

Entwicklung von keramischen SiC/SiC-Verbundwerkstoffen mit Tyranno SA3 Fasern auf Basis des PIP- und LSI-Verfahrens

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Bernd Mainzer

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2019

Hauptreferent: Prof. Dr. Dietmar Koch

Korreferent: Prof. Dr. habil. Prof. h. c. Dr. h. c. Ralf Riedel

Vorwort

Diese Dissertation entstand in der Abteilung Keramische Verbundstrukturen des Instituts für Bauweisen und Strukturtechnologie am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in Stuttgart. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mich während meiner Arbeit unterstützt haben.

- Herrn Prof. Dr. Dietmar Koch für die Möglichkeit in seiner Abteilung am DLR meine Dissertation anfertigen zu können.
- Herrn Prof. Dr. habil. Prof. h. c. Dr. h. c. Ralf Riedel von der TU Darmstadt für die Übernahme des Korreferats.
- Herrn Dr. Martin Frieß vom DLR für seine vielen Denkanstöße und stete Hilfsbereitschaft.
- Den Studierenden Florian Baumgardt, Chaorong Lin und Luis Baier, die während ihrer Zeit am DLR hervorragende Arbeit geleistet haben. Insbesondere möchte ich mich für ihre hohe Leistungsbereitschaft, Motivation und Kreativität bedanken.
- Den Partnern aus dem BMBF Forschungsprojekt NewAccess. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. Roland Weiß, Dr. Florian Reichert und Andreas Lauer von der Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Herrn Dr. Michael Wölki von der Clariant Produkte Deutschland GmbH sowie Katrin Schönfeld vom Fraunhofer IKTS bedanken.
- Den Partnern aus dem DFG Projekt SiCaFis. Insbesondere möchte ich mich bei Frau Dr. Kristina Roder, Dr. Lydia Wöckel und Prof. Dr. Daisy Nestler von der TU Chemnitz bedanken.
- Herrn Dr. Johann Riesch vom Max-Planck-Institut für Plasmaphysik sowie Dr. Jürgen Almanstötter von Osram für zahlreiche Diskussionen und spannende Forschungsaufgaben.
- Herrn Raouf Jemmali, Klemens Kelm und Philipp Watermeyer vom DLR für zahlreiche Messungen und Analysen.
- Herrn Dr. Urban Rohrmann vom Fraunhofer ISC, Projektgruppe IWKS für 3DAPT Messungen.
- Herrn Daniel Czepli, Felix Vogel, Stefan Frick und Matthias Scheiffele vom DLR für die technische Unterstützung.
- Herrn Dr. Yuan Shi und Marius Kütemeyer vom DLR für viele wissenschaftliche Diskussionen und stete Hilfsbereitschaft.
- Der Abteilung Keramische Verbundstrukturen.
- Meinen Eltern für ihre fortwährende Unterstützung.

Kurzfassung

Entwicklung von keramischen SiC/SiC-Verbundwerkstoffen mit Tyranno SA3 Fasern auf Basis des PIP- und LSI-Verfahrens

Schlüsselwörter: Tyranno SA3, LSI-Verfahren, PIP-Verfahren, SiC/SiC, SiCN

Die vorliegende Arbeit zeigt, wie über das Polymerinfiltration- und Pyrolyse-Verfahren (PIP) sowie über das Flüssigphasensilicierverfahren (Liquid Silicon Infiltration - LSI) schadenstolerante siliciumcarbidfaserverstärkte keramische Verbundwerkstoffe hergestellt werden können. Als Faserverstärkung werden Tyranno SA3 Fasern (UBE Industries Ltd., Japan) eingesetzt. Die Herstellungsparameter wie auch die Anforderungen an die Fasern und die verwendeten Rohstoffe unterscheiden sich je nach Herstellungsverfahren deutlich. Der Matrixaufbau erfolgt bei beiden Verfahren polymerbasiert. Für das PIP-Verfahren wird ein neues, eigens für das PIP Verfahren optimiertes Polysilazan verwendet, das durch Pyrolyse zu einer keramischen SiCN Matrix überführt wird. Im LSI Verfahren werden zum Matrixaufbau Phenol-basierte Polymere verwendet, die bei Pyrolyse zu Kohlenstoff konvertieren. In einem abschließenden Schritt wird flüssiges Silicium in den Vorkörper infiltriert, so dass die Kohlenstoffmatrix zu einer Siliciumcarbidmatrix reagiert. Die Morphologie und Zusammensetzung der Tyranno SA3 Fasern wird mikrostrukturell erforscht. Die verwendeten Matrixpolymere werden hinsichtlich Infiltrations-, Härtungs- und Pyrolyseeigenschaften eingehend untersucht und der Herstellungsprozess nach den gewonnenen Erkenntnissen angepasst.

Das im Vergleich zu PIP sehr schnelle und potentiell sehr kostengünstige LSI-Verfahren hat den Nachteil, dass die Silicierung stark degradierend auf SiC Fasern wirkt, was zu niedrigen Composite-Festigkeiten und geringen Bruchdehnungen führt. Um diesem Nachteil entgegenzuwirken, werden zum LSI-Verfahren kompatible und funktionale CVD-Faserbeschichtungen erprobt, insbesondere aus BN, SiC und C, die eine hohe Schadenstoleranz und Oxidationsbeständigkeit begünstigen. Zur Gewährleistung eines besonders geringen Schmelzangriffs auf die Faserbeschichtungen und damit letztendlich auch auf die Fasern wurde eine schonende Silicierung mit Silicium-Bor Legierungen entwickelt. Der Einfluss des Bor-Gehaltes und der Silicierungstemperatur auf das Benetzungsverhalten, der Kohlenstoffkonvertierung und der Reaktivität gegenüber Fasern und Faserbeschichtungen wird erforscht. Die erhaltenen Composites werden hinsichtlich dem Matrixaufbau und dem Oxidationsverhalten bei 1200 °C untersucht. Mechanische Kennwerte werden durch Zug- und Biegeversuchen an unidirektional- und gewebeverstärktem Composites mit- und ohne Faserbeschichtungen sowie mit- und ohne äußere CVD-SiC Beschichtung ermittelt und unter Zuhilfenahme von Mikrostrukturbildern analysiert.

Abstract

Development of ceramic SiC/SiC composites with Tyranno SA3 fibers based on the PIP- and LSI-process

Keywords: Tyranno SA3, LSI-process, PIP-process, SiC/SiC, SiCN

This thesis demonstrates how damage tolerant silicon carbide fiber reinforced ceramic composites can be manufactured using the Polymer Infiltration and Pyrolysis process (PIP) as well as the Liquid Silicon Infiltration process (LSI). Tyranno SA3 fibers (UBE Industries Ltd., Japan) are used as fiber reinforcement. The manufacturing parameters as well as the requirements for the fibers and the raw materials used differ considerably depending on the manufacturing process. In both processes, the matrix is polymer-based. For the PIP process, a new polysilazane, specially optimized for the PIP process is used, which is converted into a ceramic SiCN matrix by pyrolysis. In the LSI process, phenolic polymers are used for the creation of the matrix, which convert to carbon during pyrolysis. In a final step, liquid silicon is infiltrated into the preform so that the carbon matrix converts to a silicon carbide matrix. The morphology and composition of the Tyranno SA3 fibers is being investigated microstructurally. The matrix polymers are investigated in detail with regard to infiltration, curing and pyrolysis properties and the manufacturing process is adapted according to the knowledge gained.

The LSI process, which is very fast and potentially very cost-effective compared to PIP, has the disadvantage that siliconization has a strong degrading effect on SiC fibers, resulting in low strengths and low fracture strains. To counteract this disadvantage, functional CVD fiber coatings compatible with the LSI process are being tested, especially those made of BN, SiC and C, which promote high damage tolerance and oxidation resistance. In order to ensure a particularly low melt attack on the fiber coatings and thus ultimately also on the fibers, a gentle siliconization with silicon-boron alloys was developed. The influence of boron content and temperature on wetting behavior, carbon conversion and reactivity to fibers and fiber coatings is being investigated. The resulting composites are investigated with regard to matrix structure and oxidation behavior at 1200 °C. Mechanical characteristics are determined by tensile and bending tests on unidirectional and fabric-reinforced composites with and without fiber coatings as well as with and without external CVD-SiC coating and analyzed with the aid of microstructure images.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Kurzfassung.....	ii
Abstract.....	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis.....	xiv
Abkürzungsverzeichnis.....	xv
1 Einleitung	1
2 Grundlagen.....	5
2.1 Keramische Faserverbundwerkstoffe.....	5
2.1.1 Oxidische und nichtoxidische Faserverbundwerkstoffe	7
2.1.2 Chemische Gasphaseninfiltration und Abscheidung (CVI, CVD).....	8
2.1.3 Flüssigphasensilicierverfahren (LSI)	10
2.1.4 Polymerinfiltration und Pyrolyse (PIP)	12
2.1.5 Elektrophoretische Abscheidung (EPD)	13
2.1.6 Rohstoffe und Werkstoffe	14
2.1.7 Bruchmechanik	27
2.1.8 Faserbeschichtung.....	28
2.1.9 Oxidation.....	30
3 Experimentelle Vorgehensweise und Charakterisierung.....	33
3.1 Experimentelle Vorgehensweise PIP CMCs.....	33
3.2 Experimentelle Vorgehensweise LSI CMCs	36
3.3 Dichte und Porosität (Auftriebsmethode nach Archimedes)	37
3.4 Dichte (Gaspyknometrie)	37
3.5 Röntgendiffraktometrie	38
3.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	38
3.7 Transmissionselektronenmikroskopie	39
3.8 Mikrostrukturanalyse mit 3DAPT	40
3.9 Mikro-Computertomographie (μ CT)	40
3.10 Schliffpräparation für REM und EDX.....	41
3.11 Viskosität der Polymere	42

3.12	Infrarotspektroskopie.....	42
3.13	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	43
3.14	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	43
3.15	Mechanische Charakterisierung.....	43
3.16	Kontaktwinkelmessungen	44
4	Ergebnisse.....	47
4.1	Charakterisierung der SA3 Faser.....	47
4.2	PIP CMCs	54
4.2.1	Charakterisierung des Matrixprecursors (PIP).....	54
4.2.2	Infiltrationsverhalten und Matrixaufbau.....	60
4.2.3	Mechanische Tests und Oxidationsbeständigkeit	67
4.2.4	Übertragung des PIP Verfahrens mit PSZ10 auf andere Fasertypen.....	88
4.2.5	Übertragung von SiC/SiCN auf Rohrgeometrie	100
4.2.6	Abschließende Bewertung PIP CMCs.....	101
4.3	LSI CMCs.....	102
4.3.1	Charakterisierung des Matrixpolymers (LSI).....	102
4.3.2	Konvertierung zu Kohlenstoff bei Faserverstärkung	104
4.3.3	Konvertierung zu SiC.....	107
4.3.4	Einfluss der Silicierungstemperatur auf die Schädigung der Fasern.....	111
4.3.5	Ausbildung von Kohlenstoffblöcken.....	114
4.3.6	Verbesserung der Konvertierung der C-Blöcke	115
4.3.7	Einfach-Faserbeschichtung zum Schutz der Fasern.....	117
4.3.8	Zweifach-Faserbeschichtung zum Schutz der Fasern	119
4.3.9	Applizierung anderer Matrixpolymere	123
4.3.10	CMCs via LSI-Verfahren mit Si-B Legierungen.....	126
4.3.11	TEM Analyse des mit Si-B silizierten Werkstoffs.....	129
4.3.12	Konvertierung von Kohlenstoff mit Si-B Legierungen	131
4.3.13	Angriff auf SA3 Fasern mit Si-B Legierungen	133
4.3.14	Benetzungsverhalten.....	140
4.3.15	Viskositäten Legierung.....	146
4.3.16	Bewertung der SiC Bildung bei Verwendung von Si-B Legierungen	148
4.3.17	Dreifach-Faserbeschichtung	151
4.3.18	Vierfach-Faserbeschichtung.....	156
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	165
6	Literaturverzeichnis	170

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Maximale Einsatztemperaturen von Werkstoffen für Triebwerke. In Anlehnung an [3].....	1
Abb. 1.2: SiC/SiC Entwicklungen für Luftfahrt und Energie: a) Safran Mischer [6]; b) Safran Auslasskonus [7]; c) General Electric Shrouds mit thermischer Schutzschicht [10]; d) General Electric Turbinenschaufeln [11]; e) Oak Ridge National Laboratory Brennstäbe [10].....	3
Abb. 1.3: Beispiel Ox/Ox CMCs für das General Electric Passport Triebwerk: a) Form zum Einlegen von Oxidfaserprepregs; b) fertiggestellter Ox/Ox Mischer; c) Einbau Mischer in Triebwerk. Auch Teile der Verkleidung und der Auslasskonus sind aus Ox/Ox [9].....	4
Abb. 2.1: Gewichtsspezifische Festigkeiten von Konstruktionswerkstoffen als Funktion der Temperatur. In Anlehnung an [22].....	7
Abb. 2.2 Siliciumorganische Polymere: a) Polysilan; b) Polycarbosilan; c) Polysilazan; d) Polysiloxan. Die Seitengruppen R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ können beispielsweise Methyl-, Vinyl-, Hydrid-Gruppen sein [56, 57].....	13
Abb. 2.3: Phasendiagramm Silicium-Bor [69].....	15
Abb. 2.4: Kohlenstoffstrukturen: a) thermische Umwandlung von amorphem Kohlenstoff zu Graphit [73]; b) Gitterstruktur von Graphit, in Anlehnung an [72]; c) Gitterstruktur von Diamant, in Anlehnung an [72].....	16
Abb. 2.5: Phasendiagramm Silicium-Kohlenstoff [76]	18
Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Mikrostrukturen der drei Generationen von SiC Fasern. In Anlehnung an [93].....	22
Abb. 2.7: Schematische Darstellung von Novolaken und Resolen. In Anlehnung an [96].....	25
Abb. 2.8: Ternäre Phasendiagramme im System Si-C-N bei verschiedenen Temperaturen des Polysilazans PSZ10: a) 927 °C; b) 1484-1841 °C; c) 1841 °C; d) 2727 °C. In Anlehnung an [101].	27
Abb. 2.9: Versagensmechanismen von CMCs: a) Schematische Darstellung Spannungs-Dehnungskurven eines CMCs im Vergleich zu einer unverstärkten Keramik, in Anlehnung an [110]; b) Schematische Darstellung der Rissausbreitung in CMCs quer zur Faserrichtung, in Anlehnung an [108, 111].....	28
Abb. 3.1: Vergleich der Prozessschritte des PIP- und LSI-Verfahrens.	33
Abb. 3.2: Schematischer Aufbau eines RTM Gesenks mit zwei Kammern zur Bestückung mit dem Polymer und dem Fasermaterial sowie einem Harzreservoir.....	34
Abb. 3.3: Temperaturprogramme für PIP CMCs: a) Infiltration und Aushärtung; b) Pyrolyse.....	35
Abb. 3.4: Temperaturprogramme für LSI-CMCs: a) Infiltration und Aushärtung; b) Pyrolyse und Silicierung.....	36

Abb. 3.5: Fluid auf Substrat: a) Darstellung des Kontaktwinkels des Fluids zur Oberfläche; b) Beispiel benetzendes Verhalten des Fluids; c) Beispiel entnetzendes Verhalten des Fluids. In Anlehnung an [133].	45
Abb. 4.1: REM Bilder einer Tyranno SA3 Faser: a und b) Seitenansicht; c und d) Bruchfläche.	48
Abb. 4.2: Diffraktogramm gemahlener Tyranno SA3 Fasern.	49
Abb. 4.3: TEM Analyse des Kerns der SA3 Faser.	49
Abb. 4.4: 3D Darstellung einer 300 nm langen SiC Nadel in 60° Schritten, präpariert aus dem Randbereich einer SA3 Faser. Das Volumen beinhaltet fünf SiC Körner.	51
Abb. 4.5: Linienscan durch die Korngrenze zwischen zwei SiC Körnern.	52
Abb. 4.6: Charakterisierung von PSZ10 mit und ohne Dicumylperoxid: a) Viskosität; b) DSC; c) Massenverlust während Aushärtung; d) Massenverlust von ausgehärtetem PSZ10 in Stickstoffatmosphäre; e) und f) Massenausbeute, Volumenausbeute und Dichte von PSZ10 und PSZ10 + Dicumylperoxid; g) und h) Kristallisation von PSZ10 + Dicumylperoxid. In Anlehnung an [139].	56
Abb. 4.7: Strukturformeln und Infrarotspektren: a) Clariant PSZ10; b) Dicumylperoxid; c) Infrarotspektren von flüssigem PSZ10, ausgehärtetem PSZ10 und ausgehärtetem PSZ10 mit 1 Gew.-% Dicumylperoxid als Additiv. In Anlehnung an [139].	57
Abb. 4.8 Entwicklung der CMC Porosität in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und Zyklenanzahl: a) PSZ10; b) PSZ10+DCP.	59
Abb. 4.9: µCT Aufnahme eines 2D gewebeverstärkten CMCs. Die Gewebelagen liegen im Bild horizontal übereinander gestapelt. Nach erster Pyrolyse zeigte das Composite eine deutliche Dickenzunahme.	61
Abb. 4.10: µCT Aufnahmen eines UD faserverstärkten SA3/SiCN Composites: a) 3D-Volumen mit hervorgehobener Porosität (1x1x1 mm ³); b) Schnitt parallel zur Faserrichtung; c) Schnitt senkrecht zur Faserrichtung.	62
Abb. 4.11: µCT Aufnahmen eines 2D faserverstärkten SA3/SiCN Composites: a) 3D-Volumen mit hervorgehobener Porosität (3,2x3,2x3,2 mm ³); b) Schnitt parallel zur Faserrichtung; c und d) Interkonnektivität der Porenkanäle im 2D faserverstärkten SA3/SiCN, hier PSZ20-basiert (1x1x0,5 mm ³).	63
Abb. 4.12: Mikrostrukturen von SiC/SiCN: a) und c) 2D Faserverstärkung; b) und d) UD Faserverstärkung.	64
Abb. 4.13: Verdeutlichung der Matrixverdichtung: a) Mikrostruktur nach 8 PIP Zyklen; b) Verdeutlichung der Entstehung des ersten Matrixpartikels durch Pyrolyse; c) Verdeutlichung des weiteren SiCN Aufwuchses auf erstem SiCN Partikel.	65
Abb. 4.14: Das SiC/SiCN Interface: a) dichte Anbindung; b) verbliebener Schrumpfungsspalt zwischen zwei Fasern; c) Kontaktstelle Schrumpfungsspalt zur Faser.	66
Abb. 4.15: EDX Analyse des SA3/SiCN Interfaces.	66

Abb. 4.16: EDX Linescan durch das SA3/SiCN Interface.....	67
Abb. 4.17: SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung im nichtoxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.....	70
Abb. 4.18: SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung im oxidierten Zustand: a und b Bruchflächen; c) Schliffbild.....	70
Abb. 4.19: EDX Analyse des SiC/SiCN Interfaces: a) im nichtoxidierten Zustand; b) im oxidierten Zustand.....	72
Abb. 4.20: SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung mit CVD-SiC EBC im nichtoxidierten Zustand: a) Topographie der CVD-SiC Schicht; b) und c) Bruchflächen; d) Schliffbild von Fasern am Rand zur CVD-SiC Schicht.....	73
Abb. 4.21: SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung mit CVD-SiC EBC im oxidierten Zustand: a) Topographie der oxidierten CVD-SiC Schicht; b) und c) Bruchflächen; d) Schliffbild von Fasern am Rand zur CVD-SiC Schicht.....	74
Abb. 4.22: SA3 Fasern mit pyC Beschichtung: a) und b) dünne Schichten; c) dicke Schicht am Rand eines Faserbündels; d) dicke Schicht im Zentrum eines Faserbündels.....	75
Abb. 4.23: SiC/SiCN mit dünner pyC Beschichtung im nichtoxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.....	77
Abb. 4.24: SiC/SiCN mit dünner pyC Beschichtung im oxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.....	78
Abb. 4.25: SiC/SiCN mit dicker pyC Beschichtung im nichtoxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.....	79
Abb. 4.26: SiC/SiCN mit dicker pyC Beschichtung im oxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.....	80
Abb. 4.27: Vergleich der Zugfestigkeiten und Faserausnutzungsgrade von SA3/SiCN mit- und ohne pyC Faserbeschichtung sowie UD- und 2D Faserverstärkung.....	82
Abb. 4.28: Bruchfläche eines nichtoxidierten UD faserverstärkten SiC/SiCN.....	83
Abb. 4.29: Bruchflächen eines oxidierten UD faserverstärkten SiC/SiCN: a) Übersichtsbild; b) versprödeter Randbereich, c) schadenstoleranter Kern.....	84
Abb. 4.30: Massenverlust pro Stunde und Fläche von SiC/SiCN Proben im Vergleich zu einem dichten, monolithischen SSiC im Heißgasprüfstand des Fraunhofer IKTS.....	85
Abb. 4.31: Bruchflächen der SiC/SiCN CMCs nach dem Hochtemperaturkorrosionsversuch: a) und b) Gewebe mit dünner pyC Faserbeschichtung; c) und d) Gewebe mit dicker pyC Faserbeschichtung; e) und f) Gewebe ohne Faserbeschichtung; g) und h) UD Faserverstärkung ohne Faserbeschichtung.....	87
Abb. 4.32: Vergleich der Zugfestigkeiten und Faserausnutzungsgrade von mit verschiedenen Fasern unidirektional verstärktem SiCN.....	89

Abb. 4.33 Repräsentative Spannungs-Dehnungs Kurven von Zugversuchen an ZMI-, SA3-, T800H-, XN90-, W- und Mo-verstärktem SiCN.....	91
Abb. 4.34: Mikrostrukturbilder von ZMI-, SA3-, T800H-, XN90-, W- und Mo-verstärktem SiCN im Schliff, Bruchflächen im Herstellungszustand und Bruchflächen nach Oxidation bei 1200 °C für 10h an Luft. Von W/SiCN und Mo/SiCN konnten keine Bilder nach Oxidation generiert werden.	93
Abb. 4.35: Faser/Matrix Anbindung der vier CMCs. Die Fasern verlaufen im Bild horizontal: a) ZMI/SiCN; b) SA3/SiCN; c) T800H/SiCN; d) XN90/SiCN; e) W/SiCN; f) Mo/SiCN. Die SiC- und C-Fasern zeigen keine Reaktion mit der SiCN Matrix, Die Metallfasern zeigen oberflächliche Reaktion.	95
Abb. 4.36: Mikrostrukturen W/SiCN: a) Bruchfläche; b) EDX Analyse Schliffbild; c) EDX Analyse des W/SiCN Interface; d) XRD Analyse von gemahlenem W/SiCN.....	96
Abb. 4.37: Mikrostrukturen Mo/SiCN: a) Bruchfläche ganze Faser; b) Randbereich der Mo-Faser; c) Kern der Mo-Faser; d) Schliffbild einer Faser, deutlich zu erkennen ist die entlang der Faseroberfläche verlaufende Reaktionsschicht; e) EDX Analyse des Mo/SiCN Interface; f) XRD Analyse von gemahlenem Mo/SiCN.....	98
Abb. 4.38: Gültigkeitsbereich von WICs und WMCs mit berechneten relativen E-Moduln von ZMI/SiCN, SA3/SiCN, T800H/SiCN, XN90/SiCN, W/SiCN und Mo/SiCN. Faserdegradierung ist nicht berücksichtigt. In Anlehnung an [164].....	99
Abb. 4.39: Herstellung von SiC/SiCN Rohren: a) Bewicklung eines mit Teflon-Folie überzogenen zylindrischen Kerns mit Tyranno SA3-Fasern; b) die erhaltenen SiC/SiCN Rohre.....	100
Abb. 4.40: Charakterisierung des Polymers MF88: a) Viskosität; b) DSC Messungen von MF88, Hexamethylentetramin und Furfurylalkohol.....	103
Abb. 4.41: Charakterisierung des Polymers MF88: a) Thermogravimetrische Analyse; b) XRD-Messung an bei 1450 °C pyrolysiertem MF88.....	103
Abb. 4.42: Konvertierung einer MF88 Matrix zu Kohlenstoff: a und b) MF88 Matrix nach RTM-Infiltration; c und d) Kohlenstoffmikrostruktur bei zuvor starker SA3/MF88-Anbindung; e und f) Kohlenstoffmikrostruktur bei zuvor schwacher SA3/MF88-Anbindung.....	106
Abb. 4.43: Mikrostruktur vom Bündelrand eines SiC/SiC CMCs mit ehemals feinporöser Kohlenstoffmatrix: a) Übersicht; b-d) Detailaufnahmen.....	108
Abb. 4.44: Mikrostruktur vom Bündelrand eines SiC/SiC CMCs mit ehemals dichten Kohlenstoffen: a) Übersicht; b-d) Detailaufnahmen.....	109
Abb. 4.45: Mikrostrukturen von SiC/SiC, siliciert bei verschiedenen Temperaturen: a, b) 1650 °C; c, d) 1550 °C, e, f) 1450 °C; g, h) 1350 °C mit Si-Hf Legierung in eutektischer Zusammensetzung.	112
Abb. 4.46: Bruchflächen SiC/SiC bei verschiedenen Temperaturen siliciert: a) 1650 °C, b) 1450 °C.	113

Abb. 4.47: CT-Aufnahmen eines MF88-basierten SiC/SiC CMCs in allen drei Stadien im LSI Prozess: a, b) SiCFK nach RTM-Aushärtung; c, d) SiC/C nach Pyrolyse; e, f) SiC/SiC nach Silicierung...	114
Abb. 4.48: Mikrostrukturen von verschiedenen MF88/Partikel-Mischungen vor- und nach Silicierung: a-c) reines MF88; d-f) Si-Partikel; g-i) Aktivkohlepartikel; j-l) SiC-Partikel. In Anlehnung an [170].	116
Abb. 4.49: Schliffbilder von SiC/SiC mit unterschiedlichen Faserbeschichtungen: a) ohne; b) pyC; c) Si ₃ N ₄ ; d) ZrB ₂ .	118
Abb. 4.50: Bruchflächen von SiC/SiC mit unterschiedlichen Faserbeschichtungen: a) ohne; b) pyC; c) Si ₃ N ₄ ; d) ZrB ₂ .	118
Abb. 4.51: CVD-Beschichtungsgestell aus C/C: a) leeres Gestell, b) mit Tyranno SA3 Geweben bestücktes Gestell; c) Gestell nach Beschichtungsprozess.	119
Abb. 4.52: BN/SiC Beschichtung, hergestellt über ein nasschemisches Verfahren am Fraunhofer ISC: a) beschichtete Fasern; b) Schliffbild vom CMC; c) Bruchfläche vom CMC.	120
Abb. 4.53: BN/SiC Beschichtung, hergestellt über ein CVD-Verfahren bei Archer Technicoat Ltd.: a) Bündelrand; b) Bündelmitte; c) einzelne Faser, die beim Beschichtungsvorgang außerhalb des Bündels lag.	120
Abb. 4.54: Tyranno SA3 Faser mit CVD BN/SiC Beschichtung: a) im Herstellungszustand; b) Mikrostruktur nach Silicierung.	121
Abb. 4.55: SiC/SiC Mikrostrukturen mit CVD-BN/SiC Faserbeschichtung: a) innerhalb vom Faserbündel mit kleinen Filamentabständen; b) und c) innerhalb vom Faserbündel mit großen Filamentabständen; d) innerhalb vom Faserbündel ohne eingedrungenes Silicium; e) Bruchfläche mit Faserbeschichtung; f) Bruchfläche mit unbeschichteten Fasern (oben) und beschichteten Fasern (unten).	122
Abb. 4.56: Mikrostrukturen von SiC/C mit CVD-BN/SiC Faserbeschichtung: a) innerhalb vom Faserbündel; b) Faser/Matrix-Interface.	123
Abb. 4.57: Mikrostrukturen im SiC/C und SiC/SiC Zustand mit verschiedenen Matrixpolymeren: a,b); WC18; c,d) MF27; e,f) MF43; g,h) MF45; i,j) MF88+SMP10.	124
Abb. 4.58: Mikrostrukturen von CZ18 basierten Composites mit BN/SiC-Faserbeschichtung: a) SiC/C; b) SiC/SiC am Faserbündelrand; c) und d) SiC/SiC innerhalb vom Faserbündel.	126
Abb. 4.59: Vergleich der von SiC/SiC Mikrostrukturen mit BN/SiC-Faserbeschichtung: a) und c) Verwendung von Rein-Silicium; b) und d) Verwendung von Si92B8.	127
Abb. 4.60: SiC/SiC Mikrostrukturen ohne Faserbeschichtung im Vergleich: a) und c) ehemals feinporöse Kohlenstoffmatrix siliciert mit Rein-Silicium; b) und d) ehemals feinporöse Kohlenstoffmatrix siliciert mit Si92B8; e) und g) ehemals dichte Matrixkohlenstoffe siliciert mit Rein-Silicium; f) und h) ehemals dichte Matrixkohlenstoffe siliciert mit Si92B8.	128

Abb. 4.61: TEM Analyse einer Lamelle aus dem Faserbündelbereich einer SiC/SiC Probe, siliciert mit Si92B8: a) Position der Lamelle; b) Seitenansicht der Lamelle; c) EDX Analyse der Lamelle.	129
Abb. 4.62: TEM Analyse einer Lamelle aus dem Faserbündelbereich einer SiC/SiC Probe, siliciert mit Si92B8. Zu sehen ist das Faser/Matrix Interface einer Tyranno SA3 (im oberen Bereich der Bilder) Faser zur SiSiC Matrix (im unteren Bereich der Bilder).	130
Abb. 4.63: TEM Analyse einer Lamelle aus dem Bündelrandbereich einer SiC/SiC Probe, siliciert mit Si92B8.....	131
Abb. 4.64: TEM Analyse eines mit Si92B8 silicierten, dichten Matrixkohlenstoffs. Am C/SiC/Si Interface wurde eine borhaltige Zwischenschicht gebildet.....	132
Abb. 4.65: TEM Analyse eines mit Si92B8 silicierten, dichten Matrixkohlenstoffs. Am C/SiC/Si Interface wurde eine borhaltige Zwischenschicht gebildet. Diese Zwischenschicht wurde als amorphes B ₄ C identifiziert.	133
Abb. 4.66: Diffraktogramme der untersuchten Si-B Legierungen. In Anlehnung an [173].....	134
Abb. 4.67: Mikrostrukturen von vier der untersuchten Legierungen im Anlieferungszustand. In Anlehnung an [173].	135
Abb. 4.68: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit ehemals dichten Matrixkohlenstoffen, siliciert mit verschiedenen Si-B Legierungen. Die Bilder links zeigen Aufnahmen aus der Bündelmitte, die Bilder rechts zeigen Aufnahmen vom Bündelrand.....	136
Abb. 4.69: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit ehemals dichten Matrixkohlenstoffen, siliciert mit verschiedenen Si-B Legierungen. Die Bilder links zeigen Aufnahmen aus der Bündelmitte, die Bilder rechts zeigen Aufnahmen vom Bündelrand.....	137
Abb. 4.70: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit ehemals feinporösem Matrixkohlenstoff, siliciert mit verschiedenen Si-B Legierungen. Die Bilder links zeigen Aufnahmen aus der Bündelmitte, die Bilder rechts zeigen Aufnahmen vom Bündelrand.....	139
Abb. 4.71: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit ehemals feinporösem Matrixkohlenstoff, siliciert mit verschiedenen Si-B Legierungen. Die Bilder links zeigen Aufnahmen aus der Bündelmitte, die Bilder rechts zeigen Aufnahmen vom Bündelrand.....	140
Abb. 4.72: Diffraktogramme der gewählten Substrate für Kontaktwinkelmessungen.	142
Abb. 4.73: Kontaktwinkelmessungen von Si-B Legierungen an C-, SiC-, BN- und Si ₃ N ₄ -Substraten bei 1450 °C. In Anlehnung an [173, 178].....	143
Abb. 4.74: Mikrostrukturen der Graphitsubstrate nach Kontaktwinkelmessungen: a, b, c) Interface Si/Graphit; d, e, f) Interface Si96B4/Graphit. In Anlehnung an [173].....	144
Abb. 4.75: Viskositäten in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate: a) Rein-Silicium; b) Silicium-Bor Legierung mit 8 At.-% Bor.	146
Abb. 4.76: Steiggeschwindigkeit von Silicium und Si92B8 in Abhängigkeit von der Steighöhe: a) bei 1500 °C; b) bei 1550 °C, c) bei 1600 °C.	148

Abb. 4.77: SiC/C und SiC/SiC Mikrostrukturen bei Verwendung von pyC-beschichteten Tyranno ZMI Fasern und MF88: a) und b) SiC/C mit feinporöser Kohlenstoffmatrix; c) SiC/SiC mit feinkristalliner SiSiC Matrix	152
Abb. 4.78: BN/SiC/pyC Faserbeschichtung auf SA3 Fasern: a) Faserbündel; b) einzelne Filamente; c) und d) Detailaufnahmen der Dreifachbeschichtung an unterschiedlichen Positionen im Beschichtungsgestell.....	153
Abb. 4.79: Mikrostrukturbilder von SiC/C mit Dreifachfaserbeschichtung: a) Bündelrand; b) feinporöser Kohlenstoff innerhalb vom Faserbündel; c) dichter Kohlenstoff außerhalb vom Faserbündel.....	153
Abb. 4.80: Mikrostrukturbilder von SiC/SiC mit BN/SiC/pyc Faserbeschichtung, mit Si92B8 siliciert: a) einzelne Faser am Bündelrand; b) Fasern innerhalb vom Faserbündel; c) und d) Konvertierung des Matrixkohlenstoffs zwischen den Gewebelagen.....	154
Abb. 4.81: Bruchflächen von SiC/SiC mit BN/SiC/C Faserbeschichtung, mit Si92B8 siliciert: a) Vergleich beschichtete und unbeschichtete SA3 Gewebe; b) Faserpullout im Inneren eines beschichteten Bündels.....	155
Abb. 4.82: TEM Analyse eines SA3/BN/SiC/(pyc)/SiSiC Interface, mit Si92B8 siliciert	155
Abb. 4.83: BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung: a) Übersicht über die Faserpreform; b-f) Detailaufnahmen der Schichten.....	158
Abb. 4.84: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung, siliciert mit Si92B8: a) und b) Übersichtsaufnahmen; c) am Faserbündelrand; d-f) innerhalb vom Faserbündel.....	159
Abb. 4.85: Repräsentative Spannung-Dehnung Kurven von gewebebasiertem LSI-SiC/SiC und PIP-SiC/SiCN mit verschiedenen Faserbeschichtungen: a) Biegeversuche; b) Zugversuche.....	161
Abb. 4.86: Bruchflächen von SiC/SiC mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung, siliciert mit Si92B8.....	162
Abb. 4.87: Bruchflächen von SiC/SiC mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung, siliciert mit Si92B8, nach Oxidation.....	163
Abb. 4.88: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung, siliciert mit Si92B8, nach Oxidation: a,b) Übersichtsaufnahmen; c,d) innerhalb vom Faserbündel.....	163

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Vergleich von monolithischen und faserverstärkten Keramiken, nach Schmücker [19]	6
Tab. 2.2: Auswahl wichtiger SiC Polytypen [78]	18
Tab. 2.3: Eigenschaften kommerziell erhältlicher SiC-Fasern [89, 92, 94]	23
Tab. 3.1: Parameter für die Schliffpräparation.....	41
Tab. 4.1: Zusammenfassung der elementaren Zusammensetzung der in Abb. 4.4 gezeigten Nadel..	52
Tab. 4.2: Übersicht der Dichten und Ausbeuten von PSZ10 und PSZ10+DCP. In Anlehnung an [139].	
.....	58
Tab. 4.3: Biegefestigkeiten von SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung	69
Tab. 4.4: Zugfestigkeiten von SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung.....	69
Tab. 4.5: Biegefestigkeiten von SiC/SiCN mit pyC Faserbeschichtung	76
Tab. 4.6: Zugfestigkeiten von SiC/SiCN mit pyC Faserbeschichtung	76
Tab. 4.7: Biegefestigkeiten von UD faserverstärktem SiC/SiCN.	81
Tab. 4.8: Zugfestigkeiten von UD faserverstärktem SiC/SiCN.....	81
Tab. 4.9: Biegefestigkeiten von SiC/SiCN mit CVD-SiC EBC im nichtoxidierten und im Heißgasprüfstand des Fraunhofer IKTS oxidierten Zustand.	86
Tab. 4.10: Verwendete SiC-, C-, und Metallfasern im Vergleich. [135, 151, 152]	89
Tab. 4.11: Zugfestigkeiten von, mit verschiedenen Fasern, unidirektional verstärktes SiCN.....	90
Tab. 4.12: Übersicht der Dichten und Ausbeuten von MF88.....	104
Tab. 4.13: Verwendete Substate. Angaben zu Verunreinigungen und Porositäten nach Herstellerangabe.....	141
Tab. 4.14: Kontaktwinkelmessungen von Si-B Legierungen an C-, SiC-, BN- und Si ₃ N ₄ -Substraten bei 1450 °C. In Anlehnung an [173, 178].....	143
Tab. 4.15: Biegefestigkeiten von SiC/SiC mit vierfach-Faserbeschichtung im Vergleich zu einer unbeschichteten Variante.	161
Tab. 4.16: Zugfestigkeiten von SiC/SiC mit vierfach-Faserbeschichtung.....	161

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen und chemische Symbole

2D	Zweidimensional
3C	kubischer Polytyp von Siliciumcarbid
3D	Dreidimensional
3DAPT	3-dimensionaler Atomsondenmikroskopie-/tomographie
3PB	3-Punkt-Biegefestigkeit/Versuch
6H	hexagonaler Polytyp von Siliciumcarbid
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ASB	Angular Selective Backscattered Electron - RückstreuElektronen
At.-%	Atomprozent
Au	Gold
B	Bor
B ₂ O ₃	Boroxid
B ₄ C	Borcarbid
BCl ₃	Bortrichlorid
BN	Bornitrid
C	Kohlenstoff
C/C	Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff
C/C-SiC	Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff mit Siliciumcarbidanteil
C/SiC	Kohlenstofffaserverstärktes Siliciumcarbid
CB	Konzentration Bor
CBED	Convergent beam electron diffraction - Konvergente Elektronenbeugung
CC	Kohlenstoffkonzentration
CC	Konzentration Kohlenstoff
CCD	Charge-Coupled Device Sensor

CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CH_3SiCl_3	Methyltrichlorsilan
CLEEN	Continuous Lower Energy, Emissions, and Noise Program
CMC	Ceramic Matrix Composite - Keramischer Verbundwerkstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid
Co	Cobalt
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CVD	Chemical Vapor Deposition - Chemische Gasphasenabscheidung
CVI	Chemical Vapor Infiltration - Chemische Gasphaseninfiltration
CZ18	Phenolharz von Hexion GmbH, Deutschland
DCP	Dicumylperoxid
d_k	Durchmesser Kapillare
DLR	Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EBC	Environmental Barrier Coating
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - Energiedispersiv Röntgenspektroskopie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy - Elektronenenergieverlustspektroskopie
E-Modul	Elastizitätsmodul
EPD	Elektrophoretische Abscheidung
FAG	Faserausnuzungsgrad
Fe	Eisen
FIB	Focussed Ion Beam
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
FVG	Faservolumengehalt
g	Erdbeschleunigung
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPa	Gigapascal

h	Höhe
H ₂	Wasserstoff
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field Detektor
HCl	Salzsäure
Hg	Quecksilber
hkl	Millersche Indizes
HTT1800	Polysilazan von Clariant Produkte Deutschland GmbH, Frankfurt
ICP-AES	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IKTS	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme
IWKS	Fraunhofer-Einrichtung für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie
JK60	Phenolharz von Hexion GmbH, Deutschland
JK63	Phenolharz von Hexion GmbH, Deutschland
K	Kelvin
k _B	Boltzmann-Konstante
KOH	Kaliumhydroxid
kV	Kilovolt
K _α	Charakteristische Röntgenstrahlung bei Übergang Elektron von L- auf K-Schale
L/D	Länge- zu Dicke-Verhältnis der Biegeprobe
LoxM	SiC-Fasertyp Tyranno LoxM von UBE Industries Ltd., Japan
LSI	Liquid Silicon Infiltration - Flüssigphasensicilierverfahren
MF27	Phenolharz von Hexion GmbH, Deutschland
MF43	Phenolharz von Hexion GmbH, Deutschland
MF45	Phenolharz von Hexion GmbH, Deutschland
MF88	Phenolharz von Hexion GmbH, Deutschland
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
MPa	Megapascal
MTS	Methyltrichlorsilan

n	Anzahl
N, N ₂	Stickstoff
Na	Natrium
NaOH	Natriumhydroxid
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
O, O ₂	Sauerstoff
Ox/Ox	Oxidfaserverstärkte Oxidkeramik
PAN	Polyacrylnitril
Pb	Blei
PIP	Polymer Infiltration und Pyrolyse
ppm	Parts Per Million - Anteile pro Million
PSZ10	Polysilazan von Clariant Produkte Deutschland GmbH, Frankfurt
PSZ20	Polysilazan von Clariant Produkte Deutschland GmbH, Frankfurt
PVD	Physical Vapor Deposition - Physikalische Gasphasenabscheidung
pyC	Pyrolythischer Kohlenstoff
R	Radius
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMI	Reaktive Schmelzinfiltation
R-SiC	Rekristallisiertes SiC
RTM	Resin Transfer Molding - Harzinjektionsverfahren
SA3	SiC-Fasertyp Tyranno SA3 von UBE Industries Ltd., Japan
SAED	Selected area electron diffraction - Feinbereichsbeugung
Sb	Antimon
SE	Sekundärelektronen
Si	Silicium
Si(NH) ₂	Siliciumdiimid

Si_3N_4	Siliciumnitrid
Si92B8	Silicium-Bor Legierung mit 8 At.-% Bor
SiB_3	Siliciumtriborid
SiB_4	Siliciumtetraborid
SiB_6	Siliciumhexaborid
SiC	Siliciumcarbid
SiC/C	Siliciumcarbidfaserverstärkter Kohlenstoff
SiC/SiC	Siliciumcarbidfaserverstärktes Siliciumcarbid
SiCFK	Siliciumcarbidfaserverstärkter Kunststoff
SiCl_4	Siliciumtetrachlorid
SiCN	Siliciumcarbonitrid
SiCO	Siliciumcarboxid
SiH_4	Monosilan
SiHCl_3	Trichlorsilan
SiO	Siliciummonoxid
SiO_2	Siliciumdioxid
SiSiC	Si-reiche SiC-Matrix
SMP-10	Polycarbosilan von Starfire Systems Inc., USA
sp^2	Hybridorbital
sp^3	Hybridorbital
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Ti	Titan
TiC	Titancarbid
UD	Unidirekional
UHTCMC	Ultra High Temperature Ceramic Matrix Composite
UV	Ultraviolet

VARI	Vacuum Assisted Resin Infusion - Vakuum-Infusionsverfahren
W	Wolfram
WC	Wolframcarbid
WC18	Phenolharz von Hexion GmbH, Deutschland
WIC	Weak Interface Composite
WIC	Weak Interface Composite
WMC	Weak Matrix Composite
XRD	X-Ray Diffraction - Röntgendiffraktometrie
Y_2O_3	Yttriumoxid
ZMI	SiC-Fasertyp Tyranno ZMI von UBE Industries Ltd., Japan
Zr	Zirconium
ZrB_2	Zirconiumborid
ZrO_2	Zirkoniumoxid

Griechische Zeichen

μCT	Nanotom
ε	Bruchdehnung
η	Viskosität
θ	Kontaktwinkel
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
σ	Oberflächenspannung
$\sigma_{3\text{PB}}$	3-Punkt Biegefestigkeit
σ_{lg}	Grenzflächenspannung flüssig/gasförmig
σ_{sg}	Grenzflächenspannung fest/gasförmig
σ_{sl}	Grenzflächenspannung fest/flüssig
σ_{Zug}	Zugfestigkeit

1 Einleitung

Faserverstärkte keramische Verbundwerkstoffe (Ceramic Matrix Composites - CMCs) bieten eine einzigartige Kombination von Schadenstoleranz, Härte, überragende chemische und physikalische Eigenschaften und sind hochtemperaturbeständig [1]. Hierdurch werden Anwendungsgebiete erschlossen, in denen metallische Werkstoffe an ihre Grenzen stoßen. Ein großer Markttreiber im Bereich CMCs ist die Luftfahrtindustrie. Zum einen geht der Trend zu immer leistungsstärkeren und effizienteren Triebwerken, zum anderen zwingen staatliche Vorgaben und Ziele wie das EU Strategiepapier „Flightpath 2050“ zum Umdenken [2]. So sollen bis zum Jahr 2050 die Kohlendioxid-Emissionen pro Passagier-Kilometer um 75 Prozent, die Stickoxid-Emissionen sogar um 90 Prozent sinken. Die Lautstärke soll um 65 Prozent verringert werden. All dies erfordert vollkommen neue Konzepte und innovative Werkstoffe.

Historisch gesehen wurden für den Heißgasbereich in Triebwerken immer neue metallische Werkstoffe mit höheren Einsatztemperaturen entwickelt (Abb. 1.1). Seit den 90er Jahren stagniert die Entwicklung. Seitdem liegt der Fokus auf der Verbesserung von Kühlungstechnologien und der Leistungssteigerung von Wärmedämmenschichten [3]. Gegenwärtig gibt es nur wenige aussichtsreiche Materialentwicklungen auf Metallbasis. Eine Möglichkeit um signifikanten Temperatursteigerungen zu erzielen, ist der Wechsel der Werkstoffklasse hin zu keramischen Werkstoffen.

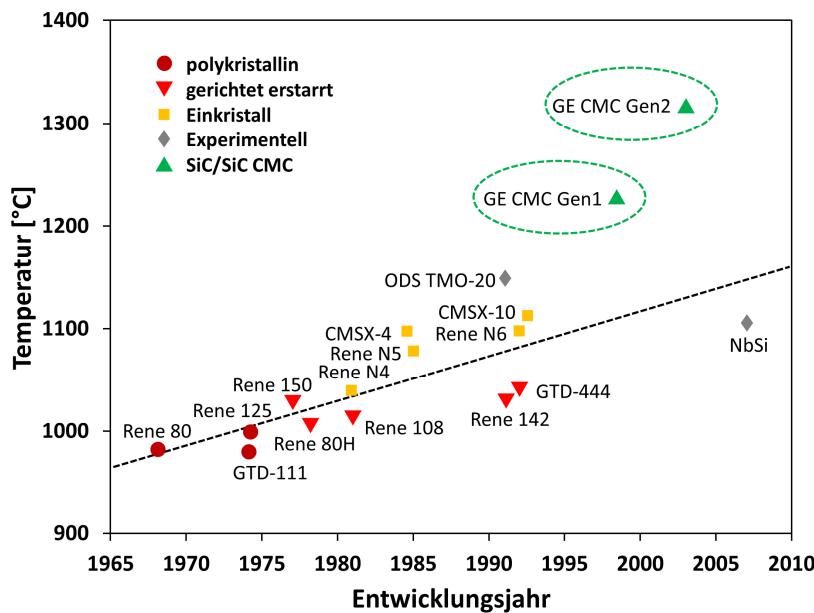


Abb. 1.1: Maximale Einsatztemperaturen von Werkstoffen für Triebwerke. In Anlehnung an [3].

Weltweit wird insbesondere die Entwicklung von siliciumcarbidfaserverstärktem Siliciumcarbid (SiC/SiC) forciert (Abb. 1.2). SiC/SiC Werkstoffe besitzen gute Wärmeleitfähigkeiten, sind heißgaskorrosionsbeständig und ermöglichen höhere Einsatztemperaturen im Vergleich zu klassischen Nickel-Superlegierungen. Durch den Einsatz von SiC/SiC kann somit die Temperatur im Triebwerk gesteigert, bzw. die Menge an benötigter Kühlluft verringert werden. Durch Einsparung von Kühlluft steigt wiederum die Effizienz von Triebwerken erheblich. Der Einsatz von SiC/SiC verspricht eine Erhöhung der Einsatztemperaturen um 100-200 °C bei nur einem Drittel an Gewicht im Vergleich zu den bisher verwendeten Werkstoffen [3, 4]. Markttreiber für CMC-Konzepte sind die drei großen Triebwerkshersteller General Electric, Rolls Royce und Pratt & Whitney [5]. Auch Safran treibt die Entwicklung von SiC/SiC voran (Abb. 1.2a)[6]. Ein von Safran entwickelter SiC/SiC Abgaskonus ist seit Juni 2015 im Testeinsatz an einem Airbus A320 der Air France (Abb. 1.2b)[7]. Zielmarke für den Test ist das Erreichen von insgesamt 5000 Flugstunden. Bei General Electric wird seit Anfang der 90er Jahre die Entwicklung von SiC/SiC vorangetrieben. Seit 2016 kommen nun im LEAP Triebwerk insgesamt 18 SiC/SiC CMC Segmente in der Hochdruckturbine als Ummantelung zum Einsatz (Abb. 1.2c). Bis Mai 2016 gab es über 10000 Bestellungen für das LEAP Triebwerk, was nach dem Listenpreis einem Wert von 140 Milliarden US-Dollar entspricht [8]. Angeboten wird das Triebwerk für den Airbus A320neo, die Boeing 737MAX und die Comac C919. Im GE9x Triebwerk für die Boeing 777X soll SiC/SiC erstmals für die Brennkammer sowie für Leitschaufeln in der Turbinensektion zum Einsatz kommen. In Entwicklung sind ebenfalls rotierende Komponenten wie Turbinenschaufeln (Abb. 1.2d). Rolls Royce hat sich im Rahmen des CLEEN Programms mit der Entwicklung von Leitschaufeln für die Turbinenumgebung befasst. Pratt & Whitney hingegen konzentriert sich auf die Entwicklung einer CMC Brennkammer und rotierenden Bauteilen wie Turbinenschaufeln. Neben nichtoxidischen CMCs wird auch intensiv an oxidfaserverstärkten Werkstoffen (Ox/Ox) geforscht. So wird das Passport Triebwerk für die Bombardier Global 7000 und 8000 einen Ox/Ox Abgasmischer verwenden (Abb. 1.3) [5, 9].

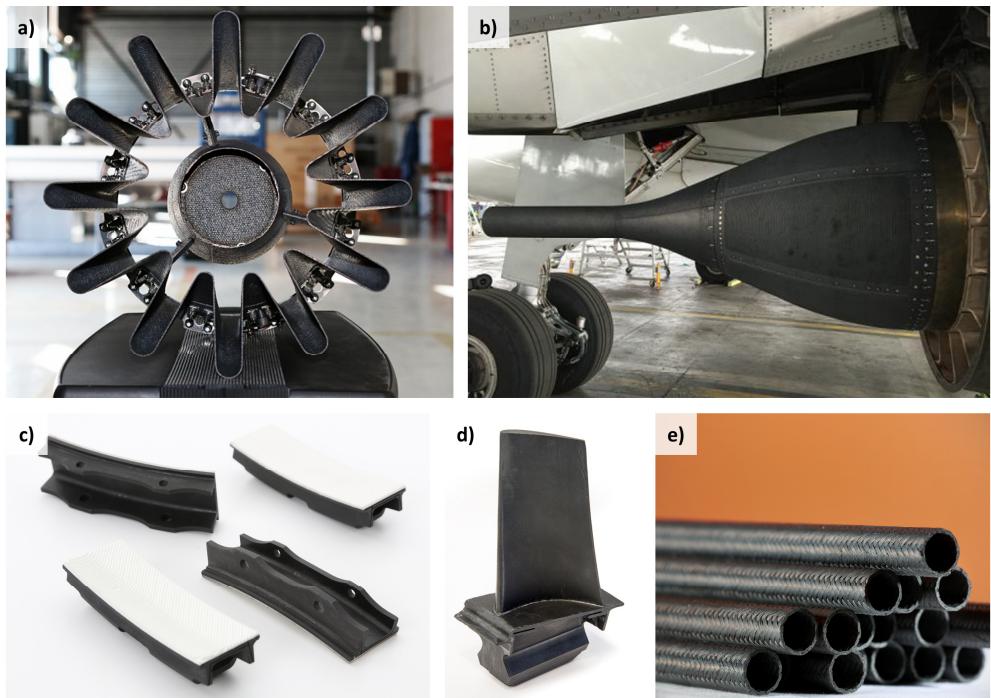


Abb. 1.2: SiC/SiC Entwicklungen für Luftfahrt und Energie: a) Safran Mischer [6]; b) Safran Auslasskonus [7]; c) General Electric Shrouds mit thermischer Schutzschicht [10]; d) General Electric Turbinenschaufeln [11]; e) Oak Ridge National Laboratory Brennstäbe [10].

Abseits der Triebwerkstechnik wird SiC/SiC auch stark im Bereich der Nukleartechnik erforscht (Abb. 1.2e) [10]. Insbesondere für zukünftige Generation-4 Kraftwerke werden Materialen für Brennstäbe und die Reaktorumgebung benötigt, die sowohl bei höheren Temperaturen bis 1000 °C unempfindlich sind, als auch stabil gegen Neutronenstrahlung sind [12]. Aktuell liegt der Schwerpunkt der Werkstoffentwicklung auf CVI-CMCs mit Kohlenstofffaserbeschichtung [13].

Für noch extremere Bedingungen bis über 2000 °C werden die sogenannten Ultra High Temperature Ceramic Matrix Composites (UHTCMCs) entwickelt [14-16]. UHTCMCs werden für thermisch extrem belastete Systeme wie den Vorderkanten von Hyperschallflugzeugen, Scramjet-Injektoren und Auskleidungen in Fusionskraftwerken entwickelt. Die zum Matrixaufbau verwendeten Boride, Carbide und Nitride von Übergangsmetallen wie Zirkonium und Hafnium besitzen Schmelzpunkte von teilweise über 3000 °C und sind damit von besonderem Interesse.

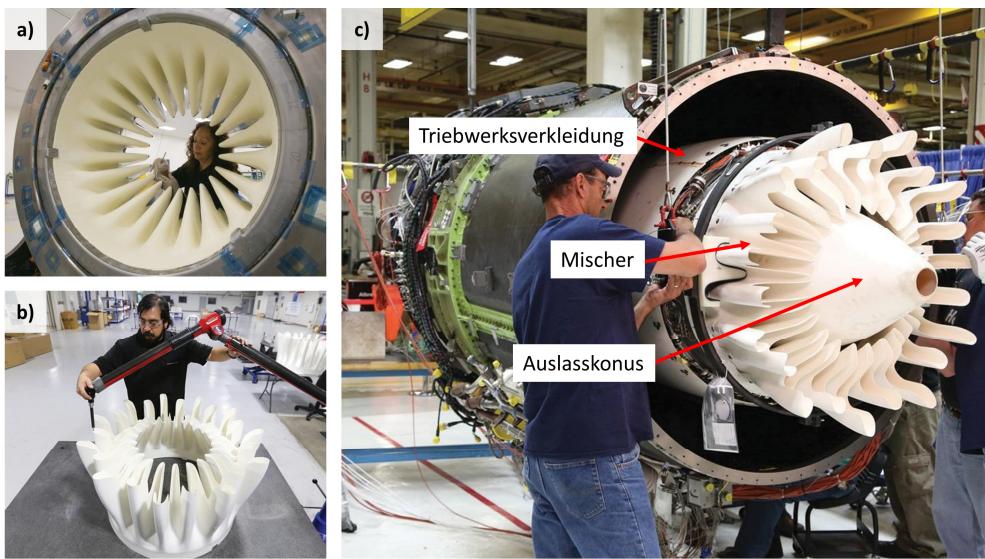


Abb. 1.3: Beispiel Ox/Ox CMCs für das General Electric Passport Triebwerk: a) Form zum Einlegen von Oxidfaserprepregs; b) fertiggestellter Ox/Ox Mischer; c) Einbau Mischer in Triebwerk. Auch Teile der Verkleidung und der Auslasskonus sind aus Ox/Ox [9].

2 Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die für die vorliegende Arbeit relevanten Grundlagen. Es wird ein Überblick über die verschiedenen Arten von keramischen Verbundwerkstoffen, deren Herstellungsverfahren und Eigenschaften gegeben. Da der Schwerpunkt der Arbeit auf der Entwicklung von nichttoxischen SiC/SiC(N)-Werkstoffen liegt, wird verstärkt auf die hierzu geeigneten Herstellungsverfahren und Rohstoffe eingegangen.

2.1 Keramische Faserverbundwerkstoffe

Metallische Materialien, auch Superlegierungen, stoßen bezüglich maximal möglicher Einsatztemperaturen mehr und mehr an ihre Grenzen [3]. Ein Ansatz zur weiteren Steigerung der Einsatztemperaturen ist der Wechsel auf alternative Materialien wie beispielsweise Keramiken [3, 17]. Konventionelle monolithische keramische Werkstoffe sind hochtemperatur- und korrosionsbeständig, zeigen aber im Vergleich zu metallischen Werkstoffen ein sehr sprödes Bruchverhalten. Die Festigkeiten werden maßgeblich durch die im Werkstoff enthaltenen Inhomogenitäten, wie beispielsweise Poren, Risse, Lunker, ungleichmäßige Korngrößen und Kornverteilungen beeinflusst. Mit zunehmendem Bauteilvolumen nimmt daher die Festigkeit ab, so dass keramische Werkstoffe selten für hochbelastete großvolumige Bauteile eingesetzt werden. Eine Möglichkeit, das Sprödbruchverhalten zu verringern, ist es ein zusätzliches Verstärkungssystem einzubringen. So kann durch Integration von Kohlenstofffasern oder keramischen Fasern die Sprödigkeit verringert werden. Die hierdurch erzeugten keramischen Faserverbundwerkstoffe zeigen erheblich höhere Bruchdehnungen und eine erheblich gesteigerte Schadenstoleranz im Vergleich zu unverstärkten monolithischen Pendants. Dies wird dadurch erreicht, dass die im Lastfall entstehende Risse nicht ungebremst durch den Werkstoff laufen, sondern an den enthaltenen Fasern durch mikromechanische Effekte wie z. B. Rissablenkung, Rissverzweigung oder dem Herausziehen von Fasern („Faser-Pullout“) aufgehalten werden. Ein großer Vorteil von CMCs gegenüber anderen Konstruktionswerkstoffen ist eine sehr geringe Dichte und hohe Temperaturbeständigkeit oberhalb von 1000 °C [18]. Darüber hinaus ergeben sich je nach CMC weitere Eigenschaften wie hohe Härte, Kriechbeständigkeit, Oxidationsbeständigkeit und Thermoschockbeständigkeit [1]. Ein Überblick über grundsätzliche mechanische und thermomechanische Eigenschaften von monolithischen Keramiken und dem faserverstärkten Pendant wird in Tab. 2.1 gegeben [19].

Tab. 2.1: Vergleich von monolithischen und faserverstärkten Keramiken, nach Schmücker [19]

	Monolithische Nichtoxidkeramik	Monolithische Oxidkeramik	Nichtoxidische CMCs	Oxidische CMCs
Festigkeit bei hohen Temperaturen	+	0	+	0
Oxidationsbeständigkeit	-	+	-	+
Thermoschockbeständigkeit	-	-	+	0
Schadenstoleranz	-	-	+	+

Die Entwicklung von Faserverbundwerkstoffen geht auf die Anfänge der bemannten Raumfahrt in den USA zurück. Bereits 1958 wurde durch das US Air Force Dyna-Soar Programm sowie das NASA Apollo Programm die Entwicklung von kohlenstofffaserverstärktem Kohlenstoff (C/C) vorangetrieben. Erheblich intensiviert wurde die Entwicklung dieses Werkstoffs für das Space Shuttle Programm. Dort wurde der Werkstoff als Hitzeschild für den Wiedereintritt verwendet [20]. Durch die geringe Oxidationsbeständigkeit von Kohlenstofffasern und auch der Kohlenstoffmatrix sind diese Werkstoffe für Hochtemperaturlangzeitanwendungen unter oxidativen Bedingungen jedoch ungeeignet. Später erfolgte die Entwicklung von kohlenstofffaserverstärktem Siliciumcarbid (C/SiC). Als Spin-off wurde Ende der 1990er Jahre die keramische Bremse für das Automobil entwickelt [21], die als erstes Großserienprodukt aus faserverstärkter Keramik bis heute erfolgreich eingesetzt wird. Die neuesten Entwicklungen oxidischer und nichtoxidischer Faserverbundkeramiken haben Serienbauteile in Flugzeuggastturbinen im Blick, hier gibt es bereits erste Bauteile, die in Serie hergestellt werden [5, 8]. Besonders hervorzuheben sind die gewichtsspezifischen Festigkeiten bei hohen Temperaturen, die insbesondere nichtoxidische CMCs aufweisen [22]. Ein Vergleich von metallischen Hochtemperaturkonstruktionswerkstoffen zu CMCs wird in Abb. 2.1 gegeben.

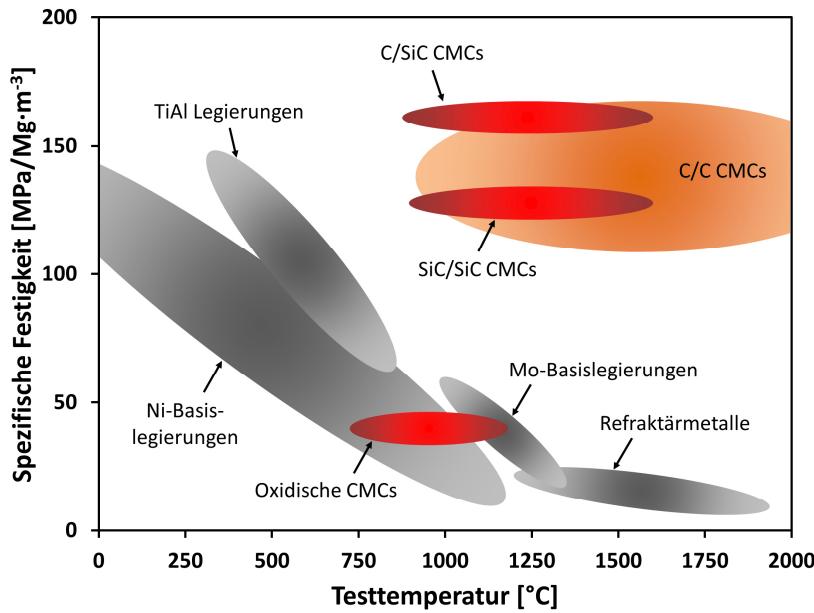


Abb. 2.1: Gewichtsspezifische Festigkeiten von Konstruktionswerkstoffen als Funktion der Temperatur. In Anlehnung an [22].

2.1.1 Oxidische und nichttoxische Faserverbundwerkstoffe

Die Entwicklung von oxidischen CMCs (Ox/Ox) wird in Deutschland vor allem von dem DLR bzw. der DLR-Ausgründung WPX Faserkeramik GmbH, Walter E.C. Pritzkow Spezialkeramik und der Schunk Group GmbH vorangetrieben [19, 23-27]. Auf universitärer Ebene wird vor allem an der Universität Bayreuth und der Universität Bremen an diesen Werkstoffen geforscht [28-30]. Die Herstellung von CMCs beinhaltet typischerweise folgende Schritte: Faserpreformherstellung, Infiltration der Matrix und ein thermischer Prozess. Als Faserverstärkung dienen typischerweise Al_2O_3 - oder Mullitfasern. Die Matrix von oxidischen CMCs wird durch einen Oxidpartikel-Schlicker durch Tränkung oder Infiltration in Faserrovings, Gewebe oder Preformen eingebracht. Nach Trocknung und drucklosem Sintern entsteht eine poröse Matrix die abhängig von der Schlickerzusammensetzung beispielsweise Al_2O_3 , ZrO_2 oder SiO_2 enthalten kann. Große Vorteile von oxidischen CMCs sind deren einfache und kostengünstige Herstellung sowie deren intrinsische Oxidationsbeständigkeit. Bei der Klasse der Ox/Ox CMCs wird typischerweise auf eine Faserbeschichtung verzichtet.

Nichttoxische CMCs werden in Deutschland neben dem DLR bei der Schunk Group GmbH, der Airbus SE, der BJS Composites GmbH und dem Fraunhofer HTL entwickelt [15, 31-33]. Auf universitärer Ebene ist vor allem die Universität Bayreuth und die TU Chemnitz aktiv [34-36]. Als Faserverstärkung werden typischerweise C- oder SiC-Fasern verwendet. Wie auch bei Ox/Ox

Werkstoffen werden aus den nichttoxischen Fasern Faserpreformen hergestellt und mit einer nichttoxischen Matrix infiltriert. Die wichtigsten Verfahren sind die Gasphaseninfiltration (Chemical Vapor Infiltration - CVI) und die Flüssigphaseninfiltration [1, 37, 38]. Bei der Gasphaseninfiltration werden gasförmige Precursoren bei hoher Temperatur in die Faserpreform eingeleitet und durch einen Reaktionsschritt zur Bildung der keramischen Matrix gebracht. Dieses Verfahren wird neben dem Matrixaufbau auch oftmals zur Abscheidung von Faserbeschichtungen verwendet. Bezuglich Flüssigphaseninfiltration gibt es verschiedene Verfahren. Dazu zählen die Polymerinfiltration und Pyrolyse (PIP), die Sol-Gel Infiltration, die Schlickerinfiltration, die Elektrophoretische Abscheidung (EPD) und die Reaktive Schmelzinfiltration (RMI) wozu auch das Flüssigphasensilicierverfahren (LSI) zählt. Auch Kombinationsverfahren wie beispielsweise PIP und nachfolgend RMI sowie CVI und nachfolgend RMI sind möglich.

2.1.2 Chemische Gasphaseninfiltration und Abscheidung (CVI, CVD)

Die Chemische Gasphaseninfiltration ist ein Verfahren, bei dem gasförmige Precursoren durch Energiezufuhr oder katalytisch wirkende Oberflächen zur Reaktion und zur Bildung von Feststoffprodukten gebracht werden [37]. Durch die gewählten Precursoren wird dabei die chemische Zusammensetzung der sich bildenden Feststoffprodukte definiert. Die Zuleitung der Precursoren erfolgt in CVI Anlagen ggf. auch mit Hilfe von Trägergasen wie Wasserstoff, Stickstoff oder Helium [1]. Nach erfolgter Reaktion werden die verbleibenden Reaktanden abgeführt. Es wird zwischen drei Reaktionstypen unterschieden: Chemosynthese (Reaktionen mit Gasen), Pyrolyse (thermische Zersetzung) und Disproportionierung [39]. Je nach Prozessbedingungen findet entweder eine Reaktion in der Gasphase unter Bildung von Nanopulver oder Reaktion auf Oberflächen unter Bildung einer Schicht statt. Typischerweise erfolgt eine Pulverbildung bei hohen Precursorgehalten und hohen Temperaturen [40]. Zum Aufbau einer Schicht oder dem Matrixaufbau eines Composites ist die Pulverbildung zu vermeiden.

Das Schichtwachstum erfolgt durch Adsorption und Reaktion der Precursoren oder Zwischenprodukte auf der zu beschichtenden Oberfläche. Je nach Abscheidungstemperatur ist es möglich, amorphe oder kristalline Schichten zu erzeugen. Sowohl gasförmige, als auch flüssige oder feste Precursoren können durch Verdampfung verwendet werden. Typische Precursoren sind Halogenide, Carbonyle, Hydride oder metallorganische Verbindungen wie Alkyle, Alkoholate oder Diketonate [41]. Je nach gewählten Precursoren sind Schichten oder Matrices bestehend aus beispielsweise C, SiC, Si₃N₄, B₄C, TiC, BN, Al₂O₃ oder ZrO₂ möglich [37].

Das CVI Verfahren lässt sich grundsätzlich in drei Prozessschritte gliedern. Zunächst wird eine Faserpreform so angeordnet, dass die gewünschte Bauteilgeometrie möglichst präzise abgebildet

wird. Im folgenden Schritt wird die Matrix über gasförmige Precursoren eingebracht. Gegebenenfalls erfolgt eine mechanische Nachbearbeitung zur Öffnung von verschlossenen Porenkanälen und eine Nachinfiltration zur Verringerung von Porosität oder die Abscheidung einer Bauteilbeschichtung. Der Aufbau einer SiC Matrix für C/SiC oder SiC/SiC CMCs erfolgt typischerweise mit Methyltrichlorsilan (CH_3SiCl_3 - MTS) bei Temperaturen oberhalb von 800 °C unter Luftabschluss. Dabei wird eine Mischung aus MTS und Wasserstoff unter reduziertem Druck in die Anlage eingeleitet [1]. Es erfolgt folgender Reaktionsschritt (Gl. 1):



Aufgrund der prozessbedingten starken Verklammerung der dichten, hochmoduligen SiC Matrix mit den Fasern wird zunächst eine dünne, schwache Interphase wie pyrolytischer Kohlenstoff (pyC) oder Bornitrid (BN) auf die Fasen appliziert [1]. Somit lassen sich CVI-basierte SiC Verbundwerkstoffe in die Gruppe der Weak Interface Composites (WIC) einordnen. PyC wird typischerweise durch die Einleitung und Zersetzung von Kohlenwasserstoffen abgeschieden und besitzt eine lamellare, graphitartige Struktur. BN entsteht hingegen typischerweise durch Reaktion von BCl_3 mit NH_3 . Bei niedrigen Temperaturen liegt BN amorph vor, bei hohen Abscheidungstemperaturen kristallisiert die hexagonale Phase. Auf der Faserbeschichtung wächst anschließend SiC radial zur Faseroberfläche auf und liegt in der kubischen 3C-Phase vor [42].

Es wird zwischen zwei generellen Infiltrationsverfahren unterschieden: die Isothermal-Isobare Infiltration und die Temperatur-Druck-Gradienten Infiltration [42]. Die Isothermal-Isobare Infiltration basiert auf einem diffusionsgesteuerten Abscheidungsprozess bei niedrigen Drücken. Hierbei ist die Abscheidungsrate erheblich geringer, so dass die Herstellung von Composites mehrere Wochen dauern kann. Die Wandstärke ist ebenfalls auf wenige Millimeter begrenzt. Im Vergleich dazu basiert die Temperatur-Druck-Gradienten Infiltration nicht auf Diffusion der Gasmoleküle. Stattdessen wird das Gas durch einen Druckgradienten durch die Faserpreform geleitet. Um einer einseitigen Abscheidung auf Seite der Gaseinleitung entgegenzuwirken, wird dort eine niedrige Temperatur eingestellt, um die Abscheidungsrate herabzusetzen. Hierdurch ist der Aufbau einer homogenen Matrix begünstigt. Dadurch, dass der Prozess nicht von Diffusion abhängig ist, lässt sich ein vergleichsweise hohes Druck- und Temperaturniveau einstellen, so dass der CVI Prozess erheblich beschleunigt werden kann. Wandstärken von bis zu 30 mm sind ebenfalls realisierbar. Nachteilig ist, dass die Gaszuführung und Temperatursteuerung innerhalb der Reaktionskammer auf die Bauteilgeometrie angepasst werden muss. Typischerweise dient dieses Infiltrationsverfahren vor allem der Herstellung von CMCs mit einfachen Platten- oder Rohrgeometrien.

2.1.3 Flüssigphasensilicierverfahren (LSI)

Das Flüssigphasensilicierverfahren (Liquid Silicon Infiltration - LSI) gehört zu den reaktiven Schmelz infiltrationsverfahren (Reactive Melt Infiltration - RMI). Die bedeutendsten Werkstoffe sind C/C-SiC und SiC/SiC. Die Entwicklung von C/C-SiC begann in den 1980er Jahren insbesondere für Luft- und Raumfahrtanwendungen, aber auch für Frikitionsanwendungen wie Bremsscheiben in der Automobilindustrie [21, 35, 43, 44]. In den 1990er und 2000er Jahren erfolgte die Entwicklung eines LSI Prozesses zur Herstellung von SiC/SiC (HiPerComp®) für stationäre Gasturbinen und Flugzeugtriebwerken bei General Electric [3, 4, 8].

Der LSI Prozess von General Electric basiert auf einem mehrstufigen Verfahren auf Basis von CVD-beschichteten Hi-Nicalon-Type S Fasern (NGS Advanced Fibers Co. Ltd., Japan). Dabei wird der beschichtete Roving entweder mit einem Schlicker getränkt und nassgewickelt (Prepreg MI-Verfahren) oder beschichtete Gewebestacks werden mit einem Schlicker infiltriert (Slurry Cast MI-Verfahren) [4]. Der Schlicker ist in beiden Fällen SiC-Partikel-basiert, kann allerdings auch Kohlenstoff und Binder enthalten [45]. Im Anschluss erfolgt das Ausbrennen von Bindern und zuletzt die Infiltration mit flüssigem Silicium.

Das LSI-Verfahren für C/C-SiC verläuft in drei Stufen: Formgebung gefolgt von Pyrolyse und Silicierung [35]. Im Gegensatz zum HiPerComp® SiC/SiC wird kein Schlicker verwendet. Der Matrixaufbau von C/C-SiC ähnelt im ersten Schritt dem von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK) und beginnt mit der Infiltration oder Tränkung von Kohlenstofffasern mit Polymeren. Im Vergleich zu CFK werden aber beispielsweise keine Epoxidharze verwendet, sondern aufgrund von erwünschten hohen Kohlenstoffausbeuten nach der Pyrolyse vor allem Phenolharze [35]. Die Verwendung von Polymeren hat gegenüber der Verwendung von Schlickern den Vorteil, dass die Infiltration bzw. Tränkung der Faserpreform erleichtert wird, da nicht dem Problem möglicher Aussiebung von Schlickerpartikeln an Faserbündeln begegnet werden muss. Die Verwendung von Polymeren hat zudem den Vorteil, dass eine Vielzahl von Polymeren kommerziell und günstig verfügbar sind. Die Verwendung von Polymeren hat weiterhin den Vorteil, dass auf aus der Polymerindustrie bekannten Formgebungsverfahren wie z. B. der Autoklavtechnik, Warmpresse, Wickelverfahren, Handlamination, Harzinjektionsverfahren (Resin Transfer Molding - RTM) oder Vakuuminfusionsverfahren (Vacuum Assisted Resin Infusion - VARI) zurückgegriffen werden kann [32].

Im Anschluss an die Infiltration folgt eine Pyrolyse unter Sauerstoffabschluss, bei der die ursprünglich dichte Polymermatrix zu einem porösen Kohlenstoff konvertiert wird. Der für die Pyrolyse charakteristische Massenschwund durch Ausgasung von flüchtigen Bestandteilen oder Abspaltungsprodukten, sowie die Verdichtung der Matrix wird durch die Entstehung eines Mikroriss Musters kompensiert [31, 46]. In Abhängigkeit von der Faser-Matrix Bindung im CFK

Zustand können unterschiedliche Rissmuster gebildet werden. Bei einer schwachen Faser-Matrix Bindung schrumpft der Kohlenstoff von den Fasern herunter und bildet entlang der Faserrichtung langgezogene dichte Kohlenstoffe bzw. Porenkanäle. Bei einer starken Faser-Matrix Bindung werden die in der Phenoplastmatrix liegenden Fasern mit der schrumpfenden Matrix mitgezogen. In Abständen von mehreren 10 bis mehreren 100 μm werden dann die in der Mikrostruktur aufgebauten Spannungen durch die Bildung von SegmentierungsrisSEN abgebaut. Zwischen den Faserfilamenten entstehen hierbei keine Risse, so dass die Fasern in dichten Kohlenstoffmatrixblöcken eingebettet sind (C/C) [46]. Im abschließenden Schritt erfolgt die Silicierung. Hierbei wird der C/C Werkstoff in Kontakt mit flüssigem Silicium gebracht. Häufig erfolgt die Zuführung des Siliciums über poröse Strukturen. Dabei kann es sich beispielsweise um poröse C/C Dichte oder gesinterte, poröse SiC Keramiken handeln. Beide erlauben ähnlich einem Schwamm die kontrollierte Aufnahme und Abgabe des Siliciums an die zu silicierende Komponente. Auch eine Zuführung von oben, der sogenannten Schwerkraftsilicierung, oder auch das Eintauchen des Werkstoffs in ein Schmelzbad sind möglich. Aufgrund des guten Benetzungsverhaltens von Silicium auf Kohlenstoff wird das Silicium über Kapillarkräfte in das Rissnetzwerk des Werkstoffs infiltriert und setzt Kohlenstoff zu Siliciumcarbid um (Gl. 2) [47]. An dem Interface Kohlenstoff zu Silicium bildet sich selbstlimitierend eine SiC Schicht aus. Dabei ist unerheblich, ob der Kohlenstoff amorph, hexagonal oder kubisch vorliegt [48, 49]. Im Fall von C/C-SiC kann durch das kontrollierte Zusammenspiel von gewählter Faser oder Faservorbehandlung sowie gewähltem Polymer die Konvertierung der Kohlenstoffmatrix zu SiC gezielt gesteuert werden [31].



Der Siliciumcarbidbildungsmechanismus wurde von vielen Forschern untersucht, der Mechanismus und die Triebkraft hinter der Reaktion werden allerdings kontrovers diskutiert. Suzuki et al. untersuchten die Silicierung von Glaskohlenstoff im Temperaturbereich von 1500-1800 °C [50]. Sie beschrieben, dass die SiC-Bildung durch Diffusion von Silicium in den Kohlenstoff erfolgt. Zhou und Singh hingegen sahen die Kohlenstoffdiffusion durch die SiC Schicht Richtung Schmelze als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an [51]. Sie beobachteten die Bildung von einer kontinuierlichen aber zunächst ungleichmäßigen SiC Schicht, welche mit zunehmender Reaktionszeit dicker und gleichmäßiger wurde. Eine grundsätzliche Änderung der Morphologie der Mikrostruktur wurde im untersuchten Temperaturbereich von 1430-1510 °C weder in Abhängigkeit von der Temperatur noch von der Haltezeit festgestellt. Minnear vermutete, dass das Verhältnis von SiC Korngrenzenergie zu Si/SiC Interfaceenergie für die SiC Morphologie verantwortlich ist [52]. Nach heterogener Keimbildung von SiC auf der Kohlenstoffoberfläche wachsen hemisphärische SiC Kristalle am Silicium/Kohlenstoff Interface. Das Wachstum der Kristalle setzt sich durch Korngrenzdiffusion von Kohlenstoff zum SiC/Si Interface oder durch Lösung und Ausscheidungsprozesse aus der Schmelze fort. Gadow beschrieb, dass die

Reaktionsfront Richtung Kohlenstoffsubstrat wandert [53]. Er schloss aus seinen Beobachtungen, dass in Kontakt mit der Schmelze in-situ kleine Kristalle mit Dimensionen von 0,01-1 µm wachsen, sowie darauf größere Kristalle mit Dimensionen von 10-100 µm, die während der Abkühlphase aus der mit Kohlenstoff übersättigten Schmelze ausgeschieden werden. Er beschrieb, dass die Reaktion durch die Diffusion von Silicium dominiert ist. Li und Hausner beschrieben ebenfalls die Bildung einer SiC Doppelschicht [54]. Die Dicke der ersten Schicht wurde als zeitabhängig beschrieben. Bei Kontakt der Schmelze mit Kohlenstoff wird Kohlenstoff gelöst. Sie beschrieben die Entstehung von SiC Clustern in der Schmelze, die an der Kohlenstoffoberfläche ausgeschieden werden. Sie nahmen an, dass sowohl Silicium als auch Kohlenstoff durch die gebildete SiC Schicht diffundieren können. Darauf wächst dann bei Abkühlung eine diskontinuierliche Schicht aus größeren SiC Körnern auf. Die Doppelschicht wurde später durch Schulte-Fischbeck et al. näher untersucht [55]. In TEM Untersuchungen stellten sie fest, dass beide Schichten aus der kubischen 3C Phase bestehen, wobei die erste, nanokristalline Schicht viele Stapelfehler aufweist. Sie gingen davon aus, dass diese Schicht bei Kontakt von gasförmigem Silicium mit Kohlenstoff gebildet wird, noch bevor die Schmelze in Kontakt mit Kohlenstoff kommt. Sie argumentierten, dass durch gasförmiges Silicium eine hohe Anzahl an Nukleationspunkten entsteht was zur beobachteten feinkörnigen Mikrostruktur und den Stapelfehlern führen könnte. Sie nahmen auch an, dass die Elimination dieser Defekte die treibende Kraft für die Formation der grobkörnigen zweiten SiC Schicht ist.

2.1.4 Polymerinfiltration und Pyrolyse (PIP)

Polymerinfiltration und Pyrolyse ist ein relativ einfaches, allerdings zeitintensives Verfahren zum Aufbau der Matrix von CMCs. Hierzu wird ein idealerweise niedrigviskoses keramisches Polymer in eine Faserpreform infiltriert. Nach Aushärtung des Polymers wird der Werkstoff pyrolysiert [1, 56]. Dabei wird die Polymermatrix zersetzt und zu einer keramischen Matrix überführt. Bei den Polymeren handelt es sich typischerweise um siliciumorganische Polymere wie Polysilane, Polycarbosilane, Polysilazane oder Polysiloxane (Abb. 2.2) [56]. Während der Pyrolyse werden die Polymere zu einphasigen, amorphen Keramiken konvertiert, die mit steigender Temperatur eine zunehmend kristalline Struktur ausbilden. Sauerstofffreie Polysilane und Polycarbosilane kristallisieren zu SiC, Polysilazane zu Si₃N₄ und SiC, Polysiloxane zu SiC und SiO₂ [56, 57]. Die genaue Zusammensetzung der Keramik, wie auch die Kristallisation des Precursors wird dabei stark von Nebengruppen beeinflusst. Kommerziell erhältliche Polymere weisen typischerweise Methyl-, Vinyl- oder Hydrid-Nebengruppen auf [56]. Die Reaktivität von Nebengruppen kann geschickt genutzt werden, um weitere chemische Elemente an die Polymerkette hinzuzufügen, beispielsweise um gezielt die Kristallisation und die physikalischen Eigenschaften der Keramik zu beeinflussen [58-60]. Auch die Wahl der Atmosphäre beeinflusst die Zusammensetzung der

Keramik, so bewirkt die Pyrolyse von siliciumorganischen Polymeren in Ammoniak, dass Kohlenstoff entfernt wird, so dass infolge kohlenstoffarmes Si_3N_4 gebildet wird [61].

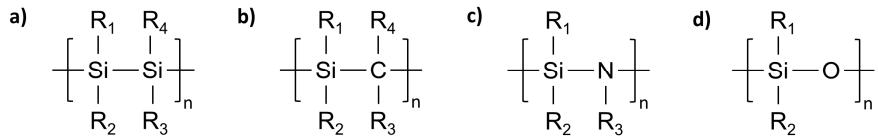


Abb. 2.2 Siliciumorganische Polymere: a) Polysilan; b) Polycarbosilan; c) Polysilazan; d) Polysiloxan. Die Seitengruppen $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ können beispielsweise Methyl-, Vinyl-, Hydrid-Gruppen sein [56, 57].

Der Matrixaufbau von CMCs verläuft über einen zyklerten, zweistufigen Prozess, bestehend aus der Infiltration des Precursors in die Faserpreform und einer Pyrolyse. Bei der Infiltration sind die von faserverstärkten Kunststoffen bekannten Fertigungsverfahren wie Wickeltechnik, Harzinjektionsverfahren oder Vakuum-Infusionsverfahren möglich. Die Pyrolyse erfolgt bei Temperaturen oberhalb von $800\text{ }^\circ\text{C}$ und bewirkt einen starken Massenverlust durch Abspaltung von leichtflüchtigen Verbindungen wie Wasserstoff, Ammoniak, Kohlenwasserstoffen oder kurzkettigen Silanen bei einem gleichzeitigen Dichteanstieg [56]. Aufgrund der starren Faserverstärkung kann das Polymer die Verdichtung nicht durch einen globalen Schrumpf kompensieren, so dass es innerhalb des Werkstoffs zu einer starken Rissbildung in der Matrix oder am Faser-Matrix Interface kommt [62]. Nach der Pyrolyse beinhaltet das CMC dementsprechend einen hohen Anteil an Porosität. Zur Verbesserung der mechanischen- oder oxidativen Eigenschaften werden die beiden Schritte der Infiltration und Pyrolyse wiederholt bis eine zufriedenstellende Restporosität erreicht ist [62].

2.1.5 Elektrophoretische Abscheidung (EPD)

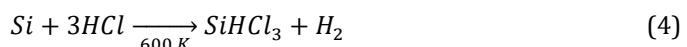
Ein weiteres Verfahren zum Aufbau der CMC-Matrix ist die elektrophoretische Abscheidung (Electrophoretic Deposition - EPD). Hierbei handelt es sich um einen kolloidalen Prozess der sowohl zum Aufbau einer Matrix, als auch zur Erzeugung einer Faserbeschichtung verwendet werden kann. Das Verfahren nutzt die Oberflächenladung von Partikeln in Suspensionen. Werden zwei Elektroden in die Suspension eingebracht und ein elektrisches Feld angelegt, so migrieren die geladenen Partikel hin zur entsprechend umgekehrt geladenen Elektrode [63, 64]. Als Elektrode können aber auch leitfähige Fasern eingebracht werden, so dass die Partikel auf den Fasern abschieden werden bzw. je nach Prozessparametern auch innerhalb von Faserbündeln eingebracht werden können. Große Vorteile des Verfahrens sind die Einfachheit des Prozesses, sowie niedrige

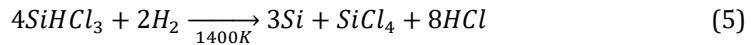
Prozesskosten. Zudem können auch Multilayersysteme oder gar ein gradierter Matrixaufbau realisiert werden. Das Hauptproblem bei EPD ist, dass die über das Verfahren hergestellten CMCs über sehr hohe Porositäten verfügen und zwingend einen anschließender Prozessschritt wie beispielsweise Sintern, PIP oder CVI erforderlich machen, um die lose eingetragenen Partikel zu verbinden [65]. Dadurch, dass der Abscheidungsprozess ein Sichtlinienprozess ist, ist die Infiltration in dicke Faserbündel bzw. in Faserpreformen schwierig. Dennoch konnten in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte bezüglich der Infiltration von komplexen Faserpreformen, auch bei elektrisch nichtleitenden Fasern durch geschickte Elektrodenanordnung erzielt werden [63].

