095–14107
- [232] Jawhari, T., Roid, A. u. Casado, J.: Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* 33 (1995) 11, S. 1561–1565
- [233] Angoni, K.: Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra. *Carbon* 31 (1993) 4, S. 537–547
- [234] Fung, A., Rao, A. M., Kuriyama, K., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Endo, M. u. Shindo, N.: Raman scattering and electrical conductivity in highly disordered activated carbon fibers. *Journal of Materials Research* 8 (1993) 03, S. 489–500
- [235] McCulloch, D. G. u. Praver, S.: The effect of annealing and implantation temperature on the structure of C ion-beam-irradiated glassy carbon. *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 5, S. 3040



- [236] McCulloch, D. G., Prawer, S. u. Hoffman, A.: Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon. *Physical Review B* 50 (1994) 9, S. 5905–5917
- [237] Elman, B. S., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Maby, E. W. u. Mazurek, H.: Raman scattering from ion-implanted graphite. *Physical Review B* 24 (1981) 2, S. 1027–1034
- [238] Zaldivar, R. J. u. Rellick, G. S.: Some observations on stress graphitization in carbon-carbon composites. *Carbon* 29 (1991) 8, S. 1155–1163
- [239] Rellick, G. S., Chang, D. J. u. Zaldivar, R. J.: Mechanisms of orientation and graphitization of hard-carbon matrices in carbon/carbon composites. *Journal of Materials Research* 7 (1992) 10, S. 2798–2809
- [240] Thrower, P. A.: Editorial. *Carbon* 42 (2004) 4, S. 699–700



Wissenschaftliche Veröffentlichungen

F. Reichert, N. Langhof, W. Krenkel, The Evaluation of Thermoplastic Precursors for C/C-SiC Manufactured by Liquid Silicon Infiltration (LSI), *Materials Science Forum* 825, 232-239, 2015

F. Reichert, N. Langhof, W. Krenkel, Influence of Thermal Fiber Pretreatment on Microstructure and Mechanical Properties of C/C-SiC with Thermoplastic Polymer-Derived Matrices, *Advanced Engineering Materials* 17 (8), 1119-1126, 2015

Y. Li, P. Xiao, H. Luo, R. Almeida, Z. Li, W. Zhou, A. Brückner, F. Reichert, N. Langhof, W. Krenkel, Fatigue behavior and residual strength evolution of 2.5 DC/C-SiC composites, *Journal of the European Ceramic Society* 36 (16), 3977-3985, 2016

Y. Li, P. Xiao, Z. Li, W. Zhou, T. Liensdorf, W. Freudenberg, F. Reichert, N. Langhof, W. Krenkel, Strength evolution of cyclic loaded LSI-based C/C-SiC composites, *Ceramics International* 42 (13), 14505–14510, 2016

Y. Li, P. Xiao, H. Luo, R. Almeida, Z. Li, W. Zhou, A. Brückner, F. Reichert, N. Langhof, W. Krenkel, Fatigue behavior and residual strength evolution of 2.5 DC/C-SiC composites, *Journal of the European Ceramic Society* 36 (16), 3977-3985, 2016

F. Reichert, A. M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaria, C. Kuttner, A. Fery, N. Langhof, W. Krenkel, Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, *Journal of the European Ceramic Society* 37 (2), 523-529, 2017

W. Krenkel, F. Reichert, Design Objectives and Design Philosophies, Interphases and Interfaces in Fiber-Reinforced CMCs, In: C.H. Zweben, P. W. R. Beaumont (Hrsg.), *Comprehensive Composite Materials* 2, 1-18, 2018



