



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Ceramic
Materials
Engineering

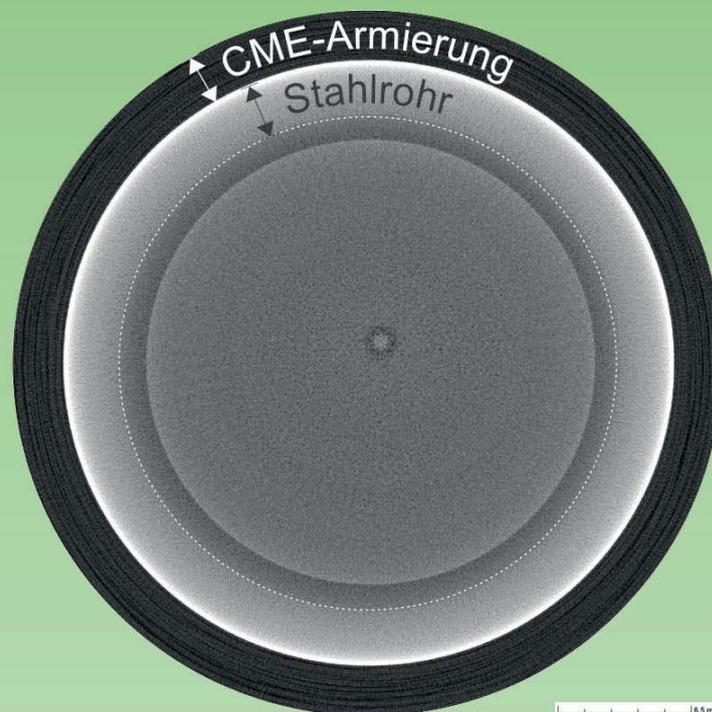


Schriftenreihe Keramische Werkstoffe
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe
Herausgeber Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel

Band 7

Carolin Spatz

Entwicklung einer faserkeramischen Armierung für heißdampfführende Stahlrohre zur Vermeidung von Kriechverformung



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Schriftenreihe Keramische Werkstoffe
Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Herausgeber Prof. Dr.- Ing. Walter Krenkel

Band 7





Entwicklung einer faserkeramischen Armierung für heißdampfführende Stahlrohre zur Vermeidung von Kriechverformung

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

von
Dipl.-Ing. Carolin Spatz
aus
Bad Neustadt a. d. Saale

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. W. Krenkel

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. F. Rieg

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2015

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe
Universität Bayreuth
2015



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9133-0

eISBN 978-3-7369-8133-1



Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vi
Tabellenverzeichnis	x
Abkürzungsverzeichnis	xii
Symbolverzeichnis	xiii
Danksagung	1
1 Einleitung und Zielsetzung	3
1.1 Konzept des Metall-Keramik-Hybridrohrs	3
1.2 Zielsetzung	5
1.3 Vorgehensweise	5
2 Stand der Technik	7
2.1 Kraftwerkstechnik	7
2.1.1 Fossilbefeuerte Kraftwerke	7
2.1.2 Stahl-Werkstoffe in der Kraftwerkstechnik	8
2.2 Metall-Keramik-Verbunde	10
2.3 Keramische Verbundwerkstoffe	13
2.3.1 Eigenschaften	13
2.3.2 Herstellungsverfahren	16
2.3.2.1 Gasphaseninfiltration	16
2.3.2.2 Flüssigsilicierung	17
2.3.2.3 Sinterprozess	18
2.3.2.4 Polymerinfiltrations-Verfahren	19
2.3.3 Siliciumorganische Polymere und daraus abgeleitete Keramiken	19
2.3.3.1 Polysiloxane	21
2.3.3.2 Pyrolyse	22
2.3.3.3 Mikrostruktur der abgeleiteten SiCO-Keramiken	23
2.3.3.4 Füllstoffe	24
2.3.3.5 Composite	25
2.4 Matrixwerkstoffe basierend auf natürlich vorkommenden Oxiden	26
2.4.1 Keramische Gießmassen, Feuerfest-Werkstoffe	26
2.4.2 Geopolymere	27
2.5 Finite Element Analyse	29
2.5.1 Geschichte der Finite Elemente Analyse	29
2.5.2 Verfahren der Finiten Element Analyse	30



3	Verwendete Methoden und Werkstoffe	32
3.1	Finite Element Analyse	32
3.1.1	Finite-Element-Modell	32
3.1.2	Kennwerte der Simulationen	34
3.1.3	Analytische Kontrolle	36
3.2	Verwendete Materialien	36
3.2.1	Fasern	36
3.2.1.1	Aluminiumoxid- und Mullitfasern	37
3.2.1.2	Quarzglas-Fasern	39
3.2.1.3	Kohlenstoff-Fasern	39
3.2.2	Matrixwerkstoffe	41
3.2.2.1	Keramische Gießmassen	41
3.2.2.2	Geopolymere	41
3.2.2.3	Si-Polymere (Polysiloxane)	42
3.3	Probenherstellung	43
3.3.1	Warmpressen	43
3.3.2	Faserwickelverfahren	45
3.3.2.1	Dornwickelmaschine	45
3.3.2.2	CADWIND	45
3.3.2.3	Wickeln	45
3.3.2.4	Vernetzung	46
3.3.3	Pyrolyse	47
3.4	Analytik	48
3.4.1	Thermogravimetrie (gekoppelt mit Massenspektrometrie)	48
3.4.2	Elementaranalyse	49
3.4.3	Helium-Pyknometrie	50
3.4.4	Dilatometrie	51
3.5	Mechanische Prüfung	52
3.5.1	Einzelfaserzugversuch	52
3.5.2	Bend Stress Relaxation Test	53
3.5.3	Biegeversuche zur Ermittlung der Biege- und Schubfestigkeiten	53
3.5.4	Zugversuch	54
3.5.5	Berstversuch	55
3.6	Mechanisch-thermischer Test der Metall-Keramik-Hybridrohre	55
3.7	Computer-Tomographie	56
4	Ergebnisse und Diskussion	58
4.1	Konzeptionelle Auslegung mittels Finite Elemente Analyse	58
4.1.1	Unarmiertes Stahlrohr	58
4.1.2	Metall-Keramik-Hybridrohr mit identischen Wandstärken des Stahlrohrs und der CMC-Armierung	59
4.1.3	Metall-Keramik-Hybridrohr mit variierender Wandstärke der CMC-Armierung	60
4.1.4	Metall-Keramik-Hybridrohr mit variierenden Werkstoffkennwerten der CMC-Armierung	62
4.1.5	Metall-Keramik-Hybridrohr mit variierender Spaltbreite zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung	65
4.1.6	Diskussion der FEM-Simulationen	66



4.2	Faseruntersuchungen	68
4.2.1	Thermogravimetrische Analysen	68
4.2.2	Einzelfaserzugversuche	69
4.2.3	Untersuchung der Kriechbeständigkeit – Bend Stress Relaxation Test	71
4.2.4	Diskussion der Faser-Untersuchungen	72
4.3	Ergebnisse der Matrixuntersuchungen	72
4.3.1	Geopolymere und keramische Gussmassen	73
4.3.1.1	Thermogravimetrische Analysen	73
4.3.1.2	Elementaranalyse	74
4.3.1.3	Diskussion der Geopolymere und keramischen Gießmassen	75
4.3.2	Polysiloxane	76
4.3.2.1	Elementaranalyse	76
4.3.2.2	Thermogravimetrische Analyse der Siloxane	78
4.3.2.3	Oxidationsbeständigkeit von inert pyrolysierten Siloxanen	82
4.3.2.4	Füllstoffzugabe zu Silres® H62 C	83
4.3.2.5	Lineare Ausdehnung	85
4.3.2.6	Diskussion der Siloxanmatrix-Untersuchungen	86
4.4	Entwicklung der CMC-Werkstoffe basierend auf Polysiloxan-Matrices	87
4.4.1	Thermische Vorbehandlung der ausgewählten Verstärkungsfasern	88
4.4.2	Einfluss des Wickelwinkels auf die Festigkeit von oxidkeramischen Rohrkörpern	90
4.4.3	Variation der Atmosphäre während der Pyrolyse	92
4.4.4	Diskussion der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe	94
4.5	Metall-Keramik-Hybridrohre	98
4.5.1	Herstellung der Metall-Keramik-Hybridrohre	98
4.5.2	Thermomechanische Prüfung des Metall-Keramik-Hybridrohrs 1	99
4.5.3	Thermomechanische Prüfung des Metall-Keramik-Hybridrohrs 2	100
4.5.4	Diskussion der thermomechanischen Prüfungen	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	103
6	Conclusion and Outlook	106
	Anhang	109
A	Quellcode der FEM-Berechnungen	109
B	Berechnung der Füllstoff-Anteile	128
C	Berechnung des optimalen Wickelwinkels	132
D	Berechnung der Umfangsspannung im Berstversuch	134
E	Einzelfaserdurchmesser der Einzelfaserzugversuche	135
F	CT-Aufnahmen des Metall-Keramik-Hybridrohres 1	136
	Literatur	137
	Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen	147
	Eidesstattliche Erklärung	149
	Lebenslauf	151



Abbildungsverzeichnis

1.1	Konzept des Metall-Keramik-Hybridrohres	4
2.1	Verfahrensskizze eines Dampfturbinenkraftwerkes	7
2.2	CO ₂ -Emissionen bei kommerziellen Kraftwerken	8
2.3	Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm	9
2.4	Stahl-Keramik-Verbundrohr mit eingeschrumpfter Keramikhülse	11
2.5	Druckfester fluidbeaufschlagter Körper, bestehend aus einem Grundkörper aus Stahl, einer ersten CMC-Schicht und einer weiteren Schicht aus faserverstärktem Kunststoff und/oder Keramik	12
2.6	Ummantelung eines Rohres mit Metalldrähten und -bändern	12
2.7	Ummantelung eines gewellten Metallbehälters mit einem glasfaserverstärkten Material und einem inkompressiblem Füllmaterial zwischen dem Metallrohr und der Armierung	12
2.8	Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines CMC-Werkstoffes	13
2.9	Mechanismen bei Überlastung der faserverstärkten Keramik	14
2.10	Überblick über die möglichen CMC-Herstellungs-Routen	16
2.11	Skizze des CVI-Gradientenverfahrens	17
2.12	Ablaufskizze des LSI-Verfahrens	17
2.13	Herstellungsprozess eines oxidischen Verbundwerkstoffes mit poröser Matrix	19
2.14	Ablaufschema des PIP-Verfahrens	20
2.15	Chemische Gleichung eines siliciumorganischen Polymers	20
2.16	Übersicht über verschiedene siliciumorganische Precursoren	21
2.17	Modell der SiCO-Matrix bestehend aus Si-O-Tetraedern umgeben von einem Graphen-Netzwerk	24
2.18	Volumenänderung während der Pyrolyse	24
2.19	Wirkungsweise von aktiven und passivem Füllstoff in siliciumorganischen Polymeren	25
2.20	Mögliche Strukturnetzwerke von Geopolymeren	27
2.21	Möglicher Ablauf der Geopolymerisation	28
2.22	Einzelsschritte der Finiten Element Methode	30
3.1	Idealisierung des realen Bauteils zum 2D-FEM-Modell	33
3.2	Skizze des Plane223-Elements	33
3.3	Netzstruktur (Ausschnitt)	33
3.4	Kontaktdefinition durch TARGE169 und CONTA172	33
3.5	Durchführung der FEM-Simulation	34
3.6	Mikrostruktur der reinen Aluminiumoxid- sowie Mullitfaser (rechts) [Sch12a]	38
3.7	Abnahme der Einzelfaserzugfestigkeit von Nextel™ 610 und 720-Filamenten in Abhängigkeit der Temperatur	39
3.8	Skizze des Herstellungsprozesses hochreiner SiO ₂ -Fasern	40



3.9	Chemische Struktur des Silres [®] H62 C	42
3.10	Vernetzte Polysiloxan-Werkstoffe	43
3.11	Chemische Strukturformel des Silres [®] K	43
3.12	chemische Strukturformel des Zirkon(IV)-Acetylacetats	43
3.13	Temperatur-Druck-Kurven der Plattenherstellung	44
3.14	Schematische Abbildung des Nasswickelverfahrens	45
3.15	Dornwickelmaschine vom Ingenieurbüros Hille des Fraunhofer Zentrums für Hochtemperatur-Leichtbau	46
3.16	Darstellung der beiden verwendeten Wickelwinkel 55° bzw. 89°	46
3.17	Temperaturkurve der Vernetzung	47
3.18	Temperaturkurve der Siloxan-Pyrolyse	47
3.19	Thermogravimeter STA 449 Jupiter C mit gekoppeltem Massenspektrometer QMS 403 C Aëolos (NETZSCH-Gerätebau GmbH)	48
3.20	Temperatur-Programme der TGA-Untersuchungen	48
3.21	Skizzierter Aufbau des Heliumpyknometers	50
3.22	Prinzipskizze eines Schustangen-Dilatometers	51
3.23	Universalprüfmaschine Inspekt mini mit eingespannten prüfbereiten Papier- rahmen	52
3.24	Papierrahmen zum Einkleben des Faserfilamentes	52
3.25	Prinzipskizze (links) und der verwendete Prüfaufbau des Bend Stress Relaxati- on Test	53
3.26	Statische Universalprüfmaschine Inspekt table der Firma Hegewald und Pesch- ke Mess- und Prüftechnik GmbH	54
3.27	Prüfaufbau des Innendruck-Versuches für Rohrabschnitte	55
3.28	Metallischer Prüfkörper für thermomechanische Tests des Metall-Keramik-Hy- bridrohres	56
3.29	Mikrofokus-Computer-Tomograph am Fraunhofer Zentrum für Hochtemperatur- Leichtbau	57
3.30	Zuordnung der Bestandteile des Metall-Keramik-Hybridrohres zu den Grau- werten der CT-Aufnahmen	57
4.1	Radial-(—) und Umfangsspannungen (- - -) über der Wandstärke des unarmier- ten Stahlrohres ($r_i = 15$ mm, $r_a = 17$ mm, grau hinterlegt)	59
4.2	Radial-(—) und Umfangsspannungen (- - -) über der Wandstärke für den rein mechanischen (schwarz, A), thermischen (rot, B) und thermo-mechanischen (blau, C) Lastfall eines Metall-Keramik-Hybridrohres (Metall: dunkelgrau, CMC-Ar- mierung: hellgrau, Wandstärke: je 2 mm)	60
4.3	Radialspannungen (100 % $\hat{=}$ 30 MPa) in Abhängigkeit von der Wandstärke der CMC-Armierung (1 mm, 2 mm bzw. 4 mm)	61
4.4	Umfangsspannungen des Metall-Keramik-Hybridrohres (100 % $\hat{=}$ 240 MPa) in Abhängigkeit von der Wandstärke der CMC-Armierung (1 mm, 2 mm bzw. 4 mm)	62
4.5	Radialspannung (100 % $\hat{=}$ 30 MPa) in Abhängigkeit des thermischen Ausdeh- nungskoeffizienten α der CMC-Armierung	63
4.6	Umfangsspannung (100 % $\hat{=}$ 240 MPa) in Abhängigkeit des thermischen Aus- dehnungskoeffizienten α der CMC-Armierung	63
4.7	Radialspannung (100 % $\hat{=}$ 30 MPa) in Abhängigkeit der E-Moduli $E_{ }$ bzw. E_{\perp} der CMC-Armierung	64



4.8	Umfangsspannung (100 % $\hat{=}$ 240 MPa) in Abhängigkeit der E-Moduli E_{\parallel} bzw. E_{\perp} der CMC-Armierung	64
4.9	Zeitabhängige Darstellung der Radialspannung im Metall-Keramik-Hybridrohr in Abhängigkeit des Spaltabstandes zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung	65
4.10	Radialspannung (100 % $\hat{=}$ 30 MPa) im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Spaltbreite zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung (gleiche Wandstärke wie Stahlrohr)	66
4.11	Umfangsspannung (100 % $\hat{=}$ 240 MPa) im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Spaltbreite zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung (gleiche Wandstärke wie Stahlrohr)	66
4.12	Thermogravimetrische Analyse der untersuchten Fasern (Nextel™ 610 und 720 von 3M, Quartzel von Saint-Gobain Quartz) an Luft	68
4.13	Einzelfaserzugfestigkeiten (ASTM 3379-75) der Nextel™ 610 und 720-Fasern (jeweils 15 Filamente) sowie der Quartzel-Faser im Lieferzustand und nach einer thermischen Auslagerung bei 550 °C bzw. 980 °C (5 K/min, 1 h, Luft) bei Raumtemperatur im Vergleich zu den Herstellerangaben	69
4.14	Chemisorption von Wassermolekülen in der SiO_4 -Struktur des SiO_2 -Glases	70
4.15	Ergebnisse der BSR-Tests bei 650 °C, 750 °C und 850 °C in Argon (1 h)	71
4.16	Thermogravimetrische Untersuchungen (schwarz) der Keraguss-Werkstoffe sowie des Geopolymers R1F10 (Argon, 10 K/min, 1200 °C) sowie deren Ableitung (grau)	74
4.17	Infiltrationsversuch eines Kohlenstoff-Faserbündels mit Geopolymer R1F10	75
4.18	Ternäres Phasendiagramm Si – C – O (Gew.-%) der Polysiloxan-Matrices in verschiedenen Zuständen (vernetzt, pyrolysiert bei 700 °C bzw. 1000 °C an Luft bzw. Stickstoff)	77
4.19	TGA- und MS-Ergebnisse der Pyrolyse an Luft bis 1000 °C von Silres® H62 C	79
4.20	TGA- und MS-Ergebnisse der Pyrolyse an Stickstoff bis 1000 °C von Silres® H62 C	80
4.21	TGA-Untersuchung des Polymethylphenylsiloxans Lukosil 901	80
4.22	TGA- und MS-Ergebnisse der Pyrolyse an Luft bis 1000 °C von Silres® K	81
4.23	TGA- und MS-Ergebnisse der Pyrolyse an Stickstoff bis 1000 °C von Silres® K	82
4.24	TGA der Auslagerung (700 °C, 3 K/min, 10 h Haltezeit, Luft) von pyrolysierten Proben (N_2 , 700 °C bzw. 1000 °C, 3 K/min)	83
4.25	Vergleich der TGA-Messungen von Silres® H62 C mit 13 Vol.-% und ohne hexagonalem Bornitrid (700 °C, 3 K/min, Luft bzw. N_2)	85
4.26	Längenänderung der verwendeten Polysiloxane während der Pyrolyse unter Stickstoff bis 1000 °C (5 K/min)	86
4.27	Prozessschema zur Herstellung der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe basierend auf Nextel™ 610-Fasern und einer Polysiloxan-Matrix (Silres® H62 C bzw. K)	87
4.28	Aufspießen des Faserbündels nach der thermischen Entschlichtung	88
4.29	Composites aus Nextel™ 610-Fasern und Silres® H62 C (13 Vol.-% hex. BN); pyrolysiert in N_2 , 700 °C, 1 h	89
4.30	Interlaminare Scherfestigkeiten und Vierpunkt-Biegefestigkeiten der unidirektionalen oxidkeramischen Verbundwerkstoffe mit Silres® H62 C basierter Matrix (mit 13 Vol.-% hex. BN) und Nextel™ 610-Fasern in Abhängigkeit von der thermischen Faservorbehandlung	89
4.31	Berstversuche an Wickelkörpern aus Nextel™ 610-Fasern und Silres® H62 C (13 Vol.-% hex. BN), Wickelwinkel 55°, Pyrolyse an Luft, 700 °C, 1 h	91



4.32	Berstversuche an Wickelkörpern aus Nextel™ 610-Fasern und Silres® H62 C (13 Vol.-% hex. BN), Wickelwinkel 89°, Pyrolyse an Luft, 700 °C, 1 h	91
4.33	Prüfkörper aus oxidkeramischen Verbundwerkstoffen (Nextel™ 610-Fasern, mit 13 Vol.-% hex. BN gefüllte Silres® H62 C-Matrix, 700 °C, Luft), nach Berstversuchen	91
4.34	Mikrostruktur eines Composites aus Nextel™ 610-Fasern und an Luft pyrolysierten, mit 13 Vol.-% hex. BN gefüllten Silres® H62 C-Matrix	93
4.35	Mikrostruktur eines Composites aus Nextel™ 610-Fasern und an Stickstoff pyrolysierten, mit 13 Vol.-% hex. BN gefüllten Silres® H62 C-Matrix	93
4.36	Herstellung der Metall-Keramik-Hybridrohre für die thermomechanische Prüfung	98
4.37	Pyrolysierte Metall-Keramik-Hybridrohre für die thermomechanische Prüfung	99
4.38	CT-Schnitte des Metall-Keramik-Hybridrohres 1 vor und nach 1838 Stunden thermomechanischer Belastung (35 MPa, 600 °C, Luft)	99
4.39	Defektes Metall-Keramik-Hybridrohr 1 nach 3655 Stunden (35 MPa, 600 °C, Luft)	100
4.40	CT-Längsschnitt des defekten Metall-Keramik-Hybridrohres 1 nach 3655 Stunden (35 MPa, 600 °C, Luft)	100
4.41	Farbänderung des Metall-Keramik-Hybridrohres 2 nach 140 Stunden in oxidierender Atmosphäre	101
4.42	CT-Schnitte des Prüfkörpers 2 während der Druck-Temperatur-Prüfung (35 MPa, 600 °C, Luft)	101
4.43	Ermittelte Umfangsdehnung von Metall-Keramik-Hybridrohren im Vergleich zu nicht-armierten Stahl-Linern (Messergebnisse der Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart)	102
C.1	Axiale Spannungsverteilung	132
C.2	Spannungsverteilung in Umfangsrichtung	132
C.3	Umfangs- und Axialspannung in Abhängigkeit vom Wickelwinkel [Roy01]	132
D.1	Prüfaufbau des Berstversuches	134
F.1	CT-Schnitte von Metall-Keramik-Hybridrohr 1 vor und während der thermomechanischen Prüfung	136



Tabellenverzeichnis

1.1	Lastenheft zur Entwicklung einer CMC-Armierung für ein Metall-Keramik-Hybridrohr	6
2.1	Übersicht über mechanische und thermische Eigenschaften ausgewählter CMC-Werkstoffe	15
2.2	Mono-, di-, tri- und tetrafunktionale Siloxaneinheiten	22
2.3	Composite mit Siloxanen	25
3.1	Übersicht über die durchgeführten FEM-Simulationen	34
3.2	Materialparameter der FE-Simulation	35
3.3	Untersuchte Parameter der FE-Simulation und deren Variationen	36
3.4	Eigenschaften der untersuchten Fasern im Vergleich zu Kohlenstoff-Fasern (PAN-Basis)	37
3.5	Übersicht der untersuchten KERAGUSS®-Produkte	41
3.6	Mischungsverhältnisse der unterschiedlichen Keraguss®-Werkstoffe	41
4.1	Ermittelte Kriechparameter m im Bend Stress Relaxation Test	71
4.2	Elementaranalyse (Gew.-%) des Geopolymers R1F10 sowie von Keraguss F und P	74
4.3	Elementaranalyse (Gew.-%) des Methyl-Phenyl-Vinyl-Hydrogenpolysiloxans Silres H62 C	76
4.4	Elementaranalyse (Gew.-%) des Methyl-Polysiloxans Silres K	77
4.5	Keramische Ausbeute in Gew.-% der Polysiloxane Silres® H62 C und K in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre (3 K/min, 1 h Haltezeit)	78
4.6	Masseverlust an Luft (700 °C, 3 K/min, 10 h Haltezeit) von zuvor inert pyrolysierten Proben (N ₂ , 700 °C bzw. 1000 °C, 3 K/min) in Abhängigkeit der ersten Pyrolysetemperatur	83
4.7	Volumen- und Gewichtsanteil des gefüllten Polysiloxans Silres® H62 C (13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid) sowie die theoretische und ermittelte scheinbare Feststoffdichte	84
4.8	Theoretischer und ermittelter Massenausbeute des mit 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid gefüllten Silres® H62 C	85
4.9	Einfluss der thermischen Vorbehandlung der Nextel™ 610-Faser auf den Faservolumengehalt, die Rohdichte und die offene Porosität der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe mit einer Matrix basierend auf Silres® H62 C mit 13 Vol.-% hex. BN)	88
4.10	Interlaminare Scherfestigkeiten sowie Vierpunkt-Biegespannungen von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen aus Nextel™ 610-Fasern und auf Silres® H62 C (mit 13 Vol.-% hex. BN gefüllt) bzw. Silres® K basierenden Matrices in Abhängigkeit der Pyrolyseatmosphäre (1 h bei 700 °C)	92
4.11	Zusammenfassung der Werkstoff-Kennwerte der entwickelten OFC mit Polysiloxan-Matrix im Vergleich zu Kennwerten aus der Literatur	97



B.1	Angaben und Einwaagen zur Berechnung des zuzugebenden Bornitrids	128
B.2	Angaben zur Berechnung des Volumen- bzw. Massenanteils des Füllstoffes nach den Pyrolysen	130
E.1	Ermittelte Filament-Durchmesser am REM (μm)	135



Abkürzungsverzeichnis

APDL	ANSYS Parametric Design Language
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BSR	Bend Stress Relaxation
C/SiC	Kohlenstofffaser-verstärktes Siliciumcarbid
CCS	Abtrennung und Speicherung von Kohlenstoffdioxid (Carbon dioxide Capture and Storage)
CFK	Kohlenstofffaserverstärker Kunststoff
CMC	Ceramic Matrix Composite (Keramische Verbundwerkstoffe)
CT	Computertomographie
CVI	Chemical Vapor Infiltration (Gasphaseninfiltration)
DTG	Erste zeitliche Ableitung einer TGA-Kurve
E-Modul	Elastizitätsmodul
FEA	Finite Element Analyse
FEM	Finite Element Methode
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GUI	Graphical User Interface (Grafische Oberfläche einer Software)
LSI	Liquid Silicon Infiltration (Flüssigsilicier-Verfahren)
MS	Massenspektroskopie
OFC	Oxide Fiber Composite (Oxidkeramischer Verbundwerkstoff)
PAN	Polyacrylnitril
PIP	Polymer-Infiltration und Pyrolyse
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse
RTM	Resin Transfer Molding
SiCO	Siliciumoxycarbid
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TBK	Trocken-Braunkohle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UD	Unidirektional
ULCC	Ultra Low Cement Castable (Feuerfestwerkstoff, der auf einer sehr geringen Menge Zement basiert)



Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
c_{ev}	Äquivalentkonzentration	mol^{-1}
l	Länge	m
m	BSR-Parameter	–
m_P	Probenmasse	kg
n_{PK}	Stoffmenge des Gases in der Probenkammer	mol
n_{RK}	Stoffmenge des Gases in der Referenzkammer	mol
p_1	Definierter Druck	Nm^{-2}
p_2	Gleichgewichtsdruck bei geöffnetem Ventil	Nm^{-2}
p_a	Umgebungsdruck	Nm^{-2}
p_i	Innendruck	Nm^{-2}
r	Radius	m
r_a	Außendurchmesser	m
r_i	Innendurchmesser	m
$u(r)$	Radiale Verschiebung	m
A	Fläche, Querschnitt	m^2
\mathbf{C}	Wärmekapazitätsmatrix	—
E	Elastizitätsmodul	Nm^{-2}
E_{\parallel}	Elastizitätsmodul in Faserrichtung	Nm^{-2}
E_{\perp}	Elastizitätsmodul senkrecht zur Faserrichtung	Nm^{-2}
\mathbf{F}	Matrix der äußeren Kräfte	—
I	Elektrische Stromstärke	A
\mathbf{K}	Gesamtsteifigkeitsmatrix	—
\mathbf{K}^e	Elementsteifigkeitsmatrix	—
\mathbf{K}_L	Leitfähigkeitsmatrix	—
$N_i(x, y)$	Formfunktion des Knotens i	—
Q	Verhältnis der Radien	–
$\mathbf{Q}(\mathbf{t})$	Zeitlich veränderlicher Wärmestrom-, Lastvektor	—
R	Allgemeine Gaskonstante, $8.314\,4621\, Jmol^{-1}K^{-1}$	$Jmol^{-1}K^{-1}$
R	Widerstand	Ω
R_0	Faserradius vor Auslagerung	m
R_a	Faserradius nach Auslagerung	m



Symbol	Beschreibung	Einheit
\mathbf{T}	Temperaturvektor	—
$\dot{\mathbf{T}}$	Vektor der Temperaturänderungen (Ableitung der Temperatur nach der Zeit)	—
T_a	Umgebungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
U	Elektrische Spannung	V
U_i	Verschiebungen des Knotens i	—
U_{xy}	Verschiebungen innerhalb des Elementes	—
V_P	Probenvolumen	m^3
V_{PK}	Volumen der Probenkammer	m^3
V_{RK}	Volumen der Referenzkammer	m^3
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$10^{-6} K^{-1}$
α_{\parallel}	Thermischer Ausdehnungskoeffizient in Faserrichtung	$10^{-6} K^{-1}$
α_{\perp}	Thermischer Ausdehnungskoeffizient senkrecht zur Faserrichtung	$10^{-6} K^{-1}$
κ	Elektrische Leitfähigkeit	$S m^{-1}$
Λ	Äquivalentleitfähigkeit	$S m^2 val^{-1}$
λ_{\parallel}	Thermische Leitfähigkeit in Faserrichtung	$W m^{-1} K^{-1}$
λ_{\perp}	Thermische Leitfähigkeit senkrecht zur Faserrichtung	$W m^{-1} K^{-1}$
ν	Querkontraktionszahl	—
ρ	Dichte	$kg m^{-3}$
ϱ	Spezifischer Widerstand	Ωm
ρ_P	Probendichte	$kg m^{-3}$
σ_r	Radialspannung	$N m^{-2}$
σ_t	Umfangsspannung	$N m^{-2}$



Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit von Januar 2009 bis September 2012 in der Projektgruppe Keramische Verbundstrukturen (Fraunhofer-Institut für Silicatkeramik) bzw. der Arbeitsgruppe Verbundwerkstoff-Technologie Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau in Bayreuth.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel möchte ich für die Betreuung dieser Arbeit und die Überlassung der interessanten Themenstellung danken. Besonders möchte ich mich für die Freiheiten innerhalb des Projektes und die Übertragung der Projektleitung bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank Rieg danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel für die Teilnahme im Prüfungsausschuss.

Meinem Kollegen Dr. rer. nat. Nico Langhof möchte ich für die Betreuung und hilfreichen Diskussionen rund um das Thema Metall-Keramik-Hybridrohre danken. Dr. rer. nat. Liviu Dan Toma gilt mein Dank für die hilfreichen Antworten auf meine chemischen Fragen. Bei Herrn Rüdiger Schulte möchte ich mich für die Durchführung der Ofenprozesse und seiner Hilfsbereitschaft recht herzlich bedanken. Den CT-Kollegen Dipl.-Ing. Jan-Marcel Hausherr, Kamil Szepanski und Gerald Süß möchte ich für die Durchführung der CT-Messungen danken.

Vielen Dank auch den damaligen Studenten Florian Reichert, Rick Hentschel, Benjamin Herzog und Martin Burger für die Unterstützung durch ihre Hiwi-Tätigkeiten bzw. Studienarbeiten.

Meinem Kollegen Dipl.-Ing. Jakob Wölling, Dipl.-Ing. (FH) Christian Herrmann, Dr. rer. nat. Jens Schmidt, Dipl.-Ing. Jochen Mahr, Dipl.-Phys. Michael Gradmann und Philipp Döppmann möchte ich für die gute Büroatmosphäre und die Gespräche abseits des Themas danken. Allen Kollegen und Kolleginnen der Arbeitsgruppe Verbundwerkstoff-Technologie und des Lehrstuhls Keramische Werkstoffe gilt mein Dank für Ihre Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Weiterhin gilt mein Dank allen Projektpartner des BMBF-Projektes „Compoundrohre – Ressourceneffiziente fasermantelnde Stahlrohre für Höchsttemperaturdampfpanwendungen“ (06/2009 – 12/2012) für die Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Schwester, meinen Eltern und meinen Großeltern ganz besonders für ihre stetige Unterstützung und Motivation bedanken. Ohne sie wäre mein Studium und Promotion nicht möglich gewesen. Meinem Freund Oli danke ich ganz ganz herzlich für seinen Rückhalt und Unterstützung und meinem Sohn Andreas, der uns täglich Glück und Freunde bringt.





1 Einleitung und Zielsetzung

Energieknappheit und Ressourcenschonung sind zwei Schlagworte, die heute in aller Munde sind. Durch die steigende Weltbevölkerung sowie durch die fortschreitende Industrialisierung der Schwellenländer wird, bezogen auf 2010, ein Wachstum des Energiebedarfes bis 2035 um ein Drittel erwartet [IEA11]. Nationale politische Entscheidungen, wie auf nukleare Energiegewinnung zu verzichten, verschärft diese Entwicklung zusätzlich. Um die Energieressourcen zu schonen, ist es deshalb unverzichtbar, die Effizienz der Kraftwerke zu erhöhen und bestehende Kraftwerke zu modernisieren.

Je nach Kraftwerksart kann der Wirkungsgrad gesteigert werden. Der Carnot-Prozess limitiert bei thermischen Kraftwerken, die eine Dampfturbine zur Energiegewinnung einsetzen, den maximal erreichbaren Wirkungsgrad. Die Effizienz der Dampfturbine berechnet sich entsprechend durch die Temperaturdifferenz des Frischdampfes vor bzw. nach der Dampfturbine. Das Ziel ist es, die Eingangstemperatur möglichst zu erhöhen. Daneben sorgt eine Anhebung des Druckes ebenfalls zu gesteigerten Wirkungsgraden. Mit Erhöhung der Betriebsparameter des Frischdampfes werden aber auch höhere Anforderungen an die Werkstoffe der Rohrleitungen gestellt. Die Rohrwerkstoffe der modernsten Kraftwerke basieren auf martensitischen Stählen mit bis zu 12% Chrom. Die Einsatztemperatur ist jedoch auf maximal 630 °C beschränkt, da bei höheren Temperaturen der Stahl während der Betriebszeit von mehreren Zehntausend- bis einigen Hunderttausend-Stunden nicht kriechbeständig ist (siehe Kapitel 2.1.2).

Aktuelle Forschungen beschränken sich auf den Ersatz der derzeit verwendeten Stahlsorten durch hochlegierte Nickelbasislegierungen. Diese benötigen jedoch teure, da selten vorkommende, Legierungselemente (siehe Kapitel 2.1.2). Das Alternativkonzept des BMBF-Projektes „Compoundrohre – Ressourceneffiziente fasermantelnde Stahlrohre für Höchsttemperaturdampfpanwendungen“ (2009 – 2012) und der darin verankerten vorliegenden Arbeit sieht die Entwicklung eines Metall-Keramik-Hybridrohres vor.

1.1 Konzept des Metall-Keramik-Hybridrohres

Das Designkonzept des Metall-Keramik-Hybridrohres nach [Mai07] basiert auf dem Prinzip der Funktionentrennung. Hierbei übernehmen das innen liegende Stahlrohr bzw. die außen aufgebraute Armierung aus faserverstärkter Keramik unterschiedliche Aufgaben bei einer Beanspruchung des Verbundbauteils. Dadurch kann der Verbund von den jeweiligen Vorteilen der verschiedenen Werkstoffe profitieren und diese gezielt kombinieren.

Im Metall-Keramik-Hybridrohr sorgt das innen liegende Stahlrohr durch seine Mikrostruktur weiterhin für die Gasdichtheit. Auch die Korrosionsbeständigkeit des Stahlrohrs gegenüber dem geführten Frischdampf wird bei diesem Konzept ausgenutzt. Da jedoch durch die geplante Frischdampf Temperatur die Dauerfestigkeit des Stahls nicht mehr hinreichend ist,



übernimmt die Armierung aus faserverstärkter Keramik (Ceramic Matrix Composite, CMC) einen Teil der mechanischen und thermischen Belastung des Hybridrohrs.

Das Metall-Keramik-Hybridrohr nutzt somit weiterhin die Erfahrung mit Stahlrohrleitungen im Kraftwerksbereich und ermöglicht eine Verlängerung der Lebensdauer durch eine spätere Armierung mit einem CMC-Werkstoff. Die aktuell verwendeten Stähle und deren Anwendungsbereiche innerhalb der Kraftwerkstechnik werden in Kapitel 2.1.2 erläutert.

Die Armierung mit CMC-Werkstoffen von Stahlrohren und die damit verbundene Übernahme von thermo-mechanischer Last wird durch die Faserverstärkung der Keramik ermöglicht. Der radialen Ausdehnung des Stahlrohres wirkt die geringere thermische Ausdehnung der CMC-Armierung entgegen, so dass sich im Stahlrohr Druckspannungen und in der CMC-Armierung Zugspannungen ausbilden. Durch das Aufbauen von Druckspannungen im Stahlrohr wird das tertiäre Kriechen, welches zum katastrophalen Versagen des Stahlrohres führen würde, vermieden bzw. hinausgezögert. Entgegen der monolithischen Keramik ist die faserverstärkte Keramik durch die Mechanismen „Rissumlenkung“, „Einzelfaserbruch“ und „Faser-Pull-Out“ quasi-duktil und kann zu einem gewissen Anteil auf Zug belastet werden (siehe Kapitel 2.3.1). Wie für Keramiken üblich sind CMC-Werkstoffe zudem sehr temperaturbeständig, so dass die Verstärkung des Stahlrohres auch bei den Anwendungstemperaturen sichergestellt ist.

Neben dem von Maile et. al. patentierten Druckgefäß [Mai07] kann das Konzept mit einer zusätzlichen Schicht zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung versehen werden (Abb. 1.1). Diese kann zur Reduzierung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und CMC und der damit verbundenen auftretenden Zugspannungen innerhalb der CMC-Armierung notwendig sein. Die vorliegende Arbeit verzichtet jedoch auf eine dritte Schicht und betrachtet die Anwendung des Konzeptes nur durch Variation der CMC-Armierung.

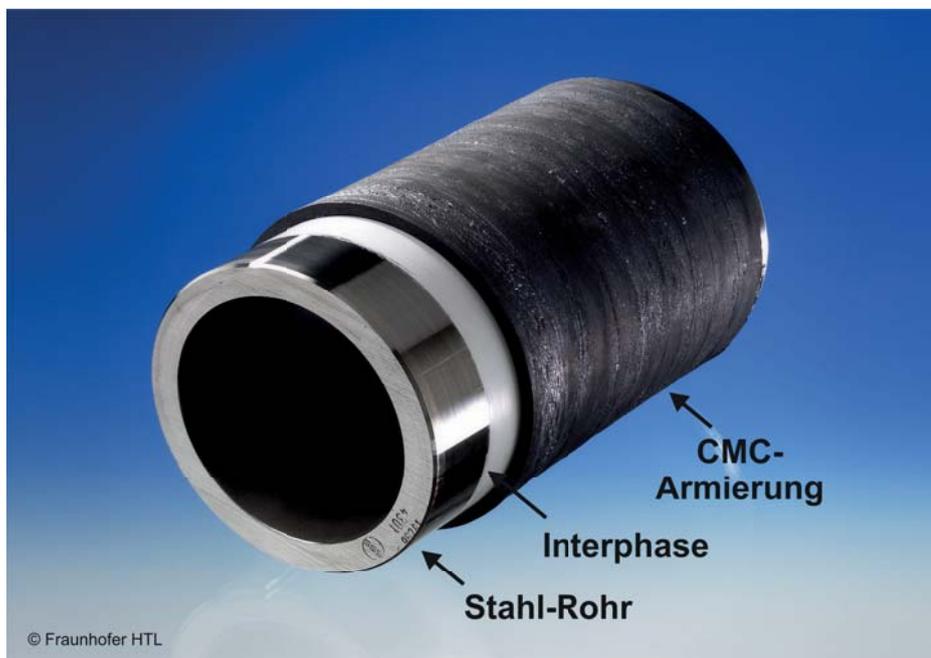


Abb. 1.1: Konzept des Metall-Keramik-Hybridrohres



1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es eine faserverstärkte Keramik zur Armierung eines Stahlrohres zu entwickeln. Das Metall-Keramik-Hybridrohr soll entsprechend des Konzeptes aus Kapitel 1.1 eine erhöhte Lebensdauer bei thermo-mechanischer Beanspruchung aufweisen. Zur Erfüllung des Aufgabenziels wurde zu Beginn ein Lastenheft (Tabelle 1.1) aufgestellt.

Um auch bestehende Rohrleitungen nachträglich armieren zu können, ist die maximale Herstellungstemperatur der Metall -Keramik-Hybridrohre auf 700 °C beschränkt, um mikrostrukturelle Schädigungen des Stahls zu vermeiden. Daneben soll aber auch eine Armierung durch faserverstärkte Keramik vor dem Einbau der Rohrleitungen in ein Kraftwerk möglich sein. Da die spätere Anwendung bei 700 °C an Luft erfolgt, muss der CMC-Werkstoff in diesem Temperaturbereich oxidations- und kriechbeständig sein.

An die Einzelkomponenten des CMC-Werkstoffs – die Faserverstärkung sowie die keramische Matrix – werden weitere Anforderungen gestellt. Die verwendete Faser muss als Roving, also Endlosfaserbündel, und Gewebe kommerziell in ausreichenden Mengen verfügbar sein. Die dafür aufzuwendenden Kosten spielen zunächst in der Entwicklung keine ausschlaggebende Rolle, müssen aber für eine spätere Kommerzialisierung im Auge behalten werden. Wie der CMC-Werkstoff für sich, muss natürlich auch die Faser oxidationsbeständig sein. Um das Stahlrohr langfristig stabilisieren und entlasten zu können, muss speziell die Faser kriechbeständig im Bereich der Einsatztemperatur sein sowie eine hohe Zugfestigkeit aufweisen.

Die Auswahl der keramischen Matrix wird maßgeblich über die beschränkte Herstellungstemperatur auf maximal 700 °C bestimmt. Um eine nachträgliche Armierung zu ermöglichen, ist eine Verarbeitung an Luft notwendig. Zudem muss die Matrixvorstufe bei Raumtemperatur flüssig oder lösbar sein. Im Zuge des Gesundheitsschutzes sollte auf hochgiftige Komponenten oder Lösungsmittel verzichtet werden. Eine Keramisierung an Luft ist wünschenswert, da dadurch auf eine aufwändige, hochtemperaturbeständige Abdichtung bei der Armierung von bestehenden Rohrleitungen verzichtet werden kann. Wie bereits die Fasern muss die Matrix bei 700 °C ebenfalls oxidationsbeständig sein. Die Faser darf durch die Matrixzusammensetzung nicht angegriffen oder beeinträchtigt werden. Eine mehrmalige Infiltration der Faserpreform mit der Matrixvorstufe ist bei einer nachträglichen Armierung von Stahlrohren schwer umsetzbar und zudem zeit- und kostenaufwändig. Daher soll die CMC-Armierung durch eine einmalige Infiltration der Faserbündel hergestellt werden.

1.3 Vorgehensweise

Die Entwicklung einer faserverstärkten Armierung zur Anwendung in einem Metall-Keramik-Hybridrohr wird in dieser Arbeit sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Die Theorie basiert auf dem ermittelten Stand der Technik der Kraftwerkstechnologie, der CMC-Werkstoffe sowie der bereits bekannten Metall-Keramik-Hybridlösungen (Kapitel 2). Anschließend wird ein Simulationsmodell mittels Finite-Element-Analyse aufgestellt und diverse Parameter, beispielsweise das Geometrieverhältnis zwischen der Wandstärke des Stahlrohres und der CMC-Armierung, auf ihren Einfluss auf die Spannungsverteilung im Hybridrohr untersucht (Kapitel 4.1).



Tab. 1.1: Lastenheft zur Entwicklung einer CMC-Armierung für ein Metall-Keramik-Hybridrohr

Pos.	Art	Beschreibung
1		Metall-Keramik-Hybridrohr
1.1	Pflicht	Verlängerung der Lebensdauer von Stahlrohren bei 700 °C und 30 MPa Innendruck
1.2	Wunsch	Armierung von bestehenden, eingebauten Rohrleitungen
2		CMC-Werkstoff
2.1	Pflicht	Zugfestigkeit zur Aufnahme von Zugspannungen
2.2	Pflicht	Oxidationsbeständig bei 700 °C
2.3	Pflicht	Kriechbeständig bei 700 °C
2.4	Pflicht	Armierung eines Stahlrohres
3		Faserverstärkung
3.1	Pflicht	Kompatibel mit keramischer Matrix zur Herstellung eines CMC-Werkstoffes
3.2	Pflicht	Verfügbarkeit als Roving und Gewebe in ausreichenden Mengen
3.3	Wunsch	Kostengünstig
3.4	Pflicht	Oxidationsbeständig bei 700 °C
3.5	Pflicht	Kriechbeständig bei 700 °C
3.6	Pflicht	Hohe Zugfestigkeit
4		keramische Matrix
4.1	Pflicht	Maximale Herstellungstemperatur ≤ 700 °C
4.2	Pflicht	Verarbeitbar an Luft
4.3	Pflicht	Vorstufe bei Raumtemperatur flüssig oder lösbar
4.4	Wunsch	Verzicht auf Lösungsmittel und hochgiftige Komponenten
4.5	Pflicht	Infiltrierbarkeit der Faserrovings
4.6	Wunsch	Keramisierung an Luft
4.7	Pflicht	Oxidationsbeständig bei 700 °C
4.8	Pflicht	Kein Angriff der Faser
4.9	Wunsch	Keine Reinfiltration der Preform

Der experimentelle Teil untergliedert sich zunächst in die reine Betrachtung und Untersuchung der Einzelkomponenten Faser und Matrix (Kapitel 4.2 bzw. 4.3). Diese werden hinsichtlich des in Kapitel 1.2 aufgestellten Lastenheftes bewertet. Der daraus resultierende CMC-Werkstoff wird charakterisiert (Kapitel 4.4) und auf unterschiedliche Herstellungsparameter (Ausgangsstoffe, die Atmosphäre während der Pyrolyse, Verstärkungsart) untersucht. Anschließend werden Prototypen auf ihre Eignung im Metall-Keramik-Hybridrohr hinsichtlich der Verlängerung der Lebensdauer geprüft (Kapitel 4.5).

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich dabei auf die Armierung von geraden Stahlrohren mit konstanten Durchmessern. Gekrümmte, sich verzweigende oder verjüngende Stahlrohre sind nicht Fokus dieser Arbeit, jedoch für den späteren Einsatz zu überprüfen. Ebenso wenig wird die in Kapitel 1.1 erwähnte Zwischenschicht weiter betrachtet oder entwickelt.

2 Stand der Technik

Im ersten Kapitel der Literaturübersicht zum Stand der Technik wird die Kraftwerkstechnik und die hierfür verwendeten Stahl-Werkstoffe vorgestellt. Das Gebiet der Metall-Keramik-Verbunde wird im nachfolgenden Kapitel erläutert. Die zu entwickelnde Armierung besteht aus einer keramischen Matrix, wozu in der Literaturübersicht die CMC-Werkstoffe sowie auf natürlich vorkommenden Oxiden basierende Matrix-Werkstoffe behandelt werden. Abschließend wird die Finite Element Analyse vorgestellt.

2.1 Kraftwerkstechnik

2.1.1 Fossilbefeuerte Kraftwerke

Die wachsende Weltbevölkerung sowie der damit verbundene Anstieg des weltweiten Strombedarfs erfordern stetige Verbesserungen in der fossilen Kraftwerkstechnik. Zwischen 2010 und 2030 müssen veraltete, deutsche Kraftwerke mit einer Kapazität von ca. 40.000 MW ersetzt werden [Sch04]. Zusätzlich fehlen durch den 2011 von der Bundesregierung beschlossenen Atomausstieg ab 2020 ca. 21.000 MW Energiekapazität [BRD12; RWE11]. Es ist deshalb notwendig, die Effizienz der fossilbefeuerten Kraftwerke zu steigern. Ein höherer Wirkungsgrad bedeutet gleichzeitig, dass die fossilen Ressourcen geschont werden, da aus jeder eingesetzten Tonne Brennstoff mehr Energie gewonnen werden kann.

Die Steigerung des Wirkungsgrades von fossilbefeuerten Kraftwerken erfolgt über die Erhöhung der Frischdampf Temperatur sowie des -druckes zwischen dem Überhitzer und der Turbine (Abb. 2.1) [Grü99; Met08]. Der heutige Stand der Technik sind Kraftwerke mit überkritischem Frischdampf, d. h. die Temperatur liegt bei bis zu 620 °C und der Druck bei 27 MPa. Je nach Kohlensorte werden somit Wirkungsgrade zwischen 43 und 45 Prozent erreicht. Der Durchschnitt aller Kraftwerke in der Europäischen Union liegt aktuell bei 37 – 38 Prozent, weltweit bei unter 30 Prozent (Abb. 2.2) [Mat10].

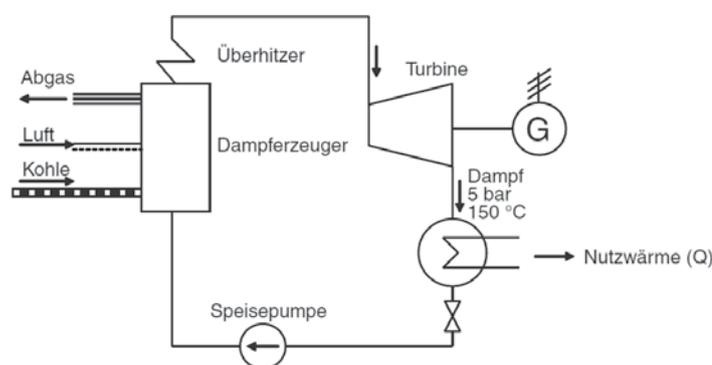


Abb. 2.1: Verfahrensskizze eines Dampfturbinenkraftwerkes [Sch10b]



Zu Beginn des 21. Jahrhunderts wurde vom damaligen Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit die Initiative COORETEC (CO₂-Reduktions-Technologien) ins Leben gerufen um die Steigerung des Wirkungsgrades von Kohlekraftwerken zu fördern. Innerhalb dieser Initiative werden zwei Strategien verfolgt: zum einen sollen die Wirkungsgrade von fossil befeuerten Kraftwerken gesteigert werden und zum zweiten Technologien entwickelt werden, die das frei werdende Kohlenstoffdioxid speichern [BMW03]. Ein Anstieg der Dampfparameter auf 700 °C und 35 MPa sowie die Verwendung von Trocken-Braunkohle (TBK) erhöht den Wirkungsgrad auf 50 Prozent (siehe Abb. 2.2). Durch die Abtrennung und Speicherung von Kohlenstoffdioxid (Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS) sinkt der Wirkungsgrad durch den höheren Energieaufwand allerdings deutlich auf 38 bis 42 Prozent, die CO₂-Emissionen reduzieren sich jedoch um über 90 Prozent. [Mat10].

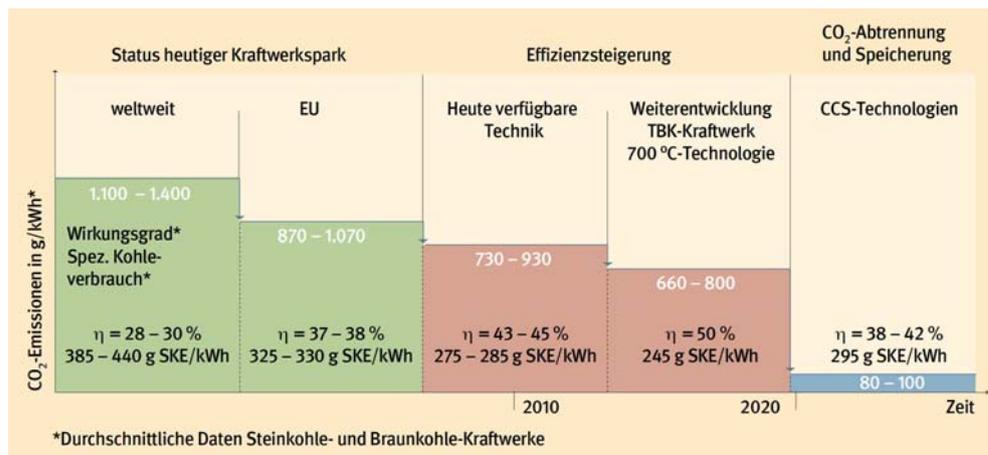


Abb. 2.2: CO₂-Emissionen bei kommerziellen Kraftwerken [Mat10]

2.1.2 Stahl-Werkstoffe in der Kraftwerkstechnik

Bauteile im Kraftwerksbau werden für mehr als 100.000 Betriebsstunden ausgelegt. Die Rohre und Komponenten, die den für die Energiegewinnung notwendigen Frischdampf führen, erfahren neben der thermischen Beanspruchung mechanische Belastungen durch den hohen herrschenden Innendruck. Aufgrund dessen werden an die verwendeten Hochtemperatur-Werkstoffe zahlreiche Anforderungen gestellt. Die hohen Betriebsdauern bei hoher Temperaturbeanspruchung setzen eine hohe thermische Langzeitstabilität des Materialgefüges voraus. Gleichzeitig müssen auch im mechanischen Bereich Langzeiteigenschaften wie Kriech- und Zeitstandfestigkeit, Mindestduktilität und Mindestzähigkeit gewährleistet werden. Durch die Verwendung von Frischdampf muss der Werkstoff der Frischdampf führenden Rohre und Komponenten auch im Hochtemperaturbereich korrosionsbeständig sein. Durch die hohen Sicherheitsauflagen sind eine reproduzierbare Herstellung, gute Be- und Verarbeitbarkeit sowie gute Schweißbarkeit notwendige Eigenschaften der eingesetzten Werkstoffe. [Bür11]

Einsatztemperaturen oberhalb 550 °C erfordern hochwärmefeste Stähle. Zu ihnen gehören die martensitischen CrMoV-Stähle mit neun bis zwölf Prozent Chrom [Bür11]. Martensit bildet sich beim schnellen Abkühlen von Austenit (γ -Mischkristall, Abb. 2.3) auf Temperaturen unterhalb der Martensitstarttemperatur. Dabei klappt das kubisch-flächenzentrierte Austenit-Gitter diffusionslos in ein tetragonal verzerrtes raum-zentriertes Gitter um. Bei neun bis zwölf Prozent Chrom erfolgt die Martensitbildung bereits bei Luftabkühlung und findet zwischen ca. 300 und 100 °C statt. Die Mikrostruktur besteht aus feinen Subkörnern oder einer Zellstruktur mit feinen Versetzungen innerhalb der Subkörner bzw. Zellen.

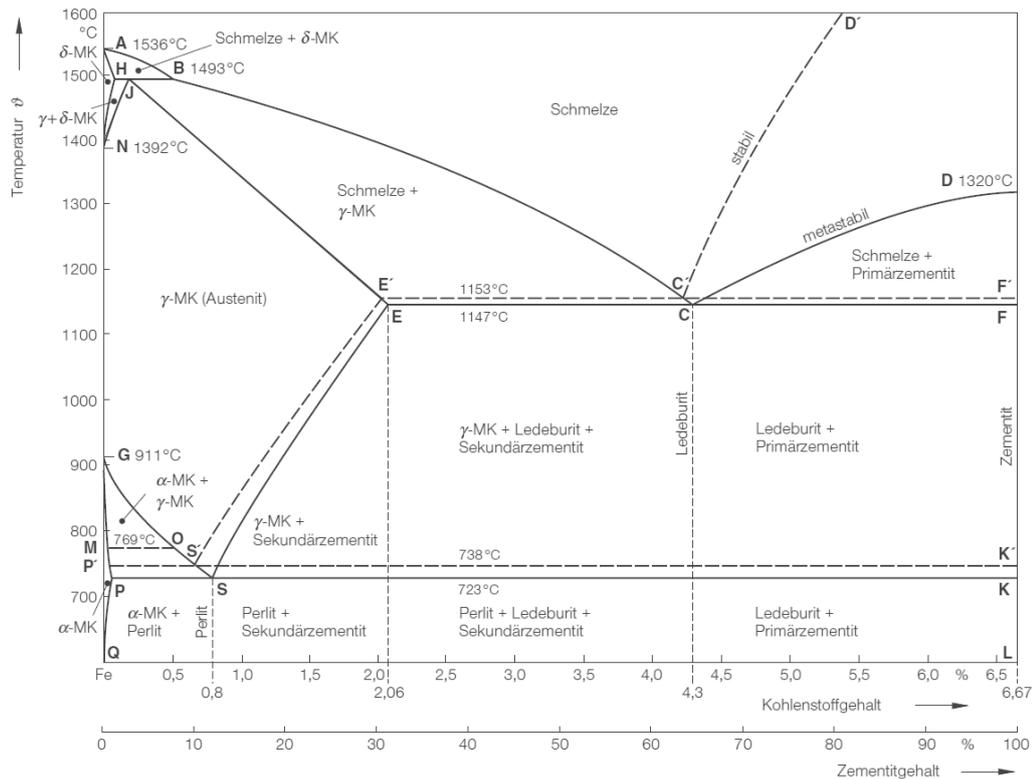


Abb. 2.3: Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm [Bar05]

Die martensitischen Stähle (z. B. X20, 9CrMoVNbN = P91, P92) besitzen nach einem Anlassen bei etwas oberhalb von 700 °C stabile, feindispers ausgeschiedene MX-Carbonitrid-Partikel (z. B. $M_{23}C_6$, $Nb(C,N)$, $V(C,N)$), die die Mikrostruktur stabilisieren. Durch diese Ausscheidungen erfährt der Werkstoff eine Ausscheidungshärtung und somit höhere Festigkeiten und eine gute Kriechbeständigkeit [Bür11]. Die MX-Ausscheidungen sind auch für die Kriechbeständigkeit der Chrom-Stähle bis ca. 600 °C verantwortlich. Bei Temperaturen oberhalb 600 °C lösen sich die MX-Carbonitride auf und es bilden sich aus den gleichen Elementen nitridische Z-Phasen ($Cr(V,Nb)N$) aus. Die gebildeten Z-Phasen besitzen deutlich größere Körner und tragen nicht zur Ausscheidungshärtung bei. Dadurch wird die gute Zeitstandsfestigkeit sowie die Kriechbeständigkeit der 9 – 12 % Chrom-Stähle deutlich reduziert [Bür11; Dan06]. Die martensitischen Stähle haben gegenüber den austenitischen Stählen den Vorteil eines geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und einer besseren Wärmeleitfähigkeit. Dadurch kommt es bei An- und Abfahrvorgängen zu geringeren Eigenspannungen und darüber hinaus zu einer niedrigeren thermischen Ermüdung des Werkstoffes [Ber02].

Austenitische Stähle sind ebenfalls hochwarmfest [Bür11]. Diese weisen durch das dichter gepackte Gitter eine höhere Warmfestigkeit auf als kubisch-raumzentrierte Stähle (z. B. α -Ferrit). Des Weiteren haben austenitische Stähle eine kleinere Stapelfehler-Energie, welches ebenfalls zu einer höheren Warmfestigkeit führt, die bis ca. 800 °C genutzt werden kann. Hohe Nickelanteile stabilisieren das austenitische Gitter und erschweren die Umwandlung in Martensit oder Bainit. Die Kriechbeständigkeit dieser Stähle basiert auf der Ausscheidung feindisperser Karbide (MC mit $M = Ti, Nb$; $M_{23}C_6$ mit $M = Cr, Fe, Mo$) sowie hexagonaler Laves-Phasen (z. B. $Fe_2(Mo,W,Nb)$). Austenitische Stähle sind durch den hohen Chromanteil (18 bis 30 Prozent) besonders korrosionsbeständig. Nachteilig bei der Verwendung von Austenit-Stahl sind jedoch die Verwendung teurer Legierungselemente (Mo, Nb, W, V, Ti, Al,



N, B) sowie die höhere Thermoermüdungsempfindlichkeit, die aus dem höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und einer geringeren Temperaturleitfähigkeit resultieren. Deshalb müssen Bauteile aus austenitischen Stählen sehr langsam aufgeheizt bzw. abgekühlt werden, welches gegen einen Einsatz in Kraftwerken spricht. [Ber02; Bür11]

Für Einsatztemperaturen oberhalb von 700 °C kommen aktuell Nickelbasis-Legierungen in Frage [Buc09; Kle10]. Nickelbasis-Legierungen (z. B. Alloy 617, Alloy 263, Alloy 740) zeigen hohe Festigkeiten, gute Zeitstandseigenschaften und Oxidationsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen. Die Festigkeit dieser Superlegierungen basiert auf Mischkristall- oder Ausscheidungsverfestigungen [Kle10]. Durch den hohen Nickelanteil und die schlechte Verarbeitbarkeit ist es aus aktueller Sicht nicht möglich, alle Komponenten, in denen 700 °C heißer Frischdampf geführt wird, aus Nickelbasis-Legierungen zu fertigen [Sch10a]. Die Herstellung ist sehr energieaufwendig und es werden teure und begrenzte Elemente (z. B. Nickel) verwendet.

2.2 Metall-Keramik-Verbunde

Metall-Keramik-Verbundstrukturen im Sinne der vorliegenden Arbeit sind keine Verbundwerkstoffe, die aus metallischen und keramischen Komponenten bestehen, sondern Werkstoffverbunde und Strukturen mit voneinander getrennten metallischen und keramischen Bestandteilen. Das Hauptproblem bei der Kombination dieser beiden Werkstoffklassen ist der große Unterschied der jeweiligen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Bei Temperaturgradienten innerhalb der Verbundstruktur treten dadurch hohe thermische Spannungen zwischen den Werkstoffen im Bauteil auf.

Stark verbreitet sind keramische Schutzschichten auf metallischen Substraten, bei denen die keramischen Eigenschaften die Lebensdauer der metallischen Bauteile deutlich erhöht und dadurch Rohstoffe eingespart werden können [Til05]. Durch die hohe chemische Beständigkeit gegenüber vielen Medien und Fluiden sowie dem geringen Verschleiß zeichnen sich monolithische Schichten als Korrosions- und Verschleißschutz aus. Hierfür wird beispielsweise Chromoxid durch Plasmaspritzen auf dem Stahlsubstrat abgeschieden [Bac99; Zim05]. Ein weiterer Anwendungsfall sind keramische Wärmedämmschichten, wodurch höhere Betriebstemperaturen ermöglicht werden und somit der Wirkungsgrad gesteigert werden kann. Stand der Technik ist Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid, welches beispielsweise als 100 µm starke Schicht die Temperatur von Turbinenteilen aus Nickelbasis-Legierungen um bis zu 150 °C senkt [Pet01].

Bei keramischen Beschichtungen auf Metall-Substraten, darf die kritische Schichtdicke nicht überschritten werden. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten treten ansonsten während der Pyrolyse von polymer-basierten Schichten und bei der späteren Anwendung hohe thermische Spannungen auf, die zu Rissen in der Schutzschicht führen [Bil96; Bor93; Tor08]. Jedoch stimmen keramische Schutzschichten nicht mit der Aufgabenstellung in Kapitel 1.2 überein, da die Schichten im Gegensatz zum Substrat sehr dünn sind. Die geplante Anwendung bezieht sich jedoch auf eine massive Keramik-Armierung, die das darunter befindliche Stahlrohr verstärken soll. Des Weiteren handelt es sich bei den genannten Schichten um monolithische Keramiken, die aufgrund ihrer geringen Schichtdicke die auftretenden Zugspannungen ertragen.



Im Gegensatz zu den oben beschriebenen keramischen Schichten sind auch Verbundbauteile aus Keramik und Metallen in der Literatur bekannt. Meier beschreibt die Entwicklung eines Stahl-Keramik-Verbundrohres für den Einsatz als Fliegerabwehr-Waffenrohr. Hierbei verbessert eine in den Stahlmantel eingeschumpfte monolithische Keramikhülse die Beständigkeit des Waffenrohres bei der Verwendung von Schießpulvern mit höherem Energiegehalt. Dies führt zu höheren Anfangsgeschwindigkeiten der Kugeln im Waffenlauf und somit zu höheren thermischen Belastungen und größerer Erosion. Durch den Einsatz einer keramischen Hülse erreicht das Rohr annähernd die bisherigen Lebensdauern [Mei92]. Da die Keramik innerhalb des Stahlrohres eingesetzt wird, ist die unterschiedliche thermische Ausdehnung in diesem Anwendungsbeispiel ohne Bedeutung, da der Stahl sich frei nach außen ausdehnen kann. Diese Anwendung widerspricht der Zielsetzung dieser Arbeit, da die Keramik auf Druck belastet wird.