2.1.6 Rohstoffe und Werkstoffe

2.1.6.1 Silicium und Silicium-Bor Legierungen

Silicium ist auf den Massenanteil bezogen nach Sauerstoff das zweithäufigste Element in der Erdhülle. Es kommt ausschließlich in Form von Oxiden oder Silicaten vor. Metallisch wurde es erstmals 1811 von Joseph Louis Gay-Lussac und Louis-Jacques Thénard durch Reaktion von Siliciumfluorid mit Kalium dargestellt, sowie etwas später, 1823 von Jöns Jacob Berzelius durch Reaktion eines Hexafluorosilikates mit Kalium [66]. Wie bei Diamant bilden die Siliciumatome aufgrund von sp^3 Hybridisierung vier Bindungen aus, so dass Silicium ein ähnliches kubisches Kristallgitter ausbildet [67]. Silicium ist einer der wichtigsten Halbleiter und findet vornehmlich Anwendung in der Solartechnik und Mikroelektronik. Durch angepasste Dotierung kann die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst werden. Die Herstellung von Silicium erfolgt durch carbothermische Reduktion von Quarzkies. Je nach gewünschter Reinheit werden weitere Reinigungsverfahren durchlaufen. So kann Rohsilicium gemahlen und in einem Wirbelschichtreaktor bei 600 K mit gasförmigem HCl zu Trichlorsilan zur Reaktion gebracht werden. Anschließend folgt die Reaktion von Trichlorsilan in einem Abscheidungsreaktor bei 1400 K mit H_2 . Es wird polykristallines Silicium abgeschieden (Gl. 3-5). Zur Herstellung von einkristallinem Silicium wird flüssiges Silicium in einem Tiegel wenige Grad über dem Schmelzpunkt gehalten und ein Einkristallkeim eingetaucht und langsam aus der Schmelze gezogen. Dabei erstarrt flüssiges Silicium am Keim und setzt das Kristallgitter fort (Czochralski-Verfahren) [68].





Das Phasendiagramm von Silicium-Bor nach Olesinski zeigt ein Eutektikum bei 8 At.-% Bor und 1385 °C sowie zwei Peritektika bei 2020 und 1850 °C, sowie ein Peritektoid bei 1270 °C. Als Verbindungen wurden SiB_6 und $SiB_{\sim 23}$ sowie das das metastabile SiB_3 beschrieben [69].

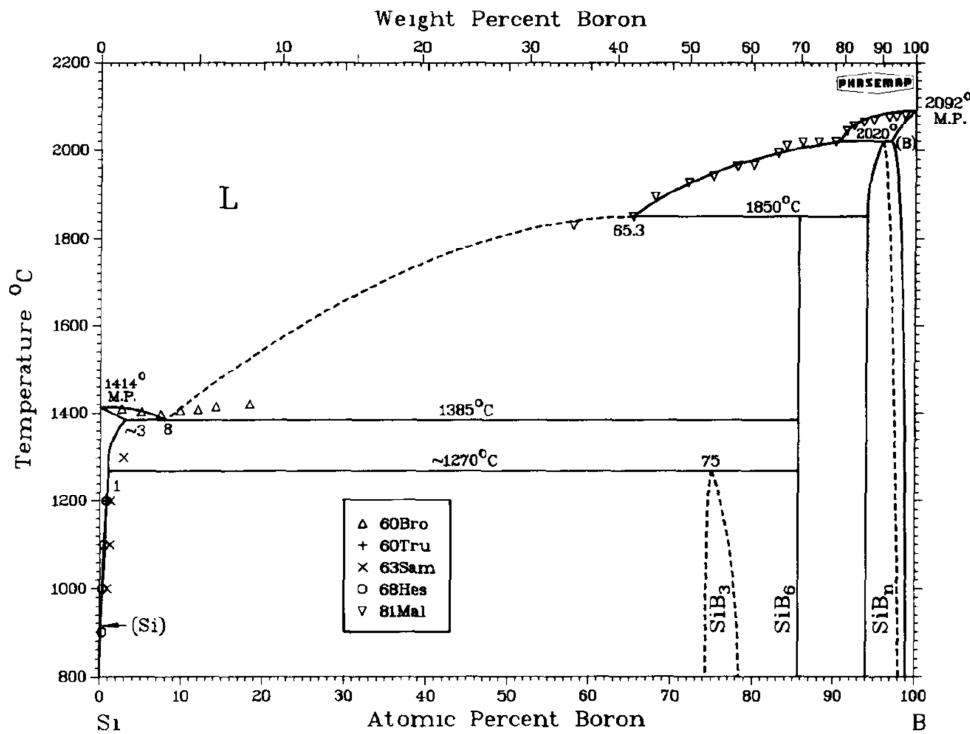


Abb. 2.3: Phasendiagramm Silicium-Bor [69].

2.1.6.2 Kohlenstoff

Kohlenstoff ist ein in der Natur sowohl in reiner Form, als auch in Verbindungen vorkommendes Element. Kohlenstoff kann amorph oder kristallin vorliegen. Die beiden kristallinen Phasen sind hexagonales Graphit und kubischer Diamant [70]. Graphit kann durch Verkokung kohlenstoffhaltiger Materialien wie Erdöl, Kohle, natürlichen oder synthetischen organischen Chemikalien hergestellt werden [71]. Auch im Acheson Prozess zur Herstellung von Siliciumcarbid entsteht als Nebenprodukt Graphit [72]. Die Triebkraft zur Umwandlung ist darin begründet, dass graphitische Ebenen eine thermodynamisch niedrigere Energie aufweisen als eine größere Zahl verwinkelt liegender kleiner Ebenen. Ein Modell zur Umordnung der Kohlenstoffatome wurde von Marsh und Griffith aufgestellt (Abb. 2.4) [73]. Graphit besteht aus einer kovalent gebundenen Schichtstruktur aus C-Sechsringen in sp^2 Hybridisierung. Zwischen den Lagen wirken schwache Van-der-Waals-Kräfte, so dass die einzelnen Lagen mechanisch leicht abgescheren werden können.

[72]. Durch die Hybridisierung kann das verbleibende Elektron mit benachbarten C-Atomen wechselwirken und ein delokalisiertes π -Elektronensystem bilden. Hierdurch ist Graphit entlang der Schichten elektrisch leitfähig und erklärt auch das schwarze Aussehen [72]. Diamant kann bei Drücken von 50 kbar und einer Temperatur von 1500 °C mit Hilfe von metallischen Katalysatoren (Cr, Mn, Fe, Co) aus Graphit hergestellt werden [72]. Gegenüber Graphit ist Diamant bei Raumtemperatur die stabilere Modifikation von Kohlenstoff [73]. Bei Diamant sind die Valenzelektronen sp^3 hybridisiert was zur Folge hat, dass die Kohlenstoffatome tetraedrisch angeordnet sind und Diamant kubisch kristallisiert [72].

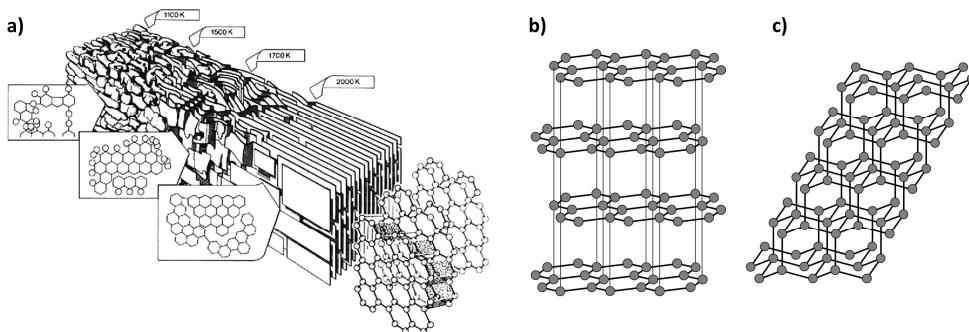


Abb. 2.4: Kohlenstoffstrukturen: a) thermische Umwandlung von amorphem Kohlenstoff zu Graphit [73]; b) Gitterstruktur von Graphit, in Anlehnung an [72]; c) Gitterstruktur von Diamant, in Anlehnung an [72].

2.1.6.3 Siliciumcarbid

Siliciumcarbid gehört zu den nichttoxischen Keramiken und zählt aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften und dadurch bedingt vielschichtigen Anwendungsmöglichkeiten zu den wichtigsten Carbiden. Siliciumcarbid besitzt eine hohe Härte, wodurch es sich als Schleifmittel eignet, aber auch in tribologischen Anwendungen, beispielsweise als Gleitlager Einsatz findet. Durch die geringe Dichte, hohe thermische Beständigkeit, einen geringen Ausdehnungskoeffizienten und gute Oxidationsbeständigkeit ist SiC interessant für Luft- und Raumfahrtanwendungen. Siliciumcarbid zählt zudem zu den Halbleitern und findet daher auch Anwendung in der Halbleitertechnologie. Erstmals entdeckt wurde es bereits im Jahr 1810 durch Berzelius, technologisch relevant wurde es aber erst durch Acheson, der 1891 in dem nach ihm benannten Acheson Prozess in der Lage war technisch relevante größere Mengen herzustellen [74]. Etwas später, 1893 wurde durch Moissan auch natürlich vorkommendes Siliciumcarbid in Meteoriten gefunden [75]. Es gibt verschiedene Herstellungsmethoden zur Erzeugung von SiC. Beim Acheson Prozess wird Quarzsand mit Petrolkokss gemischt und über Graphitelektroden auf 1600-2500 °C für ca. 130 Stunden erhitzt. Dabei wird α -SiC gebildet (Gl. 6).

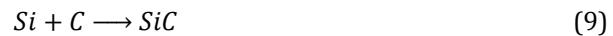


Ein andere Möglichkeit zur Herstellung von SiC ist die Abscheidung über die Gasphase. Hierzu werden silicium- und kohlenstoffhaltige Precursoren wie beispielsweise Siliciumtetrachlorid und Methan bei 1100 °C zur Reaktion gebracht, beziehungsweise auch Methyltrichlorsilan (MTS) zersetzt (Gl. 7-8) [74]. Dabei kann je nach Prozessbedingungen SiC pulverförmig oder als Schicht abgeschieden werden. Durch die niedrigen Prozesstemperaturen liegt SiC in der β -Phase vor. Dieses Verfahren wird in der CVD/CVI Technik genutzt (vgl. Kap. 2.1.2).



Siliciumcarbid kann auch über die thermische Zersetzung von Polycarbosilanen unter Abspaltung von Methan und Wasserstoff erzeugt werden. Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen liegt das Siliciumcarbid amorph vor, oberhalb von 1300 °C bildet sich β -SiC. Dieses Verfahren wird bei der Herstellung von SiC-Fasern oder PIP Matrices genutzt.

Über das Flüssigphasensilicierverfahren kann wie bereits in Kap. 2.1.3 dargelegt SiC hergestellt werden. Dabei wird elementares Silicium und Kohlenstoff zur Reaktion gebracht (Gl. 9). Dies erfolgt durch die Infiltration eines porösen, kohlenstoffhaltigen Vorkörpers mit flüssigem Silicium. Dabei wird β -SiC gebildet.



SiC ist die einzige binäre Phase im Si-C System, mit einer Zusammensetzung von 70,05 Gew.-% Si und 29,95 Gew.-% C. Nach Olesinski hat das Phasendiagramm ein Eutektikum bei 1404 °C und ein Peritektikum bei 2545 °C (Abb. 2.5) [76]. Nach neuerer Literatur liegt das Peritektikum, und damit die Zersetzungstemperatur bei 1 bar Atmosphärendruck bei 2830 °C [77].

SiC besitzt mit 88 % einen sehr hohen kovalenten Bindungsanteil. Die Anordnung der Si- und C-Atome erfolgt aufgrund sp^3 Hybridisierung tetragonal. Eine Eigenart ist, dass SiC zu Polytypie neigt. Über 250 verschiedene Polytypen wurden bisher identifiziert. Zu den bedeutendsten gehören die kubische 3C Phase (β -SiC), die hexagonalen 2H, 4H und 6H Phasen (α -SiC), sowie die rhomboedrische 15R Phase. Die Buchstaben C, H und R stehen nach der Ramsdellschen Nomenklatur für kubisch, hexagonal und rhomboedrisch, die anschließende Zahl steht für die Anzahl der Lagen bis zur Wiederholung der Lagensequenz (Tab. 2.2) [78].

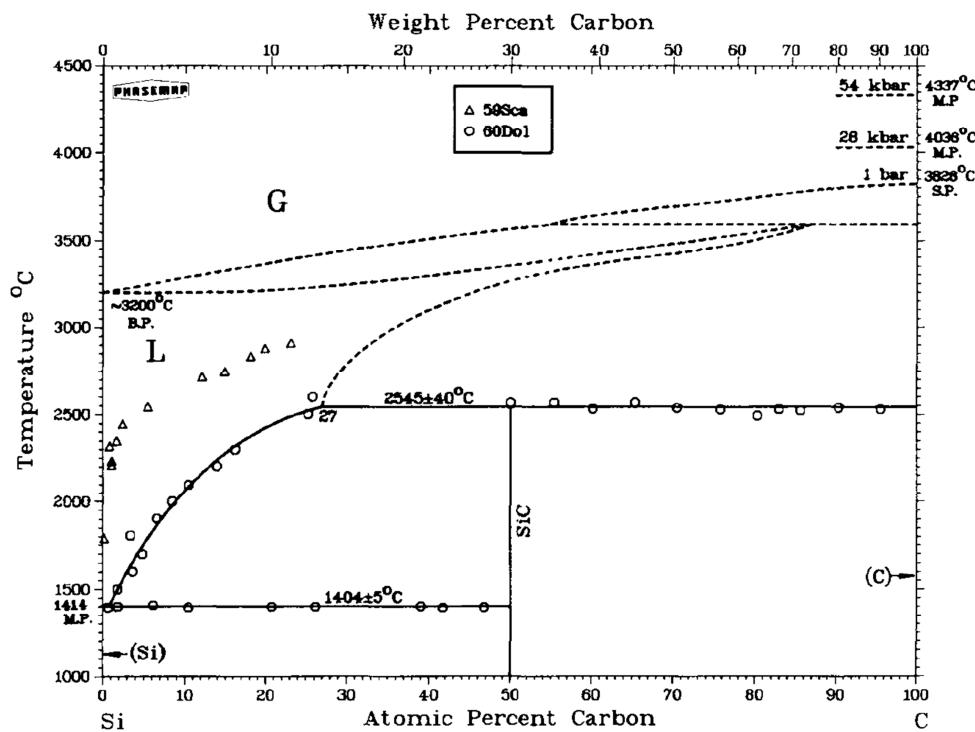


Abb. 2.5: Phasendiagramm Silicium-Kohlenstoff [76]

Je nach Stapelung der Si-C Tetraeder liegt eine unterschiedliche Phase vor. So ist die Stapelfolge für 3C beispielsweise ABC, für 6H hingegen ABCACB. Bei Herstellungstemperaturen unter 2000 °C ist 3C die am dominantesten auftretende Phase, darüber ist es die 6H Phase [78].

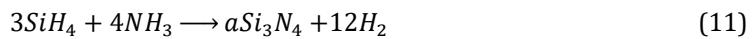
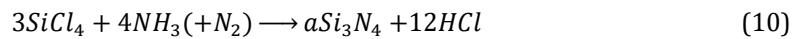
Tab. 2.2: Auswahl wichtiger SiC Polytypen [78]

Polytyp	Struktur	Stapelfolge
3C	kubisch	ABC
2H	hexagonal	AB
4H	hexagonal	ACBC
6H	hexagonal	ABCACB
15R	rhomboedrisch	ABCACBCABACABC

2.1.6.4 Siliciumnitrid

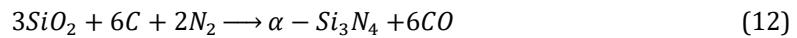
Siliciumnitrid ist eine Silicium-Stickstoff Verbindung mit der Summenformel Si_3N_4 . Siliciumnitrid kann in amorpher Form vorliegen ($\text{a-Si}_3\text{N}_4$), sowie in drei verschiedenen Modifikationen kristallisieren: trigonal ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), hexagonal ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) und kubisch ($\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$) [79]. Natürliche Si_3N_4 konnte in Chondriten, einer Meteoritenart nachgewiesen werden [80].

Amorphes Si_3N_4 kann über Sputtern, CVD, Ionenstrahlgestützte Deposition oder Ionenplattieren hergestellt werden und wird meist für Dünnschichtanwendungen in der Mikroelektronik verwendet [79]. Die Silicium- und Stickstoff-Atome sind tetraedrisch koordiniert, besitzen aber keine Fernordnung. Auch kann amorphes Si_3N_4 einen weiten nichtstöchiometrischen Bereich aufweisen mit SiN_x ($0 < x < 1,6$) [79]. Abhängig von Zeit und Temperatur kristallisiert $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ zu $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ werden zur vollständigen Kristallisation 4 Stunden benötigt, bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ sind 10 Minuten ausreichend. $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ kann durch das CVD-Verfahren wie folgt dargestellt werden (Gl. 10-11) [79]:



$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ sind die Niedertemperatur- bzw. Hochtemperaturphasen von Siliciumnitrid und bestehen aus Silicium-Stickstoff Tetraedern in einem dreidimensionalen Netzwerk. Beide werden unter Normaldruck gebildet, wobei bei hohen Temperaturen die α - in die β -Phase übergeht. Dies geschieht beispielsweise bei der Herstellung von technischem Siliciumnitrid über Umlösungsprozesse über eine Flüssigphase bzw. Gasphase während dem Sintervorgang [81]. Die kubische Modifikation kann bei Drücken von $> 15\text{ GPa}$ und Temperaturen oberhalb von 2000 K hergestellt werden [82]. $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ besteht aus tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Siliciumatomen in einem Verhältnis von 1:2 [79].

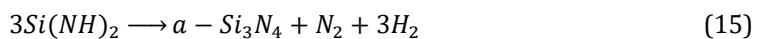
Siliciumnitrid kann auf verschiedene Arten synthetisiert werden und ist häufig eine Mischung aus beiden Phasen. Kommerziell bedeutende Herstellungsverfahren sind die carbothermische Nitridierung, Direktnitridierung und die Diimidsynthese [79, 83]. Eine der frühesten und günstigsten Methoden zur Herstellung von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ist die carbothermische Nitridierung (Gl. 12). Die Reaktanden werden hierzu fein gemahlen um die Reaktionsoberfläche zu erhöhen. Die Herstellungstemperatur liegt bei $1450\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$, darüber hinaus würde SiC als Verunreinigung gebildet. Abschließend werden die Produkte bei $600\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft ausgelagert um überschüssigen Kohlenstoff zu entfernen.



Bei der Direktnitridierung wird Siliciumpulver bei 1300-1400°C mit Stickstoff reagieren lassen. Gegebenenfalls werden Katalysatoren wie Eisen zugesetzt um die Reaktionskinetik zu begünstigen (Gl. 13) [84-86].



Bei der Diimid-Synthese wird Siliciumdiimid durch Reaktion von SiCl₄ mit Ammoniak erzeugt. Das gewonnene Siliciumdiimid zersetzt sich anschließend bei 1000 °C in amorphes Si₃N₄ (Gl. 14-15).



Siliciumnitrid kann auch durch thermische Zersetzung von Polysilazanen hergestellt werden. Bei Pyrolyse von kohlenstofffreien Polysilazanen (Perhydropolysilazan) oder Pyrolyse von Polysilazanen in Ammoniak-Atmosphäre entsteht Si₃N₄, bei kohlenstoffhaltigen Polysilazanen entsteht eine Mischung aus Si₃N₄ und SiC, sowie ggf. überschüssiger Kohlenstoff [87, 88].

2.1.6.5 Bornitrid

Bornitrid ist eine Bor-Stickstoff Verbindung mit der Summenformel BN. Es kommt nicht natürlich vor und wurde erstmals 1842 von Balmain synthetisiert [79]. Bornitrid kann in drei verschiedenen Modifikationen kristallisiert: hexagonales BN (h-BN), kubisches BN (c-BN) und wurtzitisches BN (w-BN). Daneben kann Bornitrid auch in amorpher Form vorliegen (a-BN) [79]. Hexagonales BN kristallisiert ähnlich zu Graphit in einer hexagonalen Schichtstruktur [67]. Innerhalb der Schichten sind Bor und Stickstoff sp² hybridisiert und in (BN)₃ Ringen angeordnet. Die einzelnen Schichten sind durch van der Waals Kräfte verbunden und liegen im Gegensatz zu Graphit horizontal ohne Verschiebung übereinander, wobei entlang der c-Achse B- und N-Atome alternieren. Durch die schwachen Kräfte sind die Lagen wie bei Graphit leicht verschiebbar. Damit kann h-BN ähnlich zu Graphit als Trockenschmiermittel genutzt werden. Bei Graphit gibt innerhalb der Schicht jedes Kohlenstoffatom 3 seiner 4 Valenzelektronen ab, das vierte Valenzelektron baut ein über die ganze Schicht reichendes delokalisiertes π -Elektronensystem. Da diese Elektronen innerhalb der Schicht frei beweglich sind, ist Graphit entlang der Schicht leitfähig. Bei BN ist das π -Elektron hingegen durch die höhere Elektronegativität von Stickstoff am Stickstoffatom lokalisiert. Dadurch wird BN einerseits zu einem elektrischen Isolator, andererseits kann Licht ohne freie Elektronen nicht wechselwirken, so dass BN weiß erscheint [67, 79]. Kubisches Bornitrid kristallisiert ähnlich wie Diamant in der Zinkblende-Struktur wobei die B und N Atome tetraedrich koordiniert sind. Wie bei

Diamant liegt eine sp^3 Hybridisierung vor [79]. Wurtzitisches BN ist eine hexagonale Phase von BN. Wie bei c-BN sind die B- und N- Atome tetraedrisch koordiniert [79].

Die industrielle Herstellung von BN verläuft über einen zweistufigen Prozess. Im ersten Schritt wird Boroxid oder Borsäure mit einer Stickstoffquelle, wie Melamin, Urea oder Ammoniak zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht amorphes Bornitrid. Zur Herstellung von h-BN wird amorphes Bornitrid bei Temperaturen oberhalb von 1600 °C in Stickstoff kristallisieren lassen [79]. Auch über CVD kann Bornitrid hergestellt werden (Gl. 16) [79]. Je nach Abscheidungstemperatur kann a-BN oder h-BN erzeugt werden.



Die Umwandlung der hexagonalen Phase in die kubische oder wurtzitische Phase benötigt hohe Temperaturen und Drücke. Für die Herstellung von c-BN wird von Temperaturen im Bereich 1730-3230 °C berichtet, die Zugabe von Additiven wie B_2O_3 kann allerdings die Herstellungsbedingungen auf 1500 °C und 4-7 GPa senken. w-BN benötigt zur Herstellung ebenfalls hohe Drücke, als Temperatur sind 1700 °C ausreichend.

2.1.6.6 Siliciumcarbidfasern

Keramische Fasern haben eine lange Historie und können in oxidische und nichtoxidische Fasern unterteilt werden. Die bedeutendsten kommerziell verfügbaren nichtoxidische Fasern sind Siliciumcarbidfasern. Je nach Herstellungsbedingung können solche Fasern amorph oder kristallin vorliegen [89]. Die Entwicklung von Siliciumcarbidfasern geht maßgeblich auf die Arbeiten von Yajima et al. zurück, die 1976 zeigten, dass SiC Fasern ähnlich wie Kohlenstofffasern über einen Spinnprozess, Vernetzung und Pyrolyse hergestellt werden können [90, 91]. Als Rohstoffe werden hierzu Polycarbosilane verwendet. Polycarbosilane wiederum werden aus thermischer Behandlung von Tetramethylsilanen, Polydimethylsilanen oder Reaktion von Chloromethylsilanen mit metallischem Natrium oder Kalium erzeugt [89]. Gegenwärtig gibt es weltweit drei große Hersteller von SiC Fasern: Nippon Carbon („Nicalon“ Fasern), UBE Industries („Tyranno“ Fasern) und COI Ceramics („Sylramic“ Fasern). Seit den Anfängen wurden SiC Fasern kontinuierlich weiterentwickelt um die Hochtemperaturbeständigkeit zu verbessern. Anhand deren chemischer Zusammensetzung, Sauerstoffgehalt, und Si/C-Atomverhältnis können drei Generationen von Fasern unterschieden werden [92]. Zur ersten Generation gehören die Nicalon NL200 (Zusammensetzung Si-C-O) und die Tyranno LoxM (Zusammensetzung Si-C-Ti-O) Fasern. Beide Fasern enthalten durch die verwendete oxidative Vernetzung mehr als 10 Gew.-% Sauerstoff, was die maximal möglichen Einsatztemperaturen dieser Fasern stark begrenzt. Bei 1200 °C kristallisieren die Fasern, was zu stark reduzierten Festigkeiten führt [92]. Zur zweiten Generation gehören die Hi-Nicalon (Si-C) und die Tyranno ZMI

(Si-C-Zr-O). Bei beiden Fasertypen ist der Sauerstoffgehalt reduziert, im Fall von der Hi-Nicalon Faser aufgrund der dort verwendeten Elektronenstrahlvernetzung auf 0,5 Gew.-%. Beide Fasern sind bis 1500 °C stabil, aufgrund der Kriechneigung ist die Anwendungstemperatur aber auf 1150 °C begrenzt [92]. Zur dritten Generation gehören die Hi-Nicalon Type S (Si-C), die Tyranno SA3 (Si-C-Al) und die Sylramic (Si-C-Ti-B) Fasern. Diese Fasern sind besonders sauerstoffarm und thermisch beständig, sowie zeigen wenig Kriechneigung bis 1400 °C [92]. Von Generation zu Generation wurde zudem die Herstellungstemperatur gesteigert, was einerseits zu thermisch beständigeren Fasern führte, aber zugleich auch die ursprünglich amorphen Fasern immer stärker kristallisierten ließ. Darüber hinaus stieg der E-Modul der Fasern an und die Zugfestigkeit nahm ab. Die Generation 1 Fasern enthalten β -SiC Kristallite, mit Größen <5 nm, in einer amorphen SiCO Matrix. Bei Generation 2 waren die Kristallite im Bereich 5-10 nm ebenfalls in einer amorphen SiCO Matrix. Generation 3 Fasern sind hingegen vollständig kristallin mit Korngrößen von 100-300 nm [89, 92]. Die Mikrostrukturen der drei Generationen werden in Abb. 2.6 gezeigt. Eine Übersicht über Eigenschaften und Zusammensetzung der kommerziell erhältlichen SiC Fasern wird in Tab. 2.3 dargestellt.

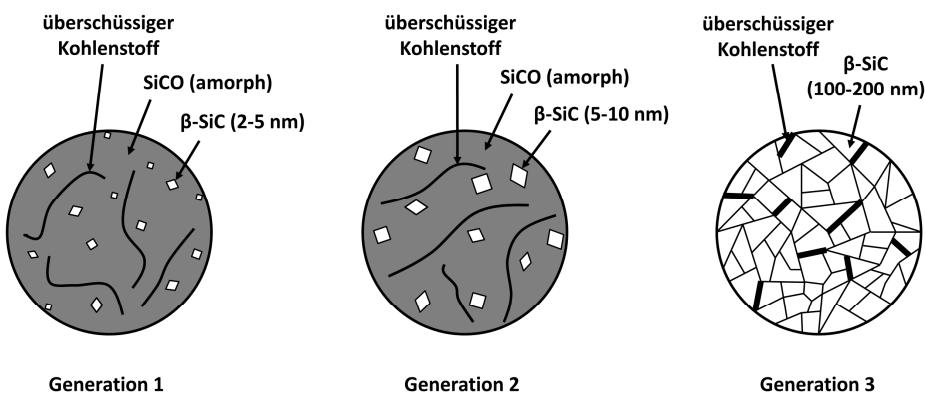


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Mikrostrukturen der drei Generationen von SiC Fasern. In Anlehnung an [93].

Tab. 2.3: Eigenschaften kommerziell erhältlicher SiC-Fasern [89, 92, 94]

Markenname	Sylramic	Sylramic iBN	Tyranno LoxM	Tyranno ZMI	Tyranno SA3	Nicalon	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon Type S
Hersteller	COI Ceramics		UBE Industries			Nippon Carbon (NGS Advanced Fibers)		
Generation	3	3	1	2	3	1	2	3
Faserdurchmesser [µm]	10	10	11	11	7,5/10	14	14	11
Anzahl Filamente/Bündel	800	800	800	800	1600/800	500	500	500
Tex [g/1000 m]	180	-	200	200	190/170	210	200	195
Zugfestigkeit [GPa]	3	3	3,3	3,4	2,4	3,0	2,8	2,3
E-Modul [GPa]	386	400	180	195	380	220	270	380
Dichte [g/cm³]	3,1	3,1	2,48	2,48	3,1	2,55	2,74	3,1
Korngröße [nm]	100	100	1	2	200	2	5	100
Therm. Leitfähigkeit [W/m·K]	46	>46	1,4	2,5	65	2,97	7,77	24,1
Therm. Ausdehnungskoeff. [10-6/K]	-	-	3,1	4	4,5	3,2	3,5	5,1
Silicium [Gew.-%]	67	67	55	56	67	56,6	62,4	69
Kohlenstoff [Gew.-%]	29	29	32	34	31	31,7	37,1	31
Sauerstoff [Gew.-%]	0,3	0,3	11	9	<1	11,7	0,5	0,8
Stickstoff [Gew.-%]	0,4	0,4	-	-	-	-	-	-
Sonstige Elemente [Gew.-%]	B / Ti	B / Ti	Ti 2	Zr 1	Al<2	-	-	-
Atom. Silicium/Kohlenstoff-Verhältnis	1,0	1,0	1,37	1,44	1,08	1,31	1,39	1,05
Oberfläche	C+B+Ti	BN	C	C	C	C	C	C

2.1.6.7 Phenolharze

Für den LSI Prozess sind Phenolharze der mit Abstand interessanteste Matrixrohstoff. Dies liegt darin begründet, dass Phenolharze nach der Pyrolyse typischerweise über sehr hohe Massenausbeuten – und damit verbunden Kohlenstoffausbeuten – verfügen. Durch die Generierung von ausreichend Kohlenstoff ist es erst möglich, dass beispielsweise bei C/C-SiC die lasttragenden Kohlenstofffasern in dichten, zusammenhängenden Kohlenstoffblöcken eingeschlossen werden und diese somit vor der aggressiven Siliciumschmelze geschützt sind [95]. Phenolharze haben im Gegensatz zu Thermoplasten zudem den Vorteil, dass sie nach Aushärtung nicht aufschmelzbar sind. Dies begünstigt die geometrische Maßhaltigkeit der faserverstärkten Vorkörper bei Pyrolyse erheblich. Ein weiterer Punkt ist die große Verfügbarkeit von Phenolharzen und den damit verbundenen günstigen Rohstoffpreisen. Phenolharze lassen sich in zwei Kategorien einteilen: Novolake und Resole (Abb. 2.7). Novolake werden durch eine saure Kondensationsreaktion hergestellt, wobei auf 1 Mol Phenol weniger als 1 Mol Formaldehyd eingesetzt wird. Dabei werden Phenolmonomere über Methylenbrücken vernetzt. Die auf diese Weise entstandenen Polyphenole sind nur indirekt durch Zugabe von einem Aldehydspender wie beispielsweise Hexamethylentetramin härtbar [96]. Hierdurch entstehen weitere Methylenbrücken die das Phenolharz vernetzen. Resole werden hingegen durch eine alkalische Reaktion hergestellt, wobei Formaldehyd im Überschuss vorliegt. Dies geschieht unter Bildung von Methylen- und Dimethylenetherbrücken sowie Methylolgruppen. Durch Erhöhung der Temperatur kann nun die Vernetzung erreicht werden. Dabei kondensieren Methylolgruppen mit sich selbst oder Abspaltung von Formaldehyd aus den Dimethylenetherbrücken unter Bildung von neuen Methylenbrücken [96].

Die Pyrolyse von Phenoplasten geht mit Masseverlust einher. Je nach Temperaturbereich lassen sich verschiedene Spezies als Grund für den Masseverlust zuordnen. Im Bereich 300-550 °C sorgen zunächst Quervernetzungen durch Polykondensation von Hydroxygruppen mit Methylenbrücken unter Abspaltung von Wasser für Masseverlust. Zudem kann Phenol und Cresol abgespalten werden. Dies wird ab 400 °C überlagert durch den Aufbau von Ether-Verbindungen unter Abspaltung von Wasser, sowie der Ausbildung von aromatischen Querverbindungen unter Abspaltung von Methan. Ab 550 °C bildet sich turbostratischer Kohlenstoff unter Abspaltung von Wasserstoff aus. Mit zunehmender Temperatur ordnet sich der zunächst amorphe Kohlenstoff hin zu Kohlenstoff mit zunehmender Graphitisierung [97].

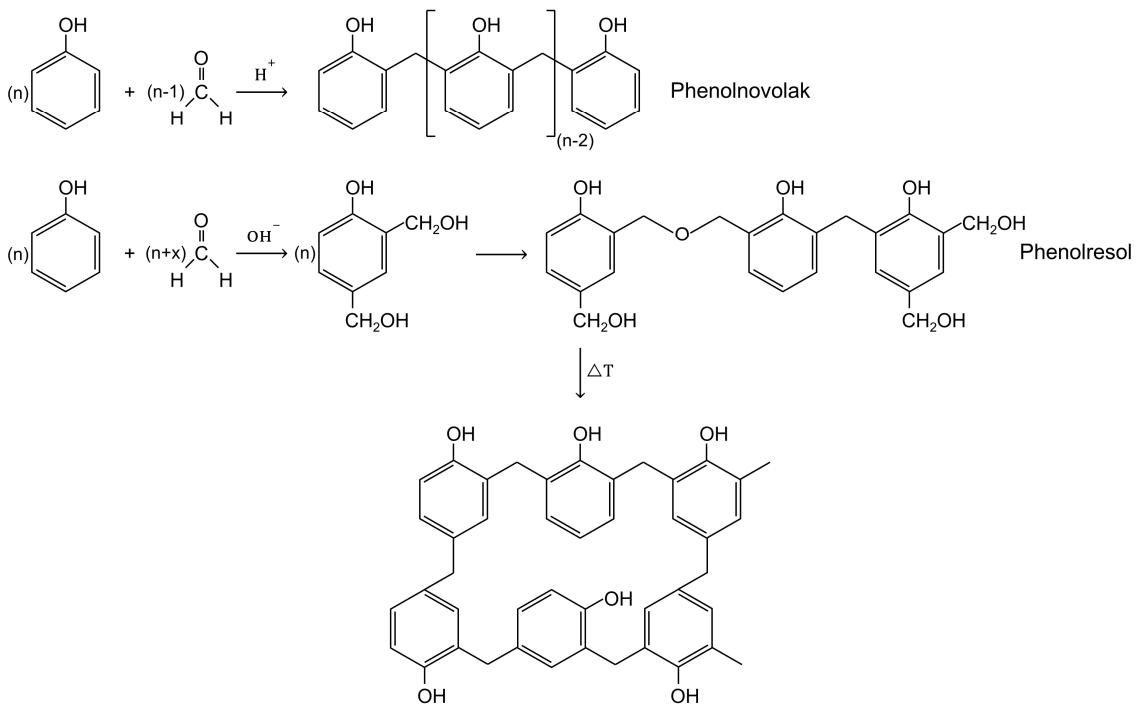


Abb. 2.7: Schematische Darstellung von Novolaken und Resolen. In Anlehnung an [96].

2.1.6.8 Siliciumorganische Polymere

Zu den typischen Vertretern von siliciumorganischen Polymeren gehören die Polysiloxane, Polycarbosilane und Polysilazane [56]. In den letzten Jahrzehnten wurde diese Polymerklasse intensiv erforscht. Großtechnisch haben insbesondere die Silikone, die zur Klasse der Polysiloxane gehören, ein breites Anwendungsspektrum erreicht. Polycarbosilane werden zur Herstellung von Siliciumcarbidfasern verwendet, Polysilazane werden beispielsweise als Anti-Graffiti Beschichtung verwendet. Als Vorstufe zu diesen Polymeren dienen Organochlorosilane, die je nach Reaktionsweg zu den verschiedenen Polymeren überführt werden können [98]. Die noch heute genutzte Syntheseroute von Polysilazanen über Reaktion von Chlorosilanen mit Ammoniak (Ammonolyse) oder Aminen (Amminolyse) geht auf Arbeiten von Krüger und Rochow zurück [99, 100]. Polysilazane können auch durch Co-Ammonolyse durch Mischungen von Chlorosilanen anwendungsspezifisch maßgeschneidert werden [83]. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Polysilazan PSZ10 ist auf diese Weise hergestellt worden (Clariant Produkte Deutschland GmbH, Deutschland). Es stellt eine niedermolekulare Fraktion des kommerziell verfügbaren Polysilazans HTT1800 dar und wurde auf die Bedürfnisse des DLR angepasst. Ziel war es ein Polysilazan mit möglichst niedriger Viskosität und gleichzeitig hoher Masseausbeute nach Pyrolyse bereitzustellen.

In dem Zusammenhang wurde auch Dicumylperoxid als Additiv zur verbesserten Vernetzung des Polysilazans untersucht.

Durch Pyrolyse werden Polysilazane in Keramiken überführt. Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen bleiben die Keramiken amorph, bei höheren Temperaturen kristallisieren sie aus. Die ternären Phasendiagramme im Si-C-N System von PSZ10 wurden von Markel et al. dargestellt (Abb. 2.8) [101]. Eine Besonderheit ist, dass durch Pyrolyse die Polymere zu Keramiken überführt werden können. Je nach Polymer, bzw. der Variation der Parameter bei der Polymersynthese können die spätere keramische Zusammensetzung und die Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Bei der Pyrolyse von Polysilazanen entsteht bei niedrigen Temperaturen ein amorphes, einphasiges Si-C-N Netzwerk. Amorphe Keramiken haben aufgrund der fehlenden Fernordnung Vorteile bezüglich der Oxidationsbeständigkeit und dem Kriechverhalten [102, 103]. In den amorphen, metastabilen SiCN Keramiken bilden sich bei weiterer Temperaturerhöhung thermodynamisch stabile Kristallite. Unterhalb von 1484 °C liegen Si_3N_4 , SiC und freier Kohlenstoff vor. Darüber setzt die carbothermische Reaktion von Si_3N_4 mit freiem Kohlenstoff zu SiC und N_2 ein. Ab 1841 °C beginnt die Zersetzung von Si_3N_4 zu den Elementen Silicium und Stickstoff [104].

Die Vernetzung von Polysilazanen kann thermisch oder durch Katalysatoren erreicht werden. Insgesamt sind vier verschiedene Reaktionen möglich: Hydrosilylierung, dehydrogenative Kondensation, Transaminierung und Polymerisation [98]. Die Hydrosilylierung ist ein Prozess der schon bei niedrigen Temperaturen ab 100-120 °C auftreten kann. Dabei entstehen Vernetzungen zwischen Si-H und Vinylgruppen, sofern vorhanden. Diese Reaktion kann durch Katalysatoren erheblich beschleunigt werden. Bei der dehydrogenativen Kondensation entsteht Wasserstoff durch Reaktion von Si-H Gruppen untereinander bzw. Si-H Gruppen mit N-H Gruppen bei ca. 300 °C. Bei der Transaminierung reagieren NH_2 Gruppen mit N-H Gruppen unter Abspaltung von Ammoniak im Temperaturbereich 200-400 °C. Die Polymerisationsreaktionen verlaufen über Vinylgruppen ohne Masseverlust bei Temperaturen über 300 °C [98]. Bei Pyrolyse entsteht Masseverlust vor allem durch drei weitere Spezies. Im Temperaturbereich 100-350 °C können zunächst unvernetzte kurzkettige Oligomere ausgasen. Zwischen 350 und 550 °C entsteht vor allem Ammoniak, darüber dann vor allem Methan [56].

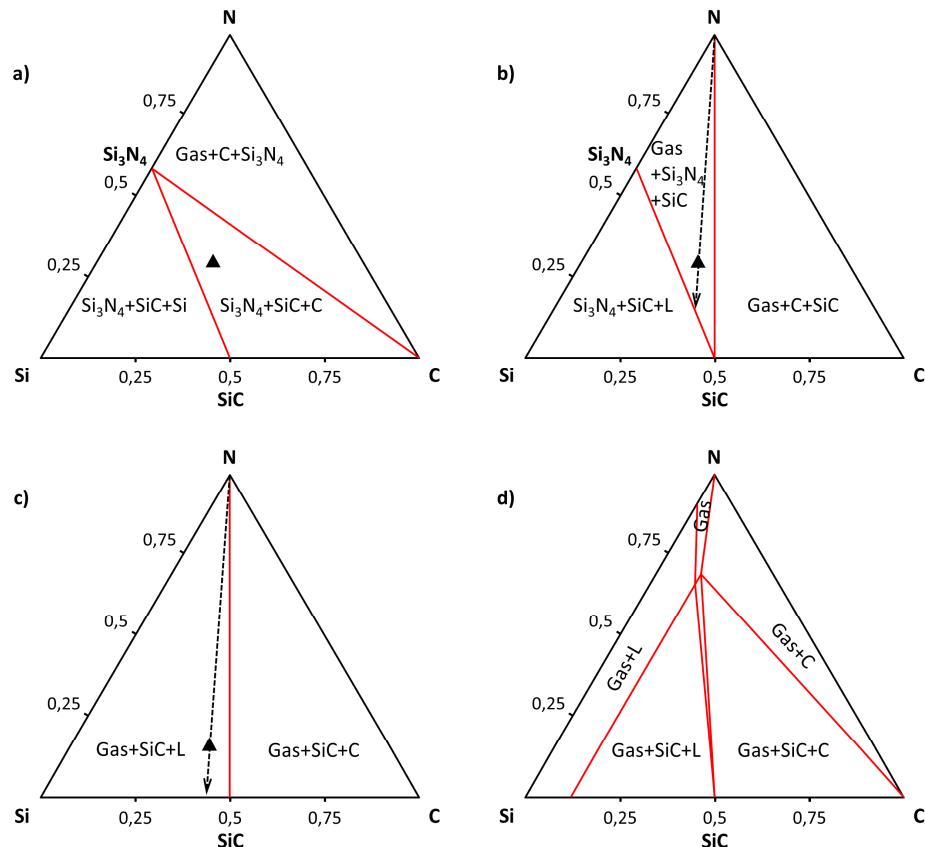


Abb. 2.8: Ternäre Phasendiagramme im System Si-C-N bei verschiedenen Temperaturen des Polysilazans PSZ10: a) 927 °C; b) 1484-1841 °C; c) 1841 °C; d) 2727 °C. In Anlehnung an [101].

2.1.7 Bruchmechanik

Monolithische Keramiken besitzen typischerweise eine hohe Härte, einen hohen Elastizitätsmodul und eine geringe Dichte. Nachteilhaft ist für viele Anwendungen die häufig geringe Bruchzähigkeit, und damit die Sprödbruchanfälligkeit. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Bruchzähigkeit stellt die Integration einer Verstärkungsphase dar, beispielsweise in Form von Partikeln, Platelets, Whiskern oder Fasern [105]. Insbesondere die Integration von Lang- oder Endlosfasern ermöglicht die Ausnutzung verschiedener Verstärkungseffekte. Die Festigkeit und Bruchdehnung von monolithischen Keramiken wird maßgeblich durch die Anzahl und Größe von Defektstellen (Poren, Risse, Körner) beeinflusst [105]. Bei auftretender Last kann es an diesen Defektstellen zu Spannungsüberhöhung und in Folge zu einem Sprödbruchversagen kommen. Fasern besitzen mit kleiner werdendem Faserdurchmesser eine geringere Anzahl an Defekten. Dies führt bei gleichem Material zu deutlich erhöhten Faserfestigkeiten und Bruchdehnungen im Vergleich zur Matrix (zweites Paradoxon nach Griffith) [106, 107]. Beim Rissfortschritt durch die Matrix eines

keramischen Faserverbundwerkstoffs ist die Grenzflächenablösung von Faser und Matrix ein wesentlicher Effekt, wodurch in erster Konsequenz ein Faserbruch vorerst verhindert wird. Gleichzeitig führt dies auch zu einer Verzweigung des Risses, wodurch mehr Energie für die Schaffung neuer Oberflächen verbraucht wird [108]. Die Grenzflächenablösung ermöglicht auch, dass eine Rissüberbrückung durch die Fasern stattfinden kann, wodurch die Spannungen weiter durch die Fasern geleitet werden und somit die im Vergleich zur Matrix höheren Festigkeiten und Bruchdehnungen der Fasern nutzbar sind [109, 110]. Reißt die Matrix, können Fasern herausgezogen werden (Faserpullout). Da dieser Vorgang mit Reibung zwischen Faser und Matrix verbunden ist, erhöht sich der nötige Kraftaufwand bei der Zerstörung des Verbundwerkstoffs (Abb. 2.9).

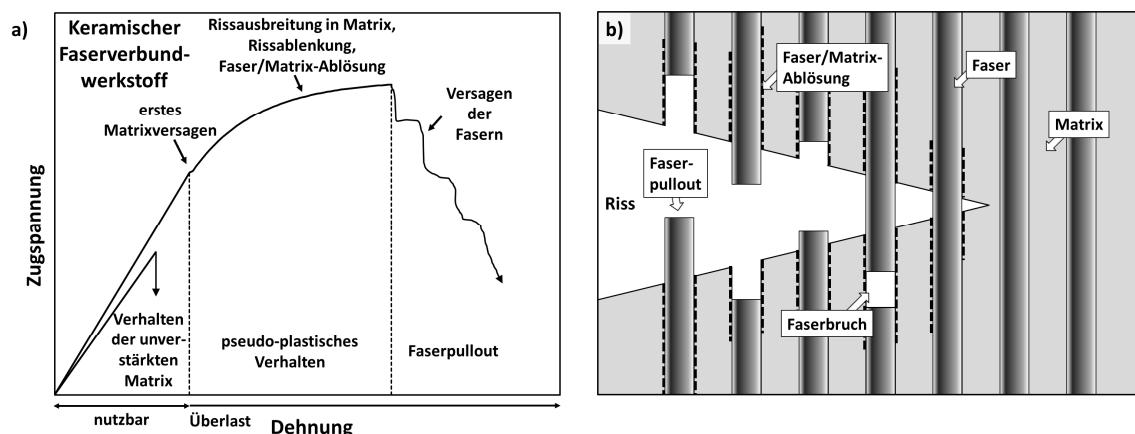


Abb. 2.9: Versagensmechanismen von CMCs: a) Schematische Darstellung Spannungs-Dehnungskurven eines CMCs im Vergleich zu einer unverstärkten Keramik, in Anlehnung an [110]; b) Schematische Darstellung der Rissausbreitung in CMCs quer zur Faserrichtung, in Anlehnung an [108, 111].

2.1.8 Faserbeschichtung

Faserbeschichtungen werden aus verschiedenen Gründen aufgebracht. Dabei können bei der Herstellung von Composites vor allem folgende Gründe differenziert werden [1]:

- Ermöglichung einer Faser/Matrix Ablösung unter Last
- Schutz der Fasern vor Oxidation und anderen schädlichen Umwelteinflüssen
- Erhöhung der Beständigkeit der Fasern gegen chemischen Angriff durch den Matrixaufbau im Herstellungsprozess

Die Verfahren können anhand des Aggregatzustands des Beschichtungsrohstoffs eingeteilt werden [112]. Feste Beschichtungsrohstoffe werden beispielsweise bei der Physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD), der Elektrophoretischen Abscheidung (EPD) und Schlickerverfahren

verwendet. Flüssige Beschichtungswerkstoffe werden hingegen bei der Galvanischen Abscheidung, Polymerbeschichtung oder Sol-Gel Beschichtung verwendet. Gasförmige Stoffe werden beispielsweise bei der Chemischen Gasphasenabscheidung verwendet (CVD/CVI).

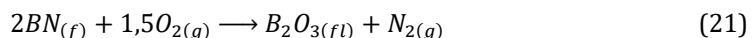
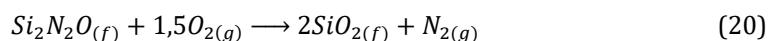
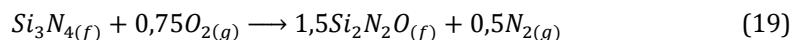
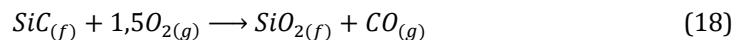
Typische Vertreter von Faserbeschichtungen für nichttoxische CMCs sind Kohlenstoff oder Bornitrid (BN) [113]. Diese werden zumeist über CVD/CVI abgeschieden. Im Fall von Kohlenstoff spricht man dabei von pyrolytischem Kohlenstoff (pyC). Sowohl pyC als auch BN sollen vor allem als schwache Interphase zwischen Faser und Matrix wirken um die mechanischen Eigenschaften der CMCs zu verbessern (vgl. Kap. 2.1.7) [113]. Auch andere Verfahren zur Realisierung von Kohlenstoff- und Bornitridbeschichtungen sind möglich. Insbesondere die Entwicklung von C- oder BN-Polymerbeschichtungen mit anschließender Pyrolyse („Nasschemische Beschichtung“) wurden in jüngerer Vergangenheit stark vorangetrieben [114]. Ein großer Nachteil von Kohlenstoffbeschichtungen ist deren geringe Oxidationsbeständigkeit. Erheblich verlangsamt werden kann dieses Verhalten durch Applikation von Multilayerbeschichtungen. So kann ein System mit vielen dünnen, alternierenden pyC- und SiC-Schichten Vorteile bezüglich Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu einer einzelnen dicken pyC-Schicht haben [115, 116]. BN-Beschichtungen sind hingegen erheblich oxidationsbeständiger. Die Oxidationsbeständigkeit, aber auch die Anwendbarkeit von BN als schwache Interphase ist stark von der Porosität, dem Kristallisationsgrad und der Reinheit abhängig [117]. An Sauerstoff oxidiert BN langsam ab 450 °C unter Bildung einer flüssigen B₂O₃-Schicht [117, 118]. Erheblich beschleunigt wird die Oxidation von BN bei Anwesenheit von Wasserdampf unter Bildung von gasförmigen Borhydroxiden. Die Anwesenheit von Bor in einem SiC/SiC Composite begünstigt die Bildung eines Borosilikatglases [118, 119].

C oder BN eignen sich als Einzelfaserbeschichtung vor allem für PIP- oder CVI-Composites. LSI basierte SiC/SiC-CMCs können teils hochkomplexe Faserbeschichtungen aufweisen. So hatte General Electric für den HiPercomp Werkstoff eine CVI-basierte fünffach-Faserbeschichtung entwickelt, bestehend aus C/BN/C/Si₃N₄/C (ausgehend von der Faseroberfläche) [120]. Jede der Einzelschichten verfügt über eine bestimmte Funktion. Die erste Kohlenstoffschicht schützt die Faser vor freiwerdendem HCl aus dem CVI Prozess der folgenden Schichten. Auch soll das Aufwachsen der zweiten Schicht (BN) begünstigt werden. Bornitrid wirkt als schwache Interphase zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften (vgl. Kap. 2.1.7). Die folgende Kohlenstoffschicht soll wiederum das Aufwachsen der vierten Schicht (Si₃N₄) begünstigen. Siliciumnitrid dient als Reaktionsbarriere gegen die Siliciumschmelze. Die fünfte Schicht ist erneut Kohlenstoff und soll zum einen die Handhabung der Fasern verbessern und zum anderen die Infiltration des Vorkörpers mit Silicium verbessern.

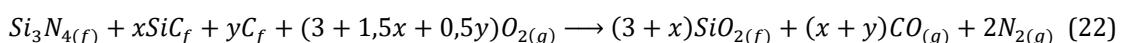
2.1.9 Oxidation

Im Gegensatz zu anderen Faserverbundwerkstoffen sind CMCs beständig gegenüber hohen Temperaturen. Der Werkstoff kann allerdings bei hohen Temperaturen in oxidativer Umgebung erheblichen Schaden nehmen, was sich beispielsweise in verringerten mechanischen Festigkeiten äußert. Im Gegensatz zu oxidischen CMCs sind nichtoxidische CMCs gegenüber Sauerstoff bei hohen Temperaturen thermodynamisch nicht stabil. Es kann zwischen zwei verschiedenen Arten der Oxidation unterschieden werden. Bei der sogenannten aktiven Oxidation werden gasförmige Reaktionsprodukte gebildet, die unter Massenverlust an die Umgebung abgegeben werden. Im Gegensatz dazu wird von passiver Oxidation gesprochen, wenn flüssige oder feste Reaktionsprodukte gebildet werden, die als Schicht auf der Oberfläche des Werkstoffs verbleiben. Hierbei wirkt die Schicht passivierend, das heißt, der weitere Zugang von Sauerstoff zur Oberfläche ist diffusionsgesteuert und ist infolge dessen kinetisch gehemmt.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten CMCs beinhalten als Faser, Faserbeschichtung oder Matrix Kohlenstoff, Silicium, Siliciumcarbid, Siliciumcarbonitrid und Bornitrid. Im Folgenden wird auf die Oxidation dieser Einzelkomponenten eingegangen. Bei Silicium-basierten Werkstoffen wie Si, SiC oder Si_3N_4 kommt es ab 900 °C zu passiver Oxidation mit einem parabolischen Massezuwachs [121]. Mittels Diffusion wird Sauerstoff durch die gebildete SiO_2 Schicht zum Substrat transportiert und gebildete gasförmige Reaktionsprodukte wie CO und N_2 wandern zur Oberfläche. Siliciumnitrid bildet als Besonderheit eine Si_2N_2O Interphase zwischen SiO_2 und dem Substrat aus [121]. Die passive Oxidation von Bornitrid beginnt bei 450°C unter Bildung von flüssigem B_2O_3 .

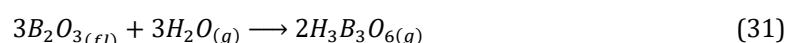
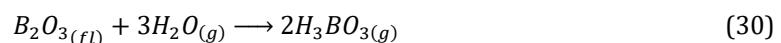
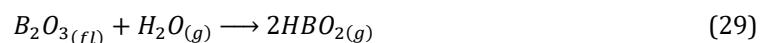
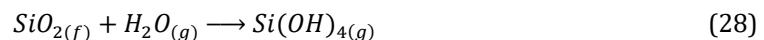
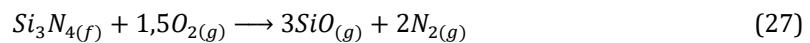
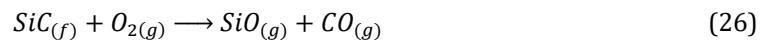


Die passive Oxidation von SiCN-Keramiken kann wie folgt beschrieben werden. Auch hier entsteht eine SiO_2 Schicht unter Abgabe von CO und N_2 .



Kohlenstoff oxidiert aktiv mit Sauerstoff unter Entstehung von CO oder CO_2 [122]. Neben der passiven Oxidation können siliciumbasierte Werkstoffe auch aktiv unter Entstehung von

gasförmigem SiO oxidieren [121]. Insbesondere wird die aktive Oxidation durch einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck, hohe Temperaturen und eine wasserhaltige Atmosphärenzusammensetzung begünstigt. Aktive Oxidation in wasserhaltiger Heißgasatmosphäre erfolgt unter Bildung von Hydroxiden. Im Fall von Bornitrid, bzw. gebildetem Boroxid können verschiedene Hydroxide entstehen [118]:



3 Experimentelle Vorgehensweise und Charakterisierung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die für die vorliegende Arbeit experimentellen Vorgehensweisen zum Aufbau der Matrix der CMCs über das PIP- und LSI-Verfahren. Es folgt die Darstellung der verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Werkstoffe.

3.1 Experimentelle Vorgehensweise PIP CMCs

Wie in 2.1.4 beschrieben wurde ist PIP ein zyklischer, zweistufiger Prozess, bestehend aus Infiltration und Pyrolyse (Abb. 3.1). Die Formgebung, bzw. Erstinfiltation aller CMCs erfolgte über das Harzinjektionsverfahren (Resin Transfer Molding - RTM). Das Verfahren bietet eine Kombination aus Tränkung und Härtung in einem geschlossenen System und ermöglicht auch die Herstellung von endkonturnahen Strukturen [123].

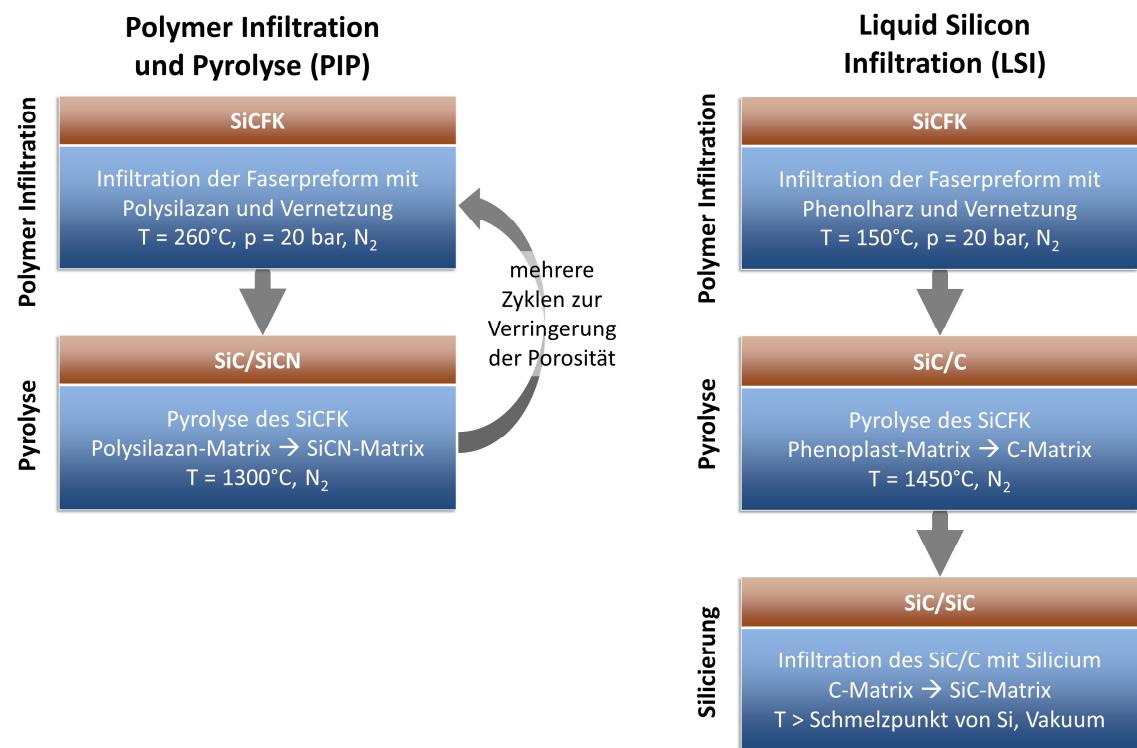


Abb. 3.1: Vergleich der Prozessschritte des PIP- und LSI-Verfahrens.

Hierbei wird ein zunächst flach liegendes Stahlgesenk bestehend aus zwei miteinander verbundenen Kammern mit dem Polymer und der Faserpreform bestückt (Abb. 3.2). Als Faser wurde die hochtemperaturbeständige Tyranno SA3 Faser verwendet. Diese Fasern wurden sowohl in Form eines Rovings zur Herstellung von unidirektional verstärkten CMCs über einen Wickelprozess, als auch in Form eines Gewebes mit Leinwandbindung zur Herstellung von zweidimensional verstärkten CMCs verwendet. In beiden Fällen bildete die SA3 Faservariante S1I16PX mit mittlerem Durchmesser von 7,5 μm die Basis der Faserpreform. Das Gewebe hatte ein Flächengewicht von 260 g/m². Teilweise waren die Gewebe mit einer Faserbeschichtung ausgestattet.

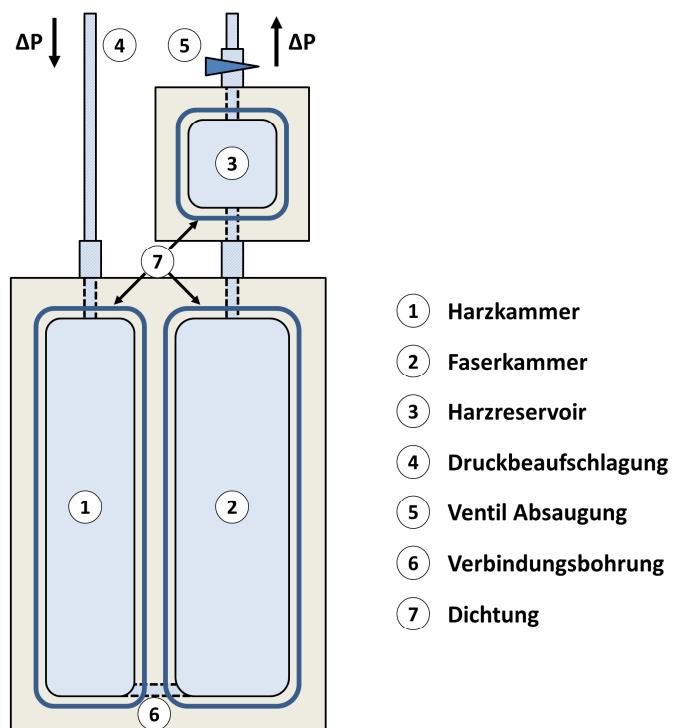


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau eines RTM Gesenks mit zwei Kammern zur Bestückung mit dem Polymer und dem Fasermaterial sowie einem Harzreservoir.

Im PIP Prozess wurde das Polysilazan PSZ10 (Clariant Produkte Deutschland GmbH, Deutschland) verwendet. Als Additiv wurde 1 Gew.-% Dicumylperoxid zugesetzt und unter Rühren gelöst. Durch die Wahl geeigneter Abstandshalter und Distanzplatten wurde die gewünschte Zieldicke des späteren siliciumcarbidfaserverstärkten Kunststoffs (SiCFK) eingestellt. Das Gesenk wurde anschließend mit einer Stahlplatte verschlossen und per Hebekran in eine senkrechte Position gehoben sowie anschließend eine leere Zusatzkammer aus Stahl an den oberen Harzauslass angebracht. Diese Zusatzkammer wurde in früheren Arbeiten nicht verwendet, hatte sich aber in

der vorliegenden Arbeit bei Verwendung größerer Harzmengen als überaus nützlich erwiesen. Diese Zusatzkammer dient als Harzreservoir, so dass innerhalb der Faserpreform gebildete Gase nicht zu unerwünschter Porosität im SiCFK führen, sondern in diese Zusatzkammer entweichen können. Das Gesenk wurde anschließend mit einer Einhausung aus Heizplatten und Dämmmaterial umhüllt. In dafür vorgesehenen Bohrungen wurden Thermoelemente zur späteren Kontrolle der Temperatur eingesetzt. Anschließend wurde ein Temperaturprogramm vorgegeben (Abb. 3.3). Eine Haltezeit von 30 Minuten bei 80°C im Infiltrationsschritt sollte gewährleisten, dass das Stahlgesenk homogen durchgeheizt wird aber auch, dass genügend Zeit zur Durchführung des Infiltrationsprozesses zur Verfügung steht. Durch Einstellen eines Unterdrucks auf der Faserseite des Gesenks wurde das Polysilazan anschließend durch die Faserpreform gezogen. Sobald das Harz am Auslass angekommen war, wurde nach wenigen Minuten das dort liegende Ventil geschlossen und von Harzseite mittels Stickstoff ein Überdruck von 20 bar eingestellt. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 2 K/min auf 260 °C zur Härtung des Polysilazans erhöht. Die Haltezeit bei Maximaltemperatur betrug 4 Stunden. Die Abkühlung erfolgte ungeregelt für die nächsten 24 Stunden.

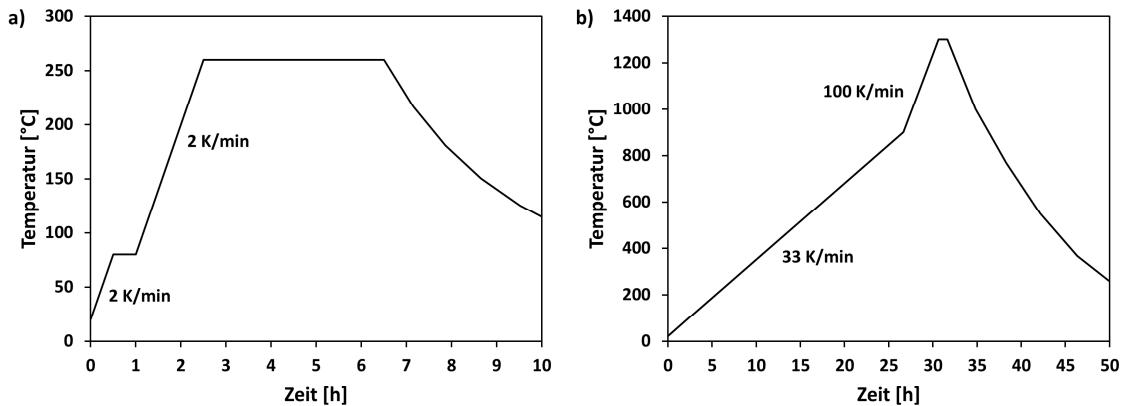


Abb. 3.3: Temperaturprogramme für PIP CMCs: a) Infiltration und Aushärtung; b) Pyrolyse.

Die gehärteten SiCFK Werkstoffe wurden anschließend ausgebaut und pyrolysiert. Die Pyrolyse wurde unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Alle Werkstoffe wurden mit Graphitplatten beschwert, um einer möglichen Aufdickung, bzw. Delamination der CMCs, sowie einem Verzug entgegenzuwirken. Bis 900 °C wurde eine niedrige Heizrate von 33 K/h vorgegeben um die Zersetzung des Polysilazans kontrolliert ablaufen zu lassen. Anschließend wurde die Heizrate auf 100 K/h erhöht. Eine Haltezeit von 60 Minuten wurde bei Maximaltemperatur gewählt. Die Abkühlung erfolgte anlagenbedingt ungeregelt. Das bei früheren Arbeiten verwendete Pyrolyseprogramm hatte eine Maximaltemperatur von 1000-1100 °C und eine Haltezeit von 30 Minuten. Das neue Programm soll gewährleisten, dass die CMCs durch Beaufschlagung der höheren

Temperatur und der längeren Verweilzeit weniger Hydrolyse/Oxidationsempfindlich sowie thermisch stabiler im Anwendungsfall sind. Nach insgesamt 8 Zyklen wurde der PIP Prozess beendet.

3.2 Experimentelle Vorgehensweise LSI CMCs

Die Herstellung der LSI-basierten CMCs weist Ähnlichkeiten zum PIP Prozess auf. Auch hier wurde zur Infiltration auf die RTM Technologie zurückgegriffen. Im Gegensatz zum PIP Prozess wurde aber auf das zusätzliche Harzreservoir verzichtet, da die verwendeten Phenolharze keine unerwünschte Gasbildung zeigten. Auch wurde die Vernetzungstemperatur auf 150 °C beschränkt (Abb. 3.4). Als Phenolharz wurde ein kommerziell verfügbares Phenolharz (Hexion GmbH, Deutschland) verwendet, das die DLR-interne Bezeichnung „MF88“ trägt. Als Faserverstärkung wurde die Tyranno SA3 Faser verwendet. Zum Teil waren die Fasern mit einer Faserbeschichtung ausgestattet. Die gehärteten SiCFK wurden nach Entnahme bei Temperaturen von 1450 °C pyrolysiert. Das Temperaturprogramm der Silicierung war identisch zur Pyrolyse, je nach Versuch wurden die Maximaltemperaturen von 1350–1650 °C variiert. Um den Herstellungsprozess günstig zu gestalten wurden die Heiz- und Abkühlraten mit 130 und 500 K/h angesetzt, was zu besonders niedrigen Ofenbelegungszeiten führte. Im Vergleich hierzu dauert der Standard-Pyrolyseprozess für im DLR hergestellte CMCs zwischen 7 und 14 Tagen.

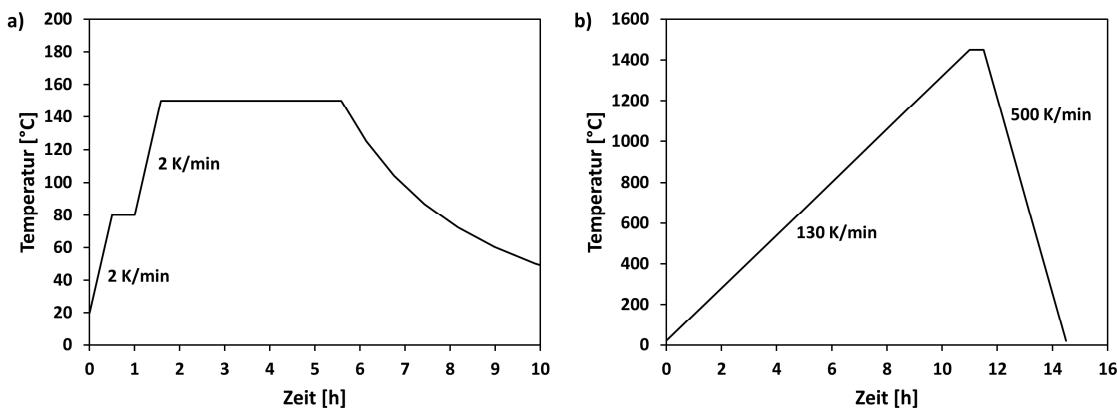


Abb. 3.4: Temperaturprogramme für LSI-CMCs: a) Infiltration und Aushärtung; b) Pyrolyse und Silicierung.

3.3 Dichte und Porosität (Auftriebsmethode nach Archimedes)

Die Dichte beschreibt den Quotienten aus Masse und Volumen eines Körpers. Eine Möglichkeit die Dichte eines Körpers, wie auch dessen offene Porosität zu bestimmen ist die Auftriebsmethode nach Archimedes. Die Messungen wurden nach DIN EN 993-1 durchgeführt [124]. Nach diesem Prinzip wirkt eine Auftriebskraft auf einen in einem Fluid vollständig getauchten Körper, die gleich der Gewichtskraft des vom Körper verdrängten Fluids ist. Bestimmbar ist die sogenannte Rohdichte nach folgender Gleichung. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen Masse eines trockenen porösen Körpers und seinem Gesamtvolumen.

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{liq} \quad (32)$$

Mit der Masse des trockenen Körpers m_1 , der scheinbaren Masse des getränkten Körpers m_2 , der Masse des getränkten Körpers m_3 und der Dichte des Fluids ρ_{liq} . Zur Bestimmung der scheinbaren Masse m_2 wird eine vollständig mit dem Fluid infiltrierte Probe zur Gänze in das Fluid getaucht und mittels hydrostatischer Waage gemessen. Zur Bestimmung der Masse m_3 wird die vollständig mit dem Fluid infiltrierte Probe an Luft gewogen. Die offene Porosität e' beschreibt das Verhältnis zwischen dem Volumen der offenen Poren des Körpers mit seinem Gesamtvolumen. Sie lässt sich nach folgender Gleichung bestimmen:

$$e' = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (33)$$

3.4 Dichte (Gaspyknometrie)

Die Dichtebestimmung per Pyknometrie basiert auf der Messung innerhalb eines justierten und wiederholbaren Füllvolumens. Es hat den Vorteil, dass auch sehr unregelmäßige Körper und Pulver vermessen werden können. Innerhalb des Füllvolumens wird ein definierter Gasdruck eingestellt. Über Expansion des Gases kann das Füllvolumen und dadurch das Probenvolumen bestimmt werden. Bei bekannter Masse der Probe lässt sich die Dichte bestimmen. Hierbei gilt, dass je kleiner die Gasmoleküle sind, desto kleinere Poren können erfasst werden. Als Messgas wurde Helium, Reinheit 5.0 verwendet. Als Messgerät wurde ein Gaspyknometer vom Typ Accupyc II 1340 (Micromeritics Instrument Corporation, USA) verwendet. Das Gerät besteht aus zwei Kammern mit bekanntem Volumen, einer Messkammer und einer Expansionskammer. In die Messkammer wurde die Probe gegeben und anschließend das Messgas eingefüllt, bis ein definierter Druck erreicht wurde. Anschließend wurde das Gas in die Expansionskammer geleitet, in der der sich einstellende

Druck gemessen wurde. Durch die Druckdifferenz zwischen beiden Kammern kann das durch die Probe eingenommene Volumen berechnet werden. Mit Hilfe des Gewichts der Probe lässt dich die Dichte bestimmen.

3.5 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction - XRD) ist eine Methode zur Charakterisierung von kristallinen Phasen. Sie geht auf Untersuchungen von Max von Laue (1912) zurück [125]. XRD-Geräte arbeiten mit Röntgenröhren zur Erzeugung von Röntgenstrahlung, in denen Elektronen per Glühkathode emittiert und mittels angelegter Hochspannung im Vakuum Richtung gekühlter Metall-Anode beschleunigt werden. Gebräuchlich sind Anoden auf Kupfer- oder Molybdänbasis. Beim Auftreffen der beschleunigten Elektronen werden Röntgenstrahlen durch zwei verschiedene Mechanismen erzeugt. Entweder werden sie im Coulomb-Feld von Atomkernen des Anodenmaterials abgebremst, wobei die frei werdende Energie als Strahlung emittiert wird und einen kontinuierlichen Untergrund bildet, oder aber die Elektronen schlagen Elektronen aus den K-Schalen der Atome heraus, wobei Elektronen aus höheren Schalen nachrücken können. Beim Übergang wird ein Röntgenquant emittiert, dessen Energie der Energiedifferenz der beteiligten Schalen entspricht [125]. Es entsteht ein materialspezifisches Linienspektrum, die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung, welches das Bremsspektrum überlagert. Wegen der hohen Intensität wird im Allgemeinen die $\text{K}\alpha$ -Linie per Monochromator separiert und auf die Probe gelenkt. Dabei werden Röntgenstrahlen an parallelen Netzebenen (hkl) von kristallinen Phasen der Probe nach dem Bragg'schen Gesetz gebeugt [125]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (34)$$

Die Beugungsintensitäten werden winkelauflöst aufgetragen. Als Röntgenquelle diente Kupfer $\text{K}\alpha$ Strahlung ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$), Es wurde eine Schrittweite von $0,02^\circ$ und eine Messdauer von 10 Sekunden pro Schritt gewählt. Die Auswertung erfolgte anhand einer Datenbank.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein analytisches Verfahren, bei dem Oberflächen durch Wechselwirkung mit einem Elektronenstrahl vergrößert dargestellt werden können. Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Tiefenschärfe und im Vergleich zur Lichtmikroskopie erheblich

höheren Vergrößerungen aus. Das verwendete Gerät ist ein Gemini Ultra Plus (Carl Zeiss NTS GmbH, Deutschland). Das Gerät besteht aus dem Strahlerzeugungssystem, einem Linsensystem und der Probenkammer mit Detektoren. Die Anlage ist mit einem thermischen Schottky-Feldemitter ausgestattet und kann Beschleunigungsspannungen bis zu 30 kV aufbauen. Die auf die Probe beschleunigten Elektronen erzeugen eine Reihe an Signalen: Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen, Auger-Elektronen, charakteristische Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung sowie Kathodenlumineszenz [126]. Zur Darstellung der Oberflächentopografie wurde der Sekundärelektronendetektor (SE) gewählt, zur Darstellung von Materialkontrast wurden der InLens- sowie der RückstreuElektronendetektor (ASB) verwendet. Als Beschleunigungsspannungen wurden für den SE- und den InLens-Detektor 5 kV gewählt, für den ASB-Detektor 15 kV.

Das REM war zusätzlich mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX) ausgestattet. Das verwendete Gerät war ein X-Max20 (Oxford Instruments, Großbritannien). Durch Beschuss von Atomen durch Elektronen aus dem Elektronenstrahl werden Elektronen auf den inneren Schalen herausgeschlagen. Die Lücke wird durch ein Elektron einer äußeren Schale unter Abgabe der Energiedifferenz als Röntgenquandt wieder aufgefüllt [125]. Der Detektor kann nun der Energie des Röntgenquandts das entsprechende Element zuordnen. Als Beschleunigungsspannung wurde 5 kV gewählt.

3.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Einige Proben wurden zusätzlich per Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Arbeiten wurden am DLR Institut für Werkstoff-Forschung in Köln durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau eines TEM ähnelt dem eines REM. Im Unterschied zum REM wird die Probe allerdings durch die auf die Probenoberfläche gelenkten Elektronen durchstrahlt. In der Probe wird ein Teil der einfallenden Elektronen an den Atomkernen elastisch gestreut. Über eine Kontrastblende werden die gestreuten Elektronen abgeschirmt und fehlen im Bild [127]. Da der Streuwinkel bei Elementen mit hohen Ordnungszahlen größer ist als bei Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen, erscheinen diese Bereiche im Bild dunkel [127]. Die Anzahl an gestreuten Elektronen ist von der Probendicke abhängig, so dass die zu untersuchenden Proben möglichst dünn sein sollten (<100 nm). Über Einstellungen im Linsensystem kann zwischen Abbildungsmodus und Beugungsbildmodus umgeschaltet werden. Über ein Projektiv wird das Bild stark vergrößert auf einem Leuchtschirm dargestellt und über Fotoplatten oder eine CCD-Kamera aufgezeichnet. Das verwendete Gerät ist ein Philips Tecnai F30, 300 keV Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop, ausgestattet mit einer „Super-Twin“ Objektivlinse. Das Gerät war mit einer bodenseitig angebrachten CCD-

Kamera (Gatan MSC 749) und einem Gatan Energiefilter ausgestattet (GIF 2002, Gatan Inc., Pleasantown, USA).

3.8 Mikrostrukturanalyse mit 3DAPT

Die Tyranno SA3 Faser wurde mittels 3-dimensionaler Atomsondenmikroskopie-/tomographie (3DAPT) untersucht. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren mit dem die chemische Zusammensetzung von Proben dreidimensional im atomaren Bereich aufgelöst werden kann. Alle Elemente können detektiert werden, die Nachweisgrenze beträgt 5 ppm. Bei dem Gerät handelt es sich um ein LEAP 4000X HR (CAMECA SAS, Frankreich). Aus Vollmaterial werden per FIB (Focussed Ion Beam) der Firma Carl Zeiss AG, Deutschland (Zeiss Crossbeam 540) dünne Nadeln herauspräpariert und mittels UV-Laser abgetragen. Dabei herausgeschlagene Ionen werden per Massenspektrometer analysiert. Die herauspräparierten Nadeln hatten eine Länge von 300 nm. Der Durchmesser an den Nadelspitzen betrug 50 nm. Die Arbeiten wurden per Auftragsmessung am Fraunhofer Institut für Silicatforschung - Projektgruppe IWKS durchgeführt.

3.9 Mikro-Computertomographie (μ CT)

Die Computertomographie ist ein nichtdestruktives 3D-Bildgebungsverfahren, um die interne Struktur von Objekten darzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren verwendet, um die Phasen und Porenkanäle innerhalb von CMCs zu visualisieren. Mittels Röntgenstrahlung und Detektor werden zweidimensionale Röntgenbilder des Objekts aufgenommen. Durch Rotation des Objekts oder der Strahlanordnung entsteht ein Datensatz aus vielen Einzelbildern, die dann rechnergestützt zu einem 3D-Bild zusammengesetzt werden können. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Volumina hatten eine Größe von maximal $10 \times 10 \times 3$ mm³. Zur Aufnahme wurden Proben auf einem Borosilikatglas-Stäbchen mit einem Durchmesser von 3 mm mit einem Cyanoacrylatkleber fixiert. Bei dem verwendeten μ CT-System handelt es sich um ein Nanotom (GE Sensing & Inspection Technologies GmbH, Deutschland) mit einem 12-bit flat panel Detektor mit einer Fläche von 2348 x 2348 Pixeln. Die Röntgenstrahlung wurde mittels einer Röntgenröhre bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV erzeugt. Die aufgenommenen Bilder wurden mittels einem Algorithmus namens Filtered Back Projection rekonstruiert. Die 3D Bildauswertung wurde mit der Software VGStudioMax 2.2 (Volume Graphics GmbH, Deutschland) und Avizo Fire 9 (FEI SAS, Frankreich) durchgeführt.

3.10 Schliffpräparation für REM und EDX

Zur Schlifferstellung wurde Probenmaterial zunächst mit einer Feinsäge (Accutom-5, Struers GmbH, Deutschland) präpariert. Nach Trocknung in einem Trockenschrank bei 80 °C wurden die Proben je nach mechanischer Empfindlichkeit kalt oder warm eingebettet. Bei Kalteinbettung wurde das Probenmaterial in Kunststoffformen gesetzt um mit Hilfe eines Vakuum-Imprägniergeräts (Epovac, Struers GmbH, Deutschland) mit einem Epoxidharz/Härter Mischung (EpoFix, Struers GmbH) gefüllt und für 24 Stunden ausgehärtet. Bei Warmeinbettung wurde das Probenmaterial samt einer leitfähigen Einbettmasse (KonductoMet, Buehler Holding AG, Schweiz) in eine Einbettpresse (Cito-Press-10, Struers GmbH) gefüllt und bei 180 °C gehärtet. Die eingebetteten Proben wurden anschließend in einem Schleif-/Poliergerät (TegraPol-31, Struers GmbH) in einem mehrstufigen Prozess geschliffen. Die gewählten Parameter sind in Tab. 3.1 gelistet. Nach Schleifen und Reinigung wurden die Proben erneut bei 80 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Einige Materialien wurden mit Platin besputtert um Aufladungseffekten im REM entgegenzuwirken (Balzers Oerlikon SCD050, Liechtenstein).

Tab. 3.1: Parameter für die Schliffpräparation.

Hilfsmittel	Hilfsmedium	Zeit [min]	Umdrehung Kopf/Platte [1/min]	Kraft [N]
Diamantschleifscheibe Mesh 120	Wasser	10	150/150	15
Diamantschleifscheibe Mesh 220	Wasser	2	150/150	15
SiC Papier Mesh 500	Wasser	2	150/150	15
SiC Papier Mesh 1000	Wasser	2	150/150	15
SiC Papier Mesh 2000	Wasser	2	150/150	15
SiC Papier Mesh 4000	Wasser	2	150/150	15
Struers MD Dur Tuch	Diamant Spray 3 µm Ethanol	2	150/150	15
Struers MD Dur Tuch	Diamant Spray 1 µm Ethanol	2	150/150	15
Struers MD Dur Tuch	Diamant Spray 0,25 µm Ethanol	2	150/150	15
Struers MD Chem Tuch	OPS Suspension 0,1 µm Wasser	10	150/150	15
Ultraschallbad	dest. Wasser	2x20	-	-

3.11 Viskosität der Polymere

Die Viskosität ist das Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids. Werden Moleküle in einem fließenden Fluid gegeneinander verschoben, so treten zwischen ihnen Reibungskräfte auf. Der bei dieser Bewegung auftretende Widerstand kann als Viskosität ausgewertet werden. Die Viskosität lässt sich als Quotient von Schubspannung und Scherrate darstellen. Je nach Fluid stellt sich bei hohen Scherkräften eine konstante, abnehmende oder zunehmende Viskosität ein [128]. Bei konstanter Viskosität wird von einem Newtonschen Fluid gesprochen, ein Beispiel ist Wasser. Bei abnehmender Viskosität spricht man von Strukturviskosität. Dieses Verhalten ist typisch für Polymere, da hier Polymerketten durch Scherung ausgerichtet werden und weniger Widerstand bewirken. Bei zunehmender Viskosität spricht man von Dilatanz. Dieses Verhalten ist typisch für Fluid/Partikel-Systemen bei denen die Partikel stärker miteinander wechselwirken und so ein aneinander-abgleiten der Partikel behindern. Zur Bestimmung der Viskosität wurde ein Platte/Platte Rheometer vom Typ MCR302 verwendet (Anton Paar GmbH, Österreich). Die Viskosität wurde oszillierend mit einer Frequenz von 10 s^{-1} und einer Auslenkung von $\varphi = 0.01^\circ$ in einem Temperaturbereich von $20 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Heizrate von 2 K/min bestimmt.

3.12 Infrarotspektroskopie

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) wird zur Identitäts- und Reinheitsprüfung sowie quantitativen und qualitativen Analyse unbekannter Substanzen verwendet. Mit ihrer Hilfe lassen sich auch Aussagen über Symmetrie und Bindungsverhältnisse machen. In der IR-Spektroskopie werden Moleküle zu Schwingungen angeregt. Der betrachtete Spektralbereich liegt im Bereich von $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Es wird zwischen Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen unterschieden. Bei Valenzschwingungen ändern sich die Bindungslängen, bei Deformationsschwingungen ändern sich die Bindungswinkel, während die Bindungsabstände annähernd konstant bleiben [129]. Bei der IR-Spektroskopie können nur optisch aktive Schwingungen erfasst werden. Eine Schwingung ist optisch aktiv, wenn sich bei der Schwingung das Dipolmoment des Moleküls ändert, alle Schwingungen zum Symmetriezentrum werden nicht erfasst. Wie viele verschiedene Normalschwingungen möglich sind, lässt sich über die Anzahl der Freiheitsgrade berechnen: $n = 3N-5$ für lineare Moleküle und $n = 3N-6$ für gewinkelte Moleküle [129]. Alle Messungen wurden an der TU Darmstadt – Fachbereich Material- und Geowissenschaften im Fachgebiet Disperse Feststoffe durchgeführt. Der Spektralbereich wurde von $550 - 4000\text{ cm}^{-1}$ mit einem Spektrometer von Varian (670 FTIR, USA) unter Verwendung einer Einfachreflexions-ATR-Einheit aufgenommen.

