

Schriftenreihe:

**WERKSTOFFE UND WERKSTOFF-  
TECHNISCHE ANWENDUNGEN**

---



Kristina Roder

**Matrix- und Interfacedesign bei faserverstärkter Keramik  
auf Basis des Flüssigsilicierverfahrens**

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Guntram Wagner

**Band 60**

Kristina Roder

**Matrix- und Interfacedesign bei faserverstärkter Keramik  
auf Basis des Flüssigsilicierverfahrens**

Schriftenreihe: WERKSTOFFE UND WERKSTOFFTECHNISCHE  
ANWENDUNGEN, Band 60

Herausgeber: TU Chemnitz, Fakultät für Maschinenbau,  
Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik,  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Guntram Wagner

Verlag: Eigenverlag, Chemnitz

Datum: April 2016

Seiten: 132

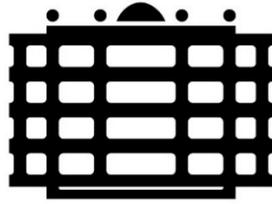
**ISSN: 1439-1597**

## Bereits erschienene Bände dieser Schriftenreihe

- Band 1 Tagungsband, 1. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 1998 (nicht unter dieser ISSN erschienen)
- Band 2 Tagungsband, 2. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 1999
- Band 3 Dissertation, Klose, H.: Beitrag zur Berechnung, Herstellung und Charakterisierung von verstärkten Aktivloten, 1999
- Band 4 Tagungsband, 3. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2000
- Band 5 Dissertation, Azarava, T.: Entwicklung von Verbundpulvern auf der Basis von Titankarbid für das thermische Spritzen hochverschleißfester Schichten, 2000
- Band 6 Dissertation, Odeshi, A. G.: Beitrag zur Herstellung von kohlenstofffaserverstärkten Keramikmatrix-Verbunden, 2001
- Band 7 Tagungsband, 4. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK) und 4. Industriefachtagung Oberflächen- und Wärmebehandlungstechnik (OWT), 2001
- Band 8 Dissertation, Schüler, H.: Simulation von Lötprozessen beim Metall-Keramik-Löten, 2001
- Band 9 Dissertation, Lampke, Th.: Beitrag zur Charakterisierung naturfaserverstärkter Verbundwerkstoffe mit hochpolymerer Matrix, 2001
- Band 10 Dissertation, Wank, A.: Hochratesynthese von Hartstoffschichten auf Siliciumbasis mittels thermischer Plasmen, 2002
- Band 11 Tagungsband, 5. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2002
- Band 12 Dissertation, Schnick, T. M.: Thermisches Spritzen von inkongruent schmelzenden Werkstoffsystemen auf der Basis von Silicium, 2002
- Band 13 Abschlussbericht, Trommer, K.; Wank, A.: Synthese von B-C-N-Schichten aus flüssigen Ausgangsstoffen mittels DC Plasmajet CVD
- Band 14 Dissertation, Hahn, F.: Untersuchung des zyklisch plastischen Werkstoffverhaltens unter umformnahen Bedingungen, 2003
- Band 15 Dissertation, Reisel, G.: Oxidationsverhalten hochgeschwindigkeitsflamngespritzter Schichten auf Basis von Molybdänsiliziden, 2003
- Band 16 Tagungsband, 6. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK) und 5. Industriefachtagung Oberflächen- und Wärmebehandlungstechnik (OWT), 2003
- Band 17 Diplomarbeit, Grund, T.: Spritztechnische Applikation von Loten zum Fügen von Leichtmetallen, 2004
- Band 18 Tagungsband, 7. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2004
- Band 19 Diplomarbeit, Friesen, E.: Analyse des Zusammenhangs zwischen Mikrostruktur und tribologischen Eigenschaften thermisch gespritzter Verschleißschutzschichten, 2005
- Band 20 Dissertation, Schwenk, A.: Entwicklung und Erprobung neuartiger Düsen für das atmosphärische Plasmaspritzen, 2005
- Band 21 Dissertation, Mücklich, S.: Beitrag zum flussmittelfreien Löten von Magnesiumwerkstoffen mit angepassten Lotwerkstoffen, 2005
- Band 22 Tagungsband, 8. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK) und 6. Industriefachtagung Oberflächen- und Wärmebehandlungstechnik (OWT), 2005
- Band 23 Dissertation, Hoyer, I. M.: Beitrag zur Entwicklung von Hochtemperaturloten auf Eisenbasis, 2005
- Band 24 Tagungsband, 9. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2006
- Band 25 Tagungsband, 1. Kolloquium zum SFB 692, 2007
- Band 26 Tagungsband, 10. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK) und 7. Industriefachtagung Oberflächen- und Wärmebehandlungstechnik (OWT), 2007

- Band 27 Dissertation, Mucha, H.: Untersuchungen zur Porositätsentwicklung von Phenolharzen als Polymer- und Kohlenstoffpendermatrices in C-Faserverbundwerkstoffen, 2007
- Band 28 Dissertation, Rahm, J.: Herstellung langfaserverstärkter Aluminium-Matrix-Verbundwerkstoffe durch Anwendung der Prepregtechnik, 2008
- Band 29 Habilitation, Mücklich, S.: Leichtbaupotenziale durch Einsatz von Leichtmetallen, 2008
- Band 30 Habilitation, Lampke, Th.: Gestaltung technischer Oberflächen mit funktionalen Aufgaben, 2008
- Band 31 Tagungsband, 11. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2008
- Band 32 Dissertation, Werner, A.: Thermische Stabilität von abriebfähigen Dichtungswerkstoffen auf Ni- oder Co-Basis für Hochdruckverdichter, 2008
- Band 33 Dissertation, Rupprecht, C.: Ganzheitliche Verfahrens- und Schichtoptimierung für das Hochgeschwindigkeitsdrahtflammspritzen, 2009
- Band 34 Dissertation, Nickel, D.: Gefüge- und Eigenschaftscharakterisierungen unbeschichteter grobkörniger und ultrafeinkörniger sowie anodisch oxidiertes Aluminiumlegierungen, 2009
- Band 35 Tagungsband, 12. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK) und 8. Industriefachtagung Oberflächen- und Wärmebehandlungstechnik (OWT), 2009
- Band 36 Dissertation, Hartmann, U.: Erhöhung der Verschleißfestigkeit von aktiven Werkzeugelementen und von Gleitringdichtungssystemen im elastomerverarbeitenden Maschinenbau durch Einsatz alternativer Werkstoffe und Technologien, 2009
- Band 37 Tagungsband, 13. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2010
- Band 38 Dissertation, Wözel, M.: Grundlegende Untersuchungen zum Verhalten von Verschleißschutzschichten bei Beanspruchung auf Ermüdungsverschleiß, 2010
- Band 39 Dissertation, Grund, T.: Applikation, Charakterisierung und Einsatz kaltgasgespritzter Kupfer-Nickel-Lotschichten für TiAl6V4-Substrate, 2010
- Band 40 Dissertation, Kim, Y.-E.: Modified Phenol-Formaldehyde Resins for C-Fiber Reinforced Composites: Chemical Characteristics of Resins, Microstructure and Mechanical Properties of their Composites, 2010
- Band 41 Tagungsband, 18. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, 2011
- Band 42 Dissertation, Angermann, K.: Beitrag zur Entwicklung und Fertigung einer lokalen und beanspruchungsgerechten Verstärkung für hochfeste Aluminiumbauteile, 2011
- Band 43 Tagungsband, 14. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK) und 9. Industriefachtagung Oberflächen- und Wärmebehandlungstechnik (OWT), 2011
- Band 44 Dissertation, Hockauf, K.: Ermüdungs- und Rissfortschrittsverhalten ausscheidungshärtbarer ultrafeinkörniger Aluminiumlegierungen, 2011
- Band 45 Dissertation, Weis, S.: Beitrag zur Entwicklung partikelverstärkter Weich- und Weichaktivlote zum Fügen temperaturempfindlicher Aluminiummatrix- Verbundwerkstoffe, 2012
- Band 46 Dissertation, Ommer, M.: Korrelation von Herstellverfahren, Gefüge und Eigenschaften lichtbogenbelasteter Silber-Metalloxid-Kontaktwerkstoffe, 2012
- Band 47 Tagungsband, 15. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2012
- Band 48 Habilitation, Nickel, D.: Ausgewählte Eigenschaften und Charakterisierungsmethoden von biodegradierbaren und archäologischen metallbasierten Werkstoffen, 2013
- Band 49 Dissertation, Jung, H.: Neuartige dispersionsverstärkte Kontaktwerkstoffe auf Silber-Basis, 2013
- Band 50 Tagungsband, 16. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2013
- Band 51 Dissertation, Özer, I.: Legierungstechnische und tribologische Entwicklung von Bremscheiben aus sprühkompaktierten Aluminium-Matrixkompositen, 2013
- Band 52 Tagungsband, 17. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2014

- Band 53     Dissertation, Mäder, T.: Neuartige Sensoren zur Erfassung von Dehnungen in Faser-verbundwerkstoffen (Structural Health Monitoring), 2014
- Band 54     Dissertation, Merklinger, V.: Entwicklung einer niedrigschmelzenden Legierung und deren Applikation zum Korrosionsschutz hochfester Stahlsorten, 2014
- Band 55     Dissertation, Frint, P.: Lokalisierungsphänomene nach kombinierter hochgradig plastischer Umformung durch Extrusion und ECAP einer 6000er-Aluminiumlegierung, 2015
- Band 56     Dissertation, Hausner, S.: Potential von Nanosuspensionen zum Fügen bei niedrigen Temperaturen, 2015
- Band 57     Dissertation, König, J.: Auslegung eines optimierten Lichtbogendrahtspritzprozesses für Zylinderlaufbahnen von Verbrennungsmotoren, 2016
- Band 58     Dissertation, Pelic, B.: Nanoscale surface engineering for improved corrosion resistance of CuZn, PbSn and TiAl alloys, 2016
- Band 59     Tagungsband, 18. Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2016



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

## **Matrix- und Interfacedesign bei faserverstärkter Keramik auf Basis des Flüssigsilicierverfahrens**

Von der Fakultät für Maschinenbau der  
Technischen Universität Chemnitz

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Kristina Roder  
geboren am 04.01.1981 in Lichtenstein

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Bernhard Wielage  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Heinrich Lang

Tag der Einreichung: 16.12.2015  
Tag der Verteidigung: 29.01.2016

## **Lebenslauf**

### Persönliche Angaben:

Name: Kristina Roder

Geburtsdatum: 04.01.1981

Geburtsort: Lichtenstein

### Schulbildung:

09/87 – 07/92 Erwin-Hartsch-Schule Gersdorf

08/92 – 07/99 Lessing-Gymnasium Hohenstein-Ernstthal  
Abschluss: Abitur

### Studium:

09/99 – 06/04 Westsächsische Hochschule Zwickau  
Studiengang: Physikalische Technik  
Abschluss: Diplomingenieur (FH)

10/08 – 12/09 Technische Universität Chemnitz  
Aufbaustudium: Maschinenbau (Schwerpunkt Werkstofftechnik)  
Abschluss: Diplomingenieur

### Berufliche Tätigkeit:

06/04 – 11/04 Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik Jena

04/05 – 10/08 Technische Universität Dresden, Institut für Textil- und Bekleidungs-  
technik

10/08 – Dato Technische Universität Chemnitz, Professur für Verbundwerkstoffe

# Bibliographische Beschreibung

## Name:

Kristina Roder

## Thema:

Matrix- und Interfacedesign bei faserverstärkter Keramik auf Basis des Flüssigsilicierverfahrens

Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik, Chemnitz, Dezember 2015

132 Seiten  
78 Abbildungen  
12 Tabellen  
219 Literaturzitate

## Referat:

Das dreistufige Flüssigsilicierverfahren (LSI) stellt eine Methode dar, siliciumcarbidbasierte faserverstärkte Keramiken herzustellen. Ausgangspunkt ist ein faserverstärkter Kunststoff, der über Pyrolyse (Konvertierung des Matrixpolymers in Kohlenstoff) und Silicierung (Siliciuminfiltration und Reaktion zu Siliciumcarbid) keramisiert wird. In der vorliegenden Arbeit werden die Matrix mittels der verwendeten Matrixpolymere (Matrixdesign) und das Faser/Matrix-Interface durch das Aufbringen von Faserbeschichtungen (Interfacedesign) definiert gestaltet. Die in der Arbeit eingesetzten Matrixpolymere beeinflussen durch eine unterschiedliche Poren- und Rissbildung in der Kohlenstoffmatrix die Siliciuminfiltration und die damit verbundene Siliciumcarbidbildung. Die Matrixpolymere erzeugen einerseits eine C-SiC-Dualphasenmatrix, wie diese bei den C/C-SiC-Verbunden angestrebt wird. Andererseits kann eine weitestgehend einphasige SiC-Matrix eingestellt werden, welche für die Herstellung von SiC/SiC-Verbunden interessant ist. Bei diesen Verbundwerkstoffen ist eine zusätzliche Faserbeschichtung entscheidend, um die Faser/Matrix-Bindung zu reduzieren und die Fasern vor dem Siliciumangriff während der Herstellung zu schützen. Als Faserbeschichtung werden eine  $\text{BN}_x$ -Schicht und eine  $\text{SiN}_x$ -Schicht entwickelt, die in einer  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht kombiniert werden. Die Schichtherstellung erfolgt mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) auf einem kommerziellen SiC-Fasergarn (Tyranno SA3). Die amorphe  $\text{BN}_x$ -Schicht ist innerhalb des Fasergarnes sehr homogen. Dahingegen besitzt die amorphe  $\text{SiN}_x$ -Schicht einen Gradient in der Schichtdicke sowie in der chemischen Zusammensetzung. Bei der thermischen Auslagerung bleibt die  $\text{BN}_x$ -Schicht stabil. Die  $\text{SiN}_x$ -Schicht kristallisiert und es bilden sich Poren und Siliciumausscheidungen innerhalb der Schicht. Zudem entstehen teilweise Risse und Schichtabplatzungen. Weitere alternative Schichtkonzepte werden vorgeschlagen.

## Schlagworte:

CMC, C/C-SiC, SiC/SiC, LSI, Cyanatesterharz, Phenolharz, Faser/Matrix-Interface, Tyranno SA3, CVD, BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$

## Bibliographic description

Name:

Kristina Roder

Topic:

Matrix and interface design of fiber reinforced ceramics based on the liquid silicon infiltration process

Dissertation at the Faculty of Mechanical Engineering at the Chemnitz University of Technology, Institute of Materials Science and Engineering, Chemnitz, December 2015

132 pages

78 figures

12 tables

219 references

Abstract:

The liquid silicon infiltration (LSI) process is used to produce silicon carbide (SiC) based fiber reinforced ceramics and consists of three stages. Starting point is a fiber reinforced plastic, which is ceramized by means of pyrolysis (conversion of the matrix polymer to carbon) and siliconization (silicon infiltration and reaction to form silicon carbide). In the present work, the matrix and the fiber/matrix interface are designed by utilizing special matrix polymers and fiber coatings, respectively. The used matrix polymers lead to different pore and crack formation in the carbon matrix affecting the liquid silicon infiltration and the silicon carbide formation. The polymers not only create a dual phase C-SiC matrix, which is aspired for the production of C/C-SiC composites, but also form a single phase SiC matrix favorable for the SiC/SiC composite production. An additional coating of the fibers for these composite materials is crucial to reduce the fiber/matrix bonding and to protect the fibers from corrosive silicon attack. Separate  $\text{BN}_x$  and  $\text{SiN}_x$  single coatings are developed, which are combined to a double coating. The coating process is realized by chemical vapor deposition (CVD) on a commercial SiC fiber yarn (Tyranno SA3). The amorphous  $\text{BN}_x$  coating is very uniform within the yarn, whereas the amorphous  $\text{SiN}_x$  coating is characterized by a gradient regarding the layer thickness as well as the chemical composition. During the high temperature heat treatment the  $\text{BN}_x$  coating remains stable. The  $\text{SiN}_x$  coating crystallizes and pores as well as silicon precipitations are formed. Moreover, the coating partially ruptures. In this work, some additional alternative coating concepts are also proposed.

Keywords:

CMC, C/C-SiC, SiC/SiC, LSI, cyanate ester resin, phenolic resin, fiber/matrix interface, Tyranno SA3, CVD, BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$

## **Vorwort**

Die Arbeit ist während meiner Beschäftigung am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik an der Technischen Universität Chemnitz entstanden. Viele Personen haben mich maßgeblich während der Anfertigung der Arbeit unterstützt und haben mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Bernhard Wielage für die Förderung während meines Aufbaustudiums, für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit und für die Erstellung des Erstgutachtens bedanken.

Für die Anfertigung des Zweitgutachtens bin ich Herrn Prof. Heinrich Lang sehr zu Dank verpflichtet.

Ein besonderer Dank geht an Frau Prof. Daisy Nestler, die mich stets motiviert hat. Durch ihre konstruktiven Hinweise und wertvollen Diskussionen hat sie maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Prof. Guntram Wagner, der die Voraussetzungen für das Schreiben der Arbeit geschaffen hat und mich mit hilfreichen Gesprächen unterstützt hat.

Für die vielseitigen fachlichen Hinweise und Anregungen sowie für die Hilfestellung bei der Durchführung der praktischen Versuche und möchte ich mich insbesondere bei Dr. Daniel Wett, Dr. Harry Podlesak, Nick Rudolph, Natalia Nier, Andreas Todt, Heidrun Böhme, Thomas Mehner, Marc Pügner, Anne Schulze, Gudrun Fritsche, Alexander Einkel, Christel Gläser, Karla Muhr, Jörg Voigt, Bärbel Kloß, Thomas Mäder, Maik Trautmann, Young Eun Kim, Yong Zhou, Uta Faust, Matthias Nier und Dirk Weißbach bedanken. Allen weiteren Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik bin ich für das angenehme Arbeitsumfeld sehr verbunden.

Weiterhin möchte ich meinen Projektpartnern Lydia Wöckel, Thomas Ebert und Bernd Mainzer für den thematischen Austausch während der Projektbearbeitung Dank aussprechen.

Frau Marion Reinhardt und Frau Ines Gora bin ich sehr dankbar für die Unterstützung in allen weiteren nichtfachlichen Angelegenheiten.

Ein weiterer Dank gilt den Studentinnen und Studenten, die mich durch ihre Hilfswissenschaftlertätigkeit sowie durch studentische Arbeiten unterstützt haben. Einen entscheidenden Beitrag haben insbesondere Christian Seehofer, Dario Heidrich, Paul Stepp, Felix Laumann, Lisa Winter und Daniel Glauer geleistet.

