

**Langzeitverhalten eines
SiC/Al₂O₃ Faserverbundwerkstoffs**

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften

bei der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Karlsruhe (TH) eingereichte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Katrin Sindermann
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.1999

Hauptreferent: Professor Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann

Korreferent: Professor Dr. rer. nat. D. Munz

Sindermann, Katrin

**Langzeitverhalten eines
SiC/Al₂O₃ Faserverbundwerkstoffs**

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Schriftenreihe des Instituts für Keramik im Maschinenbau
IKM 028, Dezember 1999

© Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe (TH) 1999

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany

ISSN 1436-3488

Danksagung

Die Arbeit entstand im Rahmen eines vom BMBF geförderten Projektes im Zentrallaboratorium des Instituts für Keramik im Maschinenbau der Universität Karlsruhe.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. M. J. Hoffmann für die Betreuung der Arbeit und für seine Bereitschaft zur Übernahme des Hauptreferats. Herrn Professor Dr. D. Munz danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Herrn Dr.-Ing. R. Oberacker und Dr.-Ing F. Porz möchte ich mich für die unzähligen wissenschaftlichen Diskussionen bedanken, die diese Arbeit entscheidend mitgeprägt haben.

Bei Herrn Professor Dr.-Ing. G. Grathwohl (Fachbereich keramische Werkstoffe und Bauteile, Universität Bremen) möchte ich mich bedanken für die Möglichkeit die Mikroindenterversuche durchzuführen.

Mein Dank gilt auch dem Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe IKTS in Dresden für die Durchführung der Messungen der Massenspektrometrie.

Schließlich möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern des Zentrallaboratoriums für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bedanken. Auch herzlichen Dank dabei allen Studenten, die mir mit viel Engagement bei der Durchführung dieses Projektes große Hilfe geleistet haben.

0	Inhaltsverzeichnis	
1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Herstellungsverfahren	4
2.1.1	Gasphaseninfiltrations-Verfahren	4
2.1.2	Flüssigsilizier-Verfahren	5
2.1.3	Polymerpyrolyse-Verfahren	6
2.1.4	Directed Metal Oxidation Process	7
2.2	Fasereigenschaften und Fasergewebeaufbau	8
2.2.1	Fasern	9
2.2.2	Fasergewebeaufbau	11
2.3	Oxidationsverhalten von Verbundwerkstoffen	13
2.3.1	Oxidationsreaktionen	14
2.3.2	Oxidationsverhalten der Verbundkomponenten	15
2.3.3	Oxidationsschutzsysteme	21
2.3.4	Thermoschockverhalten	24
2.4	Mechanisches Verhalten von Verbundwerkstoffen	25
2.4.1	Charakterisierung der Faser/Matrix Grenzfläche	27
2.4.2	Mechanische Kenngrößen	31
2.4.3	Ermüdungsversuche	37
3	Untersuchter Werkstoff: SiC/Al ₂ O ₃	39
3.1	Materialbeschreibung	39
3.2	Inhomogenitäten im Material	43
4	Experimentelle Durchführung	46
4.1	Oxidationsanlagen	46
4.1.1	Zyklische Oxidationsanlage	46
4.1.2	Thermogravimetrische Analyse	50
4.2	Mechanische Prüfung	51
4.2.1	Biegeprüfung	51
4.2.2	Push-in Versuche	55

4.3	Mikrostrukturelle Untersuchungsanlagen.....	58
4.3.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)	59
4.3.2	Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX).....	59
4.3.3	Röntgenographische Untersuchung (XRD)	60
5	Ergebnisse.....	62
5.1	Oxidationsverhalten.....	62
5.1.1	Thermogravimetrische Analyse.....	62
5.1.2	Oxidationsuntersuchungen.....	67
5.1.3	Optische Charakterisierung der oxidierten Proben im REM.....	70
5.1.4	Röntgenographische Charakterisierung	75
5.2	Mechanische Eigenschaften.....	80
5.2.1	Biegefestigkeit bei Raumtemperatur	81
5.2.2	Scherfestigkeit	85
5.3	Charakterisierung des mechanischen Versagens mit Hilfe des REM.....	90
5.3.1	Gefügecharakterisierung der getesteten Biegeproben.....	91
5.3.2	Gefügecharakterisierung der getesteten Scherproben.....	94
5.3.3	Indenterversuche	98
6	Diskussion	103
6.1	Auswirkungen von niedrigen Oxidationstemperaturen	103
6.2	Auswirkungen des Aufheizvorgangs bis zu 1400 °C und kurzen Haltezeiten auf das Material	104
6.3	Vergleich von Proben nach statischer und zyklischer Oxidation	108
6.4	Auswertungen von langen Oxidationszeiten oder hohen Temperaturen	114
7	Zusammenfassung	117
8	Literaturverzeichnis.....	119

Abkürzungsverzeichnis

a	Rißlänge
A	Fläche
b	Breite der Proben
C	Compliance
CFK	Kohlenstoff-Faserverstärkte Kunststoffe
CVD	Chemical Vapour Deposition
CVI	Gasphaseninfiltration (Chemical Vapour Infiltration)
Dimox	Directed Metal Oxidation
E	Elastizitätsmodul
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse
f_m	Durchbiegung
F	Kraft
G	Schubmodul
h	Höhe der Probe
HT	Hochtemperatur
l	Auflagerabstand
I_b	Flächenträgheitsmoment
ILS	interlaminare Scherfestigkeit
L	Probenlänge
LSI	Flüssigphasen Infiltration (Liquid Silicon Infiltration)
m	Masse
m_1	Trockengewicht
m_2	Feuchtgewicht
m_3	Naßgewicht
M_b	Biegemoment
q_a	Querkontraktionsspannung
q_0	Klammerspannung
r	Faserradius
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_c	kritische Matrixrißspannung
R_t	Restfestigkeit
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Molding
s	statisch oxidiert
t	Zeit
T	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
u	Netto Faserverschiebung
UD	unidirektionales Gewebe
V	Volumenanteil
W_b	Widerstandsmoment
x, y	Laufvariable
XRD	Röntgenanalyse
z	zyklisch oxidiert

Index:

c	Composite
f	Faser
g	gasförmig (gaseous)
i	Interface
l	flüssig (liquid)
m	Matrix
max	maximaler Wert
min	minimaler Wert
s	fest (solid)
0	Anfangszustand
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	Winkel der Faserbündel zueinander
δ	Dichte
δ_s	Spalt zwischen Faser und Matrix
Δ	Differenz
ε	Dehnung
Γ	Grenzflächenenergie
λ	Wellenlänge
μ	Reibungskoeffizient
ν	Querkontraktionszahl
σ	Biegespannung
τ_i	Grenzflächenreibspannung
τ	Scherspannung
Θ	Bragg'scher Winkel

1 Einleitung

Keramische Werkstoffe stellen aufgrund ihrer guten Hochtemperaturstabilität eine attraktive Alternative zu hochtemperaturbeständigen Legierungen dar. Der gravierende Nachteil monolithischer Keramik, der Sprödbruch, kann durch die Einlagerung von Fasern aufgehoben werden. Solche faserverstärkten keramischen Werkstoffe zeichnen sich durch ein quasi-plastisches Verhalten aus.

In den letzten Jahren wurden auf dem Gebiet der Faserverstärkung einige bemerkenswerte Erfolge erzielt. Heute kommen Faserverbundmaterialien bereits in unterschiedlichen Gebieten zum Einsatz. Dabei ging die Entwicklung langsam von der Einzelfertigung zur Kleinserienfertigung über. Drei typische Beispiele mögen die bisherigen Entwicklungen charakterisieren.

In der Raumfahrt werden diese Werkstoffe als Hitzeschutzschilder an Raumflugkörpern verwendet, die beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre einer sehr starken Belastung durch die entstehenden hohen Temperaturen durch Reibung an der Luftatmosphäre ausgesetzt sind. In diesem Bereich sind die zum Teil hohen Materialkosten tolerierbar, da neben der Funktionssicherheit der Komponenten auch die Sicherheit von Menschen und Ausrüstung im Vordergrund steht. Nur wenige Werkstoffe können diesen hohen thermischen Beanspruchungen standhalten. Kohlenstofffaserverstärkte Siliziumcarbid (C/SiC) Verbundwerkstoffe eignen sich kurzzeitig bis zu Temperaturen von 1600 °C [1].

Neuere Forschungsarbeiten zeigen die Tauglichkeit von mit Kohlenstofffasern verstärkten C-SiC Verbundwerkstoffen für Bremsbeläge in Hochleistungs-Bremsystemen. Um einen Hochgeschwindigkeitszug aus einer Geschwindigkeit von 400 km/h zum Stehen zu bringen, tritt eine maximale Bremsleistung von 1,8 MW auf. Die Kosten dieser Werkstoffe werden bestimmt von der Herstellung der CFK- (kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe) Vorkörper, die etwa 2/3 der Gesamtherstellungskosten ausmachen und den notwendigen Zeiten der Behandlung im Prozeßofen. Eine nahezu formgenaue Fertigung, günstige Kohlenstoffgerüste und preiswerte Harze können die Kosten des Grünkörpers noch erheblich senken und somit den Kilopreis unter 500 DM (Stand 1996) drücken [2, 3]. Damit wäre auch eine Serienfertigung von faserverstärkten keramischen Bauteilen realisierbar.

Als drittes Einsatzgebiet sind Triebwerksturbinen zu nennen. Aufgrund neuer Abgasvorschriften müssen die Flugzeugturbinen so ausgelegt werden, daß sie weniger Schadstoffe ausstoßen. Dieses Ziel ist durch eine Erhöhung der zulässigen Temperatur in der Brennkammer zu erreichen, so daß die Turbinen einen höheren Wirkungsgrad erzielen. Die Erhöhung der Brennkammerwandtemperatur ist aber nur möglich, wenn die Brennkammer z. B. mit faserverstärkter Keramik ausgekleidet wird. Der Treibstoffverbrauch und damit die Schadstoffemissionen werden durch den höheren Wirkungsgrad und das, aus der Verwendung der Keramik resultierende, geringere Gewicht und den geringeren Kühlluftbedarf reduziert. Beim Einsatz in Flugzeugturbinen werden Schindeln aus Keramik in der Brennkammer sowohl durch Temperaturen bis zu 1400 °C als auch mechanisch durch Erosion beansprucht. Bild 1-1 zeigt beispielhaft eine Flugzeugturbine des Typs BR 715 von BMW-Rolls-Royce.

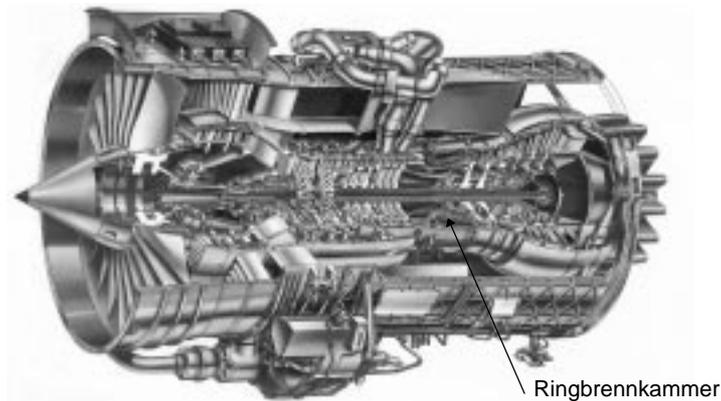


Abb. 1-1: Flugzeugturbine des Typs BR 715 von BMW-Rolls-Royce

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die schwerpunktmäßige Charakterisierung eines SiC faserverstärkten Al_2O_3 Verbundwerkstoffs in Hinblick auf seine Temperaturwechselbeständigkeit und den oxidativen Angriff bei Temperaturen bis zu 1400 °C. Dieser Verbundwerkstoff hat gegenüber einer SiC-Matrix den Vorteil, daß die oxidische Matrix keinen Oxidationsschutz benötigt. Durch die guten mechanischen Eigenschaften der SiC-Fasern besitzt der Werkstoff im Vergleich zu einem rein oxidischen Werkstoff bessere mechanische Eigenschaften. Es werden verschiedene Modelle zur Beschreibung der Materialänderungen während der Oxidation aufgestellt. Die mechanische Charakterisierung und die Bestimmung mechanischer Kennwerte soll

das Verständnis für dieses Material vervollständigen. Zusätzliche röntgenographische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen geben Auskunft über den mikrostrukturellen Aufbau im Anlieferungszustand und seine Veränderung nach einer oxidativen und/oder mechanischen Beanspruchung.

2 Grundlagen

Faserverstärkte keramische Werkstoffe werden vorzugsweise dort eingesetzt, wo durch hohe Temperaturen der Werkstoff thermisch und auch mechanisch beansprucht wird. Für die Auswahl des Werkstoffs ist hauptsächlich die umgebende Atmosphäre von Bedeutung. C-faserverstärkte oder SiC-faserverstärkte Keramiken benötigen beim Einsatz in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ein Schutzsystem entweder der einzelnen Fasern oder des gesamten Bauteils. Aus diesem Grund wurden verschiedene Verbundwerkstoffe mit oxidischen Fasern und/oder Matrix entwickelt, die nicht oder nur wenig mit Sauerstoff reagieren. In den nachfolgenden Kapiteln werden verschiedene Herstellungsverfahren der Werkstoffe kurz beschrieben. Es werden Verstärkungsmöglichkeiten unterschiedlicher Fasern aufgezeigt, Schutzsysteme gegen oxidischen Angriff der Materialien erörtert, sowie thermische und mechanische Beanspruchungsgrößen aufgezeigt.

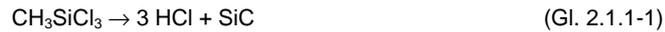
2.1 Herstellungsverfahren

Faserverstärkte Verbundwerkstoffe können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Am häufigsten benutzte Verfahren zur Bildung der Matrix sind das Gasphaseninfiltrations-Verfahren, das Flüssigsilizier-Verfahren, das Polymerpyrolyse-Verfahren sowie der neuere Directed Metal Oxidation Process. Die einzelnen Verfahren werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Weitere Herstellungsverfahren sind z. B. das Harzinjektions-Verfahren (Resin Transfer Molding RTM), das Heißpressen, das vor allem für oxidische Verbundwerkstoffe verwendet wird und das Ultraschall-Flüssig-Infiltrations-Verfahren [4].

2.1.1 Gasphaseninfiltrations-Verfahren

Das Gasphaseninfiltrations-Verfahren (Chemical Vapour Infiltration Process, CVI-Process) wird vor allem zur Herstellung von nichtoxidischen Verbundwerkstoffen eingesetzt. Dieses konventionelle Verfahren wurde von der Société Européenne de Propulsion (SEP), Bordeaux, Frankreich entwickelt. Dabei wird das Fasergerüst in einen isotherm erhitzten Reaktionsraum unter isobaren Bedingungen dem Prozeßgas Methyltrichlorsilan ausgesetzt. Methyltrichlorsilan zersetzt sich unter den einge-

stellen Bedingungen und bildet HCl und festes SiC, das sich auf der Faser-Preform abscheidet.



Nachteil dieses Verfahrens ist die frühzeitige Bildung einer dichten SiC-Schicht an der Oberfläche des Materials, so daß das Prozeßgas nicht mehr in das Innere der Faserstruktur eindringen kann. Zur Vermeidung dieses Versiegelungsvorgangs muß eine niedrige Temperatur ($\approx 900 \text{ }^\circ\text{C}$) und ein niedriger Gasdruck (50-100 kPa) gewählt werden; dies wiederum führt zu sehr langen Prozeßzeiten, die bis zu mehreren Wochen andauern können.

Zur Verringerung der Herstellungszeiten wurde von MAN Technologie AG in Karlsfeld eine Modifikation dieses Verfahrens, das Gradienten-CVI-Verfahren, entwickelt. Dabei wird die Faser-Preform so in eine Vorrichtung eingebaut, daß Vorder- und Rückseite der Preform räumlich gegeneinander abgetrennt sind. Dadurch wird die Strömung des Methyltrichlorsilans in eine Richtung durch die Faserstruktur gezwungen. Der Temperaturverlauf wird derart gewählt, daß auf der Abströmseite eine höhere Temperatur herrscht als auf der Anströmseite, wobei diese unterhalb der Abscheidetemperatur liegt. Dadurch bleibt die Oberfläche für das Prozeßgas durchlässig, bis die Wachstumsfront der Matrix die Anströmseite erreicht. Mit diesem modifizierten Verfahren kann die Herstellungszeit erheblich reduziert werden (ca. 25-40 h pro 5 mm). Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Platten, Scheiben, Ringen, Zylindern aber auch winkligen, komplexen Geometrien [5-8].

2.1.2 Flüssigsilizier-Verfahren

Vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart wurde das Flüssigsilizier-Verfahren entwickelt. Das Flüssigsilizier-Verfahren (Liquid Silicon Infiltration Process, LSI-Process) wird wie das CVI-Verfahren vorwiegend zur Herstellung nichtoxidischer Materialien verwendet. Dieses Verfahren, das von der Kunststoffindustrie abgeleitet ist, ist auch zur Herstellung komplexerer Geometrien geeignet.

Zu Beginn wird ein C-Fasergerüst mit einem niedrigviskosen Precursor getränkt und anschließend gehärtet. Der Precursor wird danach bei ca. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysiert und zu

Kohlenstoff carbonisiert. Der dabei auftretende Volumenschwund führt zur Ausbildung einer Rißstruktur längs der Fasern. Hervorgerufen durch die Anisotropie in der thermischen Ausdehnung der C-Fasern in Längsrichtung ($\alpha_{\parallel} = 1 - 2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) und Querrichtung ($\alpha_{\perp} = 4 - 6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) kommt es zur Verstärkung der Rißbildung. Im Silizierschritt wird das Rißnetzwerk mit Hilfe von Kapillarkräften bei 1500 bis 1600 °C mit flüssigem Silizium infiltriert. Das Silizium reagiert mit dem Kohlenstoff der Matrix unter Bildung von SiC. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht zum Teil darin, daß auch eine Reaktion mit den C-Fasern stattfindet. Die Umsetzung des Matrixkohlenstoffs ist nicht vollständig, so daß die Siliziumcarbid Matrix noch freien Kohlenstoff enthält. Je nach Prozeßbedingung während der Silizierung kann eine zuvor aufgebraute Grenzflächenschicht (Interface) auf den Fasern erhalten bleiben. Bei schnellen Prozeß- und Reaktionsgeschwindigkeiten kann eine Degradation der Fasern weitestgehend verhindert werden. In Abhängigkeit vom verwendeten Faser-material (C bzw. SiC) wird der erhaltene Verbundwerkstoff mit C/C-SiC bzw. SiC/C-SiC bezeichnet [6, 8-10].

2.1.3 Polymerpyrolyse-Verfahren

Zur Herstellung nicht oxidischer keramischer Werkstoffe wird oft das Polymerpyrolyse-Verfahren verwendet. Dieses Verfahren stammt ebenfalls aus der Kunststoffindustrie und ist heute das weitverbreiteste Herstellungsverfahren.

Aus einem Polymer, Lösungsmittel und keramischem Pulver wird ein präkeramischer Schlicker hergestellt. Mit diesem Schlicker werden die Faserbündel infiltriert. Mit Hilfe der Wickeltechnik werden die Faserbündel direkt zu Strukturteilen verarbeitet bzw. mit Prepregs zu komplexen Bauteilen laminiert. Anschließend werden die Bauteile bei erhöhter Temperatur (200 °C - 300 °C) und erhöhtem Druck von 10 bis 20 bar im Autoklaven vernetzt. Dabei ist zu beachten, daß das niedrigviskose Polymer zuvor aufschmilzt und eine gute Verdichtung sichert. Bei der abschließenden drucklosen Pyrolyse in sauerstofffreier Atmosphäre zwischen 1100 und 1600 °C wird das keramische Endprodukt hergestellt [6, 8, 11].

2.1.4 Directed Metal Oxidation Process

Der Directed Metal Oxidation Process (Dimox) wurde von der Firma Du Pont Lanxide in Newark, Delaware, USA entwickelt. Bei diesem Verfahren werden nichttoxische Fasern in eine oxidische Matrix eingebaut [12]. Da dieser Werkstoff im experimentellen Teil dieser Arbeit untersucht wird, wird das Dimox-Verfahren detaillierter betrachtet.

Beim Dimox-Verfahren wird, wie im [Bild 2.1.4-1](#) schematisch dargestellt, ein abgedichteter Behälter mit flüssiger Aluminiumschmelze gefüllt. Die Schmelze enthält zusätzlich ca. 8 Masse% Silizium und ca. 3 Masse% Magnesium. Die Reaktionstemperatur liegt 500 bis 800 °C oberhalb der Aluminiumschmelztemperatur, d. h. zwischen 1160 und 1460 °C. Oberhalb der Schmelze befindet sich das Fasergerüst und darüber Sauerstoff. Die Reaktion des Al mit O₂ beginnt an der Oberfläche der Schmelze im Fasergerüst. Die Reaktionsfront wächst dann in Richtung Sauerstoff. Dabei gelangt das Aluminium durch Mikrokanäle durch das bereits an den Kanalwänden entstandene Al₂O₃ zum Sauerstoff. Die so gewachsene polykristalline α-Al₂O₃ Matrix enthält noch Anteile von Aluminium, das nicht an der Reaktion teilgenommen hat.

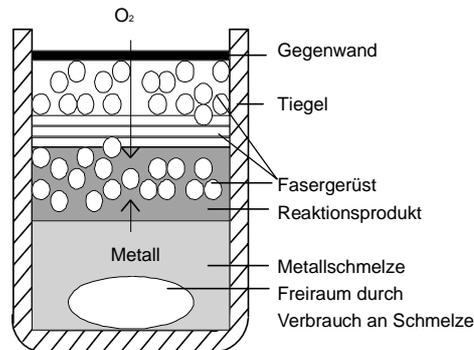
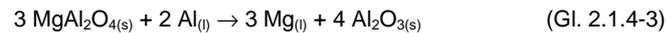
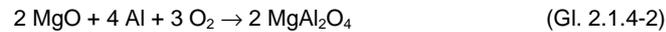


Abb. 2.1.4-1: Herstellung nach dem Dimox-Verfahren

Vorteil dieses Verfahrens ist, wie bei dem Gradienten-CVI-Verfahren die relativ hohe Prozeßgeschwindigkeit, die hier ca. 0,1 bis 0,3 mm/h beträgt. Nach Fertigstellung des Materials wird der Werkstoff langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Vorteile dieses Verfahrens sind sowohl in der kostengünstigen und kurzen Herstellungszeit zu

sehen, als auch im geringen Schrumpfungsverhalten der Matrix beim Abkühlen; im Ausgangszustand sind in der Matrix nur vereinzelt Risse zu erkennen.

Zur Initialisierung der Reaktion werden Zusätze von Mg und Si oder alternativ Li, Zn eingebracht, da sie einen hohen Dampfdruck bei hohen Temperaturen besitzen. Die Additive gewährleisten eine kontinuierliche Aluminiumoxidbildung aus der Al-Schmelze und begünstigen den Sauerstofftransport zu der Reaktionsfront [13-14].



Das Mg reagiert mit O_2 zu MgO, welches wiederum mit der Al-Schmelze zu MgAl_2O_4 (Spinell) reagiert. Bei einem O_2 -Partialdruck von ca. $9 \cdot 10^{-30}$ atm kommt es an der Schmelzoberfläche nach Gl. 2.1.4-3 ab 800°C zur Aluminiumoxidbildung. Diese Reaktionen zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ setzen eine Energie von $\Delta G = 1,21842 \cdot 10^6 \text{ Jmol}^{-1}$ bei 1180°C frei. Damit ist das Mg wieder frei, steigt durch die geringe Dichte wieder auf und kann gemäß Gl. 2.1.4-1 an der Oberfläche mit O_2 zu MgO reagieren. Dies reagiert wiederum mit der Schmelze und bildet MgAl_2O_4 (Gl. 2.1.4-2), so daß der Initialisierungsprozeß zur Aluminiumoxidbildung durch Mg erneut erfolgen kann.

Si als Zusatz wirkt als Beschleuniger für das Al_2O_3 -Wachstum und verbessert den Benetzungsgrad zwischen Magnesiumoxid und Al-Schmelze. Ohne Zusätze von Silizium sind die Magnesium-Reaktionen nicht intensiv genug, um die Al_2O_3 -Bildung stetig fortzuführen [14-18]. Der Anteil von freiem Aluminium in der Matrix ist ein wichtiger Bestandteil für die Zähigkeit der Matrix und damit für die mechanischen Eigenschaften des Verbundes [19].

2.2 Fasereigenschaften und Fasergewebeaufbau

Die Qualitäten von Faserverbundmaterialien hängen signifikant von den Fasereigenschaften und ihrem Verhalten bei mechanischer und thermischer Beanspruchung ab. Aus diesem Grund werden im folgenden verschiedene Faserarten und ihre Archi-

tektur untersucht. Wie bei der Verbundherstellung wird auch hier zwischen oxidisch und nichtoxidisch diskutiert. Am bekanntesten sind oxidische Mullit- oder Aluminiumoxidfasern und nichtoxidische Kohlenstoff- und Siliziumcarbidfasern.

2.2.1 Fasern

In diesem Abschnitt wird ein Überblick der gebräuchlichsten oxidischen und nicht-oxidischen Fasern gegeben. Je nach Zusammensetzung lassen sich die Fasern in drei Gruppen einteilen: oxidisch, C und SiC. In den drei Tabellen 2.2.1-2 bis 4 sind die charakteristischen Eigenschaften dieser Faserarten zusammengefasst.

Faserzusammensetzung	oxidisch	C	SiC
Faserbezeichnung / Hersteller	<ul style="list-style-type: none"> • Nextel / 3M • FP / Du Pont • Altex / Sumitomo Chemicals 	<ul style="list-style-type: none"> • T300 / Toroy • T800 / Toroy • Sigrafil / Sigril 	<ul style="list-style-type: none"> • Nicalon / Nippon Carbon • Tyranno / UBE Industries • SCS / AVCO

Tab. 2.2.1-1: Übersicht der Fasern

Hersteller	Oxidische Fasern				
	3M			Du Pont	Sumitomo Chemicals
Faserbezeichnung	Nextel 312	Nextel 440	Nextel 720	FP	Altex 2K
Zusammensetzung [Masse%]	62 Al ₂ O ₃ 24 SiO ₂ 14 B ₂ O ₃	70 Al ₂ O ₃ 28 SiO ₂ 2 B ₂ O ₃	85 Al ₂ O ₃ 15 SiO ₂	> 99 Al ₂ O ₃	72 γ-Al ₂ O ₃ 28 SiO ₂ amorph
Durchmesser [µm]	8-10	10-12	12	10-20	15-18
Filamentanzahl	—	—	420	210	2000
Dichte [g/cm ³]	2,7	3,1	3,4	3,9	3,25
E-Modul [GPa]	150	190	260	340-380	180-210
Festigkeit [MPa]	1700	2000-2700	2100	1600	1800-2000
Literatur	20	20-22	21-23	22, 24	21-22, 25-26

Tab. 2.2.1-2: Oxidische Fasern und ihre Eigenschaften

	C				
Hersteller	Fasertyp		Toray, Japan		Sigri
Faserbezeichnung	High Tenacity (HT)	High Modulus (HM)	T300	T800	Sigrafil C
Durchmesser [μm]	6-14	6-14	7	5	7
Filamentanzahl	—	—	bis 6000	bis 12000	—
Dichte [g/cm^3]	1,7-1,8	1,8-2,1	1,76	1,81	1,76
E-Modul [GPa]	bis 250	bis 800	230	294	230
Festigkeit [MPa]	bis 7000	bis 3500	3530	5490	3000
Literatur	20, 24	20, 24	24	24	26

Tab. 2.2.1-3: Kohlenstoff-Fasern und ihre Eigenschaften

	SiC				
Hersteller	Nippon Carbon Co. Ltd, Tokoy, Japan			UBE Industries	AVCO
Faserbezeichnung	Nicalon	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon Typ S	Tyranno Lox M	SCS
Zusammensetzung [Masse%]	11,7 O 31,7 C 56,6 Si	0,5 O 35,8 C 63,7 Si	0,2 O 30,9 C 68,9 Si	10,2 O 34 C 55 Si 2 Ti	SiC auf C Seele
Durchmesser [μm]	14	14	12	8-10	100-140
Filamentanzahl	bis 500	bis 500	bis 500	—	—
Dichte [g/cm^3]	2,55	2,74	3,1	2,4	3,05
E-Modul [GPa]	220	270	420	180-200	400
Festigkeit [MPa]	3000	2800	2600	2900	3400
Wärmeausdehnungskoeffizient [$\cdot 10^{-6}/\text{K}$]	3,1	3,1	3,3	4,2	ca. 3,2
Literatur	22, 27-30	22, 27-30	22, 28-29	20, 26, 31-32	20, 33

Tab. 2.2.1-4: Siliziumcarbid-Fasern und ihre Eigenschaften

Ein Nachteil der oxidischen Fasern ist die geringe Festigkeit im Vergleich zu den nichtoxidischen Fasern; sie sind aber im Gegensatz zu nichtoxidischen C-Fasern bis zu Temperaturen von 1200 °C auch in sauerstoffhaltiger Umgebung einsetzbar. Auch

SiC-Fasern sind unter bestimmten Bedingungen bei hohen Temperaturen an Luft einsetzbar. Die allgemeine Hochtemperaturbeständigkeit wird in *Kap. 2.3* näher erläutert.

Da der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Werkstoff mit Hi-Nicalon Fasern verstärkt ist, wird nachfolgend die Herstellung der Nicalon und speziell der Hi-Nicalon Faser kurz beschrieben. Ein Schema der Nicalon Faserherstellung zeigt Bild 2.2.1-1. Dimethyldichlorosilan wird mittels Dechlorination mit Natrium und Natriumchlorid zu Polysilan synthetisiert. Bei ca. 450 bis 500 °C wird das Polysilan zu Polycarbosilan polymerisiert. Anschließend wird mittels Schmelzspinnen eine Endlosfaser hergestellt. Nach dem Aushärtungs-Prozeß (curing process) bei 200 °C durchläuft die Faser eine Wärmebehandlung bei 1200 °C - 1400 °C in N₂-Atmosphäre. Dabei wird die Faser in eine β-SiC Struktur überführt.

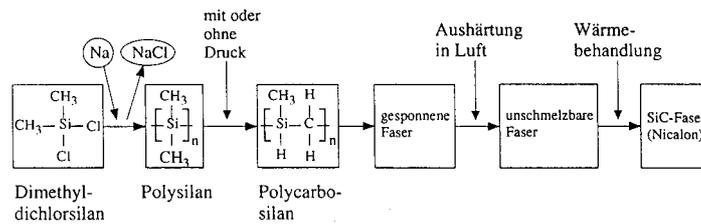


Abb. 2.2.1-1: Herstellungsschemata der Nicalon Faser [24]

Zur Herstellung der Hi-Nicalon Fasern wird der Curing-Prozeß modifiziert. Dabei wird ein Elektronenstrahlaushärtungs-Prozeß (electron beam irradiation) unter sauerstofffreier Atmosphäre benützt, um den Wärmewiderstand zu verbessern [27, 29-30]. Dieses Verfahren erhöht allerdings den Preis der Hi-Nicalon Fasern auf ca. 6000 \$/kg, wodurch eine breite Anwendung erschwert wird. Die Kosten der Nicalon Fasern betragen ca. 650 \$/kg [34]. Die Eigenschaften der Hi-Nicalon Faser wurden bereits in Tab. 2.2.1-3 aufgelistet. Die Fasern bestehen aus nanokristallinem SiC und amorphem Kohlenstoff mit sehr geringen O₂-Anteilen.

2.2.2 Fasergewebeaufbau

Nicht nur die einzelnen Fasereigenschaften, sondern auch ihre Lage im Verbundwerkstoff beeinflussen die mechanischen Eigenschaften, z. B. die Zugfestigkeit in

Verstärkungsrichtung. Grundsätzlich kann man drei Gruppen bilden: 1-d, 2-d und mehrdimensional verstärkte Verbundwerkstoffe.

Als **eindimensionale Verstärkung (1-d)** oder unidirektionales Gelege (UD) werden Verbundwerkstoffe bezeichnet, deren Fasern nur in eine Richtung orientiert sind. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Fasern in Bündeln nebeneinander liegen oder ob die Filamente selbst nebeneinander liegen. Die zur Zeit gebräuchlichste Verstärkungsarchitektur ist eine **zweidimensionale (2-d) Verstärkung**. In Bild 2.2.2-1 sind einige Möglichkeiten dieser Anordnung dargestellt. Die einfachste Möglichkeit, in zwei Richtungen zu verstärken, ist es, mehrere unidirektionale Gelege im Wechsel in 0° und um 90° dazu gedreht aufeinanderzulegen a). Die Bilder b) und c) zeigen einen zweidimensionalen Aufbau. Beim Leinwandgewebe b) verlaufen die 0° -Faserbündel immer abwechselnd über und unter dem 90° dazu liegenden Faserbündel. Das Satingewebe c) ist eine Abwandlung des Leinwandgewebes, bei dem die Faserbündel nur nach jedem x-ten mal unter dem 90° -Faserbündel hindurchgehen (xh, h = harness), also bei einem 4 h Satingewebe jedes vierte Mal. Wahlweise können diese $0/90^\circ$ Gewebelagen übereinander gestapelt werden oder wechselnd $0/90^\circ$ und $45/-45^\circ$. Die dritte Gruppe bilden die **mehrdimensionalen Verstärkungen**, d. h. eine Verstärkung in drei oder mehr Richtungen. Diese findet wegen ihrer aufwendigen und teuren Herstellung nur selten eine Anwendung.

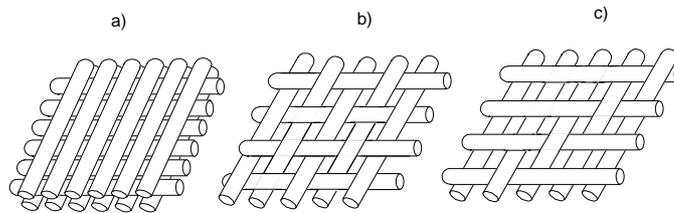


Abb. 2.2.2-1: Zweidimensionale Verstärkungsarchitektur

Bei der Auswahl einer geeigneten Faserarchitektur muß sowohl die spätere Belastung und das geplante Einsatzgebiet berücksichtigt, als auch der Faserdurchmesser beachtet werden. So ist mit zunehmendem Faserdurchmesser von einer dichten Gewebearchitektur (Leinwandgewebe) abzusehen, da die Fasern nur begrenzte Krümmungsradien zulassen. Je nach Herstellungsverfahren muß die Faserarchitektur an das Infiltrationsvermögen des Verfahrens angepaßt werden. Je größer der

Faserdurchmesser ist und je steifer die Fasern sind, desto größer wird der mit Matrix zu infiltrierende Zwickelbereich zwischen den Faserbündeln (Bild 2.2.2-2).

Kirk [35] beschreibt die Abhängigkeit des Winkels β zwischen dem geflochtenen Faserbündel bezüglich der Festigkeit. Zu diesem Zweck untersuchte er einen mit Al_2O_3 (Nextel 312) faserverstärkten SiC-Verbundwerkstoff im 3-Punkt-Biegeversuch. Bei einem Winkel von 20° ergibt sich eine Festigkeit von 35 MPa während die Festigkeit bei Winkeln zwischen 45° und 70° auf Werte von 140 MPa und 170 MPa steigen.

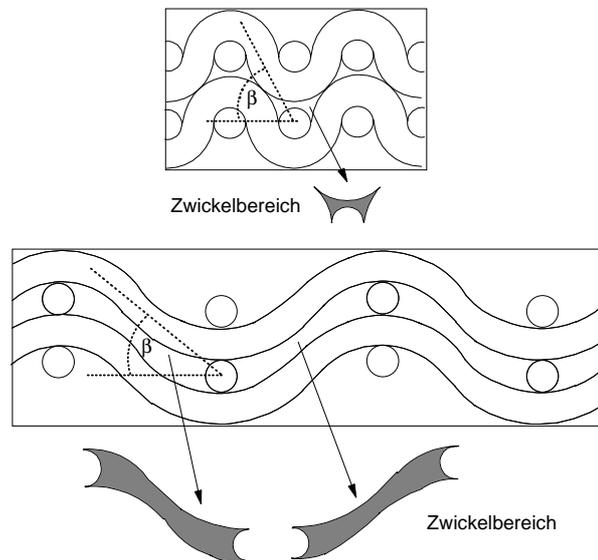


Abb. 2.2.2-2: Matrixbereiche zwischen den Faserbündeln

2.3 Oxidationsverhalten von Verbundwerkstoffen

Das Oxidationsverhalten von Faserverbundwerkstoffen ist ausschlaggebend für den möglichen Anwendungsbereich. Dabei muß neben der maximalen Temperatur auch die Beanspruchungsatmosphäre beachtet werden. Eine vorwiegend sauerstoffhaltige Atmosphäre kann die nichtoxidischen Komponenten zum Teil gravierend schädigen. Aus diesem Grund sind viele Untersuchungen über das Hoch- und Höchst-

temperaturverhalten der Materialien an Luft bis zu 1500 °C durchgeführt worden. Die ermittelten Werte wurden auch mit Ergebnissen in Argon oder Stickstoff verglichen.

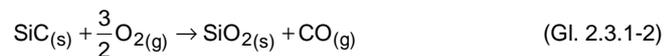
2.3.1 Oxidationsreaktionen

Um die Oxidationsstabilität der Verbundmaterialien, speziell der SiC-Fasern, charakterisieren zu können, werden im folgenden mögliche Reaktionen von Siliziumcarbid mit Sauerstoff bzw. Luft aufgezeigt. Dabei ist in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zwischen aktiver und passiver Oxidation zu unterscheiden.

Aktive Oxidation findet bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken statt. Dabei ist der kritische Sauerstoffpartialdruck für aktive Oxidation abhängig von der vorliegenden Temperatur. Zum Beispiel herrscht ein kritischer Partialdruck von 10^{-8} bar bei 814 °C, 10^{-6} bar bei 977 °C, 10^{-4} bar bei 1180 °C und 10^{-2} bar bei 1451 °C [36]. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt linear mit der Zeit zu. Aktiv bedeutet in diesem Fall, daß das Siliziumcarbid nach folgender Gleichung zu zwei gasförmigen Produkten reagiert:



Die allgemeine Reaktionsgleichung für die passive Oxidation lautet:



Das heißt, es kommt zu einer SiO₂-Schichtbildung. Bei dieser Reaktion ist der CO-Diffusionskoeffizient durch die sich bildende SiO₂-Schicht der kontrollierende Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeit. Das CO wird durch die SiO₂-Schicht an die Oberfläche transportiert und reagiert dort zu CO₂. Die SiO₂-Schicht ist bis zu 800 °C amorph und kristallisiert zwischen 800 °C und 1000 °C zu einer dichten Cristobalitschicht. Bei der passiven Oxidation erfolgt die zeitabhängige SiO₂-Schichtbildung nach einer quadratischen Funktion [36].

$$(\Delta m / A)^2 = k \cdot t \quad (\text{Gl. 2.3.1-3})$$

Δm entspricht der Massenänderung, A ist die oxidierende Oberfläche, t ist die Oxidationsdauer und k ist eine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante.

2.3.2 Oxidationsverhalten der Verbundkomponenten

In der Literatur werden einige Faserverbundwerkstoffe bezüglich ihres Oxidationsverhaltens beschrieben, so daß sich anhand dieser Veröffentlichungen Grundlagen für die später durchgeführten Versuche herleiten lassen.