3.13 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse ist eine Methode der Thermoanalytik zur Messung der Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Hierzu wird Probenmaterial in einen hitzebeständigen Tiegel eingewogen und Masseänderungen mittels einer Mikrowaage aufgenommen. Je nach Anlage und Tiegelmaterial lässt sich die Masseänderung unter Inertgasen aber auch reaktiven Gasen wie Luft oder Sauerstoff analysieren. Die Vernetzung flüssiger Precursoren wurde mit einer Heizrate von 2 K/min von 20 - 260 °C unter strömender Stickstoffatmosphäre mit Reinheit 5.0 untersucht (STA 409, Netzsch-Gerätebau GmbH, Deutschland). Hierzu wurden jeweils 50 mg flüssiger Precursor in Al_2O_3 -Tiegel eingewogen. Der Massenverlust von ausgehärteten Polymeren wurde mit einer Heizrate von 5 K/min bis 1500 °C in strömender Stickstoffatmosphäre bestimmt. Hierzu wurde jeweils 100 mg in Al_2O_3 Tiegeln eingewogen.

3.14 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie ist eine weitere Methode der Thermoanalytik und wird genutzt, um die Wärmeaufnahme- oder Abgabe eines Materials bei Aufheizung, Abkühlung oder isothermen Prozessen bestimmen zu können. Hierzu wird ein Tiegel mit der Probensubstanz gefüllt und Wärmeströme zu einem ungefüllten Referenzriegel bei definiertem Temperaturprogramm ausgewertet. Diese Wärmeströme entstehen infolge von exothermen oder endothermen Reaktionen, wie auch Phasenänderungen. Die Messungen wurden mit einem Temperaturprogramm mit einer linearen Heizrate von 2 K/min bis zu einer Maximaltemperatur von 300 °C durchgeführt. Als Tiegelmaterial wurden vergoldete Hochdruckriegel verwendet. Als Prozessgase wurde Stickstoff (Reinheit 5.0) verwendet. Die Messungen wurden mit einer Anlage vom Typ DSC 404 (Netzsch Gerätebau GmbH, Deutschland) durchgeführt.

3.15 Mechanische Charakterisierung

Die mechanischen Kennwerte der hergestellten CMCs wurden mittels 3-Punkt-Biegeversuchen und Zugversuchen durchgeführt. Sowohl Proben im Herstellungszustand, als auch vergleichend nach oxidativer Auslagerung bei 1200 °C für 10 Stunden an Laborluft wurden getestet. Für die Auslagerungsversuche wurde ein Ofen der Fa. Nabertherm GmbH (Deutschland) verwendet. Heiz- und Kühlraten betrugen 600 K/h. Für die mechanischen Versuche wurden Universalprüfmaschinen

der Fa. Zwick/Roell (Deutschland) verwendet. Für alle ermittelten Werte wurden mehrere Proben gleichen Werkstoffs getestet und das arithmetische Mittel und die Standardabweichung ermittelt. Der Elastizitätsmodul und die Bruchdehnung wurden mithilfe von Dehnmessstreifen ermittelt. Je größer der Widerstand des Werkstoffs gegen Rissausbreitung bis zum Bruch ist, desto größer ist die im Versuch aufzubringende Kraft pro Fläche und daraus resultierend die Biegefestigkeit. Bei monolithischen Werkstoffen sind die Verteilung und Größe von Fehlstellen wie Mikrorisse, Poren, Einschlüsse oder Bearbeitungsriefen entscheidend, da hier im Lastfall eintretende Spannungsüberhöhungen nur zu einem geringen Teil abgebaut werden können [130]. Im Fall von CMCs sind diese Fehlstellen nicht ausschlaggebend, da Spannungen über energiedissipierende Effekte wie Rissablenkung an Fasern und Faserpullout abgebaut werden können. Biegeversuche wurden in Anlehnung an DIN EN 658-3 durchgeführt [131]. Zugversuche an gewebebasierten CMCs wurden in Anlehnung an DIN EN 658-1 durchgeführt [132]. Zugversuche an UD-faserverstärkten CMCs wurden abweichend zur Norm mit einer Breite von 7 mm getestet.

3.16 Kontaktwinkelmessungen

Das Benetzungsverhalten eines Fluids auf einem Festkörper kann maßgeblich durch den Kontaktwinkel beschrieben werden. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels gibt es unterschiedliche Methoden [133]. Bei der Wilhelmy-Plattenmethode wird die Kraft gemessen, die bei Eintauchen einer dünnen Platte in eine Flüssigkeit auf die Platte wirkt. Die Washburn-Methode basiert auf der zeitlichen Gewichtszunahme eines in die Flüssigkeit eingetauchten, komprimierten Pulvers. In der vorliegenden Arbeit wird der Kontaktwinkel durch die sessile drop Methode ("liegender Tropfen") und Tropfenkonturanalyse bestimmt. Hierbei wird ein Tropfen auf ein Substrat aufgebracht und der sich einstellende Winkel zwischen Fluid und Substrat optisch vermessen. Die Benetzbarkeit von Fluiden mit Festkörperoberflächen lässt sich mit der Young'schen-Gleichung darstellen [133]:

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (35)$$

Gemäß der Gleichung besteht ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel θ und den drei spezifischen Grenzflächenspannungen σ_{sl} zwischen Festkörper und Flüssigkeit, σ_{sg} zwischen Gasphase und Festkörper und σ_{lg} zwischen Flüssigkeit und Gasphase. Die Gleichung gilt für ideal glatte, chemisch homogene, nicht raue und ebene Oberflächen ohne Reaktion zwischen Flüssigkeit und Festkörpersubstrat [133]. Bei vielen Fluid/Substratkombinationen kann es allerdings zu chemischen Reaktionen oder Lösungsprozessen kommen. Hierdurch, wie auch durch die gewählte Temperatur kann es zu einer Veränderung der Grenzflächenspannungen kommen und infolge dessen zu einer Änderung des Kontaktwinkels. Eine schematische Darstellung eines liegenden

Tropfens mit vektorieller Form der Grenzflächenenergien und Ableitung des Kontaktwinkels wird in Abb. 3.5 gezeigt [133].

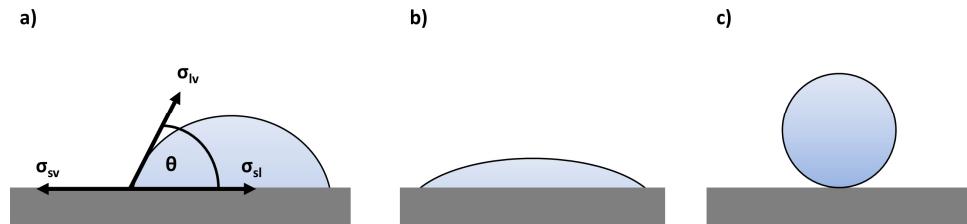


Abb. 3.5: Fluid auf Substrat: a) Darstellung des Kontaktwinkels des Fluids zur Oberfläche; b) Beispiel benetzendes Verhalten des Fluids; c) Beispiel entnetzendes Verhalten des Fluids. In Anlehnung an [133].

Zur Durchführung der Kontaktwinkelmessungen wurde ein Drop Shape Analyzer (DSAHT 17-1, Krüss GmbH, Deutschland) zusammen mit einem Rohrofen (Lora 1700, HTM Reetz GmbH, Deutschland) verwendet. Hierzu wurden Silicium (Reinheit 99,9999%, Wacker Chemie AG, Deutschland) und Silicium-Bor Granulate (Reinheit Si 99,999%, Reinheit B 99,5%, HMW Hauner GmbH & Co. KG, Deutschland) mit einer Masse von 50 mg auf den zu messenden Substratplättchen mittig positioniert und in die Probenkammer eingeführt. Die Heizraten des Messprogramms betragen bis 1000 °C 10 K/min, bis 1200 °C 7 K/min und bis zur Maximaltemperatur von 1520 °C mit 5 K/min. Die Abkühlrate betrug 5 K/min. Die Probenkammer wurde während des gesamten Messprogramms mit Argon der Reinheit 5.0 mit einem Gasfluss von 1 l/min gespült. Die Bildgebung erfolgte mithilfe einer Lichtquelle die auf die Probe gerichtet ist. Der dadurch entstandene Schatten auf der Rückseite der Probe wurde mit einer Kamera detektiert. Neben der Detektion des Probenschattens bei eingeschalteter Beleuchtung, ist auch eine optische Detektion des Schmelztropfens durch die thermische Lichtemission der Proben bei Temperaturen >1200 °C möglich. Vom Schmelzpunkt bis zur Erstarrung der Proben wurden mit der Kamera periodisch Bilder aufgenommen, die im Anschluss mit der Drop Shape Analyzer DSA-Software von Krüss analysiert wurden. Die Kontaktwinkel wurden bei allen Schmelze/Substrat-Systemen während der Aufheizphase bei 1450 °C bestimmt.

4 Ergebnisse

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dar. Die Schwerpunkte liegen in der Entwicklung von schadenstoleranten und oxidationsbeständigen CMCs mittels PIP- und LSI-Verfahren, sowie dem Verständnis des Matrixaufbaus sowie dem Zusammenspiel der Matrix mit Fasern und Faserbeschichtungen. Trotz der deutlich unterschiedlichen Herstellungsverfahren ist beiden Werkstoffen gemein, dass als Faserverstärkung die Tyranno SA3 Faser gewählt wird.

4.1 Charakterisierung der SA3 Faser

Bei der Tyranno SA3 Faser handelt es sich um die jüngste Faser von UBE Industries Ltd., entwickelt in Konkurrenz zur Hi-Nicalon Type S Faser, um besonders hohe Herstellungs- und Anwendungstemperaturen von CMCs zu ermöglichen. Die amorphen LoxM und ZMI Fasern verlieren bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C durch unkontrolliertes Auskristallisieren ihre spezifischen mechanischen Kennwerte. Die Tyranno SA3 Faser hat hingegen eine chemische Zusammensetzung, die es dem Hersteller ermöglicht, diese im Herstellungsprozess unter geringem Verlust der Festigkeit kontrolliert kristallisieren zu lassen. Als Schlichte verwendet der Hersteller Polyethylenoxid mit einer Molekularmasse von 600000–1110000. Die Faserbündel der verwendeten SA3 Fasern vom Typ S1I16PX bestehen aus 1600 Einzelfilamenten mit einem durchschnittlichen Filamentdurchmesser von 7,5 µm. Im REM zeigte sich, dass es sich hierbei eher um einen Durchschnittswert handelt, die tatsächlichen Durchmesser variieren im Bereich von 5–12 µm. Einzeln betrachtet wirken die Filamente homogen und zeigen eine leicht rauhe Oberfläche (Abb. 4.1). Eine Orientierung der Oberflächenrauheit wurde nicht beobachtet. Im Bruchbild zeigt sich, dass die Faser im Inneren inhomogen ist. Insbesondere im Randbereich der Faser sind größere SiC Kristallite zu erkennen, zur Mitte hin werden die Kristallite kleiner. Die Kristalle erreichten Längen von bis zu 300 nm. Ebenfalls auffällig war, dass die Faser zur Mitte hin ein inhomogeneres Gefüge aufweist. In der Fasermitte wurden im REM dunklere Bereiche beobachtet. Buet et al. haben die Faser mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) analysiert und festgestellt, dass die Faser überschüssigen Kohlenstoff enthält. Mittels Elektronenmikrostrahlanalyse fanden sie heraus, dass das Zentrum der Faser sogar besonders kohlenstoffhaltig ist. Am Rand der Faser wurde überschüssiger Kohlenstoff von 8 At.-% detektiert [134]. Der Wert lag in der Mitte der Faser sogar bei 17 At.-%. Daher ist anzunehmen, dass es sich bei den in den REM Bildern dunkleren Bereichen um Kohlenstoff oder eine kohlenstoffreiche Verbindung handelt.

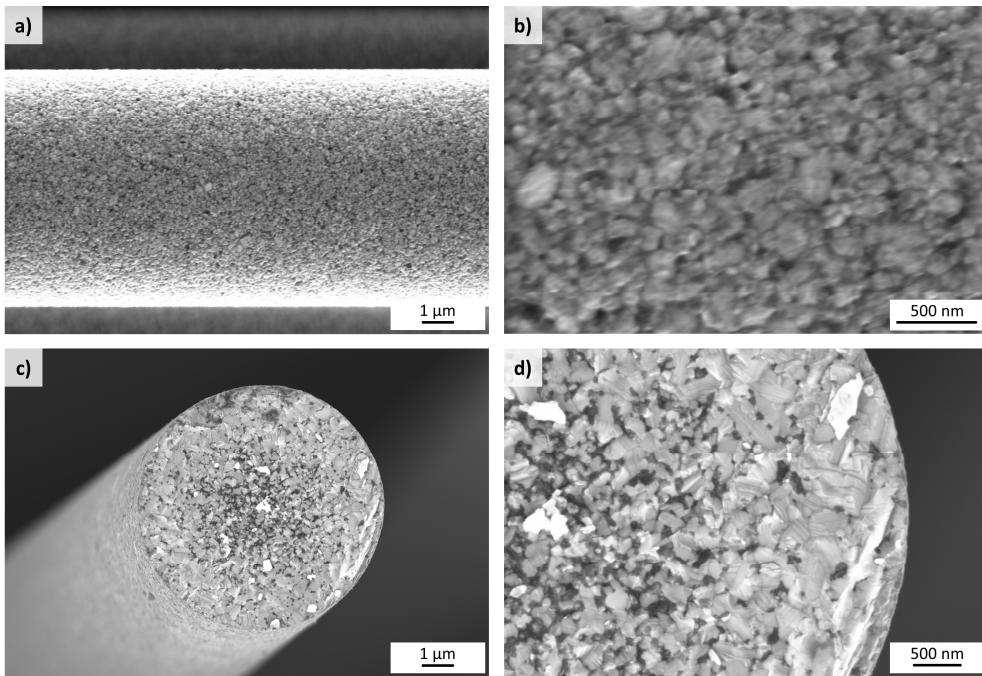


Abb. 4.1: REM Bilder einer Tyranno SA3 Faser: a und b) Seitenansicht; c und d) Bruchfläche.

Zum besseren Verständnis der Zusammensetzung der Faser wurden weitere analytische Verfahren angewendet. Die kristalline Zusammensetzung wurde mittels XRD an gemahlenen Fasern untersucht. Das Diffraktogramm (Abb. 4.2) zeigt intensive Reflexe für kubisches SiC (3C). Der stärkste Reflex bei $35,7^\circ$ (111) zeigt eine deutliche Schulter hin zu niedrigen Winkeln. Dies geht entweder auf das Vorhandensein von kleinen Mengen an weiteren Phasen zurück oder auf das Vorhandensein von planaren Defekten. Da SiC zu Stapelfehlern und Zwillingskorngrenzen neigt, ist die gefundene Schulter vor allem hierin begründet. Weitere Phasen außer 3C wurden nicht gefunden, daher muss es sich bei den dunkleren Bereichen um röntgenamorphe Verbindung handeln. Der Fund von 3C geht auf die Herstellungsbedingungen der Faser zurück. Die SA3 Faser ist eine von Polycarbosilanen abgeleitete Faser. Die im Herstellungsprozess zunächst amorphe Faser wird durch Pyrolyse bei 1800°C keramisiert [92]. 3C ist bei polymerabgeleitetem SiC bei diesen Temperaturbedingungen der dominierende Typ. Die Bildung von 6H wie im Archeson Prozess wird aufgrund der vergleichsweise niedrigen Herstellungstemperatur der Faser nicht erreicht.

Zur weiteren Aufklärung der Mikrostruktur wurde die Faser mit Hilfe von TEM näher untersucht. Mittels Gallium-FIB wurde aus dem Kern einer SA3 Faser eine Lamelle präpariert und hinsichtlich der Gefügezusammensetzung untersucht. Aus den Aufnahmen geht hervor, dass die Faser aus einem Netzwerk einer dichten Phase besteht in das eine atomar leichtere Phase eingebettet ist (Abb. 4.3). Das Hellfeld-Bild zeigt, dass das Netzwerk aus kristallinen Körnern mit Längen von bis

zu 300 nm besteht. Aus den Bildern geht ebenfalls hervor, dass die Körner eine hohe Anzahl an Stapelfehlern aufweisen. Das EDX Mapping zeigt, dass es sich bei dem Netzwerk um SiC handelt, welches mit porösem Kohlenstoff gefüllt ist. Damit konnte der Anfangsverdacht bestätigt werden. Das EDX Mapping zeigt ebenfalls eine Anreicherungen mit Aluminium und Sauerstoff am Interface SiC zu Kohlenstoff sowie in der Kohlenstofffüllung. An den Korngrenzen zwischen SiC Kristallen wurde keine Anreicherung mit Sauerstoff, Aluminium oder Kohlenstoff beobachtet. Da das Diffraktogramm (Abb. 4.2) keinen Reflex für Graphit zeigt, ist es möglich, dass es sich um amorphen Kohlenstoff handelt. Dies ist nachvollziehbar für einen polymerabgeleiteten Kohlenstoff, da zur Umwandlung zu Graphit höhere Temperaturen als 1800 °C benötigt werden. Obwohl nicht im XRD nachgewiesen, sind kleinere Mengen an Phasen aus dem System Al-O-C nicht auszuschließen.

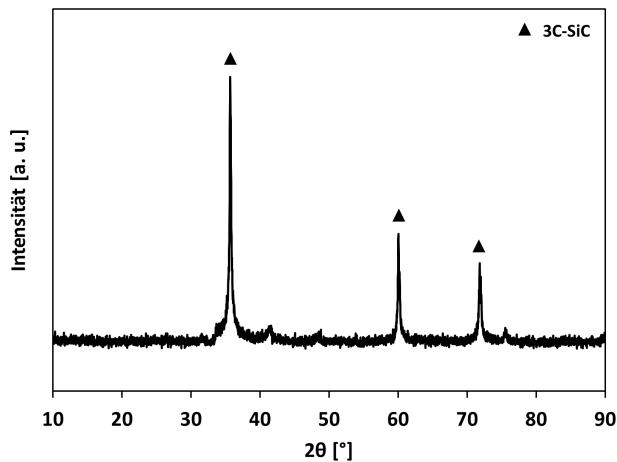


Abb. 4.2: Diffraktogramm gemahlener Tyranno SA3 Fasern.

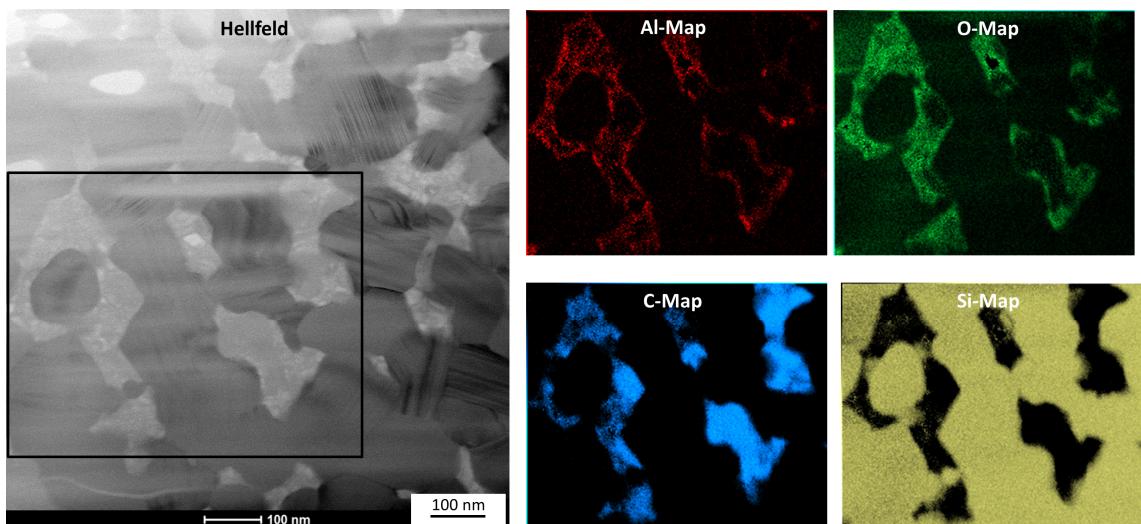


Abb. 4.3: TEM Analyse des Kerns der SA3 Faser.

Zum weiteren Verständnis der Faser, auch insbesondere hinsichtlich der an Korngrenzen vorhandenen Elemente wurde die Faser mit Hilfe von 3D-Atomsondertomographie (3DAPT) näher betrachtet. Hierbei wurden Nadeln mit Längen von bis zu 300 nm aus der Faser herauspräpariert, deren Atome per UV-Laser und angelegtem Feld abgetragen und ortsaufgelöst mittels Massenspektrometer detektiert wurden. Die porösen, kohlenstoffhaltigen Bereiche beeinträchtigten allerdings die Stabilität der Nadeln während der Präparation, so dass nur Nadeln aus dem kohlenstoffarmen Randbereich extrahiert werden konnten. Die in Abb. 4.4 gezeigte Nadel beinhaltet insgesamt 5 SiC Körner sowie deren Korngrenzen und ist frei von kohlenstoffhaltigen Bereichen. Die dargestellte Nadel besteht zu 49,13 At.-% aus Silicium und zu 50,17% At.-% aus Kohlenstoff (Tab. 4.1). Damit ergibt sich ein nahezu stöchiometrisches Si/C-Verhältnis von 0,98. Der Sauerstoffgehalt der Nadel beträgt 0,1 At.-%. Der Aluminiumgehalt beträgt 0,16 At.-%. Ebenfalls wurde Bor mit 0,28 At.-% detektiert. UBE Industries gibt die SA3 Faser zwar als aluminiumhaltig an, Informationen zum Borgehalt werden nicht gegeben [135]. Dies ist überraschend, da der atomare Borgehalt zumindest in der untersuchten Nadel deutlich über dem von Aluminium liegt. In der Literatur ist der Borgehalt der Faser bisher nicht beschrieben worden.

Die 3D-Darstellung zeigt, dass Aluminium und Bor vor allem an den Korngrenzen liegen. Ähnlich zur TEM Analytik wurde kein überschüssiger Kohlenstoff und kein Sauerstoff an den Korngrenzen gefunden. Abb. 4.5 zeigt ein 2D Linienprofil einer Korngrenze, 150 nm von der Nadelspitze entfernt. Das Linienprofil verdeutlicht die in der 3D-Darstellung beobachtete atomare Verteilung. Die Korngrenze ist mit Bor und Aluminium angereichert. Bis zu 3 At.-% Bor und 1 At.-% Aluminium wurden an der Korngrenze detektiert. Die Anreicherung mit Bor verläuft an der Korngrenze über eine Breite von 6 nm, die Aluminumanreicherung ist etwas schmäler mit nur 2-3 nm. Der detektierte Sauerstoff bewegt sich im untersuchten Linienprofil unterhalb von 0,5 At.-%. Eine Anreicherung von Sauerstoff an der Korngrenze wurde nicht beobachtet.

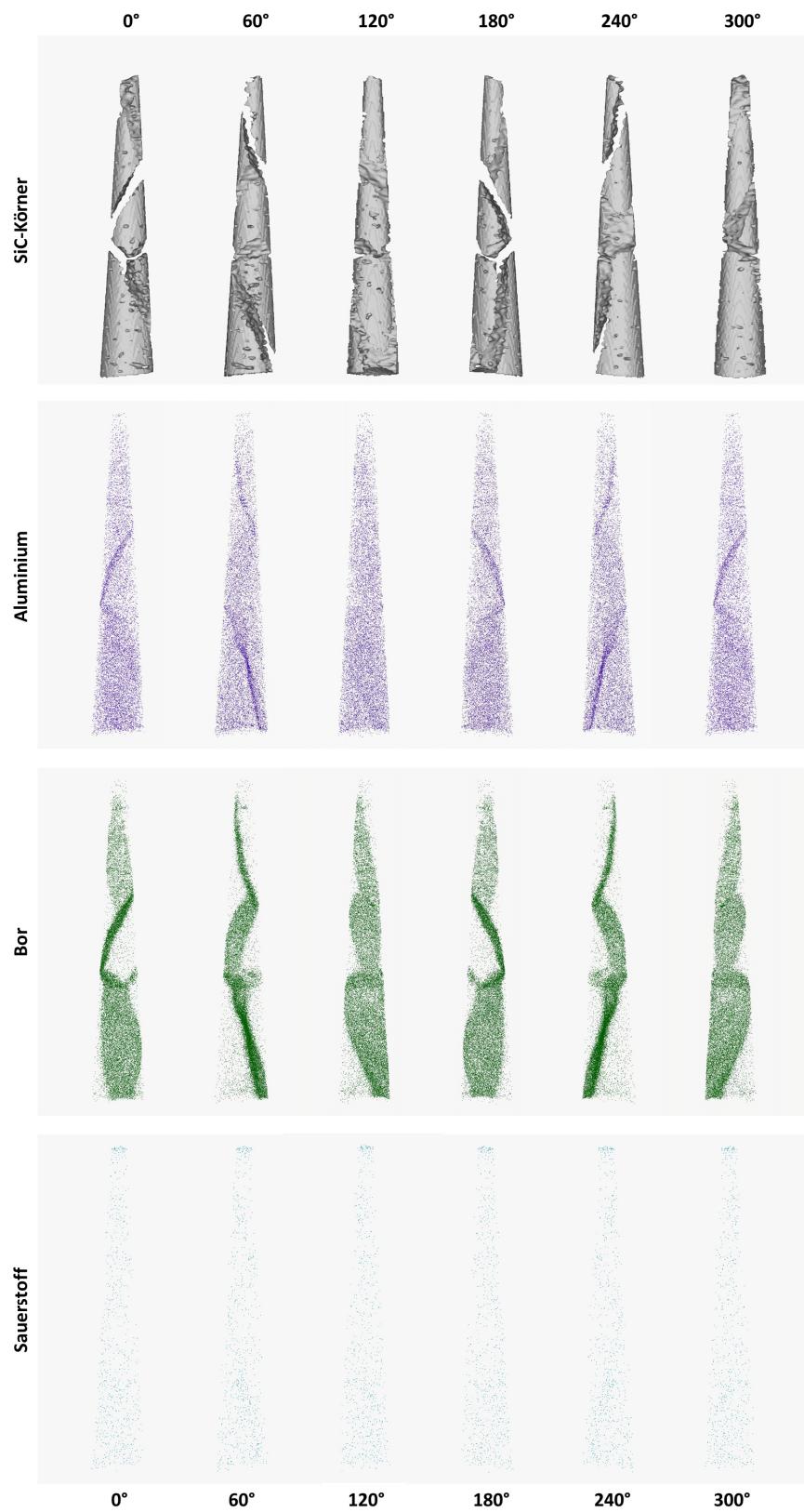


Abb. 4.4: 3D Darstellung einer 300 nm langen SiC Nadel in 60° Schritten, präpariert aus dem Randbereich einer SA3 Faser. Das Volumen beinhaltet fünf SiC Körner.

Tab. 4.1: Zusammenfassung der elementaren Zusammensetzung der in Abb. 4.4 gezeigten Nadel.

Element	Konzentration Gesamtvolumen Nadel [At.-%]
Si	49,13
C	50,17
B	0,28
Al	0,16
O	0,10

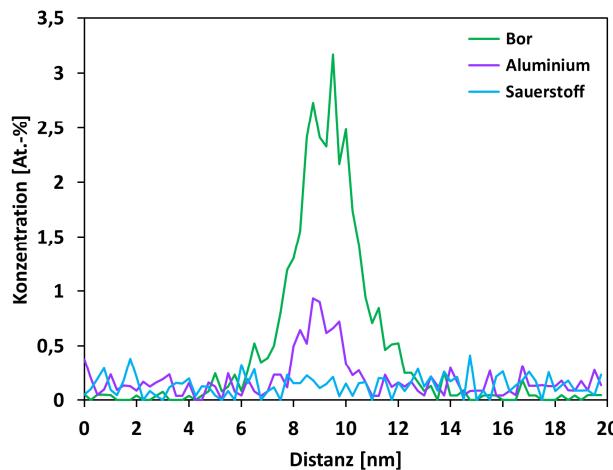


Abb. 4.5: Linienscan durch die Korngrenze zwischen zwei SiC Körnern.

Diese sehr inhomogene Zusammensetzung der Faser lässt sich durch den Herstellungsprozess begründen. Die SiC-Fasern von UBE Industries, wie auch von NGS basieren auf Polycarbosilanen die über ein Schmelzspinnverfahren, Härtung und anschließend Pyrolyse zur finalen Faser konvertiert werden. Polycarbosilane werden durch die sogenannte Kumada-Umlagerung unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen hergestellt [136, 137]. Das Polycarbosilan von UBE Industries wird unter Zugabe von Polyborodiphenylsiloxan als Reaktionsbeschleuniger bei 350 °C hergestellt [89]. Wie nun durch 3DAPT gezeigt wurde, verbleibt das auf diese Weise eingebrachte Bor zumindest teilweise in der Faser. Da Bor bzw. Borcarbid auch als Sinteradditiv zur Herstellung von monolithischem SiC verwendet werden kann [138], ist davon auszugehen, dass das auf diese Weise in die SA3-Faser eingebrachte Bor auch einen Einfluss auf die Versinterung der Faser haben kann. Das gefundene Aluminium lässt sich ebenfalls auf den Herstellungsprozess zurückführen. Durch Zugabe von Aluminium(III)acetylacetonat wird das Polycarbosilan zu einem Polyaluminocarbosilan überführt. Die Reaktion erfolgt bei 300 °C in Stickstoffatmosphäre durch eine

Kondensationsreaktion der Si-H Gruppen mit den Liganden vom Aluminum(III)acetylacetonat unter Entstehung von Acetylaceton [89, 92]. Auch Aluminium, bzw. Aluminiumverbindungen begünstigt das Sintern von SiC [138], so dass davon auszugehen ist, dass das über das Polymer eingebrachte Aluminium ebenfalls als Sinteradditiv bei Herstellung der Fasern wirken kann. Das Polyaluminocarbosilan ist schmelzbar und wird bei 220 °C zu polymeren Grünfasern versponnen. Eine direkte pyrolytische Keramisierung ist aufgrund der Schmelzbarkeit der Grünfaser nicht möglich. Zwei Möglichkeiten bieten sich an um die Faser unschmelzbar zu machen. Entweder durch eine Elektronenstrahlvernetzung, oder durch eine oxidative Vernetzung. UBE Industries verwendet die oxidative Härtung, bei der durch Luft bei 160 °C Quervernetzungen zwischen den Polymerketten ausgebildet werden, so dass das Polymer unschmelzbar wird [89]. Hierauf geht der im TEM und 3DAPT beobachtete Sauerstoff zurück. Nach Härtung wird die Faser bei 1300 °C pyrolysiert. Die nun vorliegende Si-C-Al-O Faser ist amorph und enthält einen großen Überschuss an Kohlenstoff sowie Sauerstoff. Anschließend erfolgt ein weiterer Pyrolyse/Sinter-Prozess bei 1800 °C, bei dem Kohlenstoff und Sauerstoff unter Ausgasung von CO miteinander reagieren. Wie REM, TEM und 3DAPT zeigen, verläuft dieses Ausbrennen von Sauerstoff und Kohlenstoff nicht vollständig. Es verbleibt ein Überschuss an Kohlenstoff in der Faser.

4.2 PIP CMCs

Dieses Kapitel geht auf die Herstellung von PIP basierten CMCs ein. Dabei liegt der Fokus auf der Charakterisierung des verwendeten Precursors und der Matrixausbildung im CMC. Die resultierenden mechanischen Eigenschaften mit- und ohne Faserbeschichtung, sowie das Oxidationsverhalten werden dargestellt und diskutiert. Ebenfalls werden die SA3 basierten CMCs weiteren C-, SiC- und Metallfaser basierten SiCN CMCs gegenübergestellt.

4.2.1 Charakterisierung des Matrixprecursors (PIP)

Die für diese Arbeit hergestellten PIP-Composites basieren auf einem experimentellen Polysilazan. Der Precursor wurde von Clariant Produkte Deutschland GmbH zur Verfügung gestellt und basiert auf dem kommerziell verfügbaren HTT1800, einem Polymethylvinylsilazan. In Analogie zum ebenfalls verfügbaren PSZ20, einem Polysilazan, das eine hochmolekulare Fraktion des HTT1800 darstellt, stellt das experimentelle PSZ10 eine niedermolekulare Fraktion dar. Ziel der Entwicklung war die Bereitstellung eines Precursors, der über eine besonders niedrige Viskosität verfügt und somit besonders gut für Infiltrationsprozesse geeignet ist. Zudem sollte eine hohe Massenausbeute nach Pyrolyse gewährleistet werden.

Die Viskosität von PSZ10 wurde in Abhängigkeit von der Temperatur mit einer Heizrate von 2 K/min bestimmt (Abb. 4.6a). Dies entspricht der für das RTM Verfahren gewählten Heizrate. Bei 25 °C betrug die Viskosität 188 mPa·s und blieb stabil bei 170 bis 190 mPa·s. Durch die Vernetzungsreaktion stieg die Viskosität rapide bei 131 °C an. Dadurch, dass das angewendete RTM Verfahren in geschlossenen Formen und unter Druck durchgeführt wird, kann das tatsächliche Aushärtungsverhalten stark von der drucklosen Aushärtung im Rheometer abweichen. Dies konnte im RTM-Gesenk beobachtet werden, wenn größere Mengen PSZ10 verwendet wurden. Während der Heizphase stiegen die gemessenen Drücke im Gesenk bedenklich an. In der Anfangsphase der Entwicklung resultierte ein Versuch darin, dass bei einer Temperatur oberhalb von 200 °C eine Dichtung platzte. Das ausgetretene Polymer war noch flüssig. Da dieser unkontrollierte Druckanstieg im Gesenk ein Sicherheitsrisiko darstellt, wurde der Prozess abgeändert.

Um das Verhalten von PSZ10 im RTM zu simulieren wurden Drucktiegel DSC Messungen durchgeführt (Abb. 4.6b). Hierbei wurde PSZ10 in verschraubbare Tiegel eingefüllt und analog zur Viskositätsmessung eine Heizrate von 2 K/min gewählt. Es war zwar nicht möglich einen definierten Druck einzustellen, dennoch entsteht durch thermische Ausdehnung sowie dem mit Temperatur steigenden Dampfdruck des Polysilazans ein gewisser Überdruck. Der entstandene Druck konnte nicht ausgelesen werden, dennoch erlauben die Messungen eine grobe Abschätzung,

wie sich das RTM Verfahren auf die Aushärtung des Polymers auswirkt. Bei der DSC Messung wurde ein Maximum bei 273 °C ermittelt, was vermuten lässt, dass die Aushärtungstemperatur durch den Druckanstieg stark nach oben verschoben wurde. Zur Untersuchung des Ausgasungsverhaltens wurde flüssiges PSZ10 mittels TGA mit einem an das RTM Verfahren angelehnten Temperaturzyklus untersucht. Die Heizrate betrug 2 K/min und eine Haltezeit von 4 Stunden bei 260°C wurde gewählt. Die Messung zeigte, dass oberhalb von 120 °C ein erheblicher Massenverlust auftritt (Abb. 4.6c). Bei Maximaltemperatur hatte PSZ10 bereits einen Massenverlust von 4 %. Dieser Massenverlust wurde bereits mit anderen Polysilazanen beobachtet und wurde mit der Ausgasung von niedermolekularen Oligomeren in Verbindung gebracht [56]. Weitere mögliche Gase sind Ammoniak und Wasserstoff, die durch die beiden Vernetzungsreaktionen Transaminierung und Dehydrierung freiwerden.

Ein weiterer Hinweis auf Gasbildung wurde in ausgehärteten SiCFK Composites beobachtet. Insbesondere im faserfreien Bereich zwischen Gewebelagen oder in Zwickelbereichen zeigte sich erhebliche Blasenbildung, bis hin zu vollständig verdrängter Matrix außerhalb von Faserbündeln. Der im Gesenk entstandene Gasdruck war demnach stärker als der von außen eingestellte Druck und hatte infolge dessen das infiltrierte Harz aus der Faserpreform zurück in die Harzkammer gedrückt. Solch schlechte Infiltrationsresultate steigern die Anzahl an benötigten PIP Zyklen und damit einhergehend die Prozesskosten drastisch, um Composites mit niedrigen Porositäten herzustellen. Hinzu kommt, dass die Composites nach Abschluss der Herstellung sehr inhomogene Porositätsverteilungen aufweisen können, was zu inhomogenen Eigenschaften führen kann.

Um der Ausgasung der niedermolekularen Oligomere entgegenzuwirken wurde versucht diese frühzeitig durch Vernetzungsreaktionen abzubinden. Deshalb sollte der Prozess der Hydrosilylierung ausgenutzt werden. Dabei handelt es sich um eine Vernetzungsreaktion von in der Polymerkette vorhandenen Vinylgruppen mit Si-H Bindungen ohne Bildung weiterer Reaktionsprodukte. Hydrosilylierung kann bei niedrigen Temperaturen ablaufen, kann aber auch durch Wahl geeigneter Katalysatoren erheblich beschleunigt werden. Als Katalysator wurde Dicumylperoxid (DCP, Alfa Aesar, Deutschland) ausgewählt und auf Eignung für den PIP Prozess untersucht. Als weitere Maßnahme wurde ein zusätzliches Reservoir oberhalb der Faserseite am RTM Gesenk angebaut. Dieses ist zunächst leer und füllt sich gegen Ende der Infiltration mit dem Polymer. Nicht unterdrückte Gase können so in das Reservoir aufsteigen und verdrängen hier das Polymer anstatt das Polymer aus der Faserpreform zu verdrängen.

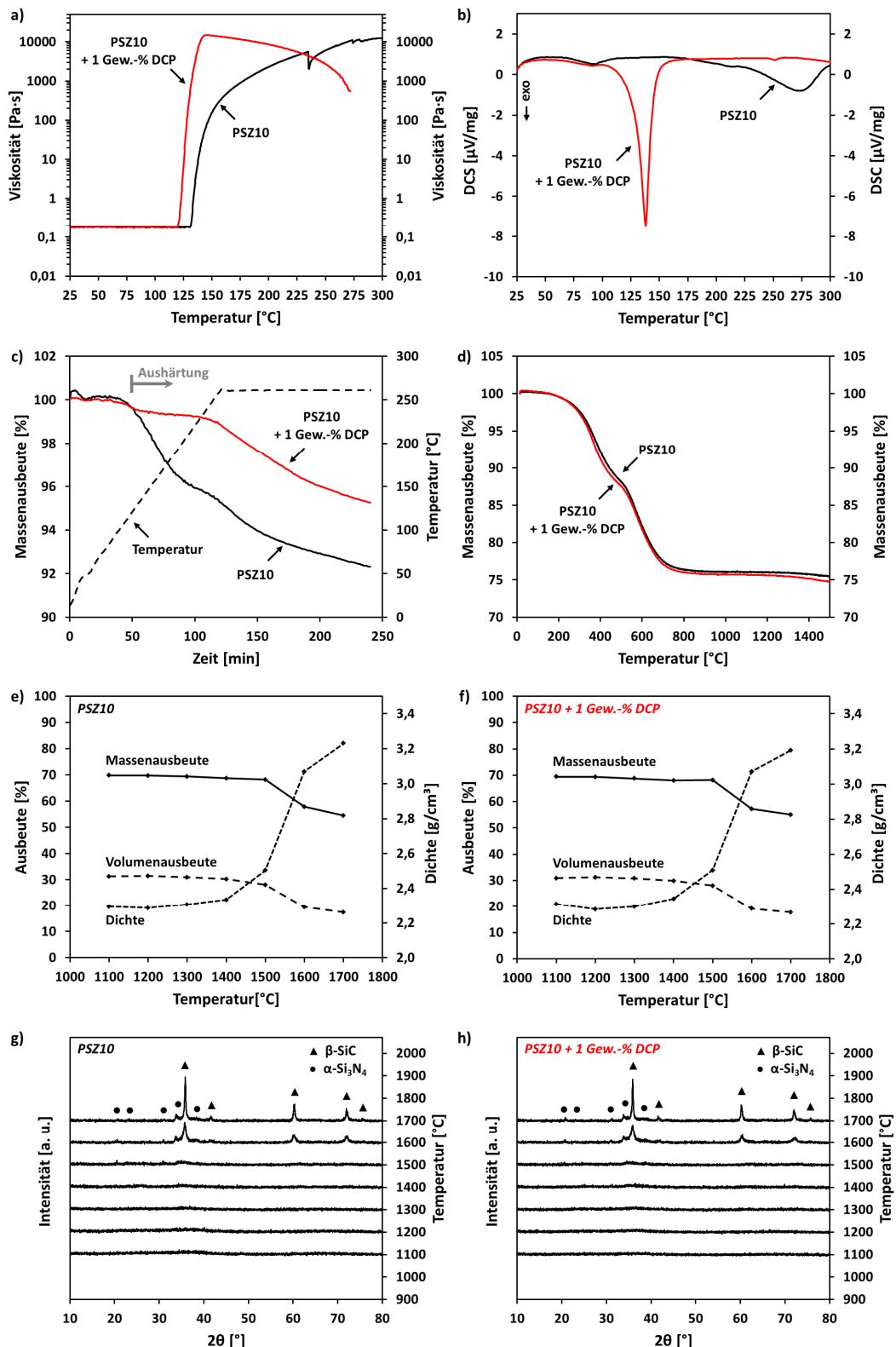


Abb. 4.6: Charakterisierung von PSZ10 mit und ohne Dicumylperoxid: a) Viskosität; b) DSC; c) Massenverlust während Aushärtung; d) Massenverlust von ausgehärtetem PSZ10 in Stickstoff Atmosphäre; e) und f) Massenausbeute, Volumenausbeute und Dichte von PSZ10 und PSZ10 + Dicumylperoxid; g) und h) Kristallisation von PSZ10 + Dicumylperoxid. In Anlehnung an [139].

Der TGA Versuch wurde mit einer Mischung von PSZ10 mit 1 Gew.-% DCP wiederholt. Es wurde beobachtet, dass der zuvor gemessene Massenverlust durch Ausgasung erheblich verringert wurde (Abb. 4.6c). In der Viskositätsmessung wurden geringe Unterschiede zur Additiv-freien Variante festgestellt (Abb. 4.6a). Die Viskosität blieb auf niedrigem und konstantem Niveau bis zur Aushärtung. Auffällig war, dass die Aushärtungstemperatur um 10 °C erniedrigt wurde. Die Wiederholung des Drucktiegel-DSC Versuchs zeigte hingegen ein völlig verändertes Verhalten (Abb. 4.6b). Der Vernetzungs-Peak mit einem Maximum bei 138 °C korrelierte nun deutlich besser mit der Rheologiemessung.

Der Einfluss von DCP auf die Molekülstruktur von PSZ10 wurde mithilfe von Infrarotspektroskopie untersucht (Abb. 4.7). Zwischen dem flüssigen PSZ10, einer im RTM ausgehärteten Variante und einer mit DCP versetzten und im RTM ausgehärteten Variante wurden nur wenige Unterschiede bemerkt. Die Signale für die Vinylgruppe waren in beiden gehärteten Varianten nicht erkennbar. Daraus folgt, dass die Vinylgruppe in beiden Fällen am Vernetzungsmechanismus teilnehmen. Beide ausgehärteten Varianten zeigten Signale für Si-O-Si was auf eine Hydrolyseempfindlichkeit des Polymers schließen lässt.

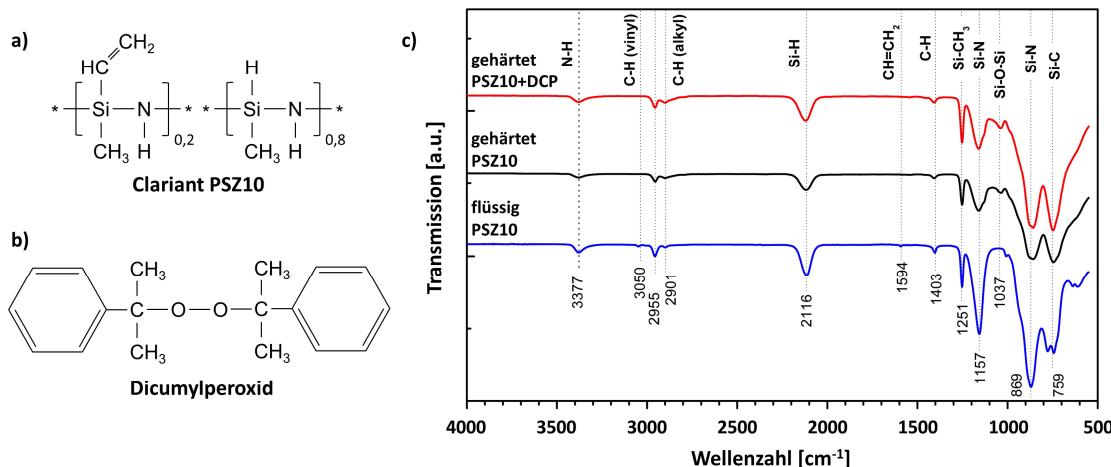
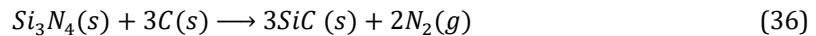


Abb. 4.7: Strukturformeln und Infrarotspektren: a) Clariant PSZ10; b) Dicumylperoxid; c) Infrarotspektren von flüssigem PSZ10, ausgehärtetem PSZ10 und ausgehärtetem PSZ10 mit 1 Gew.-% Dicumylperoxid als Additiv. In Anlehnung an [139].

Die Kristallisation bei Pyrolyse ist bei beiden Varianten ebenfalls vergleichbar. Abb. 4.6g und h zeigen Diffraktogramme für PSZ10 und PSZ10+DCP, pyrolysiert bei Temperaturen von 1100 bis 1700 °C. Mit steigender Temperatur erhält die SiCN Keramik einen zunehmend kristallineren Charakter. Die SiCN Keramik bleibt röntgenamorph bis zur Pyrolysetemperatur von 1400 °C. Nanokristalline Phasen können nicht ausgeschlossen werden, sind aber durch

Röntgendiffraktometrie nicht detektierbar. Bei 1500 °C wurde α -Si₃N₄ detektiert, darüber zusätzlich β -SiC mit maximalen Intensitäten bei 1700 °C.

Mit zunehmender Kristallisation stiegen auch die Dichten von SiCN (Abb. 4.6e und f und Tab. 4.2) Das flüssige Polymer hatte eine Dichte von 1,03 g/cm³. Die Aushärtung bei 260 °C im RTM erhöhte die Dichte auf 1,15 g/cm³. Pyrolysiert bei 1100 °C stieg sie auf 2,29 g/cm³ an und erhöhte sich weiter auf 3,20 g/cm³ bis zur Maximaltemperatur. Zwischen 1100 und 1400 °C war der Dichteanstieg eher gering. Oberhalb von 1500 °C stieg die Dichte deutlich an, was auf die Kristallisation von SiC und Si₃N₄ zurückzuführen ist. Gleichzeitig verringerte sich die Massenausbeute um ein Drittel. Die Kristallisation und der Massenverlust entsteht durch die ab 1484 °C einsetzende carbothermische Reduktion [104]:



Der im Überschuss vorhandene Kohlenstoff reagierte zu SiC. Die damit verbundene Ausgasung von N₂ führte zu einem deutlichen Massenverlust. Die gemessenen Dichten waren nah an reinem SiC (3,21 g/cm³) und Si₃N₄ (3,18 g/cm³) [140]. Zum besseren Verständnis des Einflusses der Pyrolysetemperatur auf den Matrixaufbau im PIP Prozess kann die Volumenausbeute berechnet werden. Sie berechnet sich aus der Massenausbeute, der Dichte des Polymers ρ_{poly} und der Dichte des pyrolysierten Polymers ρ_{pyro} :

$$Volumenausbeute = Massenausbeute \cdot \frac{\rho_{poly}}{\rho_{pyro}} \quad (37)$$

Tab. 4.2: Übersicht der Dichten und Ausbeuten von PSZ10 und PSZ10+DCP. In Anlehnung an [139].

Temperatur [°C]	Dichte PSZ10 [g/cm ³]	Massen- ausbeute PSZ10 [%]	Volumen- ausbeute PSZ10 [%]	Dichte PSZ10+DCP [g/cm ³]	Massen- ausbeute PSZ10+DCP [%]	Volumen- ausbeute PSZ10+DCP [%]
RT	1,03	-	-	1,03	-	-
260	1,15	93,4	83,7	1,15	94,0	84,2
1100	2,29	69,8	31,3	2,31	69,4	30,9
1200	2,29	69,8	31,4	2,28	69,4	31,3
1300	2,31	69,4	31,0	2,30	68,8	30,8
1400	2,33	68,7	30,3	2,34	68,0	29,9
1500	2,50	68,3	28,1	2,51	68,2	28,0
1600	3,07	57,9	19,4	3,07	57,2	19,2
1700	3,20	54,5	17,4	3,19	55,0	17,7

Bei der niedrigsten untersuchten Pyrolysetemperatur von 1100 °C lag die Volumenausbeute bei 31,3 %. Die Ausbeute sank leicht bis 1500 °C auf 28,1 % ab. Bei noch höheren Temperaturen sank die Volumenausbeute infolge der Kristallisation von SiC und Si₃N₄ drastisch ab. Bei 1700 °C betrug die Volumenausbeute nur 17,4 %, annähernd halb so viel wie bei 1100 °C (Tab. 4.2). DCP zeigte nur geringen Einfluss auf Dichten und Kristallisation. Auch die TGA Kurven zeigten einen ähnlichen Verlauf.

Mithilfe der gewonnenen Daten kann visualisiert werden, wie die Pyrolysetemperatur und Zyklenanzahl mit der Porosität in CMCs korreliert. Die Porosität kann mit dem Faservolumengehalt FVG, der Volumenausbeute und der Zyklenanzahl n berechnet werden:

$$\text{Porosität} = (1 - \text{FVG}) \cdot (1 - \text{Volumenausbeute})^n \quad (38)$$

Abb. 4.8 zeigt die Porositätsentwicklung bei einem Faservolumengehalt (FVG) von 50 %. So reichen in einer theoretischen Betrachtung bei einer Pyrolysetemperatur von 1100 °C sechs Zyklen aus, um eine CMC Porosität von 5 % zu erreichen. Bei einer Pyrolysetemperatur von 1700 °C werden zwölf Zyklen für eine vergleichbare Porosität benötigt (Abb. 4.8). Als Kompromiss zwischen Werkstoffstabilität und Prozesskosten wurde in der vorliegenden Arbeit eine mittlere Pyrolysetemperatur von 1300 °C gewählt.

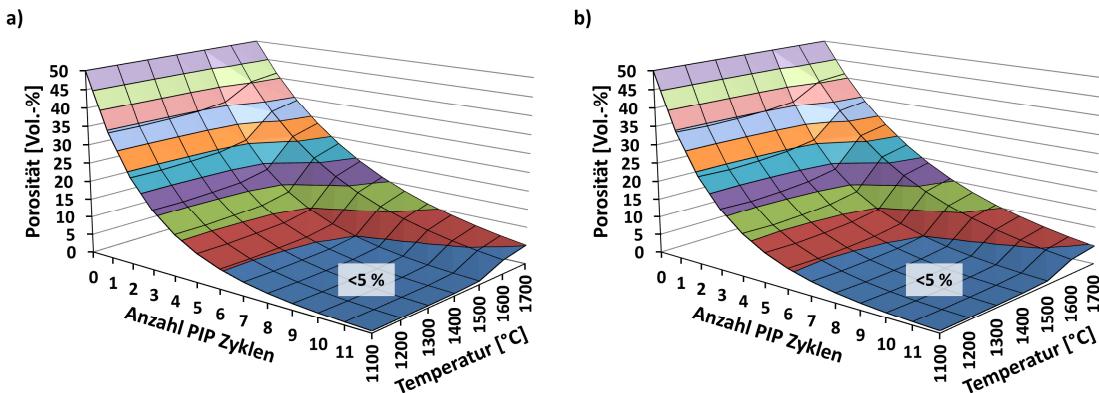


Abb. 4.8 Entwicklung der CMC Porosität in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und Zyklenanzahl: a) PSZ10; b) PSZ10+DCP.

Im Vergleich zum Modell gibt es beim realen PIP Prozess Faktoren, die nicht in die Modellerstellung eingeflossen sind, aber ebenfalls einen Einfluss auf die Porositätsentwicklung haben können. Die Matrix ist eine Aufsummierung von Infiltrationen und Pyrolysen. Die SiCN Matrix aus dem ersten Zyklus erhält die maximale Anzahl an Pyrolysen, jede weitere Infiltration erhält entsprechend weniger Pyrolysen. Demzufolge hat das SiCN aus dem ersten Zyklus die höchste Dichte, das SiCN

aus dem letzten Zyklus die geringste Dichte. Ebenfalls nicht beachtet sind Infiltrationsfehler, Hydrolysereaktionen die womöglich einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten haben, sowie auch insbesondere Aufdickungseffekte nach den Pyrolysen.

4.2.2 Infiltrationsverhalten und Matrixaufbau

Das in 4.2.1 charakterisierte Polysilazan PSZ10 wird im Folgenden als Matrixpolymer für CMCs auf Basis von Tyranno SA3 Fasern verwendet. Diese werden in den in Abb. 3.2 dargestellten RTM Aufbau in Form eines leinwandbindigen Gewebes mit einem Flächengewicht von 260 g/m² eingebracht. Die Infiltration und Härtung wurde gemäß dem Temperaturprofil in Abb. 3.3 durchgeführt. Zur Untersuchung des Matrixaufbaus von Zyklus zu Zyklus wurde ein 10 mm breiter Streifen einer Platte nach der ersten Infiltration entnommen und fortwährend nach jedem Pyrolyseschritt mittels μ CT untersucht. Dabei wurde die Probe so ausgerichtet, dass immer die gleiche Stelle analysiert wurde. Die Mikrostrukturen nach der ersten Infiltration sowie der ersten, dritten und fünften Pyrolyse sind in Abb. 4.9 dargestellt. Nach der ersten Infiltration war die Matrix dicht, allerdings mit einigen SchrumpfungsrisSEN durchzogen. Die Risse sind auf die bereits beobachtete Verdichtung des Polysilazans bei Aushärtung zurückzuführen (Tab. 4.2). Nach der ersten Pyrolyse war die Matrix stark zerklüftet. Die Pyrolyse führte zu einer Verdichtung und somit einer Volumenkontraktion des SiCN. Aufgrund der vorliegenden Faserverstärkung war die Matrix daran gehindert als zusammenhängendes System zu schrumpfen. Infolge dessen entlud sich der Schrumpf in Form von SpannungsrisSEN. Bei großer Distanz zu Fasern bildeten sich größere Matrixpartikel, in Fasernähe bildeten sich kleinere Matrixpartikel. Hinsichtlich der Matrixausbildung innerhalb von Faserbündeln ließ sich aufgrund der Auflösungslimitierung im μ CT keine Aussage treffen. Auffällig war, dass die Probe nach der ersten Pyrolyse eine erhebliche Dickenzunahme von 8 % aufwies. Im weiteren Herstellungsprozess wurde erwartungsgemäß die Matrix immer weiter verdichtet. Die offene Porosität wurde mit Polysilazan aufgefüllt, die Pyrolyse führte dann zu einem Aufreißen der infiltrierten Bereiche und Bildung weiterer SiCN Blöcke. Ein weiterer Dickenzuwachs wurde nach den folgenden Pyrolysen nicht mehr festgestellt. Im vorliegenden Fall verringerte sich die Dickenzunahme leicht von 8 % auf 7 %.

Über die RTM Technik wurden die Gewebelagen auf einen Faservolumengehalt von 50 % zusammengedrückt. Nach dem RTM Prozess waren die Fasern fest in der Polymermatrix fixiert. Bei Pyrolyse zerreißt die Matrix in teils sehr kleine, nicht mehr zusammenhängende SiCN Partikel. Mutmaßlich besitzen die hochmoduligen SA3 Fasern hohe Rückstellkräfte, die die einzelnen Partikel auseinander drücken konnten. Es kam zu einem Anstieg der Dicke des CMCs. Bei weiterer Zyklierung verblieb die Dicke auf einem vergleichbaren Niveau. Der Effekt der Dickenzunahme wurde bei sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten CMCs festgestellt, auch bei unidirektonaler

Faserorientierung. Es zeigte sich, dass dieser Effekt stark vom im RTM eingestellten Faservolumengehalt abhängig ist. Je höher der Faservolumengehalt, desto höher die Rückstellkräfte und desto höher die Aufdickung der CMCs. Alle CMCs pendelten sich im Endzustand auf einen Faservolumengehalt von 40-46 % ein. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um das Maximum für SA3 verstärkte PIP-SiCN CMCs. Durch dieses Dickenwachstum verändert sich auch die in Abb. 4.8 dargestellte Porositätsentwicklung während des PIP Prozesses. So entsteht bei der ersten Pyrolyse zusätzliche Porosität, die durch zusätzliche Zyklen ausgeglichen werden muss. Zur Verbesserung der Dickenstabilität, bzw. zur Erhöhung des Faservolumengehalts könnte eine Faserverstärkung in Dickenrichtung eingebracht werden (2,5D oder 3D). Ein anderer Ansatzpunkt wäre es das Dickenwachstum mechanisch zu unterdrücken, z. B. durch Prozessierung der CMCs über alle PIP Zyklen hinweg innerhalb einer starren aber für den Precursor zugänglichen Form, die erst nach dem letzten Zyklus entfernt wird.

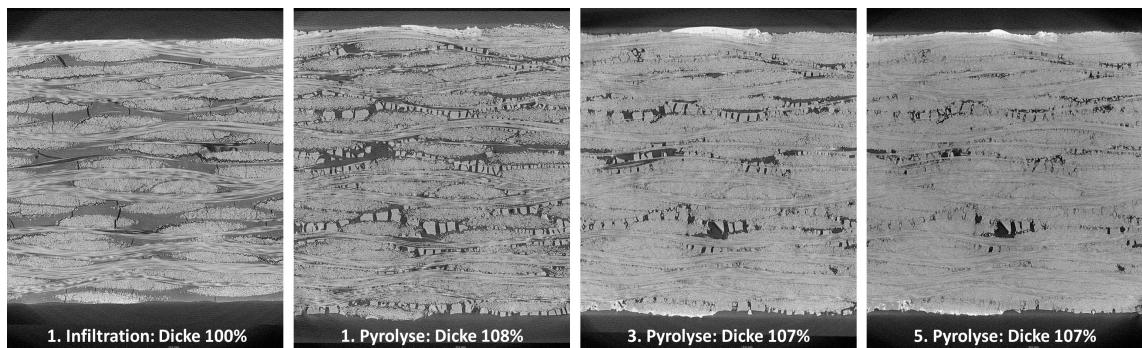


Abb. 4.9: μ CT Aufnahme eines 2D gewebeverstärkten CMCs. Die Gewebelagen liegen im Bild horizontal übereinander gestapelt. Nach erster Pyrolyse zeigte das Composite eine deutliche Dickenzunahme.

Anhand zweier SA3 basierter CMCs mit jeweils 8 Zyklen und ähnlichem Faservolumengehalt aber unterschiedlicher Faserorientierung wurde die Morphologie der Restporosität untersucht. Verglichen wurde ein Composite mit unidirektonaler Faserverstärkung (UD) und 46 % Faservolumengehalt (Abb. 4.10) mit einem mit zweidimensionaler Gewebeverstärkung (2D) und 44 % Faservolumengehalt (Abb. 4.11). Die Messung der Porosität durch die Auftriebsmethode nach Archimedes ergab Porositäten von 6,0 bzw. 2,5 % für das UD- bzw. 2D-Composite. Per μ CT konnten die Porositätswerte bestätigt werden, was für nur geringe Anteile an geschlossener Porosität spricht. Die 3D Darstellung der beiden CMCs mit hervorgehobener Porosität zeigt allerdings große Unterschiede. Das UD-Composite zeigte eine eher homogene Mikrostruktur und eine homogene Porositätsverteilung. Die Porosität lag in Form von dünnen, langen Kanälen parallel zur Faserorientierung vor. Porenkanäle senkrecht zur Faserrichtung wurden nicht beobachtet.

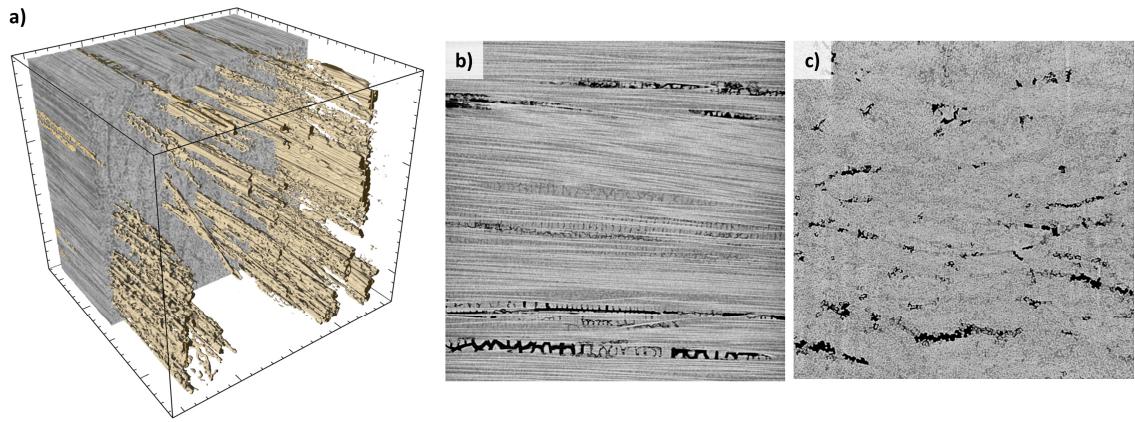


Abb. 4.10: μ CT Aufnahmen eines UD faserverstärkten SA3/SiCN Composites: a) 3D-Volumen mit hervorgehobener Porosität ($1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$); b) Schnitt parallel zur Faserrichtung; c) Schnitt senkrecht zur Faserrichtung.

Das Composite mit 2D Faserverstärkung zeigte deutlich größere Kanäle, die sich über den gesamten Werkstoff erstrecken (Abb. 4.11a). Auffällig ist, dass diese Porenkanäle fast ausschließlich außerhalb von Faserbündeln auftreten. Es wurde festgestellt, dass die Porenkanäle ähnlich zum UD Werkstoff in Richtung der angrenzenden Faserbündel ausgerichtet sind. Die Faserverstärkung führt so zu einem 2D-Porennetzwerk entlang der $0/90^\circ$ Faserorientierung. Die einzelnen Porenkanäle sind durch Kreuzungspunkte mit Porenkanälen auf anderen Gewebeebenen verbunden, wodurch eine hohe Interkonnektivität der Porenkanäle entsteht. An einem kleineren Volumen von $1 \times 1 \times 0,5 \text{ mm}^3$ wurde die Interkonnektivität der Poren im 2D Werkstoff näher untersucht. Abb. 4.11c und d zeigen die in dem Volumen vorhanden Poren. Die zusammenhängenden Poren wurden farblich eingefärbt. Anhand der rot gefärbten Pore ist ersichtlich, dass Porenkanäle sowohl in $0/90^\circ$ Richtung, als auch auf zwei Gewebeebenen miteinander verbunden sein können. Die anderen im Volumen befindlichen Poren verliefen zwar ebenfalls als langgestreckte Kanäle durch das Volumen, werden aber nicht als untereinander zusammenhängend detektiert. Aufgrund der Auflösungslimitierung des μ CT Scans von $2 \mu\text{m}$ kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass das zusammenhängende Porennetzwerk deutlich größer ist.

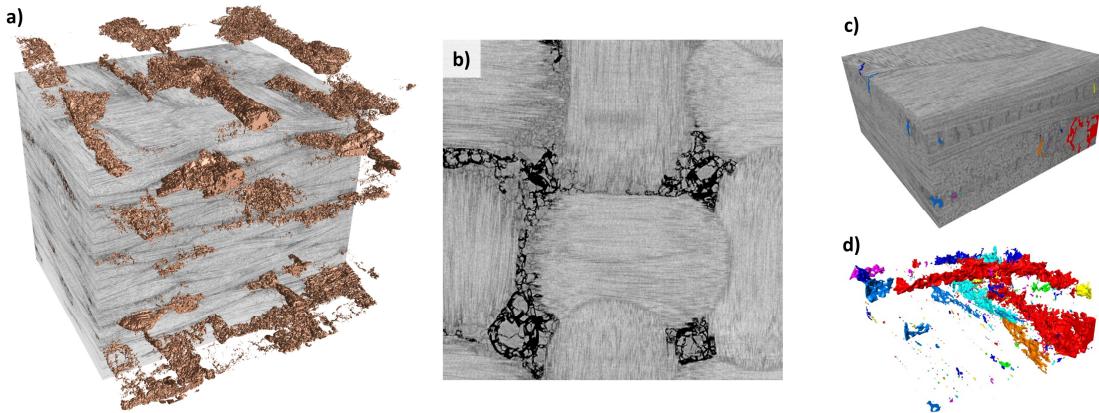


Abb. 4.11: μ CT Aufnahmen eines 2D faserverstärkten SA3/SiCN Composites: a) 3D-Volumen mit hervorgehobener Porosität ($3,2 \times 3,2 \times 3,2 \text{ mm}^3$); b) Schnitt parallel zur Faserrichtung; c und d) Interkonnektivität der Porenkanäle im 2D faserverstärkten SA3/SiCN, hier PSZ20-basiert ($1 \times 1 \times 0,5 \text{ mm}^3$).

Zum besseren Verständnis der Mikrostrukturausbildung wurden UD und 2D faserverstärkte Composites per REM näher analysiert. Die Schritte in Abb. 4.12 zeigen den finalen Zustand nach 8 PIP Zyklen. Wie bereits in der μ CT Auswertung dargestellt wurde, unterschieden sich die Restporosität hinsichtlich Verteilung und Morphologie abhängig von der Faserverstärkung deutlich. Bei UD Verstärkung waren die Poren parallel zur Faserorientierung orientiert, ein durchgängiger Kanal war aber nicht zu erkennen. Die Poren wiesen Durchmesser von bis zu $30 \mu\text{m}$ auf. Die Poren schienen hintereinander angeordnet zu sein, vergleichbar mit den Perlen einer Perlenkette. Da Schritte nur zweidimensionale Bildinformationen liefern ist eine Konnektivität der Poren in einer tieferen Ebene nicht auszuschließen. Diese Porenketten befanden sich hauptsächlich zwischen Faserbündeln, nicht innerhalb von Faserbündeln.

Im Gegensatz dazu waren die Poren bei 2D-faserverstärkten Composites deutlich größer und erreichen Durchmesser von bis zu $200 \mu\text{m}$. Wie in den μ CT Bildern bereits beobachtet wurde, befinden sich die Poren fast ausschließlich in Zwickelbereichen außerhalb der Faserbündel. Die deutlich unterschiedlichen Porengrößen zwischen UD und 2D gehen direkt auf die Faserpreform zurück. Im Fall von UD liegen die Filamente ohne Ondulation über die einzelnen Rovings hinweg direkt aneinander, was zu einer sehr homogenen Faserverteilung führt und somit zu einer insgesamt homogenen Mikrostruktur und eher kleinen Poren. Bei Gewebeverstärkung bildet die Preform in den Zwickelbereichen, in denen die Kett- über die Schussfäden ausgehoben werden, vollständig faserfreie Bereiche. Aufgrund der lokal sehr hohen Startporosität reichte die gewählte Anzahl von 8 PIP Zyklen nicht aus um die dort vorhandene Porosität stärker zu verdichten. Abb. 4.12 zeigt die Mikrostruktur beider CMCs. Die REM Bilder bestätigen die im μ CT beobachtete Porositätsverteilung. Innerhalb von Faserbündeln wurde bei beiden CMCs nur geringfügige

Porosität beobachtet. Die Matrix erscheint sehr dicht und liegt eng an der Faseroberfläche an. Teilweise wies die Matrix kleinere Risse auf. Eine Schädigung der Fasern durch das Polysilazan oder die Prozessparameter wurde nicht beobachtet.

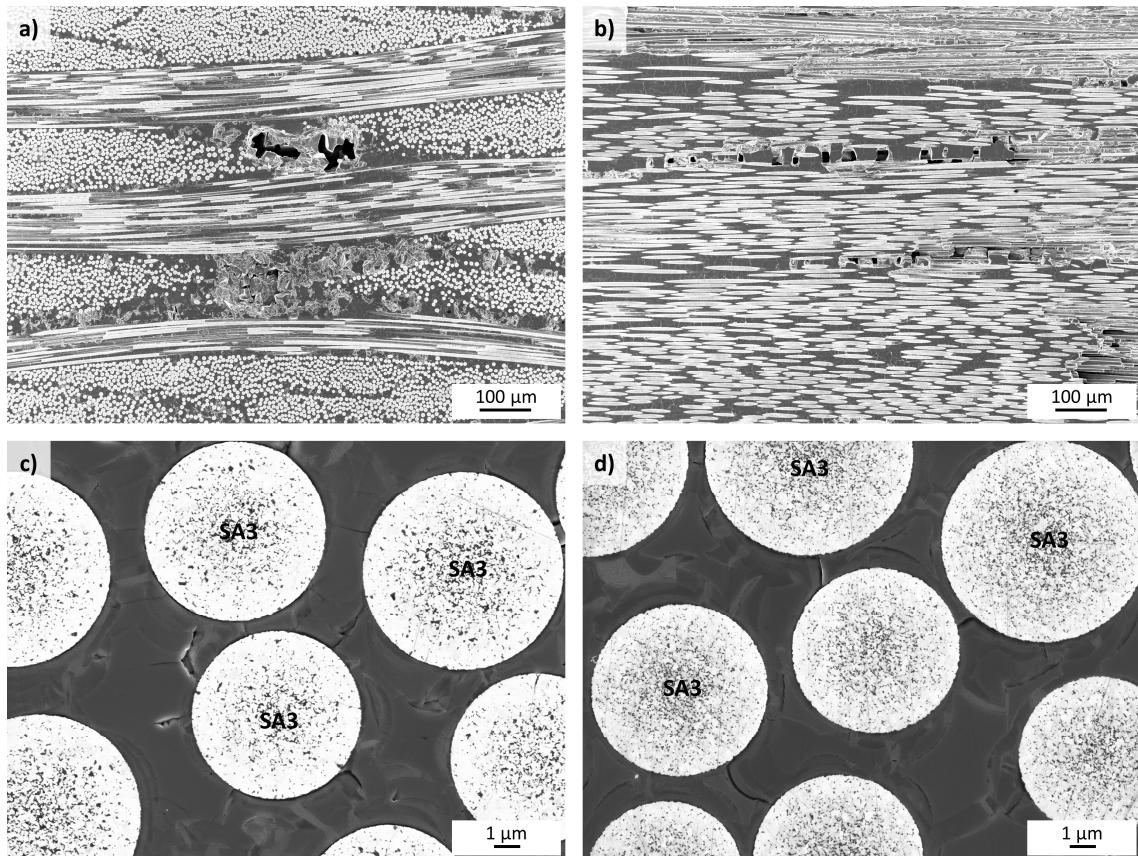


Abb. 4.12: Mikrostrukturen von SiC/SiCN: a) und c) 2D Faserverstärkung; b) und d) UD Faserverstärkung.

Die Matrixverdichtung im Faserbereich wurde ebenfalls mittels REM untersucht (Abb. 4.13). Es zeigte sich, dass die Zerklüftung der SiCN Matrix auch hier stattfindet. Während Pyrolyse löste sich die Matrix von der Faseroberfläche ab und schrumpfte in Form von parallel zu den umliegenden Fasern gerichteten langen SiCN Partikeln (rote Markierung in Abb. 4.13b). Die räumliche Ausdehnung der Partikel war senkrecht zur Faserorientierung begrenzt. Engstellen zwischen einzelnen Fasern induzierten das Entstehen von SchrumpfungsrisSEN und bildeten die räumliche Begrenzung der Partikel. Bei erneuter Infiltration mit dem Precursor wurde die entstandene Porosität zunächst wieder gefüllt. Bei Pyrolyse setzte der bereits beobachtete Schrumpf erneut ein. Die Anbindung des neu infiltrierten SiCN zur bestehenden SiCN Matrix war dabei stärker als die Anbindung zur SA3 Faser. Bei Pyrolyse entstanden erneut Risse an den Engstellen zwischen Fasern. So schrumpfte das SiCN von der Faseroberfläche ab und wuchs auf der bestehenden Matrix auf

(gelbe Markierung in Abb. 4.13b). Ebenfalls auffällig war, dass das Zerreißen der Matrix immer an den gleichen Engstellen zwischen den Fasern erfolgte. In den REM Bildern war dementsprechend ein Muster, vergleichbar mit den Jahresringen eines Baumes erkennbar. Dieser Effekt wurde für Polysilazanen bereits durch Ziegler et al. beschrieben [62]. Das Ringmuster in den REM Bildern entstand durch unterschiedliche Sauerstoffgehalte der Matrix und geht auf den nicht vollständig sauerstofffreien Herstellungsprozess zurück. Polysilazane zeigen auch im pyrolysierten Zustand eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit. So kann Luftfeuchtigkeit oder direkter Wasserkontakt mit SiCN zur Bildung von SiO_2 unter Abspaltung von NH_3 führen. Es wurde beobachtet, dass dieser Effekt bei niedrigen Pyrolysetemperaturen, z. B. 1100 °C sehr stark ausfällt, die gewählte Temperatur von 1300°C verringert zwar die Hydrolyseempfindlichkeit, schließt diese aber nicht vollständig aus. Durch den lagenweisen Aufbau der SiCN Matrix war nach Pyrolyse die jeweils äußerste Lage oberflächlich von Hydrolyse betroffen, was sich in den REM Bildern als dunkle Ringe bemerkbar macht.

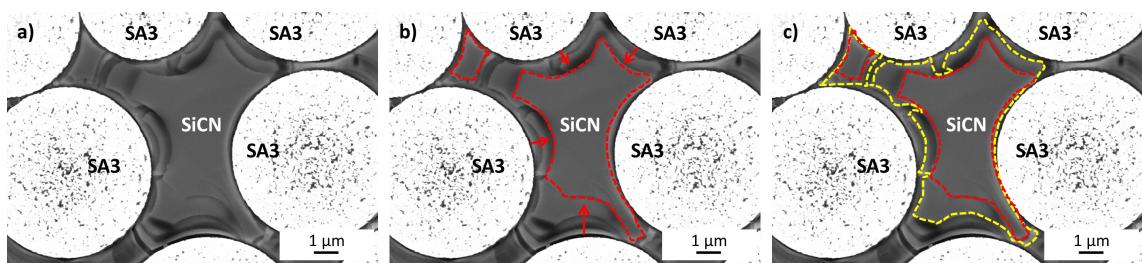


Abb. 4.13: Verdeutlichung der Matrixverdichtung: a) Mikrostruktur nach 8 PIP Zyklen; b) Verdeutlichung der Entstehung des ersten Matrixpartikels durch Pyrolyse; c) Verdeutlichung des weiteren SiCN Aufwuchses auf erstem SiCN Partikel.

Die Anbindung der Matrix an die Faser, wie auch der Sauerstoffgehalt wurde genauer untersucht. Wie gezeigt wurde, besitzt die Matrix einen herstellungsbedingten multilagigen Aufbau. Die Lagen werden immer dünner je häufiger zykliert wird, bzw. je näher der Matrixbereich der Faseroberfläche kommt. Häufig kam es nach 4-5 Zyklen zu einer formschlüssigen Anbindung der Matrix an die Fasern (Abb. 4.14). Gleichzeitig konnte aber beobachtet werden, dass es auch Fasern mit feinen Spalten zwischen Matrix und Faser gab. Ebenfalls verblieben häufig Matrixspalte an Engstellen zwischen zwei Fasern. Abb. 4.14c zeigt die Kontaktstelle zwischen Matrixspalte und Faseroberfläche. Zu sehen ist, dass die Spalte entlang der Faseroberfläche in einer Richtung mit einer Breite von bis zu 20 nm weiter verlief. Zur anderen Richtung war die Matrix dicht anliegend. Folglich ist davon auszugehen, dass das nachinfiltrierte Matrixsystem nach der Pyrolyse nicht zwangsläufig zu einem Formschluss zwischen Faser und Matrix führt, sondern je nach Schrumpfungsrichtung Spalte am Faser/Matrix Interface verbleiben können.

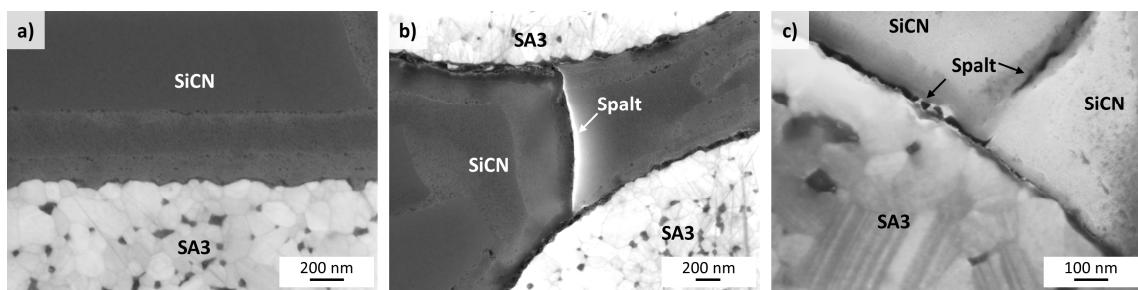


Abb. 4.14: Das SiC/SiCN Interface: a) dichte Anbindung; b) verbliebener Schrumpfungsspalt zwischen zwei Fasern; c) Kontaktstelle Schrumpfungsspalt zur Faser.

Das SiC/SiCN Interface wurde mittels EDX Mapping und Linescan näher untersucht (Abb. 4.15 und Abb. 4.16). Die Analysen zeigten keine Auffälligkeiten hinsichtlich der SA3 Faser, auch die SiCN Matrix bestand erwartungsgemäß aus den Elementen Si, C und N. Auffällig war allerdings der erhöhte Sauerstoffgehalt aufgrund von Hydrolysereaktionen an den Interfaces zwischen einzelnen SiCN Lagen, wie auch zwischen Faser und Matrix und an Matrixspalten. Zwischen den Lagen wurden Sauerstoffgehalte von 5-10 At.-% detektiert, am Faser/Matrix Interface, wie auch an Matrixspalten wurden bis zu 20 At.-% detektiert.

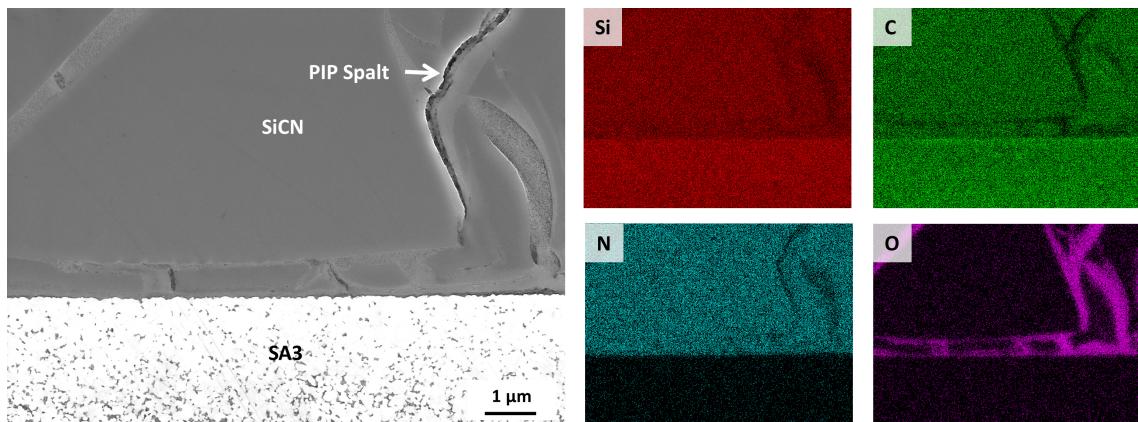


Abb. 4.15: EDX Analyse des SA3/SiCN Interfaces.

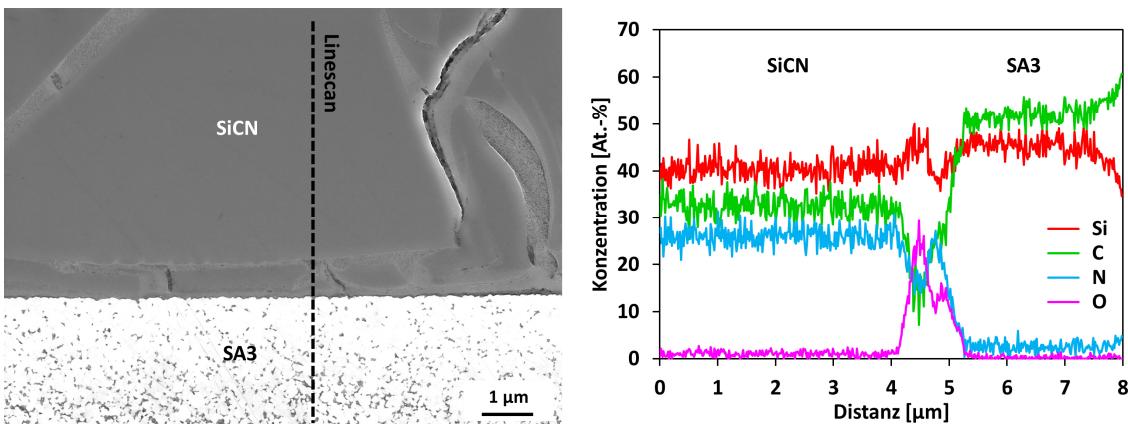


Abb. 4.16: EDX Linescan durch das SA3/SiCN Interface.

4.2.3 Mechanische Tests und Oxidationsbeständigkeit

Die gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich Preformtechnik, Precursor und Prozesstechnik wurden genutzt um CMCs zu entwickeln, die eine hohe Festigkeit und Schadenstoleranz aufweisen und gleichzeitig beständig gegen die in Flugzeugtriebwerken in der Brennkammer und der Turbinensektion herrschenden Bedingungen sein sollen. Als Anwendungszieltemperatur wurde 1200 °C festgesetzt. Daraus ergibt sich, dass die Herstellungstemperatur nicht unter 1200 °C liegen sollte. Dies verhindert nachträgliche Matrixveränderungen, wie die weitere Verdichtung von SiCN und die damit einhergehende Erhöhung der Porosität. Des Weiteren soll die Herstellungstemperatur unter der carbothermischen Reaktionstemperatur von SiCN liegen (1484 °C) um einen Werkstoff zu generieren, der in Folge dessen mit möglichst wenigen PIP Zyklen auskommt und somit kostengünstig in der Herstellung ist. Als Herstellungstemperatur wurde daher 1300 °C definiert. Insgesamt wurden 8 PIP Zyklen angewendet.

Klassisch besitzen SiC/SiC CMCs eine Faserbeschichtung, um hohe Festigkeiten und hohe Bruchdehnungen zu erreichen. Als Faserbeschichtungen kommen daher gleitfähige Systeme wie pyrolytischer Kohlenstoff oder Bornitrid zum Einsatz, die Rissumlenkungen oder Faserpullout begünstigen und somit die Schadenstoleranz steigern. Im Folgenden werden SiC/SiCN CMCs hinsichtlich mechanischer Eigenschaften und Oxidationsbeständigkeit untersucht. Dabei werden CMCs untersucht die mit einer pyC Faserbeschichtung ausgestattet und mit Varianten ohne Faserbeschichtung verglichen wurden. Oxidationsversuche wurden zum einen bei 1200 °C an Laborluft, als auch unter simulierten Triebwerksbedingungen in einem Heißgaskorrosionstest am Fraunhofer IKTS durchgeführt. Zur weiteren Steigerung der Oxidationsbeständigkeit wurden ausgewählte Varianten mit einem CVD-SiC EBC ausgestattet und mit Varianten ohne EBC verglichen.

4.2.3.1 Mechanische Charakterisierung

SA3 CMCs ohne Faserbeschichtung wurden in zwei Faserorientierungen hergestellt und charakterisiert. Neben unidirektonaler Faserorientierung, hergestellt über das Wickelverfahren wurde eine zweidimensionale gewebebasierte $0/90^\circ$ Faserorientierung untersucht. Der Wickelwinkel des UD Werkstoffs betrug bezogen auf die Prüfachse $\pm 0.38^\circ$. Der gewebebasierte Werkstoff erreichte im Ausgangszustand 3P-Biegefestigkeiten von 525 MPa und im Zugversuch Festigkeiten von 326 MPa (Tab. 4.3 und Tab. 4.4). Damit wurden Festigkeiten erreicht, die deutlich über den bisher erzielten Festigkeiten für SA3/SiCN liegen. Klatt et al. erhielten bei gewebebasierten $\text{SA3}_{\text{pyc}}/\text{SiCN}$ Werkstoffen und vergleichbarer Porosität Biegefestigkeiten von 285 MPa und Zugfestigkeiten von 232 MPa [141]. Die Festigkeitssteigerung lässt sich durch verschiedene Faktoren begründen. Durch den Verzicht auf eine Faserbeschichtung, die die Gewebe stark versteift, sind beschichtungsfreie Gewebe untereinander deutlich anschmiegsamer und ermöglichen in Folge dessen höhere Faservolumenanteile. Der Faservolumenanteil konnte so von 30-32 % auf 40-43 % angehoben werden. Diese Steigerung des Faservolumenanteils um etwa 1/3 korreliert sehr gut mit der um etwa 1/3 höheren Zugfestigkeit. Der E-Modul fällt ebenfalls um 1/3 höher aus und erreicht 133 GPa. Die gemessene Biegefestigkeit ist sogar um etwa 80 % höher. Die hergestellten CMCs ohne Faserbeschichtung versagten alle auf Zug. Die Bruchdehnungen der unbeschichteten Variante lagen im Biegeversuch bei 0,51 % und im Zugversuch bei 0,31 %. Bei Oxidation des Werkstoffs an Laborluft bei 1200°C für 10 Stunden reduzierte sich die Biegefestigkeit und Zugfestigkeit auf 243 MPa, bzw. 95 MPa. Ebenfalls sanken die Bruchdehnungen, die E-Moduln blieben hingegen auf einem ähnlichen Niveau.