Ich möchte mich weiterhin bei meiner Familie, meinem Freund und meinen Freunden bedanken, die mir immer den Rücken freigehalten und Verständnis gezeigt haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Formelzeichenverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung</b>	<b>3</b>
2.1 Grundlagen der Faserverstärkung bei keramischen Verbundwerkstoffen .....	3
2.1.1 Definition .....	3
2.1.2 Verstärkungsziel .....	3
2.1.3 Weak Interface Composites (WICs) und Weak Matrix Composites (WMCs).....	4
2.1.4 Art der Faserverstärkung .....	9
2.2 Siliciumcarbid .....	10
2.3 Siliciumcarbidbasierte faserverstärkte Keramik .....	12
2.3.1 Einteilung .....	12
2.3.2 Eigenschaften .....	12
2.3.3 Anwendungen .....	13
2.4 Verbundwerkstoffherstellung über das Flüssigsilicierverfahren .....	13
2.4.1 Verfahrenseinordnung .....	13
2.4.2 Ausgangsmaterialien .....	16
2.4.2.1 Verstärkungsfasern .....	16
2.4.2.2 Matrixpolymere .....	20
2.4.2.3 Silicium .....	22
2.4.3 Verbundwerkstoffherstellung .....	23
2.4.3.1 Formgebung .....	23
2.4.3.2 Pyrolyse .....	24
2.4.3.3 Silicierung .....	25
2.5 Mikrostrukturausbildung beim Flüssigsilicierverfahren.....	26
2.5.1 Mikrostrukturausbildung des CFK-Verbundes .....	26
2.5.2 Mikrostrukturausbildung des C/C-Verbundes .....	26
2.5.3 Mikrostrukturausbildung des C/C-SiC-Verbundes .....	28
2.6 Faser/Matrix-Interface .....	32
2.7 Faserbeschichtung.....	36
2.7.1 Verfahren zur Faserbeschichtung.....	36
2.7.2 Grundlagen der chemischen Gasphasenabscheidung .....	37
2.7.3 Schichtkonzepte bei siliciumcarbidbasierten faserverstärkten Keramiken .....	45
<b>3 Zielsetzung</b>	<b>48</b>
<b>4 Versuchsdurchführung</b>	<b>50</b>
4.1 Untersuchung zum Einfluss des Matrixpolymers im Flüssigsilicierverfahren.....	50
4.1.1 Vorgehensweise .....	50

4.1.2	Ausgangsmaterialien .....	50
4.1.2.1	Kohlenstofffasern.....	50
4.1.2.2	Matrixpolymere .....	51
4.1.2.3	Silicium .....	51
4.1.3	Verbundwerkstoffherstellung .....	51
4.1.3.1	Formgebung .....	51
4.1.3.2	Pyrolyse .....	52
4.1.3.3	Silicierung .....	53
4.1.4	Charakterisierungsmethoden .....	54
4.1.4.1	Charakterisierung des Matrixpolymers .....	54
4.1.4.2	Prozessbegleitende Untersuchungen .....	54
4.1.4.3	Mikrostruktur- und Phasenanalyse der Verbundwerkstoffe .....	56
4.1.4.4	Mechanische Charakterisierung .....	58
4.2	Entwicklung einer Faserbeschichtung zur Gestaltung des Faser/Matrix-Interfaces ....	60
4.2.1	Vorgehensweise .....	60
4.2.2	Ausgangsmaterialien .....	60
4.2.2.1	SiC-Fasern (Substrat).....	60
4.2.2.2	Precursoren für die Schichtabscheidung.....	61
4.2.3	Schichtherstellung.....	61
4.2.3.1	CVD-Anlage.....	61
4.2.3.2	Herstellung der BN <sub>x</sub> -, SiN <sub>x</sub> - und BN <sub>x</sub> /SiN <sub>x</sub> -Schichten .....	61
4.2.3.3	Auslagerungsversuche .....	63
4.2.4	Charakterisierungsmethoden .....	63
4.2.4.1	Mikrostruktur- und Phasenanalyse der beschichteten Fasern .....	63
4.2.4.2	Mechanische Charakterisierung .....	64
<b>5</b>	<b>Ergebnisdarstellung und Diskussion</b>	<b>66</b>
5.1	Einfluss des Matrixpolymers im Flüssigsilicierverfahren .....	66
5.1.1	Eigenschaften der Matrixpolymere .....	66
5.1.2	Ergebnisse der prozessbegleitenden Untersuchungen .....	67
5.1.3	Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung der CFK-, C/C- und C/C-SiC- Verbunde.....	68
5.1.4	Mechanische Eigenschaften der CFK-, C/C- und C/C-SiC-Verbunde .....	80
5.1.5	Zusammenfassende Betrachtung .....	86
5.2	Faserbeschichtung zur Gestaltung des Faser/Matrix-Interfaces.....	93
5.2.1	Ausgangsfaser (Tyranno SA3).....	93
5.2.2	BN <sub>x</sub> -, SiN <sub>x</sub> - und BN <sub>x</sub> /SiN <sub>x</sub> -Schichten .....	97
5.2.3	Zusammenfassende Betrachtung .....	107
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>112</b>
6.1	Folgerungen zum Matrixdesign.....	112
6.2	Folgerungen zum Interfacedesign.....	113
6.3	Folgerungen zum Anwendungspotenzial .....	116
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>118</b>

## Abkürzungsverzeichnis

<b><u>Abkürzung</u></b>	<b><u>Erläuterung</u></b>
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
ALD	Atomic Layer Deposition
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition
CE	Cyanateesterharz
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
CMC	Ceramic Matrix Composite
CSI	Ceramic Slurry Infiltration
CVD	Chemical Vapour Deposition
CVI	Chemical Vapour Infiltration
C/C	Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff
C/C-SiC	Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff mit einem SiC-Anteil in der Matrix
C/SiC	Kohlenstofffaserverstärktes Siliciumcarbid
DIMOX	Directed Metal Oxidation Process
EDXS	Energiedispersive Röntgenanalyse
EPD	Electrophoretic Deposition
E-Modul	Elastizitätsmodul
FIB	Focused Ion Beam
FKV	Faser-Kunststoff-Verbund
FMB	Faser/Matrix-Bindung
Hexa	Hexamethylentetramin
HIPSiC	Heißisostatisch gepresstes Siliciumcarbid
HM	High Modulus
HT	High Tensile
IM	Intermediate Modulus
LM	Lichtmikroskopie
LM	Low Modulus
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapour Deposition
LPI	Liquid Polymer Infiltration
LSI	Liquid Silicon Infiltration
LSM	Laser Scanning Microscopy
MI	Melt Infiltration
MMC	Metal Matrix Composite
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapour Deposition
NITE	Nano Infiltration and Transition Eutectic Phase
PAN	Polyacrylnitril

---

PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
PF	Phenol-Formaldehyd-Harz
PICVD	Photo Initiated Chemical Vapour Deposition
PIP	Polymer Infiltration and Pyrolysis
PVD	Physical Vapour Deposition
PyC	Pyrolytischer Kohlenstoff
RB	Reaction Bonding
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMI	Reactive Melt Infiltration
RSiC	Rekristallisiertes Siliciumcarbid
RTM	Resin Transfer Moulding
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SE	Sekundärelektronen
SHS	Self-Propagating High-Temperature Synthesis
SiC/Si	Siliciumcarbidfaserverstärktes Silicium
SiC/SiC	Siliciumcarbidfaserverstärktes Siliciumcarbid
SiSiC	Siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid
TACVD	Thermal Activated Chemical Vapour Deposition
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrische Analyse
UD	Unidirektional
UHM	Ultra High Modulus
WIC	Weak Interface Composite
WMC	Weak Matrix Composite
XRD	X-Ray Diffraction

## Formelzeichenverzeichnis

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Erläuterung</b>
$a$	$mm$	Charakteristische Länge
$A_0$	$mm^2$	Ausgangsquerschnittsfläche
$A_f$	$mm^2$	Fläche der Faser
$A_s$	$mm^2$	Fläche der Schicht
$b$	$mm$	Probenbreite
$\bar{c}$	$\frac{m}{s}$	Mittlere Gasteilchengeschwindigkeit
$d$	$\text{Å}$	Netzebenenabstand
$D$	$mm$	Dicke des Laminates
$D_K$	$\frac{m^2}{s}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
$E_b$	$GPa$	Biegemodul
$E_{bf}$	$GPa$	E-Modul der beschichteten Faser
$E_c$	$GPa$	E-Modul des Verbundwerkstoffes
$E_f$	$GPa$	E-Modul der Faser
$E_m$	$GPa$	E-Modul der Matrix
$E_s$	$GPa$	E-Modul der Schicht
$E_z$	$GPa$	Zugmodul
$F_b$	$N$	Kraft beim Biegeversuch
$F_m$	$\frac{g}{m^2}$	Flächenmasse
$F_z$	$N$	Kraft beim Einzelfaserzugversuch
$G_f$	$\frac{J}{m^2}$	Spezifische Bruchenergie der Faser
$G_g$	$\frac{J}{m^2}$	Spezifische Bruchenergie der Grenzfläche
$h$	$mm$	Probendicke
$Kn$	-	Knudsen-Zahl
$\bar{l}$	$mm$	Mittlere freie Weglänge
$l_{x,CFK}$	$mm$	Abmessung der CFK-Probe in x-Richtung
$l_{x,C/C}$	$mm$	Abmessung der C/C-Probe in x-Richtung
$l_{y,CFK}$	$mm$	Abmessung der CFK-Probe in y-Richtung
$l_{y,C/C}$	$mm$	Abmessung der C/C-Probe in y-Richtung
$l_{z,CFK}$	$mm$	Abmessung der CFK-Probe in z-Richtung
$l_{z,C/C}$	$mm$	Abmessung der C/C-Probe in z-Richtung
$L_0$	$mm$	Ausgangsmesslänge
$L_b$	$mm$	Stützweite
$m$	-	Weibull-Modul
$m_1$	$g$	Masse der trockenen Probe
$m_2$	$g$	Scheinbare Masse der in Flüssigkeit eingetauchten Probe
$m_3$	$g$	Masse der mit Flüssigkeit imprägnierten Probe

$m_c$	$g$	Masse des Verbundwerkstoffes
$m_{CFK}$	$g$	Masse der CFK-Probe
$m_{C/C}$	$g$	Masse der C/C-Probe
$m_{C/C-SiC}$	$g$	Masse der C/C-SiC-Probe
$M$	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse
$n$	-	Beugungsordnung
$N$	-	Einzellagenanzahl der textilen Flächengebilde im Laminat
$p$	$mbar$	Druck
$P_f$	%	Versagenswahrscheinlichkeit
$r_p$	$\mu m$	Mittlerer Porenradius
$R$	$\frac{J}{K \cdot mol}$	Universelle Gaskonstante
$Re$	-	Reynolds-Zahl
$s$	$mm$	Durchbiegung
$t$	$min$	Zeit
$T$	$K$	Temperatur
$v$	$\frac{m}{s}$	Strömungsgeschwindigkeit
$V_f$	$cm^3$	Faservolumen
$V_c$	$cm^3$	Verbundwerkstoffvolumen
$V_{op}$	$cm^3$	Volumen der offenen Poren
$x$	$m$	Weg
$\alpha_f$	$\frac{1}{K}$	Ausdehnungskoeffizient der Faser
$\alpha_m$	$\frac{1}{K}$	Ausdehnungskoeffizient der Matrix
$\delta$	$mm$	Grenzschichtdicke
$\Delta l_{x,rel}$	%	Relative Maßänderung in x-Richtung bei der Pyrolyse
$\Delta l_{y,rel}$	%	Relative Maßänderung in y-Richtung bei der Pyrolyse
$\Delta l_{z,rel}$	%	Relative Maßänderung in z-Richtung bei der Pyrolyse
$\Delta L$	$mm$	Längenänderung
$\Delta m_{C/C,rel}$	%	Relative Massenänderung während der Pyrolyse
$\Delta m_{C/C-SiC,rel}$	%	Relative Massenänderung während der Silicierung
$\varepsilon_b$	%	Biegedehnung
$\varepsilon_{b1}$	%	Biegedehnung bei Punkt 1
$\varepsilon_{b2}$	%	Biegedehnung bei Punkt 2
$\varepsilon_{bm}$	%	Bruchdehnung beim Biegeversuch
$\varepsilon_z$	%	Zugdehnung
$\varepsilon_{zm}$	%	Bruchdehnung beim Einzelfaserzugversuch
$\eta$	$Pa \cdot s$	Dynamische Viskosität
$\theta$	°	Winkel
$\lambda$	$nm$	Wellenlänge
$\pi$	-	Pi

---

$\Pi_a$	%	Offene Porosität
$\rho$	$\frac{kg}{m^3}$	Gasdichte
$\rho_b$	$\frac{g}{cm^3}$	Rohdichte der porösen Probe
$\rho_f$	$\frac{g}{cm^3}$	Faserdichte
$\rho_L$	$\frac{g}{cm^3}$	Dichte der Flüssigkeit
$\sigma_0$	<i>MPa</i>	Charakteristische Weibull-Festigkeit
$\sigma_b$	<i>MPa</i>	Biegespannung
$\sigma_{b1}$	<i>MPa</i>	Biegespannung bei Punkt 1
$\sigma_{b2}$	<i>MPa</i>	Biegespannung bei Punkt 2
$\sigma_{bm}$	<i>MPa</i>	Biegefestigkeit
$\sigma_f$	<i>MPa</i>	Spannung in der Faser
$\sigma_m$	<i>MPa</i>	Spannung in der Matrix
$\sigma_z$	<i>MPa</i>	Zugspannung
$\sigma_{zm}$	<i>MPa</i>	Zugfestigkeit
$\tau$	<i>MPa</i>	Schubspannung
$\varphi_f$	%	Faservolumenanteil
$\varphi_m$	%	Matrixvolumenanteil

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Modell zur Rissablenkung an der Faser/Matrix-Grenzfläche nach He und Hutchinson in Anlehnung an [Cha03], [He89], [Koc08b] .....	4
Abbildung 2: Konzept der Weak Interface Composites; links: bei Debonding vorliegende Spannung in der Matrix, Spannung in der Faser und Schubspannung am Interface in Anlehnung an [Cho93]; rechts: Versagensverhalten in Anlehnung an [Eva90], [Eva94], [Zok01] .....	5
Abbildung 3: Konzept der Weak Matrix Composites und deren Versagensverhalten in Anlehnung an Zok [Zok01] .....	6
Abbildung 4: Bildung eines „H“-förmigen Risses in Anlehnung an Tu [Tu96] .....	7
Abbildung 5: Schematische Darstellung des mechanischen Verhaltens eines UD-Verbundes; links: schadensunempfindliches Verhalten (WMC); rechts: schadensempfindliches Verhalten (WIC) in Anlehnung an [Lam01] .....	8
Abbildung 6: Textile Flächengebilde [Mat00], [Mic90] .....	10
Abbildung 7: Si-C-Phasendiagramm in Anlehnung an [Ole84] .....	10
Abbildung 8: Wichtige Polytypen (2H, 3C, 4H, 6H, 15R) des Siliciumcarbids (schwarze Punkte: Kohlenstoffatome; weiße Punkte: Siliciumatome) in Anlehnung an [Dau03], [Püs06] .....	11
Abbildung 9: Übersicht verschiedener Herstellungsmethoden für keramische Verbundwerkstoffe [Rod09] .....	14
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Flüssigsilicierverfahrens in Anlehnung an [Hei03] .....	15
Abbildung 11: Struktureller Aufbau der Kohlenstofffaser; links: idealer Graphitkristall; mittig: turbostratische Struktur des Kohlenstoffes; rechts: Aufbau der Kohlenstofffaser [Ben78], [Mor13] .....	17
Abbildung 12: Die drei Entwicklungsgenerationen der kommerziellen SiC-Multifilamentgarne in Anlehnung an [Sch12] .....	19
Abbildung 13: Synthese von Phenolharzen durch saure oder basische Katalyse sowie die möglichen Strukturen in Anlehnung an [Ehr06] .....	21
Abbildung 14: Schematische Struktur des Phenoplasts in Anlehnung an [Ehr06] .....	22
Abbildung 15: Vernetzung der Cyanatesterharze in Anlehnung an [Kai11] .....	22
Abbildung 16: Einteilung der Risstypen im C/C-Verbund in Anlehnung an [Sch99b] .....	27
Abbildung 17: Modell des Reaktionsablaufes im System flüssiges Silicium/Glaskohlenstoff nach Behr [Beh02]; schwarze Pfeile: Diffusion von Kohlenstoff; graue Pfeile: Auflösung oder Ausscheidung von SiC; weiße Pfeile: nachfließendes Silicium .....	29
Abbildung 18: Mikrostruktur eines C/C-SiC-Verbundes; links: REM-Aufnahme (RE); rechts: LM-Aufnahme .....	31

Abbildung 19: Aufgaben des Faser/Matrix-Interfaces.....	32
Abbildung 20: Anpassung der Mikrostruktur am Faser/Matrix-Interface und deren Einfluss auf die Rissablenkung in Anlehnung an [Can04], [Lew01], [Nas98] .....	34
Abbildung 21: Schematische Darstellung der Rissversiegelung bei freiliegenden Faserenden (links) oder bei vorhandenen Matrixrissen (rechts) in Anlehnung an [Lut97] .....	35
Abbildung 22: Übersicht verschiedener Verfahren zur Faserbeschichtung.....	36
Abbildung 23: Links: Geschwindigkeitsprofil im Rohrreaktor in Anlehnung an [Pie99], [Wut04]; rechts: Grenzschichtausbildung über dem Substrat in Anlehnung an [Sch06] .....	40
Abbildung 24: Stofftransport durch Filmdiffusion und Porendiffusion.....	40
Abbildung 25: Teilschritte der chemischen Gasphaseninfiltration in Anlehnung an [Fit91], [Nas89], [Sch04].....	41
Abbildung 26: Charakteristische Kennlinie der logarithmischen Abscheiderate in Abhängigkeit der reziproken Temperatur (Arrhenius-Diagramm) in Anlehnung an [Cho03].....	42
Abbildung 27: Ortsabhängige Konzentrationsverläufe der Precursoren bzw. der Zwischenprodukte innerhalb der Bulkströmung, der Grenzschicht und des porösen Substrates in Anlehnung an [Mül15], [Sch14].....	43
Abbildung 28: Links: Teilprozesse bei der Schichtbildung in Anlehnung an [Fre15]; rechts: schematische Darstellung der auf der Oberfläche ablaufenden Teilprozesse in Anlehnung an [Ver84] .....	44
Abbildung 29: Keimwachstum auf dem Substrat in Anlehnung an [Fre87] .....	44
Abbildung 30: Schichtkonzepte für siliciumcarbidgebasierte faserverstärkte Keramiken .....	45
Abbildung 31: Übersicht über die Variablen beim Flüssigsilicierverfahren zur anforderungsgerechten Auslegung des Verbundwerkstoffes (Verbundwerkstoffdesign) .....	48
Abbildung 32: Links: Vakuumofen; rechts oben: Prozessparameter (Temperatur, Druck, Heizleistung) während der Silicierung; rechts unten: Si-Aufschüttung auf einer C/C-Probe.....	53
Abbildung 33: Schematische Darstellung des 3-Punkt-Biegeversuches.....	59
Abbildung 34: Links: Labor-CVD-Anlage; rechts: Heißwandreaktor mit verschiedenen Heizzonen (Heizer 1, 2 und 3) .....	61
Abbildung 35: Darstellung der Prozessparameter (Temperatur, Druck) bei der Schichtherstellung; links: BN <sub>x</sub> -Schicht; rechts: SiN <sub>x</sub> -Schicht.....	62
Abbildung 36: TG-Analyse der unvernetzten Matrixpolymere .....	66
Abbildung 37: Links: relative Maßänderung der Verbunde während der Pyrolyse; rechts: relative Massenänderung der Verbunde während der Pyrolyse und Silicierung (Mittelwert mit 95 %igen Vertrauensbereich).....	67

