



# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Keramische Verbundwerkstoffe als Hochtemperatur-Leichtbaumaterial

Produkte aus technischen Keramiken werden aufgrund der einzigartigen Eigenschaftskombination dieser Werkstoffklasse in vielfältigen Bereichen eingesetzt. Dazu zählen insbesondere die Anwendungsgebiete Reibung und Verschleiß, der Chemie- und Anlagenbau sowie die Hochtemperatur-Prozesstechnik [1, 2]. Die hohe Härte, Steifigkeit und Korrosionsbeständigkeit technischer Keramiken wie Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Siliziumcarbid (SiC) oder Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ermöglichen langlebige Produkte, die mit anderen Werkstoffen aus der Gruppe der Polymere und Metalle nicht erreicht werden können. Die Herausforderung beim Einsatz monolithischer Keramiken besteht in der geringen Bruchzähigkeit in Verbindung mit einer niedrigen Bruchdehnung ohne plastischen Deformationsanteil. Diese Eigenschaften führen zu einem Spröbruchverhalten, einer hohen Kerbempfindlichkeit und einer, im Vergleich zu Metallen und Polymeren, hohen Streuung der mechanischen Eigenschaften unter Zug- und Biegebelastung. Dementsprechend ist der Einsatz in zugspannungsbelasteten Bauteilen nur sehr eingeschränkt und mit geringer Ausnutzung der Festigkeit möglich.

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

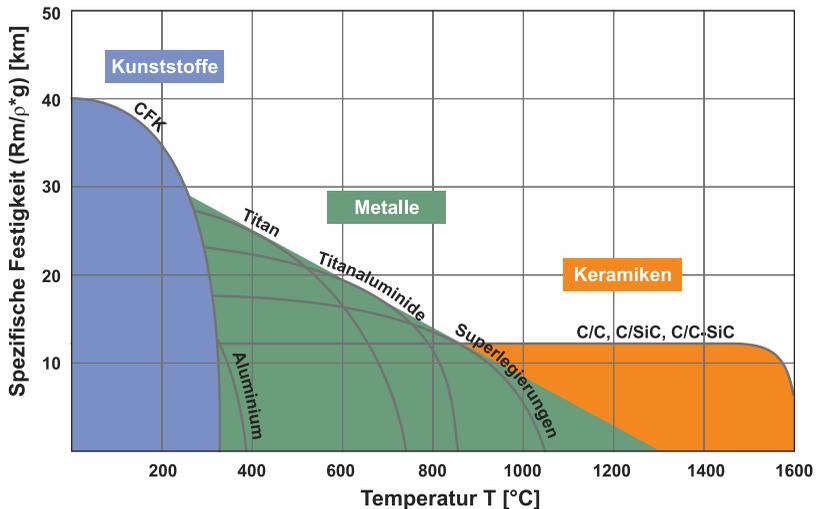
Ein Vergleich der spezifischen Festigkeit verschiedener Werkstoffgruppen in Abhängigkeit der Temperatur ist verallgemeinernd in Abbildung 1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Bauteile immer schwerer werden, je höher die Temperaturbelastung im Anwendungsfall ausfällt, da die spezifische Festigkeit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

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



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

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



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

## 1.2 Problemstellung

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



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

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

## 1.3 Zielstellung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Evaluation von thermoplastischen Polymeren für den Einsatz als Kohlenstoffpräkursoren<sup>1</sup> in flüssigsilizierten C/C-SiC-Werkstoffen. Dazu zählen insbesondere die Auswahl potentiell geeigneter Polymere und deren Charakterisierung als Rohstoff, sowie im Verbundwerkstoffzustand in den drei Prozesszuständen CFK-Grünkörper, C/C-Werkstoff und finales C/C-SiC-Material.