Das Oxidationsverhalten des Verbundwerkstoffs ist nicht nur abhängig von den Oxidationseigenschaften von Faser und Matrix, sondern auch in erheblichen Maßen von der Stabilität und der Haftung der Grenzfläche (Interface) zwischen Faser und Matrix; diese wird sowohl von der Temperatur als auch von der Schichtdicke beeinflusst. Ohne die Beschichtung der Fasern, das bedeutet ohne Interface zwischen Faser und Matrix, besitzen die Fasern zu der Matrix meistens einen zu schwachen Kontakt. Unter mechanischer Beanspruchung kommt es, auf Grund der schlechten Spannungsübertragung zwischen Faser und Matrix zum Herausziehen der Fasern und damit zu einem Versagen des Materials bei niedrigen Kräften. Haben Faser und Matrix aufgrund der fehlenden Grenzschicht eine zu feste Bindung so ist die Gefahr eines Sprödbruchs gegeben, d. h. der Werkstoff verhält sich wie eine monolithische Keramik. Für das System SiC-Faser/SiC-Matrix wird als Faserbeschichtung vorwiegend pyrolytischer Kohlenstoff (Pyro C) oder Bornitrid (BN) verwendet [37]. Die meisten Erfahrungen liegen mit dem Pyro C-System vor. Das Pyro C-System ist auch deutlich billiger als das BN-System. Der Nachteil der Pyro C-Beschichtung ist die geringe Oxidationsbeständigkeit des Kohlenstoffs. Bei Temperaturen $> 500\text{ °C}$ bildet sich CO bzw. CO_2 (je nach O_2 -Partialdruck). Weitere Nachteile einer Kohlenstoffbeschichtung sind die Minderung der Faserfestigkeit und das Kornwachstum von SiC während des Beschichtungsprozesses [38].

Um eine Grenzflächenschädigung unter Einsatzbedingungen zu vermeiden, muß die Oxidation des Interface beispielsweise durch eine schützende SiO_2 -Bildung verhindert werden. Sobald der Kohlenstoff zu CO bzw. CO_2 oxidiert, entstehen Porenkanäle entlang der Fasern [39-40]. Diese ringförmigen Porenkanäle werden in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur und der Interfaceschichtdicke geschlossen. Der schematische Ablauf ist in [Bild 2.3.2-1](#) dargestellt. Zuerst verbrennt die C-Beschichtung und es kommt zu einem ringförmigen Spalt um die Faser. Sobald dem SiC Sauerstoff zur Verfügung steht reagiert die SiC-Matrix und die SiC-Faser zu SiO_2 . Mit fortschreitender Oxidation der C-Beschichtung und der damit möglichen

SiC-Reaktion wächst die SiO₂-Schicht bis sie den Porenkanal schließt und somit kein Kohlenstoff mehr verbrennen kann.

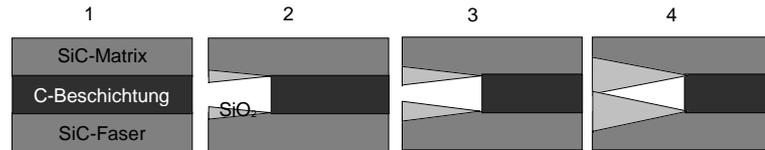


Abb. 2.3.2-1: Zeitliche Entwicklung der oxidationsbedingten Reaktionen der C-Beschichtung [41]

Bei einem 0,1 µm dicken C-Interface schließt sich der Spalt während der Oxidation bei 1200 °C nach ca. 40 min [42]. Dies bedeutet, daß während dieser 40 min eine Überlagerung einer Massenabnahme durch CO-Bildung und einer Massenzunahme durch SiO₂-Bildung vorliegt, wobei die Massenabnahme durch CO-Bildung überwiegt.

Bei niedrigeren Oxidationstemperaturen (< 1000 °C), bei denen ein Teil des Si als SiO gasförmig entweicht, ist die SiO₂-Bildung so gering, daß der Kohlenstoff in einen weiten Bereich in das Material hinein oxidiert wird [43]. Evans [44] bezeichnet das Oxidieren unter moderaten Temperaturen von 500 bis 900 °C als Pest-Phänomen. Bei einer Oxidation während 43 min bei 750 °C dringt der Sauerstoff ca. 0,7 mm in das Interface ein. Die Bruchfläche dieser Probe zeigt nur im Zentrum ein Faser pull-out, während am Probenrand die Fasern direkt in der Rißfront spröde versagt haben. Schädigungen bringen auch sehr lange Oxidationszeiten (> 300 h), da mit zunehmender Oxidationsdauer die Oxidationszone zunimmt. Durch die verstärkte SiO₂-Bildung kommt es nicht nur zu einer kontinuierlichen Massenzunahme, sondern es entsteht zusätzlich ein Rißnetzwerk in der SiC-Matrix [39].

Ünal et al. [45] berichten von einem SiC/SiC Werkstoff der Firma Du Pont Lanxide, der 50 h bei 950, 1100, 1250 und 1400 °C an Luft oxidiert wurde. Dabei beobachteten sie, daß der größte Massenverlust bei 950 °C auftritt und ab 1200 °C die Faserschädigung einsetzt. Bei diesen Temperaturen sinken die mechanischen Kennwerte, wobei der maximale Festigkeitsverlust von 70 % bei 950 °C eintritt. Hauptsächlich wird dieser große Festigkeitsabfall durch die langsame SiO₂-Bildung verursacht. Bei 1200 °C ist die Restfestigkeit höher, da bei höheren Temperaturen durch eine schnellere SiO₂-Bildung das Verbrennen des Interface verhindert wird.

Tortorelli et al. [46] untersuchten ebenfalls einen (Nicalon) SiC/SiC Werkstoff und zusätzlich einen (Nextel 312) Al₂O₃/SiC Verbundwerkstoff mit jeweils einem C-Interface unterschiedlicher Dicke. Bei einer Auslagerung bei 950 °C kommt es bei beiden Werkstoffen zuerst zu einer Massenabnahme, die auf das Verbrennen der Kohlenstoffschicht zurückzuführen ist und anschließend zu einer Massenzunahme. Dabei fällt auf, daß der SiC/SiC Verbund eine geringere Massenabnahme aufweist, die auf den geringeren C-Anteil (nur 0,3 µm Beschichtung im Vergleich zu 0,4 µm des Al₂O₃/SiC) zurückgeführt wird. Die Massenänderung geht auch früher in eine Massenzunahme über.

Beim Glühen des SiC/SiC in inerter Atmosphäre wird die SiO₂-Bildung verhindert. Dies hat katastrophale Auswirkungen auf die Faser/Matrix Grenzfläche. Die Kohlenstoff-Beschichtung reagiert mit dem in den Nicalon Fasern vorhandenen Sauerstoff (ca. 11 Masse%) zu CO, während die SiC-Fasern und SiC-Matrix zu SiO_(g) reagieren, so daß die Porenkanäle zwischen den Fasern und der Matrix vergrößert werden. Zurück bleiben Fasern, die einerseits durch das Diffundieren des Sauerstoffs und andererseits durch die Oberflächenreaktion zu SiO geschädigt sind [37]. Eine Betrachtung des Massenverlustes über der Zeit wird von Labrugère et al. [47] durchgeführt. Nach einer Auslagerung im Vakuum oder in Argon ergeben sich bei der Auftragung der Massenänderung $\Delta m/m$ über \sqrt{t} temperaturabhängige Geraden. Bei einer Auslagerung in CO-Atmosphäre ist der Massenverlust zusätzlich abhängig vom CO-Druck und damit von dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff. So steigt der Massenverlust mit steigender Temperatur oder sinkendem CO-Druck. Während einer Auslagerung bei 1300 °C und einem CO-Druck von 45 kPa steigt der Massenverlust gegenüber einem CO-Druck von 100 kPa um das Dreifache [40, 48].

Als Alternative zum C-Interface wird seit einigen Jahren BN eingesetzt. Diese Schicht hat eine höhere Oxidationsbeständigkeit und hat bei höheren Temperaturen die Eigenschaft, den durch die SiC-Matrix eindringenden Sauerstoff in eine borhaltige Silikatschicht umzuwandeln, die Risse in der SiC-Matrix in der Nähe der Faserbündel ausheilen kann. Nachteil des BN-Interface ist die langsame Abscheiderate, wodurch die Wirtschaftlichkeit erheblich beeinträchtigt wird [49].

Moore et al. [50] beschreiben verschiedene Interface Beschichtungen auf Hi-Nicalon und SCS-0 Fasern. Im Vergleich zu den traditionellen Interfacezusammensetzungen

wurde ein pyrolytisches B(Si)N entwickelt, das auch bei höheren Temperaturen oxidationsstabil ist. Während das C-Interface ab 500 °C beginnt mit Sauerstoff zu CO bzw. CO₂ zu reagieren, ist das BN-Interface bis zu 1100 °C stabil und bildet danach ein Borosilikatglas. Bei der B(Si)N-Schicht ist dieser Prozeß um ca. 200 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Meistens wird auf ein BN-Interface eine zusätzliche CVD SiC-Schicht aufgebracht, um einen besseren Schutz zu erzielen.

Eine gradierte Interfaceschicht entwickelten Jacques et al. [51], die auf der Faserseite nur Kohlenstoff und auf der Matrixseite 33 Atom% Bor enthält. Die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur sind ähnlich denen eines mit C beschichteten Faserverbundwerkstoffs. Die Festigkeit ist jedoch nach einer Oxidationsbehandlung geringer, was durch das Herstellungsverfahren erklärt wird. Die Aufbringung des Gradienten erfolgt in 5 Lagen. Die ersten zwei Schichten enthalten hauptsächlich C und die Lagen 3-5 enthalten zusätzlich B und sind durch eine höhere Porosität gekennzeichnet. Dies wirkt sich bei der Matrixherstellung mittels CVI negativ aus, da nun die Schichten 3-5 ebenfalls mit Silizium infiltriert werden. Während einer anschließenden Oxidationsbehandlung kommt es zu einer Spaltbildung zwischen Faser und Matrix, genauer zwischen den C-haltigen und B-haltigen Interfacelagen.

Neben dem Interface beeinflussen die **Fasereigenschaften** (maximale Einsatztemperatur, Festigkeit und E-Modul) die oxidativen Charakteristika der Verbundwerkstoffe.

Nicalon Fasern haben auch nach längeren Auslagerungszeiten noch sehr gute Hochtemperaturfestigkeiten. Nach 100 h bei 800 °C sinkt die Festigkeit von ursprünglich 3 GPa auf ca. 2,7 GPa, bei 1000 °C auf ca. 2,5 GPa und bei 1200 °C auf ca. 1,8 GPa [27]. Dieser Festigkeitsabfall wird durch folgende Reaktionen verursacht:



Aufgrund dieser Zersetzungsreaktionen kann man die maximale Einsatztemperatur dieser Fasern im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1200 °C festlegen, während bei den Tyranno Fasern ein T_{\max} von 1300 °C angegeben wird [20]. Für Hi-Nicalon Faser sind die von der Auslagerungszeit abhängigen Festigkeitsverluste zu höheren Temperaturen verschoben, da diese Fasern nur noch 0,5 Masse% Sauerstoff enthalten. Bei einer Auslagerung von Fasern während 10 h bei 1500 °C mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten in Argon ist die Abnahme der Festigkeit mit wachsendem Sauerstoffgehalt zu erkennen: 2,4 GPa bei 0,4 Masse% Sauerstoff, 1,5 GPa bei ca. 1,75 Masse% O und 1 GPa bei 3 Masse% O. Nach einer Auslagerung von 1 h bei 1500 °C und 1600 °C an Luft kommt es zu einem Festigkeitsabfall von 2,8 GPa im Anlieferungszustand auf 1,1 GPa. Die maximale Einsatztemperatur der Hi-Nicalon Faser wird von Baldus et al. [22] mit 1200 °C in sauerstofffreier Atmosphäre angegeben. Dagegen berichten Yun et al. [52] von maximalen Herstellungstemperaturen von 1300 °C und somit guten Einsatzbedingungen bis 1300 °C.

Greck et al. [31] untersuchten das Verhalten verschiedener SiC-Fasern bei Temperaturen nahe der Pyrolysetemperatur. Für die Hi-Nicalon Faser konnte keine Massenänderung bei einer Auslagerung in Argon bei 1200 °C festgestellt werden; nach 5 h Glühung bei 1400 °C betrug die Massenabnahme 0,6 %. Bei der Tyranno Lox M tritt bereits bei 1200 °C ein Gewichtsverlust von 0,8 % auf; bei 1400 °C betrug er 1,5 %. Die Massenverluste bei einer Auslagerung in atmosphärischer Luft sind etwas geringer. Dies bedeutet, daß es für die Hi-Nicalon Fasern erst ab höheren Temperaturen zu Schädigungen während der Oxidation kommt. Eine Auslagerung von Hi-Nicalon Fasern unter Vakuum bei 1200 °C bewirkt ein Wachstum der Körner von 2-4 nm auf 40-80 nm [47]. Sommer et al. [26] hatten Oxidationsuntersuchungen mit der Tyranno Faser bei 1000 °C unter verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Dabei wurden bei einer Auslagerung in Argon mit 4 ppm Sauerstoff die schlechtesten Ergebnissen erzielt, da hier durch aktive Oxidation erst SiO gebildet wird und dann SiO₂, d. h. die Fasern werden stärker geschädigt. In Luftatmosphäre kommt es sofort zu einer schützenden SiO₂-Deckschichtreaktion an den Fasern und damit zu geringen Oberflächenreaktionen. Eine CO₂-Atmosphäre hingegen greift die Fasern nicht an.

C-Fasern bleiben bei einer Wärmebehandlung in Vakuum bzw. inerte Atmosphäre bis zu 2000 °C stabil. Die HM (High Modulus) Fasern werden bei Temperaturen oberhalb von 2000 °C hergestellt, so daß weitere Rekristallisationsvorgänge ausgeschlossen werden können. Die Herstellungstemperatur der HT (High Tenacity) Fasern liegt etwa bei 1450 °C. Bei höheren Anwendungstemperaturen kommt es deshalb zur Umordnung des Kohlenstoffs. Nachteil dieser Fasern ist die begrenzte Einsetzbarkeit in sauerstoffhaltiger Umgebung ab 450 °C [20]. Werden Kohlenstofffasern in CO₂-Atmosphäre geglüht, so tritt bis zu 630 °C keine Degradation der Fasern auf [26]. Möglichkeiten zum Schutz dieser Fasern bilden Oxidationsschutzsysteme, die die Sauerstoffdiffusion zu den Fasern verhindern helfen (s. Kap. 2.3.3).

Ohne Oxidationsschutzsysteme werden oxidische Fasern wie z. B. Al₂O₃ Fasern bei hohen Temperaturen eingesetzt. Allerdings sind die sauerstoffgesättigten Fasern wie Altex und FP für den Hochtemperatureinsatz in oxidierender Atmosphäre nicht uneingeschränkt verwendbar. Während bei der Altex-Faser die Festigkeit erst ab 1000 °C abnimmt, beginnt der Festigkeitseinbruch der FP-Faser schon bei 800 °C. Die Schädigungen werden bei der Altex-Faser ab 1127 °C von einer Mullitbildung und damit von einem Kornwachstum verstärkt [25]. Die Nextel 720 Faser, die aus feinkristallinem α -Al₂O₃ (Korundphase) und groben Mullit besteht, vergrößert bei einer Auslagerung oberhalb 1200 °C die Korngröße der Korundphase, während die Mullitkörner erst ab 1400 °C wachsen [21].

Steen [53] beschreibt das Verhalten eines Al₂O₃/SiC und eines C/SiC Werkstoffs. Wird das Al₂O₃/SiC Material einer Temperaturbehandlung ausgesetzt, kommt es in den Fasern zu Druckspannung und in der Matrix zu Zugspannung, die durch stark unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_f = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_m = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) verursacht werden. Dies führt zu Rissen innerhalb der Al₂O₃-Faserbündel und nur vereinzelt zu Rissen in der Matrix. Für den C/SiC Werkstoff ($\alpha_f = -0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) bedeutet dies während einer Wärmebehandlung Zugspannungen in der Faser und Druckspannung in der Matrix. Damit entstehen Risse in der Matrix während des Abkühlvorgangs.

Einzelfaserprüfungen und Faserbündelprüfungen ergaben eine deutliche Reduzierung der Festigkeit im Bündelversuch gegenüber der Einzelfaserprüfung; Ursache

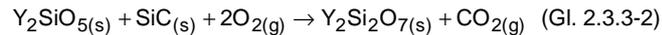
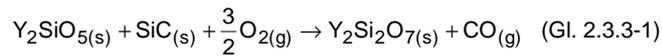
dafür ist die statistische Festigkeitsverteilung im Bündel, die bei der Auslegung der Verbundwerkstoffe berücksichtigt werden muß.

2.3.3 Oxidationsschutzsysteme

Zum Schutz der Fasern vor oxidativem Angriff werden verschiedene Systeme angewendet. Zum einen gibt es speziell für SiC-Fasern Beschichtungen, die ein Vordringen des Sauerstoffs zu den Fasern verhindern sollen, andererseits wurden äußere Schutzschichtsysteme entwickelt, die den gesamten Verbundwerkstoff vor Oxidation schützen sollen. Eine Faserbeschichtung oder ein innerer Oxidationsschutz (Zusätze in der Matrix) dient der inneren Versiegelung von Mikrorissen in der Beschichtung bzw. Matrix. Geeignete Füllstoffe oder Phasen (B_4C , BN, $MoSi_2$) sind u. a. in einer $B_4C/BN/SiC$ -Matrix nachgewiesen worden [49].

Äußere Schutzschichten sind meistens in mehreren Lagen aufgebaut. Bei einer **3 Schicht Variante** kann z. B. die Grund- und die Deckschicht aus sehr feinkörnigem Siliziumcarbid ähnlicher Zusammensetzung bestehen. Die Grundsicht hat dabei die Aufgabe, den Ausdehnungskoeffizienten des Faserverbundwerkstoffs dem der Schichten anzunähern und den Kohlenstoff im Verbund sowohl vor atmosphärischem Sauerstoff als auch vor gebundenem Sauerstoff in Form von Oxiden in der Zwischenschicht zu schützen. Das gleiche gilt für die Deckschicht, die durch ihre Dichte die Permeation des Sauerstoffs und die Diffusion durch chemische Reaktionen verhindern soll. Zugleich soll ein Verdampfen der einzelnen Komponenten der Zwischenschicht bei hohen Temperaturen vermieden werden. Die Zwischenschicht enthält meistens Boride, Carbide und Silizide. Bor bildet mit Sauerstoff ein niedrigschmelzendes Borosilikatglas, das die Risse in den SiC-Schichten versiegelt. Eine SiO_2 -Schicht, gebildet durch Reaktionen von Silizium mit Sauerstoff, besitzt einen niedrigen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten und dient damit als Diffusionsbarriere [49].

Webster et al. [54] beschreiben ein **2 Schichtsystem** auf einem C/SiC Verbund bestehend aus einer SiC-Schicht und darauf eine Yttriumsilikat-Schicht (Y_2SiO_5). Mit wachsender Sauerstoffkonzentration können folgende Reaktionen zwischen den Beschichtungen auftreten:



Während der Oxidation kommt es in der 50 µm dicken CVD-SiC-Schicht zu erheblichen Zugspannungen von bis zu 1,5 GPa; die Y₂SiO₅-Schicht (ca. 70 µm) ist dagegen nur einer Zugspannung von 100 MPa ausgesetzt. Der Verbundwerkstoff ist während der Oxidation kleinen Druckspannungen (ca. 100 MPa) ausgesetzt. Der geringe Zugspannungswert der Y₂SiO₅-Schicht wird durch den niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (4,8·10⁻⁶ 1/K) und den niedrigen E-Modul (20 GPa) begünstigt. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der anderen Komponenten lauten: C-Faser in Längsrichtung α_l = -0,5·10⁻⁶ 1/K, SiC-Matrix α = 4·10⁻⁶ 1/K und die SiC-Schicht α = 6·10⁻⁶ 1/K. Dies bedeutet, daß in der äußeren Y₂Si₂O₇-Schicht keine Risse entstehen und damit kein zusätzlicher atmosphärischer Sauerstoff zu der SiC-Schicht gelangt.

Einschicht SiC-Systeme mit Zusätzen von BO₂ wurden von Nixon et al. [55] untersucht. Die Borpartikel sind sowohl in der Matrix als auch in der Schutzschicht enthalten, in der sie eine Verkleinerung der SiC-Körner bewirken. Mit zunehmender Temperatur bildet sich ein viskoses BO₃-Glas, das entstehende Risse in der SiC-Schicht schließt. Falls der Sauerstoffpartialdruck abnimmt, kann es zu einer das Material schädigenden B₂O_{2(g)}-Bildung kommen. Li et al. [56] berichten von Zusätzen von alkalischen Oxiden in der SiC-Schicht, welche die Viskosität der Schicht herabsetzen und die Risse oder Oberflächenschäden heilen. Dabei beginnt die Glasschicht ab ca. 860 °C zu fließen und kann ab 900 °C Defekte ausheilen.

Eine andere Alternative zu borhaltigen Schichten sind molybdänhaltige Oxidationsschutzschichten. Eine MoSi₂-Schicht zeichnet sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit aus. Nachteil dieser Schicht ist das sogenannte Pestverhalten, das im unteren Temperaturbereich auftritt. Bertiss [57] untersuchte das Oxidationsverhalten in drei Temperaturbereichen: 300-550 °C, 600-1000 °C und 1000-1400 °C.

300 °C < T < 550°C:



Im unteren Bereich wird das Pestverhalten durch eine Anhäufung von Rissen, die mit der Zeit zunehmen, verstärkt. Diese Risse werden durch die niedrige Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit hervorgerufen (d. h. CO oder SiO-Bildung). Für Temperaturen < 500 °C wird durch die Bildung von MoO₃ eine schützende Schichtbildung verhindert. Das MoO₃ ist hochflüchtig, hat einen hohen Dampfdruck und einen Schmelzpunkt von 795 °C. Für eine Oxidationsschutzschicht kann eine solche MoO₃-Bildung zur Zersetzung der MoSi₂-Schicht führen, d. h. Massenverlust durch Mo-Verflüchtigung und damit verbunden eine Schädigung des Verbundes. Während der Sauerstoff bei diesen Temperaturen intragranular diffundiert, tritt bei höheren Temperaturen verstärkt schnellere Korngrenzendiffusion auf. Dies führt zu internen Spannungen (durch SiO₂-Bildung) und damit zu Rissen.

550 °C < T < 1000 °C:



Die Rißbildung wird mit oxidischen Reaktionsprodukten in Poren und Porenkanälen begründet. Ab einer Temperatur von 550-600 °C kann es zu einer schützenden SiO₂-Bildung an der Oberfläche kommen, die mindestens eine Dicke von 4 µm haben muß, um ein Verflüchtigen des Molybdäns zu verhindern. Diese Schichtbildung wird im unteren Temperaturbereich durch eine gegenläufige Reaktion des MoSi₂ zu MoO₃ behindert [58]. Während im Temperaturbereich von 600-1000 °C kein Pestverhalten mehr festzustellen ist, sind aber Temperaturen oberhalb 1000 °C nötig, um z. B. einen Faserverbundwerkstoff vor Sauerstoffangriff zu schützen.

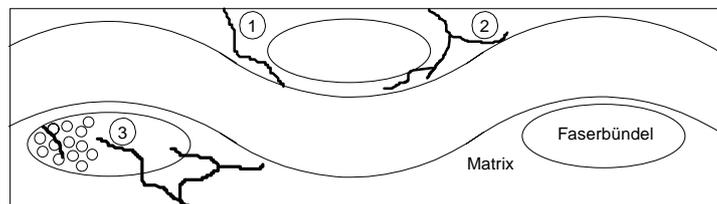
T > 1000 °C



In diesem Temperaturbereich kommt es nach längeren Auslagerungszeiten an der Oberfläche zu einer Reaktion der MoSi₂-Schicht mit Sauerstoff zu Mo₅Si₃; damit wird der Siliziummangel durch SiO₂-Bildung wieder ausgeglichen [57]. Je nach Herstellungstemperatur der Schichten sind in dem MoSi₂-Material Anteile von Mo₅Si₃ und MoSi_{0,65} enthalten, die bis zu einer Auslagerungstemperatur von 1300°C zu finden sind [59].

2.3.4 Thermoschockverhalten

Beim technischen Einsatz werden Bauteile aus Verbundmaterialien hohen Temperaturunterschieden ausgesetzt (z. B. in Gasturbinen) [60]. Diese zusätzliche Belastung kann durch Thermoschockversuche simuliert werden. Webb et al. [61-62] variieren die Abschrecktemperaturdifferenz vom Hochtemperaturbereich ins Wasser zwischen 250 und 1000 °C. Bei einem SiC/SiC Verbundwerkstoff werden die ersten Risse in der Matrix an den Probenoberflächen (Bild 2.3.4-1) bereits bei $\Delta T = 250$ °C erkennbar. Die Risse gehen von herstellungsbedingten (CVI-Verfahren) Zwickelporen aus. Ab einem ΔT von 600 °C kommen zusätzlich noch Schädigungen des Interface hinzu. Wird ΔT auf 800 °C erhöht, so wachsen die Risse an der Oberfläche mit jedem Abschreckzyklus sowohl parallel zur Oberfläche als auch in das Material hinein. Ein weiterer Schädigungsmechanismus kommt in der Faserbündelmatrix bei einer Temperaturdifferenz von 1000 °C hinzu. Bei dieser Differenz wachsen die Risse von der Matrix in die Faserbündel, und die Interfaceschädigung nimmt bei jedem Thermoschock zu.



- 1 Risse entlang der Oberfläche ausgehend von Zwickelporen
- 2 Rißfortschritt und Rißverzweigung an der Oberfläche
- 3 Rißwachstum in die Faserbündel, Schädigungen des Interface

Abb: 2.3.4-1: Rißentwicklung während des Abschreckvorgangs

Eine Kenngröße ist die Festigkeit zum Zeitpunkt des Rißbeginns in der Matrix R_c . Nach Wang et al. [63] wird für ein Al_2O_3/SiC (Nextel 312, CVI-Verfahren) Verbund der Beginn der Matrixrisse schon ab $\Delta T = 400$ °C festgestellt, wohingegen erst ab $\Delta T = 600$ °C die Festigkeit sinkt. Bei einem SiC/SiC (Nicalon, Polymerpyrolyse-Verfahren) Werkstoff sinkt die Festigkeit schon ab $\Delta T = 500$ °C. Anders ist das Verhalten eines SiC/SiC (Nicalon, CVI-Verfahren) Materials, bei dem bei einer

Temperaturdifferenz von $\Delta T = \text{ca. } 700 \text{ }^\circ\text{C}$ die Matrixrißbildung und der Festigkeitsabfalls beginnt.

2.4 Mechanisches Verhalten von Verbundwerkstoffen

Faserverstärkte Werkstoffe haben im Gegensatz zu monolithischer Keramik ein quasi-plastisches Verhalten. Hervorgerufen wird dies durch die Fasern, die im Vergleich zur Matrix in der Regel eine höhere Festigkeit und einen höheren E-Modul besitzen. Es kommt zur Mikrorißbildung in der Matrix vor dem Versagen des Materials. Matrixrisse entstehen, sobald die anliegende Spannung die Matrixfestigkeit übersteigt. Die schematische Zeichnung [Bild 2.4-1](#) zeigt Möglichkeiten der einzelnen Stufen des Rißfortschrittes in der Matrix. Am Rißursprung versagt die Faser meist spröde, da es hier zu spontaner Rißbildung kommt. Im weiteren Verlauf des Risses werden die Fasern aus der Matrix herausgezogen (pull-out). Die Größe des pull-outs ist abhängig von der Haftung zwischen Faser und Matrix. In der Nähe der Rißspitze überbrücken die Fasern den Riß. Fasern, die einen pull-out zeigen oder einen Riß überbrücken, haben sich von der Matrix teilweise gelöst (debonding).

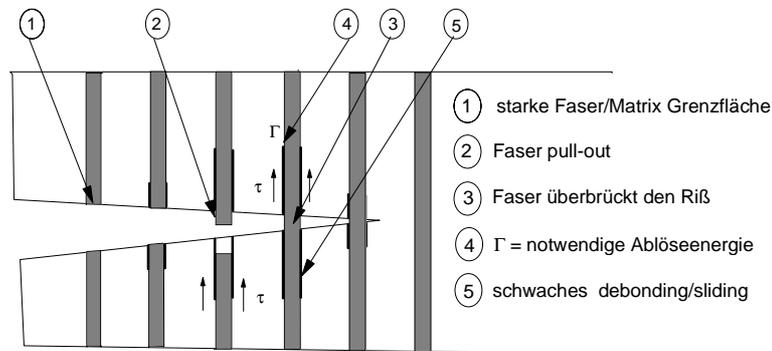


Abb: 2.4-1: Riß durch einen Faserverbundwerkstoff

Sobald ein Matrixriß entstanden ist, weicht im Spannungs-Dehnungs-Diagramm die Kurve vom linear elastischen Bereich ab und es folgt ein quasi-plastischer Bereich. Bis zur maximalen Spannung kommt es zu weiteren Rissen in der Matrix und zu Rißablenkungen an der Faser/Matrix Grenzfläche. Abhängig von dieser Faser/Matrix

Grenzflächenfestigkeit beginnt ein Ablösen entlang der Fasern direkt nach dem linearen Bereich oder spätestens bei der maximalen Spannung. Die Spannung nimmt anschließend mit zunehmender Anzahl von Faserbrüchen ab (Bild 2.4-2). Übersteigt die angelegte Spannung die Faserfestigkeit so kommt es zum Versagen der Fasern, und zwar an einem Ende der Ablösung [24, 64-66].

Die oberflächenbezogene Ablösearbeit, die benötigt wird, daß die Faser nach einem Ablösen versagt, wird mit Ablöseenergie (Debondenergie) Γ_1 bezeichnet, während die Scherspannung, ab der die Fasern gleiten, mit τ_1 gekennzeichnet wird [67]. Auf die Berechnung von Γ_1 und τ_1 wird in Kap. 4 eingegangen.

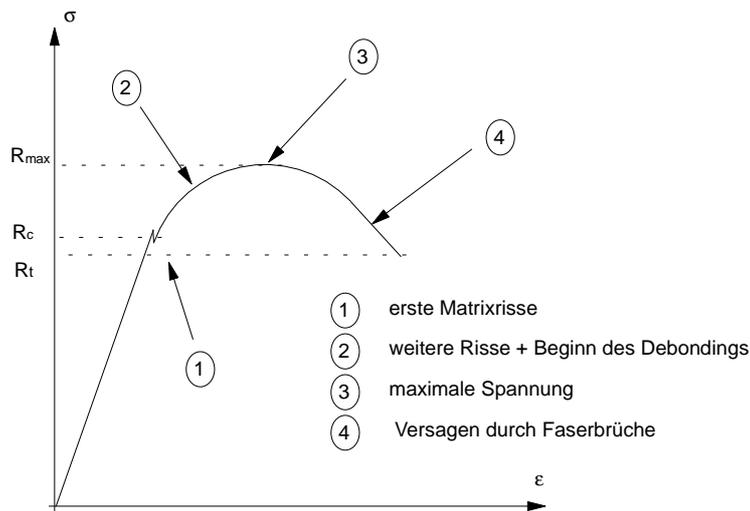


Abb. 2.4-2: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Faserverbundwerkstoffs

Schwierigkeiten gibt es durch die zumeist unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Faser (α_f) und Matrix (α_m), da die Fasern, strukturell bedingt meist ein kleineres α haben und daher beim Aufheizen einer Zugspannung unterworfen sind, die Matrix dagegen steht unter Druckspannung (z. B. für SiC/SiC oder SiC/Al₂O₃ Verbundwerkstoffe). Die Verstärkung ist nur dann wirkungsvoll, wenn sie senkrecht zur Biegebelastung bzw. parallel zur Zugbelastung im Material orientiert ist. Die Fasern können dann unter bestimmten Bedingungen die Matrixrisse überbrücken und somit einen Sprödbruch verhindern.

2.4.1 Charakterisierung der Faser/Matrix Grenzfläche

Die „Debondlänge“ wird als Faser pull-out Länge bezeichnet und ist ein Maß für die Festigkeit der Faser/Matrix Grenzfläche. Diese darf nicht zu fest sein, da sonst keine Delamination auftritt und die Fasern mit der Matrix versagen, d. h. ein Sprödbruch auftritt. Ist das Faser/Matrix Interface zu schwach, so gleiten die Fasern aus der Matrix und es findet keine Spannungsübertragung von der Matrix auf die Fasern statt. Das Interface ist einerseits von der Beschichtungszusammensetzung (C oder BN), der Fasermorphologie als auch von der Interfacedicke (im Nanometer Bereich) abhängig [66].

Zur Bestimmung der Faser/Matrix Grenzflächeneigenschaften wie Klammerspannung und Debondenergie werden im folgenden verschiedene Verfahren vorgestellt. Die einfachste Möglichkeit ist die Messung der pull-out Länge an Bruchflächen. Mit Kenntnis der Faserfestigkeit und des Weibull Moduls kann mit statistischen Auswerteverfahren eine Grenzflächen-Scherspannung τ_i bestimmt werden. Es muß ferner die jeweilige Belastung bis zum Bruch berücksichtigt werden, da, z. B. nach Ermüdungsversuchen, die Faser pull-out Länge mehrfach größer ist als nach monotoner Belastung bis zum Bruch [68]. Neben der Art der mechanischen Beanspruchung trägt auch die Umgebungstemperatur und gegebenenfalls eine vorherige Auslagerung zu den Versuchsergebnissen bei. Je höher die Oxidationstemperatur, desto kleiner der pull-out Effekt, wenn die mechanische Prüfung bei Raumtemperatur erfolgt.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Tests mittels Indenter zur Überprüfung der Grenzfläche von Fasern und deren Eigenschaften entwickelt (Push-out, Push-in, Pull-out, Pull-through) und verschiedene Modelle zur Bestimmung der Reibspannung und der Klammerspannung aufgestellt. Dabei ist die Klammerspannung definiert als die Normalspannung im Ausgangszustand [69]. Bild 2.4.1-1 zeigt die typische Kraft-Verformungskurve eines Zugversuchs (pull-Versuch) mit einem Lastplateau.

Die Push-Versuche haben gegenüber den Pull-Versuchen einige Nachteile. Ein Druckversuch ist für Fasern eher untypisch und kann auch nur für Fasern mit gleichen Zug- und Druckeigenschaften eingesetzt werden. Dies ist nicht bei allen Kohlenstofffasern der Fall. SiC-Fasern entsprechen weitestgehend diesen Voraus-

setzungen. Sie können daher mit der push-Technik geprüft werden. Push Versuche haben kein Lastplateau, so daß eine direkte Bestimmung der Klammerspannung nicht möglich ist. Die einfache Durchführung von Push-Versuchen sorgt dafür, daß trotz schwieriger Auswertung, diese Versuche am häufigsten zur Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften eingesetzt werden.

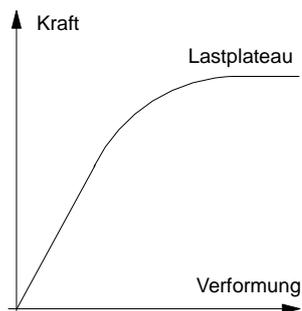


Abb. 2.4.1-1: Kraft-Verformungskurve eines pull-Versuchs

Die ersten Indenter-Untersuchungen zur Bestimmung der Faser/Matrix Grenzflächen-Scherfestigkeit wurden von Marshall et al. [70] durchgeführt. Die Proben für die push-in Versuche sind bis zu 5 mm dick. Um die Fasern zu „pushen“, wurde ein pyramidenförmiger Indenter benützt. Marshall steigert die Kraft mit einer Geschwindigkeit von 10 nms^{-1} auf 0,10 N und zyklert die Kraft anschließend 5 mal zwischen 0,002 N (F_{\min}) und 0,1 N (F_{\max}). Bild 2.4.1-2a zeigt die wichtigsten Kenngrößen während des Indenterversuchs einer unbehandelten Probe. Proben, die 10 min bei 1000 °C behandelt wurden, zeigten eine kontinuierlich wachsende fast parabolische Steigung der Kurven (Kraft über Weg), während die Hystereseefläche sich auf ein Minimum reduziert (Bild 2.4.1-2b). Weitere Einzelheiten zur Berechnung der Grenzflächen-Scherfestigkeit werden in *Kap. 4.2.2* gegeben.

Haase et al. [71] haben an drei verschiedenen SiC verstärkten reaktionsgebundenen Siliziumnitriden push-in Untersuchungen durchgeführt. Die Fasern wurden auf den Maximalwert belastet und wieder vollständig entlastet. Danach wurde dieser Zyklus wiederholt. Das Auftreten von Nullpunktversätzen bei der Entlastung wurde auf eine plastische Deformation der Fasern bei der Erstbelastung zurückgeführt. Bei der Nicalon Faser NL 607 tritt ab einer Kraft von 0,25 N Debonding auf. Die Hysterese-schleifen der Hi-Nicalon Fasern mit C-Beschichtung sind sehr schmal und lassen bis

zu einer Kraft von 1 N kein Debonding erkennen. Wird eine Nicalon Faser NL 202 mit BN beschichtet, so reduziert sich die Ablösekraft auf unter 0,2 N. Die Grenzflächenscherfestigkeit ist höher als die realen Werte, da bei dem Push-Verfahren die Querkontraktion der Fasern beim Hineindrücken vernachlässigt wird.

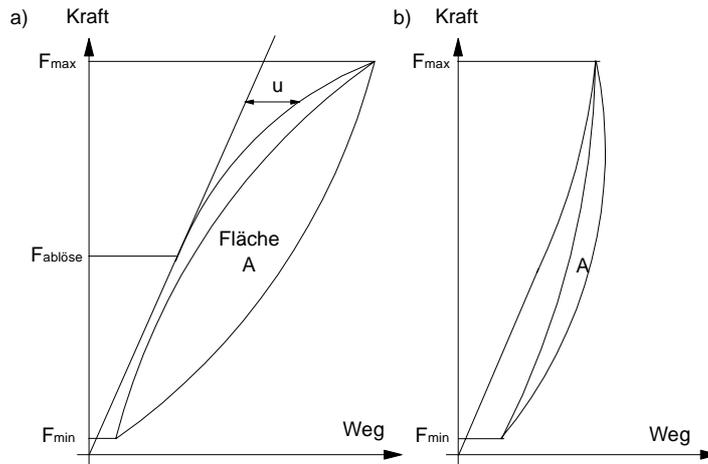


Abb. 2.4.1-2: Hystereseschleifen während eines Indenterversuchs
a) Anlieferungszustand, b) nach einer Vorbehandlung bei 1000 °C

Kishi et al. [64] untersuchen SiC-Einzelfasern in einer Glasmatrix mit pull-out Versuchen. Dabei wird die Matrix gekerbt und die Fasern herausgezogen. Wegen dieser komplizierten Probenaufbereitung und Versuchsdurchführung wird der pull-out Versuch nur selten verwendet. Die Versuche werden mit Kraft-Zeit-Diagrammen verfolgt. Proben, die unter Vakuum hergestellt wurden, haben zuerst einen linearen Bereich bis es zur Entstehung von Matrixrissen an der gekerbten Stelle kommt, wodurch ein Lastabfall resultiert. Anschließend wird ein etwas flacher ansteigender, linearer Bereich gemessen. Die Compliance wird mit wachsendem Debonding (Ablösung) am Interface niedriger. Das Debonding durch Reibung erfolgt vor einer vollständigen Ablösung und danach beginnt der Faser pull-out. Werden die Proben in Argon hergestellt, kommt nach dem Lastabfall durch Matrixrisse wieder ein linearer Bereich mit der gleichen Compliance. Der abrupte Lastabfall wird durch ein reibungsfreies Debonding verursacht, wobei es zum vollständigen Debonding und Faser pull-out kommt. Zhou et al. [72-73] benützen das Coulombsche Reibungs-

gesetz zur Bestimmung der Grenzflächen-Scherspannung mittels dieses pull-out Versuchs mit $\tau_i = -\mu \cdot (q_0 + q_a)$, dabei entspricht q_0 der Klammerspannung und q_a der Querkontraktionsspannung. Für diese Berechnungen gehen Zhou et al. von einem konzentrischen Modell von drei Zylindern aus, bei dem der innere Zylinder die Faser repräsentiert, der mittlere Zylinder die Matrix und beide in einem transversalen isotropen elastischen Medium existieren.