Abbildung 38: Links: offene Porosität der C/C- und C/C-SiC-Verbunde; rechts: Rohdichte der C/C- und C/C-SiC-Verbunde (Mittelwert mit 95 %igen Vertrauensbereich).....	68
Abbildung 39: Mikrostruktur der CFK-Verbunde: LM-Aufnahmen am Schliff .....	69
Abbildung 40: Mikrostruktur der CFK-Verbunde: REM-Aufnahmen an Bruchflächen im Matrixgebiet (Inlens) .....	70
Abbildung 41: Mikrostruktur der C/C-Verbunde: LM-Aufnahmen am Schliff .....	71
Abbildung 42: Mikrostruktur der C/C-Verbunde: REM-Aufnahmen an Bruchflächen (Inlens).....	72
Abbildung 43: Mikrostruktur der C/C-SiC-Verbunde: LM-Aufnahmen am Schliff .....	73
Abbildung 44: Infiltrationskanal des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 1: REM-Aufnahmen am Schliff (Inlens) .....	74
Abbildung 45: Infiltrationskanal und Matrixgebiet des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 2: REM-Aufnahmen am Schliff (Inlens).....	74
Abbildung 46: Diffraktogramm (XRD) der C/C-SiC-Probe aus PF-Harz 1 (Cu K $\alpha$ -Strahlung).....	75
Abbildung 47: C/C-SiC-Verbund aus PF-Harz 1; links: Hellfeld-TEM-Aufnahme am C-Faserrand; mittig: SAED-Aufnahme in Zone 2; rechts: modellierte Polykristallbeugungsmuster für Si, $\beta$ -SiC (3C) und $\alpha$ -SiC des 2H-, 4H- und des 6H-Polytyps .....	76
Abbildung 48: C/C-SiC-Verbund aus PF-Harz 1; links: Hellfeld-TEM-Aufnahme in Zone 2; mittig: SAED-Aufnahme an ausgewählten SiC-Kristalliten der Zone 2; rechts: Indizierung des einkristallinen Anteils in der SAED-Aufnahme .....	77
Abbildung 49: C/C-SiC-Verbund aus PF-Harz 1; links: Hellfeld- und Dunkelfeld-TEM-Aufnahme in Zone 3; mittig: SAED-Aufnahme; rechts: Indizierung des einkristallinen Anteils in der SAED-Aufnahme .....	77
Abbildung 50: Raman-Mapping des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 1 mit Darstellung der Komponenten C, SiC und Si (Anregung: 532 nm).....	78
Abbildung 51: Raman-Spektren an verschiedenen Positionen im Infiltrationskanal des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 1 (Anregung: 532 nm) .....	79
Abbildung 52: Biegefestigkeit, Biegemodul und Bruchdehnung der CFK-, C/C-, C/C-SiC-Verbunde (Mittelwert mit 95 %igen Vertrauensbereich).....	81
Abbildung 53: Biegespannungs-Biegedehnungs-Diagramm der C/C-SiC-Verbunde .....	82
Abbildung 54: Bruchflächen der C/C-SiC-Verbunde; Übersichtsaufnahmen: REM (SE); Detaildarstellung: REM (RE) .....	83
Abbildung 55: Biegespannungs-Biegedehnungs-Diagramm der C/C-SiC-Probe aus PF-Harz 1 mit Angabe der Haltepunkte während des Versuches; Übersichtsaufnahmen (REM, RE) an den jeweiligen Haltepunkten.....	84
Abbildung 56: Detailaufnahme (REM, RE) an Position 1 der C/C-SiC-Probe aus PF-Harz 1 bei den verschiedenen Haltepunkten .....	85

Abbildung 57: Detailaufnahme (REM, SE) an den Positionen 2 und 3 der C/C-SiC-Probe aus PF-Harz 1 bei Haltepunkt 3 .....	85
Abbildung 58: Übersicht über die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse zur Aufklärung des Matrixpolymereinflusses beim Flüssigsilicierverfahren.....	86
Abbildung 59: Zusammenfassung zu den drei morphologisch unterschiedlichen Reaktionszonen im Reaktionsgebiet des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 1 .....	91
Abbildung 60: Draufsichtsaufnahmen der Ausgangsfaser; links: LM; rechts: REM (SE).....	93
Abbildung 61: Links: Querschnitt der Ausgangsfaser (REM, RE); rechts: Bruchfläche der Ausgangsfaser (REM, Inlens) .....	94
Abbildung 62: Diffraktogramm (XRD) der Ausgangsfaser (Co K $\alpha$ -Strahlung) .....	94
Abbildung 63: Raman-Spektrum der Ausgangsfaser (Anregung: 633 nm) .....	95
Abbildung 64: Ausgangsfaser; links: Hellfeld-TEM-Aufnahme am Faserrand; mittig: SAED-Aufnahme; rechts: modellierte Polykristallbeugungsmuster für $\beta$ -SiC (3C) und $\alpha$ -SiC des 2H-, 4H- und 6H-Polytyps .....	96
Abbildung 65: Weibull-Diagramm der Festigkeiten der Ausgangsfaser mit Angabe des 95 %igen Vertrauensbereiches (gestrichelte Linien) sowie Darstellung der gemessenen Kennwerte: Weibull-Modul und charakteristische Weibull-Festigkeit sowie Zugmodul und Bruchdehnung mit Angabe des 95 %igen Vertrauensbereiches .....	97
Abbildung 66: Draufsichtsaufnahmen der mit BN $_x$ -, SiN $_x$ - und BN $_x$ /SiN $_x$ -beschichteten SiC-Fasern; links: LM; rechts: REM (SE sowie Inlens bei der Detailaufnahme) .....	98
Abbildung 67: Querschnitt der BN $_x$ -, SiN $_x$ - und BN $_x$ /SiN $_x$ -beschichteten SiC-Fasern, REM-Aufnahmen am Schliff (RE sowie Inlens bei der Detailaufnahme) .....	99
Abbildung 68: Bruchflächen der mit BN $_x$ -, SiN $_x$ - und BN $_x$ /SiN $_x$ -beschichteten SiC-Fasern, REM (Inlens).....	100
Abbildung 69: Draufsichtsaufnahmen der BN $_x$ -, SiN $_x$ - und BN $_x$ /SiN $_x$ -beschichteten SiC-Fasern nach Auslagerung bei 1450 °C unter N $_2$ , REM (SE).....	101
Abbildung 70: Bruchflächen der BN $_x$ -, SiN $_x$ - und BN $_x$ /SiN $_x$ -beschichteten SiC-Fasern nach Auslagerung bei 1450 °C unter N $_2$ , REM (Inlens).....	102
Abbildung 71: Diffraktogramme (XRD) der Ausgangsfaser sowie der BN $_x$ -, SiN $_x$ - und BN $_x$ /SiN $_x$ -beschichteten SiC-Fasern vor und nach Auslagerung bei 1450 °C unter N $_2$ (Co K $\alpha$ -Strahlung) .....	103
Abbildung 72: Raman-Spektren einer BN- und Si $_3$ N $_4$ -Referenz, der Ausgangsfaser sowie der BN $_x$ -, SiN $_x$ - und BN $_x$ /SiN $_x$ -beschichteten SiC-Fasern vor und nach Auslagerung bei 1450 °C unter N $_2$ (Anregung: 633 nm) .....	104
Abbildung 73: BN $_x$ /SiN $_x$ -beschichtete SiC-Faser; links und mittig: Hellfeld-TEM-Aufnahme; rechts: SAED-Aufnahme.....	105

---

Abbildung 74: BN <sub>x</sub> /SiN <sub>x</sub> -beschichtete SiC-Faser nach Auslagerung bei 1450 °C unter N <sub>2</sub> ; links: Hellfeld-TEM-Aufnahme am Faserrand; mittig: SAED-Aufnahme; rechts: Indizierung des einkristallinen Anteils in der SAED-Aufnahme.....	105
Abbildung 75: Weibull-Diagramm der Festigkeiten der Ausgangsfaser sowie der BN <sub>x</sub> -, SiN <sub>x</sub> - und BN <sub>x</sub> /SiN <sub>x</sub> -beschichteten SiC-Fasern mit Angabe des 95 %igen Vertrauensbereiches (gestrichelte Linien).....	106
Abbildung 76: Weibull-Modul, charakteristische Weibull-Festigkeit, Zugmodul und Bruchdehnung der Ausgangsfaser sowie der BN <sub>x</sub> -, SiN <sub>x</sub> - und BN <sub>x</sub> /SiN <sub>x</sub> -beschichteten SiC-Fasern mit Angabe des 95 %igen Vertrauensbereiches.....	107
Abbildung 77: Übersicht über die Ergebnisse der Mikrostruktur- und Phasenanalyse der BN <sub>x</sub> - und SiN <sub>x</sub> -Einzelschichten, die in einer BN <sub>x</sub> /SiN <sub>x</sub> -Doppelschicht kombiniert werden .....	108
Abbildung 78: Reaktion einer Si-Schicht einer SiN <sub>x</sub> /Si-beschichteten SiC-Faser mit der C-Matrix, REM (Inlens) .....	115

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Reaktionen bei der SiC-Bildung [Pyz86].....	30
Tabelle 2:	Einteilung der am Faser/Matrix-Interface vorherrschenden Haftungsmechanismen in Anlehnung an [Cha03], [Cha13], [Hul03], [Kim98], [Mat99], [Par11], [Xia94].....	33
Tabelle 3:	Einteilung der wichtigsten CVD-Prozesse .....	38
Tabelle 4:	Angaben zum verwendeten Kohlenstofffasergewebe der Firma R&G Faserverbundwerkstoffe.....	50
Tabelle 5:	Matrixpolymere .....	51
Tabelle 6:	Temperatur-Zeit-Profil zur Vernetzung des Laminats aus dem CE-Harz.....	52
Tabelle 7:	Temperatur-Zeit-Profil zur Vernetzung der Lamine aus den PF-Harzen.....	52
Tabelle 8:	Temperatur-Zeit-Profil zur Pyrolyse des CFK-Verbundes aus dem CE-Harz .....	53
Tabelle 9:	Temperatur-Zeit-Profil zur Pyrolyse der CFK-Verbunde aus den PF-Harzen .....	53
Tabelle 10:	Angaben zum verwendeten SiC-Fasergarn [Ube].....	60
Tabelle 11:	Angaben zu den verwendeten gasförmigen Precursoren für die Schichtabscheidung.....	61
Tabelle 12:	Prozessparameter zur Herstellung der BN <sub>x</sub> - und SiN <sub>x</sub> -Schichten .....	62

# 1 Einleitung

Die Einsatzgrenze metallischer Werkstoffe ist bei hohen Temperaturen schnell erreicht. Eine Alternative stellen keramische Werkstoffe dar. Sie zeichnen sich neben der hohen Temperaturbeständigkeit durch eine niedrige Dichte, eine hohe Steifigkeit und eine gute Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit aus. Nachteilig bei keramischen Werkstoffen ist, dass sie spröde sind und schlagartig versagen. Daher sind sie für den Einsatz in mechanisch belasteten Komponenten nur bedingt geeignet.

Durch eine Faserverstärkung ist es möglich, die Eigenschaften des keramischen Werkstoffes zu optimieren. Die in der Keramik eingelagerten Fasern behindern bzw. stoppen die sich ausbreitenden Risse (Riss-Stopp-Mechanismen). Die Bruchzähigkeit und Schadenstoleranz wird dadurch im Vergleich zur monolithischen Keramik deutlich verbessert. Das somit generierte Eigenschaftsprofil macht diese Werkstoffgruppe für viele Anwendungsgebiete, wie z. B. der Einsatz in Brems scheiben oder Triebwerken, attraktiv.

Die faserverstärkten Keramiken werden prinzipiell in oxidische und nichtoxidische eingeteilt. Bei den nichtoxidischen faserverstärkten Keramiken haben neben den rein kohlenstoffbasierten (C/C) insbesondere die siliciumcarbidgebasierten (C/C-SiC, C/SiC, SiC/SiC) faserverstärkten Keramiken marktrelevante Bedeutung erlangt.

Das Flüssigsiliciumverfahren (Liquid Silicon Infiltration – LSI) ist ein Verfahren, um siliciumcarbidgebasierte faserverstärkte Keramiken kosteneffizient herzustellen [Kre01]. Das Verfahren ist komplex und beruht auf einem dreistufigen Prozess. Im ersten Fertigungsschritt wird aus den Verstärkungsfasern und einem Matrixpolymer ein faserverstärkter Kunststoff hergestellt. Die Polymermatrix wird im zweiten Fertigungsschritt durch Pyrolyse in Kohlenstoff konvertiert. Der dritte Fertigungsschritt beinhaltet die Infiltration mit flüssigem Silicium. Durch Reaktion mit dem Kohlenstoff wird Siliciumcarbidgebildet [Hei03].

Je nach spezifischer Anwendung ist eine anforderungsgerechte Auslegung des keramischen Verbundwerkstoffes unumgänglich. Eingestellt werden kann dies durch die Wahl der Ausgangsmaterialien, des Laminataufbaus sowie des Fertigungsverfahrens und der Prozessparameter. Dadurch ist es möglich die Mikrostruktur und somit die resultierenden Eigenschaften der faserverstärkten Keramik gezielt zu steuern.

Die Arbeit liefert einen Beitrag, bei siliciumcarbidgebasierten faserverstärkten Keramiken auf Basis des Flüssigsiliciumverfahrens die Matrix durch verschiedene Matrixpolymere (Matrixdesign) sowie das Faser/Matrix-Interface durch das Aufbringen von Faserbeschichtungen mittels chemischer Gasphasenabscheidung (Interfacedesign) definiert zu gestalten.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im Kapitel 2 wird eine Übersicht über die Grundlagen der Faserverstärkung bei keramischen Verbundwerkstoffen, über siliciumcarbidgebasierte faserverstärkte Keramiken sowie über das Flüssigsiliciumverfahren gegeben. Weiterhin wird der Stand der Forschung zur Faser/Matrix-Interfaceanpassung mittels Faserbeschichtungen auf Basis der chemischen Gasphasenabscheidung dargelegt. Anschließend wird im Kapitel 3 die Zielstellung unter Einbeziehung

---

der dargestellten Grundlagen präzisiert. Kapitel 4 beschreibt die methodische Versuchsdurchführung für die Herstellung und Charakterisierung der Verbundwerkstoffe und Faserschichten. Im Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Arbeit dargestellt und diskutiert. Es wird der Einfluss des Matrixpolymers beim Flüssigsilicierverfahren betrachtet und die Ergebnisse der Faserbeschichtung werden aufgezeigt. Die Schlussfolgerungen zu den Ergebnissen werden im Kapitel 6 gezogen. Kapitel 7 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen.

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Grundlagen der Faserverstärkung bei keramischen Verbundwerkstoffen

#### 2.1.1 Definition

Faserverstärkte Keramiken gehören zur Gruppe der Verbundwerkstoffe. In Nestler [Nes12] werden Verbundwerkstoffe als Werkstoffe definiert, die makroskopisch homogen sind und aus mindestens zwei Werkstoffkomponenten aufgebaut sind. Der Matrixwerkstoff wird dabei durch mindestens eine Werkstoffkomponente verstärkt. Die Verbundwerkstoffe können nach Art der Matrix (Polymer, Metall, Keramik) eingeteilt werden, wobei die keramischen Verbundwerkstoffe auch als Ceramic Matrix Composites (CMCs) bezeichnet werden. Die Verstärkung der Matrix kann in Form von Partikeln, Whiskern, Platelets, Kurz-, Lang- und Endlosfasern erfolgen. Die Verstärkung mit Endlosfasern wird dabei für höchste Beanspruchungen genutzt, da hierbei eine effektive Ausnutzung der zugrunde liegenden Verstärkungsmechanismen gegeben ist. Daher soll nachfolgend detailliert auf das Verstärkungskonzept für endlosfaserverstärkte Keramiken eingegangen werden.

#### 2.1.2 Verstärkungsziel

Monolithische Keramiken besitzen eine hohe Temperaturbeständigkeit, einen hohen Elastizitätsmodul (E-Modul), eine niedrige Dichte und eine gute Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien. Der größte Nachteil der Keramiken ist die Sprödebrüchanfälligkeit. Diese resultiert daraus, dass die Monolithkeramiken herstellungsbedingt Defekte, wie z. B. Poren oder Risse, aufweisen. Durch äußere Belastung des Werkstoffes wird der Kraftfluss an den Defekten gestört und es kommt lokal zur Spannungsüberhöhung. Rissfortschritt findet an den Defekten mit der kleinsten Versagensspannung statt und das Bauteil versagt schlagartig und spröde [Rös06]. Das Hauptziel der Verstärkung bei keramischen Verbundwerkstoffen liegt in der Erhöhung der Bruchzähigkeit [Cha03], [Cho93], [Mat99], [Mir01], [Xia94].

Um der Ausbreitung des Risses im Werkstoff einen Widerstand entgegenzusetzen, muss zusätzlich Energie dissipiert werden. Bei duktilen Werkstoffen wird dies durch eine lokale plastische Verformung und somit Verfestigung an der Risspitze erzielt. Bei keramischen Verbundwerkstoffen werden durch das Einbringen der Verstärkungskomponenten zusätzliche mikrostrukturelle Mechanismen (Riss-Stopp-Mechanismen) verwirklicht, welche aufgrund Energie verbrauchender Prozesse die Rissausbreitung erschweren. Für faserverstärkte Keramiken sind dabei die Mechanismen Mikrorissbildung, Rissablenkung und -verzweigung, Rissüberbrückung und Faser-Pull-Out zu nennen [Eva90], [Rös06], [War92], [Xia94].

Neben der Erhöhung der Bruchzähigkeit werden bei faserverstärkten Keramiken weitere Ziele, wie die Verbesserung der Festigkeit [Cho93], [Mat99], [Mir01], [Xia94], die Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit [Low06], [Mir01] sowie die Anpassung des Ausdehnungsverhalten [Kre03], angestrebt.

### 2.1.3 Weak Interface Composites (WICs) und Weak Matrix Composites (WMCs)

#### Modell von He und Hutchinson zur Rissablenkung am Faser/Matrix-Interface

Die bei Belastung eintretende Rissentstehung und -fortpflanzung erfolgt bei faserverstärkten Keramiken generell in der Matrix. Der Grund hierfür ist, dass die Fasern im Vergleich zur Matrix eine höhere mechanische Belastung und Dehnung ertragen können. Zudem weist die Matrix oft Defekte auf, welche die Ursache für die Rissinitiierung darstellen. Damit die energie-dissipativen Mechanismen wirksam werden können, müssen die Fasern bei der Rissausbreitung weitestgehend intakt bleiben und der Riss am Faser/Matrix-Interface abgelenkt werden.