Zur Klärung der Frage ob die verringerten Werte durch eine intrinsische Versprödung oder durch eine extrinsische Versprödung durch Luftsauerstoff hervorgerufen werden, wurden weitere Biege- und Zugproben mit einer 70-100 μm dicken CVD-SiC Schicht beschichtet. Diese Schicht wurde bei C/C-SiC bereits an Düsenweiterungen oder Widereintrittskacheln erfolgreich appliziert und fungierte dort als Sauerstoff- und Abrasionsschutzschicht. CVD-SiC beschichtete C/C-SiC CMCs zeigten sich im ERBURIG^K Test von Airbus Group Innovations bei Beaufschlagung mit einer Kerosinflamme mit Temperaturen von bis zu 1700°C als hervorragend beständig [142]. Im vorliegenden Fall auf SiC/SiCN zeigte sich, dass die SiC Schicht auf die Biegefestigkeit kaum Einfluss hat, die Zugfestigkeit aber um 28 % abnimmt. Womöglich schlägt sich hier der Einfluss des auf die gesamte Probe bezogenen verringerten Faservolumenanteils verstärkt durch. Die Moduln fallen im Biege- und Zugversuch mit 169 GPa deutlich höher aus, was ebenfalls auf die hochmodulige CVD-SiC Schicht zurückgeht. Nach Oxidation bei 1200°C verringerte sich die Festigkeit und Bruchdehnung nur geringfügig. Deshalb kann darauf geschlossen werden, dass die Versprödung des Werkstoffs auf extrinsische Oxidation zurückzuführen ist.

Tab. 4.3: Biegefestigkeiten von SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung.

Prozess	Faser	Faser- beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	L/D	σ_{3PB} [MPa]	E-Modul [GPa]	ϵ [%]
PIP	SA3 Gewebe	---	43	---	5	20	525 ± 15	135 ± 9	0,51 ± 0,07
PIP	SA3 Gewebe	---	43	1200 °C 10h, DLR	5	20	243 ± 25	129 ± 4	0,29 ± 0,05
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	---	40	---	5	20	500 ± 22	169 ± 31	0,49 ± 0,13
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	---	40	1200 °C 10h, DLR	5	20	478 ± 36	195 ± 19	0,53 ± 0,13

Tab. 4.4: Zugfestigkeiten von SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung.

Prozess	Faser	Faser- beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	σ_{Zug} [MPa]	E-Modul [GPa]	ϵ [%]
PIP	SA3 Gewebe	---	42	---	6	326 ± 38	133 ± 14	0,31 ± 0,06
PIP	SA3 Gewebe	---	42	1200 °C 10h, DLR	6	95 ± 16	137 ± 3	0,08 ± 0,02
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	---	42	---	5	235 ± 26	169 ± 14	0,21 ± 0,03
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	---	42	1200 °C 10h, DLR	5	223 ± 31	169 ± 6	0,21 ± 0,04

Zum besseren Verständnis der unterschiedlichen mechanischen Werte wurden die Proben mittels REM analysiert. Es zeigte sich, dass die Werte sehr gut mit den beobachteten Mikrostrukturen korrelieren. Im nichtoxidierten Zustand zeigten die CMCs einen deutlichen Faserpullout mit Pulloutlängen von teils mehreren 10 µm. Die Matrix im Faserbündel war dicht und zeigte den bereits in den Voruntersuchungen beobachteten Aufbau (Abb. 4.17).

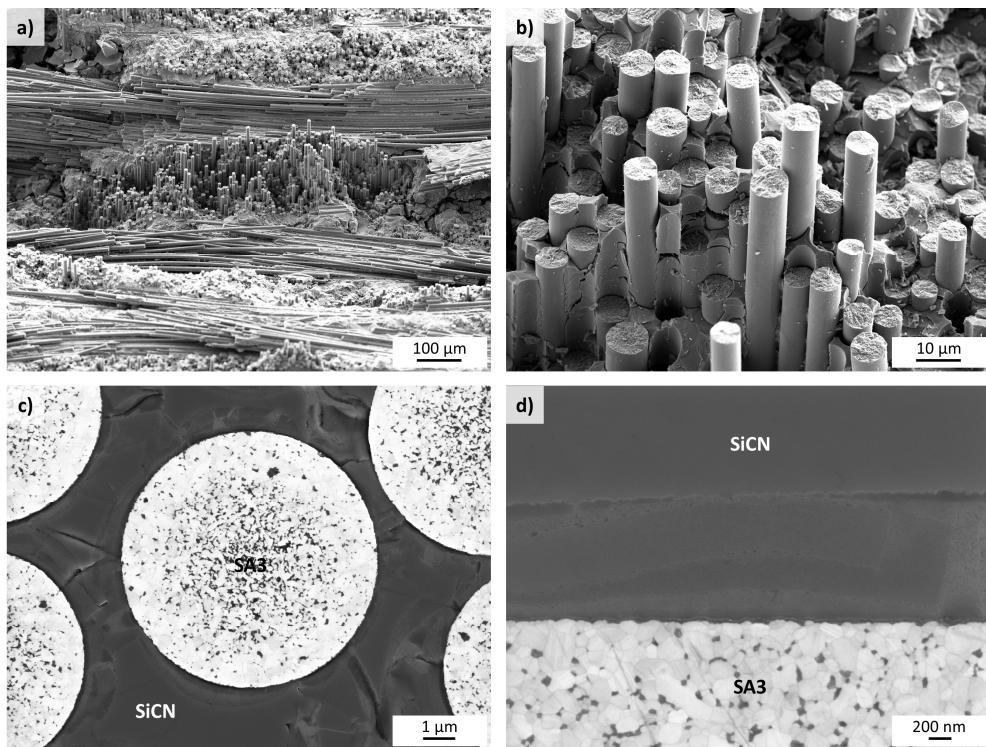


Abb. 4.17: SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung im nichtoxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c und d) Schliffbilder.

Nach Oxidation war nur noch geringer Pullout zu beobachten (Abb. 4.18). Der entstehende Riss konnte weitgehend ungehindert durch den Werkstoff laufen, was die niedrigen Festigkeiten und Bruchdehnungen erklärt. Im Schliff zeigte sich, dass die Matrix im Bündelbereich verändert war. Während die einzelnen Infiltrationsschritte im nichtoxidierten Zustand klar voneinander differenziert werden können, ist nach Oxidation nur noch der SiCN Eintrag der ersten Infiltration klar erkennbar. Die weiteren Infiltrationen, und damit der Materialaufbau in Richtung der Faseroberfläche, verschwimmen zu visuell breiteren Bändern.

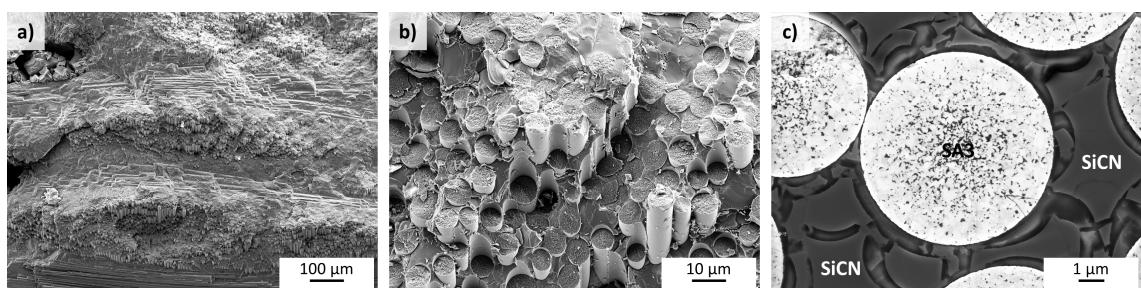


Abb. 4.18: SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung im oxidierten Zustand: a und b Bruchflächen; c) Schliffbild.

Zum besseren Verständnis wurden EDX Mappings am Faser/Matrix Interface durchgeführt (Abb. 4.19). Dabei wurde ein Bildausschnitt gewählt der neben dem reinen Interface auch einen Matrix-Spalt zeigt, der auf der Faseroberfläche endet. Das Mapping zeigte, dass die Interfaces zwischen einzelnen PIP Zyklen sowie zwischen Fasern und Matrix sauerstoffreich sind, während die restliche SiCN Matrix sauerstoffarm ist. An den PIP- bzw. Faser/Matrix Interfaces wurden Sauerstoffgehalte von 5-10, bzw. 20 At.-% detektiert. Nach Oxidation stieg der Sauerstoffgehalt dort auf 20-40 bzw. 40-50 At.-%, während die restliche Matrix sauerstoffarm verblieb. Die SiCN/SiCN Interfaces waren nicht mehr voneinander unterscheidbar. Ebenfalls auffällig war, dass an SiCN/SiCN- und SiC/SiCN-Interfaces sowie an Matrixspalten Poren entstanden sind. Es ist anzunehmen, dass die Matrixspalten und Interfaces Pfade für den Transport von Sauerstoff in den Werkstoff darstellen. Da im Querschnitt zwischen dem durch den ersten Infiltrationsschritt entstandenen Matrixblock und der Faseroberfläche infiltrationszyklusbedingt viele SiCN/SiCN Interfaces vorhanden sind (Abb. 4.17d), wurde Sauerstoff vor allem dort angereichert. Womöglich schwächen die vielen Interfaces und Matrixspalten die Matrix und bieten bei Belastung des Werkstoffs Wege für die Rissausbreitung und somit für die Dissipation der aufkommenden Rissenergie. Die auf diese Weise stark geschwächte Matrix bewirkt, dass der Werkstoff auch ohne Faserbeschichtung hohe Festigkeiten im nichtoxidierten Zustand erreichen kann. Damit handelt es sich bei SiC/SiCN um ein Weak Matrix Composite (WMC), vergleichbar zu Ox/Ox CMCs (vgl. Kap. 4.2.4). Die Oxidation dieser Interfaces bzw. das Auffüllen der Spalten mit SiO_2 führt zur Verringerung an Wegen zur Rissausbreitung, so dass der Mechanismus des Weak Matrix Composites beeinträchtigt wird. Zudem könnte die Anreicherung des Faser/Matrix Interfaces mit Sauerstoff zu einer oxidativen Verzahnung geführt haben. In Folge dessen sanken die Festigkeiten und Bruchdehnungen. Da die SiCN Matrix polymerabgeleitet ist, würde es sich anbieten das Polysilazan chemisch zu modifizieren um die Oxidationsbeständigkeit zu steigern. So wurde beobachtet, dass ein mit Aluminium modifiziertes SiAlCN in wasserhaltigen Heißgasoxidationsversuchen deutlich weniger korrodiert als reines SiCN [143].

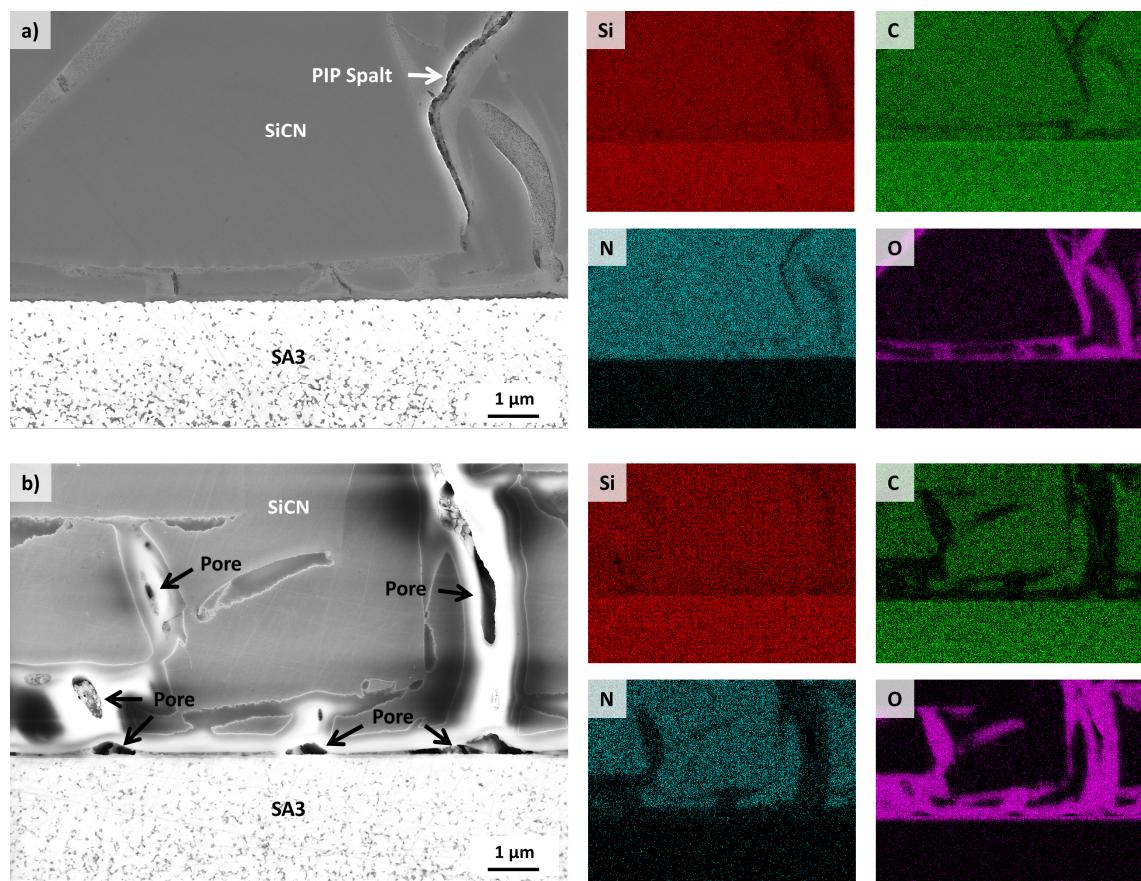


Abb. 4.19: EDX Analyse des SiC/SiCN Interfaces: a) im nichtoxidierten Zustand; b) im oxidierten Zustand.

4.2.3.2 Oxidationsverhalten mit CVD Schicht

Die mit CVD-SiC beschichteten Einzelproben wurden ebenfalls näher untersucht. Die Schicht zeigte Dickenschwankungen im Bereich von 70-100 μm. Die Schicht war kristallin und zeigte senkrecht zur Oberfläche eine lamellare Struktur. An der Oberfläche waren größere SiC-Kristalle zu erkennen. Die Anbindung an den Substratwerkstoff war sehr gut. Abplatzungen sowohl im Herstellungszustand, als auch nach Belastung bis zum Bruch wurde am Schicht/Werkstoff Interface nicht beobachtet. Da die Beschichtung über einen gasförmigen Precursor erfolgte, wurde nicht nur die Oberfläche der Proben beschichtet, sondern auch teilweise wurde SiC entlang der Porenkanäle des Werkstoffs tief in der Probe abgeschieden. Mit zunehmender Eindringtiefe wurden die Schichten aufgrund der voranschreitenden Verarmung der Konzentration des Precursors dünner. Mit Verschluss der Probenoberfläche durch eine durchgängige Schicht kam der weitere Schichteintrag in die Probe zum Erliegen. Sowohl Mikrostruktur, als auch Pulloutverhalten waren vergleichbar zur unbeschichteten Variante (Abb. 4.20).

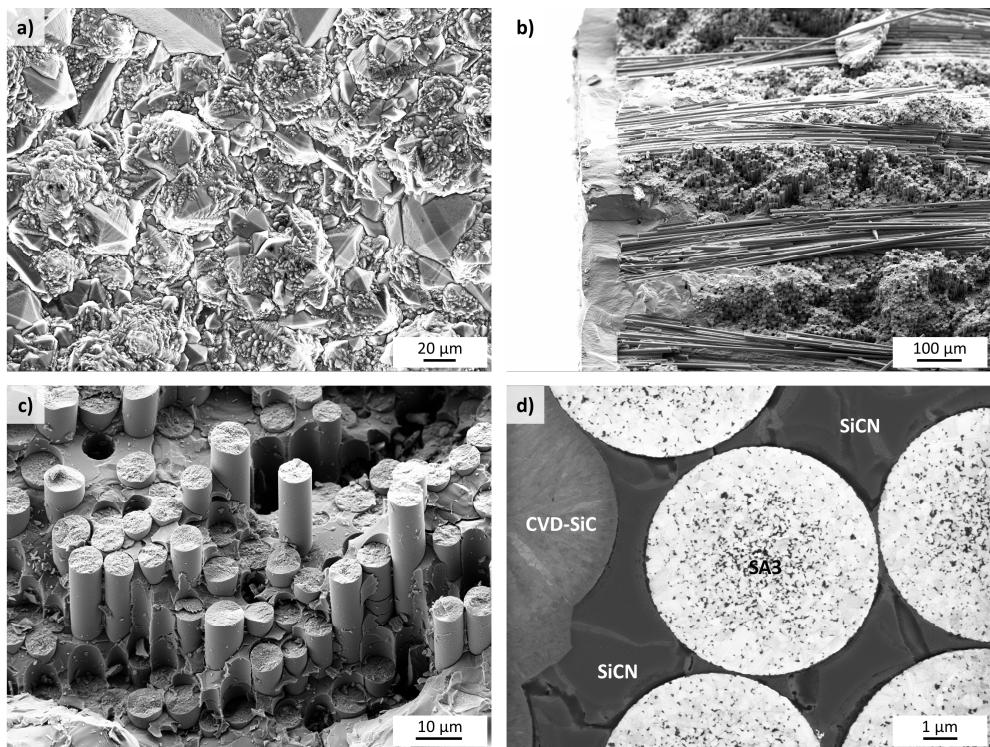


Abb. 4.20: SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung mit CVD-SiC EBC im nichtoxidierten Zustand: a) Topographie der CVD-SiC Schicht; b) und c) Bruchflächen; d) Schliffbild von Fasern am Rand zur CVD-SiC Schicht.

Nach Oxidation war die CVD-SiC Oberfläche mit einer dünnen SiO_2 -Schicht überzogen (Abb. 4.21a). Weitere Veränderungen an der SiC Schicht wurden nicht beobachtet. Die kristalline Struktur war erhalten, auch die Anbindung zur Probe war unverändert gut. Spalten, Poren oder weitere Phasen am Interface zur Probe wurden nicht beobachtet. In Bruchbildern wurden keine Abplatzungen der Schicht beobachtet. Die SiCN Matrix und das Faser/Matrix Interface zeigten keinen erkennbaren Unterschied zu unoxidierten Proben. Faserpullout war erkennbar, schien aber weniger stark ausgeprägt zu sein.

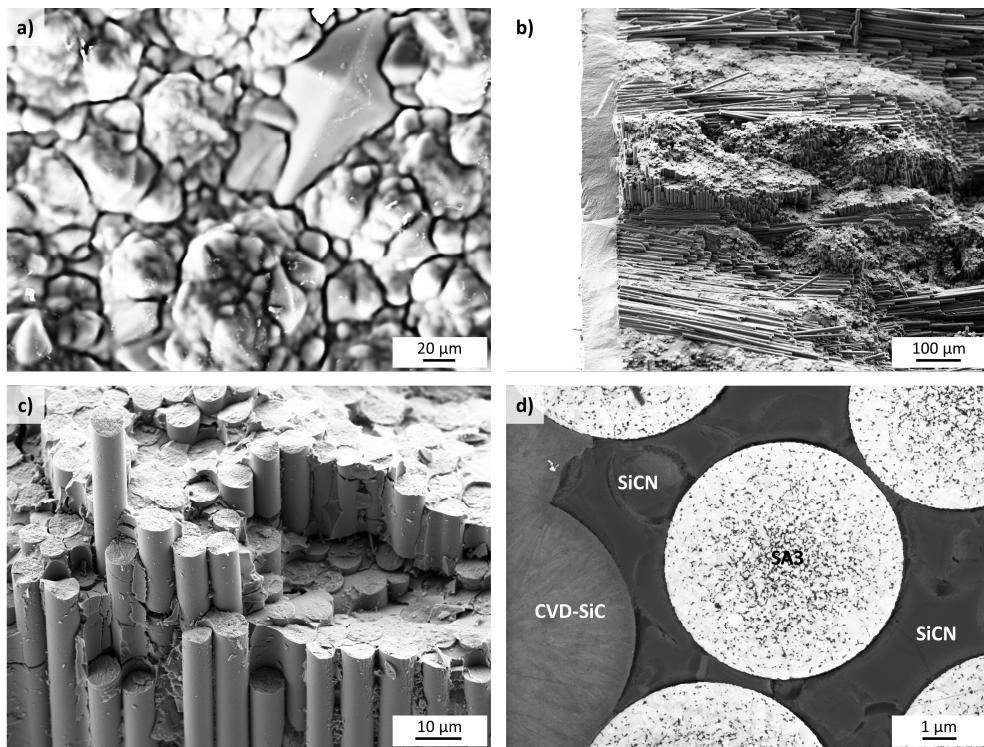


Abb. 4.21: SiC/SiCN ohne Faserbeschichtung mit CVD-SiC EBC im oxidierten Zustand: a) Topographie der oxidierten CVD-SiC Schicht; b) und c) Bruchflächen; d) Schliffbild von Fasern am Rand zur CVD-SiC Schicht.

4.2.3.3 Applikation von Faserbeschichtungen

Als Faserbeschichtung wurde ausschließlich pyC betrachtet. Die pyC Schichten wurden auf SA3 Gewebe durch einen CVD Prozess aufgebracht (Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Deutschland). Dabei wurden zwei Dickenvarianten untersucht. Beiden Varianten war gemein, dass die Schichten gut auf den Fasern anhafteten und eine homogene Oberfläche aufwiesen, die Schichtdicken allerdings inhomogen waren (Abb. 4.22). Es wurde ein Dickengradient vom Bündelrand zur Bündelmitte festgestellt. Hierbei handelt es sich um Abschattungseffekte während der Beschichtung. Im Beschichtungsprozess passiert der gasförmige Precursor zunächst die am Bündelrand liegenden Fasern und bildet bei Kontakt die pyC Schicht aus. Mit weiterem Fortschritt des Gases zur Bündelmitte verarmte der Precursor, so dass die Schichten zur Mitte hin dünner wurden. Die im REM ausgemessenen Dicken lagen bei der dünnen Variante bei 90-140 nm, bei der dicken Variante bei 400-650 nm. Beide Varianten zeigten zudem ein deutliches „bridging“ der Beschichtungen, also die Verbindung von einzelnen Fasern durch die pyC-Schicht. Während das bridging bei der dünnen Variante bereits häufig beobachtet wurde, ist es bei der dicken Variante fast ausnahmslos vorhanden. Hier waren nur einige am Rand der Bündel vorliegenden Fasern freiliegend, alle Fasern im Bündel waren über die Schicht miteinander verbunden. In den REM

Bildern ist teils deutlich zu sehen wie die Beschichtung oft erheblich von umliegenden Fasern heruntergezogen wurde. Aus REM Bildern der CMCs mit pyC Faserbeschichtung geht aber hervor, dass das Herunterziehen der Beschichtung präparationsbedingt war und keine Relevanz für die CMC Herstellung hatte.

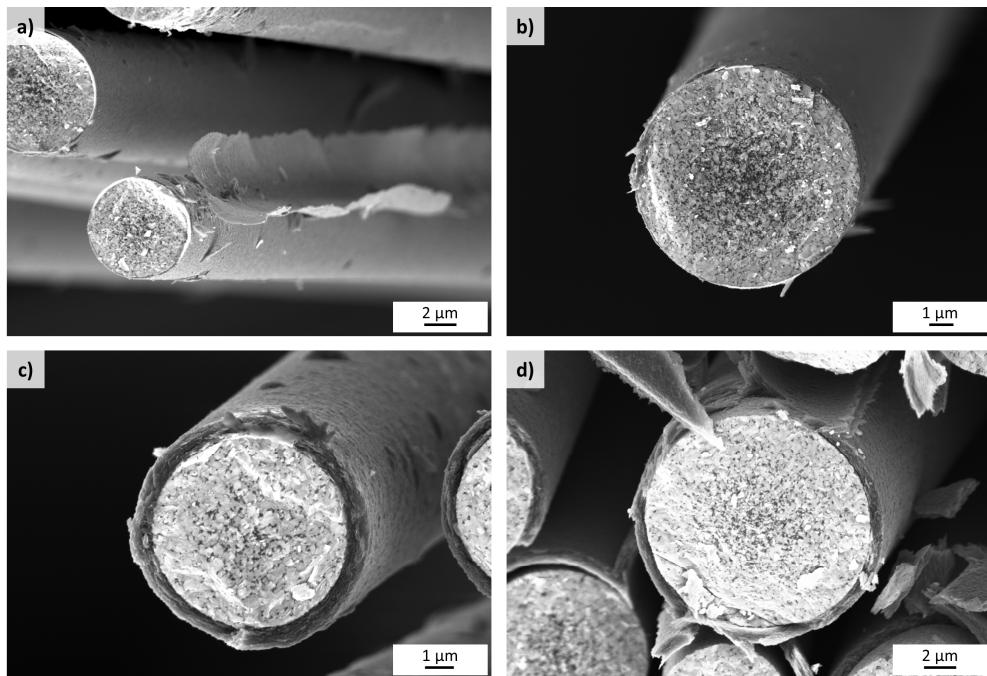


Abb. 4.22: SA3 Fasern mit pyC Beschichtung: a) und b) dünne Schichten; c) dicke Schicht am Rand eines Faserbündels; d) dicke Schicht im Zentrum eines Faserbündels.

Die Herstellung der pyC basierten CMCs unterschied sich von denen mit unbeschichteten Fasern. Aufgrund der Faserbeschichtungen wurden die einzelnen Gewebelagen starrer, insbesondere die der Variante mit dicken Schichten. Hier kam es dazu, dass die Gewebe beim Lagenaufbau der Composites große Abstände voneinander ausbildeten, ein Aufeinanderdrapieren war nicht mehr möglich. Von einem zu starken Zusammenpressen im RTM wurde wegen der Gefahr, dass die Schichten oder Fasern geschädigt werden, abgesehen. Hierdurch besitzen die pyC-basierten Composites Faservolumengehalte von 41 % bei dünnen Schichten und 32-34 % bei dicken Schichten (Tab. 4.5 und Tab. 4.6). Das Composite mit dünnen Schichten erreichte eine Zugfestigkeit von 373 MPa und lag damit 14 % über der Variante ohne Faserbeschichtung und sogar 60 % über den Werten früherer SiC_{pyC}/SiCN Composites, die Zugfestigkeiten von 232 MPa aufwiesen [141]. Auch die Bruchdehnung lag mit 0,42 % um etwa 1/3 höher als bei früheren Versuchen. Die Steigerungen gehen zu einem großen Teil auf den nun um 1/3 höheren Faservolumengehalt zurück, sowie auf die stabilere Infiltrationstechnik. Inwiefern die Pyrolysetemperatur von 1300 °C, die um 300 °C höher lag als bei früheren Versuchen, einen Einfluss hatte, ist unbekannt. Die hohen

Festigkeiten und Bruchdehnungen der $\text{SiC}_{\text{pyC}}/\text{SiCN}$ CMCs spiegelten sich in der Mikrostruktur wieder. Bruchbilder zeigten, dass der Werkstoff enormen Faserpullout mit Pulloutlängen von mehreren 100 μm aufweisen kann (Abb. 4.23).

Tab. 4.5: Biegefestigkeiten von SiC/SiCN mit pyC Faserbeschichtung.

Prozess	Faser	Faser- beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	L/D	$\sigma_{3\text{PB}}$ [MPa]	E-Modul [GPa]	ε [%]
PIP	SA3 Gewebe	pyC dünn	41	---	4	20	319 ± 116	152 ± 13	$0,30 \pm 0,12$
PIP	SA3 Gewebe	pyC dünn	41	1200°C 10h, DLR	4	20	125 ± 22	114 ± 9	$0,12 \pm 0,02$
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	pyC dick	33	---	4	20	335 ± 73	126 ± 12	$0,33 \pm 0,13$
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	pyC dick	33	1200°C 10h, DLR	4	20	61 ± 3	58 ± 5	$0,11 \pm 0,02$

Tab. 4.6: Zugfestigkeiten von SiC/SiCN mit pyC Faserbeschichtung.

Prozess	Faser	Faser- beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	σ_{Zug} [MPa]	E-Modul [GPa]	ε [%]
PIP	SA3 Gewebe	pyC dünn	41	---	4	373 ± 11	112 ± 4	$0,42 \pm 0,01$
PIP	SA3 Gewebe	pyC dünn	40	1200°C 10h, DLR	3	60 ± 22	92 ± 57	$0,10 \pm 0,07$
PIP	SA3 Gewebe	pyC dick	33	---	3	250 ± 5	107 ± 17	$0,32 \pm 0,00$
PIP	SA3 Gewebe	pyC dick	34	1200°C 10h, DLR	2	58 ± 8	123 ± 10	$0,05 \pm 0,01$
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	pyC dick	32	---	5	288 ± 21	126 ± 7	$0,37 \pm 0,03$
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	pyC dick	32	1200°C 10h, DLR	5	241 ± 50	112 ± 4	$0,28 \pm 0,07$

Anhand der in Abb. 4.23 zu sehenden teilweise an den Fasern noch anhaftenden pyC Schicht kann darauf geschlossen werden, dass der Riss sowohl am Interface SiCN/pyC , als auch am Interface SiC/pyC propagieren kann. Die Matrixausbildung, wie auch die Faser/Matrix-Anbindung ist vergleichbar zu Varianten ohne Faserbeschichtungen. Auch hier wurde ein Wachstum der Matrix hin zur Faseroberfläche beobachtet mit sauerstoffhaltigen SiCN -Oberflächen und einzelnen verbleibenden Matrixspalten im Bündelbereich. Eine Reaktion der SiCN Matrix mit der pyC-Schicht wurde nicht beobachtet.

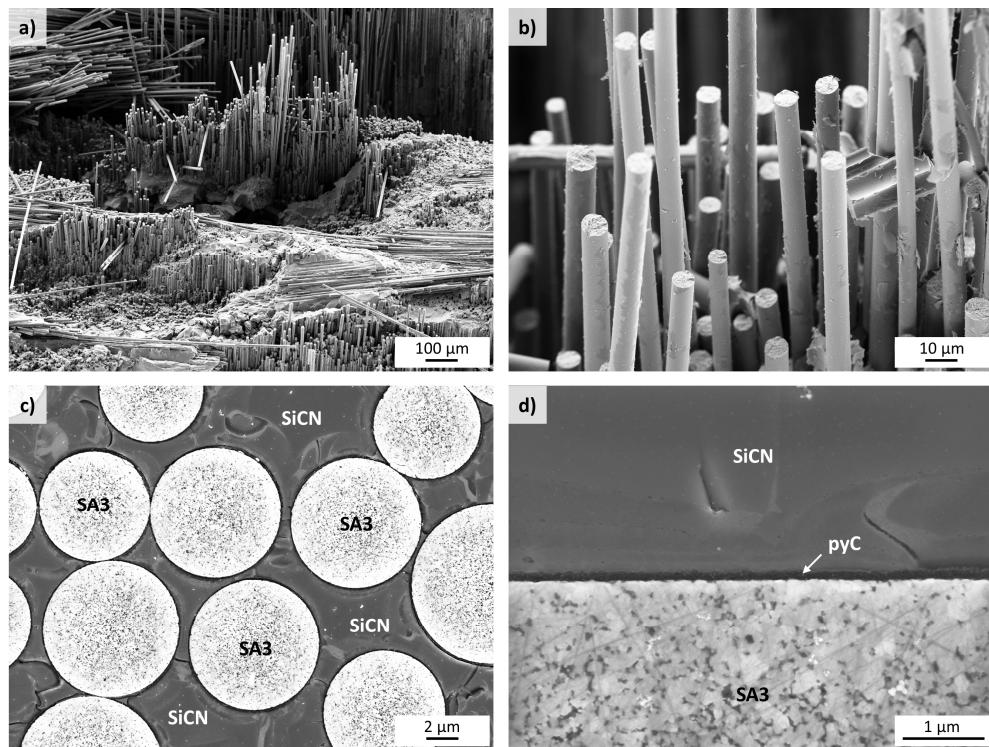


Abb. 4.23: SiC/SiCN mit dünner pyC Beschichtung im nichtoxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.

Nach Oxidation wurden deutlich geringe Zugfestigkeiten von 60 MPa erreicht. Das entspricht einem Verlust von 84 %. Damit lag die Restfestigkeit auch deutlich niedriger als die der oxidierten Variante ohne Faserbeschichtung. Ebenfalls wurde eine stark veränderte Mikrostruktur beobachtet, die sehr gut mit den gemessenen Festigkeiten korreliert (Abb. 4.24). Im Bruchbild war kaum Faserpullout erkennbar. Schliffbilder zeigten, dass die pyC Schichten vollständig herausoxidiert waren. Der entstandene Spalt wurde durch SiO_2 gefüllt was entweder auf die Oxidation der Matrix oder die Oxidation der Faser zurückgeht. Die fehlende Gleitschicht hatte entsprechend einen negativen Einfluss auf Festigkeiten und Bruchdehnung. Trotz der niedrigen Werte nach Oxidation zeigen die sehr hohen Werte und Pulloutlängen, dass der SiC/SiCN Werkstoff durch eine weniger stark oxidierende Gleitschicht und damit die Ausrichtung hin zu einem WIC erheblich profitieren würde.

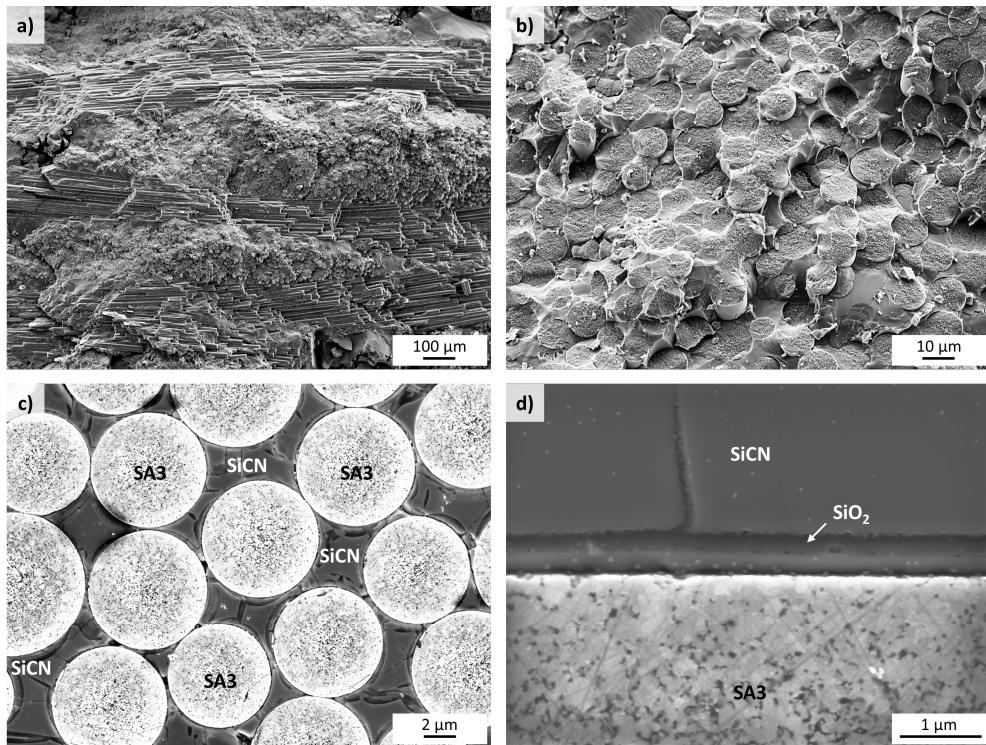


Abb. 4.24: SiC/SiCN mit dünner pyC Beschichtung im oxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.

Die Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Variante mit dicken Schichten sind mit 250 MPa und 0,32 % fast identisch zu den früheren Versuchen von Klatt et al. [141]. Das Bruchbild (Abb. 4.25a) unterscheidet sich erheblich von der Variante mit dünner Beschichtung (Abb. 4.23a). Anstatt Einzelfaserpullout zeigte die Variante mit dicken Schichten einen Bündelpullout, bzw. ein Ablenken des propagierenden Risses an der Oberfläche von Faserbündeln. Diese Rissumlenkung erreichte Längen von mehreren 100 μm bis zu mehreren mm. Die dicken Einzelschichten bildeten an der Bündeloberfläche durchgängige pyC Schichten aus, so dass der Riss an der Bündeloberfläche abgelenkt wurde anstatt ins Bündel vorzudringen. Diese sehr starke Ablenkung führte zum Versagen des Werkstoffs im Biegeversuch auf Schub. Innerhalb vom Bündel war nur geringer Pullout erkennbar. Im Schliff ist dicke und zusammenhängende Beschichtung erkennbar (Abb. 4.25). Trotz der hierdurch erschwerten Zugänglichkeit für das Polysilazan, zeigte die Matrix im Bündelbereich keine Infiltrationsdefekte. Wie auch bei der Variante ohne Beschichtung oder mit dünner Beschichtung wuchs die Matrix mehrlagig aufeinander auf, bis eine Anbindung der Matrix zur Faser erreicht wurde. Reaktionen der SiCN Matrix mit der Faserbeschichtung wurden auch hier nicht beobachtet. Die erreichte Zugfestigkeit geht demzufolge zum einen auf den niedrigen Faservolumengehalt zurück, aber auch auf die stark veränderte Rissablenkung. Daraus folgt, dass eine dünne pyC Schicht zu bevorzugen ist. Wie dick die von Schunk applizierte pyC Schicht sein

muss, um im System SiC/SiCN hohe Festigkeiten zu erreichen, lässt sich aber aus den Beobachtungen nicht schließen, hier sind weitere Versuche notwendig.

Die Oxidation führte zu einem deutlich veränderten Bruchbild. Die beschriebene Ablenkung des Risses an Bündeloberflächen wurde nicht mehr beobachtet (Abb. 4.26). Insgesamt wirkte das Bruchbild spröder, dennoch schien vereinzelt deutlicher Einzelfaserpullout vorhanden zu sein. Das Bruchbild spiegelte nicht unbedingt die erreichten sehr niedrigen Festigkeiten wider. In Schliffbildern zeigte sich, dass ähnlich zur Variante mit dünnen Schichten die pyC Schichten vollständig herausoxidiert waren. Am Rand der untersuchten CMCs waren die entstandenen Spalte mit SiO₂ gefüllt, zur Mitte hin sind die Spalte aufgrund des längeren Diffusionswegs für Sauerstoff meist offen geblieben. Die Oberflächen der SA3 Faser, wie auch die der Matrix zeigten dennoch Oxidation. Der beobachtete Einzelfaserpullout ging vor allem auf die durch den breiten Spalt sehr schlechte Anbindung der Faser an die Matrix zurück.

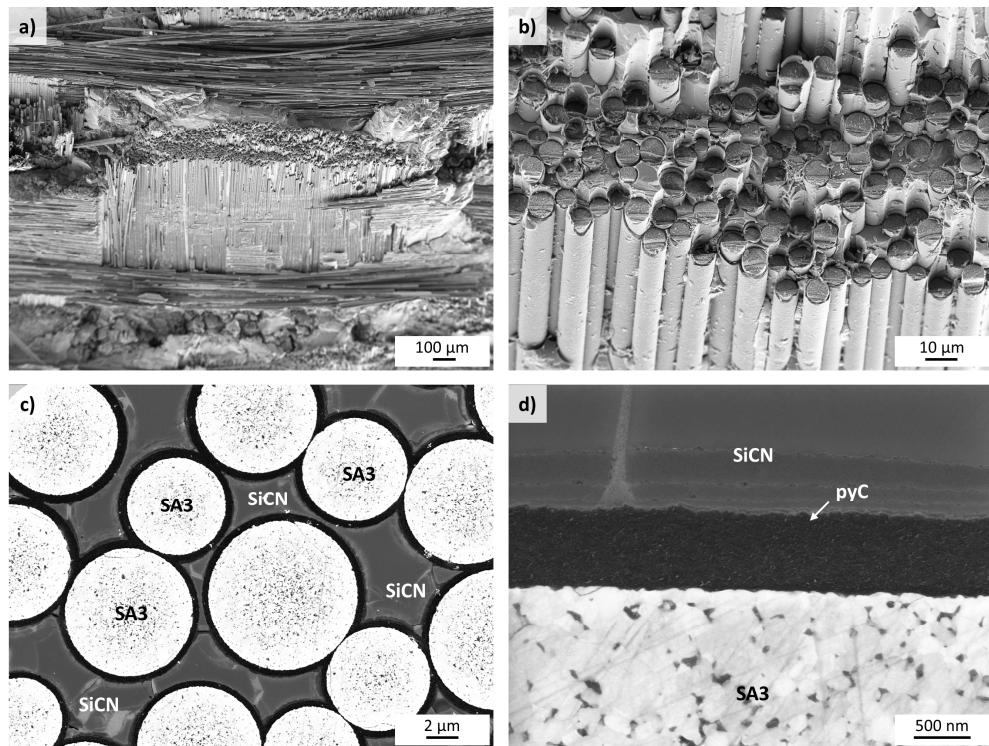


Abb. 4.25: SiC/SiCN mit dicker pyC Beschichtung im nichtoxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.

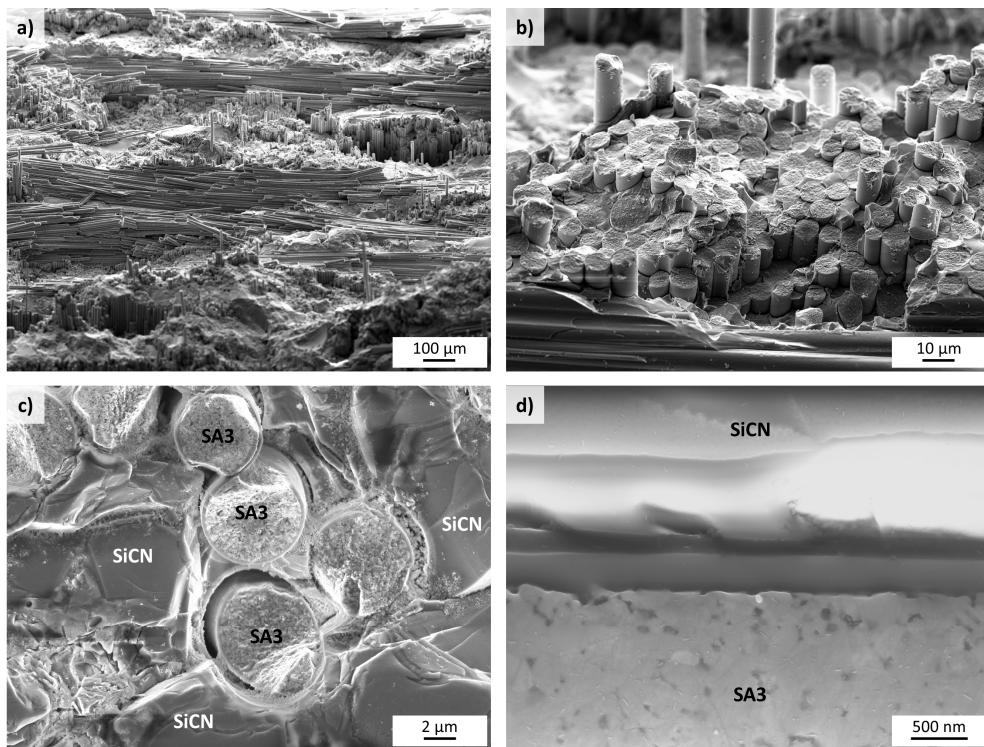


Abb. 4.26: SiC/SiCN mit dicker pyC Beschichtung im oxidierten Zustand: a) und b) Bruchflächen; c) und d) Schliffbilder.

4.2.3.4 UD Faserverstärkung

2D gewebebasierte CMCs haben die Eigenschaft, dass bei Belastung in 0 oder 90° Richtung nur die Hälfte der Fasern in Lastrichtung liegen. Die senkrecht zur Lastrichtung liegenden Fasern tragen kaum zur Festigkeit bei. Die Ondulation des Gewebes kann einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben. Zudem zeigen gewebebasierte PIP CMCs eine inhomogene Mikrostruktur hinsichtlich Poren- und Faserverteilung. UD Werkstoffe haben den Vorteil, dass diese Effekte nicht auftreten. Die Fasern wurden identisch zur Herstellung im Wickelverfahren mit einem Winkel von $\pm 0.38^\circ$ auf flache Graphitkerne mit planparallelen Oberflächen mit Abmessungen von 125x125 mm² gewickelt.

Vergleichbar zu den Versuchen an gewebebasiertem SiC/SiCN wurden Zugproben mit und ohne CVD-SiC Beschichtung hergestellt und im oxidierten und nicht-oxidierten Zustand getestet (Tab. 4.7 und Tab. 4.8). Es zeigte sich, dass es eine Korrelation zwischen der Menge an lastragenden Fasern und den gemessenen Festigkeiten und E-Moduln gibt. Der UD Werkstoff erreichte eine Zugfestigkeit von 478 MPa und lag somit erheblich über den Werten der bisher getesteten gewebebasierten Varianten. Der Wert lag um 47 % höher als bei der gewebebasierte Variante ohne Faserbeschichtung, 28 % höher als bei der Variante mit dünner pyC Beschichtung und sogar 91 %

höher als bei der Variante mit dicker pyC Beschichtung. Der E-Modul lag mit 206 GPa ebenfalls erheblich höher als bei den gewebebasierten Varianten. Hier liegt die Steigerung bei 55 %, 84 % und 93 %. Die Unterschiede zur UD Variante sind durch die unterschiedliche Menge an lasttragenden Fasern erklärbar. Im Vergleich zu den gewebebasierten Varianten ohne Beschichtung und mit dünner pyC Beschichtung ist der in Belastungsrichtung liegende Faservolumenanteil mehr als doppelt so hoch, zur Variante mit dicker pyC Beschichtung fast drei Mal so hoch. Der höhere E-Modul des CMCs geht auf den hohen E-Modul der SA3 Faser im Vergleich zur SiCN Matrix zurück. Die SA3 Faser hat einen E-Modul von 380 GPa, für monolithisches SiCN wurden E-Moduln im Bereich von 82-140 GPa berichtet [144].

Tab. 4.7: Biegefestigkeiten von UD faserverstärktem SiC/SiCN.

Prozess	Faser	Faser- beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	L/D	σ_{3PB} [MPa]	E-Modul [GPa]	ε [%]
PIP	SA3 UD	---	45	---	5	20	477 ± 173	174 ± 18	0,32 ± 0,09
PIP	SA3 UD	---	45	1200 °C 10h, DLR	5	20	298 ± 28	185 ± 14	0,21 ± 0,14
PIP + CVD-SiC	SA3 UD	---	45	---	5	20	638 ± 72	241 ± 24	0,42 ± 0,09
PIP + CVD-SiC	SA3 UD	---	45	1200 °C 10h, DLR	5	20	632 ± 188	263 ± 9	0,46 ± 0,19

Tab. 4.8: Zugfestigkeiten von UD faserverstärktem SiC/SiCN.

Prozess	Faser	Faser- beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	σ_{Zug} [MPa]	E-Modul [GPa]	ε [%]
PIP	SA3 UD	---	45	---	5	478 ± 85	206 ± 7	0,26 ± 0,02
PIP	SA3 UD	---	45	1200 °C 10h, DLR	5	271 ± 62	209 ± 12	0,16 ± 0,06
PIP + CVD-SiC	SA3 UD	---	45	---	5	520 ± 79	262 ± 49	0,23 ± 0,05
PIP + CVD-SiC	SA3 UD	---	45	1200 °C 10h, DLR	5	433 ± 89	226 ± 35	0,22 ± 0,03

Trotz der höheren Werte des UD-Werkstoffs zeigt sich, dass die Festigkeit und der E-Modul nicht gänzlich mit der Menge an belasteten Fasern korrelieren. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Faserperformance kann der Faserausnutzungsgrad FAG mit Hilfe der Zugfestigkeit des Composites σ_{Comp} , der Einzelfaserzugfestigkeit σ_{Faser} und des in Lastrichtung liegenden Faservolumenanteils FVG bestimmt werden:

$$FAG = \frac{\sigma_{Comp}}{\sigma_{Faser} \cdot FVG} \quad (39)$$

In der Gleichung wird die Zugfestigkeit der monolithischen Keramikmatrix als sehr klein gegenüber der Zugfestigkeit der Faser angenommen und deshalb vernachlässigt. Ebenfalls wird angenommen, dass die Fasern, die senkrecht zur Lastrichtung angeordnet sind, keinen Beitrag zur Zugfestigkeit des Composites leisten. Zur Berechnung des FAG von gewebebasierten Varianten fließt deshalb nur die Hälfte des Faservolumengehalts in die Berechnung ein. Der Faserausnutzungsgrad des UD Werkstoffs liegt mit 44 % deutlich unter den gewebebasierten Varianten (Abb. 4.27). Die Gewebevariante ohne Faserbeschichtung liegt bei 65 %, die beiden pyC beschichteten Varianten bei 76 und 63 %. Eine weitere unterscheidende Kenngröße der Werkstoffe ist die Bruchdehnung. Diese variiert zwischen UD und 2D deutlich. Während der UD Werkstoff eine Bruchdehnung von nur 0,26 % erreichte, verhalf die dünne pyC Schicht zu einer Bruchdehnung von 0,42 %. Auch hier zeigt sich, wie stark der Werkstoff von einer schwachen Interphase profitieren kann.

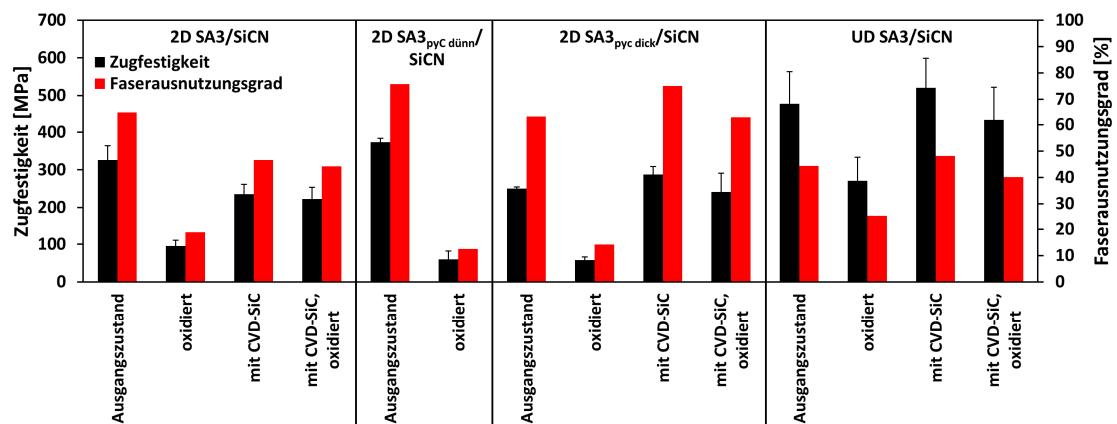


Abb. 4.27: Vergleich der Zugfestigkeiten und Faserausnutzungsgrade von SA3/SiCN mit- und ohne pyC Faserbeschichtung sowie UD- und 2D Faserverstärkung.

Nach Oxidation des Werkstoffs bei 1200 °C verschoben sich die Verhältnisse. Hier erreichte der UD Werkstoff noch vergleichsweise hohe Zugfestigkeiten von 271 MPa, während die gewebebasierten Varianten alle unter 100 MPa lagen. Auch der Faserausnutzungsgrad lag mit 25 % deutlich über dem anderer Varianten.

Im Bruchbild zeigte sich im nichtoxidierten Zustand eine stark zerklüftete Mikrostruktur (Abb. 4.28). Im Gegensatz zu den Gewebevarianten verlief der Riss nicht senkrecht zur Oberfläche, sondern wandert in einem Zick-Zack Muster mit Auslenkungen im cm-Bereich durch den Werkstoff. Einzelne Bündel waren nicht differenzierbar, sondern bildeten zusammenhängende Spitzen. Der Einzelfaserpullout erreichte sehr unterschiedliche Längen von mehreren μm bis zu mehreren 100

um. Im Bruchbild der oxidierten Variante zeigt sich der Grund für die höhere Restfestigkeit und den höheren Faserausnutzungsgrad (Abb. 4.29). Die UD-Proben waren nur im Randbereich versprödet, während der Kern einen mit der nichtoxidierten Varianten vergleichbaren Pullout zeigte. Der versprödeten Bereich verlief mit einigen Schwankungen parallel zur Oberfläche und erreichte Tiefen von mehreren 100 μm . Der Werkstoff profitiert im Vergleich zu den gewebebasierten Proben von der in UD Richtung gerichteten Porosität. Das CT Bild zeigt, dass der UD Werkstoff keine erkennbare Porosität senkrecht zur Faserrichtung aufweist (Abb. 4.9). Daraus folgt, dass die Zugänglichkeit von Sauerstoff zum Probenkern stark verringert ist. Trotz diesem für den UD Werkstoff vorteilhaften Verhalten ist allerdings nicht auszuschließen, dass bei längeren Oxidationszeiten auch der Kern verspröden könnte. Anhand der Versuche kann geschlossen werden, dass die Zugänglichkeit für Sauerstoff in den Werkstoff über Porenkanäle entscheidend für die Oxidationsbeständigkeit des SiC/SiCN Werkstoffs ist.

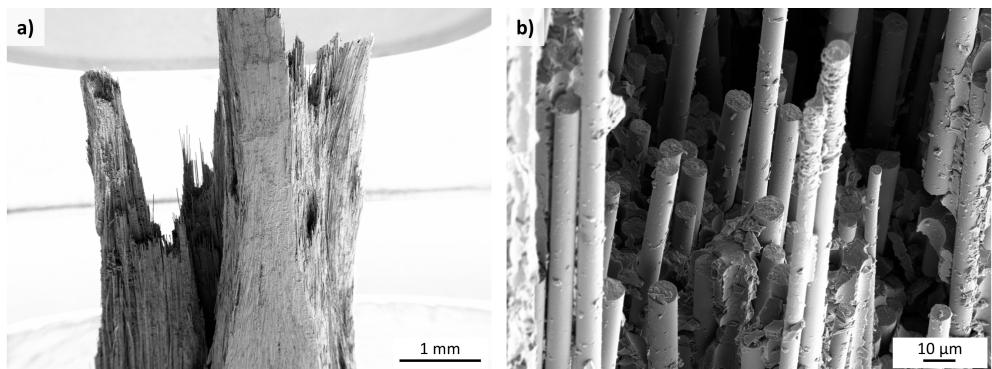


Abb. 4.28: Bruchfläche eines nichtoxidierten UD faserverstärkten SiC/SiCN.

Die Biegefestigkeit des UD Werkstoffs war mit 477 MPa in nichtoxidierten Zustand relativ niedrig. In einem vergleichbaren Versuch mit dem zum PSZ10 sehr ähnlichen Precursor PSZ20 wurden im 3P-Biegeversuch durchschnittliche Festigkeiten von 1021 ± 156 MPa erreicht [145]. Auch die Bruchdehnung lag mit $0,69 \pm 0,15$ % mehr als doppelt so hoch wie die der PSZ10 basierten Variante. Die deutlich niedrigeren Werte gehen allerdings sehr wahrscheinlich nicht auf PSZ10 zurück, sondern auf einen während der Herstellung aufgetretenen Infiltrationsschaden. So kam der Precursor während einer der Infiltration im RTM Gesenk mit einer größeren Menge Wasser in Kontakt, was zu einer starken Reaktion führte. Da die Gesenktdichtungen gerissen waren und starke Rauchbildung beobachtet wurde, ist anzunehmen, dass es bei der Reaktion zu einer deutlichen Überhöhung des Drucks und der Temperatur im Gesenk gekommen ist. Die genauen Bedingungen sind unbekannt. Hierbei wird eine große Schwachstelle des PIP Verfahrens ersichtlich. Aufgrund des Hintereinanderschaltens von vielen Herstellungszyklen kann ein einzelner Fehler nicht wieder korrigiert werden und kann zu Werkstoffen mit stark schwankenden Eigenschaften führen.

Nach Oxidation reduzierte sich die Biegefestigkeit des PSZ10 basierten UD Werkstoffs auf 298 MPa. Somit behält der UD-Werkstoff eine hohe Restfestigkeit und verhält sich im Biegeversuch ähnlich zum Zugversuch. UD Proben, die zusätzlich mit einer CVD-SiC Schicht ausgestattet waren, zeigten mit 638 MPa eine deutlich bessere Biegefestigkeit. Nach Oxidation verblieb die Festigkeit mit 632 MPa auf fast unverändert hohem Niveau. Die CVD Schicht konnte also vergleichbar mit den anderen CVD beschichteten Proben den Werkstoff erfolgreich gegen Sauerstoff abschirmen. Ob die insgesamt sehr hohen Biegefestigkeiten der CVD beschichteten UD Varianten durch die zusätzliche Beschichtung erreicht werden, ist allerdings fraglich. Einerseits könnte sich der beschriebene Infiltrationsschaden lokal unterschiedlich auf die CMCs ausgewirkt haben, andererseits zeigte der Werkstoff sehr hohe Festigkeits-Standardabweichung, was die unterschiedlichen Werte erklären könnte (Tab. 4.7).

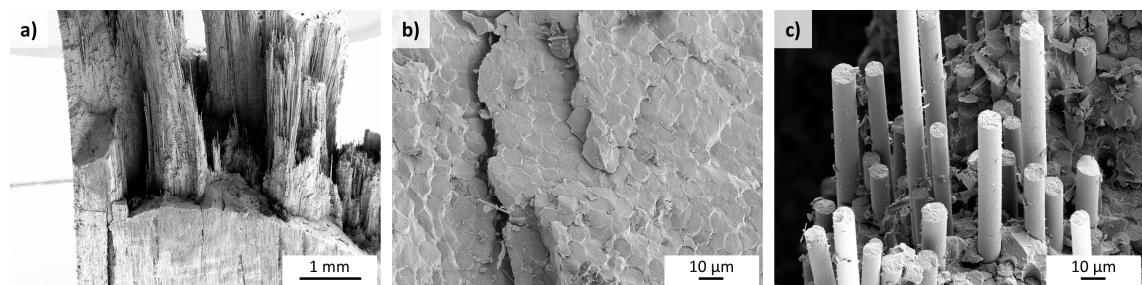


Abb. 4.29: Bruchflächen eines oxidierten UD faserverstärkten SiC/SiCN: a) Übersichtsbild; b) verspröder Randbereich, c) schadenstoleranter Kern.

4.2.3.5 Langzeitauslagerung am Fraunhofer IKTS

Die bisher durchgeführten Oxidationsversuche an Luft bei 1200 °C ermöglichen einen sehr guten Ersteindruck der Oxidationsbeständigkeiten der unterschiedlichen CMCs. Aufgrund der Zielsetzung einen Werkstoff zu entwickeln, der auch unter Triebwerksbedingungen langzeit-oxidationsbeständig ist, wurden Versuche am Fraunhofer IKTS in einem Heißgasprüfstand durchgeführt [146]. Unter wasserhaltiger Atmosphäre mit 1 bar Druck ($p_{H2O} = 0,16$ bar) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 m/s wurden ausgewählte Proben 100 Stunden bei 1200 °C oxidiert. Nach jeweils 25, 50 und 100 Stunden wurden die Proben gewogen, um Massenveränderungen festzuhalten. Der Prüfstand ermöglicht die Oxidation von Proben mit maximalen Abmessungen von 36x9x2,5 mm³. Insgesamt vier Varianten wurden ausgewählt: der UD- und gewebebasierte Werkstoff ohne Faserbeschichtung, sowie die beiden pyC-beschichteten gewebebasierten Werkstoffe. Aufgrund der Erkenntnis, dass ein zusätzliches EBC zum Erhalt der Festigkeiten der SiC/SiCN Werkstoffe vorteilhaft ist, wurden alle Varianten mit einer CVD-SiC Schicht ausgestattet. Die während des Versuchs aufgezeichneten Massenänderungen der Proben

zeigte, dass die Variante mit dicken pyC Schichten sehr starke Massenverluste aufwies. Die anderen drei Varianten zeigten einen leichten Massenzuwachs.

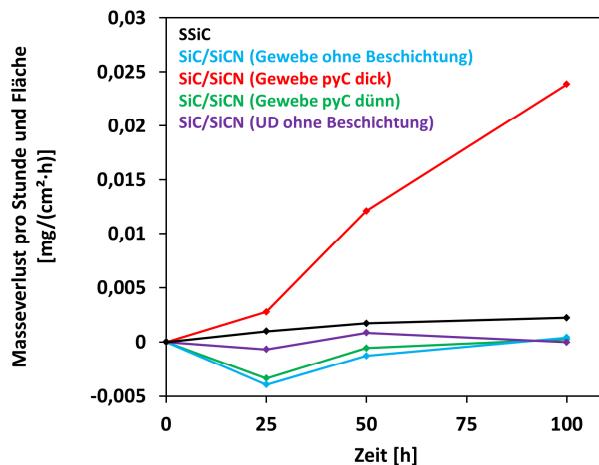


Abb. 4.30: Massenverlust pro Stunde und Fläche von SiC/SiCN Proben im Vergleich zu einem dichten, monolithischen SSiC im Heißgasprüfstand des Fraunhofer IKTS.

Da die Proben mit einer Länge von 36 mm zu kurz waren um DIN-Norm gerecht mit einem L/D Verhältnis von 20 getestet zu werden, wurde ein L/D-Verhältnis von 10 gewählt. Um trotz des veränderten L/D-Verhältnisses aussagekräftige Vergleichswerte zu erhalten, wurde neben den im Heißgasprüfstand oxidierten Proben die gleiche Anzahl an Proben mit gleichen Abmessungen und CVD-SiC Schicht im nichtoxidierten Zustand getestet. Die Biegefestigkeiten der vier Werkstoffe lagen allesamt auf sehr hohem Niveau von etwa 500 MPa (Tab. 4.9). Nur die Variante mit dicken pyC Schichten lag mit 432 MPa etwas niedriger. Auffällig ist, dass die beiden pyC Varianten deutlich von der zusätzlichen CVD Schicht oder dem kleineren L/D Verhältnis profitieren können.

Nach Oxidation verzeichnete nur die Variante mit dicker pyC Schicht einen deutlichen Festigkeitsverlust. Oberflächlich zeigten alle vier Varianten eine glänzende, glatte Struktur ohne visuell erkennbare Unterschiede. Die SiC/SiCN Variante mit dicken pyC Schichten wies einen erheblichen Massenverlust auf, während die Masse der anderen Varianten nahezu konstant blieb. Mit hoher Wahrscheinlichkeit schirmte die CVD-SiC Schicht das Composite nicht überall vollständig ab. Die SiC Schicht kann aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Schicht zum Substrat Risse aufweisen. Des Weiteren stellen die Auflagepunkte während des CVD-Beschichtungsprozesses mögliche Fehlerquellen dar, da unbeschichtete Stellen das Vordringen von Sauerstoff zum Substrat begünstigen.

Tab. 4.9: Biegefestigkeiten von SiC/SiCN mit CVD-SiC EBC im nichtoxidierten und im Heißgasprüfstand des Fraunhofer IKTS oxidierten Zustand.

Prozess	Faser	Faser- beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	L/D	σ_{3PB} [MPa]	E-Modul [GPa]	ε [%]
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	pyC dünn	41	---	4	10	502 ± 153	183 ± 59	0,55 ± 0,19
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	pyC dünn	41	1200 °C 100h, IKTS	4	10	597 ± 21	210 ± 23	0,63 ± 0,08
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	pyC dick	32	---	4	10	432 ± 92	183 ± 21	0,47 ± 0,21
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	pyC dick	32	1200 °C 100h, IKTS	4	10	225 ± 156	102 ± 57	0,31 ± 0,27
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	---	42	---	4	10	523 ± 71	196 ± 4	0,50 ± 0,08
PIP + CVD-SiC	SA3 Gewebe	---	42	1200 °C 100h, IKTS	4	10	580 ± 49	198 ± 18	0,63 ± 0,08
PIP + CVD-SiC	SA3 UD	---	45	---	4	10	496 ± 126	249 ± 5	0,36 ± 0,03
PIP + CVD-SiC	SA3 UD	---	45	1200 °C 100h, IKTS	4	10	509 ± 138	245 ± 20	0,40 ± 0,07

Die Bruchflächen nach Oxidation sind in Abb. 4.31 dargestellt. Die Variante mit dicker pyC Schicht zeigte ein sehr deutliches Sprödbruchversagen, Faserpullout war kaum vorhanden. Der starke Massenverlust der Variante mit dicker pyC Schicht kann auf die Oxidation der Schicht zurückgeführt werden. Aufgrund der sehr breiten Schichten konnte Sauerstoff relativ einfach durch den gesamten Werkstoff vordringen und eine deutliche Versprödung begünstigen. Die anderen drei Varianten zeigten nach Oxidation vergleichbare oder teils höhere Festigkeiten sowie vergleichbare Bruchbilder mit Pulloutlängen von teilweise mehreren 100 µm. Die Versuche zeigen, dass PIP basierte SA3/SiCN Werkstoffe im Hochtemperaturlangzeitversuch bei Beaufschlagung von 1200 °C für 100 Stunden stabil bleiben und sowohl im mechanischen Test, als auch im Bruchbild keine Versprödung aufweisen. Es zeigte sich aber auch, dass ein gut abschirmendes EBC essentiell für den Hochtemperatureinsatz von SA3/SiCN in wasserhaltiger Atmosphäre ist.

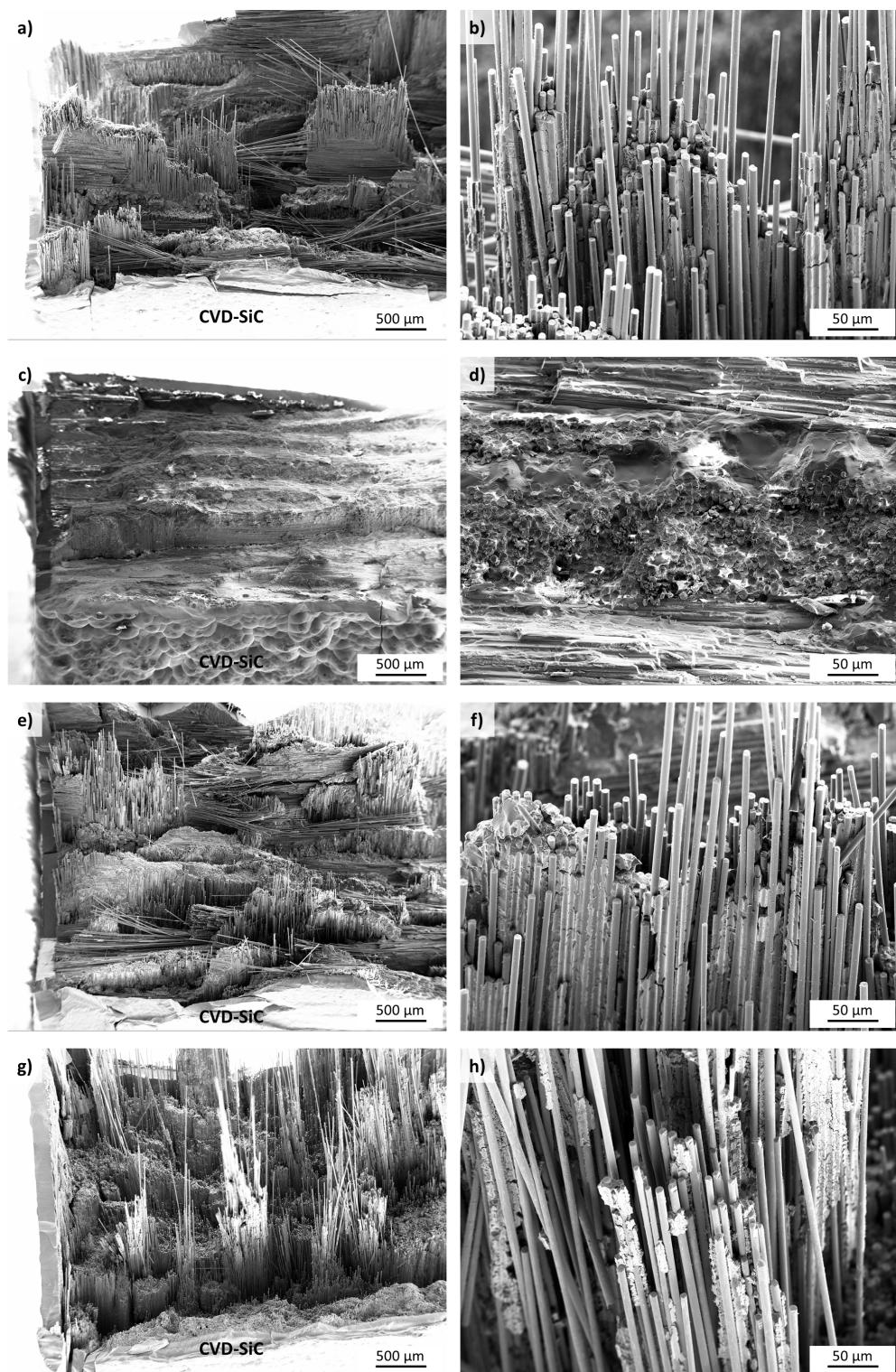


Abb. 4.31: Bruchflächen der SiC/SiCN CMCs nach dem Hochtemperaturkorrosionsversuch: a) und b) Gewebe mit dünner pyC Faserbeschichtung; c) und d) Gewebe mit dicker pyC Faserbeschichtung; e) und f) Gewebe ohne Faserbeschichtung; g) und h) UD Faserverstärkung ohne Faserbeschichtung.

4.2.4 Übertragung des PIP Verfahrens mit PSZ10 auf andere Fasertypen

Aufgrund des veränderten RTM-Aufbaus und der durch Verwendung von Dicumylperoxid verbesserten PIP Prozesses und der daraus resultierenden erfolgreichen Herstellung der SA3/SiCN CMCs wurde der PIP Prozess auf weitere Fasertypen übertragen. So wurde untersucht, ob der Prozess auch mit anderen Fasern kompatibel ist und wie die mit der SA3 Faser erreichten Festigkeiten einzuordnen sind. Ausgewählt wurde die im Vergleich zur SA3 Faser erheblich kostengünstigere Tyranno ZMI SiC Faser (UBE Industries Ltd., Japan) sowie die PAN-basierte T800H Faser (Toray Industries Inc., Japan) und die Pech-basierte XN90 Kohlenstofffaser (Nippon Graphite Fiber Co., Japan) (Tab. 4.10).

Neben der für CMCs typischen Verstärkung mit C- und SiC Fasern wurden mit Wolfram- und Molybdänsfasern (Osram GmbH, Deutschland) zwei experimentelle Metallfasern ausgewählt und erstmalig als Faserverstärkung von SiCN verwendet. Wolfram und Molybdän sind Refraktärmetalle mit hohen Schmelztemperaturen und guter Korrosionsbeständigkeit. Insbesondere Wolframfasern besitzen eine hohe Zugfestigkeit und ein deutlich ausgeprägtes duktiles Verhalten. Als Faserverstärkung wurden sie bereits in W/W Composites verwendet [147]. Wolframfasern werden durch Walzen und Drahtziehen hergestellt und gegenwärtig vor allem als Filament in Automobilscheinwerfern verwendet [148].

Vor kurzem war es Mileiko et al. gelungen Mo-Faser verstärkte Oxid-Matrix CMCs herzustellen [149]. Aufgrund der niedrigen Ausdehnungskoeffizienten von W und Mo ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 25°C) [150] sind beide Fasern interessant als Verstärkung von nichtoxidischen Keramiken mit ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten. Solche W- und Mo/non-ox Kombinationen haben bisher wenig Beachtung gefunden. Die Verwendung von hochduktilen Metallfasern könnte das für CMCs erwünschte quasiduktile Bruchverhalten durch zusätzliche Einschnürungseffekte der Metallfasern weiter verbessern.

Die fünf verschiedenen Fasern wurden identisch zur Herstellung der SA3 UD Composites im Wickelverfahren auf flache Graphitkerne mit planparallelen Oberflächen mit Abmessungen von $125 \times 125 \text{ mm}^2$ gewickelt. Die ZMI, T800H, W und Mo Fasern wurde identisch zur SA3 Faser mit einem Winkel von $\pm 0,38^\circ$ gewickelt, die XN90 Fasern wurden aufgrund der großen Breite des Faserbündels mit $\pm 1^\circ$ gewickelt. Abgesehen von der XN90 Faser ließen sich alle Fasern gut verwickeln. Die XN90 Faser zeigte nach dem Wickeln eine erhebliche Schädigung, vor allem an den gekrümmten Rändern des Wickelkerns waren Filamente gebrochen und standen von der Preform ab. Die unterschiedliche Handhabbarkeit der Fasern geht auf die Fasereigenschaften zurück. So lässt sich die Schädigung der XN90 Fasern mit deren hohem E-Modul und der geringen Bruchdehnung erklären, was zur Folge hatte, dass viele Fasern am Radius des Wickelkerns gebrochen sind.

Tab. 4.10: Verwendete SiC-, C-, und Metallfasern im Vergleich. [135, 151, 152]

Fasertyp	SiC	SiC	C (PAN)	C (Pech)	W	Mo
	Tyranno ZMI	Tyranno SA3	T800H	XN-90-60s	BSD-OG-1020452 80100	MOA-B61446 01XX42
Hersteller	UBE Industries Ltd.	UBE Industries Ltd.	Toray Industries Inc.	Nippon Graphite Fiber Co.	Osram GmbH	Osram GmbH
Durchmesser	µm	11	7,5	5	10	150
Filamente/Bündel		800	1600	6000	6000	1
E-Modul	GPa	195	380	294	860	400
Zugfestigkeit	MPa	3400	2400	5490	3430	2780
Bruchdehnung	%	1,7	0,7	1,9	0,4	1,85
Dichte	g/cm³	2,48	3,1	1,81	2,19	
Ausdehnungskoeffizient	10⁻⁶/K	4,0	4,5	-0,56	-1,5	
Thermische Leitfähigkeit	W/mK	2,5	65	35,1	500	
Oberfläche		glatt	rauh	Rillen	glatt	glatt

Der nachfolgende Matrixaufbau mit PSZ10 erfolgte bei allen Varianten problemlos. Von den Varianten mit SiC- und C-Fasern wurden Zugproben erstellt und zum Teil analog zu Kap. 4.2.3.2 mit CVD-SiC beschichtet und bei 1200 °C für 10 Stunden oxidiert. Bei den Varianten mit Metallfasern konnten keine Werte für den oxidierten Zustand erhalten werden, da die Proben im Oxidationsversuch zerstört wurden. Eine Beschichtung der Metallvarianten mit CVD-SiC war anlagenbedingt ebenfalls nicht möglich. Die erreichten Zugfestigkeiten und Faserausnutzungsgrade sind in Abb. 4.32 dargestellt. Eine vollständige Übersicht über die mechanischen Eigenschaften der unterschiedlichen Varianten ist in Tab. 4.11 dargestellt.

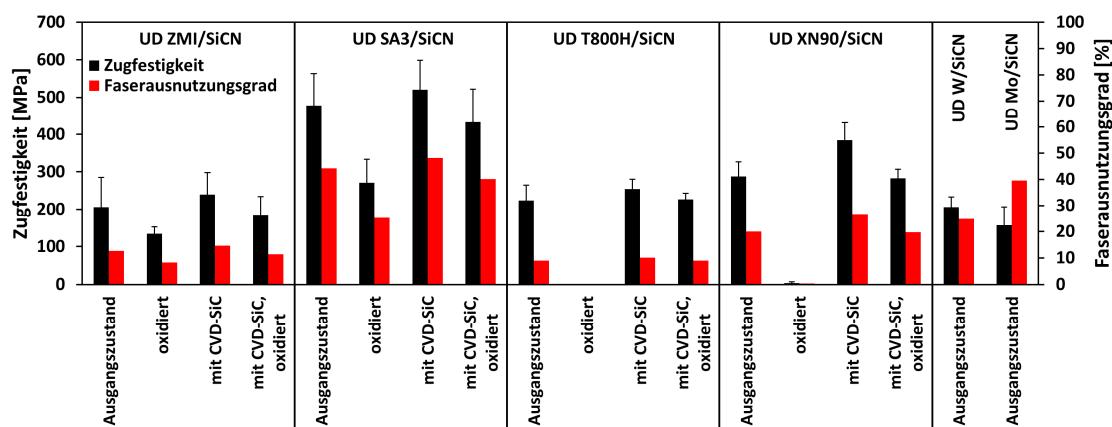


Abb. 4.32: Vergleich der Zugfestigkeiten und Faserausnutzungsgrade von mit verschiedenen Fasern unidirektional verstärktem SiCN.

Tab. 4.11: Zugfestigkeiten von, mit verschiedenen Fasern, unidirektional verstärktes SiCN.

Prozess	Faser	Faser- beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	σ_{Zug} [MPa]	E-Modul [GPa]	ε [%]
PIP	ZMI UD	---	48	---	5	206 ± 79	145 ± 3	0,14 ± 0,05
PIP	ZMI UD	---	48	1200 °C 10h, DLR	5	134 ± 18	148 ± 3	0,09 ± 0,01
PIP + CVD-SiC	ZMI UD	---	48	---	5	239 ± 59	168 ± 44	0,17 ± 0,06
PIP + CVD-SiC	ZMI UD	---	48	1200 °C 10h, DLR	5	185 ± 49	173 ± 16	0,13 ± 0,06
PIP	SA3 UD	---	45	---	5	478 ± 85	206 ± 7	0,26 ± 0,02
PIP	SA3 UD	---	45	1200 °C 10h, DLR	5	271 ± 62	209 ± 12	0,16 ± 0,06
PIP + CVD-SiC	SA3 UD	---	45	---	5	520 ± 79	262 ± 49	0,23 ± 0,05
PIP + CVD-SiC	SA3 UD	---	45	1200 °C 10h, DLR	5	433 ± 89	226 ± 35	0,22 ± 0,03
PIP	T800H UD	---	46	---	5	224 ± 40	182 ± 10	0,13 ± 0,03
PIP	T800H UD	---	46	1200 °C 10h, DLR	5	-	-	-
PIP + CVD-SiC	T800H UD	---	46	---	5	254 ± 26	159 ± 14	0,19 ± 0,02
PIP + CVD-SiC	T800H UD	---	46	1200 °C 10h, DLR	5	226 ± 17	124 ± 18	0,20 ± 0,02
PIP	XN90 UD	---	42	---	5	288 ± 39	275 ± 22	0,12 ± 0,03
PIP	XN90 UD	---	42	1200 °C 10h, DLR	5	4 ± 3	67 ± 27	0,01 ± 0,01
PIP + CVD-SiC	XN90 UD	---	42	---	5	384 ± 47	226 ± 20	0,19 ± 0,03
PIP + CVD-SiC	XN90 UD	---	42	1200 °C 10h, DLR	5	283 ± 24	209 ± 17	0,20 ± 0,01
PIP	W/UD	---	30	---	5	206 ± 27	172 ± 19	0,13 ± 0,02
PIP	Mo/UD	---	24	---	5	156 ± 50	144 ± 7	0,16 ± 0,09

Die teils erheblich unterschiedlichen Werte machen deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften der CMCs stark von der verwendeten Faser abhängig sind. Dennoch zeigte sich auch, dass die gemessenen Werte der CMCs nicht zwingend mit mechanischen Eigenschaften der Fasern korrelieren müssen. Lediglich die E-Moduln der Fasern spiegeln sich in den E-Moduln der CMCs wieder, die Festigkeiten und Bruchdehnungen korrelieren nicht. Von allen UD Varianten ist die Zugfestigkeit der Variante mit SA3 Fasern mit 478 MPa am höchsten, obwohl die Einzelfaserzugfestigkeit nur 2400 MPa beträgt. Im Vergleich hierzu erreichte der T800H verstärkte Werkstoff eine Zugfestigkeit von 224 MPa, während die Einzelfaserzugfestigkeit 5490 MPa beträgt, also mehr als doppelt so hoch ist wie die der SA3 Faser. Dieses Verhalten zeigte sich auch in den

ermittelten Bruchdehnungen. Der SA3 basierte Werkstoff erreichte eine Bruchdehnung von 0,26 %, der T800H basierte Werkstoff nur etwa die Hälfte. Die Einzelfaserbruchdehnungen lagen hingegen bei 0,7 % für die SA3 und 1,9 % für die T800H Faser. Das Composite mit der ZMI Faser hatte mit 206 MPa eine noch niedrigere Festigkeit, das Composite mit der XN90 Faser erreichte einen mittleren Wert von 288 MPa. Die geringsten Zugfestigkeiten wurden mit den metallfaserverstärkten CMCs erreicht. Der W/SiCN Werkstoff erreichte 206 MPa, der Mo/SiCN Werkstoff 156 MPa. Die Bruchdehnung von Mo/SiCN war mit 0,16 % höher als die von W/SiCN. Zu beachten ist hierbei, dass die beiden Werkstoffe einen Faservolumengehalt von nur 25, bzw. 30 % nach Herstellung hatten, die Faservolumengehalte der anderen CMCs lagen mit 42-48 % deutlich höher. Repräsentative Spannungs-Dehnungskurven der unterschiedlichen CMCs sind in Abb. 4.33 dargestellt. Die Berechnung der Dehnungswerte erfolgte mit Dehnungsmessstreifen. Auffällig ist der deutlich nicht-lineare Verlauf der Mo/SiCN-Kurve im Vergleich zu den anderen CMCs.

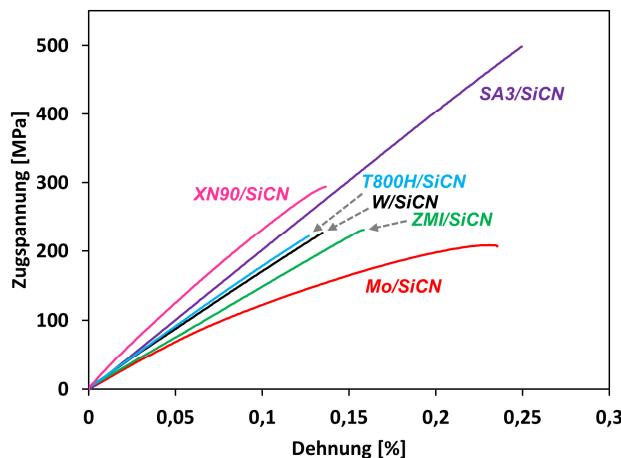


Abb. 4.33 Repräsentative Spannungs-Dehnungs Kurven von Zugversuchen an ZMI-, SA3-, T800H-, XN90-, W- und Mo-verstärktem SiCN.

Die verschiedenen Varianten wurden ebenfalls identisch zu den bisherigen Werkstoffen bei 1200 °C für 10 Stunden an Luft oxidiert. Die ZMI faserverstärkten CMCs zeigten ähnlich zu den Versuchen mit SA3 Fasern deutlich verschlechterte Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen. Der E-Modul verblieb auf einem ähnlichen Niveau. Die kohlenstofffaserverstärkten CMCs waren nach Oxidation stark versprödet, was dazu führte, dass die meisten Proben bei Einspannen in die Zugprüfmaschine noch vor dem Test gebrochen sind. Für die metallfaserverstärkten CMCs konnten ebenfalls keine Werte für den oxidierten Zustand ermittelt werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Performance der verschiedenen Fasern wurde der Faserausnutzungsgrad bestimmt (Abb. 4.32). Im Fall der unbeschichteten CMCs ohne Oxidation würden für die ZMI- und SA3-Varianten Faserausnutzungsgrade von 12,6 und 44,3 % erreicht. Die T800H und XN90

Varianten erreichten Ausnutzungsgrade von 8,9 und 20,0 %. Der Faserausnutzungsgrad ist für die ZMI- und T800H-basierten Werkstoffe sehr niedrig. Der SA3 verstärkte Werkstoff hatte den höchsten Faserausnutzungsgrad. Die W- und Mo-Varianten erreichten Werte von 24,7 und 38,9 %. Dies ist eine sehr gute Performance im Vergleich zu den anderen Varianten. Aufgrund des hier eher niedrigen Faservolumengehalts ist anzunehmen, dass höhere Faservolumengehalte vergleichbar zu den CMCs mit SiC- und C-Fasern zu deutlich höheren Festigkeiten führen würden. Verschiedene Gründe für die unterschiedlichen Ausnutzungsgrade können unterschieden werden. Einerseits ist unbekannt ob, bzw. wie stark der Wickelprozess die Fasern geschädigt hatte. Vom visuellen Eindruck waren nur die XN90 Fasern geschädigt. Zum besseren Verständnis der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften wurden REM-Bilder von Schlitzen und Bruchflächen erstellt (Abb. 4.34).