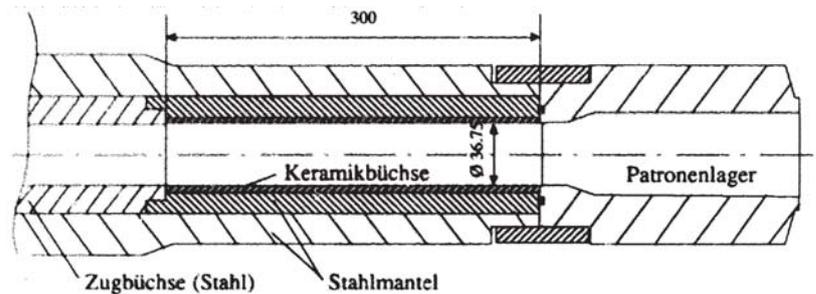


Abb. 2.4: Stahl-Keramik-Verbundrohr mit eingeschumpfter Keramikhülse [Mei92]

Die analytische Auslegung von ebenen sowie rohrförmigen Keramik-Metall-Verbundstrukturen wird in [Ger93] beschrieben. Die Prüfkörper werden im ebenen Fall über einen Lötprozess, im rohrförmigen Fall über Aufschumpfen des Stahlrohres auf das monolithische Keramikrohr hergestellt. Um auch faserverstärkte Keramikrohre, bei denen die Faserorientierung an den Lastfall angepasst werden kann, auszulegen, wird die Lösung auch für anisotrope Werkstoffe erweitert. Wie schon Maier [Mei92] belastet Gerhardy [Ger93] die Keramik auf Druck, da sie sich im Inneren des Stahlrohres befindet. Die in dieser Arbeit zu entwickelnde äußere Keramik-Armierung wird jedoch auf Zug durch die thermische Ausdehnung des innen liegenden Stahlrohres belastet.

Eine Zugbelastung des CMC-Werkstoffes sieht das Konzept dieser Arbeit, welches bereits in Kapitel 1.1 beschrieben wurde, vor [Mai07]. Die Offenlegungsschrift (Abb. 2.5) sieht das Ummanteln eines Druckbehälters mit einer Lage faserverstärkter Keramik und einer weiteren Lage ebenfalls aus CMC und/oder aus faserverstärktem Polymer vor. In der Offenlegungsschrift werden unterschiedliche Faser-Matrix-Kombinationen für die Faserkeramik genannt (SiC/SiC, C/C, C/SiC, Al₂O₃/ Al₂O₃, C/Siloxan, SiC/Siloxan und/oder Mullit/Mullit). Weiterhin wird erläutert, dass die Faserkeramik durch Wickeltechnik hergestellt werden muss. Die Armierung mit Faserkeramik soll eine Temperatursteigerung, des im Stahlrohr befindlichen Fluides, von derzeit maximal 620 °C auf 800 bis 850 °C ermöglichen [Mai07]. Anwendung könnte die Erfindung bei Frischdampfleitungen in einem Kraftwerk finden. Eine Erhöhung der Frischdampf Temperatur führt zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades des Kraftwerkes (siehe Kapitel 2.1.1).

Das Prinzip der Festigkeitssteigerung von Rohren durch eine Ummantelung wird bereits 1949 von Ferrand [Fer51] für eine Innendruckbelastung bei Raumtemperatur gezeigt (Abb. 2.6). Für die Verstärkung werden Metalldrähte oder -bänder sowie Metallreifen verwendet. Die Streckgrenzen der Verstärkungselemente sind jeweils größer als die des zu verstärkenden Rohres.

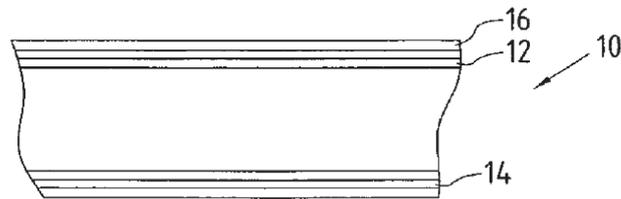


Abb. 2.5: Druckfester fluidbeaufschlagter Körper (10), bestehend aus einem Grundkörper aus Stahl (12), einer ersten CMC-Schicht (14) und einer weiteren Schicht (16) aus faserverstärktem Kunststoff und/oder Keramik [Mai07]

Erfindungsgemäß wird das Rohr mit Innendruck belastet und anschließend die Reifen angelegt. Die Metalldrähte bzw. -bänder werden spannungsfrei zwischen den Reifen aufgewickelt. Bei einem höheren Innendruck werden somit auch die Drähte belastet und es kann die Streckgrenze des Metallrohres überschritten werden.

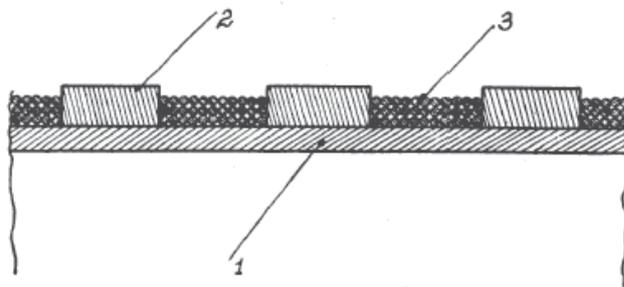


Abb. 2.6: Ummantelung eines Rohres (1) mit Metalldrähten (3) und -bändern (2) [Fer51]

Die Offenlegungsschrift [Pon70] beschreibt einen Hybridverbund, basierend auf einem gewellten Metallbehälter (Abb. 2.7). Der gewellte Metallbehälter wird mit einer Außenschicht aus glasfaserverstärktem Material armiert. In den Wellentälern befindet sich dazwischen ein elastisches, inkompressibles Füllmaterial. Bei Innendruck dehnt sich der Metall-Innenkörper insbesondere im Bereich des Füllmaterials aus und komprimiert dieses. Dadurch wird die Belastung an die glasfaserverstärkte Außenwand weitergeleitet. Das beschriebene Druckgefäß nutzt durch seinen Aufbau die Festigkeitseigenschaften des metallischen Innengefäßes sowie der glasfaserverstärkten Außenschicht.

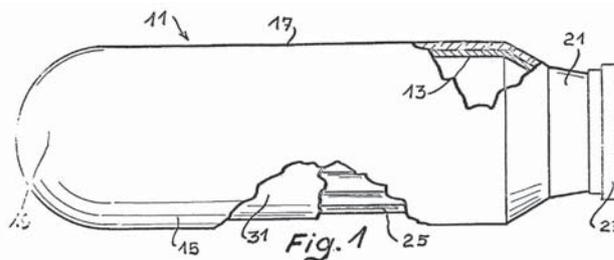


Abb. 2.7: Ummantelung eines gewellten Metallrohrs (13) mit einem glasfaserverstärkten Material (15) und einem inkompressiblem Füllmaterial (31) zwischen dem Metallrohr und der Armierung [Pon70]



2.3 Keramische Verbundwerkstoffe

Es gibt drei Klassen von faserverstärkten Verbundwerkstoffen. Im Bereich der polymeren und metallischen Verbundwerkstoffen (Polymer Matrix Composites bzw. Metal Matrix Composites) bewirkt die Faserverstärkung eine Steigerung der Festigkeit, da der Elastizitätsmodul der Matrices deutlich kleiner ist als der der verwendeten Fasern. Bei den keramischen Verbundwerkstoffen (Ceramic Matrix Composites, CMC) ist das Ziel hingegen eine Verringerung der Sprödigkeit. Hierbei liegen die Elastizitätsmoduli der Fasern und Matrices im gleichen Größenbereich (≥ 200 GPa).

2.3.1 Eigenschaften

CMC-Werkstoffe zeigen im Gegensatz zu monolithischen Keramiken ein schadenstolerantes Verhalten (Abb. 2.8), welches sich in der Restfestigkeit nach einem Bruch sowie der deutlich größeren Dehnung bis zum Bruch widerspiegelt. Die Duktilisierung resultiert aus der Einlagerung von Verstärkungsfasern in die spröde keramische Matrix.

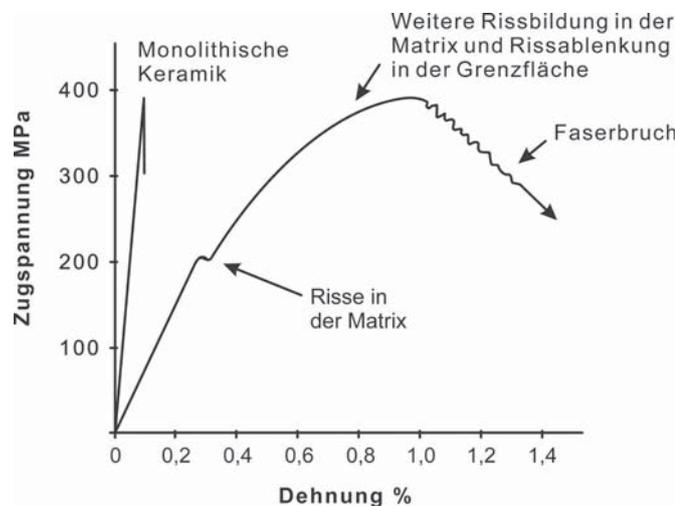


Abb. 2.8: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines CMC-Werkstoffes (nach [DiC95])

Durch unterschiedliche Mechanismen (Abb. 2.9) versagt ein CMC-Werkstoff nicht katastrophal, sondern pseudoplastisch. Bei zunehmender Beanspruchung versagt zunächst die Matrix und der Riss wächst innerhalb der Matrix. Beim Auftreffen auf eine Faser-Matrix-Grenzfläche wird der Riss an dieser umgelenkt und löst die Faser von der Matrix bei gleichzeitiger Energieabsorption ab (fiber debonding). Die eingelagerten Fasern überbrücken Risse in der Matrix (fiber bridging) und nehmen dadurch auftretende Spannungen auf und leiten diese in den Rissflanken wieder in den Werkstoff ein. Die maximale Länge der überbrückenden Faserfilamente ist durch die kritische Faserlänge definiert, d. h. die minimale Faserlänge, die notwendig ist um Fasern bis zu ihrer Bruchfestigkeit zu belasten. Übersteigt jedoch die eingebrachte Energie die Einzelfaserzugfestigkeit, reißt ein Faserfilament an einer lokal geschwächten Stelle (z. B. Oberflächendefekt, Durchmessererjüngung). Diese Stelle kann sich auch innerhalb der intakten Matrix befinden. Hierbei wird ein weiterer großer Anteil der Rissenergie absorbiert. Bei weiterer Belastung kommt es zum Herausziehen der Faserenden aus der Matrix, dem Faser-Pull-Out. Dabei muss die zurückhaltende Schubspannung an der Faser-Matrix-Grenzfläche überwunden werden, welches zu einem weiteren Spannungsabbau im Composite führt. [DiC95; Eva95; Zok06]


Tab. 2.1: Übersicht über mechanische und thermische Eigenschaften ausgewählter CMC-Werkstoffe [Ban05; Gon05; Gör07; Kel05; Kre05; Lam05; Sch05]

	2D SiC/SiC	C/SiC (LSI)	C/SiC (CVI)	C/SiC (PIP)	Nextel™720 / Alumina	WHIPOX®	Nextel™ 312 / Blackglas™ 493C
Aufbau						±45°; 0/90	0/90, 2D 8 Reinf.
Faserteil	40	55 – 65	45	46	46	25 – 50	46
Dichte	Vol.-%	1,9 – 2,0	2,1	1,8	2,71	1,5 – 3,0	2,35
Porosität	kg/m ³	2 – 5	10	10	25	25 – 50	1,1
Zugfestigkeit	%	80 – 190	350	250	177	55 – 120	128
Bruchdehnung	MPa	0,15 – 0,35	0,9	0,5	0,31		0,17
E-Modul	%	50 – 70	90 – 100	65	75,1		102,5
Querkontraktionszahl	GPa						
Biegefestigkeit	0,5 / 0,18						
Interlaminare Scherfestigkeit	300	160 – 300	500 – 700	500	218	80 – 700	215,7
Thermische Leitfähigkeit	40	28 – 33	35	10		5 – 30	25,5
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	19	17,0 – 22,6	14,3 – 20,6	11,3 – 12,6	4,25	0,5 – 5,7 ^(1,2) , 0,4 – 2,7 ^(1,3)	1,2 – 1,6 ^(1,4)
	9,5	7,5 – 10,3	6,5 – 5,9	5,3 – 5,5	3,5	4,3 – 8,4 ⁽¹⁾	3,6 ^(1,5) 4,5 ^(1,6)
	3	-1 – 2,5	3	1,16			
	1,7	2,5 – 7	5	4,06			
(1) keine Angabe der Faserorientierung	(2)200 °C	(3) 1000 °C	(4) RT – 600 °C	(5) RT – 200 °C	(6) 200 – 600 °C		



2.3.2 Herstellungsverfahren

Für die Herstellung von CMC-Werkstoffen werden kommerziell unterschiedliche Verfahren verwendet. Abb. 2.10 gibt einen Überblick über die möglichen Herstellungsrouten. Es werden generell zwei Verfahrensarten unterschieden: Abscheidung aus der Gasphase sowie einer Infiltration mit einer Flüssigphase.

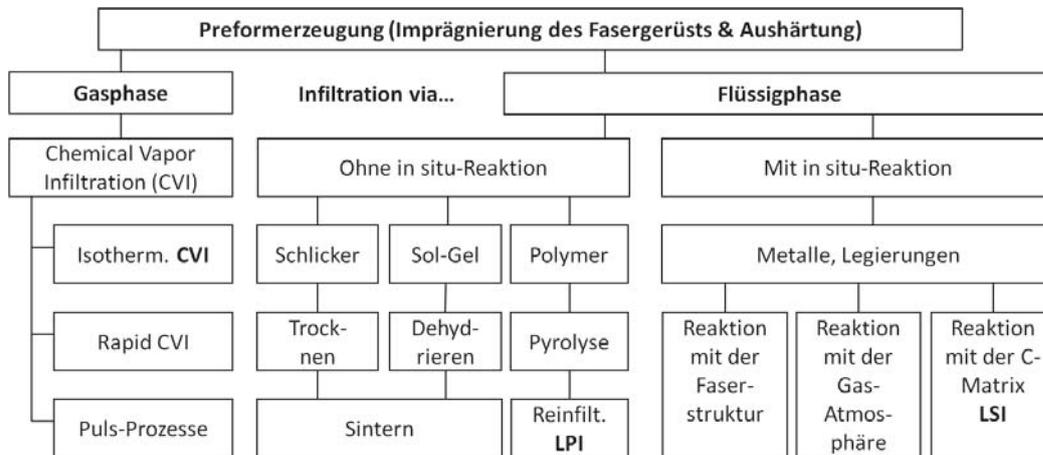


Abb. 2.10: Überblick über die möglichen CMC-Herstellungsrouten [Kre03]

2.3.2.1 Gasphaseninfiltration

Bei der CMC-Herstellung mittels Gasphaseninfiltration (Chemical Vapour Infiltration, CVI) scheidet sich beispielsweise Siliciumcarbid am vorgelegten Fasergerüst ab. Das Prozessgas, aus dem sich die spätere Matrix bildet, wird mit einem Trägergas (z. B. Wasserstoff) und einem Katalysator vermischt. Der zu infiltrierende Formkörper wird bei der isothermen Variante des CVI-Prozesses in einem Ofenraum auf konstante Temperatur ($> 800\text{ °C}$) in einer Inertatmosphäre aufgeheizt. Anschließend wird das Prozessgas eingeleitet und diffundiert in die Faserpreform. Bei Kontakt mit den Fasern scheidet sich – je nach Prozessgas – die keramische Matrix ab. Im Falle von Methyltrichlorsilan ($\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$) als Prozessgas, besteht die keramische Matrix aus reinem Siliciumcarbid. Eine Anpassung der Prozessparameter Druck und Temperatur verzögert das Zuwachsen der Diffusionskanäle in das Innere der Faserpreform. Dadurch können nur sehr geringe Abscheideraten von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ pro Tag erreicht werden.

Höhere Abscheideraten können durch das Gradienten-CVI-Verfahren (Abb. 2.11) erzielt werden. Das Prozessgas durchströmt dabei im Vergleich zum isothermen CVI-Verfahren die Faserpreform direkt und bildet somit einen Druckgradienten aus. Ein zusätzlich eingestellter Temperaturgradient steuert die Reaktionszone innerhalb der Faserpreform. Die heißere Zone befindet sich auf der Abströmseite des Prozessgases, so dass sich hier zunächst die Matrix abscheidet. Die Anströmseite ist zu kalt für die Bildung der Matrix. Das abgeschiedene Siliciumcarbid auf der Abströmseite weist eine gute thermische Leitfähigkeit auf, so dass die heiße Reaktionszone sich während des Prozesses in Richtung der Anströmseite verlagert. Das Gradienten-CVI-Verfahren erreicht durch die Steuerung der Reaktionszone eine gleichmäßigere Infiltration des Fasergerüsts bei gleichzeitig verkürzter Prozessdauer (mehrere Millimeter pro Tag). Bei komplexen Bauteilen ist das Einstellen des konstanten Temperaturgradienten und somit konstanter Abscheidebedingungen nur sehr aufwändig realisierbar. [Koc03; Leu03]

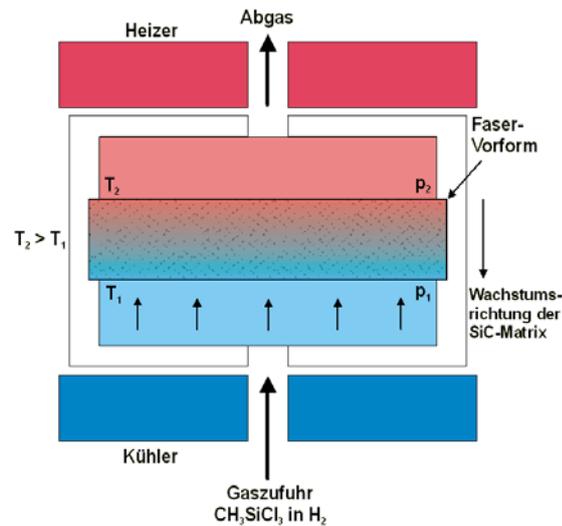


Abb. 2.11: Skizze des CVI-Gradientenverfahrens [Leu08]

2.3.2.2 Flüssigsilicierung

Die erste Variante der Flüssigphaseninfiltration, das Flüssigsilicier-Verfahren (Liquid Silicon Infiltration, LSI), wird überwiegend zur Herstellung von Kohlenstoff-Faser verstärktem Siliciumcarbid genutzt. Das LSI-Verfahren gliedert sich in drei Prozessschritte (Abb. 2.12): der Grünkörper-Herstellung, der Pyrolyse und der Silicierung.

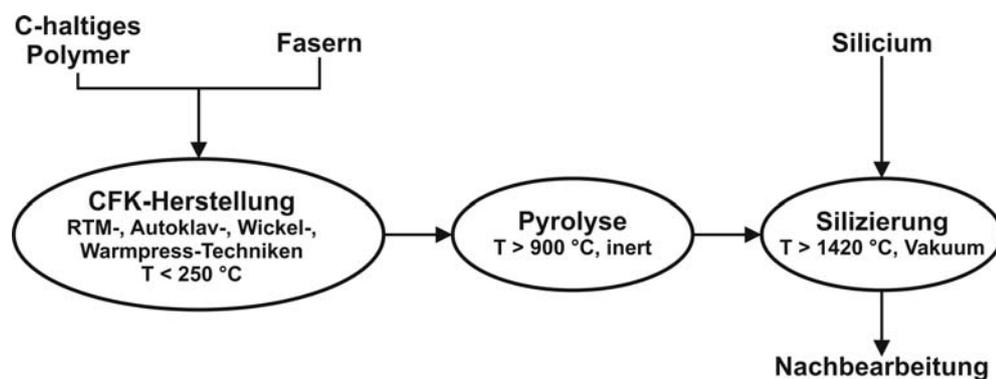


Abb. 2.12: Ablaufskizze der Flüssigsilicierung (nach [Kre05])

Zunächst wird durch Verwendung von Herstellungstechniken aus dem CFK-Bereich (z. B. Warmpressen, Faserwickeltechnik, RTM-Verfahren) ein Grünkörper aus Kohlenstoff-Fasern und einem kohlenstoffreichen Harz hergestellt und bei maximal 250 °C vernetzt. Während der nachfolgenden Pyrolyse (> 900 °C) in inerter Atmosphäre spalten sich nicht-kohlenstoffhaltige Bestandteile ab und es bleibt eine hoch poröse (20 – 30 %) Kohlenstoff-Matrix zurück. Durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung zwischen Faser und Matrix entstehen während der Pyrolyse innere Spannungen, die durch ein Rissystem abgebaut werden.

Die Kapillarwirkung des Rissystems sorgt im nächsten Schritt, der Silicierung, für die Infiltration des C/C-Körpers mit flüssigem Silicium. Die Diffusion wird durch die niedrige Viskosität und die hohe Oberflächenspannung des Siliciums sowie die gute Benetzbarkeit der Kohlenstoff-Matrix mit Silicium gefördert. Das Bauteil wird hierfür unter Vakuum auf Temperaturen oberhalb der Silicium-Schmelztemperatur (1420 °C) aufgeheizt. Das infiltrierte flüssige Silicium reagiert mit der Kohlenstoff-Matrix zu Siliciumcarbid, wobei das Siliciumcarbid-Volumen kleiner ist als das Volumen der Edukte Kohlenstoff und Silicium. Eine weitergehen-



de Diffusion von Silicium in das Bauteil ist somit notwendig um das Rissystem des Bauteils komplett zu füllen. Nach dem LSI-Verfahren liegt aufgrund der nicht-vollständigen Umsetzung der Kohlenstoff-Matrix sowie des im Rissystem befindlichen unverbrauchten Siliciums innerhalb der Matrix ein Dreistoffsystem mit dem gebildeten Siliciumcarbid vor.

Durch die Verwendung von CFK-Prozessen zur Grünkörperfertigung (z. B. Warmpressen, RTM-Verfahren, Wickeltechnik), vergleichsweise kostengünstigen Harzen und zweier relativ kurzer Hochtemperatur-Prozessschritte gilt das LSI-Verfahren als wirtschaftlichste Variante, um nicht-oxidische CMCs herzustellen. Des Weiteren können mehrere Bauteile vor der Silicierung mit einer siliciumhaltigen Paste gefügt werden.

2.3.2.3 Sinterprozess

Oxidkeramische Verbundwerkstoffe (Oxid Fiber Composites, OFC) werden überwiegend durch einen Sinterprozess hergestellt. Aluminiumoxid und Mullit werden vorrangig als Matrices in den OFC-Werkstoffen eingesetzt. Mullit ist kriechbeständiger als Aluminiumoxid, weist aber eine höhere Sintertemperatur ($> 1500\text{ °C}$) auf [Sar03]. Um die oxidischen Fasern (Aluminium- oder Mullit) zu schützen, sollte die Sintertemperaturen maximal 1200 °C betragen.

OFC-Composite basieren auf zwei unterschiedlichen Versagenskonzepten bezüglich des Ortes der Rissumlenkung. Liegt ein OFC-Werkstoff mit schwacher Faser-Matrix-Bindung vor, so findet die Rissumlenkung sowie die Rissverzweigung, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, in der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix statt. Für die Ausbildung einer solch schwachen Faser-Matrix-Bindung ist eine Faserbeschichtung notwendig, die das Zusammensintern von Fasern und Matrix verhindert [Sch03]. Die Beschichtung kann entweder fugitiv über eine Kohlenstoffschicht – hergestellt durch Chemical Vapour Deposition oder durch Eintauchen in ein organisches Harz – oder zum anderen durch das Aufbringen einer Monazit-Schicht erfolgen. [Zok06]

Das weitaus stärker erforschte Konzept beruht auf einer porösen Matrix und einer starken Faser-Matrix-Bindung. Die Rissumlenkung und -Verzweigung findet dann in der Matrix statt. Die Matrix muss dennoch eine genügend hohe Festigkeit aufweisen, um Belastungen quer zur Faser zu ertragen. Ausgangspunkt für die Herstellung sind entschlichtete Fasern und ein wässriger Schlicker, der aus desagglomerierten Partikeln der späteren Matrix sowie organischen Bindemitteln besteht. Der Grünkörper wird durch Faserinfiltration mit dem Schlicker hergestellt und anschließend bei maximal 150 °C getrocknet. Durch den Sinterprozess ($> 900\text{ °C}$) bildet sich die poröse Matrix aus [Lev98; Sar03; Sch03].

Levi [Lev98] verwendet beispielsweise sehr feine Aluminiumoxid-Partikel (200 nm) innerhalb einer Mullit-Matrix, da diese bereits bei 800 °C Brücken um die Mullit-Partikel ($1\text{ }\mu\text{m}$) bilden. Um die Matrix zu stabilisieren, wird das poröse Composite nachträglich mehrmals mit einer Aluminiumoxid-Precursor-Lösung infiltriert und anschließend pyrolysiert (900 °C). Die abschließende Sinterung findet bei 1200 °C statt. Der Herstellungsprozess ist in Abb. 2.13 dargestellt.

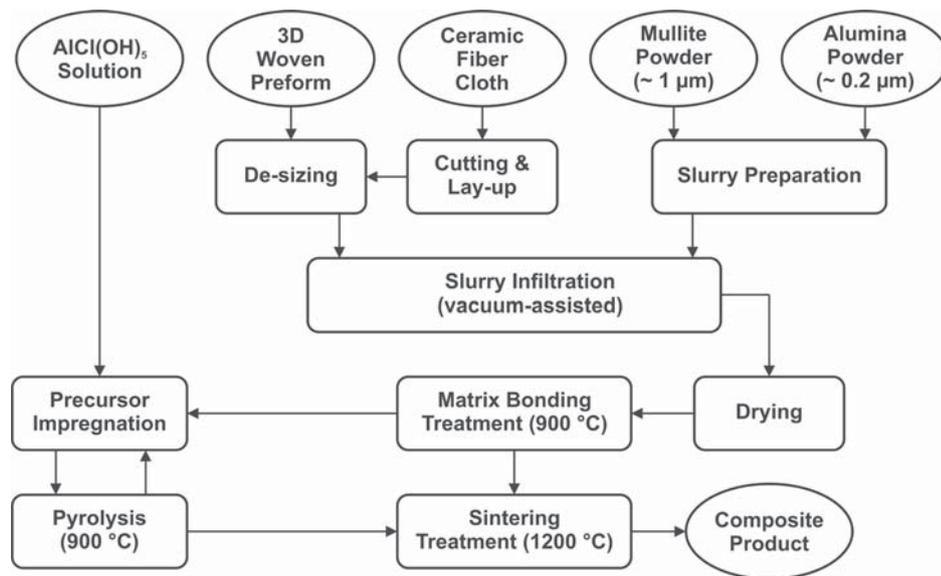


Abb. 2.13: Herstellungsprozess eines oxidischen Verbundwerkstoffes mit poröser Matrix [Lev98]

2.3.2.4 Polymerinfiltrations-Verfahren

Das Polymerinfiltrations-Verfahren (Polymer Infiltration and Pyrolysis, PIP) soll an dieser Stelle nur kurz vorgestellt werden, da im nachfolgenden Kapitel 2.3.3 ausführlich auf die verwendeten siliciumorganischen Polymere und die daraus abgeleiteten Keramiken eingegangen wird. Je nach Wahl der Polymere und Atmosphäre bei der Pyrolyse, werden mittels des PIP-Verfahrens oxidische bzw. nicht-oxidische CMC-Composite hergestellt.

Der erste Prozessschritt des PIP-Verfahrens ist die Herstellung des Grünkörpers mit Precursorinfiltrierten Faserbündeln (Abb. 2.14). Aufgrund der Viskosität der siliciumorganischen Polymere können – ähnlich dem LSI-Prozess – Technologien der CFK-Fertigung (z. B. Warmpressen, RTM-Verfahren, Nass-Wickeltechnik) eingesetzt werden.

Nach der Grünkörper-Herstellung wird das Polymer bei ca. 200 °C thermisch vernetzt. Für die Polykondensations-, Polymerisations- bzw. Polyadditionsvernetzung kann die Zugabe eines Katalysators zum flüssigen Polymer notwendig sein. Die anschließende Umwandlung des Polymers in eine amorphe Keramik findet während der Pyrolyse durch thermische Zersetzung im Bereich bis ca. 1000 °C statt.[Col10]

2.3.3 Siliciumorganische Polymere und daraus abgeleitete Keramiken

Das oben genannte PIP-Verfahren basiert auf der Verwendung von siliciumorganischen Polymeren. Die Polymerketten der siliciumorganischen Polymere (Si-Polymere) bestehen entsprechend Abb. 2.15 aus Silicium und einem zweiten Element X (X = C, N, O, Si, B), wodurch unterschiedliche Polymerklassen resultieren (Abb. 2.16) [Col10]. Die funktionellen Seitenketten R₁ bzw. R₂ bestehen üblicherweise aus Wasserstoff, aliphatischen oder aromatischen organischen Gruppen. Durch die unterschiedlichen Kohlenstoff-Anteile in den Seitenketten wird der spätere Kohlenstoffgehalt der Keramik definiert. Die Substituenten beeinflussen die chemische und thermische Stabilität, die Löslichkeit, die elektrischen, optischen sowie rheologischen Eigenschaften des Precursors. [Col10]

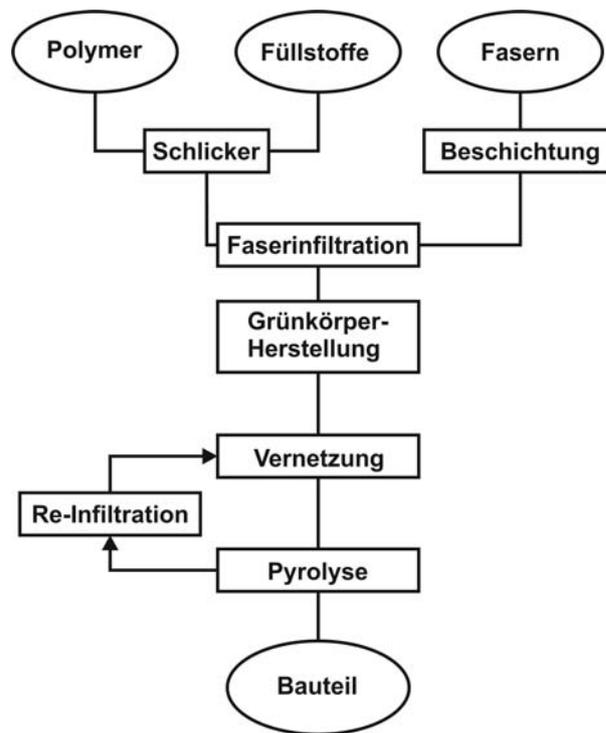


Abb. 2.14: Ablaufschema des PIP-Verfahrens (nach [Ban05])

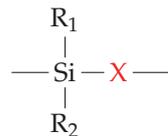


Abb. 2.15: Chemische Gleichung eines siliciumorganischen Polymers

Polysilane ($X = \text{Si}$) sind leuchtendfähig, zeigen Lumineszenz und sind thermisch sehr stabil. Aufgrund ihrer Eigenschaften werden diese Precursoren vorwiegend in der Halbleitertechnik eingesetzt und eignen sich durch ihre chemische Zusammensetzung als Precursoren für Siliciumcarbid (SiC)-basierte Keramiken [Col10]. SiC-Fasern werden entsprechend dem Yajima-Prozess aus Polycarbosilanen ($X = \text{C}$) gewonnen, da diese Precursoren eine sehr hohe keramische Ausbeute aufweisen [Yaj83; Yaj76]. Die hochtemperaturbeständigen SiCN-Keramiken werden durch die Pyrolyse von Polysilazanen ($X = \text{N}$) hergestellt. Die beiden letztgenannten Klassen, Polycarbosilane und Polysilazane, sind jedoch sehr empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und reagieren mit Sauerstoff, wodurch die Verarbeitung zu Grünkörpern in Inertatmosphäre stattfindet [Col10].

Die Prozessführung an Luft sowie unter Schutzgas ist dagegen bei Polysiloxanen ($X = \text{O}$) möglich [Bru01]. Die im Vergleich zu den anderen siliciumorganischen Polymeren sehr kostengünstigen Precursoren zeigen gute chemische, physikalische und elektrische Eigenschaften. Unter Inertbedingungen entstehen schwarze Siliciumoxycarbid-Keramiken (SiCO-Keramiken), die freien Kohlenstoff in der sp^2 -Hybridisierung eingelagert haben. Der freie Kohlenstoff hemmt die Kristallisation von Siliciumdioxid und führt somit zu oxidationsbeständigen SiCO-Keramiken bei hohen Temperaturen [Bru01; Col10; Hur93]. Zudem sind SiCO-Keramiken kriechbeständig und hochtemperaturbeständig [Col10; Sah06; Sca05], welches für die Zielsetzung dieser Arbeit (Kapitel 1.2) wichtige Eigenschaften der CMC-Armierung sind.

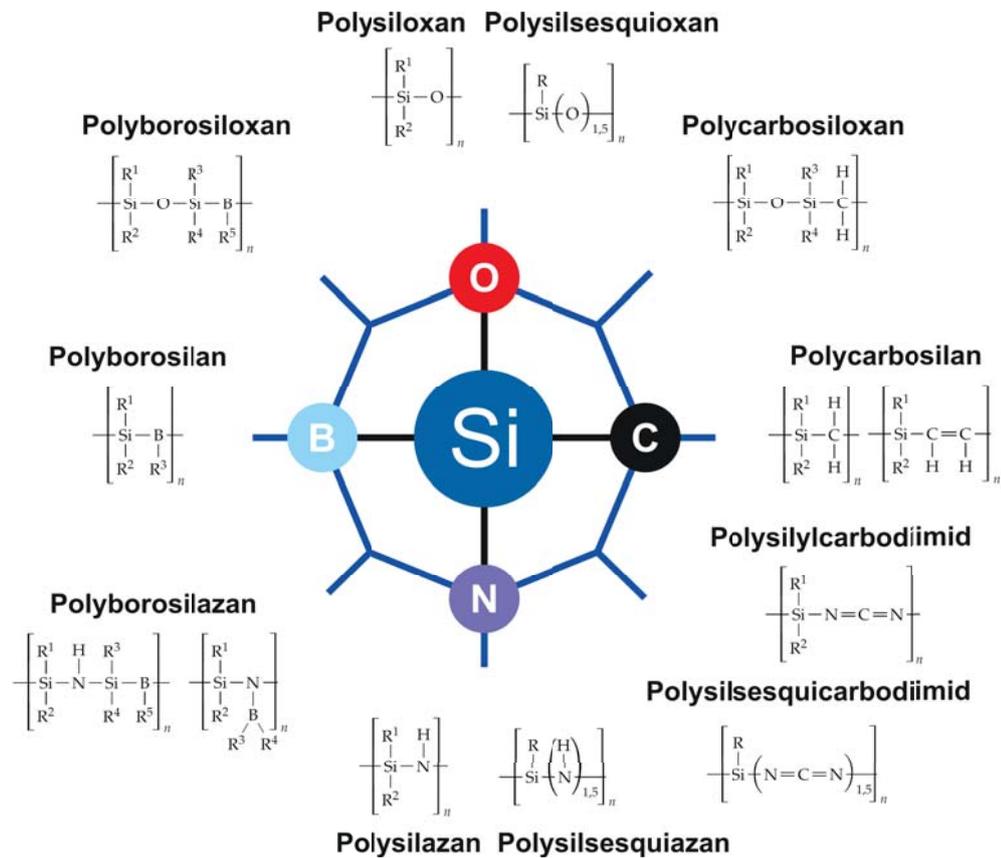
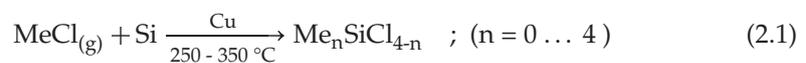


Abb. 2.16: Übersicht über verschiedene siliciumorganische Precursoren (nach [Col10])

2.3.3.1 Polysiloxane

Im Weiteren erfolgt eine Beschränkung auf Siloxane ($X = O$), da entsprechend der Zielsetzung (Kapitel 1.2) Systeme verwendet werden sollen, die an Luft verarbeitbar sind. Die Synthese der Polysiloxane basiert auf funktionalisierten Silanen, vorwiegend auf Dimethyldichlorsilan (Me_2Cl_2Si). Silane werden industriell durch die Bedampfung von elementarem Silicium mit Methylchlorid ($MeCl$) gewonnen. Dabei entsteht zu über 90 Prozent Me_2Cl_2Si (Gleichung 2.1). Während der Polymerisation reagiert das Me_2Cl_2Si entsprechend Gleichung 2.2 zu linearen und zyklischen Siloxan-Oligomeren. Im nächsten Schritt wird das Molgewicht durch weitere Polymerisationsreaktionen gesteigert. Bei den linearen Oligomeren geschieht dies durch Polykondensationsreaktionen und bei den zyklischen Oligomeren öffnet sich der Ring während der Polymerisation. [Cho00]



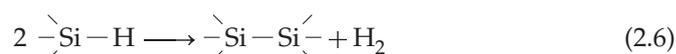
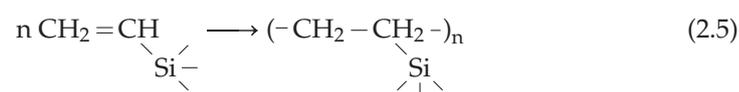
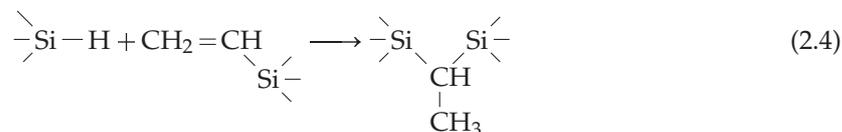
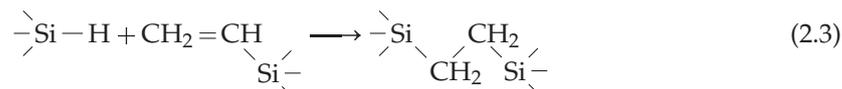
Je nach Anzahl der Sauerstoffatome an einem Siliciumatom, desto höher ist die Funktionalität der Siloxaneinheit (Tabelle 2.2). Insbesondere tri- und tetrafunktionale Siloxaneinheiten führen zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Difunktionale D-Siloxaneinheiten vernetzen dahingegen vorwiegend linear. Der Kettenabschluss erfolgt über monofunktionale M-Einheiten. [Nol68]


Tab. 2.2: Mono-, di-, tri- und tetrafunktionale Siloxaneinheiten [Nol68]

Strukturschema	Zusammensetzung	Funktionalität	Symbol
$\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-$	$\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$	monofunktional	M
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$	difunktional	D
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	$\text{RSiO}_{3/2}$	trifunktional	T
$\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	$\text{SiO}_{4/2}$	tetrafunktional	Q

Eine Sonderklasse der Polysiloxane stellen die Polysilsesquioxane dar, die auf trifunktionalen Siloxaneinheiten mit nur einer Restgruppe pro Siloxaneinheiten basieren. Polysilsesquioxane vernetzen in einem dreidimensionalen Netzwerk, z. B. als Leitern oder Käfige. [Ban00]

Während der Vernetzung bei ca. 200 °C entstehen aus den Polysiloxanen verzweigte Netzwerke durch Polykondensation- und Polyadditions-Reaktionen. Hierfür sind funktionale Gruppen (Si-H, Si-OH, Si-Vinyl) oder Katalysatoren notwendig [Col10]. Choong Kwet Yive et al. [CKY92] beschreibt mögliche Vernetzungsreaktionen mit Vinyl-Gruppen: die Hydrosilierung (Gleichung 2.3 und 2.4), die Polymerisation von Vinyl-Gruppen (Gleichung 2.5) sowie die Dehydrogenierung zwischen Si-H-Bindungen (Gleichung 2.6).



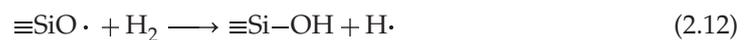
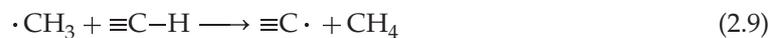
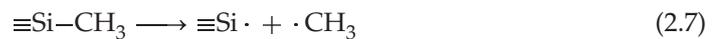
2.3.3.2 Pyrolyse

Durch die thermische Zersetzung der vernetzten Polymere entsteht während der Pyrolyse bei üblicherweise 1000 °C eine amorphe Keramik, die auf den Elementen der Hauptkette der Po-



lymere basiert [Col10]. Bei Polysiloxanen sind hingegen Pyrolysetemperaturen von maximal 800 °C für die Umwandlung in $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ ausreichend [Bel92].

Im Temperaturbereich zwischen 400 und 650 °C finden zunächst Umlagerungsreaktionen zwischen Si-O- und Si-C-Bindungen statt, wodurch niedermolekulare Siloxan-Oligomere freigesetzt werden. Ab 650 °C beginnt die Konversion zur amorphen Keramik. Bois et al. [Boi94] zeigt, dass Si-C und C-H-Bindungen radikalisch getrennt werden (Gleichung 2.7 und 2.8). Durch die anschließende Addition der entstehenden Radikale spaltet sich Methan sowie Wasserstoff ab (Gleichung 2.9 und 2.10). Die Si-O-Bindungen sind thermisch stabiler, werden jedoch ab 800 °C ebenfalls gespalten und es wird dadurch Wasser freigesetzt (Gleichung 2.11 bis 2.14). Silicium- und Kohlenstoffradikale bilden Si-C-Si-Bindungen oder freien Kohlenstoff [Boi94]. Ab 1400 °C beginnen Kristallisationseffekte der amorphen $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ -Keramiken mit der Bildung von β -Siliciumcarbid [Ren91].



2.3.3.3 Mikrostruktur der abgeleiteten SiCO-Keramiken

Die Mikrostruktur der SiCO-Keramiken besteht aus Atombindungen zwischen Si-O, C-Si-O, C-Si sowie C-C. Es wurden jedoch keine C-O-Bindungen nachgewiesen [Ren91]. Saha et al. entwickelte ausgehend von Untersuchungen zur Kriechbeständigkeit der SiCO-Keramiken ein Modell für die Mikrostruktur (Abb. 2.17). Der Großteil der Matrix besteht aus Si-O-Tetraedern, die in den Randbereichen $\text{SiC}_n\text{O}_{4-n}$ -Monolagen aufweisen. Diese Cluster sind wiederum in einem käfigähnlichen Netzwerk aus Graphen (Kohlenstoff mit sp^2 -Hybridisierung) eingebunden [Sah06; Sca05]. Die SiC_yO_x -Matrix lässt sich folglich in stöchiometrischem $\text{SiC}_{(1-0,5x)}\text{O}_x$ mit Kohlenstoff in sp^3 -Hybridisierung (Diamant-Struktur) und freiem graphitischem Kohlenstoff $\text{C}_{y-(1-0,5x)}$ aufgliedern [Boi94; Ren91; Sah06; Sca05].

Die hohe Kriechbeständigkeit der SiCO-Matrix resultiert entsprechend dem Modell aus der Stabilisierung der Si-O-Tetraeder durch das umgebende Graphen-Netzwerk [Ren91; Rou01]. Dies kann sich elastisch verformen und bei Entlastung des Werkstoffes die gespeicherte Energie wieder abgeben [Sah06; Sca05]. Ein stationäre Kriechen des Werkstoffes wird oberhalb 1000 °C beobachtet [Rou01]. Die Kriechbeständigkeit der SiCO-Werkstoffe ist entsprechend der Zielsetzung (Kapitel 1.2) für die auszuwählende Matrixkomponente elementar wichtig, da die zu entwickelnde Armierung das tertiäre Kriechen des Stahlrohres unterbinden soll.

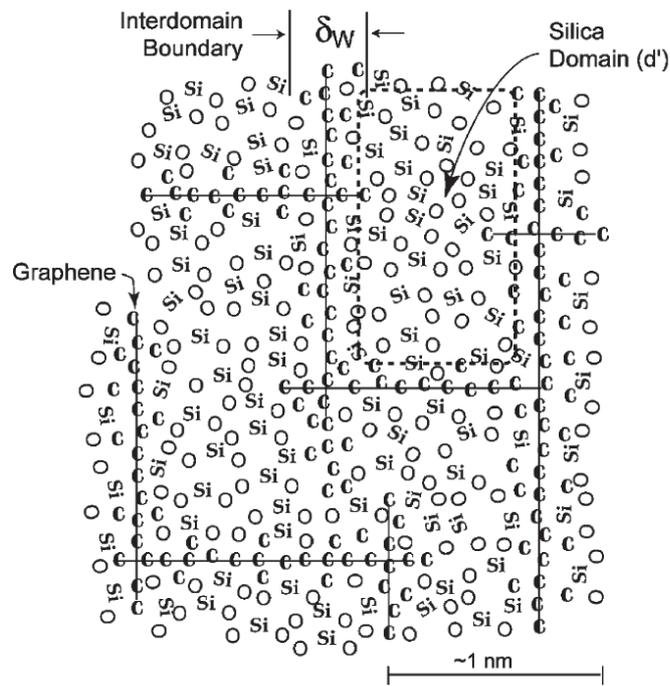


Abb. 2.17: Modell der SiCO-Matrix bestehend aus Si-O-Tetraedern umgeben von einem Graphen-Netzwerk [Sah06]

2.3.3.4 Füllstoffe

Während der Pyrolyse erhöht sich die Dichte der siliciumorganischen Polymere deutlich von ca. 1 g/cm^3 (Polymer) auf $2,2 - 2,6 \text{ g/cm}^3$ (SiO_2) bzw. $3,0 - 3,2 \text{ g/cm}^3$ (Si_3N_4 , SiC). Dadurch tritt ein Volumenschwund von mehr als 50 Vol.-% ein. Durch die eingelagerten Fasern ist die Schwindung der Matrix behindert und es bildet sich offene Porosität (Abb. 2.18) [Gre95].

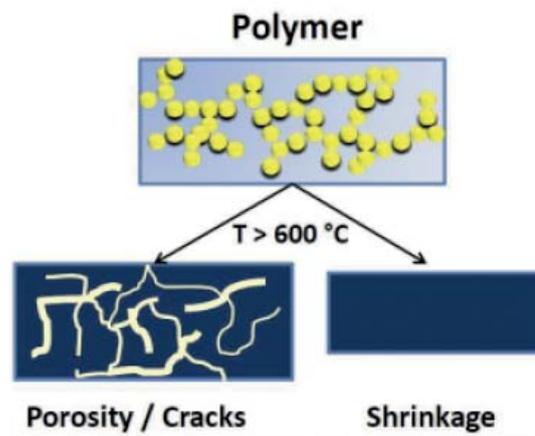


Abb. 2.18: Volumenänderung während der Pyrolyse [Col10]

Eine Möglichkeit, die entstehende offene Porosität zu reduzieren, ist die mehrfache Reinfiltration mit anschließender Vernetzung und Pyrolyse. Durch die wiederholten Hochtemperaturschritte stellt dies jedoch einen wirtschaftlichen Nachteil dar und ist durch die Aufgabenstellung für diese Arbeit nicht zielführend.

Alternativ zur Reinfiltration werden dem Polymer vor der Verarbeitung Füllstoffe zugesetzt. Hierfür werden verschiedene Materialien in unterschiedlichen Skalenbereichen (z. B. Nano-



pulver, Pulver) eingesetzt. Aktive Füllstoffe (z. B. metallische oder intermetallische Verbindungen) reagieren während der Wärmebehandlung mit der Atmosphäre, entstehenden Gasen oder direkt mit der Keramik. Die Expansion der Füllstoffe wirkt dadurch dem Volumenschwund des siliciumorganischen Polymers entgegen. Als passive Variante eignen sich keramische Pulver (SiC, Si₃N₄, BN), die sich während der weiteren Prozessierung nicht verändern (Abb. 2.19). [Col10; Gre95]

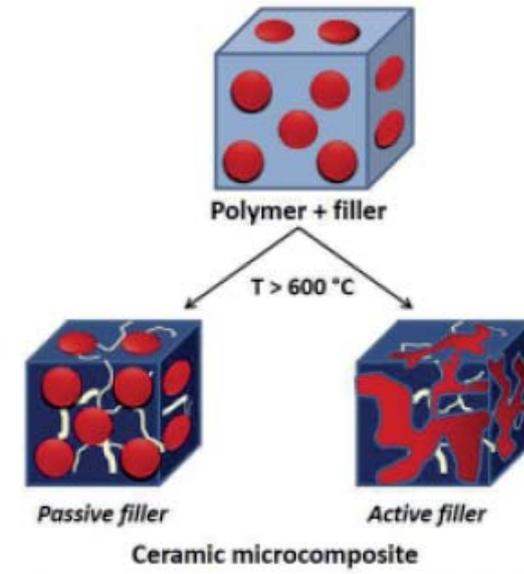


Abb. 2.19: Wirkungsweise von aktiven und passivem Füllstoff in siliciumorganischen Polymeren [Col10]

2.3.3.5 Composite

Tabelle 2.3 gibt einen Literaturüberblick über CMC-Compositen, die auf Polysiloxan-Matrices basieren. Die eingesetzten Fasern sind sowohl nicht-oxidische Kohlenstoff- oder SiC-Fasern (T800 bzw. Nicalon) oder oxidische Fasern (diverse NextelTM-Typen, Nitivy-Fasern, Quarzfasern).

Tab. 2.3: Composite mit Siloxanen

Faser	Matrix	Quelle
T800	Silres [®] H62 C	[Sut97]
Nextel TM 440	Blackglas TM	[Ran99]
Nextel TM 312	Blackglas TM + Füllstoffe	[All00]
Nextel TM 720, Nitivy, Quarz	Silres [®] MSE 100, Silres [®] MK, Silres [®] H62 C	[Fri01]
Nextel TM 312	Blackglas TM	[Gon05]
Nicalon, Nextel TM 720	Lukosil M130, 901	[Bra05; Čer04]

Die Matrix BlackglasTM wurde von AlliedSignal (jetzt Honeywell International) entwickelt und 1987 zum Patent angemeldet [Leu93]. BlackglasTM ist ein zyklisches Polysiloxan, das bei Temperaturen zwischen 750°C und 1400°C in einer Inertatmosphäre pyrolysiert wird. Es entsteht eine SiC_xO_y-Matrix mit x = 0,5... 2,0 und y = 0,5... 3,0. Die Siliconlacke LUKOSIL M 130 und 901 werden von Lučební závody (Tschechische Republik) vertrieben. LUKOSIL M 130 ist ein Methylsiliconharz und LUKOSIL 901 besitzt Methyl- sowie Phenylseitenketten [Bru01; Luc12]. In Deutschland werden Polysiloxane beispielsweise von der Wacker Chemie AG unter



dem Markennamen Silres[®] vertrieben. Silres[®] H62 C ist ein Methyl-Phenyl-Vinyl-Polysiloxan, welches normalerweise als Vergussmasse eingesetzt wird (siehe auch Kapitel 3.2.2.3). Für Glimmer- und Glasgewebelamine sowie zur Hydrophobierung wird das Methylsiliconharz-Pulver Silres[®] MK im Massenmarkt eingesetzt. Silres[®] MSE 100 ein methoxyfunktionelles Methylpolysiloxanharz und wird für Beschichtungen und als Hochtemperaturlack eingesetzt [Wac12].

2.4 Matrixwerkstoffe basierend auf natürlich vorkommenden Oxiden

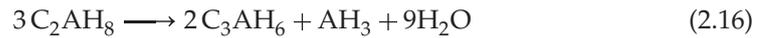
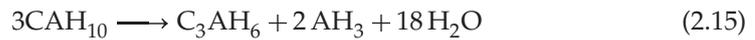
Neben den konventionellen CMC-Werkstoffen, die in Kapitel 2.3 vorgestellt wurden, werden in dieser Arbeit alternative Matrix-Systeme, die auf natürlich vorkommenden Oxiden basieren, untersucht.

2.4.1 Keramische Gießmassen, Feuerfest-Werkstoffe

Nicht-metallische keramische Werkstoffe mit einem Kegelfallpunkt oberhalb 1500 °C werden nach internationaler Konvention als feuerfest klassifiziert [Bar07a]. Dagegen definiert der allgemeine Sprachgebrauch Werkstoffe, die bei hohen Temperaturen (600 bis mehr als 2000 °C) eingesetzt werden, als feuerfest [Bar07a]. Die Werkstoffe enthalten überwiegend SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, Cr₂O₃ sowie ZrO₂ und deren Verbindungen [Bar07b]. Feuerfeste Werkstoffe lassen sich entsprechend ihrer Bindungsart einteilen. Die keramische Bindung entsteht durch Brennen des Bauteils oberhalb 800 °C, die anorganisch-chemische Bindung durch Reaktion bei unterhalb 800 °C. Des Weiteren ist es möglich hydraulische Bindungen an Raumtemperatur auszubilden. Die vierte Möglichkeit sind organische und schmelzgegossene Bindungen im Werkstoff. [Bar07c]. Einsatzgebiete der feuerfesten Werkstoffe sind Auskleidungen von Anlagen sowie Transportgefäßen innerhalb thermischer Prozesse (z. B. Schmelz-, Brenn- und Wärmebehandlungen), Konstruktionselemente, Wärmedämmung sowie Bauteile zur Wärmerückgewinnung (z. B. Regeneratoren, Rekuperatoren) [Pir07].

Gießbare feuerfeste Werkstoffe verwenden üblicherweise 15 – 30 Gew.-% Calcium-Aluminat-Zement (3 – 11 Gew.-% CaO) als Binder. Jedoch kann der Zement-Anteil bei den „Ultra Low Cement Castables“ (ULCC) auf weniger als 4 Gew.-% (< 1,1 Gew.-% CaO) reduziert werden, wobei das Bindesystem auf ultrafeinem Pulver (SiO₂, Al₂O₃) basiert. Daneben kann anstelle des Calcium-Aluminat-Zementes auch hydraulischer Aluminiumoxid-Binder eingesetzt werden (< 0,1 Gew.-% CaO). [Esa00]

Zu Beginn der Herstellung der keramischen Matrix liegt eine Mischung aus feuerfestem Stoffen und dem Bindersystem (hydraulischer Binder, reaktive keramische Pulver, chemische Zusatzstoffe) vor. Im ersten Schritt der Hydratation, dem Abbinden mit anschließender Aushärtung, reagiert der Calcium-Aluminat-Zement mit Wasser zu Ca²⁺- und AlO₄⁵⁻-Ionen. Dabei entstehen Hydrat-Schichten um das Zement-Partikel. Ab einer kritischen Dicke platzt die Hydrat-Schicht auf und die Diffusionsbarriere um das Zement-Partikel ist aufgehoben. Anschließend bilden sich Kristallisationskeime aus metastabilen hexagonalen Hydratphasen (CAH₁₀, C₂AH₈ mit C = CaO, A = Al₂O₃, H = H₂O). Im letzten Schritt der Hydratation wandeln sich die metastabilen Hydrate in stabile, kubische Hydrate unter Abgabe von Wasser um (Gleichung 2.15 bis 2.17). Dabei kommt es zum Volumenschwund. Neben den kristallinen Hydrat-Phasen entstehen auch amorphe Hydrat-Phasen. [Esa00]



Produkte aus feuerfesten Werkstoffen werden bei Temperaturen oberhalb 1000 °C gebrannt. Dabei erfolgt die Stabilisierung der Hydrat-Phasen bis 54 °C. Die amorphen Phasen dehydrieren im Temperaturbereich zwischen 100 und 200 °C. Ab 600 °C zersetzen sich die kristallinen Hydrat-Phasen, wodurch die Festigkeit deutlich absinkt. Es entsteht eine Mischung aus Calcium-Aluminaten und Übergangs-Alumina-Phasen. Die Bildung der keramischen Matrix beginnt bei 800 °C und ist bei 1100 °C abgeschlossen.[Esa00]

2.4.2 Geopolymere

Geopolymere sind rein anorganische Netzwerke (Abb. 2.20), die aus SiO_4 - sowie AlO_4 -Tetraedern bestehen. Die Ausgangsmaterialien sind feste Alumosilikate (Metakaolin oder Flugaschen). Die einzelnen Prozesse der Geopolymerisation sind noch nicht vollständig verstanden, da die einzelnen Schritte parallel und voneinander abhängig ablaufen. In Abb. 2.21 sind die Hauptschritte der Geopolymerisation dargestellt. Im ersten Prozessschritt lösen sich die Silikate und Aluminate der Alumosilikate durch alkalische Hydrolyse unter Zugabe von einer hoch-konzentrierten Alkalihydroxid-Lösung und Wasser auf. Es bilden sich stark übersättigte Lösungen mit Silikat- und Aluminat-Monomereinheiten, die anschließend zu Oligomeren mit Si-O-Si und/oder Si-O-Al-Ketten gelieren [Dim09; Dux07a]. Davidovits geht jedoch davon aus, dass durch die Hydrolyse direkt Oligomere entstehen [Dav08]. Abschließend bilden sich durch Polykondensationsreaktionen unter Abspaltung von Wasser die anorganischen Geopolymere [Dux07a].

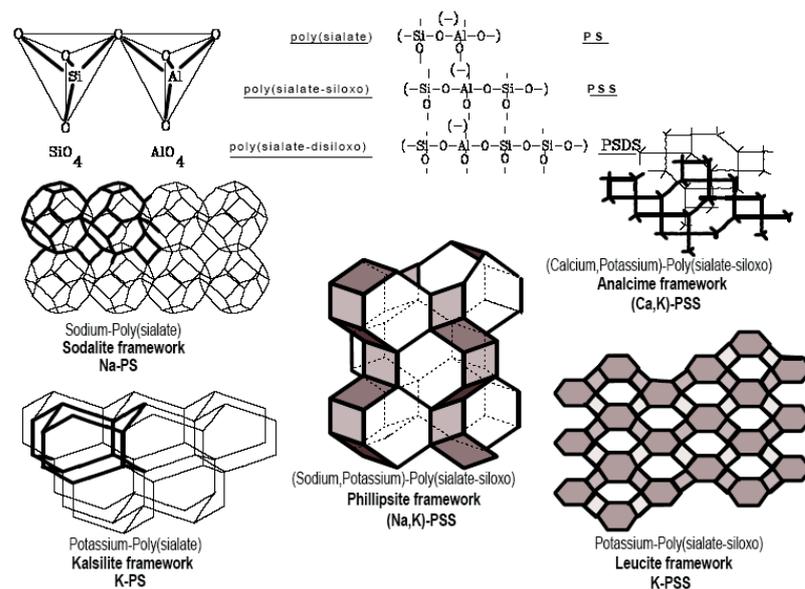


Abb. 2.20: Mögliche Strukturnetzwerke von Geopolymeren [Dav91]

Die Rohmaterial-Zusammensetzung, insbesondere das Si/Al-Verhältnis sowie die Verunreinigungen, spielt eine wichtige Rolle. Die Mikrostruktur wird durch das Si/Al-Verhältnis maßgeblich bestimmt. Aluminium ist für eine irreversible chemische Härtung des Geopolymers

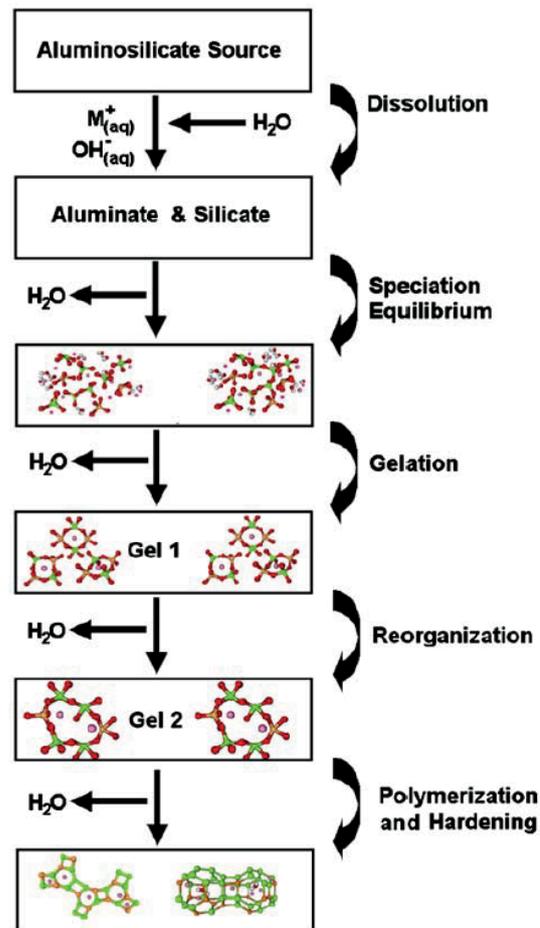


Abb. 2.21: Möglicher Ablauf der Geopolymerisation [Dux07a]

notwendig, da rein silikatische Netzwerke wasserlöslich sind [Dux07a]. Mit steigendem Si-Anteil im Geopolymer fallen die mechanischen Eigenschaften ab, da nicht-gebundene Si-Atome Fehlstellen darstellen.

Verunreinigungen des Ausgangsmaterials führen zu zusätzlichen Reaktionen während der Geopolymerisation und beeinflussen somit das resultierende Geopolymer-Netzwerk. Synthetisiertes Metakaolin beinhaltet Verunreinigungen, aber häufig nur Kaliumchlorid und Titandioxid, die sich jedoch nur sehr langsam durch die alkalische Hydrolyse auflösen. Bei der Geopolymerisation, basierend auf Metakaolin, kommt es somit zu keinen Nebenreaktionen und das Geopolymer kann exakt eingestellt werden.

Flugasche ist ein industrielles Abfallprodukt, das in Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen anfällt und mit Calcium oder Eisenoxiden verunreinigt ist. Die Partikelgrößenverteilung sowie die Elementverteilung sind inhomogen über die unterschiedlichen Partikelgrößen. Insbesondere Calcium führt mit Silicium und Aluminium zu Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen bzw. Calcium-Aluminat-Hydrat-Phasen. Diese Reaktionen sind die Basisvorgänge bei der Herstellung von Portlandzement bzw. Calcium-Aluminat-Zement [Tay03]. Dadurch werden der Lösung Hydroxidionen entnommen, wodurch sich die Vernetzung sowie die Mikrostruktur des Geopolymers ändern. Ebenfalls mit den Hydroxidionen reagieren Eisen(III)-kationen zu hydroxidischen oder oxyhydroxidischen Phasen, wobei diese Reaktion schneller abläuft als die Netzbildung von Silicium und Aluminium [Dux07a]. Durch den großen Einfluss der



Verunreinigungen muss bei der Verwendung von Flugasche die Zusammensetzung sehr genau überprüft werden.

Weitere Einflussfaktoren auf die Geopolymerisation sind der pH-Gehalt sowie die vorgegebene Wassermenge. Der Polymerisationsgrad steigt mit zunehmender Basizität der Lösung [Cri07; Cri08], da das OH^- -Ion als Katalysator in der Hydrolyse wirkt. Das verwendete Metallkation gleicht die negative Ladung des AlO_4^- -Tetraeders aus und beeinflusst das spätere Netzwerk (Abb. 2.20). Mehrere Untersuchungen [Dux05; Dux07b; Jaa99; Xu03] haben gezeigt, dass Natriumhydroxid besser geeignet ist um die Silikate und Aluminate zu lösen. Das Kaliumkation führt dagegen zu größeren Silikat-Oligomeren [McC89]. Die alkalische Hydrolyse benötigt für den ersten Prozessschritt die Zugabe von Wasser, welches in den weiteren Schritten abgeschieden wird. Insbesondere Metakaolin-basierte Systeme benötigen viel Wasser, welches jedoch zu einer hohen Porosität und somit zu geringer mechanischer Stabilität führt [Dux07a].

Die Geopolymerisation erfolgt im Gegensatz zur Herstellung von klassischen monolithischen Keramiken bereits bei Raumtemperatur bis maximal 180°C [Dav08]. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur werden die mechanischen Festigkeiten ebenfalls gesteigert [Pal04]. Geopolymere sind beständig gegenüber Feuer und Säuren sowie mechanisch stabil. Metakaolin-basierte Geopolymere eignen sich durch ihre hohe Porosität jedoch nicht als Bulkmaterial, sondern sie werden als Beschichtungen und Haftvermittler eingesetzt. Geopolymere, die aus Flugaschen hergestellt werden, weisen schon nach kurzer Zeit ausreichende mechanische Festigkeiten auf [Dux07a].