In der Literatur [Cha03], [Koc08a], [Kun01], [Maz90], [Sal07] wird häufig das Modell nach He und Hutchinson [He89] zur Betrachtung der Rissausbreitung am Faser/Matrix-Interface verwendet. Dabei wird mit Hilfe der Bruchmechanik die Rissablenkung an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien aufgezeigt. Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird hierfür die Grenz-kurve für das Verhältnis der spezifischen Bruchenergie der Grenzfläche  $\mathcal{G}_g$  zur spezifischen Bruchenergie der Faser  $\mathcal{G}_f$  über den Versatz der E-Module  $(E_f - E_m)/(E_f + E_m)$  von Faser  $E_f$  und Matrix  $E_m$  aufgetragen. Das Verhältnis  $\mathcal{G}_g/\mathcal{G}_f$  steht mit der Faser/Matrix-Bindung (FMB) indirekt in Bezug. Oberhalb der Grenzkurve wird der Riss am Faser/Matrix-Interface nicht abgelenkt und durchdringt somit die Faser. Der Verbundwerkstoff versagt spröde. Unterhalb der Grenzkurve findet Rissablenkung statt.

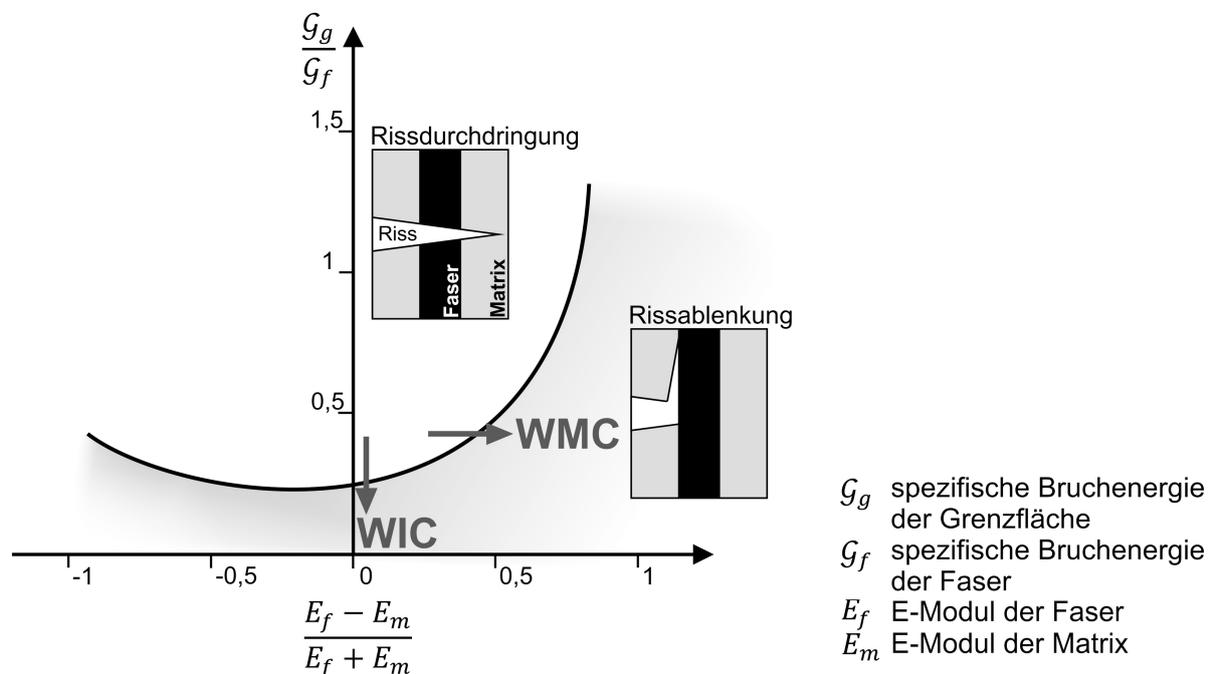


Abbildung 1: Modell zur Rissablenkung an der Faser/Matrix-Grenzfläche nach He und Hutchinson in Anlehnung an [Cha03], [He89], [Koc08b]

Aus Abbildung 1 wird ersichtlich, dass die Faser-, Matrix- und Interfaceeigenschaften genau aufeinander abgestimmt werden müssen, um optimale mechanische Eigenschaften des Ver-

bundwerkstoffes zu erzielen. Generell werden bei der Entwicklung von faserverstärkten Keramiken zwei Konzepte verfolgt. Die Einteilung erfolgt dabei durch die schwache Komponente im Verbundwerkstoff, welche für die Rissablenkung verantwortlich ist. Es wird zwischen den Weak Interface Composites (WICs) und den Weak Matrix Composites (WMCs) unterschieden [Koc05], [Koc06], [Koc08a], [Koc08b]. Bei den WICs wird Rissablenkung durch ein gezieltes Herabsetzen der Faser/Matrix-Bindung erzeugt. Das Verhältnis  $G_g/G_f$  wird reduziert und es kommt zu einer Verschiebung unterhalb der Grenzkurve (Abbildung 1). Dies kann z. B. durch eine Modifikation der Faseroberfläche oder durch Aufbringung einer Faserbeschichtung erreicht werden. Bei den WMCs wird die Matrixsteifigkeit in Bezug zur Fasersteifigkeit herabgesetzt. Der Versatz  $(E_f - E_m)/(E_f + E_m)$  vergrößert sich und im Diagramm tritt eine Verschiebung nach rechts ein (Abbildung 1). Dadurch wird eine höhere Faser/Matrix-Bindung zulässig, ohne dass ein Sprödbruch erfolgt.

### WIC (Weak Interface Composite)

In Abbildung 2 ist das Konzept der WICs veranschaulicht. Der Matrixriss trifft auf das Faser/Matrix-Interface und wird dort abgelenkt. Dabei kommt es zur lokalen Enthaftung am Interface (Debonding) und der Riss passiert die unversehrte Faser. Die Fasern nehmen durch reibungsbedingte Schubspannungen am Faser/Matrix-Interface die Last auf und überbrücken den immer größer werdenden Riss. Wenn die Zugfestigkeit der jeweiligen Faser erreicht ist, kommt es zum Faserbruch. Die Versagensebene der Faser wird durch Schwachstellen innerhalb der Faser bestimmt. Aufgrund der statistischen Verteilung liegen diese nicht zwangsweise in der Rissebene. Bei weiterer Rissöffnung werden die gebrochenen Fasern entgegen der Grenzflächenreibung aus der Matrix herausgezogen (Faser-Pull-Out). Durch diese wirkenden Mechanismen wird die Rissenergie dissipiert und ein pseudo-duktiler Verhalten des Verbundwerkstoffes ist das Resultat. Die Bruchfläche ist durch herausstehende Fasern gekennzeichnet [Cho93], [Eva90], [Kun01], [Sch03].

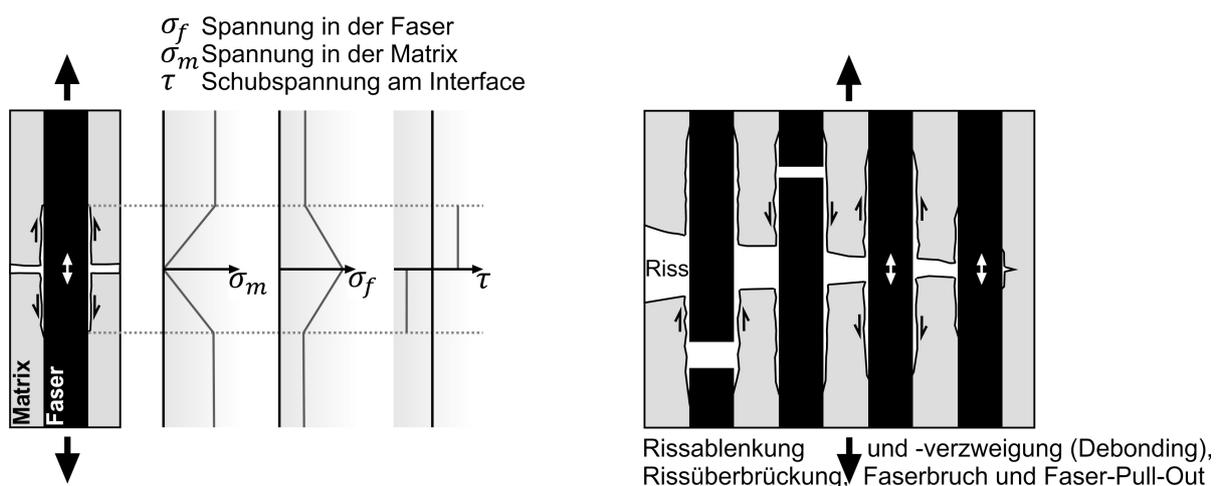


Abbildung 2: Konzept der Weak Interface Composites; links: bei Debonding vorliegende Spannung in der Matrix, Spannung in der Faser und Schubspannung am Interface in Anlehnung an [Cho93]; rechts: Versagensverhalten in Anlehnung an [Eva90], [Eva94], [Zok01]

Den WICs werden Verbundwerkstoffe mit einer dichten Matrix, die eine ausreichend hohe Festigkeit und Steifigkeit besitzt, zugeordnet. Typische Vertreter sind über die chemische Gasphaseninfiltration (CVI) hergestellte Verbundwerkstoffe mit SiC-Matrix oder über den direkten Oxidationsprozess (DIMOX) gewonnene Verbundwerkstoffe mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix [Koc05], [Koc08a].

### WMC (Weak Matrix Composite)

Die Matrix besitzt im Vergleich zu den Fasern eine geringere Festigkeit und Steifigkeit. Dies ist vor allem bei porösen Matrixwerkstoffen der Fall. In Abbildung 3 wird das Versagensverhalten von WMCs nach Zok [Zok01] veranschaulicht. Bei Belastung des Verbundwerkstoffes entstehen Mikrorisse in der Matrix, die stark delokalisiert vorliegen. Auch bei hoher Faser/Matrix-Bindung können die Mikrorisse nicht in die hochsteifen Fasern eindringen. Unter steigender Belastung kommt es zum lokalen Faserbruch an der jeweiligen Faserschwachstelle. Die Last wird nun hauptsächlich durch die intakten Fasern getragen. Die lokalen Faserbrüche vereinigen sich zu einem Faserbündelbruch, bevor bei zunehmender Belastung der Verbundwerkstoff vollständig versagt. Idealerweise weisen die Bruchflächen ebene Fasern auf, da die poröse Matrix zwischen den Fasern durch die Belastung herausgebrochen ist [Gaa10], [Koc05], [Koc08a], [Koc08b], [Men03], [Zok01].

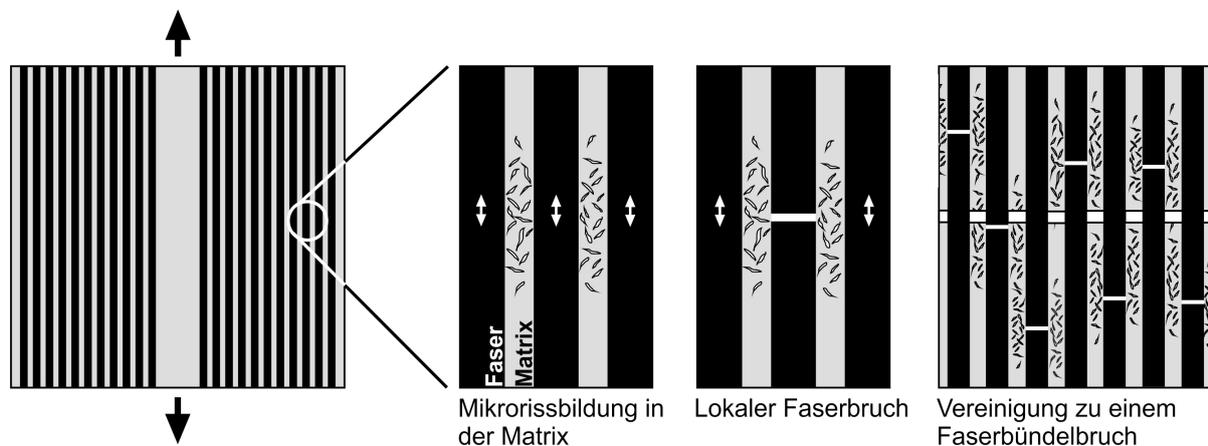


Abbildung 3: Konzept der Weak Matrix Composites und deren Versagensverhalten in Anlehnung an Zok [Zok01]

Tu [Tu96] beschreibt ein Konzept für einen schadenstoleranten Verbundwerkstoff mit hoher Faser/Matrix-Bindung, wobei das Versagen unkorreliert in einzelnen Faserbündeln eintritt. Im Verbundwerkstoff sind die einzelnen Faserbündel von Matrixbereichen abgegrenzt. Beim Versagen des Bündels wird der Riss innerhalb dieser Matrixbereiche abgelenkt und es entsteht ein „H“-förmiger Riss (Abbildung 4). Die Rissablenkung wird durch eine poröse Matrix, die zudem Druckeigenspannungen aufweist, erzielt. Ein Versagen des kompletten Verbundwerkstoffes tritt erst ein, wenn sich die einzelnen „H“-förmigen Risse vereinigen.

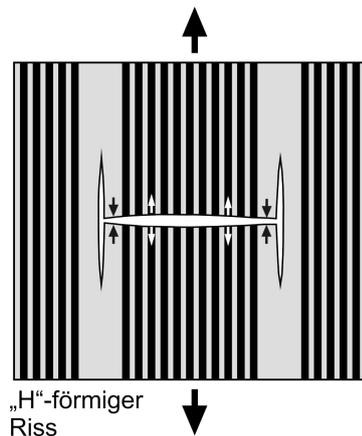


Abbildung 4: Bildung eines „H“-förmigen Risses in Anlehnung an Tu [Tu96]

Der Gruppe der WMCs werden Vertreter zugeordnet, die herstellungsbedingt eine hohe Restporosität aufweisen und deren Matrix eine niedrige Steifigkeit im Vergleich zur Faser besitzt. Die kohlenstofffaserverstärkten Kohlenstoffe (C/C) aber auch einige oxidfaserverstärkten Oxide, welche über ein Schlickerverfahren hergestellt werden, gehören zu dieser Gruppe [Koc05], [Koc08a].

Endlosfaserverstärkte Keramiken weisen häufig Merkmale von beiden Konzepten, den WICs und den WMCs, auf. Dies hängt von den eingesetzten Ausgangswerkstoffen und vom Herstellungsprozess ab. Die meisten endlosfaserverstärkten Keramiken lassen sich daher zwischen den beiden Konzepten einordnen. Beispielsweise können Matrices, die über die Polymerinfiltration und Pyrolyse erzeugt werden, je nach Anzahl der Infiltrationsschritte sehr porös oder sehr dicht eingestellt werden [Koc08a], [Koc08b].

### Mechanisches Verhalten

Die WICs und WMCs besitzen ein unterschiedliches mechanisches Verhalten. Nach Lamon [Lam01] lässt sich das mechanische Verhalten für endlosfaserverstärkte Keramiken prinzipiell in zwei Fälle einteilen, in das schadensunempfindliche und das schadensempfindliche Verhalten. Diese Einteilung ist auf das Konzept der WMCs und WICs übertragbar. In Abbildung 5 ist schematisch das mechanische Verhalten für einen unidirektionalen (UD)-Verbundes mit schadensunempfindlichem und schadensempfindlichem Verhalten dargestellt.

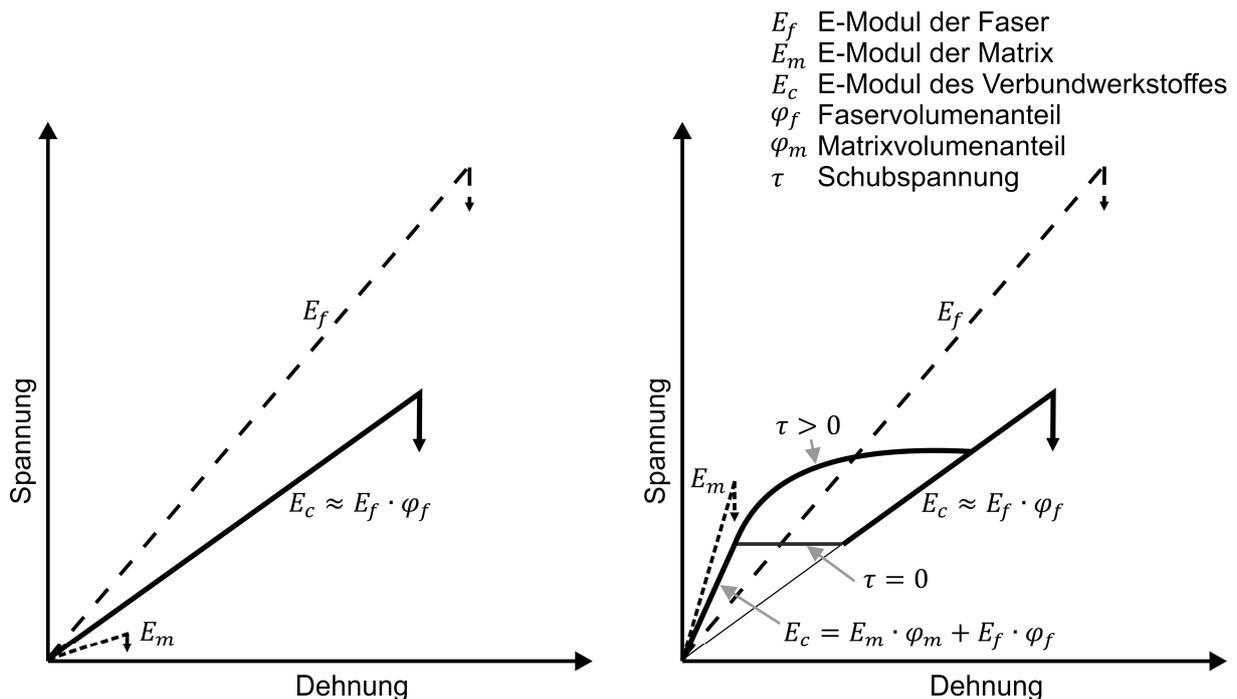


Abbildung 5: Schematische Darstellung des mechanischen Verhaltens eines UD-Verbundes; links: schadensunempfindliches Verhalten (WMC); rechts: schadensempfindliches Verhalten (WIC) in Anlehnung an [Lam01]

Beim schadensunempfindlichen Verhalten (WMC) besitzt die Matrix einen wesentlich niedrigeren E-Modul und eine niedrigere Festigkeit als die Faser, wodurch die Matrix kaum Lastanteile übernehmen kann. Aus diesem Grund wird das mechanische Verhalten vorwiegend durch die Eigenschaften der Fasern geprägt. Risse, die bei einer Belastung in der Matrix entstehen, wirken sich kaum auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes aus. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm liegt daher ein lineares Verhalten bis zum Versagen vor. Der E-Modul des Verbundwerkstoffes  $E_c$  kann wie folgt angenommen werden:

$$E_c \approx E_f \cdot \varphi_f \quad (1)$$

Dabei sind  $E_f$  der E-Modul der Faser und  $\varphi_f$  der Faservolumenanteil.