Die REM-Bilder zeigten, dass viele XN90 Fasern mit SiCN Matrix gefüllt waren. Herstellungsbedingt kann die XN90 Faser einen hohlen Kern aufweisen, der im Infiltrationsprozess mit Polysilazan gefüllt wurde. Viele XN90 Fasern zeigten auch einen Riss in der Oberfläche. Aufgrund der beobachteten deutlichen Schädigung der Faser durch den Wickelprozess sowie den Rissen in der Faseroberfläche wurde vermutlich der Hohlraum in den Fasern für das Polysilazan zugänglich. Je nach Faser wurden sehr unterschiedliche Bruchflächen beobachtet. Die Werkstoffe mit den höchsten Festigkeiten, SA3- und XN90- basiert, zeigten den stärksten Faserpullout. Insbesondere die XN90 Faser zeigte einen erheblichen Pullout, dennoch ist der Faserausnutzungsgrad niedriger als bei der SA3 Faser. Womöglich geht dies auf die beobachtete Faserschädigung der XN90 Faser zurück. Im Vergleich dazu war der Pullout der ZMI- und T800H Variante eher klein, was ebenfalls sehr gut mit den erzielten Festigkeiten korreliert. W/SiCN zeigte sehr starkes Sprödbruchverhalten, auch wurde keine metallische Einschnürung beobachtet. Mo/SiCN hingegen zeigte Faserpullout. Nach Oxidation zeigen die Bruchflächen ein ausgeprägtes Sprödbruchverhalten. Mit SA3 Faserverstärkung wurde auch nach Oxidation ein schadenstoleranter Kern erhalten. Mit ZMI Faserverstärkung zeigte die Bruchfläche schon vor Oxidation nur geringen Pullout, nach Oxidation war der Werkstoff noch stärker versprödet. Bei Kohlenstofffaserverstärkung wurden die Fasern allmählich durch Luftsauerstoff herausoxidiert. Aufgrund der Langfaserverstärkung gab es keine vollständig von der Matrix gekapselten Fasern, so dass der Sauerstoff abgesehen von Matrixspalten über große Distanzen durch die durch Oxidation entstandenen Faserhohlräume transportiert werden konnte. Die oxidierten metallfaserverstärkten CMCs waren so stark zersetzt, dass eine REM-Präparation nicht möglich war. Die CMCs mit CVD-SiC Beschichtung zeigten im Herstellungszustand leicht höhere Festigkeiten verglichen mit den Varianten ohne Beschichtung. Nach Oxidation wurde eine Verringerung der Festigkeiten beobachtet, diese Verringerung war allerdings erheblich geringer als bei den unbeschichteten Varianten. Die E-Moduln verblieben auf einem ähnlichen Niveau.

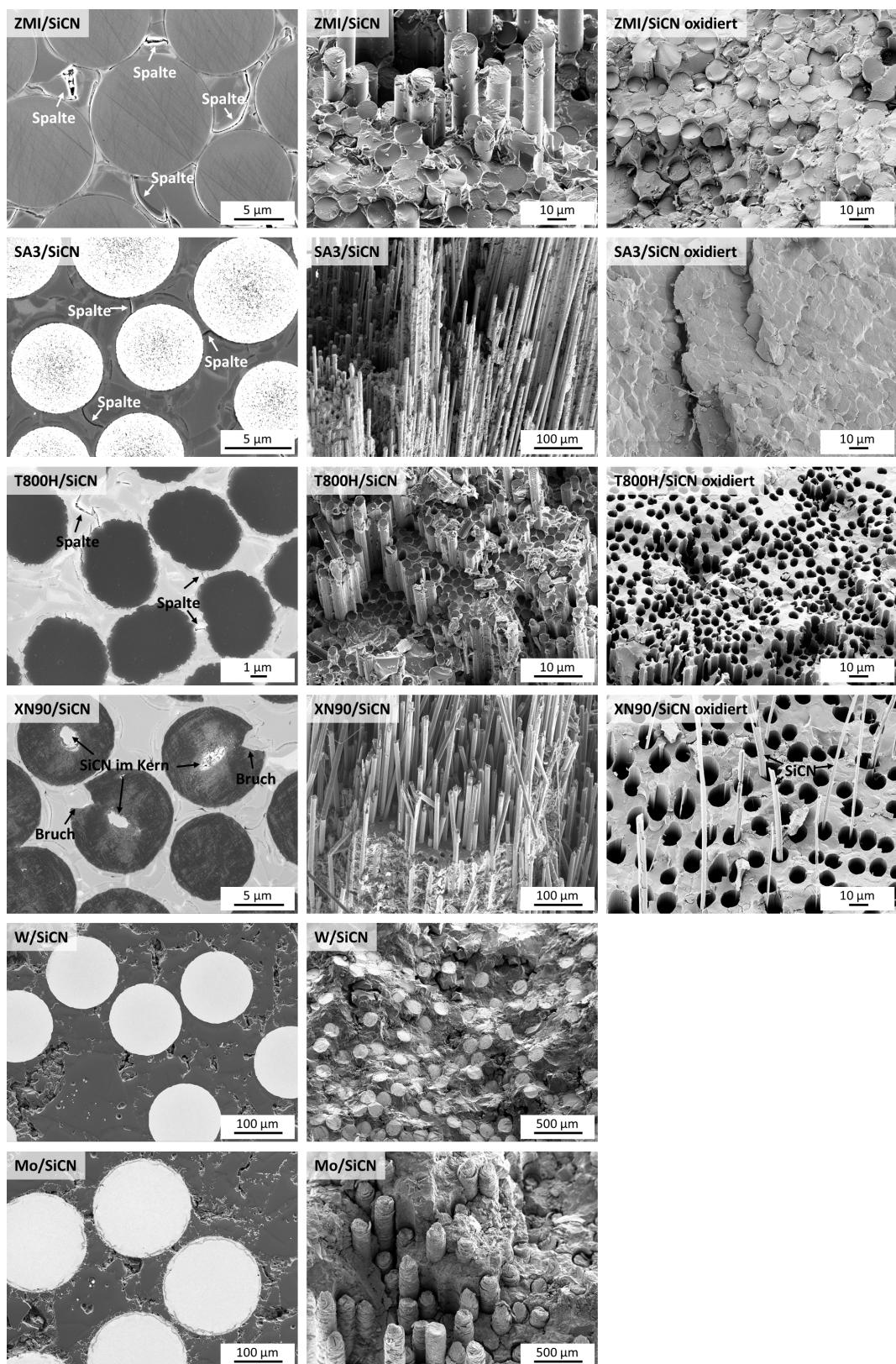


Abb. 4.34: Mikrostrukturbilder von ZMI-, SA3-, T800H-, XN90-, W- und Mo-verstärktem SiCN im Schliff, Bruchflächen im Herstellungszustand und Bruchflächen nach Oxidation bei 1200 °C für 10h an Luft. Von W/SiCN und Mo/SiCN konnten keine Bilder nach Oxidation generiert werden.

Unbekannt ist, ob der PIP Prozess einzelne Fasern degradieren kann. Mithilfe von REM Bildern wurden die Faser/Matrix Interfaces nach Auffälligkeiten untersucht (Abb. 4.35). Im Fall der SiC- und C-Faser basierten CMCs konnten keine Auffälligkeiten in der Matrix, den Fasern oder am Faser-Matrix Interface beobachtet werden. Die Matrix war dicht, zeigte wie bereits beobachtet durch die Infiltrationszyklen einen mehrlagigen Aufbau parallel zur Faseroberfläche. Insbesondere die SiC- und der T800H-faserverstärkten Werkstoffe zeigten Spalten in der Matrix, die häufig senkrecht zur Faseroberfläche verliefen. Die W- und Mo-Composites unterschieden sich grundsätzlich von den anderen Varianten, dass die Abstände der Fasern untereinander aufgrund der vergleichsweise großen Faserdurchmesser und dem niedrigen Faservolumengehalt größer waren. Die Metallfasern zeigen im Schliff starke Auffälligkeiten an der Faseroberfläche.

Generell ist der PIP Prozess mit Polysilazanen ein eher sanfter Prozess zum Aufbau einer keramischen Matrix. Während Aushärtung und Pyrolyse werden Gase wie NH_3 , CH_4 oder H_2 freigesetzt [56]. Die Gasbildung ist bei 700 °C weitestgehend abgeschlossen. Eine Reaktion der gebildeten Gase mit den SiC- und C-Fasern ist eher unwahrscheinlich. Die Herstellungstemperatur aller CMCs lag bei 1300 °C. Die Temperatur ist niedriger als die Herstellungstemperatur der SA3 und XN90 Fasern und liegt auch deutlich unter den Schmelzpunkten von Wolfram und Molybdän. Allerdings lag die Temperatur auf einem ähnlichen Niveau wie die Herstellungstemperaturen der ZMI- und PAN basierten Kohlenstofffasern [94, 153]. Demzufolge ist eine thermische Degradierung dieser beiden Fasern nicht auszuschließen. In früheren Versuchen wurde allerdings festgestellt, dass ZMI basierte SiCN Composites die nur bei 1000 °C pyrolysiert wurden, ein ähnlich sprödes Verhalten zeigen [154]. Demzufolge ist die um 300 °C höhere Pyrolysetemperatur nicht der entscheidende Faktor für die niedrigen Werte. Für die T800H Faser gibt es keine vergleichbaren Versuche. Allerdings wurde in früheren Versuchen eine andere PAN-basierte Kohlenstofffaser (HTA, Toho Tenax Co. Ltd., Japan) als Verstärkung für SiCN untersucht. Der Werkstoff wurde bei 1000 °C hergestellt und zeigte vergleichbar zur T800H Faser ebenfalls sehr niedrige Festigkeiten [33]. Hochtemperaturauslagerungen der Wolfram-Faser zeigten, dass die Zugfestigkeit mit zunehmender Versuchstemperatur sinkt, allerdings bei sogar 1600 °C, also 300 °C oberhalb der Pyrolysetemperatur noch 77 % der Ausgangsfestigkeit erreicht wurde [155]. Die Bruchdehnung war ebenfalls verringert, dennoch zeigten die mit 1600 °C beaufschlagten Fasern noch ein stark duktiles Verhalten und deutliche Einschnürung. Ein Unterschied lässt sich in der Oberflächenrauigkeit der Fasern finden (Tab. 4.10). Dennoch zeigt sich keine Korrelation zwischen Rauigkeit und Festigkeit. Die ZMI, XN90, W und Mo Fasern besitzen eine glatte Oberfläche, die SA3 und T800H Fasern besitzen eine rauere Oberfläche. Möglich ist, dass es je nach Fasertyp zu einer chemischen Verbindung zwischen Faser und Matrix gekommen ist, insbesondere da sich die Fasern stark bezüglich Mikrostruktur und chemischer Zusammensetzung unterscheiden. Die SA3 und XN90 Fasern bestehen aus kristallinem SiC und Graphit. Die Metallfasern besitzen langgestreckte Körner, mit kleinem Mengen Kalium an den Korngrenzen. Die SiC-Fasern unterscheiden sich

hinsichtlich Kristallinität und Sauerstoffgehalt. Die SA3 Faser ist kristallin und fast sauerstofffrei, insbesondere am Rand der Faser [134]. Die ZMI Faser ist hingegen amorph und sauerstoffreich [94]. Kohlenstofffasern erhalten typischerweise eine oxidative Oberflächenbehandlung sowie eine Schlichte, vor allem für die Verwendung in CFK Werkstoffen [156]. Für PAN- und Pech-basierte Kohlenstofffasern wirkt sich diese Oberflächenbehandlung stark auf die Benetzungseigenschaften aus [157, 158]. Bezüglich der Benetzbarkeit und Reaktivität mit Polysilazanen ist hingegen wenig bekannt.

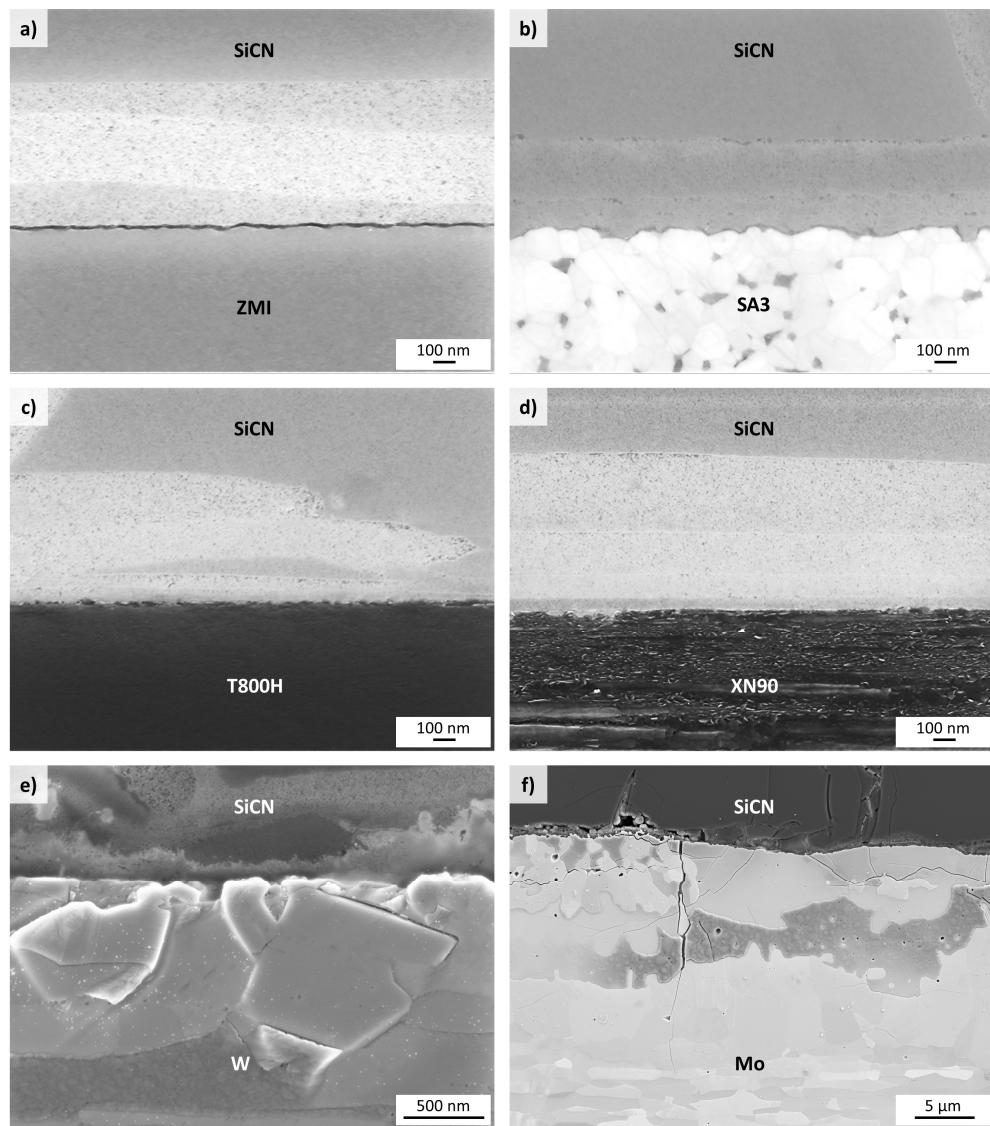


Abb. 4.35: Faser/Matrix Anbindung der vier CMCs. Die Fasern verlaufen im Bild horizontal: a) ZMI/SiCN; b) SA3/SiCN; c) T800H/SiCN; d) XN90/SiCN; e) W/SiCN; f) Mo/SiCN. Die SiC- und C-Fasern zeigen keine Reaktion mit der SiCN Matrix, Die Metallfasern zeigen oberflächliche Reaktion.

Wie in Abb. 4.35 zu sehen ist, zeigen die W- und Mo Fasern im Composite oberflächliche Veränderungen. Zum besseren Verständnis wurden die Mikrostrukturen der W- und Mo/SiCN CMCs detailliert mittels REM, EDX und XRD untersucht (Abb. 4.36 und Abb. 4.37). Die Matrix war ähnlich zu den C- und SiC-faserverstärkten CMCs dicht und an den Fasern anliegend. Die Bruchfläche des W/SiCN zeigt ein sehr sprödes Bruchverhalten gänzlich ohne erkennbaren Faserpullout. Schliffproben zeigten, dass beide Metallfasern herstellungsbedingt aus langgestreckten Körnern bestehen. Am W/SiCN Interface wurde eine zusätzliche Phase beobachtet, die mittels EXD und XRD als WC bestätigt wurde. Da die Matrix kohlenstoffhaltig ist, ist eine Reaktion der Matrix mit der Faser möglich. Dies könnte entweder durch Diffusion von Kohlenstoff aus der Matrix oder durch die Bildung von gasförmigen kohlenstoffhaltigen Spezies wie CH_4 bei der Pyrolyse des Polysilazans und anschließender Reaktion mit der Faser gebildet worden sein. Abgesehen von WC wurde mittels XRD keine weitere Phase entdeckt. In der EDX Analyse an Schlitffen der W-Faser wurde Sauerstoff gefunden. Dabei handelt es sich aber um ein oberflächliches Präparationsartefakt.

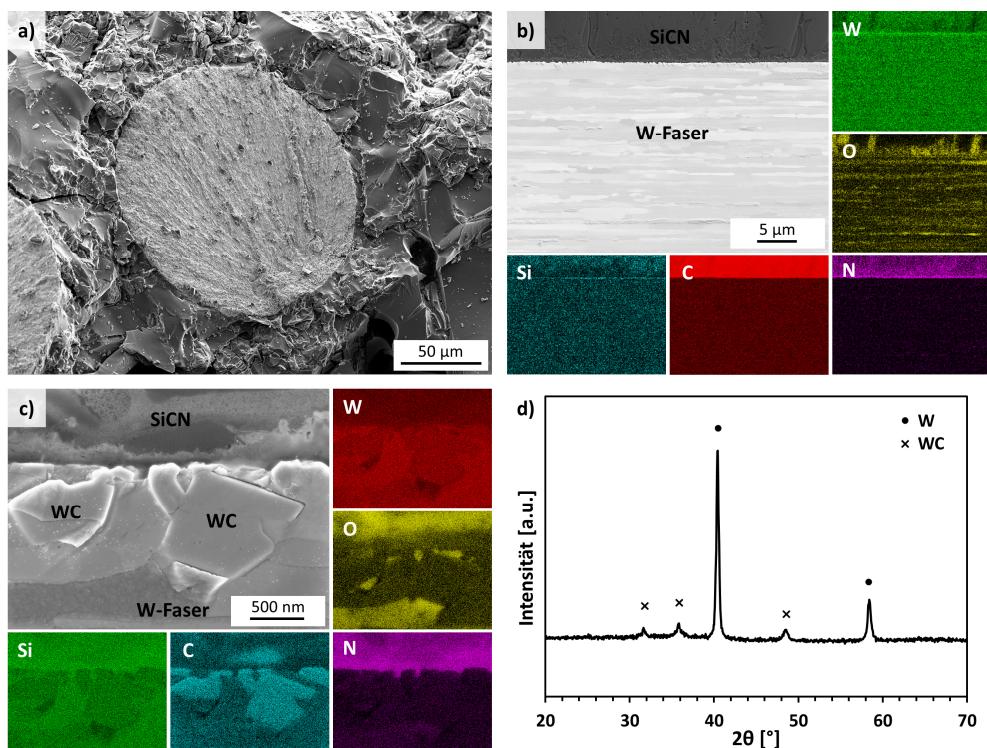


Abb. 4.36: Mikrostrukturen W/SiCN: a) Bruchfläche; b) EDX Analyse Schliffbild; c) EDX Analyse des W/SiCN Interface; d) XRD Analyse von gemahlenem W/SiCN.

Da die Wolframfaser im Einzelfaserzugversuch ein sehr duktiles Verhalten samt deutlicher Einschnürung zeigt, muss der CMC-Herstellungsprozess die Qualität der Faser negativ

beeinträchtigt haben. Es ist bekannt, dass Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte von > 0,02 At.-% bereits ausreichen um eine duktil zu spröd-Umwandlung von Wolfram bei Raumtemperatur zu bewirken [159]. Dies wurde für die W-Faser beobachtet, wobei Kohlenstoff deutlich ungünstiger ist. In W-Fasern reichen Kohlenstoffgehalte von wenigen 10 ppm um Versprödung zu bewirken [160]. Die Fasern versprüden dabei durch die Bildung von Carbiden an den Korngrenzen, als auch innerhalb der Körner, wie TEM Studien gezeigt haben [161]. Die Carbide sind dabei so klein, dass die Auflösung des REMs nicht ausreichend ist. Die an der Faseroberfläche gebildeten WC Körner sind ein deutlicher Indikator, dass ausreichend Kohlenstoff verfügbar war.

Bruchflächen und Schliffbilder von Mo/SiCN sind in Abb. 4.37 dargestellt. Im Gegensatz zu W/SiCN zeigt Mo/SiCN deutlichen Faserpullout und duktile Fasereinschnürung. An der Oberfläche der Mo Fasern wurde eine nicht-duktile Reaktionszone gebildet. Faserpullout wurde am Interface der Reaktionszone zur Matrix beobachtet (Abb. 4.37a und b). Zusätzlich wurde zwischen der Reaktionszone und dem unreagierten Faserkern radial umlaufend ein Spalt aufgrund metallischer Einschnürung gebildet. Diese Einschnürung ist vergleichbar zur Einschnürung von Fasern im Anlieferungszustand [162]. Der bereits in Abb. 4.33 dargestellte nicht-lineare Verlauf der Spannung-Dehnung Kurve lässt sich auf die beobachtete Duktilität zurückführen. Die REM- und EDX Analyse von Mo/SiCN ergaben, dass der Kern der Faser ähnlich zur Wolfram Faser aus langgestreckten Mo Körnern aufgebaut ist. Der Randbereich der Faser besaß eine Reaktionsfront, die C- und Si-haltig war. Das Diffraktogramm von gemahlenem Mo/SiCN zeigte eine Zusammensetzung mit mehreren Phasen. Neben metallischem Molybdän wurden auch Mo_2C und Mo_5Si_3 detektiert. Da die Matrix aus denselben Elementen wie die der Matrix bestand, ist anzunehmen, dass die Reaktion der Matrix mit der Faser für die Bildung der zusätzlichen Phasen verantwortlich war. Obwohl Wolfram und Molybdän chemisch ähnlich sind, zeigte sich neben der Bildung zusätzlicher spröder Phasen im Randbereich, dass der Faserkern nicht versprödet war. Im Gegensatz zu Wolfram sorgt Kohlenstoff bei Molybdän nicht zu Versprödungseffekten, sondern kann sogar bereits bei sehr kleinen Gehalten (>20 ppm) zu einer Duktilitätssteigerung führen [163]. Die im Diffraktogramm gefundenen molybdänbasierten Phasen sind bei Raumtemperatur nicht duktil, was den spröden Randbereich erklärt. Die Versprödung der Faseroberfläche könnte zudem die stark schwankenden Festigkeitswerte des CMCs erklären (Tab. 4.11).

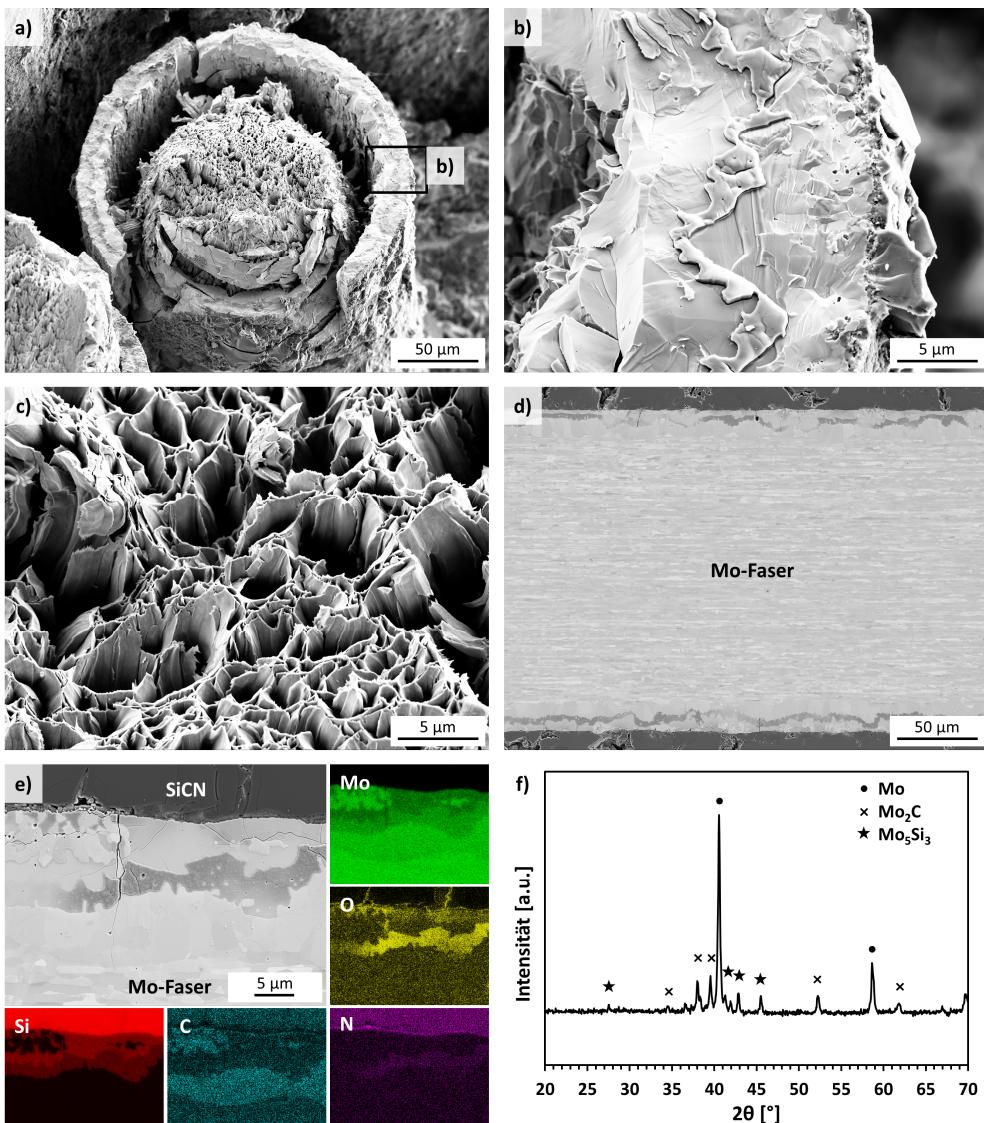


Abb. 4.37: Mikrostrukturen Mo/SiCN: a) Bruchfläche ganze Faser; b) Randbereich der Mo-Faser; c) Kern der Mo-Faser; d) Schliffbild einer Faser, deutlich zu erkennen ist die entlang der Faseroberfläche verlaufende Reaktionsschicht; e) EDX Analyse des Mo/SiCN Interface; f) XRD Analyse von gemahlenem Mo/SiCN.

Die sechs CMCs zeigten sehr unterschiedliche Faserausnutzungsgrade. Die Ausnutzungsgrade korrelierten sehr stark mit der in REM-Bildern beobachteten Intensität des Faserpullouts (Abb. 4.34). Bei den metallfaserbasierten CMCs konnte eine Faserdegradierung festgestellt werden, bei den SiC- und C-Varianten hingegen nicht. Wie in Abb. 4.35 zu sehen ist, sind die Faser/Matrix-Interfaces der SiC- und C Fasern sehr ähnlich. Naheliegend wäre gewesen, dass diese vier CMCs ein ähnliches Pulloutverhalten aufweisen. Dies war allerdings nicht der Fall. Die unterschiedlichen Faserausnutzungsgrade könnten mithilfe des WIC und WMC Konzepts erklärt werden. Nicht-sprödes Verhalten wird erreicht, wenn entweder der Risswiderstand am Faser/Matrix Interface

niedrig genug ist um eine Ablösung zwischen Faser und Matrix zu bewirken (Weak Interface Composite - WIC), oder die Matrixfestigkeit niedrig genug ist um dort multiple Risse zu initiieren, während die Fasern intakt bleiben (Weak Matrix Composite - WMC). Es ist anzunehmen, dass die beobachteten PIP-basierten Spalten und SiCN/SiCN Interfaces die Matrix deutlich schwächen und Wege für die Rissausbreitung bieten. Sprödes und nicht-sprödes Verhalten ist abhängig von der relativen Bruchenergie von Interface und Faser sowie dem relativen E-Modul Verhältnis von Faser und Matrix [164, 165]. Je höher das relative E-Modul-Verhältnis, desto wahrscheinlicher kann das Composite als WMC funktionieren, vergleichbar zu C/C oder Ox/Ox CMCs. Der E-Modul für PSZ10 abgeleitetes SiCN wurde nicht bestimmt. Der E-Modul für ein vergleichbares Polyureamethylvinylsilazan abgeleitetes SiCN wurde mit 82-140 GPa bestimmt [144]. Der relative E-Modul $[(E_{\text{fiber}} - E_{\text{matrix}})/(E_{\text{fiber}} + E_{\text{matrix}})]$ betrug unter Annahme eines gemittelten SiCN E-Moduls von 111 GPa für die ZMI, SA3, T800H und XN90 Fasern 0,27, 0,55, 0,45 und 0,77. Die Werte für die SA3 und XN90 Composites sind somit höher als die für die ZMI und T800H Composites. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Pulloutverhalten, so dass SA3/SiCN und XN90/SiCN CMCs als WMC einzustufen sind (Abb. 4.38). Für die W- und Mo-Composites errechnen sich Werte für den relativen E-Modul von 0,57 und 0,44. Das W-Composite hätte demzufolge großes Potential als WMC zu funktionieren. Aufgrund der beobachteten starken Degradierung der Wolfram- wie auch der Molybdänsilizatfasern sind belastbare Aussagen hinsichtlich der Anwendbarkeit des Konzepts spekulativ.

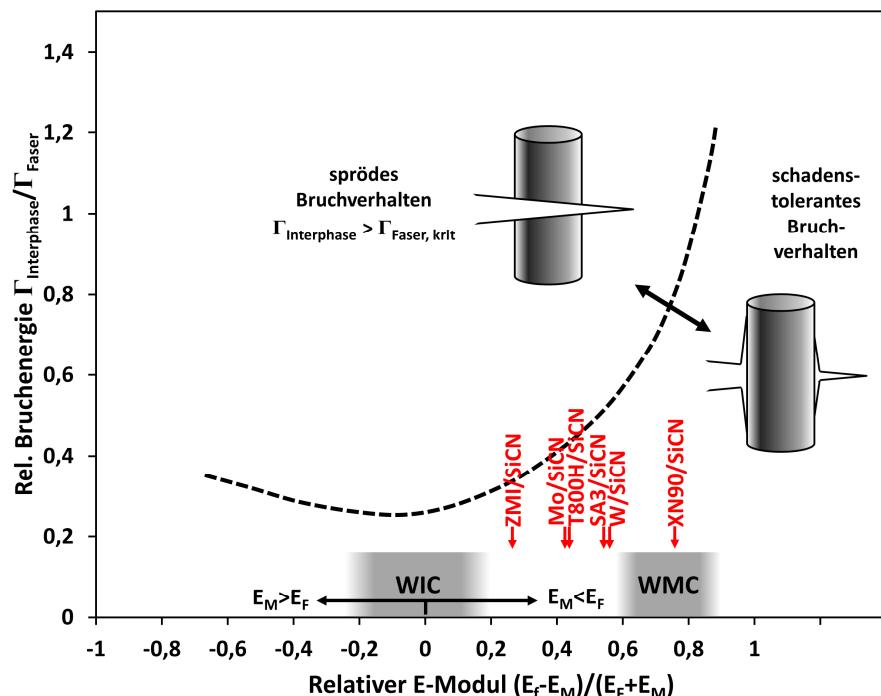


Abb. 4.38: Gültigkeitsbereich von WICs und WMCS mit berechneten relativen E-Moduln von ZMI/SiCN, SA3/SiCN, T800H/SiCN, XN90/SiCN, W/SiCN und Mo/SiCN. Faserdegradierung ist nicht berücksichtigt. In Anlehnung an [164].

Aus den Versuchen geht hervor, dass grundsätzlich auch andere Fasern mit einer SiCN Matrix kombinierbar sind. Bei SiC- und C-Fasern wurde keine Faserdegradierung in Kombination mit SiCN gefunden. Besonders hervorzuheben ist, dass die SA3 Faser die Herstellung von nichtoxidischen CMCs mit hohen Festigkeiten und Bruchdehnungen ermöglicht, auch ohne Faserbeschichtung. Dieses Verhalten ist bisher nur von Ox/Ox CMCs bekannt. Sofern keine Faserbeschichtung appliziert wird, sollte aber darauf geachtet werden, dass im System eher hochmodulige Fasern verwendet werden um schadenstolerante CMCs zu erhalten.

4.2.5 Übertragung von SiC/SiCN auf Rohrgeometrie

Der PIP SiC/SiCN Werkstoff auf Basis der SA3 Faser hatte auch ohne Faserbeschichtung nach Optimierung des Infiltrationsprozesses reproduzierbar niedrige Porositäten und hohe Festigkeiten. Aufgrund der Erfahrungen mit dem Wickelprozess wurde der Schritt hin zu gekrümmten – und damit anwendungsnäheren – Strukturen vollzogen. Als Bauteil wurde eine Rohrgeometrie gewählt, die auf die Rohr-Testgeometrie vom Heißgasprüftand des Fraunhofer IKTS abgestimmt war. Wie bei den bereits gezeigten Wickelkernen wurden SA3 Fasern zunächst trocken gewickelt und anschließend mittels RTM mit Polysilazan infiltriert und ausgehärtet. Als Kern wurde zunächst ein Stahlzylinder mit Durchmesser von 25 mm mit einem Wickelwinkel von $\pm 60^\circ$ axial zum Stahlzylinder bewickelt. Es zeigte sich, dass nach RTM die SiCFK Struktur auf dem Kern so stark haftete, dass die Struktur beim Versuch sie zu entfernen zerstört wurde. Als Alternative wurden die Kerne zunächst mit Teflon-Folie bewickelt (Abb. 4.39a).

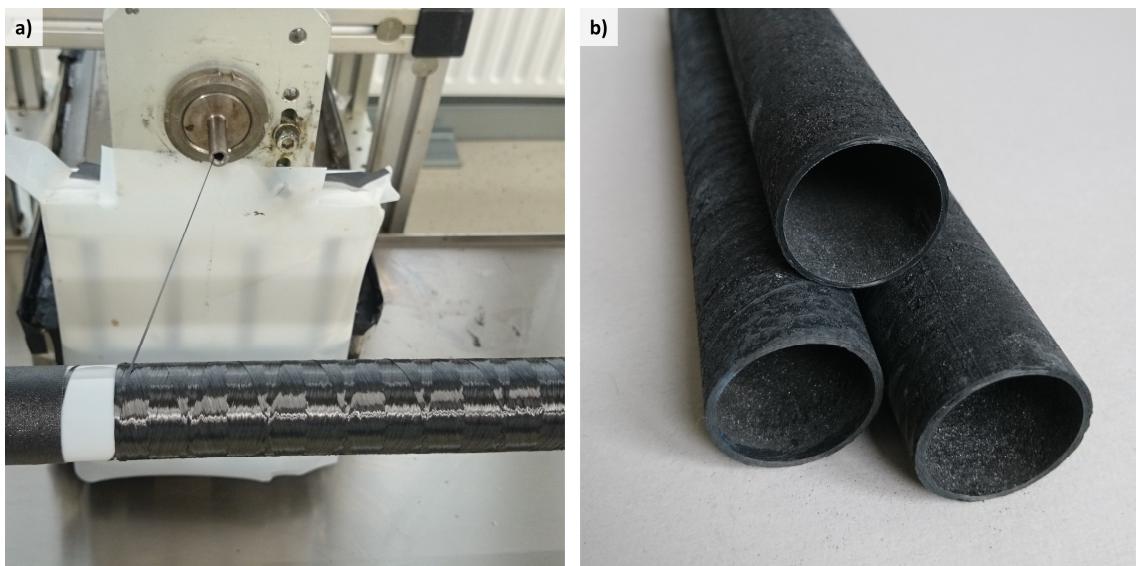


Abb. 4.39: Herstellung von SiC/SiCN Rohren: a) Bewicklung eines mit Teflon-Folie überzogenen zylindrischen Kerns mit Tyranno SA3-Fasern; b) die erhaltenen SiC/SiCN Rohre.

Dabei war die SiCFK Struktur zwar leicht zu entfernen, bei weiterer PIP Prozessierung ohne stützenden Kern verlor die anfänglich zylindrische Struktur zusehends an Formstabilität. Deswegen wurden Graphitzylinder bewickelt, die anschließend während der gesamten Zyklierung nicht entfernt wurden. Damit war eine ausreichende Stützwirkung gewährleistet, so dass Rohre ohne Exzentrizität erhalten wurden. Die Graphitzylinder wurden anschließend bei schonenden Bedingungen von 800 °C an trockener Luft ausgebrannt. Abb. 4.39b zeigt drei SiC/SiCN Rohre mit Innendurchmesser von 25 mm und Außendurchmesser von 27 mm.

4.2.6 Abschließende Bewertung PIP CMCs

Es zeigte sich, dass der Herstellungsprozess von PIP basierten SiCN CMCs auf Basis von PSZ10 mit Verwendung von Dicumylperoxid unproblematisch ist. Bei ausgewählten CMCs wurden pyC Faserbeschichtungen und/oder CVD-SiC EBCs appliziert. Neben der Tyranno SA3 Faser wurden weitere fünf Fasertypen hinsichtlich Prozessierbarkeit und den resultierenden mechanischen Eigenschaften, sowie Mikrostrukturen untersucht. Der Infiltrationsprozess zeigte keine Auffälligkeiten. Auch war es möglich über Wickeltechnik SiC/SiCN Rohre herzustellen.

Je nach gewähltem Fasertyp ergaben sich hinsichtlich der resultierenden Festigkeiten Unterschiede. Die höchsten Biege- und Zugfestigkeiten wurden mit der Tyranno SA3 Faser erreicht. Es wurde gezeigt, dass die Festigkeit von SiCN CMCs von Fasern mit hohem E-Modul profitiert. Im Fall der SA3 Faser mit einem E-Modul von 380 GPa, können hohe Festigkeiten und Bruchdehnungen auch ohne zusätzliches schwaches Interface wie pyC erreicht werden. Dieses Verhalten ist bisher nur von Ox/Ox CMCs bekannt. Dennoch zeigten die Versuche mit pyC Beschichtung, dass der Werkstoff deutlich von einer schwachen Interphase profitieren kann, so dass bei optimal eingestellter Schichtdicke Festigkeiten und Bruchdehnungen erreicht werden, die über denen der Varianten ohne Faserbeschichtung liegen. Voraussetzung ist allerdings, dass ähnlich hohe Faservolumenanteile wie im Fall der unbeschichteten SA3 Fasern erreicht werden. Die untersuchten SiC und C-Fasern zeigten keine Reaktionen mit der Matrix, die Versuche mit Mo und W Fasern zeigen aber, dass es zu Reaktionszonen oder dem Eindiffundieren von matrixbildenden Elementen kommen kann. Oxidationsversuche zeigten, dass die SiCN Matrix den Werkstoff, bzw. die Fasern im Werkstoff nicht vor Luftsauerstoff abschirmt. Zum Erhalt der Fasern und folglich der CMC Festigkeiten muss entweder ein EBC wie im vorliegenden Fall CVD-SiC den Werkstoff abschirmen oder eine geeignete Faserbeschichtung eingesetzt werden. Auch könnte eine oxidationsbeständigere Matrix günstig sein. Da die SiCN Matrix polymerabgeleitet ist, würde es sich anbieten das Polysilazan chemisch zu modifizieren um die Oxidationsbeständigkeit zu steigern. Kohlenstofffaserbeschichtungen erwiesen sich zu unbeständig. Zukünftig sollten weitere Beschichtungen wie z. B. Bornitrid hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit in SiCN geprüft werden.

4.3 LSI CMCs

Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung von schadenstoleranten und oxidationsbeständigen SiC/SiC CMCs über das LSI Verfahren. Im Gegensatz zum schonenden Matrixaufbau über das PIP Verfahren, wirkt sich der Matrixaufbau über das LSI Verfahren stark schädigend auf Fasern und Faserbeschichtungen aus. Die Einflussfaktoren auf die Faserschädigung wurden untersucht um aus den gewonnenen Erkenntnissen eine geeignete Prozessführung zu entwickeln.

Sämtliche LSI-SiC/SiC Werkstoffe der vorliegenden Arbeit wurden durch die Schritte Resin Transfer Molding, Pyrolyse und Silicierung hergestellt. Als wesentliche Einflussfaktoren auf die Mikrostruktur wurden die Silicierungstemperatur, Kohlenstoffmorphologie, Faserbeschichtung und Zusammensetzung der Schmelze identifiziert. Diese vier Faktoren werden im Folgenden näher betrachtet.

4.3.1 Charakterisierung des Matrixpolymers (LSI)

Ähnlich zu den PIP CMCs wird die Matrix bei den LSI-CMCs mit Hilfe eines Polymers gebildet. Im Gegensatz zu PIP soll die keramische Matrix allerdings nicht durch Zersetzung eines siliciumorganischen Polymers erzeugt werden, sondern durch eine reaktive Schmelzinfiltation mit Silicium. Zur Bildung von SiC wird folglich ein Polymer benötigt, das bei Pyrolyse Kohlenstoff erzeugt. Hierzu wurden verschiedene Phenolharze untersucht. Das vielversprechendste Phenolharz mit dem DLR-internen Namen „MF88“ wird im Folgenden ausführlich charakterisiert.

Bei dem Polymer MF88 handelt es sich um ein Novolak mit Hexamethylentetramin als Formaldehydspender und Furfurylalkohol als Lösungsmittel bzw. als Netzmittel. Die Viskositätsmessung (Abb. 4.40a) zeigt, dass das Polymer bei Raumtemperatur eine Viskosität von 285 mPa·s besitzt. Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität auf 129 mPa·s bei 122 °C. Bei 128 °C steigt die Viskosität sprunghaft infolge von Vernetzung an und verbleibt bis zur maximal getesteten Temperatur von 300 °C auf hohem, weitgehend gleichbleibendem Niveau. Aufgrund der weiteren Prozessierung per Resin Transfer Molding, wurden Drucktiegel DSC Messungen durchgeführt, um Aussagen zum Härtungsverhalten in Hochdruck- und Hochtemperaturumgebung zu machen (Abb. 4.40b). Es zeigten sich nur geringe Unterschiede hinsichtlich der Härtungstemperatur. Ab 120 °C beginnt die Härtung des Polymers. Beobachtet wurden zwei sich teilweise überlagernde Härtungsreaktionen, mit Maxima bei 135 und 183 °C. Mit zunehmender Temperatur zeigte sich ein dritter Reaktionspeak mit einem Maximum bei 280 °C. Da Einzelmessungen mit reinem Furfurylalkohol und Hexamethylentetramin ebenfalls Reaktionen in diesem Temperaturbereich zeigten, ist dieser dritte Peak auf diese beiden Polymerbestandteile

zurückzuführen. Für den Matrixaufbau wurden RTM-Prozessparameter von 150 °C und 20 bar gewählt.

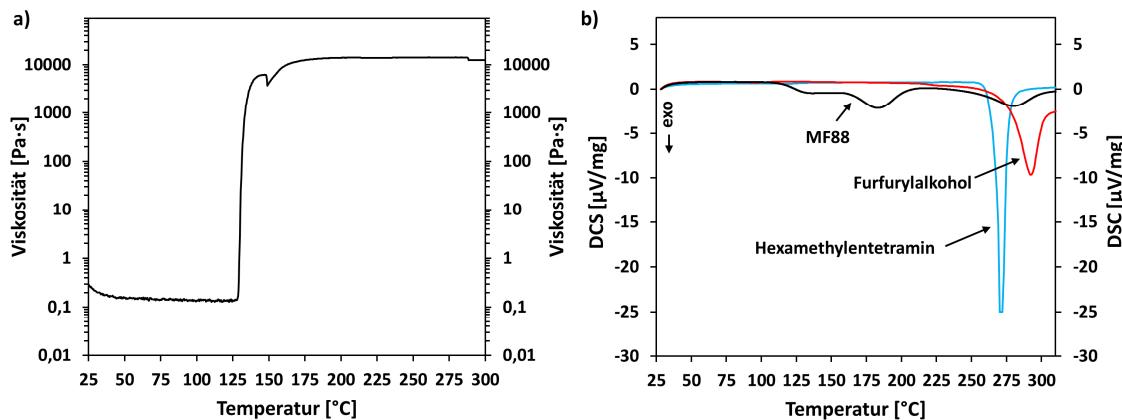


Abb. 4.40: Charakterisierung des Polymers MF88: a) Viskosität; b) DSC Messungen von MF88, Hexamethylentetramin und Furfurylalkohol.

Die TGA Kurve von im RTM gehärteten MF88 Proben zeigt eine mehrstufige Zersetzung vermutlich durch Ausgasung von Wasser, Ammoniak und Furfurylalkohol (Abb. 4.41a). Ab 400 °C beginnt die Zersetzung des Polymers. Bei maximal getesteter Temperatur von 1550 °C lag eine Massenausbeute von 44 % vor.

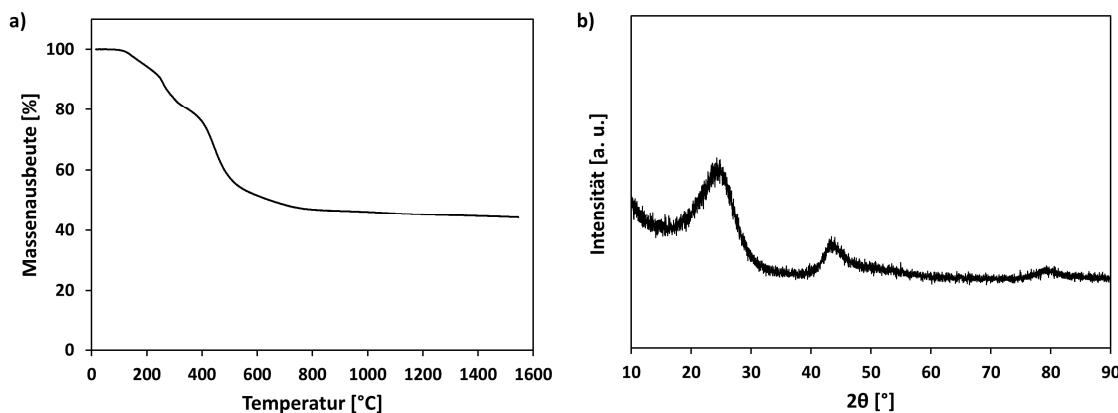


Abb. 4.41: Charakterisierung des Polymers MF88: a) Thermogravimetrische Analyse; b) XRD-Messung an bei 1450 °C pyrolysiertem MF88.

Im RTM gehärtete Harzproben wurden zur Bestimmung der Volumenausbeute bei 1450 °C pyrolysiert und die Dichten mittels Pyknometer bestimmt. Auf das flüssige Harz bezogen lag die Massenausbeute nach Härtung bei 98,6 % bzw. nach Pyrolyse bei 39,2 % (Tab. 4.12). Die

Massenausbeute nach Pyrolyse liegt damit niedriger als im TGA Versuch, was vor allem auf die stark abweichenden Heizraten zurückzuführen ist. Die korrespondierenden Volumenausbeuten lagen bei 89,6 % und 31,4 %. Die XRD Analyse war unauffällig und zeigte erwartungsgemäß einige breite Reflexe, die auf den amorphen Charakter des bei dieser Temperatur gebildeten Kohlenstoffs zurückzuführen sind (Abb. 4.41b).

Tab. 4.12: Übersicht der Dichten und Ausbeuten von MF88.

Temperatur [°C]	Dichte MF88 [g/cm ³]	Massenausbeute MF88 [%]	Volumenausbeute MF88 [%]
RT	1,17	-	-
150	1,29	98,6	89,6
1450	1,47	39,2	31,4

4.3.2 Konvertierung zu Kohlenstoff bei Faserverstärkung

Das Phenolharz MF88 wurde vergleichbar zum PIP Prozess über das RTM Verfahren in Gewebepreformen infiltriert. Für alle Voruntersuchungen wurden dabei Tyranno SA3 Fasern als Gewebe mit Leinwandbindung verwendet. Durch diesen Aufbau wurde ein Faservolumengehalt von 50 % eingestellt. Die Infiltrationen verliefen gut und nach thermischer Aushärtung konnten dichte SiCFK Composites entnommen werden. Die Composites hatten eine rötlich-bräunliche Farbe und rochen deutlich nach Furfurylalkohol, ein Indiz dass der im Harz enthaltene Furfurylalkohol nicht oder nur teilweise an der Aushärtung teilgenommen hatte. Die Polymer-Matrix zeigte sich in REM Bildern dicht an die SA3 Fasern anliegend. Inhomogenitäten, z. B. Poren oder Entmischungen von festen und flüssigen Bestandteilen wurden nicht beobachtet. Die hochaufgelösten Bruchbilder in Abb. 4.42a und b zeigen eine körnige Mikrostruktur der Matrix, dies geht allerdings auf das körnige Aufwachsen von Platin aus dem Sputterprozess zurück und zeigt nicht die eigentlich homogene Mikrostruktur der Matrix. Aus den Ergebnissen lässt sich folgern, dass der enthaltene Furfurylalkohol auch nach Aushärtung fein verteilt in der Matrix vorliegen muss.

Bei Pyrolyse wandelt sich die Matrix vom Polymer zu Kohlenstoff um. Es wurden zwei mögliche Kohlenstoffmikrostrukturen beobachtet. Je nach Oberfläche, bzw. Faservorbehandlung wurde bei Verwendung von MF88 entweder ein an der Faser dicht anliegender, feinporöser, schaumartiger Kohlenstoff oder ein nicht-anliegender, kompakter Kohlenstoff gebildet. Wesentlich häufiger wurde die Bildung von feinporösem Kohlenstoff beobachtet. So beispielsweise in Composites mit SA3 Fasern im Anlieferungszustand sowie bei thermischer Vorbehandlung in Argon- oder

Stickstoffatmosphäre. Später konnte auch gezeigt werden, dass pyC-beschichtete Fasern die Bildung dieser Mikrostruktur begünstigen (vgl. Kap. 4.3.17). Gleches wurde auch bei PAN- und Pech-basierten Kohlenstofffasern beobachtet. Die Poren zeigten sich dünnwandig und erreichten Durchmesser von bis zu 300 nm (Abb. 4.42c und d). Für MF88 wurde eine Volumenausbeute von 31,4 % nach Pyrolyse bestimmt. Unter Annahme dass das Ursprungsvolumen gleich bleibt, muss entsprechend gleichzeitig eine Matrixporosität von 68,6 % erzeugt worden sein. Die in CMCs enthaltenen Fasern behindern den Schrumpf der Matrix und erzwingen, dass die Matrix Porosität generieren muss. Im Fall von MF88 wäre denkbar, dass der noch vorhandene, homogen verteilte Furfurylalkohol Keimzellen für die Entstehung der feinverteilten Porosität bildet. Zwei weitere phenolbasierte Polymere, die im DLR zur Herstellung von C/C-SiC verwendet werden (DLR-interne Bezeichnungen JK60, JK63) sind frei von Furfurylalkohol und zeigen keine Bildung von feinporösem Kohlenstoff. Der Zusatz von Furfurylalkohol in diesen Polymeren zeigte aber, dass auch hier feinporöser Kohlenstoff gebildet wurde. Furfurylalkohol scheint demzufolge entscheidenden Einfluss auf die Kohlenstoffmikrostruktur zu haben.

Im Gegensatz zu der Ausbildung von feinporösem Kohlenstoff wurde deutlich seltener die Bildung von kompaktem, unporösem Kohlenstoff beobachtet. So beispielsweise in Composites mit SA3 Fasern, die zuvor an Luft thermisch vorbehandelt wurden. Gleicher Effekt zeigte sich auch an CVD-SiC Beschichtungen (vgl. Kap. 4.3.8). Diese kompakten Kohlenstoffe waren parallel zur Faserrichtung orientiert und lagen im Abstand von bis zu mehreren μm zur Faseroberfläche. (Abb. 4.42e und f). Neben dem enthaltenen Furfurylalkohol muss es demzufolge noch einen weiteren wichtigen Faktor geben, der die Kohlenstoffbildung beeinflusst. Es wurde geschlossen, dass die Stärke der SA3/MF88 Anbindung entscheidend ist. Eine starke Anbindung bewirkt, dass die Faseroberflächen das Polymer fixieren und der Schrumpf innerhalb der Matrix durch Porosität kompensiert werden muss. Eine schwache SA3/MF88-Anbindung bewirkt hingegen, dass das Polymer nicht von der Faseroberfläche fixiert wird. Das Polymer kann in Folge ungehindert von der Faseroberfläche bei Pyrolyse herunterschrumpfen und sich verdichten. So kommt es in der Mikrostruktur zu freiliegenden Fasern sowie zur Bildung von dichtem Matrixkohlenstoff und Porenkanälen, die in Faserrichtung orientiert sind.

Die Ergebnisse lassen schließen, dass die chemische Zusammensetzung der Faseroberfläche einen maßgeblichen Einfluss auf die Kohlenstoffbildung hat. Allen Varianten, die zu einer feinporösen Mikrostruktur führten, war gemein, dass die Faseroberfläche kohlenstoffhaltig war. Die SA3 Faser ist kohlenstoffreich. Zwar ist der Kern besonders reich an überschüssigem Kohlenstoff, aber auch am Faserrand ist Kohlenstoff vorhanden. [94, 134]. Die Faser wird nach Herstellung zur besseren Handhabung mit einer Polyethylenoxidschichte versehen. Diese scheint die Anbindung von MF88 nicht zu beeinträchtigen. Es ist allerdings auch denkbar, dass die Schichte bei Kontakt mit MF88 aufgelöst wird, so dass MF88 ungehinderten Kontakt zur Faseroberfläche erhält. Polyethylenoxid

zersetzt sich in Schutzgas bei Temperaturen von >400 °C fast vollständig [166], so dass auch bei thermisch entschllichteten Fasern MF88 weitgehend ungehindert Zugang zur Faseroberfläche hatte. Womöglich begünstigt der durch Zersetzung der Schlichte entstandene leichte Kohlenstoffrest sogar die Anbindung. Dass Kohlenstoff die Anbindung verbessert, konnte später auch durch gezielte Faserbeschichtung mit pyC nachgewiesen werden (vgl. Kap. 4.3.17). Versuche an Kohlenstofffasern zeigten ebenfalls, dass feinporöser Kohlenstoff gebildet wurde. Die Varianten, die nicht zu dieser Mikrostruktur geführt haben, waren allesamt frei oder befreit von Kohlenstoff. Dies wurde beispielsweise bei CVD-SiC Faserbeschichtungen beobachtet. Bei Entschlichtung von SA3 Fasern an Luft zeigte sich dieser Effekt ebenfalls. Durch die Oxidation der Schlichte und des überschüssigen Kohlenstoffs an der Faseroberfläche, wurde eine kohlenstofffreie Oberfläche generiert.

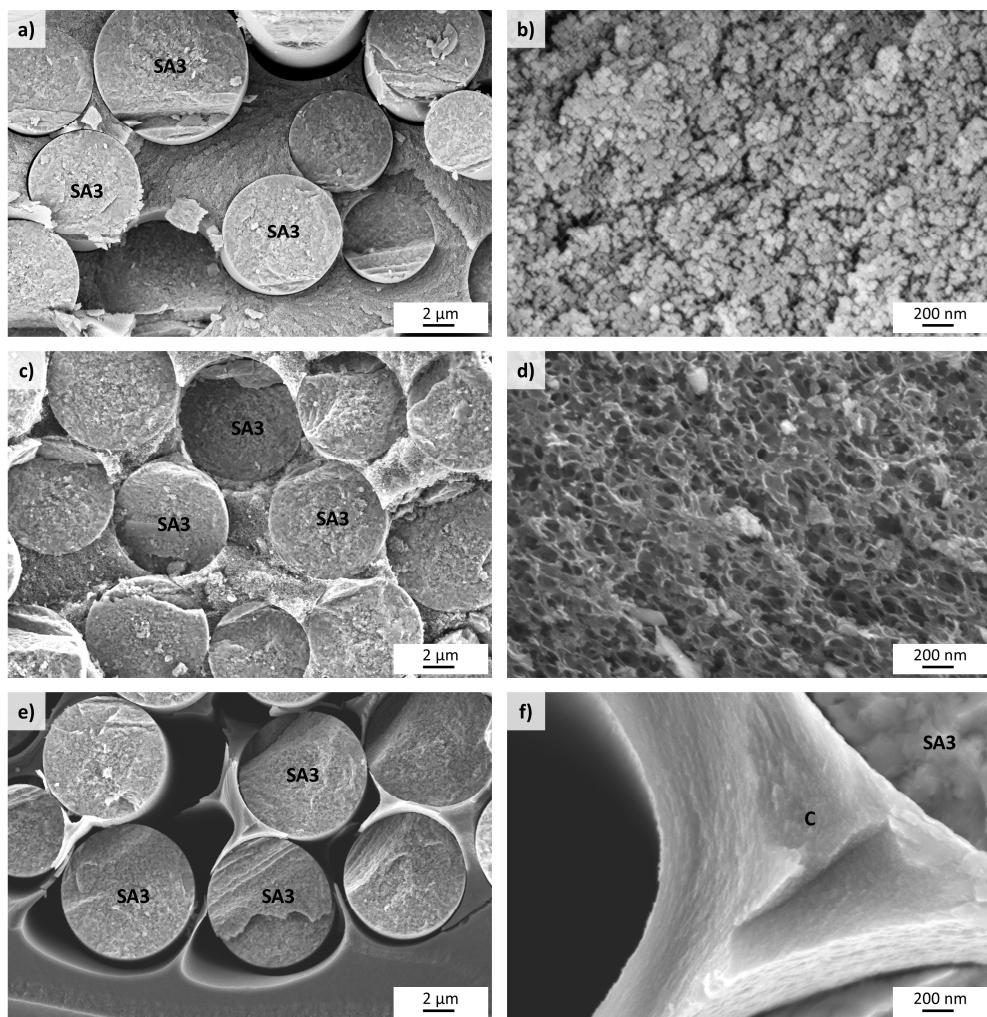


Abb. 4.42: Konvertierung einer MF88 Matrix zu Kohlenstoff: a und b) MF88 Matrix nach RTM-Infiltration; c und d) Kohlenstoffmikrostruktur bei zuvor starker SA3/MF88-Anbindung; e und f) Kohlenstoffmikrostruktur bei zuvor schwacher SA3/MF88-Anbindung.

Die beobachteten Effekte betreffen allerdings nur die Mikrostruktur innerhalb vom Faserbündel, etwa in der Größenordnung von 2-3 Faserdurchmessern. Bei größeren Distanzen zwischen Fasern und Matrix, beispielsweise in faserfreien Bereichen zwischen Gewebelagen oder in Zwickelbereichen, insbesondere bei geringem Faservolumengehalt bricht die Bildung des feinporösen Kohlenstoffs zusammen.

4.3.3 Konvertierung zu SiC

Die Versuche in Kap. 4.3.2 zeigten, dass abhängig von der Faseroberfläche der SA3 Faser bei Verwendung von MF88 als Matrixpolymer zwei unterschiedliche Kohlenstoffmikrosstrukturen erzeugt werden. Aus diesem Grund wurden Silicierungsversuche an beiden Varianten durchgeführt. Mittels thermischer Entschlichtung in Schutzgas wurden SiC/C Composites mit an die Faser eng anliegender, feinporöser Kohlenstoffmikrostruktur erzeugt und siliciert und mit einer in Luft entzschlichteten Variante und damit dichten Kohlenstoffen und freiliegenden Fasern verglichen (Abb. 4.43 und Abb. 4.44). Beide Varianten zeigten eine gute Infiltrierbarkeit mit Silicium, so dass Porositäten von <3 % erreicht wurden. Die Werkstoffe zeigten allerdings erhebliche Unterschiede in der SiC Bildung. Abb. 4.43a zeigt den Rand eines SA3 Bündels mit vormals feinporöser Kohlenstoffmatrix nach Silicierung. Der untere Bereich im Bild zeigt das Faserbündel, der obere Bereich im Bild zeigt die faserfreie Matrix. Der enthaltene Kohlenstoff wurde vollständig zu einer SiSiC Matrix konvertiert. Auffällig ist, dass die Mikrostruktur außerhalb vom Bündel erhebliche Unterschiede zur Mikrostruktur innerhalb vom Bündel aufweist. Im Wesentlichen unterscheidet sich die Homogenität der SiSiC Mikrostruktur. Während am Bündelrand große Mengen überschüssiges Silicium wie auch SiC Körner mit Längen von teils mehreren 10 μm beobachtet wurden, erreichten die im Bündel gebildeten SiC Körner nur Längen maximal mehreren 100 nm und waren sehr homogen verteilt. Ebenfalls auffällig war, dass die Fasern am Bündelrand stark zersetzt waren, hingegen innerhalb vom Bündel vollständig intakt aussahen. In faserfreien Bereichen wie zwischen Faserbündeln lag in beiden Varianten großvolumig unporöser Kohlenstoff vor, an dessen Stelle die beobachteten großen SiC Kristalle entstanden sind.

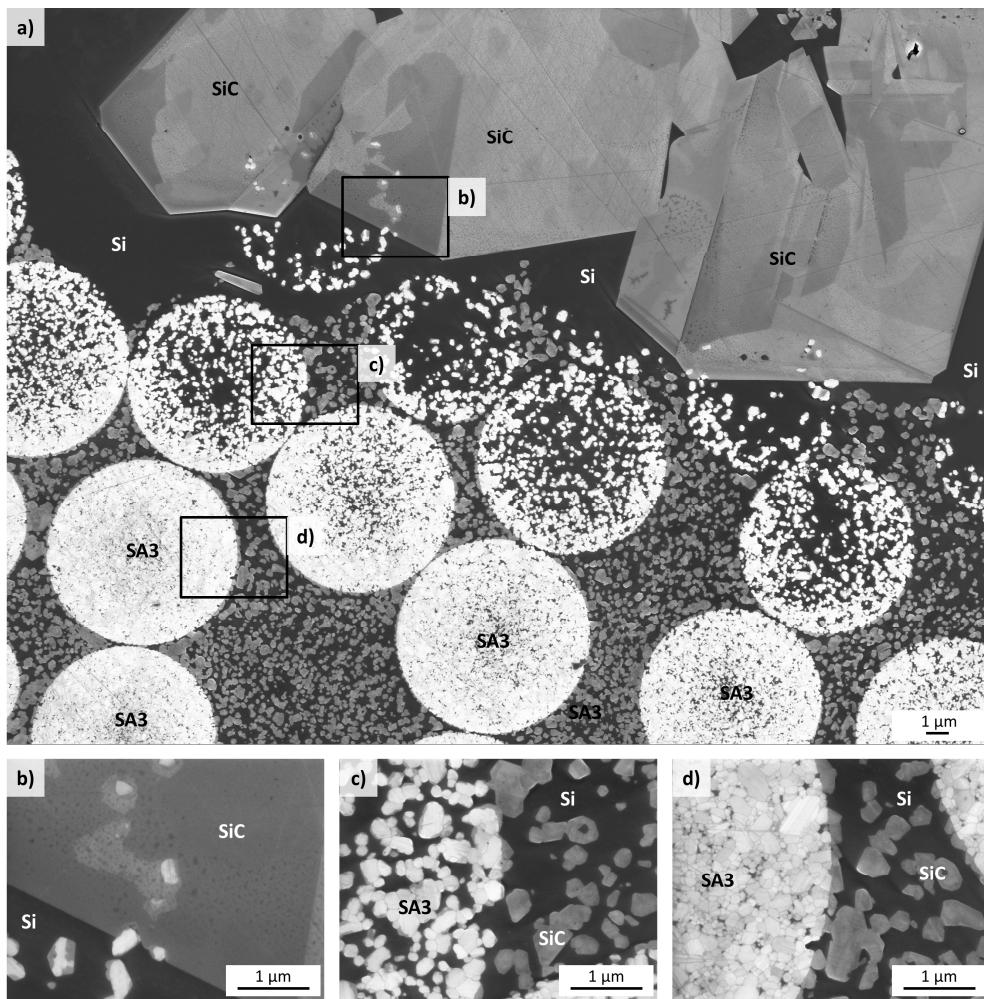


Abb. 4.43: Mikrostruktur vom Bündelrand eines SiC/SiC CMCs mit ehemals feinporöser Kohlenstoffmatrix: a) Übersicht; b-d) Detailaufnahmen.

Die silicierte Variante mit dichten Kohlenstoffen und freiliegenden Fasern (Abb. 4.44a) glich prinzipiell der feinporösen Variante. Der untere Bereich im Bild zeigt das Faserbündel, der obere Bereich im Bild zeigt die faserfreie Matrix. Der vorhandene Kohlenstoff wurde vollständig konvertiert. Am Bündelrand wurden große Siliciummengen und große SiC Körner mit Längen von mehreren 10 μm beobachtet. In beiden Varianten ist zu erkennen, dass teilweise SA3 Fasern von den großen Kristallen überwuchert, bzw. eingeschlossen waren (Abb. 4.43b). Daraus lässt sich ableiten, dass es eine gezielte Wuchsrichtung der Kristalle von faserfreien Bereichen hin zu den Faserbündeln gab.

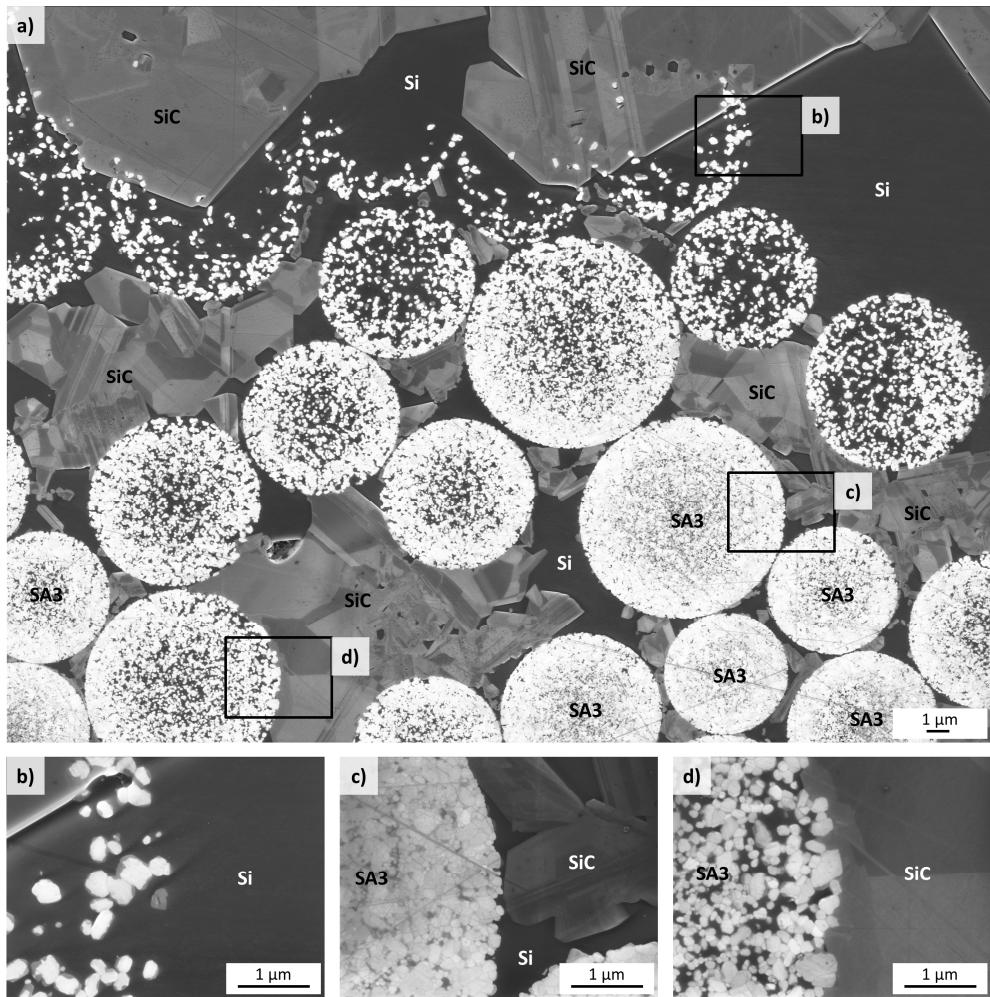


Abb. 4.44: Mikrostruktur vom Bündelrand eines SiC/SiC CMCs mit ehemals dichten Kohlenstoffen: a) Übersicht; b-d) Detailaufnahmen.

Im Faserbündel der Variante mit dichten Kohlenstoffen waren die SiC Körner mit Längen von mehreren μm kleiner verglichen mit denen vom Bündelrand aber dennoch erheblich größer als bei der feinporösen Kohlenstoffvariante. An manchen Fasern weiter innen im Bündel konnte teilweise verstärkte Auflösung beobachtet werden. Dies war immer dann der Fall, wenn die Abstände einzelner Fasern zueinander relativ groß wurden (Abb. 4.44d). Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass es im Faserbündel eine Korrelation zwischen Faserabstand und Auflösungsstärke gab. Je größer die Abstände waren, desto stärker war das Kristallwachstum und desto größer war der Auflösungsgrad der Faser. Bei der feinporösen Variante bewirkten größere Filamentabstände hingegen keine stärkere Auflösung.

Die Schädigung der Fasern war in Bereichen mit großen Mengen an freiem Silicium und in der Nähe zu großen SiC Kristallen am stärksten. Da die SA3 Fasern aus sehr kleinen Körnern mit einer hohen

Dichte an Stapelfehlern bestehen, kann angenommen werden, dass die Triebkraft hinter der Auflösung der Fasern Kornvergrößerung ist. Die SiC Körner der Faser werden in der Siliciumschmelze gelöst und der enthaltene Kohlenstoff zu größeren SiC Körnern transportiert, der dann wieder als SiC auskristallisiert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schulte-Fischbeck [55]. Er nahm an, dass Stapelfehler und eine große Oberfläche eine instabile Konfiguration darstellen und die Elimination dieser Defekte die treibende Kraft für Kornvergrößerung im LSI Prozess ist. Der Prozess der Kornvergrößerung auf Kosten von kleinen Körnern ist als Ostwald-Reifung bekannt. Er wurde abgeleitet aus der Nukleationstheorie über die Kondensation von Tröpfchen aus der Gasphase. Ostwald und Freundlich adaptierten die Theorie und übertrugen sie auf fest/flüssig-Systeme. Das Verhältnis zwischen Partikelgröße und Löslichkeit kann mit der Ostwald-Freundlich Gleichung berechnet werden. Kleine Präzipitate haben ein höheres Potential gelöst zu werden als Größere. Mullin zeigte, dass der Effekt besonders bei Partikeln mit Durchmessern von kleiner 1 μm auftreten kann [167]. Im Vergleich dazu besteht die SA3 Fasern aus Körnern mit Längen von <300 nm. Entsprechend sind SA3 Fasern empfindlich gegenüber Auflösung.

Es ist anzunehmen, dass Silicium in den feinporösen Kohlenstoff ähnlich wie Wasser in einen Schwamm eindringt und in Folge gleichzeitig und sehr homogen verteilt SiC Körner entstehen. Im Fall der dichten Kohlenstoffe wird bei Kontakt der Schmelze zunächst eine nanokristalline SiC Schicht auf dem Kohlenstoff gebildet. Die weitere Konvertierung verläuft über Diffusionsprozesse durch diese SiC Schicht in die Schmelze. Dort wird der gelöste Kohlenstoff auf der nanokristallinen Schicht an einzelnen Punkten abgeschieden und bildet dort schnell größere Kristalle. Durch die Ostwald-Reifung als Triebkraft wachsen die Kristalle weiter und lösen letztendlich die dichten Kohlenstoffsegmente vollständig auf. Diese Kristalle erreichen dabei Größen, die ausreichend sind um die feinkristallinen SA3 Fasern ebenfalls über Ostwald-Reifung aufzulösen. Bei hinreichend kleinen Abständen zwischen den Fasern erreichen die sich bildenden SiC Kristalle nur geringe Ausdehnungen, so dass keine Auflösung stattfindet. Bei ausreichend großen Abständen können Kristalle mit großen Ausdehnungen wachsen und eine Auflösung der Fasern bewirken. Auf den Kohlenstoff übertragen bedeutet das, dass eine homogene Kohlenstoffverteilung wie im Fall der Variante mit feinporösem Kohlenstoff die Entstehung einer feinkristallinen SiSiC Matrix begünstigt und in Folge die umliegenden SA3 Fasern nicht schädigt. Bei inhomogenerer Kohlenstoffverteilung mit großen, dichten Kohlenstoffen entstehen relativ große SiC Körner, die die umliegenden SA3 Fasern schädigen können. Auffällig war bei beiden Systemen, dass das Innere von angegriffenen Fasern stärker aufgelöst wurde als der Randbereich. Dies lässt sich mit der inhomogenen Zusammensetzung der Fasern erklären, die im Inneren kohlenstoffreich und teils porös sind. Sobald die Schmelze punktuell den SiC-reichen Randbereich durchdrungen hatte, wurde der innenliegende poröse Kohlenstoff verstärkt gelöst.

4.3.4 Einfluss der Silicierungstemperatur auf die Schädigung der Fasern

Neben der Identifikation der Kohlenstoffmikrostruktur als Einflussfaktor für die SiC Bildung wurden die Silicierungsbedingungen näher untersucht. Als Ausgangspunkt wurde der Einfluss der Silicierungstemperatur untersucht. Silicium schmilzt bei 1414 °C und wird bei Kontakt zu einem gut benetzenden Werkstoff wie einem porösen SiC/C über Kapillarkräfte in den Werkstoff infiltriert [95]. Beachtet werden muss, dass es dabei automatisch durch die exotherme Reaktion von Silicium mit Kohlenstoff zu einer unkontrollierten Temperaturüberhöhung kommt. Es wurde beobachtet, dass dabei Temperaturen von über 1800 °C erreicht werden können [168]. Je nach Materialgröße und Ofencharakteristik kommt dabei ein zusätzlicher Zeiteffekt hinzu bis das Material wieder herunterkühlt und die Temperatur dem vorgegebenen Ofenprogramm folgt. Ebenfalls beachtet werden muss, dass mit höherer eingestellten Ofentemperatur bei konstanten Heiz- und Abkühlraten automatisch längere Verweildauern des Werkstoffs mit der Schmelze entstehen. Ein Einfluss der Temperaturüberhöhung und der Verweildauer auf die Mikrostruktur ist nicht auszuschließen, wurde aber nicht näher betrachtet. Abb. 4.45 zeigt die Mikrostrukturen eines SiC/SiC Werkstoffs, basierend auf unbeschichteten Tyranno SA3 Fasern und einer MF88-abgeleiteten feinporösen Kohlenstoffmatrix nach verschiedenen Silicierungsbedingungen. Abb. 4.45a und b zeigen den Werkstoff bei Silicierung nach dem Standardprozess des DLR zur Silicierung von C/C-SiC und diente für die vorliegende Arbeit als Ausgangsbasis für alle weiteren Untersuchungen. Die Maximaltemperatur des Programms beträgt 1650 °C. Es zeigte sich, dass die Fasern im Werkstoff fast vollständig zerstört wurden. Die Mikrostruktur besteht neben vereinzelten Bereichen mit unkonvertierten Fasern und feinkörniger SiSiC Matrix weitestgehend aus einer grobkörnigen Matrix. In Biegeversuchen wurde eine niedrige Festigkeit und ein hoher E-Modul von 133 MPa und 364 GPa festgestellt. Das Bruchbild bestätigt die mechanischen Versuche, Risse konnten ungehindert durch den Werkstoff propagieren, keinerlei energiedissipierende Effekte wie Faserpullout konnten beobachtet werden (Abb. 4.46a). Im Vergleich zur DLR-Standardsilicierung wurde versucht Silicierungsbedingungen zu finden unter denen die Faserschädigung reduziert wird. Zum einen wurden Programme definiert, die aufgrund schnellerer Heiz- und Kühlraten kürzere Verweilzeiten des Werkstoffs mit der Schmelze bewirkt, als auch dass die eingestellte Maximaltemperatur verringert wird. Dabei beträgt die Heizrate 130 K/h bis Zieltemperatur, die Kühlrate 500 K/h. Auf eine Haltezeit wurde verzichtet. Es zeigte sich, dass niedrigere Zieltemperaturen zu erheblich geringeren Faserschädigungen führten (Abb. 4.45). Die Bildung von großen Kristallen auf Kosten der feinkristallinen Fasern konnte stark verringert werden. Dabei wurde beobachtet, dass das Wachstum der Kristalle fast ausschließlich von faserarmen Bereichen ausgeht, vor allem von Zwickelbereichen, im geringerem Umfang auch von Bereichen zwischen einzelnen Gewebelagen. Bei Maximaltemperaturen nah am Schmelzpunkt von Silicium wurde die geringste Schädigung der Fasern festgestellt.

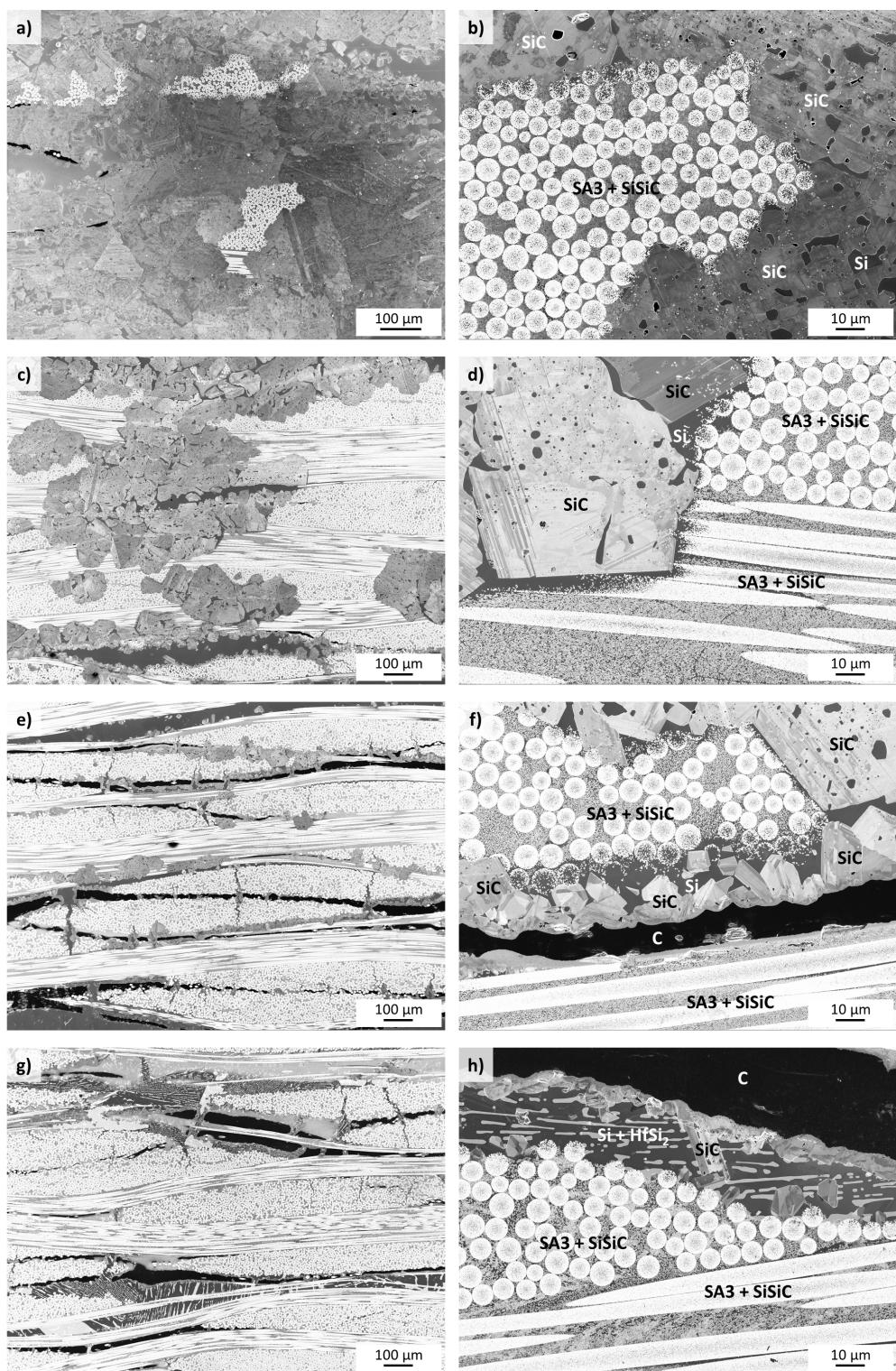


Abb. 4.45: Mikrostrukturen von SiC/SiC, siliciert bei verschiedenen Temperaturen: a, b) 1650 °C; c, d) 1550 °C, e, f) 1450 °C; g, h) 1350 °C mit Si-Hf Legierung in eutektischer Zusammensetzung.

Es zeigte sich allerdings, dass aufgrund von Messungenauigkeiten im Ofen Temperaturen nah am Schmelzpunkt nicht immer sicher erreicht werden konnten, so dass von weiteren Versuchen, insbesondere unter dem Gedanken des Upscalings auf größere Bauteile abgesehen wurde. Es zeigte sich auch, dass niedrige Temperaturen zwar die Faserschädigung verringern, die Konvertierung des Matrixkohlenstoffs allerdings ebenfalls verringert wird, so dass es verstärkt zu größeren Bereichen mit unkonvertiertem Kohlenstoff bzw. freiem Silicium kam. Ebenfalls zeigte sich, dass trotz der weitestgehend intakten Fasern keine Vorteile hinsichtlich Festigkeit oder Schadenstoleranz erzielt werden konnten. Die Fasern überlebten zwar den Siliciumangriff, waren aber in der SiSiC Matrix fest eingebunden, keinerlei Faserpullout wurde beobachtet (Abb. 4.46b).

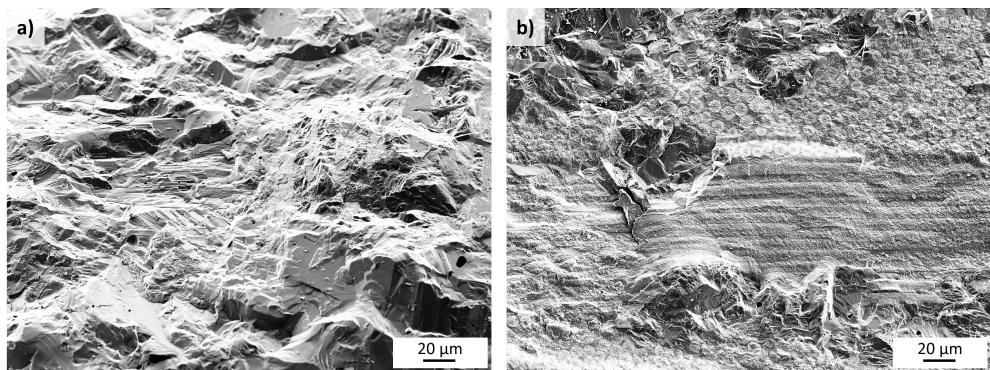


Abb. 4.46: Bruchflächen SiC/SiC bei verschiedenen Temperaturen siliciert: a) 1650 °C, b) 1450 °C.

Zur Reduzierung der Silicierungstemperatur ist es möglich anstatt reinem Silicium Siliciumlegierungen zu verwenden, die niedrigschmelzende Eutektika besitzen. Dadurch sind Silicierungstemperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes von Silicium zugänglich. Eine Variante wird in Abb. 4.45g und h gezeigt, bei der eine Silicium-Hafnium Legierung in eutektischer Zusammensetzung mit 9 At.-% Hf verwendet wurde. Diese schmilzt bereits bei 1325 °C [169]. Bei eingestellter Temperatur von 1350 °C konnte der Werkstoff erfolgreich infiltriert werden. Diese Variante zeigte von den vier in Abb. 4.45 gezeigten Varianten die geringste Faserschädigung. Die Verwendung von Legierungen bedingt auch Nachteile. Sofern noch Restmengen an Schmelze im Werkstoff verbleiben, bestimmen die Eutektikumtemperaturen die maximale Einsetztemperatur des Werkstoffs. Zudem wird der Werkstoff hinsichtlich der Zusammensetzung komplexer. So können neben Silicium, bzw. Siliciumcarbid andere Phasen vorliegen, die stark abweichende thermische Ausdehnungskoeffizienten oder ungünstige Oxidationseigenschaften besitzen. Ebenfalls nicht gewünscht sind die bei niedrigen Silicierungstemperaturen unkonvertierten Kohlenstoffblöcke zwischen den Gewebelagen. Aber auch hier wurden keine Verbesserungen hinsichtlich der Schadenstoleranz erreicht. Alle Varianten zeigten ein deutliches Sprödbruchverhalten, vergleichbar mit dem von monolithischen Keramiken. Unter Last konnten

Risse ungehindert durch den Werkstoff propagieren, das Auftreten von energiedissipierenden Effekten wie z. B. Faserpullout, wurden durch niedrigere Silicierungstemperaturen nicht begünstigt (Abb. 4.46).

