

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden keramische, faserverstärkte (C/C-SiC-) Verbundwerkstoffe über das Verfahren der Flüssigsilizierung hergestellt. Hierfür sollten zwei kommerzielle Carbonfasern (CFn) durch verschiedene Faservorbehandlungen wie eine thermische Oxidation, eine nasschemische bzw. elektrochemische Aktivierung oder eine Plasmabehandlung und eine Neubeschichtung oberflächenaktiviert werden. Als Matrixpräkursoren wurden zwei kommerzielle Phenol-Formaldehyd- (PF-)Harze gewählt, in welche die Einbettung der oberflächenaktivierten CFn und letztendlich die Herstellung der CF-verstärkten C/C-SiC-Verbundwerkstoffe erfolgte.^[1] Ferner wurden für die Herstellung von C/C-SiC-Verbundwerkstoffen nur cellulosische Ausgangsmaterialien verwendet. Dadurch wurden über das Verfahren der Flüssigsilizierung neuartige C/C-SiC-Verbundwerkstoffe auf Basis reiner Cellulose entwickelt und untersucht.

Da aufgrund der hohen Temperaturen während der Herstellung CFn eine inerte Oberfläche besitzen, wurden die entschlichteten CFn vorab über verschiedene Faservorbehandlungen oberflächenaktiviert und analysiert. Mittels tensiometrischer Bestimmung der Kontaktwinkel der oberflächenaktivierten CFn konnten die freien Oberflächenenergien berechnet werden. Die Oberflächenaktivierungen der CFn führten abhängig vom Fasertyp zu einer höheren Benetzung durch polare Lösemittel wie Wasser. Dieses Benetzungsverhalten war bedingt durch einen höheren Anteil an funktionellen Gruppen an der Faseroberfläche. Belegt wurde dies zusätzlich durch den deutlich erhöhten sauren Charakter der Faseroberfläche nach den verschiedenen Faservorbehandlungen. Der saure Charakter der oberflächenaktivierten CFn konnte im Vergleich zu der Oberfläche der in Stickstoff thermisch deaktivierten HTA CFn (KR001ES26N), für welche eine Gesamtoberflächenazidität von $41 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt wurden, um das drei- bis 61-fache erhöht werden. Nach der Oberflächenaktivierung wurden im Hinblick auf die spätere Weiterverarbeitung der oberflächenaktivierten CFn diese mittels einer Schlichtelösung, die zu 1 bzw. 1.5 Gew.-% aus den Matrixpräkursoren bestand, neu beschichtet. Je nach Fasertyp oder –vorbehandlung betrug der applizierte Schlichteanteil zwischen 0.6 und 2.2 Gew.-%.



Zusammenfassung

Eine weitere Form der Fasermodifizierung wurde mittels kontinuierlicher Elektropfropfung von drei verschiedenen Monomere an den thermisch oxidierten HTA CFn (KR001ES26) durchgeführt. Für die gepfropften HTA CFn wurde ein Massenzuwachs von 1 bis 13 mg bestimmt. Auch für diese modifizierten CFn war eine Verbesserung der Benetzbarkeit mittels polarer Lösemittel zu beobachten. Zugunsten des polaren Anteils stieg die freie Oberflächenenergie der modifizierten CFn bis zu einem Wert von $59 \pm 2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ im Vergleich zu den thermisch oxidierten HTA CFn ($34 \pm 4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Aus den modifizierten CFn wurden unidirektionale CF-verstärkte Kunststoffe (CFKe) hergestellt und über Drei-Punkt-Biegetests deren scheinbare interlaminae Scherfestigkeit (ILSS) bestimmt. Für die CFKe, welche aus den mit Poly(glycidylacrylat)-gepfropften CFn (KR001ES26EB17) hergestellt wurden, wurde eine Erhöhung der scheinbaren ILSS von 50 % erreicht.