Zur Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften wurden von Daniel et al. [74-75] push-in Indenterversuche im REM entwickelt. Im REM werden die ca. 5 mm dicken Proben positioniert und die Fasern belastet. Dabei wird die Kraft mittels eines Piezotranslators gesteuert und die Verschiebung kapazitiv aufgenommen. Mit diesem Verfahren wird mit Hilfe der Formeln von Marshall und Olivier die Scherfestigkeit für ein SiC/CAS (Nicalon, calcium aluminosilicat) Verbundwerkstoff bei Raumtemperatur und nach einer Auslagerung von 100 h bei 1200 °C bestimmt. Die errechneten Ergebnisse sind $\tau_i = 25 \pm 3$ MPa, die Bindungsenergie bei Raumtemperatur $2\Gamma = 9,6 \pm 1,2$ Jm⁻² bzw. $11,8 \pm 1,8$ Jm⁻² nach einer Auslagerung bei 1200 °C. Die Werte nach einer Auslagerung bei 700 °C weichen deutlicher ab, d. h. $2\Gamma = 13,4 \pm 7,8$ Jm⁻² und $\tau_i = 87 \pm 5,3$ MPa. Dies wird durch die bei dieser Temperatur langsame SiO₂-Bildung an der Oberfläche erklärt, so daß das Interface angegriffen wird. Untersuchungen an Proben, die 100 h bei Temperaturen unterhalb von 700 °C ausgelagert wurden, zeigen, daß τ_i von 25 MPa (Anlieferungszustand) auf maximal 193 MPa (600 °C) steigt.

Push-out/push-back Versuche wurden von Rebillat et al. [77] an SiC/SiC Verbundwerkstoffen durchgeführt. Die Probendicke betrug hierfür maximal 300 µm. Nur bei guter Faser/Matrix Grenzflächenfestigkeit ist es möglich, nach einem push-out Versuch, einen push-back Versuch durchzuführen, da bei schlechter Grenzfläche die Faser keinen Halt mehr in der Matrix hat. Zur Optimierung der Grenzfläche wurde die Anzahl der Interfacelagen bestehend aus C/SiC variiert. Dabei wird der Widerstand gegenüber Reibungsgleiten mit zunehmender Schichtanzahl höher.

Shafry et al. [76] beschreiben ein pull-out Verfahren bei dem die dünne Probe beidseitig poliert und zwischen 2 Platten gelegt wird (Bild 2.4.1-3). Die obere Platte besteht aus Aluminium und die untere aus heißgepreßtem Si₃N₄. Werden nun die zwei Platten zusammengedrückt, staucht sich die Matrix mehr als die Fasern, so daß

ein Abdruck in der Aluminiumplatte zu sehen ist. Die Aluminiumplatte wird gekippt in ein Rasterelektronenmikroskop eingebaut. Mit Hilfe des Kippwinkels wird die Höhe des pull-outs bestimmt und daraus auf die Interfaceeigenschaften geschlossen. Im Vergleich zu den push-in Versuchen von Marshall und Oliver kommt es für einen SiC/Glas Verbundwerkstoff zu geringeren „Klammerspannungswerten“, da mit dem Plattenverfahren die Querkontraktionskräfte mitberücksichtigt werden.

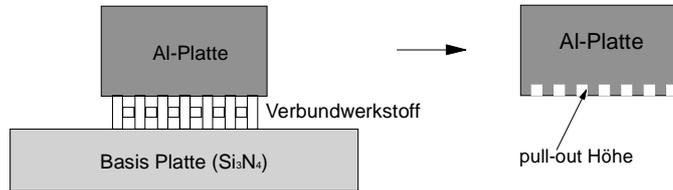


Abb. 2.4.1-3: Pull-out Verfahren nach Shafry et al.[76]

Nach Rouby [68] nimmt die Debondspannung mit zunehmendem Faserdurchmesser ab. Eine Ursache dafür ist die Überwindung der Reibung. Dabei kommt es zuerst zu einem Spalt durch Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten und anschließend mit wachsendem Spalt zu einem Fasergleiten entlang der Matrix. Ist $\alpha_m > \alpha_f$, wie z. B. bei einem SiC/SiC Werkstoff ($\alpha_f = 3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, $\alpha_m = 4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$), so nimmt die Grenzflächen-Scherspannung mit wachsender Temperatur ab. Die Abhängigkeit wird wie folgt beschrieben:

$$\tau_i = \frac{\mu \cdot \delta_s}{C \cdot r} - \frac{\mu}{C} \cdot (\alpha_m - \alpha_f) \cdot (T - T_0) \quad (\text{Gl. 2.4.1-1})$$

τ_i ist die Grenzflächen-Scherspannung bezogen auf die Reibung, μ ist der Reibungskoeffizient, δ_s ist der Spalt durch Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten, C ist die radiale Compliance, r entspricht dem Faserradius, α ist der thermische Ausdehnungskoeffizient der Matrix (_m) bzw. der Faser (_f), T gibt die Temperatur wieder und T_0 ist die Herstellungstemperatur.

2.4.2 Mechanische Kenngrößen

Es gibt verschiedene Methoden zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit. Die gebräuchlichsten sind Zugversuche, 3-Punkt-Biegeversuche und 4-Punkt-Biegeversuche [20].

Verschiedene Scherversuche wurden von Bodet et al. [78] durchgeführt und bezüglich ihrer Eigenschaften charakterisiert. Die Scherfestigkeit kann mit einem Kurz-Biegeversuch, Torsionstest oder Iosipescu Test ermittelt werden (Bild 2.4.2-1). Die Festigkeit entlang einer Faserlage (in-plane Schereigenschaften) werden mit dem letztgenannten Iosipescu Versuch bestimmt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß zum Test Biegestäbchen ohne jede weitere Bearbeitung verwendet werden können. Es wird ein Vergleich von in-plane (intralaminar) und interlaminarem Versagen der einzelnen Versuchsarten aufgezeigt. Vorteil des Kurz-Biegeversuchs ist die einfache Durchführung und Probengestalt, jedoch besteht bei diesem Versuch immer die Gefahr, daß ein Anteil des Biegeversagens dem Scherversagen überlagert ist. Im Gegensatz dazu kann man mit dem Slant Shear Versuch nur die interlaminare Scherfestigkeit bestimmen [79]. Vorteil des Iosipescu Versuchs und des Kompakt Tests ist die gleichzeitige Auswertung des Versuchs zur Bestimmung des Schermoduls. Die interlaminare Scherfestigkeit ist eine der wesentlichen mechanischen Eigenschaften von laminierten Verbundwerkstoffen, da sie das Versagen in allen denkbaren Belastungssituationen mit beeinflusst. Thielliecke et al. [80] entwickelten einen Versuchsstand für axiale Druckbelastung, bei dem die Probe unsymmetrisch gekerbt ist. Der Versuch zeigt unabhängig von der Probengeometrie ein Versagen zwischen den Laminatschichten und damit einen eindeutigen Scherfestigkeitswert. Vorteil dieses Verfahrens ist die ausschließliche Beanspruchung der Matrix und des Interface und nicht der Faser. Weitere Einzelheiten zu den 3-Punkt-Biegeversuchen und den Kurz-Biegeversuchen sind in Kap 4.2 zu finden.

Despieres et al. [81] untersuchten unter anderem einen SiC/SiC Verbundwerkstoff, dessen SiC-Fasern mit einer Pyro C-Lage beschichtet waren, wobei die Matrix mittels CVI-Verfahren hergestellt wurde. Während des Zugversuchs kommt es bereits im linear elastischen Bereich zu Schallemissionssignalen. Diese Schädigungen unterhalb der Matrixfestigkeit beginnen an den spitzen Winkeln von Makroporen, die zwischen den Faserbündeln senkrecht zur Belastungsachse liegen. Diese Risse wachsen durch die 90° Bündel in matrixreiche Regionen und verbinden Makroporen miteinander. Mit steigender Zugspannung erhöht sich die Anzahl der transversalen Risse. Vor dem Versagen kommt es zu einer Rißsättigung. Elahi et al. [82] bestimmten mit Hilfe von Schallemissionssignalen für SiC/SiC Verbundwerkstoffe einen Anfangswert der Matrixrißbildung bei 25 % der maximalen Zugfestigkeit und einen Sättigungswert bei 50 % der maximalen Zugfestigkeit.

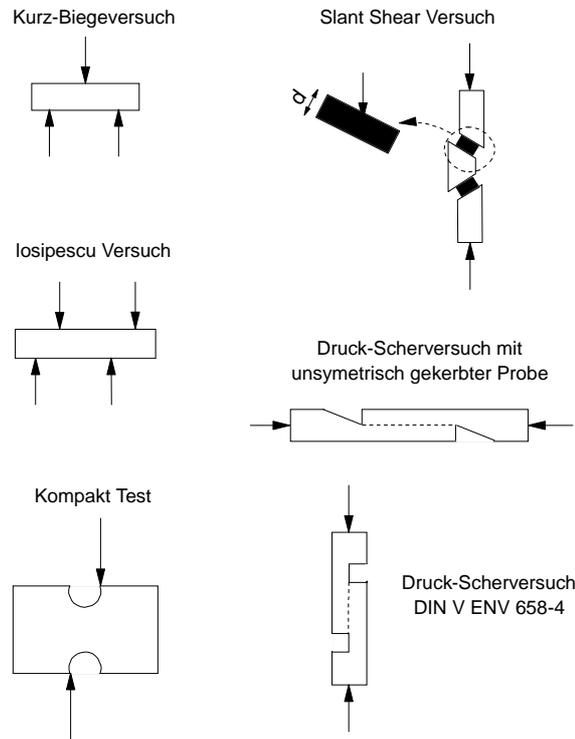


Abb. 2.4.2-1: Verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Scherfestigkeit

Die kritische Matrixrißspannung R_c , die maximale Spannung R_{max} und die Restfestigkeit R_t (vgl. Bild 2.4-2) berechnen sich nach Ostertag et al. [83] und Woltersdorf et al. zu [84]:

$$R_c = \left[\frac{6 \cdot \tau \cdot \Gamma_m \cdot V_f^2 \cdot E_f \cdot E_c^2}{V_m \cdot E_m^2 \cdot r} \right]^{1/3} \quad (\text{Gl. 2.4.2-1})$$

$$R_{max} = V_f \cdot \left[\frac{2 \cdot \sigma_0^m \cdot \tau \cdot l_0}{r \cdot (m+2)} \right]^{1/m+1} \cdot \frac{m+1}{m+2} \quad (\text{Gl. 2.4.2-2})$$

$$R_t = V_f \cdot \frac{\left[\frac{l_0 \cdot s_0^m \cdot t \cdot (m+1)}{r} \right]^{1/m+1}}{m+1} \cdot \Gamma \cdot \left(\frac{m+2}{m+1} \right) \quad (\text{Gl. 2.4.2-3})$$

V ist der Volumenanteil und E der E-Modul jeweils der Faser (f) bzw. der Matrix (m) bzw. des Composites (c), r entspricht dem Radius der Faser, τ ist die übertragene Scherspannung, l_0 gibt die pull-out Länge an, Γ gibt die Oberflächenenergie an und (σ_0, m) sind die Weibullparameter.

Zugversuche von Jenkins [65] mit Variationen der Probengeometrie und des Auswerteverfahrens ergaben die Unabhängigkeit von σ_0 (proportionale Grenze) und eine Abhängigkeit der maximalen Last von der Probengeometrie. Effinger et al. [85] untersuchten das Zugverhalten eines SiC/SiC und eines C/SiC Werkstoffs bis zu Temperaturen von 1650 °C. Das C/SiC Material hat bis zu einer Temperatur von 815 °C eine Zugfestigkeit von 530 MPa, die mit steigender Temperatur bei 1650 °C um 25 % abnimmt. Der SiC/SiC Verbund hingegen hat eine maximale Zugfestigkeit von 286 MPa bei 980 °C, die bei 1480 °C auf 180 MPa abnimmt. Zugspannungs-Dehnungs-Kurven eines C/SiC Verbundes gliedern Camus et al. [86] in drei Bereiche. Der erste Bereich hat eine linear ansteigende Rißanzahl in der Matrix. Es folgt ein gekrümmter Bereich, der durch Rißwachstum und Fasergleiten charakterisiert wird. Im dritten Bereich sind die Kurven linear fallend, da nur noch die Fasern die Last tragen; die Fasern werden bis zum Bruch gedehnt.

Krynicky et al. [87] beschreiben die Rißenstehung im 3 Punkt-Biegeversuch eines SiC verstärkten Glases. Der erste linear elastische Bereich hat keine Risse und keine Schallemissionssignale und wird durch den ersten Matrixriß beendet. Mit zunehmender Spannung kommt es zu Schallemissionssignalen, nicht aber zu weiteren Rissen. Der dritte Bereich ist durch Risse ausgehend von der Faser/Matrix Grenzfläche gekennzeichnet, die ursprünglich unter axialem Druck stand. Die Impulswerte der Schallemissionen nehmen bis zum Probenversagen zu. Ein SiC/SiC (CVI-Verfahren) Werkstoff wurde von Gomina et al. [41] untersucht (3-Punkt-Biegeversuch). Proben, die bei 700 °C getestet wurden, zeigen im Spannungs-Dehnungs-Diagramm einen linear elastischen Bereich, gefolgt von einem pseudo-plastischen Bereich. Wird eine Temperatur oberhalb von 800 °C gewählt, so kommt es direkt nach dem linear elastischen Bereich zum Versagen. Bei Temperaturen, bei denen die Fasern nicht physikalisch oder chemisch angegriffen werden, verschlechtert der unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient von Faser und Matrix die mechanischen Eigenschaften durch innere Spannungen. Allgemein gilt für die Fasereigenspannung σ_f und die Matrixeigenspannung σ_m [63]:

$$\sigma_f = - \frac{E_f \cdot \Delta T \cdot \Delta \alpha}{\left[1 + \frac{E_f \cdot V_f}{E_m \cdot (1 - V_f)} \right]} \quad (\text{Gl. 2.4.2-4})$$

$$\sigma_m = \frac{E_m \cdot \Delta T \cdot \Delta \alpha}{\left[1 + \frac{E_m \cdot (1 - V_f)}{E_f \cdot V_f} \right]} \quad (\text{Gl. 2.4.2-5})$$

$\Delta \alpha$ ist die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix, V ist der Volumenanteil und E gibt den E-Modul an jeweils der Faser (f) bzw. der Matrix (m).

Durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix verursachte Spannungen können 100 MPa erreichen und damit zusätzliche Risse in der Matrix erzeugen [39].

1988 veröffentlichten Barran-Antolin et al. [88] die ersten Ergebnisse von Lanxide Corporation über einen SiC-Faser verstärkten Al_2O_3 Werkstoff. Hierbei wurden SCS-6 (AVCO) Monofilamente und auch Nicalon Fasern unbeschichtet und beschichtet untersucht. Für einen unidirektionalen Werkstoff mit beschichteten Nicalon Fasern wurde bei Raumtemperatur im 4-Punkt-Biegeversuch eine Festigkeit von 997 MPa und für beschichtete SCS-6 Fasern eine Festigkeit von 785 MPa ermittelt. Unbeschichtete Fasern (Nicalon oder SCS-6) ließen den Verbundwerkstoff bei ca. 150 MPa spröde versagen. Weitere Untersuchungen an Du Pont Lanxide Materialien wurden von Fareed et al. [85, 89] an einem $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und einem SiC/AlN durchgeführt. Der SiC/AlN Werkstoff wurde wie das $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hergestellt mit dem Unterschied, daß die Aluminium Reaktion in einer N_2 -Atmosphäre stattgefunden hat. Die SiC-Fasern wurden in einem 12 h Satin Gewebe eingelegt, so daß es einen Verstärkungsunterschied zwischen 0° und 90° -Richtung ergab. Dies ist auch in den Festigkeitswerten des $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Werkstoffs, ermittelt im 4-Punkt-Biegeversuch, zu erkennen, bei dem die Festigkeit in der weniger verstärkten Richtung um ca. 80 MPa geringer ist. Die Festigkeit bei Raumtemperatur beträgt ca. 480 MPa, bei 1000°C ca. 400 MPa und bei 1200°C noch 350 MPa. Auslagerungsversuche von 24 h und 100 h bei 1200°C ergaben nur geringfügige Festigkeitsverluste. Sowohl im Anlieferungszustand als auch bei 1200°C beginnt ab einer Spannung von ca. 150 MPa Rißbildung in der Matrix; dieser Vorgang ist in den Spannungs-Dehnungs-Kurven zu erkennen. Bis es zu Rißbildung kommt, sind die Kurven linear. Die Proben haben nach

der Maximallast noch eine Restfestigkeit. Das wird durch einen Faser pull-out an der Bruchfläche deutlich, d. h. die Faser/Matrix Grenzfläche ist nicht zu stark ausgebildet.

Llorca et al. [90] untersucht unter anderem einen SiC/SiC und einen SiC/Al₂O₃ Verbundwerkstoff im 3-Punkt-Biegeversuch mit einem Auflagerabstand von 50 mm. Die Proben wurden mit einer 2 mm tiefen Kerbe mit einem Kerbradius von 150 µm versehen. Die Fasern des SiC/Al₂O₃ Werkstoffs sind mit einer BN-Schicht und einer SiC-Schicht versehen. Tests bei Raumtemperatur des SiC/SiC mit einer C-Beschichtung zeigen einen geringen Faser pull-out, während bei 1200 °C die Bruchoberfläche flach ist. Dies ist bei C-Beschichtungen häufig der Fall, da sich die C-Beschichtung ab 500 °C verflüchtigen kann. Es entsteht ein Spalt zwischen SiC-Faser und SiC-Matrix, in dem sich eine SiO₂-Glasphase bildet. Diese Glasschicht führt zu einer festen Faser/Matrix Bindung. Mit besseren Interface Schichten wie z. B. BN kann dieser Mechanismus zu höheren Temperaturen hin verschoben werden. Die SiC-Beschichtung des SiC/Al₂O₃ schützt die BN-Beschichtung vor frühzeitiger Borglasbildung. Bruchflächen dieses Verbundes zeigen einen Faser pull-out zwischen SiC-Faser und SiC-Beschichtung. Celemin et al. [91] beschreiben die Rißbildung und Risse des SiC/Al₂O₃, wobei einige Risse schon im Anlieferungszustand vorhanden sind. Während des Abkühlens nach dem Herstellungsprozeß kommt es durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Faser ($3 \cdot 10^{-6}$ 1/K), CVI-SiC Beschichtung ($6 \cdot 10^{-6}$ 1/K) und Matrix ($8 \cdot 10^{-6}$ 1/K) zu thermisch bedingten Spannungsrissen. Diese Risse werden von der SiC-Beschichtung abgelenkt, so daß diese intakt bleibt und die Fasern vor Sauerstoffangriff geschützt werden. Bruchflächen von Proben, die bei 1200 °C im 3-Punkt-Biegeversuch gebrochen sind, weisen einen geringeren Faser pull-out auf als Proben, die bei Raumtemperatur getestet wurden. Die gekerbten Proben zeigen bei 1200 °C leichte Reaktionen in Kernnähe zwischen den Fasern und der Matrix, d. h. es kommt zu einer festen Bindung und damit zu einem spröden Versagen dieser Fasern. Bei weiteren Untersuchungen an diesem Material im Vergleich zu einem SiC/SiC Verbundwerkstoff mit C beschichteten Nicalon Fasern konnte die Überlegenheit des SiC/Al₂O₃ Werkstoffs gezeigt werden. Dabei sank die Festigkeit des SiC/SiC Werkstoffs (3-Punkt-Biegeversuch) von 450 MPa auf 200 MPa nach einstündiger Auslagerung bei 1200 °C. Bei längeren Auslagerungszeiten bis zu 100 h blieb die Festigkeit nahezu konstant. Der SiC/Al₂O₃ Werkstoff mit ähnlichen Anlieferungsfestigkeiten hatte nach

einstündiger Auslagerung noch eine Festigkeit zwischen 300 und 350 MPa. Auch bei diesem SiC/Al₂O₃ Werkstoff bleibt die Festigkeit nach 100 h Oxidation nahezu konstant. Die zusätzliche SiC-Beschichtung auf der BN-Schicht der SiC-Fasern wurde gewählt, da das SiC einen guten Oxidationswiderstand und gute thermische Stabilität hat, um die BN-Schicht vor dem Sauerstoff in der porösen Al₂O₃-Matrix zu schützen [92]. Auswertungen der Grenzflächeneigenschaften anhand von Hystereseschleifen haben gezeigt, daß der Gleitwiderstand eines SiC/Al₂O₃ Werkstoffes ähnlich dem SiC/CAS (Calcium Aluminium Silicat) Material ist und das Bindungsverhalten eher einem SiC/SiC Verbundwerkstoff entspricht [93].

2.4.3 Ermüdungsversuche

Das Verhalten der Fasern während der Ermüdungsversuche kann unter bestimmten Bedingungen mit dem bei den Temperaturwechselversuchen verglichen werden. Bei beiden Versuchsarten kommt es durch Unterschiede in Elastizität und Ausdehnungskoeffizienten in Faser und Matrix zu Reibungseffekten entlang der Faser/Matrix Grenzfläche und damit zur Schwächung der Grenzfläche. Im folgenden werden einige Details von Ermüdungsversuchen dargestellt. Bei zyklischen Beanspruchungen wird die Faser/Matrix Grenzfläche besonders stark durch die Hin- und Herbewegung der Fasern, jeweils unter Zug- bzw. Druckbelastung, beansprucht. Dies wird durch einen Festigkeitsabfall nach Ermüdungsversuchen auch bei niedrigen Belastungsniveaus deutlich.

Ein 1-d und ein 2-d SiC verstärkter SiC Verbundwerkstoff wurde von Rouby et al. [94] auf Ermüdung untersucht. Das Versagensverhalten wurde in drei Gruppen eingeteilt: Sofortbrüche, Ermüdungsbrüche und Durchläufer, d. h. Proben die nach 10⁶ Zyklen nicht versagt haben. Während des Zyklierens werden von den Hystereseschleifen die E-Moduli zu Beginn und am Ende der Be- und Entlastung aufgenommen, wobei die zwei Werte beim oberen Umkehrpunkt (E_{eb} , E_{ae}) für die Ermüdung signifikant sind (Bild 2.4.3-1).

Schädigungen entstehen während des Zyklierens auf zwei Arten. Während der Ermüdungsversuche kommt es im ersten Zyklus zu Matrixrissen und einigen Faserbrüchen. In den nachfolgenden Zyklen ist die Anzahl von neuen Matrixrissen gering. Die zweite Art wird durch die mechanische Reibung zwischen Faser und

Matrix während des Zyklierens verursacht. Wird das Material gezogen, so verformen sich die Fasern weniger als die Matrix. Auch bei der Entlastung bilden sich die Fasern langsamer zurück als die Matrix, so daß es zu großen Reibungseffekten kommt. Die Einflüsse der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten reduzieren dadurch die Grenzflächenreibung τ_i . Dies bedeutet, daß das Interface geschädigt wird und die mechanischen Eigenschaften durch einen steigenden Anteil an Faserbrüchen schlechter werden. Reynold et al. [95] erkennen eine Proportionalität in den Änderungen der Spannungs-Dehnungs-Diagramme und den Änderungen der Grenzflächenreibspannung. Sobald es zu einer Sättigung an Matrixrissen kommt, werden die Hystereseschleifen enger und die Grenzflächenreibspannung sinkt. Im ungesättigten Zustand kommt es zu einer Vergrößerung der Hystereseschleifen; dies erklärt die breiten Hystereseschleifen zu Beginn des Zyklierens.

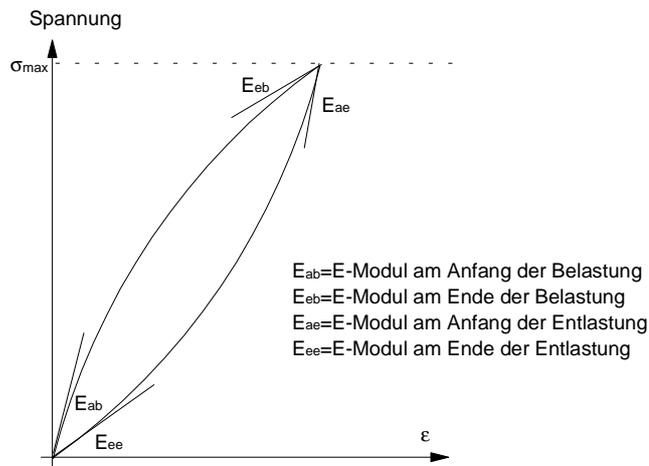


Abb. 2.4.3-1: Verschiedene E-Moduli während Ermüdungsversuche

3 Untersuchter Werkstoff: SiC/Al₂O₃

3.1 Materialbeschreibung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein SiC/Al₂O₃ Faserverbundwerkstoff (Firma Du Pont Lanxide, Newark, Delaware, USA) untersucht. Der Werkstoff stellt eine Kombination dar aus nichtoxidischen Fasern und einer oxidischen Matrix.

Als SiC Fasern wurden Hi-Nicalon Fasern der Firma Nippon Carbon Industry verwendet. Die Eigenschaften dieser Fasern sind in *Kap. 2.2.1* beschrieben. Die Fasern, die einen mittleren Durchmesser von 14 µm aufweisen, sind zweifach beschichtet. Die untere Schicht ist eine ca. 0,3 µm dicke Pyro C-Schicht auf der die zweite Schicht aus dem gleichen Material wie die Faser, β-SiC, aufgebracht ist. Diese zweite Schicht ist zwischen 3 und 4 µm dick, so daß die gesamte Faser im Mittel einen Durchmesser von ca. 20 µm hat. Die Pyro C-Schicht wurde auf die einzelnen Fasern mit dem CVD-Verfahren aufgebracht, während die SiC-Schicht in das Faserbündel mittels des CVI-Verfahrens aufgetragen wurde.

Die Matrix des Faserverbundwerkstoffs besteht aus Aluminiumoxid, Al₂O₃. Der Verbundwerkstoff wurde nach dem Dimox-Verfahren hergestellt, das von der Firma Du Pont Lanxide entwickelt und patentiert wurde (*vgl. Kap. 2.1.4*). Herstellungsbedingt enthält die Matrix noch Zusätze von Mg, Si, Fe und Ca. Diese Zusätze sollen während des Herstellungsprozesses den Sauerstofftransport erleichtern und den Schmelzpunkt von Aluminium senken.

Die einzelnen Lagen des Geleges bestehen aus einem 8 h (harness) Satingewebe. Die Faserbündel sind jeweils 0°/90° zu den Seitenflächen angeordnet. Acht solcher gewobenen Lagen übereinander gelegt, bilden das Gelege des zu untersuchenden Verbundkörpers. Bild 3.1-1 zeigt den schematischen Aufbau und die Abmessungen des Materials.

Für die nachfolgende mechanische und mikrostrukturelle Charakterisierung des Materials und seines Verhaltens während und nach oxidativer Behandlung standen Proben mit den Abmessungen 50 mm · 4 mm · 2,7 mm zur Verfügung.

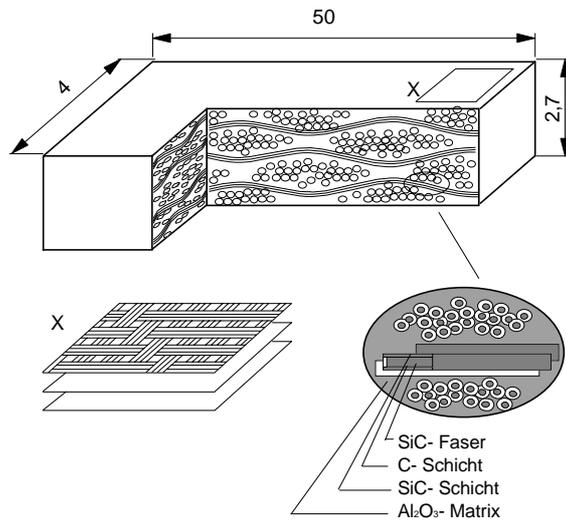


Abb. 3.1-1: Schematischer Aufbau des SiC/Al₂O₃ Faserverbundwerkstoffs

Bild 3.1-2 zeigt eine Übersichtsaufnahme des Materials, das im Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen wurde. Deutlich sind die 0 °-Faserbündel (im Bild horizontal) und die 90 °-Faserbündel (geschnittene Fasern) in ihrer Al₂O₃-Matrix zu erkennen. Im Detailbild 3.1-3 ist eine thermisch geätzte Probe (1 h bei 1350 °C in Stickstoffatmosphäre) zu sehen. Es sind die zwei Beschichtungslagen C und SiC um die SiC-Fasern und die Al₂O₃-Matrix, in den Zwischenräumen der Faserbündel, gut zu erkennen.

In Bild 3.1-4 sind die Körner der Al₂O₃-Matrix an einer geätzten Probe dargestellt. Die Streuung der Durchmesser der Al₂O₃-Körner ist vergleichsweise groß, so daß nur ein ungefährender Durchmesser von ca. 10-20 µm angegeben werden kann. Im rechten oberen Viertel der REM-Abbildung (2) ist noch metallisches Al als helle Phase zu sehen, in der linken Hälfte (1) ist deutlich die Porosität der Matrix zu erkennen. Bild 3.1-5 zeigt eine Vergrößerung der Matrix einer ebenfalls geätzten Probe, an der die plattenförmige Mikrostruktur des Al₂O₃ zu erkennen ist.

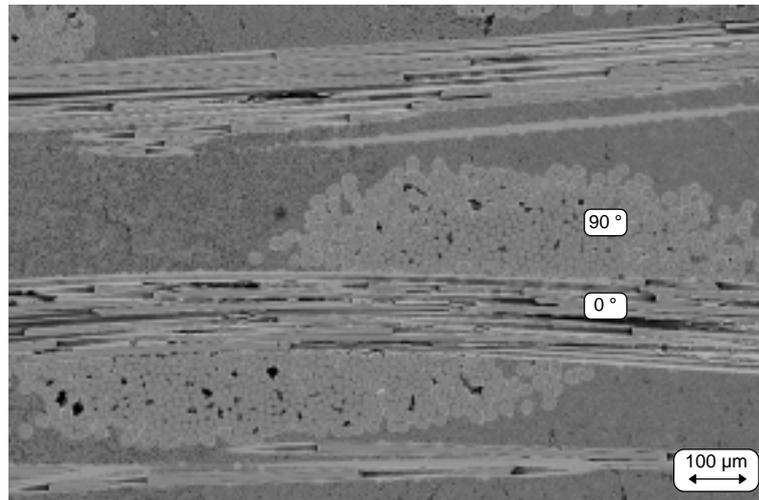


Abb. 3.1-2: Übersichtsaufnahme des SiC/Al₂O₃ Faserverbundwerkstoffs

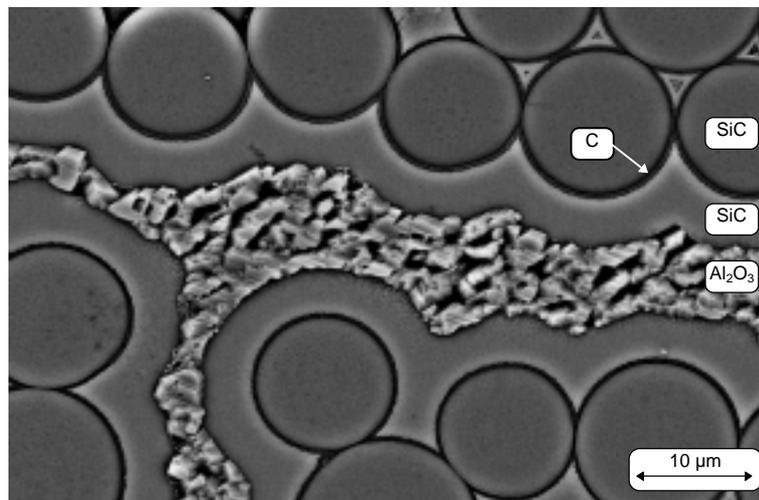


Abb. 3.1-3: Detailaufnahme einer geätzten SiC/Al₂O₃ Probe

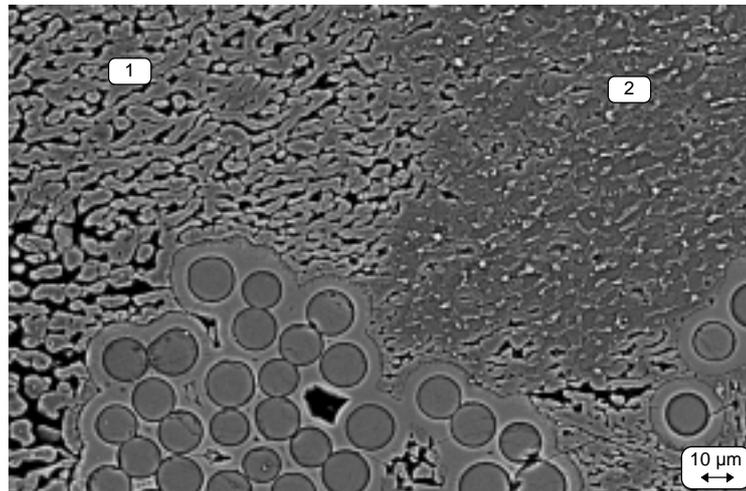


Abb. 3.1-4: Faserbündel mit Matrix einer geätzten SiC/Al₂O₃ Probe
1: poröse Matrix; 2: Matrix mit nicht reagiertem Aluminium

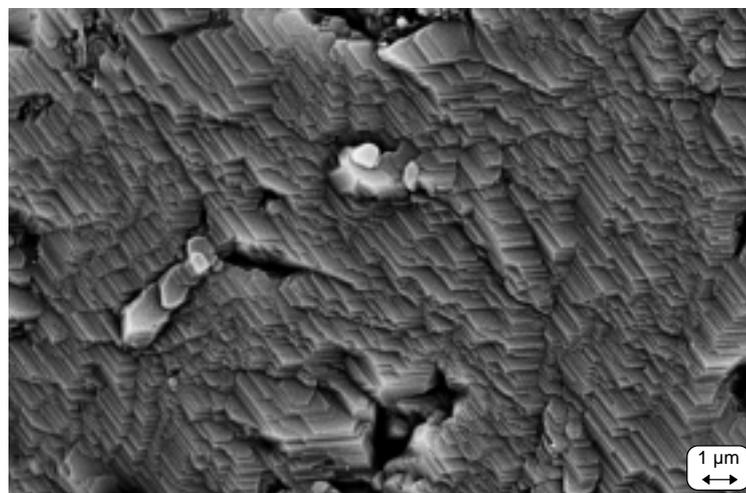


Abb. 3.1-5: Plattenförmige Al₂O₃-Matrix einer geätzten SiC/Al₂O₃ Probe

Durch das Dimox-Verfahren bleibt im Material eine Restporosität zurück. Mit Hilfe des Wassereindringverfahrens nach DIN V ENV 1389 wird eine offene Porosität zwischen 6 und 7 % ermittelt, je nachdem wie die Biegeprobe getrennt wurde. Dies

entspricht den Werten zwischen 6 und 10 % in der Literatur [89, 96]. Durch die 8 h Satin Anordnung und die Inhomogenität der Matrix kommt es zu unterschiedlichen Faser- und Matrixanteilen in den einzelnen Proben. Der Faservolumenanteil liegt zwischen 40 und 50 %.

Die Rohdichte δ_{Roh} berechnet sich wie folgt:

$$\delta_{\text{Roh}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \delta_{\text{Luft}} \quad (\text{Gl. 3.1-1})$$

Dabei ist $\delta_{\text{Luft}} = 0,998 \text{ g/cm}^3$ die Dichte der Luft, m_1 das Trockengewicht (Masse der getrockneten Probe), m_2 das Feuchtgewicht (scheinbare Masse der imprägnierten Probe) und m_3 das Naßgewicht (Masse der imprägnierten Probe an Luft).

3.2 Inhomogenitäten im Material

Im Gefüge des Materials sind einige Inhomogenitäten zu erkennen. Diese entstehen in allen Bereichen der Herstellung. Da das Gefüge ein 8 h Satingewebe ist und die Proben nur eine Querschnittsfläche von $2,7 \text{ mm} \cdot 4 \text{ mm}$ haben, sind die einzelnen Proben durch ihr Gelege leicht unterschiedlich. Für das 8 h Gewebe bedeutet dies, daß etwa alle 6 mm wieder die gleiche Struktur auftritt, hierdurch sind die Seitenflächen der Proben meistens unterschiedlich. Durch die Gewebestruktur kommt es auch zu relativ großen länglichen Poren, die einige Millimeter lang sein können.

Die Faserdurchmesser sind nicht gleich. Im Bild 3.2-1 ist z. B. eine Faser mit einem Durchmesser von ca. $65 \mu\text{m}$ zu sehen (Pfeil), d. h. ungefähr 5-mal so groß wie der mittlere Faserdurchmesser, der von der Fa. Nippon Carbon mit $14 \mu\text{m}$ angegeben wird.

Eine weitere Inhomogenität wird durch die Zusätze (Magnesiumoxid, Eisenoxid und Calciumoxid) bewirkt, die für den Herstellungsprozeß notwendig sind. Diese Zusätze sind vorwiegend innerhalb der Faserbündel konzentriert. Der restliche Anteil an freiem Aluminium, das während der Herstellung nicht reagiert hat, ist ebenfalls als helle Phase im Faserbündel zu erkennen (Bild 3.2-2). Durch ihren geringen Anteil

und die relativ homogene Verteilung im Material ist das Rest-Aluminium nur schwer zu detektieren und zu quantifizieren.

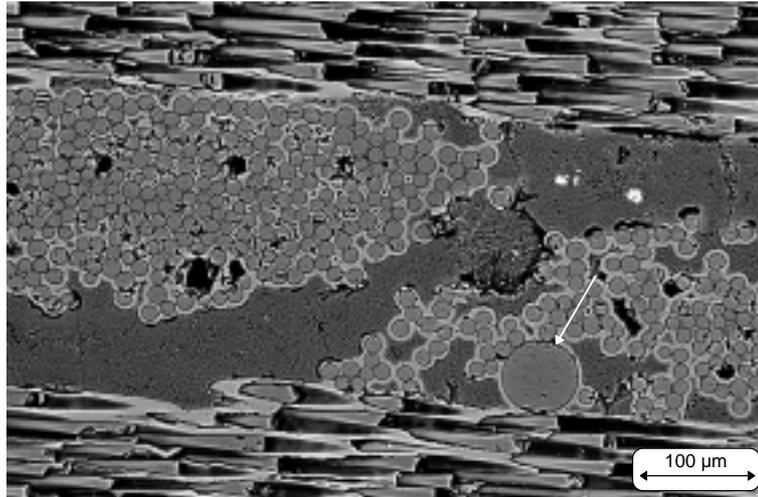


Abb. 3.2-1: Inhomogenitäten in dem Faserdurchmesser

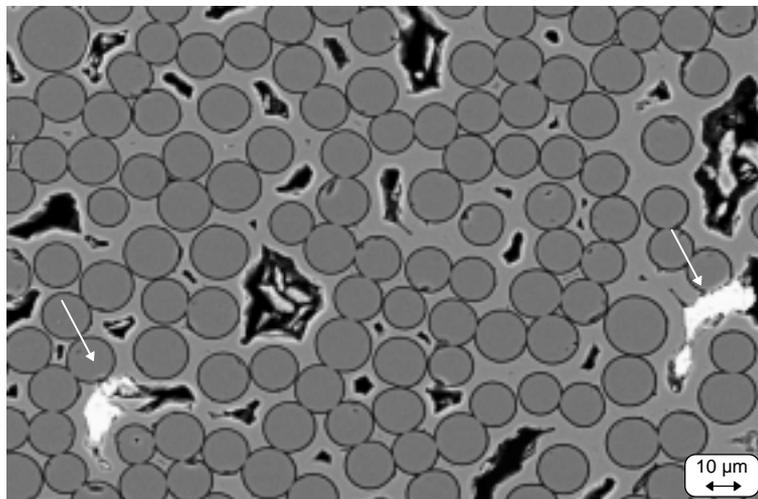


Abb. 3.2-2: Anteile von nicht reagiertem Aluminium in dem Faserbündel

In manchen Bereichen können Beschichtungsfehler detektiert werden. Bild 3.2-3 zeigt eine ungleiche SiC-Beschichtungsdicke mit einer Größe von bis zu 200 µm anstelle der normalen 4 µm.