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

## 1.4 Vorgehensweise

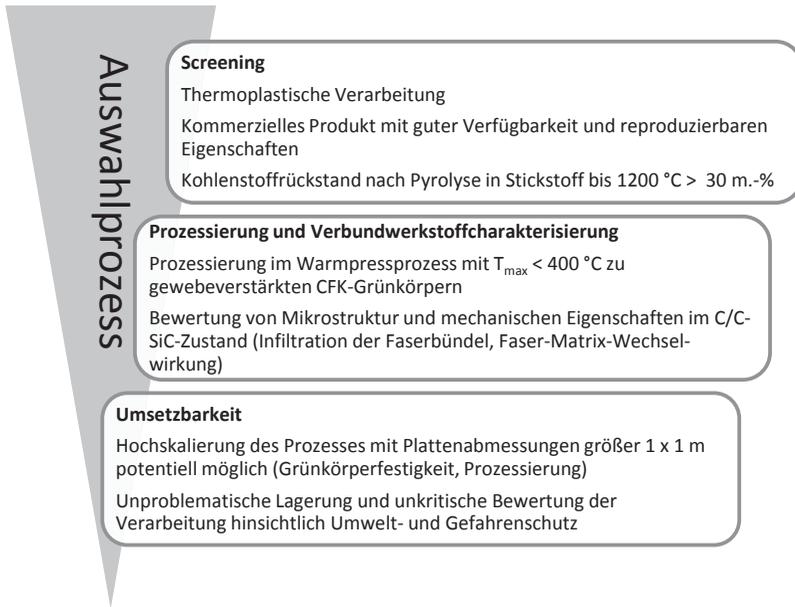
Anhand von Literaturstudien sollen potentiell geeignete Polymere als Kohlenstoffprecursoren in C/C-SiC-Werkstoffen identifiziert werden. Mit dem

---

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



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



**Abbildung 2: Auswahlkriterien für die thermoplastischen Kohlenstoffprecursoren.**

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

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



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

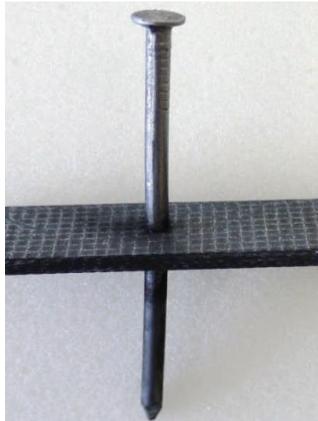
Die Bewertung der Materialien hinsichtlich einer möglichen Hochskalierbarkeit zu größeren Abmessungen und die gefahrlose und unproblematische Lagerung und Verarbeitung der gewählten Polymere stellen die letzten Auswahlkriterien dar. Letzteres soll einen Prozess ohne hohe Hürden in Form von Umwelt- und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

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

## 2. Stand der Technik

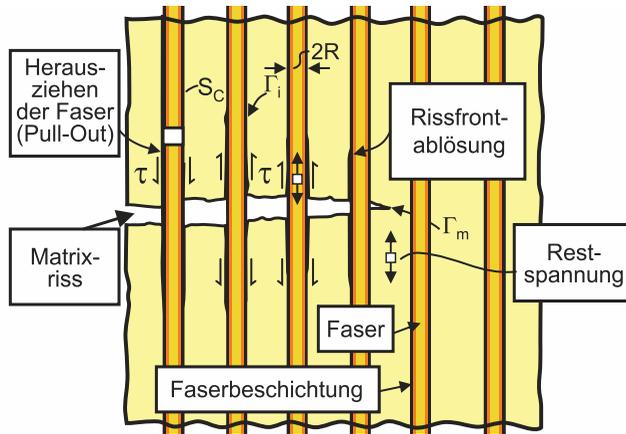
### 2.1 Bruchverhalten von keramischen Faserverbundwerkstoffen

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



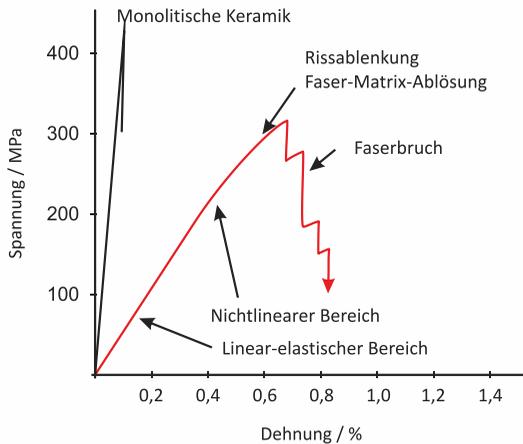
**Abbildung 3: Demonstration der Quasiduktilität eines kapillarsilizierten C/C-SiC-Werkstoffs mit dem Nagelversuch (Lehrstuhl Keramische Werkstoffe, Universität Bayreuth).**

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



**Abbildung 4: Modell der Rissüberbrückung und Ablenkung in faserverstärkten Keramiken mit schwacher Faser-Matrix-Bindung nach [11];**  $\tau$ : Schubspannung,  $\Gamma_i$ : Faser-Matrix-Grenzflächen-Bruchenergie,  $\Gamma_m$ : Matrix-Bruchenergie,  $R$ : Radius;  $S_c$ : Charakteristische Faserfestigkeit.