Es ist auch möglich, mit Geopolymeren faserverstärkte Composite herzustellen. Hammell untersucht Composite aus Kohlenstofffasern auf Polyacrylnitril-Basis und einem Geopolymer hinsichtlich ihrer Feuerbeständigkeit [Ham00]. Geopolymer-Matrix mit einem rostfreien Stahlnetz weist eine verbesserte Duktilität als unverstärktes Material auf [Zha07]. Eine Faserverstärkung von Geopolymeren mit natürlich vorkommenden Basaltfasern wird von Kriven erforscht [Kri06]. Allen genannten Compositen ist gemein, dass das Ausgangsmaterial der Geopolymere synthetisch aus Pulvern hergestellt wird. [Ham00; Kri06; Zha07]

2.5 Finite Element Analyse

Mittels Finiter Element Analyse (FEA) ist es möglich, Bauteilverhalten bei vorgegebenen Lasten zu simulieren. Die Entwicklung und Geschichte der FEA fasst Abschnitt 2.5.1 zusammen. Abschnitt 2.5.2 erläutert das Verfahren und die einzelnen Schritte einer FEA.

2.5.1 Geschichte der Finite Elemente Analyse

Courant legt Anfang der 1940er Jahre mit seiner Arbeit über die lineare Approximation von Funktionen an definierten Punkten den Grundstein zur Entwicklung der Finite Element Methode (FEM) [Cou43]. Er zeigt, allerdings ohne genaue Berechnungen darzustellen, dass sich die Torsionssteifigkeit mit zunehmender Diskretisierung der Fläche einem festen Endwert nähert. 1954 präsentiert Argyris die mathematischen Zusammenhänge zwischen Spannungen und Kräften bzw. Dehnungen und Verschiebungen durch die Einführung des ersten Scheibenelementes und der dazugehörigen Element-Steifigkeits-Matrix [Arg54]. Im gleichen Jahr stellt Turner das erste dreieckige Scheibenelement und die entsprechende Steifigkeits-Matrix



vor [Clo04; Tur56]. Clough verwendet 1960 erstmals den Begriff der "Finite Element Methode", um den Unterschied zur Kontinuumsmechanik und die Verwendung von diskreten Elementen zu verdeutlichen [Clo04]. Zienkiewicz bestätigt 1965 das Minimierungsverfahren, das Courant bereits 1942 vorstellte [Zie65].

Der Fortschritt und Verbreitung der Finite Element Methode (FEM) ist dabei eng mit der Weiterentwicklung der Computer verbunden. Zunächst konnten für die Berechnungen nur große Zentralrechner verwendet werden, so dass die Nutzung der FEM nur Forschungseinrichtungen und großen Industriefirmen möglich war. Heutzutage können Simulationen direkt am Arbeitsplatz mit einem Personalcomputer durchgeführt werden. Gängige kommerzielle Programme sind beispielsweise ANSYS (ANSYS Inc.), Abaqus FEA (Dassault Systèmes), MSC Nastran (MSC Software) oder LS-Dyna (Livermore Software Technology Corporation). Bei den open-source-Varianten, z. B. Z88 (Lehrstuhl Konstruktionslehre und CAD, Universität Bayreuth) oder Elmer (CSC, IT Center for Science Ltd., Finnland), sind die Programmcodes frei zugänglich und können an sehr spezielle Aufgabenstellungen selbst angepasst werden. Alle Programme haben gemeinsam, dass auf umfassende Elementdatenbanken zurückgegriffen werden kann, in denen die Formfunktionen zu den entsprechenden Knotenfreiheitsgraden hinterlegt sind.

2.5.2 Verfahren der Finiten Element Analyse

Eine FEA-Berechnung gliedert sich in mehrere Einzelschritte, die nachfolgend erläutert werden und deren Zusammenhang in Abb. 2.22 grafisch dargestellt ist. Der erste Berechnungsschritt ist die Diskretisierung des Bauteils in einzelne Elemente, wobei Diskontinuitäten, z. B. Materialwechsel, sowie die Angriffspunkte der äußeren Belastungen beachtet werden müssen [Mül07]. Die Elemente werden durch Knoten an den Enden (2D) bzw. Ecken (3D) und ggf. durch zusätzliche Knoten definiert. Die Knotenfreiheitsgrade, also die möglichen physikalischen Größen an den Knoten, definieren sich anhand der Elementauswahl, da für unterschiedliche physikalische Probleme und unterschiedliche Elementgeometrien zahlreiche Elementtypen zur Verfügung stehen.

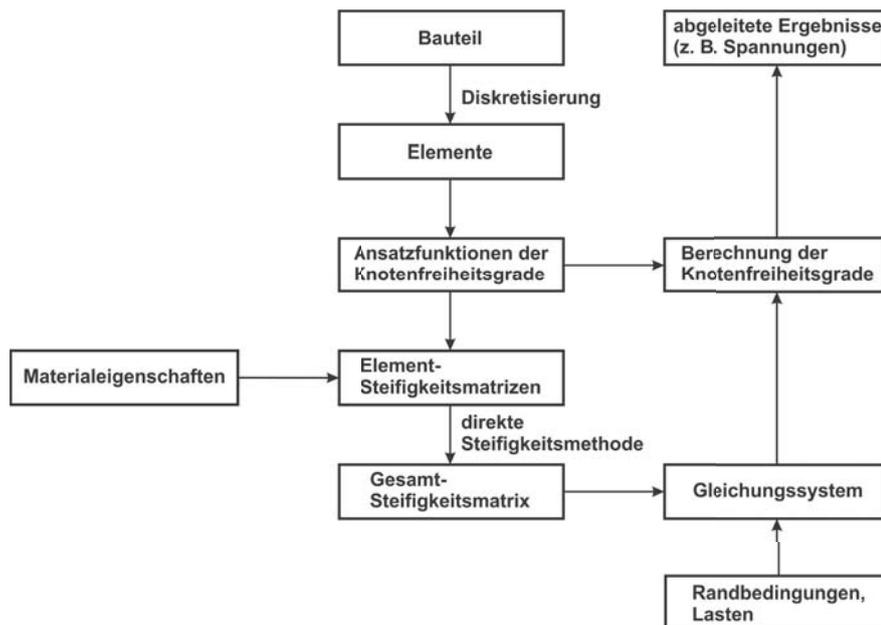


Abb. 2.22: Einzelschritte der Finiten Element Methode



Anschließend werden für jeden Knoten Form- bzw. Ansatzfunktionen $N_i(x, y)$, die häufig auf Polynomansätzen basieren, aufgestellt. Anhand dieser können die Verschiebungen U_{xy} innerhalb des Elementes mit Hilfe der Knotenverschiebungen U_i berechnet werden (Gleichung 2.18) [Rie03]. Die Anzahl der notwendigen Formfunktionen wird durch die Knotenanzahl des Elementes bestimmt. Das Einbringen zusätzlicher Knoten führt zu Ansätzen höherer Ordnung und somit zu einer genaueren, aber aufwändigeren Berechnung der Verschiebungen innerhalb des jeweiligen Elementes [Bet97].

$$U_{xy} = \sum_i U_i N_i(x, y) \quad (2.18)$$

Nach der Definition der Formfunktionen wird für jedes Element eine Element-Steifigkeits-Matrix \mathbf{K}^e aufgestellt. Diese beinhaltet sowohl die Formfunktionen als auch die Stoffeigenschaften des Kontinuums [Bet97]. Die Gesamt-Steifigkeits-Matrix \mathbf{K} des kompletten Bauteils wird mittels der sog. direkten Steifigkeitsmethode durch Addition der einzelnen Element-Steifigkeits-Matrizen aufgestellt (Gleichung 2.19) [Bat02]. Anschließend kann das Gleichungssystem zwischen der Gesamt-Steifigkeits-Matrix \mathbf{K} , den Verschiebungen $u(r)$ und den äußeren Randbedingungen \mathbf{F} aufgestellt werden (Gleichung 2.20). Die berechneten Knotenverschiebungen sind der Ausgangspunkt für die Bestimmung von abgeleiteten Ergebnissen, wie z. B. Spannungen.[Mül07]

$$\mathbf{K} = \sum_i \mathbf{K}^e \quad (2.19)$$

$$\mathbf{K}u(r) = \mathbf{F} \Rightarrow u(r) = \mathbf{K}^{-1}\mathbf{F} \quad (2.20)$$

Die FEM basiert auf der Lösung einer Differentialgleichung (Gleichung 2.20) und ist somit auf andere physikalische Probleme übertragbar. Dabei werden innerhalb der Formfunktionen die Freiheitsgrade ersetzt, die grundsätzliche Formulierung der Funktionen bleibt allerdings erhalten [Mül07]. In Gleichung 2.21 ist die Differentialgleichung eines thermischer Aufgabenstellung angegeben, wobei zusätzlich ein zeitabhängiger Vorgang beinhaltet ist. In vielen Prozessen laufen unterschiedliche physikalische Effekte gleichzeitig ab. Hierfür stehen Multiphysik-Elemente zur Verfügung. Die zu lösende Differentialgleichung erweitert sich entsprechenden um die physikalischen Terme [Mül07].

$$\mathbf{C}\dot{\mathbf{T}} + \mathbf{K}_L \mathbf{T} = \mathbf{Q}(t) \quad (2.21)$$

mit \mathbf{C} Wärmekapazitätsmatrix
 $\dot{\mathbf{T}}$ Vektor der Temperaturänderungen (Ableitung der Temperatur nach der Zeit)
 \mathbf{K}_L Leitfähigkeitsmatrix
 \mathbf{T} Temperaturvektor
 $\mathbf{Q}(t)$ zeitlich veränderlicher Wärmestrom-, Lastvektor



3 Verwendete Methoden und Werkstoffe

Die Entwicklung eines Metall-Keramik-Hybridrohr mit innen liegendem Stahlrohr und einem koaxialen äußeren Rohr aus faserverstärkter Keramik bedarf mehrerer Schritte. Zunächst erfolgt mittels FEM-Simulation eine theoretische Abschätzung verschiedener Einflussgrößen, wie dem Elastizitätsmodul der CMC-Armierung oder der Spaltbreite zwischen Stahl- und CMC-Armierung. Faserverstärkte Keramiken bieten die Möglichkeit, die Fasern und Matrixsysteme den Einsatzbedingungen entsprechend zu wählen. Das verwendete Matrixsystem gibt den entsprechenden Verarbeitungsprozess vor. Die folgenden Kapitel 3.4 bis 3.7 beschreiben die verwendeten Analytik-Verfahren sowie die mechanischen Komponenten- und Bauteil-Prüfungen.

3.1 Finite Element Analyse

3.1.1 Finite-Element-Modell

Für die FEM-Simulation des Metall-Keramik-Hybridrohres wird ANSYS Mechanical (Release 13.0) in der Classic-Variante verwendet. Die Codeeingabe erfolgt über Berechnungsskripte in der Skriptsprache ANSYS Parametric Design Language (APDL). Alternativ kann das Berechnungsmodell über die grafische Oberfläche der Software (Graphical User Interface, GUI) erstellt werden. Neben dem größeren Zeitaufwand ist die Fehlerwahrscheinlichkeit während der Eingabe mittels GUI deutlich größer. Fehlerhafte Angaben können teilweise nur mit zusätzlichem Aufwand wieder behoben werden, da es keine Möglichkeit gibt, Eingabeschritte rückgängig zu machen. Die Erstellung und Verwendung eines Berechnungsskriptes bietet den Vorteil einer schnellen und reproduzierbaren Eingabe der notwendigen Geometrieangaben, Materialkennwerte sowie sonstiger Simulationsparameter. Die Definition von Variablen zu Beginn der FEM-Simulation erleichtert die späteren Parameterstudien, da die Werte nur einmal für das Skript geändert werden müssen.

Der zweite Schritt der Simulation ist die geometrische Idealisierung des zu berechnenden Problems (Abb. 3.1a und 3.1b). Da die Radien des Rohres deutlich kleiner als die Gesamtlänge des Rohres sind, kann das Modell zweidimensional gestaltet werden. Unter Ausnutzung der Rotationssymmetrie ist die Berechnung eines Quadranten ausreichend (Abb. 3.1c). Die Eingabevariablen für die Erzeugung des geometrischen Modells sind der Innenradius und die Wandstärke des Stahlrohres, die Spaltbreite zwischen Stahl- und CMC-Rohr sowie die Wandstärke des CMC-Rohres.

Die Vernetzung des geometrischen Modells ist der dritte Schritt während der FEM-Simulation. Für die Flächen des Stahls- bzw. CMC-Rohres wird das zweidimensionale Element PLANE223 (Abb. 3.2) ausgewählt. Das Element wird über die jeweils vier Ecken- und Kantenmittenknoten definiert. Dieser Elementtyp hat sowohl mechanische als auch thermische Freiheitsgrade, das heißt er kann gleichzeitig mechanische und thermische Belastungen simulieren und berechnen. Für die Erzeugung des Netzes werden die Seitenlinien sowie die inneren Linien der

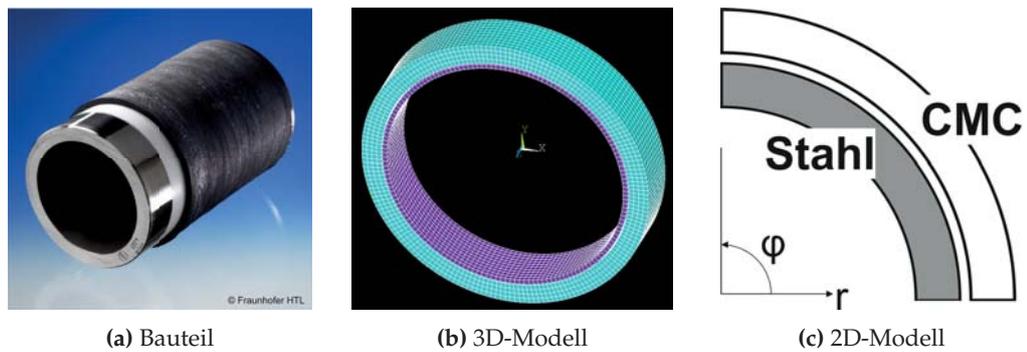


Abb. 3.1: Idealisierung des realen Bauteils zum 2D-FEM-Modell

Rohre mit einer festen Unterteilung versehen. Dies führt während der Vernetzung zu einer radial ausgerichteten Netzstruktur (Abb. 3.3).

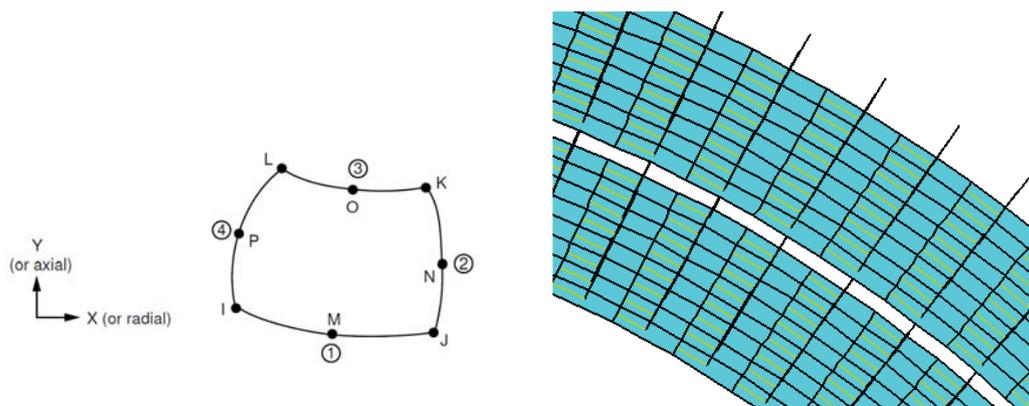


Abb. 3.2: Skizze des Plane223-Elements [ANS10]

Abb. 3.3: Netzstruktur (Ausschnitt)

Im Anschluss wird der Kontakt (Abb. 3.4) zwischen metallischer und keramischer Fläche definiert. Hierfür werden TARGE169 bzw. CONTA172-Elemente mit mechanischen sowie thermischen Freiheitsgraden verwendet. Die bisherigen Schritte – Modellgenerierung sowie Vernetzung – zählen zum sogenannten Pre-Processing, dem Vorbereiten der Simulation.

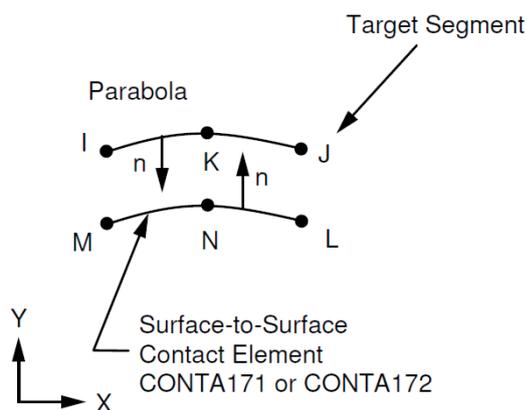


Abb. 3.4: Kontaktdefinition durch TARGE169 und CONTA172 [ANS10]

Der nächste Abschnitt ist die Lösung der Finiten Element Analyse. Dies umfasst die Definition der Lastbedingungen sowie die Berechnung des vorliegenden Problems. Zu den Lastbedingungen zählt zum einen die Angabe der Knotenfreiheitsgrade (z. B. Verschiebungen, Temperaturangabe, Symmetriebedingungen). Zum anderen werden Kräfte, Oberflächenlas-



ten, Volumenkräfte, Trägheitskräfte vorgegeben. Im vorliegenden Fall werden die Symmetriebedingungen und die Temperatur- sowie Innendruck-Belastungen definiert. In der reinen Lösungsphase werden die aufgestellten Gleichungen entsprechend den Spezifikationen gelöst.

Die Auswertung der FEM-Simulation hinsichtlich Verschiebungen und Spannungen erfolgt im Post-Processing. In diesem abschließenden Schritt werden die in der Lösungsphase berechneten knotenbezogenen Werte sowie die abgeleiteten, elementbezogenen Ergebnisse ausgewertet und interpretiert. Abb. 3.5 fasst die einzelnen Schritte einer FEM-Simulation zusammen.

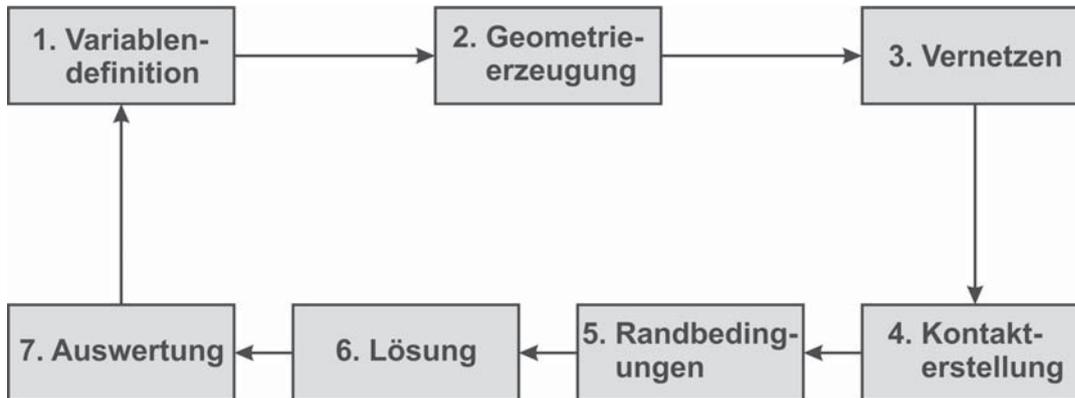


Abb. 3.5: Durchführung der FEM-Simulation

3.1.2 Kennwerte der Simulationen

In der FEM-Simulation werden reine Innendruckbelastung, reine thermische Belastung und eine Kombination aus Innendruck und Temperaturbeaufschlagung untersucht (Tabelle 3.1). Hierbei wird der Einfluss des Wandstärkenverhältnisses, des Elastizitätsmodul sowie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der CMC-Armierung und der Spaltgröße zwischen Metallrohr und CMC-Armierung näher betrachtet. Durch die Rotationssymmetrie des Modells ist es ausreichend, einen radialen Pfad durch das Modell bezüglich der radialen Ausdehnung, der Radialspannung sowie der Umfangsspannung auszuwerten.

Tab. 3.1: Übersicht über die durchgeführten FEM-Simulationen

	Lastfall	Innendruck	Temperatur
Innendruckbelastung	A	30 MPa	–
thermische Belastung	B	–	700 °C
thermo-mechanische Belastung	C	30 MPa	700 °C

Der Stahlgrundkörper (bainitischer Stahl T24) besitzt isotrope Materialeigenschaften, wobei der Elastizitätsmodul temperaturabhängig angenommen wird [Hua10]. In den durchgeführten Simulationen beträgt der Innenradius des Stahlkörpers 15 mm bei einer Wandstärke von 2 mm. Der simulierte Frischdampf im Rohr übt einen Innendruck von 30 MPa bei einer Temperatur von 700 °C auf das Rohr aus.

Die keramische Armierung wird als transversal orthotrop modelliert, welches der Faserorientierung in Umfangsrichtung entspricht. Transversal orthotrop bedeutet, dass das Material sich in zwei Koordinatenrichtungen identisch verhält. Die Materialkennwerte des verwendeten Stahls sowie des Kohlenstofffaser-verstärktes Siliciumcarbid (C/SiC)-Modellwerkstoffes sind



Tabelle 3.2 zu entnehmen. Als Modellwerkstoff für die CMC-Armierung dient ein unidirectionales nicht-oxidisches C/SiC, da von diesem Werkstoff ausreichend Werkstoffkennwerte in der Literatur zu finden sind. Kapitel 2.3.1 und insbesondere Tabelle 2.1 vergleichen die Eigenschaften von oxidischen und nicht-oxidischen CMC-Werkstoffen und zeigen die Unterschiede, die durch Parametervariationen in der Simulation erfasst werden müssen.

Tab. 3.2: Materialparameter der FE-Simulation [Fle97; Hua10; Koc03]

			Metall	C/SiC
Elastizitätsmodul	E_{\parallel}	Nm^{-2}	211 (20 °C) 163 (600 °C)	150
Elastizitätsmodul	E_{\perp}	Nm^{-2}		14
Querkontraktionszahl	ν	–	0,3	0,1
Therm. Ausdehnungskoeffizient	α_{\parallel}	$10^{-6}K^{-1}$	13	1,6
	α_{\perp}	$10^{-6}K^{-1}$		6,3
Thermische Leitfähigkeit	λ_{\parallel}	$Wm^{-1}K^{-1}$	50	20
	λ_{\perp}	$Wm^{-1}K^{-1}$		8,25
Dichte	ρ	kgm^{-3}	7,8	2,0

Bei allen Simulationen bleiben die Kennwerte des Stahlrohres unverändert, variiert werden nur Kennwerte der CMC-Armierung bzw. abschließend der Spaltabstand zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung (Tabelle 3.3). Der geometrische Einfluss der beiden Wandstärken wird durch CMC-Wandstärken von 1 mm, 2 mm (Ausgangswert) und 4 mm berechnet. Dies führt zu einem Wandstärken-Verhältnis zwischen Stahl- und CMC-Armierung von 2:1, 1:1 bzw. 1:2.

Der Einfluss der Steifigkeit der CMC-Armierung wird durch Simulationen mit dem halbierten (E_{\parallel} 75 MPa, E_{\perp} 7 MPa) – welches dem der oxidischen CMC-Werkstoffe entspricht – sowie dem 1,25fachen Wert (E_{\parallel} 187,5 MPa, E_{\perp} 21 MPa) des Original-Elastizitätsmoduls ermittelt. Dadurch wird der generelle Einfluss der Steifigkeit auf die Verstärkungswirkung der Armierung auf das innen liegende Stahlrohr gezeigt. Um den OFC-Werkstoffen in der Simulation gerecht zu werden, wird neben dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von C/SiC ($1,6 \times 10^{-6} K^{-1}$) ein Wert von $7,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ für die Faserrichtung verwendet.

Zusätzlich zu den Untersuchungen der Variablen des CMC-Rohres wird der Einfluss verschiedener Spaltbreiten zwischen Stahl-Rohr und CMC-Armierung simuliert. Neben dem geschlossenen Spalt (0,00 mm) werden folgende Spaltbreiten verwendet: 0,0075 mm, 0,01 mm, 0,015 mm, 0,025 mm. In Anhang A sind sowohl das statische als auch das transiente APDL-Skript für ein Metall-Keramik-Hybridrohr gezeigt, bei dem die Wandstärken der beiden koaxialen Rohre identisch sind. Es werden die in Tabelle 3.2 angegebenen Materialparameter genutzt.


Tab. 3.3: Untersuchte Parameter der FE-Simulation und deren Variationen

	Standard	Variation 1	Variation 2	Variation 3	Variation 4
CMC-Armierung					
Wandstärke	2 mm	1 mm	4 mm		
E-Modul	E_{\parallel} 150 MPa, E_{\perp} 14 MPa	E_{\parallel} 75 MPa, E_{\perp} 7 MPa	E_{\parallel} 187,5 MPa, E_{\perp} 21 MPa		
Therm. Ausdehnungskoeff.	$1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$7,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$			
Aufbau Hybridrohr					
Spaltbreite	0 mm	0,0075 mm	0,01 mm	0,015 mm	0,025 mm

3.1.3 Analytische Kontrolle

Die mechanischen FEM-Berechnungen für das reine Metallrohr werden analytisch überprüft. Für den Belastungsfall eines Rohres unter Innendruckbelastung können mit der Vereinfachung aus Gleichung 3.1 folgende Beziehungen für die radiale Verschiebung $u(r)$ (Gleichung 3.2), Radialspannung σ_r (Gleichung 3.3) sowie die Umfangsspannung σ_t (Gleichung 3.4) aufgestellt werden. [Pal02]

$$Q = \frac{r_i}{r_a} \quad (3.1)$$

$$u(r) = \frac{p_i}{E} \frac{(1-\nu)Q^2 r + \frac{(1+\nu)r_i^2}{r}}{1-Q^2} \quad (3.2)$$

$$\sigma_r = -p_i \frac{\left(\frac{r_a}{r}\right)^2 - 1}{\left(\frac{r_a}{r_i}\right)^2 - 1} \quad (3.3)$$

$$\sigma_t = p_i \frac{\left(\frac{r_a}{r}\right)^2 + 1}{\left(\frac{r_a}{r_i}\right)^2 - 1} \quad (3.4)$$

3.2 Verwendete Materialien

Für die Entwicklung der keramische Armierung des Metall-Keramik-Hybridrohrs werden unterschiedliche Fasern und Matrixsysteme untersucht, die im Folgenden vorgestellt werden.

3.2.1 Fasern

Die Fasern der Verbundkeramik müssen für ihren Einsatz im Metall-Keramik-Hybridrohr einige Eigenschaften erfüllen. Um die Hauptaufgabe des Keramikmantels, das Verringern des Kriechvorgangs des Metallgrundkörpers, realisieren zu können, müssen die Fasern kriechbeständig sein sowie eine hohe Festigkeit aufweisen. Da das Hybridrohr dauerhaft bei hohen Temperaturen an Luftatmosphäre eingesetzt werden soll, sind thermisch-stabile, korrosions- und oxidationsbeständige Fasern notwendig. Selbstverständlich muss der ausgewählte Fasertyp als Roving oder Gewebe zu bezahlbaren Kosten erhältlich sein.

Bei den zu charakterisierenden Fasertypen handelt es sich um reine Aluminiumoxid- (Nextel™ 610, 3M), Mullit- (Nextel™ 720, 3M) sowie um hoch reine Quarzglas-Fasern (Quartzel®, Saint-Gobain Quartz). Diese drei oxidischen Fasern sind auch bei erhöhten Temperaturen oxidi-



dationsbeständig und daher unter dem Gesichtspunkt des geplanten Einsatzes bei 700 °C an Luft generell geeignet. In Tabelle 3.4 werden die Fasereigenschaften den von Kohlenstofffasern gegenüber gestellt. Wie daraus ersichtlich, sind Kohlenstofffasern deutlich kostengünstiger als die untersuchten Fasertypen und werden für die ersten Versuche hinsichtlich der Verarbeitbarkeit der unterschiedlichen Matrices herangezogen.

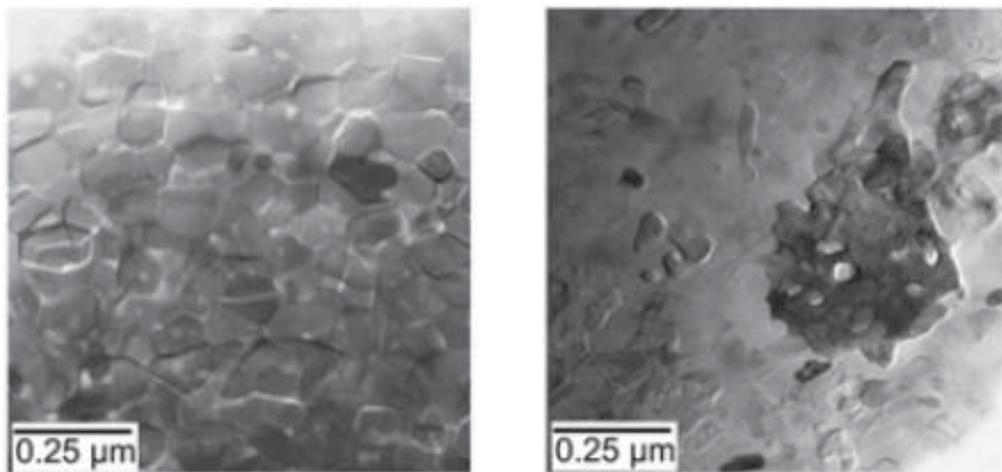
Tab. 3.4: Eigenschaften der untersuchten Fasern im Vergleich zu Kohlenstoff-Fasern (PAN-Basis) [3M12; Bun05; Die11; Sai04; Toh11; Wil01]

Typ		Nextel™610	Nextel™720	Quartzel®	HTA 40
Hersteller		3M	3M	Saint-Gobain Quartz	Toho Tenax
chem. Zusammensetzung	Gew.-%	Al ₂ O ₃ : 99	Al ₂ O ₃ : 85 SiO ₂ : 15	SiO ₂ : > 99,99	C: > 95
Faserdurchmesser	µm	10 – 12	10 – 12	9 + 14	7
Dichte	g/cm ³	3,9	3,4	2,2	1,76
Einzel-faser-Zugfestigkeit	MPa	3100	2100	6000	3950
Einzel-faser-E-Modul	GPa	380	260	78	238
Dehnung bis Bruch	%	0,5	0,81	7,7	1,7
therm. Ausdehnungsk.	10 ⁻⁶ K ⁻¹	8,0	6,0	0,5	-0,1
Schlichte	-	PVA (1,1 – 3,0 %)	PVA (1,1 – 3,0 %)	QS13	Epoxidharz (1,3 %)
max. Einsatztemp. an Luft	°C	1000	1150	1050	450
Preis Roving	€/kg	830 (3000 den)	830 (3000 den)	220 (14 µm)	25 (6K)

3.2.1.1 Aluminiumoxid- und Mullitfasern

Die Fasern Nextel™ 610 (3M) bestehen zu rund 99 Prozent aus α -Aluminiumoxid (α -Al₂O₃, Korngröße von 90 nm, Abb. 3.6a), 0,67 Prozent Eisenoxid (Fe₂O₃) und 0,35 Prozent Siliciumoxid (SiO₂) [Bun05; Wil93]. Die Fasern mit einem Durchmesser von ca. 12 µm werden aus einem Schlicker, der aus α -Al₂O₃-Partikel und einer wässrigen Lösung von Aluminium-Salzen besteht, durch Trockenspinnen hergestellt. Nach der Trocknung werden die Fasern bei mehr als 1000 °C pyrolysiert. α -Al₂O₃ weist während der Kristallisation eine niedrige Keimdichte auf, welches zu großen Körnern und hoher Porosität führt. Durch die Verwendung von keimbildenden Zusätzen (z. B. Fe₂O₃) und dem wachstumshemmenden SiO₂ entstehen feine, gleichmäßige Körner mit einer Größe von 90 nm, die für die hohe Einzel-faser-zugfestigkeit notwendig sind [Bun05; Wil01]. Durch die niedrige Porosität erreichen die Nextel™ 610-Fasern mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $8,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ annähernd den Wert von monolithischem Al₂O₃. Die Nextel™ 610-Fasern sind vollständig kristallin und besitzen weder amorphe Phasen noch Glasphasen. Amorphe Anteile erweichen bei höheren Temperaturen und würden Kriechvorgänge begünstigen. Durch das Fehlen von Glasphasen sind die reinen Al₂O₃-Fasern chemisch sehr stabil.[Wil01]

Die zweite untersuchte Faser des Herstellers 3M ist der Typ Nextel™ 720 und besitzt 15 % SiO₂ und 85 % Al₂O₃. Daraus resultiert eine Phasenzusammensetzung von 59 Vol.-% Mullit (3 Al₂O₃ · SiO₂) und 41 Vol.-% α -Al₂O₃ [Wil95]. Die Mullitfasern werden aus Sol/Gel--Precursoren gesponnen und bei weniger als 1400 °C pyrolysiert [Bun05; Del01; Wil95]. Durch den Mullit-Anteil reduziert sich der thermische Ausdehnungskoeffizient auf $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die mosaikartigen Mullitkörner (300 nm, Abb. 3.6b), die aus mehreren missorientierten Einzelkristal-



(a) Nextel™ 610: 90 nm große α -Al₂O₃-Körner (b) Nextel™ 720: Mullitkörner (300 nm, bestehend aus mehreren Mullitkristallen) und eingelagerten länglichen α -Al₂O₃-Körner (70 nm)

Abb. 3.6: Mikrostruktur der reinen Aluminiumoxid- sowie Mullitfaser (rechts) [Sch12a]

len bestehen, umschließen nadelförmige α -Al₂O₃-Körner (70 nm) und verringern somit das Korngrenzgleiten. Die Nextel™ 720-Fasern sind dadurch und durch den Mullit-Anteil deutlich kriechbeständiger als die reinen Al₂O₃-Fasern Nextel™ 610 [Sch12a; Wil95; Wil01]. Die besseren Kriecheigenschaften des Mullites im Vergleich zum α -Al₂O₃ werden bei der Bestimmung der Kriechrate offensichtlich. Für die Aluminiumoxid-Faser Nextel™ 610-Fasern beträgt diese $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, bei Nextel™ 720-Fasern jedoch nur $1 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. [Wil01]

Nextel™ 610-Fasern erreichen bei Raumtemperatur in Einzelfaser-Zugversuchen (Einspannlänge 25,4 mm) Einzelfaser-Zugfestigkeiten von bis zu 3,3 GPa und einen Elastizitätsmodul von 373 GPa, der somit sehr nah an den theoretisch möglichen Wert für monolithisches Al₂O₃ von 400 GPa heranreicht. Durch den reduzierten Anteil an α -Al₂O₃ beträgt die Zugfestigkeit der mullitischen Nextel™ 720-Fasern bei Raumtemperatur nur 2,1 GPa. Der Elastizitätsmodul liegt bei 260 GPa. Die Vorteile der mullitischen Fasern werden bei Zugversuchen bei höheren Temperaturen sichtbar (Abb. 3.7). Bei 1000 °C beträgt die Einzelfaserzugfestigkeit (Einspannlänge: 280 mm) der Nextel™ 610-Fasern noch 70 Prozent des Raumtemperaturwertes. Dieser Wert fällt auf 60 Prozent bei 1100 °C ab. Nextel™ 720-Fasern weisen bei dieser Temperatur noch 90 Prozent ihrer Raumtemperatur-Zugfestigkeit auf und bei 1300 °C noch 70 Prozent [Wil01].

Schmücker et al. [Sch12a] zeigen, dass bei den Nextel™ 610-Fasern bereits bei 1200 °C Kornwachstum einsetzt und die Festigkeit dadurch absinkt. Die Beweglichkeit der Korngrenze wird jedoch durch Ausscheidungen von Dotierelementen nahe der Korngrenzen behindert. Als Dotierstoff wird 0,3 % SiO₂ verwendet [Bun05; Sch12a; Wil93]. Da SiO₂ jedoch unlöslich in α -Aluminiumoxid ist und bisher in der Literatur keine Silicium-Agglomerate wie Glasphasen beschrieben werden, umfasst das Modell von Schmücker eine Monolage SiO₄-Tetraeder um die α -Al₂O₃-Körner mit einer berechneten Dicke von 0,3 nm. Bei Nextel™ 610-Fasern, die in reiner Al₂O₃-Matrix (99,99 %) eingebettet sind, wird nach einer Auslagerung bei 1400 °C in radialer Richtung unterschiedliches Kornwachstum in den Fasern nachgewiesen. Dies ist durch eine Diffusion des SiO₂ vom Faserrand in die Matrix zu erklären. Handelt es sich bei der Matrix um eine mit SiO₂ dotierte Aluminium-Matrix sind die Korngrößen innerhalb der Faser homogen und stimmen mit den Korngrößen nicht-eingebetteter Fasern überein. [Sch12a]

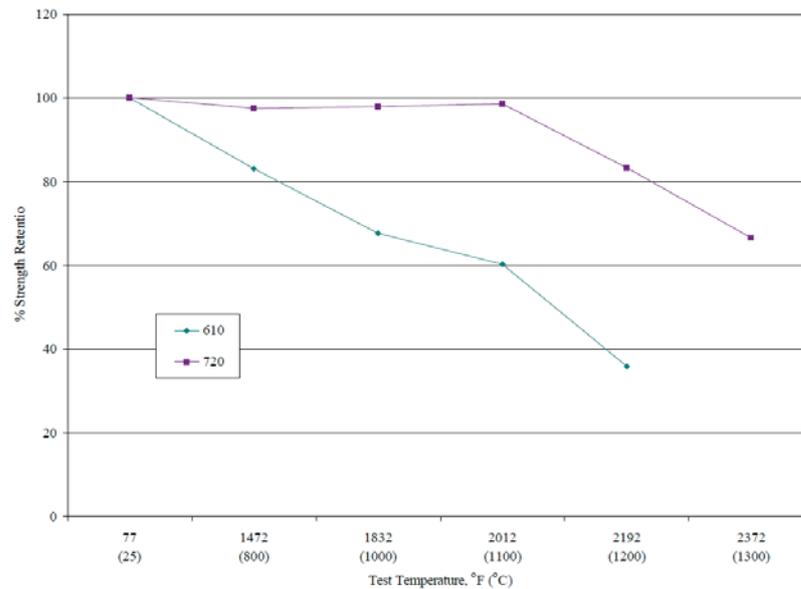


Abb. 3.7: Abnahme der Einzelfaserzugfestigkeit von Nextel™ 610 und 720-Filamenten in Abhängigkeit der Temperatur [3M12]

Der zweiphasige Aufbau der Nextel™ 720-Fasern behindert dagegen die Beweglichkeit der Korngrenzen stärker als die Ausscheidungen von Dotieratomen bei der Al_2O_3 -Faser, so dass die Mikrostruktur auch bei höheren Temperaturen stabilisiert ist. In Auslagerungsversuchen überwiegen ab 1400 °C anstelle von Kornvergrößerung Rekrystallisationsvorgänge, wodurch kleinwinklige Korngrenzen schrittweise aufgelöst werden. [Sch12a]

3.2.1.2 Quarzglas-Fasern

Die hochreinen Quarzglas-Fasern Quartzel® bestehen aus über 99,99 Prozent aus Siliciumoxid (SiO_2) und sind trotz ihres Namens amorph. Sie sind hochtemperaturstabil und transparent für ultra-violette und längerwellige Strahlung [Wal01]. Der Hersteller Saint-Gobain Quartz gibt für die Fasern, die mit Durchmessern von 9 und 14 μm zu erhalten sind, eine Zugfestigkeit von 6000 MPa an. Die hochreinen SiO_2 -Fasern werden durch das Erhitzen einer Preform hergestellt (Abb. 3.8 [Sai04]). Hierfür wird ein hochreiner Quarzglas-Stab durch eine Ringheizung aufgeschmolzen und die Filamente dann von unten abgezogen. Die frisch gesponnenen Fasern werden anschließend auf Spulen aufgerollt. Wie die anderen Fasern werden auch die Quarzglas-Fasern zum Schutz der Oberfläche beschichtet. [Wal00]

3.2.1.3 Kohlenstoff-Fasern

Zum Vergleich sind den anorganischen oxidischen Fasern organische Kohlenstoff-Fasern in Tabelle 3.4 gegenüber gestellt. Diese werden vor allem für erste Versuche hinsichtlich der Verarbeitung der Matrices herangezogen, da sie kostengünstiger sind als die zu untersuchenden Fasertypen. Die graphitische Mikrostruktur der Kohlenstoff-Fasern besteht aus kovalent gebundenen, zweidimensionalen Schichten, die nur sehr schwach miteinander verbunden sind. Kohlenstoff-Fasern erhalten ihre Zugfestigkeit durch an die Längsachse ausgerichtete Graphit-Schichten. Je besser die Ausrichtung erfolgt, desto höher ist die Festigkeit des Filamentes. Defekte innerhalb der Graphit-Struktur führen zu gewellten Bereichen, der turbostratischen Struktur [Buc88].

Der Kohlenstoff der Fasern wird zum einen aus Polyacrylnitril (PAN) gewonnen. Die frisch gesponnenen PAN-Fasern werden bei 200 – 300 °C in oxidativer Atmosphäre zunächst un-

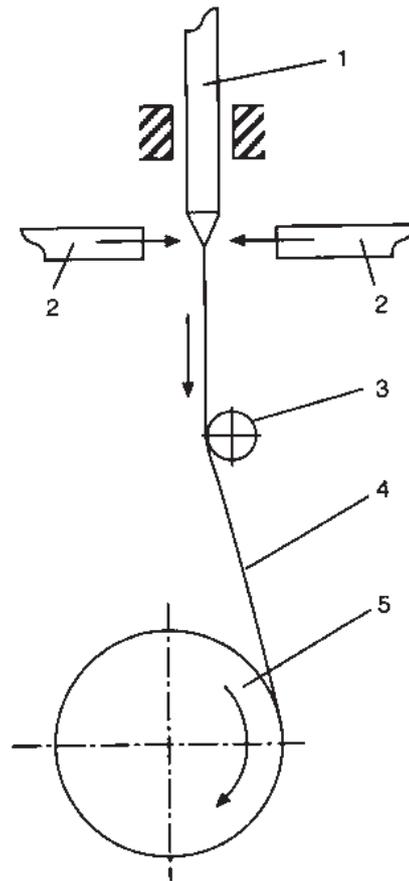


Abb. 3.8: Skizze des Herstellungsprozesses hochreiner SiO₂-Fasern: eine Preform (1) wird über eine Ringheizer (2) erhitzt; das flüssige Glas wird als Filament (4) über eine Beschichtungsanlage (3) abgezogen und auf einer Spule (5) aufgewickelt [Wal00]

ter Spannung vernetzt und somit stabilisiert. Die Carbonisierung erfolgt anschließend bei ca. 1000 °C ohne Belastung in inerter Atmosphäre. Dabei wandelt sich das PAN vollständig in Kohlenstoff um. Nach diesem Schritt ist die graphitische Struktur jedoch nur in begrenzten Bereichen vorhanden, welches zu einer geringen Faserfestigkeit führt. Die vollständige Schichtstruktur wird im nachfolgenden Prozessschritt, der sog. Graphitierung, erhalten. Hierfür erfährt die carbonisierte Faser eine erneute Wärmebehandlung bei bis zu 3000 °C. Je nach Auslagerungstemperatur wird das Eigenschaftsprofil eingestellt: Hochfeste Fasern (3500 MPa) mit moderatem Elastizitätsmodul (275 GPa) entstehen bei ca. 1500 °C, Fasern mit sehr hohem Elastizitätsmodul (480 GPa) dagegen bei 2500 °C, jedoch mit etwas niedrigerer Zugfestigkeit (2800 MPa). [Cla03]

Alternativ können Kohlenstoff-Fasern auch aus Pech extrudiert werden. Die Stabilisierung dieser Fasern erfolgt bei 250 – 400 °C. Die Carbonisierung sowie Graphitisierung findet im gleichen Temperaturbereich wie bei den PAN-basierten Kohlenstoff-Fasern statt. [Cla03]

Die genannten Kohlenstoff-Fasern des Typs HTA 40 (Toho Tenax) basieren auf PAN-Fasern. Sie sind hochfest und haben einen Filamentdurchmesser von 7 µm. Somit sind sie etwas dünner als die Aluminiumoxid-, Mullit- sowie Quarzglasfasern. Zur besseren Verarbeitung erhalten die Kohlenstoff-Fasern ein Sizing basierend auf Epoxidharz. [Toh11]



3.2.2 Matrixwerkstoffe

Als möglicher Matrixwerkstoff der CMC-Armierung im Metall-Keramik-Hybridrohr werden keramische Gießmassen, ein Geopolymer sowie Polysiloxane untersucht. Diese Matrixsysteme entsprechen generell den Anforderungen des Matrix-Werkstoffes, die sich aus der Zielstellung (Kapitel 1.2) ergeben. Wie schon die Fasern muss der Matrix-Werkstoff ebenfalls in oxidativer Atmosphäre thermisch stabil sein. Da die Keramikarmierung faserverstärkt ausgeführt wird, ist eine gute Infiltration des Faserbündels mit dem Matrix-Werkstoff notwendig. Die maximale Temperatur während der Herstellung ist durch eine direkte Armierung auf das Stahlrohr auf maximal 700 °C begrenzt.

3.2.2.1 Keramische Gießmassen

Die keramischen Gießmassen der Firma KERAGUSS[®] Technische Keramik (Engstingen) werden üblicherweise zur Herstellung von Formteilen verwendet. Die zwei ausgewählten Systeme KERAGUSS F und KERAGUSS P zeichnen sich jeweils durch unterschiedliche Eigenschaften aus (Tabelle 3.5). KERAGUSS F ist besonders dünnflüssig und hochtemperaturbeständig. KERAGUSS P wird für dünnwandige Bauteile mit hohen Festigkeitsanforderungen vorgeschlagen. Die chemische Zusammensetzung der Gießmassen ist jedoch nicht bekannt. [Ker12]

Tab. 3.5: Übersicht der untersuchten KERAGUSS[®]-Produkte [Ker12]

Typ	Beschreibung	Anwendung	Bemerkung
F	dünnflüssige Gießmasse, hochtemperaturbeständige Laminiermasse	Werkzeuge und formen, Formteile mit hohem Anforderungen an die Qualität	besonders geeignet für Aushärtung ohne äußere Wärmezufuhr
P	gewebeverstärkter Werkstoff	dünnwandige Bauteile mit hohen Festigkeitsanforderungen	deutlich kostengünstiger als organische Laminierharze

Die Gießmassen werden aus einem grauen Pulver und einer Binderflüssigkeit (KERAGUSS-Bindemittel) mit Hilfe eines elektrischen Rührwerkes zu homogenen Massen angerührt. Die vorgegebenen Mischungsverhältnisse (Tabelle 3.6) des Feststoffes zum flüssigen Binder beeinflussen die Viskosität der jeweiligen Gießmasse. Während der Verarbeitung dürfen die Gießmassen nicht mit Leichtmetallen in Berührung kommen [Ker12], da sonst das Leichtmetall mit dem alkalischen Binder reagiert und sich Wasserstoff bildet.

Tab. 3.6: Mischungsverhältnisse der unterschiedlichen Keraguss[®]-Werkstoffe

	Feststoff	Bindemittel
Keraguss F	145	100
Keraguss P	220	100

3.2.2.2 Geopolymere

In dieser Arbeit wird ein Geopolymer (R1F10) der Firma B.P.S. Engineering (Ronneburg) verwendet. Das ausgewählte Geopolymer entsteht aus granulierter Hochofenschlacke und befindet sich noch in der Testphase [BPS09]. Die genaue chemische Zusammensetzung ist nicht bekannt.



In einem Kunststoff-Gefäß werden das Geopolymer-Pulver (2,1 Teile) mit der bereits vermengten Flüssigkeit, bestehend aus 1,1 Teilen Härter und 0,4 Teilen Wasser, zu einer glatten Masse verrührt. Als Härter wird der kommerzielle Härter 104 (Brenntag GmbH) verwendet.

3.2.2.3 Si-Polymere (Polysiloxane)

Durch die Begrenzung der Herstellungstemperatur auf maximal 700 °C ist eine Herstellung des faserverstärkten Keramikmantels über die Schlickerroute sowie über das CVI- und LSI-Verfahren nicht möglich. Der PIP-Prozess bietet den Vorteil der direkten Keramikumwandlung, ausgehend von siliciumhaltigen Polymeren, bei möglichst niedrigen Temperaturen (vgl. Kapitel 2.3.3). In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Polysiloxane (Silres[®] H62 C und K) der Firma Wacker Chemie AG auf ihre Eignung untersucht.

Es handelt sich zum einen um das Methyl-Phenyl-Vinyl-Hydrogenpolysiloxan Silres[®] H62 C ($[(C_6H_5)_{0.44}(CH_3)_{0.24}(C_2H_3)_{0.16}(H)_{0.16}SiO_{1.5}]_n$, Abb. 3.9 und 3.10a) [Cro02; Sut97]. Dieses Polymer setzt sich aus mono-, di- und trifunktionalen Siloxaneinheiten zusammen [Sut97]. Durch die vorhandenen Vinylgruppen kann dieses Polysiloxan durch Polyaddition ohne zusätzlichen Katalysator vernetzen (siehe Kapitel 2.3.3) [Dun57; Fri01; Nol68].

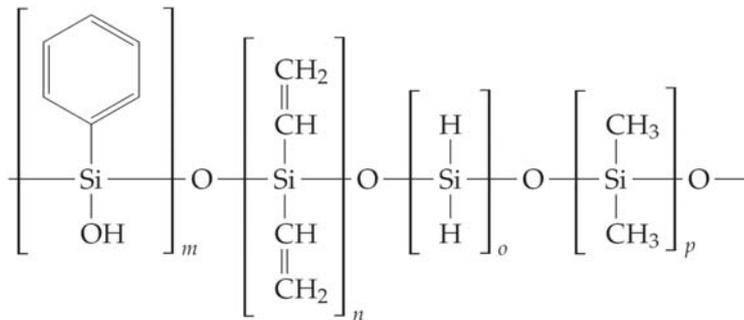


Abb. 3.9: Chemische Struktur des Silres[®] H62 C (nach [Sut97])

Der zu erwartende große Volumen- und Massenverlust während der Pyrolyse wird durch hexagonales Bornitrid (α -BN, Henze Boron Nitride Products GmbH) als passiver Füller reduziert. α -BN zeichnet sich durch seine Gleiteigenschaften und Temperaturstabilität aus. Insbesondere in den Compositen soll das α -BN bei hoher Belastung ein Abgleiten der Matrix von den empfindlichen Fasern ermöglichen und somit die Fasern vor einer Beschädigung schützen. Die Berechnung der notwendigen Menge Bornitrid kann Anhang B entnommen werden. Um das Bornitrid einarbeiten zu können, wird zunächst der Dispergator Disperbyk 2070 (BYK-Chemie GmbH) mit Hilfe eines Rührfisches im Lösungsmittel Butylacetat (Sigma Aldrich) in einem Glasgefäß verrührt. Anschließend wird das hexagonale Bornitrid-Pulver und das flüssige Silres[®] H62 C zugegeben und per Hand grob verrührt. Durch das abwechselnde Beaufschlagen mit Ultraschall von innen mit Hilfe einer Sonotrode (5 min, SONOPLUS HD 2200, Fa. Bandelin electronic GmbH & Co. KG) sowie von außen in einem Ultraschallbad (15 min, Sonorex RK 255 H, Fa. Bandelin electronic GmbH & Co. KG) wird eine homogene Suspension erreicht. Abb. 3.10b stellt das mit 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid gefüllte Silres[®] H62 C im vernetzten Zustand dem ungefüllten Silres[®] H62 C gegenüber.

Das zweite Polysiloxan der Firma Wacker Chemie AG ist Silres[®] K (Abb. 3.11 und 3.10c). Dabei handelt es sich um ein überwiegend linear vernetzendes Methylsiliconharz, das in Toluol (50 Gew.-%) gelöst ist. Dieses Harz weist nach vollständiger Oxidation einen SiO₂-Gehalt von ca. 80 % auf. [Geß05; Wac08]



Abb. 3.10: Vernetzte Polysiloxan-Werkstoffe

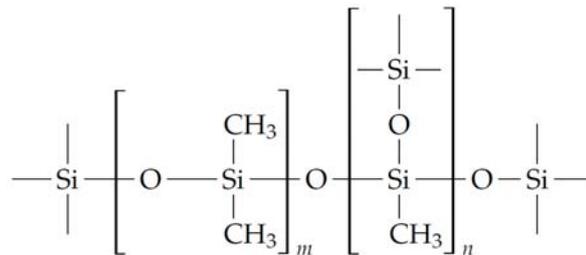


Abb. 3.11: Chemische Strukturformel des Silres® K (nach [Har04])

Silres® K besitzt keine selbstständig vernetzenden funktionellen Gruppen (z. B. Vinyl-Seitenketten) und benötigt für die Polykondensation die Zugabe eines Katalysators. In dieser Arbeit wird Zirkon(IV)-Acetylacetonat ($\text{Zr}(\text{acac})_2$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$, Merck KGaA) als Vernetzer verwendet (Abb. 3.12) [Har04]. 1 Gew.-% des pulverförmigen Katalysators, bezogen auf den Polymergehalt, werden mit Hilfe eines Magnetrührers in die Polymerlösung eingerührt. Dabei ist es für eine gleichmäßige Polykondensation notwendig, dass der Vernetzer homogen verteilt ist, da sich ansonsten Agglomerationen bilden. Anschließend wird innerhalb von 15 Minuten in einem Rotationsverdampfer (Hei-VAP Advantage, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG) bei 60°C und einem Restvakuum von ca. 100 mbar der Toluolgehalt auf 29 % reduziert.

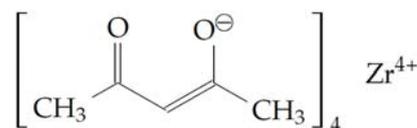


Abb. 3.12: chemische Strukturformel des Zirkon(IV)-Acetylacetats [Mer12]

3.3 Probenherstellung

Für die Entwicklung der faserkeramischen Armierung für Metall-Keramik-Hybridrohre werden unabhängig von den später benötigten rohrförmigen Proben zunächst Platten mit einer 1D- bzw. 2D-Faserverstärkung hergestellt. Der Vorteil ergibt sich in der Probenpräparation für die Ermittlung von Werkstoffkennwerten, die bei plattenförmigen Proben deutlich einfacher und die Prüfungen genormt sind.

3.3.1 Warmpressen

Die plattenförmigen Proben werden mittels Warmpress-Verfahren in Stahl-Gesenken hergestellt. Um nach dem Presszyklus die Platten leichter entformen zu können, werden alle Flä-



chen, die mit dem Polymer in Berührung kommen mit Formentrennmittel „Extra“ (Wolfangel GmbH) zweimal entsprechend der Anleitung behandelt.

Das Gesenk für unidirektionale Probestäbchen bietet 5 Bereiche, in denen endkonturnah die einzelnen Stäbchen gefertigt werden können. Hierfür werden die benötigten Fasern in der Länge zugeschnitten und mit der Matrix außerhalb des Gesenkes infiltriert. Anschließend werden die infiltrierten Faserbündel in das Gesenkunterteil gelegt. Abschließend werden die Stempel in die einzelnen Kavitäten eingesetzt.

Für 2D-faserverstärkte Platten mit Silres[®] H62 C werden zunächst die Grundfläche des Gesenkes gleichmäßig mit der jeweiligen Polymersuspension bedeckt. Anschließend wechseln sich zugeschnittene Gewebelagen und Schichten des flüssigen Polymers ab, bis die gewünschte Anzahl an Gewebelagen erreicht ist. Den Abschluss bildet wieder eine Schicht aus Polymer. Anschließend wird der Stempel des Gesenkes aufgesetzt. Für eine Plattenstärke von 3 mm sind 12 Gewebelagen notwendig.

Die zugeschnittenen Gewebelagen für Platten mit Silres[®] K-Matrix werden vor dem Einlegen in das Gesenk jeweils separat infiltriert. Hierfür werden die Gewebelagen auf Aluminium-Folie einzeln mit der Matrix impregniert. Danach wird in einem Trockenschrank bei 60 °C nochmals für 30 Minuten das restliche Toluol abgezogen bis ein Restvakuum von ca. 0,1 mbar erreicht ist. Anschließend werden die infiltrierten Gewebelagen in das Stahlgesenk eingelegt und der Gesenk-Stempel aufgesetzt.

Die vorbereiteten Gesenke mit Silres[®] H62 C werden in der Warmpresse (RLKV 40, Maschinenfabrik Lauffer GmbH & Co. KG) entsprechend Abb. 3.13a mit Druck und Temperatur beaufschlagt. Dabei wird zunächst auf 130 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 30 Minuten gehalten. Dadurch wird ein Ausgasen aus dem Gesenk ermöglicht. Mit Ablauf der Haltezeit steigt der Pressdruck auf das Gesenk an. Nach dem Press- und Abkühlzyklus kann die Platte aus dem Gesenk entnommen werden.

Der Presszyklus für Silres[®] K-Platten ist in Abb. 3.13b abgebildet. Die Presse LaboPress P 200 S (Vogt Maschinenbau GmbH) wird zunächst auf 200 °C vorgeheizt. Nach dem Einlegen des Gesenkes wird das Pressprogramm gestartet. Nach neun Minuten fährt der obere Stempel auf die gewünschte Plattenstärke zu. Nach 30 Minuten ist das Polysiloxan Silres[®] K vollständig vernetzt. Nach dem Abkühlen der Presse wird das Gesenk entnommen und die Platte entformt.

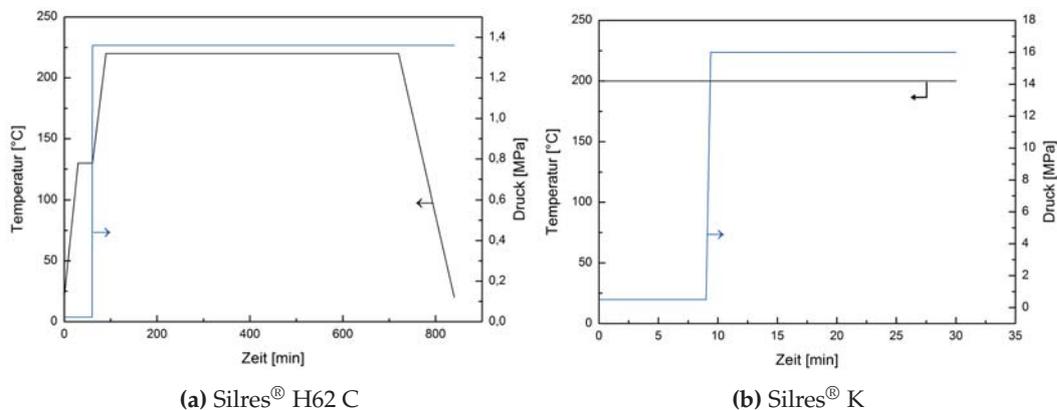


Abb. 3.13: Temperatur-Druck-Kurven der Plattenherstellung



3.3.2 Faserwickelverfahren

Beim Faserwickelverfahren wird der Faserroving durch ein rechnergesteuertes Verfahren in einem definierten Winkel und Muster mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit auf einen rotierenden, positiven Kern abgelegt. Durch die rechnergestützte Steuerung der Anlagenkomponenten zeichnet sich das Faserwickelverfahren durch die genaue Faserablage, hohe Reproduzierbarkeit und einen hohen Automatisierungsgrad aus. [Fle99; Rom97]

Das Grundprinzip des Nasswickelverfahrens ist in Abb. 3.14 zu sehen. Der Faserroving läuft ausgehend von der Vorratsspule (1) durch die Spanneinheit (2), wodurch eine definierte Fadenspannung sichergestellt ist. Danach wird der Roving in der Tränkbad (3) mit einem flüssigen Harzsystem infiltriert und anschließend durch das Fadenauge (4) auf dem Wickelkern (auch Wickeldorn) (5) abgelegt.

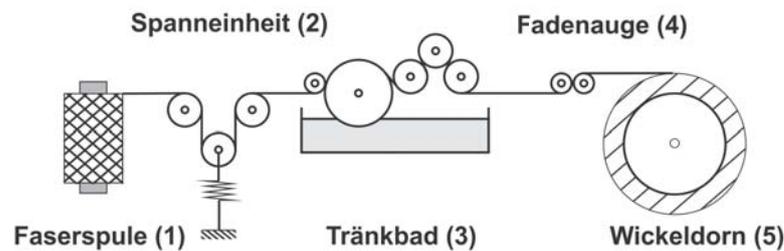


Abb. 3.14: Schematische Abbildung des Nasswickelverfahrens (nach [Rom97])

3.3.2.1 Dornwickelmaschine

Für die Herstellung der Probekörper wird eine Dornwickelmaschine (Sonderanfertigung des Ingenieurbüros Hille, Aachen, Abb. 3.15) eingesetzt. Die Anlage besteht aus dem Maschinenbett sowie den Komponenten Dornantrieb, Reitstockvorschub, Fadenarheinheit und dem Tränkbad. Die Anlage besitzt vier steuerbare Achsen, die über eine Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Firma Lenze geregelt werden. Das Abspulen des Rovings erfolgt im Spulengatter, in dem sechs Abspulpositionen und die Fadenspanneinheit untergebracht sind. Die Steuerung der einzelnen Spulen wird durch ein pneumatisches Tänzersystem mit einer linearen Führung realisiert.

3.3.2.2 CADWIND

Für die Erstellung des Ablegepfades des Rovings wird die kommerziell verfügbare Software CADWIND der Firma Material (Brüssel, Belgien) verwendet. Ausgehend von der CAD-Modell des Wickeldorns wird in Abhängigkeit der Materialparameter (Fadenstärke, -anzahl, -dichte, Faservolumengehalt) und der Wickelparameter (Wickelwinkel, Wickelmuster) der Ablegepfad des Rovings berechnet. Als Wickelwinkel werden 55° sowie 89° zur Längsachse verwendet (Abb. 3.16). Der Wickelwinkel 89° entspricht einer Umfangswicklung, bei der der Roving den Wickeldorn vollständig umschließt und der nächste Roving direkt anschließend abgelegt wird. $54,7^\circ$ ist entsprechend einer theoretischen Herleitung (Anhang C) der optimale Winkel für innendruckbelastete Rohre [Mer04]. Anhand der CADWIND-Simulation wird das Ablegen optimiert und eine SPS-Datei erzeugt.

3.3.2.3 Wickeln

Das Herstellen eines Wickelbauteils erfolgt über mehrere Schritte. Zunächst wird der Wickeldorn in die Anlage eingespannt und mit Formentrennmittel „Extra“ (Wolfangel GmbH) behandelt um ein späteres Ablösen des Bauteils zu ermöglichen. Der Roving wird entsprechend



Abb. 3.15: Dornwickelmaschine vom Ingenieurbüros Hille des Fraunhofer Zentrums für Hochtemperatur-Leichtbau

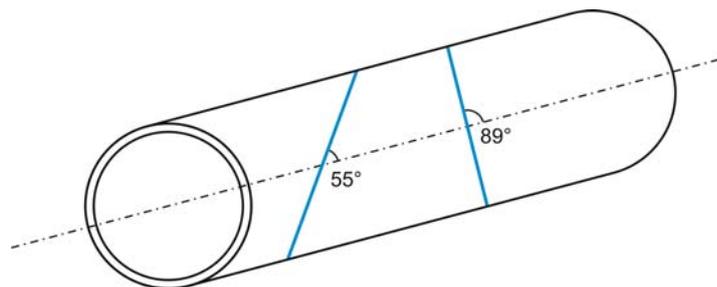


Abb. 3.16: Darstellung der beiden verwendeten Wickelwinkel 55° bzw. 89°

Abb. 3.14 durch die Anlage geführt. Anschließend wird das Tränkbad mit dem flüssigen Polymer gefüllt. Zum Schluss wird die zuvor mit CADWIND erzeugte SPS-Datei geöffnet und in die Steuerung geladen. Der letzte Schritt ist dann der Wickelprozess an sich, bei dem die gewünschte Fadenspannung gewählt wird.