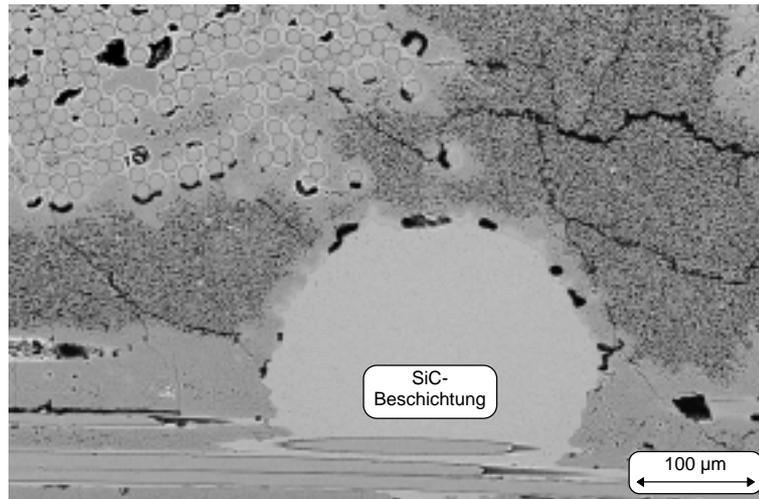


Abb. 3.2-3: Beschichtungsfehler der SiC-Faser

4. Experimentelle Durchführung

Die Experimente sind in zwei Gruppen zu gliedern. Zuerst werden die Proben in verschiedenen Anlagen oxidiert, anschließend werden verschiedene mechanische Kennwerte in Abhängigkeit von der Vorbehandlung bestimmt.

4.1 Oxidationsanlagen

4.1.1 Zyklische Oxidationsanlage

Zur Simulation von thermomechanischen Beanspruchungen, wie sie z. B. in Flugzeugturbinen auftreten, wurde eine Anlage zur zyklischen Oxidation konzipiert und aufgebaut. Ziel war es, mit dieser Anlage sowohl die Simulation von zyklischer als auch von statischer Oxidation durchzuführen. Gefordert wurde ein automatischer Betrieb zur Durchführung der zyklischen Versuche über mehrere 100 h gleichzeitig mit mehreren Proben. Im zyklischen Betrieb soll vor allem das Thermoschockverhalten des Werkstoffs untersucht werden.

Bild 4.1.1-1 zeigt den schematischen Aufbau der gesamten Anlage [97]. Das Grundgerüst der Versuchsanlage bildet ein aus Aluminiumprofilen gebauter Rahmen. Ein weiterer Hauptbestandteil dieser Anlage ist ein feststehender Einzonenofen der Firma Gero Typ HTRV. Ausgestattet mit Kanthal-Super-Heizelementen für vertikalen Betrieb erreicht er eine maximale Temperatur von 1600 °C. Das einseitig geschlossene Arbeitsrohr ist fest mit dem Flansch des Ofens verbunden. An den Ofen ist das Kühlsystem und die Verfahreinrichtung für die Proben angebaut.

Die Verfahreinrichtung muß einen Hub von bis zu 1000 mm Höhenunterschied fahren und ein Gewicht von bis zu 2000 g bewegen. Das Probengestell, bestehend aus 3 offenen Rohren, ist hängend an dem oberen wassergekühlten Flansch der Verfahreinrichtung befestigt. Durch die offenen Rohre wird im Betrieb Luft zugeführt. Die Luftzufuhr ist stufenlos zwischen 0-50 l/min regelbar. Zusätzlich haben die Rohre am unteren Ende je einen Schlitz, um die untere Probenplatte zu fixieren. Mit Hilfe von Distanzhülsen aus Al_2O_3 von wählbarer Länge, werden mehrere gelochte Platten eingelegt, die zur Fixierung der Proben dienen. Da das Gestänge im Betrieb den gleichen Belastungen ausgesetzt wird wie die zu prüfenden Proben, wurde für die

Rohre drucklos gesintertes SiC und für die Halteplatten rekristallisiertes SiC gewählt. Es können mit dieser Konstruktion gleichzeitig 15 Proben im heißen Bereich des Ofens behandelt werden.

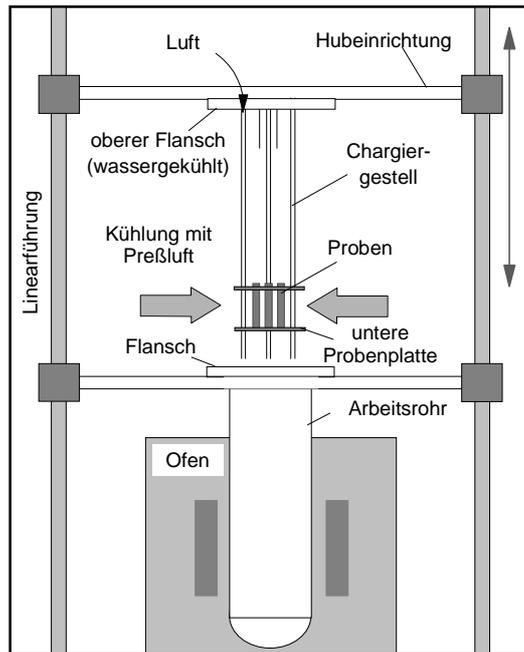


Abb. 4.1.1-1: Schema der zyklischen Oxidationsanlage

Die Kühleinrichtung für die Proben ist oberhalb des Ofens angeordnet. Ein schwenkbarer geteilter Kreisring, an dessen Segmente je 4 geschlitzte Rohre verteilt sind, dient als Blaseinrichtung. [Bild 4.1.1-2](#) zeigt den schematischen Aufbau der Kühleinrichtung mit dem Probengestänge. Zentral ist ein Thermoelement angeordnet. Das Thermoelement gibt die tatsächliche Temperatur im Probenbereich wieder. Durch die Verwirbelung der Preßluft an den Schlitzten werden die Proben gleichmäßig abgeschreckt. Die Blaseinrichtung wird, wie auch die Verfahreinrichtung, pneumatisch betätigt. Um Konvektionswärmeverluste des Ofens während des Abkühlens zu minimieren, wird die untere Probenhalterplatte nicht über die Oberkante des Arbeitsrohres herausgefahren. Das [Bild 4.1.1-3](#) zeigt die reale Ausführung des Kühlsystems und der Linearführung im Gestell.

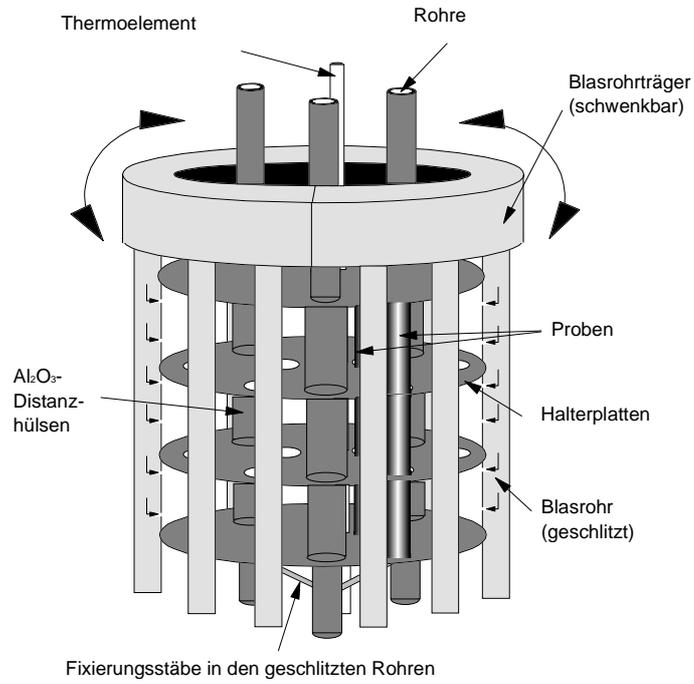


Abb. 4.1.1-2: Kühleinrichtung und Probengestänge der zyklischen Oxidationsanlage

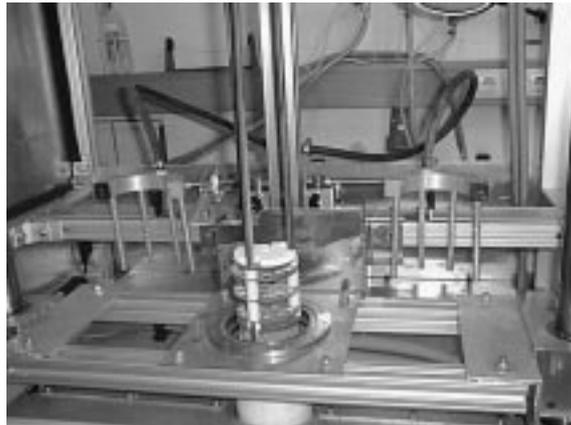


Abb. 4.1.1-3: Foto der zyklischen Oxidationsanlage

Die Steuerung der Anlage wird mittels einer speicherprogrammierbaren Steuerung SPS durchgeführt. Mit Hilfe dieses Programms konnten Langzeitversuche automatisch gefahren werden, d. h. sicherheitstechnische Details wurden kontrolliert, Haltezeiten im Ofen und Abkühlzeiten mit Preßluft konnten eingestellt werden. Im Grundmenü wurden einmalig die Haltezeit im Ofen und die Abkühlzeit eingegeben, während später nur noch die gewünschte Zyklanzahl anzugeben ist. Störungen werden durch Kontrolleuchten angezeigt. Gleichzeitig ist das Programm so aufgebaut, daß bei jeder größeren Störung (Ausfall von Druckluft oder Kühlung, Überschreitung der vorgegebenen Ein-/Ausfahrtzeiten), die länger als 100 s andauert, die Proben automatisch aus dem Ofen herausfahren.

Dieser Automatikbetrieb mit SPS Steuerung eignet sich besonders für die zyklischen Tests, während statische Versuche im Handbetrieb gefahren werden. Im Handbetrieb wird die programmierte Steuerung umgangen und damit der Ablauf mit allen Funktionen direkt angesteuert. Da für den statischen Betrieb die Proben nur einmalig hinein- und herausfahren, ohne zwischenzeitlich abgekühlt zu werden, ist für diesen Versuchstyp der Handbetrieb am sinnvollsten. Beim statischen Versuchsbetrieb, kühlen die Proben durch Konvektion in Umgebungsluft ab.

Unter dem Begriff zyklischer Versuchsbetrieb werden sich wiederholende Zyklen von je einer Stunde verstanden. Diese Zeitspanne simuliert den Betrieb von Turbinen für Kurzstreckenflüge. Jeder Zyklus besteht aus einer Oxidationszeit von 55 min im Ofen und einer anschließenden gezielten Abkühlzeit von 5 min. Dies bedeutet, daß die Proben mit dem Gestänge nach 55 min automatisch aus dem Ofen herausfahren, die Kühleinrichtung in Position klappt und die Proben 5 min mit Preßluft abgekühlt werden. Danach fährt das Gestänge mit den Proben wieder automatisch in den Ofen.

Um die Reaktionen an den Proben zu charakterisieren, werden die Proben – ob statisch oder zyklisch oxidiert – in bestimmten Intervallen (z. B. 20 h) gewogen und die relative Massenänderung in % berechnet. Insgesamt ist die Temperaturwechselbelastung bei zyklischen Versuchen sowohl durch die 20-mal häufigere Abkühlung als auch durch die schnellere Abkühlung stärker.

Der Unterschied der 2 Prüfmethode(n) (statisch - zyklisch) liegt in der Abkühlgeschwindigkeit. Bild 4.1.1-4 zeigt die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten von

1200 auf 200 °C. Während bei konvektiver Abkühlung (statischer Betrieb) nach ca. 11 Minuten 200 °C erreicht werden, dauert es bei Abkühlung mit Preßluft (zyklischer Betrieb) ungefähr 3 Minuten. Diese Abkühlgeschwindigkeit wird im Zentrum der Probenhalterung gemessen; die Probenoberfläche, die sich direkt an der Blaseinrichtung befindet kühlt bedeutend schneller ab.

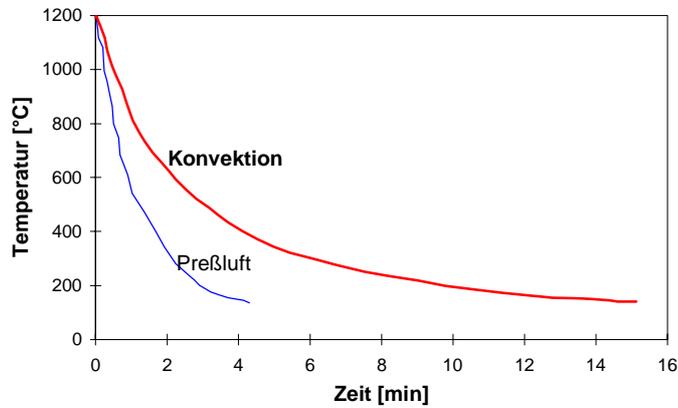


Abb. 4.1.1-4: Vergleich der Abkühlgeschwindigkeiten im Zentrum der Probenhalterung

4.1.2 Thermogravimetrische Analyse

Ziel der thermogravimetrischen Analyse (TGA) ist die kontinuierliche Bestimmung der Massenänderung während des Aufheizvorgangs und in den ersten Stunden bei erhöhter Temperatur. In diesen Stunden laufen die stärksten und entscheidenden Reaktionen ab. Die TGA ist vorwiegend für den Kurzzeitbetrieb bis zu 10 h ausgelegt, da sonst die Drift der Anlage bei längeren Zeiten zu Problemen führt.

Die Untersuchungen wurden mit einer TGA Modell TG 409 E der Firma Netzsch Gerätebau durchgeführt. Die Proben wurden in Al_2O_3 -Behältern in die Thermowaage eingebaut. Nachteilig war bei dieser Anlage die relativ schlechte Auflösung der Waage und die ungenaue Meßdatenerfassung mittels Schreiber.

Weitere Untersuchungen wurden am Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe IKTS in Dresden durchgeführt. Es wurde das

Ausgasverhalten des SiC/Al₂O₃ Verbundwerkstoffs zwischen Raumtemperatur und 1200 °C mittels Thermogravimetrie-Emissionsgasthermoanalyse in einem Analysegerät STA 429 KS 403/3 der Firma Netzsch Gerätebau und mit einem angeschlossenen Massenspektrometer des Typs QMG 421 der Firma Balzer sowohl unter strömender Luft als auch unter strömendem Helium-Sauerstoffgemisch untersucht. Damit konnten mögliche Abdampfprodukte nachgewiesen und mögliche Oxidationsreaktionen identifiziert werden.

4.2. Mechanische Prüfung

4.2.1 Biegeprüfung

Grundlagen für die mechanische Prüfung bei Raumtemperatur ist die DIN V ENV 658 „Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur“. In Teil 3 (Bestimmung der Biegefestigkeit) und Teil 5 (Bestimmung der Scherfestigkeit im 3-Punkt-Biegeversuch mit kurzem Auflagerabstand) sind die Randbedingungen erfaßt. In DIN V ENV 12789 sind die entsprechenden Randbedingungen im Hochtemperaturbereich angegeben. Den prinzipiellen Anlagenaufbau für die Biege- und Scherversuche zeigt [Bild 4.2.1-1](#). Die Dehnung wurde mit Hilfe eines induktiven Wegaufnehmers, der an der Unterseite mittig zwischen den Auflagern anliegt, ermittelt.

Die Proben wurden im Anlieferungszustand und nach der jeweiligen Oxidationsbehandlung im 3-Punkt-Biegeversuch getestet. Dabei wurden sowohl Versuche mit einem Auflagerabstand von 40 mm zur Bestimmung der Biegefestigkeit als auch mit einem Auflagerabstand von 15 mm zur Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit (ILS) durchgeführt. Der relativ kurze Auflagerabstand von 40 mm für die Biegeprüfung wurde anhand der zur Verfügung stehenden Probenlänge von 50 mm gewählt. Dies entspricht zwar nicht der DIN, aber es konnte auch so gezeigt werden, daß die Proben durch reine Biegung versagten (*vgl. Kap. 5.2.1*).

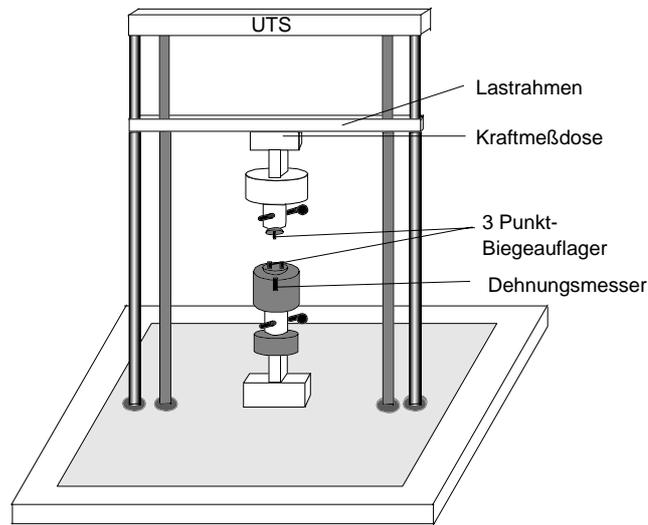


Abb. 4.2.1-1: Universalprüfstand für Biege- und Scherversuche

Das Kräftegleichgewicht über die Dicke unterhalb des oberen Auflagers für Biegeprüfung und Scherprüfung ist in [Bild 4.2.1-2](#) dargestellt. Unter dem oberen Auflager herrschen bei Beanspruchung Druckspannungen und auf der gegenüberliegenden Seite Zugspannungen. Während die Biegespannung σ linear zur Zugseite zunimmt, verläuft die Scherspannung τ parabelförmig mit maximaler Spannung in der Mitte der Probe. Die Gleichungen lauten in Abhängigkeit von y [98]:

$$\sigma(y) = \frac{M_b}{W_b} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{b \cdot h^3} \cdot y \quad (\text{Gl. 4.2.1-1})$$

$$\tau(y) = \frac{F}{I_b} \int_y^{\frac{h}{2}} y \cdot dA = \frac{3 \cdot F}{4 \cdot b \cdot h} \left[1 - 4 \left(\frac{y}{h} \right)^2 \right] \quad (\text{Gl. 4.2.1-2})$$

mit: Biegemoment $M_b = \frac{F \cdot l}{4}$, Widerstandsmoment $W_b = \frac{I_b}{y}$ und

$$\text{Flächenträgheitsmoment } I_b = \frac{b \cdot h^3}{12}$$

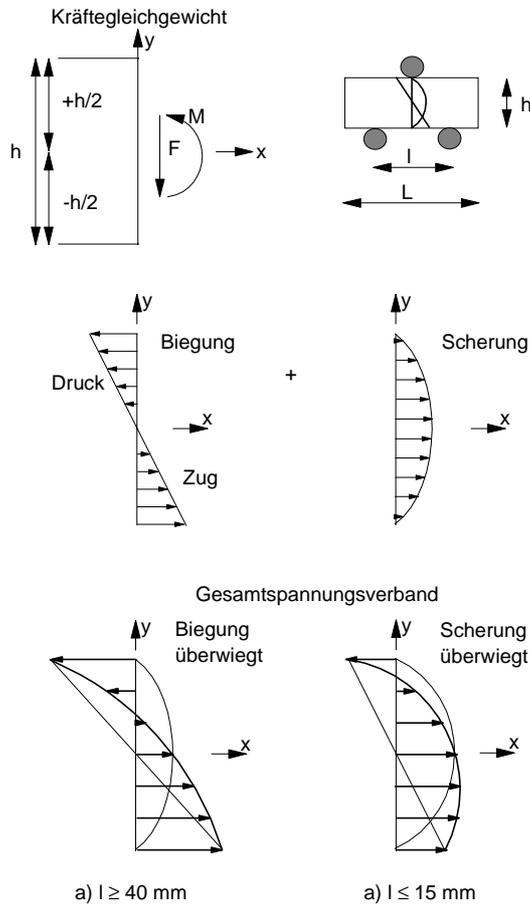


Abb. 4.2.1-2: Kräftegleichgewicht für Biege- und Scherversuch

Bei einem Auflagerabstand von 40 mm für die Biegeprüfung ist der überlagernde Scheranteil vernachlässigbar. Bei einem Auflagerabstand von 15 mm für die Scherprüfung ist noch ein Biegeanteil vorhanden (vgl. Kap. 5.2).

Die Berechnungen der Biegefestigkeit σ (= Zugspannung an der Randfaser), der interlaminaren Scherfestigkeit τ und der Dehnung ε erfolgen nach folgenden

Zusammenhängen mit $l = h/2$. Die Dehnung wird dabei mit Hilfe der mit dem Wegaufnehmer ermittelten Durchbiegung f_m berechnet:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (\text{Gl. 4.2.1-3})$$

$$\tau = \frac{3 \cdot F}{4 \cdot b \cdot h} \quad (\text{Gl. 4.2.1-4})$$

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot f_m \cdot h}{l^2} \quad (\text{Gl. 4.2.1-5})$$

F entspricht der Kraft, b ist die Breite, h die Höhe der Probe, l ist der Auflagerabstand und f_m gibt die Durchbiegung an.

Für die korrekte Bestimmung der Festigkeit ist es notwendig, die Proben senkrecht zu den Auflagerrollen auszurichten. Da die Proben parallel zur Richtung der Verstärkungsfasern getrennt wurden, bedeutet dies eine Orientierung der Fasern senkrecht zur Belastungsrichtung. Da Verschiebungen der Faserbündelorientierung in den Faserlagen auftreten, ergeben sich z. B. beim 8 h Satin Gelege Abweichungen bis zu 10° zueinander.

Die Geschwindigkeit der Lastaufbringung wurde nach DIN ENV 658 so gewählt, daß ein deutlicher Riß durch die Probe nach einer Minute zu sehen war, bzw. ein deutlicher Lastabfall zu erkennen war. Dies entspricht einer Geschwindigkeit von 0,04 mm/s. Ein Teil der Versuche wurde beendet bevor die Proben ganz durchgebrochen waren, um den Rißverlauf und eventuelle Delaminationsvorgänge untersuchen zu können.

Die Biegeversuche bei Raumtemperatur wurden auf einer Universalprüfmaschine UTS 10T und im Hochtemperaturbereich auf einer Instron Typ 1362 durchgeführt. An letzterer konnte ein klappbarer Ofen um die Auflager angebracht werden. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ und einer anschließenden Haltezeit von 1 h wurde die gleichmäßige Temperatur der Proben im Probenraum vor dem Versuch gewährleistet. Nach dem Versuch kühlten die Proben im Ofen bis auf Raumtemperatur innerhalb von 3 h durch Konvektion ab.

4.2.2 Push-in Versuche

Ein wichtiger Kennwert für die faserverstärkten Werkstoffe ist die Festigkeit an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix. Zur Bestimmung dieser Festigkeit wurden push-in Versuche mit einem Mikroindenter durchgeführt. Am Institut für keramische Werkstoffe und Bauteile, Universität Bremen, wurde ein Mikroindenter weiterentwickelt, an dem in einfacher Weise die charakteristischen Kennwerte (Grenzflächenenergie Γ_i , Grenzflächenreibungsspannung τ_i) der Faser/Matrix Grenzfläche ermittelt werden können.

Die Versuchsanlage (Bild 4.2.2-1) hat einen stationär angeordneten Mikroindenter und ein stationäres Lichtmikroskop. Der Indenter arbeitet mit einer Vickersspitze, die einen Durchmesser von $6\ \mu\text{m}$ hat. Mit Hilfe einer Linearführung werden die Proben vom Lichtmikroskop zum Indenter und umgekehrt verschoben. Die Probenhalterung wird magnetisch in den Arbeitspositionen fixiert. Die Probe wird im Lichtmikroskop fokussiert, so daß eine bestimmte Faser einer Indenterprüfung unterzogen werden kann. Eine mögliche Drift der Anlage (z. B. durch Erwärmung) kann durch Verschieben der Linearführung in der x- und y-Richtung korrigiert werden [99].

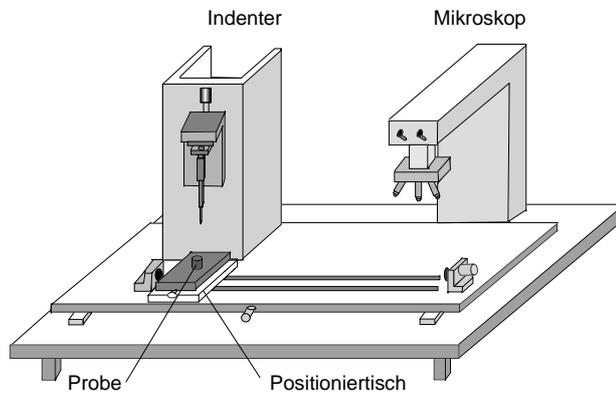


Abb. 4.2.2-1: Schema der Mikroindenteranlage [99]

Der eigentliche Versuch wird durch ein spezielles Programm gesteuert. Mit einer einzustellenden Kraft, die für den untersuchten $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Werkstoff zwischen $0,1\ \text{N}$ und $0,3\ \text{N}$ lag, wird eine Hystereseschleife gefahren und die Daten direkt gespeichert.

Dies bedeutet, daß die einzelne Faser 2-mal belastet und wieder entlastet wird. Die Fläche der Hysterese, die Steigung und gegebenenfalls der Abknickpunkt der Anfangssteigung geben Auskunft über die Ablösekraft der Fasern von der Matrix, die Reibkraft und auch die Festigkeit der Fasern nach einer Oxidationsbehandlung (vgl. Bild 2.4.1-2).

Zur Dokumentation der „gepushten“ Fasern ist das Lichtmikroskop mit einer CCD-Kamera und einem PC verbunden. Damit kann die Lage der einzelnen gepushten Faser im Bündel dokumentiert werden. Nur mit diesen Hilfsmitteln ist es möglich die Faserkurven später einer Faser im Bündel zuzuordnen und damit eine eventuelle Abhängigkeit der Messungen von der Faserlage im Bündel (Rand oder Mitte) zu analysieren.

Aus den Versuchen lassen sich die Grenzflächenreibspannung τ_i und die Grenzflächenbindung, speziell die Grenzflächenenergie Γ_i , bestimmen. Beim klassischen Auswerteverfahren wird eine konstante Reibspannung τ vorausgesetzt. Aufwendiger ist die Herleitung von τ aus dem Coulombschen Gesetz [69]:

$$\tau = \sigma_n \cdot \mu \quad (\text{Gl. 4.2.2-1})$$

μ entspricht dem Reibungskoeffizient und σ_n der Normalspannung, die sich aus der Klammerspannung σ_c und der Querkontraktionsspannung σ_Ω , die durch das Hineindrücken der Faser verursacht wird, zusammensetzt. Im folgenden wird die Querkontraktionsspannung vernachlässigt, d. h. zu Null gesetzt, da eine Auswertung der Tests sonst zu aufwendig geworden wäre.

Wird die Grenzflächenbindung zunächst vernachlässigt und τ als konstant angenommen, kann folgende Beziehung zwischen Netto-Faserverschiebung u und angelegter Last F in Abhängigkeit vom Faserradius r , dem E-Modul der Faser und der Grenzflächenreibspannung τ_i angegeben werden [70, 100]:

$$u = \frac{F^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot r^3 \cdot \tau_i \cdot E_f} \quad (\text{Gl. 4.2.2-2})$$

Zur Ermittlung der Netto-Faserverschiebung wird die zu untersuchende Faser im Vergleich zu einer fest eingebundenen Faser betrachtet. Die Abweichung der

Belastungskurve von der elastischen Geraden ist die gesuchte Größe u (vgl. Bild 2.4.1-2).

Geht man davon aus, daß die gleiche Energiefreisetzungsrate der Grenzflächenenergie während der Grenzflächenablösung entspricht, so ergibt sich ein Korrekturterm in Abhängigkeit von der Grenzflächenenergie Γ_i zur Bestimmung der Faserverschiebung.

$$u = \frac{F^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot r^3 \cdot \tau_i \cdot E_f} - \frac{2 \cdot \Gamma_i}{\tau_i} \quad (\text{Gl. 4.2.2-3})$$

Trägt man die Werte von u über F^2 (Bild 4.2.2-2) auf, stellt sich eine Gerade mit der Anfangssteigung m und dem y -Achsenabschnitt b ein [100]. Dabei ist die Steigung m umgekehrt proportional der Grenzflächenreibspannung τ_i , und aus dem y -Achsenabschnitt b kann die Ablösekraft ermittelt werden.

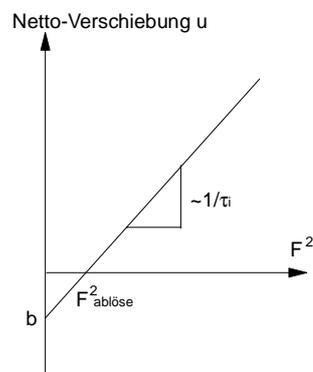


Abb. 4.2.2-2: Bestimmung der Grenzflächenenergie

$$m = \frac{\Delta u}{\Delta F^2} = \frac{1}{4 \cdot \pi^2 \cdot r^3 \cdot E_f \cdot \tau_i} \quad (\text{Gl. 4.2.2-4})$$

$$b = -\frac{2 \cdot \Gamma_i}{\tau_i} \quad (\text{Gl. 4.2.2-5})$$

Während des Versuchs wird mit dem Wegaufnehmer auch die elastische Verformung der Probe und des Versuchsaufbaus sowie das plastische Eindringen des Indenters in die Faser erfaßt. Mit Hilfe einer gleichartigen Probe mit fester Grenzflächenbindung können diese Einflüsse korrigiert werden und der Korrekturterm $\frac{2 \cdot \Gamma_i}{\tau_i}$ experimentell bestimmt werden. Allerdings ist es sehr selten, einen gleichartigen Verbundwerkstoff mit diesen Eigenschaften zu finden. Schon ein anderer Faserdurchmesser würde das Ergebnis verfälschen, da diese Faser eine andere elastische Verformung aufweist. Mit Hilfe einer Faser, die sich nicht von der Matrix abgelöst hatte, konnte jedoch diese Korrektur durchgeführt werden.

Wegen der Schwierigkeiten dieser Auswerteverfahren wird nicht nur eine Belastungskurve, sondern auch eine Hystereseschleife aufgenommen. Dies bedeutet, daß die Faser be-, entlastet und noch ein zweites mal be- und entlastet wird. Die Hystereseffläche ist umgekehrt proportional zu der Grenzflächenreibspannung, aber unabhängig von der Grenzflächenenergie Γ_i , sofern die maximale Last (F_{\max}) mindestens die doppelte Ablöselast ($F_{\text{ablöse}}$) beträgt [101]:

$$A = \frac{F_{\max}^3}{24 \cdot \pi^2 \cdot r^3 \cdot \tau_i \cdot E_f} \quad (\text{Gl. 4.2.2-6})$$

A ist die Hystereseffläche, F_{\max} gibt die maximale Last an, r entspricht dem Faserradius und E_f ist der Faser-E-Modul.

Nicht berücksichtigt wird auch bei diesem Auswerteverfahren die Querkontraktion. Diese wird um so größer, je weiter die Faser in das Material hineingedrückt wird. Durch die Vernachlässigung der Querkontraktion kommt es zwangsläufig zu einer Überschätzung der Grenzflächenreibspannung τ_i .

4.3. Mikrostrukturelle Untersuchungen

Für mikrostrukturelle Untersuchungen wurden vorwiegend drei Verfahren eingesetzt: die Rasterelektronenmikroskopie, die röntgenographische Analyse und die energie-dispersive Röntgenstrahlanalyse.

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM)

Zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials und der oxidierten Zustände von Matrix, Faserbündel und Einzelfasern wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen mit einem REM vom Typ Leo S440 der Firma Leica durchgeführt. Es wurden sowohl die Gefüge der Proben im Anlieferungszustand als auch nach einer mechanischen Prüfung, sei es Biege- oder Scherversuch sowie vor und nach einer Oxidationsbehandlung, charakterisiert. Ferner wurden Rißverläufe und Bruchflächen, speziell der Faserbündel, vor als auch nach einer Oxidationsbehandlung analysiert.

Bevor die Proben im REM untersucht werden konnten, wurden sie mit einer AuPd-Schicht besputtert. Zur Betrachtung der Proben wurde bei hohen Vergrößerungen (bis 50000) zur Untersuchung einzelner Fasern der Sekundärmodus gewählt. Der Rückstreumodus, der den Phasenkontrast erhöht, vermindert die Auflösung (< 10000), so daß hiermit bevorzugt ganze Faserbündel oder andere Gefügeteile untersucht wurden. Zur Bestimmung der Korngröße der Al_2O_3 -Matrix wurden die Proben zusätzlich eine Stunde thermisch bei 1350 °C in Stickstoffatmosphäre geätzt.

4.3.2 Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX)

Energiedispersive Röntgenstrahlanalysen gaben weitere Auskünfte über die Zusammensetzung des Materials. Das verwendete EDX-System der Firma Röntec ist mit dem bereits erwähnten REM gekoppelt.

Das EDX-System erlaubt 3 Möglichkeiten zur Materialanalyse: Punktanalyse, Linienanalyse (Linescans) und Kartierung (Mapping). Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde die Punktanalyse vor allem zur Charakterisierung der Zusätze und zur Überprüfung der Faser- und Matrixzusammensetzung benutzt. Reaktionen während der Oxidationsbehandlung im Faserbündelrand, wurden mit Linescans detektiert. Das Mapping brachte keine weiteren Informationen.

Für die Materialanalyse sind Angaben sowohl in Atomprozent als auch in Massenprozent üblich. Für den zu untersuchenden $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Faserverbundwerkstoff waren folgende chemische Zusammensetzungen für die spätere Auswertung von Bedeutung:

SiC, Al₂O₃, SiO₂ und Mullit = 3 Al₂O₃ · 2 SiO₂

Die Atomgewichte der Elemente sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Si} = 28,066 & \text{C} = 12,011 \\ \text{Al} = 26,962 & \text{O} = 15,999 \end{array}$$

Daraus ergeben sich folgende Atomprozent bzw. Massenprozent:

Zusammensetzung	Atomprozent	Massenprozent
SiC	Si = 50 % C = 50 %	Si = 68,66 % C = 31,34 %
Al ₂ O ₃	Al = 40 % O = 60 %	Al = 52,91 % O = 47,01 %
SiO ₂	Si = 33,3 % O = 66,6 %	Si = 46,73 % O = 53,27 %
3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	Al = 28,57 % Si = 9,52 % O = 61,9 %	Al = 37,98 % Si = 13,18 % O = 48,84 %

Tab. 4.3.2-1: Mögliche Zusammensetzungen des Werkstoffs

4.3.3 Röntgenographische Untersuchung (XRD)

Röntgenographische Untersuchungen lieferten Informationen über den Phasenbestand und die kristallinen Modifikationen der einzelnen Phasen vor und nach einer Oxidationsbehandlung. Die Analysen wurden mit einem Diffraktometer D500 der Firma Siemens durchgeführt. Die einfallende Röntgenstrahlung wird an den Gitterebenen der kristallinen Phasen reflektiert, sofern die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist.

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = \lambda \quad (\text{Gl. 4.3.2-1})$$

d ist der Abstand der Gitterebenen, Θ entspricht dem Bragg'schen Winkel und λ gibt die Wellenlänge an.

Die Messungen erfolgten mit CuK_α-Strahlung in einem Winkelbereich von $15^\circ \leq 2 \cdot \Theta \leq 80^\circ$ mit der Schrittweite von $0,1^\circ$ und einer Meßzeit von 2 s pro Meßpunkt.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie werden die Intensitätspeaks gemessen und den entsprechenden Karteien (Powder Diffraction File PDF) des Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) zugeordnet.

Durch die Inhomogenität des Materials ist bereits im Ausgangsmaterial der SiC-Faseranteil und der Al₂O₃-Matrixanteil von Probe zu Probe unterschiedlich. Dies erschwert die Beurteilung der Quantität neuer Phasen nach einer Oxidationsbehandlung erheblich (*vgl. Kap. 5.1.4*). Eine Textur wurde an den Proben nicht festgestellt.

5. Ergebnisse

Es werden Testergebnisse über das Oxidationsverhalten und der mechanischen Eigenschaften dargestellt.

5.1 Oxidationsverhalten

Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Ergebnisse sollen Aufschluß über das Oxidationsverhalten des SiC/Al₂O₃ Verbundwerkstoffs geben. Ziel der Untersuchungen war die Charakterisierung der Oxidationsvorgänge durch Bestimmung der Massenänderung bei verschiedenen Temperaturen und die Nachuntersuchung der oxidierten Proben.

5.1.1 Thermogravimetrische Analyse

Mit einer Thermowaage wurde der Anfangsbereich der Oxidation charakterisiert, d. h. die Massenänderung während der ersten Oxidationsstunden untersucht. Wie bereits in *Kap. 4.1.2* erwähnt, werden die Proben für diese Versuche in den kalten Ofen eingebracht und dann mit einer Rampe von 10 °C/min auf die entsprechende Endtemperatur aufgeheizt. Diese Endtemperatur wird bis zu 20 h gehalten. Anschließend werden die Proben wieder mit der gleichen Rampe von 10 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Als typische Oxidationstemperaturen wurden 1200 °C und 1300 °C gewählt. Bild 5.1.1-1 zeigt die Massenänderung während des Aufheizvorgangs von 120 min bzw. 130 min und einer Haltezeit von 8 h. Zuerst zeigen die Kurven eine Massenabnahme mit ähnlichen relativen maximalen Massenverlusten der Versuche für 1200 °C und 1300 °C von ca. 1,3-1,4 %. Zum Zeitpunkt des maximalen Massenverlusts haben die Proben eine Temperatur von ca. 600 °C. Mit weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einer massiven Massenzunahme, bis die Proben eine Temperatur von 1200 °C bzw. 1300 °C erreicht haben. Danach zeigen die Kurven einen parabolischen Verlauf, dessen Zuwachs abhängig von der Oxidationstemperatur ist, d. h. die Kurve der bei höherer Temperatur (1300 °C) oxidierten Probe, tendiert zu einem höheren relativen Massenzuwachs.

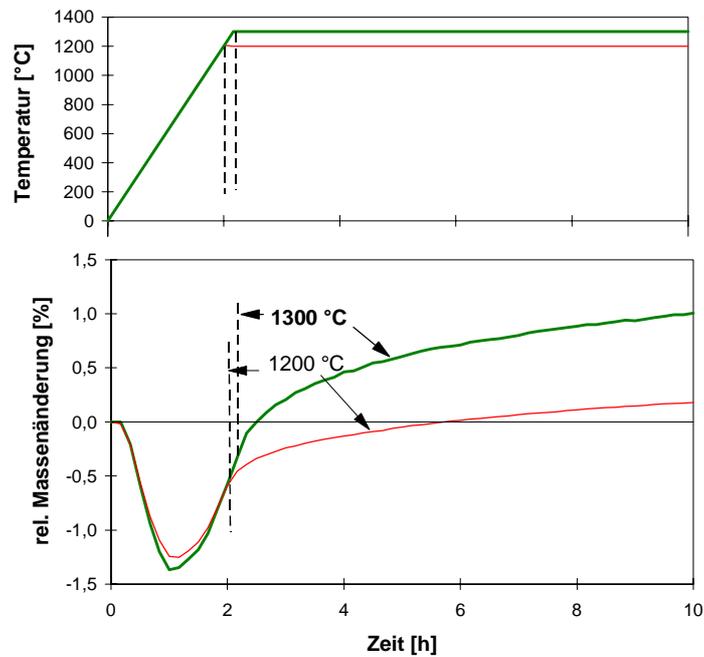


Abb. 5.1.1-1: Massenänderungskurven ermittelt in der Thermowaage

Längere Oxidationszeiten von bis zu 20 h wurden dazu benutzt, die Vergleichbarkeit der Untersuchungen in der Thermowaage mit den Untersuchungen in der zyklischen Oxidationsanlage aufzuzeigen. Die relativen Massenzunahmen nach 20 h in der Thermowaage waren in der Tat vergleichbar mit der Streuung von Versuchen der zyklischen Oxidation nach 20 h mit einer leichten Tendenz zu höheren Werten (Bild 5.1.1-2). Bei diesen Werten muß beachtet werden, daß die Versuche in der Thermowaage nur mit Kurzbiegeproben und die Versuche in der zyklischen Oxidationsanlage sowohl mit Kurzbiegeproben als auch mit Biegeproben durchgeführt wurden. Durch die höhere spezifische Oberfläche bezogen auf das Probengewicht, kommt es bei Kurzbiegeproben zu einer größeren relativen Massenzunahme als bei Biegeproben. Zusätzlich kommt es bei Proben in der zyklischen Oxidationsanlage durch die schnellere Aufheizung der Proben früher zu einer Versiegelung der Probenoberfläche und damit zu einer Verzögerung des weiteren Massenzuwachses.