4.3.5 Ausbildung von Kohlenstoffblöcken

Die Bildung der Kohlenstoffblöcke zwischen den Gewebelagen und deren Konvertierung wurde mittels μ CT-Aufnahmen näher untersucht. Dabei wurde eine mit MF88 infiltrierte Probe prozessbegleitend an der immer gleichen Stelle analysiert (Abb. 4.47). Nach RTM-Infiltration zeigt sich eine homogene, rissfreie und unporöse MF88-Matrix (Abb. 4.47a und b). Während der Pyrolyse wird die Matrix verdichtet. Innerhalb von Faserbündeln wirken die einzelnen Filamente der Verdichtung der Matrix entgegen, so dass je nach Anbindung ein feinporöser Kohlenstoff ausgebildet wird oder die Matrix von der Faser herunterschrumpft und es zu sehr kleinen, dichten Kohlenstoffblöcken zwischen den Fasern kommt. Die Polymermatrix außerhalb von Faserbündeln kompensiert die Verdichtung zunächst durch Ausbildung von Segmentierungsrissen. Diese Segmente schrumpfen dann ungehindert zu mehreren, teils 100 μ m langen, dichten Kohlenstoffblöcken (Abb. 4.47c und d). Diese werden dann während der Silicierung nur oberflächlich zu SiC konvertiert (Abb. 4.47e und f).

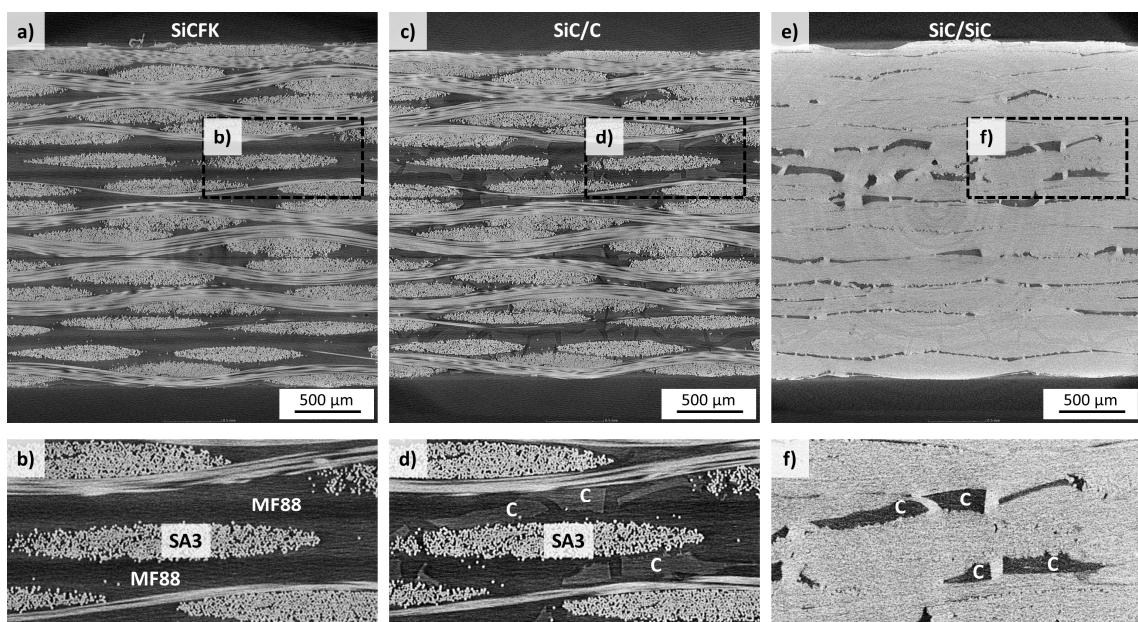


Abb. 4.47: CT-Aufnahmen eines MF88-basierten SiC/SiC CMCs in allen drei Stadien im LSI Prozess: a, b) SiCFK nach RTM-Aushärtung; c, d) SiC/C nach Pyrolyse; e, f) SiC/SiC nach Silicierung.

Es zeigte sich, dass neben der Silicierungstemperatur auch der gewählte Faservolumengehalt einen sehr starken Einfluss auf die Bildung der Kohlenstoffblöcke hat. Je niedriger der Faservolumengehalt, desto mehr Polymermatrix liegt zwischen den Gewebelagen vor und desto größer wird der Anteil an unkonvertiertem Kohlenstoff.

4.3.6 Verbesserung der Konvertierung der C-Blöcke

Da hohe Silicierungstemperaturen stark degradierend auf die verwendeten Tyranno SA3 Fasern wirken und hohe Faservolumengehalte und der daraus resultierenden geringen Anteile an Kohlenstoffblöcken nicht immer realisierbar sind (vgl. Kap. 4.3.18), wurde versucht die dichten Kohlenstoffe so aufzulockern, dass die Schmelze leichter eindringen kann. Diese Auflockerung wurde mittels partikelbeladenem MF88 untersucht. Als Partikel wurden Silicium (Si MPGrade AX5, H.C. Starck GmbH, Deutschland) Aktivkohle (Pulsorb RD90, Chemviron Carbon, Belgien), oder Siliciumcarbid (Sub-MicronPowder, US Research Nanomaterials Inc., USA) in das MF88-Polymer eingebracht. Die Siliciumpartikel wurden bereits während der Pyrolyse zu SiC umgesetzt (Abb. 4.48e). Mit Hilfe der Aktivkohle bildete das Harz einen feinporösen Kohlenstoff aus, ähnlich zur Matrix innerhalb von in Schutzgas entschlichteten Faserbündeln (Abb. 4.48h). Die SiC Partikel bewirkten, dass um die Partikel herum Poren gebildet wurde (Abb. 4.48k). Es wurde dementsprechend keine Bindung zwischen Harz und Partikel eingegangen, ähnlich zur Matrix innerhalb von an Luft entschlichteten Faserbündeln. Im Vergleich zum Referenzwerkstoff ohne Partikel zeigte sich bei allen Varianten eine stark veränderte Konvertierung des Kohlenstoffs, insbesondere die Varianten mit Aktivkohle und SiC zeigten nur geringe Restkohlenstoffgehalte (Abb. 4.48i und l). Es wurde allerdings ein großer Nachteil beobachtet. Infolge der Auflockerung des Kohlenstoffs nahm dieser den gesamten Raum zwischen den Gewebelagen ein. Die zuvor neben den dichten Kohlenstoffen existierenden Porenkanäle wurden geschlossen. In Folge kam es dazu, dass die Siliciuminfiltration behindert wurde. Teilweise musste die Silicierung an den Composites über andere Seiten wiederholt werden, um eine vollständige Infiltration zu erreichen. Es folgt daraus, dass Porenkanäle ähnlich wie bei der Herstellung von C/C-SiC notwendig sind, um gute Infiltrationslängen zu ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Verwendung von partikelgefüllten Polymeren aufgrund der schlechten Silicierbarkeit verworfen. Dennoch bildet dieser Ansatz eine interessante Möglichkeit um dem Problem mit unkonvertierten Kohlenstoffblöcken zu begegnen. Angepasste Polymer-Partikelmischungen könnten sich vorteilhaft zeigen.

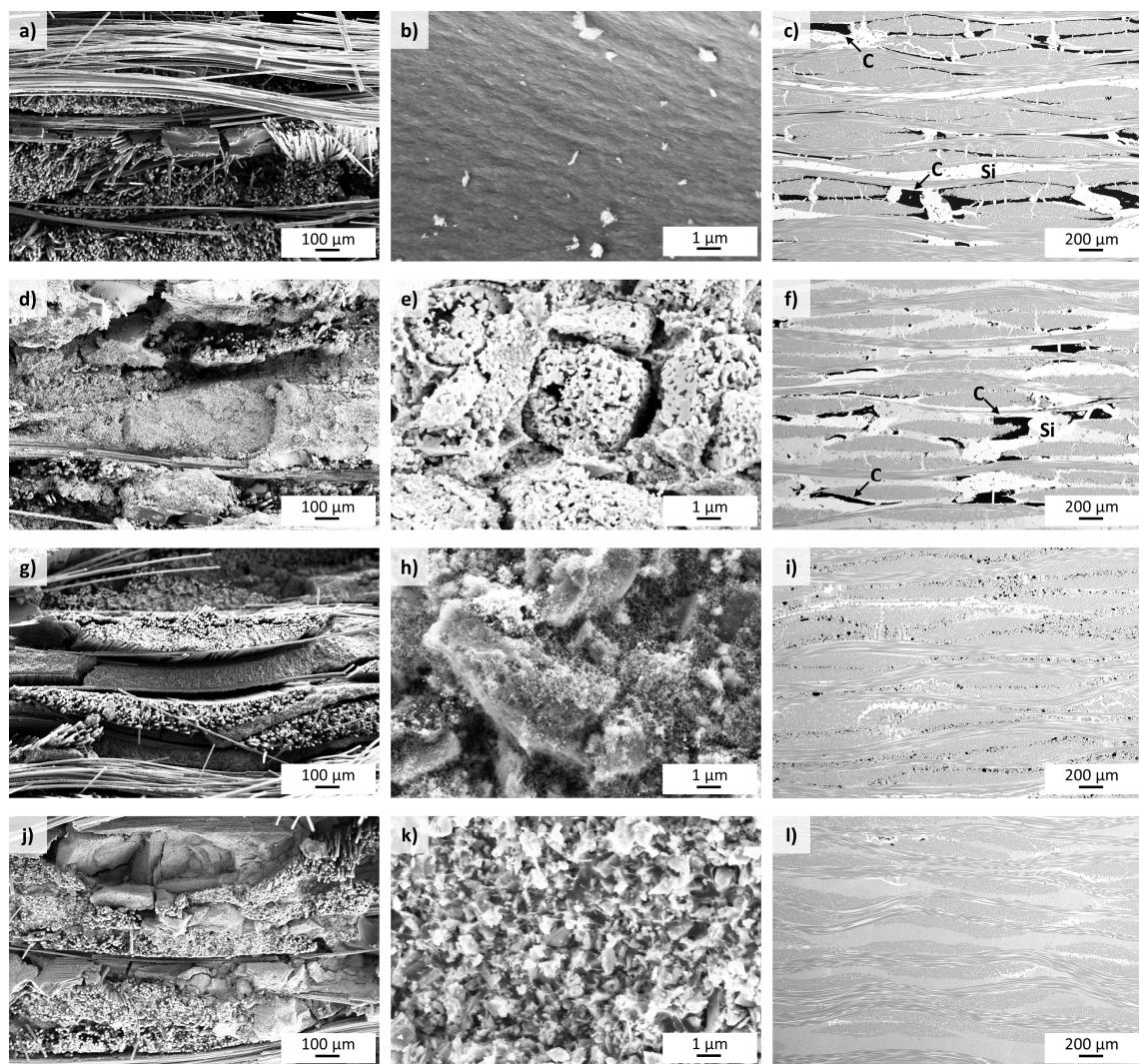


Abb. 4.48: Mikrostrukturen von verschiedenen MF88/Partikel-Mischungen vor- und nach Silicierung: a-c) reines MF88; d-f) Si-Partikel; g-i) Aktivkohlepartikel; j-l) SiC-Partikel. In Anlehnung an [170].

4.3.7 Einfach-Faserbeschichtung zum Schutz der Fasern

Fasern ohne Beschichtung wiesen in den Silicierversuchen teils deutliche Schädigungen auf. Mechanisch getestete Proben zeigten hohe E-Moduln und geringe Bruchdehnungen. Risse konnten ungehindert durch den Werkstoff laufen. Die Bruchflächen wiesen eine glatte Oberfläche ohne erkennbaren Faserpullout auf. Wie zuvor beobachtet, konnte durch Einstellen einer schaumartigen Kohlenstoffmatrix der Angriff auf die Fasern innerhalb des Faserbündels erheblich reduziert werden. Trotzdem zeigten auch diese Bereiche keinerlei Hinweise auf energiedissipierende Effekte. Die Fasern wurden in die Matrix starr durch das Silicium verklammert, bzw. durch die SiC-Bildung der Matrix. Zum Schutz der Fasern vor der Schmelze wurden verschiedene Faserbeschichtungen auf ihre Eignung untersucht. Die CMC-Mikrostrukturen von unbeschichteten Fasern im Vergleich zu pyC-, Si_3N_4 - und ZrB_2 -beschichteten Fasern werden in Abb. 4.49 und Abb. 4.50 dargestellt. Versuche mit pyC-beschichteten SA3 Fasern zeigten, dass die Schichten von Silicium durchdrungen und konvertiert wurden. REM Aufnahmen konnten zeigen, dass an Kontaktstellen zwischen einzelnen Fasern die pyC Schicht noch vorhanden sein konnte. Hierbei war die Zugänglichkeit der Schmelze in die engen Kontaktstellen ausschlaggebend. Womöglich ließe sich bei Applikation sehr dicker pyC Schichten erreichen, dass die Schmelze nicht vollständig die Schicht durchdringen kann und infolge dessen die unkonvertierte Schicht Schadenstoleranz ermöglicht. Dennoch ist dieser Ansatz problematisch für Langzeitanwendungen in oxidativer Atmosphäre, da Sauerstoff bei Zugang zur pyC Schicht diese vollständig zersetzen würde womit der Werkstoff seine Schadenstoleranz verliert. Weitere CVD Beschichtungen wie ZrB_2 , Y_2O_3 , Si_3N_4 und BN führten ebenfalls nicht zu einer Verbesserung der Schadenstoleranz. ZrB_2 , Y_2O_3 und Si_3N_4 wurden erheblich geschädigt, teilweise vollständig aufgelöst. BN Schichten verhinderten aufgrund des sehr hohen Kontaktwinkels gegenüber flüssigem Silicium die Infiltration der Schmelze (vgl. Kap. 4.3.14). BN/ Si_3N_4 Schichten wurden im Versuch bereits bei Pyrolyse so stark geschädigt, dass offenliegendes BN erneut die Infiltration unmöglich machte [171]. Trotz dieser Ergebnisse ist eine Verwendung solcher Schichten nicht grundsätzlich unmöglich. Die untersuchten BN-, Si_3N_4 - und Y_2O_3 - Schichten lagen aufgrund niedriger Abscheidetemperaturen amorph vor und waren unter Pyrolyse- sowie insbesondere Silicierungsbedingungen empfindlich gegen Kristallisation, was zu Rissbildung führen kann. Veränderte Abscheidungsbedingungen während des CVD-Beschichtungsvorgangs könnten sich als vorteilhaft erweisen. Keine der untersuchten Schichten hatte einen merklichen Einfluss auf das Bruchbild (Abb. 4.50).

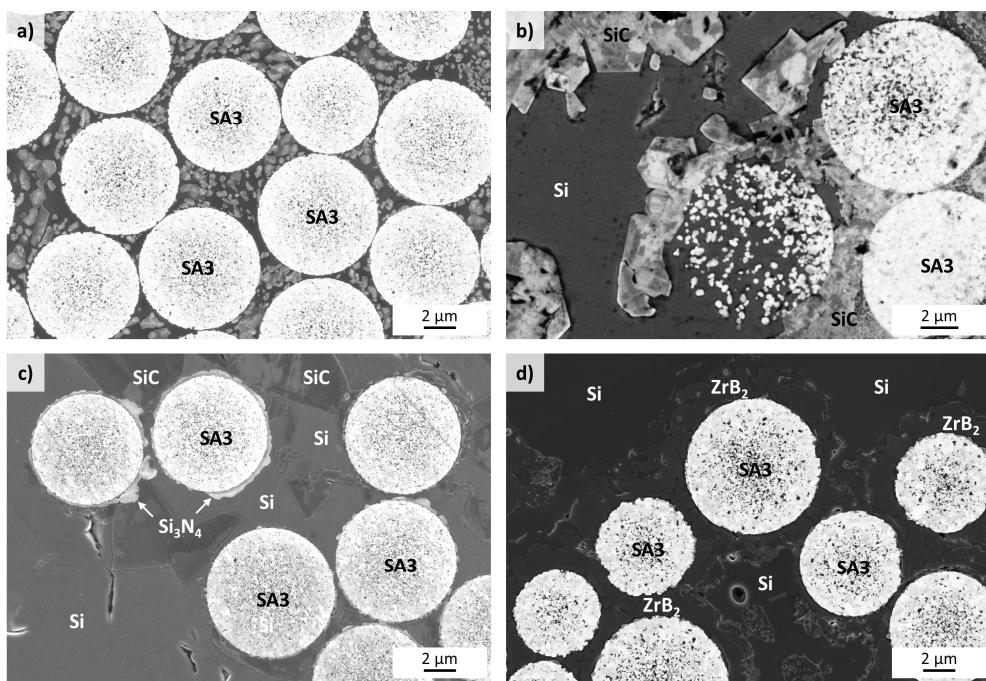


Abb. 4.49: Schliffbilder von SiC/SiC mit unterschiedlichen Faserbeschichtungen: a) ohne; b) pyC; c) Si₃N₄; d) ZrB₂.

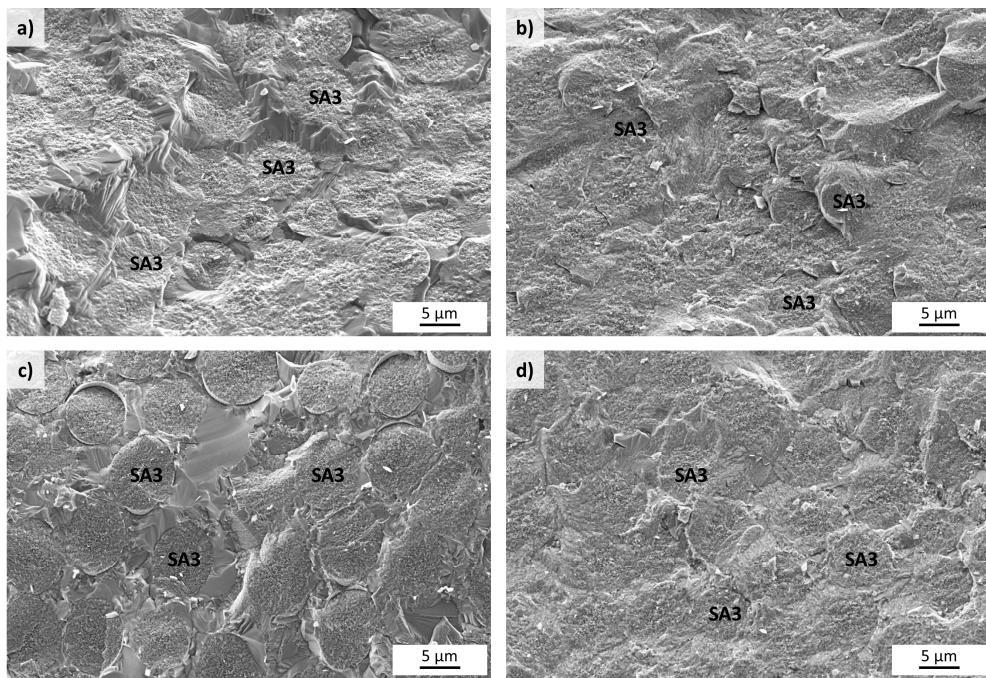


Abb. 4.50: Bruchflächen von SiC/SiC mit unterschiedlichen Faserbeschichtungen: a) ohne; b) pyC; c) Si₃N₄; d) ZrB₂.

4.3.8 Zweifach-Faserbeschichtung zum Schutz der Fasern

Da die untersuchten Einfach-Faserbeschichtungen teilweise empfindlich gegenüber den Pyrolyse- oder Silicierungsbedingungen waren, sowie nicht zum gewünschten Faserpullout führten, wurde beschlossen Zweifachbeschichtung zu applizieren. Dabei sollte eine innere Schicht als schwaches Interface wirken um Faserpullout und dadurch CMCs mit hohen Festigkeiten und Schadenstoleranz zu generieren. Die äußere Schicht sollte als Sperrsicht wirken um den Zugang der Schmelze zur darunterliegenden Gleitschicht und zur Faser zu limitieren. Zudem sollte die äußere Schicht gut mit Silicium benetzbar sein um im Werkstoff eine gute Infiltrierbarkeit zu gewährleisten. Gleichzeitig sollten beide Schichten nicht anfällig für Oxidation sein. So ist die Wahl auf eine Doppelschicht bestehend aus BN und SiC gefallen. BN sollte dabei als Gleitschicht wirken, SiC als Schutz- und Benetzungsschicht. Die Herstellung erfolgte zum einen am Fraunhofer Institut für Silicatforschung (Deutschland) über ein nasschemisches Verfahren, bei dem Gewebestreifen in flüssige BN- und SiC-Precursoren getaucht wurden und anschließend durch Pyrolyse zu keramischem BN und SiC überführt wurden. Zum anderen wurden BN/SiC Doppelschichten auf Gewebe bei Archer Technicoat Ltd (Vereinigtes Königreich) über das CVD-Verfahren hergestellt. Für das CVD Verfahren wurde eigens ein Beschichtungsgestell aus C/C konstruiert, das auf den Beschichtungsreaktor des Herstellers angepasst wurde und das Gewebebander mit einer Gesamtfläche von 1 m^2 aufnehmen konnte. Abb. 4.51 zeigt das leere Gestell, sowie das mit SA3 Gewebe bestückte Gestell vor- und nach einer CVD-Beschichtung.

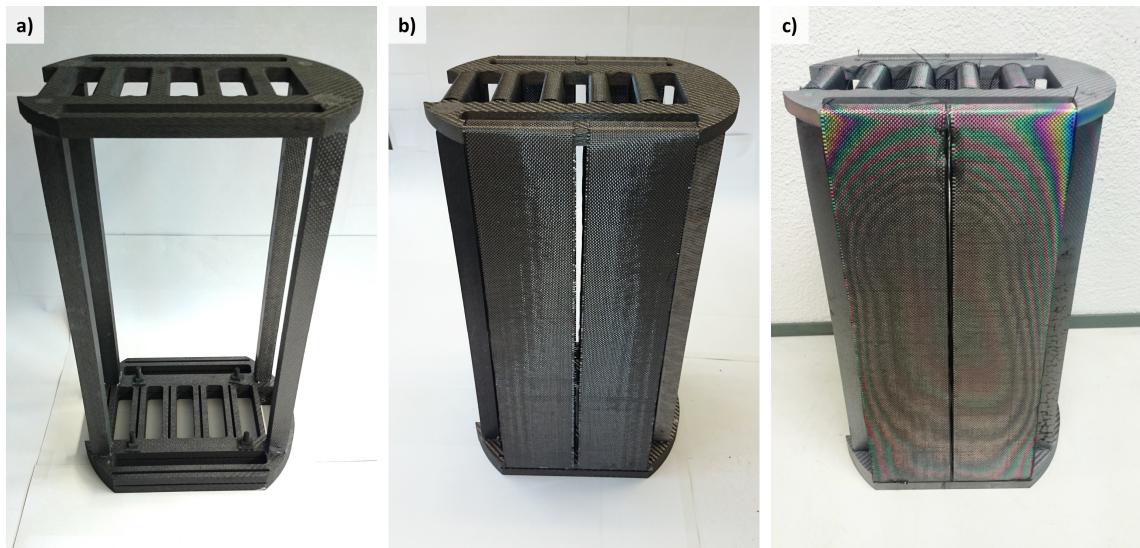


Abb. 4.51: CVD-Beschichtungsgestell aus C/C: a) leeres Gestell, b) mit Tyranno SA3 Gewebe bestücktes Gestell; c) Gestell nach Beschichtungsprozess.

Beide BN/SiC Varianten sorgen für eine deutliche Versteifung des Gewebes. In REM Bildern zeigte sich, dass die Schichten, hergestellt über das nasschemische Verfahren deutliches Bridging aufwiesen, was zu einer Versteifung des Gewebes führte (Abb. 4.52). Die Schichten waren teils inhomogen und insgesamt eher dünn. Nach Silicierung konnten keine Überreste der Faserbeschichtung gefunden werden. Im Bruchbild zeigte sich ebenfalls keine Auswirkung der Faserbeschichtung. Es ist anzunehmen, dass die Beschichtungen nicht ausreichend beständig gegen die Schmelze waren und vollständig aufgelöst wurden.

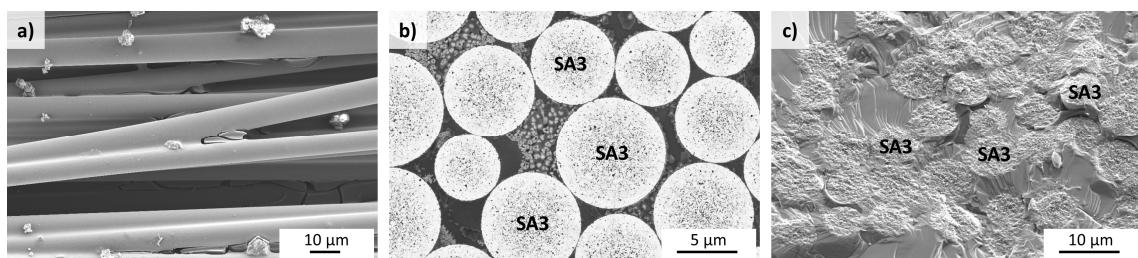


Abb. 4.52: BN/SiC Beschichtung, hergestellt über ein nasschemisches Verfahren am Fraunhofer ISC:
a) beschichtete Fasern; b) Schliffbild vom CMC; c) Bruchfläche vom CMC.

Die über das CVD-Verfahren hergestellte Beschichtung bewirkte ebenfalls eine erhebliche Versteifung des Gewebes. In REM Bildern zeigte sich auch hier nicht nur ein erhebliches Bridging, sondern die Bündel waren vollständig durch SiC eingekapselt (Abb. 4.53). Es zeigten sich erhebliche Inhomogenitäten bezüglich der Schichtdicken. Insbesondere wurde ein sehr ausgeprägter Gradient von der Außenseite der Bündel zum Inneren festgestellt. So wurden am Bündelrand teils BN- und SiC Schichtdicken von bis zu 3 bzw. 10 μm festgestellt. Im Inneren waren die Schichten teilweise nur wenige 100 nm dick. Ebenfalls wurde festgestellt, dass je nach Position der Gewebe im Beschichtungsgestell, bzw. im Beschichtungsreaktor Schichtdicken unterschiedlich ausfallen können. Dies lässt sich auf inhomogene Temperaturen oder Gasströme im Reaktor zurückführen und konnte auch in Form von Interferenzmustern beobachtet werden (Abb. 4.51c).

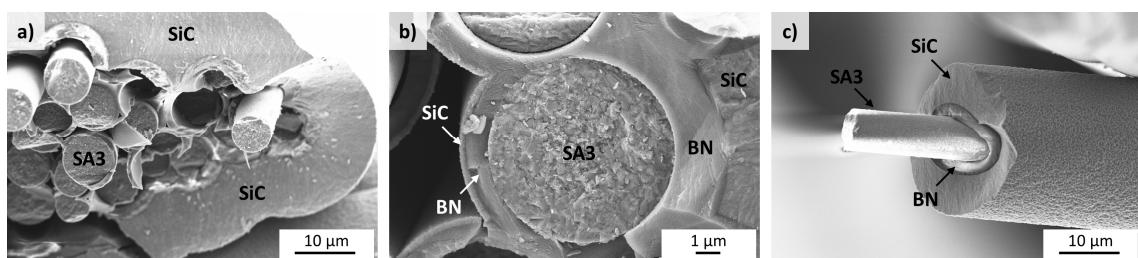


Abb. 4.53: BN/SiC Beschichtung, hergestellt über ein CVD-Verfahren bei Archer Technicoat Ltd.:
a) Bündelrand; b) Bündelmitte; c) einzelne Faser, die beim Beschichtungsvorgang außerhalb des Bündels lag.

REM Bilder des silicierten Zustands zeigten, dass auch die CVD Schichten angegriffen wurden. Die Intensität des Angriffs war allerdings stark von der Position der Faser im Bündel abhängig. Der stärkste Angriff erfolgte überraschenderweise an den Faserbeschichtungen die besonders dick waren, nämlich an Einzelfilamenten die vom Bündel abgestanden hatten und frei zugänglich für die Schmelze waren (Abb. 4.54a und b). Es zeigte sich, dass die kristalline, lamellar aufgebaute SiC Schicht teilweise aufgelöst wurde. Der Angriff erfolgte entlang der SiC-Lamellen. Dadurch hatte das Silicium Zugang zur BN Schicht. Die BN Schicht wurden dann in Kontakt mit der Schmelze sukzessive aufgelöst, so dass die Faser in Silicium verklammert wurde. Das Auflösungsverhalten der CVD-SiC Schicht war vergleichbar mit dem der SA3 Faser. Es ist anzunehmen, dass die feinkristallinen Lamellen per Ostwald Reifung aufgelöst wurden und der gelöste Kohlenstoff durch die Schmelze transportiert und an größeren Matrixkristallen wieder als SiC abgeschieden wurde. In Abb. 4.54b sind zwei solche großen Kristalle zu sehen, die selbst die dort vorhandene insgesamt 10 μm dicke Doppelschicht aufgelöst hatten. Die Fasern innerhalb der aufgelösten Beschichtung blieben hingegen intakt. Dieser Angriff entlang der SiC Lamellen zeigte sich ebenfalls direkt am Faserbündel, die Intensität war aber geringer, so dass die darunter liegende BN-Schicht nicht aufgelöst wurde (Abb. 4.54c). Die unterschiedlichen Intensitäten des Angriffs sind vergleichbar zu SA3 Fasern ohne Faserbeschichtung. Auch hier erfolgt die größte Schädigung am Rand des Bündels in Folge des Wachstums von großen SiC Kristallen, im Inneren des Bündels ist die Schädigung deutlich geringer ausgeprägt.

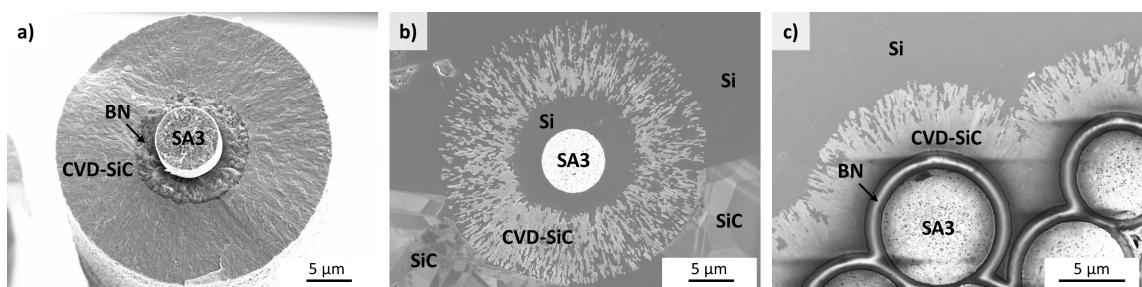


Abb. 4.54: Tyranno SA3 Faser mit CVD BN/SiC Beschichtung: a) im Herstellungszustand; b) Mikrostruktur nach Silicierung.

Innerhalb des Bündels, an den Stellen mit dünnen Schichten, war die beobachtete Auflösung am geringsten (Abb. 4.55a). Nur in Bereichen, in denen die Abstände zwischen den SA3 Fasern besonders groß wurden, war der Angriff auf die Schichten deutlich erkennbar (Abb. 4.55b). Im Bruchbild zeigte sich im Vergleich zu allen bisher untersuchten Varianten mit- oder ohne Faserbeschichtung erstmals deutlicher Faserpullout (Abb. 4.55e und f).

Trotz des positiven Ergebnisses bei CMCs mit einzelnen Gewebelagen mit Doppelbeschichtung zeigte sich, dass sich die Prozessierung von Multilagen-CMCs mit solchen Geweben schwierig

gestaltete. Die Gewebe waren aufgrund der Dicke der Schichten schlecht zu handhaben. Ein Zusammenpressen der Gewebe im RTM Prozess war ohne Faser- bzw. Beschichtungsschädigung nicht möglich. Ein „Anschmiegen“ der Gewebe untereinander wurde durch die hohe Steifigkeit der Gewebe verhindert. Hierdurch konnten Faservolumenanteile von nur 20-25 % eingestellt werden. Die stellenweise Auflösung der SiC Schichten erschwerte das weitere Vordringen der Schmelze aufgrund des hohen Kontaktwinkels von Silicium gegenüber Bornitrid. Teilweise sorgte die Kapselung der Bündel mit CVD-SiC für eine sehr schlechte Infiltrierbarkeit mit Silicium (Abb. 4.55d).

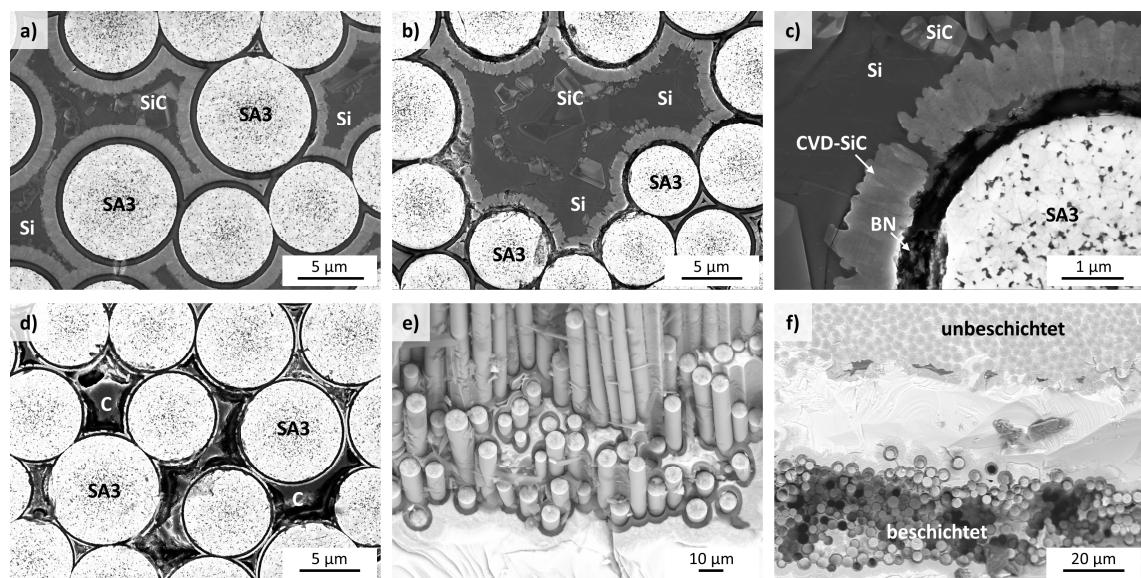


Abb. 4.55: SiC/SiC Mikrostrukturen mit CVD-BN/SiC Faserbeschichtung: a) innerhalb vom Faserbündel mit kleinen Filamentabständen; b) und c) innerhalb vom Faserbündel mit großen Filamentabständen; d) innerhalb vom Faserbündel ohne eingedrungenes Silicium; e) Bruchfläche mit Faserbeschichtung; f) Bruchfläche mit unbeschichteten Fasern (oben) und beschichteten Fasern (unten).

Trotz Verwendung von MF88 zeigten die REM Bilder des silizierten Zustands, dass die ursprünglich erwartete feinkristalline SiSiC Matrix nicht gebildet wurde. Die Mikrostruktur glich eher den Varianten, bei denen keine feinporöse Kohlenstoffmatrix gebildet wurde. REM Bilder des pyrolysierten Zustands bestätigten, dass MF88 bei CVD-BN/SiC Schichten keinen an die Beschichtung eng anliegende feinporösen Kohlenstoff ausbildete (vgl. Kap. 4.3.2). Vielmehr schrumpfte das Polymer während der Pyrolyse in Form von dichten Kohlenstoffblöcken von der Faser ab (Abb. 4.56). Dadurch kam es nach Silicierung auch zur teilweisen Auflösung der Beschichtungen innerhalb vom Bündel (Abb. 4.55c). Dies wurde zuvor nur bei in Luft entschlackten SA3 Fasern beobachtet. Zudem entstanden in Folge des Abschrumpfens der Matrix von der CVD-SiC Schicht Spalte, welche sich in Form von starken Delaminationen zwischen den einzelnen Gewebelagen im Composite äußerten.

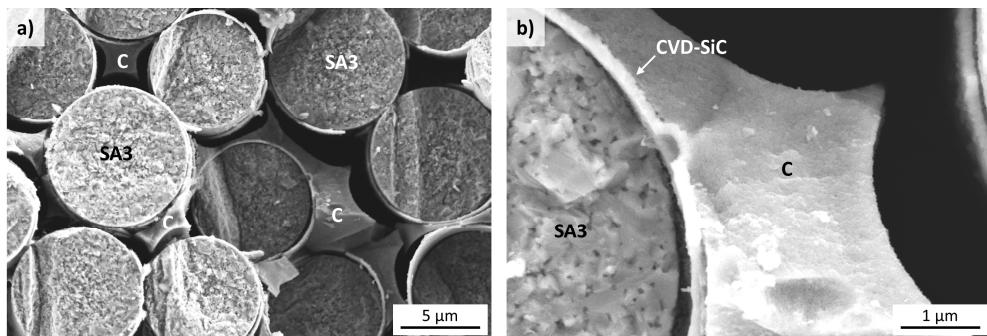


Abb. 4.56: Mikrostrukturen von SiC/C mit CVD-BN/SiC Faserbeschichtung: a) innerhalb vom Faserbündel; b) Faser/Matrix-Interface.

4.3.9 Applizierung anderer Matrixpolymere

Die Verwendung von MF88 in Kombination mit CVD-BN/SiC Schichten führte dazu, dass kein feinporöser Kohlenstoff im Faserbündel gebildet wurde und die Beschichtungen teilweise recht deutlich von der Schmelze angegriffen wurden. Deshalb wurde untersucht, ob auch andere Polymere zur gewünschten Kohlenstoffmorphologie führen. Fünf weitere phenolbasierte Polymere mit den DLR-internen Namen WC18, MF27, MF43; MF45; CZ18, sowie die Kombination des Polycarbosilans SMP-10 (Starfire Systems Inc., USA) mit MF88 wurden hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Prozesstechnisch waren keine Probleme bemerkt worden. Die Polymere waren ausreichend niedrigviskos, härteten im RTM Prozess gut aus und zeigten nach Pyrolyse und Silicierung keine Auffälligkeiten. In REM Bildern wurde beobachtet, dass drei der Polymere ebenfalls zur Bildung von dichten Kohlenstoffen neigten (Abb. 4.57). Nur die Variante WC18 besaß eine feinporöse Kohlenstoffmatrix. Nach Silicierung zeigte sich allerdings, dass hier die Faserbeschichtungen vollständig zerstört waren. Es wirkte, als wäre die SiC Schicht von der Kohlenstoffmatrix heruntergezogen worden, so dass Silicium ungehindert vordringen konnte. Daraus folgt, dass eine starke Faser/Matrix-Bindung zwar wünschenswert ist, um die richtige Kohlenstoffmorphologie zu erhalten, sie darf allerdings nicht zu stark sein. Die Gefahr, dass die Beschichtung von der Faser heruntergezogen wird, darf nicht bestehen. Die weiteren Varianten zeigten die Bildung von dichten Kohlenstoffen aber auch hier wurden die Beschichtungen von der Faser heruntergezogen.

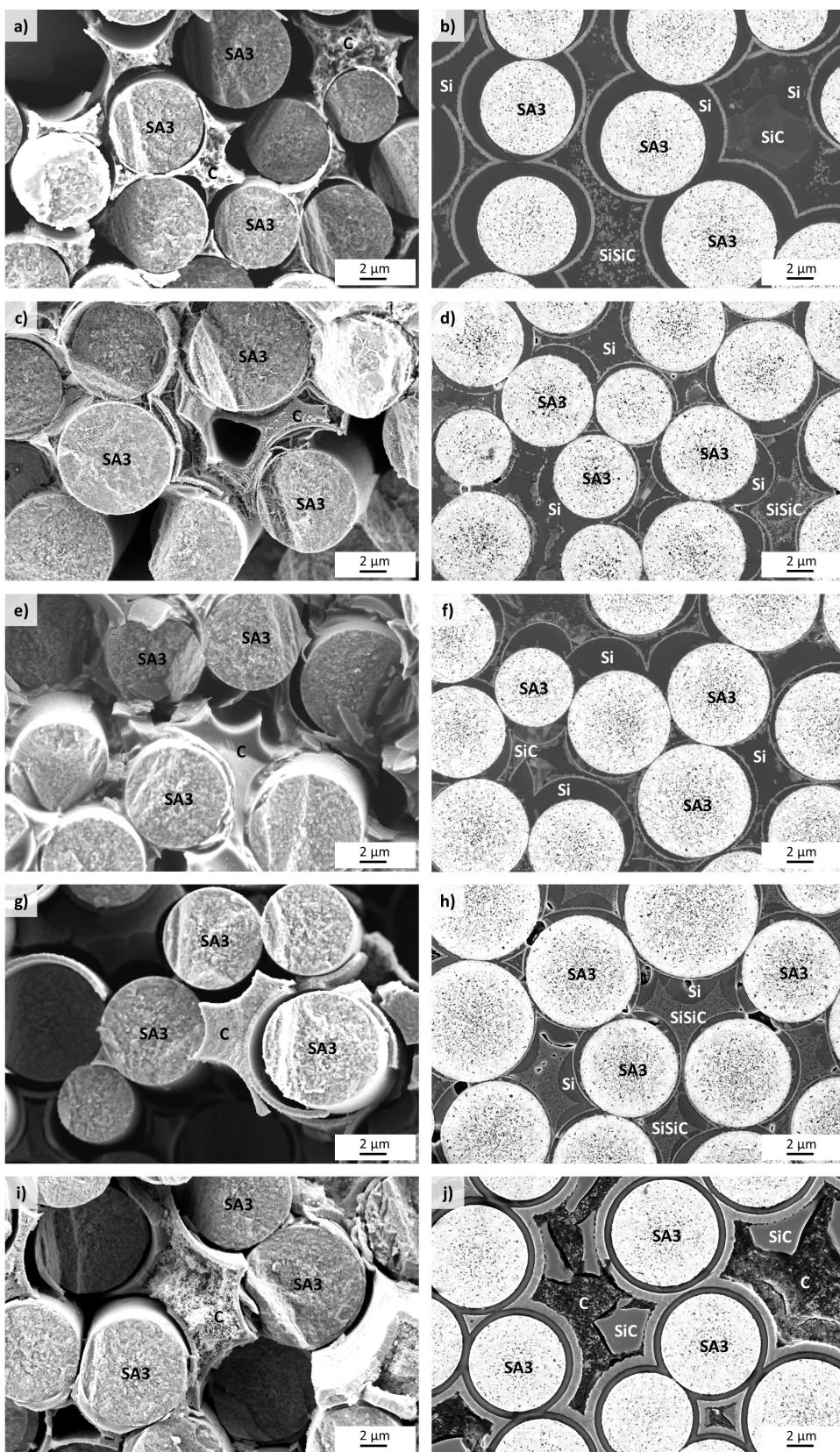


Abb. 4.57: Mikrostrukturen im SiC/C und SiC/SiC Zustand mit verschiedenen Matrixpolymeren: a,b); WC18; c,d) MF27; e,f) MF43; g,h) MF45; i,j) MF88+SMP10.

Dies ist eigentlich im Widerspruch zu den bisherigen Beobachtungen. Ausschlaggebend ist womöglich die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Polymere. Bis auf das kompatible MF88, ein Novolak, handelt es sich bei allen anderen Polymeren um mit NaOH oder KOH basisch kondensierte Resole. Es ist denkbar, dass diese bei der Hochdruck- und Hochtemperaturhärtung im RTM die Faserbeschichtung angreifen. Womöglich wirken sie aber auch später in der Pyrolyse zersetzend auf die Faserbeschichtung. Für NaOH ist beschrieben, dass es Bornitrid zersetzen kann. So ist für geschmolzenes NaOH (Schmelzpunkt 323 °C) beschrieben, dass es mit Bornitrid unter Bildung von Natriumorthoborat und Ammoniak reagieren kann [172].

Ohne funktionierende Alternative wurde versucht, die gebildeten dichten Kohlenstoffe von MF88 zumindest zu unterbrechen, bzw. mit kleineren Ausdehnungen entstehen zu lassen, so dass das SiC-Kristallwachstum auf diese Weise abgeschwächt wird. Deshalb wurde zum Herstellungsprozess ein PIP Zyklus mit dem Polycarbosilan SMP-10 vorgeschaltet. Das Polycarbosilan bewirkte, dass in den Faserzwischenräumen ähnlich wie bei den Versuchen mit PSZ10 nach Pyrolyse polymerabgeleitetes, von den beschichteten Oberflächen abgeschrumpftes, dichtes SiC vorlag. In der erneuten Infiltration und Pyrolyse mit MF88 bildete sich überraschend feinporöser Kohlenstoff (Abb. 4.57i). Die vorangegangene Pyrolyse von SMP-10 scheint die Oberflächen so verändert zu haben, dass eine starke Faser/MF88 Anbindung ermöglicht wurde. Es ist denkbar, dass Pyrolyseprodukte des Polycarbosilans an den SiC Oberflächen abgeschieden wurden und in Folge eine veränderte Anbindung ermöglicht wurde. Trotz der Bildung der feinporösen Matrix wurde allerdings beobachtet, dass in der folgenden Silicierung das Silicium nur in Ausnahmefällen in die Faserbündel vorgedrungen ist. Die heterogene SiC/C Matrix war in Kombination mit der dicken, stark abkapselnden CVD-SiC Schicht nicht durchlässig genug für Silicium.

Aus den Versuchen folgte, dass der Kohlenstoffprecursor kein NaOH oder KOH enthalten sollte und dass die Beschichtungsdicken kleiner sein müssen und/oder die Matrix nicht zu dicht ausfallen darf, um das Vordringen von Silicium nicht negativ zu beeinflussen. Es folgte ebenfalls, dass eine zusätzliche Haftsicht auf der BN/SiC Doppelbeschichtung vorteilhaft sein könnte. Dies wurde mit einer BN/SiC/C Dreifachbeschichtung näher untersucht (vgl. Kap 4.3.17).

Eins der untersuchten Polymere (CZ18) zeigte eine Auffälligkeit. Grundsätzlich verhielt es sich vergleichbar zu den anderen Polymeren, d. h. die Bildung von dichten Kohlenstoffen sowie die Zerstörung von BN Schichten. Dennoch war die Schädigung der BN-Schichten innerhalb vom Faserbündel ausgeblieben. In der Mikrostruktur zeigten sich zwischen einzelnen Filamenten noch erhaltene dichte Kohlenstoffe, die nur oberflächlich mit einer Tiefe von bis zu 200 nm zu SiC konvertiert wurden (Abb. 4.58d). Gleichzeitig wurden nadelförmige SiC Kristalle in diesen Zwischenräumen gefunden. Durch das Ausbleiben des Wachstums von größeren Kristallen blieb die Auflösung der Faserbeschichtung aus (Abb. 4.58c). Dies entsprach nicht dem gängigen Silicierungsbild. Dichter Kohlenstoff wird eigentlich bis zu einer Tiefe von 10-20 µm konvertiert. Es

wurde vermutet, dass dies ein Effekt vom in der Schmelze gelösten Bornitrid ist. Beim Eindringen des Siliciums in das Bündel wurden die dicken BN-Schichten am Rand aufgelöst (Abb. 4.58b). Die B- und N-haltige Schmelze drang weiter zur Mitte des Bündels vor. Hier könnten die Legierungselemente eine andere Konvertierung von Kohlenstoff bewirkt haben.

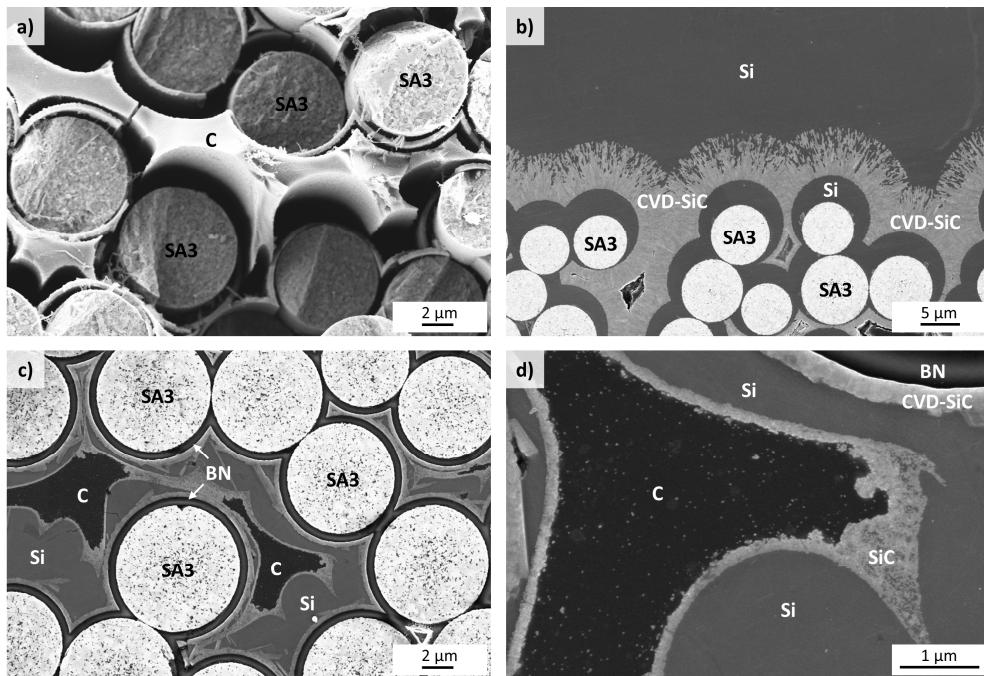


Abb. 4.58: Mikrostrukturen von CZ18 basierten Composites mit BN/SiC-Faserbeschichtung: a) SiC/C; b) SiC/SiC am Faserbündelrand; c) und d) SiC/SiC innerhalb vom Faserbündel.

4.3.10 CMCs via LSI-Verfahren mit Si-B Legierungen

In Folge der ungewöhnlichen Kohlenstoffkonvertierung bei Verwendung von CZ18 wurde vermutet, dass der beobachtete Effekt mit der Anreicherung von Bor oder Stickstoff in der Schmelze zu tun haben könnte. Aus diesem Grund wurde für einen ersten Versuch eine Silicium-Bor Legierung hergestellt und anstelle von Silicium in ein MF88-basiertes SiC/C Composite infiltriert. Als Borgehalt wurde 8 At.-% definiert, was dem Eutektikum des Systems Si-B auf der Si-reichen Seite entspricht. Die Legierung wird im Folgenden Si92B8 bezeichnet. Die Silicierung verlief unproblematisch und ohne Auffälligkeiten. REM-Bilder des SiC/SiC Werkstoffs zeigten eine stark veränderte Mikrostruktur. Erstmals verblieb die CVD-BN/SiC Schicht vollkommen intakt (Abb. 4.59b). Die Auflösung der SiC Schichten entlang der lamellaren Mikrostruktur war ausgeblieben. Die darunter liegenden BN-Schichten verblieben ebenfalls intakt. Auch innerhalb vom Faserbündel verblieben selbst sehr dünne Schichten intakt (Abb. 4.59d). Die dichten Kohlenstoffe im

Faserbündel zeigten nur oberflächliche Konvertierung, sehr ähnlich zu den Ergebnissen in Abb. 4.58d.

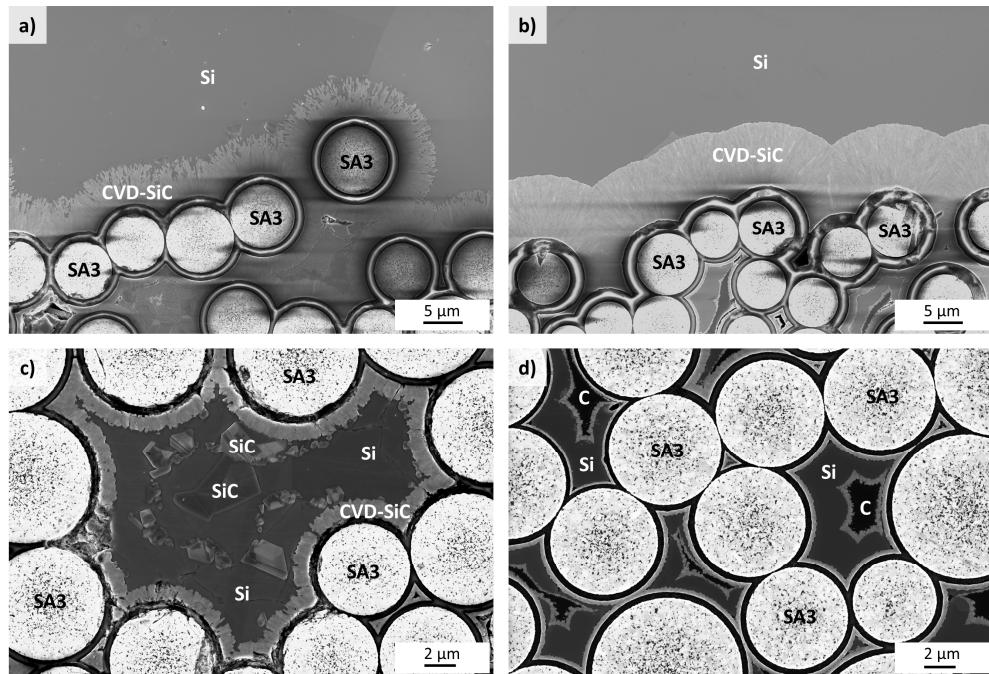


Abb. 4.59: Vergleich der von SiC/SiC Mikrostrukturen mit BN/SiC-Faserbeschichtung: a) und c) Verwendung von Rein-Silicium; b) und d) Verwendung von Si92B8.

Die Silicium-Bor Legierung wurde ebenfalls auf SA3/MF88 Systeme ohne Faserbeschichtung übertragen, die entweder feinporösen oder dichten Matrixkohlenstoff bilden (Abb. 4.60). Bei der Variante mit feinporösem Kohlenstoff wurde ebenfalls ein verändertes Silicierungsbild beobachtet. Dadurch, dass Kohlenstoff nur oberflächlich konvertiert wurde, verblieb das bisher beobachtete Wachstum großer SiC Kristalle zwischen Gewebelagen oder in Zwickelbereichen aus. Infolge dessen verblieben auch die Fasern am Bündelrand vollkommen intakt. Teilweise wurden in der Schmelze erstarrte SiB_x Kristalle mit Längen von bis zu 10 μm gefunden. Innerhalb vom Bündel wurde der Kohlenstoff vollständig konvertiert. Die gebildeten SiC Körner waren allerdings kleiner und feiner verteilt als bei Verwendung von reinem Silicium. Die Variante mit dichtem Matrixkohlenstoff zeigte am Bündelrand ebenfalls kein Großkristallwachstum. Einige SiC-Nadeln mit Längen von bis zu 20 μm sowie SiB_x Kristalle wurden detektiert. Eine Schädigung der Fasern am Bündelrand wurde nicht beobachtet. Innerhalb vom Bündel waren die dichten Kohlenstoffe nur oberflächlich konvertiert, auch hier wurden SiC-Nadeln gebildet. Im Vergleich zur Variante mit reinem Silicium wurde keine Faserschädigung beobachtet.

Aufgrund der Ergebnisse konnte bestätigt werden, dass Bor einen starken Einfluss auf die SiC-Bildung und die damit verbundene Schädigung von Fasern oder Faserbeschichtungen hat. Diesem sehr positiven Effekt stand allerdings der Nachteil gegenüber, dass Kohlenstoffe deutlich schlechter zu SiC konvertiert wurden.

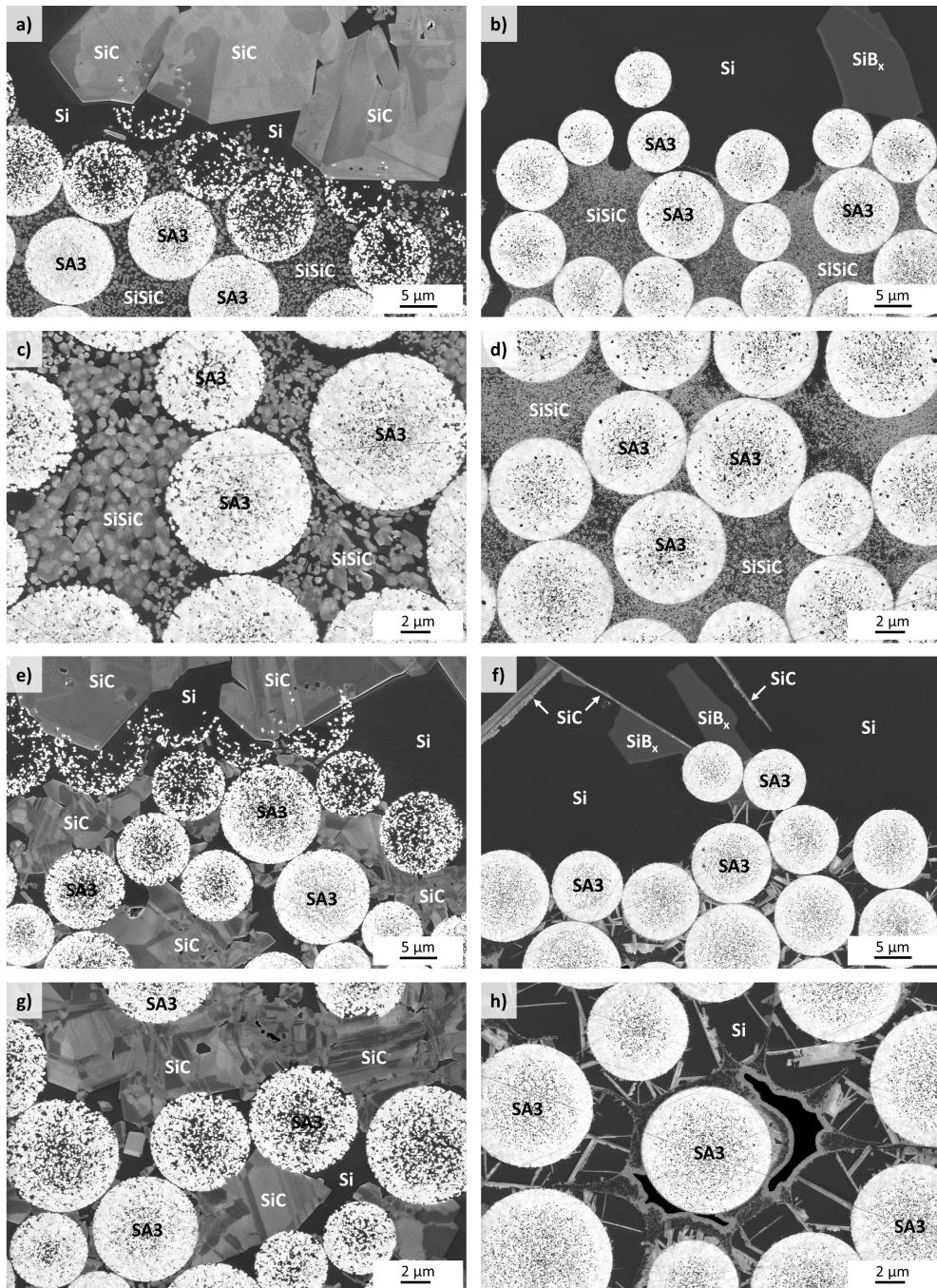


Abb. 4.60: SiC/SiC Mikrostrukturen ohne Faserbeschichtung im Vergleich: a) und c) ehemals feinporöse Kohlenstoffmatrix siliciert mit Rein-Silicium; b) und d) ehemals feinporöse Kohlenstoffmatrix siliciert mit Si92B8; e) und g) ehemals dichte Matrixkohlenstoffe siliciert mit Rein-Silicium; f) und h) ehemals dichte Matrixkohlenstoffe siliciert mit Si92B8.

4.3.11 TEM Analyse des mit Si-B silizierten Werkstoffs

An einer mit Si92B8 silizierten SiC/SiC Probe mit SA3 Fasern wurden Lamellen per FIB präpariert und mittels TEM analysiert. Als Polymer wurde MF88 in Kombination mit in Argon entschlackten Fasern verwendet, so dass eine schaumartige Kohlenstoffmikrostruktur vorlag. Die erste Lamelle entstammt aus dem Inneren eines Faserbündels und beinhaltet am Lamellenrand zwei Fasern sowie mittig dazwischen die gebildete SiSiC Matrix (Abb. 4.61 und Abb. 4.62). Die zweite Lamelle entstammt dem Bündelrandbereich und beinhaltet zwei Fasern, die nicht von Kohlenstoff umhüllt waren, also frei zugänglich für die Schmelze waren (Abb. 4.63). Dies hat den Hintergrund, dass wie in Kap. 4.3.3 gezeigt wurde, solche Randfasern empfindlicher gegenüber der Schmelze sind.

Die erste Lamelle zeigte im BSE Bild (Abb. 4.61b) bereits deutlich erkennbar eine homogene, feinkristalline SiSiC Matrix sowie eine darin etwas größer verteilte im Bild dunklere Phase. Abgesehen davon wurden innerhalb der Matrix sowie am Faser/Matrix Interface keine weiteren Auffälligkeiten beobachtet. Anhand von EDX konnte diese dunklere Phase als Silicium-Bor Verbindung identifiziert werden. Da die Quantifizierung von sehr leichten Elementen wie Bor im EDX schwierig sein kann, wurde die Matrix mittels Feinbereichsbeugung (SAED) näher untersucht. Die Feinbereichsbeugung der B-reichen Phase ergab, dass es sich um rhomboedrisches SiB_4 handelt. Die Raumgruppe ist R-3m (166) mit den Gitterkonstanten $a: 6.3367 \text{ \AA}$ und $c: 12.7447 \text{ \AA}$. Die Beugungsbilder der SiSiC Matrix ergaben, dass es sich um ein Gemisch aus feinkristallinen SiC-Körnern unterschiedlicher Modifikationen innerhalb einzelner großer Si Körner handelt.

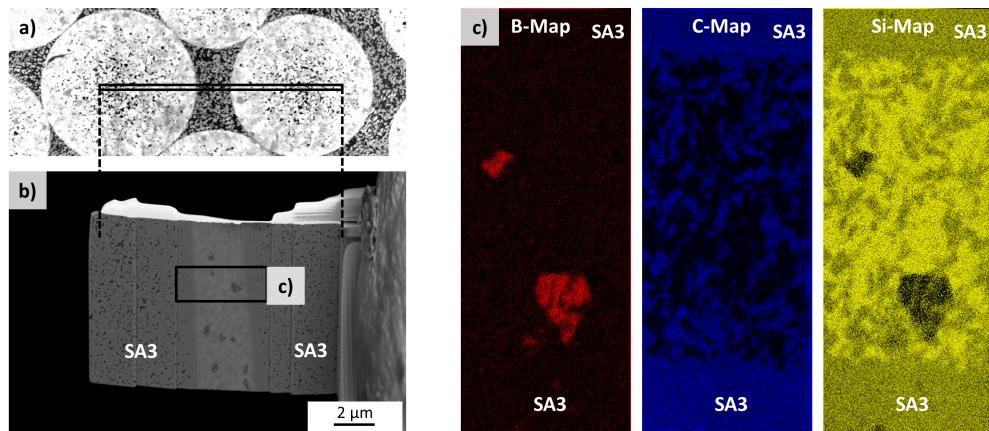


Abb. 4.61: TEM Analyse einer Lamelle aus dem Faserbündelbereich einer SiC/SiC Probe, siliziert mit Si92B8: a) Position der Lamelle; b) Seitenansicht der Lamelle; c) EDX Analyse der Lamelle.

Neben der Matrix wurde das Faser/Matrix Interface näher betrachtet (Abb. 4.62). Die Auswertung ergab, dass die Matrix gleichmäßig an die Faseroberfläche angebunden war. Die Faser hatte im Gegensatz zur borfreien Variante ihre geschlossene Oberfläche behalten. Die zuvor beobachtete

Auflösung der Faser entlang von Korngrenzen war ausgeblieben. In der Faser wurden ähnlich zur unverarbeiteten Faser Bereiche mit porösem Kohlenstoff gefunden. Im matrixnahen Randbereich wurden in der Faser borhaltige Bereiche gefunden. Dieses Auftreten von Bor im Randbereich könnte der Inkorporation von Bor durch die Legierung zugeschrieben werden. Die am Rand von unverarbeiteten SA3-Fasern durchgeführte 3D Atomsonden томографie zeigte allerdings, dass Bor dort herstellungsbedingt vorhanden sein kann (vgl. Kap. 4.1).

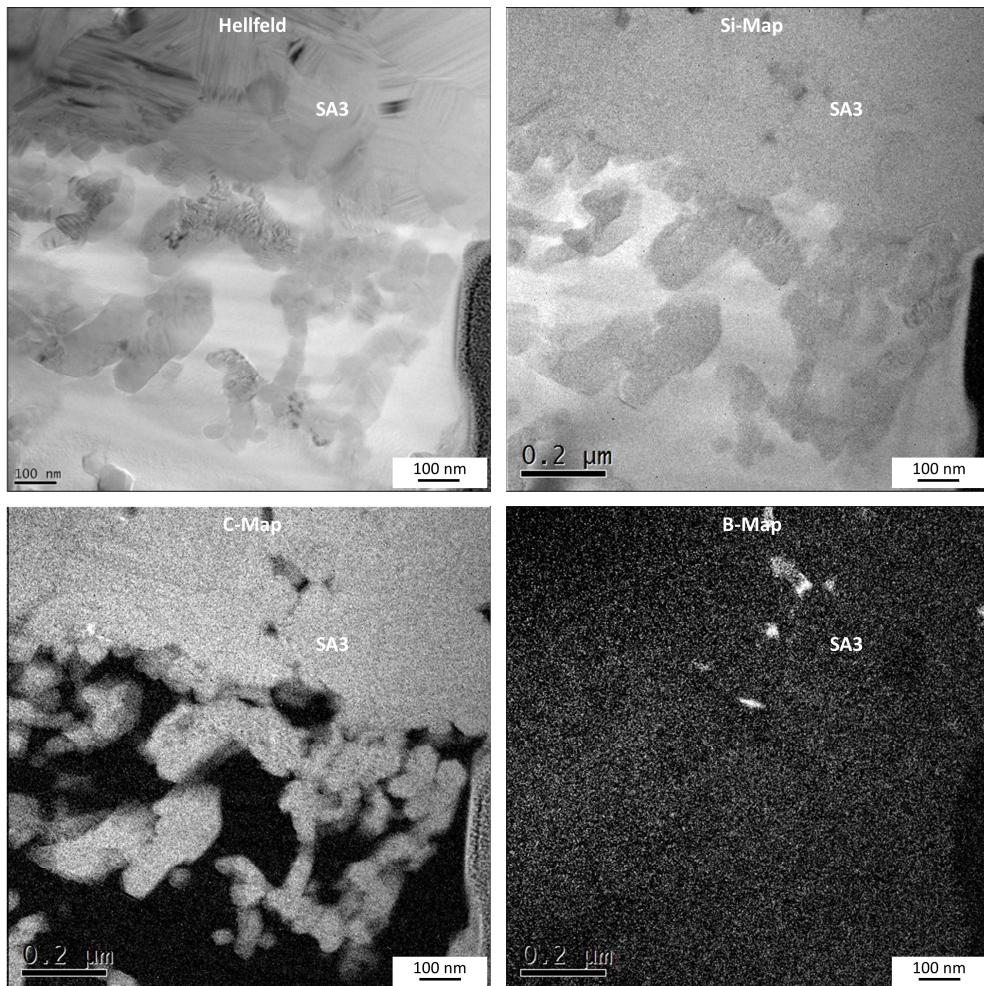


Abb. 4.62: TEM Analyse einer Lamelle aus dem Faserbündelbereich einer SiC/SiC Probe, siliziert mit Si92B8. Zu sehen ist das Faser/Matrix Interface einer Tyranno SA3 (im oberen Bereich der Bilder) Faser zur SiSiC Matrix (im unteren Bereich der Bilder).

Die zweite analysierte FIB Lamelle stammte aus dem Randbereich eines Faserbündels ohne ehemals umhüllende Kohlenstoffmatrix (Abb. 4.63). Die Faseroberfläche wurde nicht durch die Schmelze angegriffen. Auffällig ist die starke Bildung von langgestreckten Kristallen an der Oberfläche der Fasern. Eine nähere Untersuchung des Faser/Matrix Interfaces zeigte ähnlich zur Probe aus dem Bündelinneren eine zusammenhängende Faseroberfläche ohne erkennbare

Auflösung durch die Schmelze. Mittels EDX und SAED wurden die länglichen Kristalle näher untersucht. Sie wurden als hexagonale Modifikation von SiC (6H) mit Gitterkonstanten von $a=3.082 \text{ \AA}$, $b=3.082 \text{ \AA}$ und $c=15.092 \text{ \AA}$; P63mc (186) detektiert.

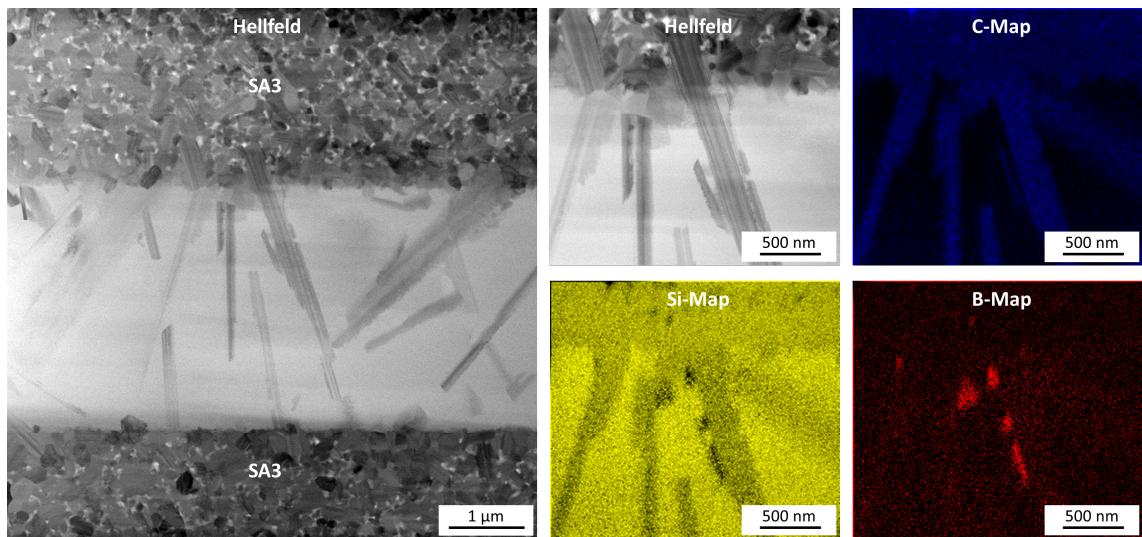


Abb. 4.63: TEM Analyse einer Lamelle aus dem Bündelrandbereich einer SiC/SiC Probe, siliziert mit Si92B8.

4.3.12 Konvertierung von Kohlenstoff mit Si-B Legierungen

Mittels FIB wurde eine Lamelle eines mit Si92B8 silizierten, dichten Matrixkohlenstoffs vom Matrixkohlenstoff/SiC/Si Interface präpariert (Abb. 4.64 und Abb. 4.65). Es wurde festgestellt, dass die gebildete SiC Schicht aus feinen Kristallen unterschiedlicher Modifikationen bestand. Die für LSI Prozesse typische Bildung der zweiten Schicht aus größeren SiC Kristallen in der 3C Modifikation wurde nicht beobachtet. Auffällig war, dass zwischen Kohlenstoff und SiC eine borhaltige Zwischenschicht vorlag. Diese Zwischenschicht war facettiert und mit den SiC Kristallen verwachsen. Netzebenenabbildungen lieferten keinen eindeutigen Hinweis auf die Art und Zusammensetzung der Phase. Mithilfe von Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und konvergenter Elektronenbeugung (CBED) wurde festgestellt, dass es sich bei der Zwischenschicht um amorphes B₄C handelt.

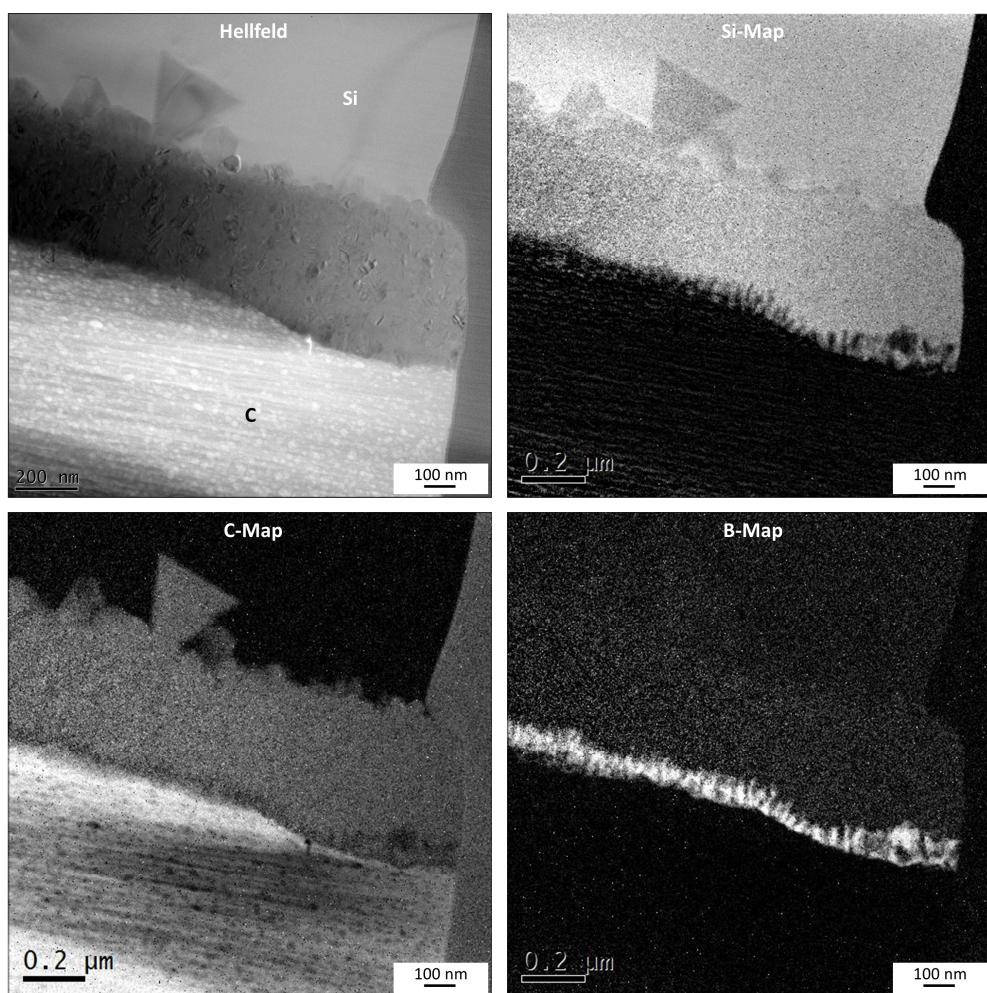


Abb. 4.64: TEM Analyse eines mit Si92B8 silizierten, dichten Matrixkohlenstoffs. Am C/SiC/Si Interface wurde eine borhaltige Zwischenschicht gebildet.

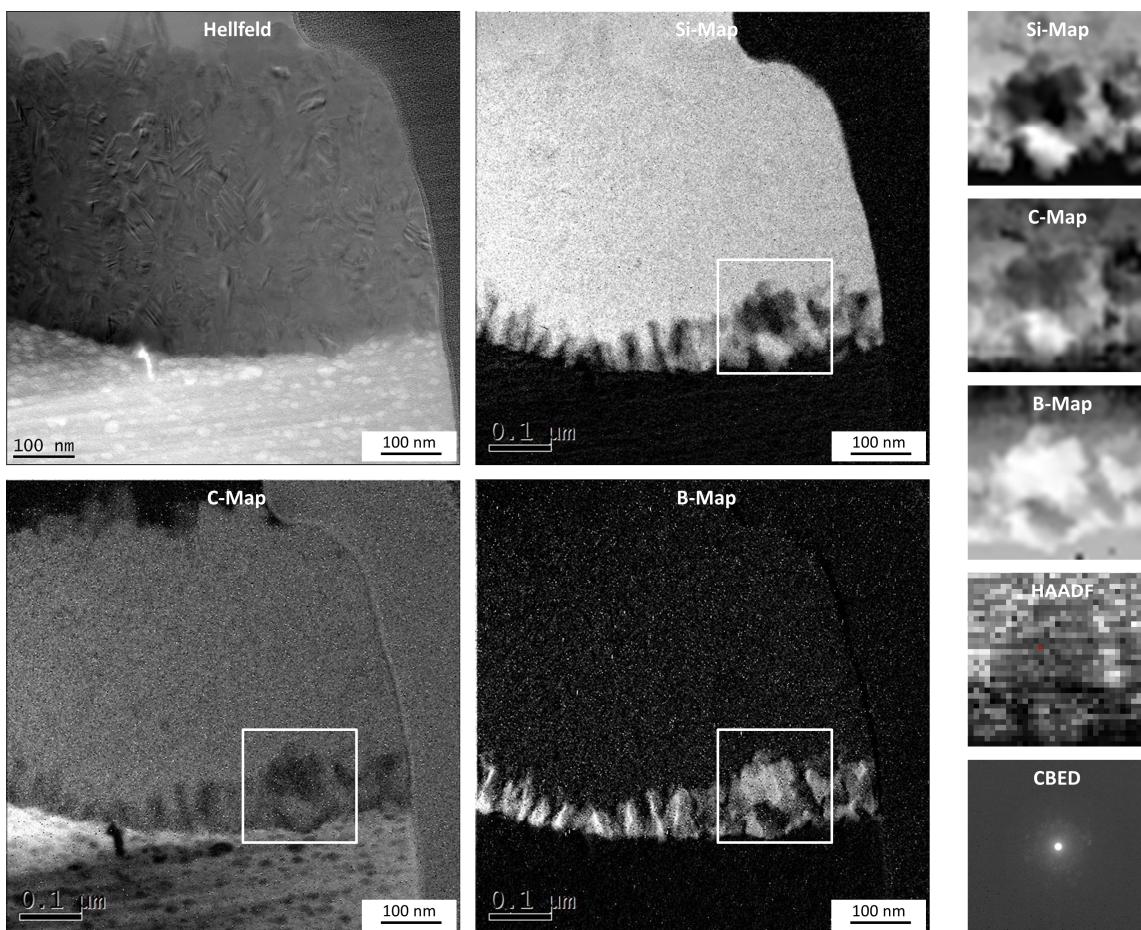


Abb. 4.65: TEM Analyse eines mit Si92B8 silicidierten, dichten Matrixkohlenstoffs. Am C/SiC/Si Interface wurde eine borhaltige Zwischenschicht gebildet. Diese Zwischenschicht wurde als amorphes B₄C identifiziert.

4.3.13 Angriff auf SA3 Fasern mit Si-B Legierungen

Aufgrund der geringeren Schadwirkung der Si92B8 Legierung wurde eine Versuchsmatrix aufgestellt, um Trends hinsichtlich Prozessierbarkeit und Schadwirkung festzustellen bzw. um den optimalen Borgehalt zu ermitteln. Alle bisher beobachteten SiC/C Composites verfügen über zwei klar differenzierbare Mikrostrukturen. Entweder bewirkte die Faser/Polymer-Kombination eine schwache Faseranbindung und in Folge bei Pyrolyse ein Abschrumpfen der Matrix von der Faser, was zur Ausbildung von dichten Kohlenstoffblöcken und einem Spalt am Faser/C Interface führte. Oder die Faser/Polymer Kombination führte zu einer starken Faseranbindung und in Folge entlud sich der Matrixschrumpf in Form von Poren, so dass eine an der Faser anliegende schaumartige Kohlenstoffstruktur entstand. Hierzu wurden SiC/C Composites auf Basis von MF88 und SA3 Fasern hergestellt. Die Fasern wurden in Luft oder in Argon bei 600 °C entschllichtet, um eine schlechte Faser/C-Anbindung mit dichtem Kohlenstoff und damit freiliegenden Fasern oder um

eine gute Faser/C-Anbindung mit feinporöser Mikrostruktur zu erzeugen. Als Silicierungstemperatur wurde 1450 °C gewählt und der Borgehalt von 0-12 At.-% in 2 At.-% Schritten variiert. Die sieben Legierungen wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mittels XRD an gemahlenen Pulverproben und REM-Schliffbildern untersucht. Die Diffraktogramme zeigten deutliche Reflexe für kubisches Silicium. Ebenfalls wurden Reflexe geringerer Intensität für SiB_3 bei etwa 33° detektiert. Die Intensitäten nahmen mit steigendem Borgehalt zu, waren aber dennoch insgesamt auf sehr niedrigem Niveau (Abb. 4.66).

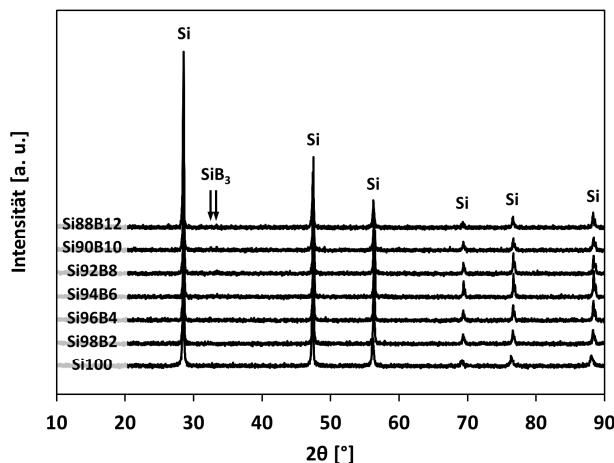


Abb. 4.66: Diffraktogramme der untersuchten Si-B Legierungen. In Anlehnung an [173].

Die REM-Bilder der Legierungen 0, 4, 8 und 12 At.-% Bor wurden mittels REM näher betrachtet und zeigten neben Silicium das Auftreten einer weiteren, in den Bildern dunkel dargestellte Phase (Abb. 4.67). Diese wurde mittels EDX als Silicium- und Bor-haltig identifiziert. Mit zunehmendem Borgehalt der Legierung nahm sowohl der Volumenanteil, als auch die Größe der beobachteten Si-B Körner zu. In der Legierung mit 12 At.-% erreichten die Körner Ausdehnungen von ca. 50 µm. Aselage hatte gezeigt, dass auf der siliciumreichen Seite des Phasendiagramms bei Borkonzentrationen ≥ 8 At.-% in der erstarrten Schmelze sowohl SiB_3 als auch SiB_6 Kristalle gebildet werden können [174]. Für SiB_3 sind relativ große Homogenitätsbereiche beschrieben mit $\text{SiB}_{2,89-3,65}$ [175].

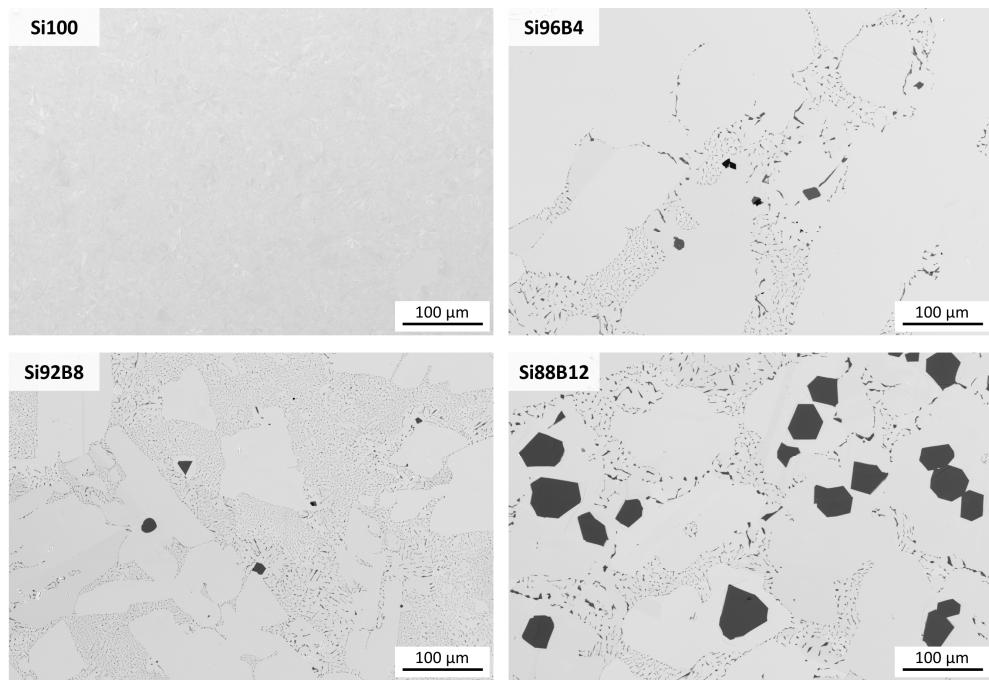


Abb. 4.67: Mikrostrukturen von vier der untersuchten Legierungen im Anlieferungszustand. In Anlehnung an [173].

Da wie bereits beobachtet wurde, der Angriff innerhalb bzw. außerhalb vom Faserbündel unterschiedlich stark ausfällt, wurden REM-Bilder von silicierten Proben jeweils von der Bündelmitte und dem Bündelrand erstellt. Im Fall der an Luft entschllichteten Fasern zeigte sich bei Rein-Silicium (Si100) wie schon in Kap. 4.3.3 beobachtet eine starke Degradierung der Fasern sowohl innerhalb als auch außerhalb vom Faserbündel (Abb. 4.68 und Abb. 4.69). Die feinkristallinen SA3 Fasern werden aufgrund von Ostwaldreifung zugunsten des Wachstums von größeren Kristallen aufgelöst. Die Mikrostruktur zeigte sich bei 2 At.-% Bor (Si98B2) im Vergleich zu Si100 unverändert. Bei 4 At.-% Bor (Si96B4) konnte ein verändertes SiC Wachstum beobachtet werden. Im Vergleich waren die gebildeten SiC Körner kleiner, die Schadwirkung aber ähnlich zu den Varianten mit geringerem Bor-Gehalt. Die Varianten mit 6-12 At.-% Bor zeigten hingegen eine völlig veränderte Mikrostruktur. Die dichten Kohlenstoffblöcke zwischen den Fasern wurden nur geringfügig konvertiert. Während auf dichten Kohlenstoffen eine SiC-Schicht mit Dicken von typischerweise 10-20 μm gebildet werden, fiel bei den Varianten mit 6-12 At.-% Bor die gebildete SiC-Schicht mit <1 μm deutlich kleiner aus. Auffällig war, das diese Schichten aus sehr feinen Kristallen bestanden. Gleichzeitig wurde das Wachstum von feinen Nadeln, beginnend auf der Faseroberfläche oder von den gebildeten SiC-Schichten, beobachtet. Die Anzahl, wie auch das Dickenwachstum der Nadeln war bei der Variante mit 8 At.-% maximal.