Aufgrund der hohen Viskosität der keramischen Gießmassen und des Geopolymers können die Faserbündel im Gegensatz zu den Polysiloxanen nicht ausreichend infiltriert werden. Zusätzlich treten starke Faserbeschädigungen und Einzelfaserrisse an den Umlenkpunkten auf. Deshalb werden die Matrices per Pinsel direkt auf den Wickelkörper aufgestrichen.

3.3.2.4 Vernetzung

Die keramischen Gießmassen sowie das Geopolymer R1F10 härten bei Raumtemperatur aus und benötigen keine Wärmebehandlung. Die Vernetzung der Polysiloxane (Abb. 3.17) erfolgt nach Angaben des Herstellers Wacker [Wac08; Wac10]. Proben mit Silres[®] H62 C werden für zwölf Stunden bei 220°C bei Umluft im Trockenschrank vernetzt (Abb. 3.17a). Silres[®] K benötigt dagegen nur eine Stunde bei 220°C (Abb. 3.17b). Die gewickelten Bauteile drehen sich



während der Vernetzung weiter, da so ein Abtropfen und Ablaufen des flüssigen Polymers verhindert wird.

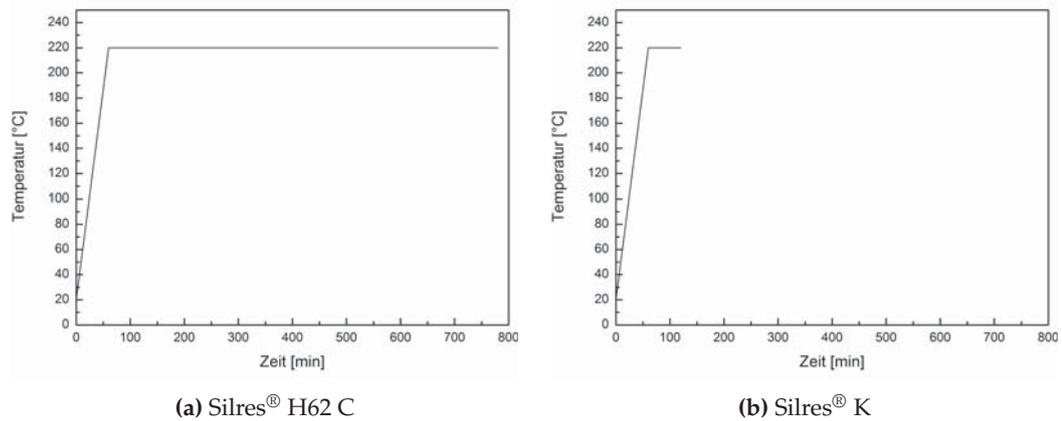


Abb. 3.17: Temperaturkurve der Vernetzung

3.3.3 Pyrolyse

Durch die direkte Armierung des Stahlrohres mit dem faserverstärkten Keramikmantel ist die Pyrolysetemperatur auf maximal 700 °C für eine Haltezeit von einer Stunde limitiert (siehe Kapitel 1.2). Somit wird die Mikrostruktur des Stahlgrundkörpers vor Schädigungen geschützt. Die Matrixsysteme Keraguss und das Geopolymer R1F10 benötigen nach der Vernetzung bei Raumtemperatur keine weiteren Wärmebehandlungsschritte. Die Pyrolyse der Polysiloxane Silres[®] H62 C und Silres[®] K erfolgt bei 700 °C für eine Stunde in Stickstoff- oder Luftatmosphäre (Abb. 3.18). Anschließend wird die Ofenheizung abgestellt und der Ofenraum kühlt sich ab.

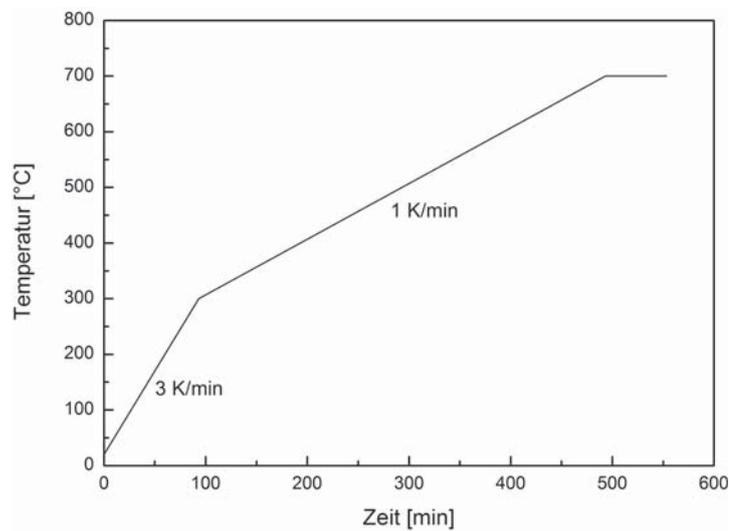


Abb. 3.18: Temperaturkurve der Siloxan-Pyrolyse



3.4 Analytik

3.4.1 Thermogravimetrie (gekoppelt mit Massenspektrometrie)

Zur Bestimmung der Massenänderung während der Pyrolyse werden thermogravimetrische Analysen genutzt. Die Mikrowaage des Thermogravimeters STA 449 C Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Abb. 3.19) ermittelt in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Gasatmosphäre die Massenänderung der Probe. Das aus der Probenkammer entweichende Abgas kann über eine beheizte Transferleitung in das Massenspektrometer QMS 403 C Aëolos (NETZSCH-Gerätebau GmbH) weitergeleitet werden. Durch die Zuordnung der entsprechenden Massenzahlen können mittels Massenspektroskopie (MS) Rückschlüsse auf die Abspaltungsprodukte der Probe gezogen werden.



Abb. 3.19: Thermogravimeter STA 449 Jupiter C mit gekoppeltem Massenspektrometer QMS 403 C Aëolos (NETZSCH-Gerätebau GmbH)

Es werden drei unterschiedliche Temperatur-Zeit-Programme zur Untersuchung der Faser- und Matrixwerkstoffe verwendet. Entsprechend der Zielsetzung (Kapitel 1.2) wird als Maximaltemperatur 700 °C mit einer Heizrate von 3 K/min gesetzt. Üblicherweise werden siliciumbasierte Polymere bei höheren Temperaturen pyrolysiert. Mögliche Unterschiede werden durch Messungen bis 1000 °C untersucht. Die Probenmenge (ca. 70 µg) wird in einen Al₂O₃-Tiegel eingewogen. Die Messungen finden in Luft bzw. Stickstoff (5.0) statt. Die Ofenkammer wird vor der eigentlichen Messung für 15 Minuten mit dem Gas gespült.

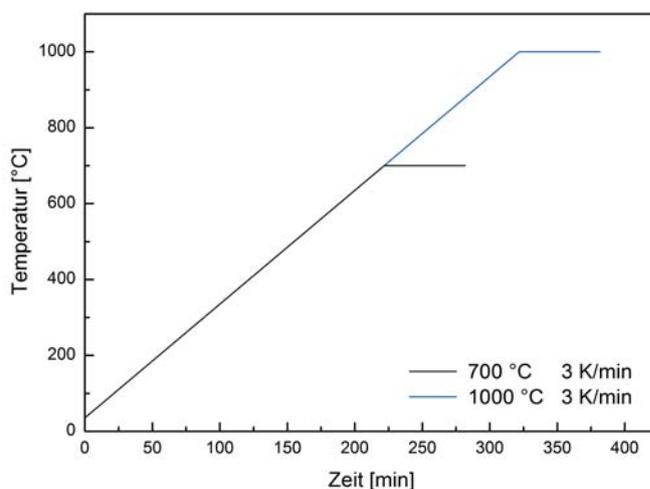


Abb. 3.20: Temperatur-Programme der TGA-Untersuchungen



3.4.2 Elementaranalyse

Von den verschiedenen Matrixwerkstoffen werden die Massenanteile der beinhalteten Elemente durch Elementaranalysen ermittelt. Die Röntgenfluoreszenzanalyse sowie die Bestimmung des Siliciumanteils führte das Zentrum für Angewandte Analytik des Fraunhofer-Institutes für Silicatforschung in Würzburg durch. Das Mikroanalytische Labor Pascher (Remangen-Bandorf) übernahm die Elementaranalyse für Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff.

Röntgen-Fluoreszenz-Analyse

Bei der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse wird die zu untersuchende Probe mit hochenergetischer Röntgenstrahlung beschossen. Dabei werden aus den inneren Elektronenschalen einzelne Elektronen entfernt und somit die Elektronenschalen ionisiert. Die freien Elektronenplätze werden mit Elektronen aus den äußeren Schalen aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen der äußeren Schale und der inneren Schale wird dabei als Fluoreszenz abgestrahlt. Das entstehende Linienmuster ist charakteristisch für jedes Element, wobei die Strahlung von Elementen mit sehr kleiner Ordnungszahl durch andere Materialien absorbiert wird. Die Energie der abgegebenen Strahlung steigt mit der Ordnungszahl des Elementes an. Durch Röntgenfluoreszenz können Elemente nachgewiesen werden, die im Periodensystem der Elemente zwischen Fluor und Uran liegen [Sch12b].

Silizium

Das Probenmaterial wird für die Ermittlung des Siliziumgehaltes mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat aufgeschlossen. Die verbleibende Schwefelsäure wird anschließend abgeraucht. Das zurückbleibende SiO_2 wird gravimetrisch bestimmt und daraus die enthaltene Menge Silicium berechnet. [Wer12]

Kohlenstoff

Der Kohlenstoffanteil wird in Anlehnung an DIN EN ISO 21068-2 konduktometrisch ermittelt [DIN08]. Dabei werden Änderungen der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen als Grundlage für die Elementbestimmung herangezogen. Das Probenmaterial wird bei 1200°C mit Kupferoxid (CuO) als Zuschlagsstoff im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei der Kohlenstoff zu CO_2 oxidiert und CuO zu Kupfer reduziert (Gleichung 3.5). Das entstehende Gas wird in verdünnter Natronlauge geleitet und dort unter Bildung von Carbonat-Ionen (CO_3^{2-}) und Wasser absorbiert, wodurch sich die Leitfähigkeit ändert (Gleichung 3.6). Aus der Änderung der Leitfähigkeit wird der Kohlenstoffanteil berechnet. [Ehr91]



Für Elektrolytlösungen gilt das Ohm'sche Gesetz (Gleichung 3.7) als Grundlage für die Leitfähigkeitsmessung. Der Widerstand R kann als materialabhängige Größe mit dem spezifischen Widerstand ρ definiert werden (Gleichung 3.8). Der Kehrwert des spezifischen Widerstandes – die elektrische Leitfähigkeit κ – stellt die Verbindung zum Leitvermögen von Elektrolytlösungen her. κ ist dabei das Produkt aus Äquivalentleitfähigkeit Λ und Äquivalentkonzentration c_{ev} (Gleichung 3.9). Die Äquivalentleitfähigkeiten liegen üblicherweise im Bereich von 50 und $80 \text{ S cm}^2 \text{ val}^{-1}$, wobei H^+ - sowie Hydroxid-Ionen (OH^-) Äquivalentleitfähigkeiten von 350



bzw. $199 \text{ S cm}^2 \text{ val}^{-1}$ aufweisen. Durch die Absorption des Kohlenstoffdioxids in der Natronlauge (Gleichung 3.6) reduziert sich der Anteil der OH^- -Ionen, wodurch die Leitfähigkeit des Elektrolyten deutlich abnimmt. [Ehr91]

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.7)$$

$$\varrho = R \frac{A}{l} \quad (3.8)$$

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} = \Lambda \cdot c_{ev} \quad (3.9)$$

Wasserstoff

Die Analyse des in den Proben enthaltenen Wasserstoffes erfolgt wie bei der Kohlenstoffbestimmung über eine Verbrennung im nachgereinigten Sauerstoffstrom. Das bei der Verbrennung ($1050 \text{ }^\circ\text{C}$) gebildete Verbrennungswasser wird anschließend mittels Infrarot-Spektroskopie detektiert. [Mik12]

Sauerstoff

Für die Ermittlung des Sauerstoffanteils werden die Proben in einem auf $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizten Graphittiegel entgast. Der freiwerdende Sauerstoff reagiert dabei zu Kohlenmonoxid und wird über Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen. [Mik12]

3.4.3 Helium-Pyknometrie

Die Bestimmung der scheinbaren Feststoffdichte erfolgt mittels Gaspyknometrie. Es wird dabei das in der Norm DIN 66137-2 empfohlene Messgas Helium verwendet [DIN04]. Das Messverfahren basiert auf dem Prinzip der Gasverdrängung, wobei das Feststoffvolumen der Probe das entsprechende Gasvolumen verdrängt, Porenräume jedoch mit dem Gas gefüllt werden. Das Pyknometer AccuPyc 1340 (Micromeritics GmbH) besteht dazu aus zwei Probenkammern, die jeweils mit einem Druckaufnehmer versehen und mit einem Absperrventil verbunden sind (Abb. 3.21).

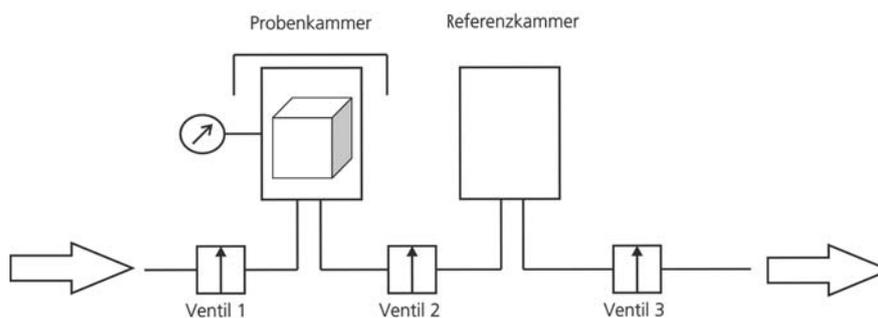


Abb. 3.21: Skizzierter Aufbau des Heliumpyknometers

Für die Messung wird die Probe in die Probenkammer eingelegt, die Kammer verschlossen und bis zu einem definierten Druck p_1 mit Gas gefüllt. Die zweite Kammer verbleibt bei Umgebungsdruck p_a . Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes können für die Proben- bzw. Referenzkammer folgende Gleichungen aufstellen werden [Mic07]:

$$p_1 \cdot (V_{PK} - V_P) = n_{PK} \cdot R \cdot T_a \quad (3.10)$$

$$p_a \cdot V_{RK} = n_{RK} \cdot R \cdot T_a \quad (3.11)$$



Mit

V_{PK}	=	Volumen der Probenkammer
V_P	=	Probenvolumen
V_{RK}	=	Volumen der Referenzkammer
p_a	=	Umgebungsdruck
p_1	=	Definierter Druck
n_{PK}	=	Stoffmenge des Gases in der Probenkammer
n_{RK}	=	Stoffmenge des Gases in der Referenzkammer
R	=	Allgemeine Gaskonstante, $8.314\ 4621\ Jmol^{-1}K^{-1}$
T_a	=	Umgebungstemperatur

Nach Erreichen des Druckes p_1 wird das Ventil 2 zwischen beiden Kammern geöffnet. Der sich isotherm einstellende Gleichgewichtsdruck p_2 wird ermittelt, und es gilt Gleichung 3.12. [Mic07]

$$p_2(V_{PK} - V_P + V_{RK}) = n_{PK}RT_a + n_{RK}RT_a \quad (3.12)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 3.10 und 3.11 in Gleichung 3.12 wird das Probenvolumen V_P berechnet (Gleichung 3.13). Durch die Eingabe des Gewichts bestimmt das Pyknometer automatisch die Probendichte (Gleichung 3.14). Bei diesem Verfahren zählt die offene Porosität nicht zum Material. [Mic07]

$$V_P = V_{PK} - \frac{V_{PK}}{\left(\frac{p_1 - p_a}{p_2 - p_a}\right) - 1} \quad (3.13)$$

$$\rho_P = \frac{m_P}{V_P} \quad (3.14)$$

3.4.4 Dilatometrie

Die Dilatometrie ist eine thermoanalytische Methode die Dimensionsänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen. Die Probe wird in einem Probenhalter mit einem Fühlstempel eingespannt (Abb. 3.22). Der Fühlstempel überträgt die Längenausdehnung der zu messenden Probe an ein präzises Wegaufnahmesystem, welches die Dimensionsänderung in Abhängigkeit der Temperatur aufzeichnet. Neben der Probe befindet sich zusätzlich Bereiche des Probenhalters sowie des Fühlstempels im Ofenraum und unterliegen ebenfalls der thermischen Ausdehnung. Dieser Effekt wird durch Korrekturmessungen mit Kalibrierkörpern mit bekannten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus der eigentlichen Messung herausgerechnet. [NET12]

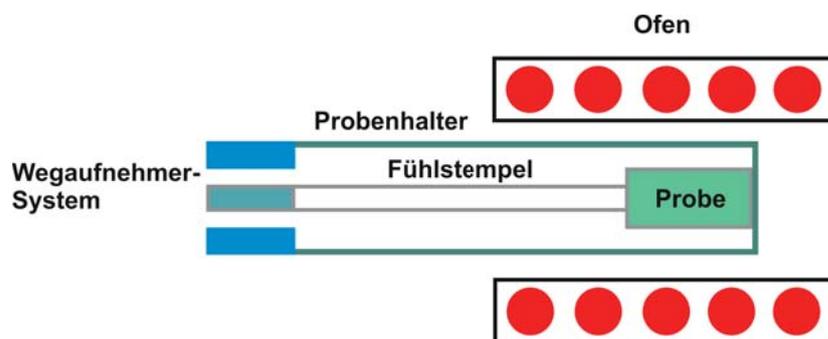


Abb. 3.22: Prinzipskizze eines Schustangen-Dilatometers (nach [NET12])



Die Versuche werden an dem Schubstangen-Dilatometer DIL 402E der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH des Lehrstuhls Keramische Werkstoffe (Universität Bayreuth) durchgeführt. Das Temperaturprogramm sieht eine Aufheizkurve mit 5 K/min bis 1000 °C vor. Nach dem ersten Aufheizen und Abkühlen der Probe werden die Proben erneut aufgeheizt um das thermische Ausdehnungsverhalten von pyrolysierten Proben zu untersuchen.

3.5 Mechanische Prüfung

3.5.1 Einzelfaserzugversuch

Für die faserkeramische Armierung von heißdampf führenden Stahlrohren sind hochfeste Fasern notwendig, um der Ausdehnung des Stahlrohres entgegenwirken zu können (siehe Kapitel 1.2). Die Ermittlung der Einzelfaserzugfestigkeit der zu charakterisierenden Fasertypen erfolgt entsprechend der amerikanischen Norm ASTM D 3379 (Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials) [Ame89]. Es kommt dafür die statische Universalprüfmaschine Inspekt mini (Abb. 3.23) der Firma Hegewald & Peschke Meß- und Prüftechnik GmbH (Nossen) zum Einsatz. Diese wird für die Einzelfaserzugversuche mit einer 20 N-Kraftmesszelle versehen.

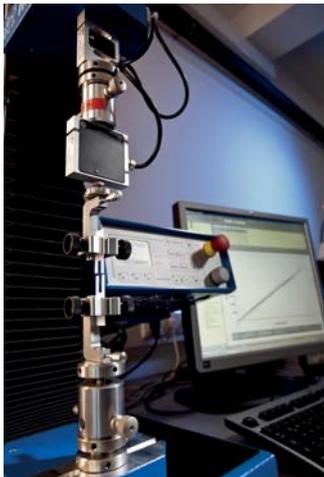


Abb. 3.23: Universalprüfmaschine Inspekt mini mit eingespannten prüfbereiten Papierrahmen

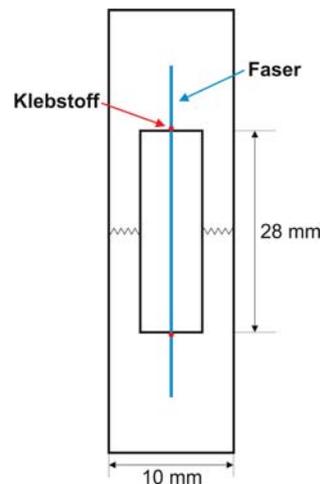


Abb. 3.24: Papierrahmen zum Einkleben des Faserfilamentes

Die Einzelfasern werden auf einen Papierrahmen (Abb. 3.24) mittels Sekundenkleber aufgeklebt. Der Abstand zwischen den Klebpunkten und somit die Einspannlänge der Faserfilamente beträgt 28 mm. Nach einer Aushärtezeit von drei Stunden wird der Papierrahmen kraftgerecht in die Spannklemmen der Universalprüfmaschine eingespannt. Dabei ist es wichtig, dass sich die Einzelfaser in der Kraftachse befindet. Anschließend kann mit einer feinen Schere auf beiden Seiten des Papierrahmens ein kleiner Keil herausgeschnitten werden. Die Zugprüfung erfolgt dabei mit einer Zuggeschwindigkeit von 0,1 mm/min, so dass der Faserbruch innerhalb einer Minute eintritt. Die Ergebnisse werden direkt von der Prüfsoftware LabMaster verarbeitet und ausgegeben.

Der für die Ermittlung der Zugfestigkeit notwendige Faserdurchmesser wird jeweils von zehn Filamenten mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) am Fraunhofer Institut für Silikatke-



ramik (Würzburg) ermittelt. Für die Berechnung wird der jeweilige Mittelwert herangezogen.

3.5.2 Bend Stress Relaxation Test

Zur Bestimmung des Kriechverhaltens von Filamenten wird der Bend Stress Relaxation (BSR)-Test nach Morscher [Mor92] verwendet. Diese Prüfung setzt polykristalline, isotrope Materialien voraus, bei denen der Kriechvorgang durch Korngrenzgleiten erfolgt. Die Aluminiumoxid- sowie Mullitfasern Nextel™ 610 bzw. 720 erfüllen diese Bedingung. Die SiO₂-Glasfaser Quartzel ist amorph und entspricht dementsprechend nicht der Vorgabe. Um sie jedoch qualitativ mit den beiden anderen Fasertypen zu vergleichen, wird auch diese entsprechend der Prüfung von Morscher getestet.

Ein Einzelfilament wird dabei zwischen einen Graphitzylinder mit bekanntem Durchmesser ($2R_0$) und einen Graphitblock gelegt (Abb. 3.25). Anschließend wird der Aufbau definiert thermisch ausgelagert. Für die Bestimmung des BSR-Parameters m (Gleichung 3.15) wird zu Beginn der Radius R_0 der Faserschleife und die bleibende Krümmung R_a nach der Auslagerung des Faserfilaments bestimmt.[Mor92]

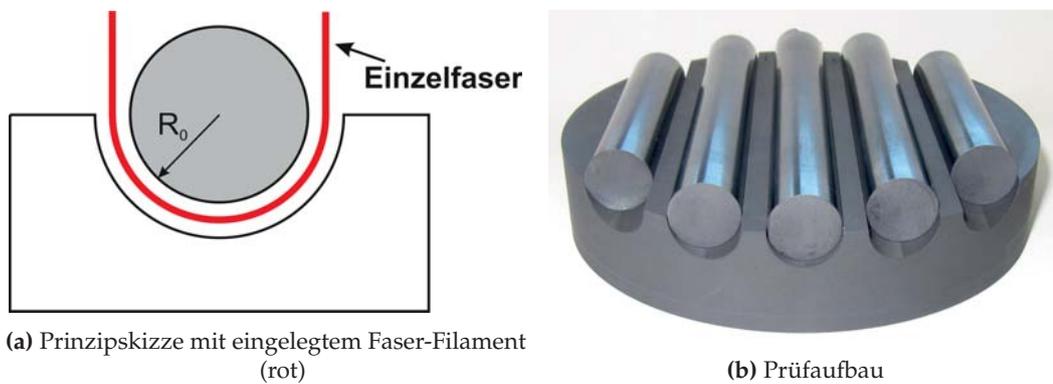


Abb. 3.25: Prinzipskizze (links) und der verwendete Prüfaufbau des Bend Stress Relaxation Test

$$m = 1 - \frac{R_0}{R_a} \quad (3.15)$$

In dieser Arbeit werden die Fasern bei drei unterschiedlichen Temperaturen (650 °C, 750 °C, 850 °C) jeweils für 30 Minuten in Stickstoffatmosphäre ausgelagert. Der Temperaturbereich deckt sowohl die maximal zulässige Herstellungstemperatur (700 °C) als auch höhere Temperaturen ab. Die Versuche von jeweils 10 Filamenten werden am Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung in Würzburg durchgeführt.

3.5.3 Biegeversuche zur Ermittlung der Biege- und Schubfestigkeiten

Die Ermittlung der Biege- und Schereigenschaften werden an der statischen Universalprüfmaschine Inspekt table (Hegewald & Peschke Prüf- und Meßtechnik GmbH, Nossen, Abb. 3.26) bestimmt. Durch den variablen Aufbau der Biegeeinrichtung können die Auflagerabstände entsprechend der Normen angepasst werden. Die 2 kN-Kraftmessdose reicht für die zu erwartenden Kräfte bis zum Versagen aus. Die Ermittlung der Biegefestigkeit (Gleichung 3.16) erfolgte entsprechend DIN EN 658-3 im Vierpunkt-Langbiegeversuche [DIN02]. Gemäß DIN



EN 658-5 wird durch Dreipunkt-Kurzbiegeversuche die interlaminare Scherfestigkeit nach Gleichung 3.17 ermittelt [DIN03].

$$\sigma_{B,APB} = \frac{3 F_{max}(L - L_i)}{2 b h^2} \quad (3.16)$$

$$ILSS_b = \frac{3 F_{max}}{4 b h} \quad (3.17)$$



Abb. 3.26: Statische Universalprüfmaschine Inspekt table der Firma Hegewald und Peschke Mess- und Prüftechnik GmbH

3.5.4 Zugversuch

Die Zugversuche der CMC-Proben werden ebenfalls an der Universalprüfmaschine Inspekt table (Fa. Hegewald & Peschke Prüf- und Meßtechnik GmbH, Nossen, Abb. 3.26) mit der 100 kN-Kraftmessdose durchgeführt. Als Spannwerkzeug werden die festverbauten Keilspannwerkzeuge verwendet. Die Zugproben werden mit Aluminium-Aufleimern (Stärke 2 mm) versehen um die Kraftübertragung zwischen Klemmbacken und Probe zu gewährleisten. Entsprechend [DIN99] erfolgt die Zugprüfung bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von 1 mm/min. Ein Ansatz-Extensometer erfasst die exakte Dehnung der Probe. Die Auswertung hinsichtlich Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit erfolgt mit der Software Labmaster.



3.5.5 Berstversuch

Neben den mechanischen Untersuchungen an plattenförmigen Proben (Kapitel 3.5.3 und 3.5.4) werden Rohrabschnitte durch das Aufbringen eines Innendruckes geprüft. Die Prüfkörper mit einem Innendurchmesser von 50 mm und einer Wandstärke von 2 mm werden mittels Nasswickeltechnologie gefertigt. Der Wickelwinkel beträgt 55° und 89° . Nach der Vernetzung und Pyrolyse werden Abschnitte mit einer Axiallänge von ca. 70 mm abgetrennt.

Der Prüfaufbau besteht aus zwei Stahlstempeln, einem Elastomerzylinder sowie dem zu prüfenden Rohrabschnitt (Abb. 3.27). Die Universalprüfmaschine Inspekt table (Fa. Hegewald & Peschke Prüf- und Meßtechnik GmbH, Nossen, Abb. 3.26) verfährt die Stahlstempel zueinander und bringt somit eine Druckbelastung auf das Elastomer auf, welches durch die Querkontraktion sich radial ausdehnt. Dadurch baut sich ein Innendruck innerhalb des Rohrabschnittes auf. Die resultierende Umfangsspannung kann nach Gleichung 3.18 berechnet werden. Die vollständige Herleitung ist in Anhang D zu finden.

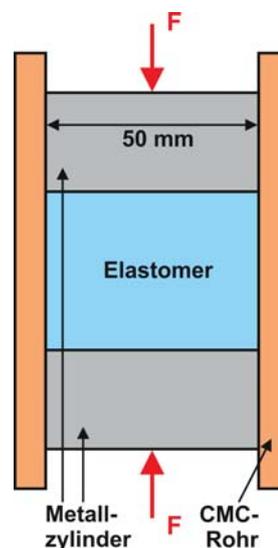


Abb. 3.27: Prüfaufbau des Innendruck-Versuches für Rohrabschnitte

$$\sigma_t = \frac{p_i \cdot d_i}{2 \cdot \frac{d_a - d_i}{2}} \quad (3.18)$$

3.6 Mechanisch-thermischer Test der Metall-Keramik-Hybridrohre

Im Rahmen des BMBF-Projektes "Compound-Rohres" werden Metall-Keramik-Hybridrohre thermomechanisch geprüft. Der metallische Grundkörper (Abb. 3.28) besteht aus bainitischen Stahl T24. Die Geometrie des Grundkörpers ist so gewählt, dass die größten Belastungen innerhalb des Bereiches mit dem reduzierten Außendurchmesser auftreten. Dort beträgt die Wandstärke des Metallkörpers 2 mm.

Für die thermomechanische Prüfung, die beim Projektpartner Materialprüfanstalt Stuttgart stattfindet, werden die hergestellten Metall-Keramik-Hybridrohre in einem Ofen bei 600°C mit Innendruck (35 MPa) beaufschlagt. Die Parameter weichen von den späteren Einsatzparametern ab, wurden jedoch so gewählt, dass die resultierende Belastung deutlich über der zu erwartenden Belastung liegt. Dadurch kann innerhalb von einigen Tausend Stunden die



Abb. 3.28: Metallischer Prüfkörper für thermomechanische Tests des Metall-Keramik-Hybridrohrs

spätere Anwendungsdauer von mehreren Hunderttausend Betriebsstunden nachgestellt werden.

In regelmäßigen Intervallen werden die Rohre zur Kontrolle mechanisch entlastet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Änderung des Umfanges wird durch Messung des Außendurchmessers berechnet. Neben der visuellen Kontrolle werden Computer-Tomographie-Untersuchungen (Kapitel 3.7) am Fraunhofer Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau durchgeführt um innere Beschädigungen und/oder Veränderungen der Faserkeramik frühzeitig zu detektieren.

3.7 Computer-Tomographie

Die Computer-Tomographie (CT) ist ein zerstörungsfreies Prüfverfahren, bei dem ein dreidimensionales Modell des Messobjektes erzeugt wird. Das Messobjekt wird auf einem drehbaren Manipulator befestigt, welcher sich zwischen der Röntgenröhre und dem Detektor befindet. Bei jeder CT-Messung werden etliche Röntgenaufnahmen mit unterschiedlichen Drehwinkeln des Messobjektes aufgenommen. Das Messobjekt muss dabei jeweils vollständig im Kegelstrahl auf dem Detektor abgebildet werden. Im Anschluss an die zweidimensionalen Röntgenaufnahmen berechnet ein Algorithmus durch Rückprojektion das dreidimensionale Volumenmodell des Messobjektes [Dan03]. Dabei wird bei jeder zweidimensionalen Röntgenaufnahme die am Detektor ermittelte Strahlungsintensität eines jeden Pixels auf den entsprechenden Strahlenweg durch das Messobjekt verteilt. Die jeweiligen Werte eines Voxels, der kleinsten auflösenden Volumeneinheit, werden addiert und das Volumenmodell dadurch rekonstruiert [Tur01].

Die CT-Anlage (Abb. 3.29) des Fraunhofer-Zentrums für Hochtemperatur-Leichtbau besteht wahlweise aus Transmissions- oder Direktstrahl-Röntgenröhre der Firma Viscom. Der Präzisionsmanipulator Y.CT Precision-Basis (Yxlon) ist in der horizontalen Ebene verfahrbar. Die Höhenanpassung erfolgt über die Ausrichtung der Röntgenröhre sowie des Detektors XRS 1621 AN3 (PerkinElmer). Die Auswertung der CT-Messung erfolgt mit der Software VG Studio Max 2.0 (Volume Graphics).

Die CT-Messungen der Metall-Keramik-Hybridrohre bestehen aus 1600 Einzelbildern mit einer Belichtungsdauer von je 499 ms und einer Mittelung aus je zwei Einzelbildern. Die Spannung der Röntgenröhre beträgt 150 kV und der Röhrenstrom 200 μ A. Es wird eine Voxelgröße von ca. 25 μ m erreicht. Um die auftretende Streustrahlung des metallischen Innenkörpers zu reduzieren, wird ein Blei-Lamellenfilter zwischen Probe und Detektor verwendet [Süß11].

Die Grauwerte der CT-Aufnahmen entsprechen der Röntgenabsorptionsfähigkeit des durchstrahlten Werkstoffes. Dabei entspricht schwarz keiner Absorption, z. B. Luft, und weiß einer

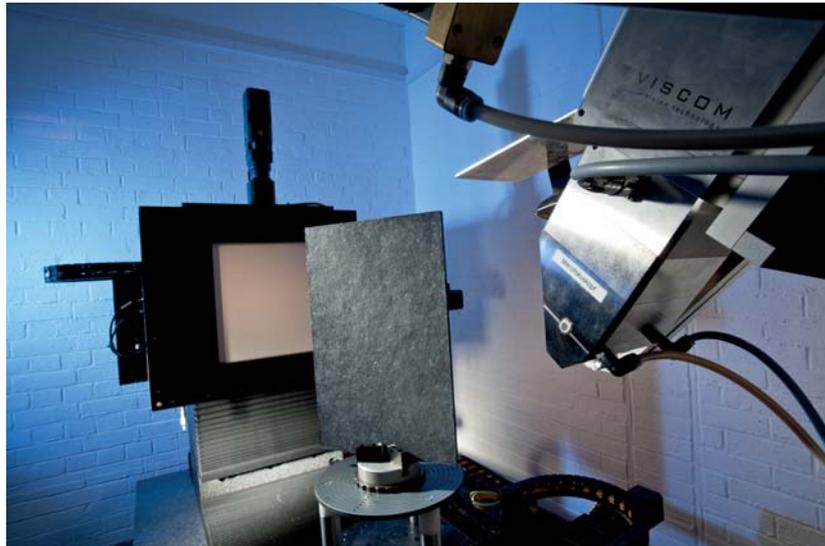


Abb. 3.29: Mikrofokus-Computer-Tomograph am Fraunhofer Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau

starken Schwächung des Röntgenstrahls. In Abb. 3.30 ist eine Schnittebene eines CT-Modells von einem Metall-Keramik-Prüfkörper dargestellt. Die außen aufgebrachte CMC-Armierung wird dunkelgrau abgebildet. Die schwarzen Bereiche innerhalb des CMC-Werkstoffes entsprechen Delaminationen, in denen sich Luft befindet. Der sich anschließende sehr helle Bereich ist der Liner aus bainitischem Stahl. Durch die sehr hohe Röntgenabsorption erscheint dieser Abschnitt sehr hell. Im Liner befindet sich ein weiterer Metall-Körper, der das Hohlvolumen verringert. Der Luftspalt zwischen diesen beiden Metall-Körpern wird nicht wie zu erwarten schwarz dargestellt, da der Röntgenstrahl durch die umgebenden Werkstoffe bereits stark geschwächt ist.

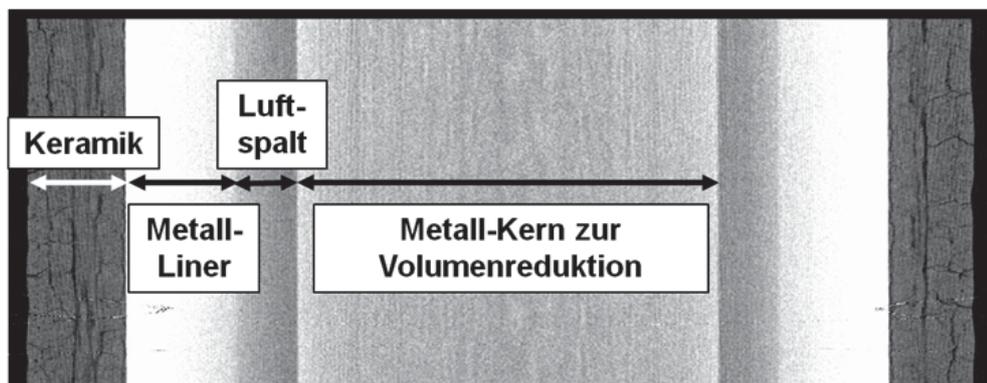


Abb. 3.30: Zuordnung der Bestandteile des Metall-Keramik-Hybridrohres zu den Grauwerten der CT-Aufnahmen

Die regelmäßigen CT-Messungen werden zur Überwachung der faserverstärkten Armierung der metallischen Grundkörper genutzt. Durch die zerstörungsfreie Prüfmethode können Schäden und/oder Veränderungen detektiert werden, die von außen visuell nicht sichtbar sind. Dadurch wäre eine frühzeitige Zersetzung, also eine Zunahme der Porosität, der CMC-Armierung erkennbar und würde zum Ausschluss des gewählten Werkstoffsystems führen. Aufgrund der erzielten Auflösung (ca. 25 μm) können die Einzelfasern (\varnothing 10 – 12 μm) nicht aufgelöst werden.



4 Ergebnisse und Diskussion

Im nachfolgenden Kapitel werden zuerst die Ergebnisse der FEM-Simulationen dargestellt und anschließend diskutiert. Die experimentellen Arbeiten gliedern sich in separaten Faser- bzw. Matrix-Untersuchungen. Darauf basierend werden Composite entwickelt und charakterisiert. Den Abschluss bilden Prüfstandsversuche hinsichtlich der Kriechbeständigkeit der hergestellten Metall-Keramik-Hybridrohre. Nach der Darstellung der erzielten Ergebnisse werden diese jeweils am Ende der einzelnen Kapitel entsprechend der Zielsetzungen aus Kapitel 1.2 diskutiert.

Aus den FEM-Simulationen ergeben sich generelle Hinweise auf die Art der keramischen Armierung. Die Faser- bzw. Matrixuntersuchungen überprüfen die eingesetzten Werkstoffe auf ihre generelle Eignung. Die Festigkeitswerte der CMC-Verbundwerkstoffe sind notwendig, um abschließend ein Werkstoffsystem für den Einsatz im prototypischen Metall-Keramik-Hybridrohr zu auswählen.

4.1 Konzeptionelle Auslegung mittels Finite Elemente Analyse

FEM-Simulationen zeigen nachfolgend den Einfluss verschiedener Material- und Bauteilparameter auf die resultierenden Radial- sowie Umfangsspannungen im Stahl-Grundkörper sowie der CMC-Armierung. Dabei sind die Geometrie sowie die Werkstoffkennwerte des Stahl-Grundkörpers immer konstant und es wird die Wandstärke, der Elastizitätsmodul, der thermische Ausdehnungskoeffizient der CMC-Armierung sowie die Spaltbreite zwischen dem Stahlrohr und der CMC-Armierung variiert (siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.3). Die Ergebnisse werden jeweils mit den Spannungswerten eines unverstärkten Stahlrohres (Kapitel 4.1.1) verglichen. Dadurch können gezielt die Einflüsse der jeweiligen Parameter auf das Spannungsniveau im Stahlrohr bzw. der CMC-Armierung identifiziert werden.

Ausgangspunkt für das Metall-Keramik-Hybridrohr ist ein Stahlrohr mit einer CMC-Armierung aus C/SiC. In der Grundkonfiguration weist die keramische Armierung die gleiche Wandstärke wie das Stahlrohr (Kapitel 4.1.2) auf. Die Materialkennwerte des C/SiC können Tabelle 3.2 entnommen werden. Sowohl für das unarmierte Stahlrohr als auch für die Grundkonfiguration des Metall-Keramik-Hybridrohres werden der reine mechanische bzw. thermische Belastungsfall (Lastfall A bzw. B) als auch die thermomechanische Beanspruchung (Lastfall C) untersucht (siehe Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.1) und erläutert. Für die Parameterstudien (Kapitel 4.1.3 bis 4.1.5) wird nur Lastfall C (thermomechanische Beanspruchung) betrachtet. Die abschließende Bewertung der FEM-Simulationen erfolgt in Kapitel 4.1.6.

4.1.1 Unarmiertes Stahlrohr

Die Referenzsimulation berechnet für ein unverstärktes Stahlrohr (T24, $r_i = 15$ mm, $r_a = 17$ mm, in Abb. 4.1 grau hinterlegt) die Radial- und Umfangsspannungen für die Lastfälle A bis C.

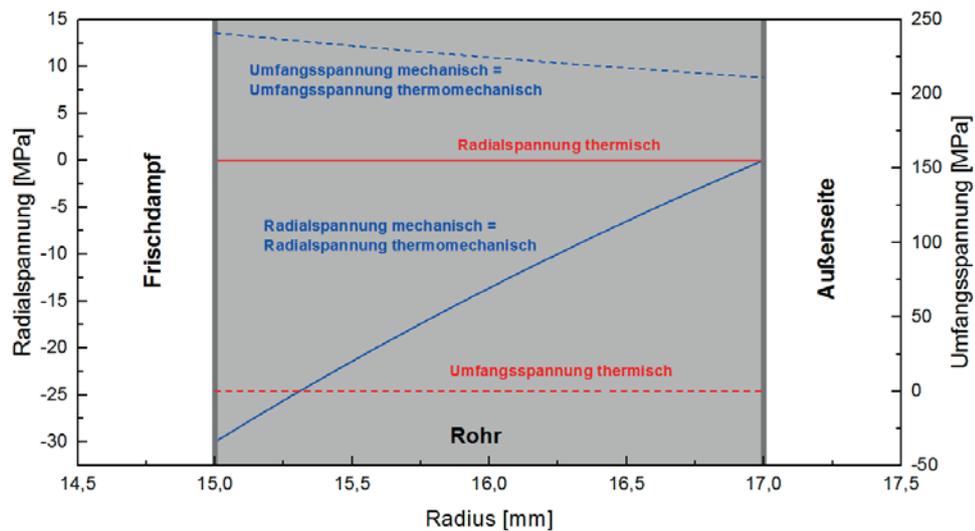


Abb. 4.1: Radial-(—) und Umfangsspannungen (- - -) über der Wandstärke des unarmierten Stahlrohres ($r_i = 15$ mm, $r_a = 17$ mm, grau hinterlegt)

Während der rein thermischen Belastung (700 °C, Lastfall B) treten weder Radial- noch Umfangsspannungen auf, da sich das Rohr ungehindert ausdehnen kann (Abb. 4.1, rot).

Die Spannung in radialer Richtung berechnet sich bei Lastfall A (Innendruckbelastung mit 30 MPa) entsprechend Gleichung 3.3 und entspricht auf der Stahlrohrinnenfläche exakt dem aufgetragenen Innendruck, da hier Kräftegleichgewicht herrschen muss. Auf der Außenseite ist durch die unbehinderte Ausdehnung keine Spannung in radialer Richtung zu verzeichnen. Die Umfangsspannung (Gleichung 3.4) beträgt auf der Innenseite 240 MPa und fällt über den Radius des Stahlrohres auf 211 MPa ab. Abb. 4.1 (blau) macht deutlich, dass die kombinierte Belastung aus Temperatur und Innendruck (Lastfall C) die gleichen Ergebnisse liefert, wie die reine mechanische Beanspruchung. Dies ist durch die Superposition der Ergebnisse erklärbar.

4.1.2 Metall-Keramik-Hybridrohr mit identischen Wandstärken des Stahlrohres und der CMC-Armierung

Die Grundkonfiguration des Metall-Keramik-Hybridrohres für die FEM-Simulationen besteht aus dem bereits oben verwendeten Stahlrohr und einer CMC-Armierung mit der identischen Wandstärke (2 mm). Alle nachfolgenden Variationen entsprechend Tabelle 3.3 (Kapitel 3.1.2) beziehen diese Grundsimulation mit ein.

In Abb. 4.2 sind die Spannungsverläufe über die Wandstärke für das Metall-Keramik-Hybridrohr zu sehen. Das Stahlrohr ist darin dunkelgrau, die CMC-Armierung hellgrau hinterlegt. Zwischen den beiden Rohren befindet sich kein Spalt, so dass an den Kontaktflächen ein Kräfte- und somit Spannungsgleichgewicht in radialer Richtung vorliegt.

Die Radialspannungen nehmen bei reiner Innendruck-Belastung (Lastfall A, 30 MPa, Abb. 4.2, schwarze Kurven) über die Wandstärke des Stahlrohres bis zur Kontaktfläche mit der CMC-Armierung von -30 MPa auf -10 MPa ab. In der CMC-Armierung gehen die Radialspannungen über die Wandstärke weiter bis auf 0 MPa zurück. Die Umfangsspannungen liegen sowohl im Stahl- als auch im CMC-Rohr als Zugspannungen vor und nehmen ebenfalls über die Wand-

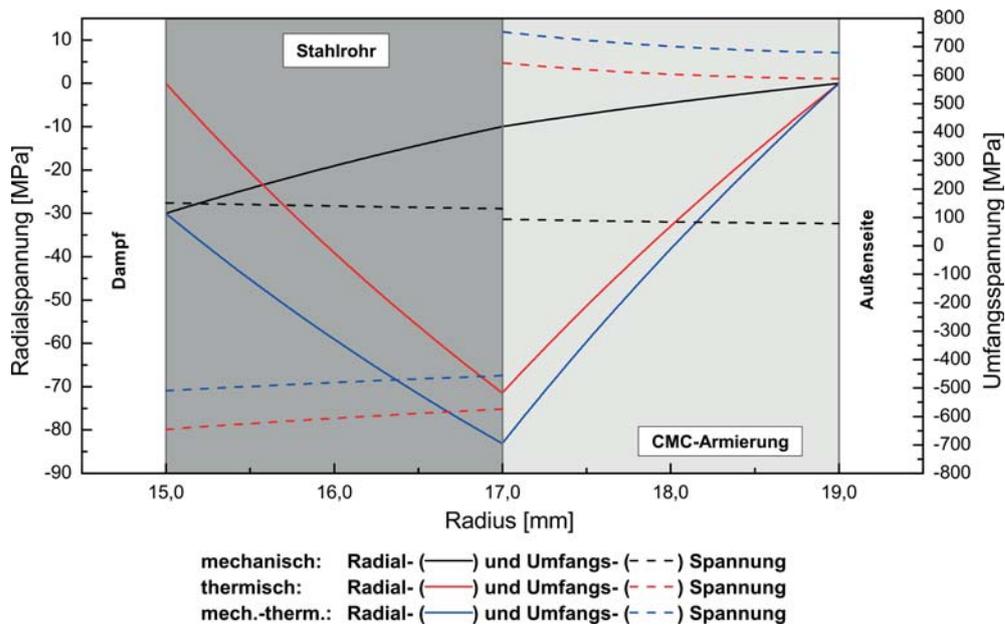


Abb. 4.2: Radial(—) und Umfangsspannungen (---) über der Wandstärke für den rein mechanischen (schwarz, A), thermischen (rot, B) und thermo-mechanischen (blau, C) Lastfall eines Metall-Keramik-Hybridrohres (Metall: dunkelgrau, CMC-Armierung: hellgrau, Wandstärke: je 2 mm)

stärken nach außen hin ab: im Stahlrohr von 151 auf 131 MPa und in der CMC-Armierung von 93 auf 78 MPa.

Das Aufheizen des Metall-Keramik-Hybridrohres auf 700 °C (Lastfall B, Abb. 4.2, rote Kurven) führt zu maximalen radialen Druckspannungen in der Kontaktfläche zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung von -71 MPa, wobei die freien Oberflächen jeweils radial spannungsfrei sind. Durch die behinderte Ausdehnung des Stahlrohres entstehen im Stahlrohr Druckspannungen in Umfangsrichtung (innen: -645 MPa, außen: -574 MPa) bzw. in der CMC-Armierung Zugspannungen (innen: 643 MPa, außen: 588 MPa).

Der Verlauf der Radialspannungen im thermomechanischen Lastfall C (300 bar, 700 °C) erfolgt von -30 MPa an der Stahlinnenseite zur maximalen Radialspannung an der Kontaktfläche Stahl – Keramik (-83 MPa) und baut sich bis zur Armierungaußenseite wieder komplett ab (Abb. 4.2, blaue Kurven). Die Umfangsspannungen im Stahlrohr sind geringer (innen: -510 MPa, außen: -457 MPa) als bei Lastfall B, da sich die Zugspannungen aus Lastfall A und die Druckspannungen aus Lastfall B überlagern. Dementsprechend sind die Umfangsspannungen in der CMC-Armierung bei Lastfall C (innen: 752 MPa, außen: 679 MPa) höher als beim rein thermischen Lastfall B, da hier jeweils Zugspannungen auftreten und sich gegenseitig verstärken.

4.1.3 Metall-Keramik-Hybridrohr mit variierender Wandstärke der CMC-Armierung

Der Einfluss verschiedener CMC-Wandstärken (1 mm, 2 mm, 4 mm) bei konstanter Wandstärke des Stahlrohres (2 mm) auf Radial- sowie Umfangsspannungen im Metall-Keramik-Hybridrohr ist in Abb. 4.3 bzw. 4.4 für den thermomechanischen Lastfall C dargestellt. Die Werte sind jeweils auf den betragsmäßigen Spannungswert an der Innenfläche des Stahlrohres im unarmierten Zustand (30 MPa bei den Radialspannungen bzw. 240 MPa bei Umfangsspan-



nungen) normiert. Positive Zahlenwerte entsprechen Zugspannungen, negative Druckspannungen.

Radialspannung

Durch das Kräftegleichgewicht sind die Radialspannungen unabhängig von der Wandstärke der CMC-Armierung auf der Stahlrohr-Innenseite betragsmäßig mit dem aufgebracht Innendruck identisch (Abb. 4.3). Die Außenfläche der CMC-Armierung bzw. des unarmierten Stahlrohres sind spannungsfrei, da sich jeweils die Oberfläche ohne Begrenzung frei ausdehnen kann. Auf der Außenseite des Stahlrohres und an der Innenseite der CMC-Armierung betragen die Radialspannungen bei identischer Wandstärke des Stahlrohres und der CMC-Armierung 277 % der Spannung auf der Innenseite des Stahlrohres.

Bei Halbierung der CMC-Wandstärke auf 1 mm reduziert sich die Radialspannung in den Kontaktflächen von 277 % auf 183 %. Die stärkere Behinderung der radialen Ausdehnung durch die doppelte Wandstärke (4 mm) der CMC-Armierung erhöht die Druckspannung auf 367 % an der Kontaktfläche Stahlrohr – CMC-Armierung.

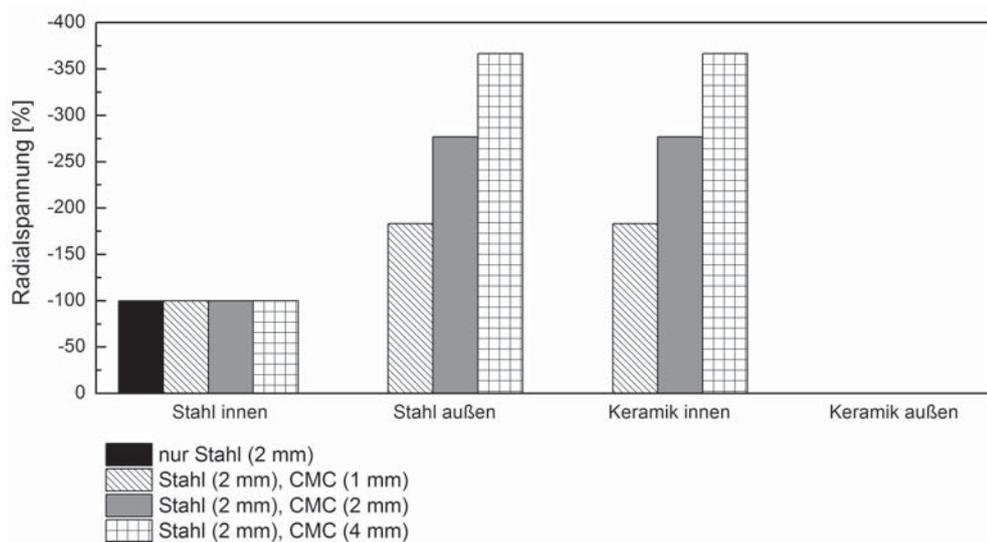


Abb. 4.3: Radialspannungen (100 % $\hat{=}$ 30 MPa) in Abhängigkeit von der Wandstärke der CMC-Armierung (1 mm, 2 mm bzw. 4 mm)

Umfangsspannung

Die Zugspannungen in Umfangsrichtung im unarmierten Stahlrohr (innen: 100 % $\hat{=}$ 240 MPa, außen: 87 %) werden während der thermomechanischen Belastung durch eine außen aufgebundene CMC-Armierung in Druckspannungen geändert (Abb. 4.4), da sich das Stahlrohr nicht frei ausdehnen kann. Bei einer im Vergleich zum Stahlrohr dünneren Wandstärke der CMC-Armierung (1 mm) treten im Stahlrohr nun Druckspannungen auf. Diese betragen an der Innenseite 105 % des Referenzwertes bzw. an der Außenseite des Stahlrohres 95 %.

Die CMC-Armierung wird bei thermomechanischer Belastung im Metall-Keramik-Hybridrohr auf Zug belastet (innen: 398 %, außen: 380 %). Bei identischer Wandstärke des CMC-Rohres zum Stahlrohr steigen die Druckspannungen in Umfangsrichtung im Stahlrohr auf 212 % innen bzw. 190 % auf der Außenseite an.

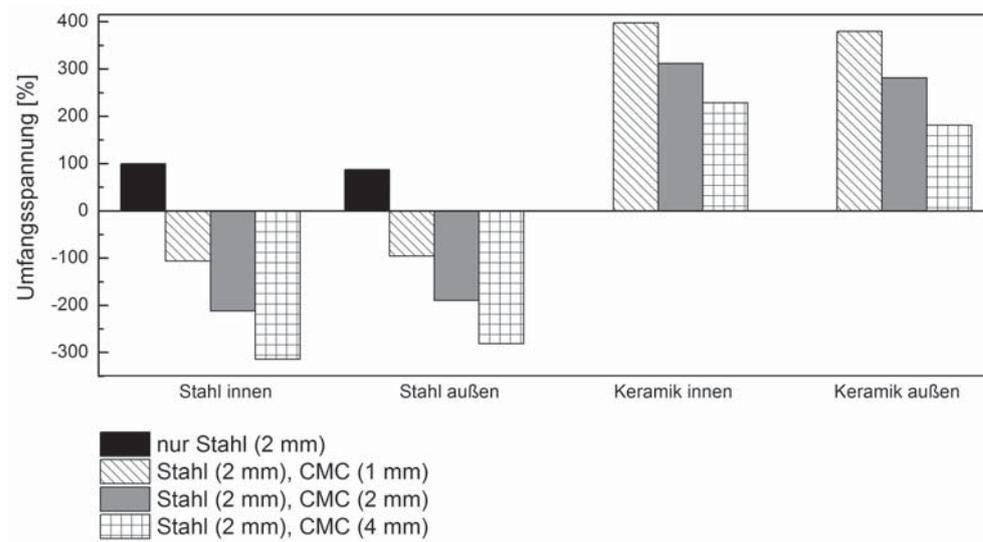


Abb. 4.4: Umfangsspannungen des Metall-Keramik-Hybridrohres ($100\% \triangleq 240\text{ MPa}$) in Abhängigkeit von der Wandstärke der CMC-Armierung (1 mm, 2 mm bzw. 4 mm)

Dieser Effekt verstärkt sich bei Verdopplung der Wandstärke der CMC-Armierung: Das Stahlrohr wird noch stärker auf Druck beansprucht (innen: -314 %, außen: -281 %) und die faserverstärkte Keramik erfährt Zugspannungen von 229 % (innen) bzw. 181 % auf der Außenseite.

4.1.4 Metall-Keramik-Hybridrohr mit variierenden Werkstoffkennwerten der CMC-Armierung

Für den thermomechanischen Lastfall C des Metall-Keramik-Hybridrohres wird der Einfluss der CMC-Materialparameter Elastizitätsmodul (E-Modul) E_{\parallel} bzw. E_{\perp} und thermischer Ausdehnungskoeffizient α mittels FEM-Analysen untersucht. Wie in Abschnitt 4.1.3 werden die Ergebnisse jeweils auf den Spannungswert der Stahlinnenseite des unarmierten Stahlrohres normiert (30 MPa bei den Radialspannungen bzw. 240 MPa bei Umfangsspannungen). Vergleichswerte liefern sowohl das unarmierte Stahlrohr (Kapitel 4.1.1) als auch das Metall-Keramik-Hybridrohr mit identischen Wandstärken des Stahlrohres und der CMC-Armierung (Kapitel 4.1.2).

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Um den Einfluss des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α zu verdeutlichen, wird dieser von $1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Modellwerkstoff C/SiC) auf $7,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (OFC) erhöht. Durch den größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird die radiale Ausdehnung des Stahlrohres weniger stark behindert. Die Radialspannung nimmt folglich an der Kontaktfläche von 270 % (Modellwerkstoff) auf 153 % (OFC) ab (Abb. 4.5). Die Umfangsspannungen (Abb. 4.6) betragen im Stahlrohr anstelle von -211 % (Innenseite) und -190 % (Außenseite) nur -71 % bzw. -64 %. Die Zugspannungen in Umfangsrichtung in der CMC-Armierung betragen noch 180 % (Innenseite) und 146 % (Außenseite).

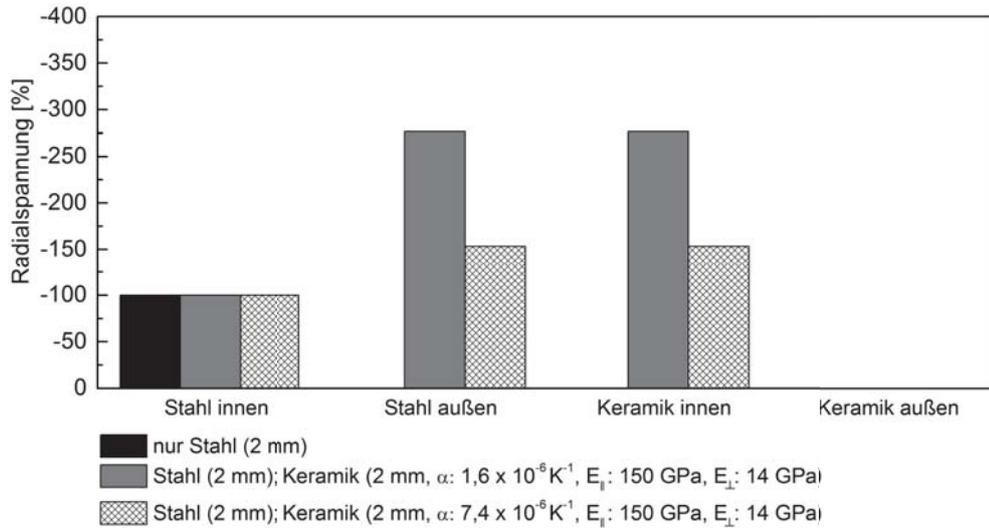


Abb. 4.5: Radialspannung (100 % $\hat{=}$ 30 MPa) in Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der CMC-Armierung

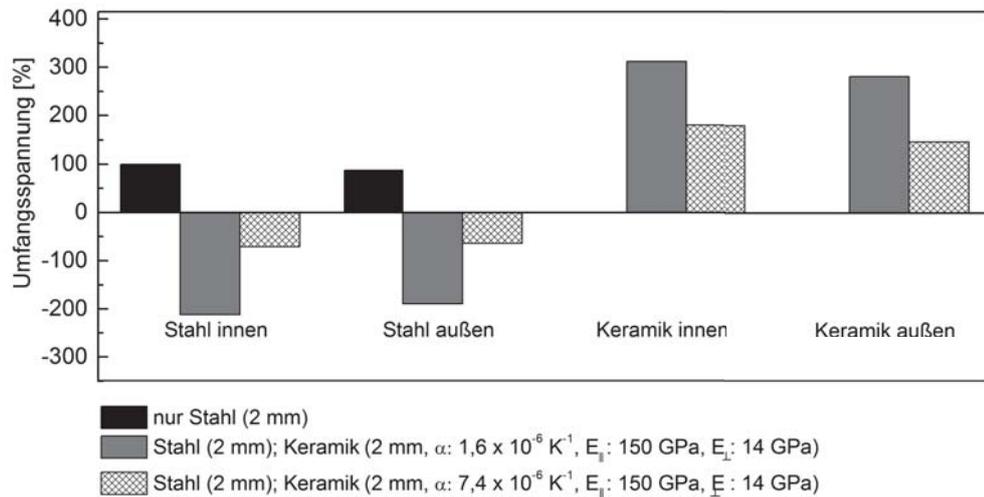


Abb. 4.6: Umfangsspannung (100 % $\hat{=}$ 240 MPa) in Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der CMC-Armierung

Elastizitätsmodul

Die Abhängigkeit der Radialspannungen vom E-Modul der CMC-Armierung wird in Abb. 4.7 dem unverstärkten Stahlrohr gegenübergestellt. Bei der Hälfte der bisher angenommenen Steifigkeitskennwerte ($E_{\parallel}: 75 \text{ GPa}$, $E_{\perp}: 7 \text{ GPa}$) reduzieren sich die radialen Druckspannungen an der Stahlrohraußenseite sowie der Innenseite der CMC-Armierung auf 180% des Referenzwertes (Radialspannung des unverstärkten Stahlrohres auf der Innenseite). Eine Erhöhung der E-Moduli auf 187, GPa (E_{\parallel}) bzw. 17,5 GPa (E_{\perp}) führt zu einer Radialspannung von 313% im Vergleich zur Außenseite des Stahlrohres.

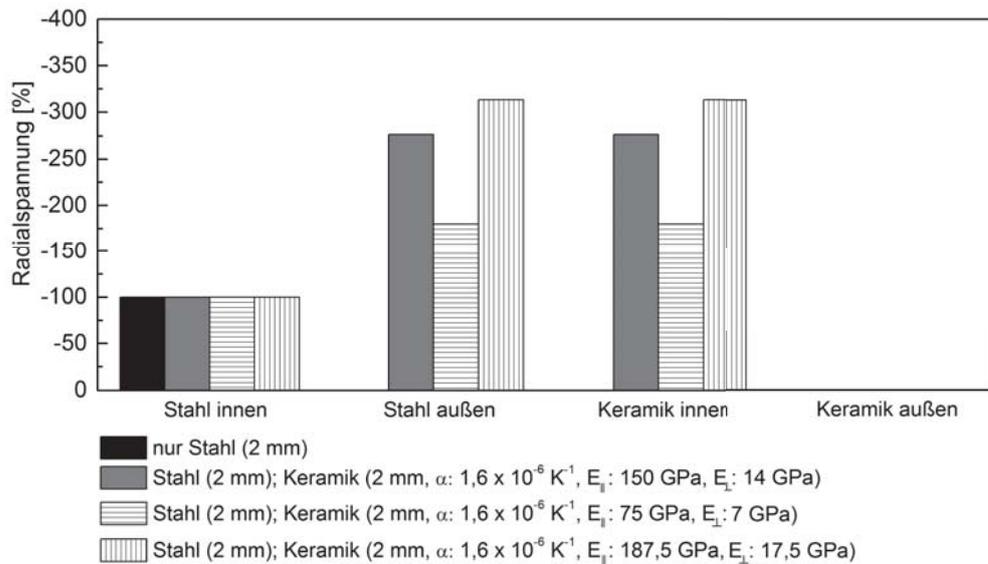


Abb. 4.7: Radialspannung (100 % $\hat{=}$ 30 MPa) in Abhängigkeit der E-Moduli E_{\parallel} bzw. E_{\perp} der CMC-Armierung

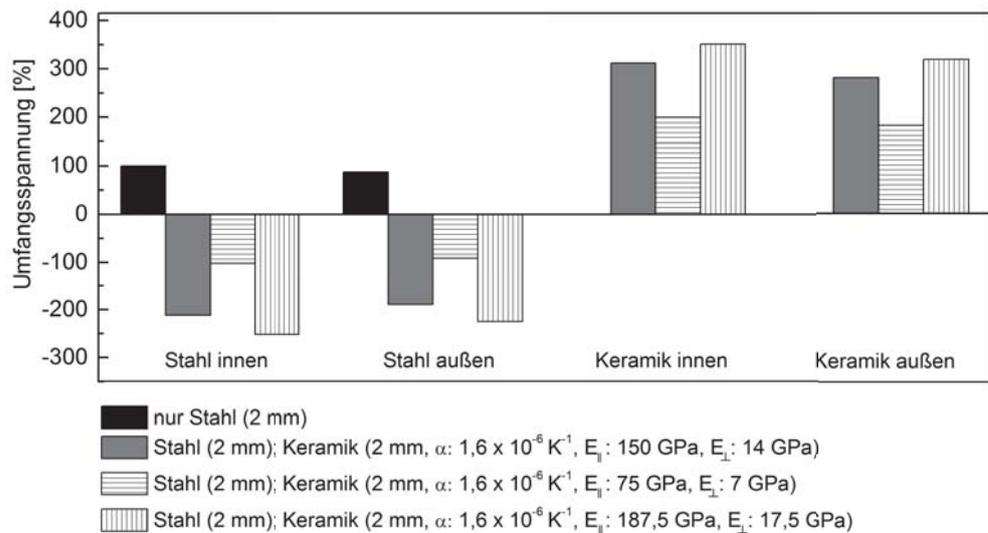


Abb. 4.8: Umfangsspannung (100 % $\hat{=}$ 240 MPa) in Abhängigkeit der E-Moduli E_{\parallel} bzw. E_{\perp} der CMC-Armierung

Im Vergleich zum Hybridrohr mit gleicher Wandstärke des Stahlrohres sowie der CMC-Armierung liegen bei den halbierten E-Moduli der CMC-Armierung betragsmäßig kleinere Umfangsspannungen vor (Abb. 4.8), das heißt auf der Stahlrohr-Innenseite -102 %, Stahlrohr-Außenseite -91 %, Innenseite der CMC-Armierung 199 % und auf der Außenseite der CMC-Armierung 183 %. Dahingegen führt eine Erhöhung der Steifigkeitswerte ($E_{\parallel}: 187,5 \text{ GPa}$, $E_{\perp}: 17,5 \text{ GPa}$) zu erhöhten Druckspannungen im Stahlrohr (innen -252 %, außen -225 %) und höheren Zugspannungen in der CMC-Armierung (innen 351 %, außen 320 %).