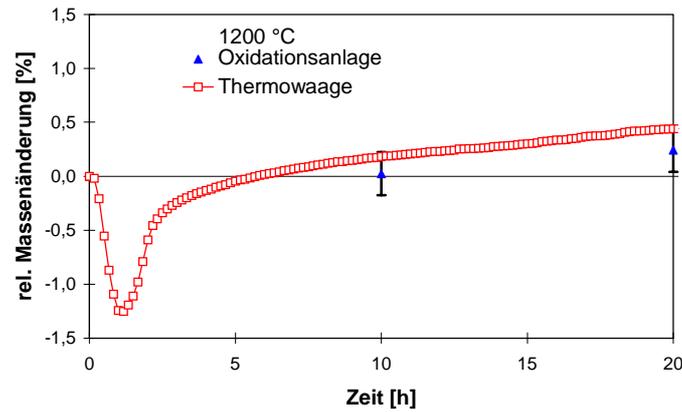


Abb. 5.1.1-2: Vergleich der Massenänderungskurven ermittelt in der Thermowaage und in der Anlage für zyklische Oxidation

Ziel der weiteren am IKTS durchgeführten Untersuchungen war eine Kombination der thermogravimetrischen Analyse mit einer emissionsgasthermischen Analyse, um die chemischen Reaktionen während des Aufheizvorgangs der Probe zu erfassen. Die Untersuchungen wurden am Beispiel einer Zieltemperatur von 1200 °C durchgeführt. Die Proben wurden mit 10 °C/min aufgeheizt und ohne Haltezeit mit der gleichen Rampe abgekühlt. Dabei wurden die Versuche sowohl an Luft als auch in einem Helium/Sauerstoffgemisch durchgeführt.

Die Thermogravimetrie zeigt Kurven, aus denen der größte Massenverlust von 1,41 % bei einer Temperatur von 650 °C zu erkennen ist. Dies korreliert sehr gut mit den eigenen Ergebnissen. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1200 °C stellt sich eine Massenzunahme ein. Insgesamt ergibt sich bei Erreichen der Endtemperatur in der Summe ein Massenverlust von 0,6 %. Während der anschließenden Abkühlung findet eine weitere Massenzunahme statt, so daß die Probe bei Raumtemperatur nur noch einen Massenverlust von insgesamt 0,4 % gegenüber der Anfangsmasse aufweist. Die Kurven der Differential Thermogravimetrie (DTG-Kurven) zeigen ein Minimum bei ca. 340 °C und ein Maximum bei ca. 1080 °C, siehe [Bild 5.1.1-3](#).

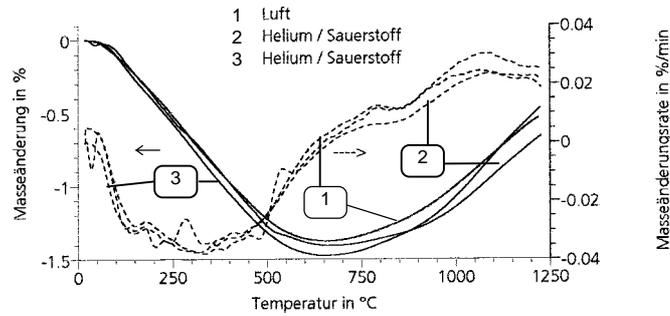


Abb. 5.1.1-3: Massenänderung und Massenänderungsrate bei 1200 °C

Mit der Gasemissionsanalyse werden die Intensitätspeaks für verschiedene Massenzahlen ermittelt. Dies kann als die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen im Gaszustand angesehen werden. Das Intensitätsmaximum im Temperaturbereich von 330 °C bis 370 °C korreliert mit verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen unterschiedlicher Massenzahl (m): $C_3H_5^+ = m41$, $C_3H_6^+ = m42$, $C_3H_7^+ = m43$, $C_5H_{10}^+ = m70$ und $C_7H_7^+ = m91$. Im gleichen Temperaturbereich (330-370 °C), aber wesentlich breiter ausgeprägt, liegt der Peak von $H_2^+ = m2$, $OH^+ = m17$ und $H_2O^+ = m18$. In Bild 5.1.1-4 ist der Peak der Massenzahl $m43$ (C_3H_7) und in Bild 5.1.1-5 und -6 der breitere Peak von $m17$ (OH^+) und $m2$ (H_2^+) dargestellt. Es sind jeweils drei Kurven zu sehen: 1 gemessen an Luft, 2 und 3 gemessen in einem Helium-Sauerstoffgemisch.

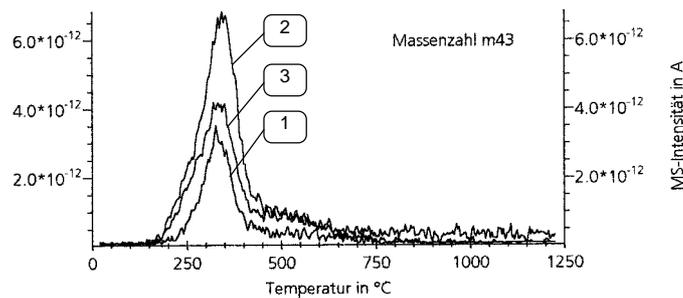


Abb. 5.1.1-4: Temperaturverlauf der Intensität der Massenspektrometrie der Massenzahl 43

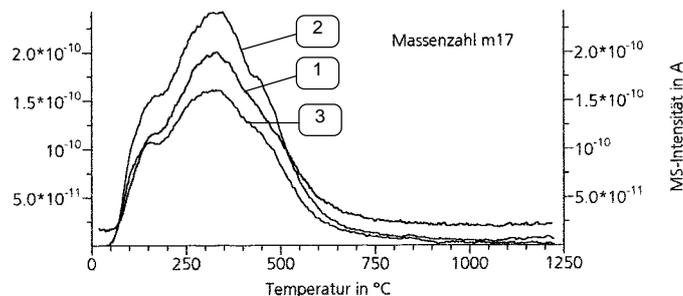


Abb. 5.1.1-5: Temperaturverlauf der Intensität der Massenspektrometrie der Massenzahl 17

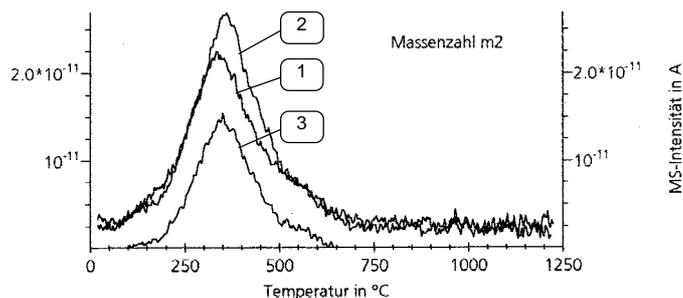


Abb. 5.1.1-6: Temperaturverlauf der Intensität der Massenspektrometrie der Massenzahl 2

Bei den Massenzahlen m_{12} , m_{14} , m_{28} und m_{44} , entsprechend C^+ , CO^{++} , CO^+ und CO_2^+ , treten mehrere Peaks auf. Die Auswertung dieser Kurven ist aufwendig, da die Maxima durch ein Rauschen der Kurven leicht verzerrt sein können. Der erste breite Peak liegt zwischen 340 °C und 380 °C , also nur wenig höher als für Kohlenwasserstoffverbindungen. Weitere Peaks sind bei ca. 540 °C , ca. 840 °C und bei über 1000 °C zu erkennen. [Bild 5.1.1-7](#) zeigt die Kurven der Massenzahl m_{12} , wobei die beiden unteren Kurven in einem Helium/Sauerstoffgemisch gemessen wurden. Zu bemerken ist ferner, daß CO^{++} ($m = 14$) und CO^+ ($m = 28$) nur im Helium/Sauerstoffgemisch zu finden waren.

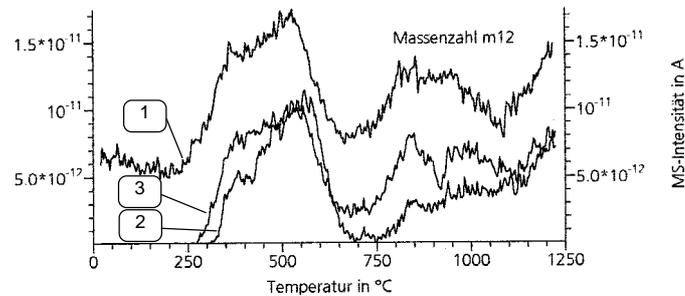


Abb. 5.1.1-7: Temperaturverlauf der Intensität der Massenspektrometrie der Massenzahl 12

5.1.2 Oxidationsuntersuchungen

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Versuche, die in der Anlage für zyklische Oxidation durchgeführt wurden, verglichen werden. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 1000 °C und 1400 °C, die Oxidationszeiten zwischen 100 h und 1500 h. Die Beschreibung des zyklischen Versuchsbetriebs, der Abkühlgeschwindigkeit und der Anzahl der Abkühlvorgänge erfolgte in *Kap 4.1.1*.

Zunächst sollen die statischen Experimente erwähnt werden, bei denen die Abkühlung durch Konvektion erfolgt (*vgl. Kap. 4.1.1*). In *Bild 5.1.2-1* ist die relative Massenänderung über der Zeit aufgetragen. Die Kurven geben die Mittelwerte aus 4 (1400 °C) bis 10 (1200 °C) Messungen wieder. Proben, die bei 1000 °C oxidiert wurden, weisen einen Massenverlust auf, der beim ersten Wiegen bereits sein Maximum von -0,5 % erreicht hat. Anschließend kommt es zu einer geringen Massenzunahme, wobei jedoch das Ausgangsgewicht nach 200 h nicht wieder erreicht wird. Bei einer Oxidationstemperatur von 1200 °C wird nach anfänglichem Massenverlust schon nach 40-60 h die Ausgangsmasse wieder überschritten. Nach 200 h beträgt der Massenzuwachs insgesamt 0,2 %. Die Auslagerung bei 1300 °C zeigt bereits nach kurzen Oxidationszeiten einen deutlichen Anstieg der Masse, wobei nach 200 h ein relativer Massenzuwachs von 1,8 % erreicht wird. Versuche bei einer Oxidationstemperatur von 1400 °C wurden nach 100 h abgebrochen, da die Reaktionsprodukte an der Probenoberfläche mit der Probenhalterung reagierten. Dadurch war der Massenzuwachs nicht mehr eindeutig bestimmbar. Es wurde eine relative Massenzunahme von ca. 2,7 % nach 100 h ermittelt.

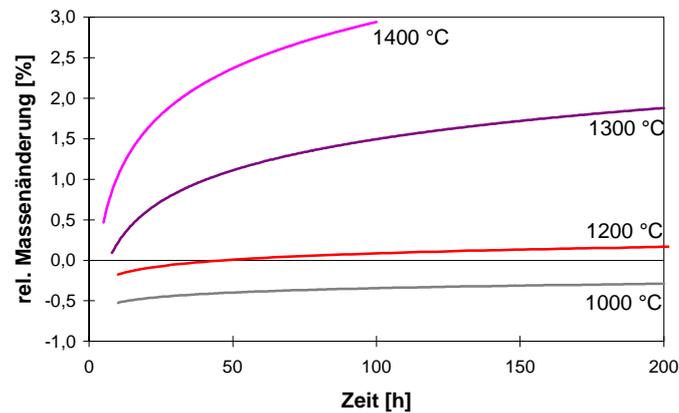


Abb. 5.1.2-1: Relative Massenänderung der statischen Oxidationsversuche

Bild 5.1.2-2 zeigt die relative Massenänderung bei zyklischen Oxidationsversuchen. Die Ergebnisse der statischen Versuche sind zum Vergleich dünn eingetragen. Es ist zu erkennen, daß sich bei zyklischen Oxidationsversuchen etwas größere Massenänderungen ergeben, als bei statischen Versuchen. Der größere Massenzuwachs bei zyklischer Oxidation ist bei 1200 °C sehr deutlich abzulesen, während die Kurven der bei 1000 °C oxidierten Proben etwas geringere Unterschiede zeigen. Bei diesen geringen Temperaturen spielt vermutlich die Abkühlgeschwindigkeit nur eine untergeordnete Rolle. Ab einer Oxidationstemperatur von 1400°C erscheint die Abkühlgeschwindigkeit nicht entscheidend zu sein, da die Kurven von zyklischer und statischer Oxidation fast gleich verlaufen.

Sowohl für die statischen als auch für die zyklischen Oxidationskurven liegt ein parabolischer Verlauf vor. In den ersten 20-40 h findet die größte Massenänderung statt. Nach spätestens 50 h münden die Kurven in einen flacheren Verlauf ein. Deutlicher ist diese Tendenz anhand des Bildes 5.1.2-3 zu sehen, in dem das Quadrat der relativen Massenänderung für zyklisch oxidierte Proben bei 1200 °C und 1300 °C über der Zeit aufgetragen ist. Es können näherungsweise zwei Geraden durch die Punkte der bei 1300 °C oxidierten Proben gelegt werden, welche die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten charakterisieren. Ursache der Änderung der Oxidationsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich in unterschiedlichen Mechanismen

infolge der Oxidationszeit zu sehen (vgl. Kap. 6.4). Bei einer Oxidationstemperatur von 1200 °C kann eine Gerade durch die Punkte gelegt werden.

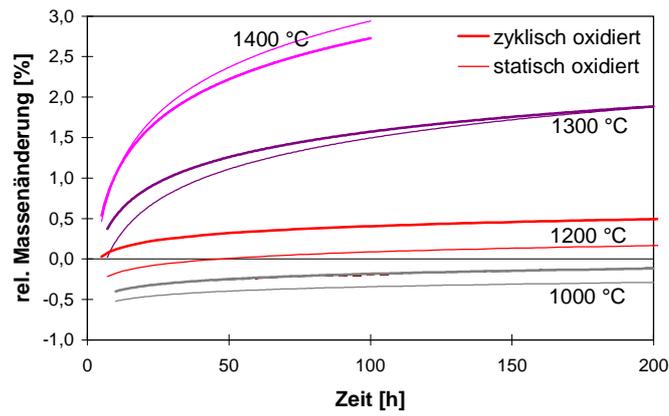


Abb. 5.1.2-2: Relative Massenänderung der zyklischen Oxidationsversuche im Vergleich zu statischen Versuche

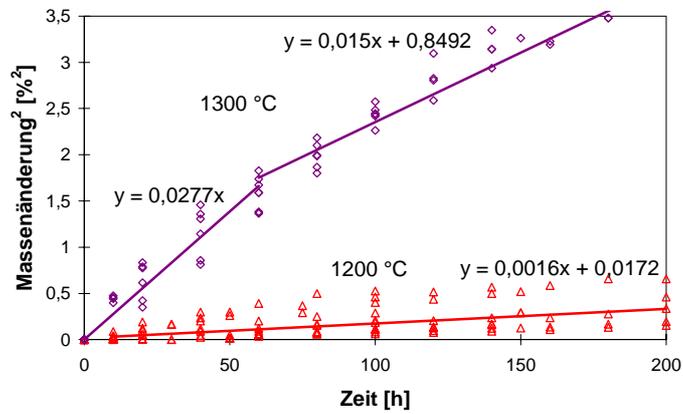


Abb. 5.1.2-3: Quadrat der relativen Massenänderung für zyklische Oxidationsversuche bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Ergebnisse für längere Oxidationszeiten bis zu 1000 h statisch und 500 h zyklisch bei einer Temperatur von 1200 °C sind in [Bild 5.1.2-4](#) zusammengestellt. Für

die statischen und zyklischen Oxidationsergebnisse zeigt sich ein parabolischer Verlauf. Die Punkte der statischen Oxidation erreichen nach 1000 h einen ähnlichen Wert wie nach 100 h zyklischer Oxidation. Diese langsamere Massenzunahme wird in *Kap. 5.2 und 5.3* weiter untersucht. Die einzelnen etwas höher liegenden Punkte bei statischer Oxidation zeigen die zum Teil erhebliche Streuung des Materialverhaltens.

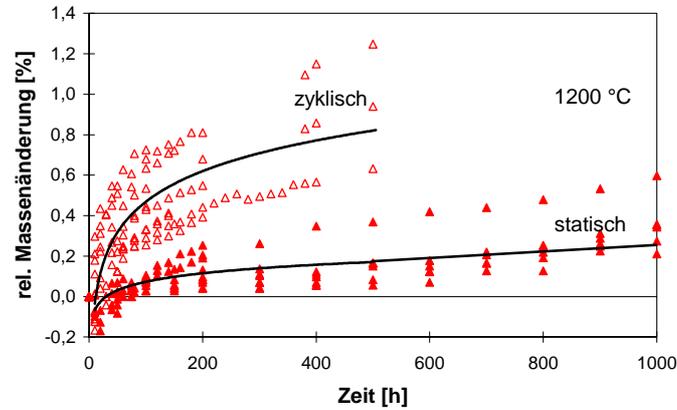


Abb. 5.1.2-4: Parabolischer Verlauf der Massenänderung bei 1200 °C für statisch und zyklisch oxidierte Proben

5.1.3 Optische Charakterisierung der oxidierten Proben im REM

Für die Charakterisierung wurde eine optische Prüfung und Bewertung von Bruchflächen und geschliffenen Proben im REM durchgeführt. Kurze Oxidationszeiten bei 1200 °C und 1300 °C bewirken keine wesentlichen Gefügeänderungen. Die Mikrostrukturen von Proben, die in der Thermowaage bis zu 40 h oxidiert wurden, sind dem Ausgangszustand sehr ähnlich, da keine Reaktionen abliefen, die das Material signifikant schädigten. Nur unmittelbar unter der Probenoberfläche sind Reaktionen zu bemerken. Hier sind Faserbündel zu erkennen, bei denen die Kohlenstoff-Beschichtung oxidiert ist. Je weiter die Schnittfläche in das Innere des Materials gelegt wurde, desto besser ist die C-Beschichtung der Faser erhalten. Bild 5.1.3-1 zeigt zwei einzelne Fasern mit den zwei Beschichtungen, bei denen die

innere C-Beschichtung zum Teil oxidiert ist. Darüber hinaus sind keine Reaktionen an Faser, Faserbeschichtung oder an der Matrix zu erkennen.

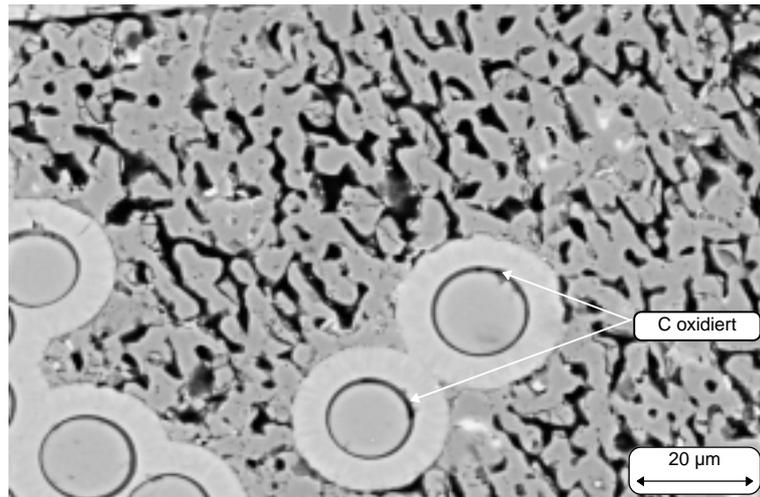


Abb. 5.1.3-1: Oxidation der C-Beschichtung bei 1000 °C

Proben, die bei 1200 °C zyklisch oxidiert wurden, zeigten schon nach 40 h Oxidation erste Gefügeveränderungen. Die Matrixbereiche weisen bereits erste Risse auf. Eine Rißbildung konnte auch nach statischer Oxidation bei 1000 °C festgestellt werden, allerdings erst nach einer längeren Oxidationsdauer von über 100 h. Wenn über längere Zeiten bei 1200 °C oder höher oxidiert wird, treten verschiedene Mechanismen auf. Es kommt zu einer verstärkten Anhäufung von Rissen sowohl in der Matrix als auch in der SiC-Beschichtung. Wurden die Proben zyklisch bei 1200 °C oxidiert, so erhöht sich die Anzahl an Rissen in Matrix und SiC-Beschichtung im Vergleich zu den statisch oxidierten Proben. Diese Unterschiede sind bei einer Oxidationstemperatur von 1300 °C und 1400 °C nicht mehr festzustellen. Bild 5.1.3-2 zeigt eine Anhäufung von Rissen innerhalb der Matrix an einer zyklisch oxidierten Probe bei 1200 °C nach 200 h.

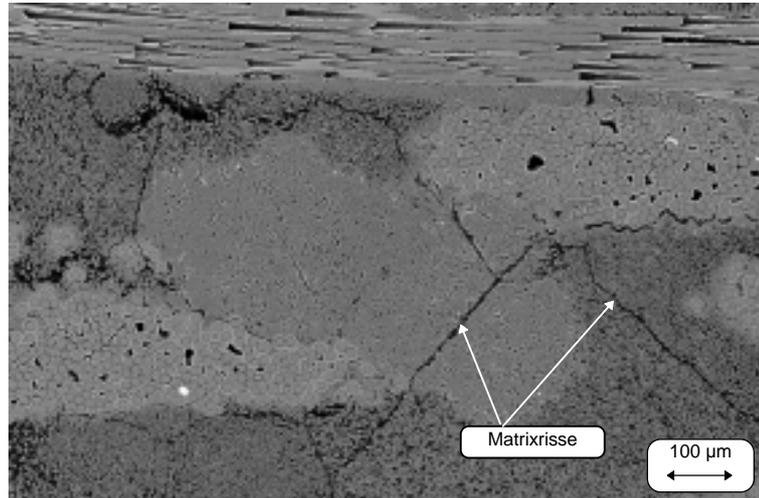


Abb. 5.1.3-2: Matrixrisse nach 200 stündiger zyklischer Oxidation bei 1200 °C

Bei Oxidationszeiten über 200 h, bei $T > 1200\text{ °C}$, ist eine SiO_2 -Bildung um die Faserbündel zu erkennen. Je länger die Oxidationszeit gewählt wird, desto ausgeprägter ist diese Schichtbildung. Dabei wird die SiC-Beschichtung von zwei Seiten angegriffen. Zum einen findet eine Reaktion von innen statt, d. h. es kommt zu einer Reaktion im Zwischenraum der SiC-Faser und der SiC-Beschichtung. Die C-Beschichtung ist bei Fasern, die sich in der Nähe des Bündelrandes befinden, nicht mehr zu erkennen. An dieser Stelle befindet sich eine neue Phase, die vermutlich aus SiO_2 besteht und in REM-Bildern einen helleren Kontrast aufweist. Im Zentrum des Faserbündels ist weiterhin eine C- und eine SiC-Beschichtung der Fasern zu erkennen. Die zweite Reaktion findet in verstärktem Maße an dem der Al_2O_3 -Matrix zugewandten äußeren Rand der SiC-Beschichtung der Fasern statt. [Bild 5.1.3-3](#) zeigt eine Probe, die bei 1200 °C 1000 h statisch oxidiert wurde. An den Fasern in der Nähe des Bündelrandes sind sowohl die Schäden durch Reaktionen der SiC-Beschichtung am Bündelrand als auch ein Netzwerk von Rissen in der SiC-Beschichtung zu erkennen. Die Reaktionen am Bündelrand sind auch in [Bild 5.1.3-4](#) an einer geätzten Probe zu erkennen. Die Probe wurde ebenfalls bei 1200 °C statisch oxidiert, aber über eine Periode von 1500 h. Der schwarze (1) und der feinkristalline (2) Bereich zwischen der SiC-Beschichtung und der Al_2O_3 -Matrix sind ein Ergebnis der Oxidation.

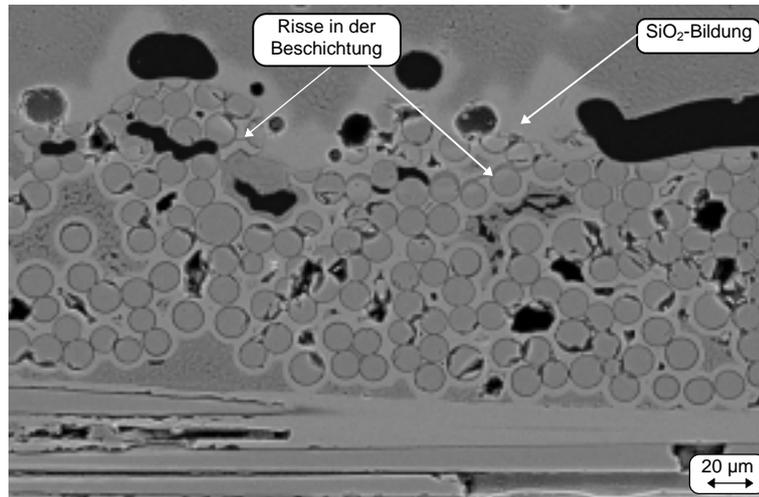


Abb. 5.1.3-3: Reaktionen am Bündelrand nach 1000 stündiger statischer Oxidation bei 1200 °C

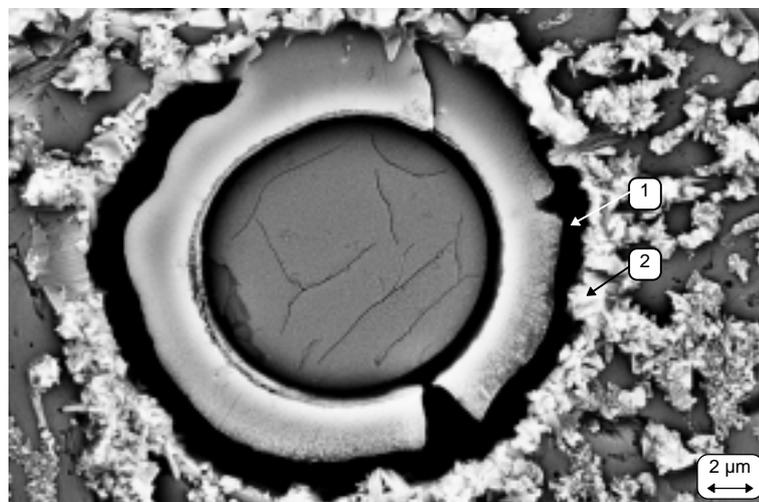


Abb. 5.1.3-4: Reaktionen am Bündelrand nach 1500 stündiger statischer Oxidation bei 1200 °C (geätzte Probe)

Es kommt zu weiteren Reaktionen bei Oxidationstemperaturen höher als 1300 °C und Oxidationszeiten länger als 100 h. Die Schicht, die sich um das Faserbündel

gebildet hat, reagiert mit der Al_2O_3 -Matrix. Diese zusätzliche dünne Schicht ist in [Bild 5.1.3-5](#) zu sehen. Auch in diesem REM-Bild sind die Matrixrisse gut zu erkennen.

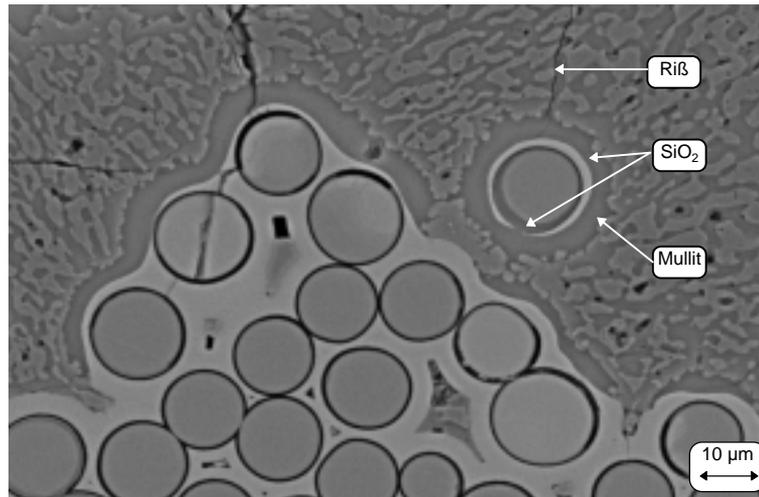


Abb. 5.1.3-5: Verstärkte Reaktionen am Bündelrand nach Oxidation bei 1300 °C

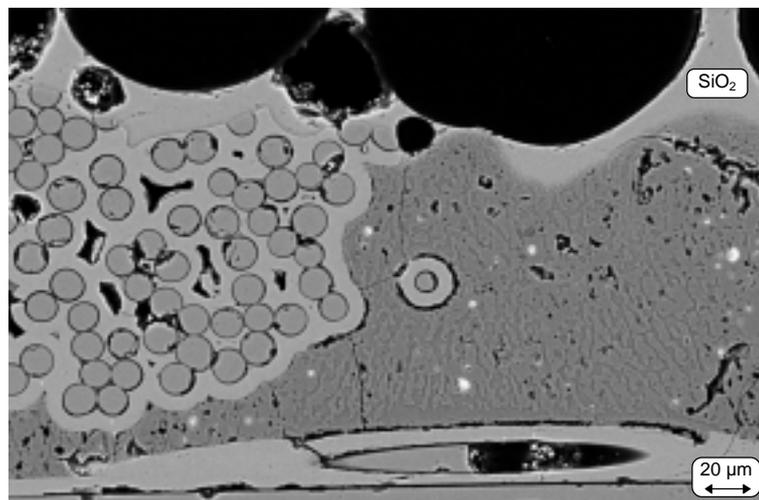


Abb. 5.1.3-6: Reaktionen an der Probenoberfläche nach statischer Oxidation bei 1400 °C

Eine weitere Reaktion fand an der Oberfläche der Proben statt (Bild 5.1.3-6). Diese Oberflächenreaktion war vor allem bei 1400 °C so stark, daß die Proben mit der Probenhalterplatte während der Oxidationsbehandlung reagierten (vgl. *Kap. 5.1.2*). Es kam zu einer blasenförmigen Deckschicht, die die gesamte Probe bedeckt. Diese Schicht wurde mit EDX Analyse und XRD als SiO₂ bestimmt.

5.1.4 Röntgenographische Charakterisierung

Die Messungen an allen Proben erfolgte in zwei Ebenen. Es wurde jeweils zuerst die Probenoberfläche und nachfolgend die Probenmitte untersucht. Die Intensitäten der bei 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C und 1400 °C jeweils statisch oder zyklisch oxidierten Proben wurden mit dem Anlieferungszustand verglichen.

Die SiC- und Al₂O₃-Intensitäten scheinen unabhängig von der Oxidation zu sein. Ihre leichten Intensitätsunterschiede sind eher auf den unterschiedlichen Anteil von Faser und Matrix in der jeweiligen Röntgenebene zurückzuführen, als auf eine auslagerungsbedingte Reaktion. Die Al₂O₃-Matrix wurde als α-Al₂O₃ (Corundum) bestimmt und das SiC als β-SiC.

An der Probenoberfläche ist bei einem Winkel von $2 \Theta = 21,93^\circ$ ein mit der Oxidationstemperatur wachsender SiO₂-Peak (α-Cristobalit) zu erkennen. Hiermit konnte die in *Kap. 5.1.3* vermutete Oberflächenreaktion bestätigt werden. In der Probenmitte ist kein SiO₂ zu detektieren.

Bei zyklischer Oxidation oberhalb von 1200 °C oder einer statischer Oxidation oberhalb von 1300 °C wachsen die Peaks von Mullit (3 Al₂O₃ · 2 SiO₂).

Bild 5.1.4-1 zeigt die Intensitätskurven der Probenoberfläche nach 200 h Oxidation (100 h bei 1400 °C) zwischen $2 \Theta = 20$ bis 30° für zyklisch beanspruchte Proben bis 1400 °C im Vergleich zum Anlieferungszustand. Zur besseren Darstellung wurden die Kurven mit versetzter y-Achse dargestellt, d. h. die y-Achse gibt keine absoluten Intensitäten mehr an. Deutlich sind der 100 % Peak von Mullit bei $2 \Theta = 26,27^\circ$ und der 95 % Peak von Mullit bei $2 \Theta = 25,96^\circ$ zu erkennen. Diese Phase konnte sowohl an der Probenoberfläche als auch in der Probenmitte festgestellt werden. Ein leicht abnehmender Peak ist bei $2 \Theta = 21,93^\circ$ (SiO₂) zu sehen. Bei der 1400 °C Probe ist

nur ein kleiner SiO_2 -Peak zu erkennen, da möglicherweise ein großer Anteil der bei 1400 °C entstandenen Oberflächenblasen durch das Handhaben der Probe abgeplatzt ist. Bei $2\theta = 25,58^\circ$ ist der 75 % Peak des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu finden, dessen Intensität unabhängig von der Oxidationstemperatur ist.

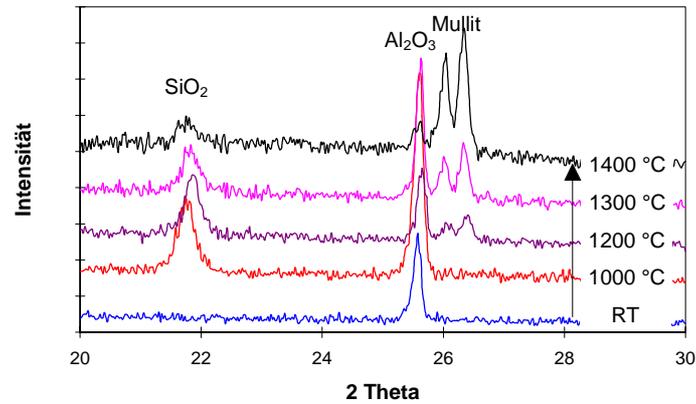


Abb. 5.1.4-1: Wachstum der Mullitintensität in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur nach 200 h (100 h bei 1400 °C)

Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse zur quantitativen Analyse der Massen einzelner Elemente wurden an den gleichen Proben durchgeführt. Als Referenzprobe wurde wieder zuerst der Anlieferungszustand charakterisiert. In [Bild 5.1.4-2](#) sind die Massenprozentage von Si, C, Al und O über einer Distanz von $32\text{ }\mu\text{m}$ aufgetragen. [Bild 5.1.4-3](#) zeigt das dazugehörige REM-Bild mit einer gepunkteten Linie. Die Punkte sind die Detektororte während des Linescans beginnend bei Punkt A in der SiC-Beschichtung und endend in Punkt B in der Al_2O_3 -Matrix. Zu erkennen sind die SiC-Faser, C-Beschichtung, SiC-Beschichtung und die Al_2O_3 -Matrix. Die Si-Konzentration nimmt beim Übergang von der SiC-Beschichtung zur SiC-Faser etwas ab, während die C-Konzentration etwas zunimmt (s. Pfeile). Eine vollständige Abnahme der Si-Konzentration ist nicht möglich, da der Meßpunkt der EDX-Analyse einen Durchmesser von $\varnothing = 3\text{ }\mu\text{m}$ hat, und die C-Beschichtung nur eine Dicke von $0,3\text{ }\mu\text{m}$. Somit werden immer Si-Anteile detektiert werden. Die Schwankungen der C-Konzentration in Bereich der Al_2O_3 -Matrix kann auf die Porosität zurückgeführt werden, die zum Teil mit Einbettmasse infiltriert wurde.

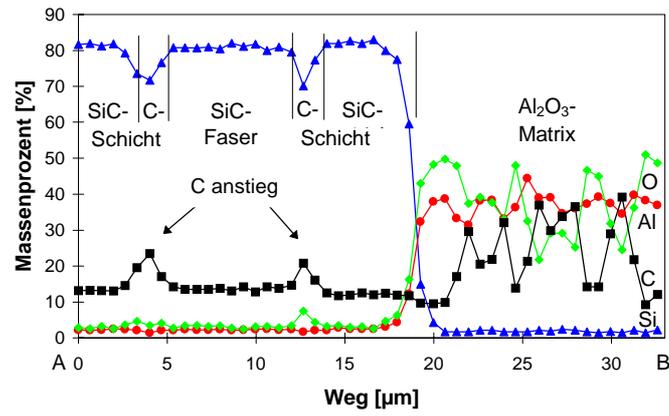


Abb. 5.1.4-2: Linescan einer Probe im Anlieferungszustand

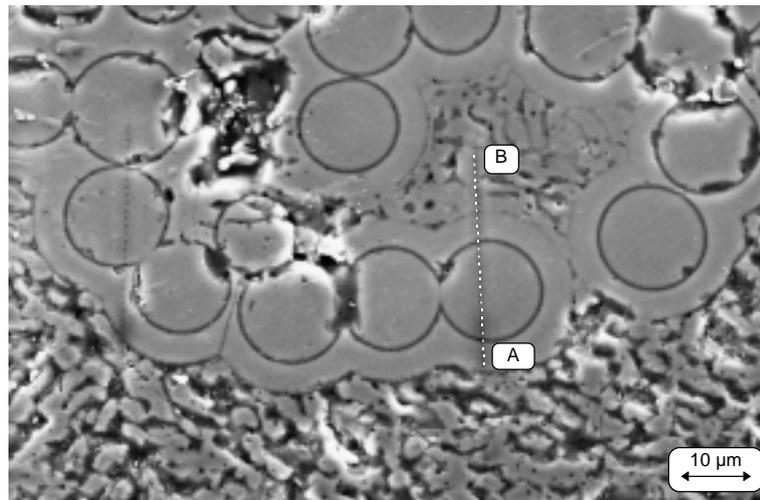


Abb. 5.1.4-3: REM-Bild des obigen Linescan

Punktanalysen bei lang oxidierten Proben bei 1200 °C brachten den Nachweis von SiO_2 rund um die Faserbündel. Dies bestätigt die Vermutung am Anfang dieses Abschnitts, daß, obwohl kein SiO_2 röntgenographisch im Zentrum des Faserverbundwerkstoffs detektiert wurde, sich doch SiO_2 gebildet hat. [Bild 5.1.4-4](#) zeigt ein Intensitätsdiagramm eines Punktes im Bereich zwischen SiC-Beschichtung und

Al_2O_3 -Matrix, wo SiO_2 vorhanden sein müsste. In diesem Bereich konnten O, Si, C, Al, Au und Pd, erkannt werden. Gold und Paladium wurden zum Besputtern der Proben verwendet und gehören somit nicht zu den Materialpeaks. Das detektierte C und das Al waren nur in sehr geringen Mengen vorhanden und konnten zum Teil dem SiC der Beschichtung und dem Al_2O_3 der Matrix und zu einem Teil einem "Grundrauschen" des Kohlenstoffs zugeordnet werden. An den Oberflächen von Proben, die bei 1300 °C und höher oxidiert wurden, wurde auch SiO_2 nachgewiesen.

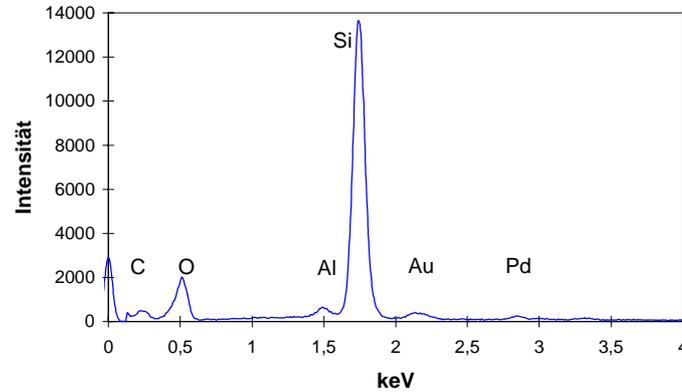


Abb. 5.1.4-4: Punktanalyse im Zwischenraum von SiC-Beschichtung und Al_2O_3 -Matrix einer 1000 h oxidierten Probe bei 1200 °C

	C	O	Al	Si	Au	Pd
Masse%	10,3	36,4	2,0	42,5	6,4	2,4
Atom%	17,9	47,6	1,6	31,7	0,7	0,5

Tab. 5.1.4-1: Zusammensetzung im Zwischenraum von SiC-Beschichtung und Al_2O_3 -Matrix einer 1000 h oxidierten Probe bei 1200 °C

Der röntgenographisch detektierte Mullit in Proben, die bei hohen Temperaturen oxidiert wurden, konnte, wie auch die C-Beschichtung im Anlieferungszustand, am Besten im Linescan nachgewiesen werden. Dies bedeutet im Übergangsbereich zwischen der SiO_2 -Schicht und der Al_2O_3 -Matrix konnte bei Proben, die 200 h bei 1300 °C oder 100 h bei 1400 °C oxidiert wurden, Mullit nachgewiesen werden. Die

Bilder 5.1.4-5 und 5.1.4-6 zeigen einen typischen Linescan und das dazugehörige REM-Bild. Die Bildung von SiO_2 um die Fasern (anstelle der C-Beschichtung) und um das Faserbündel ist im Diagramm genauso zu erkennen wie die gebildete Mullitschicht.