Die als Matrixpräkursoren eingesetzten PF-Harze wurden vorab charakterisiert. Durch die Valenzschwingungen bei 1020 (terminale Hydroxylmethylgruppen) und 1100 cm^{-1} (aliphatische Etherverbindungen in Form von Dimethyletherbrücken) in den Fouriertransformation-Infrarot (FT-IR)-Spektren wurden die PF-Harze eindeutig als Resoltyp identifiziert. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)-Messungen und isothermische Oszillationsversuche am Rheometer ergaben, dass die PF-Harze bei einer Temperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 1 h vollständig vernetzt waren. Thermogravimetrische Analysen (TGA) zeigten, dass die Kohlenstoffausbeute für das PF-Harz 3 nach der Carbonisierung mit einer Endtemperatur von $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ um 10 % höher war als für das PF-Harz 2, wodurch die Mikrostruktur der späteren C/C-SiC-Verbundwerkstoffe beeinflusst wurde.

Schließlich wurden die C/C-SiC-Verbundwerkstoffe über ein dreistufiges Verfahren hergestellt: (I) Formgebung des CFK, (II) Pyrolyse des CFK und (III) Flüssigsilizierung des porösen carbonfaserverstärkten Kohlenstoffs (C/C-Vorkörpers). Mittels der scheinbaren ILSS konnte indirekt die Faser-Matrix-Haftung im CFK-Zustand beurteilt werden. Schon im CFK-Zustand waren die Werte der scheinbaren ILSS und somit auch die Faser-Matrix-Haftung für die CFKe aus den oberflächenaktivierten HTA und T1000 CFn höher als die der CFKe bestehend aus den kommerziellen HTA und T1000 CFn. In Kombination mit dem Volumenschrumpf des Matrixpräkursors beeinflusste die Faser-

Matrix-Haftung im CFK-Zustand während der Carbonisierung grundlegend die Mikrostruktur der porösen C/C-Vorkörper. Abhängig von der Stärke der Faser-Matrix-Haftung im CFK-Zustand, welche durch die Faservorbehandlungen beeinflusst wurde, bildete sich dementsprechend detailliert eine Mikrostruktur mit kompakten C/C-Bündeln im porösen C/C-Vorkörper aus. Unabhängig von der Faservorbehandlung wurde ein Einfluss des verwendeten Fasertyps auf die Mikrostruktur im porösen C/C-Vorkörper beobachtet. Die Segmentierungsrisse in den porösen C/C-Vorkörpern bestehend aus den oberflächenaktivierten HTA CFn verliefen bevorzugt durch die carbonisierte Matrix. In den porösen C/C-Vorkörpern bestehend aus modifizierten T1000 CFn waren die Segmentierungsrisse mit frei liegenden CFn gefüllt, da die CFn nicht länger in die carbonisierte Matrix eingebettet waren. Im Hinblick auf die Flüssigsilizierung konnten die nicht eingebetteten CFn der porösen C/C-Vorkörper bestehend aus den modifizierten T1000 CFn einfacher durch das flüssige Silizium angegriffen werden.

Die aus der Flüssigsilizierung resultierenden C/C-SiC-Verbundwerkstoffe hatten aufgrund der Dualphasenmatrix (C/C-SiC) verschiedene Phasenzusammensetzungen (C, Si, SiC). Die Flüssigsilizierung erfolgte über die Segmentierungsrisse und die Faser-Matrix-Ablösungen im porösen C/C-Vorkörper. Die Phasenzusammensetzung der C/C-SiC-Verbundwerkstoffe wurde mittels Röntgenweitwinkelbeugungsmessungen bestimmt, welche sich dementsprechend auf die Biegefestigkeit der C/C-SiC-Verbundwerkstoffe auswirkte. Die Verwendung der oberflächenaktivierten HTA CFn führte zur Erhöhung der Biegefestigkeit auf Werte von 63 ± 11 MPa (KSV18_TCSi) für die finalen Verbundwerkstoffe bestehend aus den thermisch oxidierten HTA CFn und 49 ± 5 MPa für die finalen Verbundwerkstoffe bestehend aus den mit hoher Stromstärke elektrochemisch aktivierten HTA CFn (KSV24_TCSi) gegenüber dem Wert von 46 ± 5 MPa für die C/C-SiC-Verbundwerkstoffe bestehend aus den kommerziellen HTA CFn (KSV20_TCSi). Ein Trend zeigte, dass ein C/C-SiC-Verbundwerkstoff mit einem Anteil an Restkohlenstoff, welcher gleich hoch war wie der Anteil an SiC, zu höheren Biegefestigkeiten führte, da ein hoher Anteil der CFn nicht zu SiC reagierte und somit die Funktion als Verstärkungsfasern wahrnehmen konnten. Zusätzlich war der Anteil an nicht reagiertem Silizium gering zu halten. Durch eine solche Phasenzusammensetzung konnte ebenfalls ein schadentolerantes Versagensverhalten der C/C-SiC-