4.1.5 Metall-Keramik-Hybridrohr mit variierender Spaltbreite zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung

Neben der reinen Geometrie (Wandstärke) und der Werkstoffparameter (α , E_{\parallel} , E_{\perp}) der CMC-Armierung beeinflusst ein Spalt zwischen dem Stahlrohr und der CMC-Armierung, der bereits vor der Beanspruchung vorliegt, die Spannungen im Stahlrohr sowie der CMC-Armierung. Um dies zu verdeutlichen wurden transiente Berechnungen durchgeführt, die das zeitverzögerte Anlegen des Stahlrohres an die CMC-Armierung berücksichtigen. Der Innendruck (30 MPa) und die Temperatur (700 °C) werden dabei gleichzeitig als Rampe über eine Zeit von 3600 Sekunden aufgebracht. Anschließend (ab Zeitpunkt 3600 s) liegen die Lasten statisch an, so dass sich ein Gleichgewichtszustand einstellt.

Abb. 4.9 gibt den zeitlichen Verlauf der Radialspannungen der Metall-Keramik-Hybridrohre wieder. Die anliegenden Spannungen auf der Metallrohr-Innenseite sowie der Außenseite der CMC-Armierung sind jeweils von der Parametervariation unabhängig, da sich die Randbedingungen auf diesen Flächen nicht ändern. Ohne anfänglichen Spalt zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung wächst die Radialspannung proportional mit der Belastung an. Je nach Größe des Spaltes kann sich das Stahlrohr zunächst unbehindert ausdehnen. Entsprechend der ursprünglichen Spaltbreite steigen die Radialspannungen im Bauteil zeitversetzt an. Zu Beginn der statischen Belastung nehmen die Radialspannungen bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes nur noch geringfügig zu.

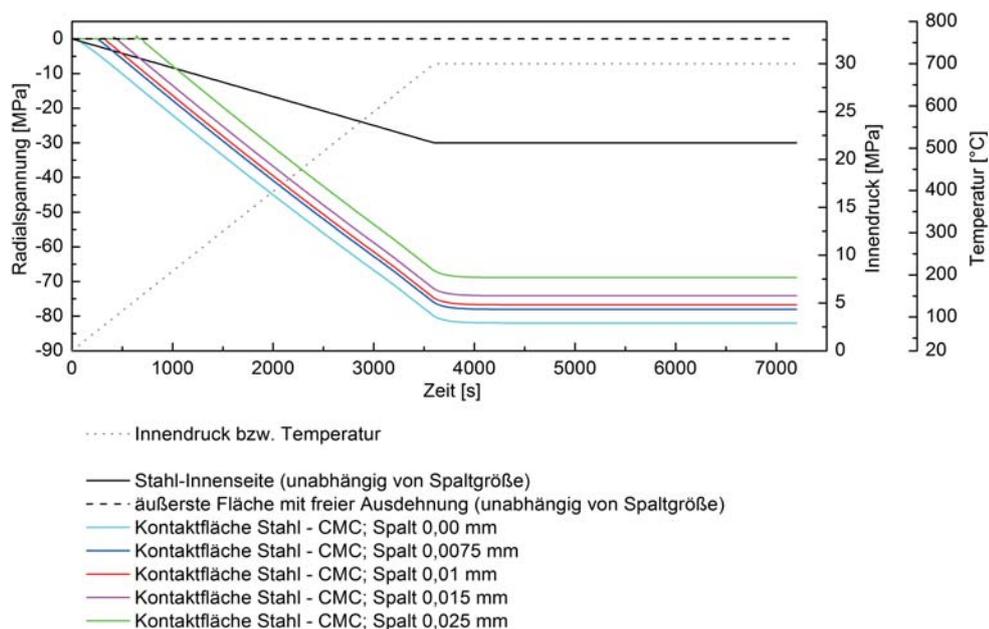


Abb. 4.9: Zeitabhängige Darstellung der Radialspannung im Metall-Keramik-Hybridrohr in Abhängigkeit des Spaltabstandes zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung

Die maximal resultierenden Radialspannungen im Gleichgewichtszustand nehmen mit zunehmender Spaltbreite ab (Abb. 4.10). Durch die zunächst unbehinderte thermische Ausdehnung des Stahlrohres und dem folglich späteren Kontakt Stahl – CMC werden bereits Anteile der aufgebrachten Belastung abgebaut. Der gleiche Effekt sorgt auch für abnehmende Umfangsspannungen mit zunehmendem Spaltabstand zu Beginn der Belastung (Abb. 4.11).

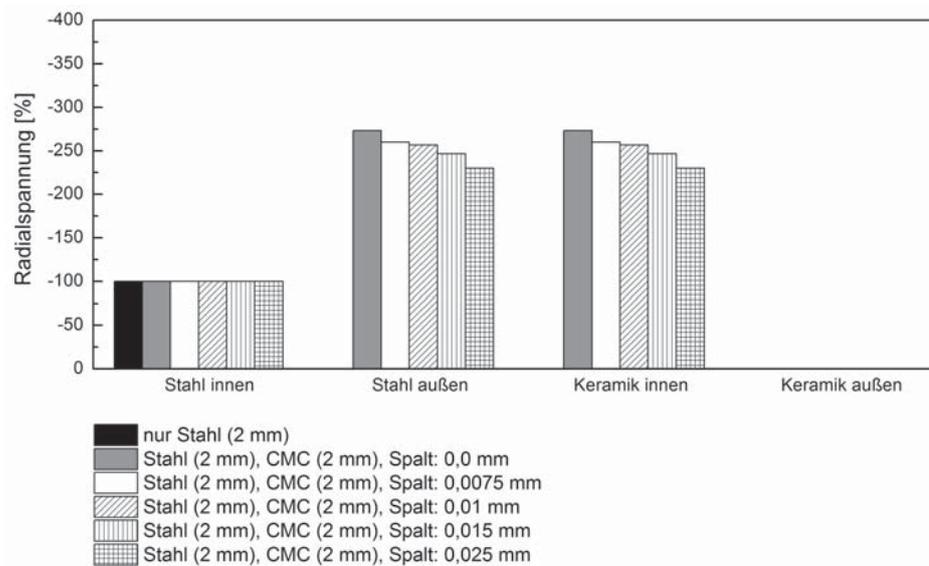


Abb. 4.10: Radialspannung ($100\% \hat{=} 30 \text{ MPa}$) im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Spaltbreite zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung (gleiche Wandstärke wie Stahlrohr)

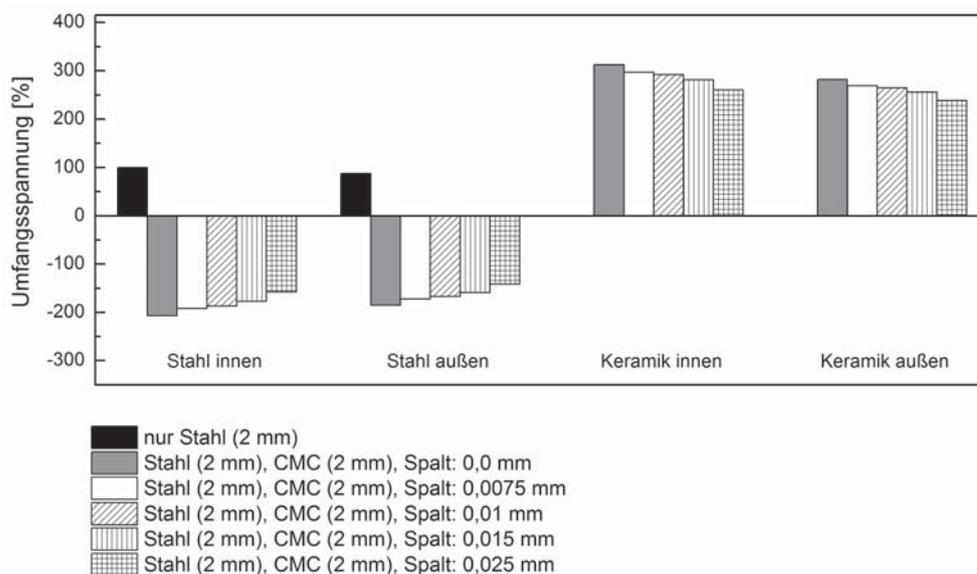


Abb. 4.11: Umfangsspannung ($100\% \hat{=} 240 \text{ MPa}$) im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Spaltbreite zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung (gleiche Wandstärke wie Stahlrohr)

4.1.6 Diskussion der FEM-Simulationen

Ziel der FEM-Simulationen war es, Parameter des Metall-Keramik-Hybridrohres mit Hinblick auf eine Reduzierung der Zugspannungen im Stahlrohr zu untersuchen. Dies ist zwingend erforderlich, um das tertiäre Kriechen des Stahls zu unterdrücken bzw. hinauszuzögern und dadurch die Lebensdauer der Rohrleitungen, beispielsweise im Kraftwerk, zu erhöhen. Durch jegliche Art einer Armierung wird die radiale Ausdehnung des Stahlrohres verringert und es treten im Stahlrohr Druckspannungen in radialer Richtung auf. Die Zugspannungen in Umfangsrichtung, die ohne Armierung im Stahlrohr vorliegen, wandeln sich durch das Aufbringen der CMC-Armierung in Druckspannungen um.



Durch die Simulationen können die Auswirkungen der untersuchten Geometrie- und Materialparameter auf die resultierenden Spannungen aufgezeigt werden. Aus diesen Erkenntnissen lassen sich Hinweise für die experimentelle Durchführung der CMC-Armierung ableiten.

Die Radial- und Umfangsspannungen im Stahlrohr sind umso geringer, je dünner die aufgebraute CMC-Armierung ist, da die radiale Ausdehnung des Stahlrohres weniger behindert wird. Auch ein geringerer Elastizitätsmodul der CMC-Armierung führt zu geringeren Radial- und Umfangsspannungen im Stahlrohr. Nähert sich der thermische Ausdehnungskoeffizient des CMC-Werkstoffes dem Stahl an, so resultieren daraus geringere Unterschiede in der thermischen Ausdehnung, welches wiederum zu geringeren Radial- und Umfangsspannungen im Stahlrohr führt. Kann bereits vor der thermomechanischen Belastung ein geringfügiger Spalt zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung realisiert werden, so wird die radiale Ausdehnung des Stahlrohres weniger behindert und das Spannungsniveau ist geringer als ohne Spalt.

In der CMC-Armierung eines Metall-Keramik-Hybridrohres mit dickerer CMC-Armierung im Vergleich zum Stahlrohr treten höhere Radialspannung auf, als bei gleicher Wandstärke. Die stärkere Armierung behindert die radiale Ausdehnung des Stahlrohres verstärkt und daraus resultieren höhere Spannungen in der Armierung. Die Umfangsspannungen innerhalb der CMC-Armierung sind jedoch in diesem Fall geringer, da das Stahlrohr sich weniger stark ausdehnt.

Der größere thermische Ausdehnungskoeffizient des CMC-Werkstoffes führt zu einem kleineren Mismatch zwischen den beiden Werkstofftypen und folglich kleineren thermischen Spannungen. Dadurch fallen die Radial- sowie Umfangsspannung beim OFC-Werkstoff im Vergleich zu C/SiC ab. Mit steigendem Elastizitätsmodul der CMC-Armierung nimmt die Behinderung der Ausdehnung des Stahlrohres zu. Dementsprechend steigen innerhalb der CMC-Armierung die Radial- und Umfangsspannungen an.

Bei Realisierung eines Spaltes vor der Belastung zwischen Stahlrohr und CMC-Armierung kann sich das Stahlrohr anfangs frei ausdehnen, bis es zu dem Kontakt mit der CMC-Armierung kommt. Dadurch baut sich bereits ein Teil der auftretenden Spannung ab und die Radial- sowie Umfangsspannungen in der CMC-Armierung werden reduziert.

Durch die FEM-Simulationen lassen sich einige Rückschlüsse für die experimentelle Entwicklung des CMC-Werkstoffes für die Armierung ziehen. Je größer der thermische Ausdehnungskoeffizient bzw. geringer der Elastizitätsmodul der faserverstärkten Keramik ist, desto geringer sind die Radial- und Umfangsspannungen innerhalb des Stahlrohres sowie der CMC-Armierung. Für die konzeptionelle Auslegung des Metall-Keramik-Hybridrohres ist es von Vorteil, wenn die Armierung dicker als das darunter liegende Stahlrohr ist und ein Spalt zwischen die beiden Bauteile realisiert werden kann. Durch die höhere Wandstärke der CMC-Armierung kommt es zu höheren radialen Druckspannungen, die jedoch für das tertiäre Kriechen weniger schädlich sind als die Zugspannungen im nicht-armierten Zustand.



4.2 Faseruntersuchungen

Für die zu entwickelnde CMC-Armierung sind an Luft stabile Verstärkungsfasern notwendig. Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Charakterisierung von der Al_2O_3 -Faser Nextel™ 610 (3M), Mullit-Faser Nextel™ 720 (3M) und der SiO_2 -Glasfaser Quartzel (Saint-Gobain Quartz) vorgestellt. Die Untersuchungen gliedern sich in thermogravimetrische Analysen zur Prüfung der Temperaturbeständigkeit (Kapitel 4.2.1), Einzelfaserzugversuche zur Festigkeitsbestimmung (Kapitel 4.2.2) sowie die Ermittlung des Kriechparameters m durch den BSR-Test (Kapitel 4.2.3). Die Ergebnisse der Faseruntersuchungen werden abschließend gemeinsam in Kapitel 4.2.4 diskutiert und erörtert.

4.2.1 Thermogravimetrische Analysen

Die Bestimmung der thermischen Beständigkeit erfolgt anhand von thermogravimetrischen Analysen an Luftatmosphäre. Zur Untersuchung der Abspaltprodukte ist der Probenraum an ein Massenspektrometer gekoppelt, wodurch deren Massenzahlen erfasst und charakterisiert werden können.

Bei den drei untersuchten Fasertypen (siehe Abschnitt 3.2.1) – Al_2O_3 , Mullit, SiO_2 – sind bis ca. 130°C keine Änderung der Masse detektierbar (Abb. 4.12). Die Al_2O_3 -Fasern des Types Nextel™ 610 (3M) zeigen bis ca. 450°C einen Massenverlust von 2,6 Gew.-%. Bei Steigerung der Temperatur ist kein weiterer Massenverlust erkennbar. Das gleiche Temperaturverhalten zeigen die mullitischen Fasern (Nextel™ 720, 3M), allerdings mit einem geringeren Masseverlust (1,5 Gew.-%). Die stärkste Massenabnahme erfolgt bei den Nextel™ 610-Fasern im Temperaturbereich 150 bis 200°C . Der Massenverlust der beiden Nextel™-Fasern entspricht der Herstellerangabe des Schlichteanteils (1,1 – 3,0 Gew.-%) [3M12]. Die Schlichte basiert auf Polyvinylalkohol (PVA), welches sich bis 450°C vollständig thermisch zersetzt [3M12; Gil95].

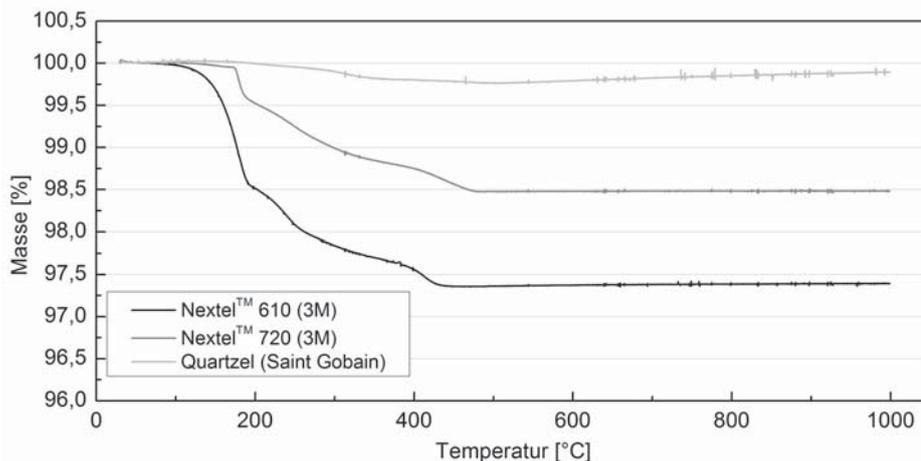


Abb. 4.12: Thermogravimetrische Analyse (5 K/min, 1000°C) der untersuchten Fasern (Nextel™ 610 und 720 von 3M, Quartzel von Saint-Gobain Quartz) an Luft (30 ml/min)

Die SiO_2 -Glasfaser Quartzel (Saint-Gobain Quartz) ist bis 1000°C temperaturbeständig. Im Bereich bis 500°C detektiert das Thermogravimeter eine Massenabnahme von 0,24 Gew.-%, welches der thermischen Zersetzung der Schlichte entspricht. Die Schlichte QS13 wird vom Hersteller nicht genauer spezifiziert, jedoch besteht die namensgleiche Schlichte beim Quartzel-Garn aus 0,5 % Bindemittel [Sai04]. Die geringe Massenzunahme ab 500°C (von 99,76 auf



99,89 Gew.-%) kann als vernachlässigbar angenommen werden, da dies durch Messungenauigkeit und Korrekturfehler zustande kommt.

4.2.2 Einzelfaserzugversuche

Die durchgeführten Einzelfaserzugversuche vergleichen die Festigkeit der untersuchten Fasertypen nach einer thermischen Auslagerung (550 °C bzw. 980 °C, 1 h, Luft) mit der ermittelten Einzelfaserzugfestigkeit im Lieferzustand (as received). Die Auslagerungstemperaturen wurden anhand der TGA-Ergebnisse (siehe Abb. 4.12) gewählt. 550 °C liegt bereits im Bereich der Massenkonstanz. Die zweite gewählte Temperatur (980 °C) liegt deutlich oberhalb der geplanten Einsatztemperatur von 700 °C.

Neben den Messergebnissen sind in Abb. 4.13 die von den Herstellern angegebenen Einzelfaserzugfestigkeiten eingetragen. Die Angaben der Faserhersteller basieren meist auf Versuchsergebnissen direkt nach dem Spinnprozess von frischen, noch nicht aufgespulten Filamenten. Durch die geringen Faserdurchmesser sind die dünnen Filamente sehr empfindlich gegenüber Oberflächendefekten, z. B. durch unsachgemäße Handhabung. Deshalb sind die selbst ermittelten Werte (as received) niedriger als die Herstellerangaben.

Für die Berechnung der Einzelfaserzugfestigkeit sind die Filamentdurchmesser der Einzelfasern notwendig. Hierfür wurden entsprechend der Norm ASTM D 3379 die Filamentdurchmesser von zehn Filamenten am REM bestimmt und der Mittelwert für die Berechnung verwendet. Die ermittelten Filamentdurchmesser sind in Anhang E aufgelistet.

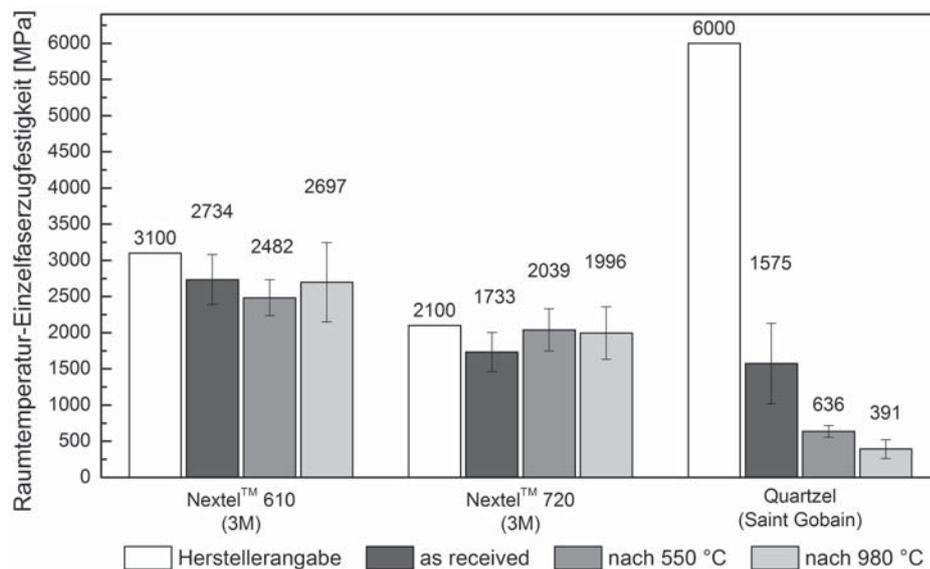


Abb. 4.13: Einzelfaserzugfestigkeiten (ASTM 3379-75) der Nextel™ 610 und 720-Fasern (jeweils 15 Filamente) sowie der Quartzel-Faser im Lieferzustand und nach einer thermischen Auslagerung bei 550 °C bzw. 980 °C (5 K/min, 1 h, Luft) bei Raumtemperatur im Vergleich zu den Herstellerangaben

Die Filamente der Nextel™ 610-Faser (> 99 Gew.-% α -Al₂O₃) erreichen im Lieferzustand mit 2734 ± 346 MPa 88 % der Herstellerangabe (3100 MPa). Nach der thermischen Auslagerung bis 550 °C bzw. 980 °C liegen die erzielten Festigkeitswerte (2482 ± 249 MPa bzw. 2697 ± 548 MPa) im Bereich der Streuung der as received Fasern. Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, sind die Mikrostruktur und somit die Festigkeiten der α -Al₂O₃-Fasern bis ca. 1000 °C stabil und das Korngrenzgleiten wird durch Dotierelemente (z. B. FeO) verhindert [Bun05; Wil01].



Die Einzelfaserzugfestigkeit der mullitischen Nextel™ 720-Fasern beträgt, durch die größere Korngröße und den geringeren α -Al₂O₃-Anteil (vgl. Kapitel 3.2.1), bei Raumtemperatur 2,1 GPa (Herstellerangabe) und ist somit deutlich geringer als die der reinen α -Al₂O₃-Faser. Im Einzelfaser-Zugversuch beträgt die Einzelfaserzugfestigkeit 1733 ± 270 MPa bzw. 82 % der Herstellerangabe. Nach den einstündigen, thermischen Auslagerungen bei 550 °C bzw. 980 °C an Luft steigen die Einzelfaserzugfestigkeiten der Filamente auf 2039 ± 291 MPa (550 °C) bzw. 1996 ± 363 MPa (980 °C) an. Diese Ergebnisse liegen mit ihren Streuungen im Bereich der Herstellerangabe. Die Mikrostruktur der Nextel™ 720 besteht aus einer mosaikähnlichen Zusammensetzung mit Mullitkörnern und länglichen α -Al₂O₃-Körnern. Dadurch ist die Mullit-Faser bis ca. 1150 °C hinsichtlich der Festigkeit stabil [Wil93; Wil01].

Die ermittelte Einzelfaserfestigkeit der SiO₂-Glasfaser Quartzel erreicht im Lieferzustand nur 1575 ± 555 MPa, welches 26 % der Herstellerangabe (6000 MPa) entspricht [Sai04]. Der Hersteller Saint-Gobain Quartz führt den Einzelfaserzugversuch an frisch gesponnenen Faserfilamenten durch [Sai04] und vermeidet somit Beschädigungen der Filamente durch das Aufspulen, den Transport und der Lagerung. Hierdurch werden deutlich höhere Festigkeitswerte erzielt. [Kha95] nennt für andere hochreine SiO₂-Glasfaser eine Zugfestigkeit von 3500 MPa, welches jedoch auch deutlich über den ermittelten Zugfestigkeiten liegt. Ein deutlicher Einfluss der thermischen Auslagerung ist zusätzlich bei den SiO₂-Glasfasern des Typs Quartzel zu verzeichnen. Nach der Auslagerung bei 550 °C fällt die Festigkeit um 40 Prozent auf 636 ± 81 MPa ab. Eine Auslagerung bei 980 °C reduziert die Einzelfaserzugfestigkeit nochmals auf 391 ± 129 MPa.

SiO₂-Glasfasern sind gegenüber Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich, da Wasser die Energie zum Trennen einer Si-O-Bindung deutlich (Faktor 20) herab setzt. Die Wassermoleküle diffundieren dabei in die Rissspitze. Dort bindet sich das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms vom Wasser an ein Siliciumatom des Glases sowie ein Sauerstoffatom des Siliciums mit einem Wasserstoffmolekül des Wassers. Dadurch entstehen zwei Silanolgruppen anstelle einer Si-O-Bindung und das Glasnetzwerk ist an einer Stelle getrennt. Dieser Prozess der Chemisorption (Abb. 4.14) schwächt die Tetraeder-Struktur des SiO₂-Glases. Risse schreiten somit schneller fort. Die hierfür benötigte Energie beträgt ca. 300 J/g. Im Vakuum müssten ca. 5000 J/g aufgebracht werden, um eine Si-O-Bindung zu spalten. [Mic88; Ste67]

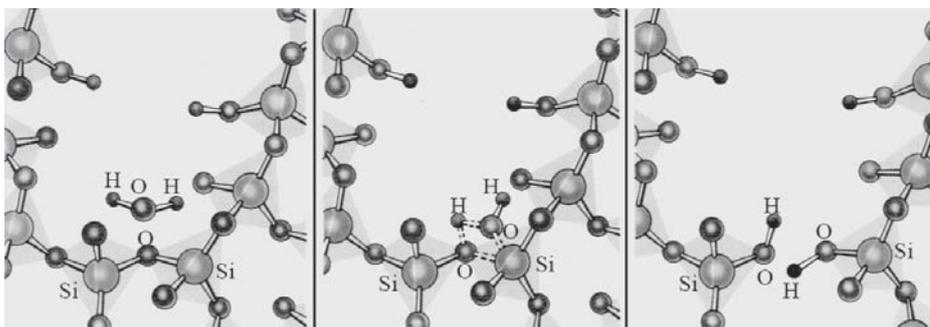


Abb. 4.14: Chemisorption von Wassermolekülen in der SiO₄-Struktur des SiO₂-Glases [Mic88]

Die Festigkeit der SiO₂-Glasfasern hängt im Wesentlichen von einer unversehrten Oberflächenschicht mit einer Dicke von 0,01 bis 0,02 µm ab. Weist diese dünne Schicht Defekte auf, fallen die Festigkeiten rasch und deutlich ab (weniger als 20 % der maximal erreichbaren Festigkeit) [Bar69].



4.2.3 Untersuchung der Kriechbeständigkeit – Bend Stress Relaxation Test

Neben der Ermittlung der Einzelfaserzugfestigkeit nach thermischer Auslagerung, ist entsprechend der Zielsetzung (Kapitel 1.2) das Kriechverhalten bei der späteren Einsatztemperatur ein wichtiger Parameter für die anschließende Faserauswahl. Anhand des Bend Stress Relaxation (BSR) Testes (Kapitel 3.5.2) nach [Mor92] werden für die zu untersuchenden Fasern der Kriechparameter m (Gleichung 3.15) ermittelt (Abb. 4.15 und Tabelle 4.1). Die Annahmen zur Berechnung des Kriechparameters sind nach [Mor92] nur für polykristalline Fasern gültig, jedoch werden auch die amorphen SiO_2 -Glasfasern damit klassifiziert, um einen Anhaltswert entsprechend der beiden NextelTM-Fasern zu erhalten.

Der zu ermittelnde Kriechparameter m liegt im Bereich zwischen 0 und 1. Bei $m = 1$ ist keine bleibende Krümmung des Filamentes nach der thermischen Auslagerung vorhanden und es sind somit keine Kriechvorgänge in der Faser nachzuweisen. Bei maximal möglicher Kriechverformung entspricht der Krümmungsradius der Faser dem Radius des Graphit-Zylinders. Nach Gleichung 3.15 beträgt der Kriechparameter m dann 0.

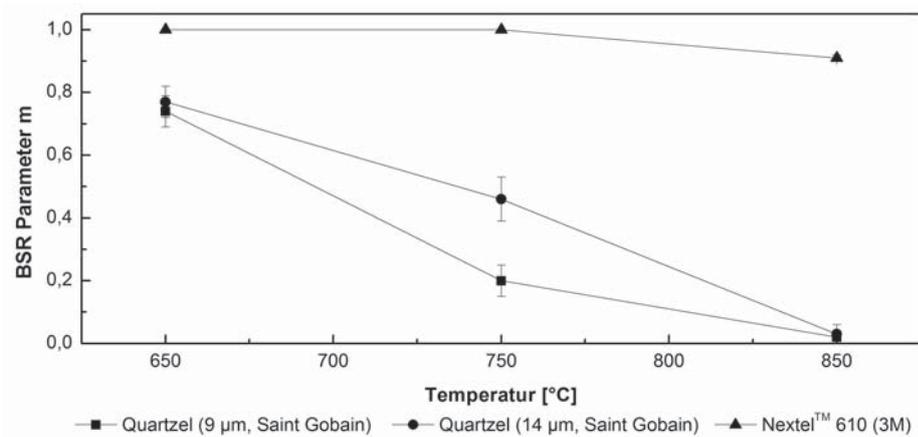


Abb. 4.15: Ergebnisse der BSR-Tests bei 650 °C, 750 °C und 850 °C in Argon (1 h)

Tab. 4.1: Ermittelte Kriechparameter m im Bend Stress Relaxation Test

Temperatur	SiO_2 -Glasfaser (Quartzel, 9 µm)	SiO_2 -Glasfaser (Quartzel, 14 µm)	Al_2O_3 -Faser (Nextel TM 610, 12 µm)
650 °C	0,74 ± 0,05	0,77 ± 0,05	1,0 ± 0,0
750 °C	0,20 ± 0,05	0,46 ± 0,07	1,0 ± 0,0
850 °C	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,03	0,91 ± 0,01

Von den SiO_2 -Glasfasern Quartzel werden beide kommerziell erhältlichen Faserdurchmesser (9 bzw. 14 µm) charakterisiert. Da durch diverse Literatur [Wil01] belegt ist, dass die Mullit-Faser NextelTM 720 kriechbeständiger ist als die reine α - Al_2O_3 -Faser NextelTM 610-Faser, wird für den BSR-Test nur die NextelTM 610-Faser herangezogen. Für die Aluminiumoxid-Faser reduziert sich der BSR-Parameter m nach einer Haltezeit von 30 Minuten in einer Stickstoff-Atmosphäre von jeweils 1,0 bei 650 °C und 750 °C auf 0,91 bei 850 °C.

Die SiO_2 -Glasfasern mit dem Durchmesser 9 µm bzw. 14 µm ergeben bei 650 °C Kriechparameter m von 0,74 bzw. 0,77. Mit Steigerung der Temperatur auf 750 °C fallen die Parameter m auf 0,2 bzw. 0,46 ab. Bei 850 °C betragen die Kriechparameter m für beide SiO_2 -Glasfasertypen



annähernd null. Die Quartzel-Fasern zeigen folglich bereits bei 750 °C starke Kriechdeformationen, wobei die dünnere Faser mit einem Faserdurchmesser von 9 µm bei 750 °C eine stärkere Kriechverformung als die etwas dickeren Fasern zeigt. Das belastete Zug-Volumen ist bei den dünneren Filamenten anteilig größer als bei den dickeren Filamenten mit 14 µm Durchmesser. Dadurch lässt sich die verstärkte Kriechneigung der dünneren Filamente erklären.

4.2.4 Diskussion der Faser-Untersuchungen

Die drei untersuchten Fasertypen (Aluminiumoxid, Mullit, SiO₂-Glas) zeigen in der Charakterisierung unterschiedliche Ergebnisse. Bei den Nextel™ 610- und 720-Fasern zersetzt sich die PVA-Schichte bei der erstmaligen thermischen Behandlung bis 450 °C, welches zu einem Masseverlust von weniger als drei Prozent führt. Bis 1000 °C sind keine weiteren Massenabnahmen zu beobachten. Einzelfaser-Zugfestigkeiten sind auch nach der thermischen Auslagerung annähernd konstant. Dies lässt sich erklären, da die Mikrostrukturen beider Fasern bis mindestens 1000 °C stabil sind [Sch12a]. Der BSR-Test, der die Kriechbeständigkeit von Faserfilamenten zeigt, belegt, dass die reinen α -Al₂O₃-Faser Nextel™ 610 keine Kriechverformungen bei 650 sowie 750 °C zeigen. Der Kriechparameter m beträgt bei 850 °C 0,91, welches für eine geringe Kriechverformung spricht. Die Nextel™ 720 -Fasern sind durch den Mullit-Anteil (59 Vol.-%) und die Mikrostruktur mit länglichen α -Al₂O₃-Körner kriechbeständiger als die Nextel™ 610-Fasern [Wil01]. Dotierelemente (z. B. FeO) stabilisieren die feinkörnige α -Al₂O₃-Mikrostruktur der Nextel™ 610-Fasern und behindern dadurch Kriechvorgänge, die auf Korngrenzgleiten basieren [Wil01]. Deswegen ist der Vergleich SiO₂-Glasfaser (Quartzel, Saint-Gobain Quartz) mit den α -Al₂O₃-Fasern (Nextel™ 610, 3M) ausreichend um die unterschiedlichen Fasern bezüglich ihrer Kriechbeständigkeit einzuordnen.

Die SiO₂-Glasfaser Quartzel zeigt bereits bei 750 °C deutliches Kriechen und hat nach einer thermischen Auslagerung für 30 Minuten bei 850 °C die Krümmung des Graphitzylinders irreversibel angenommen. Daraus resultiert ein Kriechparameter von $m = 0,03$. Bei thermogravimetrischen Analysen ist die Masse der SiO₂-Glasfaser nahezu konstant. Die Einzelfaser-Zugfestigkeit beträgt bereits im Lieferzustand nur 26 % der Herstellerangabe (6 GPa). Nach thermischer Auslagerung bei 550 °C bzw. 980 °C fallen die erreichten Festigkeiten auf bis zu 391 MPa ab.

Durch die bereits bei 650 °C vorliegende starke Kriechverformung sowie die geringe Einzelfaserzugfestigkeit der SiO₂-Glasfasern sind die Quartzel-Fasern nicht als Verstärkungsfasern der zu entwickelnden CMC-Armierung geeignet. Die Aluminiumoxid- und Mullit-Fasern besitzen eine ausreichende Kriech- und Temperaturbeständigkeit bei der geplanten Einsatztemperatur (ca. 700 °C), wobei die Mullit-Faser eine allgemein niedrigere Einzelfaserfestigkeit aufweist. Die Faserkosten sind bei beiden Nextel™-Typen identisch [Die11]. Im geplanten Anwendungsfall kommt es neben der Kriechbeständigkeit vor allem auf die Festigkeit der ausgewählten Fasern an. Deshalb wird die reine Al₂O₃-Faser Nextel™ 610 für die Herstellung der Composite verwendet.

4.3 Ergebnisse der Matrixuntersuchungen

Im folgenden Kapitel werden die Werkstoff-Systeme entsprechend der Zielsetzung in Kapitel 1.2 als mögliche Matrix der CMC-Armierung im Metall-Keramik-Hybridrohr untersucht. Der Schwerpunkt liegt hierbei besonders auf thermischen Untersuchungen bis 700 °C. Diese



Temperatur resultiert aus dem Wunsch die Armierung direkt auf bestehenden Rohrleitungen aufbringen zu können (Tabelle 1.1, Kapitel 1.2). Hierfür muss die maximale Herstellungstemperatur der CMC-Armierung unterhalb der letzten Anlasstemperatur des Stahls liegen, um eine Schädigung der Mikrostruktur des Stahls zu verhindern.

Kapitel 4.3.1 fasst die Ergebnisse der bei Raumtemperatur abbindenden Werkstoffe, Geopolymer R1F10 sowie Keraguss F bzw. P, zusammen. Die Ergebnisse der beiden Siloxane Silres[®] H62 C und K werden in Kapitel 4.3.2 erläutert und abschließend diskutiert.

4.3.1 Geopolymere und keramische Gussmassen

Das Geopolymer R1F10 ist ein auf Hochofenschlacke basierendes anorganisches Material, das bei Raumtemperatur vernetzt und eine Dichte von $2,16 \text{ g/cm}^3$ besitzt. Die silikatkeramischen Gussmassen der Firma Keraguss (Keraguss F und P) binden durch einen alkalischen Binder bei Raumtemperatur ab und weisen dann eine Dichte von $2,27 \text{ g/cm}^3$ (Keraguss F) bzw. $2,35 \text{ g/cm}^3$ (Keraguss P) auf. Durch das Abbinden bei Raumtemperatur entfällt eine anschließende Wärmebehandlung.

4.3.1.1 Thermogravimetrische Analysen

Thermogravimetrische Untersuchungen (Abb. 4.16) unter Argon zeigen den Masseverlust des Geopolymers R1F10 sowie der keramischen Gießmassen Keraguss F und P. Der Masseverlust setzt bei ca. 80 °C ein. Ab dieser Temperatur verdampfen überflüssiges Wasser beim Geopolymer R1F10 bzw. Anteile des flüssigen Bindemittels bei den Keraguss-Werkstoffen.

Die keramischen Gießmassen verzeichnen ab ca. 200 °C eine relativ konstante Massenabnahme ($0,002 \text{ %/K}$) bis 1000 °C . Vergleicht man die beiden hydraulisch abbindenden Keraguss-Werkstoffe miteinander, so ist der Masseverlust bei Keraguss F mit $16,0 \text{ Gew.-%}$ bei 700 °C höher als bei Keraguss P mit $10,8 \text{ Gew.-%}$. Entsprechend der Mischungsvorgabe des Herstellers (Tabelle 3.6) wird bei Keraguss F mehr Bindemittel, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, im Verhältnis zum Feststoff zugegeben. Dies schlägt sich im hohen Verlust an Wasser und somit an Masse wieder.

Die Rate des Massenabfalls wird beim Geopolymer R1F10 bei ca. 375 °C von $0,05 \text{ %/K}$ auf $0,01 \text{ %/K}$ geringer. Ab ca. 750 °C ist keine weitere signifikante Massenänderung zu verzeichnen. Der Masseverlust ergibt sich entsprechend der Massenspektrometrie überwiegend durch die Abgabe von Wasser. Das durch Massenspektrometrie detektierte Wasser stammt vom eingelagerten Kristallwasser. Beim Geopolymer R1F10 werden zu 100 Teilen Flüssigkeit (Wasser und Bindemittel) 140 Teile Feststoff-Pulver gegeben, welches wie beim Keraguss F einen ähnlich hohen Anteil Flüssigkeit entspricht. Der Massenverlust ist mit $16,7 \text{ Gew.-%}$ (700 °C) beim Geopolymer R1F10 etwas größer als vom Keraguss F ($16,0 \text{ Gew.-%}$).

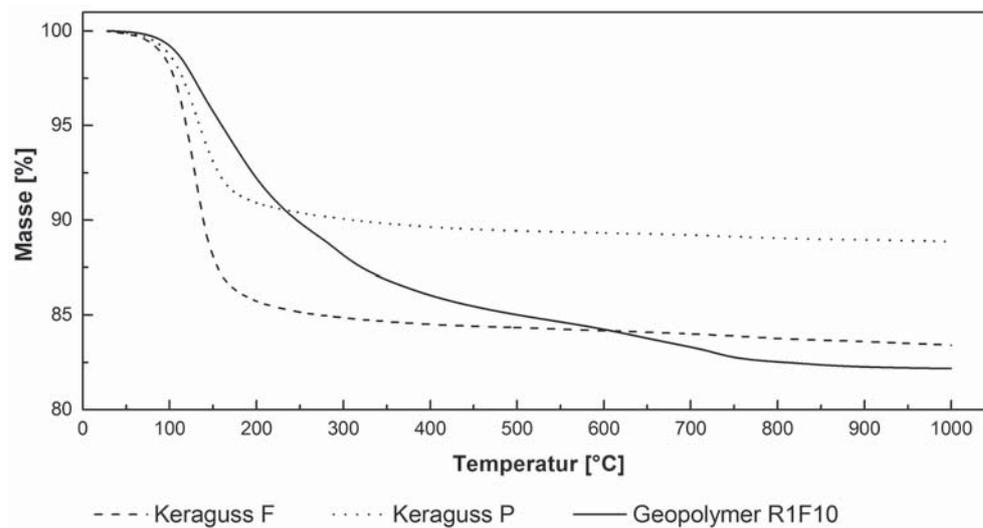


Abb. 4.16: Thermogravimetrische Untersuchungen (schwarz) der Keraguss-Werkstoffe sowie des Geopolymers R1F10 (Argon, 10 K/min, 1200 °C) sowie deren Ableitung (grau)

4.3.1.2 Elementaranalyse

Mit Hilfe der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) wurden die Elementzusammensetzungen des Geopolymers R1F10 sowie der Keraguss-Werkstoffe F und P ermittelt. Das Geopolymer R1F10 besteht nach der Aushärtung bei Raumtemperatur entsprechend aus 40 Gew.-% SiO_2 und 20 Gew.-% Al_2O_3 (Tabelle 4.2). Das Si/Al-Verhältnis beträgt somit 4:1. Entsprechend [Dux07a] fällt mit steigendem Si-Anteil die Festigkeit des Geopolymer-Werkstoffes. Bei den restlichen Elementen überwiegt Calciumoxid und Kaliumoxid (17,2 Gew.-% bzw. 14,1 Gew.-%). Calciumoxid reagiert mit Siliciumoxid sowie Aluminiumoxid zu Hydraten (Calcium-Silikat-Hydrat bzw. Calcium-Aluminat-Hydrat) und entzieht dadurch dem System für die Festigkeit notwendige Hydroxidionen, wodurch sich die Vernetzung und dadurch auch die Mikrostruktur ändert (vgl. Kapitel 2.4.2) [Dux07a].

Tab. 4.2: Elementaranalyse (Gew.-%) des Geopolymers R1F10 sowie von Keraguss F und P

	Geopolymer R1F10	Keraguss F	Keraguss P	Keraguss P (< 125 μm)
SiO_2	40,32	38,1	38,55	42,3
Al_2O_3	20,08	34,1	40,54	34,4
CaO	17,17	3,55	0,13	0,12
K_2O	14,07	11,1	7,79	8,3
MgO	3,57	0,23	0,13	0,26
TiO_2	1,52	1,15	1,21	1,05
SO_3	1,4	0,4	0,24	0,16
Fe_2O_3	1,21	4,61	4,68	4,5
Na_2O	0,21	5,77	5,78	7,3
sonstige	0,45	0,99	0,96	1,61

Beide Keraguss-Werkstoffe setzen sich überwiegend aus SiO_2 und Al_2O_3 zusammen (Tabelle 4.2). Keraguss F enthält 38 Gew.-% SiO_2 und 34 Gew.-% Al_2O_3 . Weitere 28 Gew.-% bestehen aus Oxiden, wobei K_2O mit 11 Gew.-% den größten Anteil aufweist. Keraguss P setzt sich aus



38,6 Gew.-% SiO_2 , 40,5 Gew.-% Al_2O_3 und 2,9 Gew.-% sonstigen Oxiden (7,8 Gew.-% K_2O) zusammen. Keraguss F beinhaltet 3,6 Gew.-% CaO , welches entsprechend Kapitel 2.4.1 auf einen „Ultra Low Cement Castable“ (Feuerfestwerkstoff, der auf einer sehr geringen Menge Zement basiert, ULCC) schließen lässt. Die Bindung entsteht hier überwiegend durch sehr feine keramische Pulver. Daneben erfolgt die Bindung, wie bei Keraguss P (0,1 Gew.-% CaO), durch einen hydraulische Aluminiumoxid-Binder.

4.3.1.3 Diskussion der Geopolymere und keramischen Gießmassen

Die bei Raumtemperatur abbindenden Systeme Keraguss und das Geopolymer erweisen sich durch den geringen Masseverlust bis 700°C als relativ temperaturbeständig. Das Massenspektrometer erfasst überwiegend Wasser als Abspaltungsprodukt. Das Wasser stammt aus eingelagertem Wasser, Kristallwasser oder aus der Zersetzung von Hydratphasen.

Über die Keraguss-Werkstoffe sind in der Literatur nur wenige Herstellerangaben zu finden. Anhand der chemischen Zusammensetzung ist davon auszugehen, dass es sich um gießbare Feuerfest-Werkstoffe handelt. Keraguss F ist entsprechend seinem Calciumoxid-Anteils von 3,6 Gew.-% vermutlich den klassischen Feuerfest-Werkstoffen zuzuordnen, die auf Calcium-Aluminat-Zement als Bindsystem basieren.

Das Geopolymer R1F10 ist eine granuliert Hochofenschlacke [BPS09] und ist somit abhängig vom eingesetzten Stahlschrott und dessen chemischer Zusammensetzung. Dementsprechend kann die Zusammensetzung des Geopolymers von Charge zu Charge nicht garantiert werden. Folglich können die Eigenschaften variieren. Durch den hohen Calciumoxid-Anteil ist mit einer reduzierten Festigkeit zu rechnen, da Calciumoxid mit den Silikaten und Aluminaten Hydratphasen bildet [Dux07a]. Die Hydratphasen zersetzen sich ab ca. 600°C [Esa00] und es kommt zu einem Festigkeitsabfall. Des Weiteren entzieht die ungewollte Hydratbildung dem System Hydroxidionen, die für die Vernetzung notwendig sind. Dadurch wird die Vernetzung gestört und die optimale Geopolymer-Mikrostruktur kann sich nicht ausbilden.

Erste Versuche zur Infiltration von Kohlenstoff-Faserrovings zeigen durch die großen Bestandteile bei den drei untersuchten Werkstoffe eine nicht ausreichende Faserbündelinfiltration. Abb. 4.17 zeigt exemplarisch Kohlenstoff-Faserbündel, die mit dem Geopolymer R1F10 infiltriert werden sollten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die großen Bestandteile der keramischen Matrix sich zwischen den Faserbündel befinden. Die Faserbündel sind jedoch weitest-

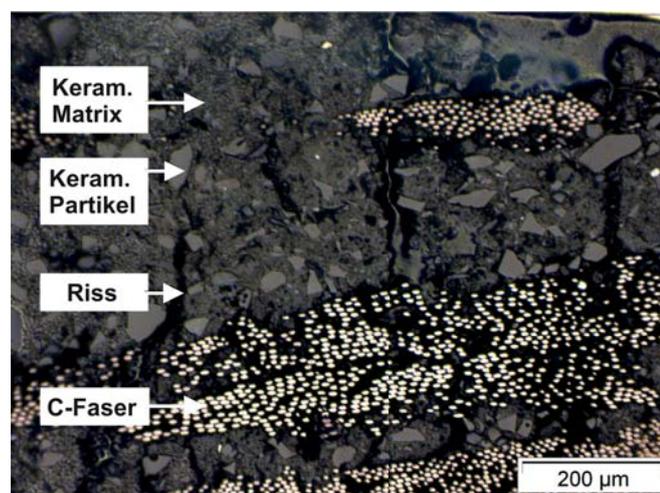


Abb. 4.17: Infiltrationsversuch eines Kohlenstoff-Faserbündels mit Geopolymer R1F10



gehend nicht infiltriert. Es besteht darüber hinaus die Gefahr, dass die scharfkantigen Partikel die Faserfilamente während der Herstellung und bei anschließender Belastung schädigen. Aufgrund dieser Ergebnisse werden weder das Geopolymer R1F10 noch die beiden Keraguss-Werkstoffe für eine weitere Entwicklung der faserverstärkten Keramiken herangezogen.

4.3.2 Polysiloxane

Die Polysiloxane Silres[®] H62 C und K der Firma Wacker Chemie werden im nachfolgenden Abschnitt entsprechend der Zielsetzung und der Randbedingungen für das Matrixsystem (Kapitel 1.2) untersucht. Nach Erläuterung der einzelnen Ergebnisse werden diese zum Abschluss des Kapitels gemeinsam diskutiert.

Das flüssige Methyl-Phenyl-Vinyl-Polysiloxan Silres[®] H62 C (Abb. 3.9) besitzt im vernetzten Zustand eine Dichte von 1,17 g/cm³. Silres[®] K ist ein in Toluol gelöstes Methyl-Polysilsequioxan (Abb. 3.11), dessen Dichte im vernetzten Zustand 1,26 g/cm³ beträgt.

4.3.2.1 Elementaranalyse

Silres[®] H62 C

Aus der Literatur ist die chemische Zusammensetzung des vernetzten Polysiloxans Silres[®] H62 C bekannt. Die durchgeführte chemische Elementaranalyse (Tabelle 4.3) stimmt damit sehr gut überein. Im vernetzten Zustand weist Silres[®] H62 C durch die Phenyl-Seitenketten einen hohen Kohlenstoff-Anteil (48 Gew.-%) auf. Während der Pyrolyse in Luft bei maximal 700 °C oxidiert der Kohlenstoff vollständig. Die zurückbleibende Matrix besteht überwiegend aus Silicium und Sauerstoff, wobei geringfügig Wasserstoff gebunden ist. Das pyrolysierte Silres[®] H62 C setzt sich aus 55 Gew.-% Si und 45 Gew.-% O zusammen, welches im Vergleich mit SiO₂ mehr Silicium bzw. weniger Sauerstoff enthält.

Der Kohlenstoffanteil des vernetzten Polysiloxans Silres[®] H62 C sinkt während der inerten Pyrolyse (N₂, 700 °C) auf 43 Gew.-%. Der Wasserstoff-Anteil geht deutlich auf ca. 1 Gew.-% zurück. Die Sauerstoff- und Silicium-Anteile der Matrix steigen auf 19 Gew.-% Sauerstoff bzw. 37 Gew.-% Silicium an. Die Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1000 °C führt bei Inertatmosphäre (Stickstoff) zu einem weiteren Abfall des Kohlenstoffanteils und einer Steigerung des Sauerstoff-Anteils. Wasserstoff ist nicht mehr nachzuweisen. Bei Silres[®] H62 C bleibt der Silicium-Anteil wie nach der 700 °C-Pyrolyse bei 37 Gew.-%.

Tab. 4.3: Elementaranalyse (Gew.-%) des Methyl-Phenyl-Vinyl-Hydrogenpolysiloxans Silres[®] H62 C (* berechnete Werte)

	vernetzt [Sut97]	vernetzt	pyrolysiert, Luft, 700 °C	pyrolysiert, N ₂ , 700 °C	pyrolysiert, N ₂ , 1000 °C
Si	28,1	30,2	54,9*	36,9*	37,2*
C	48,2	48,33 / 48,81	< 0,2 / < 0,2	42,95 / 42,95	41,07 / 41,00
O	17,7	16,0 / 15,6	44,6 / 44,7	18,9 / 18,8	22,0 / 21,6
H	6,0	6,23 / 6,17	0,48 / 0,46	1,40 / 1,30	< 0,1 / < 0,1

Silres[®] K

Im Gegensatz zum Polysiloxan Silres[®] H62 C beinhaltet Silres[®] K (Tabelle 4.4) im vernetzten Zustand nur 20 Gew.-% Kohlenstoff, da die Methyl-Seitenketten deutlich weniger Kohlenstoff besitzen, als die Phenyl- und Vinyl-Seitenketten des Silres[®] H62 C (siehe Gleichung 3.11 bzw.



3.9). Da Silres[®] K einen zusätzlichen Katalysator zur Vernetzung benötigt, sind die fehlenden 4 Gew.-% dem Katalysator Zirkon(IV)-Acetylacetonat zuzuschreiben.

Nach einer Pyrolyse (700 °C) in Luftatmosphäre entspricht die gebildete Matrix (48 Gew.-% Si, 52 Gew.-% O) in ihrer Zusammensetzung annähernd reinem SiO₂ (46,7 Gew.-% Si, 53 Gew.-% O). Der enthaltene Kohlenstoff ist vollständig oxidiert. Durch eine inerte Pyrolyse (700 °C, N₂) sinkt der Kohlenstoff-Anteil der Silres K-Matrix auf 15 Gew.-% sowie der Anteil von Wasserstoff auf 1 Gew.-%. Dementsprechend steigt der Sauerstoff- bzw. Siliciumanteil auf 33 Gew.-% bzw. 51 Gew.-%. Der Kohlenstoff-Anteil bleibt nach einer Pyrolyse bei 1000 °C in Stickstoff annähernd gleich. Der Anteil von Sauerstoff steigt auf 38 Gew.-% an, dafür sinkt der Siliciumanteil auf 47 Gew.-% ab. Wasserstoffatome können nicht mehr nachgewiesen werden.

Tab. 4.4: Elementaranalyse (Gew.-%) des Methyl-Polysiloxans Silres[®] K (* berechnete Werte)

	vernetzt	pyrolysiert, Luft, 700 °C	pyrolysiert, N ₂ , 700 °C	pyrolysiert, N ₂ , 1000 °C
Si	43,0	47,8*	51,4*	47,2*
C	20,47 / 20,62	< 0,2 / < 0,2	15,15 / 14,63	14,46 / 15,45
O	27,7 / 27,4	52,6 / 51,9	33,7 / 32,2	38,1 / 37,5
H	4,99 / 5,16	≤ 0,1 / ≤ 0,1	0,78 / 0,79	< 0,1 / < 0,1

Ternäre Phasendiagramme

Die ternäre Phasendiagramme in Abb. 4.18a und Abb. 4.18b stellen die Ergebnisse der Elementaranalysen von Silres[®] H62 C sowie K gegenüber. Zusätzlich sind zum Vergleich SiC (70 Gew.-% Si, 30 Gew.-% C) und SiO₂ (46,7 Gew.-% Si, 53 Gew.-% O) eingezeichnet. SiCO-Matrices, die durch die Pyrolyse von Polysiloxanen unter Inertbedingungen gebildet werden, liegen in dem Dreieck, das mit den Eckpunkten C, SiC und SiO₂ definiert wird. Matrices auf der Verbindungslinie SiC – SiO₂ bestehen aus rein stöchiometrischem SiO_{4-n}C_n (n = 1 ... 4). Oberhalb dieser Linie ist freier Kohlenstoff in der Matrix gebunden [Rie06; Sah06]. Die inert pyrolysierten Siloxane liegen oberhalb dieser Linie, womit davon auszugehen ist, dass freier Kohlenstoff gebunden ist.

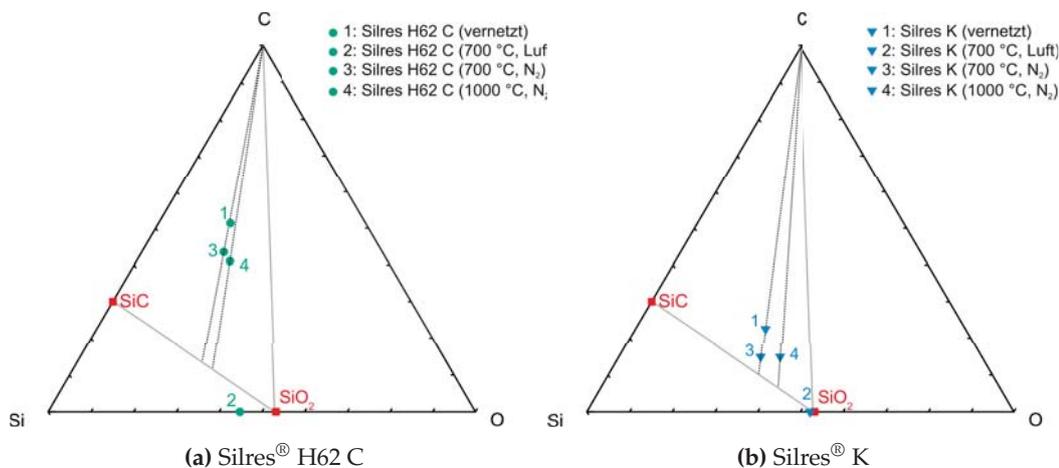


Abb. 4.18: Ternäres Phasendiagramm Si – C – O (Gew.-%) der Polysiloxan-Matrices in verschiedenen Zuständen (vernetzt, pyrolysiert bei 700 °C bzw. 1000 °C an Luft bzw. Stickstoff)



Anhand der ternären Diagramme können die Phasenzusammensetzungen der Matrices in $\text{SiC}_{1-0,5x}\text{O}_x$ und dem graphitischen Kohlenstoff unterteilt werden. Die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{SiC}_{1-0,5x}\text{O}_x$ wird von dem Kreuzungspunkt der Linien $\text{SiC} - \text{SiO}_2$ und der Gerade durch die tatsächliche Zusammensetzung und die Dreiecksecke C ermittelt [Sah06]. Die Menge des freien graphitischen Kohlenstoffs entspricht dem Linienanteil zwischen der Verbindungslinie $\text{SiC} - \text{SiO}_2$ und der tatsächlichen Phasenzusammensetzung [Sah06]. Somit werden für das inert pyrolysierte Silres[®] H62 C nach der Pyrolyse bei 700 °C 34,7 Gew.-% und nach 1000 °C 33,7 Gew.-% freier Kohlenstoff ermittelt. Bei Silres[®] K betragen die Anteile des freien Kohlenstoffs 4,7 bzw. 8,7 Gew.-% (1000 °C). Nach Saha ist der freie Kohlenstoff für die Kriechbeständigkeit der Matrix zuständig [Sah06]. Dementsprechend müsste die Matrix aus Silres[®] H62 C kriechbeständiger sein als die aus Silres[®] K.

4.3.2.2 Thermogravimetrische Analyse der Siloxane

Thermogravimetrische Analysen (TGA) ermitteln die Massenabnahme eines Harzes während einer Temperaturbehandlung. Anhand dieser Untersuchungen kann auf die thermische Stabilität der Harze zurück geschlossen werden. Die Zielsetzung dieser Arbeit (Kapitel 1.2) präferiert eine Herstellung unter atmosphärischen Bedingungen, um eine nachträgliche Armierung von Stahlrohren im Kraftwerk zu ermöglichen (Tabelle 1.1). Dennoch soll auch eine Laborherstellung mit der Möglichkeit von inerten Atmosphären näher untersucht werden.

Das Methyl-Phenyl-Vinyl-Hydrogenpolysiloxan Silres[®] H62 C weist bei der Pyrolyse an Luft bis 700 °C eine keramische Ausbeute von 57,1 Gew.-% auf (Tabelle 4.5), die bei Steigerung der Maximaltemperatur auf 1000 °C um weitere 0,6 Gew.-% reduziert wird. In Stickstoff-Atmosphäre erhöhen sich die keramische Ausbeuten auf 78,0 Gew.-% (700 °C) bzw. 76,1 Gew.-% (1000 °C).

Das Methyl-Polysilsesquioxan Silres[®] K verliert während der Pyrolyse bis 700 °C 14,7 Gew.-% an Luft bzw. 11,5 Gew.-% in Stickstoff-Atmosphäre (Tabelle 4.5). Die keramische Ausbeute bei 1000 °C beträgt unabhängig von der Umgebungsatmosphäre ca. 86 Gew.-%. Da die keramische Ausbeuten nach den Pyrolysen bei 700 °C und 1000 °C an Luft annähernd gleich hoch sind, lässt sich daraus schlussfolgern, dass die Oxidation des Kohlenstoffes und die Abspaltungsprozesse bei 700 °C bereits abgeschlossen sind.

Tab. 4.5: Keramische Ausbeute in Gew.-% der Polysiloxane Silres[®] H62 C und K in Abhängigkeit von Temperatur und Atmosphäre (3 K/min, 1 h Haltezeit)

	700 °C		1000 °C	
	N ₂	Luft	N ₂	Luft
Silres[®] H62 C	78,0	57,1	76,1	56,5
Silres[®] K	88,5	85,3	86,4	86,0

Silres[®] H62 C

Die Massenabnahme während der Pyrolyse bis 1000 °C von Silres[®] H62 C an Luft bzw. Stickstoff stellt Abb. 4.19 bzw. 4.20 den detektierten Massenspektrometer-Signalen gegenüber. Um die Bereiche mit den größten Änderungen der Masse erkennen zu können, sind zusätzlich die ersten zeitlichen Ableitungen (DTG) der TGA-Kurven eingezeichnet.

Der TGA-Kurvenverlauf des Silres[®] H62 C in oxidischer Atmosphäre (Abb. 4.19) lässt sich in vier Abschnitte unterteilen: 35 – 250 °C, 250 – 580 °C, 580 – 860 °C, 860 – 1000 °C. Bis 250 °C ist



kein signifikanter Masseverlust des Silres[®] H62 C zu verzeichnen, da die Vernetzung bereits den Temperaturbereich bis 220 °C abdeckt.

Mit Beginn des zweiten Temperaturbereiches (250 – 580 °C) setzt die Detektion der Massenzahlen 18 (H₂O) und 44 (Kohlenstoffdioxid) ein. Zwischen 375 °C und 580 °C tritt ein Masseverlust von ca. 20 Gew.-% auf. Das erste Minimum der DTG ist bei 525 °C und wird durch die maximale Detektion von Wasser (Massenzahl 18), Wasserstoff (Massenzahl 2), Hydroxylgruppen (Massenzahl 17), Cyclobutadien-Kationen (Massenzahl 51) und Benzol-Kationen (Massenzahl 77) begleitet. Auch CO₂ zeigt ein lokales Maximum bei 508 °C. Die Detektion von Wasserstoff (Massenzahl 2) setzt bei 475 °C ein und endet wie die Massenzahlen 51 und 77 bei ca. 580 °C.

Ab 580 °C werden im dritten Bereich die Massenzahlen 17, 18 und 44 nachgewiesen. Bis 860 °C erfolgt eine weitere Massenabnahme von 20 Gew.-%. Bei dem maximalen Massenverlust in diesem Temperaturbereich (705 °C) zeigt der Anteil des freigesetzten CO₂ ebenfalls einen Peak. Ab dem Ende der Detektion der Massenzahl 44 (860 °C) ist die Probenmasse des Silres[®] H62 C konstant.