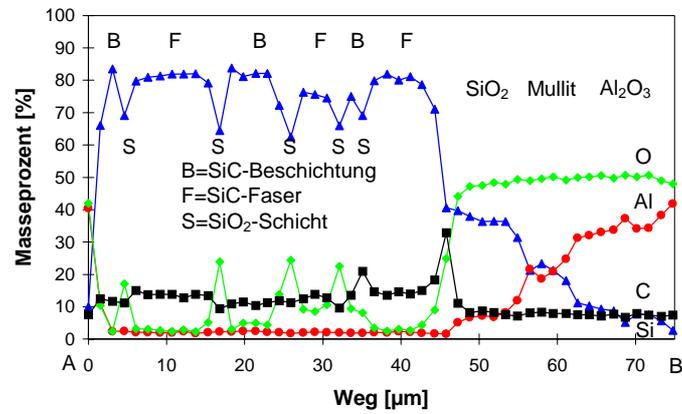


Abb. 5.1.4-5: Linescan einer 200 h bei 1300 °C oxidierten Probe

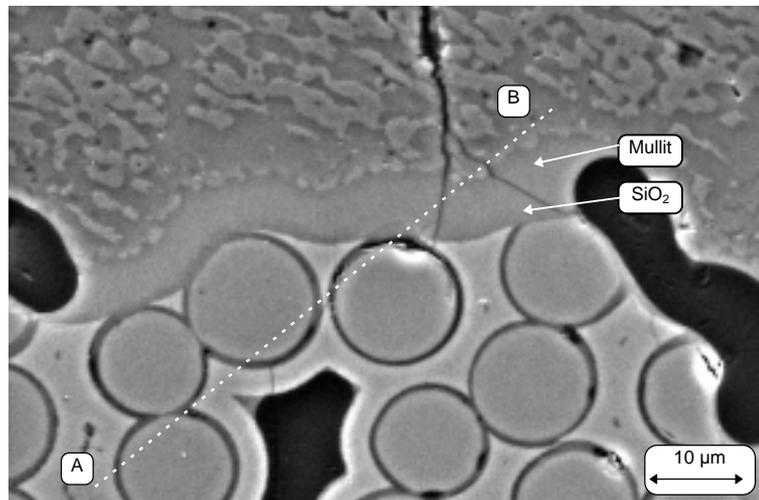


Abb. 5.1.4-6: REM-Bild der dazugehörigen Probe

Eine Punktanalyse im Mullitbereich (Bild 5.1.4-7) konnte in guter Näherung die Mullitmassenprozentage aufzeigen (vgl. Kap. 4.3.2). Anteile von C sowie das verwendete Besputterungsmaterial Au und Pd können vernachlässigt werden.

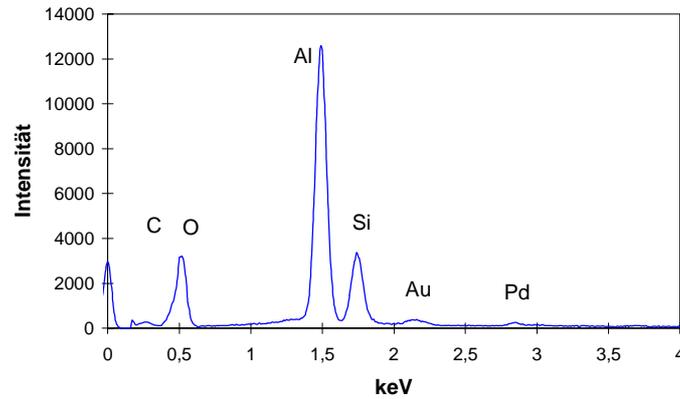


Abb. 5.1.4-7: Spektrum einer Punktanalyse im Zwischenraum von SiC-Beschichtung und Al_2O_3 -Matrix einer 100 h bei 1400 °C oxidierten Probe

	C	O	Al	Si	Au	Pd
Masse%	5,9	42,53	32,8	12,6	4,5	1,7
Atom%	10,2	54,8	25,0	9,2	0,5	0,3

Tab. 5.1.4-2: Zusammensetzung im Zwischenraum von SiC-Beschichtung und Al_2O_3 -Matrix einer 100 h bei 1400 °C oxidierten Probe

5.2 Mechanische Eigenschaften

In den nachfolgenden Abschnitten werden die mechanischen Eigenschaften betrachtet. Besondere Bedeutung hat die Abhängigkeit der Festigkeit von der Oxidationstemperatur und Oxidationszeit. Im gleichem Zusammenhang werden auch Änderungen der Bruchdehnung und des Elastizitäts-Moduls betrachtet.

Im Anlieferungszustand der Proben wurde der E-Modul sowohl nach der Resonanzmethode als auch nach dem Hook'schen Gesetz bestimmt. Für die Resonanzmethode wird der Auflagerabstand so gewählt, daß beidseitig der Auflager eine Probenlänge $L = 0,224 \cdot l$ (l = Auflagerabstand) herausragt. Zur Überprüfung wurde nach der mechanischen Prüfung aus dem linear-elastischen Bereich der E-Modul mittels des Hook'schen Gesetzes ($E = \sigma/\epsilon$) bestimmt. Mit der Resonanzmethode ergab sich ein E-Modul von ca. 80 GPa und aus dem linear-elastischen Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurven wurde ein E-Modul von 90 ± 10 GPa ermittelt.

5.2.1 Biegefestigkeit bei Raumtemperatur

Das Versagensverhalten des untersuchten Materials unter Biegebelastung ist typisch für eine faserverstärkte Keramik. Der Kurvenverlauf der Spannungs-Dehnungs-Diagramme (σ - ϵ -Diagramm) zeigt einen linear-elastischen Anfangsbereich mit einem anschließenden pseudo-plastischen Bereich bis zum Versagen der ersten Fasern. Das Material behält auch nach Einsetzen der Rißbildung einen erheblichen Anteil seiner Festigkeit bei. In *Kap. 5.3* sind verschiedene Arten der mechanischen Schädigung durch das Material erläutert.

In Bild 5.2.1-1 sind die bei Raumtemperatur gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven von Proben dargestellt, die bei verschiedenen Temperaturen 200 h statisch oxidiert wurden. Eine Ausnahme bildet die unterste Kurve, die zu einer Probe gehört, die nur 100 h bei 1400 °C statisch oxidiert wurde. Die Kurven werden verglichen mit der Kurve einer Probe im Anlieferungszustand, die eine Biegefestigkeit von ca. 600 MPa hatte. Deutlich ist nach der Oxidationsbehandlung ein Abfall der maximalen Biegefestigkeit mit steigender Temperatur zu erkennen. Obwohl die Probe bei 1400 °C nur 100 h oxidiert wurde, liegt der Kurvenverlauf unterhalb der Probe, die 200 h bei 1300 °C oxidiert wurde. Das Diagramm zeigt, daß der Anfangs-E-Modul nahezu unabhängig von der oxidativen Vorbehandlung ist. Eine Besonderheit zeigen die Kurven der Probe im Anlieferungszustand und der Probe nach einer 200-stündigen Oxidation bei 1000 °C. Nach Erreichen der maximalen Biegespannung erfolgt ein spontaner Spannungsabfall um ca. 30 %. Der Spannungsverlauf der bei 1200 °C ausgelagerten Probe zeigt diesen schnellen Spannungsabfall nach

Erreichen des Maximalwertes nicht mehr. Ein langsamer Spannungsabfall wird vor allem bei Oxidationstemperaturen von 1300 °C und 1400 °C deutlich.

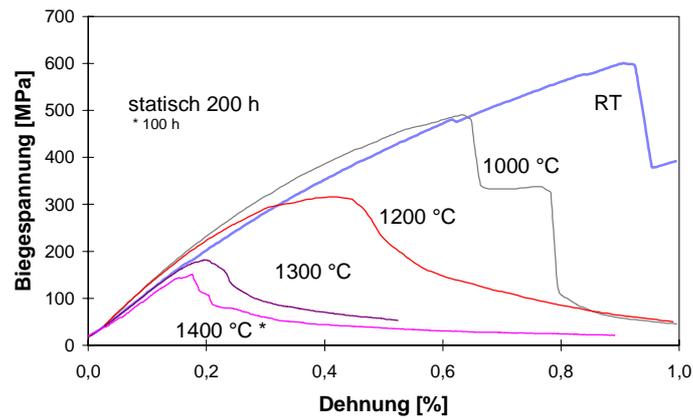


Abb. 5.2.1-1: Einfluß der statisch oxidativen Vorbehandlung der Proben auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten

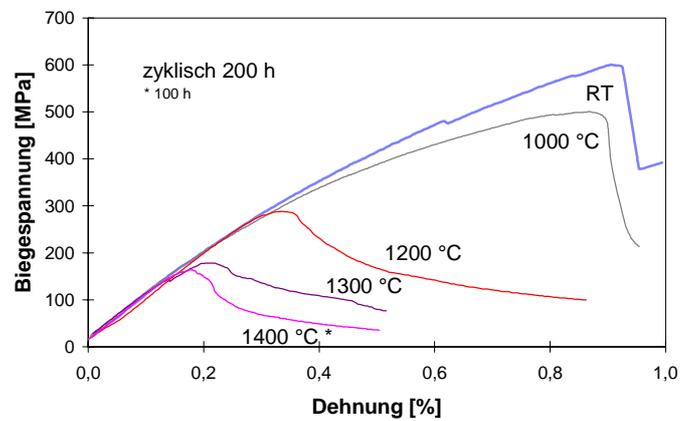


Abb. 5.2.1-2: Einfluß der zyklisch oxidativen Vorbehandlung der Proben auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Ähnliche Kurvenverläufe werden auch für zyklisch oxidierte Proben gemessen ([Bild 5.2.1-2](#)). Wie auch die statisch oxidierten Proben, wurden die zyklisch behandelten

Proben 200 h oxidiert; Ausnahme 1400 °C = 100 h. Auch für die zyklisch oxidierten Proben gilt, daß mit steigender Oxidationstemperatur die Festigkeit abnimmt und der Anfangs-E-Modul unabhängig von der Oxidationstemperatur ist. Wie auch bei den statischen Oxidationsuntersuchungen gemessen, verlieren auch die Proben nach einer Oxidation bei 1000 °C nach Erreichen der maximalen Spannung ca. 30 % der Festigkeit. Die Kurven der bei 1200 °C, 1300 °C und 1400 °C oxidierten Proben zeigen wiederum einen flacher auslaufenden Verlauf.

In der nachfolgenden Tabelle 5.2.1-1 sind die maximalen Biegefestigkeiten aus bis zu drei Versuchen für statisch und zyklisch oxidierte Proben nach 200 h (100 h für 1400 °C) aufgelistet.

Probenzustand	Biegefestigkeit [MPa]	Dehnung [%]
Anlieferungszustand	600	0,9
Statisch oxidiert 1000 °C	490	0,7
Statisch oxidiert 1200 °C	316	0,4
Statisch oxidiert 1300 °C	182	0,2
Statisch oxidiert 1400 °C	151	0,07
Zyklisch oxidiert 1000 °C	500	0,8
Zyklisch oxidiert 1200 °C	288	0,3
Zyklisch oxidiert 1300 °C	178	0,2
Zyklisch oxidiert 1400 °C *	168	0,2

Tab. 5.2.1-1: Maximale Festigkeiten und Dehnung zum Zeitpunkt der maximalen Spannung der verschiedenen Proben nach 200 h Oxidation (100 h Oxidation)*

Für einen Vergleich der Auswirkung von statischer und zyklischer Oxidation sind in Bild 5.2.1-3 noch einmal die Spannungs-Dehnungs-Verläufe, der 200 h oxidierten Proben bei 1200 °C und 1300 °C dargestellt. Die Kurven der bei 1200 °C oxidierten Proben zeigen bei der zyklischen Behandlung im Mittel etwas tiefer liegende Verläufe als bei statisch oxidierten Proben. Dies ist mit der größeren relativen Massenzunahme bei zyklisch oxidierten Proben bei 1200 °C in Kap. 5.1.2 zu korrelieren. Werden Proben, die bei 1300 °C oxidiert wurden, miteinander verglichen, so zeigt sich bei der Oxidation ein ähnlicher Kurvenverlauf für statisch und zyklisch oxidierte Proben. Dies spiegelt sich auch in den Festigkeitswerten wieder. Proben, die bei 1000 °C und 1400 °C oxidiert wurden, zeigen ebenfalls keine zyklischen Effekte. Bei

1400 °C oxidierte Proben zeigen prozentual die größte Streuung der Festigkeit (64-168 MPa).

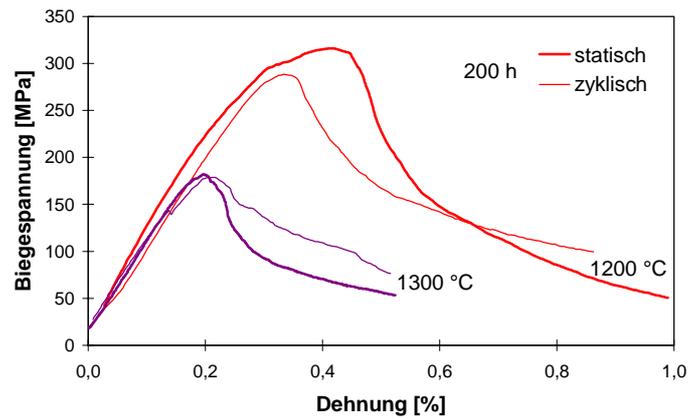


Abb. 5.2.1-3: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Verläufe von 200 h zyklisch und statisch oxidierten Proben bei 1200 °C und 1300 °C

Die Festigkeit der Proben wird nicht nur von der Oxidationstemperatur beeinflusst, sondern auch von der Oxidationszeit. [Bild 5.2.1-4](#) zeigt Kurven der Proben, die bei 1200 °C unterschiedlich lange zyklisch oxidiert wurden. Mit wachsender Oxidationszeit nimmt die Festigkeit ab. Die Festigkeit nach 500 h Oxidation bei 1200 °C ist jedoch größer als nach 100 h bei einer Oxidationstemperatur von 1300 °C.

Einen Überblick über die Abhängigkeit der Festigkeit von der Oxidationszeit zeigt [Bild 5.2.1-5](#). Die Punkte stellen die gemessenen Festigkeitswerte nach entsprechender Oxidationszeit dar. Bei dieser Darstellung wurden die Werte der statischen und zyklischen Oxidation für 1000 °C, 1300 °C und 1400 °C zusammengefasst. Dabei sind die Ausgangswerte auf der y-Achse bei 0 h die Biegefestigkeitswerte im Anlieferungszustand. Für jede Oxidationstemperatur lässt sich eine Trendlinie für längere Oxidationszeiten feststellen. Für statisch und zyklisch behandelte Proben, die bei 1200 °C oxidiert wurden, gibt es kleine Unterschiede in der Trendlinie.

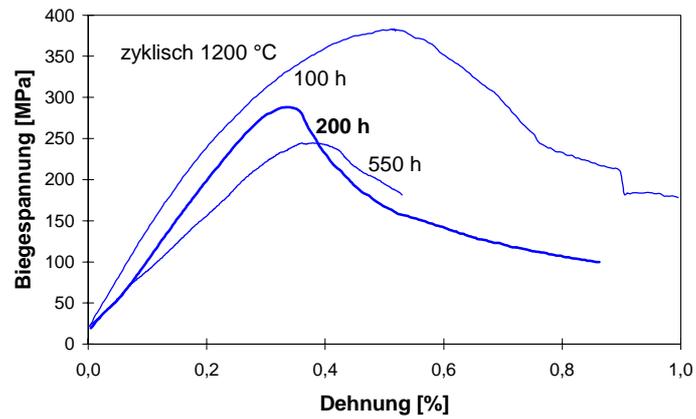


Abb. 5.2.1-4: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Verläufe von zyklisch oxidierten Proben nach unterschiedlichen Behandlungszeiten bei 1200 °C

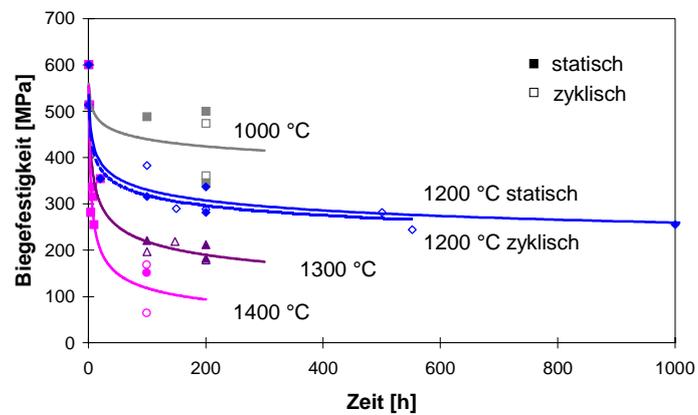


Abb. 5.2.1-5: Festigkeitsabfall der unterschiedlich lang oxidierten Proben in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur

5.2.2 Scherfestigkeit

Für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften ist nicht nur die Biegefestigkeit, sondern auch die Scherfestigkeit von Bedeutung. In den folgenden Abschnitten wird die Abhängigkeit der Scherfestigkeit wiederum von der Oxidations-

temperatur und der Oxidationszeit untersucht. Die Prüfungen werden bei Raumtemperatur und auch im Hochtemperaturbereich durchgeführt. Die Scherfestigkeit wird mit einem Kurzbiegeversuch bestimmt. Hierbei hat die Probe eine Länge von 25 mm und der Auflagerabstand beträgt 15 mm. Durch den kurzen Abstand der Angriffspunkte wird eine Scherung erzielt (vgl. Kap. 4.2.1). Zur einfacheren Darstellung sind auch die Scherspannungen über der Randfaserdehnung aufgetragen. Mit Hilfe eines Wegaufnehmers wurde die Durchbiegung ermittelt und damit die Dehnung berechnet. Ergebnisse der Scherfestigkeit nach unterschiedlichen Oxidationsbehandlungen werden mit denen der Biegefestigkeitsänderungen verglichen, ebenso die Kurzbiegeversuche mit Ergebnissen von push-in Experimenten korreliert.

Kurzbiegeversuch bei Raumtemperatur

Es soll hier zunächst das Scherverhalten des SiC/Al₂O₃ Verbundwerkstoffs bei Raumtemperatur charakterisiert werden. Die Versuchsbedingungen waren mit denen des Biegeversuchs vergleichbar.

Bild 5.2.2-1 zeigt Scherspannungs-Dehnungs-Kurven von Proben im Anlieferungszustand und nach 100 h statischer Oxidation bei verschiedenen Temperaturen. Es gibt eine deutliche Tendenz zu niedrigeren Scherfestigkeiten mit steigenden Oxidationstemperaturen. Die Bruchdehnung unter Scherbeanspruchung ist fast doppelt so groß wie die Bruchdehnung unter Biegebeanspruchung. Im Scherversuch zeigen die Proben einen langsamen Abfall nach Erreichen der maximalen Scherspannung. Dies trifft auch, im Gegensatz zum Spannungsabfall bei Biegeversuchen, auf die Kurve der Proben im Anlieferungszustand zu. Selbst bei höherer Bruchdehnung besitzen die Proben noch ca. 2/3 ihrer maximalen Scherspannung.

Ein ähnliches Verhalten weisen 100 h zyklisch oxidierte Proben auf (Bild 5.2.2-2). Die Scherfestigkeiten der bei 1200 °C zyklisch oxidierten Proben sind ähnlich denen der statisch oxidierten Proben. Die Werte nach einer zyklischen Oxidation bei 1300 °C und 1400 °C sind etwas geringer. Die Scherspannungen nehmen wie im Fall der statischen Oxidation nach Erreichen der Maximalspannung wieder langsam ab.

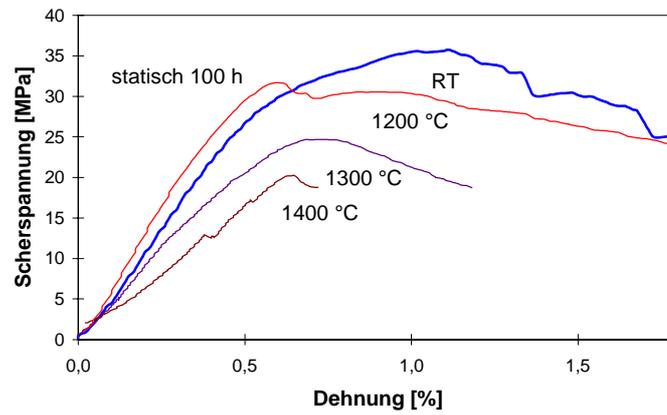


Abb. 5.2.2-1: Scherspannungs-Dehnungs-Diagramm von statisch oxidierten Proben im Vergleich zum Anlieferungszustand

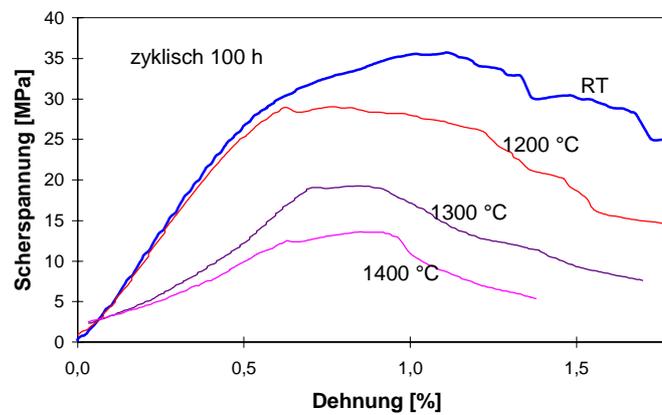


Abb. 5.2.2-2: Scherspannungs-Dehnungs-Diagramm von zyklisch oxidierten Proben im Vergleich zum Anlieferungszustand

In Tabelle 5.2.2-1 sind die maximalen Scherfestigkeitswerte von bis zu drei Versuchen im Anlieferungszustand und nach statischer und zyklischer Oxidation über eine Dauer von 100 h gegenübergestellt.

Probenzustand	Scherfestigkeit [MPa]	Dehnung [%]
Anlieferungszustand	35,7	1,1
Statisch oxidiert 1200 °C	31,7	0,3
Statisch oxidiert 1300 °C	24,6	0,7
Statisch oxidiert 1400 °C	20,2	1,0
Zyklisch oxidiert 1200 °C	29,0	0,4
Zyklisch oxidiert 1300 °C	19,3	0,9
Zyklisch oxidiert 1400 °C	13,6	1,2

Tab. 5.2.2-1: Maximale Scherfestigkeit und Dehnung zum Zeitpunkt der maximalen Spannung der verschiedenen oxidierten Proben

Neben der Abhängigkeit der Scherfestigkeit von der Oxidationstemperatur wurde auch die Abhängigkeit von der Oxidationszeit überprüft. Das Diagramm 5.2.2-3 zeigt Kurven von Proben, die bei 1200 °C unterschiedlich lange statisch oxidiert wurden. Statische Oxidationstests wurden bis zu einer Dauer von 1500 h durchgeführt. Nach dieser Zeit beträgt die Abnahme der Scherfestigkeit im Vergleich zum Anlieferungszustand ca. 50 %. Als Referenz ist noch einmal der Scherspannungsverlauf einer Probe im Anlieferungszustand eingetragen (RT). Die etwas darunter verlaufende Kurve repräsentiert eine Probe, die 40 h in einer Thermowaage oxidiert wurde. Auch hier ist ein Abfall der Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Oxidationszeit zu erkennen.

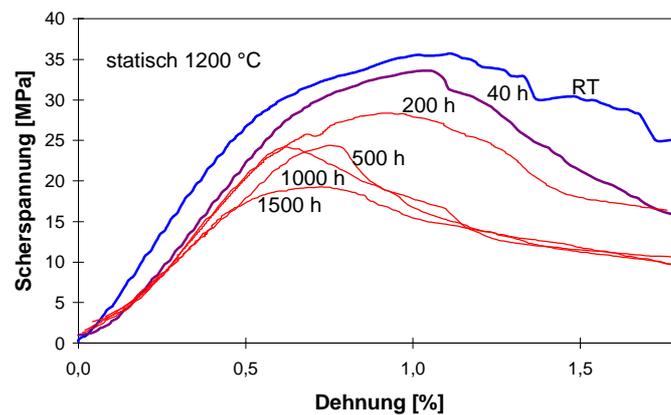


Abb. 5.2.2-3: Vergleich der Scherspannungs-Dehnungs-Verläufe von statisch unterschiedlich lang oxidierten Proben bei 1200 °C

In [Bild 5.2.2-4](#) ist die Abhängigkeit der Scherfestigkeit von der Oxidationszeit bei 1200 °C, 1300 °C und 1400 °C dargestellt. In diesem Diagramm sind die Festigkeitswerte von statisch und zyklisch oxidierten Proben und die Werte der in der Thermo- waage oxidierten Proben jeweils für eine Temperatur zusammengefasst. Auf der y-Achse bei 0 h sind die Festigkeitswerte im Anlieferungszustand eingetragen. Charakteristisch ist der starke Abfall der Scherfestigkeit innerhalb der ersten 100 h Oxidationszeit. Bei 1200 °C wird mit fortschreitender Oxidationszeit (über 600 h) der weitere Festigkeitsabfall geringer.

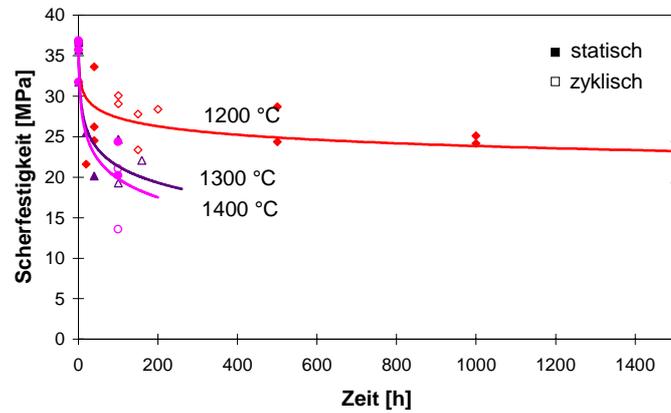


Abb. 5.2.2-4: Scherfestigkeitsabfall der unterschiedlich lang oxidierten Proben in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur

Kurzbiegeversuch bei hohen Temperaturen

Neben den Versuchen bei Raumtemperatur wurden für einige typische Proben noch Versuche zur Scherfestigkeitsbestimmung bei 1200 °C und 1300 °C durchgeführt. Die Proben wurden dabei mit einer Rampe von 10 °C/min auf die gleiche Temperatur erhitzt, mit der sie zuvor oxidiert wurden. Nach einer Haltezeit von 60 min wurde mit der gleichen Belastungsgeschwindigkeit wie im Falle der Scherversuche bei Raumtemperatur die Scherfestigkeit bestimmt. [Bild 5.2.2-5](#) zeigt den Vergleich einer Probe, im Anlieferungszustand und einer Probe, die nach 100-stündiger zyklischer Oxidation, bei 1200 °C getestet wurde. Zusätzlich sind die Kurven des jeweiligen Scherversuchs bei Raumtemperatur dargestellt. Nach einer Oxidation von 100 h sind

wenige Unterschiede in den Festigkeitswerten zwischen den Ergebnissen der Scherversuche bei Raum- und Hochtemperatur zu erkennen. Die voroxidierte Probe, die bei 1200 °C getestet wurde, hat eine fast doppelt so große Dehnung bei maximaler Scherspannung wie die bei Raumtemperatur getestete. Diese erhöhten Dehnungen kommen von den um ca. 20 % niedrigeren Schub-Moduli der Proben, die bei 1200 °C getestet wurden. Die Probe im Anlieferungszustand zeigt beim 1200 °C Scherversuch im Vergleich zum Test bei Raumtemperatur nur noch ca. 70 % ihrer Scherfestigkeit. Ähnliche Festigkeitseinbrüche wurden auch bei einer Schertesttemperatur von 1300 °C gefunden.

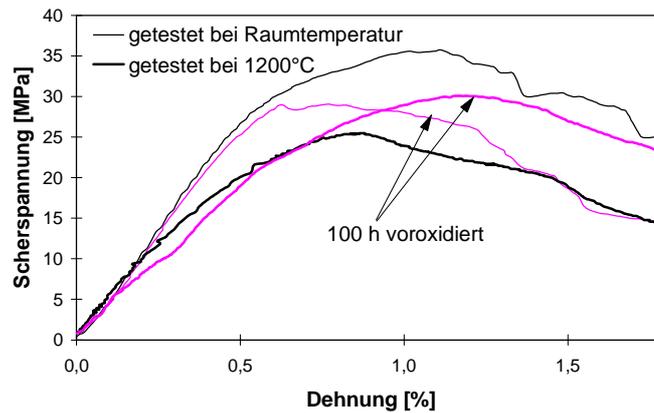


Abb. 5.2.2-5: Vergleich der Scherspannung bei Raumtemperatur und 1200 °C von Proben im Anlieferungszustand und nach einer oxidativen Vorbehandlung von 100 h bei 1200 °C

5.3 Charakterisierung des mechanischen Versagens mit Hilfe des REM

Es gibt zwei Möglichkeiten die mechanischen Schädigungen von Proben im REM zu betrachten: die Charakterisierung der Bruchfläche und des Rißverlaufes. Um die Bruchfläche zu untersuchen, müssen die Biegestäbchen komplett gebrochen werden. Für die Analyse des Rißverlaufs an einem Anschliffs werden die Proben

eingebettet und poliert. Der Vorteil gegenüber der Bruchflächenanalyse ist die Möglichkeit, Detailbilder mit sehr hoher Vergrößerung darzustellen. Durch den zum Teil sehr großen Faser pull-out und den damit verbundenen großen Höhenunterschieden der Bruchflächen sind Bruchbilder nur als Übersichtsaufnahmen geeignet.

5.3.1 Gefügecharakterisierung der getesteten Biegeproben

Bild 5.3.1-1 zeigt die Bruchfläche einer Biegeprobe im Anlieferungszustand. Die Bruchfläche hat durch komplett herausgezogene Laminatlagen von der Zug- zur Druckseite einen Höhenunterschied von bis zu 3 mm, während die Fasern zusätzlich einen pull-out von bis zu einem Millimeter aufweisen. Diese großen Höhenunterschiede bewirken, daß die Fasern zum Teil unscharf auf den REM-Bildern zu erkennen sind. Der Faser pull-out ist gleichmäßig im Faserbündel, einschließlich Randbereich, verteilt. Es sind Fasern zu erkennen, die aus dem Faserbündel herausgezogen wurden und es erscheinen „Löcher“ dort, wo die entsprechende Faser auf der anderen Bruchfläche heraussteht.

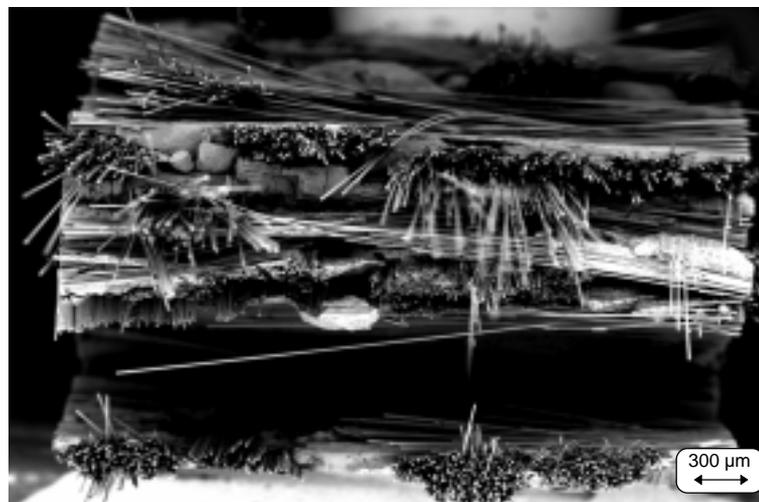


Abb. 5.3.1-1: Bruchfläche einer Probe im Anlieferungszustand

Bei einer 200 h bei 1200 °C oxidierten Probe ist die gleichmäßige Verteilung des Faser pull-outs über den gesamten Bündelbereich nicht mehr so eindeutig, Bild 5.3.1-2. Es existiert eine gewisse Anhäufung von längerem Faser pull-out im Zentrum

des Faserbündels, die zum Bündelrand hin abnimmt. Die maximale Länge des Faser pull-outs hat sich im Vergleich zum Anlieferungszustand signifikant verringert, so daß eine scharfe Abbildung eines Bündels möglich ist. Ungewöhnlich für einen faserverstärkten Werkstoff ist das Aussehen des Faser pull-outs. Normalerweise wird erwartet, daß die Fasern einschließlich ihrer Beschichtung aus der Matrix herausgezogen werden. Bei diesem Verbundwerkstoff werden die Fasern aus der SiC-Beschichtung herausgezogen, während die Matrix anscheinend unverändert bleibt. Auf die Grenzfläche zwischen Faser und SiC-Beschichtung wird später noch näher eingegangen.

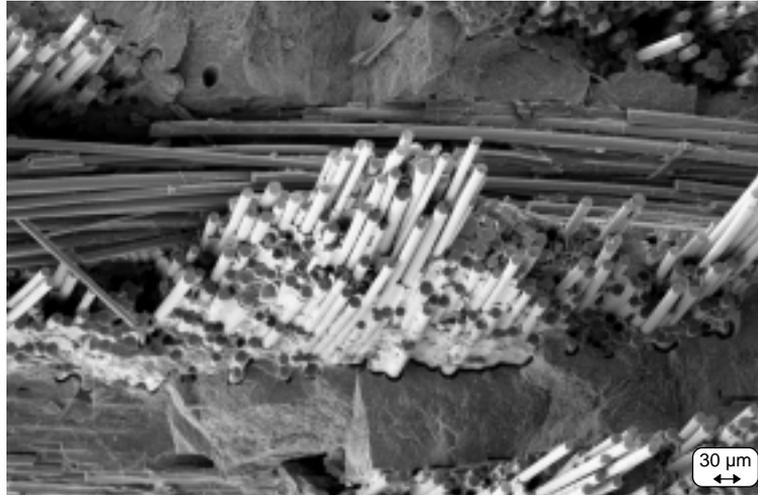


Abb. 5.3.1-2: Bruchfläche einer 200 h oxidierten Probe bei 1200 °C

Die Verringerung des pull-outs mit zunehmender Oxidationstemperatur wird in [Bild 5.3.1-3](#) anhand einer 100 h zyklisch oxidierten Probe bei 1400 °C verdeutlicht. Es gibt am Faserbündelrand keinen Faser pull-out mehr, nur in der Faserbündelmitte ist vereinzelt ein geringer pull-out zu erkennen.

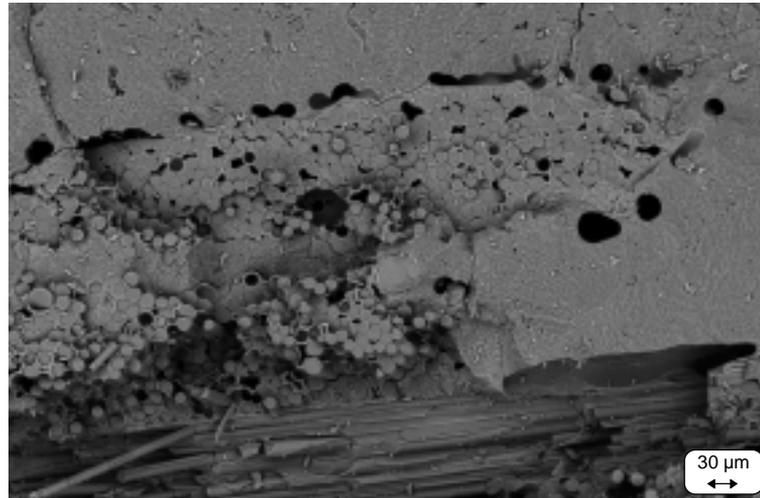


Abb. 5.3.1-3: Bruchfläche einer 100 h oxidierten Probe bei 1400 °C

Einzelne herausgezogene Fasern oder gar Faserbündel sind an einem Gefügeanschliff gut sichtbar ([Bild 5.3.1-4a](#) und [4b](#)). Der Riß verläuft bei Biegeversuchen von der Zugseite (im REM-Bild oben) durch die Probe. Nachdem an den Bruchflächen eine Reduktion des pull-outs mit zunehmender Oxidationstemperatur gezeigt wurde, wird anhand von Gefügebildern auf mögliche Einflüsse der Oxidationsdauer eingegangen. [Bild 5.3.1-4a](#) zeigt eine Probe, die bei 1200 °C zyklisch 200 h oxidiert wurde. Die obersten 2 Faserbündel (1, 2) zeigen einzelne Fasern, die aus den Bündeln herausgezogen wurden. Das dritte Faserbündel hat in dieser Bildebene keinen pull-out. Am vierten Bündel (4) sind kaum gerissene Fasern zu erkennen, d. h. dieses Faserbündel überbrückt den Riß. Dieser Riß verzweigt sich anschließend in der Matrix. Ein vergleichbares Verhalten wird in dem [Bild 5.3.1-4b](#) dargestellt. Diese Probe wurde unter den gleichen Bedingungen oxidiert, allerdings über eine Dauer von 500 h. Die Folge ist ähnlich der einer Temperaturerhöhung. Das bedeutet, die Größe des Faser pull-outs nimmt, wie im obersten Bündel (1) zu sehen, ab. Eine Riverzweigung beginnt bereits nach dem zweiten Bündel (2), wobei ein Riß entlang des Bündels verläuft.

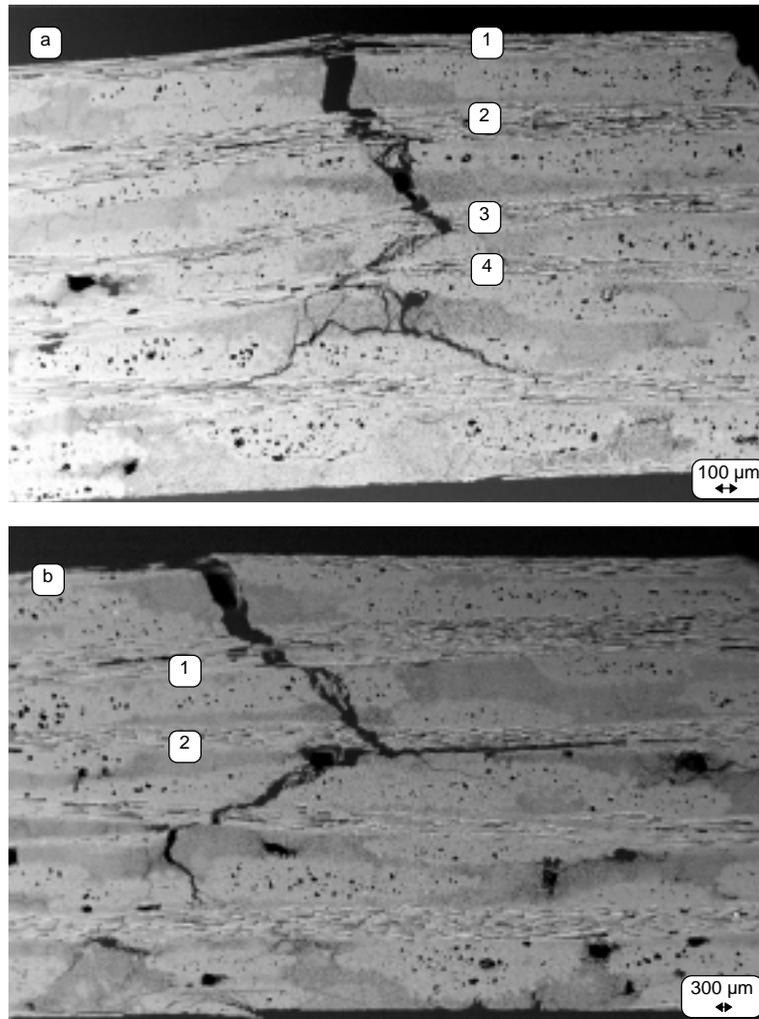


Abb. 5.3.1-4: Gefügebild oxidierter Proben bei 1200 °C
 a) 200 h oxidiert, b) 500 h oxidiert

5.3.2 Gefügecharakterisierung der getesteten Scherproben

Die bei Scherversuchen entstandenen Bruchflächen zeigen ein anderes Erscheinungsbild als Bruchflächen nach Biegeversuchen. Das deutlichste Anzeichen eines interlaminaeren Scherbruchs ist, daß der Ursprung der Schädigung in der Mitte der

Probe liegt und die Bruchfläche nicht wie üblich senkrecht zu den Seitenflächen steht. Dies kann sowohl an den Bruchflächen selbst gesehen werden, als auch am Rißverlauf durch die Probe beobachtet werden.