Zusammenfassung

Verbundwerkstoffe erreicht werden. Allerdings zeigten viele der C/C-SiC-Verbundwerkstoffe ein Spröbruchverhalten. Eine zu hohe Faser-Matrix-Haftung im C/C-SiC-Verbundwerkstoff verhinderte energiedissipative Mechanismen wie Rissumlenkung, Rissüberbrückung oder Faserauszug an der Grenzfläche zwischen der Matrix und den CFn. Die Folge waren ein frühzeitiges Versagen der CFn und ein Auszug der kompletten kompakten C/C-Bündel. Vor allem für die C/C-SiC-Verbundwerkstoffe bestehend aus dem PF-Harz 3 (KSV30_TCSi - KSV35_TCSi) konnte ein quasi-duktiler Bruchverhalten beobachtet werden. Die Faser-Matrix-Haftung der C/C-SiC-Verbundwerkstoffe waren schwächer ausgebildet, wodurch eine Ablösung der Matrix von den CFn möglich war. Dadurch waren Rissinitiation und -überbrückung an der Grenzfläche zwischen den CFn und der silizierten Matrix möglich, bevor die CFn selbst versagten. Hervorzuheben ist der C/C-SiC-Verbundwerkstoff bestehend aus den thermisch oxidierten T1000 CFn und dem PF-Harz 3 (KSV33_TCSi), da dessen Bruchfläche aufgrund der herausgezogenen CFn nach dem Drei-Punkt-Biegeversuch nicht glatt war.

Da reine Cellulose-Einkomponentenverbundwerkstoffe (*all cellulose composites*, ACCs) nach der Carbonisierung sehr geringe Kohlenstoffausbeuten hatten, sollte die Kohlenstoffausbeute durch den Einsatz des Carbonisierungshilfsmittels Ammoniumdihydrogenphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ADHP) erhöht werden. So konnte nach der Carbonisierung durch die ADHP-Ausrüstung eine Erhöhung der Kohlenstoffausbeute der porösen C/C-Verbundwerkstoffe auf Basis reiner Cellulose von 15 bis 30 % erreicht werden. Zusätzlich führte die Ausrüstung des ADHP zu einer kompakteren Mikrostruktur der porösen C/C-Vorkörper auf Basis reiner Cellulose gegenüber den nicht ausgerüsteten porösen C/C-Vorkörpern, begründet durch die Kombination aus einer geringeren offenen Porosität und einem höheren Volumenschumpf. Generell konnte die offene Porosität im porösen C/C-Vorkörper auf Basis reiner Cellulose durch die Ausrüstung mit ADHP und die Wärmebehandlung des ACC beeinflusst werden. Zusätzlich beeinflusste auch die Cellulosekonzentration im Matrixpräkursor bestehend aus Cellulose und der ionischen Flüssigkeit (IL) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat ([EMIN][Ac]) die offene Porosität. Die offene Porosität der porösen C/C-Vorkörper wiederum hatte Einfluss auf die Phasenzusammensetzung der C/C-SiC-