Beim schadensempfindlichen Verhalten (WIC) besitzt die Matrix einen größeren E-Modul als die Faser und kann dadurch Lastanteile übernehmen. Der E-Modul des Verbundwerkstoffes  $E_c$  ergibt sich hierbei zu:

$$E_c = E_m \cdot \varphi_m + E_f \cdot \varphi_f \quad (2)$$

Dabei ist  $E_m$  der E-Modul der Matrix und  $\varphi_m$  der Matrixvolumenanteil. Bei einer kritischen Last entstehen Matrixrisse, welche entsprechend am Faser/Matrix-Interface abgelenkt werden. Die Spannung wird zwischen Matrix und Faser über reibungsbedingte Schubspannungen  $\tau$  in der Grenzfläche umverteilt. In der Spannungs-Dehnungs-Kurve entsteht dadurch ein nichtlinearer Bereich, welcher ein pseudo-duktiles Werkstoffverhalten kennzeichnet. Wenn die Matrix bei entsprechend hoher Rissanzahl keine Last mehr aufnehmen kann, ergibt sich der E-Modul des Verbundwerkstoffes  $E_c$  nach Gleichung (1). Bei diesem Schadensverhalten besitzt die

Rissentstehung in der Matrix einen wesentlich höheren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes.

Es kann zusammengefasst werden, dass das mechanische Verhalten der WMCs stark durch die Fasereigenschaften, die Faserorientierungen im Verbundwerkstoff und die Richtung der angreifenden Last bestimmt wird. Nur die in Belastungsrichtung liegenden Fasern können die Last aufnehmen. Bei Belastung außerhalb der Faserrichtung wird eine deutlich niedrigere Festigkeit und Steifigkeit erzielt. Dahingegen werden die mechanischen Eigenschaften der WICs stark von den Eigenschaften der Matrix dominiert. Charakteristisch ist, dass selbst bei einem Faserlagenaufbau, der eine starke Faservorzugsorientierung im Verbund besitzt, nahezu eine Richtungsunabhängigkeit der mechanischen Kennwerte vorliegt [Koc05], [Koc08a].

#### **2.1.4 Art der Faserverstärkung**

Die Einteilung der Art der Faserverstärkung basiert einerseits auf der Faserlänge [Sch07a], wie nachfolgend dargestellt:

- kurzfaserverstärkt (0,1 – 1 mm)
- langfaserverstärkt (1 – 50 mm)
- endlosfaserverstärkt (> 50 mm)

Andererseits erfolgt bei der Endlosfaserverstärkung die Einteilung an Hand des zugrunde liegenden textilen Halbzeugs. Monofile und Multifilamentgarne weisen eine eindimensionale Geometrie (1D) auf. Sie werden den Garnen zugeordnet, die nach DIN 60900-1 [Nor88] alle linienförmigen textilen Gebilde umfassen. Die direkte Verarbeitung der Garne erfolgt mittels Verfahren, wie z. B. der Faserwickeltechnik, der Pultrusion sowie der Prepregtechnologie. Um die Garne für andere Fertigungsverfahren handhabbar zu machen, werden sie zu textilen Gebilden mit zwei- (2D) oder dreidimensionaler Geometrie (3D) weiterverarbeitet. Es wird zwischen den textilen Flächengebilden und räumlichen Textilkonstruktionen unterschieden. Der Automatisierungsgrad bei der Fertigung des Verbundwerkstoffes wird unter Verwendung dieser textilen Gebilde erhöht. Außerdem wird durch die Textiltechnik teilweise auch die Möglichkeit einer endkonturnahen Fertigung gegeben. Ein Nachteil der textilen Gebilde liegt darin, dass je nach Textilkonstruktion oftmals Faserkrümmungen (Ondulationen) vorhanden sind. Eine optimale Lasteinleitung in die Fasern ist aber nur möglich, wenn die Fasern zur Belastungsrichtung orientiert sind. Dies ist durch die Ondulationen nicht gegeben. Daher ist eine gestreckte Ausrichtung der Fasern im textilen Gebilde bevorzugt [Che11], [Nei14], [Cho92], [Mic90]. In Abbildung 6 sind grundlegende textile Flächengebilde mit der Faseranordnung in der Ebene zusammengefasst.

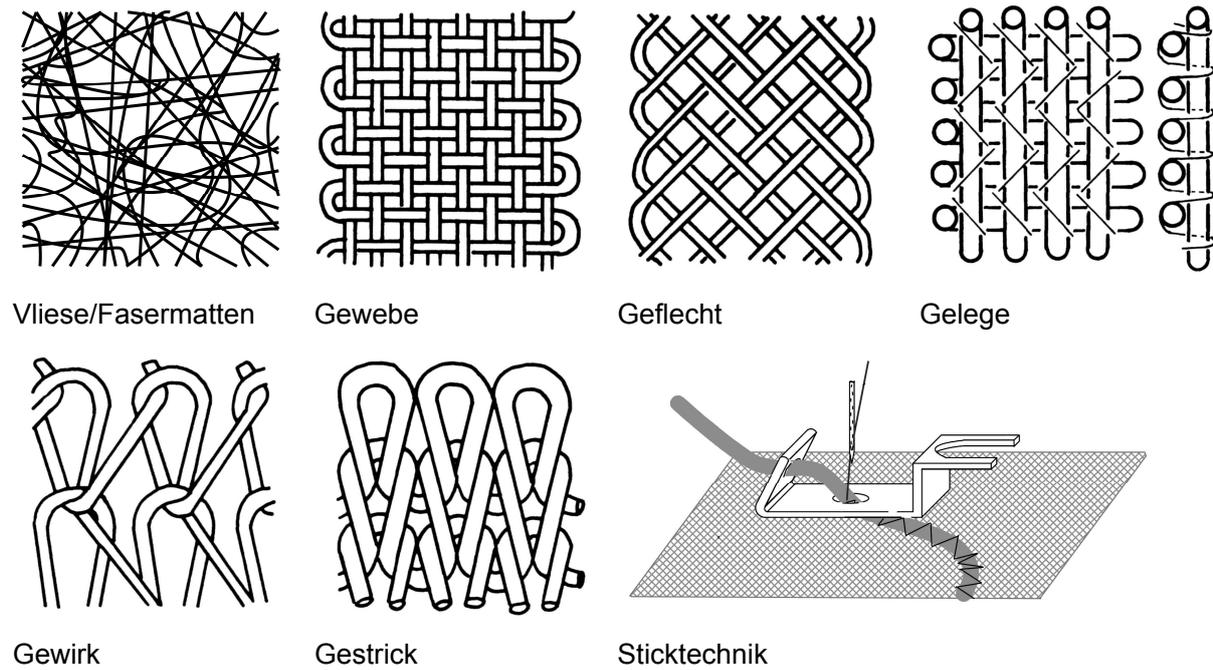


Abbildung 6: Textile Flächengebilde [Mat00], [Mic90]

## 2.2 Siliciumcarbid

Siliciumcarbid stellt eine stöchiometrische Verbindung aus Silicium und Kohlenstoff dar (Abbildung 7) und besitzt einen inkongruenten Schmelzpunkt (Zersetzung).

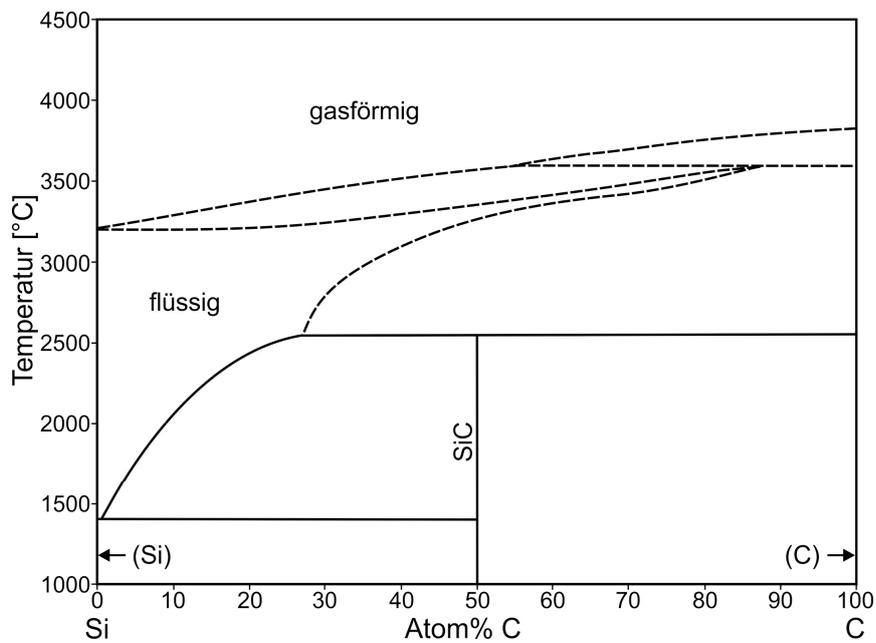


Abbildung 7: Si-C-Phasendiagramm in Anlehnung an [Ole84]

Siliciumcarbid kristallisiert in verschiedenen Polytypen, wobei sich die Polytypen aus der unterschiedlichen Stapelung von schichtartigen Struktureinheiten ergeben. Durch die tetraedrische Koordination der Kohlenstoff- mit den Siliciumatomen ist als schichtartige Struktureinheit beim Siliciumcarbid eine Doppellebene aus Silicium- und Kohlenstoffatomen festgelegt. Es sind prinzipiell zwei kristallographische Anordnungen der Doppellebenen bei der Stapelung möglich. Eine Anordnung auf Lücke ergibt die kubische Stapelfolge. Die deckungsgleiche Anordnung resultiert in einer hexagonalen Stapelfolge. Durch Variation dieser Stapelfolgen werden die verschiedenen Polytypen mit hexagonalen, kubischen oder rhomboedrischen Gittern gebildet. In Abbildung 8 sind die wichtigsten Polytypen beim Siliciumcarbid dargestellt. Zur Beschreibung der Stapelfolge werden die drei möglichen Lagen der Doppellebenen mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichnet. Die Stapelfolge AB ergibt den rein hexagonalen Typ, welcher eine Wurtzit-Struktur aufweist. Nach der Ramsdellschen Nomenklatur [Ram47] wird der Polytyp als 2H-SiC bezeichnet. Die Stapelfolge ABC liefert den rein kubischen Typ (3C-SiC) mit einer Zinkblenden-Struktur. Andere Stapelfolgen ergeben weitere Polytypen, wobei über 200 verschiedene bekannt sind. Neben dem hexagonalen und kubischen Gitter ist auch die Bildung eines rhomboedrischen Gitters möglich, wie es beispielsweise das 15R-SiC besitzt. Die hexagonalen und rhomboedrischen Polytypen werden mit der Bezeichnung  $\alpha$ -SiC zusammengefasst. Der kubische Polytyp wird als  $\beta$ -SiC bezeichnet. Häufig wird beobachtet, dass  $\beta$ -SiC ab ca. 2100 °C in  $\alpha$ -SiC transformiert. Daher wird  $\beta$ -SiC oftmals als Tieftemperaturmodifikation und  $\alpha$ -SiC als Hochtemperaturmodifikation bezeichnet. Diese Einteilung ist jedoch fraglich, da die Entstehung der Polytypen weniger von den thermischen Zustandsparametern abhängt, sondern vielmehr von den vorliegenden Randbedingungen der SiC-Bildung. Die physikalischen Eigenschaften der Polytypen unterscheiden sich nur wenig, da sich die Polytypen durch eine verschiedene Stapelfolge ergeben und die Zusammensetzung somit nicht variiert. Aus diesem Grund werden sowohl  $\alpha$ -SiC als auch  $\beta$ -SiC in der Praxis eingesetzt [Bis04], [Bri08], [Dau03], [Häb06], [Püs06], [Sal07].

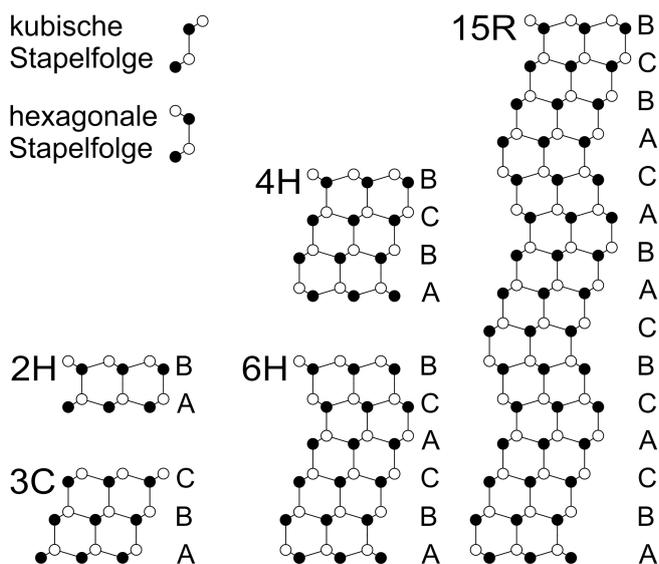


Abbildung 8: Wichtige Polytypen (2H, 3C, 4H, 6H, 15R) des Siliciumcarbids (schwarze Punkte: Kohlenstoffatome; weiße Punkte: Siliciumatome) in Anlehnung an [Dau03], [Püs06]

Durch sein hervorragendes Eigenschaftsprofil gehört der Werkstoff Siliciumcarbid zu den wichtigsten Nichtoxidkeramiken. Der Werkstoff weist eine hohe Korrosions- und Verschleißbeständigkeit auf. Weiterhin besitzt Siliciumcarbid eine hohe Festigkeit, eine hohe Härte, eine hohe Wärmeleitfähigkeit sowie eine hohe Temperaturbeständigkeit. Durch seine geringe Dichte ist der Werkstoff für Leichtbauanwendungen interessant [Fuc74], [Kol04].

Großtechnisch wird Siliciumcarbid über den Acheson-Prozess durch eine carbothermische Reduktion aus Quarzsand und Petrolkoks bei Temperaturen von 2000 bis 2400 °C gewonnen. Entsprechend der Verarbeitung sind bei der Monolithkeramik verschiedene Varianten, wie z. B. siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid (SiSiC), rekristallisiertes Siliciumcarbid (RSiC) oder heißisostatisch gepresstes Siliciumcarbid (HIPSiC), verfügbar [Sal07].

## 2.3 Siliciumcarbidbasierte faserverstärkte Keramik

### 2.3.1 Einteilung

Die Einteilung der siliciumcarbidbasierten faserverstärkten Keramiken erfolgt an Hand der Faser- sowie Matrixzusammensetzung. Als Verstärkungsfasern werden hauptsächlich Kohlenstofffasern sowie siliciumcarbidbasierte Fasern eingesetzt. Die Matrix besteht entweder vorwiegend aus Kohlenstoff und Siliciumcarbid (Dualphasenmatrix) oder aus größtenteils Siliciumcarbid. Folgende Verbundwerkstoffvarianten sind häufig:

- C/C-SiC
- C/SiC
- SiC/SiC

### 2.3.2 Eigenschaften

Die Eigenschaften der siliciumcarbidbasierten faserverstärkten Keramiken können durch die Verstärkungsfasern, durch die Faserlänge, durch die Faseranordnung sowie durch den Faser-volumenanteil im Verbundwerkstoff, durch die Anpassung des Faser/Matrix-Interface und durch das Herstellungsverfahren dem jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden.

Im Allgemeinen zeichnet sich diese Werkstoffgruppe durch folgende Eigenschaften aus [Chr02], [Gör03], [Hei03]:

- geringe Dichte
- sehr gute Hochtemperaturstabilität
- hohe Wärmeleitfähigkeit
- geringer Ausdehnungskoeffizient
- ausgezeichnete Thermoschockbeständigkeit
- gute tribologische Eigenschaften und Verschleißbeständigkeit
- sehr gute thermomechanische Eigenschaften
- mäßige bis gute Oxidationsstabilität

### **2.3.3 Anwendungen**

Ein wesentliches Einsatzgebiet von siliciumcarbidbasierten faserverstärkten Keramiken liegt in der Raumfahrtindustrie. Sie werden zum Beispiel als Hitzeschutzsystem für Raumgleiter beim Wiedereintritt oder als Expansionsdüsen für Raumfahrtantriebe genutzt. Weiterhin ist die Werkstoffgruppe für den Einsatz in Flugzeugtriebwerken oder in stationären Gasturbinen in thermisch hoch aber mechanisch gering belasteten Bauteilen, wie z. B. der Brennkammer, interessant. Aufgrund der guten Friktions- und Verschleißigenschaften wird der Werkstoff für Scheibenbremsen verwendet. Ausdehnungsarme Bauteile können durch gezielte Kombination von Verstärkung und Matrix hergestellt werden. Diese finden zum Beispiel in Teleskopen und Kalibrierkörpern Anwendung [Deu14], [Kre00a], [Kre03], [Kre04], [Kre05], [Nas04a], [Ros07], [Spe03].

## **2.4 Verbundwerkstoffherstellung über das Flüssigsilicierverfahren**

### **2.4.1 Verfahrenseinordnung**

Die Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe ist prinzipiell über viele Methoden möglich. Allerdings sind nur wenige Herstellungsmethoden für eine industrielle Fertigung geeignet. Eine deutliche Abgrenzung der Herstellungsmethoden ist zum Teil schwierig, da auch Verfahrenskombinationen genutzt werden. Eine grobe Einteilung der Herstellungsmethoden kann an Hand des Aggregatzustandes der matrixbildenden Komponente erfolgen (Abbildung 9). Weitere Ausgangskomponenten, welche nicht am Matrixbildungsprozess beteiligt sind, werden hierbei nicht berücksichtigt [Rod09].