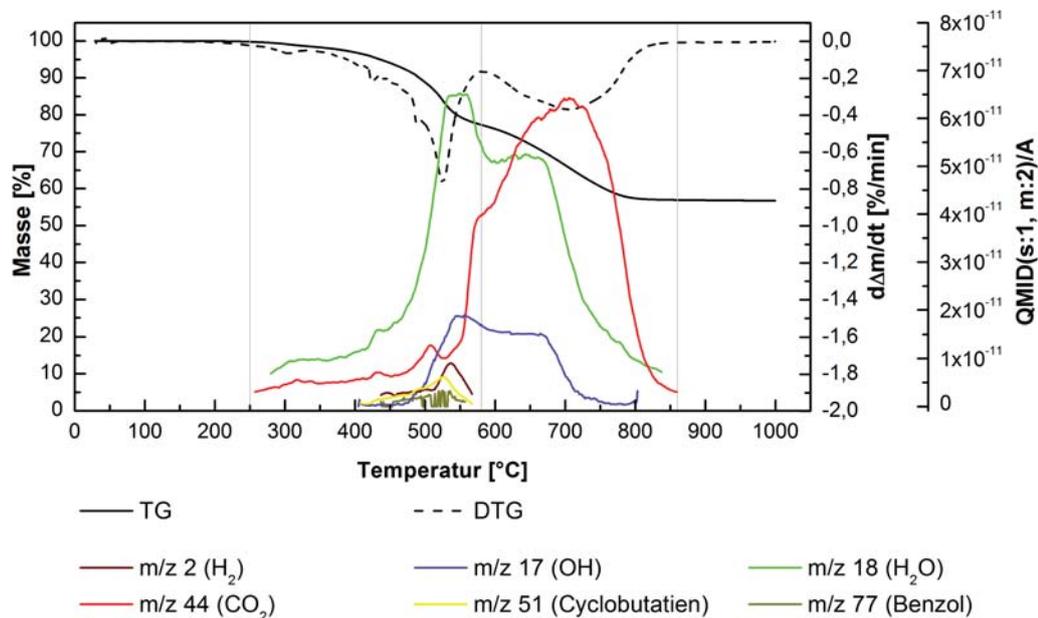


Abb. 4.19: TGA- und MS-Ergebnisse der Pyrolyse an Luft bis 1000 °C von Silres[®] H62 C (— Masse, - - - 1. Ableitung)

Die TGA-Untersuchung bis 1000 °C des Polysiloxans Silres[®] H62 C (Abb. 4.20) zeigt in Stickstoff-Atmosphäre ebenfalls vier Bereiche der Massenabnahme: 35 – 320 °C, 320 – 570 °C, 570 – 820 °C, 820 – 1000 °C. Bis 320 °C ist keine signifikante Massenänderung zu verzeichnen.

Ab 320 °C werden verstärkt die Massenzahlen 16 (Methan), 51 (Cyclobutadien-Kationen) sowie 77 (Benzol-Kationen) detektiert. Bei 480 °C setzt die Detektion von Wasserstoff ein. Dieser zweite Abschnitt verzeichnet den größten Masseverlust von ca. 17 Gew.-% und endet bei 570 °C mit dem Nachweis der Massenzahlen 51 und 77. Die Temperatur des Minimums der DTG (515 °C) ist gleichzeitig die Temperatur der maximalen Detektion der Massenzahlen 51 und 77 sowie des lokalen Maximums der Detektion von Methan (Massenzahl 16).

Im dritten Abschnitt (570 – 820 °C) zeigt die DTG ein lokales Minimum bei 685 °C, bei dem das meiste Methan abgespalten wird. Wasserstoff wird über den gesamten Temperaturbereich



erhöht detektiert. Ab 670 °C wird die Massenzahl 18 (H₂O) verstärkt nachgewiesen. Der dritte Abschnitt endet mit dem Nachweisende der Massenzahl 16 bei 820 °C. Die Massenzahlen 2 (Wasserstoff) und 18 werden bis 1000 °C nachgewiesen, wobei der Massenverlust mit 0,7 Gew.-% sehr gering ausfällt.

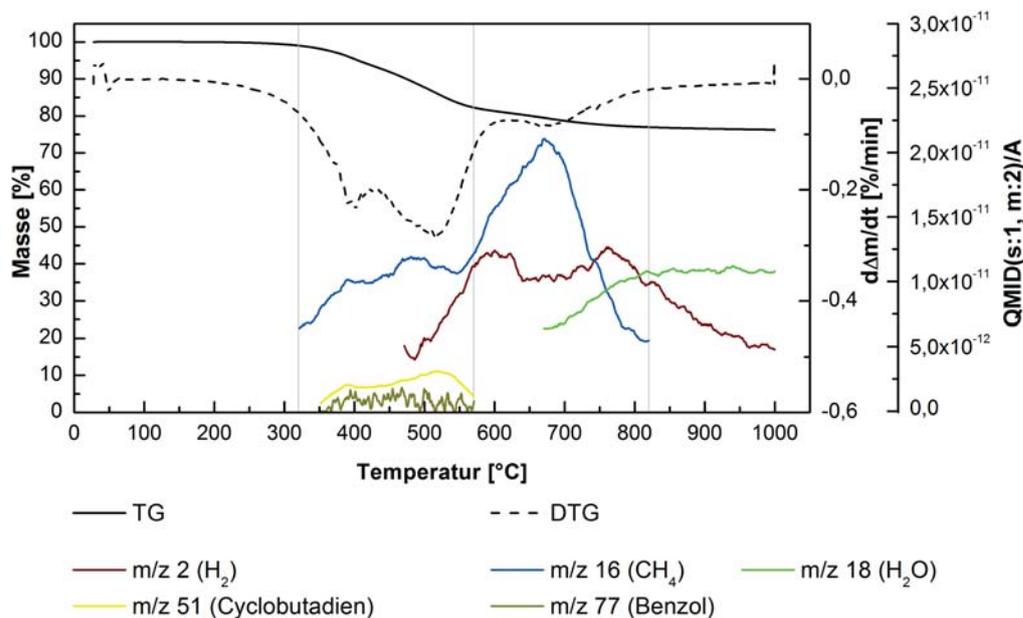


Abb. 4.20: TGA- und MS-Ergebnisse der Pyrolyse an Stickstoff bis 1000 °C von Silres[®] H62 C (— Masse, - - - 1. Ableitung)

Die Kurve der zeitlichen Ableitung des TGA-Signals zeigt beim Methyl-Vinyl-Phenyl-Polysiloxans Silres[®] H62 C bis 1000 °C in Luft zwei Maxima (525 °C, 706 °C), die große Änderungen innerhalb der Massenabnahme widerspiegeln. In der Literatur werden bei dem Methyl-Phenyl-Polysiloxan Lukosil 901 (Lučební závody) die zwei Maxima der DTG an Luft bei 575 °C bzw. 740 °C angegeben (Abb. 4.21) [Bru01]. Die Verschiebung zu etwas niedrigeren Temperaturen liegt an der geringeren Aufheizrate (3 K/min anstatt 10 K/min), die für die Untersuchungen verwendet wurde.

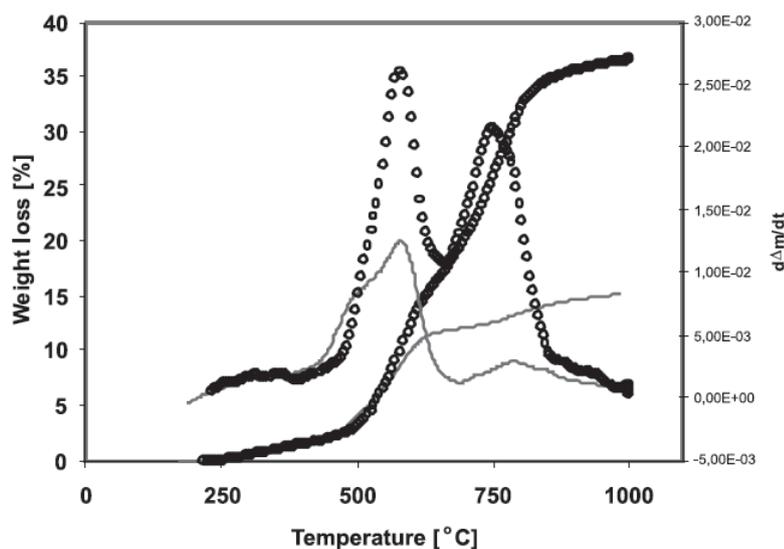


Abb. 4.21: TGA-Untersuchung des Polymethylphenylsiloxans Lukosil 901 (Heizrate 10 K/min, ○○○ Luft, — N₂) [Bru01]



Silres[®] K

Das Methyl-Polysiloxan Silres[®] K weist nur Methyl-Seitenketten in der Ausgangsform auf, die sich während der Pyrolyse abspalten können. Die TGA-Untersuchung bis 1000 °C in Luftatmosphäre (Abb. 4.22) gliedert sich, im Gegensatz zu vier Temperaturbereichen bei Silres[®] H62 C, in nur drei Temperaturbereiche: 35 – 350 °C, 350 – 560 °C und 560 – 1000 °C. Im ersten Abschnitt ist nur ein minimaler Massenverlust zu verzeichnen, da dieser Bereich größtenteils schon in der Vernetzung des Polysiloxans durchlaufen wurde.

Das globale Minimum der DTG, welches für die stärkste Massenabnahme von 11 Gew.-% zwischen 350 °C und 560 °C steht, liegt bei 470 °C. Bei dieser Temperatur zeigen auch die Detektionen der Massenzahlen 2 (Wasserstoff), 17 (Hydroxylgruppen), 18 (H₂O) sowie 44 (CO₂) ihr Maximum. Ab 560 °C erfolgt nur noch ein sehr geringer Masseverlust.

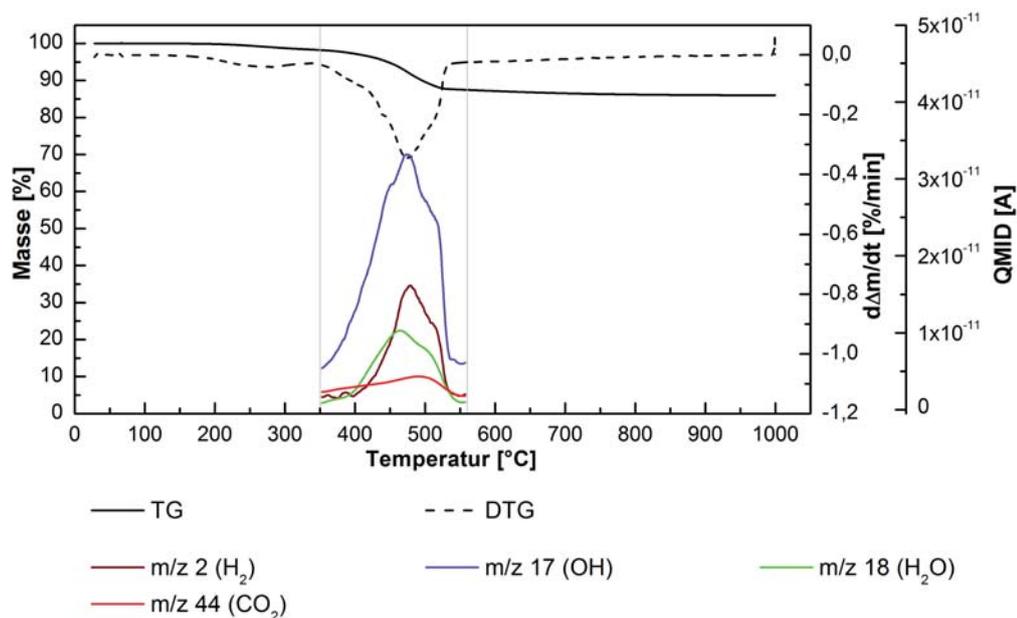


Abb. 4.22: TGA- und MS-Ergebnisse der Pyrolyse an Luft bis 1000 °C von Silres[®] K (— Masse, - - - 1. Ableitung)

In Stickstoff-Atmosphäre verliert das vernetzte Silres[®] K bis 1000 °C insgesamt ca. 13 Gew.-% (Abb. 4.23), wobei die Kurve in drei Temperaturbereiche untergliedert werden kann: 35 – 485 °C, 485 – 870 °C und 870 – 1000 °C. 11 Gew.-% werden davon im zweiten Temperaturbereich zwischen 485 °C und 870 °C abgegeben, mit dem lokalen DTG-Minimum bei 700 °C. Die Methan-Abspaltung (Massenzahl 16) zeigt ihr Maximum bei der gleichen Temperatur. Wasserstoff (Massenzahl 2) wird bei 780 °C maximal nachgewiesen. Ab 870 °C ist kein weiterer signifikanter Massenverlust zu verzeichnen.

Interpretation der thermogravimetrischen Analysen

Während der Pyrolyse werden Polysiloxane thermisch zersetzt. In inerter Atmosphäre laufen radikalische Reaktionen ab (vgl. Gleichungen 2.7 bis 2.14), bei denen die Methyl-Seitenkette als Methan sowie Wasserstoff abgespalten wird (vgl. Abb. 4.20 bzw. 4.23). Die Detektion beginnt bei der Pyrolyse von Silres[®] H62 C bei ca. 500 °C (Wasserstoff, Massenzahl 2) bzw. 350 °C (Methan, Massenzahl 16). Bei Silres[®] K wird Wasserstoff ab 600 °C, Methan ab 500 °C freigesetzt.

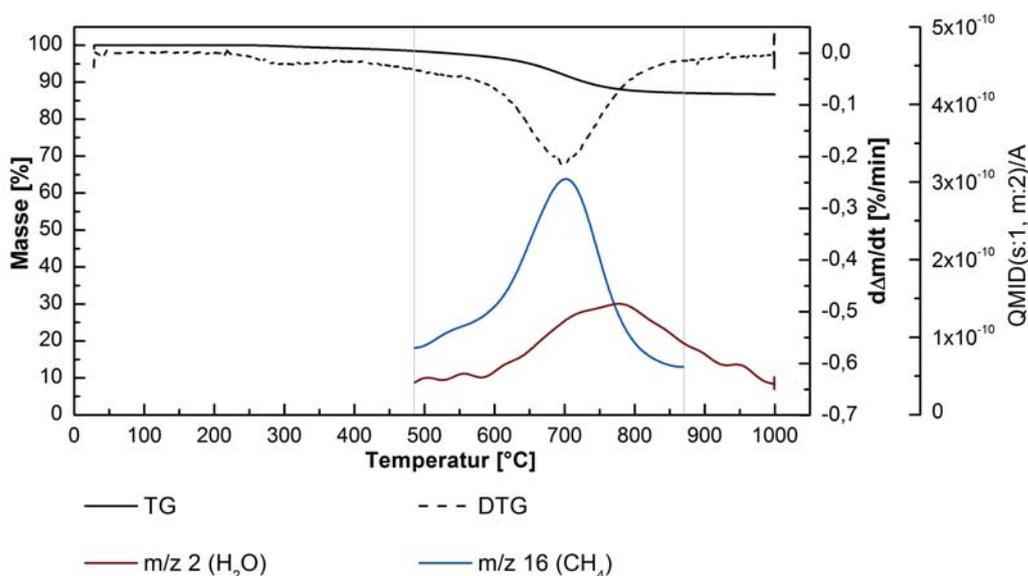


Abb. 4.23: TGA- und MS-Ergebnisse der Pyrolyse an Stickstoff bis 1000 °C von Silres® K (— Masse, - - - 1. Ableitung)

Die thermische Zersetzung der Methyl-Seitenketten erfolgt in oxidativer Atmosphäre durch die Oxidation des Kohlenstoffanteils bereits ab 250 °C (Silres® H62 C) bzw. 360 °C (Silres® K) durch Bildung von Wasserstoff, Hydroxyl-Gruppen (Massenzahl 17), Wasser (Massenzahl 18) und Kohlenstoffdioxid (Massenzahl 44). Die Si-O-Grundkette bleibt bis ca. 800 °C dabei intakt, erst danach wird die starke Si-O-Bindung gespalten [Boi94].

Die Abspaltung der Phenylgruppen des Silres® H62 C können anhand der Massenzahlen 51 (Cyclobutadien-Kation) und 77 (Benzol-Kation) in der Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Während der Pyrolyse des Silres® H62 C an Luft erfolgt die Abspaltung zwischen 375 und 580 °C, in Inertatmosphäre zwischen 320 und 570 °C. Die Ergebnisse stimmen mit vorherigen Arbeiten überein, in denen festgestellt wurde, dass die Abspaltung der aromatischen Seitenketten bis 600 °C stattfindet [Bru01].

Die Abspaltung von niedermolekularen Si-Einheiten wird unter anderem durch die Massenzahl 45 (Si-OH-Fragmente) nachgewiesen [Bel92; Boi94]. In den dargestellten TGA-Messungen wird die Massenzahl 45 jedoch nicht in signifikanten Mengen detektiert. Bei Messungen mit höherer Aufheizrate (30 K/min) wird die Massenzahl 45 jedoch sowohl in Stickstoff als auch an Luft detektiert. Die dargestellten Messungen haben eine Aufheizrate von nur 3 K/min, wodurch die Abspaltung der Moleküle über viele Messpunkte verteilt wird und zu geringen Konzentrationen führen und somit nicht in erforderlicher Menge detektiert werden. Diese geringe Aufheizrate entspricht der Aufheizrate während der Pyrolyse, weshalb die thermogravimetrischen Analysen mit dieser Aufheizrate durchgeführt wurden.

4.3.2.3 Oxidationsbeständigkeit von inert pyrolysierten Siloxanen

Inert pyrolysierte Proben von Silres® H62 C und K werden zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit erneut thermogravimetrisch an Luft (700 °C, 3 K/min, 10 h Haltezeit) untersucht. Unabhängig von der Maximaltemperatur der ersten Pyrolyse ändert sich die Färbung aller Proben von schwarz in weiß. Dies lässt auf eine Oxidation des freien Kohlenstoffes schließen.



Anhand Abb. 4.24 ist zu erkennen, dass beim Methyl-Polysilsesquioxan Silres[®] K die Umwandlung zur Keramik nach der inerten Pyrolyse bei 700 °C nahezu abgeschlossen ist, da nach zehn Stunden Haltezeit der Massenverlust nur 1,9 Gew.-% beträgt. Nach der Pyrolyse unter Stickstoff bei 1000 °C ist kein signifikanter Abfall der Probenmasse zu verzeichnen (Tabelle 4.6).

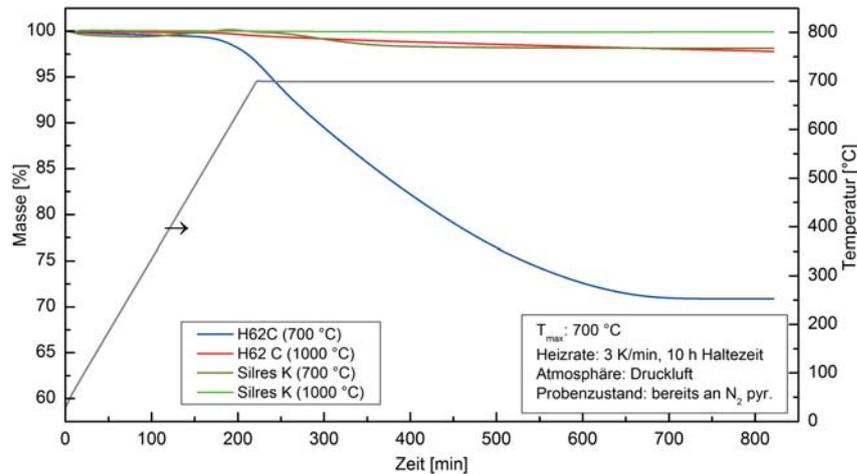


Abb. 4.24: TGA der Auslagerung (700 °C, 3 K/min, 10 h Haltezeit, Luft) von pyrolysierten Proben (N₂, 700 °C bzw. 1000 °C, 3 K/min)

Tab. 4.6: Masseverlust an Luft (700 °C, 3 K/min, 10 h Haltezeit) von zuvor inert pyrolysierten Proben (N₂, 700 °C bzw. 1000 °C, 3 K/min) in Abhängigkeit der ersten Pyrolysetemperatur

	700 °C	1000 °C
Silres [®] H62 C	29,1 Gew.-%	2,2 Gew.-%
Silres [®] K	1,9 Gew.-%	0,1 Gew.-%

Das bei 700 °C pyrolysierte Silres[®] H62 C zeigt ab ca. 500 °C eine starke Massenabnahme. Diese ist nach ca. acht Stunden Haltezeit bei 700 °C beendet. Insgesamt verliert die Probe 29,1 Gew.-%. Die Matrix ist nach der Pyrolyse bei 1000 °C deutlich oxidationsbeständiger und verliert 2,2 Gew.-%. Folglich ist die Umwandlung zur amorphen Keramik bei Silres[®] H62 C bei 700 °C noch nicht abgeschlossen, so dass während der Haltezeit die Oxidation des Probenmaterials verstärkt erfolgen kann. Nach der Pyrolyse bei 1000 °C ist das Keramik-Netzwerk fast vollständig ausgebildet und die Oxidation kann die Probe nur geringfügig angreifen.

Das unterschiedliche Verhalten von Silres[®] H62 C sowie K findet seinen Ursprung in den vorhandenen Seitenketten der Ausgangs-Polymeren. Die ungesättigten Phenylgruppen des Silres[®] H62 C führen zu großen Anteilen an freiem, graphitischem Kohlenstoff [Bru01; Buj98]. SiCO-Matrices, die durch eine inerte Pyrolyse von Polysiloxanen mit Phenyl-Seitenketten entstehen, sind bei Pyrolysetemperaturen oberhalb 1000 °C an Luft sehr oxidationsbeständig. Es wird beschrieben, dass das Fehlen von Radikalen dies begünstigt [Bru01]. Bei niedrigeren Temperaturen sind vermutlich noch Radikale in der Matrix vorhanden, welche den oxidativen Angriff ermöglichen.

4.3.2.4 Füllstoffzugabe zu Silres[®] H62 C

Um den Volumenschwund sowie den großen Masseverlust (22,0 Gew.-% bei 700 °C in N₂ bzw. 42,9 Gew.-% bei 700 °C in Luft) des Polysiloxans Silres[®] H62 C während der Pyrolyse zu re-



duzieren, soll ein Füllstoff zugegeben werden. Die Abspaltungsprodukte des Siloxans variieren zwischen oxidativer und inerte Prozessführung, so dass zwei unterschiedliche aktive Füllstoffe verwendet werden müssen. Um die Ergebnisse jedoch vergleichen zu können wird hexagonales Bornitrid als passiver Füllstoff hinzugefügt. Die Wahl fällt auf diesen passiven Füllstoff, da Bornitrid bei 700 °C sowohl an Luft als auch in einer Stickstoff-Atmosphäre inert ist.

Der Füllstoff-Anteil beträgt 23 Gew.-% bzw. 13 Vol.-% hexagonales Bornitrid, bezogen auf den vernetzten Zustand des Silres[®] H62 C. Voruntersuchungen zeigten, dass der ausgewählte Füllstoffanteil eine noch gut verarbeitbare Suspension ergibt, die auch über das Nasswickelverfahren die Faserrovings gut infiltriert. Die Einarbeitung des Bornitrides erfolgt entsprechend Kapitel 3.2.2.3. Dadurch erhöht sich die scheinbare Feststoffdichte im vernetzten Zustand von 1,17 g/cm³ auf berechnete 1,32 g/cm³ (Gleichung B.10), welche auch experimentell ermittelt wurde (Tabelle 4.7).

Tab. 4.7: Volumen- und Gewichtsanteil des gefüllten Polysiloxans Silres[®] H62 C (13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid) sowie die theoretische und ermittelte scheinbare Feststoffdichte

	Massenanteil		Volumenanteil		theoretische	ermittelte
	BN	H62 C	BN	H62 C	scheinbare	scheinbare
	Gew.-%		Vol.-%		Feststoffdichte	Feststoffdichte
					g/cm ³	g/cm ³
vernetzt	23,0	77,0	13,4	86,6	1,32	1,32
pyr., N₂, 700°C, 1 h	27,8	72,2	22,8	77,2	1,85	1,92
pyr., Luft, 700°C, 1 h	36,9	63,1	37,2	62,8	2,27	2,27

Während der Pyrolyse des ungefüllten Polysiloxans Silres[®] H62 C steigt die scheinbare Feststoffdichte deutlich im Vergleich zum vernetzten Polymer (1,17 g/cm³) auf 1,73 g/cm³ (N₂, 700 °C) bzw. 2,28 g/cm³ (Luft, 700 °C) an. Im gefüllten Matrixsystem ändern sich somit durch die Pyrolyse die Massen- bzw. Volumenanteile des Bornitrides in der Matrix. Die Berechnung kann im Anhang B.2 nachvollzogen werden. Das Volumen und die Masse des Bornitrides bleiben während der Pyrolyse konstant. Die inert pyrolysierte gefüllte Matrix besteht dementsprechend aus 22,8 Vol.-% hexagonalem Bornitrid (27,8 Gew.-%), woraus eine berechnete scheinbare Feststoffdichte von 1,85 g/cm³ resultiert. Die an Versuchskörpern ermittelte scheinbare Feststoffdichte von 1,92 g/cm³ liegt über der theoretischen Dichte. Da für die Bestimmung der Dichte einzelne Bruchstücke der vernetzten Polymere verwendet werden, ist es möglich, dass im Inneren die Umwandlung innerhalb der Haltezeit nicht vollständig abgeschlossen ist. Bei der Pyrolyse unter Luft steigt die scheinbare Feststoffdichte auf den berechneten Wert von 2,27 g/cm³.

Die Füllstoff-Zugabe senkt den Massenverlust während der Pyrolyse (Abb.4.25). Durch das Einbringen von hexagonalem Bornitrid als passiver Füllstoff reduziert sich der Massenverlust des Silres[®] H62 C von 42,9 Gew.-% auf 33,4 Gew.-% in oxidativer Atmosphäre bzw. von 22,0 Gew.-% auf 18,0 Gew.-% an Stickstoff (jeweils 700 °C). Die erzielten Werten liegen relativ nahe bei den rechnerischen Werten (Tabelle 4.8).

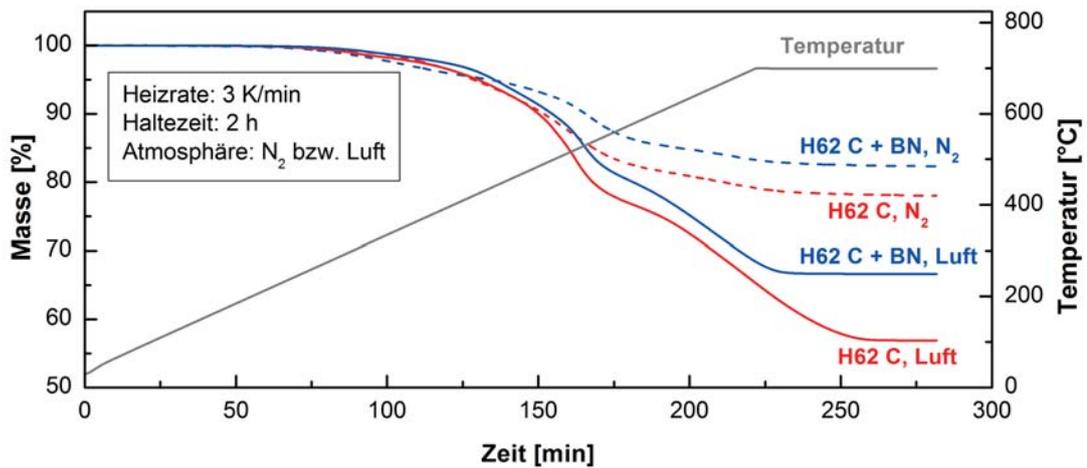


Abb. 4.25: Vergleich der TGA-Messungen von Silres[®] H62 C mit 13 Vol.-% und ohne hexagonalem Bornitrid (700 °C, 3 K/min, Luft bzw. N₂)

Tab. 4.8: Theoretischer und ermittelter Massenausbeute des mit 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid gefüllten Silres[®] H62 C

	Anteil Silres [®] H62 C	theoretische keram. Ausbeute	ermittelte keram. Ausbeute
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
pyr., N ₂ , 700 °C, 3 K/min, 1 h	72,2	83,8	82,0
pyr., Luft, 700 °C, 3 K/min, 1 h	63,1	69,1	66,6

4.3.2.5 Lineare Ausdehnung

Dilatometer-Messungen (Abb. 4.26) untersuchen das Ausdehnungsverhalten der verwendeten Polysiloxane während der Pyrolyse an Stickstoff bis 1000 °C. Die vernetzten Polysiloxane dehnen sich bis ca. 470 °C näherungsweise linear aus. Danach nimmt die Ausdehnung des ungefüllten sowie des mit hexagonalem Bornitrid gefüllten Silres[®] H62 C nahezu linear bis ca. 800 °C ab, wobei sie sich ab 590 °C (ungefüllt) bzw. 600 °C (gefüllt) im Vergleich zur Ausgangslänge im negativen Bereich befinden. Silres[®] K schrumpft im Bereich von 470 °C bis ca. 620 °C etwas geringer als das Silres[®] H62 C. Ab 620 °C schrumpft die Silres[®] K-Probe stark. Ab 700 °C ist die lineare Ausdehnung ebenfalls negativ. Die maximale positive Ausdehnung von Silres[®] H62 C (8,27 %) und K (8,34 %) sind sehr ähnlich.

Die Zugabe von 13 Vol.-% hexagonalen Bornitrid (vernetzter Zustand) als passiver Füllstoff reduziert die maximale positive Ausdehnung auf theoretisch 6,4 % (Gleichung B.16). Der ermittelte Wert (5,7 %) ist aufgrund der vorhandenen Porosität geringer. Um das Bornitrid in das flüssige Polymer einzumischen und desagglomerieren zu können, muss zusätzlich ein Lösungsmittel (Butylacetat) vorgelegt werden, welches während der Vernetzung zu Poren führt. Der Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels Butylacetat liegt mit 126 °C unterhalb der Vernetzungstemperatur (220 °C) und das Lösungsmittel kondensiert folglich während der Vernetzung.

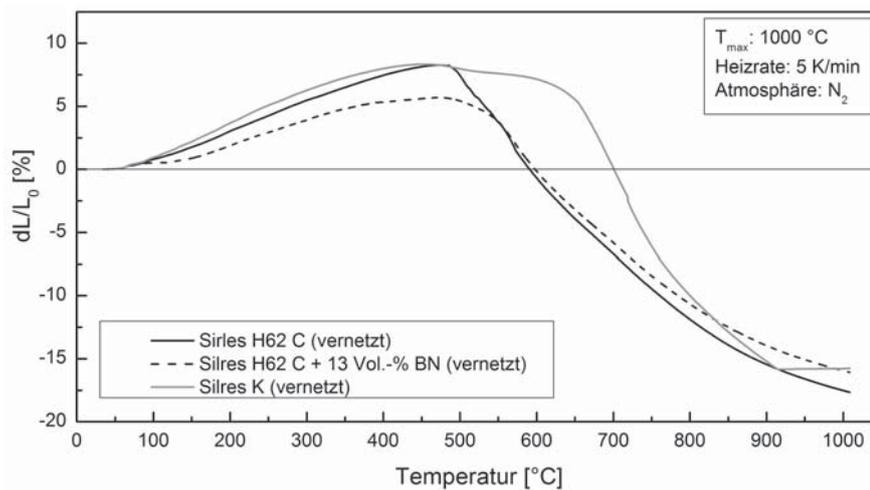


Abb. 4.26: Längenänderung der verwendeten Polysiloxane während der Pyrolyse unter Stickstoff bis 1000 °C (5 K/min)

4.3.2.6 Diskussion der Siloxanmatrix-Untersuchungen

Die beiden untersuchten Polysiloxane Silres[®] H62 C sowie K unterscheiden sich in ihrer Ausgangsform deutlich. Silres[®] H62 C ist ein Methyl-Vinyl-Phenyl-Polysiloxan, welches vorwiegend dreidimensional vernetzt. Durch die vorhandenen ungesättigten Seitengruppen ist die Zugabe eines zusätzlichen Katalysators für die Vernetzung nicht zwingend. Das Methyl-Polysilsesquioxan Silres[®] K besitzt keine funktionellen Gruppen, so dass für die Vernetzung ein Katalysator, in diesem Fall Zirkon(IV)-Acetylacetat ($Zr(acac)_2$), notwendig ist.

Bei der Pyrolyse in inerter Atmosphäre (Stickstoff) weisen die verwendeten Polymere neben dem stöchiometrischen SiC_nO_{4-n} auch Bereiche mit graphitischem Kohlenstoff auf. Der freie Kohlenstoff bildet Nanodomänen um die stöchiometrische SiCO-Tetraeder aus (Abb. 2.17) [Sah06]. Dadurch werden die Si-O-Tetraeder stabilisiert und die SiCO-Matrix ist kriechbeständig [Sah06; Sca05]. Findet die Pyrolyse jedoch unter oxidativen Bedingungen statt, so oxidiert der in den Siloxanen befindliche Kohlenstoff. Beim Silres[®] K liegt anschließend fast reines SiO_2 vor. Der Massenverlust bei der Pyrolyse in oxidativer Atmosphäre entspricht nicht dem Kohlenstoff-Anteil der vernetzten Polymere. Durch die Trennung der Si-C-Bindungen reagiert das Silicium mit Luftsauerstoff und baut diesen in die Matrix ein. Dadurch steigt der Anteil an Sauerstoff und der Massenverlust ist geringer als der reine Kohlenstoff-Anteil.

Generell ist die keramische Ausbeute in inerter Atmosphäre größer als in oxidativer Umgebung. Mit Änderung der Pyrolysetemperatur von 700 °C auf 1000 °C fällt die keramische Ausbeute geringfügig ab. Die Abspaltung der kohlenstoffreichen Seitenketten des Silres[®] H62 C führen zu einem größeren Masseverlust als beim Silres[®] K. TGA-Untersuchungen an inert pyrolysierten Proben zeigen, dass bei Silres[®] K die Umwandlung zur amorphen Keramik bereits bei 700 °C abgeschlossen sind, da diese Proben oxidationsbeständiger sind als Silres[®] H62 C, das bei gleicher Temperatur pyrolysiert wurde. Die Matrix des Silres[®] H62 C ist erst ab 1000 °C oxidationsbeständig.

Die Zugabe von hexagonalem Bornitrid zum Silres[®] H62 C (13 Vol.-% im vernetzten Zustand) reduziert den Massenverlust sowie die thermische Ausdehnung während den Pyrolysen. Je nach den Bedingungen der Pyrolyse variieren die Gewichts- und Volumenanteile des Bornitrids in den keramischen Matrices, da sich die Dichten des in Luft bzw. Stickstoff pyrolysierten Silres[®] H62 C unterscheiden.



Sowohl Silres[®] K als auch das mit Bornitrid gefüllte Silres[®] H62 C werden für die Composite-Herstellung ausgewählt. Silres[®] K zeichnet sich durch die geringen Massenverluste während der Pyrolyse aus. Vorteilhaft ist bei Silres[®] H62 C, dass kein zusätzlicher Katalysator zugegeben werden muss.

4.4 Entwicklung der CMC-Werkstoffe basierend auf Polysiloxan-Matrices

Aufbauend auf den Voruntersuchungen zur Verstärkungsfaser (Kapitel 4.2) und des passenden Matrixsystems (Kapitel 4.3) wird ein faserverstärkter CMC-Werkstoff entwickelt und charakterisiert. Als Charakterisierungsmethoden werden vor allem mikrostrukturelle Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie sowie mechanische Prüfungen (Biegung, Scherung, Zug, Innendruck) durchgeführt.

Die entwickelten oxidkeramischen Verbundwerkstoffe basieren entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 und 4.3 auf Polysiloxan-Matrices (Silres[®] H62 C bzw. K, Wacker Chemie AG) und Al₂O₃-Fasern (Nextel[™] 610, 3M). Die Herstellung erfolgt dreistufig entsprechend des PIP-Prozesses (Abb. 4.27, Kapitel 3.3). Die Nextel[™] 610-Fasern werden im as received Zustand oder thermisch entschlichtet (550 °C bzw. 980 °C, Luft, 1 h) verwendet. Vor der Herstellung des Grünkörpers muss bei Silres[®] H62 C der Füllstoff hexagonales Bornitrid entsprechend Kapitel 3.2.2.3 eingearbeitet werden. Bei Silres[®] K wird zunächst der Katalysator Zirkon(IV)-Acetylacetonat eingebracht und anschließend das Lösungsmittel Toluol abgezogen. Die Grünkörper werden entweder durch Warmpressen oder das Nasswickelverfahren hergestellt. Die Vernetzung erfolgt entsprechend den Vorgaben des Herstellers bei 220 °C für 12 h (Silres[®] H62 C) bzw. 1 h (Silres[®] K). Abschließend werden die Proben bei 700 °C mit 3 K/min und einer Haltezeit von 1 h an Stickstoff oder Luft pyrolysiert.

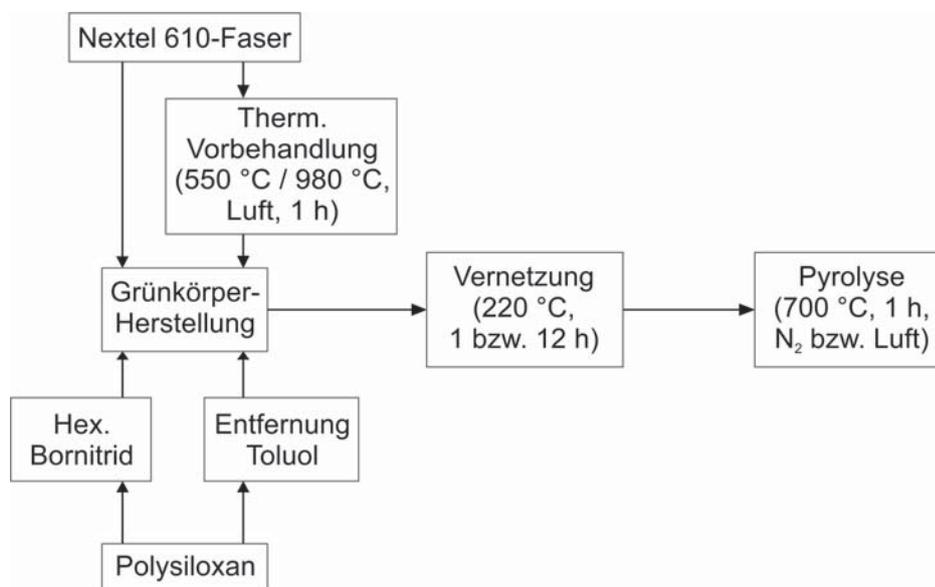
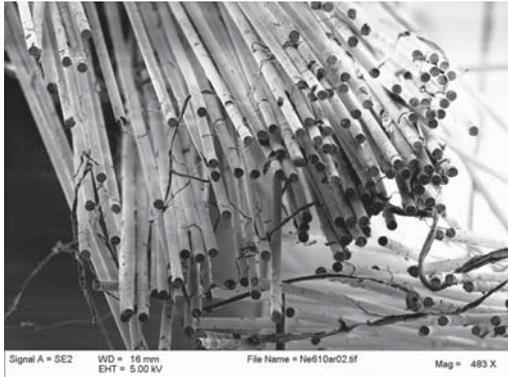


Abb. 4.27: Prozessschema zur Herstellung der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe basierend auf Nextel[™] 610-Fasern und einer Polysiloxan-Matrix (Silres[®] H62 C bzw. K)

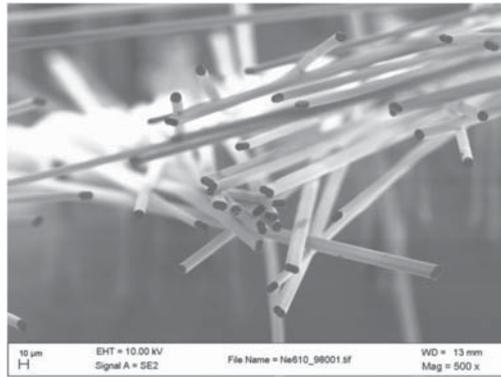


4.4.1 Thermische Vorbehandlung der ausgewählten Verstärkungsfasern

Die verwendeten Fasern sind für eine bessere Verarbeitung mit einer anorganischen Schlichte beschichtet. Abb. 4.13 zeigt, dass sich die Festigkeit der ausgewählten Nextel™ 610-Fasern nur geringfügig nach der thermischen Entschlichtung reduziert. im Lieferzustand beträgt die ermittelte Einzelfaserzugfestigkeit 2734 MPa, nach der thermischen Entschlichtung bei 550 °C oder 980 °C 2482 MPa bzw. 2697 MPa. Jedoch verlieren die Faserrovings durch die thermische Entschlichtung ihren Zusammenhalt und die Faserbündel spleißen auf (Abb. 4.28). Dadurch ist das Handling der Faserbündel deutlich erschwert, aber die Faserbündel können besser mit der Matrix infiltriert werden, so dass die Porosität innerhalb der Faserbündel deutlich abnimmt.



(a) Nextel 610-Fasern, as received



(b) Nextel 610-Faserbündel nach thermischer Auslagerung bei 980 °C für 1 Stunde

Abb. 4.28: Aufspießen des Faserbündel nach der thermischen Entschlichtung

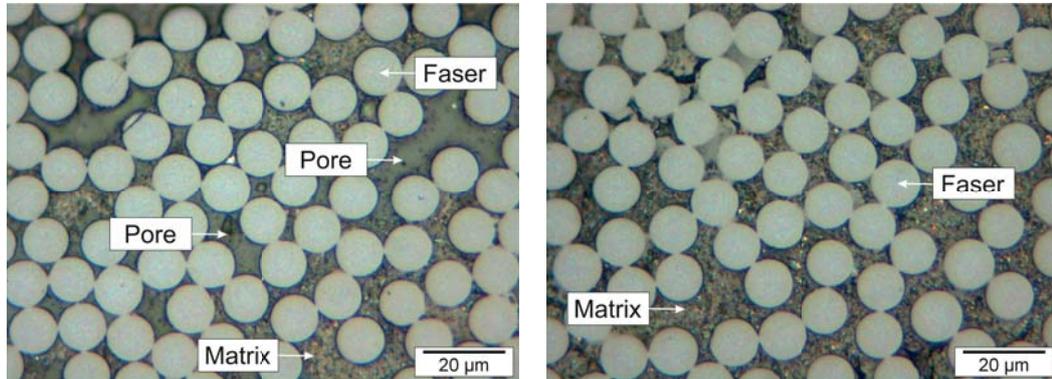
Unidirektional verstärkte Stäbchen aus nicht-behandelten sowie thermisch vorbehandelten Nextel™ 610-Fasern und einer mit hexagonal Bornitrid gefüllten Silres® H62 C-Matrix zeigen den Einfluss der Entschlichtung auf die Composite-Eigenschaften. Die Composite werden in Stickstoff-Atmosphäre bei 700 °C (3 K/min, 1 h) pyrolysiert. Durch das Aufspießen der entschlichteten Faserrovings wird die Matrixinfiltration in die Faserbündel deutlich begünstigt. Bei gleichem Faservolumengehalt führt dies zu einer geringeren offenen Porosität und höherer Rohdichte der Verbundwerkstoffe (Tabelle 4.9). Die offene Porosität im vernetzten Zustand reduziert sich von 11 % auf 5 bzw. 4 % (550 bzw. 980 °C Auslagerungstemperatur). Gleichzeitig steigt die Rohdichte von 2,58 auf 2,71 g/cm³ (550 °C) bzw. 2,73 g/cm³ (980 °C) an.

Tab. 4.9: Einfluss der thermischen Vorbehandlung der Nextel™ 610-Faser auf den Faservolumengehalt, die Rohdichte und die offene Porosität der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe mit einer Matrix basierend auf Silres® H62 C mit 13 Vol.-% hex. BN)

		Zustand der Fasern			
		as received	550 °C (1 h)	980 °C (1 h)	
vernetzt (220 °C, 12 h)	Faservol.	Vol.-%	54	54	55
	Rohdichte	g/cm ³	2,58	2,71	2,73
	offene Porosität	%	11	5	4
pyrolysiert (700 °C, 1 h, N₂)	Rohdichte	g/cm ³	2,63	2,70	2,72
	offene Porosität	%	17	15	14



Nach der Pyrolyse (700 °C, 3 K/min, 1 h, Stickstoff) steigt die offene Porosität der Composite durch das Schrumpfen der Matrix auf 17% bei Verwendung der Fasern im Lieferzustand. Die Rohdichte beträgt $2,63 \text{ g/cm}^3$. Durch das thermische Entschlichten der Aluminiumoxid-Fasern weisen die Composite nach der Pyrolyse eine offene Porosität von 15% (550 °C) bzw. 14% (980 °C) auf. Die Rohdichte steigt im Vergleich zu den as received Fasern auf $2,70 \text{ g/cm}^3$ (550 °C) bzw. $2,72 \text{ g/cm}^3$ (980 °C) an (Abb. 4.29, Tabelle 4.9).



(a) as received Nextel 610-Fasern

(b) Nextel 610-Fasern nach thermischer Auslagerung bei 550 °C für 1 Stunde

Abb. 4.29: Composites aus Nextel™ 610-Fasern und Silres® H62 C (13 Vol.-% hex. BN); pyrolysiert in N₂, 700 °C, 1 h

Die interlaminare Scherfestigkeit (Gleichung 3.17), ermittelt durch Dreipunkt-Kurzbiegeversuche, ist ein indirektes Maß für die Faser-Matrix-Bindung innerhalb von Verbundwerkstoffen. Abb. 4.30 stellt die Verbesserung der interlaminaren Scherfestigkeit durch die thermische Vorbehandlung und dem damit verbundenen thermischen Entschlichten der Faserroving dar. Die interlaminare Scherfestigkeit verdoppelt sich annähernd von 11,8 MPa bei nicht-vorbehandelten Faserbündeln auf 20,4 MPa (550 °C) bzw. 21,0 MPa (980 °C). Durch die gute Matrixinfiltration der aufgespleißten Faserbündel wird die Anbindung der Matrix an die Fasern verbessert und verbunden mit der reduzierten Porosität werden höhere Festigkeitswerte erzielt.

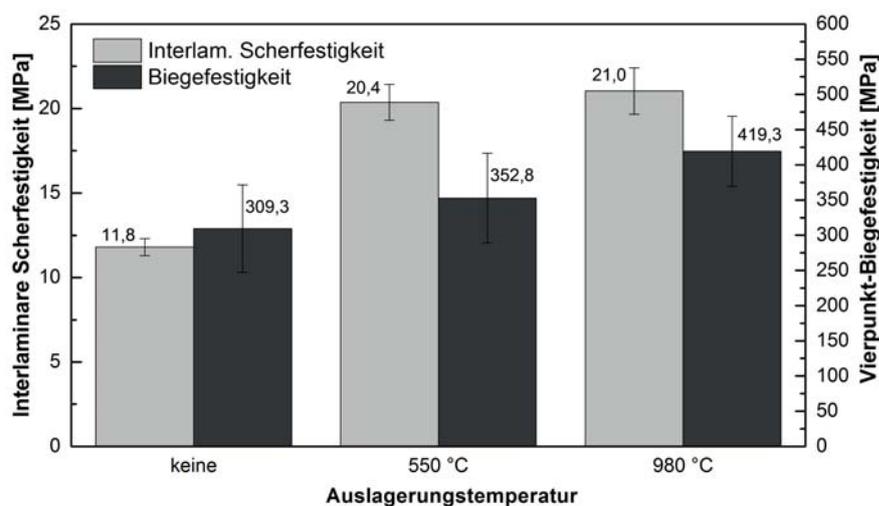


Abb. 4.30: Interlaminare Scherfestigkeiten und Vierpunkt-Biegefestigkeiten der unidirektionalen oxidkeramischen Verbundwerkstoffe mit Silres® H62 C basierter Matrix (mit 13 Vol.-% hex. BN) und Nextel™ 610-Fasern in Abhängigkeit von der thermischen Faservorbehandlung



Ähnlich der interlaminaren Scherfestigkeit zeigen Vierpunkt-Biegeversuche das Ansteigen der Biegefestigkeit (Gleichung 3.16, Abb. 4.30). Verbundwerkstoffe mit den Nextel™ 610-Fasern im Lieferzustand erzielen eine Vierpunkt-Biegefestigkeit von 309,3 MPa. Diese Festigkeit wird durch das thermische Entschlichten auf 352,8 MPa (550 °C) bzw. auf 419,3 MPa (980 °C) um bis zu 78 % gesteigert. Die Erhöhung basiert auf der geringeren offenen Porosität der Proben, der besseren Infiltration der Faserbündel und der besseren Faser-Matrix-Bindung. Dadurch wird ein homogenerer Verbundwerkstoff mit kleineren reinen Matrixbereichen erreicht.

4.4.2 Einfluss des Wickelwinkels auf die Festigkeit von oxidkeramischen Rohrkörpern

Für die spätere Anwendung als oxidkeramische Armierung eines Stahlrohres ist der Wickelwinkel ein wichtiger Herstellungsparameter für die Rohre aus Verbundkeramik. Entsprechend des Wickelwinkels unterscheidet sich die Lastübertragung und Verstärkungsweise der hergestellten Rohrkörper (vgl. Anhang C). In dieser Arbeit werden die Wickelwinkel 55° und 89° gegenübergestellt. Ein Wickelwinkel von 55° entspricht der optimalen Verteilung auf Axial- und Umfangsspannungen in innendruckbeanspruchten Rohren [Mer04]. Dieser Winkel wird standardmäßig in Glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK)-Rohren verwendet. Bei einer Umfangswicklung (Wickelwinkel 89°) umschließt der Faseroving den Wickeldorn nahezu vollständig. Der Faseroving übt somit später seine maximale Spannung der radialen Ausdehnung des inneren Stahlrohres entgegen, kann aber keine Kräfte in Axialrichtung aufnehmen.

Der Einfluss des Wickelwinkels wird mittels Berstversuchen (Kapitel 3.5.5) untersucht. Die Verbundkeramik der Prüfkörper besteht aus Nextel™ 610-Fasern im Lieferzustand und der mit 13 Vol.-% hexagonal Bornitrid gefüllten Silres® H62 C-Matrix, die bei 700 °C an Luft für eine Stunde pyrolysiert wurde.

Das flache Ansteigen der Umfangsspannungen in Abb. 4.31 und 4.32 bis zu einer Umfangsdehnung von ca. 3 % entspricht dem Anlegen des Elastomers an die Innenseite der gewickelten Verbundkeramik-Rohre. Danach steigen die Umfangsspannungen linear an. Die Prüfkörper mit einem Wickelwinkel von 55° versagen ab ca. 4 % Umfangsdehnung durch Scherversagen (Abb. 4.33a), welches während des Versuches auch optisch und akustisch beobachtet werden kann. Danach kann sich das Elastomer weiter ausdehnen, da durch die Delaminationen der Widerstand durch den Prüfkörper geringer ist. Durch die weitere Ausdehnung des Elastomers wird weiterhin Druck auf die Innenseite des gewickelten Prüfkörpers ausgeübt.

Deutlich höher können Rohrabschnitte mit Fasern in Umfangswicklung belastet werden. Bei durchschnittlich 190 MPa und ca. 5 % reißen einzelne Faserbündel und die Umfangsspannung fällt danach sofort ab (Abb. 4.32). Erste Filamentrisse können ab 100 MPa im Diagramm anhand der kurzzeitigen Spannungsabfälle beobachtet werden. Risse von ganzen Faserbündeln führen zum Versagen. In Abb. 4.33b ist ein solcher Faserbündelriss zu erkennen.

Aufgrund der schwachen Faser-Matrix-Bindung zwischen den Aluminiumoxid-Fasern und der auf Polysiloxan basierten Matrix sowie der geringen Querkzugfestigkeit der Fasern versagen die Proben mit einem Wickelwinkel von 55° vorzeitig durch Scherversagen und können somit nicht die maximale Verstärkungswirkung der Fasern ausnutzen. Bei den Rohrabschnitten mit Umfangswicklung (Wickelwinkel 89°) werden die Fasern fast optimal in Faserlängsrichtung belastet und können somit deutlich höhere Umfangsspannungen ertragen, bis ein komplettes Faserbündel reißt. Abb. 4.33b zeigt das lokale Versagen, dass auf einige wenige Faserbündel begrenzt ist; der restliche Prüfkörper ist weiterhin intakt. Somit weist die CMC-Armierung eine hohe Schadenstoleranz auf.

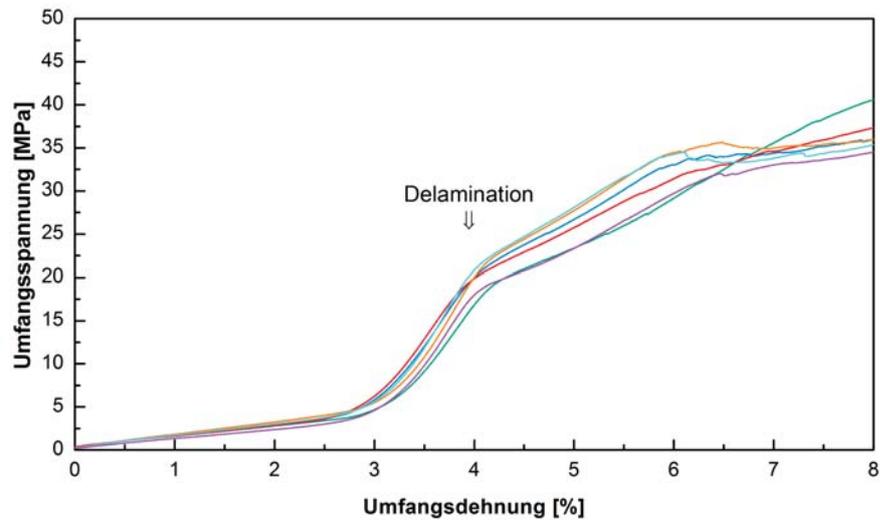


Abb. 4.31: Berstversuche an Wickelkörpern aus Nextel™ 610-Fasern und Silres® H62 C (13 Vol.-% hex. BN), Wickelwinkel 55°, Pyrolyse an Luft, 700 °C, 1 h

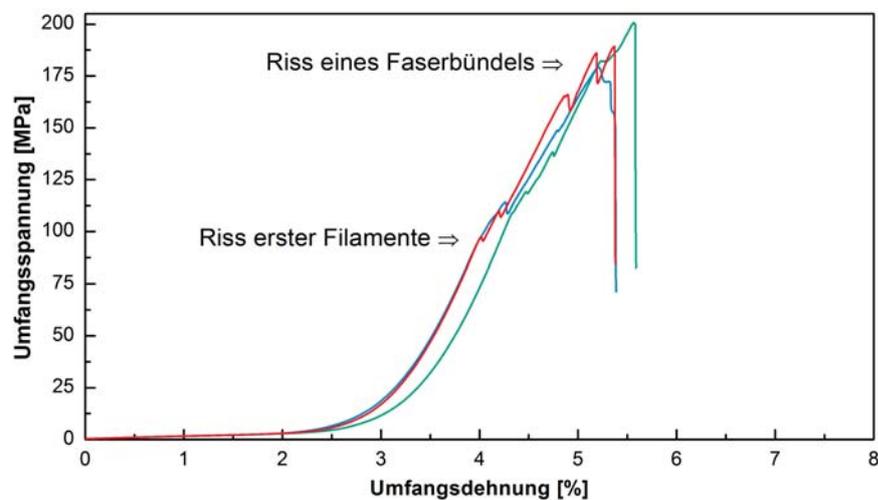


Abb. 4.32: Berstversuche an Wickelkörpern aus Nextel™ 610-Fasern und Silres® H62 C (13 Vol.-% hex. BN), Wickelwinkel 89°, Pyrolyse an Luft, 700 °C, 1 h



(a) 55°: Delamination der Faserlagen



(b) 89°: Riss eines Faserbündels

Abb. 4.33: Prüfkörper aus oxidkeramischen Verbundwerkstoffen (Nextel™ 610-Fasern, mit 13 Vol.-% hex. BN gefüllte Silres® H62 C-Matrix, 700 °C, Luft), nach Berstversuchen



4.4.3 Variation der Atmosphäre während der Pyrolyse

Kapitel 4.3.2 zeigt bereits, dass die Zusammensetzung und die keramische Ausbeute der beiden untersuchten Polysiloxane Silres[®] H62 C und Silres[®] K stark von der Atmosphäre während der Pyrolyse abhängen. In inerter Atmosphäre bildet sich jeweils ein Netzwerk aus SiCO mit zusätzlich freiem Kohlenstoff aus. Dagegen bilden sich in Luft Matrices, die nur die Elemente Silicium und Sauerstoff aufweisen. Dieser Einfluss der elementaren Matrixzusammensetzung auf die Composite-Eigenschaften wird anhand von Platten aus oxidkeramischen Verbundwerkstoffen mit Aluminiumoxid-Fasern für beide Matrix-Systeme untersucht. Als Bewertungsgrundlage dienen die interlaminare Scherfestigkeiten sowie die Vierpunkt-Biegefestigkeiten. Tabelle 4.10 stellt die Ergebnisse gegenüber. Bei dem Verbundwerkstoff mit Nextel[™] 610-Fasern und einer mit 13 Vol.-% hex. Bornitrid gefüllten Silres[®] H62 C-Matrix werden Proben mit unidirektionaler Faserausrichtung (UD) und 0/90°-Verstärkung untersucht.

Tab. 4.10: Interlaminare Scherfestigkeiten sowie Vierpunkt-Biegespannungen von oxidkeramischen Verbundwerkstoffen aus Nextel[™] 610-Fasern und auf Silres[®] H62 C (mit 13 Vol.-% hex. BN gefüllt) bzw. Silres[®] K basierenden Matrices in Abhängigkeit der Pyrolyseatmosphäre (1 h bei 700 °C)

Matrix	Ver- stärkung	Interlaminare Scherfestigkeit		Vierpunkt-Biegespannung	
		[MPa]		[MPa]	
		Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff
Silres H62 C + 13 Vol.-% BN	UD	6,3 ± 0,2	11,8 ± 0,5	197,6 ± 6,3	309,3 ± 62,2
Silres H62 C + 13 Vol.-% BN	0/90°	1,8 ± 0,02	3,4 ± 0,2	29,0 ± 1,0	100,6 ± 8,3
Silres K	0/90°	1,4 ± 0,04	3,4 ± 0,08	11,0 ± 0,6	59,1 ± 2,4

Die ermittelten Vierpunkt-Biegefestigkeiten der Proben mit Silres[®] H62 C-Matrix (gefüllt mit 13 Vol.-% hexagonales BN) liegen nach der inerten Pyrolyse (UD: 309 MPa, Gewebe: 101 MPa) deutlich höher als nach einer Pyrolyse an Luft (UD: 198 MPa, Gewebe: 29 MPa). Bei 0/90° verstärktem Silres[®] K ist der Effekt der Atmosphäre während der Pyrolyse deutlicher zu verzeichnen (Stickstoff: 59 MPa, Luft: 11 MPa). Die interlaminare Scherfestigkeit spiegelt die Stärke der Faser-Matrix-Bindung im Composite-Verbund wieder. Die an Luft pyrolysierten Proben weisen sehr geringe Scherfestigkeiten auf (Silres[®] H62 C mit 13 Vol.-% BN UD: 6,3 MPa, Silres[®] H62 C mit 13 Vol.-% BN Gewebe: 1,8 MPa, Silres[®] K Gewebe: 1,4 MPa). Nach inerter Pyrolyse liegen die erzielten Werte mindestens 80 Prozent höher (Silres[®] H62 C mit 13 Vol.-% BN UD: 11,8 MPa, Silres[®] H62 C mit 13 Vol.-% BN Gewebe: 3,4 MPa, Silres[®] K Gewebe: 3,4 MPa).

Nach einer Pyrolyse an Luft bestehen beide Matrixsysteme überwiegend aus den Elementen Silicium und Sauerstoff, wohingegen inert pyrolysierte Proben zusätzlich Kohlenstoff enthalten und eine komplexe Struktur ausbilden (Kapitel 2.3.3.3). Die SiCO-Matrix nach der Stickstoff-Pyrolyse ist, entsprechend den Ergebnissen der interlaminaren Scherfestigkeit und somit der Faser-Matrix-Bindung, besser an die Aluminiumoxid-Fasern angebunden. Darüber hinaus sind an Luft pyrolysierte Proben deutlich poröser als die inert pyrolysierten Proben und weisen auch deshalb eine geringere Festigkeit auf als inert pyrolysierte Proben.

Den Effekt der unterschiedlich starken Faser-Matrix-Bindung ist auch bei lichtmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen. An Luft pyrolysierte Composite aus Nextel[™] 610-Fasern und mit 13 Vol.-% Bornitrid gefüllten auf Silres[®] H62 C basierender Matrix verlieren durch



die geringe Bindung im Zuge der Schliﬀpräparation einen Teil ihrer Matrix. Die entstehende Porosität wird mit Einbettharz aufgefüllt (Abb. 4.34). Im Bereich der verbleibenden Matrix ist ein homogenes Verteilen des Bornitrides zu sehen. Zudem sind die Faserbündel gut mit der Matrix infiltrierte. Die höhere Faser-Matrix-Bindung nach der Stickstoff-Pyrolyse von Nextel™ 610/Silres® H62 C+BN-Compositen sorgt dafür, dass die Matrix auch bei der Schliﬀherstellung erhalten bleibt (Abb. 4.35).

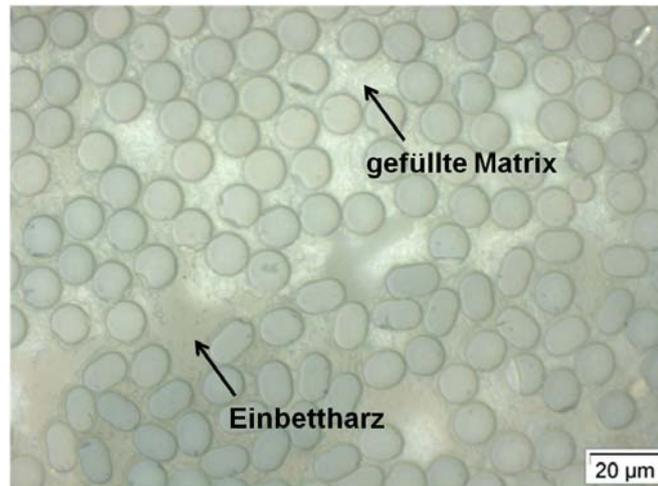


Abb. 4.34: Mikrostruktur eines Composites aus Nextel™ 610-Fasern und an Luft pyrolysierten, mit 13 Vol.-% hex. BN gefüllten Silres® H62 C-Matrix

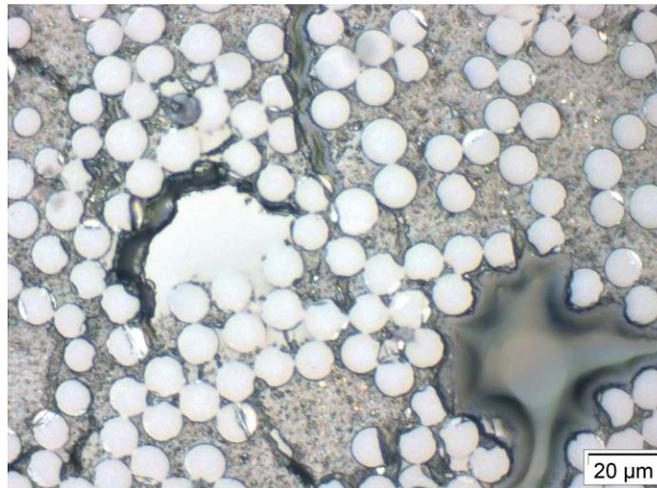


Abb. 4.35: Mikrostruktur eines Composites aus Nextel™ 610-Fasern und an Stickstoff pyrolysierten, mit 13 Vol.-% hex. BN gefüllten Silres® H62 C-Matrix

Vergleicht man beide gewebeverstärkten Composite-Werkstoffe, so erzielt das mit hexagonalem Bornitrid gefüllte Silres® H62 C höhere Biege- sowie Scherfestigkeiten als das Methylsilsesquioxan Silres® K. Silres® H62 C zeigt bereits in der Grundstruktur des Polymeres (Abb. 3.9) eine dreidimensionale Vernetzung durch die Vinylpolymerisation (Gleichung 2.5) und die Hydrosilierung (Gleichungen 2.3 und 2.4) aufgrund der höheren Funktionalität der Siloxan-Einheiten. Silres® K ist ein vorwiegend linear vernetzendes Methylsilsesquioxan [Geß05], welches für die Polykondensationsreaktion einen zusätzlichen Vernetzungskatalysator benötigt (z. B. Zirkon(IV)acetylacetat).



4.4.4 Diskussion der oxidkeramischen Verbundwerkstoffe

Im vorangegangenen Kapitel wurden unterschiedliche CMC-Werkstoffe untersucht. Die oxidkeramischen Verbundwerkstoffe unterscheiden sich je nach verwendeter Matrix stark in ihren Eigenschaften. Silres[®] K (Wacker Chemie AG) ist ein Methyl-Polysilsesquioxan und vernetzt nur durch einen zusätzlichen Katalysator (z. B. Zirkonium(IV)acetylacetat, siehe Kapitel 4.3.2). Dementsprechend bildet sich im Vergleich zu dem Methyl-Phenyl-Vinyl-Hydrogen-Polysiloxan Silres[®] H62 C (Wacker Chemie AG), das durch die ungesättigte Struktur selbstständig vernetzt, ein schwächer verzweigtes Matrixsystem aus. Aus beiden Harzen wurden mit Aluminiumoxid-Fasern (Nextel[™] 610, 3M) Composite hergestellt und hinsichtlich der Biegefestigkeit geprüft. Composite mit Silres[®] H62 C weisen trotz des zugegebenen Füllstoffes (hexagonales Bornitrid) deutlich höhere Biegefestigkeiten auf, als Composite mit Silres[®] K. Dies ist auf die unterschiedliche Mikrostruktur der Matrizes zurückzuführen.