Verbundwerkstoffe. Eine höhere offene Porosität im porösen C/C-Vorkörper führte im C/C-SiC-Verbundwerkstoff automatisch zu einem geringeren Anteil an Restkohlenstoff und zu einem erhöhten Anteil an SiC. Anders als bei den CF-verstärkten C/C-SiC-Verbundwerkstoffen erreichte der C/C-SiC-Verbundwerkstoff auf Basis reiner Cellulose, hergestellt aus einer 8 Gew.-% Cellulose-IL-Lösung (PRC059C1S1) mit einem höheren Anteil an SiC (70 %) gegenüber einem niedrigen Anteil an Restkohlenstoff (22 %) jedoch die höchste Biegefestigkeit von 153 ± 23 MPa. Dieser Wert ist vergleichbar mit kommerziellen kurzfaserverstärkten C/C-SiC-Verbundwerkstoffen.^[2]

Letztendlich vermittelte diese Arbeit ein Verständnis zur Optimierung der Faser-Matrix-Haftung im CFK-Zustand bedingt durch Oberflächenaktivierungen der CFn, durch welche gezielt der Anteil der funktionellen Gruppen an der CF-Oberfläche erhöht wurde. Der Einfluss des Anteils der funktionellen Gruppen und somit auch der verbesserten Faser-Matrix-Haftung spiegelte sich durch das Erreichen der gewünschten Mikrostruktur mit kompakten C/C-Bündeln im porösen C/C-Vorkörper wider, durch welche wiederum die Mikrostruktur der finalen CF-verstärkten C/C-SiC-Verbundwerkstoffe und somit ebenfalls deren Biegefestigkeit stark geprägt und beeinflusst wurden. Allerdings waren die Faservorbehandlungen auf den Fasertyp abzustimmen. Beispielsweise wurde für die T1000 CFn unter milderen Faservorbehandlungen wie der thermischen Oxidation und der mit mittleren Stromstärke elektrochemischen Aktivierung eher die gewünschte Mikrostruktur mit kompakten C/C-Blöcken im porösen C/C-Vorkörper erzielt, während die härteren Faservorbehandlungen der HTA CFn z.B. die nasschemische oder die mit hoher Stromstärke elektrochemische Aktivierung zum gewünschten Ziel führten.

Schließlich wurden Grundlagen zu den neuartigen C/C-SiC-Verbundwerkstoffen auf Basis reiner Cellulose erarbeitet. Obwohl die C/C-SiC-Verbundwerkstoffe aufgrund des reinen cellulosischen Ausgangsmaterials bereits eine hohe Faser-Matrix-Haftung zeigten, konnten durch bestimmte Parameter, wie z.B. die Cellulosekonzentration in der Cellulose-IL-Lösung und die Wärmebehandlung des ACC, die Eigenschaften weiter optimiert werden, sodass das bisherige Optimum dieser C/C-SiC-Verbundwerkstoffe auf Basis reiner Cellulose erreicht wurde.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse, sowohl für die CF-verstärkten C/C-SiC-Verbundwerkstoffe, als auch für die C/C-SiC-Verbundwerkstoffe auf Basis reiner



Zusammenfassung

Cellulose, dienen zur gezielten Weiterentwicklung der Eigenschaften der beiden Arten von C/C-SiC-Verbundwerkstoffen über eine mit der Mikrostruktur perfekt abgestimmten Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix.

2 Summary

In the present work, ceramic fiber-reinforced (C/C-SiC) composites were produced using liquid silicon infiltration. For this purpose, two commercial carbon fibers (CFs) were to be surface-activated by various fiber pretreatments (thermal, wet chemical or electrochemical oxidation, plasma treatment, re-sizing). Two commercial phenol-formaldehyde (PF) resins were selected as matrix precursors, in which the surface-activated CFs were imbedded and finally the CF-reinforced C/C-SiC composites were produced.^[1] Furthermore, only cellulosic starting materials were used for the production of C/C-SiC composites. Thus, novel C/C-SiC composites based on pure cellulose were developed and investigated using the liquid silicon infiltration.