Bild 5.3.2-1 zeigt die Bruchfläche einer im Anlieferungszustand gebrochenen Scherprobe. Der Höhenunterschied von der Probenoberkante zur Unterkante verhindert eine scharfe Abbildung der gesamten Bruchfläche. Dieser Höhenunterschied ist bei allen Scherproben größer als bei Bruchflächen von Biegeproben. Der große Faser pull-out ist wie bei Biegeproben gleichmäßig über das jeweilige Faserbündel verteilt.

In Bild 5.3.2-2 ist eine bei 1200 °C 150 h oxidierte Probe gezeigt, die im Vergleich zur vorher beschriebenen Probe, nur in der Mitte eines Faserbündels einen geringen Faser pull-out aufweist. Dieser pull-out wird mit zunehmender Nähe zum Bündelrand kleiner, bis er schließlich ganz verschwindet. Ebenso wie bei den Biegeversuchen ist der pull-out auch beim Scherversuch entlang von Faser und SiC-Beschichtung zu erkennen.



Abb. 5.3.2-1: Bruchfläche einer nicht oxidierten Probe nach einem Kurzbiegeversuch



Abb. 5.3.2-2: Bruchfläche einer 150 h oxidierten Probe bei 1200 °C nach einem Kurzbiegeversuch

Die Entstehung des großen Höhenunterschieds ist anhand des Rißverlaufs durch die Proben zu erkennen (Bild 5.3.2-3). Der Riß verläuft oft schräg durch die Probe hindurch. Er wird dabei an den 0°-Faserlagen umgelenkt, bzw. er wird von dem Faserbündel überbrückt. Üblicherweise läuft der Riß entlang der Faserbündel weiter. Diese Rißüberbrückung ist im oxidierten Zustand weniger ausgeprägt als im Anlieferungszustand. Wenn eine reine Scherbeanspruchung für das Versagen verantwortlich wäre, müßte der Riß im Zentrum der Probe parallel zu den Faserlagen beginnen. Gefügebilder von Proben, die im Anlieferungszustand getestet wurden, zeigen einen derartigen Verlauf. Dies bedeutet, die größte Schädigung des Materials ist in der Mitte der Probe. Insgesamt erstrecken sich die Risse bis zu 6 mm längs durch die Probe.

Nach einer oxidativen Behandlung ändert sich dieses Verhalten. Bild 5.3.2-4 zeigt den Rißverlauf durch eine Probe, die 200 h bei 1300 °C statisch oxidiert wurde. Es ist zwar immer noch ein Riß entlang des mittleren Bündels zu erkennen (1), aber der Riß beginnt an der Zugseite (im Bild oben) der Probe. Die Analyse der Rißverläufe zeigt, daß die Risse stets von der Zugkante der Proben ausgehen. Damit wird die in

Kap. 4.2.1 angegebene Vermutung einer Überlagerung von Scher- und Biegeversagen im Kurzbiegeversuch bestätigt.

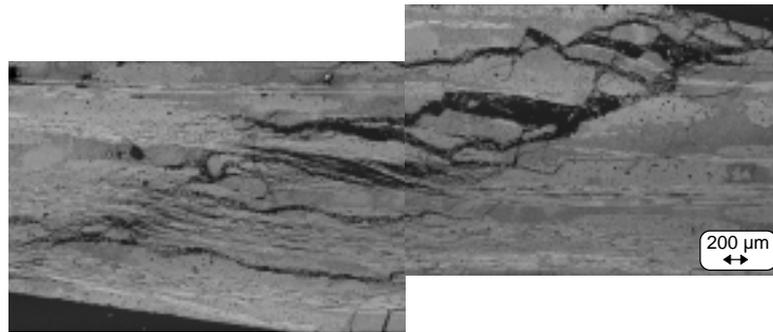


Abb. 5.3.2-3: Gefügebild einer nicht oxidierten Scherprobe

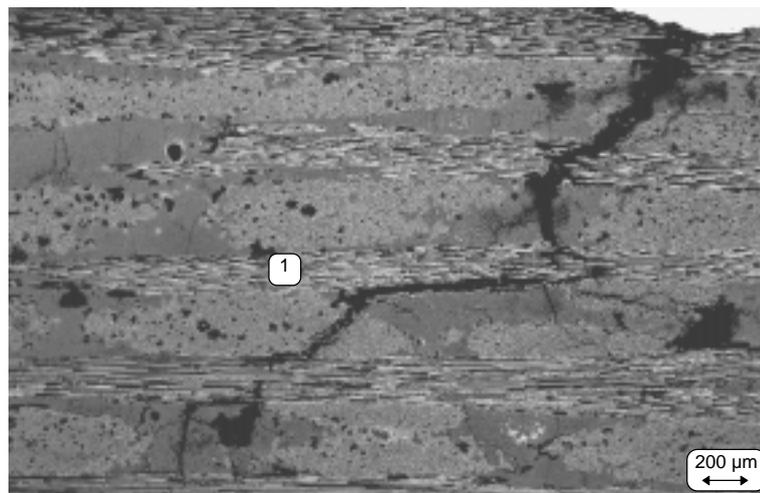


Abb. 5.3.2-4: Gefügebild einer 200 h oxidierten Scherprobe bei 1300 °C

Die Untersuchungen im REM zeigten keinerlei Unterschiede in den Versagensmechanismen zwischen statisch und zyklisch oxidierten Proben. Nur die Oxidationstemperatur und -zeit beeinflussten das Aussehen der Bruchflächen (kleinerer Faser pull-out) und des Rißverlaufs (weniger Riverzweigungen).

5.3.3 Indenterversuche

Mit Hilfe von Indenterversuchen sollten die Grenzflächeneigenschaften zwischen SiC-Faser und SiC-Faserbeschichtung, die bei diesem Verbundwerkstoff wie eine Matrix wirkt, bestimmt werden. Die Fasern werden beim push-in Versuch in die Beschichtung hineingedrückt. Während des Versuchs wird eine Hysterese (2-maliges Be- und Entlasten) gefahren und anschließend analysiert.

Zur optimalen Auswertung der Versuche mußten die Fasern nach folgenden Kriterien ausgewählt werden:

- Die Fasern sollen ungefähr den gleichen Durchmesser haben.
- Die Fasern sollen möglichst komplett mit einer SiC-Beschichtung versehen sein.
- Möglichst keine Fasern verwenden, die in der Nähe von Al_2O_3 -Einschlüssen im Faserbündel liegen, da sie wegen der Al_2O_3 -Nähe ein anderes Verhalten zeigen.

Nur wenn diese Punkte beachtet werden, besteht die Möglichkeit, verschiedene Fasern und Faserbündel miteinander zu vergleichen. Es wurde eine Probe im Anlieferungszustand und je eine Probe für jede Oxidationstemperatur getestet. Zur Untersuchung des push-in Verhaltens wurden immer drei Faserbündel mit je 20 Faser-Eindrücken für jeden Oxidationszustand mit dem Anlieferungszustand in Relation gesetzt. Bei einem Vergleich der 3 getesteten Bündel je Probe konnte festgestellt werden, daß ein getestetes Faserbündel an der Probenoberfläche die gleichen Charakteristika zeigt wie ein Faserbündel im Zentrum der Probe.

Die [Bilder 5.3.3-1](#) und [5.3.3-2](#) zeigen zwei Gefügebilder einer Probe im Anlieferungszustand und nach einer 200-stündigen zyklischen Oxidation bei 1200 °C mit einigen Vickersindereindrücken. Um das Faserbündel der oxidierte Probe ist die SiO_2 -Schicht zu erkennen. Die Bilder geben einen Überblick über die Verteilung der ausgewählten Fasern.

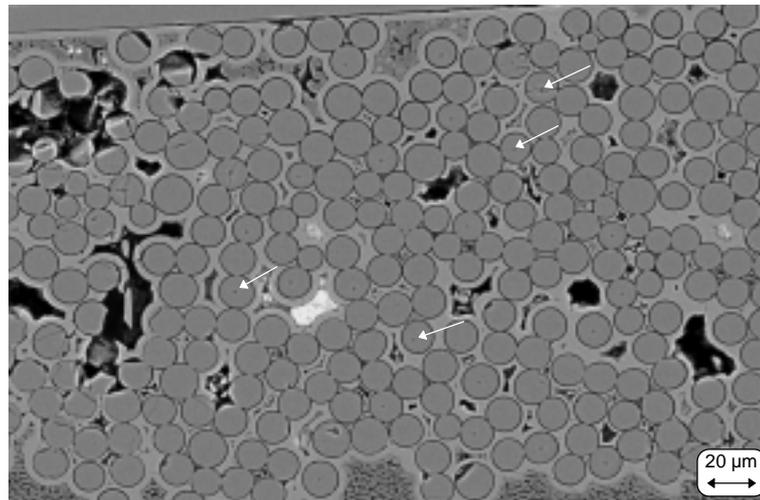


Abb. 5.3.3-1: Indentereindrücke (Pfeile) in einer nicht oxidierten Probe

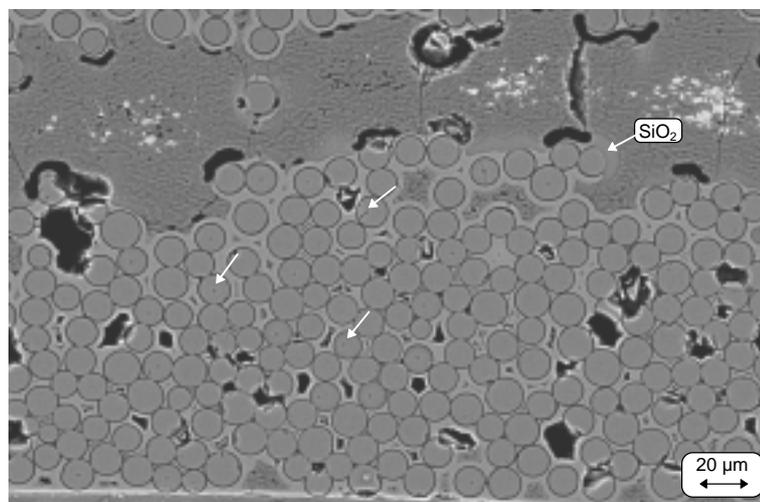


Abb. 5.3.3-2: Indentereindrücke (Pfeile) in einer 200 h oxidierten Probe bei 1200 °C

In [Bild 5.3.3-3](#) ist die Grenzflächen-Scherfestigkeit über die Versagenswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Oxidationszustände im Vergleich zum Anlieferungszustand aufgetragen. Die einzelnen Werte der Grenzflächen-Scherfestigkeit der 3

Faserbündel pro Probe wurden nach Gl. 4.2.2-6 berechnet und der Größe nach geordnet. Die Grenzflächen-Scherfestigkeiten der oxidierten Proben erzielen etwa gleiche Werte, wie die Probe im Anlieferungszustand. Das Weibull-Diagramm zeigt für die Probe im Anlieferungszustand eine typische lineare Verteilung, während mit zunehmender Oxidationstemperatur zwei Bereiche zu erkennen sind. Auf die Auswertung der Grenzflächenenergie Γ_i nach Gl. 4.2.2-3 wird nicht eingegangen, da diese Werte bedingt durch die große Streuung der Werte der Grenzflächen-Scherfestigkeit eine zu große Streuung aufweisen.

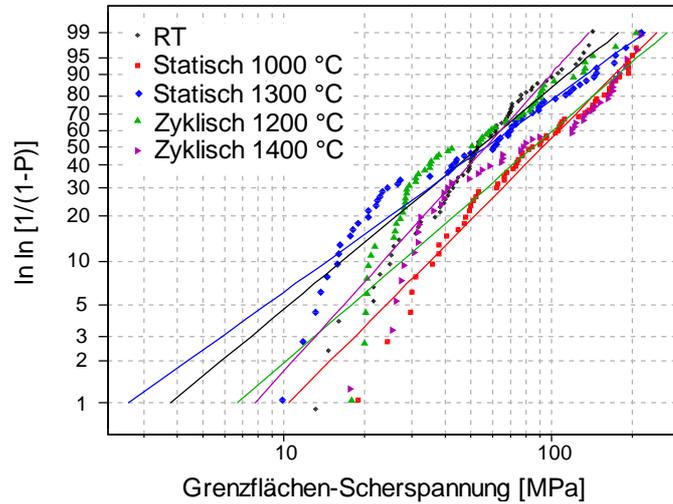


Abb. 5.3.3-3: Grenzflächen-Scherfestigkeit über Versagenswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Probenzustände (200 h oxidiert bei 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C und 100 h oxidiert bei 1400 °C)

Im Anlieferungszustand konnten keine Gesetzmäßigkeiten zwischen den Versuchen am Faserbündelrand im Vergleich zur Bündelmitte festgestellt werden. [Bild 5.3.3-4](#) zeigt Hystereseschleifen für vier Fasern einer Probe im Anlieferungszustand. Die Hystereseffläche ist umgekehrt proportional zur Grenzflächen-Scherfestigkeit. Kurven 2-4 knicken zu größeren Wegen ab (weg von der y-Achse). Dies ist ein Anzeichen dafür, daß sich die Faser von der Beschichtung ablöst. Bei Kurven, bei denen die Steigung stetig zunimmt (positive Krümmung), haben sich die Fasern nicht abgelöst. Kurven, der nicht abgelösten Fasern zeigen im Gegensatz zur Theorie keine

Anfangsgerade sondern eine positive Krümmung, da in der Praxis die Querkontraktion und verschiedene Maschineneinflüsse hinzu kommen. Das Diagramm zeigt, daß Fasern in der Mitte des Bündels sowohl eine hohe Scherfestigkeit (geringe Verformung, Kurve 1) als auch eine niedrige Scherfestigkeit (große Verformung, Kurve 3) haben können. Dies ist auch bei Fasern am Rand des Bündels (Kurve 2 und 4) zu erkennen. Bei diesem Bündel gibt es auch Kurven, die während des ersten Belastens einen kleinen Kraftabfall aufzeigen. Dies bedeutet, daß die Fasern im Anlieferungszustand zum Teil eine feste und zum Teil eine schwächere Faser/Matrix Grenzfestigkeit besitzen.

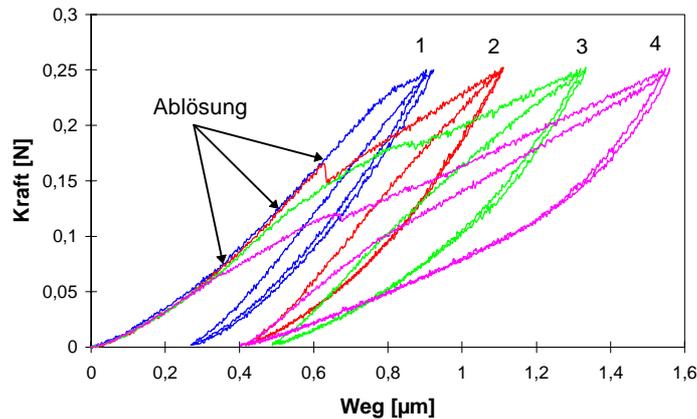


Abb. 5.3.3-4: Hystereseschleifen einer Probe im Anlieferungszustand (1, 3 = Fasern in der Mitte des Bündels; 2, 4 = Fasern am Rand des Bündels)

Ein anderes Verhalten zeigen die Hysteresekurven der bei 1300 °C oxidierten Proben (siehe [Bild 5.3.3-5](#)). Je höher die Oxidationstemperatur war, desto eher konnte eine stärker werdende Haftung der Grenzfläche Faser/SiC-Beschichtung von der Bündelmitte zum Bündelrand festgestellt werden. Die Kurve 1 im Diagramm ist charakteristisch für eine am Bündelrand liegende Faser. Die Kurve 2 zeigt einen typischen Verlauf einer Faser in der 2. oder 3. Reihe des Bündels, und die Kurve 3 beschreibt eine Faser im Zentrum des Bündels. Während der Versuche wirkte sich bereits nachteilig aus, daß viele Fasern schon durch die aufgebraachte Last Risse bekamen. Diese Versuche waren für die spätere Auswertung ungültig. Mit

zunehmender Oxidationstemperatur oder -zeit mußte die aufzubringende Kraft kleiner gewählt werden. Damit verbunden war, daß durch die niedrigen Kräfte nur noch wenige Fasern von der Faserbeschichtung abgelöst wurden.

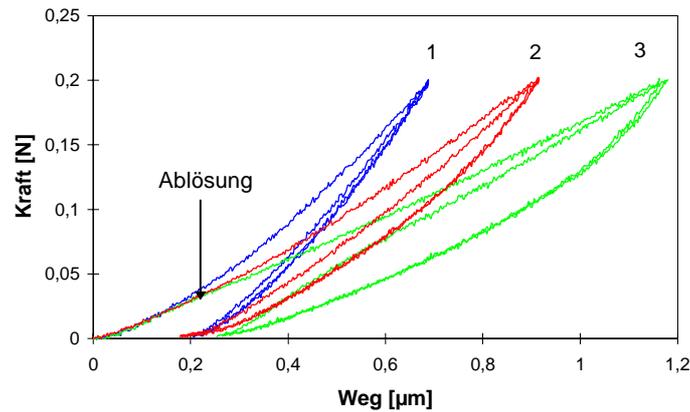


Abb. 5.3.3-5: Hystereseschleifen einer oxidierten Probe bei 1300 °C (1 = Faser am Bündelrand; 2 = Faser in der 2. Reihe; 3 = Faser in der Bündelmitte)

Vergleicht man die Hystereseschleifen von Proben die bei unterschiedlichen Temperaturen oxidiert wurden, kann man feststellen, daß die Kurven von Fasern in Randnähe alle einen ähnlichen oder gleichen Verlauf haben. Auch die Kurven für Fasern in der Mitte des Bündels sind miteinander vergleichbar. Nur die Hystereseschleifen von Proben im Übergangsbereich werden bei höheren Temperaturen breiter.

Die Flächen dieser Hystereseschleifen wurden anschließend ausgewertet und die Grenzflächenscherfestigkeit τ_i dieses SiC/Al₂O₃ Verbundwerkstoffs nach Gl. 4.2.2-6 bestimmt. Die relativ große Streuung dieser Werte, die typisch für Faserkeramik ist, läßt nur eine grobe Abschätzung zu. In der Bündelmitte von oxidierten Proben gilt $10 \text{ MPa} < \tau_i < 50 \text{ MPa}$. Im Übergangsbereich, d. h. bei Fasern, die mit einer rißbehafteten SiC-Beschichtung versehen sind, gilt $50 \text{ MPa} < \tau_i < 100 \text{ MPa}$. Fasern, die am Bündelrand liegen, haben ein $\tau_i > 100 \text{ MPa}$. Vereinzelt wurden Werte bis zu 250 MPa berechnet. Im Anlieferungszustand sind diese Wertebereiche im gesamten Bündel zu finden (vgl. [Bild 5.3.3-3](#)).

6. Diskussion

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Mechanismen, die während der Oxidation ablaufen, diskutiert. Für verschiedene Temperaturbereiche und Oxidationszeiten werden Modelle vorgestellt, welche die Reaktionen im Material charakterisieren. In Abschnitt 6.1 und 6.2 erfolgt die Untersuchung bzgl. des Aufheizvorgangs. Die Mechanismen im Temperaturbereich von $RT < T < 600\text{ °C}$ werden im Abschnitt 6.1 behandelt, die im Temperaturbereich von $600\text{ °C} < T < \text{Endtemperatur}$ ($1000\text{-}1400\text{ °C}$) in Abschnitt 6.2. Auf Unterschiede zwischen statischer und zyklischer Oxidation wird im Abschnitt 6.3 eingegangen. Der Abschnitt 6.4 behandelt lange Oxidationszeiten bei mittleren Temperaturen (1200 °C) oder kurze Oxidationszeiten (100 h) bei hohen Temperaturen (1400 °C). Die verschiedenen Reaktionsabläufe bei den unterschiedlichen Oxidationsverfahren werden dabei im Hinblick auf die mechanischen Einflüsse diskutiert.

6.1. Auswirkungen von niedrigen Oxidationstemperaturen

Während des Aufheizvorgangs bis zu Temperaturen von 600 °C kommt es zu Massenverlusten. Diese Massenverluste sind, wie die Emissionsgasanalysen zeigen, auf Reaktionsprodukte von CH-Verbindungen und CO-Verbindungen zurückzuführen (vgl. [Bilder 5.1.1-4,-5,-6](#)). Der Kohlenstoff stammt dabei vorwiegend aus der ca. $0,3\text{ }\mu\text{m}$ dicken Faserbeschichtung. Diese Kohlenstoffbeschichtung ist am Rand der Proben ohne Schutz vor dem atmosphärischen Sauerstoff. Schon bei niedrigen Temperaturen reagiert der frei vorliegende Kohlenstoff mit dem atmosphärischen Sauerstoff zu CO_2 . Da in der Luft Sauerstoff unbegrenzt vorhanden ist, bildet sich zuerst CO_2 und dann, wenn nicht mehr genügend Sauerstoff nachgeliefert werden kann, bildet sich CO. Je mehr Kohlenstoff verbrennt, desto länger ist der Weg für den Sauerstoff, um zu der tiefer liegenden Kohlenstoff-Beschichtung zu gelangen. Da das entstandene Kohlendioxid aus dem zurückbleibenden ringförmigen schmalen Spalt hindausdiffundieren muß, werden die Reaktionen langsamer. Das Fehlen der C-Beschichtung konnte anhand von REM-Bildern dokumentiert werden (vgl. [Bild 5.1.3-1](#)). Für die Größe des Massenverlustes ist die spezifische Oberfläche der Proben verantwortlich. Nach der Oxidation weisen Kurzbiegeproben einen höheren prozentualen Massenverlust auf als Biegeproben. Dies bedeutet, daß bei einer

Kurzbiegeprobe vergleichsweise mehr Faserbündel an der Oberfläche liegen als bei einer Biegeprobe.

Das Verbrennen des C-Interface wird bei höheren Temperaturen beendet (vgl. Kap. 6.2). Würden die niedrigen Temperaturen ($< 600\text{ °C}$) während eines längeren Zeitraumes vorherrschen, so würde die komplette C-Beschichtung verbrennen und es käme zu einem durchgehenden Spalt um die Fasern. Dies bedeutet eine Auflösung der Grenzfläche zwischen Faser und SiC-Faserbeschichtung. Ohne diese Grenzfläche ist aber keine Spannungsübertragung zwischen Faser und Matrix möglich und die Fasern würden bei jeder Belastung aus dem Verbundkörper herausgezogen werden. Aus diesem Grund muß der untere Temperaturbereich schnell durchlaufen werden.

6.2 Auswirkungen des Aufheizvorgangs bis zu 1400 °C und kurzen Haltezeiten auf das Material

Ab ca. 600 °C kommt es zu einer Änderung des Oxidationsverhaltens, d. h. es kommt zu einem relativen Massenzuwachs. Nicht nur der längere Weg für den Sauerstoff verlangsamt die Reaktionen mit der C-Schicht, sondern eine zusätzliche SiO_2 -Bildung an der Oberfläche der Proben behindert den Diffusionsweg. Die Behinderung der C-Verbrennung wird ab einer Temperatur von 600 °C durch die Reaktion der SiC-Fasern und der SiC-Beschichtung mit dem atmosphärischen Sauerstoff hervorgerufen. Die sich bildende SiO_2 -Schicht wächst, ausgehend von den SiC-Fasern und den SiC-Beschichtungen, zusammen. Dies bedeutet, daß der „Spalt“ langsam zuwächst. Der dabei freiwerdende Kohlenstoff reagiert mit Sauerstoff zu CO_2 . Dies korreliert mit den wachsenden Intensitätspeaks der Massenzahl 12 ab einer Temperatur von 750 °C (vgl. [Bild 5.1.1-7](#)). Sobald sich die SiO_2 -Schicht über dem Spalt geschlossen hat, reagiert der noch im Spalt vorhandene Sauerstoff mit dem restlichen im Spalt vorhandenen Kohlenstoff zu CO. Die gravierende Massenzunahme durch SiO_2 -Bildung in den Anfangsstunden der Oxidation ist deutlich an der Steigung der Kurven aus den Versuchen mit der Thermowaage in der zweiten Oxidationsstunde zu erkennen (vgl. [Bild 5.1.1-1](#)). Sobald der Spalt geschlossen ist, wird die Massenzuwachsrate geringer. An der Oberfläche der Probe befindet sich nur noch SiO_2 oder poröses Al_2O_3 , so daß keine schnellen Reaktionen

mehr stattfinden können. Die Versuche mit Kurzbiegeproben in der Thermowaage zeigten einen etwas höheren Massenzuwachs zu Beginn der Oxidation im Vergleich zu den statischen Oxidationsversuchen. Die Tendenz war eher mit zyklischen Oxidationsversuchen vergleichbar (vgl. [Bild 5.1.1-2](#)). Im Vergleich zu Biegeproben haben Kurzbiegeproben eine größere relative Oberfläche und es reagiert mehr SiC zu SiO₂ und CO₂. Kurzbiegeproben erfahren somit einen etwas höheren Massenzuwachs, als bei den Biegeproben beobachtet wurde. Wurden Proben so präpariert, daß man kurz unterhalb der Oberfläche das Gefüge betrachten konnte, kamen die Löcher um die Fasern zum Vorschein. Die SiO₂-Schicht an der Oberfläche der Proben konnte röntgenographisch nachgewiesen werden. [Bild 2.3.2-1](#) zeigte den schematischen Ablauf der Reaktionen eines mit SiC-Fasern verstärkten SiC-Verbundwerkstoffes mit einem C-Interface, d. h. das Verbrennen des Kohlenstoffs bei niedrigen Temperaturen und die anschließende SiO₂-Schichtbildung. Das Schema ist leicht auf den SiC/Al₂O₃ Verbundwerkstoff zu übertragen, da die SiC-Beschichtung der Fasern die Aufgaben der Matrix übernimmt. Dies bedeutet, daß dieser Werkstoff schematisch als SiC-verstärkter SiC Verbundwerkstoff angesehen werden kann.

Überlagert wird die SiO₂-Bildung durch eine zusätzliche Reaktion in der Matrix ab ca. 600 °C. Der Aluminium-Anteil in der Matrix, der während der Herstellung nicht reagierte, etwa 6-8 %, reagiert ebenfalls mit dem in das Material diffundierenden Sauerstoff zu Al₂O₃. Trotz poröser Matrix läuft diese Reaktion langsam ab, da der Weg für die Sauerstoffdiffusion sehr lang ist.

Auf die mechanischen Eigenschaften hatten sowohl der Aufheizvorgang bis zur Endtemperatur als auch die kurzen Oxidationszeiten bis zu 20 h kaum Auswirkungen. Deutlich ist schon bei mechanischen Tests zu erkennen, daß die „Matrix“, aus der die Fasern gezogen werden, nicht die Al₂O₃-Matrix, sondern die SiC-Beschichtung ist. Die SiC-Schichtdicke von 3-4 µm ist im Vergleich zu einer im Mittel 14 µm dicken Faser ausreichend, um als Matrix zu wirken. Dies bedeutet, daß die Al₂O₃-Matrix nur eine geringe Bedeutung für das Debond-Verhalten hat. Der Einfluß der Al₂O₃-Matrix wird erst bei längeren Oxidationszeiten deutlich (vgl. [Kap. 6.4](#)).

Ein Schema der Versagensmechanismen einer Faser im Bündel während eines Biegeversuchs bei Raumtemperatur ist in [Bild 6.2-1](#) dargestellt. Dieser Ablauf ist so-

wohl für Proben zutreffend, die im Anlieferungszustand getestet wurden, als auch für Proben, die bei Temperaturen ($T < 1200\text{ °C}$) für kurze Zeiten oxidiert wurden. Der Riß, beginnend an der Zugseite der Proben, läuft durch die Al_2O_3 -Matrix und die SiC-Beschichtung. An der Grenzfläche zwischen Faser und SiC-Beschichtung kommt es zu einem Debonding entlang des C-Interface. Der Riß setzt sich hinter der Faser durch die SiC-Beschichtung fort und weiter durch die Al_2O_3 -Matrix. Wird die Spannung für die Faser zu groß, reißt die Faser an einem Ende des Debondings. Diese pull-out Länge ist für die einzelnen Fasern innerhalb des Bündels gleichmäßig verteilt.

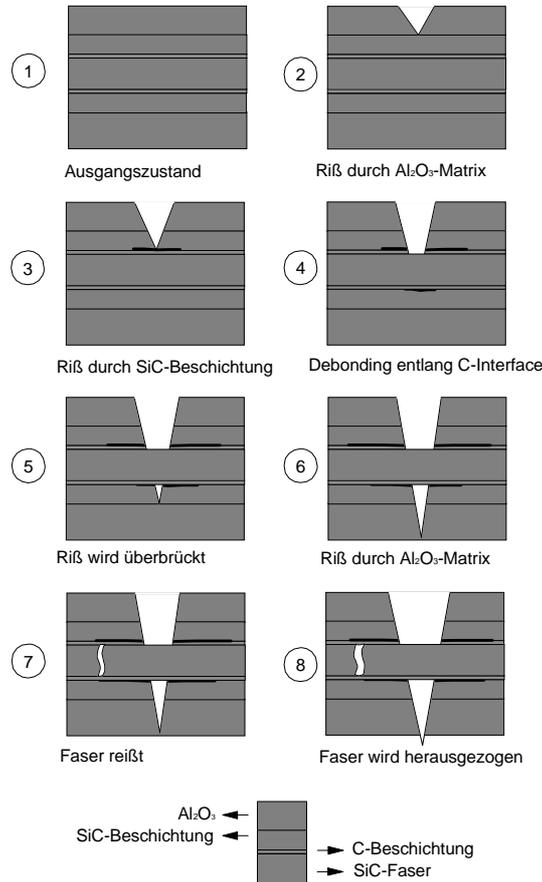


Abb. 6.2-1: Versagensverhalten einer Faser während eines Biegeversuchs

Kurzbiegescherversuche zeigten nur für Proben im Anlieferungszustand einen höheren Scheranteil, während mit zunehmender Oxidationsdauer und/oder Oxidationstemperatur der Biegeanteil überwog. Wenn als Hauptkomponente die Biegung vorherrschte, konnten die Versagensmechanismen denen der Biegeversuche gleichgesetzt werden. Diese Überlagerung bedeutet aber, daß die in Kap. 5.3 angegebenen Werte als zu niedrig gelten müssen.

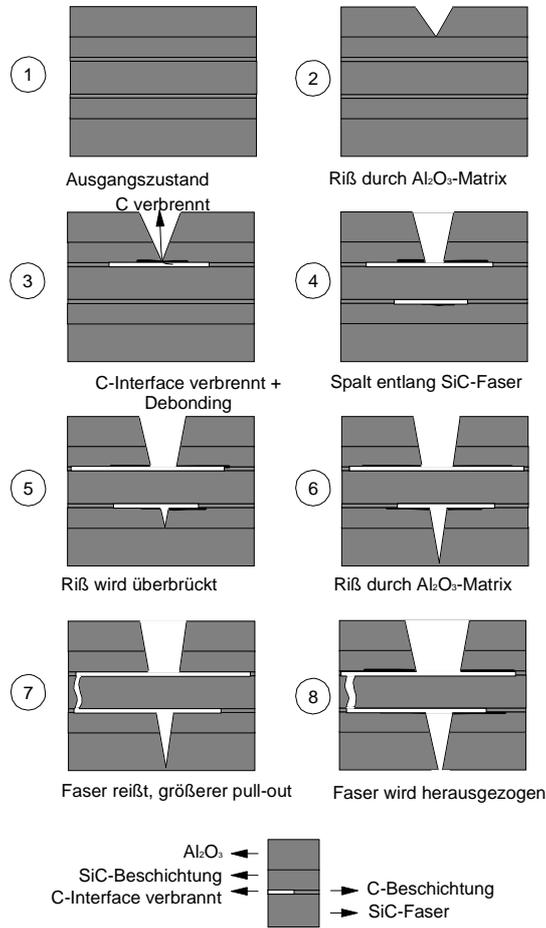


Abb. 6.2-2: Versagensverhalten einer Faser während eines Biegeversuchs im Hochtemperaturbereich

Deutliche Unterschiede zeigen Festigkeitsmessungen bei höheren Temperaturen. Der erhebliche Festigkeitsabfall im Vergleich zu Tests bei Raumtemperatur kann auf mechanische Einflüsse zurückgeführt werden, die bereits beim Aufbringen der Last entstehen. Bild 6.2-2 zeigt den schematischen Ablauf einer Rißbildung nach Aufbringen einer Last. Der Riß läuft durch die Matrix und die SiC-Beschichtung bis zum C-Interface. Der Sauerstoffangriff auf das C-Interface während des Rißfortschritts bewirkt eine deutliche Schwächung der Grenzfläche von Faser/Faserbeschichtung. Der Kohlenstoff verbrennt und die Fasern werden leichter aus der Faserbeschichtung herausgezogen, da die Haftung zwischen Faser und Matrix deutlich geringer ist. Dieser Verbrennungsvorgang findet vorwiegend an den Fasern am Bündelrand statt, da hier der Riß kurzzeitig durch Umlenkung verzögert wird und somit genug Zeit zum Verbrennen des Interface vorhanden ist. Dies bedeutet, daß das Material schon bei niedrigeren aufgebrachtten Kräften versagt, aber durch das Verbrennen des Interface ist das Versagen zu einer höheren Bruchdehnung verschoben. Durch das Verbrennen des C-Interface kommt es bei diesen Proben zu einem größeren pull-out als für Proben, die bei Raumtemperatur getestet wurden. Diese größeren pull-out Längen liefert einen Beitrag zu höheren Bruchdehnungen.

6.3 Vergleich von Proben nach statischer und zyklischer Oxidation

Ein grundlegender Unterschied zwischen den Versuchen in der Thermowaage und den Versuchen in der zyklischen Oxidationsanlage sind die schnellen Abkühlvorgänge bei zyklischer Oxidation. Die Al_2O_3 -Matrix mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ steht während des Abkühlvorgangs unter Zugbelastung. Die Fasern dagegen, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ und die SiC-Beschichtung mit $6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, stehen unter Druckbelastung. Diese Eigenspannungen führen beim Abkühlen von hohen Temperaturen zur Rißbildung im Material. Bei langen Oxidationszeiten ($> 1000 \text{ h}$) und konstanter Temperatur (langsames Abkühlen alle 20 h zum Wiegen der Proben) oder kürzeren Zeiten ($> 50 \text{ h}$) bei zyklischer Oxidation entstehen in der zugbelasteten Al_2O_3 -Matrix zunehmend Risse. Durch diese Risse diffundiert mehr Sauerstoff in die Proben und greift die nichtoxidische Faserbeschichtung an. Dabei kommt es am Faser-

bündelrand zu Reaktionen der SiC-Beschichtung zu SiO bzw. SiO₂, je nachdem wieviel Sauerstoff diffundieren konnte. Je höher die Temperatur ist, desto niedriger ist der Partialdruck für den Übergang von SiO- zur SiO₂-Bildung am Faserbündelrand.

Bei einer Oxidation von 1000 °C ist an der Probe nach statischer oder zyklischer Oxidation kein Unterschied zu erkennen. Bei dieser Temperatur bewirkt der Abkühlvorgang keine zusätzlichen Reaktionen, da vermutlich die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix ($\Delta\alpha = 2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) und die Temperaturdifferenz beim Abkühlen offensichtlich zu gering sind (vgl. Gl. 2.4.2-5).

Die Folgen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix sind besonders bei einer Oxidationstemperatur von 1200 °C zu erkennen. Es laufen mehrere Mechanismen zeitgleich ab (Bild 6.3-1). Bei einer Oxidationstemperatur von 1200 °C gibt es innerhalb der Matrix eine Anhäufung von Rissen durch die der Sauerstoff zum Faserbündel transportiert werden kann. Dieser Sauerstoff kann mit der SiC-Beschichtung reagieren. Der Volumenzuwachs durch eine Reaktion der SiC-Beschichtung am Bündelrand zu SiO₂ bewirkt zusätzliche Spannungen und Risse in der restlichen SiC-Beschichtung. Durch diese Risse, die vorwiegend um Fasern in der Nähe des Faserbündelrandes entstehen, wird wieder die C-Beschichtung für Sauerstoff zugänglich. Durch die Risse in der die Faser umhüllenden SiC-Beschichtung kommt es einerseits zum Verbrennen des C-Interface, andererseits wird die SiC-Beschichtung jetzt auch von innen angegriffen. Sobald ein Spalt zwischen SiC-Faser und SiC-Beschichtung entsteht, kommt es zusätzlich zu einer Reaktion innerhalb des Spaltes zu SiO₂. Dies bedeutet, daß ein übergroßes Angebot an CO bzw. CO₂ (von SiC-Beschichtung und C-Interface) aus dem Faserbündel durch die Matrix diffundieren muß. Aus diesem Grund ist die SiO₂-Bildung im Innern der Probe erheblich langsamer als die am Faserbündelrand. Die Folge ist eine Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit von SiO₂ mit zunehmender Oxidationszeit. Das zwischen Faser und Faserbeschichtung gebildete SiO₂ bewirkt wiederum eine starke Bindung zwischen diesen beiden Komponenten. Dies wird durch erhöhte τ_i -Werte (> 100 MPa) für Fasern am Bündelrand gezeigt. Höhere

τ -Werte wiederum haben als Folge schlechtere mechanische Eigenschaften des Materials.

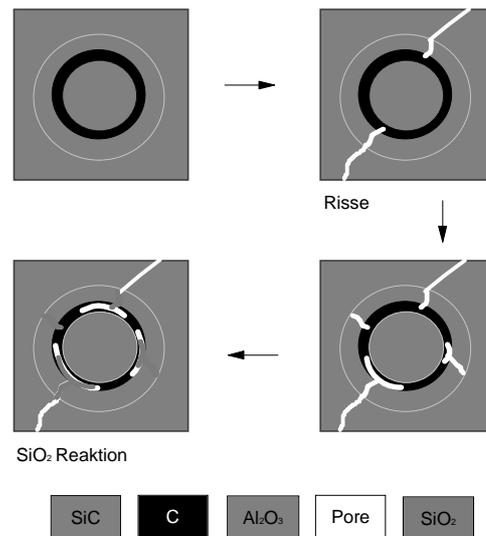


Abb. 6.3-1: Rißverhalten einer Faser während einer Oxidationsbehandlung

Im Gegensatz zum Verhalten der Proben, die bei 1200 °C oxidiert wurden, zeigen bei 1300 °C statisch und zyklisch oxidierte Proben ein ähnliches Massenänderungsverhalten. Man muß davon ausgehen, daß sich bei dieser Temperatur schon während der ersten Stunden an mehreren Stellen eine SiO₂-Schicht ausbildet. Am auffälligsten ist eine wachsende SiO₂-Schicht an der Oberfläche der Proben. Im Gefüge ist die SiO₂-Bildung deutlich um die Faserbündel zu erkennen. Zwischen Faser und Faserbeschichtung ist die SiO₂-Reaktion zunächst nur stellenweise zu finden. Diese SiO₂-Schicht anstelle der C-Beschichtung wird mit zunehmender Oxidationsdauer auffälliger.

Eine Faserdegradation, die ab einer Temperatur von 1200-1300 °C beginnt, wirkt sich nachteilig aus. Die Faserdegradation hat zusätzlich zu den oben beschriebenen Mechanismen der Oxidation Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Diese Degradation kann anhand der Spannungs-Dehnungs-Kurven gezeigt werden, da ab einer Temperatur von 1200 °C die Kurven langsam abfallen. Zu einer

merklichen Faserdegradation kommt es ab 1300 °C. Bei dieser Temperatur zeigen sich nicht nur Reaktionen an der SiC-Beschichtung (sowohl von außen als auch von innen), sondern auch am Rand der SiC-Fasern reagiert das SiC zu SiO₂ und verursacht eine Schädigung der Faser. Der Spalt zwischen SiC-Faser und SiC-Beschichtung wird stetig größer, und gleichzeitig wird die Grenzfläche zwischen Faser und SiC-Beschichtung durch das gebildete SiO₂ fester.