Die interlaminaren Scherfestigkeiten sowie die Vierpunkt-Biegefestigkeiten der hergestellten Composite sind zudem stark von den Bedingungen während der Pyrolyse abhängig. An Luft pyrolysierte Composite erreichen nur einen Bruchteil der inert pyrolysierten Prüfkörper. So erreichen unidirektionale oxidkeramische Verbundwerkstoffe aus Nextel[™] 610-Fasern und einer Matrix aus mit 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid gefülltem Silres[®] H62 C nach einer Pyrolyse an Luft nur 64 % der Vierpunkt-Biegefestigkeit von inert pyrolysierten Probekörpern (vgl. Tabelle 4.10). Wie in Kapitel 4.3.2 schon beschrieben, besteht nach der Pyrolyse an Luft die Matrix aus einem Netzwerk mit Silicium und Sauerstoff. Nach der Pyrolyse in inerter Atmosphäre (Stickstoff) bilden sich SiCO-Tetraeder mit zusätzlichem freiem Kohlenstoff aus, wodurch die Matrix stabilisiert wird.

Eine thermische Vorbehandlung der Fasern vor der Composite-Herstellung (Nextel[™] 610-Fasern, Silres[®] H62 C + 13 Vol.-% hexagonales Bornitrid) verbessert die Composite-Kennwerte. Die thermische Entschlichtung führt zu einem Aufspießen der Faserbündel, die dadurch besser infiltriert werden. Durch die bessere Infiltration reduziert sich die Porosität von 17 % auf 14 %. Dadurch erhöht die Vierpunkt-Biegefestigkeit um bis zu 74 % und die interlaminare Scherfestigkeit um 93 % (vgl. Abb. 4.30).

Bei innendruckbelasteten Bauteilen gilt im GFK-Bereich der Wickelwinkel $54,7^\circ$ als Optimum (Herleitung: Anhang C), da die Umfangsspannung doppelt so hoch ist wie die Axialspannung. Berstversuche zeigen, dass durch die geringe Querkzugfestigkeit der Aluminiumoxid-Faser sowie durch die relativ geringe Faser-Matrix-Bindung bei den entwickelten Composite die Wicklung in Umfangsrichtung (Wickelwinkel 89°) dem Kreuzwickelverfahren mit einem Wickelwinkel von $54,7^\circ$ vorzuziehen ist. Die daraus entwickelte CMC-Armierung des Metall-Keramik-Hybridrohrs kann dadurch die auftretenden Spannungen aufnehmen und das Metallrohr entlasten.

Aufgrund der erzielten Ergebnisse wird für die Prototypen-Herstellung entsprechend der Zielsetzung in Kapitel 1.2 das Matrixsystem Silres[®] H62 C mit 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid als passiver Füllstoff und die Aluminiumoxid-Fasern Nextel[™] 610 verwendet. Diese Kombination von Verstärkungsfaser und Matrix hat die höchsten Festigkeiten in den mechanischen Tests erzielt. Auf eine thermische Faservorbehandlung wird verzichtet, da entschlichtete Fasern durch den fehlenden Schutz der Schlichte in der Wickelanlage nicht verarbeitet werden können. Die Pyrolyse der Prototypen findet sowohl an Luft als auch an Stickstoff statt, da sowohl eine nachträgliche Armierung von bestehenden Rohrleitungen als auch eine Laborfertigung ermöglicht werden soll (Tabelle 1.1).



Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten oxidischen Verbundkeramiken werden zum Abschluss mit Literaturwerten für vergleichbare Composite verglichen (Tabelle 4.11). Zum besseren Vergleich werden für die in dieser Arbeit entwickelten CMC-Werkstoffe nur die inert pyrolysierten Composite in der Tabelle aufgenommen. Aufgrund der Zielsetzung (Tabelle 1.1, Kapitel 1.2) wurden die Proben nur bei 700 °C pyrolysiert, die in der Literatur genannten Verbundkeramiken jedoch bei 1000 °C.

Mit der Kombination aus Nextel™ 610-Fasern und einer auf Polysiloxan basierten Matrix der Firma Wacker sind in der Literatur keine Werkstoffsysteme zu finden. Vergleichbar sind jedoch die Systeme von Brandstetter und Cerny, die beide die Mullitfaser Nextel™ 720 und Lukosil-Siloxane verwenden [Bra05; Čer05]. Bei Lukosil L901 handelt es sich um ein Methyl-Phenyl-Polysiloxan, welches mit Silres® H62 C vergleichbar ist. Das Lukosil M130 ist ein Methylsiliconharz, ähnlich dem Silres® K von Wacker. Die daraus hergestellten Verbundwerkstoffe X901 und X1 bzw. X130 und X2 sind von den Komponenten identisch [Bra05; Čer05].

Gonczy verwendet ebenfalls Nextel™-Fasern, jedoch vom Typ 312. Diese enthalten im Gegensatz zu den Nextel™ 610-Fasern 13 Gew.-% Boroxid [3M12]. Das Polymersystem Blackglas™ 493 wurde von AlliedSignal entwickelt und besteht nach der inerten Pyrolyse bei 1000 °C aus ca. 47 Gew.-% Si, 27 Gew.-% O, 25 Gew.-% C und 0,5 Gew.-% H [Gon05]. Somit enthält es bei gleichem Siliciumanteil mehr Kohlenstoff und entsprechend weniger Sauerstoff als das hier verwendete Silres® K (1000 °C, Stickstoff). Die scheinbare Feststoffdichte beträgt 2,2 g/cm³ [Gon05].

Vergleicht man nun die Eigenschaften untereinander, so fällt als erstes auf, dass bei den Compositen X5 von Gonczy die Porosität lediglich ca. 2 % beträgt. Dies wird durch fünffache Reinfiltration mit dem Polysiloxan und anschließender Vernetzung sowie Pyrolyse erreicht [Gon05]. Für die hier zu entwickelnde oxidkeramische Verbundwerkstoffe war eine Reinfiltration mit anschließender Pyrolyse jedoch in Hinblick auf die spätere Anwendung nicht gewünscht (Tabelle 1.1). Alle anderen Systeme besitzen eine offene Porosität von ca. 20 %. Die Faservolumengehalte sind jedoch sehr unterschiedlich. Die Composite X901 [Bra05] und X1 [Čer05] bestehen aus über 70 Vol.-% Fasern und die Composite X5 [Gon05] nur aus 40 – 50 Vol.-%. Die hier entwickelten oxidischen Verbundkeramiken haben einen Faservolumengehalt von ca. 55 Vol.-%.

Die entwickelten oxidkeramischen Verbundwerkstoffe aus Nextel™ 610-Gewebe (0/90°) und einer mit 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid gefüllter auf Silres® H62 C basierten Matrix erreichen nach einer inerten Pyrolyse (700 °C, 1 Stunde Haltezeit) mit 167 MPa eine deutlich höhere Zugfestigkeit als die Prüfkörper von Gonczy (Nextel™ 312-Gewebe mit Blackglas-Matrix, 105 MPa) [Gon05], obwohl die Proben durch die nicht erfolgte Reinfiltration poröser sind. Der Grund dürfte an den verwendeten Nextel™ 610-Fasern (ermittelte Zugfestigkeit 2734 MPa) liegen, da diese deutlich reißfester als die Nextel™ 312-Fasern (angegebene Zugfestigkeit 1700 MPa) sind [3M12]. Dagegen ist der Elastizitätsmodul jedoch geringer als bei den X5-Verbundkeramiken, da die offene Porosität der entwickelten oxidkeramischen Verbundwerkstoffe deutlich höher ist [Gon05].

Bei den interlaminaren Scherfestigkeiten ist es notwendig zu beachten, dass die Kennwerte durch unterschiedliche Verfahren ermittelt wurden. In dieser Arbeit wird der Dreipunkt-Kurzbiegeversuch herangezogen, um die interlaminare Scherfestigkeit zu bestimmen [DIN03]. Brandstetter verwendet dagegen einen Durchdrückversuch um den Materialparameter zu ermitteln [Bra05]. Gonczy verwendet Druckversuche an doppelt gekerbten Prüfkörpern [Ame08;



Gon05]. Die Ergebnisse sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da bei den unterschiedlichen Testgeometrien die Scherspannung teilweise mit anderen Spannungsarten überlagert sein kann [Ada05]. Nach Li et al. sind die Kennwerte über den Doppelkerb-Druckversuch kleiner als beim Kurzbiegeversuch [Li99]. Die X5-Verbundkeramiken erreichen jedoch deutlich größere Kennwerte als die hier entwickelten oxidkeramischen Verbundwerkstoffe. Dies wird durch die deutlich geringere Porosität der X5-Composite erklärt. Die Faser-Matrix-Bindung der Nextel™ 610-faserverstärkten Verbundkeramiken mit einer auf Silres® H62 C basierten, mit 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid gefüllten, Matrix steigen, wie in Kapitel 4.4.1 gezeigt wurde, nach der thermischen Vorbehandlung der Aluminiumoxid-Fasern deutlich an.



4.5 Metall-Keramik-Hybridrohre

Neben den Untersuchungen der reinen Fasern, der Matrixsysteme sowie der daraus entwickelten CMC-Werkstoffe werden prototypische Metall-Keramik-Hybridrohre thermomechanisch beim Projektpartner Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart (MPA) getestet. Hierfür werden armierte Stahlgrundkörper (Kapitel 3.6) mit Innendruck (35 MPa) bei 600 °C belastet (Kapitel 3.6). Für die Armierung werden Aluminiumoxid-Fasern des Typ Nextel™ 610 (3M) verwendet. Die Matrix besteht aus dem entwickelten Matrixsystem auf Basis des Polysiloxans Silres® H62 C (Wacker Chemie AG) und 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid als passivem Füllstoff.

Thermomechanische Prüfungen sollen die Auswirkungen der Armierung auf die Lebensdauer des Stahlgrundkörpers nachweisen. Durch die Beaufschlagung mit Innendruck (35 MPa) bei gleichzeitiger Wärmezufuhr (600 °C) wird der Einsatz in einem Kraftwerk simuliert. Die auftretenden Spannungen im Rohr sind dabei deutlich größer als im normalen Kraftwerk-Einsatz um eine Langzeitanwendung nachzubilden, da im Vergleich zum Rohr im Kraftwerk die Wandstärke bei den Belastungen deutlich reduziert ist.

4.5.1 Herstellung der Metall-Keramik-Hybridrohre

Die Bewicklung erfolgt automatisiert durch die Nasswickeltechnologie mit einem Wickelwinkel von 89°. Der Faser-Roving wird im Tränkbad mit dem flüssigen Silres® H62 C (mit 13 Vol.-% hexagonalem Bornitrid) infiltriert und direkt – ohne Spalt – auf den Stahl-Liner (Abb. 4.36a) abgelegt. Nach der Bewicklung (Wandstärke ca. 3 mm) wird die Armierung in einem Kammerofen unter fortgeführter Drehung bei 220 °C für zwölf Stunden an Luft vernetzt.



(a) Stahl-Prüfkörper



(b) Bewickelter Stahl-Prüfkörper mit noch nicht vernetzter Matrix



(c) Hybridrohr mit vernetzter Matrix (220 °C, 12 h, Luft)

Abb. 4.36: Herstellung der Metall-Keramik-Hybridrohre für die thermomechanische Prüfung

Die Pyrolysen finden bei 700 °C und einer Stunde Haltezeit an Luft (Rohr 1) bzw. Stickstoff-Atmosphäre (Rohr 2) statt. Nach der Pyrolyse ist Rohr 1 weiß (Abb. 4.37a), Rohr 2 schwarz



gefärbt (Abb. 4.37b). Vor dem ersten Test sowie in regelmäßigen Abständen werden die Hybridrohre mittels CT auf innere Defekte untersucht und der Außendurchmesser an verschiedenen Punkten gemessen.



(a) In Luft pyrolysiertes Metall-Keramik-Hybridrohr (Rohr 1, 700 °C, 1 h)

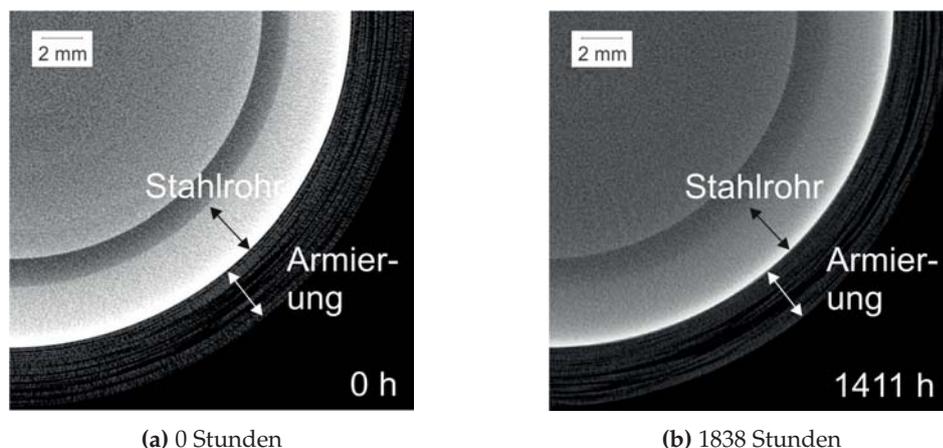


(b) In N₂ pyrolysiertes Metall-Keramik-Hybridrohr (Rohr 2, 700 °C, 1 h)

Abb. 4.37: Pyrolysierte Metall-Keramik-Hybridrohre für die thermomechanische Prüfung

4.5.2 Thermomechanische Prüfung des Metall-Keramik-Hybridrohres 1

Prüfkörper 1 weist eine Wandstärke der CMC-Armierung von 3 mm nach der Pyrolyse in Luft auf. Die Armierung liegt eng am Stahl-Grundkörper an. Bereits vor dem thermomechanischen Test sind Delaminationen innerhalb der Keramik zu sehen (Abb. 4.38a). Über den Prüfzeitraum (3655 h) hinweg ist mittels CT-Analysen jedoch keine weitere mikrostrukturelle Veränderung der Armierung aus Verbundkeramik zu verzeichnen (Abb. 4.38b, weitere Aufnahmen in Anhang F).



(a) 0 Stunden

(b) 1838 Stunden

Abb. 4.38: CT-Schnitte des Metall-Keramik-Hybridrohres 1 vor und nach 1838 Stunden thermomechanischer Belastung (35 MPa, 600 °C, Luft)

Nach 3655 Stunden Prüfzeit versagt das Metall-Keramik-Hybridrohr 1 durch Bersten des innen liegenden Stahl-Grundkörpers (Abb. 4.39). Die CT-Aufnahme des defekten Hybridrohres 1 zeigt im Längsschnitt in Abb. 4.40 deutlich im rechten Bildbereich die gerissene CMC-Armierung. Teilweise hebt sich die Faserkeramik leicht vom Stahl-Grundkörper ab. Im Bereich des Schadens ist der eingeschnürte Stahl-Grundkörper (weiß) zu erkennen. Am unteren Bildrand fängt der intakte Bereich des Hybridrohres an. Die CT-Aufnahmen bestätigen somit den visuellen Eindruck, dass das Versagen des Metall-Keramik-Hybridrohres nur auf einen lokalen Bereich begrenzt ist.



Abb. 4.39: Defektes Metall-Keramik-Hybridrohr 1 nach 3655 Stunden (35 MPa, 600 °C, Luft)

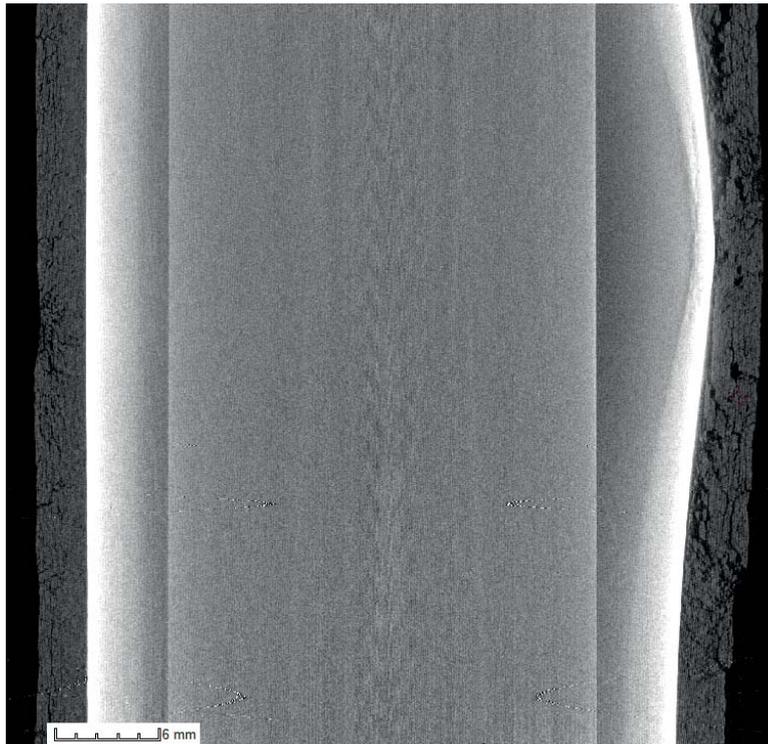


Abb. 4.40: CT-Längsschnitt des defekten Metall-Keramik-Hybridrohrs 1 nach 3655 Stunden (35 MPa, 600 °C, Luft)

4.5.3 Thermomechanische Prüfung des Metall-Keramik-Hybridrohrs 2

Die thermomechanische Prüfung von Metall-Keramik-Hybridrohr 2 (OFC-Wandstärke nach der Pyrolyse: 2,8 mm) lief bis zum Projektende 1411 Stunden und ist noch intakt. Die nach der Pyrolyse in Stickstoff-Atmosphäre schwarzgefärbte oxidkeramische Armierung, ist bereits nach dem ersten Testintervall (140 Stunden) vollständig weiß verfärbt, welches auf eine Oxidation der SiCO-Keramik schließen lässt (vgl. Abb. 4.24). Wie bereits in Kapitel 4.3.2.3 festgestellt, reichen 700 °C nicht aus um eine oxidationsbeständige SiCO-Keramik auszubilden. Höhere Temperaturen während der Pyrolyse sind jedoch nicht möglich, da die Mikrostruktur des Stahl-Grundkörpers andernfalls geschädigt würde.

Wie bei dem Metall-Keramik-Hybridrohr 1 wird auch das Hybridrohr 2 regelmäßig mittels CT auf mikrostrukturelle Veränderungen der CMC-Armierung untersucht. Nach der bisherigen Versuchsdauer (1411 h) sind bei diesem Versuchskörper noch keine Beschädigungen oder Veränderungen optisch und mittels CT im Vergleich zum Testbeginn zu erkennen (Abb. 4.42).



(a) Nach der Stickstoff-Pyrolyse (700 °C, 1 h)

(b) Nach 140 h in oxidierender Atmosphäre (35 MPa, 600 °C)

Abb. 4.41: Farbänderung des Metall-Keramik-Hybridrohrs 2 nach 140 Stunden in oxidierender Atmosphäre

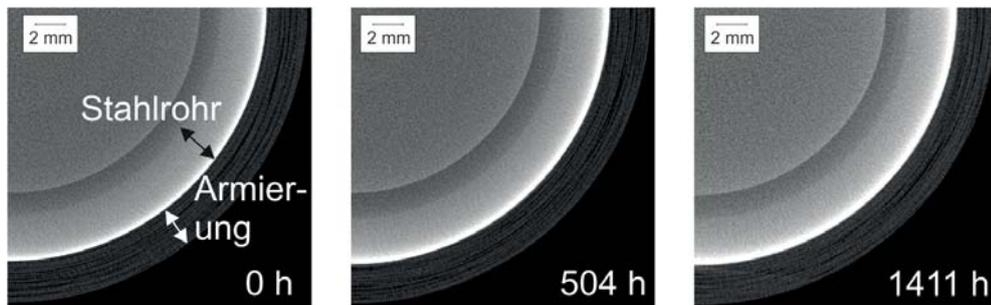


Abb. 4.42: CT-Schnitte des Prüfkörpers 2 während der Druck-Temperatur-Prüfung (35 MPa, 600 °C, Luft)

4.5.4 Diskussion der thermomechanischen Prüfungen

Neben dem visuellen Eindruck sowie der CT-Untersuchungen werden während der Inspektionsintervalle (bei Raumtemperatur und ohne Druckbeaufschlagung) der Außendurchmesser des Hybridrohres gemessen, um daraus die Umfangsdehnung in Abhängigkeit des Prüfzeitraumes zu berechnen (Abb. 4.43). Die Prüfintervalle werden vom Projektpartner Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart festgelegt.

Die Referenz für die thermomechanischen Prüfung ist ein nicht-armiertes Stahlrohr, das den verwendeten Stahl-Grundkörpern gleicht. Zu Beginn der Untersuchungen bei 35 MPa Innendruck und 600 °C weist das nicht-armierte Stahlrohr bereits eine geringe Vordehnung aus Vorversuchen auf. Dadurch wurde jedoch laut dem Projektpartner das Stahlrohr nicht geschädigt und kann als Referenz dienen [Hua11]. Das Referenzrohr versagt nach 429 Stunden.

Die aus den Durchmessern berechneten Dehnungen bei Metall-Keramik-Hybridrohr 1 bewegen sich um den Nullpunkt. Die Streuung lässt sich durch die Verwendung einer Bügelmessschraube an unterschiedlichen Messpunkten erklären. Bereits die Lage auf bzw. neben einem Faseroving kann zu dieser Abweichung führen. Erst der Messpunkt nach dem Defekt (3655 h) zeigt eine deutliche Umfangsdehnung.

Beim Metall-Keramik-Hybridrohr 2 ist die berechnete Umfangsdehnung seit der zweiten Messung (504 Stunden) im negativen Bereich. Wie zuvor beschrieben, oxidiert das Metall-Keramik-Hybridrohr 2 innerhalb der ersten 140 Stunden, zu erkennen am Farbtasch von schwarz zu weiß. Dies kann neben der Streuung der Messwerte durch nicht exakt wiederholbare Messpunkte zu der Verringerung des Durchmessers führen.

Beide Prüfkörper weisen eine deutlich höhere Lebensdauer als das Stahlrohr ohne Keramik-Armierung auf. Die Prüfung der Prototypen bestätigen nun die zuvor durchgeführten FEM-Berechnungen. Diese zeigten, dass eine CMC-Armierung die Zugspannungen im nicht-ar-

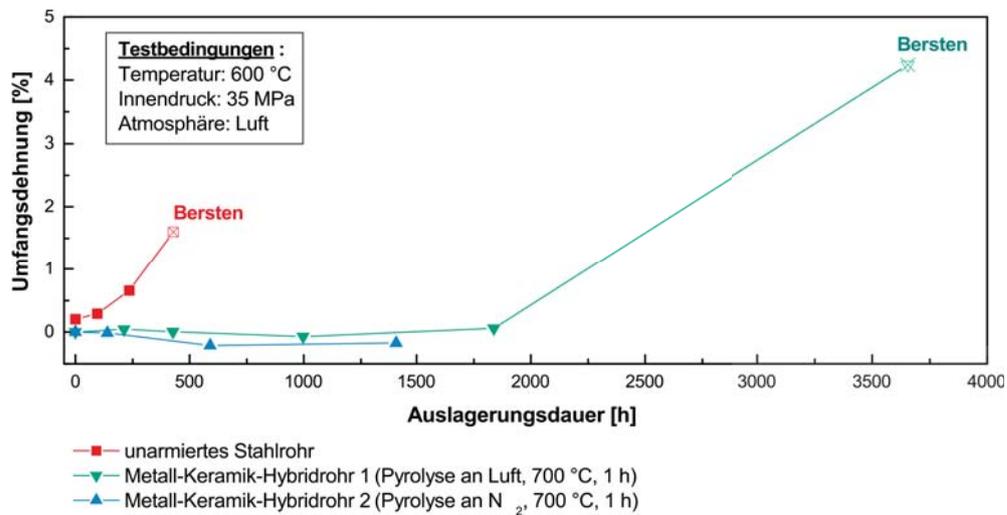


Abb. 4.43: Ermittelte Umfangsdehnung von Metall-Keramik-Hybridrohren im Vergleich zu nicht-armierten Stahl-Linern (Messergebnisse der Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart)

miertes Stahlrohr deutlich reduzieren. Dadurch wird das tertiäre Kriechen des Stahlwerkstoffes hinausgezögert und die Lebensdauer erhöht.



5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein Metall-Keramik-Hybridrohr zu entwickeln, das aus einem innen liegenden Stahlrohr und einer darauf aufgetragenen CMC-Armierung besteht. Anwendung soll dieses zum Beispiel im 700 °C-Kraftwerk finden. Dort sind die Bedingungen (700 °C, 35 MPa) für die Stähle der aktuellen Kraftwerke zu hoch und rufen durch tertiäres Kriechen innerhalb der Stahlrohre ein vorzeitiges Versagen hervor. Durch die Funktionsteilung übernimmt jede Komponente des Metall-Keramik-Hybridrohres spezielle Aufgaben, die die Eigenschaften der Werkstoffe optimal ausnutzen. Die CMC-Armierung stabilisiert das innen liegende Stahlrohr durch die höhere Temperaturbeständigkeit. Dadurch wird ein vorzeitiges Versagen des Stahlrohres deutlich verzögert bzw. unterbunden.

Um eine nachträgliche Armierung von bestehenden Stahlrohren zu ermöglichen und die Mikrostruktur des Stahles nicht zu verändern, ist die maximale Herstellungstemperatur der CMC-Armierung auf 700 °C begrenzt. Weitere Anforderungen an den CMC-Werkstoff sind die Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit bei der Anwendung an Luft bei 700 °C.

Vor der experimentellen Entwicklung standen Finite Element Analysen (FEA) um Einflüsse verschiedener Geometrie- und Materialparameter der CMC-Armierung zunächst theoretisch abzuschätzen und einzuordnen. Ziel des Metall-Keramik-Hybridrohres ist die Reduzierung der Zugspannungen im Stahlrohr und somit eine Entlastung des Stahlrohres um das tertiäre Kriechen zu unterbinden. Im unarmierten Zustand liegen im Stahlrohr bei thermomechanischer Belastung (700 °C, 35 MPa) Zugspannungen in Umfangsrichtung vor. Diese werden durch eine direkt auf das Stahlrohr aufgetragene CMC-Armierung in Druckspannungen (Umfangsrichtung) umgewandelt. Druckspannungen wirken sich positiv auf das Kriechverhalten von Metallen aus. Die theoretische Betrachtung zeigt, dass – unter Beibehaltung der Geometrie des Stahlrohres – die Materialeigenschaften und Geometrieverhältnisse der CMC-Armierung einen großen Einfluss auf den Betrag der Druckspannungen in Umfangsrichtung im Stahlrohr haben. So verringern sich diese durch eine Erhöhung der CMC-Wandstärke oder des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bzw. durch eine Reduzierung des Elastizitätsmoduls. Ein Spalt, der bereits bei Raumtemperatur zwischen dem Stahlrohr und der CMC-Armierung vorliegt, reduziert ebenfalls den Betrag der Druckspannungen im Stahlrohr (Umfangsrichtung). Durch den Spalt kann sich das Stahlrohr bei thermomechanischer Belastung um einen gewissen Anteil frei ausdehnen, bevor es durch die CMC-Armierung in seiner Ausdehnung behindert wird.

Für die Armierung des Stahlrohres wurden faserverstärkte Oxidkeramiken entwickelt und charakterisiert. Hierfür war die Auswahl einer an Luft beständigen Faser notwendig. Zur Auswahl standen SiO₂-Glasfasern (Quartzel, Saint-Gobain Quartz), reine Aluminiumoxid- und Mullitfasern (Nextel™ 610 bzw. 720, 3M). Alle drei Fasertypen sind bis 700 °C temperaturbeständig und verlieren nur die Masse der vom Hersteller aufgetragenen Schlichte. Die quantitativen BSR-Tests zeigen die Kriechbeständigkeit der Nextel™ 610 bei den späteren Anwendungstemperaturen. Die Quartzel-Fasern erfüllen die Anforderungen der Kriechbeständigkeit



jedoch nicht. Für eine hochfeste CMC-Armierung sind Fasern mit einer hohen Einzelfaserzugfestigkeit notwendig. Von den drei untersuchten Fasertypen zeigen die Aluminiumoxid-Fasern Nextel™ 610 die höchsten ermittelten Werte, die auch nach einer Entschlichtung bei 550 °C bzw. 980 °C erreicht wurden. Aufgrund dessen werden die Nextel™ 610-Fasern für die weiterführende Entwicklung der faserverstärkten Oxidkeramiken verwendet.

Für die Entscheidung zugunsten eines Matrix-Systems war vor allem die Forderung, dass die Armierung direkt auf dem Stahl-Grundrohr hergestellt werden soll, ausschlaggebend. Somit ist die maximale Herstellungstemperatur auf ca. 700 °C begrenzt, um die Mikrostruktur des Stahls nicht zu verändern und dadurch zu schädigen. Die bei Raumtemperatur abbindenden Systeme der keramischen Gießmassen Keraguss F bzw. P (KERAGUSS® Technische Keramik) sowie das untersuchte Geopolymer R1F10 (B.P.S. Engineering) scheiden aufgrund der zu groben Partikel aus, da die Faserbündel nicht optimal infiltriert und evtl. geschädigt werden. Das Polysiloxan Silres® H62 C (Wacker Chemie AG) lässt sich sowohl an Luft als auch in Stickstoff bei 700 °C pyrolysieren und es entsteht eine amorphe keramische Matrix aus dem Materialsystem Si(C)O. Um den großen Masseverlust des Silres® H62 C zu reduzieren, wird hexagonales Bornitrid (23 Gew.-% im vernetzten Zustand) zum flüssigen Polymer zugegeben. Das Methylsilsesquioxan Silres® K benötigt keinen passiven Füllstoff, jedoch sind die Festigkeitswerte der Composite mit Nextel™ 610-Fasern ca. 40 % (Biegespannung) geringer als mit der gefüllten Silres® H62 C-Matrix.

In thermomechanischen Untersuchungen beim Projektpartner Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart zeigen Metall-Keramik-Hybridrohre mit der entwickelten oxidkeramischen faserverstärkten Armierung eine deutliche Verlängerung der Lebensdauer von 429 Stunden auf 3655 Stunden im Vergleich zu nicht-armierten Stahlgrundkörpern. Die Prüfung erfolgte anhand von bauteilrelevanten Prüfkörpern (Durchmesser < 40 mm), die eine Abschätzung des Verhaltens im Realbauteil (Durchmesser bis zu 300 mm bei Innendrücker von 250 bar) erlauben. Die im Labor angefertigten Hybridrohre unterschieden sich hinsichtlich der Atmosphäre während der Pyrolyse, da Composite-Proben zeigten, dass unter inerten Bedingungen deutlich höhere Biegefestigkeiten erreicht werden als bei Pyrolysen an Luft. Die prototypischen Untersuchungen zeigten jedoch, dass die SiCO-Keramik nach der Pyrolyse unter Stickstoff nicht oxidationsbeständig ist und während den ersten 140 Stunden des Langzeitversuches oxidieren. Während der thermomechanischen Untersuchungen werden mehrere CT-Messungen durchgeführt. Diese zeigen keine Veränderungen der Struktur, beispielsweise neu eingebrachte Delaminationen. Auch der Außendurchmesser der Armierungen bleibt konstant. Im Versagensfall tritt nur ein lokaler Riss der CMC-Armierung auf.

Ein wichtiger Anknüpfungspunkt an diese Arbeit ist die Entwicklung einer kostengünstigeren Faserverstärkung. Für eine Massenanwendung, z. B. in einem Kraftwerk, sind die derzeitigen Kosten von ca. 830 €/kg der Nextel™-Fasern ein Nachteil. Die Temperaturbelastung der CMC-Armierung kann durch eine thermisch isolierende Zwischenschicht zwischen Stahlrohr und Armierung verringert werden. Dadurch könnten kostengünstigere Fasern, z. B. silikatische Fasern oder bei Temperaturen kleiner 450 °C sogar Kohlenstofffasern zum Einsatz kommen. Eine Zwischenschicht kann auch bei einer Erhöhung der Stahlwandstärke erforderlich werden, um die Belastung durch die thermische Ausdehnung des Stahlrohres auf die CMC-Armierung etwas zu reduzieren und somit die Armierung nicht zu überlasten.

In Bezug auf das Kosteneinsparpotential wäre die Nutzung des Anfahrvorganges eines Kraftwerkes für die notwendigen Wärmebehandlungsschritte der Matrix eine weitere Möglichkeit die Kosten zu reduzieren. Hierfür müssten die Vernetzung sowie die Pyrolyse in einem Schritt



mit den vorgegebenen Aufheizraten erfolgen. Des Weiteren sind keine Haltezeiten möglich. Um die Wärme des im Stahlrohr geführten Fluides direkt nutzen zu können, müssen sich das Stahl- und Keramikrohr berühren oder eine wärmeleitende Zwischenschicht verwendet werden, so dass die Temperatur zur Pyrolyse der Keramik ausreicht.

Die Untersuchungen fanden bisher ausschließlich unter Laborbedingungen an bauteilrelevanten Proben statt. Um Frischdampfleitungen in bestehenden Kraftwerken zu armieren und somit ihre Lebensdauer zu verlängern, muss die Applikation der Armierung jedoch direkt vor Ort stattfinden. In der vorliegenden Arbeit rotieren die rohrförmigen Prüfkörper während der Vernetzung, um ein Abtropfen der flüssigen Matrix zu verhindern. Da dies an fest installierten Rohrleitungen nicht möglich ist, muss eine Möglichkeit gefunden werden, ein Abfließen der Matrix zu verhindern, da sonst der Matrixanteil nicht homogen verteilt ist. Praktizierbar wäre dies durch die Verwendung von vorimpregnierten Gewebelagen, sog. Prepregs. Hierfür müsste ein Matrixsystem entwickelt werden, welches zum einen soweit aushärtet, dass es lager- und transportfähig ist, es aber anschließend vollständig vernetzt werden kann.

Nicht betrachtet wurden in dem BMBF-Projekt „Compoundrohre“, in dem diese Arbeit entstanden ist, die axiale Kompensation der thermischen Ausdehnung der Stahlrohre. Diese ist vor allem bei den sehr langen Rohrleitungen notwendig. Außerdem wurden nur gerade rohrförmige Stahlgrundkörper armiert. Im beantragten Nachfolgeprojekt soll diesen Punkten Rechnung getragen werden, nachdem im ersten Projekt die generelle Machbarkeit gezeigt wurde. Es sollen beispielsweise die Armierung von Querschnittsänderungen, wie sie an Sammlern oder Verbindungspunkten auftreten, sowie Rohrbögen untersucht werden.



6 Conclusion and Outlook

The scope of this work was to develop a hybrid metal ceramic pipe consisting of an inner metal pipe and an outer CMC jacket which is manufactured directly on the metal pipe. This hybrid metal ceramic pipe should be used for example in 700 °C power plants. There the conditions (700 °C, 35 MPa) are too strong for the state of the art steel types and cause an early failure of the steel pipes by tertiary creeping. By the separation of functions, every component of the hybrid pipe takes over specific functions according their properties and advantages. Thus the CMC jacket stabilize the inner steel pipe by higher temperature resistance. Thereby, an early failure of the steel pipe is significantly delayed or prevented.

To enable a later reinforcement of built-in steel pipes, the maximal temperature during the manufacture is restricted to 700 °C to prevent the steel microstructure of changes. Further requirements of the CMC jacket is the temperature and oxidation resistance during the use at 700 °C in air.

Finite element simulations have shown the influence of various geometric and material parameters of the ceramic reinforcement on the stress and strain of the steel pipe before experimental work was done. Thus the effects could be theoretically estimated and classified. The objective of the hybrid metal ceramic pipe is the reduction of the tensile stresses in the steel pipe and hereby a load removal to prevent tertiary creeping. The unreinforced pipe is loaded by tensile stresses in circumferential direction during the combined thermomechanical load (700 °C, 35 MPa). By the application of an outer CMC jacket these stresses are changed into compressive stresses in the steel pipe. This change has a positive effect on the creep behavior of the metal pipe. An increasing wall thickness of the outer CMC jacket – with constant wall thickness of the steel pipe – or a reduction of the Young's modulus of the CMC jacket causes a reduction of the circumferential stresses of the metal pipe. A smaller mismatch of the coefficient of thermal expansion between steel and CMC reinforcement leads also to reduced stresses in the steel pipe. By installing a gap between steel pipe and CMC jacket which exists already at room temperature and before the thermomechanical loads, the steel pipe could partially expand when the temperature and the inner pressure are applied, before the CMC jacket prevents the expansion. Therefore the stresses within the steel pipe is reduced.

The reinforcement consists of oxide fiber reinforced ceramic with a polysiloxane based matrix. The selection of the fiber type is correlated with their oxidation resistance. Pure alumina (Nextel™ 610, 3M), mullite (Nextel™ 720, 3M) and quartz glass fibers (Quartzel, Saint-Gobain Quartz) were available. All three fiber types are up to 700 °C temperature stable and show only a loss of the sizing which is applied by the manufacturer. The quantitative BSR tests show the creep resistance of the Nextel™ 610 fibers at the planned operation temperatures. But the quartz glass fibers do not fulfill the requirements due to insufficient creep resistance. Fibers with a high single filament tensile strength are necessary for a high-strength CMC jacket. The pure alumina fibers have shown the highest tensile strength, even after a heat treatment at



550 °C respectable 980 °C in air. For the composites, Nextel™ 610 fibers were selected due to the higher single filament tensile strength.

According to the requirements, the ceramic jacket should be manufactured directly on the steel pipe. To prevent microstructural damage of the steel the maximal manufacturing temperature is restricted to 700 °C. Castable refractories Keraguss F and P (KERAGUSS® Technische Keramik) and the geopolymer R1F10 (B.P.S. Engineering) which can be applied at room temperature have large particles which lead to an insufficient infiltration of the fiber bundles and can probably damage them. Polymer derived ceramic matrixes could be pyrolysed at the required 700 °C. Therefore the polysiloxan Silres® H62 C (Wacker Chemie AG) is used as matrix material and results in an amorphous Si(C)O ceramic depending on the pyrolysis atmosphere (air or nitrogen). The remarkable mass loss of the methyl-phenyl-vinyl-hydrogen-polysiloxane Silres® H62 C is reduced by adding hexagonal boron nitride powder (23 wt.% in cured state) as a passive filler. Silres® K, a methyl-polysilsesquioxane, does not require an additional filler, but the composites with Nextel™ 610 fibers do not achieve sufficient strength in contrast to the Silres® H62 C composites, especially with passive filler. The Silres® K composites have only approximately 60 % of the bending strength of the composites compared with the boron nitrid filled Silres® H62 C.

Hybrid metal ceramic pipes made out of an inner steel pipe and an outer ceramic jacket consisting of Nextel™ 610 fibers and BN-filled Silres® H62 C matrix have been tested under combined thermomechanical loads by a project partner Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart. The hybrid pipes have shown an extended life time in comparison with steel pipes without any jacket (429 hours). The samples (diameter < 40 mm) are relatively small in comparison with the real power plant pipes (diameter up to 300 mm) but enable an estimation of the stresses. Composites pyrolysed in nitrogen have shown higher bending strengths than in air pyrolysed composites. Therefore, the tested prototypes differ in the atmosphere during the pyrolysis. But the prototype tests showed that the samples with nitrogen pyrolysis are oxidized even after 140 hours. Thus the SiCO matrix is not oxidation stable after the pyrolysis at 700 °C. CT measurements of the CMC jacket during the testing period prove that the jacket is stable and resistant at the testing conditions. There are no microstructural changes like new delaminations. The outer diameter of the CMC jacket is even constant. In the case of failure of the steel pipe, fiber bundles are only locally cracked.

One future goal is to reduce costs to enable the entrance in a mass market like the steam power plants. Thus the next step has to be the evaluation of a more cost-effective fiber type. Both Nextel™ fibers cost approximately 830 €/kg and hence are too expensive for the mass market. By attaching a thermal insulating interphase or interlayer between the steel pipe and the CMC jacket, the temperature load could be reduced which enables the application of the cost-efficient silicate fibers or even the carbon fibers in the CMC jacket. When carbon fibres should be used, the temperature is limited to 450 °C in oxidizing atmosphere. An interphase could be even needed, if the wall thickness of the steel pipe is increased and thus the induced stress by the thermal expansion of the steel pipe on the CMC jacket has to be reduced.

Furthermore, to increase the cost efficiency, the start-up process of the power plant could be used for the curing and pyrolysis of the CMC jacket. But thus no dwell times and adapted heating rates could be applied. Then it is necessary that the outer CMC jacket is in contact with the inner steel pipe which is prior heated up with the steam. To optimize the contact a heat leading interphase could be applied, so that the temperature within the CMC jacket is high enough to pyrolyse it.



The experiments within this study were only conducted in laboratory scale. Full scale real steam leading pipes have to be reinforced in the power plant to extend the experiences with this kind of hybrid material. In a power plant, the winding has to be adjusted and further developed. Especially the curing under rotation which was possible in laboratory scale has to be replaced. Installed pipes could not be rotated so that the matrix has to remain homogenous around the diameter without to drain off. The application of pre-impregnated fiber reinforcements or weave is a possible way to reach this goal. Hereby a matrix system which enables a B-stage is needed for a preparation in the laboratory. The terminatory curing occurs in the power plant.

The axial compensation of the thermal expansion of the steel pipes is not considered within the BMBF project "Compoundrohre" to which this work is related to. But it has to be regarded within the long pipe systems of a power plant. Furthermore only straight pipes with an uniform diameter were reinforced. In an already requested follow-up project, these topics should be investigated, as for example the reinforcement of pipes with different diameters or pipe bends.



Anhang

A Quellcode der FEM-Berechnungen

Exemplarisch werden hier zwei APDL-Skripte der FE-Simulationen gezeigt. Abschnitt A.1 zeigt eine statische Berechnung am Beispiel des thermomechanischen Belastungsfalles aus Kapitel 4.1.2. Die rein thermische bzw. mechanische Berechnung erhält man durch Auskommentieren der entsprechenden Randbedingung. Die Simulationen aus Kapitel 4.1.3 bis 4.1.4 können durch Änderung der Variablen vollzogen werden.

Die transiente Berechnung für den Einfluss der Spaltgröße wird in Abschnitt A.2 anhand eines Metall-Keramik-Verbundrohrs mit gleichem Wandstärkenverhältnis und einer Spaltbreite von 0,025 mm zu Beginn der Belastung dargestellt.

A.1 Statische Berechnung

```

! -----
!      ----- Skript stationaer -----
! -----
FINISH
5 /CLEAR
/CWD,'D:\FEM_Spatz\120410_TREF'      ! Arbeitsverzeichnis
/FILNAME,CR_300_700_1_1_SO_TREF_,0
/TITLE,Metall %d1% mm, CMC %d2% mm, Spalt %abst% mm

10 ! -----
!      ----- Variablen -----
! -----
! Stahl
t11 = 50          ! thermische Leitfaehigkeit in W/mK
15 em1_20 = 211000 ! E-Modul bei 20 °C
em1_600 = 163000 ! E-Modul bei 600 °C
qkz1 = 0.3        ! Querkontraktionszahl
alpha1 = 13e-6    ! thermischer Ausdehnungskoeffizient
cp1 = 470         ! spez. Waermekapazitaet
20 rho1 = 7.8     ! Dichte

! C/SiC
em2p = 150000     ! E-Modul parallel [MPa]
em2s = 14000      ! E-Modul senkrecht [MPa]
25 qkz2 = 0.1     ! Querkontraktionszahl
gm2 = 10000       ! Schubmodul [MPa]
alpha2p = 1.6e-6  ! thermischer Ausdehnungskoeffizient parallel

```



```

alpha2s = 6.3e-6    ! thermischer Ausdehnungskoeffizient senkrecht
rho2 = 2.0          ! Dichte
30 t12p = 20        ! Waermeleitfaehigkeit parallel in W/m K
t12s = 8.25        ! Waermeleitfaehigkeit senkrecht in W/m K

! Geometrie
d1 = 2
35 d2 = d1
  abst = 0.0

x1 = 30/2
x2 = x1 + d1
40 x3 = x2 + abst
x4 = x3 + d2

! Parameter fuer Vernetzen
anz_kreis = 45
45 anz_line = 15
  spac = 1
  elgr = 0.1        ! esize
  delta = 1/1000

50 ! Randbedingungen
  D2 = 30           ! 30 MPa
  T1 = 273 + 700   ! 700 °C

! -----
55 ! ----- Preprocessing -----
! -----
/PREP7
! Elementauswahl
  ET,1,plane223,11,0
60
! Materialdaten
  MP,kxx,1,t11
  MPTEMP,1,293,873
  MPDATA,ex,1,1,em1_20,em1_600
65  MP,prxy,1,qkz1
  MP,alpx,1,alpha1
  MP,dens,1,rho1
  MP,c,1,cp1

70  MP,kyy,2,t12p
  MP,kxx,2,t12s
  MP,ex,2,em2s
  MP,ey,2,em2p
  MP,nuxy,2,qkz2
75  MP,gxy,2,gm2

```



```

MP,alpx,2,alpha2s
MP,alpy,2,alpha2p
MP,dens,2,rho2

80 ! Geometrie
  CSYS,1
  PCIRC,x1,x2,0,90
  PCIRC,x3,x4,0,90

85 ! Linientrennung fuer Stahl
  LSEL,s,line,,3
  LPLOT
  LESIZE,all,,,anz_kreis,,1,,1
  ALLSEL
90
  LSEL,s,,2
  LSEL,a,,4
  LPLOT
  LESIZE,all,,,anz_line,spac,1,,1 ! 0.2 ist der Wert fuer das
    "Spacing"
95  ALLSEL
    APLOT

! Linientrennung fuer CMC
  LSEL,s,line,,7
100 LPLOT
    LESIZE,all,,,anz_kreis,,1,,1
    ALLSEL

  LSEL,s,,6
105 LSEL,a,,8
    LPLOT
    LESIZE,all,,,anz_line,spac,1,,1 ! 0.2 ist der Wert fuer das
      "Spacing"
    ALLSEL
    APLOT
110

! Vernetzen
! lok. Koordinatensystem
/psymb,esys,1
LOCAL,11,1
115 ESYS,11

! Stahl
MSHKEY,1 ! mapped ("geordnet") vernetzen
MSHAPE,0 ! Quadratische Elemente
120 MAT,1
    ASEL,s,,1

```



```

    AMSEH,all          ! Flaechen vernetzen
    ALLSEL,all

125  ! CMC
    MSHKEY,1
    MSHAPE,0
    MAT,2
    ASEL,s,,2
130  AMSEH,all
    ALLSEL,all

    ! Kontaktdefinition
    /COM, CONTACT PAIR CREATION - START
135  CM,_NODECM,NODE
    CM,_ELEMCM,ELEM
    CM,_KPCM,KP
    CM,_LINECM,LINE
    CM,_AREACM,AREA
140  CM,_VOLUCM,VOLU
    /GSAV,cwz,gsav,,temp
    MP,MU,1,
    MAT,1
    R,3
145  REAL,3
    ET,2,169
    ET,3,172
    KEYOPT,3,9,0
    KEYOPT,3,10,2
150  R,3,
    RMORE,
    RMORE,,300
    RMORE,0
    KEYOPT,3,1,1
155  ! Generate the target surface
    LSEL,S,,1
    CM,_TARGET,LINE
    TYPE,2
    NSLL,S,1
160  ESLN,S,0
    ESURF
    CMSEL,S,_ELEMCM
    ! Generate the contact surface
    LSEL,S,,7
165  CM,_CONTACT,LINE
    TYPE,3
    NSLL,S,1
    ESLN,S,0
    ESURF

```



```
170  !* Create Companion Pair - Start
      R,4
      REAL,4
      ET,4,169
      ET,5,172
175  KEYOPT,5,9,0
      KEYOPT,5,10,2
      R,4,
      RMORE,
      RMORE,,300
180  RMORE,0
      KEYOPT,5,1,1
      TYPE,4
      ESEL,S,TYPE,,3
      NSLE,S
185  ESLN,S,0
      ESURF
      TYPE,5
      ESEL,S,TYPE,,2
      NSLE,S
190  ESLN,S,0
      ESURF
      !* Create Companion Pair - End
      ALLSEL
      ESEL,ALL
195  ESEL,S,TYPE,,2
      ESEL,A,TYPE,,3
      ESEL,R,REAL,,3
      /PSYMB,ESYS,1
      /PNUM,TYPE,1
200  /NUM,1
      EPLOTT
      ESEL,ALL
      ESEL,S,TYPE,,2
      ESEL,A,TYPE,,3
205  ESEL,R,REAL,,3
      ESEL,A,TYPE,,4
      ESEL,A,TYPE,,5
      CMSEL,A,_NODECM
      CMDEL,_NODECM
210  CMSEL,A,_ELEMCM
      CMDEL,_ELEMCM
      CMSEL,S,_KPCM
      CMDEL,_KPCM
      CMSEL,S,_LINECM
215  CMDEL,_LINECM
      CMSEL,S,_AREACM
      CMDEL,_AREACM
```



```

CMSEL ,S ,_VOLUCM
CMDEL ,_VOLUCM
220 /GRES ,cwz ,gsav
CMDEL ,_TARGET
CMDEL ,_CONTACT
/COM , CONTACT PAIR CREATION - END

225 ALLSEL ,all
EPlot
finish

! -----
230 ! ----- Solution -----
! -----

/SOLU
TREF ,293

235 ! Randbedingungen
DL ,2 , ,symm
DL ,4 , ,symm
DL ,6 , ,symm
DL ,8 , ,symm

240
! belastete Knoten in einer Komponente speichern
LSEL ,s ,line , ,3
NSLL ,s ,1
CM ,knoten ,node
245 ALLSEL ,all

D ,all ,temp ,T1

CMSEL ,s ,knoten ,node
250 SF ,all ,pres ,D2
ALLSEL ,all

SOLVE
finish
255
! -----
! ----- Post-Processing -----
! -----

/post1
260 RSYS ,1 ! stellt Anzeige der Ergebnisse auf Polarkoordinaten
um!!!!

! Auswertung ueber Pfad bei y=0, Metall
PATH ,pfad1 ,2 , ,300 ! Pfad ist mit 2 Pkt. def. und hat 300
Div.

```



```

PPATH,1,122,,,,1
265 PPATH,2,1,,,,1
PDEF,u_x,u_x
PDEF,S_x,s_x
PDEF,S_y,s_y
PDEF,S_xy,s_xy
270 PDEF,S_1,s_1
PDEF,S_2,s_2
PDEF,S_3,s_3
PLPATH,u_x,S_x,S_y,S_xy,S_1,S_2,S_3
/header,off,off,off,off,on,off,off
275 /page,,,99999          ! 99999 Zeilen vor Zwischenueberschrift
/output,CR_300bar_700C_1_1_S0_SXY_Metall,txt
PRPATH,XG,u_x,S_x,S_y,S_xy      ! XG=x-Koordinate der Punkte
/output
/output,CR_300bar_700C_1_1_S0_S123_Metall,txt
280 PRPATH,XG,u_x,S_1,S_2,S_3    ! XG=x-Koordinate der Punkte
/output

! Auswertung ueber Pfad bei y=0, CMC
PATH,pfad1,2,,300          ! Pfad ist mit 2 Pkt. def. und hat 300
Div.
285 PPATH,1,2268,,,,1
PPATH,2,2147,,,,1
PDEF,u_x,u_x
PDEF,S_x,s_x
PDEF,S_y,s_y
290 PDEF,S_xy,s_xy
PDEF,S_1,s_1
PDEF,S_2,s_2
PDEF,S_3,s_3
PLPATH,u_x,S_x,S_y,S_xy,S_1,S_2,S_3
295 /header,off,off,off,off,on,off,off
/page,,,99999          ! 99999 Zeilen vor Zwischenueberschrift
/output,CR_300bar_700C_1_1_S0_SXY_CMC,txt
PRPATH,XG,u_x,S_x,S_y,S_xy      ! XG=x-Koordinate der Punkte
/output
300 /output,CR_300bar_700C_1_1_S0_S123_CMC,txt
PRPATH,XG,u_x,S_1,S_2,S_3    ! XG=x-Koordinate der Punkte
/output

! Ansicht anpassen
305 /VIEW,1,,,1
/auto,1
/rep,fast

! Speichern der Graphen als tiff und eps
310 ALLSEL,all

```



```

PLNSOL,u,x      ! x-Verschiebung
/ui,copy,save,tiff,graph,color,norm,portrait,no,100
/ui,copy,save,epsi,graph,color,norm,portrait,no,100

315 PLNSOL,s,x   ! x-Spannung
/ui,copy,save,tiff,graph,color,norm,portrait,no,100
/ui,copy,save,epsi,graph,color,norm,portrait,no,100

PLNSOL,s,y      ! y-Spannung
320 /ui,copy,save,tiff,graph,color,norm,portrait,no,100
/ui,copy,save,epsi,graph,color,norm,portrait,no,100

PLNSOL,s,1      ! 1. Hauptspannung
/ui,copy,save,tiff,graph,color,norm,portrait,no,100
325 /ui,copy,save,epsi,graph,color,norm,portrait,no,100

PLNSOL,s,2      ! 2. Hauptspannung
/ui,copy,save,tiff,graph,color,norm,portrait,no,100
/ui,copy,save,epsi,graph,color,norm,portrait,no,100
330

PLNSOL,s,3      ! 3. Hauptspannung
/ui,copy,save,tiff,graph,color,norm,portrait,no,100
/ui,copy,save,epsi,graph,color,norm,portrait,no,100

A.2 Transiente Berechnung
! -----
!      ----- Skript stationaer -----
! -----
FINISH
5 /CLEAR
/CWD,'D:\FEM_Spatz\120402_Spalt'      ! Arbeitsverzeichnis
/FILNAME,CR_300_700_1_1_S025_trans_,0
/TITLE,transient - Metall %d1% mm, CMC %d2% mm, Spalt %abst% mm

10 ! -----
!      ----- Variablen -----
! -----
! Stahl
t11 = 50          ! thermische Leitfaehigkeit in W/mK
15 em1_20 = 211000 ! E-Modul bei 20 °C
em1_600 = 163000 ! E-Modul bei 600 °C
qkz1 = 0.3        ! Querkontraktionszahl
alpha1 = 13e-6    ! thermischer Ausdehnungskoeffizient
cp1 = 470         ! spez. Waermekapazitaet
20 rho1 = 7.8     ! Dichte

! C/SiC
em2p = 150000    ! E-Modul parallel [MPa]

```



```
em2s = 14000          ! E-Modul senkrecht [MPa]
25 qkz2 = 0.1         ! Querkontraktionszahl
gm2 = 10000          ! Schubmodul [MPa]
alpha2p = 1.6e-6     ! thermischer Ausdehnungskoeffizient parallel
alpha2s = 6.3e-6     ! thermischer Ausdehnungskoeffizient senkrecht
rho2 = 2.0           ! Dichte
30 t12p = 20         ! Waermeleitfaehigkeit parallel in W/m K
t12s = 8.25         ! Waermeleitfaehigkeit senkrecht in W/m K

! Geometrie
d1 = 2
35 d2 = d1
abst = 0.025

x1 = 30/2
x2 = x1 + d1
40 x3 = x2 + abst
x4 = x3 + d2

! Parameter fuer Vernetzen
anz_kreis = 45
45 anz_line = 15
spac = 1
elgr = 0.1          ! esize
delta = 1/1000
!pinb=0.05
50

! Randbedingungen
D1 = 0              ! 0 MPa
D2 = 30            ! 30 MPa
T1 = 273 + 20      ! 20 °C
55 T2 = 273 + 700  ! 700 °C
h = 60*60

! Zeit- und Druck-Array
anz = 3
60 *dim,ZEIT,array,anz
*dim,DRUCK,array,anz
*dim,TEM,array,anz

ZEIT(1) = 1e-6
65 DRUCK(1) = D1
TEM(1) = T1

ZEIT(2) = h
DRUCK(2) = D2
70 TEM(2) = T2
```



```

ZEIT(3) = 2*h
DRUCK(3) = D2
TEM(3) = T2
75
!*stat,ZEIT(1)           ! zur Ueberpruefung der Zeit
!*stat,DRUCK(1)         ! zur Ueberpruefung des Druckverlaufs

! Parameter fuer Schrittweitensteuerung
80 ls_dauer2 = ZEIT(2)
sub_dauer2 = 15      !180

! -----
! ----- Preprocessing -----
85 ! -----
/PREP7
! Elementauswahl
  ET,1,plane223,11,0

90 ! Materialdaten
  MP,kxx,1,t11
  MPTEMP,1,293,873
  MPDATA,ex,1,1,em1_20,em1_600
  MP,prxy,1,qkz1
95  MP,alpx,1,alpha1
  MP,dens,1,rho1
  MP,c,1,cp1

  MP,kyy,2,t12p
100  MP,kxx,2,t12s
  MP,ex,2,em2s
  MP,ey,2,em2p
  MP,nuxy,2,qkz2
  MP,gxy,2,gm2
105  MP,alpx,2,alpha2s
  MP,alpy,2,alpha2p
  MP,dens,2,rho2

110 ! Geometrie
  CSYS,1
  PCIRC,x1,x2,0,90
  PCIRC,x3,x4,0,90

115 ! Linientrennung fuer Stahl
  LSEL,s,line,,3
  LPLOT
  LESIZE,all,,,anz_kreis,,1,,1
  ALLSEL

```



```
120
    LSEL,s,,2
    LSEL,a,,4
    LPLOT
    LESIZE,all,,anz_line,spac,1,,1 ! 0.2 ist der Wert fuer das
        "Spacing"
125    ALLSEL
        APLOT

    ! Linientrennung fuer CMC
    LSEL,s,line,,7
130    LPLOT
        LESIZE,all,,anz_kreis,,1,,1
        ALLSEL

        LSEL,s,,6
135    LSEL,a,,8
        LPLOT
        LESIZE,all,,anz_line,spac,1,,1 ! 0.2 ist der Wert fuer das
            "Spacing"
        ALLSEL
        APLOT

140    ! Vernetzen
        ! lok. Koordinatensystem
        /psymb,esys,1
        LOCAL,11,1
145    ESYS,11

        !Stahl
        MSHKEY,1 !mapped ("geordnet") vernetzen
        MSHAPE,0 !Quadratische Elemente
150    MAT,1
        ASEL,s,,1
        AMESH,all !Flaechen vernetzen
        ALLSEL,all

155    ! CMC
        MSHKEY,1
        MSHAPE,0
        MAT,2
        ASEL,s,,2
160    AMESH,all
        ALLSEL,all

        /COM, CONTACT PAIR CREATION - START
        CM,_NODECM,NODE
165    CM,_ELEMCM,ELEM
```



```

CM, _KPCM, KP
CM, _LINECM, LINE
CM, _AREACM, AREA
CM, _VOLUCM, VOLU
170 /GSAV, cwz, gsav, , temp
MP, MU, 1,
MAT, 1
R, 3
REAL, 3
175 ET, 2, 169
ET, 3, 172
KEYOPT, 3, 9, 0
KEYOPT, 3, 10, 2
R, 3
180 RMORE,
RMORE, , 300
RMORE, 0
KEYOPT, 3, 1, 1
! Generate the target surface
185 LSEL, S, , , 1
CM, _TARGET, LINE
TYPE, 2
NSLL, S, 1
ESLN, S, 0
190 ESURF
CMSEL, S, _ELEMCM
! Generate the contact surface
LSEL, S, , , 7
CM, _CONTACT, LINE
195 TYPE, 3
NSLL, S, 1
ESLN, S, 0
ESURF
!* Create Companion Pair - Start
200 R, 4
REAL, 4
ET, 4, 169
ET, 5, 172
KEYOPT, 5, 9, 0
205 KEYOPT, 5, 10, 2
R, 4
RMORE,
RMORE, , 300
RMORE, 0
210 KEYOPT, 5, 1, 1
TYPE, 4
ESEL, S, TYPE, , 3
NSLE, S

```



```

ESLN ,S,0
215 ESURF
TYPE ,5
ESEL ,S,TYPE , ,2
NSLE ,S
ESLN ,S,0
220 ESURF
!* Create Companion Pair - End
ALLSEL
ESEL ,ALL
ESEL ,S,TYPE , ,2
225 ESEL ,A,TYPE , ,3
ESEL ,R,REAL , ,3
/PSYMB ,ESYS ,1
/PNUM ,TYPE ,1
/NUM ,1
230 EPLOTT
ESEL ,ALL
ESEL ,S,TYPE , ,2
ESEL ,A,TYPE , ,3
ESEL ,R,REAL , ,3
235 ESEL ,A,TYPE , ,4
ESEL ,A,TYPE , ,5
CMSEL ,A ,_NODECM
CMDEL ,_NODECM
CMSEL ,A ,_ELEMCM
240 CMDEL ,_ELEMCM
CMSEL ,S ,_KPCM
CMDEL ,_KPCM
CMSEL ,S ,_LINECM
CMDEL ,_LINECM
245 CMSEL ,S ,_AREACM
CMDEL ,_AREACM
CMSEL ,S ,_VOLUCM
CMDEL ,_VOLUCM
/GRES ,cwz ,gsav
250 CMDEL ,_TARGET
CMDEL ,_CONTACT
/COM , CONTACT PAIR CREATION - END

ALLSEL ,all
255 EPLOTT
FINISH

! -----
! ----- Solution -----
260 ! -----
/SOLU

```



```
! Randbedingungen
DL,2,,symm
265 DL,4,,symm
DL,6,,symm
DL,8,,symm

! belastete Knoten in einer Komponente speichern
270 LSEL,s,line,,3
NSLL,s,1
CM,knoten,node
ALLSEL,all

275 ! transient
ANTYPE,trans
AUTOTS,on
OUTRES,all,all
SOLCONTROL,on,on
280 NLGEOM,on
LNSRCH,on
KBC,0
TREF,298
TUNIF,298
285 NROPT,full ! use full Newton-Raphson
NUMVAR,200

! Lastfall 1 = Anfangszustand
TIMINT,off
290 TIME,ZEIT(1)
SOLVE

! Lastfall 2 = Aufbringen des Druckes
TIMINT,on
295 DDEL,all,temp ! gibt bisher festgelegte Temperaturen
frei und berechnet ! Temperaturen mit ANSYS
TIME,ZEIT(2)
CMSEL,s,knoten,node
D,all,temp,TEM(2)
300 SF,all,pres,DRUCK(2)
ALLSEL,all
DELTIM,sub_dauer2,15,900
SOLVE

305 ! Lastfall 3
TIME,ZEIT(3)
CMSEL,s,knoten,node
D,all,temp,TEM(3)
```



```

    SF , all , pres , DRUCK (3)
310  ALLSEL , all
    DELTIM , 30 , 15 , 900
    SOLVE

    FINISH
315
    ! -----
    !      ---- Post-Processing POST26 ----
    ! -----
    /POST26
320  LINES , 99999

    !----- x-Verschiebung -----
    NSOL , 2 , node (x1 , 0 , 0) , ux , , UX_x1
    NSOL , 3 , node (x2 , 0 , 0) , ux , , UX_x2
325  NSOL , 4 , node (x3 , 0 , 0) , ux , , UX_x3
    NSOL , 5 , node (x4 , 0 , 0) , ux , , UX_x4
    ! Save time history variables to file
    *CREATE , scratch , gui
    *DEL , _P26_EXPORT
330  *DIM , _P26_EXPORT , TABLE , 361 , 4
    VGET , _P26_EXPORT (1 , 0) , 1
    VGET , _P26_EXPORT (1 , 1) , 2
    VGET , _P26_EXPORT (1 , 2) , 3
    VGET , _P26_EXPORT (1 , 3) , 4
335  VGET , _P26_EXPORT (1 , 4) , 5
    /OUTPUT , 'ux_gap025' , 'txt' , '.'
    *VWRITE , 'TIME' , 'ux_x1' , 'ux_x2' , 'ux_x3' , 'ux_x4'
    %C , %C , %C , %C , %C
    *VWRITE , _P26_EXPORT (1 , 0) , _P26_EXPORT (1 , 1) , _P26_EXPORT (1 , 2) ,
340  _P26_EXPORT (1 , 3) , _P26_EXPORT (1 , 4)
    %G , %G , %G , %G , %G
    /OUTPUT , TERM
    *END
    /INPUT , scratch , gui
345
    !----- X-Spannung -----
    ANSOL , 2 , node (x1 , 0 , 0) , s , x , Sx_x1
    ANSOL , 3 , node (x2 , 0 , 0) , s , x , Sx_x2
    ANSOL , 4 , node (x3 , 0 , 0) , s , x , Sx_x3
350  ANSOL , 5 , node (x4 , 0 , 0) , s , x , Sx_x4
    ! Save time history variables to file
    *CREATE , scratch , gui
    *DEL , _P26_EXPORT
    *DIM , _P26_EXPORT , TABLE , 361 , 4
355  VGET , _P26_EXPORT (1 , 0) , 1
    VGET , _P26_EXPORT (1 , 1) , 2

```



```

VGET, _P26_EXPORT(1,2),3
VGET, _P26_EXPORT(1,3),4
VGET, _P26_EXPORT(1,4),5
360 /OUTPUT, 'SX_gap025', 'txt', '.'
    *VWRITE, 'TIME', 'Sx_x1', 'Sx_x2', 'Sx_x3', 'Sx_x4'
    %C, %C, %C, %C, %C
    *VWRITE, _P26_EXPORT(1,0), _P26_EXPORT(1,1), _P26_EXPORT(1,2),
    _P26_EXPORT(1,3), _P26_EXPORT(1,4)
365 %G, %G, %G, %G, %G
    /OUTPUT, TERM
    *END
    /INPUT, scratch, gui

370 !----- Y-Spannung -----
    ANSOL,2,node(x1,0,0),s,y,Sy_x1
    ANSOL,3,node(x2,0,0),s,y,Sy_x2
    ANSOL,4,node(x3,0,0),s,y,Sy_x3
    ANSOL,5,node(x4,0,0),s,y,Sy_x4
375 ! Save time history variables to file
    *CREATE,scratch,gui
    *DEL, _P26_EXPORT
    *DIM, _P26_EXPORT, TABLE, 361, 4
    VGET, _P26_EXPORT(1,0), 1
380 VGET, _P26_EXPORT(1,1), 2
    VGET, _P26_EXPORT(1,2), 3
    VGET, _P26_EXPORT(1,3), 4
    VGET, _P26_EXPORT(1,4), 5
    /OUTPUT, 'SY_gap025', 'txt', '.'
385 *VWRITE, 'TIME', 'Sx_x1', 'Sx_x2', 'Sx_x3', 'Sx_x4'
    %C, %C, %C, %C, %C
    *VWRITE, _P26_EXPORT(1,0), _P26_EXPORT(1,1), _P26_EXPORT(1,2),
    _P26_EXPORT(1,3), _P26_EXPORT(1,4)
    %G, %G, %G, %G, %G
390 /OUTPUT, TERM
    *END
    /INPUT, scratch, gui

!----- Temperatur -----
395 NSOL,2,node(x1,0,0),temp,,temp_x1
    NSOL,3,node(x2,0,0),temp,,temp_x2
    NSOL,4,node(x3,0,0),temp,,temp_x3
    NSOL,5,node(x4,0,0),temp,,temp_x4

400 ! Save time history variables to file
    *CREATE,scratch,gui
    *DEL, _P26_EXPORT
    *DIM, _P26_EXPORT, TABLE, 361, 4
    VGET, _P26_EXPORT(1,0), 1

```



```

405 VGET ,_P26_EXPORT(1,1),2
    VGET ,_P26_EXPORT(1,2),3
    VGET ,_P26_EXPORT(1,3),4
    VGET ,_P26_EXPORT(1,4),5
    ! *** Dateinamen eingeben!!!
410 /OUTPUT,'temp_gap025','txt','.'
    *VWRITE,'TIME','temp_x1','temp_x2','temp_x3','temp_x4'
    %C, %C, %C, %C, %C
    *VWRITE,_P26_EXPORT(1,0),_P26_EXPORT(1,1),_P26_EXPORT(1,2),
    _P26_EXPORT(1,3),_P26_EXPORT(1,4)
415 %G, %G, %G, %G, %G
    /OUTPUT,TERM
    *END
    /INPUT,scratch,gui

420 ! -----
    !      ---- Post-Processing POST1 ----
    ! -----
    /POST1
    RSYS,1      ! stellt Anzeige der Ergebnisse auf Polarkoordinaten
                um!!!!
425 SET,last

    ! Auswertung ueber Pfad bei y=0, Metall
    PATH,pfad1,2,,300      ! Pfad ist mit 2 Pkt. def. und hat
                          300 Div.
    PPATH,1,122,,,,,1
430 PPATH,2,1,,,,,1
    PDEF,u_x,u,x
    PDEF,S_x,s,x
    PDEF,S_y,s,y
    PDEF,S_xy,s,xy
435 PDEF,S_1,s,1
    PDEF,S_2,s,2
    PDEF,S_3,s,3
    PLPATH,u_x,S_x,S_y,S_xy,S_1,S_2,S_3
    /header,off,off,off,off,on,off,off
440 /page,,99999          ! 99999 Zielen vor
    Zwischeneuberschrift
    /output,CR_300bar_700C_1_1_S025_SXY_Metall_trans.txt
    PRPATH,XG,u_x,S_x,S_y,S_xy      ! XG=x-Koordinate der Punkte
    /output
    /output,CR_300bar_700C_1_1_S025_S123_Metall_trans.txt
445 PRPATH,XG,u_x,S_1,S_2,S_3      ! XG=x-Koordinate der Punkte
    /output

    ! Auswertung ueber Pfad bei y=0, CMC

```



```

PATH, pfad1, 2, , 300          ! Pfad ist mit 2 Pkt. def. und hat
    300 Div.
450 PPATH, 1, 2268, , , 1
    PPATH, 2, 2147, , , 1
    PDEF, u_x, u, x
    PDEF, S_x, s, x
    PDEF, S_y, s, y
455 PDEF, S_xy, s, xy
    PDEF, S_1, s, 1
    PDEF, S_2, s, 2
    PDEF, S_3, s, 3
    PLPATH, u_x, S_x, S_y, S_xy, S_1, S_2, S_3
460 /header, off, off, off, off, on, off, off
    /page, , , 99999          ! 99999 Zielen vor
        Zwischenueberschrift
    /output, CR_300bar_700C_1_1_S025_SXY_CMC_trans, txt
    PRPATH, XG, u_x, S_x, S_y, S_xy          ! XG=x-Koordinate der Punkte
    /output
465 /output, CR_300bar_700C_1_1_S025_S123_CMC_trans, txt
    PRPATH, XG, u_x, S_1, S_2, S_3          ! XG=x-Koordinate der Punkte
    /output

    ! Ansicht anpassen
470 /VIEW, 1, , , 1
    /auto, 1
    /rep, fast

    ! Speichern der Graphen als tiff und eps
475 ALLSEL, all
    PLNSOL, u, x          ! x-Verschiebung
    /ui, copy, save, tiff, graph, color, norm, portrait, no, 100
    /ui, copy, save, epsi, graph, color, norm, portrait, no, 100

480 PLNSOL, s, x          ! x-Spannung
    /ui, copy, save, tiff, graph, color, norm, portrait, no, 100
    /ui, copy, save, epsi, graph, color, norm, portrait, no, 100

    PLNSOL, s, y          ! y-Spannung
485 /ui, copy, save, tiff, graph, color, norm, portrait, no, 100
    /ui, copy, save, epsi, graph, color, norm, portrait, no, 100

    PLNSOL, s, 1          ! 1. Hauptspannung
    /ui, copy, save, tiff, graph, color, norm, portrait, no, 100
490 /ui, copy, save, epsi, graph, color, norm, portrait, no, 100

    PLNSOL, s, 2          ! 2. Hauptspannung
    /ui, copy, save, tiff, graph, color, norm, portrait, no, 100
    /ui, copy, save, epsi, graph, color, norm, portrait, no, 100

```



495

```
PLNSOL,s,3      ! 3. Hauptspannung
/ui,copy,save,tiff,graph,color,norm,portrait,no,100
/ui,copy,save,epsi,graph,color,norm,portrait,no,100
```



B Berechnung der Füllstoff-Anteile

B.1 Füllstoffgewicht in vernetzter Matrix

Zur Berechnung der notwendigen Füllstoffmenge (in g) werden die Dichten von hexagonalem Bornitrid und des flüssigen sowie vernetzten Polymers benötigt (Tabelle B.1). Des Weiteren muss der Masseverlust $\Delta m_{H62C,220C}$ während der Vernetzung bekannt sein. Vorgegeben werden der gewünschte Volumenanteil des Füllstoffes x_{BN} sowie das Gewicht des flüssigen Polysiloxans.