As CFs have a chemically rather inert surface due to the high temperatures during production, the desized CFs were surface-activated and analyzed after using different fiber pretreatments. By means of tensiometric determination of the contact angle of the surface-activated CFs, the free surface energies were calculated. The surface activation of the CFs led to a higher wetting by polar solvents such as water, depending on the fiber type. This wetting behavior was caused by a higher content of functional groups on the fiber surface as supported by the increasing content of acid groups of the fiber surface after the individual fiber pretreatments. The increase of the content of acid groups was three to 61 times compared to the acid group content of HTA CFs (KR001ES26N) thermally deactivated in nitrogen. After surface activation, the CFs were sized using a sizing solution based on 1 or 1.5 wt.-% of the matrix precursors. Depending on the fiber type or pretreatment, the applied sizing content was between 0.6 and 2.2 wt.-%.

Another form of fiber modification was performed by continuous electrografting of three different monomers on thermally oxidized HTA CFs (KR001ES26). The polymer layers generated at the CF surfaces had a mass increase of 1 to 13 mg. For these modified CFs an improvement in wettability by means of polar solvents was observed, too. The surface energy of the modified CFs increases to a value of $59 \pm 2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ compared to value of the thermally oxidized HTA CFs ($34 \pm 4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). From the modified CFs, unidirectional CF-reinforced plastics (CFRP) were produced and their apparent



Summary

interlaminar shear strength (ILSS) was determined by three-point bending test. For the CFRP consisting of poly(glycidyl acrylate)-grafted CFs (KR001ES26EB17), an increase in the apparent ILSS of 50 % was achieved.

The PF resins used as matrix precursors were also characterized in advance. The signals at 1020 (terminal hydroxymethyl groups) and 1100 cm^{-1} (aliphatic ether compounds in the form of methylene-ether bridges) in the Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra clearly identified the PF resins as resol type. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements and isothermal oscillation rheometry showed that the PF resins were completely cross-linked at a temperature of 150 °C after one hour. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that the carbon yield for PF resin 3 after carbonization with a final temperature of 1400 °C was 10 % higher than for PF resin 2, which influenced the microstructure of the later C/C-SiC composites.

Finally, the C/C-SiC composites were produced using a three-stage process: (I) shaping of the CFRP, (II) pyrolysis of the CFRP and (III) liquid silicon infiltration of the porous CF-reinforced carbon (C/C preform). By means of the apparent ILSS, the fiber-matrix adhesion in the CFRP state could be indirectly assessed. Even in the CFRP state, the values of the apparent ILSS and thus also the fiber-matrix adhesion for the CFRP from the surface-activated HTA and T1000 CFs were higher than the CFRP consisting of the commercial HTA and T1000 CFs. In combination with the volume shrinkage of the matrix precursor, the fiber-matrix adhesion in the CFRP state fundamentally influenced the microstructure of the porous C/C preforms during carbonization. Depending on the strength of the fiber-matrix adhesion in the CFRP state, which was influenced by the fiber pretreatment, a microstructure with compact C/C bundles in the porous C/C preforms was formed. Regardless of the fiber pretreatment, an influence of the fiber type used on the microstructure in the porous C/C preform was observed. The segmentation cracks in the porous C/C preforms consisting of the surface-activated HTA CFs were preferentially caused by the carbonized matrix. In the porous C/C preform consisting of modified T1000 CFs, however, the segmented cracks contained exposed CFs since the CFs were no longer embedded in the carbonized matrix. With regard to liquid silicon infiltration, the non-embedded CFs of the porous C/C preform consisting of modified T1000 CFs could be more easily attacked by the liquid silicon.