Die Risse in der Matrix und die damit verbundenen Reaktionen am Faserbündelrand, sowie auch die Faserdegradation wirken sich auf die Versagensmechanismen des Verbundwerkstoffs aus. Mechanische Versuche bei Raumtemperatur an oxidierten Proben zeigten mit zunehmender Oxidationstemperatur einen nur geringen Faser pull-out, der zum Faserbündelrand hin abnimmt. Die höhere Grenzflächenfestigkeit der Fasern am Bündelrand bewirkt nicht nur einen geringeren Faser pull-out, sondern die geschädigten Fasern können die Last nicht mehr voll tragen. Damit wird der Anteil der tragenden Fasern mit höherer Temperatur und/oder längerer Oxidationszeit geringer. Bild 6.3-2 zeigt den schematischen Rißverlauf einer Faser am Rand des Bündels. Der Riß, beginnend in der Al₂O₃-Matrix, verläuft geradlinig durch die SiC-Beschichtung und die SiC-Faser. Die dünne SiO₂-Schicht dazwischen sorgt für eine feste Grenzfläche von Faser/Faserbeschichtung, so daß es nur zu einem geringem Debonding kommt. Mit zunehmender SiO₂-Schicht, bzw. mit zunehmender Oxidationstemperatur, verringert sich das Debonding bis auf nahezu Null. Fasern, die direkt in Rißfront reißen, können nur geringfügig höhere Spannungen tragen als die Al₂O₃-Matrix. Verbunde mit geringer Grenzflächenfestigkeit wie im Falle des Hochtemperaturversuchs, bei dem das C-Interface verbrennt, können im Vergleich zu Verbunden mit höherer Grenzflächenfestigkeit nur kleinere Spannungen übertragen (vgl. Bild 5.2.2-5). Fasern, die weiter im Innern des Bündels liegen und noch eine C-Beschichtung haben, verhalten sich beim Rißfortschritt wie in Bild 6.2-1 dargestellt. Daraus folgt eine nur geringe Anzahl von Fasern im Bündel, die eine optimale Spannungsübertragung gewährleisten. Bild 6.3-3 zeigt schematisch die Bruchfläche eines Faserbündels, das vor dem mechanischen Versuch oxidiert wurde und im Vergleich dazu eine Faserbündelbruchfläche einer Probe im Anlieferungszustand. Nach der Oxidation ist ein Gradient zu größerem pull-out zur Probenmitte hin vorhanden.

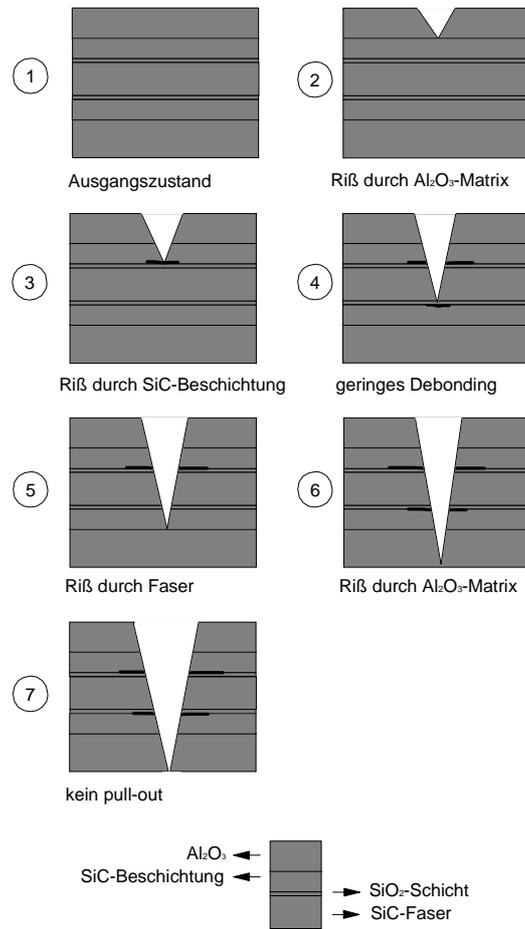


Abb. 6.3-2: Versagensverhalten einer Faser während eines Biegeversuchs nach einer Oxidationsbehandlung

Anhand der Indenterversuche konnte die Grenzflächenfestigkeit von Faser/Faserbeschichtung genauer erfaßt werden. Es konnte ein deutlicher Unterschied festgestellt werden zwischen Fasern, die entweder eine intakte C-Beschichtung, eine beschädigte C-Beschichtung mit SiO₂-Teilen oder ein komplettes SiO₂-Interface hatten. Je mehr SiO₂ sich um die SiC-Faser gebildet hat, desto größer wurde τ_i und damit die Grenzflächenfestigkeit zwischen Faser und Matrix.

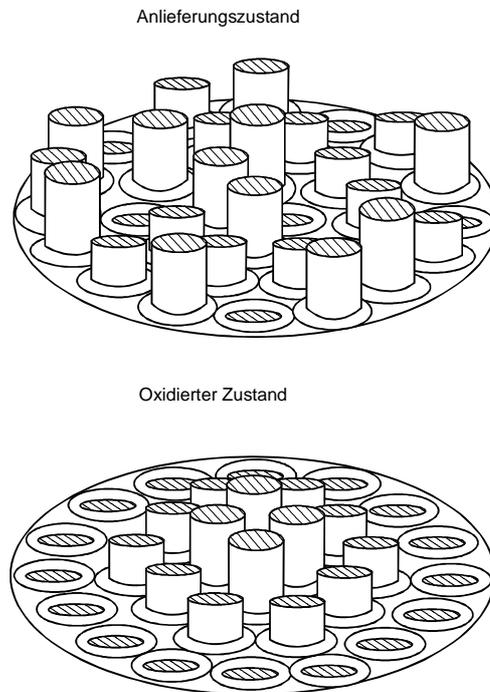


Abb. 6.3-3: Schematische Bruchfläche im Anlieferungszustand und nach einer Oxidationsbehandlung

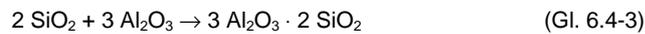
Tests im Hochtemperaturbereich nach einer statischen oder zyklischen Oxidation haben auf die Festigkeit wenig Einfluß. Im Gegensatz zu Proben im Anlieferungszustand können zuvor oxidierte Proben dem Sauerstoffangriff während des Rißbeginns und des Rißfortschritts zum größten Teil widerstehen, da kein Kohlenstoff mehr an der Oberfläche vorhanden ist. Während der Oxidation hat sich an den äußeren Fasern im Bündel eine SiO_2 -Schicht anstelle der C-Schicht gebildet, und damit wurde die Grenzfläche von Faser/Faserbeschichtung fester. Gelangt nun der Riß an eine solche Faser, so wird eine höhere Spannung benötigt, um die Faser von der Faserbeschichtung zu lösen. Dies bedeutet, daß die Matrix etwas höhere Spannungen an die Faser übertragen kann. Die höheren Bruchdehnungswerte werden durch die innen liegenden Fasern verursacht. Gelangt der Riß und damit der Sauerstoff zu den Fasern im Innern des Bündels, so findet der Sauerstoff wieder Fasern mit einem C-Interface vor. Der Kohlenstoff verbrennt und bewirkt wieder eine

Ablösung der Fasern von der Faserbeschichtung. Diese Fasern werden leichter aus dem Faserbündel herausgezogen. Mit weiterem Rißfortschritt gelangt der Riß wieder zu Fasern in der Mitte des Bündels, die fester an die Beschichtung gebunden sind und wieder mehr Spannungen von der Matrix standhalten können.

6.4 Auswertungen von langen Oxidationszeiten oder hohen Temperaturen

Nachfolgend wird die Langzeitstabilität und die maximale Einsatztemperatur des SiC/Al₂O₃ Verbundwerkstoffs diskutiert. Dazu wurden zum einen Versuche mit längeren Oxidationszeiten bis zu 1500 h und zum anderen Versuche mit höheren Oxidationstemperaturen von 1400 °C gefahren.

Wird eine höhere Oxidationstemperatur gewählt, kommt es bei entsprechender Haltezeit zu einer weiteren Reaktion am Faserbündelrand. Das entstandene SiO₂ reagiert mit der Matrix zu Mullit. Diese Phase konnte röntgenographisch und mit energiedispersive Röntgenstrahlanalyse nachgewiesen werden. Mullit ist bei statisch oxidierten Proben ab 1300 °C zu finden, während bei zyklischer Oxidation der Mullit bereits bei etwas niedrigerer Temperatur auftritt, da durch die häufigere Abkühlung mehr Risse in der Matrix vorhanden sind und damit mehr Sauerstoff in das Material transportiert wird. Mit der EDX-Analyse konnte festgestellt werden, daß diese Reaktion rund um das Bündel stattgefunden hat (vgl. [Bild 5.1.5-6](#)). Der sich bildende Mullit bewirkt einen Volumenzuwachs (Gl. 6.4-3), wodurch es zu erneuten Spannungen und damit zu Rißbildung kommt. Die folgenden Gleichungen geben die Reaktionen während der Oxidation im Material an:



[Bild 6.4-1](#) zeigt ein Modell der Mechanismen sowohl für lange Oxidationszeiten als auch für sehr hohe Temperaturen (> 1300 °C). Mit zunehmender Oxidationsdauer entstehen durch das gesamte Faserbündel Risse, so daß das komplette C-Interface verbrennt und sich an seiner Stelle eine SiO₂-Schicht ausbildet. Mit fortschreitender

Faserdegradation wird diese Schicht dicker. Mit zunehmendem Ersatz von C durch SiO_2 wird die Massenzunahme geringer bis sie fast zum Stillstand kommt. Am Faserbündelrand erfolgt eine Reaktion der SiO_2 -Schicht mit der Al_2O_3 -Matrix zu Mullit. Eine Mullit-Reaktion wurde bereits von Watne et al. [102] für einen SiC-partikelverstärkten Al_2O_3 Verbundwerkstoff und von Dequing et al. [103] für einen SiC-whiskerverstärkten Al_2O_3 Verbundwerkstoff nachgewiesen.

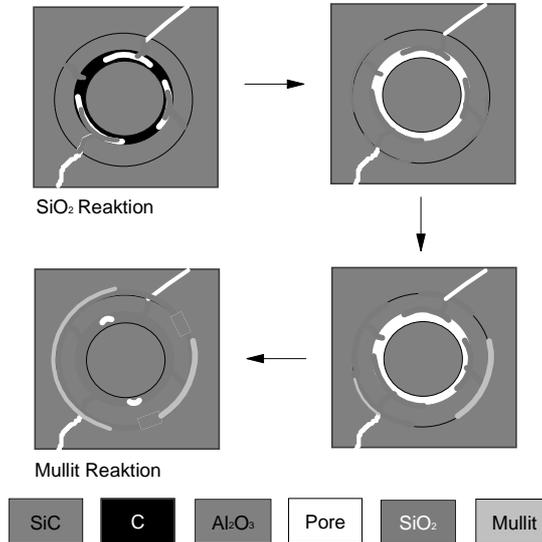


Abb. 6.4-1: Rißverhalten einer Faser während einer langen Oxidationsbehandlung oder einer Oxidationstemperatur über 1300 °C

Zusätzlich ist die SiO_2 -Schicht, die sich an der Probenoberfläche bildet, bei 1400 °C besonders stark ausgeprägt, so daß es hier zu einer SiO_2 -Blasenbildung kommt.

Für die mechanischen Eigenschaften ist die Mullit-Bildung nicht von Bedeutung, da diese Reaktion außerhalb des Bündels stattfindet. Trotzdem kommt es zu einer verstärkten Reduzierung der Festigkeitswerte bei 1400 °C. Diese Temperatur liegt mehr als 100 °C über der Herstelltemperatur der SiC-Fasern. Eine verstärkte Degradation der Faser ist verständlich, wie auch durch die Indenterversuche gezeigt werden konnte. Bei Proben, die bei 1400 °C oxidiert wurden, mußte nur noch eine maximale Kraft von 0,15 bis 0,2 N aufgebracht werden, um die Fasern in die SiC-

Beschichtung hineinzudrücken. Wurde eine ähnlich hohe Kraft (0,25-0,3 N) wie für Proben im Anlieferungszustand benutzt, so kam es zur Rißbildung innerhalb der Faser.

Lange Oxidationsdauern (> 1000 h) ändern die Festigkeit kaum noch. Nach dieser Zeit ist die komplette C-Beschichtung durch eine SiO₂-Schicht zwischen Faser und Faserbeschichtung ersetzt. Damit kommt es zu einer festeren Grenzfläche von Faser/Faserbeschichtung durch das gesamte Faserbündel. Dies wurde anhand des fehlenden pull-outs nachgewiesen.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung des Langzeitverhaltens eines SiC/Al₂O₃ Faserverbundwerkstoffs. Zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens wurde eine zyklische Oxidationsanlage entwickelt, in der die Proben oxidiert werden und abkühlen können. Zusätzlich ist auch ein statischer Oxidationsbetrieb möglich bei dem die Proben bei konstanter Temperatur oxidiert werden. Im Anschluß an die Oxidationsbehandlung wurden die Proben je nach ihrer Länge einem Biegeversuch oder einem Kurzbiegeversuch unterzogen. Abschließende mikrostrukturelle Untersuchungen mit REM, EDX und XRD gaben Aufschluß über mögliche Folgen der Oxidationsbehandlung auf den Faserverbund.

Während der Oxidationsbehandlung fanden in dem Verbundwerkstoff mehrere Mechanismen statt. Auffällig war innerhalb der ersten Oxidationsstunden ein Massenverlust, der auf ein Verbrennen des Kohlenstoff-Interface zurückgeführt wurde. Diese Oxidation wurde von einer SiO₂-Bildung an der Oberfläche der Proben gestoppt. Die SiO₂-Schicht entstand durch eine Reaktion der SiC-Beschichtung und der SiC-Fasern mit Sauerstoff und konnte mit EDX und XRD nachgewiesen werden. Während der nächsten Oxidationsstunden konnte eine parabolische Massenzunahme nachgewiesen werden, die hauptsächlich durch eine SiO₂-Bildung um die Faserbündel im Material erklärt werden kann. Dieses SiO₂ entsteht durch eine Reaktion der SiC-Beschichtung mit Sauerstoff, der durch die Porosität der Matrix und durch Risse in der Matrix zur Verfügung steht. Die Risse entstehen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Al₂O₃-Matrix, SiC-Beschichtung und SiC-Faser. Mit zunehmender Oxidationszeit kommt es zu Rissen in der SiC-Beschichtung und somit zu einem Sauerstoffangriff auf das C-Interface im Zentrum der Faserbündel. Dieses oxidiert und ermöglicht eine Reaktion der SiC-Faserbeschichtung und der SiC-Fasern zu SiO₂. Diese SiO₂-Reaktion findet bei den zyklisch oxidierten Proben stärker statt als bei den statisch oxidierten Proben, da durch die schnellere Abkühlung der zyklisch oxidierten Proben mehr Risse in der Matrix entstehen.

Die Reaktionen am Bündelrand haben großen Einfluß auf die mechanischen Kenngrößen. Die Biegefestigkeit und die Scherfestigkeit nehmen mit zunehmender

Oxidationstemperatur oder -zeit ab. Ursachen dafür sind in der geänderten Grenzflächenfestigkeit zu finden. Mit zunehmender SiO_2 -Bildung und damit schwindendem C-Interface kommt es zu einer festeren Bindung zwischen Faser und SiC-Faserbeschichtung. Diese festere Bindung führt zu einem Sprödbbruch der Fasern in Bündelrandnähe. Die Fasern im Zentrum des Bündels mit intaktem Interface zeigen das für Faserverbundwerkstoffe typische pull-out Verhalten.

Bei einer Oxidationstemperatur von 1400 °C kam es zusätzlich zu einer Reaktion der schon entstandenen SiO_2 -Schicht um die Faserbündel mit der Al_2O_3 -Matrix unter Bildung von Mullit. Die Mullit-Bildung hat auf das pull-out Verhalten des Verbundwerkstoffs nur indirekte Folgen. Sie ist mit einem Volumenzuwachs verbunden, bewirkt zusätzliche Risse in der SiC-Beschichtung und damit wieder die Möglichkeit von erneutem Sauerstoffangriff auf das C-Interface. Die hohe Oxidationstemperatur, die etwa 100 °C oberhalb der Herstellungstemperatur der Fasern liegt, bewirkt eine Faserdegradation, die zu dem erheblichen Einbruch der Festigkeitswerte führt.

8 Literaturverzeichnis

- 1 W. Schäfer, B. Plege, W. D. Vogel: Application potential of fiber reinforced ceramics; Euro Ceramics 5, Vol. 3, ttp Trans Tech Publications, (1997) S. 1966 ff
- 2 W. Krenkel: Keramische Verbundwerkstoffe für Hochleistungsbremsen; Verbundwerkstoff und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1996) S. 329 ff
- 3 H. Pfeiffer, W. Krenkel, B. Heidenreich, L. Schlenk: Bremscheiben aus keramischen Verbundwerkstoffen für Schienenfahrzeuge; Werkstoffwoche `96, DGM-Informationsgesellschaft Verlag (1997) Band 2, S. 275 ff
- 4 J. Pan, D. M. Yang, X. F. Yin: A study of the ultrasonic technique applied in fabrication of SiC fiber-reinforced aluminum composites, J. Mater. Res., Vol. 10, No. 3 (1995) S. 596-601
- 5 E. Than, A. Mühlratzer, S. Kudela: Herstellung und Anwendung beschichteter Kohlenstofffasern; Verbundwerkstoff und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1996) S. 371 ff
- 6 A. Mühlratzer, T. Haug: Faserverbundkeramik mit SiC Matrix; Verbundwerkstoff und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1996) S. 385 ff
- 7 H. Köberle, A. Mühlratzer, K. Peetz: Properties of ceramic matrix composites; Euro Ceramics 2, Vol. 2 (1991) Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., S. 1667 ff
- 8 M. H. Van de Voorde, M. R. Nedele: CMC's Research in Europe and the Future Potential of CMC's in Industry; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4 (1996) S. 3-21
- 9 W. Krenkel, J. Fabig: Mikrostruktur und Eigenschaften von C/C-SiC Werkstoffen; Werkstoffwoche `96, DGM-Informationsgesellschaft Verlag (1997) Band 6, S. 957 ff
- 10 B. Zimmerlin, K.-H. Zum Gahr, R. Kochendörfer, P. Schanz: Schwingungsver-schleiß von ungeschmierten, faserkeramischen C/C-SiC-Gleitpaarungen; Mat.-Wiss. u. Werkstofftech. 25, (1994) S. 442-450
- 11 B. Wielage, U. Zesch, U. Jungnickel: Beitrag zur Optimierung faserverstärkter Keramik, Verbundwerkstoff und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft Verlag, (1996) S. 425 ff
- 12 K. K. Chawla: Ceramic Matrix Composites; Chapman & Hall; 1993
- 13 E. Manor, H. Ni, Microstructur Evolution of SiC/Al₂O₃/Al-Alloy Composites Produced by Melt Oxidation, J. Am. Ceram. Soc. 76 [7] (1993), S. 1777-1787
- 14 M. Sindel, N. A. Travitzky, N. Claussen: Influence of Magnesium-Aluminum Spinel on the Directed Oxidation of Molten Aluminum Alloys; J. Am. Ceram. Soc. 73 [9] (1990) S. 2615-2618
- 15 X. Gu, R. J. Hand: The Use of Lithium as a Dopant in the Directed Melt Oxidation of Aluminium; J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) S. 929- 935

- 16 X. Gu, R. J. Hand: The Production of Reinforced Aluminum/Alumina Bodies by Directed Metal Oxidation; J. Europ. Ceram. Soc. 15 (1995) S. 823-831
- 17 M. K. Aghajanian, S. J. Luszcz: Microstructure and Composition of Alumina-Aluminum Composites Made by Directed Oxidation of Aluminum, J. Am. Ceram. Soc. 73 [9] (1990) S. 2610-2614
- 18 G. Qin, Ch. Jianfeng, S. Yuhui: Investigation on Microstructures of Lanxide Al_2O_3/Al Ceramic Composites and their Growth Behaviors; Design, Manufacture and Application, Proc. of the 8th Int. Conf. on Composite Materials, Honolulu (1991), ed. S. W. Tsai, G. S. Springer pub. by Soc. for the Advancement of Materials and Process (SAMPE)
- 19 M. S. Newkirk, H. D. Leshner, D. R. White, C. D. Kennedy, A. W. Urquhart, T. D. Claar; Preparation of Lanxide™ Ceramic Matrix Composites: Matrix Formation by the Directed Oxidation of molten Metals; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 8 [7-8] (1987) S. 879-885
- 20 K. J. Hüttinger, P. Greil: Keramische Verbundwerkstoffe für Höchsttemperaturanwendungen; Ceramic composites for applications at extremely high temperatures; cfi/ber DKG 69 (1992) No. 11/12, S. 445-460
- 21 M. Schmücker: Temperaturabhängige Gefügeveränderungen in keramischen Fasern und Faserbeschichtungen; Werkstoffwoche '96, DGM-Informationsgesellschaft Verlag (1997) Band 6, S. 891 ff
- 22 H. P. Baldus: Neue Faserentwicklung für Hochtemperaturanwendungen; Werkstoffwoche '96, DGM-Informationsgesellschaft Verlag (1997) Band 6 S. 865 ff
- 23 G. Das: Stability of Polycrystalline Nextel 720 Fiber, Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4 (1996) S. 25-33
- 24 M. Fleming, G. Ziegmann, S. Roth: Faserverbundbauweisen: Fasern und Matrices, Springer-Verlag (1995)
- 25 V. Lavaste, M. H. Berger, A. R. Bunsell: A comparison of high temperature behaviour and structural modifications of continuous alumina fibres; Ceramics adding the value, Vol. 1 (1992) Austceram 92 manuscripts, S. 1101 ff
- 26 B. Sommer, K. U. Kainer, E. Böhm, G. Krüger: Charakterisierung von Hochleistungsfasern für die Verstärkung von Metallmatrix Verbundwerkstoffen; Verbundwerkstoff und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft Verlag (1996), S. 375 ff
- 27 Ishikawa: Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature; Composites Science and Technology 51 (1994) S. 135-144
- 28 M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, Y. Imai, H. Ichikawa: High Performance Silicon Carbide Fiber Hi-Nicalon for Ceramic Matrix Composites; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4, (1996) S. 37-44
- 29 M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, H. Ichikawa: Mechanical and Structural Analysis of Silicon Carbide Fiber Hi-Nicalon Type S; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4, (1995) S. 35-42

- 30 M. Tadeka, J. Sakamoto, Y. Imai, H. Ichikawa, Properties of Stoichiometric Silicon Carbide Fiber Derived from Polycarbosilane, *Cer. Eng. & Sci. Proc.*, (1994) S. 133-141
- 31 O. Greck, J. P. Viricelle, D. Bahloul-Hourlier, P. Goursat, M. Dalbin, S. Thomin: SiC-based ceramic fibres: thermal stability and oxidation behaviour; *Euro Ceramics 5*, Vol. 3 (1997), ttp Trans Tech Publications, S. 1950 ff
- 32 J. Lipowitz, J. A. Rabe, K. T. Nguyen, L. D. Orr, R. R. Androl: Structure and Properties of Polymer-Derived Stoichiometric SiC Fiber; *Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 7-8* (1995) S. 55-62
- 33 T. Ertürk: Temperature Dependence of Dynamic Shear Modulus of a Chemically Vapor Deposited SiC Fiber: an Application of Inverted Torsion Pendulum; *Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4* (1994) S. 189-197
- 34 W. J. Lackey, J. A. Hanigofsky, B. N. Beckloff: Economical SiC Fiber Tow Via CVD; *Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4* (1994) S. 142-151
- 35 R. S. Kirk: Fracture Toughness of Oxide Fiber Reinforced Silicon Carbide Composites; *Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4* (1995) S. 121-125
- 36 J. Halbritter, H. Kleykamp, V. Schauer, A. Skokan, H. Zimmermann: Mechanische und chemische Eigenschaften von SiC-faserverstärktem SiC; *Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, KfK 5321* (1994)
- 37 M. Backhaus-Ricoult, D. Imhoff, N. Mozdzierz: Analytical and structural investigations of SiC-SiC composites by TEM with EDX, EELS and HREM; *Euro Ceramics 4*, Vol. 3 (1995), gruppo editoriale faenza editrice, S. 351 ff
- 38 D. B. Fischbach, P. M. Lemoine: Influence of a CVD Carbon Coating on the mechanical property stability of Nicalon SiC fiber; *composites science and technology 37* (1990) S. 55-61
- 39 L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain: Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite material: 1, An Experimental Approach; *J. Am. Ceram. Soc. 77* [2] (1994) S. 459-466
- 40 C. Labrugere, L. Guillaumat, A. Guette, R. Naslain: Effect of ageing treatments at high temperatures on the microstructure and mechanical behaviour of 2D Nicalon/C/SiC composites 2: Ageing under CO and influence of a SiC seal-coating; *J. Europ. Ceram. Soc. 17* (1997) S. 641-657
- 41 M. Gomina, P. Fourvel, M. H. Bouillon: High temperature mechanical behaviour of SiC-SiC composite materials; *Euro Ceramics 1*, Vol. 3 (1989) Elsevier Applied Science, S. 366 ff
- 42 L. Filipuzzi, R. Naslain: Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: 2, modeling; *J. Am. Ceram. Soc. 77* [2] (1994) S. 467-480
- 43 L. Filipuzzi, R. Naslain: Oxidation of 1D-SiC/C/SiC composites: a tentative modeling; *Euro Ceramics 2*, Vol. 2 (1991) Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., S. 1327 ff
- 44 A. G. Evans, F. W. Zok, R. M. McMeeking, Z. Z. Du: Models of High-Temperature, Environmentally Assisted Embrittlement in Ceramic-Matrix Composites; *J. Am. Ceram. Soc. 79* [9] (1996) S. 2345-2352

- 45 Ö. Ünal, A. J. Eckel, F. C. Laabs: Mechanical Properties and Microstructure of Oxidized SiC/SiC Composites; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4 (1996) S. 333-341
- 46 P. F. Tortorelli, K. L. More: Time Dependence of Oxidation-Induced Microstructural Changes in Nicalon- and Nextel-Reinforced SiC; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4 (1996) S. 366-376
- 47 C. Labrugere, A. Guette, R. Naslain: Effect of ageing treatments at high temperatures on the microstructure and mechanical behaviour of 2D Nicalon/C/SiC composites 1: Ageing under vacuum or argon; J. Europ. Ceram. Soc. 17 (1997) S. 623-640
- 48 P. Quirnbach, T. J. P. Morgan, K. G. Nickel, G. Petzow: Oxidation of silicon carbide in carbon monoxide; Euro Ceramics 2, Vol. 2 (1991) Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., S. 1333 ff
- 49 T. Haug, W. D. Vogel, W. Schäfer: Herstellverfahren für oxidationsbeständige faserverstärkte Keramiken; Werkstoffwoche '96, DGM-Informationsgesellschaft Verlag (1997) Band 6, S. 943 ff
- 50 A. W. Moore, H. Sayir, S. C. Farmer, G. N. Morscher: Improved Interface Coatings for SiC Fibers in Ceramic Composites; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4 (1995) S. 409-416
- 51 S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, R. Naslain, S. Goujard: Preparation and characterization of 2D SiC/SiC composites with composition-graded C(B) interface; J. Europ. Ceram. Soc. 17 (1997) S. 1083-1092
- 52 H. M. Yun, J. C. Goldsby, J. A. DiCarlo: Effects of Thermal Treatment on Tensile Creep and Stress-Rupture Behavior of Hi-Nicalon SiC Fibers; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4 (1995) S. 987-996
- 53 M. Steen: Residual stress state and damage mechanisms in ceramic matrix composites inferred from uniaxial tests incorporating unloading and reloading sequences; Euro Ceramics 4, Vol. 3 (1995), gruppo editoriale faenza editrice, S. 61 ff
- 54 J. D. Webster, M. E. Westwood, F. H. Hayes, R. J. Day, R. Taylor, A. Duran, M. Aparicio, K. Rebstock, W. D. Vogel: Oxidation protection coatings for C/SiC based on Y_2SiO_5 ; Euro Ceramics 5, Vol. 3 (1997), ttp Trans Tech Publications, S. 1641 ff
- 55 Th. D. Nixon, J. D. Cawley: Oxidation inhibition mechanisms coated carbon-carbon composites; J. Am. Ceram. Soc. 75 [3] S. 703-708 (1992)
- 56 M. Li, F. Guiu: Microstructure and thermal stability of a glass coated SiC/SiC composite 16; J. Europ. Ceram. Soc. 16 (1996) S. 493-501
- 57 D. A. Berztiss, R. R. Cerchiara, E. A. Gulbransen, F. S. Pettit, G. H. Meier: Oxidation of $MoSi_2$ and comparison with other silicide materials; Mat. Sci. & Eng. A 155 (1992) S. 165-181
- 58 K. Bundschuh, M. Schütze, C. Müller, P. Greil, W. Heider: Selection of materials for use at temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres; Euro Ceramics 5, Vol. 3 (1997), ttp Trans Tech Publications, S. 1564 ff

- 59 O. Florea, N. Angelascu: MoSi₂ self-purification through high-temperature synthesis; Euro Ceramics 5, Vol. 2 (1997), ttp Trans Tech Publications, S. 807 ff
- 60 G. P. De Gaudenzi, C. Taut, K. Iffländer, S. Coreorulo: Environmental resistance of ceramic matrix composite materials for gas turbine applications; Euro Ceramics 5, Vol. 3 (1997), ttp Trans Tech Publications, S. 1637 ff
- 61 J. E. Webb, R. N. Singh, R. A. Lowden: Thermal shock damage in a two-dimensional woven fiber-reinforced-CVI SiC-matrix composite; J. Am. Ceram. Soc. 79 [11] (1996) S. 2857- 2864
- 62 J. E. Webb, R. N. Singh: Damage Evolution Due to Thermal Shock in a 2-D Woven Fiber-Reinforced CVI SiC Composite; Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4 (1996) S. 203-210
- 63 H. Wang, R. N. Singh, R. A. Lowden: Thermal shock behavior of two-dimensional woven fiber reinforced ceramic composites; J. Am. Ceram. Soc. 79 [7] (1996) S. 1783-1792
- 64 T. Kishi, M. Enoki, H. Tsuda: Evaluation of interfacial mechanical properties during single-fiber pull-out testing of glass matrix composites; Ceramics adding the value, Vol. 1 (1992) Austceram 92 manuscripts, S. 730 ff
- 65 M. G. Jenkins, J. P. Piccola, E. Lara-Curzio: Onset of cumulative damage (first matrix cracking) and the effect of test parameters on the tensile behavior of a continuous fibre-reinforced ceramic composite (CFCC); Fracture Mechanics of ceramics, Vol. 12 (1995), Plenum Press New York and London, S. 267
- 66 A. G. Evans, F. W. Zok: Review: The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites; J. of Mat. Sci. 29 (1994) S. 3857-3896
- 67 M. Kuntz, G. Grathwohl: Crack resistance of ceramic matrix composites with coulomb friction controlled interfacial processes; Fracture Mechanics of ceramics, Vol. 12 (1995), Plenum Press New York and London, S. 283 ff
- 68 D. Rouby: Interface mechanisms in ceramic-ceramic fibre composites and their relations with fracture and fatigue behaviour; Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 12 (1995), Plenum Press New York and London, S. 229 ff
- 69 M. Kuntz, G. Grathwohl: Mechanische Grenzflächencharakterisierung in keramischen Faserverbundwerkstoffen; Technische Keramische Werkstoffe, J. Kriegesmann, Deutscher Wirtschaftsdienst
- 70 D. B. Marshall, W. C. Oliver: Measurement of interfacial mechanical properties in fiber reinforced ceramic composites; J. Am. Ceram. Soc. 70 [8] (1987) S. 542-548
- 71 J. Haase, G. H. Wroblewska, G. Ziegler: Einfluß von Faserart und Beschichtung auf die mechanischen Grenzflächencharakteristika von SiC-langfaserverstärktem reaktionsgebundenem Siliciumnitrid; Verbundwerkstoff und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft Verlag (1996), S. 445 ff
- 72 L. Zhou, Y. W. Mai: Effects of fibre anisotropy and residual axial stress on fibre pullout and pushout; Ceramics adding the value, Vol. 1 (1992) Austceram 92 manuscripts, S. 1119 ff

- 73 L. Zhou, Y. W. Mai: A three-cylinder model for evaluation of sliding resistance fibre push-out test; *Ceramics adding the value*, Vol. 1 (1992) *Austceram 92 manuscripts*, S. 1113 ff
- 74 A. M. Daniel, M. H. Lewis: Measurement of Interfacial Micromechanics in Fibre Reinforced Ceramic Matrix Composites; *Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 14* (1993) S. 131-138
- 75 A. M. Daniel, A. Martin-Meizoso, K. P. Plucknett, D. N. Braski: Interface Modification During Oxidation of a Glass-Ceramic Matrix/SiC Fibre Composite; *Ceram. Eng. Sci. Proc. Vol. 4* (1996) S. 280-287
- 76 N. Shafry, D. G. Brandon, M. Teraski: Interfacial friction and debond strength of aligned ceramic matrix composites; *Euro Ceramics 1*, Vol. 3 (1989) Elsevier Applied Science, S. 453 ff
- 77 F. Rebillat, J. Lamon, R. Naslain: Interfacial properties of multilayered interphases in SiC/SiC CVI-composites with weak and strengthened interfaces; *Euro Ceramics 5*, Vol. 3 (1997), ttp Trans Tech Publications, S. 1894 ff
- 78 R. Bodet, M. Steen: Considerations on the applicability of shear testing methods developed for polymer matrix composites to ceramic matrix composites; *Euro Ceramics 4*, Vol. 3 (1995), gruppo editoriale faenza editrice, S. 263 ff
- 79 F. Ansorge; Untersuchungen zum Versagensverhalten von flüssigsilicierter C/SiC Faserkeramik; *Fortschrittsberichte VDI Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik Nr. 179*; VDI Verlag 1995
- 80 B. Thielicke, U. Soltesz: Der Druck-Scherversuch zur Ermittlung der interlaminaren Scherfestigkeit von faserverstärkten Keramiken bei unterschiedlichen Beanspruchungsbedingung; *Werkstoffwoche '96*, DGM-Informationsgesellschaft Verlag (1997) Band 7, S. 823 ff
- 81 T. Despierres, M. Drissi-Habti, M. Gomina: Comparative investigation of damage in two types of SiC/C/SiC composite materials under uniaxial tensile loading; *Euro Ceramics 3*, Vol. 3 (1993) Faenza Editrice Iberica S.L., S. 761 ff
- 82 M. Elahi, K. Liao, J. Lesko, K. Reifsnider, W. Stinchcomb: Elevated Temperature Cyclic Fatigue of Silicon Carbide Matrix Composites; *Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4* (1994) S. 3-12
- 83 R. Ostertag, T. Haug, J. Woltersdorf, E. Pippel, A. Hähnel, R. Schneider: Structure and properties of interlayers in polymer-derived C/SiC composites; *J. Europ. Ceram. Soc.* 14 (1994) S. 427-439
- 84 J. Woltersdorf, E. Pippel, A. Hähnel, R. Schneider: Struktur, Funktion und Nanochemie von Grenzschichten in Verbundwerkstoffen; *Verbundwerkstoff und Werkstoffverbunde*, DGM Informationsgesellschaft Verlag (1996), S. 215 ff
- 85 M. R. Effinger, D. S. Tucker, T. R. Barnett: Tensile and Interlaminar Shear Evaluation of du Pont Lanxide CMCs; *Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 4* (1996), S. 316-323

- 86 G. Camus, R. El Bouazzaoui, S. Baste, F. Abbe: Mechanical and ultrasonic characterization of damage of a 2D woven C/SiC composite; Euro Ceramics 3, Vol. 3 (1993) Faenza Editrice Iberica S.L., S. 779 ff
- 87 J. W. Krynicky, R. E. Green: Discrete failure mode detection in a woven SiC cloth reinforced glass composite; J. of Mat. Sci. 26 (1991) S. 2184-2188
- 88 P. Barron-Antolin, G. H. Schiroy, C. A. Andersson: Properties of Fiber-Reinforced Alumina Matrix Composites, Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 7-8 (1988) S. 759-700
- 89 A. S. Fareed, B. Sonuparlak, C. T. Lee, A. J. Fortini, G. H. Schiroy: Mechanical Properties of 2-D Nicalon™ Fiber-Reinforced LANXIDE™ Aluminium Oxide and Aluminium Nitride Matrix Composites, Ceram. Eng. Sci. Proc. Issue 7-8 (1990) S. 782-794
- 90 J. Llorca, M. Elices, J. A. Celemin: Toughness and Microstructural Degradation at High Temperature in SiC Fiber-Reinforced Ceramics; Acta Mater. Vol. 46, No. 7, (1998) S. 2441-2453
- 91 J. A. Celemin, J. Y. Pastor, J. Llorca, M. Elices: Mechanical Behavior at 20°C and 1200°C of Nicalon-Silicon-Carbide-Fiber-Reinforced Alumina-Matrix Composites; J. Am. Ceram. Soc. 80 [10] (1997) S. 2569-2580
- 92 J. A. Celemin, J. Y. Pastor, J. Llorca, M. Elices, A. Martin: High Temperature Fracture Resistance and Strength of Ceramic Composites after thermal Exposure at 1200°C; Fracture Mechanics of ceramics, Vol. 12 (1995), Plenum Press New York and London, S. 319 ff
- 93 F. E. Heredia, A. G. Evans, C. A. Andersson: Tensile and Shear Properties of Continuous Fiber-Reinforced SiC/Al₂O₃ Composites Processed by Melt Oxidation; J. Am. Ceram. Soc. 78 [10] S. 2790-2800 (1995)
- 94 D. Rouby, P. Reynaud: Fatigue behaviour related to interface modification during load cycling in ceramic-matrix fibre composites; composites science and technology 48 (1993) S. 109-118
- 95 P. Reynaud, A. Dalmaz, D. Rouby, G. Fantozzi: Mechanical stiffening of ceramic matrix composites induced by cyclic fatigue; Euro Ceramics 5, Vol. 3 (1997), ttp Trans Tech Publications, S. 1906 ff
- 96 A. S. Fareed, B. Sonuparlak, Effect of Sustained high Temperature Exposure on the Mechanical Properties of Nicalon™/ Al₂O₃ Composites, Ceram. Eng. Sci. Proc. 13 [9-10] (1992) S. 804-818
- 97 M. Regelin; Konstruktion und Aufbau eines Prüfstands für die zyklische Oxidation von Faserverbundwerkstoffen; Studienarbeit, 1998
- 98 Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 15. Auflage, W. Beitz, K.-H. Küttner, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1983
- 99 M. Kuntz: Reißwiderstand keramischer Faserverbundwerkstoffe, Shaker Verlag, Aachen 1996
- 100 G. Kalinka A. Hampe, A. Leistner: Charakterisierung des Faser-Matrix-Interface mit dem Indentation-Test; Verbundwerkstoff und Werkstoffverbunde, DGM Informationsgesellschaft Verlag (1996), S. 233 ff

- 101 N. Miriyala, P. K. Liaw, C. J. McHargue, L. L. Snead: Specimen Size Effects on the Flexural Strength of CFCCs; *Ceram. Eng. Sci. Proc.* Vol. 19, Issue 3 (1998) S. 199-209
- 102 T. M. Watne, J. P. Hurley, J. R. Gunderson: Pilot-Scale Combustion Testing of Silicon-Based Ceramics; *Ceram. Eng. Sci. Proc.* Issue 3 (1996) S. 462-470
- 103 W. Deqing, H. F. Lopez: Morphological and kinetic aspects of thermal oxidation of SiC whisker reinforced Al₂O₃; *Mat. Sci. & Techn. Oct.* Vol. 10 (1994) S. 879-885