Tab. B.1: Angaben und Einwaagen zur Berechnung des zuzugebenden Bornitrids

Dichte Silres H62 C flüssig	$\rho_{H62C,fl}$	g/cm ³	1,13
Dichte Silres H62 C vernetzt	$\rho_{H62C,220C}$	g/cm ³	1,17
Dichte hex-BN	ρ_{BN}	g/cm ³	2,25
Massenverlust Vernetzung	$\Delta m_{H62C,220C}$	wt.%	1,65
Volumenanteil hex-BN in vernetzter Matrix	x_{BN}	Vol.%	13
Masse Silres H62 C flüssig	$m_{H62C,fl}$	g	150

Ausgangspunkt der Berechnung des zuzugebenden Füllstoffgewichtes m_{BN} ist das Füllstoffvolumen V_{BN} , welches durch den Füllstoffanteil x_{BN} und das Gesamtvolumen der Matrix V_{220C} gegeben ist (Gleichung B.1). Dementsprechend besteht das verbleibende Volumen der Matrix aus vernetztem Polymer $V_{H62C,220C}$ (Gleichung B.2). Löst man Gleichung B.2 nach dem unbekanntem Gesamtvolumen V_{220C} auf und setzt es in Gleichung B.1 ein, erhält man das Volumen des Bornitrides in Abhängigkeit des Volumens des vernetzten Polymers (Gleichung B.3).

$$V_{BN} = x \cdot V_{220C} \quad (B.1)$$

$$V_{H62C,220C} = (1 - x_{BN}) \cdot V_{220C} \quad (B.2)$$

$$V_{BN} = \frac{x_{BN}}{1 - x_{BN}} \cdot V_{H62C,220C} \quad (B.3)$$

Das Volumen des vernetzten Silres[®] H62 C $V_{H62C,220C}$ wird durch die Masse $m_{H62C,220C}$ und der bekannte Dichte $\rho_{H62C,220C}$ anhand Gleichung B.4 berechnet. Die Masse des vernetzten Polymers $m_{H62C,220C}$ wird durch den Masseverlust $\Delta m_{H62C,220C}$ des flüssigen Polymers und dessen Ausgangsmasse $m_{H62C,fl}$ berechnet (Gleichung B.5). Durch Einsetzen der Gleichung B.5 in Gleichung B.4 und diese wiederum in Gleichung B.3 erhält man das Volumen des notwendigen Bornitrides V_{BN} (Gleichung B.6).

$$V_{H62C,220C} = \frac{m_{H62C,220C}}{\rho_{H62C,220C}} \quad (B.4)$$

$$m_{H62C,220C} = m_{H62C,fl} \cdot (1 - \Delta m_{H62C,220C}) \quad (B.5)$$

$$V_{BN} = \frac{x_{BN}}{1 - x_{BN}} \cdot \frac{m_{H62C,fl} \cdot (1 - \Delta m_{H62C,220C})}{\rho_{H62C,220C}} \quad (B.6)$$



In Verbindung mit der Dichte des Bornitrides berechnet sich die Masse des Bornitrides m_{BN} nach Gleichung B.7. Dies bedeutet, dass z. B. in 150 g flüssiges Silres[®] H62 C 44 g hexagonales Bornitrid eingearbeitet werden muss.

$$\begin{aligned} m_{BN} &= V_{BN} \cdot \rho_{BN} \\ &= \frac{x_{BN}}{1 - x_{BN}} \cdot (1 - \Delta m_{H62C,220C}) \cdot m_{H62C,fl} \cdot \frac{\rho_{BN}}{\rho_{H62C,220C}} \end{aligned} \quad (B.7)$$

Damit ergibt sich der Massenanteil y_{BN} durch Gleichung B.9. Die angegebenen 13 Vol.% (x_{BN}) hexagonales Bornitrid entsprechen 23 wt.% (y_{BN}). Mit Gleichung B.1 und B.8 lässt sich die theoretische Dichte des vernetzten Polymers ρ_{220C} mit hexagonalem Bornitrid als Füllstoff nach Gleichung B.10 berechnen.

$$m_{BN} = y_{BN} \cdot m_{220C} \quad (B.8)$$

$$\begin{aligned} y_{BN} &= \frac{m_{BN}}{m_{220C}} \\ &= \frac{m_{BN}}{m_{BN} + m_{H62C,220C}} \\ &= \frac{m_{BN}}{m_{BN} + (1 - \Delta m_{H62C,220C}) \cdot m_{H62C,fl}} \end{aligned} \quad (B.9)$$

$$\begin{aligned} \rho_{220C} &= \frac{m_{H62C,220C} + m_{BN}}{V_{H62C,220C} + V_{BN}} = \\ &= \frac{m_{H62C,fl} \cdot (1 - \Delta m_{H62C,220C}) + \frac{y_{BN} \cdot m_{H62C,fl} \cdot (1 - \Delta m_{H62C,220C})}{1 - y_{BN}}}{\frac{m_{H62C,fl} \cdot (1 - \Delta m_{H62C,220C})}{\rho_{H62C,220C}} + \frac{x_{BN} \cdot m_{H62C,fl} \cdot (1 - \Delta m_{H62C,220C})}{(1 - x_{BN}) \cdot \rho_{H62C,220C}}} \\ &= \rho_{H62C,220C} \cdot \frac{1 + \frac{y_{BN}}{1 - y_{BN}}}{1 + \frac{x_{BN}}{1 - x_{BN}}} \\ &= \rho_{H62C,220C} \cdot \frac{1 - x_{BN}}{1 - y_{BN}} \end{aligned} \quad (B.10)$$

B.2 Füllstoffvolumen in pyrolysierter Matrix

Durch die Pyrolyse ändert sich der Massen- und Volumenanteil des passiven Füllstoffes an der Gesamtmatrix, da sowohl die Masse als auch das Volumen der polymerbasierten Matrix schwinden. Hexagonales Bornitrid ist bis 1000 °C stabil. Somit kann die Masse und das Volumen als konstant angenommen werden. Um den Volumen- bzw. Massenanteil des Füllstoffes ($x_{700C,N2}$ und $y_{700C,N2}$ bzw. $x_{700C,Luft}$ und $y_{700C,Luft}$) zu berechnen, müssen die Dichten des Polysiloxans im vernetzten und den pyrolysierten Zuständen sowie die Massenverluste während Vernetzung und den Pyrolysen bekannt sein (Tabelle B.2).



Tab. B.2: Angaben zur Berechnung des Volumen- bzw. Massenanteils des Füllstoffes nach den Pyrolysen

Dichte H62 C vernetzt	$\rho_{H62C,220C}$	g/cm ³	1,17
Dichte H62 C pyr. (700 °C, N ₂)	$\rho_{H62C,700C,N2}$	g/cm ³	1,73
Dichte H62 C pyr. (700 °C, Luft)	$\rho_{H62C,700C,Luft}$	g/cm ³	2,28
Dichte hex-BN	ρ_{BN}	g/cm ³	2,25
Massenverlust Vernetzung	$\Delta m_{H62C,220C}$	wt.%	1,65
Massenverlust Pyrolyse (700 °C, N ₂)	$\Delta m_{700C,N2}$	wt.%	22,4
Massenverlust Pyrolyse (700 °C, Luft)	$\Delta m_{700C,Luft}$	wt.%	48,9
Masse H62 C flüssig	$m_{H62C,fl}$	g	150

Die Ermittlung der Masse der pyrolysierten Matrix $m_{H62C,700C,N2}$ bzw. $m_{H62C,700C,Luft}$ erfolgt anhand der jeweiligen Massenverluste der vernetzten Matrix (Gleichung B.11 bzw. B.12). Danach wird das Volumen der Matrix nach Gleichung B.13 bzw. B.14 berechnet.

$$\begin{aligned} m_{H62C,700C,N2} &= (1 - \Delta m_{700C,N2}) \cdot m_{H62C,220C} \\ &= (1 - \Delta m_{700C,N2}) \cdot (1 - \Delta m_{220C}) \cdot m_{H62C,fl} \end{aligned} \quad (B.11)$$

$$m_{H62C,700C,Luft} = (1 - \Delta m_{700C,Luft}) \cdot (1 - \Delta m_{220C}) \cdot m_{H62C,fl} \quad (B.12)$$

$$V_{H62C,700C,N2} = \frac{m_{H62C,700C,N2}}{\rho_{H62C,700C,N2}} \quad (B.13)$$

$$V_{H62C,700C,Luft} = \frac{m_{H62C,700C,Luft}}{\rho_{H62C,700C,Luft}} \quad (B.14)$$

Mit den berechneten Volumina bzw. Massen kann entsprechend den Gleichungen B.15 bis B.18 der Volumen- bzw. Massenanteil des Füllstoffes in der pyrolysierten Matrix bestimmt werden. Die theoretischen Dichten der gefüllten Polysiloxanmatrix berechnen sich nach Gleichung B.19 bzw. B.20. Die Ergebnisse fasst Tabelle 4.7 in Kapitel 4.3.2.4 zusammen.

$$700 \text{ °C, N}_2: \quad x_{700C,N2} = \frac{V_{BN}}{V_{BN} + V_{H62C,700C,N2}} \quad \text{in Vol.}\% \quad (B.15)$$

$$y_{700C,N2} = \frac{m_{BN}}{m_{BN} + m_{H62C,700C,N2}} \quad \text{in wt.}\% \quad (B.16)$$

$$700 \text{ °C, Luft:} \quad x_{700C,Luft} = \frac{V_{BN}}{V_{BN} + V_{H62C,700C,Luft}} \quad \text{in Vol.}\% \quad (B.17)$$

$$y_{700C,Luft} = \frac{m_{BN}}{m_{BN} + m_{H62C,700C,Luft}} \quad \text{in wt.}\% \quad (B.18)$$



$$\begin{aligned}
 \rho_{H62C,700C,N2} &= \frac{(1 - \Delta m_{700C,N2}) \cdot (1 - \Delta m_{220C}) \cdot m_{H62C,fl} + m_{BN}}{\frac{m_{H62C,700C,N2}}{\rho_{H62C,700C,N2}} + V_{BN}} \\
 &= \frac{(1 - \Delta m_{700C,N2}) + \frac{x_{BN}}{1-x_{BN}} \cdot \frac{\rho_{BN}}{\rho_{H62C,220C}}}{\frac{1-\Delta m_{700C,N2}}{\rho_{H62C,700C,N2}} + \frac{x_{BN}}{1-x_{BN}} \cdot \frac{1}{H62C,220C}} \quad (B.19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rho_{H62C,700C,Luft} &= \frac{(1 - \Delta m_{700C,Luft}) \cdot (1 - \Delta m_{220C}) \cdot m_{H62C,fl} + m_{BN}}{\frac{m_{H62C,700C,Luft}}{\rho_{H62C,700C,Luft}} + V_{BN}} \\
 &= \frac{(1 - \Delta m_{700C,Luft}) + \frac{x_{BN}}{1-x_{BN}} \cdot \frac{\rho_{BN}}{\rho_{H62C,220C}}}{\frac{1-\Delta m_{700C,Luft}}{\rho_{H62C,700C,Luft}} + \frac{x_{BN}}{1-x_{BN}} \cdot \frac{1}{H62C,220C}} \quad (B.20)
 \end{aligned}$$



C Berechnung des optimalen Wickelwinkels

Um den optimalen Wickelwinkel für innendruck belastete Rohre zu berechnen, ist es notwendig, die Abhängigkeit der Axial- sowie Umfangsspannung in einem homogenen Zylinder zu betrachten. Die Bestimmung erfolgt über die Kräftegleichgewichte an den Schnittflächen (Abb. C.1 bzw. C.2). Anhand von Gleichung C.2 und C.4 ist ersichtlich, dass die Umfangsspannung doppelt so groß ist wie die Axialspannung. [Sch02]

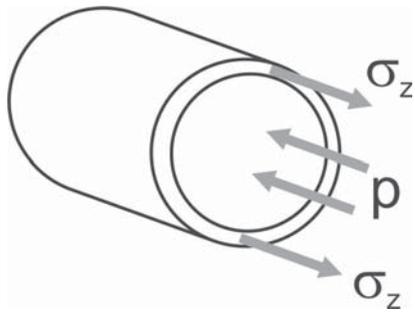


Abb. C.1: Axiale Spannungsverteilung

$$p(\pi r)^2 = \sigma_z(2\pi r)b \quad (\text{C.1})$$

$$\sigma_z = \frac{pr}{2b} \quad (\text{C.2})$$

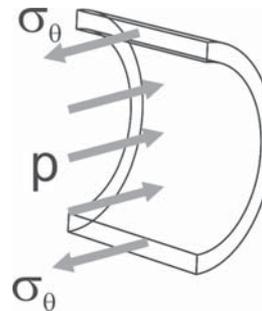


Abb. C.2: Spannungsverteilung in Umfangsrichtung

$$2\sigma_\theta(b \cdot 1) = p(2r \cdot 1) \quad (\text{C.3})$$

$$\sigma_\theta = \frac{pr}{b} \quad (\text{C.4})$$

Um die oben genannten Gleichungen auf ein gewickeltes Rohr anwenden zu können, müssen zunächst die Axial- und Umfangskräfte in Abhängigkeit des Wickelwinkels aufgestellt werden. Hierfür wird ein ideales Element (Breite 1 und Höhe $\tan \alpha$), bestehend aus n parallelen Fasern, aus dem Rohr herausgeschnitten und zweidimensional ohne Krümmung betrachtet (Abb. C.3). Die Axial- bzw. Umfangskräfte lassen sich nach Gleichung C.5 bzw. C.6 mit Hilfe der obengenannten Gleichungen C.2 bzw. C.4 bestimmen. [Roy01]

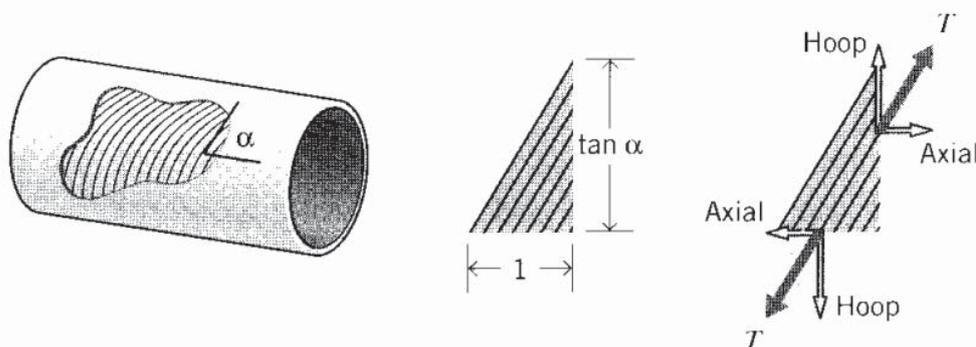


Abb. C.3: Umfangs- und Axialspannung in Abhängigkeit vom Wickelwinkel [Roy01]

$$\text{axial:} \quad nT \cos \alpha = \frac{pr}{2b} \cdot \tan \alpha \cdot b \quad (\text{C.5})$$

$$\text{Umfang:} \quad nT \sin \alpha = \frac{pr}{b} \cdot 1 \cdot b \quad (\text{C.6})$$



Diese beiden Gleichungen reichen aus um den Winkel zu bestimmen, bei dem entsprechend dem homogenen Material, die Umfangsspannung doppelt der Axialspannung ist. Nach Gleichung C.7 tritt dies bei $54,7^\circ$ zur Längsachse ein. [Roy01]

$$\begin{aligned}\tan^2 \alpha &= 2 \\ \alpha &= 54,7^\circ\end{aligned}\tag{C.7}$$



D Berechnung der Umfangsspannung im Berstversuch

Für den Berstversuch an Rohrabschnitten wird ein Elastomer-Zylinder (Höhe $h_{Elastomer}$, Querkontraktion $v_{Elastomer}$) in das zu prüfende Rohr eingelegt und über zwei Stempel mit Druck (Kraft F) beaufschlagt (Abb. D.1). Durch die axiale Belastung dehnt sich das Elastomer um Δr radial aus (Gleichung D.1). Dadurch vergrößert sich der Umfang des Rohrabschnittes (Durchmesser der neutralen Faser d_0) nach Gleichung D.2 und die Dehnung berechnet sich nach Gleichung D.3.

Mit der Axialspannung im Elastomer (Gleichung D.4) sowie der Dehnung des Elastomers (Gleichung D.5) lässt sich der Innendruck berechnen, der auf die Innenseite des Rohrabschnittes wirkt (Gleichung D.6). Mit Hilfe der Rohrgeometrie lässt sich abschließend die resultierende Umfangsspannung ermitteln (Gleichung D.7).

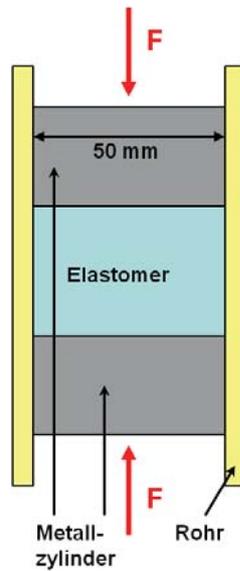


Abb. D.1: Prüfaufbau des Berstversuches

$$\Delta r = v_{Elastomer} \cdot \Delta y \quad (D.1)$$

$$U = (d_0 + 2 \cdot \Delta r) \cdot \pi \quad (D.2)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Umfang} &= \frac{U - U_0}{U_0} \\ &= \frac{4 \cdot v_{Elastomer} \cdot \Delta y}{d_a + d_i} \end{aligned} \quad (D.3)$$

$$\sigma_{axial} = \frac{4 \cdot F}{d_0^2 \cdot \pi} \quad (D.4)$$

$$\varepsilon_{Elastomer} = \frac{\Delta y}{h_{Elastomer}} \quad (D.5)$$

$$p_i = \frac{d_0 - E_{Elastomer} \cdot \frac{\Delta y}{h_{Elastomer}}}{2 \cdot v_{Elastomer}} \quad (D.6)$$

$$\sigma_t = \frac{p_i \cdot d_i}{2 \cdot \frac{d_a - d_i}{2}} \quad (D.7)$$



E Einzelfaserdurchmesser der Einzelfaserzugversuche

Tabelle 4.9 gibt die zur Berechnung der Einzelfaserzugfestigkeit benötigten Filament-Durchmesser der getesteten Fasern wider. Entsprechend der Norm ASTM D3379 werden nicht die getesteten Filamente vermessen, sondern eine repräsentative Auswahl.

Tab. E.1: Ermittelte Filament-Durchmesser am REM (μm) [Bur12]

Fasertyp	Temp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nextel 610	–	12,2	12,5	12,3	12,4	12,6	12,4	12,5	13,0	12,3	12,2
Nextel 610	550 °C	12,3	12,5	12,4	12,5	12,3	12,6	12,6	11,8	13,5	12,1
Nextel 610	980 °C	12,3	12,5	12,8	11,8	12,1	12,9	12,3	12,5	12,2	12,6
Nextel 720	–	12,5	12,1	11,7	11,9	11,9	11,9	12,1	12,4	12,4	11,8
Nextel 720	550 °C	12,0	12,0	12,1	11,9	12,2	11,9	12,0	12,1	12,2	11,9
Nextel 720	980 °C	12,0	12,1	12,0	12,0	11,7	12,1	12,0	12,2	12,1	12,3
Quartzel	–	14,4	13,3	13,1	14,3	12,9	13,9	14,6	14,3	13,3	13,9
Quartzel	550 °C	13,9	14,0	13,0	14,4	15,4	12,4	15,5	14,1	13,7	14,1
Quartzel	980 °C	14,6	13,7	14,0	14,4	13,7	13,0	14,3	13,1	14,4	13,9



F CT-Aufnahmen des Metall-Keramik-Hybridrohres 1

Abb. F.1 zeigt jeweils eine CT-Ebene von jeder Kontrollmessung während der thermomechanischen Prüfung des Metall-Keramik-Hybridrohr 1.

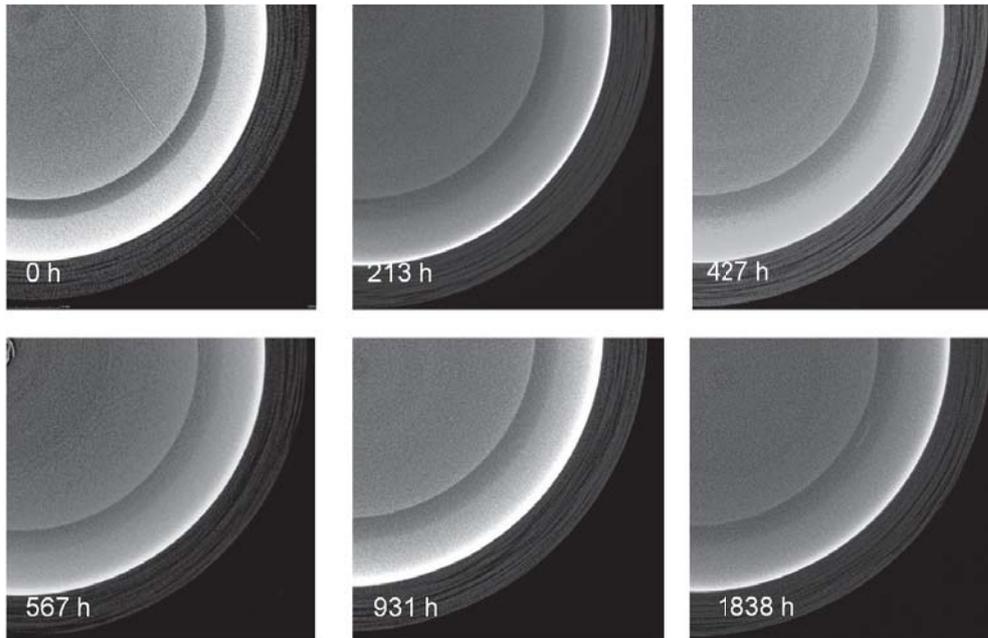


Abb. F.1: CT-Schnitte von Metall-Keramik-Hybridrohr 1 vor und während der thermomechanischen Prüfung



Literatur

- [3M12] 3M Ceramic Textiles and Composites: *Ceramic Textiles Technical Notebook*. 2012. URL: http://www.3m.com/market/industrial/ceramics/pdfs/Nextel_Tech_Notebook_11.04.pdf
- [Ada05] D. Adams: „A comparison of shear test methods“. In: *High-Performance Composites* 9 (2005). URL: <http://www.compositesworld.com/articles/a-comparison-of-shear-test-methods>
- [All00] M. Allahverdi; W. R. Cannon; S. C. Danforth: „Processing and Properties of Blackglas-Nextel™ 312 (BN) Composites Incorporating Fillers“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83.12 (2000), S. 2929–2937
- [Ame89] American Society for Testing and Materials: *Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials*. 1989
- [Ame08] American Society for Testing and Materials: *Standard Test Method for In-Plane Shear Strength of Reinforced Plastics*. 2008
- [ANS10] ANSYS Inc.: *ANSYS Mechanical APDL Element Reference: Release 13.0*. Hrsg. von I. SAS IP. Canonsburg, 2010. URL: http://www1.ansys.com/customer/content/documentation/130/ans_elem.pdf
- [Arg54] J. H. Argyris: „Energy Theorems and Structural Analysis: A Generalized Discourse with Applications on Energy Principles of Structural Analysis Including the Effects of Temperature and Non-Linear Stress-Strain Relations“. In: *Aircraft Engineering and Aerospace Technology* 26.11 (1954), S. 383–394
- [Bac99] F.-W. Bach; H.-D. Steffens, Hrsg.: *Metallische und metallkeramische Verbundwerkstoffe*. 1. Aufl. Hamburg: KONTEC Ges. für Techn. Kommunikation, 1999
- [Ban00] R. H. Baney; X. Cao: „Polysilsesquioxane“. In: *Silicon-containing polymers*. Hrsg. von R. G. Jones; W. Ando; J. Chojnowski. Dordrecht, and Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000, S. 157–184
- [Ban05] N. P. Bansal, Hrsg.: *Handbook of Ceramic Composites*. Boston und MA: Kluwer Academic Publishers, 2005
- [Bar05] H.-J. Bargel; G. Schulze: *Werkstoffkunde*. 9. Aufl. Berlin u. a.: Springer, 2005
- [Bar69] G. M. Bartenev: „The structure and strength of glass fibers of different chemical composition“. In: *Materials Science and Engineering* 4.1 (1969), S. 22–28
- [Bar07a] H. Barthel; G. Routschka: „Begriffsbestimmung“. In: *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*. Hrsg. von G. Routschka. Essen: Vulkan-Verl., 2007, S. 1–2
- [Bar07b] H. Barthel; G. Routschka; C. Majcenovic: „Feuerfeste Grundstoffe“. In: *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*. Hrsg. von G. Routschka. Essen: Vulkan-Verl., 2007, S. 2–3
- [Bar07c] H. Barthel; G. Routschka; C. Majcenovic: „Klassifikation“. In: *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*. Hrsg. von G. Routschka. Essen: Vulkan-Verl., 2007, S. 9–10



- [Bat02] K.-J. Bathe; P. Zimmermann: *Finite-Elemente-Methoden*. 2., vollst. neu bearb. und erw. Berlin: Springer, 2002
- [Bel92] V. Belot *et al.*: „Thermal redistribution reactions in crosslinked polysiloxanes“. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 30.4 (1992), S. 613–623
- [Ber02] W. Bergmann: *Werkstofftechnik, Teil 2: Anwendung*. 3. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2002
- [Bet97] J. Betten: *Finite Elemente für Ingenieure*. Berlin: Springer, 1997
- [Bil96] J. Bill; D. Heimann: „Polymer-derived ceramic coatings on C/C-SiC composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 16.10 (1996), S. 1115–1120
- [BMW03] BMWA - Referat Kommunikation und Internet (LP4): „Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke: Bericht der COORETEC-Arbeitsgruppen“. In: *BMWA-Dokumentation* 527 (2003)
- [Boi94] L. Bois *et al.*: „Structural Characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses. 1. Study of the Pyrolysis Process: Chemistry of Materials“. In: *Chem. Mater* 6.6 (1994), S. 796–802
- [Bor93] R. K. Bordia; A. Jagota: „Crack Growth and Damage in Constrained Sintering Films“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76.10 (1993), S. 2475–2485
- [BPS09] B.P.S. Engineering. 2009
- [Bra05] J. Brandstetter *et al.*: „Effect of Oxidation at Elevated Temperature on Elastic and Interface Properties of Ceramic Matrix Composites“. In: *Key Engineering Materials* 290 (2005), S. 340–343
- [Bru01] J. Brus *et al.*: „Structure of silicon oxycarbide glasses derived from poly(methyl-siloxane) and poly[methyl(phenyl)siloxane] precursors“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 289.1 (2001), S. 62–74
- [Buc09] B. Buchmayr: „Werkstoffe für die Energietechnik – Anforderungen, Anwendungen und Entwicklungspotenziale“. In: *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 154.5 (2009), S. 181–188
- [Buc88] J. D. Buckley: „Carbon-carbon: an overview“. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67.2 (1988), S. 364–368
- [Buj98] D. R. Bujalski *et al.*: „Stoichiometry control of SiOC ceramics by siloxane polymer functionality“. In: *J. Mater. Chem* 8.6 (1998), S. 1427–1433
- [BRD12] Bundesregierung Deutschland: *Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren: AtomG*. 2012
- [Bun05] A. R. Bunsell: „Oxide Fibers“. In: *Handbook of Ceramic Composites*. Hrsg. von N. P. Bansal. Boston und MA: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 3–32
- [Bür11] R. Bürgel; H. J. Maier; T. Niendorf: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen; mit 66 Tab.* 4., überarbeitete Auflage. Praxis. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, 2011
- [Bur12] M. Burger: „Einfluss der Faservorbehandlung von Verstärkungsfasern auf die Einzelfaserzugfestigkeit und die Biegefestigkeit von Verbundwerkstoffen“. Diss. Würzburg: Universität Würzburg, 2012



- [Čer04] M. Černý; P. Glogar: „Young’s modulus of ceramic matrix composites with polysiloxane based matrix at elevated temperatures“. In: *Journal of Materials Science* 39.6 (2004), S. 2239–2242
- [Čer05] M. Černý *et al.*: „Properties and Performance of Polysiloxane-derived Ceramic Matrix in Heat Resistant Composites Reinforced with R-Glass or Fine Ceramic Fibers“. In: *Ceramics-Silikáty* 49.3 (2005), S. 145–152
- [Cho00] J. Chojnowski; M. Cypryk: „Synthesis of linear polysiloxanes“. In: *Silicon-containing polymers*. Hrsg. von R. G. Jones; W. Ando; J. Chojnowski. Dordrecht, and Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000, S. 3–41
- [CKY92] N. S. Choong Kwet Yive *et al.*: „Silicon carbonitride from polymeric precursors: thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds: Chemistry of Materials“. In: *Chem. Mater* 4.1 (1992), S. 141–146
- [Cla03] B. Clauß: „Fasern und Preformtechniken zur Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe“. In: *Keramische Verbundwerkstoffe*. Hrsg. von W. Krenkel. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 23–47
- [Clo04] R. W. Clough: „Early history of the finite element method from the view point of a pioneer“. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 60.1 (2004), S. 283–287
- [Col10] P. Colombo *et al.*: „Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 93.7 (2010), S. 1805–1837
- [Cou43] R. Courant: „Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations“. In: *Bulletin of the American Mathematical Society* 49.1 (1943), S. 1–23
- [Cri07] M. Criado; A. Fernandez-Jiménez; Á. Palomo: „Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 106.1–3 (2007), S. 180–191
- [Cri08] M. Criado *et al.*: „Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 109.1–3 (2008), S. 525–534
- [Cro02] P. Cromme; M. Scheffler; P. Greil: „Ceramic Tapes from Pre ceramic Polymers“. In: *Advanced Engineering Materials* 4.11 (2002), S. 873–877
- [Dan03] M. Danczak *et al.*: „Application of computer tomography in electronic technology“. In: *26th International Spring Seminar on Electronics Technology*. Hrsg. von A. Pietriková; J. Urbančík. Piscataway und N.J: IEEE, 2003, S. 108–111
- [Dan06] H. K. Danielsen; J. Hald: „Behaviour of Z phase in 9–12%Cr steels“. In: *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems* 1.1 (2006), S. 49–57
- [Dav91] J. Davidovits: „Geopolymers: Inorganic polymeric new materials“. In: *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991), S. 1633–1656
- [Dav08] J. Davidovits: *Geopolymer chemistry and applications*. 2. print. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2008
- [Del01] F. Deléglise *et al.*: „Microstructural stability and room temperature mechanical properties of the Nextel 720 fibre“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21.5 (2001), S. 569–580



- [DIN99] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN 658-1: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Eigenschaften unter Zug*. Berlin, 1999
- [DIN02] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN 658-3: Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur; Teil 3: Bestimmung der Biegefestigkeit*. Berlin, 2002
- [DIN03] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN 658-5: Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur; Teil 5: Bestimmung der Scherfestigkeit im Drei-Punkt-Biegeversuch mit kurzem Auflagerabstand*. Berlin, 2003
- [DIN04] Deutsches Institut für Normung: *DIN 66137-2: Bestimmung der Dichte fester Stoffe; Teil 2: Gaspyknometrie*. Berlin, 2004
- [DIN08] Deutsches Institut für Normung: *DIN EN ISO 21068-2: Chemische Analyse von Siliciumcarbid enthaltenden Rohstoffen und feuerfesten Erzeugnissen - Teil 2: Bestimmung des Glühverlustes und Gehaltes an Gesamtkohlenstoff, freiem Kohlenstoff und Siliciumcarbid, des Gehaltes an gesamtem und freiem Silicium(IV)-oxid sowie an gesamtem und freiem Silicium*. Berlin, 2008
- [DiC95] S. DiCarlo James A.; Dutta: „Continuous Ceramic Fibers for Ceramic Composites“. In: *Handbook on continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites*. Hrsg. von S. K. J. B. Lehman Richard L.; El-Rahaiby. West Lafayette u. a.: Ceramics Information Analysis Center, Center for Information u. a., 1995, S. 137–183
- [Die11] P. Dietrich: *Angebot Nextel-Fasern: E-Mail vom 03.03.2011*. Hrsg. von Carolin Spatz. 2011
- [Dim09] D. Dimas; I. Giannopoulou; D. Parias: „Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology“. In: *Journal of Materials Science* 44.14 (2009), S. 3719–3730
- [Dun57] M. L. Dunham; D. L. Bailey; R. Y. Mixer: „New Curing System for Silicone Rubber: Industrial & Engineering Chemistry“. In: *Ind. Eng. Chem* 49.9 (1957), S. 1373–1376
- [Dux05] P. Duxson *et al.*: „Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels: Industrial & Engineering Chemistry Research“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44.4 (2005), S. 832–839
- [Dux07a] P. Duxson *et al.*: „Geopolymer technology: the current state of the art“. In: *Journal of Materials Science* 42.9 (2007), S. 2917–2933
- [Dux07b] P. Duxson *et al.*: „The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292.1 (2007), S. 8–20
- [Ehr91] F. Ehrenberger; E. Bankmann: *Quantitative organische Elementaranalyse: Analysenmethoden zur Bestimmung der Elemente im Makro-, Mikro- und Spurenbereich in organischer und anorganischer Matrix*. Weinheim: VCH, 1991
- [Esa00] F. Esanu: „Self flowing refractory castables: Study of the hydraulic bond and ceramic matrix formation“. Diss. Vancouver: University of British Columbia, 2000
- [Eva95] F. W. Evans Anthony G.; Zok; T. J. Mackin: „The Structural Performance of Ceramic Matrix Composites“. In: *High Temperature Mechanical Behaviour of Ceramic Composites*. Hrsg. von S. V. Nair; K. Jakus. Newton: Butterworth-Heinemann, 1995, S. 3–84



- [Fer51] G. Ferrand: „Auf kaltem Wege bandagiertes Metallrohr“. Pat. DE000000825391B (DE). 1951
- [Fle97] G. Fleischmann; E. D. Sach: „Optimization of the C/SiC thrust chamber for a 400N thruster“. In: *MSC 1997 Aerospace Users' Conference Proceedings*. Hrsg. von MSC Software Corporation. 1997
- [Fle99] M. Flemming; G. Ziegmann: *Faserverbundbauweisen: Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix*. Berlin: Springer, 1999
- [Fri01] M. Frieß; W. Krenkel: „Long Fiber Reinforced Damage-Tolerant Oxide/Oxide CM-Cs with Polysiloxanes“. In: *High temperature ceramic matrix composites*. Hrsg. von W. Krenkel. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, S. 618–621
- [Ger93] T. Gerhardy: „Beitrag zur Auslegung von Keramik/Metall-Verbundstrukturen“. Diss. Clausthal: Technische Universität Clausthal, 1993
- [Geß05] H. Geßwein: „Entwicklung hochfester Net shape Oxidkeramiken im System Al₂O₃-SiO₂-ZrO“. Diss. Freiburg: Universität Freiburg, 2005
- [Gil95] J. W. Gilman; D. L. VanderHart; T. Kashiwagi: „Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol)“. In: *Fire and Polymers II*. Hrsg. von G. L. Nelson. Bd. 599. Washington und DC: American Chemical Society, 1995, S. 161–185
- [Gon05] S. T. Gonczy; J. G. Sikonia: „Nextel™ 312/Silicon Oxycarbide Ceramic Composites“. In: *Handbook of Ceramic Composites*. Hrsg. von N. P. Bansal. Boston und MA: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 347–373
- [Gör07] J. Göring; S. Hackemann; B. Kanka: „WHIPOX®: Ein faserverstärkter oxidkeramischer Werkstoff für Hochtemperatur- Langzeitanwendungen“. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38.9 (2007), S. 766–772
- [Gre95] P. Greil: „Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre ceramic Polymers“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78.4 (1995), S. 835–848
- [Grü99] H. W. Grünling: „Werkstoffe für fortschrittliche Kraftwerke“. In: *BWK* 51.5/6 (1999), S. 90–95
- [Ham00] J. A. Hammell; P. N. Balaguru; R. E. Lyon: „Strength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions“. In: *Composites Part B: Engineering* 31.2 (2000), S. 107–111
- [Har04] R. R. Harshe: „Synthesis and Processing of Amorphous Si(Al)OC Bulk Ceramics: High Temperature Properties and Applications“. Diss. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2004
- [Hua10] M. Huang; K. Berreth; K. Maile: *Präsentation innerhalb des Projekttreffens*. 2010
- [Hua11] M. Huang; K. Berreth; K. Maile: *Präsentation innerhalb des Projekttreffens*. 2011
- [Hur93] F. I. Hurwitz *et al.*: „Characterization of the pyrolytic conversion of polysilsesquioxanes to silicon oxycarbides“. In: *Journal of Materials Science* 28.24 (1993), S. 6622–6630
- [IEA11] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2011: Executive Summary - German translation*. Hrsg. von International Energy Agency. 3.11.2011. URL: http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebseite/2011/es_german.pdf
- [Jaa99] J. G. S. van Jaarsveld; J. S. J. van Deventer: „Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers: Industrial & Engineering Chemistry Research“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38.10 (1999), S. 3932–3941



- [Kel05] K. A. Keller; G. Jefferson; R. J. Kerans: „Oxide-Oxide composites“. In: *Handbook of Ceramic Composites*. Hrsg. von N. P. Bansal. Boston und MA: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 377–421
- [Ker12] Keraguss Technische Keramik: *Homepage Keraguss*. Engstingen, 2012. URL: <http://www.keraguss.de/>
- [Kha95] V. E. Khazanov; Y. I. Kolesov; N. N. Trofimov: „Glass fibers“. In: *Fibre science and technology*. Hrsg. von V. I. Kostikov. London, and New York: Chapman & Hall, 1995, S. 15–230
- [Kle10] A. Klenk: „Neue Materialien für hohe Temperaturen“. In: *Themeninfo II* (2010), S. 10–11
- [Koc03] R. Kochendörfer; W. Krenkel: „Möglichkeiten und Grenzen faserverstärkter Keramiken“. In: *Keramische Verbundwerkstoffe*. Hrsg. von W. Krenkel. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 1–22
- [Kre03] W. Krenkel: „Kosten- und Qualitätssicherungs-Aspekte bei der Herstellung von CMC-Bauteilen“. In: *Keramische Verbundwerkstoffe*. Hrsg. von W. Krenkel. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 173–192
- [Kre05] W. Krenkel: „Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composites (C/SiC, C/C-SiC)“. In: *Handbook of Ceramic Composites*. Hrsg. von N. P. Bansal. Boston und MA: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 117–148
- [Kri06] W. M. Kriven; J. L. Bell; M. Gordon: „Microstructure and Microchemistry of Fully-Reacted Geopolymers and Geopolymer Matrix Composites“. In: *Advances in Ceramic Matrix Composites IX*. John Wiley & Sons, Inc, 2006, S. 227–250
- [Lam05] J. Lamon: „Chemical Vapor Infiltrated SiC/SiC Composites (CVI SiC/SiC)“. In: *Handbook of Ceramic Composites*. Hrsg. von N. P. Bansal. Boston und MA: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 55–76
- [Leu08] M. Leuchs: „Chemical Vapor Infiltration Processes for Ceramic Matrix Composites: Manufacturing, Properties, Applications“. In: *Ceramic matrix composites*. Hrsg. von W. Krenkel. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, S. 141–164
- [Leu03] M. Leuchs; A. Mühlratzer: „CVI-Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Keramik - Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen“. In: *Keramische Verbundwerkstoffe*. Hrsg. von W. Krenkel. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 95–121
- [Leu93] R. Y. Leung; S. T. Gonczy; M. S. Shum: *Carbon-containing black glass monoliths*. Allied-Signal Inc., 1993
- [Lev98] C. G. Levi *et al.*: „Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81.8 (1998), S. 2077–2086
- [Li99] M. Li; R. Matsuyama; M. Sakai: „Interlaminar shear strength of C/C-composites: the dependence on test methods“. In: *Carbon* 37.11 (1999), S. 1749–1757
- [Luc12] Lucebni zavody: *Lukosil - Silikonlacke*. Hrsg. von Lucebni zavody. Kolin (Tschechische Republik), 2012. URL: <http://www.lucebni.cz/data/File/German/Prospekte/Lukosil.pdf>
- [Mai07] K. Maile *et al.*: „Druckfester fluidbeaufschlagter Körper“. Pat. DE102006038713A1 (DE). 2007
- [Mat10] A. Matschke: „Moderne Dampfkraftwerke“. In: *Themeninfo II* (2010), S. 6–8



- [McC89] A. V. McCormick; A. T. Bell; C. J. Radke: „Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions: The Journal of Physical Chemistry“. In: *J. Phys. Chem.* 93.5 (1989), S. 1741–1744
- [Mei92] J. A. Meier: „Stahl-Keramik-Verbundrohr unter Höchstbelastungen durch Innendruck und Temperatur“. Diss. Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule, 1992
- [Mer12] Merck KGaA: *Artikel 808915: Zirkon(IV)-acetylacetonat: zur Synthese*. Hrsg. von Merck KGaA. Darmstadt, 2012. URL: http://www.merckmillipore.com/DE/de/product/_MDA_CHEM-808915
- [Mer04] P. Mertiny; F. Ellyin; A. Hothan: „An experimental investigation on the effect of multi-angle filament winding on the strength of tubular composite structures“. In: *Composites Science and Technology* 64.1 (2004), S. 1–9
- [Met08] K. Metzger: „Hochfeste Werkstoffe für Temperaturen bis 725 °C“. In: *BWK* 60.7/8 (2008), S. 30–32
- [Mic88] T. A. Michalske; B. C. Bunker: „Wie Glas bricht“. In: *Spektrum der Wissenschaft* 03 (1988), S. 114
- [Mic07] Micromeritics Instrument Corporation: *AccuPyc 1340 Pycnometer: Operator's Manual*. Hrsg. von Micromeritics Instrument Corporation. Norcross, 2007
- [Mik12] Mikroanalytisches Labor Pascher: *Methodenbeschreibung: E-Mail vom 11.06.2012*. Hrsg. von C. Spatz. 2012
- [Mor92] G. N. Morscher; J. A. DiCarlo: „A Simple Test for Thermomechanical Evaluation of Ceramic Fibers“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 75.1 (1992), S. 136–140
- [Mül07] G. Müller; C. Groth: *FEM für Praktiker*. 8., neu bearb. Bd. 23. Renningen: Expert-Verl, 2007
- [NET12] NETZSCH-Gerätebau GmbH: *Dilatometrie*. Hrsg. von NETZSCH-Gerätebau GmbH. 2012. URL: http://www.netzsch-thermal-analysis.com/download/DIL_D_0512_de_19.pdf
- [Nol68] W. Noll: *Chemie und Technologie der Silicone*. 2., neubearb. u. wesentl. erw. Aufl. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie, 1968
- [Pal02] E.-G. Paland: *Technisches Taschenbuch*. Hrsg. von Schaeffler KG. Herzogenaurach, 2002
- [Pal04] Á. Palomo *et al.*: „Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87.6 (2004), S. 1141–1145
- [Pet01] M. Peters *et al.*: „EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Aeroengines and Gas Turbines“. In: *Advanced Engineering Materials* 3.4 (2001), S. 193–204
- [Pir07] S. Pirker; C. Majcenovic; H. Barthel: „Verwendung feuerfester Werkstoffe und Marktverteilung“. In: *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*. Hrsg. von G. Routschka. Essen: Vulkan-Verl., 2007, S. 11–20
- [Pon70] W. E. Ponemon: *Behälter zur Aufnahme von unter Druck stehenden strömungsfähigen Medien und Verfahren zu seiner Herstellung*. Koppers Company Inc., 1970
- [Ran99] S. Rangarajan; R. Belardinelli; P. B. Aswath: „Processing, physical and thermal properties of Blackglas™ matrix composites reinforced with Nextel™ fabric“. In: *Journal of Materials Science* 34.3 (1999), S. 515–533
- [Ren91] G. M. Renlund; S. Prochazka; R. H. Doremus: „Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties“. In: *Journal of Materials Research* 6.12 (1991), S. 2723–2734



- [Rie06] R. Riedel *et al.*: „Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications-A review“. In: *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* 114.1330 (2006), S. 425–444
- [Rie03] F. Rieg; R. Hackenschmidt: *Finite Elemente Analyse für Ingenieure: Eine leicht verständliche Einführung ; mit 22 Tabellen.* 2., überarb. München: Hanser, 2003
- [Rom97] J. H. Romagna: „Neue Strategien in der Faserwickeltechnik“. Diss. Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule, 1997
- [Rou01] T. Rouxel; G. D. Sorarù; J. Vicens: „Creep Viscosity and Stress Relaxation of Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 84.5 (2001), S. 1052–1058
- [Roy01] D. Roylance: „Pressure Vessels“. Diss. Cambridge: Massachusetts Institut of Technology, 2001
- [RWE11] RWE: *Facts & Figures 2011.* Essen, 2011. URL: <http://www.rwe.com/web/cms/mediablob/de/108808/data/111814/33/rwe/presse-news/downloads/Facts-Figures-2011.pdf?null>
- [Sah06] A. Saha; R. Raj; D. L. Williamson: „A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived SiCO“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89.7 (2006), S. 2188–2195
- [Sai04] Saint-Gobain Quartz: *Quartzel: Fused Quartz textiles.* Hrsg. von Saint-Gobain Quartz. Nemours Cedex, 2004
- [Sar03] B. Saruhan: *Oxide-based fiber-reinforced ceramic-matrix composites: Principles and materials.* Boston: Kluwer Academic Publishers, 2003
- [Sca05] A. Scarmi; G. D. Sorarù; R. Raj: „The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273K“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 351.27-29 (2005), S. 2238–2243
- [Sch03] W. Schäfer; W. D. Vogel: „Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Polymerinfiltration“. In: *Keramische Verbundwerkstoffe.* Hrsg. von W. Krenkel. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 76–94
- [Sch04] H.-D. Schilling: *Wie haben sich die Wirkungsgrade der Kohlekraftwerke entwickelt und was ist künftig zu erwarten?* Hrsg. von M. Popp. Karlsruhe, 2004. URL: <http://www.energie-fakten.de/pdf/wirkungsgrade.pdf>
- [Sch10a] K. Schmidt; E. Roos: „Materials for Boiler Components of 700 °C-Plant“. In: *36. MPA-Seminar.* Hrsg. von MPA Stuttgart. 2010
- [Sch05] M. Schmücker; H. Schneider: „WHIPOX All Oxide Ceramic Matrix Composites“. In: *Handbook of Ceramic Composites.* Hrsg. von N. P. Bansal. Boston und MA: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 423–435
- [Sch12a] M. Schmücker; F. Flucht; P. Mechnich: „Degradation of oxide fibers by thermal overload and environmental effects: A Celebration of Prof. K.K. Chawla’s Distinguished Contributions: Fibers, Foams, and Composites“. In: *Materials Science and Engineering: A* 557.0 (2012), S. 10–16
- [Sch10b] J. Schneider; M. Pehnt: „Effizienzsteigerung in konventionellen Kraftwerken: Energieeffizienz“. In: *Energieeffizienz.* Hrsg. von M. Pehnt. Berlin: Springer, 2010, S. 87–116
- [Sch02] W. Schnell; D. Gross; W. Hauger: *Technische Mechanik: Band 2: Elastostatik.* 7. Aufl. Berlin, and Heidelberg: Springer, 2002



- [Sch12b] R. Schramm: *Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis*. 1. Aufl. Bedburg-Hau: Fluxana GmbH, 2012
- [Ste67] W. A. Steele: „The Physical Adsorption of Gases on Solids“. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 1.1 (1967), S. 3–79
- [Süß11] G. Süß: „Entwicklung eines Blei-Lamellenfilters zur Verbesserung der Bilderfassung bei der Computertomographie“. Diss. Hof: Hochschule Hof, 2011
- [Sut97] D. Suttor *et al.*: „Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites with a Polysiloxane/ Boron-Derived Matrix“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80.7 (1997), S. 1831–1840
- [Tay03] H. F. W. Taylor: *Cement chemistry*. 2. Aufl. London: Telford Publ, 2003
- [Til05] W. Tillmann; E. Vogli: „Auswahl an Oberflächenbehandlungsverfahren“. In: *Moderne Beschichtungsverfahren*. Hrsg. von F.-W. Bach *et al.* Weinheim: Wiley-VCH, 2005, S. 1–14
- [Toh11] Toho Tenax Europe GmbH: *Produktprogramm und Eigenschaften für Tenax HTA Filamentgarn*. Wuppertal, 2011. URL: http://www.tohotenax-eu.com/fileadmin/tohotenax/downloads/Produkte/Technische%20Datenblaetter/HTA_dt_2011-04.pdf
- [Tor08] J. D. Torrey; R. K. Bordia: „Processing of Polymer-Derived Ceramic Composite Coatings on Steel“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 91.1 (2008), S. 41–45
- [Tur01] H. Turbell: „Cone-beam reconstruction using filtered backprojection“. Diss. Linköping: University Linköping, 2001
- [Tur56] M. J. Turner *et al.*: „Stiffness and deflection analysis of complex structures“. In: *J. Aeronaut. Sci.* 25 (1956), S. 805–823
- [Wac08] Wacker Chemie AG: *Technisches Datenblatt für Silres K*. Hrsg. von Wacker Chemie AG. 2008. URL: http://sdb.wacker.com/pf/e/result/report.jsp?P_LANGU=D&P_SYS=2&P_SSN=5027&P_REP=0000000000000000002&P_RES=2606&P_SPEC=R
- [Wac10] Wacker Chemie AG: *Technical data sheet for Sirles H62 C*. Hrsg. von Wacker Chemie AG. 2010. URL: http://sdb.wacker.com/pf/e/result/report.jsp?P_LANGU=D&P_SYS=2&P_SSN=5090&P_REP=0000000000000000002&P_RES=2643&P_SPEC=R
- [Wac12] Wacker Chemie AG: *Produkte Silres*. Hrsg. von Wacker Chemie AG. 2012. URL: <http://www.wacker.com/cms/de/products-markets/productselector/productselector.jsp?cmd=changebrand&brandfilter=&brand=54#redResult>
- [Wal00] F. T. Wallenberger: „Structural silicate and silica glass fibers“. In: *Advanced inorganic fibers*. Hrsg. von F. T. Wallenberger. Boston: Kluwer Academic, 2000, S. 129–168
- [Wal01] F. T. Wallenberger; J. C. Watson; H. Li: „Glass Fibers“. In: *ASM Handbook Volume 21: Composites*. Hrsg. von D. B. Miracle; S. L. Donaldson. Materials Park und Ohio: ASM International, 2001, S. 27–34
- [Wer12] Werner Hopp: *Methodenbeschreibung: E-Mail vom 06.06.2012*. Hrsg. von C. Spatz. 2012



- [Wil93] D. M. Wilson; D. C. Lueneburg; S. L. Lieder: „High Temperature Properties of Nextel 610 and Alumina-Based Nanocomposite Fibers“. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 14.7-8 (1993), S. 609–621
- [Wil95] D. M. Wilson; S. L. Lieder; D. C. Lueneburg: „Microstructure and High Temperature Properties of Nextel 720 Fibers“. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 16 (1995), S. 1005–1014
- [Wil01] D. M. Wilson; L. Visser; H. Salmang: „High performance oxide fibers for metal and ceramic composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32.8 (2001), S. 1143–1153
- [Xu03] H. Xu; J. S. J. van Deventer: „The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 216.1–3 (2003), S. 27–44
- [Yaj83] S. Yajima. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62 (1983), S. 893
- [Yaj76] S. Yajima *et al.*: „Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength“. In: *Nature* 261.5562 (1976), S. 683–685
- [Zha07] Q. Zhao *et al.*: „Novel geopolymer based composites with enhanced ductility“. In: *Journal of Materials Science* 42.9 (2007), S. 3131–3137
- [Zie65] O. C. Zienkiewicz; Y. K. Cheung: „Finite Elements in the Solution of Field Problems“. In: *The Engineer* 220 (1965), S. 507–510
- [Zim05] H. Zimmermann; H.-M. Höhle: „Triplex II - Die Entwicklung eines wirtschaftlichen Hochleistungsplasmaspritzsystems für höchste Qualitätsansprüche selbst unter extremen Produktionsbedingungen“. In: *Moderne Beschichtungsverfahren*. Hrsg. von F.-W. Bach *et al.* Weinheim: Wiley-VCH, 2005, S. 177–198
- [Zok06] F. W. Zok: „Developments in Oxide Fiber Composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89.11 (2006), S. 3309–3324



Eigene wissenschaftliche Veröffentlichungen

J. M. Hausherr; C. Herrmann; C. Spatz; W. Krenkel: „Qualitative und quantitative mikrostrukturelle Untersuchungen der Werkstoffe bei der Herstellung von C/SiC-Hochleistungskeramiken mittels Computertomographie“. In: *Verbundwerkstoffe : 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*. Hrsg. von W. Krenkel. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, S. 233–240

C. Spatz; J. Wölling; W. Krenkel: „Design of Hybrid Ceramic-Metal Tubes“. In: *High Temperature Ceramic Materials and Composites*. Hrsg. von W. Krenkel; J. Lamon. Berlin: AVISO Verlagsgesellschaft mbH, 2010, S. 572–578

N. Langhof; C. Spatz; M. Günthner; R. Voigt; G. Motz; W. Krenkel: „Steigerung der Effizienz durch hochtemperaturbeständige keramische Beschichtungen und Verbundwerkstoffe“. In: *VDI-Fachkonferenz Werkstoffe in der Kraftwerkstechnik*. Hrsg. von K. Maile. VDI Wissensforum, 2011, S. 121–138

W. Krenkel; C. Spatz; J. Schmidt: *Lasttragende Armierung von mit Fluiden innendruckbeaufschlagten Hohlkörpern*. Deutsches Patent- und Markenamt. DE 10 2011 056 418 A1, Anmeldetag 14.12.2011

R. Weiß; T. Scheibel, M. Henrich; M. Ebert; A. Lauer; W. Krenkel; C. Spatz; K. Maile; K. Berreth; J. Schmidt; C. Eckardt; S. Bischoff; K. Metzger; K.-H. Czychon: *Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers*. Deutsche Patent- und Markenamt. DE 10 2012 219870 A1, Anmeldetag 30.10.2012





Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ferner erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation weder an einer anderen Stelle eingereicht wurde noch von anderer Stelle endgültig abgelehnt worden ist. Ich habe weder diese noch eine andere gleichartige Promotionsprüfung endgültig nicht bestanden. Des Weiteren versichere ich, dass ich weder bisher noch künftig Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe.





Lebenslauf

Dipl.-Ing. Carolin Christine Spatz

Anschrift Neunkirchener Str. 23, 95466 Weidenberg
Geburtsdatum 03.03.1984
Geburtsort Bad Neustadt a. d. Saale

Schulbildung

1990–1994 Grundschule Mellrichstadt
1994–2003 Martin-Pollich-Gymnasium Mellrichstadt, Abitur (2,0)

Studium

10/2003–12/2008 Materialwissenschaft (Diplom), Universität Bayreuth
2005 Vordiplom
12/2008 Diplom (1,5), Diplomarbeit: „Prozessebegleitende Charakterisierung von CMC-Werkstoffen hergestellt mit dem LSI-Verfahren“

Berufstätigkeit

04/2004 Industriepraktikum bei Prüfinstitut Hoch, Prüflabor für das Brandverhalten, Fladungen
10/2007–03/2008 Industriepraktikum bei Scania, Södertälje (Schweden)
01/2009–12/2012 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau, Bayreuth
seit 01/2013 Akademische Rätin am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Universität Bayreuth

Weidenberg, 17.Juli 2014