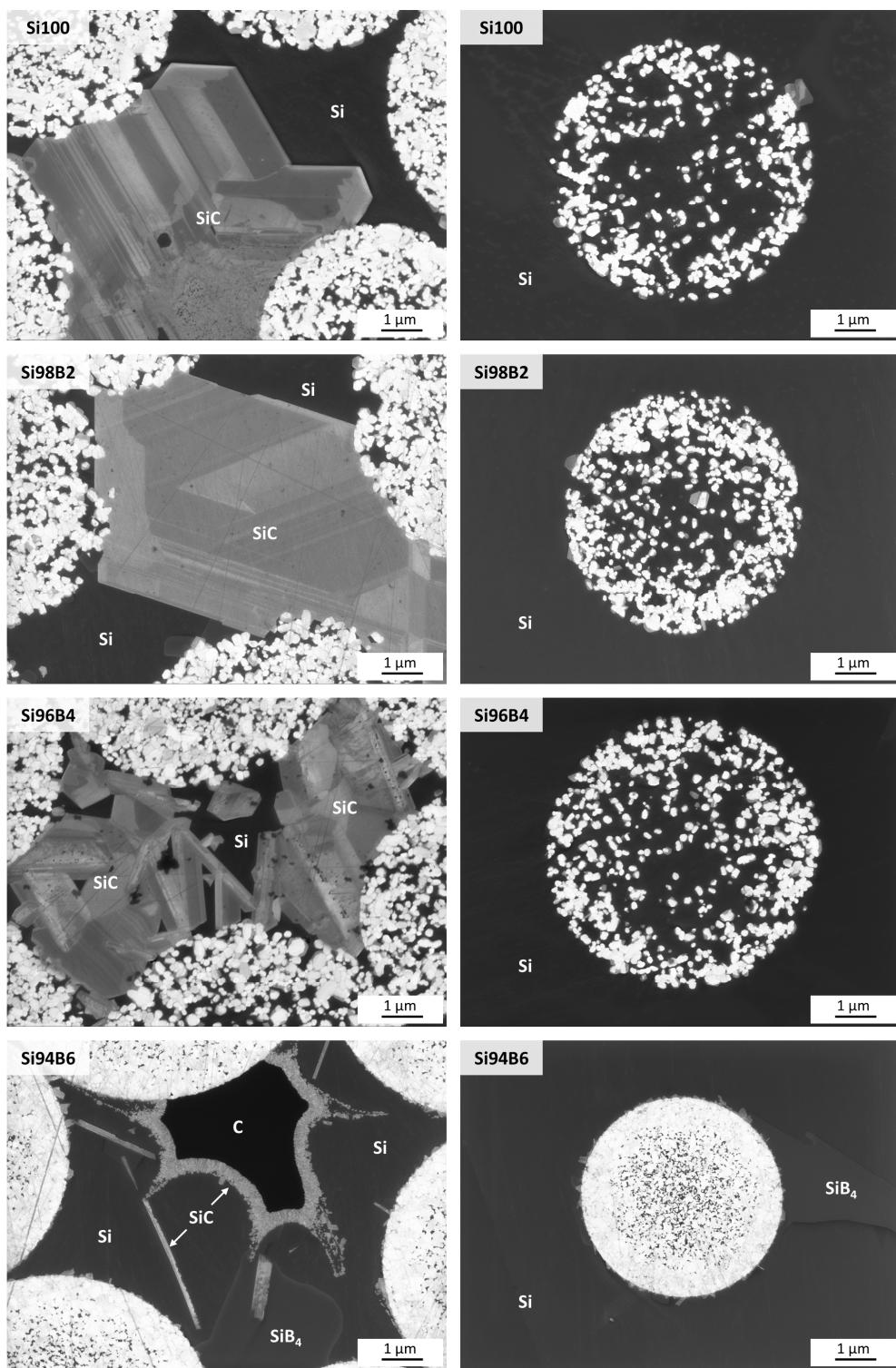


Abb. 4.68: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit ehemals dichten Matrixkohlenstoffen, siliciert mit verschiedenen Si-B Legierungen. Die Bilder links zeigen Aufnahmen aus der Bündelmitte, die Bilder rechts zeigen Aufnahmen vom Bündelrand.

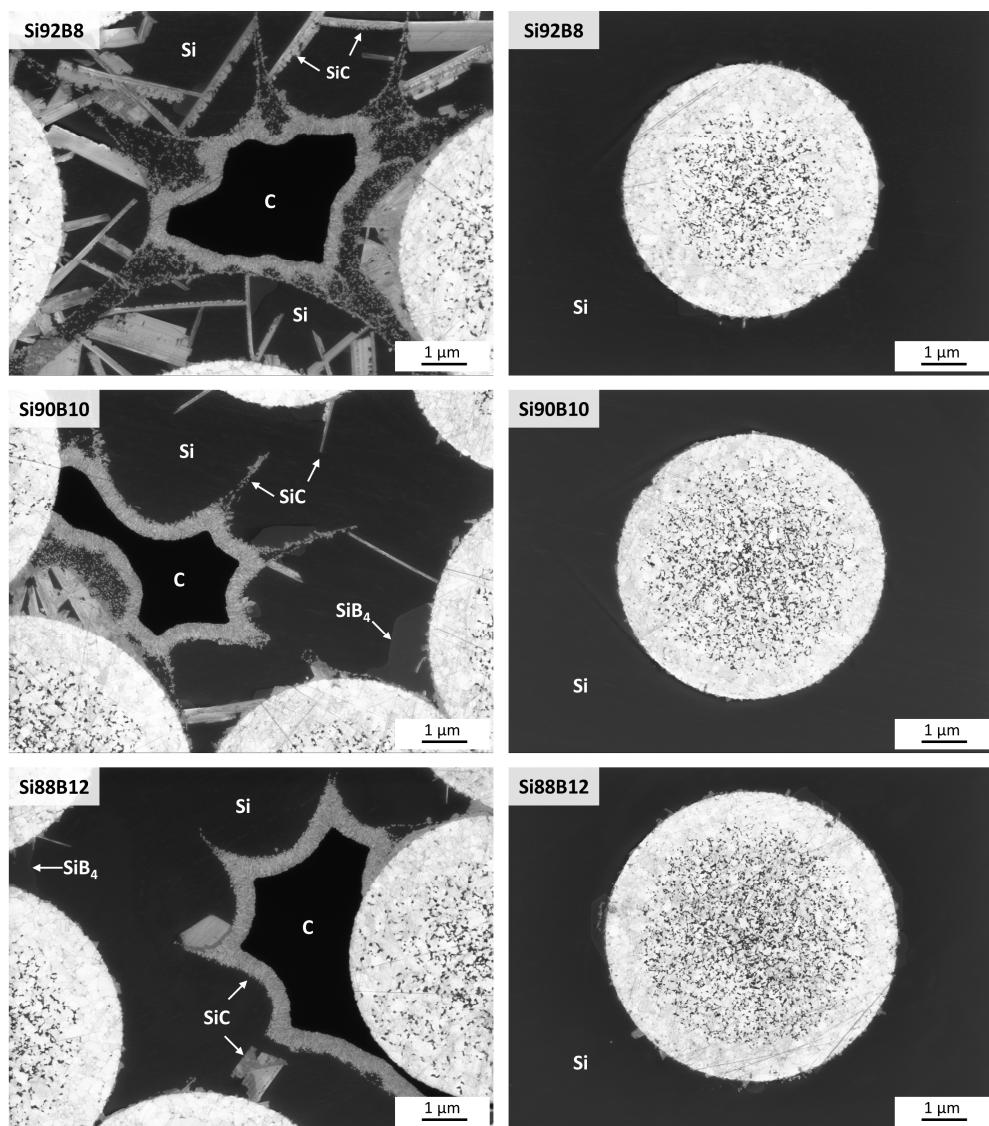


Abb. 4.69: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit ehemals dichten Matrixkohlenstoffen, siliciert mit verschiedenen Si-B Legierungen. Die Bilder links zeigen Aufnahmen aus der Bündelmitte, die Bilder rechts zeigen Aufnahmen vom Bündelrand.

Vermutlich ist der Grund hierfür, dass bei dieser Zusammensetzung das System Si-B ein Eutektikum bei 1385 °C besitzt und der Werkstoff somit bezogen auf das Temperaturprogramm von allen Varianten die längste Zeit in Kontakt zur Schmelze ist. Daraus würde sich ableiten lassen, dass die SiC-Bildung im Fall der Si-B Legierung auch zeitabhängig ist. Analog zur veränderten Matrixkonvertierung zeigt sich auch ein anderes Bild hinsichtlich dem Angriff auf die Fasern. Alle Varianten mit ≥ 6 At.-% Bor zeigten keine erkennbare Auflösung mehr. Dies gilt sowohl für Fasern im Bündel als auch am Bündelrand. Die Verwendung von Si-B Legierungen mit ≥ 6 At.-% Bor bewirkt demnach bei der gewählten Kombination aus Faser, Matrixpolymer und

Prozessbedingungen einen hervorragenden Faserschutz. Dies geht allerdings zulasten der Kohlenstoffkonvertierung. Es verbleiben große Mengen an unkonvertiertem Kohlenstoff, wodurch der Werkstoff empfindlich hinsichtlich der Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit ausfallen könnte. Womöglich könnte durch die Verwendung einer Legierung mit einem Borgehalt zwischen 4 und 6 At.-% ein Kompromiss hinsichtlich Faserschutz und Matrixkonvertierung erreicht werden.

Die in Argon entschllichteten Fasern bewirkten erwartungsgemäß die Ausbildung einer schaumartigen Kohlenstoffmatrix mit guter Faser/Matrix-Anbindung. Bei Verwendung von Rein-Silicium war der Angriff auf die Fasern innerhalb vom Faserbündel nur gering, am Rand des Bündels aber ähnlich stark wie bei der an Luft entschllichteten Variante (Abb. 4.70 und Abb. 4.71). Im Bündel wurde der Kohlenstoffschaum zu einer siliciumreichen SiSiC Matrix mit gleichmäßig verteilten SiC-Kristallen mit Längen $<1\text{ }\mu\text{m}$ konvertiert. Die Variante mit 2 At.-% Bor zeigte wenig Auswirkung hinsichtlich des Angriffs auf die Fasern, die Matrix zeigte allerdings eine veränderte SiC-Bildung. Der Kohlenstoff wurde ebenfalls vollständig konvertiert, die SiC Kristalle waren aber deutlich kleiner. Mit steigendem Borgehalt wurde die SiC Kristallgröße immer kleiner, bei der Variante mit 12 At.-% Bor hatten die Kristalle nur noch Längen von meist deutlich unter 100 nm. Bei allen Varianten konnten in der erstarrten Rest-Schmelze Si-Bor Phasen mit Längen von mehreren μm beobachtet werden. Mit steigendem Bor-Gehalt waren erwartungsgemäß größere Anteile an Si-B Phasen erkennbar. Im Fall des SiC/SiC Werkstoffs mit in Luft entschllichteten Fasern waren die borhaltigen Phasen meist in Kontakt zur Faseroberfläche oder zum gebildeten SiC. Bei dem Werkstoff mit in Argon entschllichteten Fasern waren die borhaltigen Phasen meist auch separiert im Matrixbereich zu finden. Sie schlossen gebildete SiC Kristalle ein, so dass es zu mehreren μm -langen, siliciumfreien SiB_x/SiC -Bereichen kam.

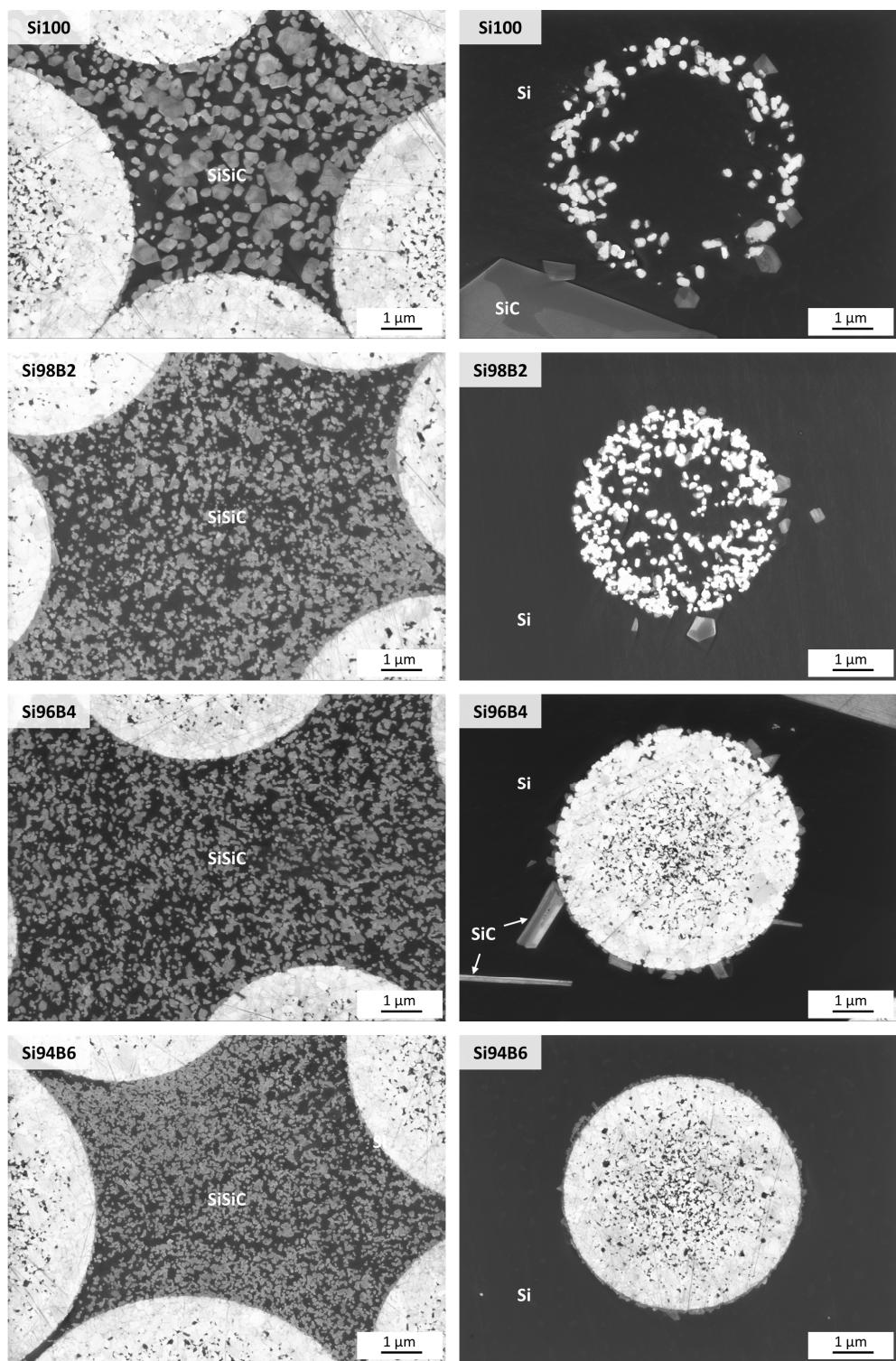


Abb. 4.70: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit ehemals feinporösem Matrixkohlenstoff, siliciert mit verschiedenen Si-B Legierungen. Die Bilder links zeigen Aufnahmen aus der Bündelmitte, die Bilder rechts zeigen Aufnahmen vom Bündelrand.

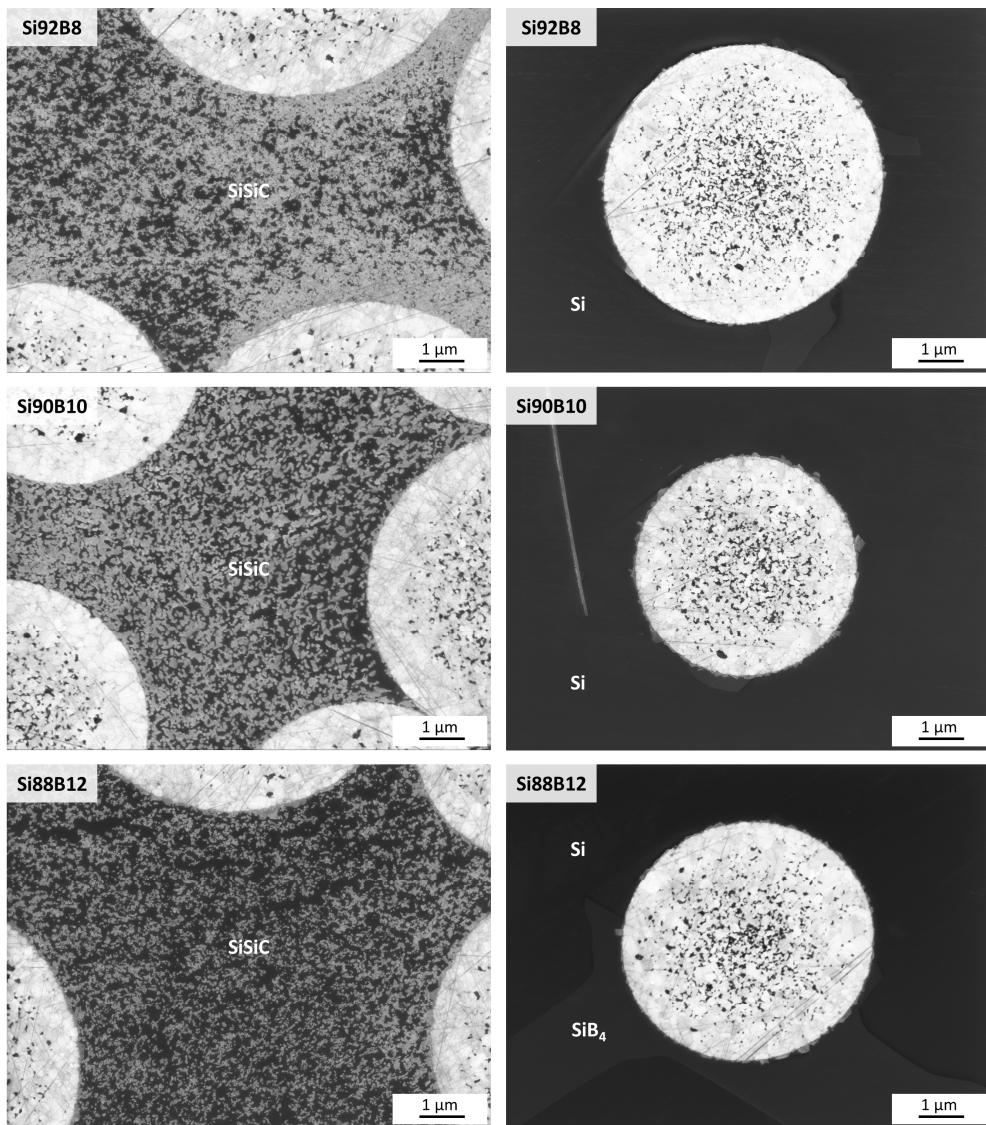


Abb. 4.71: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit ehemals feinporösem Matrixkohlenstoff, siliciert mit verschiedenen Si-B Legierungen. Die Bilder links zeigen Aufnahmen aus der Bündelmitte, die Bilder rechts zeigen Aufnahmen vom Bündelrand.

4.3.14 Benetzungsverhalten

Essentiell für die Infiltrierbarkeit der Schmelze in das SiC/C Composite sind niedrige Kontaktwinkel der Schmelze gegenüber den einzelnen Komponenten des Composites. Hohe Kontaktwinkel können dazu führen, dass die Schmelze nicht oder nur geringfügig in den Werkstoff eindringt. Dies kann zu sehr inhomogenen infiltrierten Werkstoffen und in Folge sehr inhomogen konvertierten Matrices führen. Auch wird der Silicierungsaufbau erschwert, so dass beispielsweise die bei Herstellung von C/C-SiC häufig praktizierte „stehende“ Silicierung nicht möglich ist. Die Kontaktwinkel für reines

Silicium gegenüber Substraten wie SiC, C oder BN sind zwar bekannt, für Si-B Legierungen gibt es keine Daten. Aufgrund dessen wurden Si-B Legierungen mit Bor-Gehalten von 0, 2, 4, 6, 8, 10 und 12 At.-% auf verschiedenen Substratmaterialien getestet, die die verschiedenen im Werkstoff potentiell vorkommenden Oberflächen simulieren. So kann die Schmelze im Werkstoff auf Fasern, Faserbeschichtungen und Matrixkohlenstoff treffen. Im vorliegenden Fall simulieren gesintertes SiC die Faser, Bornitrid und CVD-SiC beschichtetes SiC die Faserbeschichtung und amorpher Kohlenstoff, sowie Graphit die Matrix. Als weiteres Substrat wurde Si_3N_4 als potentielle Faserbeschichtung in die Versuchsreihe mit aufgenommen, da es hierzu sowohl DLR-interne Versuche gab, als auch international an Si_3N_4 Faserbeschichtungen für SiC/SiC geforscht wurde [4, 171]. Bei Auswahl der Substrate wurde Wert darauf gelegt, dass möglichst additivarme und dichte Werkstoffe ausgewählt werden, um aussagekräftige Werte zu erhalten. Einen Überblick über die verwendeten Substrate wird in Tab. 4.13 gegeben.

Tab. 4.13: Verwendete Substrate. Angaben zu Verunreinigungen und Porositäten nach Herstellerangabe.

Material	Glaskohlenstoff	Graphit	BN	Si_3N_4	SiC	CVD-SiC auf FCT SSiC 135
Handelsname	SPI Glas 22	B 640 XN	HeBoSint® P100	SN-PU	SSiC 135	"CVD-SiC coating"
Hersteller	Structure Probe Inc	Graphite COVA GmbH	Henze Boron Nitride Products AG	FCT Ingenieurkeramik GmbH	FCT Ingenieurkeramik GmbH	Archer Technicoat Ltd
Phase	amorph	Graphit	h-BN	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-SiC}$	$\beta\text{-SiC}$
Verunreinigung	-	-	-	3 Gew.-% $\text{RE}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	Graphit, B_4C	-
LxBxH [mm ³]	25x25x3	25x25x3	20x20x3	20x20x3	20x20x3	20x20x3
Oberfläche	poliert	geschliffen	geschliffen	geschliffen	geschliffen	Herstellungs-zustand
Porosität [%]	0	13	≈ 20	<0,5	≤ 3	0
Rauheit R_a [μm]	0,03	0,17	0,54	0,38	0,31	2,40

Die Substrate wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mittels XRD untersucht (Abb. 4.72). Mit Ausnahme des Glaskohlenstoffs waren alle Substrate kristallin. Bei dem gesinterten SiC Substrat lag SiC in der 6H Phase vor und zeigte zusätzliche Reflexe für Graphit und B_4C , die als Sinteradditiv enthalten waren. Das BN Substrat lag in der hexagonalen Phase vor und wurde additivfrei hergestellt. Das Graphitsubstrat zeigte ebenfalls keine Verunreinigungen. Das Si_3N_4 Substrat bestand ausschließlich aus $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Obwohl vom Hersteller Seltenerde-Oxide und Aluminiumoxid

als Sinteradditive angegeben wurden, konnten keine korrespondierenden Reflexe gefunden werden. Das mit CVD-SiC beschichtete SiC Substrat zeigte einen starken 3C Reflex bei $35,6^\circ$, sowie zwei weitere schwache Reflexe bei $71,8^\circ$ und $75,4^\circ$. Da die Schicht über das CVD-Verfahren gerichtet aufwächst, ist die verstärkte Detektion einzelner Reflexe nicht ungewöhnlich. Weitere zusätzliche Phasen oder Verunreinigungen wurden nicht gefunden.

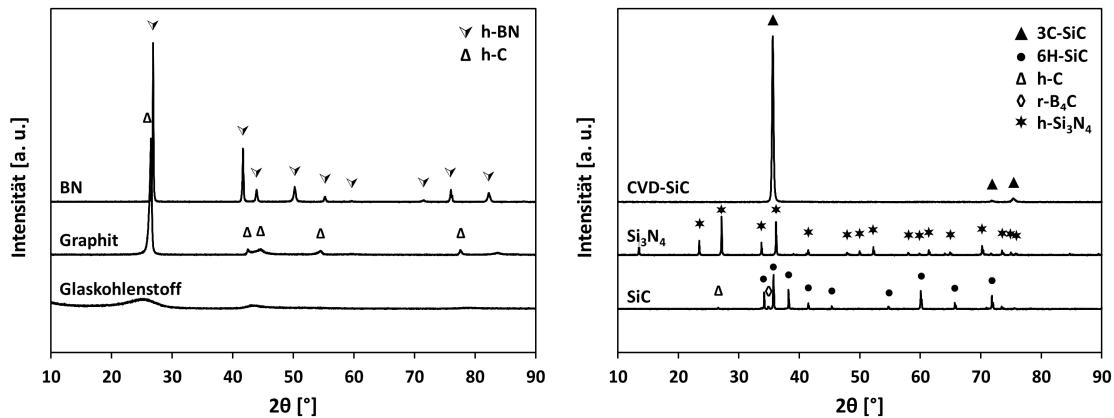


Abb. 4.72: Diffraktogramme der gewählten Substrate für Kontaktwinkelmessungen.

Die Kontaktwinkel der Schmelzen auf den Substraten wurden bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt (Tab. 4.14 und Abb. 4.73). Für reines Silicium auf Graphit und Glaskohlenstoff wurden Kontaktwinkel von 25° und 40° gemessen. Dies korreliert sehr gut mit den Ergebnissen von Whalen und Anderson, die für Graphit Werte $<30^\circ$ und Glaskohlenstoff Werte von $40\text{-}50^\circ$ ermittelten [176]. Sie zeigten auch, dass der Kontaktwinkel auf Graphit mit längerer Messdauer stark abnimmt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das flüssige Silicium in das Porennetzwerk von Graphit eindringt, wodurch der Schmelztropfen flacher wird [177]. Dieses Verhalten konnte für das System Si-B/Graphit bestätigt werden (Abb. 4.74). Im Fall von Rein-Silicium konnte unterhalb des erstarten Siliciumtropfens ein siliciuminfiltrierter Bereich beobachtet werden. Das Silicium war in die Poren des Graphits eingedrungen und war dort zu SiC abgereagiert. Das gebildete SiC hatte die Poren mehr und mehr verschlossen, so dass die Infiltration letztendlich zum Erliegen gekommen ist. Am Interface Si/Graphit wurde eine ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ dicke SiC Schicht gebildet. Die Silicium-Bor Legierungen zeigten hingegen eine erheblich stärkere Infiltration in das Substrat. Bei der Variante mit 2 At.-% Bor lag nur noch ein dünner Siliciumfilm auf der Oberfläche vor, bei Borgehalten ≥ 4 At.-% Bor war die Schmelze vollständig in das Substrat eingedrungen. Stellvertretend für die borhaltigen Varianten werden die Mikrostrukturen vom System Si96B4/Graphit gezeigt (Abb. 4.74d-f). Die Schmelze war vollständig infiltriert. Im Unterschied zu Rein-Silicium wurde am Interface nur eine $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ dicke SiC-Schicht gebildet.

Tab. 4.14: Kontaktwinkelmessungen von Si-B Legierungen an C-, SiC-, BN- und Si_3N_4 -Substraten bei 1450 °C. In Anlehnung an [173, 178].

Legierung	Glaskohlenstoff [°]	Graphit [°]	BN [°]	Si_3N_4 [°]	SiC [°]	CVD-SiC [°]
Si100	40	25	106	54	36	21
Si98B2	23	0	116	124	21	18
Si96B4	13	0	117	134	12	11
Si94B6	0	0	111	140	5	0
Si92B8	0	0	116	131	8	0
Si90B10	0	0	123	130	9	0
Si88B12	0	0	136	123	---	0

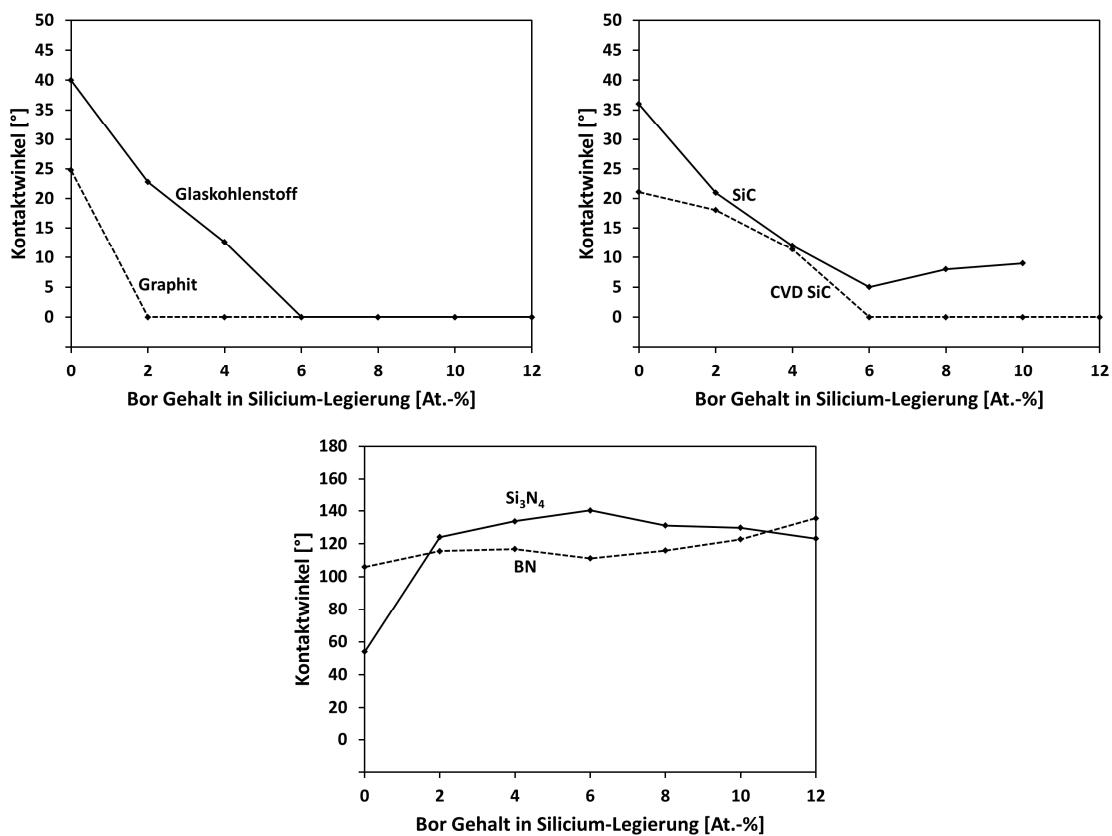


Abb. 4.73: Kontaktwinkelmessungen von Si-B Legierungen an C-, SiC-, BN- und Si_3N_4 -Substraten bei 1450 °C. In Anlehnung an [173, 178].

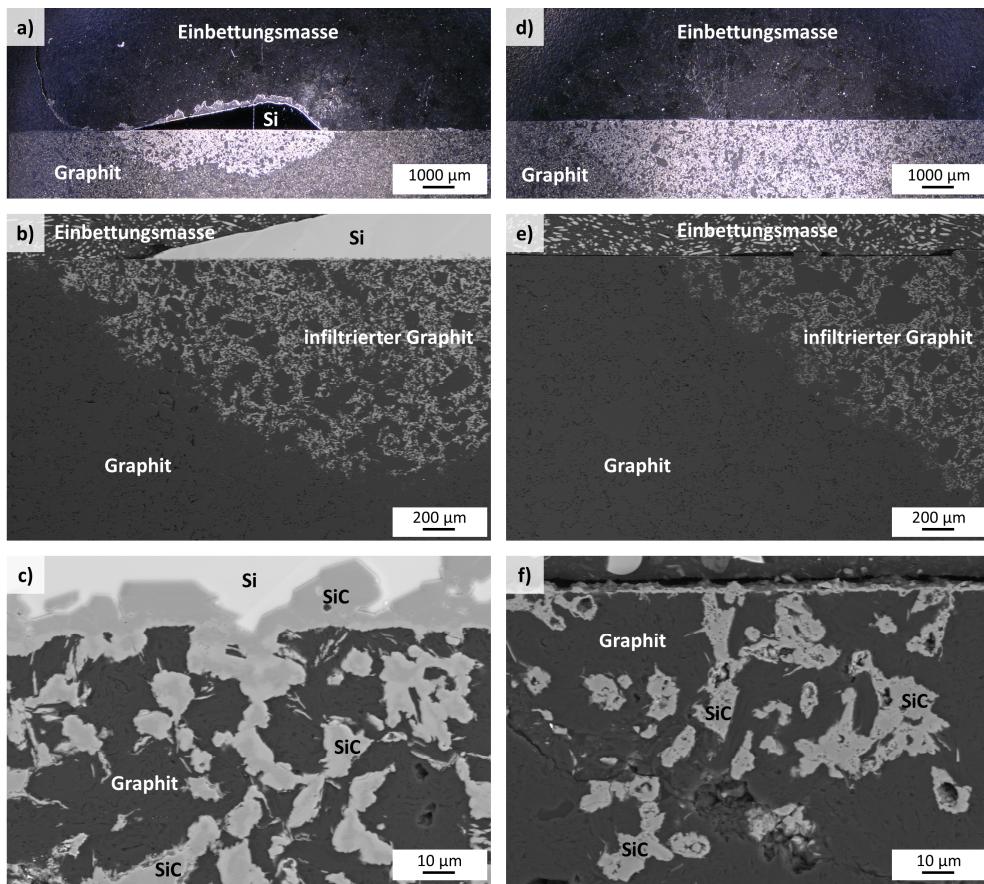


Abb. 4.74: Mikrostrukturen der Graphitsubstrate nach Kontaktwinkelmessungen: a, b, c) Interface Si/Graphit; d, e, f) Interface Si96B4/Graphit. In Anlehnung an [173].

Für das gesinterte SiC-Substrat wurde ein Kontaktwinkel von 36° gemessen. Der Wert für CVD-SiC liegt um 15° niedriger. Der Kontaktwinkel von Silicium auf α -SiC und β -CVD-SiC wurde ebenfalls von Nikolopoulos et al. bestimmt [179]. Sie erhielten am Schmelzpunkt von Silicium für α -SiC 38° und für CVD-SiC $41,5^\circ$. Der in der Arbeit ermittelte vergleichsweise niedrige Wert für CVD-SiC könnte auf die hohe Oberflächenrauheit zurückgeführt werden (vgl. Tab. 4.13). Ein solcher Effekt konnte von Li und Hausner am System Silicium/Graphit nachgewiesen werden [180]. Der Wert von Si_3N_4 lag bei 54° , dies ist deutlich niedriger als in den Messungen von Mukai und Yuan, die bei $1420\text{ }^\circ\text{C}$ einen Kontaktwinkel von 89° bestimmt hatten [181]. Bornitrid zeigte mit 106° die von allen untersuchten Substraten höchsten Kontaktwinkel. Dennoch liegt der Messwert unter den von Mukai und Hausner bei $1420\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelten $145\text{ }^\circ\text{C}$ [181]. Die von den Literaturwerten teils abweichenden Ergebnisse lassen sich auf verschiedene Faktoren zurückführen. Ein Effekt ist die Messtemperatur und Programmdauer. Höhere Temperaturen und längere Zeiten begünstigen niedrigere Kontaktwinkel [176]. Ein weiterer Faktor ist die Rauheit des verwendeten Substrats, sowie die chemische Zusammensetzung des Substrats. Auch kann die verwendete Masse an

Silicium einen starken Einfluss auf den Kontaktwinkel haben. So wurde beobachtet, dass die gemessenen Kontaktwinkel von Silicium auf Glaskohlenstoff von eher geringen Mengen an Silicium, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, vergleichsweise klein ausfallen [54]. Die Verwendung größerer Mengen Silicium war anlagenbedingt nicht möglich.

Aus den Messungen geht hervor, dass Silicium sehr gut Kohlenstoff und Siliciumcarbid benetzt. Dementsprechend ist eine gute Infiltration in SiC/C Werkstoffe zu erwarten. Bornitrid-Faserbeschichtungen hingegen würden, sofern diese nicht durch besser benetzbare Schichten gekapselt sind, den Infiltrationsprozess stören. Die bisher gewählte äußere Faserbeschichtung aus CVD-SiC ist sehr gut geeignet, die Applikation von Si_3N_4 ist denkbar. Dies ändert sich im Fall von Si_3N_4 allerdings bei Zugabe von Bor zur Schmelze. Bereits bei 2 At.-% Bor in der Legierung stieg der Kontaktwinkel auf 124°. Auch bei Legierungen mit höheren Borgehalten lagen die Werte zwischen 123° und 140°. Eine äußere Faserbeschichtung aus Si_3N_4 wäre folglich bei Einsatz einer borhaltigen Legierung ungeeignet. Es ist anzunehmen, dass am Interface Legierung/ Si_3N_4 eine dünne Zwischenschicht aus Bornitrid gebildet wurde. Diese bewirkte dann vergleichbar zum Bornitrid-Substrat hohe Kontaktwinkel. Die Werte für das BN-Substrat lagen bei Verwendung der Legierungen alle auf sehr hohem Niveau zwischen 111° und 136°. Demzufolge muss bei Verwendung von BN-Faserbeschichtungen in Kombination der Legierungen weiterhin eine zusätzliche gut benetzende zweite Schicht appliziert werden. Dadurch, dass der Kontaktwinkel von Si-B Legierungen auf BN auf hohem Niveau verbleibt, ergibt sich für die LSI Prozesstechnik der Vorteil, dass BN weiterhin als Trennmittel für Tiegel verwendet werden kann. Die beiden Kohlenstoffsubstrate und SiC-Substrate zeigten mit steigendem Borgehalt deutlich niedrigere Kontaktwinkel. Bei Graphit sankt der Kontaktwinkel bereits bei 2 At.-% Bor unter die Messgrenze. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass die Legierung in den porösen Kohlenstoff eindringt. Bei dem dichten Glaskohlenstoff und CVD-SiC wurde die Messgrenze bei 6 At.-% Bor unterschritten. Gesintertes SiC lag bei 6-10 At.-% Bor immer unterhalb von 10°. Der Wert für 12 At.-% Bor ist in Abb. 4.73 nicht dargestellt, da die Legierung nicht homogen aufgeschmolzen werden konnte.

Für Silicium wurde berichtet, dass Bor die Löslichkeit für Kohlenstoff steigert [182]. Li und Hausner argumentierten anhand von Kontaktwinkelmessungen an mit Kohlenstoff gesättigten Metallschmelzen im Vergleich zu ungesättigten Schmelzen, dass eine höhere Löslichkeit von Kohlenstoff in der Schmelze den Kontaktwinkel verringert, entsprechend könnte dies die sehr niedrigen Werte für die Si-B Legierung auf den C- und SiC Substraten erklären [54]. Für die Prozessführung im LSI Prozess sind die Ergebnisse mit Si-B Legierungen überaus förderlich. Aufgrund der niedrigen Kontaktwinkel gegenüber C und SiC sollten im Vergleich zu reinem Silicium bessere Infiltrationsresultate erzielbar sein.

4.3.15 Viskositäten Legierung

In Folge der beobachteten sehr niedrigen Kontaktwinkel bei Zugabe von Bor zur Siliciumschmelze wurde untersucht ob dies in Zusammenhang mit der Viskosität der Schmelze steht. In einer Auftragstmessung in einem Hochtemperatur-Rotationsrheometer bei der Anton Paar GmbH (Österreich) wurde die Viskosität von reinem Silicium und der Si-B Legierung mit 8 At.-% Bor, in Abhängigkeit von der Temperatur und bei Scherraten zwischen 10 und 180 s^{-1} bestimmt (Abb. 4.75). Die Messungen an Rein-Silicium erfolgten bei 1420 °C, 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C und 1600 °C. Es zeigte sich, dass es einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Viskosität gibt. Je höher die Temperatur, desto niedriger die gemessene Viskosität. Dies galt allerdings nur bei niedrigen Scherraten. Je höher die Scherrate, desto mehr glichen sich die Werte an. Oberhalb von 140 s^{-1} kehrte sich dieser Trend teilweise um, in diesem Bereich wurden die höchsten Viskositäten bei 1600 °C ermittelt. Die Kurven demonstrieren, dass Silicium bei niedrigen Scherraten zunächst ein scherverdünnendes Verhalten zeigt, mit steigender Scherrate allerdings in ein scherverdickendes Verhalten übergeht. Die Scherrate, bei dem das Viskositätsminimum liegt, ist dabei stark von der Messtemperatur abhängig, je höher die Messtemperatur, desto mehr verschiebt sich das Minimum zu niedrigen Scherraten. Die Messung bei 1600 °C zeigte ausschließlich scherverdickendes Verhalten.

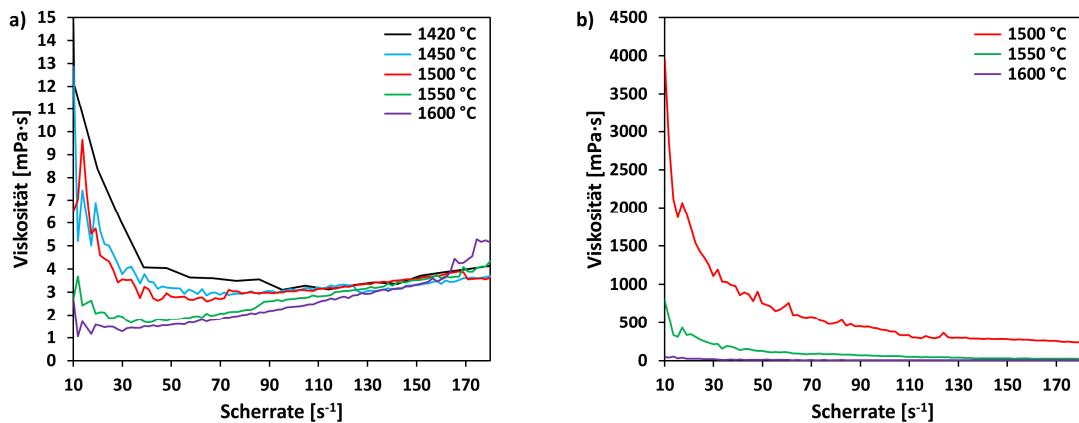


Abb. 4.75: Viskositäten in Abhängigkeit von Temperatur und Scherrate: a) Rein-Silicium; b) Silicium-Bor Legierung mit 8 At.-% Bor.

Bei der Messung der Si-B Legierung zeigten sich deutlich abweichende Werte. Zwar ergaben die Messungen auch hier, dass die Viskositäten mit zunehmender Temperatur abnehmen, insgesamt lagen die Messwerte allerdings auf einem erheblich höheren Niveau als bei Rein-Silicium. Die Viskositäten fielen bei Temperaturen unterhalb von 1500 °C sogar so hoch aus, dass das Rheometer-Messsystem durch die bei Rotation entstandenen Kräfte in die Überlastbegrenzung gebracht wurde und in Folge keine Werte aufgenommen werden konnten. Während beispielsweise

für Rein-Silicium bei 1500 °C und bei einer Scherrate von 50 s⁻¹ eine Viskosität von 2,8 mPa·s ermittelt wurde, lag der Wert für die Legierung bei 757 mPa·s.

Für viele Legierungen, beispielsweise für z.B Ag-Au gilt, dass es eine nahezu lineare Entwicklung der Viskosität vom niedrigviskosen Ag zum höherviskosen Au gibt [183]. Dies kann für Si-B ausgeschlossen werden, da Messungen für reines Bor knapp über dem Schmelzpunkt Viskositäten von nur 2-3 mPa·s ergeben haben [184]. Flüssiges Bor liegt somit auf einem ähnlichen Niveau wie flüssiges Silicium. Je nach Legierungssystem sind allerdings auch andere Verläufe mit Viskositätsminima oder Maxima bei bestimmten Mischungsverhältnissen möglich. Beispielsweise besitzt das System Pb-Sb ein Minimum bei 60 At.-% Sb [185]. Das System Hg-Na besitzt ein Maximum bei etwa 30-40 % Na [183]. Häufig sind Viskositäten in Legierungen bei bestimmten Konzentrationen durch Bildung von Atom-Compounds erhöht, so beispielsweise im Si-Fe System [186], ob dies allerdings auch für Si-B zutrifft, ist unbekannt.

In Anbetracht der erheblich höheren Viskositäten der Si-B Legierung muss davon ausgegangen werden, dass dies das Infiltrationsverhalten in kohlenstoffhaltige Faserpreformen wie C/C oder SiC/C beeinflusst. Nach den Arbeiten von Gern lässt sich das Infiltrationsverhalten abschätzen [97]. Mithilfe der Differentialgleichung für die zeitliche Beschreibung der Steighöhe in einer Kapillare ergibt sich die Steiggeschwindigkeit. Diese ist abhängig von dem Kapillardurchmesser d_K , der Viskosität η , der Höhe h , der Oberflächenspannung der Legierung σ , dem Kontaktwinkel θ , der Dichte ρ und der Erdbeschleunigung g :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d_K^2}{32\eta h} \left(\frac{4\sigma \cos \theta}{d_K} - \rho g h \right) \quad (40)$$

Als Kapillardurchmesser wurde 20 µm gewählt, als Viskositäten wurden die Werte aus Abb. 4.75 für 100 s⁻¹ gewählt, die Oberflächenspannungen wurden mithilfe der Arbeit von Keene et al. berechnet [187]. Sie ermittelten die Oberflächenspannungen von Si-B Legierungen in Abhängigkeit von Temperatur und Borgehalt. Für Rein-Si wurde die Oberflächenspannungen mit 874-0,1044·T[°C] mN/m angegeben. Für die untersuchte Si92B8 Legierung wird annäherungsweise der von Keene et al. für 7,43 At.-% Bor publizierte Wert von 1099-0,2298·T[°C] mN/m verwendet. Als Kontaktwinkel wurden die ermittelten Werte für Glaskohlenstoff verwendet. Für die Dichte von flüssigem Rein-Si gilt nach Mukai et al. eine Temperaturabhängigkeit von 2,52-0,000326*(T-1414°C) g/cm³. Mukai et al. haben ebenfalls die Dichten von Si-B Legierungen bestimmt. Die Dichte der Legierung mit dem höchsten Borgehalt (2,35 Gew.-% / 5,89 At.-%) wurde mit 2,45-0,000285*(T-1414°C) g/cm³ ermittelt und wird annäherungsweise für die Bestimmung der Steiggeschwindigkeiten verwendet. Die ermittelten Steiggeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur sind für Rein-Si und Si92B8 in Abb. 4.76 dargestellt. Es zeigte sich, dass es erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Zusammensetzungen gibt. Die Steiggeschwindigkeiten für

Si92B8 sind erheblich niedriger als bei Rein-Silicium. Mit steigender Temperatur gleichen sich die Kurven zwar an, bei 1600 °C ist der Unterschied allerdings immer noch vorhanden.

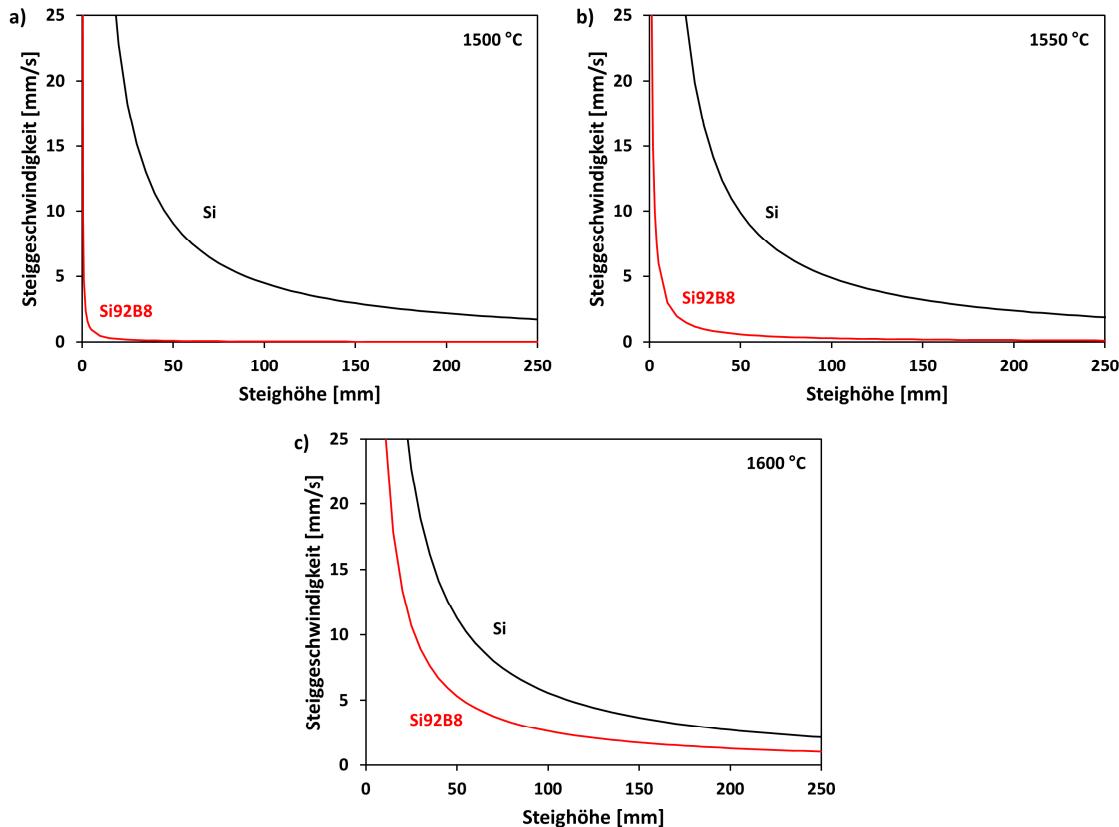


Abb. 4.76: Steiggeschwindigkeit von Silicium und Si92B8 in Abhängigkeit von der Steighöhe: a) bei 1500 °C; b) bei 1550 °C, c) bei 1600 °C.

4.3.16 Bewertung der SiC Bildung bei Verwendung von Si-B Legierungen

Der Vergleich der Ergebnisse für die unterschiedlichen Steiggeschwindigkeiten von Rein-Silicium zu Si92B8 zeigte, dass die Legierung erheblich langsamer im SiC/C Werkstoff aufsteigt. Für die Infiltration von Rein-Silicium ist aufgrund der exothermen Reaktion von Silicium mit Kohlenstoff bekannt, dass schlagartig Temperaturen von >1800 °C entstehen können [168]. Es ist anzunehmen, dass die schnelle Infiltration der Schmelze zu dieser starken Temperaturüberhöhung führt. Mit steigenden Temperaturen der Si-Schmelze steigt die maximale Löslichkeit des Kohlenstoffs und bei Abkühlung des Systems scheidet sich der Kohlenstoff in Form von SiC Großkristallen wieder aus. Deren Wachstum ist maßgeblich an der Schädigung der SA3 Fasern und CVD-SiC Faserbeschichtungen beteiligt. Die Verwendung von Si-B Legierungen hatte hingegen gezeigt, dass der Werkstoff deutlich weniger geschädigt wurde als bei Verwendung von Rein-Si. Das Wachstum

von größeren SiC Kristallen ist ausgeblieben. Da die Si-B Legierung nach Abb. 4.76 eine niedrige Infiltrationsgeschwindigkeit besitzt, könnte dies dazu führen, dass der Werkstoff sehr viel Zeit hat, die an der Infiltrationsfront entstehende Hitze an die Ofenumgebung abzugeben, so dass es nicht zu den von Rein-Si bekannten Temperaturüberhöhungen kommen sollte. Infolge würde weniger SiC gebildet werden.

Die sehr hohe Viskosität von Si92B8 könnte zu einem weiteren Effekt führen. Der Diffusionskoeffizient für Teilchen in Flüssigkeiten lässt sich nach der Stokes-Einstein-Beziehung mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T , der dynamischen Viskosität η und dem Radius des diffundierenden Teilchens R_0 berechnen [188]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (41)$$

Daraus folgt, dass hohe Viskositäten zu niedrigen Diffusionskoeffizienten führen. In Folge würde der Kohlenstofftransport in der Schmelze und damit die SiC-Bildung stark verlangsamt verlaufen. Einen weiteren Erklärungsansatz liefern Pampuch et al. Sie versuchten zu begründen, warum die Reaktion Silicium/Kohlenstoff zu starker SiC-Bildung führt, obwohl die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Silicium vergleichsweise niedrig ist [189, 190]. Sie beschreiben, dass die SiC Bildung über ein oszillierendes Verhalten aus endothermer Lösung von Kohlenstoff und exothermer Bildung von SiC verläuft. Im Modell wird zunächst die Schmelze mit C gesättigt, kühlt infolge der endothermen Auflösung ab, ist anschließend übersättigt und es kommt zur Ausscheidung von SiC. Die folgende Temperaturerhöhung führt wiederum zur Anreicherung an Kohlenstoff, so dass der oszillierende Prozess fortgesetzt wird. Für Silicium wurde beschrieben, dass Borzugabe dazu führt, dass die Löslichkeit von Kohlenstoff in festem Silicium steigt [182]. Bei Infiltration der Schmelze wird Kohlenstoff in der Schmelze gelöst. Mit der von Dalaker und Tangstad aufgestellten Formel kann die Löslichkeit von Kohlenstoff in Silicium berechnet werden [182]. Dabei ist C_C die maximal gelöste Kohlenstoffkonzentration in ppm, T die Temperatur in K, und C_B der Borgehalt in Gew.-%.

$$\log(C_C(T, B)) = 0,924 - \frac{8623,4}{T} - (-0,2 + 3,87 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot C_B \cdot 100 \quad (42)$$

Mit der Gleichung lässt sich am Schmelzpunkt von Rein-Silicium bei 1414 °C ein Kohlenstoffgehalt von 65 ppm berechnen. Bei 8 At.-% Bor (3,2 Gew.-%) ergibt sich bei gleicher Temperatur ein Kohlenstoffgehalt von 175 ppm. Im Vergleich dazu würde Rein-Silicium diese Kohlenstofflöslichkeit erst bei einer Temperatur von 1569 °C erreichen. Auf die These von Pampuch übertragen bedeutet das, dass das System bei 8 At.-% Bor sehr viel mehr Zeit benötigt, bis es zu einer Übersättigung der Schmelze mit Kohlenstoff und daraus folgend zur SiC Bildung kommt. Die SiC-Bildungsrate würde damit erheblich abgesenkt. Wahrscheinlich kommt der Effekt des niedrigen Diffusionskoeffizienten hinzu, so dass die Kohlenstoffübersättigung noch stärker hinausgezögert wird.

Ein anderer Grund könnte das veränderte Kristallwachstum sein. Obwohl 3C SiC die im LSI Prozess typischerweise gebildete Phase ist, wurde die Bildung dieser Phase bei Verwendung von Si-B nicht beobachtet. Anstatt dessen bestanden die größten Kristalle aus dem 6H Polytyp. Jepps und Page beschrieben, dass das Auftreten bestimmter Polytypen von den bei Kristallwachstum herrschenden Bedingungen oder infolge von Transformationen nach dem Wachstum abhängt [191]. Auf SiC bezogen stabilisieren p-Typ Dotanden wie Bor und Aluminium den 6H Polytyp, bzw. verhindern die Ausbildung von 3C [78, 191]. 6H wird erst bei Temperaturen von ca. 2000 °C gebildet. Für die Infiltration von Rein-Si ist bekannt, dass im LSI Prozess kurzzeitig solche Temperaturen erreicht werden, trotzdem wird ausschließlich 3C gebildet, die Temperaturen oder Zeiten im LSI Prozess scheinen noch zu niedrig zu sein, um das Wachstum von 6H zu begünstigen. Im Fall von Si-B unterdrückt schließlich Bor die Bildung von 3C, wobei die im Prozess auftretenden Temperaturen wohl noch zu niedrig sind, um substanziale Mengen an 6H zu bilden. Zudem ist aufgrund der berechneten niedrigen Infiltrationsgeschwindigkeiten fraglich, ob hohe Temperaturen überhaupt erreicht werden.

Hinzu kommt noch ein Geometrieffekt bei der Bildung der SiC Kristalle. Bei Verwendung von Rein-Silicium entsteht 3C direkt auf Kohlenstoffoberflächen. Durch das kubische Wachstum der Kristalle wird durch Ostwaldreifung der darunter liegende Kohlenstoff mehr und mehr konvertiert. Die Kristalle erreichen dabei Ausdehnungen, dass auch in der Nähe befindliche SiC Fasern umgesetzt werden. Bei Verwendung von Si-B wurde das Wachstum von 6H Kristallen auf Kohlenstoffoberflächen oder Faseroberflächen beobachtet. Das Wachstum der Kristalle erfolgte allerdings nicht lokal an der Kontaktfläche zu Kohlenstoff oder zur Faser, sondern in Form von Nadeln in die Schmelze hinaus. Das Wachstum und somit die Ostwald-Reifung finden entsprechend nicht in der unmittelbaren Umgebung der Fasern statt.

Die am C/SiC Interface gebildete amorphe B₄C Schicht lässt auf eine Eindiffusion von Bor durch die gebildete feinkristalline SiC Schicht schließen. Womöglich bildet die Schicht eine zusätzliche Barriere für Diffusions- oder Auflösungsprozesse. Ob dies zutrifft, ist allerdings schwer abzuschätzen.

Die Diffusion von Bor in 6H SiC wurde von Gao et al. näher untersucht [192]. Sie fanden heraus, dass die Diffusion von Bor über zwei unterschiedliche Mechanismen abläuft. Zum einen gibt es einen langsamen Silicium-Substitutionsmechanismus, zum anderen einen schnellen Diffusionsprozess über Kohlenstoffleerstellen. Hon und Davis fanden heraus, dass die Diffusionskoeffizienten der Volumendiffusion von C höher ist als von Si [193]. Noch höher fällt der Diffusionskoeffizient für die Korngrenzdiffusion von Kohlenstoff aus, die mehrere Größenordnungen höher liegt [194]. Aus Experimenten an gesintertem SiC mit B₄C und C als Additiven hatten Datta et al. geschlossen, dass Bor auf einem C-Platz die Bildung von Si-Leerstellen fördert und damit auch die Diffusion von Si [195]. Umgekehrt fördert Bor auf einem Si-Platz die

Entstehung von C-Leerstellen und somit die Diffusion von C. Insgesamt sorgt Bor für höhere Volumendiffusionskoeffizienten von C als auch Si. Von Datta et al. wurde beschrieben, dass die Diffusionskoeffizienten dann in der gleichen Größenordnung wie die Korngrenzdiffusion von C liegen. Die Verwendung der Si-B Legierung hätte demzufolge die SiC-Bildung begünstigen müssen. Dies war nicht der Fall. Da die beschriebenen Experimente an gesintertem SiC wie auch die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei hohen Temperaturen von >1800 °C durchgeführt wurden, ist eine Übertragung auf den LSI Prozess schwierig. Die geringe SiC-Bildung im LSI-Prozess lässt darauf schließen, dass die Temperaturen wahrscheinlich niedrig geblieben sind. Eine Silicierung mit Si-B bei höheren Temperaturen wurde von Krenkel et al. durchgeführt [196]. Sie untersuchten die Silicierung von C/C-Werkstoffen unter Zugabe von Bor bei 1650 °C und einer Haltezeit von 2 Stunden und berichteten von SiC-Kristallen, die um den Faktor 10 größer waren als die typischerweise gebildeten Kristalle. Die beschriebene Steigerung der Diffusionskoeffizienten von Bor könnte demzufolge stark temperaturabhängig zu sein und bei den gewählten Temperaturen in der vorliegenden Arbeit keine Rolle zu spielen.

Aus den Beobachtungen folgt, dass die Silicierung mit Si-B Legierungen in Kombination mit der Temperatur erstmals eine Möglichkeit bietet, gezielt die SiC-Bildung im LSI Prozess zu steuern.

4.3.17 Dreifach-Faserbeschichtung

Es hatte sich gezeigt, dass eine Matrix aus feinporösem Kohlenstoff Vorteile hinsichtlich der Schadwirkung des Siliciums auf SA3 Fasern hat. Versuche zeigten, dass das Matrixpolymer MF88 eine solche Mikrostruktur ausbildet. MF88 war unter den untersuchten Phenolharzen ebenfalls das einzige, das sich nicht degradierend auf die bevorzugte CVD-BN/SiC Faserbeschichtung auswirkte. Allerdings bildete das Polymer an der CVD Beschichtung keinen feinporösen Kohlenstoff aus, sondern löste sich von den Beschichtungsoberflächen ab und bildete dichte Kohlenstoffe aus. Deren Konvertierung wirkte sich wiederum degradierend auf die Faserbeschichtung aus. Die Versuche mit Si-B Legierungen zeigten, dass die Aggressivität der Schmelze abgemildert wird, so dass die Faserbeschichtung intakt bleibt. Gleichzeitig führt die Borzugabe allerdings dazu, dass die Konvertierung von Kohlenstoff ebenfalls stark abgemildert wird. Dichte Kohlenstoffe wurden nur noch bis zu einer Tiefe von wenigen 10-100 nm konvertiert. Daraus ergibt sich das Problem, dass ein MF88 und CVD-BN/SiC basierter Werkstoff bei Silicierung mit Si-B Legierungen hohe Gehalte an unkonvertiertem Kohlenstoff aufweist. Dies kann sich ungünstig auf die Hochtemperaturoxidations- und Korrosionseigenschaften des SiC/SiC Werkstoffs auswirken. Die Versuche zeigten auch, dass die Si-B Legierungen feinporösen Kohlenstoff vollständig umsetzen können. Daraus folgte die Zielsetzung, den Werkstoff so einzustellen, dass das Polymer bei Verwendung der CVD-BN/SiC Faserbeschichtung einen feinporösen Kohlenstoff ausbildet.

In Kap 4.3.2 wurde gezeigt, dass MF88 auf kohlenstoffhaltigen Oberflächen diese erwünschte Porosität ausbildet. SA3 Fasern, die an Luft thermisch entschlichtet wurden und in Folge keinen Kohlenstoff mehr an der Oberfläche hatten, zeigten hingegen die ungünstige, dichte Kohlenstoffmorphologie. Das CVD-Verfahren mit MTS führt zu einem sehr reinem SiC ohne überschüssigen Kohlenstoff, was zum gleichen Effekt führte wie bei den Versuchen mit an Luft entschlichteten Fasern. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde untersucht, ob eine pyC Faserbeschichtung die Ausbildung des feinporösen Kohlenstoffs begünstigt. Vorversuche wurden mit Hilfe von pyC beschichteten Tyranno ZMI Fasern durchgeführt. Die Schichtdicken bewegten sich je nach Position der Faser im Bündel zwischen 100 und 200 nm. Abb. 4.77 zeigt die Mikrostrukturen nach Pyrolyse und Silicierung. Es wurde festgestellt, dass die pyC Beschichtung tatsächlich zum feinporösen und gut konvertierbaren Kohlenstoff führt.

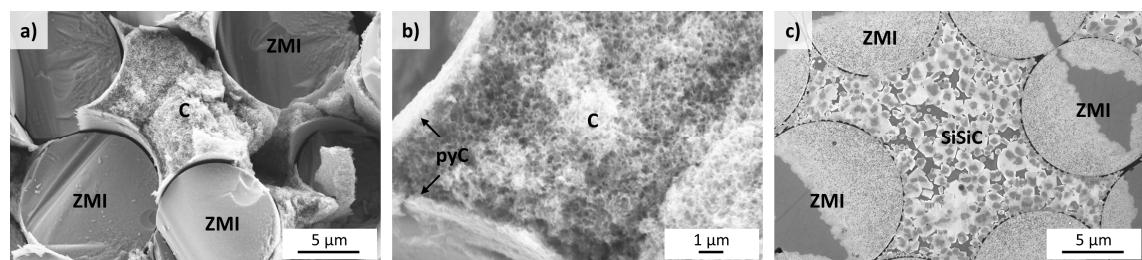


Abb. 4.77: SiC/C und SiC/SiC Mikrostrukturen bei Verwendung von pyC-beschichteten Tyranno ZMI Fasern und MF88: a) und b) SiC/C mit feinporöser Kohlenstoffmatrix; c) SiC/SiC mit feinkristalliner SiSiC Matrix.

Infolge dessen wurde die Doppelfaserbeschichtung um eine dritte Schicht, pyC, erweitert. Da aus den Versuchen hervorging, dass offenbar sehr dünne Kohlenstoffschichten ausreichend sind, um feinporösen Kohlenstoff auszubilden, wurde die Dicke dieser dritten Schicht mit <30 nm eher gering gehalten. Gleichzeitig wurden die Schichtdicken von BN und SiC deutlich verringert, um die Verarbeitbarkeit der Gewebelagen zu verbessern und um die Infiltration der Schmelze in das Bündel zu erleichtern. Die resultierende Dreifachbeschichtung ist in Abb. 4.78 dargestellt. Je nach Position der Fasern im Beschichtungsgestell, sowie der Position im Faserbündel fielen die erzeugten Schichtdicken unterschiedlich aus. Die BN Schichtdicken variierten im Bereich 50-200 nm, die SiC Schichtdicken lagen bei bis zu 500 nm. Erstmalig wurden mit dieser Beschichtung erfolgreich multilagige CMCs hergestellt. Dies war mit den bisher untersuchten dicken Schichten nicht möglich, da die erzielten Faservolumengehalte aufgrund der sehr steifen Gewebe zu niedrig waren und sich durch den Effekt des Abschrumpfens der Matrix Delaminationen ergaben. Das weniger steife, dünner beschichtete Gewebe konnte dichter gestapelt werden, so dass CMCs mit Faservolumengehalten von bis zu 36 % hergestellt werden konnten.

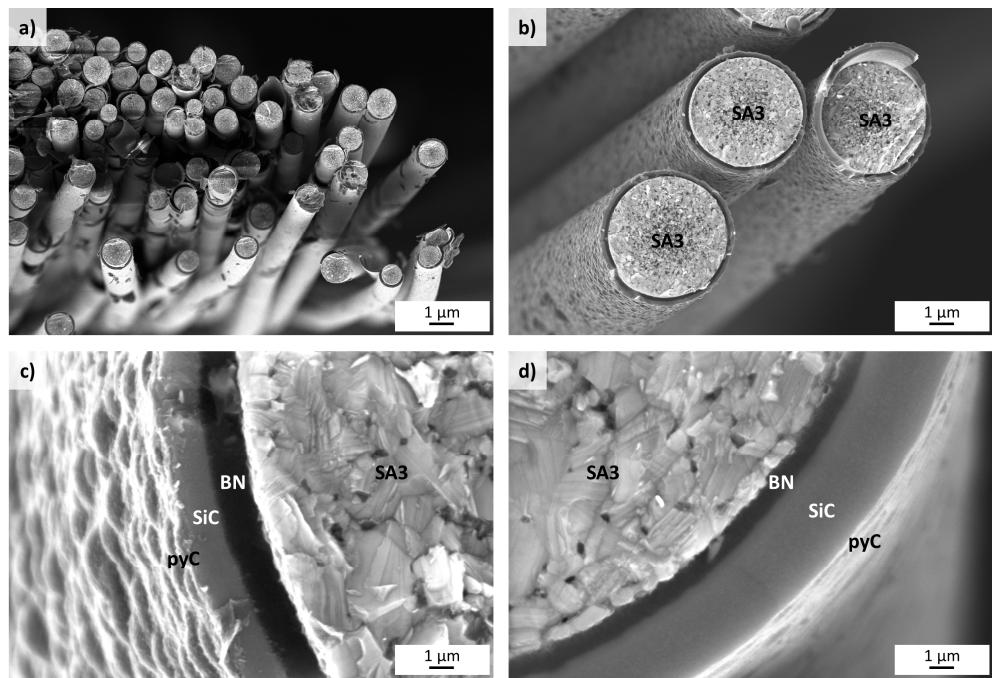


Abb. 4.78: BN/SiC/pyC Faserbeschichtung auf SA3 Fasern: a) Faserbündel; b) einzelne Filamente; c) und d) Detailaufnahmen der Dreifachbeschichtung an unterschiedlichen Positionen im Beschichtungsgestell.

Nach Pyrolyse zeigte sich, dass MF88 aufgrund der zusätzlichen pyC Schicht dieser Faserbeschichtung zu feinporösem Kohlenstoff führt (Abb. 4.79b). Trotz der Steigerung des Faservolumengehalts auf bis zu 36% waren die Abstände der Gewebelagen immer noch sehr groß. Dies führte zu großen Porositäten und großen Mengen an Kohlenstoff zwischen den Gewebelagen. Dieser interlaminare Kohlenstoff zeigte eine deutlich dichtere Mikrostruktur (Abb. 4.79c).

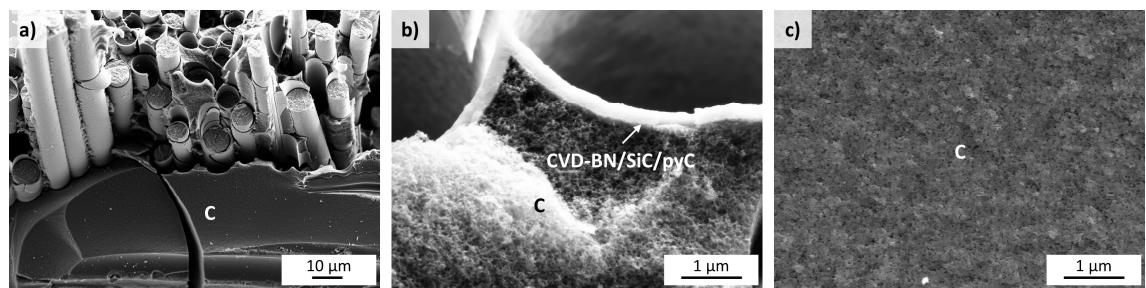


Abb. 4.79: Mikrostrukturbilder von SiC/C mit Dreifachfaserbeschichtung: a) Bündelrand; b) feinporöser Kohlenstoff innerhalb vom Faserbündel; c) dichter Kohlenstoff außerhalb vom Faserbündel.

Zur Silicierung wurde die Si92B8 Legierung gewählt. Es zeigte sich, dass die Faserbeschichtungen intakt blieben, sowohl im Randbereich der Faserbündel (Abb. 4.80a), als auch im Inneren (Abb. 4.80b). Der im Bündel vorhandene Kohlenstoff wurde vollständig umgesetzt. Zwischen den Gewebelagen wurde eine eher inhomogene Mikrostruktur, bestehend aus großen, zusammenhängenden Volumina aus SiC, Kohlenstoff und Restschmelze gefunden (Abb. 4.80c). Dabei fiel die lokal sehr inhomogene Konvertierung des Kohlenstoffs auf. Teilweise waren die Kohlenstoffe vollständig konvertiert, teilweise wurden sie nur oberflächlich konvertiert. Es wurden auch Kohlenstoffe beobachtet, die nur einseitig konvertiert wurden. Ein solcher Übergang wird in Abb. 4.80d gezeigt. Aus den bisherigen Beobachtungen lässt sich darauf schließen, dass der Kohlenstoff zwischen den Geweben unterschiedliche Porositäten aufweisen kann, so dass eine unterschiedliche Konvertierung erzielt wird. Die Abbildung lässt darauf schließen, dass die Oberflächen dieser Kohlenstoffe besonders dicht sind, darunter allerdings Porosität vorhanden sein kann. Sobald diese dünne, aber dichte Schicht von der Schmelze durchbrochen wird, kann die Konvertierung ins Innere erfolgen. Wenn der Matrixkohlenstoff zu dicht wird, kommt die Konvertierung zum Erliegen (Abb. 4.80d).

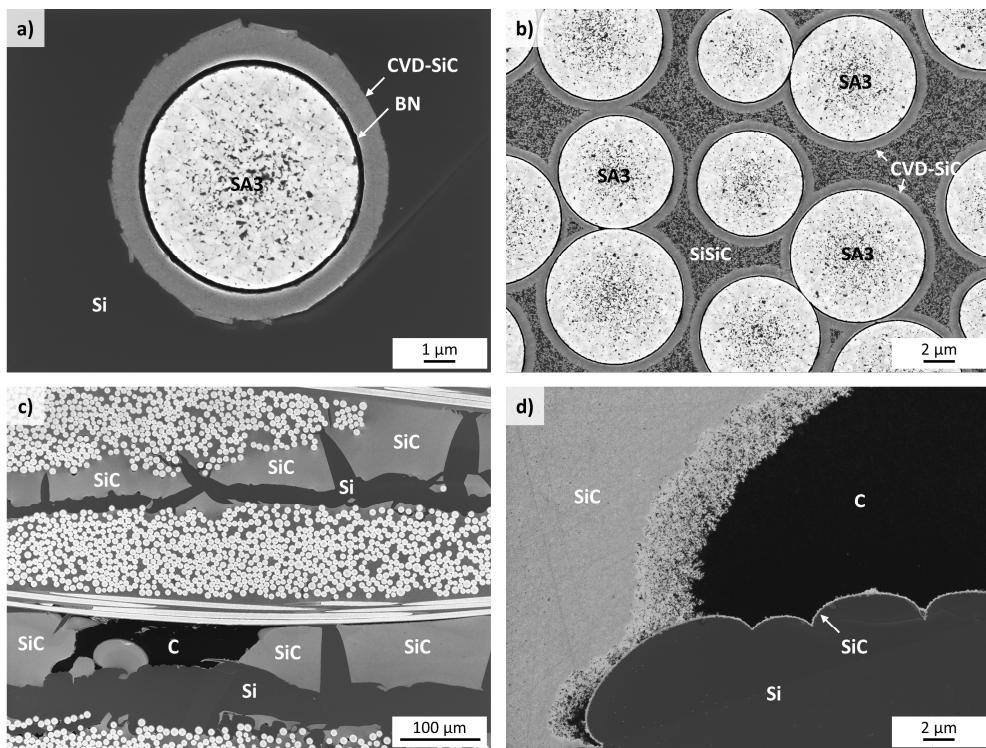


Abb. 4.80: Mikrostrukturbilder von SiC/SiC mit BN/SiC/pyc Faserbeschichtung, mit Si92B8 siliciert: a) einzelne Faser am Bündelrand; b) Fasern innerhalb vom Faserbündel; c) und d) Konvertierung des Matrixkohlenstoffs zwischen den Gewebelagen.

REM Bilder von Bruchflächen zeigten die Wirksamkeit der Faserbeschichtung. Gewebe mit Beschichtung zeigten deutlichen Einzelfaserpullout, Gewebe ohne Beschichtung führten zu einem Sprödbruchverhalten (Abb. 4.81). Bei CMCs mit beschichteten Geweben wurde beobachtet, dass der Riss sowohl am Interface SA3/BN als auch am Interface BN/SiC verlaufen konnte.

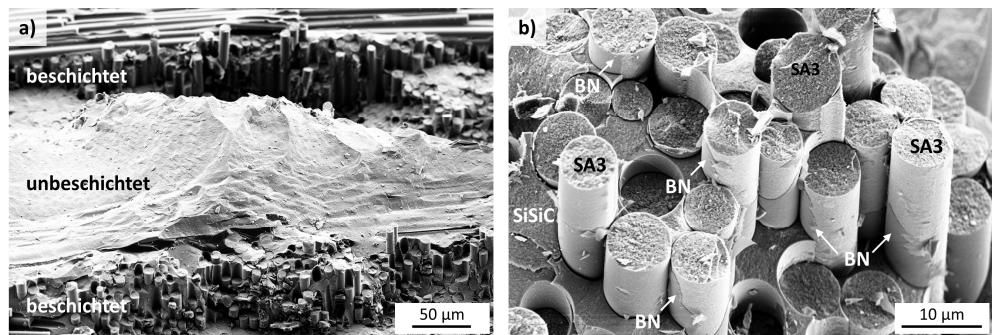


Abb. 4.81: Bruchflächen von SiC/SiC mit BN/SiC/C Faserbeschichtung, mit Si92B8 siliziert: a) Vergleich beschichtete und unbeschichtete SA3 Gewebe; b) Faserpullout im Inneren eines beschichteten Bündels.

Das Faser/Matrix Interface des SiC/SiC Werkstoffs wurde eingehend mittels TEM untersucht (Abb. 4.82). Hierzu wurde eine Lamelle aus dem Faserbündel entnommen, die sowohl den Rand einer SA3 Faser, als auch die Faserbeschichtung und einen Teil der Matrix enthielt. REM Bilder der Lamelle zeigten, dass die Faserbeschichtung sehr homogen entlang der Faser aufgewachsen war. Die Matrix bestand aus einer feinkristallinen Matrix innerhalb derer vereinzelt SiB_4 Kristalle mit Längen von bis zu 1 µm gefunden wurden.

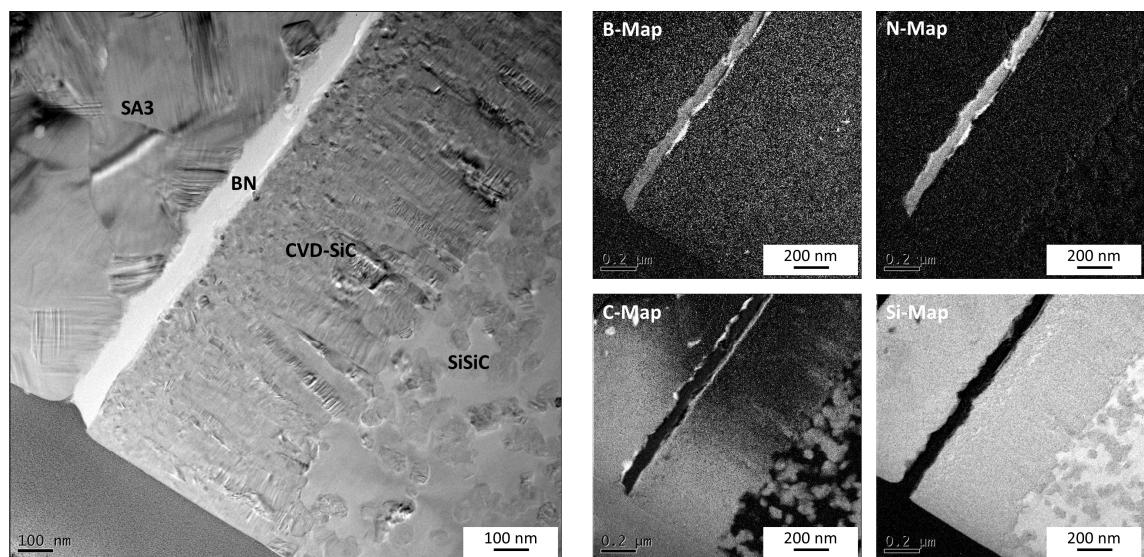


Abb. 4.82: TEM Analyse eines SA3/BN/SiC/(pyc)/SiSiC Interface, mit Si92B8 siliziert.

Es zeigte sich, dass die Bornitridschicht unporös und dicht an der Faseroberfläche anliegend aufgewachsen war und eine Dicke von ca. 100 nm erreichte. Die darauf ebenfalls dicht aufgewachsene SiC Schicht zeigte eine lamellare Struktur und erreichte eine Dicke von 500-700 nm. Es folgte die SiSiC Matrix mit feinkristallinen SiC Körnern. Die pyC Schicht wurde nicht gefunden, es ist anzunehmen, dass diese vollständig konvertiert wurde. Ebenfalls zeigte sich, dass die Faserbeschichtung nicht von der Schmelze angegriffen wurde. EDX Mappings bestätigten, dass es sich bei den Schichten um Bornitrid und SiC sowie bei der Matrix um SiSiC handelt.

4.3.18 Vierfach-Faserbeschichtung

Die verwendete dünne Dreifachfaserbeschichtung in Kombination mit dem Kohlenstoffprecursor MF88 und Silicierung mit Si-B Legierung ermöglichte erstmalig die delaminationsfreie Herstellung von SiC/SiC CMCs. Der einstellbare Faservolumengehalt war allerdings stark von der Größe der CMCs abhängig. Die beschichteten Gewebe waren nach dem Beschichtungsprozess nicht vollständig flach. Meist gab es Stellen, an denen das Gewebe Dellen aufwies. Dies geht sehr wahrscheinlich auf den stärkeren Ausdehnungskoeffizient der SiC Fasern im Vergleich zum C/C Beschichtungsgestell zurück. Oftmals waren auch die Ränder der Gewebelagen nach dem Beschichtungsprozess etwas ausgefranzt. Dies führte dazu, dass bei Stapelung der beschichteten Gewebe im RTM Prozess die starren Gewebelagen nicht eng anliegend gestapelt werden konnten. Je größer die Dimensionen der CMCs wurden, desto eher enthielt die jeweilige Lage einen solchen Defekt, welcher sich über die Lagen des CMCs potenzierte. Dies führte dazu, dass bei größeren CMC-Längen der Faservolumengehalt durch Potenzierung der Fehlstellen stark reduziert war, was wiederum zu Delaminationsneigung oder schlechter Siliciuminfiltration führte. Die großen Abstände zwischen den Geweben führten zudem zu hohen Anteilen an unkonvertiertem Kohlenstoff nach Silicierung. Um trotzdem die Hochskalierung des Werkstoffs zu ermöglichen, musste eine grundsätzliche Veränderung des Herstellungsprozesses vorgenommen werden. Bisher erfolgte die CMC Herstellung in der Reihenfolge: Beschichtung der Fasern, dann Aufbau der Faserpreform, dann Aufbau der Matrix. Die Idee war nun die Reihenfolge abzuändern: Erst Aufbau der Faserpreform, dann Faserbeschichtung, dann Matrixaufbau. Um dies zu erreichen, wurden unbeschichtete SA3 Gewebe in eine seitlich offene Graphitform mit Längen 110x120x4 mm³ gestapelt und ein definierter Faservolumengehalt eingestellt. Anschließend wurden in die Graphitform im CVI Prozess die Beschichtungsprecursoren geleitet. Die Beschichtung erfolgte in zwei separaten Schritten. Zunächst wurde Bornitridschicht sowie eine dünne SiC Schicht appliziert, dann die Preform aus dem CVI Reaktor entnommen. Es galt dabei dieses Doppelschichtsystem so dick einzustellen, dass die Gewebe untereinander ausreichend mechanisch stabilisiert waren so dass eine vollständig zusammenhängende und leicht handhabbare Faserpreform entnommen werden

konnte. Die Schichten durften allerdings nicht zu dick ausfallen, da sonst die Gefahr bestand, dass sich die Preform flächig mit der umgebenden Graphitform verbindet und bei Ausbau des Gewebestapels die einzelnen Lagen wieder auseinander gerissen werden. Die erste sehr dünne SiC Schicht wurde notwendig, da die Gefahr bestand, dass eine offene BN Schicht an Luft stark mit Sauerstoff kontaminiert wird. Nach Ausbau aus der Form wurde die Preform erneut mit SiC, gefolgt von pyC beschichtet. Die zweite SiC Schicht diente zum Einstellen der gewünschten SiC-Schichtdicke. So ergab sich eine Vierfachfaserbeschichtung von der Faseroberfläche ausgehend bestehend aus BN/SiC/SiC/C.

Eingestellt wurde ein Faservolumengehalt von 32 %. Auch höhere oder niedrigere Faservolumengehalte waren prinzipiell einstellbar, es gilt allerdings einen Kompromiss zwischen Homogenität der Faserbeschichtung und Zusammenhalt der Gewebelagen zu finden. Je niedriger der Faservolumengehalt, desto besser die Durchströmung mit den Beschichtungsprecursoren und in Folge desto homogener die Schichtdicken. Allerdings führt ein zu niedriger Faservolumengehalt dazu, dass die Gewebelagen große Abstände zueinander aufweisen, so dass die Gefahr besteht, dass die Beschichtung die Gewebelagen nicht miteinander verbindet und die Faserpreform beim Ausbau auseinander fällt. Ist der Faservolumengehalt zu hoch, leidet wiederum die Homogenität der Schichten, da die Precursoren zu viele Oberflächen finden, an denen die Reaktion stattfinden kann, so dass der Precursorsgasstrom beim Vordringen in die Preform stark verarmt. Die beschichtete Faserpreform wird in Abb. 4.83 gezeigt. Die Preform wirkt insgesamt sehr homogen gestapelt. Die Beschichtung zeigte einen Dickengradienten vom Bündelrand zum inneren des Bündels. Am Bündelrand wurden BN Schichtdicken von 50-100 nm gemessen. Die erste SiC Schicht zeigte Dicken von bis zu 200 nm, die zweite SiC Schicht von bis zu 1300 nm. Für die Dicke der pyC-Schicht wurde 30 nm ermittelt. Die BN Schichtdicke war vergleichbar zu der zweiten Beschichtungsvariante, die SiC Doppelschicht war deutlich dicker und lag zwischen der ersten und der zweiten Variante. Hier bietet sich für zukünftige Entwicklungen erhebliches Optimierungspotential.