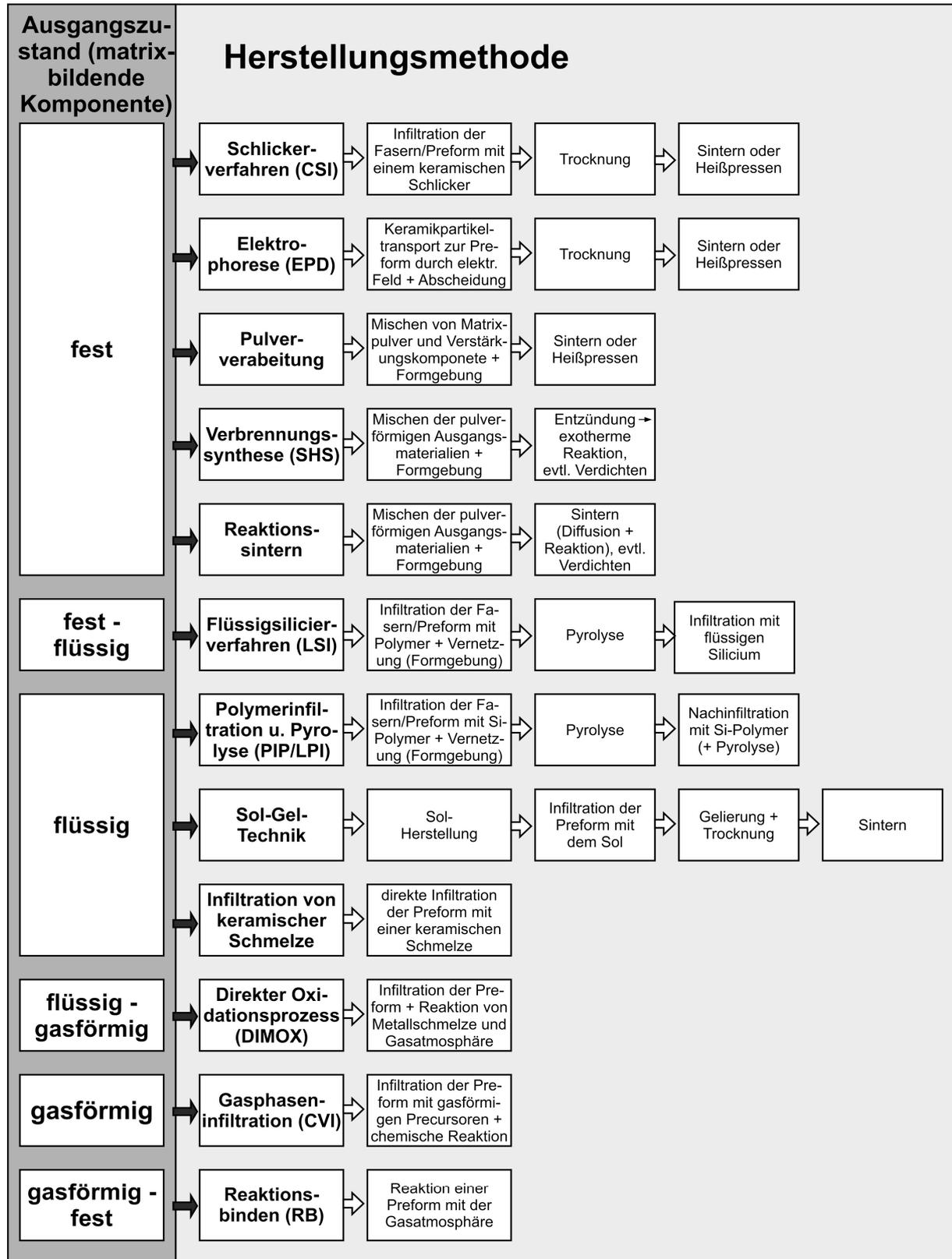


Abbildung 9: Übersicht verschiedener Herstellungsmethoden für keramische Verbundwerkstoffe [Rod09]

Siliciumcarbidbasierte faserverstärkte Keramiken können prinzipiell über mehrere Prozessrouten hergestellt werden [Nas04a]:

- Flüssigsilicierverfahren (Liquid Silicon Infiltration – LSI)
- chemische Gasphaseninfiltration (Chemical Vapour Infiltration – CVI)
- Polymerinfiltration und Pyrolyse (Polymer Infiltration and Pyrolysis – PIP oder Liquid Polymer Infiltration – LPI)
- Keramischlickerverfahren (Ceramic Slurry Infiltration – CSI)
- Verfahrenskombinationen

Beim Flüssigsilicierverfahren (LSI) reagiert das flüssige Silicium mit dem festen Kohlenstoff zu Siliciumcarbid und ist somit einer flüssig-fest-Reaktion zuzuordnen. Zum Teil wird für das Verfahren auch der Begriff Melt Infiltration (MI) oder Reactive Melt Infiltration (RMI) verwendet [Hei08], [Nas04a].

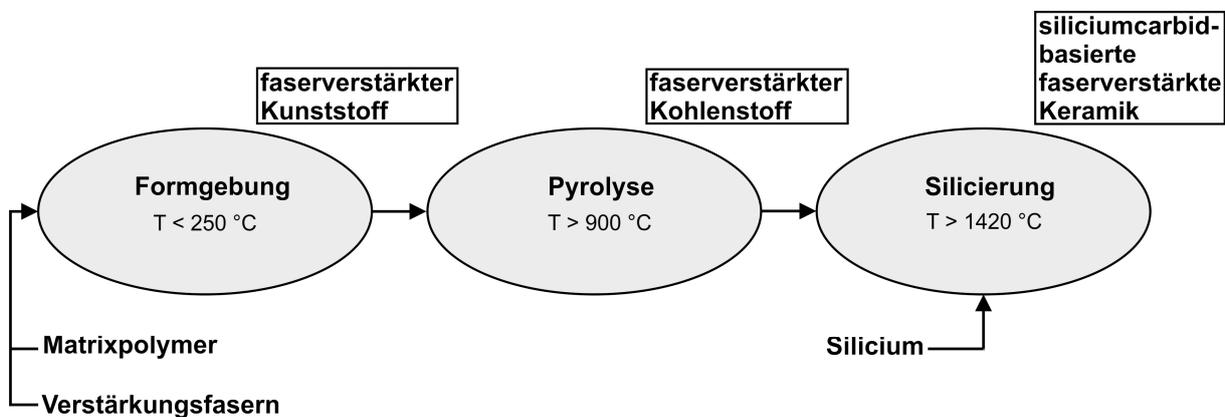


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Flüssigsilicierverfahrens in Anlehnung an [Hei03]

Das Flüssigsilicierverfahren (LSI) zeichnet sich durch einen dreistufigen Prozess aus (Abbildung 10). Im Formgebungsschritt wird ein faserverstärkter Kunststoff aus einem Polymer mit hoher Kohlenstoffausbeute und einem Fasergerüst hergestellt. Im anschließenden Pyrolyseschritt wird das Matrixpolymer thermisch zu Kohlenstoff umgesetzt. Durch den heterogenen Matrixvolumenschwund bildet sich Porosität aus. Das Ergebnis des zweiten Fertigungsschrittes ist ein poröser faserverstärkter Kohlenstoff. Der dritte Fertigungsschritt beinhaltet die Infiltration mit flüssigem Silicium (Silicierung). Durch Reaktion mit dem Kohlenstoff wird Siliciumcarbid gebildet. Das Endprodukt ist eine siliciumcarbidbasierte faserverstärkte Keramik. Die Matrix weist eine variierende Zusammensetzung aus Restkohlenstoff, Siliciumcarbid und nichtumgesetzten Silicium auf [Hei03].

Bei der chemischen Gasphaseninfiltration (CVI) liegen die Precursoren für die Matrixbildung gasförmig vor. Eine Preform wird im Reaktor erwärmt und mit dem Precursor infiltriert. Die Matrix wird durch eine chemische Reaktion gebildet. Zur SiC-Erzeugung wird beispielsweise Methyltrichlorsilan verwendet [Leu03], [Nas04a], [Nas89].

Bei der Polymerinfiltration und Pyrolyse (LPI) ist die matrixbildende Komponente flüssig. Als Precursoren kommen siliciumorganische Polymere, wie Polysilane, Polycarbosilane, Poly-

silazane oder Polysiloxane, zum Einsatz. Im Formgebungsschritt werden die Verstärkungsfasern mit den Polymeren infiltriert und die Polymere werden entsprechend vernetzt. Durch die anschließende Pyrolyse werden die Polymere keramisiert. Dies ist mit einem starken Matrixvolumenschumpf und Porositätsentstehung verbunden. Somit sind mehrere Nachinfiltrationen immer kombiniert mit einem Pyrolyseschritt notwendig, um eine dichte Matrix zu erzeugen. Oftmals sind dem Polymer auch aktive oder passive Füllstoffe beigemischt [Nas04a], [Sch03].

Beim Keramischlickerverfahren (CSI) besitzt die matrixbildende Komponente einen festen Ausgangszustand. Ein Schlicker ist eine stabile Suspension aus einem Keramikpulver in einer Flüssigkeit. Der Schlicker enthält zudem Sinteradditive und entsprechende Bindemittel. Die Verstärkungsfasern werden mit dem Schlicker imprägniert und ein Vorkörper wird hergestellt. Dieser wird getrocknet und durch Heißpressen konsolidiert. Der entwickelte NITE-Prozess (Nano Infiltration and Transition Eutectic Phase Process) lässt sich diesem Verfahren zuordnen [Kat02], [Nas04a], [Par07].

Eine Verfahrenskombination stellt der Prozess zur Fertigung der HiPerComp™-Verbunde von der Firma GE dar. Dabei werden entweder Prepregs auf Basis eines Schlickers hergestellt, die dann durch Pyrolyse und Silicierung weiterverarbeitet werden oder eine gefertigte Preform wird mittels CVI verdichtet und im Anschluss mit einem keramischen Schlicker infiltriert. Der finale Verdichtungsschritt stellt wiederum eine Silicierung dar [Cor05].

Vorteile des LSI-Verfahrens im Vergleich zum CVI- und LPI-Verfahren sind die relativ kurzen Prozesszeiten. Das CVI-Verfahren ist bedingt durch die niedrigen Abscheideraten durch sehr lange Ofenbelegungszeiten gekennzeichnet. Durch frühzeitigen Verschluss der Oberfläche sind mitunter mehrere Nachbearbeitungszyklen notwendig, um eine ausreichende Infiltration in die Tiefe des Bauteils zu erreichen. Bei dem LPI-Verfahren müssen mindestens drei Nachinfiltrationsschritte, welche mit je einem Pyrolyseschritt verbunden sind, durchgeführt werden, um einen dichten Verbundwerkstoff herzustellen. Demgegenüber stellt das LSI-Verfahren eine wirtschaftlich attraktivere Variante dar. Durch eine einmalige Siliciuminfiltration wird bereits eine Verdichtung des Verbundwerkstoffes erreicht [Koc03], [Kre01]. Beim keramischen Schlickerverfahren (CSI) sind die sehr hohen Prozesstemperaturen beim Heißpressen (1750 – 1800 °C) sowie die verfahrensbedingte Erzeugung von nur einfachen Bauteilgeometrien nachteilig.

## **2.4.2 Ausgangsmaterialien**

### **2.4.2.1 Verstärkungsfasern**

Aufgrund der hohen Belastung beim Herstellungsprozess sowie beim späteren Einsatz kommen als Verstärkungsfasern nur Hochleistungsfasern [Hea01] in Betracht. Die Auswahl erfolgt an Hand der mechanischen Eigenschaften, der thermischen und chemischen Stabilität, der Verfügbarkeit und der Beschaffungskosten.

### Kohlenstofffasern

Die Struktur des Kohlenstoffes innerhalb der Kohlenstofffasern ist der des Graphits ähnlich (Abbildung 11, links). Ein idealer Graphitkristall besitzt einen dreidimensionalen periodischen Aufbau mit einem hexagonalen Kristallsystem. In den einzelnen Basalebene sind die Kohlenstoffatome durch kovalente Bindungen in Sechsecken regelmäßig angeordnet. Die Basalebene sind parallel zueinander orientiert und periodisch angeordnet. Zwischen den einzelnen Ebenen wirken nur schwache Van-der-Waals-Kräfte [Krü07]. Kohlenstofffasern weisen im Gegensatz zum Graphitkristall eine turbostratische Struktur auf (Abbildung 11, mittig). Die einzelnen Basalebene haben keine feste Orientierung zueinander, sondern sind gegeneinander verschoben und verdreht. Aus diesem Grund liegt in den Fasern lediglich eine zweidimensionale periodische Struktur vor [Cha00]. Um die starken kovalenten Bindungskräfte innerhalb der Basalebene ausnutzen zu können, werden die Basalebene durch den Herstellungsprozess parallel zur Faserachse orientiert (Abbildung 11, rechts). Dabei sind Basalebene innerhalb der Kohlenstofffaser lamellenartig mit einer gewissen Welligkeit angeordnet und sind durch Baufehler gestört.

Aus dem strukturellen Aufbau begründen sich die stark anisotropen Eigenschaften der Kohlenstofffaser. Die mechanischen Kennwerte, wie Festigkeit und E-Modul, unterscheiden sich längs und quer zur Faserrichtung. Die Festigkeit wird vorwiegend durch die Anzahl der Fehlstellen in der Faser bestimmt. Der E-Modul wird durch den Orientierungsgrad der Basalebene zur Faserachse beeinflusst. Kohlenstofffasern sind unter nicht oxidierender Atmosphäre bis zu einer Temperatur von über 3000 °C thermisch stabil. Unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oxidieren die Fasern bereits ab ca. 450 °C. Ein entsprechender Oxidationsschutz ist daher notwendig [Cla03], [Chu94], [Sch07a].

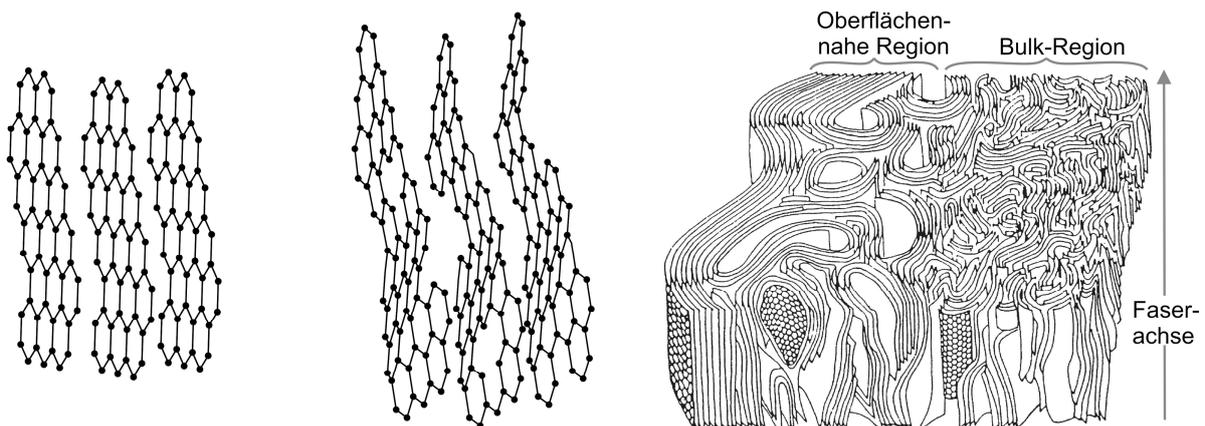


Abbildung 11: Struktureller Aufbau der Kohlenstofffaser; links: idealer Graphitkristall; mittig: turbostratische Struktur des Kohlenstoffes; rechts: Aufbau der Kohlenstofffaser [Ben78], [Mor13]

Kohlenstofffasern werden durch kontrollierten thermischen Abbau aus einem organischen Precursor hergestellt. Zwei Ausgangsrohstoffe, das Polyacrylnitril (PAN) und das Pech, haben an Bedeutung gewonnen. Die Faser wird über einen Spinnprozess hergestellt und durch Vernetzung stabilisiert. Die anschließende Carbonisierung wird bei hohen Temperaturen und unter inerter Atmosphäre durchgeführt. Bei der Graphitisierung wird der Kohlenstoffanteil der Faser nochmals erhöht und der Kristallisationsgrad durch Umordnungsvorgänge innerhalb der

Faser verbessert. Die Ausrichtung der Basalebene zur Faserachse wird durch den Spinnprozess selbst und durch eine Verstreckung der Faser während des Stabilisierungs- und Graphitisierungsschrittes erreicht. Die Endglühtemperatur bei der Graphitisierung beeinflusst dabei stark die mechanischen Eigenschaften. Fasern auf Pech-Basis besitzen im Allgemeinen einen höheren E-Modul und eine niedrigere Festigkeit als Fasern, die aus PAN hergestellt werden [Cha03], [Ehr06], [Nei14].

Eine Einteilung der Kohlenstofffasern kann an Hand der Ausgangswerkstoffe (PAN-basiert, Pech-basiert) oder an Hand der mechanischen Eigenschaften erfolgen [Cla03]:

- High Tensile – HT, hochfest (Standardtyp)
- Low Modulus – LM, niedrigsteif
- Intermediate Modulus – IM, mittelsteif
- High Modulus – HM, hochsteif
- Ultra High Modulus – UHM, ultrahochsteif

### Siliciumcarbidbasierte Fasern

Siliciumcarbidbasierte Fasern werden prinzipiell über zwei Routen hergestellt. Bei der ersten Route wird mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) SiC auf ein Trägerfilament aus Kohlenstoff oder Wolfram (Seele) abgeschieden. Mit dieser Methode werden Monofilamente hergestellt, die einen Durchmesser von  $> 75 \mu\text{m}$  aufweisen. Die Monofilamente werden vorwiegend in Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (Metal Matrix Composites – MMCs) eingesetzt. Kommerzielle Vertreter sind die SCS-Fasern der Firma Specialty Materials oder die Sigma<sup>TM</sup>-Fasern der Firma TISICS.

Bei der zweiten Route werden siliciumorganische Polymere, wie Polysilan, Polycarbosilan, Polysilazan, Polycarbosilazan und Polyborosilazan, über einen Spinnprozess zu Grünfasern (Monofilamente oder Multifilamente) verarbeitet. Im Anschluss werden diese durch Vernetzung stabilisiert und durch Pyrolyse keramisiert. In Abhängigkeit des polymeren Precursors sowie der Verarbeitung sind verschiedene Faserzusammensetzungen, wie SiC, SiC(O), SiCN, SiBC oder SiBCN, möglich. Die Fasern sind durch eine amorphe, teilkristalline oder polykristalline Struktur gekennzeichnet.

Bei den kommerziellen SiC-Multifilamentgarnen wird zwischen drei Entwicklungsgenerationen unterschieden (Abbildung 12).

Die Fasern der ersten Generation werden chemisch durch Sauerstoff vernetzt. Der Sauerstoff wird dabei in die Fasern eingebaut. Nach der Pyrolyse bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt neben nanokristallinem SiC und freiem Kohlenstoff eine amorphe SiOC-Phase vor. Diese ist bei höheren Temperaturen instabil. Zersetzungsvorgänge bewirken ein Ausgasen, welches zur Degradation der Faser führt. Der Temperatureinsatz ist somit limitiert. Beispiele sind die Nicalon<sup>TM</sup>-Faser von Nippon Carbon oder die Tyranno Lox-M-Faser von UBE Industries.

Das Ziel der zweiten Fasergeneration ist die Steigerung der Temperaturstabilität, indem der Sauerstoffgehalt innerhalb der Faser reduziert wird. Dies wird durch einen Precursor mit ge-

ringeren Sauerstoffanteil oder durch Elektronenstrahlvernetzung unter inerte Atmosphäre erreicht. Durch den niedrigen Sauerstoffanteil sind höhere Pyrolysetemperaturen ( $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) möglich und größere SiC-Kristallite werden gebildet. Vertreter der zweiten Generation sind die Hi-Nicalon<sup>TM</sup>-Faser von Nippon Carbon oder die Tyranno ZMI-Faser von UBE Industries.

Die dritte Generation der Fasern weist eine nochmals verbesserte Temperaturstabilität auf. Die kristallinen SiC-Fasern besitzen eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung mit geringen Sauerstoffanteil. Zudem ist auch der Anteil von freiem Kohlenstoff reduziert. Die maximale Pyrolysetemperatur ist gegenüber der zweiten Generation wesentlich erhöht, dies führt zur Bildung größerer SiC-Kristallite. Als Beispiel der dritten Generation ist die Tyranno SA3-Faser von UBE Industries zu nennen, auf die nachfolgend eingegangen werden soll [Flo14], [Sch12].