The C/C-SiC composites obtained after liquid silicon infiltration had different phase compositions (C, Si, SiC) due to the dual phase matrix (C/C-SiC). Liquid silicon infiltration was performed through the segmented cracks and partial delamination in the porous C/C preform. The phase composition of the C/C-SiC composites was determined by wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements, which accordingly affected the flexural strength of the C/C-SiC composites. The use of surface-activated HTA CFs led to an increase in the flexural strength to the values of 63 ± 11 MPa or 49 ± 5 MPa for the final C/C-SiC composites based on the thermally oxidized or with high current electrochemically activated HTA CFs (KSV18_TCSi, KSV24_TCSi), respectively, compared to the C/C-SiC composite consisting of the commercial HTA CFs (KSV20_TCSi: 46 ± 5 MPa). A trend showed that a C/C-SiC composite with a residual carbon content similar to the SiC content resulted in higher flexural strength. In addition, the content of unreactive silicon had to be kept low. Such a phase composition also resulted in a damage-tolerant failure behavior of the C/C-SiC composites. However, many of the C/C-SiC composites showed brittle fracture behavior. Excessive fiber-matrix adhesion in the C/C-SiC composite material prevented energy dissipative mechanisms as crack deflection, crack bridging and fiber pull-out at the interface between the matrix and the CFs. The result was early failure of the CFs and pull-outs of the compact C/C bundles. The C/C-SiC composites consisting of PF resin 3 (KSV30_TCSi - KSV35_TCSi) were an exception in that the fiber-matrix adhesion in the C/C-SiC composite material was weaker, making it possible to detach the matrix from the CFs. This allowed crack initiation and bridging at the interface between CFs and siliconized matrix prior to the CF failure. The C/C-SiC composite consisting of the thermally oxidized T1000 CFs and the PF resin 3 (KSV33_TCSi) was particularly noteworthy because its fracture surface was not smooth after the three-point bending test due to the CFs being pulled out.

As shown by a thermogravimetric analysis, pure cellulose single-component composites (*all cellulose composites*, ACCs) have low carbon yields after carbonization. The carbon yield must therefore be increased by using a carbonization aid such as ammonium dihydrogen phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ADHP). After carbonization by ADHP finishing, the carbon yield of porous C/C preforms based on pure cellulose was increased from 15 to



Summary

30 %. In addition, the finishing of ADHP led to a more compact microstructure of the porous C/C preforms based on pure cellulose compared to unfinished porous C/C preforms due to the combination of lower open porosity and higher volume shrinkage. In general, the open porosity in the porous C/C preforms based on pure cellulose could be influenced by the finishing with ADHP, the cellulose concentration in the ionic liquid (IL)-based cellulose-containing dope and the heat treatment of the ACCs. The open porosity of the porous C/C preform in turn influenced the phase composition of the C/C-SiC composites. A higher open porosity in the porous C/C preforms automatically resulted in a lower content of residual carbon and an increased content of SiC in the C/C-SiC composites. However, unlike in CF-reinforced C/C-SiC composites, the C/C-SiC composite based on pure cellulose produced by the method Charge 3 and from a matrix-forming dope containing 8 wt.-% cellulose in an IL (PRC059C1S1) with a higher content of SiC (70 %) compared to a low content of residual carbon (22 %), achieved the highest flexural strength of 153 ± 23 MPa. This value was comparable with commercial short-fiber-reinforced C/C-SiC composites.^[2]

In conclusion, this thesis improved the understanding of fiber-matrix adhesion in the CFRP state due to surface activation of the CFs, which specifically increased the content of functional groups on the CF surface. The influence of the content of functional groups and thus also of the improved fiber-matrix adhesion was reflected by the achievement of the desired microstructure with compact C/C bundles in the porous C/C preform, which in turn strongly influenced the microstructure of the final CF-reinforced C/C-SiC composites and thus also their flexural strength. However, the fiber pretreatments had to be adapted to the fiber type. For example, for the T1000 CFs, under milder fiber pretreatment condition such as the thermal oxidation or the with medium current electrochemical activation, the desired microstructure with compact C/C bundles was rather achieved, while the more extreme fiber pretreatments of the HTA CFs such as the wet chemical or the with high current electrochemical activation led to the desired microstructure.

In addition, fundamental issues for the novel C/C-SiC composites based on pure cellulose have been addressed. Although the C/C-SiC composites already showed a good fiber-matrix adhesion due to the pure cellulosic starting material, the properties