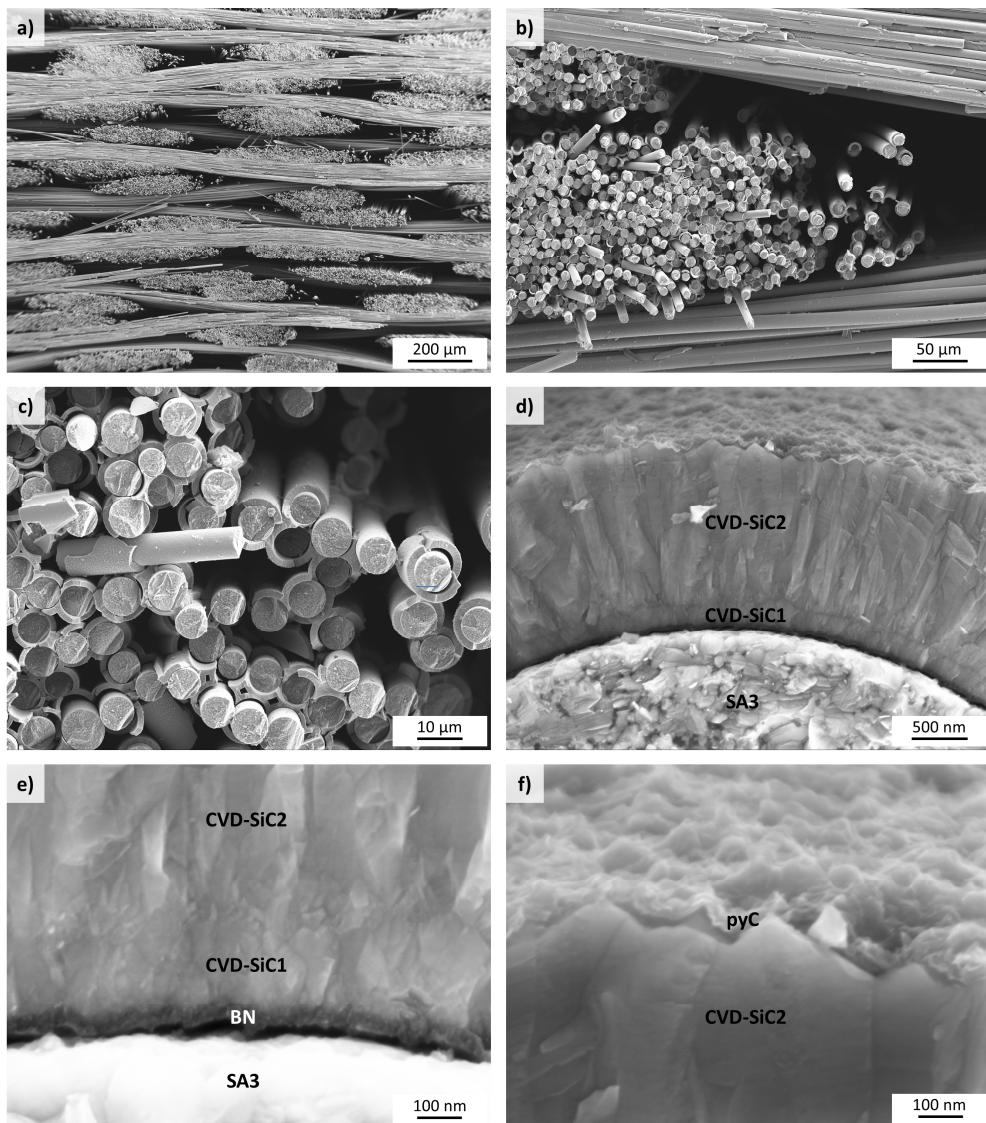


Abb. 4.83: BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung: a) Übersicht über die Faserpreform; b-f) Detailaufnahmen der Schichten.

Hintergrund für die Entwicklung der Vierfachfaserbeschichtung war es, mit dem LSI Verfahren SiC/SiC Werkstoffe in größeren Dimensionen reproduzierbar mit definiertem Faservolumengehalt herstellen zu können. Die beschichteten Preformen hatten Abmessungen von $120 \times 110 \times 4,5 \text{ mm}^3$. Diese Geometrie sollte auch als CMC beibehalten werden. Das bisher größte produzierte SiC/SiC CMC hatte Abmessungen von nur $90 \times 45 \times 3 \text{ mm}^3$. Erstmalig wurde auch untersucht ob neben der einfachen, „liegenden“ Schwerkraftsilicierung auch die für Serienproduktion wirtschaftlichere „stehende“ Silicierung erfolgreich durchgeführt werden kann. Als Legierung wurde die Si92B8 Legierung gewählt. Im Fall der liegenden Silicierung wurde das Granulat auf das flach liegende SiC/C Composite gleichmäßig verteilt, bei der stehenden Silicierung wurde das Granulat auf einer

pörosen R-SiC Platte verteilt, auf der senkrecht stehend die SiC/C Platte mit seitlichen Stützen fixiert wurde. Beide Prozessvarianten konnten erfolgreich siliciert werden. Die resultierende Mikrostruktur ähnelte der der Variante mit Dreifachfaserbeschichtung. Aufgrund des relativ niedrigen Faservolumengehalts wurden große Kohlenstoffblöcke zwischen den Gewebelagen gebildet, die nach Silicierung teilkonvertiert vorlagen (Abb. 4.84). Innerhalb vom Bündel wurde bei Pyrolyse feinporöser Kohlenstoff gebildet, der zu einer SiSiC Matrix konvertiert wurde.

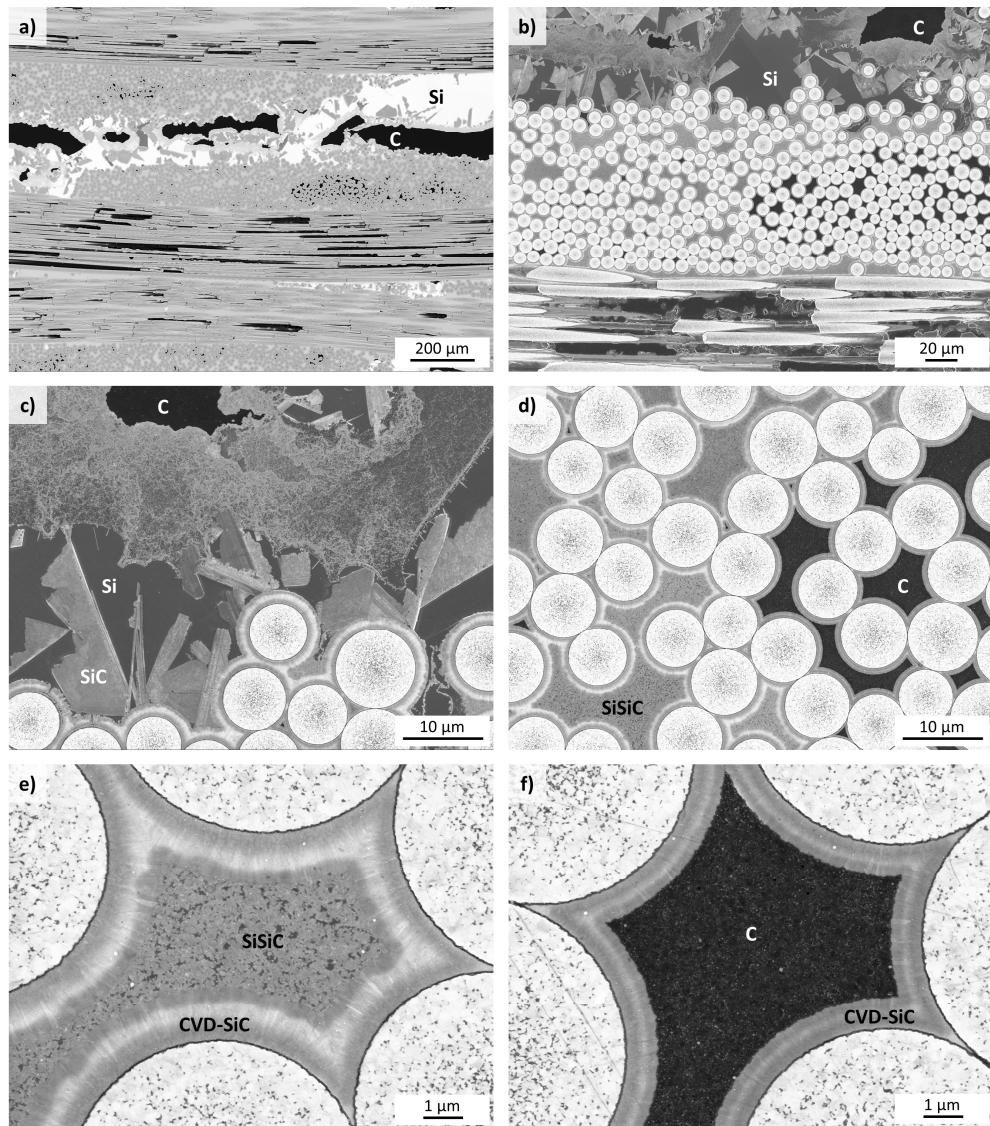


Abb. 4.84: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung, siliciert mit Si92B8: a) und b) Übersichtsaufnahmen; c) am Faserbündelrand; d-f) innerhalb vom Faserbündel.

Es zeigte sich allerdings auch, dass im Inneren der Faserbündel Bereiche vorlagen, in die zwar das Polymer eindringen konnte und zu feinporösem Kohlenstoff konvertiert wurde, die Schmelze bei

Silicierung hingegen nicht infiltriert wurde. Dieses Verhalten konnte bereits bei der ersten Beschichtungsvariante beobachtet werden. Offenbar waren wie bereits bei dieser Variante die CVD-SiC Schichten zu dick, um ein leichtes Vordringen der Schmelze zu ermöglichen. Die einzelnen Fasern waren durch die Beschichtung zu sehr miteinander verbunden, so dass die Schmelze nur Zugang zu einzelnen Bereichen bekam, z. B wenn die Abstände der einzelnen Fasern entlang des Bündels partiell größer wurden. Dadurch musste die Schmelze über relativ große Distanzen durch den Kohlenstoff vordringen. Die Silicierungsfront kam in Folge stellenweise zum Erliegen, so dass in einigen Bereichen innerhalb vom Bündel unkonvertierter, feinporöser Kohlenstoff nach Silicierung vorlag. Da dieser Effekt maßgeblich mit der Beschichtungsdicke zusammenhängt, bietet es sich für zukünftige Versuche an, eine dünne SiC Schicht einzustellen um die Zugänglichkeit der Schmelze zu erleichtern. Alternativ könnte versucht werden, das Matrixpolymer so einzustellen, dass weniger Kohlenstoff, bzw. größere Poren gebildet werden, so dass das Vordringen der Schmelze erleichtert wird. Dies hätte allerdings den Nachteil, dass der Anteil an SiC in der Matrix geringer ausfallen würde.

Die mechanischen Eigenschaften der SiC/SiC CMCs wurden in Biege- und Zugversuchen im Herstellungszustand sowie nach Oxidation an Luft bei 1200 °C für 10 Stunden untersucht (Tab. 4.15 und Tab. 4.16). Die Ergebnisse der Biegeversuche werden zusammen mit der Ausgangsvariante der vorliegenden Arbeit verglichen, d.h. ohne Faserbeschichtung und Silicierung mit Rein-Silicium bei 1650 °C (vgl. Abb. 4.45a und b). Die Temperaturen und Prozesszeiten der Ausgangsvariante entsprechen denen der C/C-SiC Herstellung im DLR. Repräsentative Spannung-Dehnung Kurven der Biege- und Zugversuche der LSI CMCs im Vergleich zu den PIP CMCs aus Kap. 4.2.3 werden in Abb. 4.85 dargestellt. Die Ausgangsvariante zeigte eine Biegefestigkeit von 133 MPa und einen hohen E-Modul von 364 GPa sowie eine nur geringe Bruchdehnung von 0,04 %. Der Verlauf im Spannung-Dehnung Diagramm entspricht dem einer Geraden. Der Werkstoff gleicht somit einer monolithischen Keramik ohne Schadenstoleranz. Dieses Verhalten zeigte sich auch in Mikrostrukturbildern (Abb. 4.46a). Die SiC/SiC CMCs mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung wurden liegend und stehend mit Si92B8 siliciert. Die liegend silicierte Variante erreichte trotz deutlich geringerem Faservolumengehalts von 32 % im Vergleich zu den 51 % der Ausgangsvariante eine erheblich höhere Festigkeit von 372 MPa. Der E-Modul war um die Hälfte niedriger und die Bruchdehnung lag mit 0,29 % erheblich höher. Da der E-Modul der SA3 Fasern 380 GPa beträgt, ist der höhere E-Modul der Ausgangsvariante durch den höheren Faservolumengehalt nachvollziehbar. Zudem hatte das CMC durch den hohen Faservolumengehalt nur geringe Abstände zwischen den Gewebelagen. In Folge dessen wurde dichter Kohlenstoff in den faserfreien Bereichen mit nur geringen räumlichen Ausdehnungen gebildet. Dies führte dazu, dass der Kohlenstoff fast vollständig zu SiC konvertiert wurde und der E-Modul des Werkstoffs gesteigert wurde.

Neben dem liegend silizierten CMC wurde eine Platte auch stehend siliziert. Die Festigkeiten lagen im Ausgangszustand auf einem vergleichbar hohen Niveau. Nach Oxidation war die Festigkeit leicht niedriger, in Anbetracht der allgemein relativ großen Streuung der Wert sollte dieser Unterschied nicht allzu stark ins Gewicht fallen. Daraus folgt, dass auch die stehende Silicierung möglich ist.

Tab. 4.15: Biegefestigkeiten von SiC/SiC mit vierfach-Faserbeschichtung im Vergleich zu einer unbeschichteten Variante.

Prozess	Faser	Beschich- tung	FVG [%]	Oxidation	n	L/D	σ_{3PB} [MPa]	E-Modul [GPa]	ε [%]
LSI	SA3 Gewebe	---	51	---	6	20	133 ± 19	364 ± 68	$0,04 \pm 0,01$
LSI liegend	SA3 Gewebe	BN/SiC/ SiC/pyC	32	---	4	20	372 ± 54	175 ± 15	$0,29 \pm 0,03$
LSI liegend	SA3 Gewebe	BN/SiC/ SiC/pyC	32	1200 °C 10h, DLR	4	20	351 ± 31	154 ± 9	$0,30 \pm 0,05$
LSI stehend	SA3 Gewebe	BN/SiC/ SiC/pyC	32	---	4	20	357 ± 73	176 ± 12	$0,32 \pm 0,03$
LSI stehend	SA3 Gewebe	BN/SiC/ SiC/pyC	32	1200 °C 10h, DLR	4	20	337 ± 118	174 ± 20	$0,27 \pm 0,09$

Tab. 4.16: Zugfestigkeiten von SiC/SiC mit vierfach-Faserbeschichtung.

Prozess	Faser	Beschichtung	FVG [%]	Oxidation	n	σ_{Zug} [MPa]	E-Modul [GPa]	ε [%]
LSI stehend	SA3 Gewebe	BN/SiC/SiC/pyC	32	---	4	192 ± 31	275 ± 58	$0,09 \pm 0,03$
LSI stehend	SA3 Gewebe	BN/SiC/SiC/pyC	32	1200 °C 10h, DLR	3	202 ± 28	231 ± 2	$0,12 \pm 0,03$

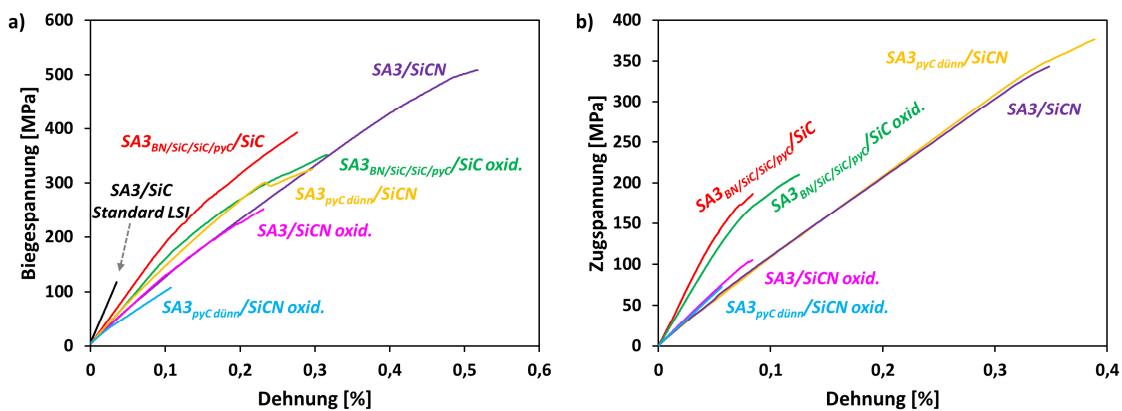


Abb. 4.85: Repräsentative Spannung-Dehnung Kurven von gewebebasiertem LSI-SiC/SiC und PIP-SiC/SiCN mit verschiedenen Faserbeschichtungen: a) Biegeversuche; b) Zugversuche.

In den Mikrostrukturbildern der vierfach beschichteten CMCs wurde Faserpullout beobachtet (Abb. 4.86). Der Verlauf im Biegespannungs-Dehnungs Diagramm ist bis ca. 170 MPa linear, danach verläuft die Kurve flacher, was für eine ausgeprägte Schadenstoleranz spricht. Im Vergleich zu den LSI CMCs sind die ermittelten E-Moduln der PIP CMCs niedriger und die Festigkeiten höher. Nach Oxidation zeigten sich die LSI CMCs unter den gewählten Bedingungen erheblich beständiger. Im Biegeversuch wurde 351 MPa nach Oxidation erreicht, was beinahe der Ausgangsfestigkeit entspricht. Die Festigkeit der PIP CMCs ohne Faserbeschichtung sank hingegen von 525 MPa auf 243 MPa, bei pyC Faserbeschichtung war der Abfall von 319 MPa auf 125 MPa sogar noch deutlicher. Die Bruchdehnung der LSI CMCs verblieb ebenfalls auf einem ähnlichen Niveau, während die Bruchdehnung der PIP CMCs teils um mehr als die Hälfte niedriger ausfiel.

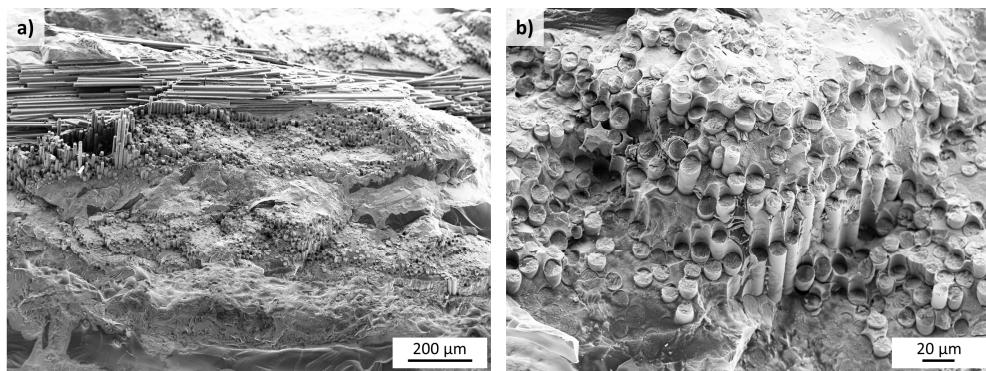


Abb. 4.86: Bruchflächen von SiC/SiC mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung, siliciert mit Si92B8.

Im Zugversuch wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt. Hier wurde ausschließlich eine stehend silicierte Variante vor und nach Oxidation getestet. Es wurde im Ausgangszustand eine Zugfestigkeit von 192 MPa bei einem E-Modul von 275 GPa und einer Bruchdehnung von 0,09 % gemessen. Diese Werte verblieben nach Oxidation auf einem ähnlichen Niveau. Dabei war die Festigkeit leicht höher und der E-Modul etwas niedriger. Das Bruchbild zeigte ein nicht-sprödes Bruchverhalten, wenn auch im Vergleich zu dem PIP Werkstoffen nur leichter Faserpullout festgestellt wurde. Der LSI Werkstoff zeigte auch nach Oxidation kein sprödes Bruchverhalten. Es wurde Faserpullout mit niedrigen Pulloutlängen beobachtet (Abb. 4.87).

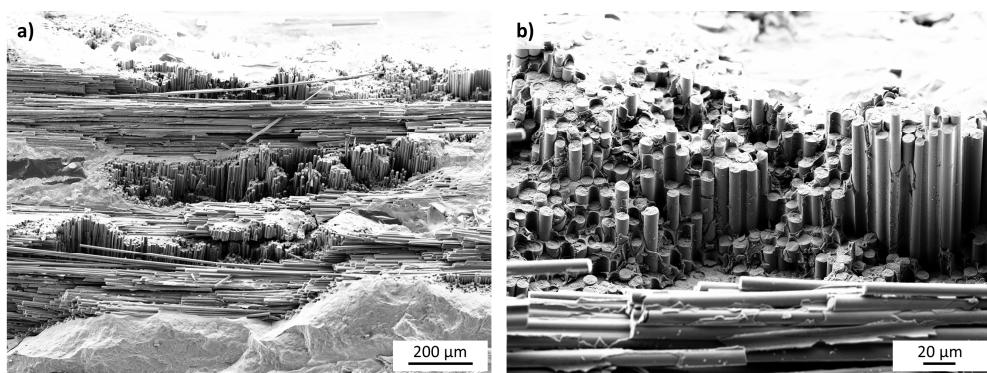


Abb. 4.87: Bruchflächen von SiC/SiC mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung, siliciert mit Si92B8, nach Oxidation.

Die Mikrostruktur zeigte kaum Auffälligkeiten nach Oxidation. Fasern, Faserbeschichtung und Matrix verblieben innerhalb vom CMC unverändert (Abb. 4.88). Der nach Silicierung teilweise verbliebene Matrixkohlenstoff innerhalb der CMCs blieb erhalten. Sehr wahrscheinlich sorgte der LSI Prozess dafür, dass Matrixkohlenstoff mit einer schützenden SiC Schicht umhüllt wurde. Nur Kohlenstoff, der durch Probenpräparation in direkten Kontakt zur Luft kam, wurde oxidiert.

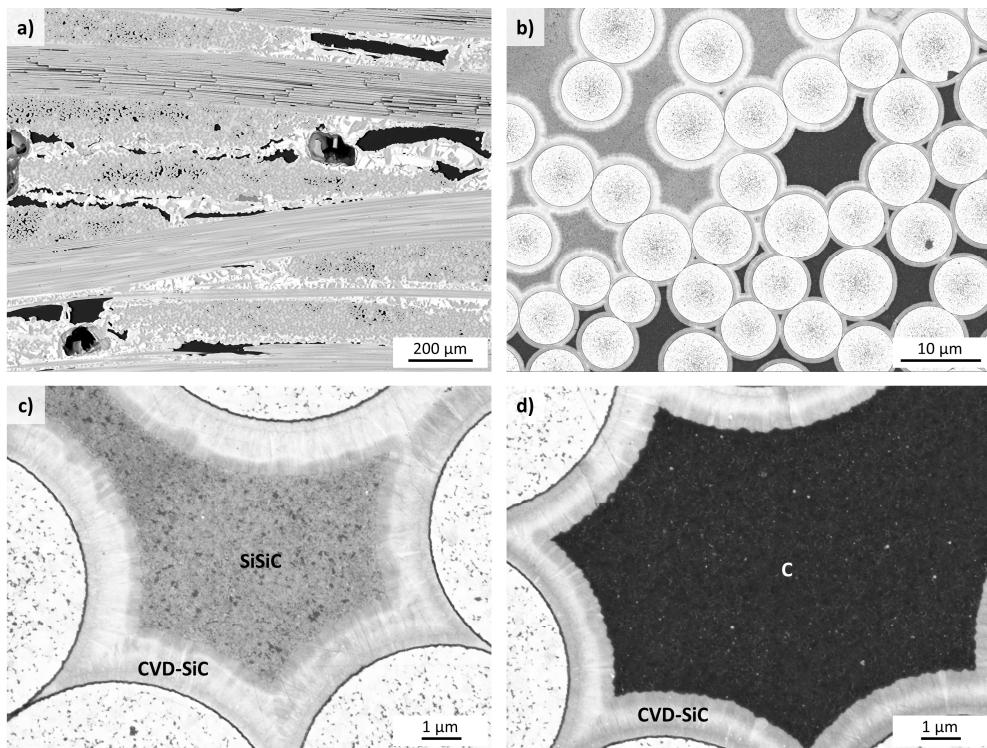


Abb. 4.88: Mikrostrukturen von SiC/SiC mit BN/SiC/SiC/pyC Faserbeschichtung, siliciert mit Si92B8, nach Oxidation: a,b) Übersichtsaufnahmen; c,d) innerhalb vom Faserbündel.

Im Vergleich zu den LSI CMCs sank die Zugfestigkeit der PIP CMCs ohne Faserbeschichtung bei Oxidation von 326 MPa auf 95 MPa und bei pyC Beschichtung sogar von 373 MPa auf 60 MPa. Es ist anzunehmen, dass die BN Faserbeschichtung unter den gewählten Oxidationsbedingungen überaus vorteilhaft ist. Für zukünftige Langzeitanwendungen in Heißgasumgebung wäre es denkbar die chemische Zusammensetzung der BN Schicht abzuändern. So wurde für BN Schichten berichtet, dass Siliciumdotierung zu gesteigerter Oxidationsbeständigkeit ohne Verlust der CMC-Festigkeiten führen kann [45]. Abgesehen von der Faserbeschichtung wird der Vorteil des Matrixaufbaus mittels LSI Verfahren deutlich. Das Vordringen von Sauerstoff zur Faser bzw. Faserbeschichtung wird durch das Auffüllen des Werkstoffs mit Silicium verhindert. Ein Poren- bzw. Rissnetzwerk wie bei PIP basierten CMCs, über die Sauerstoff Zugang zu Fasern und Faserbeschichtungen erhält ist nicht vorhanden. Die einzelnen Komponenten im Werkstoff besitzen zudem sehr niedrige Kontaktwinkel mit der Silicium-Bor Legierung, so dass die Schmelze alle Komponenten benetzt und versiegelt. Die einzige Komponente, die der Infiltration entgegen wirken könnte, ist die BN Schicht auf den Fasern, die allerdings durch die darüber liegende CVD-SiC Schicht vor der Schmelze abgeschirmt wird. Womöglich hilft das in der erstarrten Schmelze enthaltene und fein verteilte Siliciumborid auch dabei, dass feine Risse in der Matrix rasch durch Ausbildung einer B_2O_3 Schicht versiegelt werden und das weitere Vordringen von Sauerstoff verlangsamt wird („self-healing“).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt, wie über das PIP- und das LSI-Verfahren hochfeste und schadenstolerante siliciumcarbidfaserverstärkte keramische Verbundwerkstoffe hergestellt werden können. Bei beiden Verfahren lag der Schwerpunkt auf der Verwendung von Tyranno SA3 Fasern als Faserverstärkung. Der Matrixaufbau basierte sowohl bei PIP, als auch bei LSI auf der Infiltration von Polymeren über das Resin-Transfer-Molding Verfahren, gefolgt von Hochtemperaturschritten.

Zur Herstellung der PIP CMCs wurde erstmals das Poly(methylvinyl)silazan PSZ10 von Clariant als Matrixpolymer verwendet. Es wurde gezeigt, dass das Polymer eine hohe Massen- und Volumenausbeute, sowie eine geringe Viskosität aufweist und damit für den PIP Prozess interessant ist. Es wurde auch gezeigt, dass es während der Aushärtung von PSZ10 zur starken Ausgasung von kurzketten Oligomeren kommt, die dem Infiltrationsprozess entgegenwirken. Ein angepasster RTM-Aufbau, sowie die Verwendung von Dicumylperoxid führten zur Verringerung der Gasentwicklung und somit zu einer stabileren Infiltrationstechnik. Es wurde dargestellt, wie die gewählte Pyrolysetemperatur und Anzahl der PIP-Zyklen die Verdichtung im CMC beeinflusst. Bei Temperaturen oberhalb von 1500 °C begann die Kristallisation von amorphem SiCN zu Si_3N_4 und SiC infolge der carbothermischen Reduktion. Durch den damit einhergehenden Massenverlust und Dichteanstieg erfordern polysilazanbasierte PIP Prozesse mit Pyrolysetemperaturen oberhalb von 1500 °C deutlich mehr Infiltrations- und Pyrolysezyklen um niedrige Porositäten zu erreichen. Nach Infiltration in Tyranno SA3 Faserpreformen zeigte sich, dass während der Pyrolyse das Polymer von der Faseroberfläche abschrumpft. Die Folgeinfiltrationen füllten die dabei entstandene Porosität auf. Während der Folgepyrolysen wurde das Polymer erneut von den Faseroberflächen abgelöst und schrumpfte auf die bestehende SiCN-Matrix. An diesen SiCN/SiCN Interfaces wurde aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von SiCN eine Anreicherung mit Sauerstoff gefunden. Restporosität lag innerhalb von Faserbündeln in Form von kleinen Spalten innerhalb der SiCN Matrix oder an Faseroberflächen vor. Außerhalb der Faserbündel wurden breite Porenkanäle beobachtet. Es wurde gezeigt, dass diese Porenkanäle in Richtung der umgebenden Faserbündel verlaufen. So liegen die Porenkanäle bei unidirektonaler Faserverstärkung ebenfalls unidirektonal vor, bei Gewebeverstärkung liegen die Porenkanäle zweidimensional vor. Es zeigte sich, dass die Porenkanäle innerhalb vom CMC sehr weitläufig sind. Bei Gewebeverstärkung können die Porenkanäle auch in 0/90° Richtung miteinander verbunden sein. Diese weitläufigen und untereinander verbundenen Kanäle bilden im Oxidationsfall Pfade über die Sauerstoff sehr leicht durch den gesamten Werkstoff transportiert werden kann und sich in Folge negativ auf die Langzeitbeständigkeit der SiC/SiCN CMCs auswirken. Unidirektonal verstärkte CMCs besaßen den Vorteil, dass Oxidation aufgrund der

fehlenden Quervernetzung der Porenkanäle verlangsamt erfolgt. In Oxidationsversuchen waren CMCs ohne Faserbeschichtung beständiger als CMCs mit pyC Faserbeschichtung. Die pyC-Schicht wurde herausoxidiert und der entstandene Spalt wurde allmählich mit SiO_2 gefüllt. Sehr hohe Festigkeiten und Bruchdehnungen zeigten die CMCs ohne Faserbeschichtung. Mit Gewebeverstärkung wurden Biege- und Zugfestigkeiten von 525 MPa und 326 MPa erreicht. Die Bruchdehnungen lagen bei 0,51 und 0,31 %. Nach Oxidation bei 1200 °C für 10 Stunden sanken die Festigkeiten um 60-70 %. Unidirektional verstärkte CMCs ohne Faserbeschichtung erreichten Biege- und Zugfestigkeiten von 477 und 478 MPa. Nach Oxidation sanken die Festigkeiten um 40 %. Aufgrund der fehlenden Quervernetzung der Porenkanäle verblieb im Kern der CMCs ein schadenstoleranter Kern. Eine deutliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit konnte durch Applizierung einer äußeren CVD-SiC Schicht erreicht werden. Auch unter aggressiven Bedingungen in einem Heißgasprüfstand bei 1200 °C in strömender, wasserhaltiger Atmosphäre waren die SiC-beschichteten SiC/SiCN CMCs beständig. Im Vergleich mit anderen C-, SiC- und metallfaserverstärktem SiCN wurde gezeigt, dass die hohen Festigkeiten und Bruchdehnungen der SA3 Variante auf dem Konzept der Weak-Matrix Composites beruhen. Typischerweise werden SiC-Faser CMCs mit einem schwachen Faser/Matrix Interface wie pyC oder BN ausgestattet um hohe Festigkeiten und Bruchdehnungen zu erreichen. Es ist anzunehmen, dass die vielen Interfaces und Matrixspalten im SiCN die Matrix schwächen und damit bei Belastung des Werkstoffs Wege für die Rissausbreitung bieten. Die auf diese Weise stark geschwächte Matrix in Kombination mit der hochmoduligen SA3 Faser bewirkt, dass der Werkstoff auch ohne Faserbeschichtung funktionieren kann. Es zeigte sich allerdings auch, dass SiCN/SiCN Interfaces und Spalten besonders stark oxidieren können. Es ist anzunehmen, dass sie Pfade für Sauerstoff in die Faserbündel hinein bilden. Die Oxidation dieser Interfaces bzw. das Auffüllen der Spalten mit SiO_2 führt zur Verringerung an Wegen zur Rissausbreitung, so dass der Mechanismus des Weak Matrix Composites beeinträchtigt wird. Da die Anzahl an SiCN/SiCN Interfaces PIP-bedingt an Faseroberflächen besonders hoch ist, gelangt Sauerstoff auf diesem Weg zur Faseroberfläche und begünstigt die Versprödung des Werkstoffs.

Optimierungspotential bietet die Oxidationsbeständigkeit. Der SiC/SiCN Werkstoff zeigte ohne äußere Beschichtung deutliche Versprödung. Die Porenkanäle, die teils auch quervernetzt durch das gesamte CMC verlaufen, stellen eine Schwachstelle hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit dar. Ein Auffüllen der Kanäle in einem zusätzlichen Prozessschritt, beispielsweise durch eine Schmelzinfiltation, könnte den Sauerstofftransport behindern. Ebenfalls könnten modifizierte Polysilazane verwendet werden, die weniger Oxidationsempfindlich sind. Ein weiterer Aspekt ist die Pyrolysetemperatur. Unter Hochtemperatur-Langzeitanwendungen besteht die Gefahr, dass die Matrix nachverdichtet. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, könnte die Pyrolysetemperatur weiter gesteigert werden.

Neben dem vergleichsweise sanften aber eher langwierigen und dadurch kostenintensiven PIP Prozess wurde ein schnellerer LSI Prozess entwickelt. Es zeigte sich, dass der LSI Prozess aufgrund seiner aggressiven Natur viele Anpassungen erforderte um hochfeste, schadenstolerante und oxidationsbeständige CMCs zu erhalten. Eine direkte Übertragung der Prozessparameter wie sie beispielsweise im LSI-Prozess der ebenfalls polymerbasierten C/C-SiC Werkstoffe verwendet werden, waren bei Herstellung von Tyranno SA3 basierter SiC/SiC CMCs ungeeignet. Mikrostrukturuntersuchungen zeigten, dass die Fasern im CMC stark degradiert wurden und keinerlei Schadenstoleranz bewirkten. Die Tyranno SA3 Faser wurde daraufhin hinsichtlich Mikrostruktur und Zusammensetzung analysiert. Es zeigte sich, dass die Faser aus 3C-SiC Kristallen mit Längen von bis zu 300 nm besteht, sowie ausgeprägte Stapelfehler in den Kristallen aufweist. TEM-Analysen zeigten, dass der Kern der Faser einen Überschuss an feinporösem Kohlenstoff enthält. In 3DAPT Messungen wurde nachgewiesen, dass an den Korngrenzen Bor- und Aluminium vorhanden ist. Es wurde dargelegt, dass die feinkristallinen Fasern aufgrund von Ostwald-Reifung in der Siliciumschmelze aufgelöst werden. Besonders stark war die Auflösung in der Nähe von Stellen an denen große SiC Kristalle gebildet wurden. Die Ausbildung dieser großen Kristalle war besonders ausgeprägt an Stellen im CMC, an denen große Mengen Silicium und dichte Matrixkohlenstoffe vorhanden waren. Es erwies sich als vorteilhaft eine Matrix aus feinporösem Kohlenstoff einzustellen. Dies führte bei Silicierung zur Ausbildung einer Matrix mit feinen SiC Kristallen mit Längen vergleichbar zu den Kristallen der SA3 Fasern und in Folge deutlich verringriger Ostwald-Reifung. Ebenfalls führten niedrige Silicierungstemperaturen zu verringriger Auflösung der Fasern. Ein vollständiger Schutz der Fasern konnte durch diese Maßnahmen allerdings nicht erreicht werden. Verschiedene Einzel-Faserbeschichtungen wurden untersucht, waren aber hinsichtlich Schadenstoleranz nicht zielführend. Mithilfe von sehr dicken BN/SiC Schichten wurde Faserpullout erreicht. Es zeigte sich allerdings, dass die feinlamellaren CVD-SiC Schichten ebenfalls durch Ostwald-Reifung angegriffen werden. Der Grund hierfür war, dass die CVD-SiC Oberfläche die Ausbildung der vorteilhaften feinporösen Kohlenstoffmatrix verhindert. Die daraus resultierend gebildeten dichten Kohlenstoffe führen zur Ausbildung ungünstiger, großer SiC Kristalle. Es zeigte sich ebenfalls, dass die Auswahl an zur BN/SiC Schicht kompatiblen Matrixpolymeren sehr eingeschränkt ist. Ebenfalls wurde festgestellt, dass mit BN/SiC sehr dick beschichtete Gewebe unpraktikabel zum Aufbau von CMCs sind. Prozesstechnisch günstigere, dünne Schichten wurden vom LSI Prozess zerstört. Diesem Problem konnte durch Verwendung von Silicium-Bor Legierungen anstelle von reinem Silicium begegnet werden. Die Legierungen führten zu einer stark veränderten Mikrostruktur. Das Wachstum von großen SiC-Kristallen und daraus folgend die für Fasern und Faserbeschichtungen überaus degradierende Ostwald-Reifung wurde verhindert. Die Verwendung von Silicium-Bor Legierungen bieten damit eine effektive Maßnahme um die SiC Bildung und damit die Aggressivität des LSI Prozesses zu steuern. Es wurden verschiedene potentielle Gründe für dieses Verhalten diskutiert. Aufgrund der hohen Viskosität der Legierung im Vergleich zu reinem Silicium ist anzunehmen, dass

die Infiltrationsgeschwindigkeit in die SiC/C Preformen oder aber auch der Transport von Kohlenstoff durch die Schmelze deutlich verlangsamt erfolgt. Hierdurch hat der Werkstoff mehr Zeit um die entstehende Temperaturüberhöhung infolge der exothermen Reaktion von Silicium mit Kohlenstoff an die Umgebung abzugeben. Die ausbleibende Temperaturüberhöhung verhindert dann starke Lösungs- und Ausscheidungsprozesse. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die stärkere Löslichkeit von Kohlenstoff in Si-B Legierungen dazu führen könnte, dass schnelle Abfolgen von Lösungs- und Ausscheidungsprozessen, wie sie im Modell von Pampuch et al. beschrieben wurden, verlangsamt werden. Ein weiterer Aspekt ist das beobachtete Wachstum von 6H-SiC Kristallen durch Bor anstelle der für den LSI-Prozess typischen 3C-SiC Kristalle. Diese Kristalle wachsen in Nadelform von Oberflächen Richtung Schmelze, so dass der Ostwald-Reifungsprozess nicht mehr oberflächennah erfolgen konnte. Durch das Ausbleiben des SiC Kristallwachstums sank allerdings auch die Silicierungstiefe in dichte Kohlenstoffe, wie sie innerhalb von BN/SiC-beschichteten Faserbündeln gebildet wurden. Dies führte zu großen Mengen an unkonvertiertem Kohlenstoff und freiem Silicium. Dem Problem konnte durch eine zusätzliche pyC-Schicht auf der BN/SiC Schicht begegnet werden. Es zeigte sich, dass durch die pyC Schicht die Ausbildung eines Kohlenstoffschaums mit dem Matrixpolymer MF88 erreicht wurde. Der Kohlenstoffschaum war dann im Gegensatz zu dichtem Kohlenstoff sehr gut mit den Legierungen konvertierbar. Die Si-B Legierungen zeigten in Kontaktwinkelmessungen sehr niedrige Werte auf Kohlenstoff und Siliciumcarbid. Ab 6 At.-% Bor zeigten die Legierungen eine Totalbenetzung auf C- und SiC-Oberflächen und sind folglich für die Schmelzinfiltation vorteilhaft. CMCs auf Basis von beschichteten Gewebelagen waren problematisch hinsichtlich des maximal einstellbaren Faservolumengehalts und hinsichtlich starker Delaminationsneigung. Aufgrund dessen wurde die Verfahrensabfolge abgeändert. Es wurde zunächst die Faserpreform aufgebaut und erst anschließend beschichtet. Dies führte dazu, dass die Gewebe durch die Beschichtung miteinander verbunden wurden und mit einer leicht prozessierbaren Faserpreform weitergearbeitet werden konnte. Der Beschichtungsprozess machte es notwendig, eine weitere SiC Schicht auf den Fasern zu applizieren, so dass eine vierfach-Faserbeschichtung erhalten wurde, bestehend aus BN/SiC/SiC/pyC. Mithilfe dieser Beschichtung, MF88 als Matrixpolymer und der Silicierung mit der Si92B8-Legierung konnten hochfeste und oxidationsbeständige SiC/SiC CMCs hergestellt werden. Im Vergleich zur Ausgangsvariante ohne Faserbeschichtung und ohne angepasstem Prozess konnte die Biegefestigkeit fast verdreifacht und die Bruchdehnung versiebenfacht werden. Oxidationsversuche bei 1200 °C für 10 Stunden an Luft führten zu keiner merklichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften oder einer Veränderung der Matrix.

Großes Optimierungspotential bietet das Faser/Matrix Interface. Der LSI-SiC/SiC Werkstoff verfügte letztendlich über eine Vierfach-Faserbeschichtung aus BN/SiC/SiC/pyC. Dabei entscheidet die BN-Schicht über die mechanischen Eigenschaften des CMCs, insbesondere unter Anwendungsbedingungen. Ein Schwerpunkt könnte sein, die optimale BN-Schichtdicke zu identifizieren. Die BN-

Schicht war herstellungsbedingt amorph. Angepasste Abscheidungsbedingungen könnten die Abscheidung von hexagonalem BN bewirken, womöglich mit daraus resultierenden verbesserten mechanischen und oxidativen Eigenschaften. Ein anderer Ansatz ist, die chemische Zusammensetzung von BN abzuändern z. B. durch Siliciumdotierung um die Oxidationsbeständigkeit zu steigern. Ebenfalls bietet die SiC Doppelschicht Optimierungspotential. Diese erwies sich als zu dick, um eine homogene Schmelzinfiltration zu gewährleisten. Die eingestellten Faservolumenengehalte waren vergleichsweise niedrig. Dies war dem Faserbeschichtungsprozess geschuldet. Höhere Faservolumenengehalte könnten den Gasstrom in der CVI Anlage durch die Faserpreform behindern und so zu einem inhomogeneren Wachstum der Schichten führen. Es ist zu erwarten, dass ein optimal eingestellter Faservolumenengehalt in höheren CMC-Festigkeiten resultiert. Optimierungspotential bietet auch die Matrix. Im Matrixbereich zwischen den Gewebelagen waren teils große Mengen an unkonvertiertem Kohlenstoff und freiem Silicium vorhanden. Es wurde gezeigt, dass Matrixkohlenstoff durch das Einbringen von Partikeln aufgelockert wird und anschließend homogener konvertiert werden kann. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Matrixbereiche genügend kapillare Porosität besitzen um die Infiltration der Schmelze zu gewährleisten.

Zusammenfassend führten viele Einzelaspekte in Rohstoffauswahl und Prozessführung zu CMCs mit hohen Festigkeiten und Bruchdehnungen. Die PIP-basierten SiC/SiCN CMCs zeigten dabei besonders gute mechanische Eigenschaften bei einfacher Prozessierbarkeit. Die LSI-basierten SiC/SiC CMCs waren erheblich aufwendiger in der Entwicklung, können allerdings in einem Bruchteil der Zeit von PIP-CMCs hergestellt werden. Die LSI-basierten CMCs zeigten hohe Festigkeiten sowie eine überragende Oxidationsbeständigkeit – auch ohne äußere Schutzschicht.

6 Literaturverzeichnis

- [1] D. Kopeliovich, Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques, in: I.M. Low (Ed.), *Advances in Ceramic Matrix Composites*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2014, 79-108.
- [2] Directorate-General for Mobility and Transport (European Commission); Directorate-General for Research and Innovation (European Commission), *Flightpath 2050 - Europe's vision for aviation: maintaining global leadership and serving society's needs*, Publications Office of the European Union, Luxemburg, 2011.
- [3] G.S. Corman, K.L. Luthra, J. Jonkowski, J. Mavec, P. Bakke, D. Haught, *Melt Infiltrated Ceramic Matrix Composites for Shrouds and Combustor Liners of Advanced Industrial Gas Turbines - Advanced Materials for Advanced Industrial Gas Turbines (AMAIT) Program Final Report*, Department of Energy, Washington D.C. USA, 2011.
- [4] G.S. Corman, K.L. Luthra, *Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp™)*, in: N.P. Bansal (Ed.), *Handbook of Ceramic Composites*, Springer Science+Business Media Inc., New York, USA, 2005, 99-115.
- [5] G. Gardiner, *Aeroengine Composites, Part 1: The CMC invasion*, *Composites World* 1(8) (2015) 38-41.
- [6] SafranGroup, *Safran Ceramics - Specialist in advanced ceramic materials*, <https://www.safran-group.com/company/safran-ceramics/OTPoK> (Letztes Abrufdatum: 08.12.2017).
- [7] SafranGroup, *CMCs take off*, https://www.safran-group.com/media/20151118_cmcs-take (Letztes Abrufdatum: 08.12.2017).
- [8] G.S. Corman, K.L. Luthra, *5.13 Development History of GE's Prepreg Melt Infiltrated Ceramic Matrix Composite Material and Applications*, in: P.W.R. Beaumont, C.H. Zweben (Eds.), *Comprehensive Composite Materials II*, Elsevier, Oxford, UK, 2018, 325-338.
- [9] D. Dawson, *Ceramic-matrix composites: Hot engine solution*, *Composites World* 3(6) (2017) 32-37.
- [10] D. Levy, *Ceramic matrix composites take flight in LEAP jet engine*, <https://phys.org/news/2017-01-ceramic-matrix-composites-flight-jet.html> (Letztes Abrufdatum 08.12.2017).
- [11] BusinessInsider, *Are you ready for the 18-hour flight?*, <http://www.businessinsider.com/sc/longest-flight-in-the-world-18-hours?IR=T> (Letztes Abrufdatum: 08.12.2017).
- [12] Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems, GEN IV International Forum - OECD Nuclear Energy Agency, Paris, Frankreich, 2014.
- [13] C. Gallé, L. Chaffron, C. Sauder, C. Lorrette, L. Briottet, A. Michaux, L. Gélébart, A. Coupé, M. Zabiego, M. Le Flem, J.-L. Séran, *Innovative SiC/SiC Composite for Nuclear Applications*, EPJ Web of Conferences 51 (2013) 01003.
- [14] D. Sciti, L. Zoli, L. Silvestroni, A. Cecere, G.D. Di Martino, R. Savino, *Design, fabrication and high velocity oxy-fuel torch tests of a Cf-ZrB2- fiber nozzle to evaluate its potential in rocket motors*, *Materials & Design* 109 (2016) 709-717.
- [15] M. Kütemeyer, L. Schomer, T. Helmreich, S. Rosiwal, D. Koch, *Fabrication of ultra high temperature ceramic matrix composites using a reactive melt infiltration process*, *Journal of the European Ceramic Society* 36(15) (2016) 3647-3655.
- [16] D. Sciti, L. Silvestroni, *Processing, sintering and oxidation behavior of SiC fibers reinforced ZrB2 composites*, *Journal of the European Ceramic Society* 32(9) (2012) 1933-1940.

- [17] J.A. DiCarlo, H.-M. Yun, G.N. Morscher, R.T. Bhatt, SiC/SiC Composites for 1200°C and Above, in: N.P. Bansal (Ed.), *Handbook of Ceramic Composites*, Springer Science+Business Media Inc., New York, USA, 2005, 77-98.
- [18] W. Schäfer, W.D. Vogel, *Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Polymerinfiltration*, Keramische Verbundwerkstoffe, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2006, 76-94.
- [19] M. Schmücker, H. Schneider, WHIPOX All Oxide Ceramic Matrix Composites, in: N.P. Bansal (Ed.), *Handbook of Ceramic Composites*, Springer Science+Business Media Inc., New York, USA, 2005, 423-435.
- [20] J.D. Buckley, Carbon-Carbon Composites, in: S.T. Peters (Ed.), *Handbook of Composites*, Chapman & Hall, London, UK, 1998, 333-351.
- [21] W. Krenkel, R. Renz, CMCs for Friction Applications, in: W. Krenkel (Ed.), *Ceramic Matrix Composites*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2008, 385-407.
- [22] N.P. Padture, Advanced structural ceramics in aerospace propulsion, *Nature Materials* 15 (2016) 804-809.
- [23] W. Pritzkow, "Keramikblech" Properties and Applications, in: W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider (Eds.), *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Deutschland, 2006, 681-685.
- [24] Y. Shi, Characterization and modeling of the mechanical properties of wound oxide ceramic composites (Dissertation), Karlsruher Institut für Technologie, Deutschland, 2017.
- [25] M. Schmücker, A. Grafmüller, H. Schneider, Mesostructure of WHIPOX all oxide CMCs, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 34(7) (2003) 613-622.
- [26] J. Göring, S. Hackemann, B. Kanka, WHIPOX®: Ein faserverstärkter oxidkeramischer Werkstoff für Hochtemperatur- Langzeitanwendungen, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38(9) (2007) 766-772.
- [27] T. Behrendt, S. Hackemann, P. Mechnich, Y. Shi, S. Hönig, S. Hofmann, D. Koch, Development and Test of Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites Combustor Liner Demonstrators for Aero-engines, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 139(3) (2016) 031507.
- [28] K. Tushtev, R.S. Martin Almeida, Oxide/Oxide CMCs – Porous Matrix Composite Systems; Composites With Interface Coatings, in: P.W.R. Beaumont, C.H. Zweben (Eds.), *Comprehensive Composite Materials II*, Elsevier, Oxford, UK, 2018, 130-157.
- [29] E. Volkmann, M. Daniel Barros, K. Tushtev, W. Pritzkow, D. Koch, J. Göring, C. Wilhelm, G. Grathwohl, K. Rezwan, Influence of the Matrix Composition and the Processing Conditions on the Grain Size Evolution of Nextel 610 Fibers in Ceramic Matrix Composites after Heat Treatment, *Advanced Engineering Materials* 17(5) (2014), 610-614.
- [30] T. Wamser, S. Scheler, B. Martin, W. Krenkel, Novel oxide fiber composites by freeze casting, *Journal of the European Ceramic Society* 34(15) (2014) 3827-3833.
- [31] W. Krenkel, Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus keramischen Verbundwerkstoffen (Dissertation), Universität Stuttgart, Deutschland, 2000.
- [32] B. Heidenreich, Melt Infiltration Process, in: W. Krenkel (Ed.), *Ceramic Matrix Composites*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2008, 113-139.
- [33] G. Stantschev, M. Frieß, R. Kochendörfer, W. Krenkel, Long fibre reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the LPI process, *Journal of the European Ceramic Society* 25(2) (2005) 205-209.
- [34] K. Roder, Matrix- und Interfacedesign bei faserverstärkter Keramik auf Basis des Flüssigsilicierverfahrens (Dissertation), Fakultät für Maschinenbau, TU Chemnitz, Deutschland, 2016.
- [35] W. Krenkel, Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composites (C/SiC, C/C-SiC), in: N.P. Bansal (Ed.), *Handbook of Ceramic Composites*, Springer Science+Business Media Inc., New York, USA, 2005, 117-148.

- [36] F. Reichert, Herstellung keramischer Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischen Kohlenstoffpräkursoren im Flüssigsilizierverfahren (Dissertation), Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Bayreuth, Deutschland, 2018.
- [37] R.R. Naslain, A.P. Nascimento Filho, Processing of Ceramic Matrix Composites, Key Engineering Materials 164-165 (1998) 3-10.
- [38] E. Fitzer, W. Fritz, R. Gadow, Entwicklung von Siliciumcarbid-Verbundwerkstoffen, Chemie Ingenieur Technik 57(9) (1985) 737-746.
- [39] M. Nicolaus, M. Schäpers, Grundlagen der Dünnschichttechnologie, Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2005, 35-55.
- [40] H.O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications, William Andrew Publishing, Norwich, USA, 1999.
- [41] G. Wahl, Abscheidung aus der Gasphase, in: G. Kienel, K. Röll (Eds.), Vakuumbeschichtung: Verfahren und Anlagen, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, Deutschland, 1995, 376-443.
- [42] M. Leuchs, Chemical Vapour Infiltration Processes for Ceramic Matrix Composites: Manufacturing, Properties, Applications, in: W. Krenkel (Ed.), Ceramic Matrix Composites, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2008, 141-164.
- [43] F. Breede, S. Hofmann, N. Jain, R. Jemmali, Design, Manufacture, and Characterization of a Carbon Fiber-Reinforced Silicon Carbide Nozzle Extension, International Journal of Applied Ceramic Technology 13(1) (2016) 3-16.
- [44] W. Krenkel, F. Berndt, C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems, Materials Science and Engineering: A 412(1-2) (2005) 177-181.
- [45] G.S. Corman, K.L. Luthra, Silicon-doped boron nitride coated fibers in silicon melt infiltrated composites (Patent US6365233B1), USA, 1999.
- [46] J. Schulte-Fischbeck, Die Entstehung des Rissmusters während der Pyrolyse von CFK zur Herstellung von C-C-Werkstoffen (Dissertation), Universität Stuttgart, Deutschland, 2005.
- [47] F.H. Gern, R. Kochendörfer, Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 28(4) (1997) 355-364.
- [48] K. Mlungwane, M. Herrmann, I. Sigalas, The low-pressure infiltration of diamond by silicon to form diamond-silicon carbide composites, Journal of the European Ceramic Society 28(1) (2008) 321-326.
- [49] R. Voytovych, R. Israel, N. Calderon, F. Hodaj, N. Eustathopoulos, Reactivity between liquid Si or Si alloys and graphite, Journal of the European Ceramic Society 32(14) (2012) 3825-3835.
- [50] H. Suzuki, S. Kimura, T. Sasaki, T. Hase, Reaction of Silicon in Glassy Carbon, Journal of the Atomic Energy Society of Japan / Atomic Energy Society of Japan 13(8) (1971) 440-446.
- [51] H. Zhou, R.N. Singh, Kinetics Model for the Growth of Silicon Carbide by the Reaction of Liquid Silicon with Carbon, Journal of the American Ceramic Society 78(9) (1995) 2456-2462.
- [52] W.P. Minnear, Interfacial Energies in the Si/SiC System and the Si+C Reaction, Journal of the American Ceramic Society 65(1) (1982) C-10.
- [53] R. Gadow, Die Silizierung von Kohlenstoff: die chemische Umsetzung von Kohlenstoffen mit fluiden Siliziumspenderphasen zu Siliziumcarbid u. ihre Anwendung zur Herstellung von reaktionsgebundenen Siliziumcarbid-Verbundwerkstoffen (Dissertation), Universität Karlsruhe, Deutschland, 1986.
- [54] J.-G. Li, H. Hausner, Reactive Wetting in the Liquid-Silicon/Solid-Carbon System, Journal of the American Ceramic Society 79(4) (1996) 873-880.
- [55] J. Schulte-Fischbeck, A. Zern, J. Mayer, M. Rühle, M. Frieß, W. Krenkel, R. Kochendörfer, The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites, Materials Science and Engineering: A 332(1) (2002) 146-152.

- [56] G. Motz, S. Schmidt, S. Beyer, The PIP-Process: Precursor Properties and Applications, in: W. Krenkel (Ed.), Ceramic Matrix Composites, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2008, 165-186.
- [57] P. Greil, Polymer Derived Engineering Ceramics, *Advanced Engineering Materials* 2(6) (2000) 339-348.
- [58] E. Ionescu, B. Papendorf, H.-J. Kleebe, F. Poli, K. Müller, R. Riedel, Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part I: Phase and Microstructure Evolution During the Ceramization Process, *Journal of the American Ceramic Society* 93(6) (2010) 1774-1782.
- [59] S. Bernard, M. Weinmann, D. Cornu, P. Miele, F. Aldinger, Preparation of high-temperature stable SiBCN fibers from tailored single source polyborosilazanes, *Journal of the European Ceramic Society* 25(2-3) (2005) 251-256.
- [60] S. Kaur, G. Cherkashinin, C. Fasel, H.-J. Kleebe, E. Ionescu, R. Riedel, Single-source-precursor synthesis of novel V 8 C 7 /SiC(O)-based ceramic nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society* 36(15) (2016) 3553-3563.
- [61] G.T. Burns, G. Chandra, Pyrolysis of Preceramic Polymers in Ammonia: Preparation of Silicon Nitride Powders, *Journal of the American Ceramic Society* 72(2) (1989) 333-337.
- [62] G. Ziegler, I. Richter, D. Suttor, Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30(4) (1999) 411-417.
- [63] A. Ivezović, S. Novak, Electrophoretic (Infiltration) Deposition of Thick Conductive Fiber Preforms, *Journal of The Electrochemical Society* 162(11) (2015) D3049-D3056.
- [64] A. Ivezović, G. Dražić, S. Novak, Densification of a SiC-matrix by electrophoretic deposition and polymer infiltration and pyrolysis process, *Journal of the European Ceramic Society* 31(5) (2011) 833-840.
- [65] D. Ding, Processing, properties and applications of ceramic matrix composites, SiCf/SiC: an overview, in: I.M. Low (Ed.), *Advances in Ceramic Matrix Composites*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2014, 9-26.
- [66] J. Thomas, Silicon, Marshall Cavendish Corporation, Tarrytown. USA, 2002.
- [67] T. Gerthsen, *Chemie für den Maschinenbau*, Univ.-Verlag Karlsruhe, Deutschland, 2006.
- [68] U. Hilleringmann, Herstellung von Siliziumscheiben, *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2014, 5-20.
- [69] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, The B-Si (Boron-Silicon) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5(5) (1984) 478-484.
- [70] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Chemie - Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter & Co., Berlin, Deutschland, 1952.
- [71] J.W. Zondlo, Graphite: Structure, Properties, and Applications, in: P. Mukhopadhyay, R.K. Gupta (Eds.), *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, 2013.
- [72] H. Briehl, *Chemie der Werkstoffe*, Springer Vieweg, Wiesbaden, Deutschland, 2014.
- [73] I.A.S. Edwards, Chapter 1 - Structure in Carbons and Carbon Forms, in: H. Marsh (Ed.), *Introduction to Carbon Science*, Butterworth & Co., London, UK, 1989, 1-36.
- [74] K.A. Schwetz, Silicon Carbide Based Hard Materials, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Deutschland, 2008, 683-748.
- [75] R.M. Hazen, R.T. Downs, A.P. Jones, L. Kah, Carbon Mineralogy and Crystal Chemistry, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75(1) (2013) 7-46.
- [76] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, The C-Si (Carbon-Silicon) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5(5) (1984) 486-489.

- [77] H. Kleykamp, G. Schumacher, The Constitution of the Silicon-Carbon System, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 97(6) (1993) 799-804.
- [78] W.F. Knippenberg, Growth Phenomena in Silicon Carbide, Philips Research Reports, N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande, 1963, 161-274.
- [79] P. Šajgalík, Z. Lenčéš, M. Hnatko, Nitrides, Ceramics Science and Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2013, 59-89.
- [80] C.M.O.d. Alexander, C.A. Prombo, P.S. Swan, R.M. Walker, SiC and Si₃N₄ in Qingzhen (EH3), Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference 22 (1991) 5-6.
- [81] M. Herrmann, Siliciumnitridwerkstoffe, in: W. Kollenberg (Ed.), Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik, Vulkan-Verlag GmbH, Essen, Deutschland, 2004, 249-284.
- [82] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, Synthesis of cubic silicon nitride, Nature 400 (1999) 340-342.
- [83] C. Zhou, Ternary Si-Metal-N Ceramics: Single-Source-Precursor Synthesis, Nanostructure and Properties Characterization (Dissertation), Technische Universität Darmstadt, Deutschland, 2017.
- [84] A. Atkinson, A.J. Moulson, E.W. Roberts, Nitridation of High-Purity Silicon, Journal of the American Ceramic Society 59(7-8) (1976) 285-289.
- [85] D.R. Messier, P. Wong, Kinetics of Nitridation of Si Powder Compacts, Journal of the American Ceramic Society 56(9) (1973) 480-485.
- [86] J. Rakshit, P.K. Das, Optimization of time-temperature schedule for nitridation of silicon compact on the basis of silicon and nitrogen reaction kinetics, Bulletin of Materials Science 23(4) (2000) 249-253.
- [87] M. Seher, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel, Crystallization kinetics of polysilazane-derived amorphous silicon nitride, Journal of Crystal Growth 137(3) (1994) 452-456.
- [88] R. Riedel, M. Seher, J. Mayer, D.V. Szabó, Polymer-derived Si-based bulk ceramics, part I: Preparation, processing and properties, Journal of the European Ceramic Society 15(8) (1995) 703-715.
- [89] H. Ichikawa, T. Ishikawa, 1.04 - Silicon Carbide Fibers (Organometallic Pyrolysis), in: A. Kelly, C. Zweben (Eds.), Comprehensive Composite Materials, Pergamon, Oxford, UK, 2000, 107-145.
- [90] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength, Nature 261(5562) (1976) 683-685.
- [91] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor, Nature 273(5663) (1978) 525-527.
- [92] H. Ichikawa, Polymer-Derived Ceramic Fibers, Annual Review of Materials Research 46(1) (2016) 335-356.
- [93] O. Flores, R.K. Bordia, D. Nestler, W. Krenkel, G. Motz, Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status, Advanced Engineering Materials 16(6) (2014) 621-636.
- [94] J.A. DiCarlo, H.-M. Yun, Non-oxide (Silicon Carbide) Fibers, in: N.P. Bansal (Ed.), Handbook of Ceramic Composites, Springer Science+Business Media Inc., New York, USA, 2005, 33-52.
- [95] F.H. Gern, W. Krenkel, Microstructure and Characteristics of CMC Manufactured via the Liquid Phase Route, in: A. Miravete (Ed.), Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM 9) Vol. 2: Ceramic matrix composites and other systems, Woodhead Publishing, Abington, UK, 1993, 173-181.
- [96] P.H. Selden, Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1967.
- [97] F.H. Gern, Kapillarität und Infiltrationsverhalten bei der Flüssigsilicierung von Carbon/Carbon-Bauteilen (Dissertation), Universität Stuttgart, Deutschland, 1995.

- [98] E. Ionescu, Polymer-Derived Ceramics, in: R. Riedel, I.-W. Chen (Eds.), *Ceramics Science and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2012, 457-500.
- [99] C.R. Krüger, E.G. Rochow, Polyorganosilazanes, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 2(7) (1964) 3179-3189.
- [100] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Soraru, Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 93(7) (2010) 1805-1837.
- [101] I.J. Markel, J. Glaser, M. Steinbrück, H.J. Seifert, Experimental and computational analysis of PSZ 10- and PSZ 20-derived Si-C-N ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 39(2-3) (2019) 195-204.
- [102] L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.J. Kleebe, R. Raj, Newtonian Viscosity of Amorphous Silicon Carbonitride at High Temperature, *Journal of the American Ceramic Society* 81(5) (1998) 1349-1352.
- [103] R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger, A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation, *Nature* 374 (1995) 526-528.
- [104] H.J. Seifert, J. Peng, H.L. Lukas, F. Aldinger, Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 320(2) (2001) 251-261.
- [105] P. Greil, *Mikrostruktur keramischer Werkstoffe*, in: H. Schaumburg (Ed.), *Keramik*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, Deutschland, 1994, 29-104.
- [106] G.W. Ehrenstein, *Vorbemerkungen, Faserverbund-Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, Deutschland, 2006, 1-18.
- [107] O. Flores, R.K. Bordia, S. Bernard, T. Uhlemann, W. Krenkel, G. Motz, Processing and characterization of large diameter ceramic SiCN monofilaments from commercial oligosilazanes, *RSC Advances* 5(129) (2015) 107001-107011.
- [108] F.W. Zok, C.G. Levi, Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites, *Advanced Engineering Materials* 3(1-2) (2001) 15-23.
- [109] S. Dutta, Fracture toughness and reliability in high-temperature structural ceramics and composites: Prospects and challenges for the 21st Century, *Bulletin of Materials Science* 24(2) (2001) 117-120.
- [110] J.A. DiCarlo, S. Dutta, Continuous Ceramic Fibers for Ceramic Composites, in: R. Lehmann, S. El-Rahaiby, J. Wachtmann (Eds.), *Handbook On Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites*, Perdue University, West Lafayette, USA, 1995, 137-183.
- [111] G. Ziegler, Werkstoffspezifische Probleme bei der mikrostrukturellen und mikroanalytischen Charakterisierung keramischer Werkstoffe, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 21(2) (1990) 36-48.
- [112] J.H. Kerspe, Aufgaben der Oberflächenbehandlung Begriffsbestimmungen und Verfahrenssystematik, in: J.H. Kerspe (Ed.), *Aufgaben und Verfahren in der Oberflächenbehandlung*, Expert Verlag, Renningen, Deutschland, 2000.
- [113] R. Naslain, F. Langlais, R. Fedou, The CVI-processing of ceramic matrix composites, *Le Journal de Physique Colloques* 50(C5) (1989) 191-207.
- [114] J. Maier, A. Nöth, K. Schönfeld, BN-Based Fiber Coatings by Wet-Chemical Coating, *Key Engineering Materials* 809 (2019) 421-426.
- [115] S. Bertrand, O. Boisron, R. Pailler, J. Lamon, R.R. Naslain, (PyC/SiC)n and (BN/SiC)n Nanoscale-Multilayered Interphases by Pressure Pulsed-CVI, *Key Engineering Materials* 164-165 (1999) 357-360.
- [116] S. Bertrand, C. Droillard, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, TEM structure of (PyC/SiC)n multilayered interphases in SiC/SiC composites, *Journal of the European Ceramic Society* 20(1) (2000) 1-13.
- [117] N. Jacobson, S. Farmer, A. Moore, H. Sayir, High-Temperature Oxidation of Boron Nitride: I, Monolithic Boron Nitride, *Journal of the American Ceramic Society* 82(2) (1999) 393-398.

- [118] N.S. Jacobson, G.N. Morscher, D.R. Bryant, R.E. Tressler, High-Temperature Oxidation of Boron Nitride: II, Boron Nitride Layers in Composites, *Journal of the American Ceramic Society* 82(6) (1999) 1473-1482.
- [119] N.S. Jacobson, D.S. Fox, E.J. Opila, High temperature oxidation of ceramic matrix composites, *Pure and Applied Chemistry*, 70(2) (1998) 493-500.
- [120] G. Corman, K. Luthra, Melt Infiltrated Ceramic Composites (Hipercomp) for Gas Turbine Engine Applications - Continuous Fiber Ceramic Composites Program Phase II Final Report, U.S. Department of Energy - Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Washington D.C., USA, 2005.
- [121] N.S. Jacobson, Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments, *Journal of the American Ceramic Society* 76(1) (1993) 3-28.
- [122] L. Filipuzzi, R. Naslain, Oxidation Mechanisms and Kinetics of 1D-SiC/C/SiC Composite Materials: II, Modeling, *Journal of the American Ceramic Society* 77(2) (1994) 467-480.
- [123] B. Heidenreich, Herstellung von Faserkeramiken nach dem Flüssigsilicierverfahren (LSI-Technik), in: W. Krenkel (Ed.), *Keramische Verbundwerkstoffe*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Deutschland, 2003, 48-75.
- [124] DIN_EN 993-1:1995-04, Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse - Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, 1995.
- [125] M. De Graef, M.E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.
- [126] K. Wetzig, Rasterelektronenmikroskopie, in: H. Günzler, A.M. Bahadir, K. Danzer, W. Engewald, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, M. Linscheid, G. Schwedt, G. Tölg, R. Borsdorf, I. Lüderwald, H. Wisser (Eds.), *Analytiker-Taschenbuch*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Berlin, Deutschland, 2000, 65-115.
- [127] D.G. Robinson, U. Ehlers, R. Herken, B. Herrmann, F. Mayer, F.-W. Schürmann, Einführung in die Elektronenmikroskopie (EM), Präparationsmethodik in der Elektronenmikroskopie: Eine Einführung für Biologen und Mediziner, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Berlin, Deutschland, 1985, 1-22.
- [128] T.G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*: 5., überarbeitete Auflage, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, Deutschland, 2016.
- [129] B. Zeeh, Infrarot- und Raman-Spektren, in: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh (Eds.), *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, 2005, 33-73.
- [130] H. Bretfeld, Prüfung von harten Werkstoffen, in: H. Dietrich (Ed.), *Mechanische Werkstoffprüfung: Grundlagen, Prüfmethoden, Anwendungen*, Expert-Verlag, Renningen, Deutschland, 1994, 179-212.
- [131] DIN_EN 658-3:2002-11, Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Teil 3: Bestimmung der Biegefestigkeit, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, 2002.
- [132] DIN_EN 658-1:1999-01, Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Eigenschaften unter Zug, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Deutschland, 1999.
- [133] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact Angle and Wetting Properties, in: G. Bracco, B. Holst (Eds.), *Surface Science Techniques*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Deutschland, 2013, 3-34.
- [134] E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, C. Vix-Guterl, Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite, *Journal of the European Ceramic Society* 32(3) (2012) 547-557.
- [135] Ube Industries Ltd., Tyranno Fiber (Datenblatt), Corporate Research and Development, Ube, Japan.

- [136] Y. Seishi, H. Josaburo, O. Mamoru, Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength, *Chemistry Letters* 4(9) (1975) 931-934.
- [137] M. Weinmann, E. Ionescu, R. Riedel, F. Aldinger, Chapter 11.1.10 - Precursor-Derived Ceramics, in: S. Somiya (Ed.), *Handbook of Advanced Ceramics*, Academic Press, Waltham, USA, 2013, 1025-1101.
- [138] K. Raju, D.-H. Yoon, Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review, *Ceramics International* 42(16) (2016) 17947-17962.
- [139] C. Lin, B. Mainzer, Manufacturing of Cf/SiCN and SiCf/SiCN Ceramic Matrix Composites via PIP Process (Masterarbeit), Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, Deutschland, 2017.
- [140] M. Srinivasan, W. Rafaniello, Non-Oxide Materials: Applications and Engineering, in: A.W. Weimer (Ed.), *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Chapman & Hall, London, UK, 1997, 3-42.
- [141] E. Klatt, A. Frass, M. Fries, D. Koch, H. Voggenreiter, Mechanical and microstructural characterisation of SiC- and SiBNC-fibre reinforced CMCs manufactured via PIP method before and after exposure to air, *Journal of the European Ceramic Society* 32(14) (2012) 3861-3874.
- [142] M. Bouchez, M. Axtmann, C. Davoine, M. Kuhn, C. Wilhemi, J.-F. Justin, V. Fernandez Villace, E. Dufour, J.R. Riccius, Combustor Materials Research Studies for High Speed Aircraft in the European Program ATLLAS2, 20th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Glasgow, Schottland, 2015.
- [143] Y. Wang, Polymer-derived Si-Al-C-N ceramics: Oxidation, hot-corrosion and structural evolution (Dissertation), Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering, University of Central Florida, Orlando, USA, 2006.
- [144] N. Janakiraman, F. Aldinger, Fabrication and characterization of fully dense Si-C-N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor, *Journal of the European Ceramic Society* 29(1) (2009) 163-173.
- [145] B. Mainzer, R. Jemmal, M. Friess, D. Koch, Microstructural and Mechanical Characterization of Damage Tolerant SiC/SiCN Ceramic Matrix Composites Manufactured via PIP Process, in: D. Singh, M. Fukushima, Y.-W. Kim, K. Shimamura, N. Imanaka, T. Ohji, J. Amoroso, M. Lanagan (Eds.), *Ceramic Transactions - Proceedings of the 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA, 2018, 129-135.
- [146] M. Fritsch, H. Klemm, M. Herrmann, B. Schenk, Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment, *Journal of the European Ceramic Society* 26(16) (2006) 3557-3565.
- [147] J. Riesch, J. Almanstötter, J.W. Coenen, M. Fuhr, H. Gietl, Y. Han, T. Höschen, L. Ch, N. Travitzky, P. Zhao, R. Neu, Properties of drawn W wire used as high performance fibre in tungsten fibre-reinforced tungsten composite, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 139(1) (2016) 012043.
- [148] P. Schade, 100years of doped tungsten wire, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28(6) (2010) 648-660.
- [149] S.T. Mileiko, N.I. Novokhatskaya, N.A. Prokopenko, A.A. Kolchin, A.Y. Mitskevich, V.A. Chumichev, I.V. Novikov, Oxidation resistance and strength of a molybdenum fiber-oxide matrix composite material, *Russian Metallurgy (Metally)* 2016(10) (2017) 912-917.
- [150] D.R. Lide, W. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2009.
- [151] Nippon Graphite Fiber Co., PITCH BASED CARBON FIBER - Granoc Yarn XN Series (Datenblatt), Himeji, Japan, 2016.
- [152] Toray Industries Inc., TORAYCA - T800H Data Sheet (Datenblatt), Santa Ana, USA.
- [153] B.A. Newcomb, Processing, structure, and properties of carbon fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 91 (2016) 262-282.

- [154] E. Daenicke, Entwicklung hochtemperaturbeständiger keramischer Faserverbundwerkstoffe auf der Basis von SiC- und neuartigen SiBNC-Fasern (Dissertation), Universität Stuttgart, Deutschland, 2014.
- [155] J. Riesch, Y. Han, J. Almanstötter, J.W. Coenen, T. Höschen, B. Jasper, P. Zhao, C. Linsmeier, R. Neu, Development of tungsten fibre-reinforced tungsten composites towards their use in DEMO—potassium doped tungsten wire, *Physica Scripta* T167 (2016) 014006.
- [156] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, *Carbon* 34(8) (1996) 983-998.
- [157] A. Martin, F. Addiego, G. Mertz, J. Bardon, D. Ruch, P. Dubois, Pitch-Based Carbon Fibre-Reinforced PEEK Composites: Optimization of Interphase Properties by Water-Based Treatments and Self-Assembly, *Journal of Material Science & Engineering* 05(06) (2016) 1000308.
- [158] J. Xie, D. Xin, H. Cao, C. Wang, Y. Zhao, L. Yao, F. Ji, Y. Qiu, Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment, *Surface and Coatings Technology* 206(2) (2011) 191-201.
- [159] J.R. Stephens, Effects of Interstitial Impurities on the Low-Temperature Tensile Properties of Tungsten, National Aeronautics and Space Administration, Washington D.C., USA, 1964.
- [160] A.v. Müller, M. Ilg, H. Gietl, T. Höschen, R. Neu, G. Pintsuk, J. Riesch, U. Siefken, J.H. You, The effects of heat treatment at temperatures of 1100 °C to 1300 °C on the tensile properties of high-strength drawn tungsten fibres, *Nuclear Materials and Energy* 16 (2018) 163-167.
- [161] Y. Mao, C. Chen, J.W. Coenen, J. Riesch, S. Sistla, J. Almanstötter, A. Terra, Y. Wu, L. Raumann, T. Höschen, H. Gietl, R. Neu, C. Linsmeier, C. Broeckmann, On the nature of carbon embrittlement of tungsten fibers during powder metallurgical processes, *Fusion Engineering and Design* 145 (2019) 18-22.
- [162] J. Riesch, A. Feichtmayer, M. Fuhr, J. Almanstötter, J.W. Coenen, H. Gietl, T. Höschen, L. Ch, R. Neu, Tensile behaviour of drawn tungsten wire used in tungsten fibre-reinforced tungsten composites, *Physica Scripta* (T170) (2017) 014032.
- [163] Y. Hiraoka, F. Morito, M. Okada, R. Watanabe, Effect of a small amount of additional carbon on the ductility of recrystallized sintered-molybdenum sheet, *Journal of Nuclear Materials* 78(1) (1978) 192-200.
- [164] D. Koch, K. Tushtev, G. Grathwohl, Ceramic fiber composites: Experimental analysis and modeling of mechanical properties, *Composites Science and Technology* 68(5) (2008) 1165-1172.
- [165] D. Koch, Microstructural Modeling and Thermomechanical Properties, in: W. Krenkel (Ed.), *Ceramic Matrix Composites*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, Deutschland, 2008, 231-259.
- [166] E. Karaoglu, H. Deligöz, H. Sözeri, A. Baykal, M.S. Toprak, Hydrothermal Synthesis and Characterization of PEG-Mn3O4 Nanocomposite, *Nano-Micro Letters* 3(1) (2011) 25-33.
- [167] J.W. Mullin, Solutions and solubility, in: J.W. Mullin (Ed.), *Crystallization* (Fourth Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2001, 86-134.
- [168] E. Padovano, M. Giorcelli, G. Bianchi, S. Biamino, M. Rovere, A. Tagliaferro, A. Ortona, Graphite-Si-SiC ceramics produced by microwave assisted reactive melt infiltration, *Journal of the European Ceramic Society* 39(7) (2019) 2232-2243.
- [169] J.-C. Zhao, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, Q. Chen, Hf-Si binary phase diagram determination and thermodynamic modeling, *Journal of Phase Equilibria* 21(1) (2000) 40-45.
- [170] L. Baier, B. Mainzer, Matrixoptimierung von SiC/SiC Keramiken durch Füllstoffe (Praktikumsbericht), Luft- und Raumfahrttechnik, Universität Stuttgart, Deutschland, 2016.
- [171] B. Mainzer, K. Roder, L. Wöckel, M. Frieß, D. Koch, D. Nestler, D. Wett, H. Podlesak, G. Wagner, T. Ebert, S. Spange, Development of wound SiC BN_x/SiNx /SiC with near stoichiometric SiC matrix via LSI process, *Journal of the European Ceramic Society* 36(7) (2016) 1571-1580.

- [172] A.V. Lapshin, A.M. Germanskii, S.P. Bogdanov, Interaction of Boron Nitride with Molten Sodium Hydroxide, *Glass Physics and Chemistry* 30(2) (2004) 202-206.
- [173] F. Baumgardt, B. Mainzer, Entwicklung von schadenstoleranten SiC/SiC- und C/SiC-Kompositen durch die Verwendung von Si-B-Legierungen im LSI-Prozess (Masterarbeit), Physikalisch-Astronomische Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Deutschland, 2017.
- [174] T.L. Aselage, The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon: Metastability of SiB₃, *Journal of Materials Research* 13(7) (2011) 1786-1794.
- [175] R. Telle, L.S. Sigl, K. Takagi, Boride-Based Hard Materials, in: R. Riedel (Ed.), *Handbook of Ceramic Hard Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Deutschland, 2008, 802-945.
- [176] T.J. Whalen, A.T. Anderson, Wetting of SiC, Si₃N₄, and Carbon by Si and Binary Si Alloys, *Journal of the American Ceramic Society* 58(9-10) (1975) 396-399.
- [177] A. Ciftja, T.A. Engh, M. Tangstad, Wetting Properties of Molten Silicon with Graphite Materials, *Metallurgical and Materials Transactions A* 41(12) (2010) 3183-3195.
- [178] L. Baier, B. Mainzer, Untersuchung des Einflusses von Si-B Legierungen auf SiC Bildung und Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Preformen im LSI Prozess (Bachelorarbeit), Institut für Flugzeugbau, Universität Stuttgart, Deutschland, 2017.
- [179] P. Nikolopoulos, S. Agatho Pou Los, G.N. Angelopoulos, A. Naoumidis, H. Grübmeier, Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems, *Journal of Materials Science* 27(1) (1992) 139-145.
- [180] J.-G. Li, H. Hausner, Wetting and infiltration of graphite materials by molten silicon, *Scripta Metallurgica et Materialia* 32(3) (1995) 377-382.
- [181] K. Mukai, Z. Yuan, Wettability of Ceramics with Molten Silicon at Temperatures Ranging from 1693 to 1773 K, *Materials Transactions, JIM* 41(2) (2000) 338-345.
- [182] H. Dalaker, M. Tangstad, Time and Temperature Dependence of the Solubility of Carbon in Liquid Silicon Equilibrated with Silicon Carbide and Its Dependence on Boron Levels, *Materials Transactions* 50(5) (2009) 1152-1156.
- [183] W. Gąsior, Viscosity modeling of binary alloys: Comparative studies, *Calphad* 44 (2014) 119-128.
- [184] J.T. Okada, T. Ishikawa, Y. Watanabe, P.-F. Paradis, Y. Watanabe, K. Kimura, Viscosity of liquid boron, *Phys Rev B* 81(14) (2010) 140201.
- [185] T. Gancarz, W. Gasior, Density, Surface Tension, and Viscosity of Liquid Pb–Sb Alloys, *Journal of Chemical & Engineering Data* 63(5) (2018) 1471-1479.
- [186] A.L. Bel'tyukov, V.I. Lad'yanov, A.I. Shishmarin, S.G. Menshikova, Viscosity of liquid amorphizing alloys of iron with boron and silicon, *Journal of Non-Crystalline Solids* 401 (2014) 245-249.
- [187] B.J. Keene, A review of the surface tension of silicon and its binary alloys with reference to Marangoni flow, *Surface and Interface Analysis* 10(8) (1987) 367-383.
- [188] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Elektrochemie, Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, Deutschland, 2010, 215-265.
- [189] R. Pampuch, E. Walasek, J. Białoskórski, Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures, *Ceramics International* 12(2) (1986) 99-106.
- [190] R. Pampuch, J. Białoskórski, E. Walasek, Mechanism of reactions in the Si + Cf system and the self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide, *Ceramics International* 13(1) (1987) 63-68.
- [191] N.W. Jepps, T.F. Page, Polytypic transformations in silicon carbide, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 7 (1983) 259-307.
- [192] Y. Gao, S.I. Soloviev, T.S. Sudarshan, Investigation of boron diffusion in 6H-SiC, *Applied Physics Letters* 83(5) (2003) 905-907.
- [193] M.H. Hon, R.F. Davis, D.E. Newbury, Self-diffusion of 30Si in polycrystalline β -SiC, *Journal of Materials Science* 15(8) (1980) 2073-2080.

- [194] M.H. Hon, R.F. Davis, Self-diffusion of ^{14}C in polycrystalline β -SiC, *Journal of Materials Science* 14(10) (1979) 2411-2421.
- [195] M.S. Datta, A.K. Bandyopadhyay, B. Chaudhuri, Sintering of nano crystalline α silicon carbide by doping with boron carbide, *Bulletin of Materials Science* 25(3) (2002) 181-189.
- [196] W. Krenkel, R. Kochendoerfer, M. Friess, Tool for machining workpieces by cutting (Patent US6273924B1), USA, 2001.

Betreute Studien-, Bachelor- und Masterarbeiten

- [139] C. Lin, B. Mainzer, Manufacturing of Cf/SiCN and SiCf/SiCN Ceramic Matrix Composites via PIP Process (Masterarbeit), Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt, Deutschland, 2017.
- [170] L. Baier, B. Mainzer, Matrixoptimierung von SiC/SiC Keramiken durch Füllstoffe (Praktikumsbericht), Luft- und Raumfahrttechnik, Universität Stuttgart, Deutschland, 2016.
- [173] F. Baumgardt, B. Mainzer, Entwicklung von schadenstoleranten SiC/SiC- und C/SiC-Kompositen durch die Verwendung von Si-B-Legierungen im LSI-Prozess (Masterarbeit), Physikalisch-Astronomische Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Deutschland, 2017.
- [178] L. Baier, B. Mainzer, Untersuchung des Einflusses von Si-B Legierungen auf SiC Bildung und Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Preformen im LSI Prozess (Bachelorarbeit), Institut für Flugzeugbau, Universität Stuttgart, Deutschland, 2017.

Eigene Publikationen

- B. Mainzer, C. Lin, R. Jemmali, M. Frieß, R. Riedel, D. Koch, Characterization and application of a novel low viscosity polysilazane for the manufacture of C- and SiC-fiber reinforced SiCN ceramic matrix composites by PIP process, *Journal of the European Ceramic Society* 39(2) (2019) 212-221.
- B. Mainzer, R. Jemmali, M. Frieß, D. Koch, Microstructural and Mechanical Characterization of Damage Tolerant SiC/SiCN Ceramic Matrix Composites Manufactured via PIP Process, in: D. Singh, M. Fukushima, Y.-W. Kim, K. Shimamura, N. Imanaka, T. Ohji, J. Amoroso, M. Lanagan (Eds.), *Ceramic Transactions - Proceedings of the 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA, 2018, 129-135.
- B. Mainzer, K. Kelm, P. Watermeyer, M. Frieß, D. Koch, How to Tame the Aggressiveness of Liquid Silicon in the LSI Process, *Key Engineering Materials* 742 (2017) 238-245.
- B. Mainzer, M. Friess, R. Jemmali, D. Koch, Development of polyvinylsilazane-derived ceramic matrix composites based on Tyranno SA3 fibers, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 124(10) (2016) 1035-1041.
- B. Mainzer, K. Roder, L. Wöckel, M. Frieß, D. Koch, D. Nestler, D. Wett, H. Podlesak, G. Wagner, T. Ebert, S. Spange, Development of wound SiC BNx/SiNx /SiC with near stoichiometric SiC matrix via LSI process, *Journal of the European Ceramic Society* 36(7) (2016) 1571-1580.
- B. Mainzer, M. Frieß, K. Roder, D. Nestler, D. Wett, L. Wöckel, T. Ebert, G. Wagner, S. Spange, D. Koch, Development and Characterisation of Phenolic Resin Based Liquid Silicon Infiltrated SiC/SiC Composites with SiNx Fibre Coating, *Materials Science Forum* 825-826 (2015) 224-231.
- K. Roder, D. Nestler, D. Wett, B. Mainzer, M. Frieß, L. Wöckel, T. Ebert, G. Wagner, D. Koch, S. Spange, Development of a SiNx-Based Barrier Coating for SiC Fibres, *Materials Science Forum* 825-826 (2015) 256-263.
- L. Wöckel, T. Ebert, B. Mainzer, M. Frieß, D. Koch, K. Roder, D. Wett, D. Nestler, G. Wagner, S. Spange, Investigation of Different Phenolic Resins and their Behavior during Pyrolysis to Form SiC/C-Composites, *Materials Science Forum* 825-826 (2015) 240-248.