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



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

Dieses mechanische Verhalten kann mit zwei Konzepten erzielt werden:

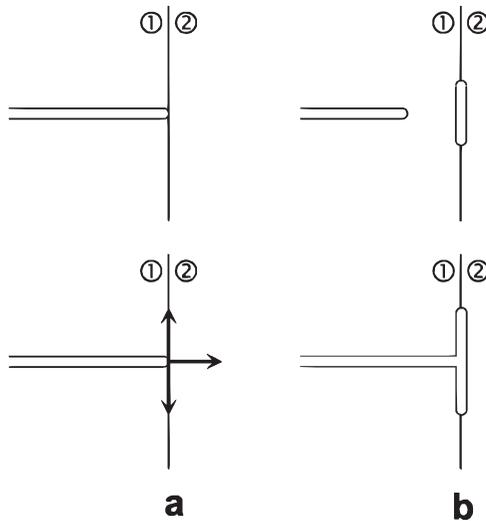
- Verbundwerkstoffe mit schwacher Matrix, engl. *weak matrix composites* (WMC)
- Verbundwerkstoffe mit schwacher Interphase, engl. *weak interphase composites* (WIC)

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

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



Materials 2 ( $\sigma_2^c$ ), der Zugfestigkeit der Grenzfläche senkrecht zu dieser ( $\sigma_i^c$ ) und dem Verhältnis der E-Moduln der Materialien 1 und 2 ( $E_2/E_1$ ) ein Versagensverhalten vorhergesagt werden. Der E-Modul und die Zugfestigkeit von Material 2, z.B. der Verstärkungsfaser, kann vorab einfach ermittelt werden. Damit ist eine Abschätzung des Grenzwerts für  $\sigma_i^c$  für verschiedene Materialien möglich (Abbildung 7).



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

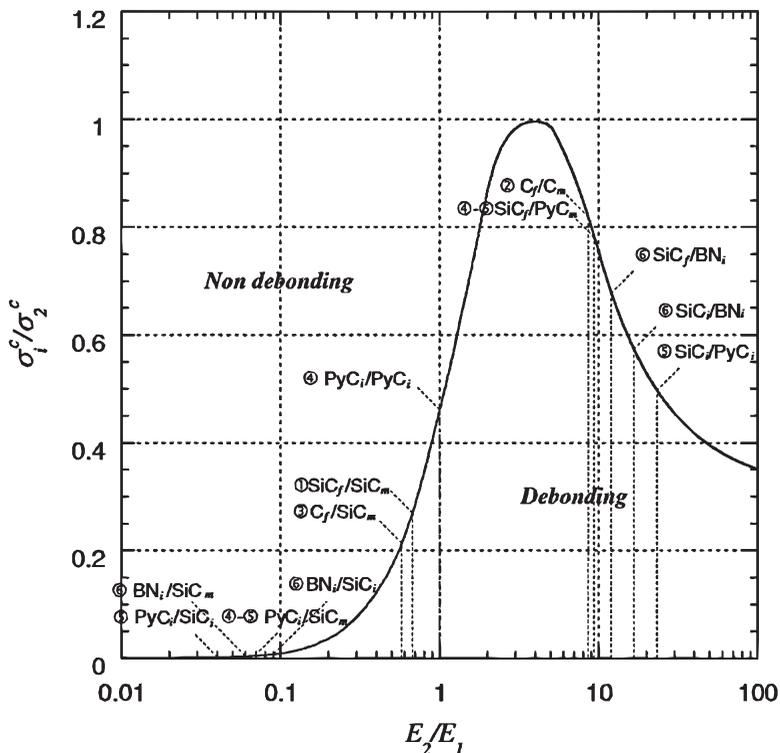


Abbildung 7: Auftragung der Bereiche mit einer Rissablenkung (debonding) und geradem Rissverlauf (non debonding) nach dem Modell von Cook und Gordon für verschiedene Faser/Interphase, Interphase/Matrix und Faser/Matrix Grenzflächen [19].

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

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