Grundlage für die Tyranno SA3-Faser ist ein Polyaluminocarbosilan, welches aus der Reaktion von Polycarbosilan mit Aluminium(III)Acetylacetonat hergestellt wurde. Die Grünfasern werden über einen Spinnprozess hergestellt. Die Vernetzung erfolgt mit Sauerstoff. Durch Pyrolyse bis  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird eine amorphe SiAlCO-Faser erzeugt. Der Kohlenstoff- und Sauerstoffüberschuss wird bei höheren Temperaturen ( $1500\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durch Ausgasen von CO und SiO entfernt. Die Sinterung der Faser findet bei über  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  statt. Das Aluminium beeinflusst die Vernetzung. Zudem spielt es bei der Sinterung eine entscheidende Rolle, um der Porositätsentwicklung bei der Entgasung entgegenzuwirken. Die resultierenden Fasern sind polykristallin und besitzen eine Kristallitgröße von ca.  $200\text{ nm}$ . In den Fasern liegt noch freier Kohlenstoff vor, welcher sich herstellungsbedingt im Kern der Faser häuft [Bue12], [Bun06], [Ish05], [Sch12].

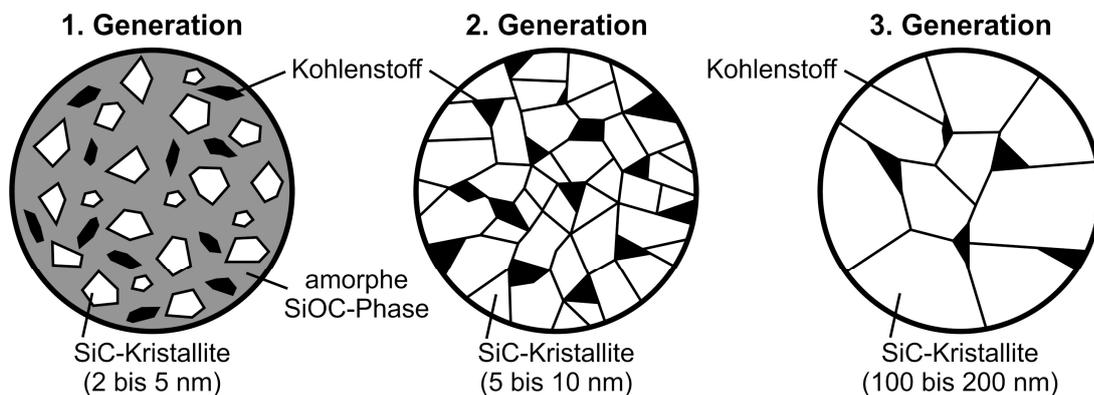


Abbildung 12: Die drei Entwicklungsgenerationen der kommerziellen SiC-Multifilamentgarne in Anlehnung an [Sch12]

### 2.4.2.2 Matrixpolymere

Nur wenige Matrixpolymere sind als Kohlenstoffprecursor (C-Precursor) geeignet. Folgende Anforderungen werden an die Matrixpolymere gestellt [Sav93], [Wei08]:

- hohe Kohlenstoffausbeute
- niedriger Lösungsmittelgehalt
- geringe Menge an flüchtigen Nebenprodukten während der Vernetzung
- geringer Volumenschwund während der Pyrolyse
- geringe Menge an flüchtigen Abbauprodukten während der Pyrolyse
- offene Porosität nach der Pyrolyse (Rissnetzwerk zur weiteren Infiltration)
- gute Verarbeitbarkeit
- kostengünstig
- gute Verfügbarkeit
- gute Lagerfähigkeit

Die bisher eingesetzten C-Precursoren können prinzipiell in zwei Kategorien eingeteilt werden: duroplastische Precursoren (über vernetzbare Harze) und thermoplastische Precursoren. Dementsprechend unterscheiden sich ihre Verarbeitungsmethoden.

In der ersten Gruppe haben sich vorwiegend Phenolharze und Furanharze durchgesetzt. Für die Verarbeitung kommen übliche Fertigungstechniken für faserverstärkte Kunststoffe zum Einsatz. Dabei spielt eine gute Imprägnierbarkeit des Fasergerüsts und eine entsprechende Vernetzung des Harzes eine große Rolle. Die Pyrolyse wird unter Atmosphärendruck durchgeführt. Weiterhin existieren Ansätze für die Verwendung von Polyimid, Polyarylacetylen, Polyphenylen sowie Cyanatesterharzen [Aba03], [Sal07], [Sav93], [Wei08].

Bei den thermoplastischen Precursoren werden hauptsächlich Peche verwendet. Die Verarbeitung der Peche erfolgt über einen heißisostatischen Druckinfiltrations- und -carbonisierungsprozess, um Formstabilität zu gewährleisten und hohe Kohlenstoffausbeuten zu erzielen. Weiterhin wurde auch die Verwendung von Polyetheretherketon oder Polyetherimid untersucht [Buc93], [Cha13], [Rei15], [Sav93], [Wei08].

Nachfolgend werden die in der Arbeit relevanten Phenolharze und Cyanatesterharze näher beschrieben.

#### Phenolharze

Phenolharze (Phenol-Formaldehyd-Harze – PF-Harze) werden über eine Polykondensationsreaktion aus Phenol und Formaldehyd hergestellt (Abbildung 13). Dabei entsteht als Nebenprodukt Wasser. Die Harze sind niedermolekulare Vorkondensate (Oligomere oder Prepolymere). Je nach Syntheseroute werden die Vorkondensate in Novolake und Resole eingeteilt. Die Vorkondensate sind löslich und schmelzbar, wodurch eine Weiterverarbeitung gegeben ist. Die Vernetzung der oligomeren Bestandteile erfolgt durch Zuführung von Vernetzern, Säuren oder Wärme. Als Endprodukt entsteht ein duroplastischer Kunststoff, der als Phenoplast bezeichnet wird. Die schematische Struktur des vernetzten Polymers ist in Abbildung 14 dargestellt.

Novolake werden über eine sauer katalysierte Kondensationsreaktion mit einem Phenol-Formaldehyd-Molverhältnis von  $\geq 1$  hergestellt. Bei den Novolaken sind die Phenolringe über Methylenbrücken verbunden. Reaktionsfähige Gruppen sind nicht vorhanden. Dadurch sind Novolake lagerstabil und nicht selbstvernetzend. Novolake besitzen einen thermoplastischen Charakter und schmelzen bei einer Temperatur von ca.  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Sie sind in vielen polaren organischen Lösungsmitteln löslich. Die Vernetzung der Novolake erfolgt hauptsächlich mittels Hexamethylentetramin („Hexa“) unter Abspaltung von Ammoniak bei einer Temperatur von ca.  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei werden Dimethylenamin- und Trimethylenaminbrücken gebildet, die sich ab einer Temperatur von ca.  $170\text{ }^\circ\text{C}$  in Methylenbrücken umlagern.

Resole werden mit einem Phenol-Formaldehyd-Molverhältnis von  $< 1$  durch eine basisch katalysierte Kondensation hergestellt. Die Phenolringe sind durch Methylen- und Dimethylenethergruppen miteinander verknüpft. Zusätzlich verfügen sie über freie Methylolgruppen und sind somit unter Wasserabspaltung selbstvernetzend und nicht lagerstabil. Die Vernetzungsreaktion kann durch Temperaturerhöhung oder Zugabe von Säuren beschleunigt werden. Oberhalb von  $160\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt eine Umwandlung der Dimethylenetherbrücken in Methylenbrücken unter Formaldehydabspaltung [Ehr06], [Nei14], [Sch99a].

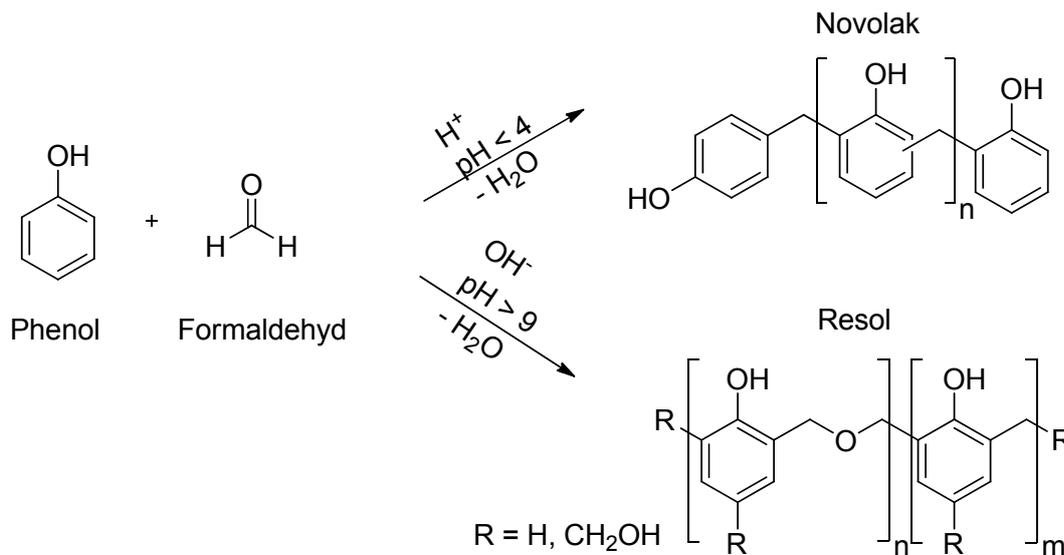


Abbildung 13: Synthese von Phenolharzen durch saure oder basische Katalyse sowie die möglichen Strukturen in Anlehnung an [Ehr06]

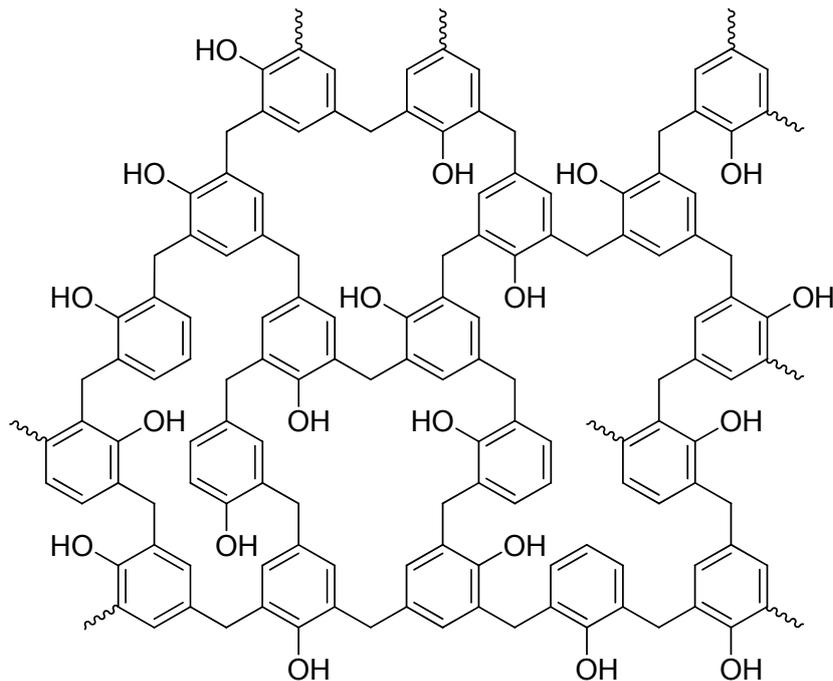


Abbildung 14: Schematische Struktur des Phenoplasts in Anlehnung an [Ehr06]

### Cyanatesterharze

Der Begriff Cyanatesterharz (CE-Harz) bezeichnet sowohl die Mono- bzw. Oligomere mit den reaktiven Cyanatgruppen als auch das vernetzte Harznetzwerk. Drei Cyanatestermonomere bzw. -oligomere mit funktionellen Cyanatgruppen vernetzen thermisch aktiviert durch Cyclo-trimerisation (Addition). Dabei bildet sich ein über Sauerstoffatome verbundener Triazinring (Cyanurat) aus (Abbildung 15). Die vollvernetzten Cyanatesterharze werden auch als Polycyanurat bezeichnet. Aufgrund der Additionsvernetzung entstehen keine Nebenprodukte [Kai11], [Nic12].

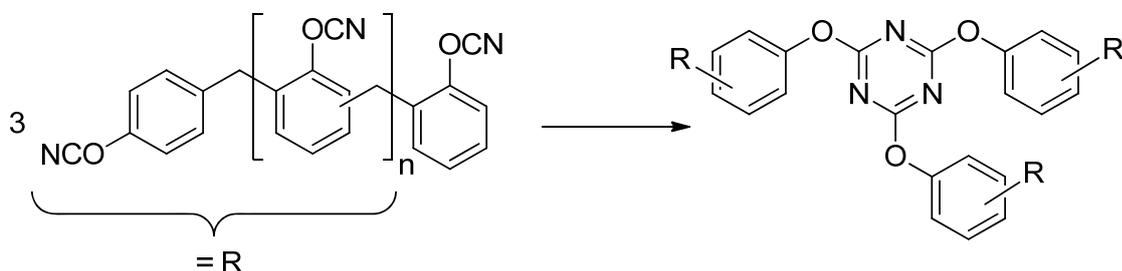


Abbildung 15: Vernetzung der Cyanatesterharze in Anlehnung an [Kai11]

### 2.4.2.3 Silicium

Silicium wird für die Infiltration bei der Silicierung verwendet. Silicium ist ein hartes, metallisch glänzendes Halbmetall. Es kristallisiert in der Diamantstruktur. Unter Luft bildet Silicium eine passivierende Siliciumoxidschicht. Die Schmelztemperatur von Silicium beträgt 1414 °C. Die

Dichte im flüssigen Zustand ( $2,53 \text{ g/cm}^3$ ) ist größer als im festen Zustand ( $2,34 \text{ g/cm}^3$ ). Somit tritt eine Volumenexpansion beim Erstarren ein (Dichteanomalie). Silicium wird großtechnisch durch Reduktion von Siliciumdioxid gewonnen und kann in verschiedenen Reinheiten, als Ferrosilicium, technisches Silicium und Reinstsilicium, im Handel bezogen werden [Blu06], [Hol07], [Kre00b], [Sch99a].

### 2.4.3 Verbundwerkstoffherstellung

Das Flüssigsilicierverfahren wird nahezu nur für die Herstellung von kohlenstofffaserbasierten Verbundwerkstoffen genutzt. Nachfolgend wird daher auf den Stand der Forschung für diese Werkstoffgruppe eingegangen.

#### 2.4.3.1 Formgebung

Im ersten Fertigungsschritt wird ein kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff (CFK) aus dem polymeren Kohlenstoffprecursor und den Kohlenstofffasern hergestellt. Dazu muss zunächst das Fasergerüst mit dem Precursor imprägniert und im Anschluss bei geeigneter Temperatur vernetzt werden. Ein eventuell zusätzlicher Tempersschritt ermöglicht Umordnungsvorgänge im Polymer sowie einen höheren Vernetzungsgrad. Oftmals wird der Tempersschritt auch dazu genutzt, um bereits im CFK-Zustand ein Rissmuster auszubilden. Das Ausgasen während der Pyrolyse wird somit verbessert. Da bei den weiteren Prozessschritten nur geringe Formänderungen auftreten, wird durch die gewählte CFK-Form die spätere Bauteilform vorgegeben. Für die Herstellung der CFK-Vorkörper sind prinzipiell alle Fertigungstechniken geeignet, die für die Herstellung von Faser-Kunststoff-Verbunden (FKV) üblich sind. Besonders haben sich das Resin Transfer Moulding (RTM), das Autoklavverfahren, das Wickelverfahren und das Warmpressen etabliert.

Das RTM-Verfahren gehört zu den Harzinjektionsverfahren und ist für die Fertigung von mittleren Serien geeignet. Dabei wird die Faserverstärkung in die Kavität eines Werkzeugs eingebracht und dort durch das Aufbringen einer Druckdifferenz mit dem Harz infiltriert. Anschließend erfolgt die Vernetzung im Werkzeug. Dieses Verfahren bietet eine große Formenvielfalt und eignet sich besonders zur endkonturnahen Fertigung. Beim Autoklavverfahren werden mit Harz vorimprägnierte textile Halbzeuge (Prepregs) in einer Form als Laminat aufgebaut. Das Laminat wird mit einer porösen Trennfolie abgedeckt. Danach wird ein Saugvlies aufgelegt, welches das überschüssige Harz aufnimmt. Das System wird mit einer Vakuumfolie und einer umlaufenden Dichtung abgedichtet. Durch einen Vakuumstutzen wird die Form evakuiert, dadurch wird das Laminat effizient entgast. Die Vernetzung erfolgt im Autoklav unter Überdruck, wobei das Laminat hydrostatisch verdichtet wird. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung sehr hochwertiger Bauteile, besitzt jedoch den Nachteil, dass nur geringe Stückzahlen gefertigt werden können. Beim Wickelverfahren werden mit Harz getränkte Fasern nach einem bestimmten Muster auf einen sich drehenden Wickeldorn aufgewickelt. Im Anschluss erfolgt die Vernetzung. Mit dem Wickelverfahren können verfahrensbedingt vorwiegend Hohlkörper mit einer rotationssymmetrischen Form hergestellt werden. Das Verfahren zeichnet sich durch einen hohen Automatisierungsgrad aus und ist daher sehr wirtschaftlich. Über das Warm-

pressen können Prepregs, laminierte textile Halbzeuge oder Pressmassen (mit Harz gemischte Kurz- oder Langfasern) verarbeitet werden. Dieses Verfahren erlaubt die Fertigung von mittleren bis großen Stückzahlen [Ehr06], [Fle96], [Fle99], [Hei03], [Kre00c], [Kre01], [Nei14], [Sch05].

Neuere Entwicklungen gehen dazu über, mittels eines Net-Shape-Nonwoven-Verfahrens endkonturnahe 3D-Preformen herzustellen, die dann im Prozess weiterverarbeitet werden [Fle15]. Weiterhin wird zurzeit die Spritzgießtechnologie für die Formgebung erforscht, da dieses Verfahren sich durch die Herstellung von großen Stückzahlen mit geringen Taktzeiten auszeichnet [Nes15].

### 2.4.3.2 Pyrolyse

Die hergestellten CFK-Vorkörper werden im Anschluss pyrolysiert. Die Pyrolyse ist ein thermochemischer Prozess, bei dem die polymere Matrix während einer Wärmebehandlung unter Luftabschluss in Kohlenstoff konvertiert wird. Das Ergebnis ist ein kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff (C/C) mit charakteristischem Rissssystem. Typischerweise wird die Pyrolyse bei einer Temperatur von 900 bis 2100 °C durchgeführt. Häufig wird der Prozess auch in zwei Stufen ausgeführt, wobei die letzte Stufe auch Graphitisierung genannt wird. Die Pyrolyse von duroplastischen Polymeren kann allgemein in vier Stufen eingeteilt werden [Jen11], [Sch05], [Sch07b]:

#### 1. Vernetzungsstadium (bis ca. 300 °C):

Es findet eine Weitervernetzung des Polymers bei gleichzeitiger Abspaltung von Monomeren und Freisetzung von Lösungsmitteln statt.

#### 2. Hauptpyrolyse (300–500 °C):

In dieser Phase wird das Matrixpolymer in Kohlenstoff überführt. Hierbei tritt ein starker Massenverlust und Volumenschrumpf ein. Nach der Hauptpyrolyse liegt ein loses Netzwerk von linear konjugierten Kohlenstoffdomänen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, vor.

#### 3. Dehydrogenierung (500–1200 °C):

In diesem Temperaturbereich wird der in der Struktur vorhandene Wasserstoff entfernt. Die einzelnen linear konjugierten Kohlenstoffdomänen werden verkettet und bilden eine zusammenhängende Kohlenstoffstruktur.

#### 4. Defektausheilung (ab 1200 °C):

Die meisten chemischen Prozesse sind in dieser Phase beendet. Es werden lediglich noch einzelne Strukturdefekte ausgeheilt.

Bei der Pyrolyse entstehen zahlreiche Abbauprodukte, welche durch die Probe diffundieren und von der Oberfläche abgeführt werden müssen. Besonders zu Beginn der Pyrolyse entstehen große Mengen an Reaktionsprodukten. Anfänglich werden vorwiegend Phenol- und Cresol-Monomere sowie Wasser und Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Danach entstehen Methan,

Ethan, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasser und Wasserstoff. Gegen Ende der Pyrolyse wird hauptsächlich Wasserstoff neben Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid sowie Wasser gebildet [Tri95].

Die Prozessparameter werden der Umsetzungsrate des Precursors angepasst, um Delaminationen infolge von Schrumpfspannungen zu vermeiden. Für die Pyrolyse werden Öfen verwendet, die eine genaue Einstellung des Temperatur-Zeit-Verlaufes ermöglichen. Um die Abfuhr der gasförmigen Abbauprodukte sicherzustellen wird der Ofen kontinuierlich mit Stickstoff oder Argon gespült. Eine Pyrolyse unter Vakuum ist ebenfalls möglich. Oftmals werden auch Brennhilfsmitteln und Beschwerungen aus Graphit verwendet, um einen möglichen Verzug oder um die Delamination des Bauteils zu verhindern [Hei03], [Kre00c], [Ode01].

### 2.4.3.3 Silicierung

Bei der Flüssigsilicierung wird flüssiges Silicium in das Rissystem des C/C-Werkstoffes infiltriert. Die Siliciumschmelze besitzt eine niedrige Viskosität und benetzt mit einem Kontaktwinkel von  $33^\circ$  den Kohlenstoff [Beh02]. Die dadurch entstehende Kapillarwirkung des Rissystems bewirkt eine rasche Füllung mit dem flüssigen Silicium. An der Grenzfläche Kohlenstoff/Silicium wird durch eine exotherme Reaktion Siliciumcarbid gebildet. Das Endprodukt ist der C/C-SiC-Werkstoff.

Das molare Volumen von Silicium beträgt  $11,11 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , von Kohlenstoff  $6,53 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und von Siliciumcarbid  $12,45 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Daraus wird ersichtlich, dass bei der chemischen Reaktion von Kohlenstoff und Silicium zu Siliciumcarbid eine Volumenreduktion stattfindet. Das bedeutet, dass durch ein einmaliges Füllen des Rissystems die Porosität nicht vollständig beseitigt werden kann. Daher ist ein ständiges Nachströmen von Silicium während des Prozesses in das Rissystem notwendig. Eine exakte Dosierung der zu infiltrierenden Siliciummenge ist wichtig, um die Poren vollständig zu schließen und eine Überdosierung und somit Bauteilzerstörung durch die Dichteanomalie des Siliciums zu vermeiden. Angaben zur Siliciumdosiermenge sind in [Kre00b] aufgezeigt.

Die Infiltration mit Silicium erfolgt in einem Ofen unter Vakuum oder Schutzgas bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des Siliciums ( $1414 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Der Temperatur-Zeit-Verlauf muss dabei dem Prozess angepasst werden, um Bauteilschädigungen aufgrund der exothermen Reaktion oder der Dichteanomalie des Siliciums zu verhindern. Zudem beeinflusst der Temperatur-Zeit-Verlauf maßgeblich die Bildung des Siliciumcarbids. Für die Silicierung werden Tiegel aus Graphit verwendet. Als Trennmittel wird eine Bornitridsuspension eingesetzt [Kre00b], [Kre00c], [Kre01].

Die Siliciumzuführung zum C/C-Verbund während der Silicierung ist prinzipiell über folgende Varianten möglich:

- Schwerkraftsilicierung durch Siliciumaufschüttung auf dem C/C-Verbund
- Tauchsilicierung durch Eintauchen des C/C-Verbundes in die Siliciumschmelze
- Dochtsilicierung durch Zuführung der Siliciumschmelze über poröse Dochte zum C/C-Verbund

- Kapillarsilicierung unter Ausnutzung der Kapillarwirkung des Rissystems im C/C-Verbund
- Silicierung durch Beschichtung des C/C-Verbundes mit einem Siliciumschlicker
- prozesstechnisches Einbringen des Siliciumpulvers direkt in die Matrix (Verwendung eines Si-Harz-Schlickers bei der Formgebung)

## 2.5 Mikrostrukturausbildung beim Flüssigsilicierverfahren

Die Mikrostruktur des C/C-SiC-Verbundes wird hauptsächlich von dem Matrixpolymer, der Faserart und der Faseranordnung, den Grenzflächeneigenschaften und den Prozessparametern beeinflusst [Kre00c]. Da sich jeder Fertigungsschritt auf die Mikrostruktur des Endverbundes auswirkt, soll nachfolgend die Entwicklung über die einzelnen Fertigungsschritte aufgezeigt werden.

### 2.5.1 Mikrostrukturausbildung des CFK-Verbundes

Im CFK-Verbund wird der Ausgangszustand für den späteren C/C-SiC-Verbund festgelegt. Die hier vorherrschenden Eigenschaften prägen die Mikrostruktur über die weiteren Fertigungsstufen bis zum Endprodukt.

Der CFK-Verbund besteht im Wesentlichen aus einem duroplastischen Matrixpolymer und den Verstärkungsfasern. Während der CFK-Herstellung können Strukturfehler entstehen. Beispielsweise können sich in der Polymermatrix Poren ausbilden. Diese entstehen während des Vernetzungsprozesses, da durch die Temperatureinwirkung und die Vernetzung gasförmige Produkte (Lösungsmittel, Nebenprodukte der Vernetzungsreaktion und andere niedermolekulare Bestandteile) aus dem Harz entweichen und sich in Poren ansammeln. Darüber hinaus können im CFK-Verbund Risse entstehen. Die Ursache kann auf Spannungen infolge des gehinderten Volumenschrumpfes bei der Vernetzung (Reaktionsschwindung), aber auch auf thermische Spannungen während des Abkühlprozesses (Abkühlungsschwindung), die sich infolge eines unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Faser und Matrix ergeben, zurückgeführt werden. Eine offene Porosität von weniger als 1 % ist für die CFK-Verbunde typisch [Käu81], [Kre00c], [Muc07a], [Muc07b], [Muc09], [Sch07b].

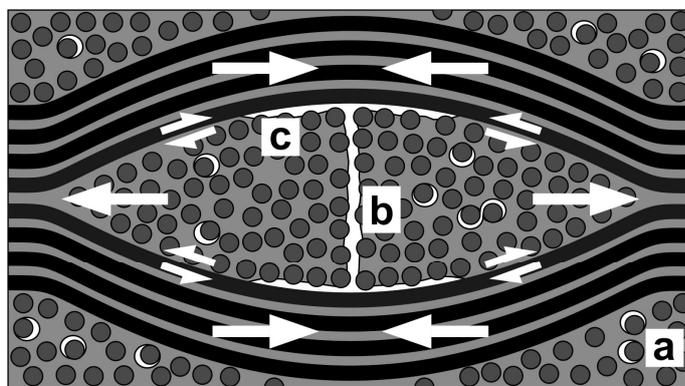
### 2.5.2 Mikrostrukturausbildung des C/C-Verbundes

Bei der Pyrolyse wird das Matrixpolymer in Kohlenstoff konvertiert. Der Matrixkohlenstoff auf Basis von duroplastischen Precursoren ist durch eine ausgeprägte Fehlordnung gekennzeichnet. Die einzelnen Basalebene sind knäuelartig angeordnet. Zwischen den verknäulten Basalebene befinden sich viele Hohlräume mit einem Durchmesser von 1 bis 3 nm. Der Kohlenstoff ist amorph und besitzt isotrope Eigenschaften. Durch das glasartige Bruchbild wird er häufig auch als Glaskohlenstoff bezeichnet. Dieser ist auch bei höheren Temperaturen nicht graphitisierbar [Düb84], [Jen11], [Mar89], [Ode01].

Die Matrix weist bei der Pyrolyse einen Volumenschrumpf von mehr als 50 % auf. Die steifen Fasern behindern die Schrumpfung entsprechend der Faserorientierung und es bildet sich ein

regelmäßiges Risssystem aus. Das Risssystem spielt eine Schlüsselrolle für den nachfolgenden Silicierprozess, da die Infiltrationswege für das Silicium festgelegt werden. Eine offene Porosität des C/C-Verbundes von 15 % bis 20 % ist typisch [Sch07b].

Grundsätzlich liegen im C/C-Verbund (Kreuzverbund mit Gewebeverstärkung) drei verschiedene Risstypen vor (Abbildung 16). Faser/Matrix-Ablösungen sind Enthaltungen der Grenzfläche von Faser und Matrix. Diese Risse können sich auch über mehrere Fasern erstrecken, indem sie von einer Faser auf eine benachbarte Faser übergehen. Segmentierungsrisse verlaufen senkrecht zur Laminebene und unterteilen das Fasergarn in einzelne Bereiche. Teildelaminationen treten zwischen Kett- und Schussgarnen sowie zwischen den einzelnen Faserlagen auf. Sie liegen nur lokal begrenzt vor und wachsen im Allgemeinen nicht zu größeren Delaminationen zusammen [Sch07b].



a: Faser/Matrix-Ablösung  
b: Segmentierungsrisse  
c: Teildelamination

Abbildung 16: Einteilung der Risstypen im C/C-Verbund in Anlehnung an [Sch99b]

Die Ausbildung des regelmäßigen Risssystems wird durch eine nähere Betrachtung der Strukturentwicklung während des Pyrolyseschrittes erklärt.

Zu Beginn der Pyrolyse werden große Gasmengen frei. Diese diffundieren in bereits vorhandene Poren oder rufen die Bildung neuer Poren hervor. In den Poren entsteht ein hoher Gasdruck und die Poren reißen auf. Die Poren verbinden sich zu einem Netzwerk, welches bis zur Oberfläche des Verbundes reicht. Über dieses Netzwerk werden die gasförmigen Reaktionsprodukte abgeführt.

Durch den einsetzenden Matrixschrumpf entstehen lokale Spannungen in der zwischen den Fasern eingeschlossenen Matrix. Diese lokalen Spannungsspitzen werden durch die Bildung von Faser/Matrix-Ablösungen abgebaut. Die bevorzugte Rissinitiierung und -ausbreitung an der Faser/Matrix-Grenzfläche hat dabei mehrere Ursachen. Der Grenzflächenbereich zwischen Faser und Matrix stellt die schwächste Stelle im Verbundwerkstoff dar. Die an der Grenzfläche vorliegenden Normalspannungen werden durch zusätzliche Schubspannungen überlagert. Zudem befinden sich die gebildeten Poren bevorzugt im Grenzflächenbereich und beeinflussen somit die Rissentstehung.

Die anschließende Bildung von Segmentierungsrisse und Teildelaminationen erfolgt nahezu zeitgleich. Diese Risse werden durch weitreichende Spannungen, die sich über mehrere Fasergarne erstrecken, verursacht (Abbildung 16). Da die Fasern den Volumenschrumpf der

Matrix während der Pyrolyse hindern, bilden sich längs zur Faserrichtung Druckspannungen und quer zur Faserrichtung Zugspannungen aus. Durch die Zugspannungen kommt es zum Versagen. Das Fasergarn wird durch regelmäßige Segmentierungsrisse unterteilt. Die Rissinitiierung und -ausbreitung erfolgt an vorliegenden Faser/Matrix-Ablösungen. Die Spannungsübertragung zwischen den verschieden orientierten Faserlagen erfolgt durch Schubspannungen.

Die Teildelaminationen entstehen unmittelbar nach der Ausbildung der Segmentierungsrisse. Die Segmentierungsrisse werden an den zu ihnen quer liegenden Fasergarnen infolge der Schubspannungen abgelenkt. Die Rissausbreitung erfolgt durch eine Verkettung von vorhandenen Faser/Matrix-Ablösungen. Durch die Bildung von Teildelaminationen wird zudem die Dickenschumpfung des Laminates kompensiert.

Die durch die Pyrolyse erzeugten weitreichenden Spannungen werden durch die Segmentierungsrisse und Teildelaminationen abgebaut. Das grobe Rissmuster ist zu dem Zeitpunkt ausgebildet. Durch die Teildelaminationen wird der Spannungstransfer über die Grenzfläche zwischen den verschieden orientierten Lagen unterbrochen. Bei der voranschreitenden Pyrolyse dominieren daher nur noch lokale Spannungen. Es entstehen Faser/Matrix-Ablösungen. Die Segmentierungsrisse und Teildelaminationen vervollständigen sich [Sch05], [Sch07b].

Die Faser/Matrix-Bindung hat auf die Entstehung des Rissystems einen starken Einfluss. Eingestellt werden kann die Faser/Matrix-Bindung beispielsweise durch die thermische Vorbehandlung der Kohlenstofffaser. Dabei werden auf der Faseroberfläche vorhandene chemische Gruppen entfernt. Je höher die Vorbehandlungstemperatur gewählt wird, desto geringer ist die Faser/Matrix-Bindung im späteren Verbund. Bei niedriger Anbindung werden die entstehenden Spannungen bevorzugt durch Faser/Matrix-Ablösungen abgebaut. Die Bildung von Segmentierungsrisse und Teildelaminationen wird verringert. Eine hohe Faser/Matrix-Bindung führt hingegen bevorzugt zur Ausbildung von Segmentierungsrisse und Teildelaminationen [Kre00b], [Sch05].

### 2.5.3 Mikrostrukturausbildung des C/C-SiC-Verbundes

Die Bildung des Siliciumcarbids findet an der Grenzfläche Silicium/Kohlenstoff statt. In Behr [Beh02] wurde der Reaktionsablauf im System flüssiges Silicium/Glaskohlenstoff bei einer Temperatur von 1475 °C detailliert untersucht. Er teilt die Reaktion zeitlich in vier Phasen ein (Abbildung 17), wobei die Temperatur nur einen Einfluss auf den zeitlichen Ablauf der Reaktion, nicht aber auf die Strukturausbildung an der Grenzfläche besitzt. Drei unterschiedliche Erscheinungsformen von Siliciumcarbid entstehen an der Grenzfläche, die nachfolgend mit SiC-0, SiC-1 und SiC-2 bezeichnet werden.

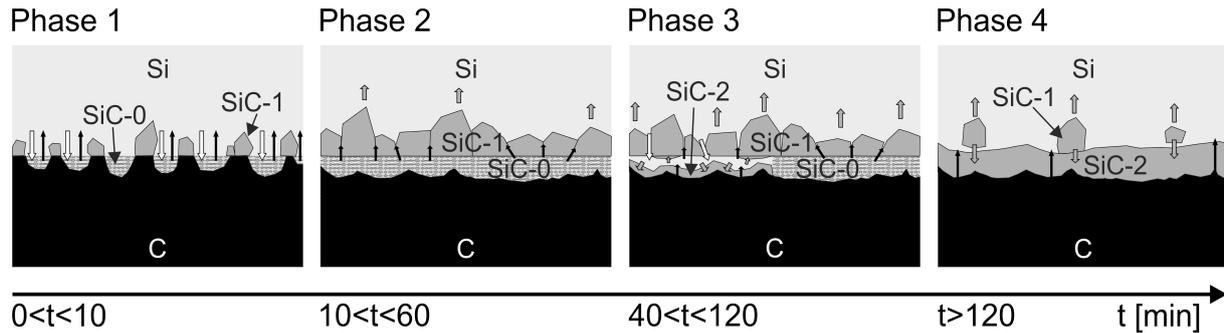


Abbildung 17: Modell des Reaktionsablaufes im System flüssiges Silicium/Glaskohlenstoff nach Behr [Beh02]; schwarze Pfeile: Diffusion von Kohlenstoff; graue Pfeile: Auflösung oder Ausscheidung von SiC; weiße Pfeile: nachfließendes Silicium

Nachfolgend werden die vier Reaktionsphasen beschrieben:

#### *Phase 1:*

An der Grenzfläche Silicium/Glaskohlenstoff kommt es zur Auflösung des Glaskohlenstoffes durch das flüssige Silicium. In diesem Bereich scheiden sich durch homogene Keimbildung feine SiC-0-Kristalle aus. Die Kristalle besitzen einen Durchmesser von 80 nm bis 140 nm, welche im zeitlichen Reaktionsverlauf nicht weiter anwachsen. Das flüssige Silicium fließt in die entstandenen Zwischenräume der SiC-0-Kristalle und bildet dort eine inhomogene Zwischenschicht. Der Transport des gelösten Kohlenstoffes erfolgt durch Diffusion über die Siliciumschmelze in der Zwischenschicht. Die Reaktionsebene wandert immer tiefer in den Glaskohlenstoff. Gegen Ende der ersten Phase entstehen auf dem noch vorhandenen Kohlenstoff durch heterogene Keimbildung und anschließendes Kristallwachstum größere, facettierte SiC-1-Kristalle mit einer Größe von ca. 20  $\mu\text{m}$ .

#### *Phase 2:*

Mit fortschreitender Reaktionsdauer wachsen zunehmend die SiC-1-Kristalle und schließen sich zu einer Schicht zusammen, somit wird die Diffusion von Kohlenstoff in die Siliciumschmelze behindert. Der Kohlenstoff kann nur noch über Korngrenzendiffusion im SiC nachgeliefert werden. Die Diffusion vom Silicium ist im Vergleich zur Diffusion des Kohlenstoffes unbedeutend.

#### *Phase 3:*

Aufgrund der behinderten Kohlenstoffdiffusion und der im Überschuss vorliegenden Siliciumschmelze lösen sich die SiC-1-Kristalle teilweise an den seitlichen Korngrenzen auf. Durch den Auflösungsprozess wird der Kontakt mit dem Silicium wieder hergestellt und es ergeben sich neue Diffusionswege für den Kohlenstoff. Somit nimmt das flüssige Silicium zwischen den SiC-0-Kristallen wieder Kohlenstoff auf. Bestrebt durch die Minimierung der SiC/Si-Grenzfläche lösen sich die SiC-0-Kristalle auf und kristallisieren durch heterogene Keimbildung an der Kohlenstoffgrenzfläche zu großen, langgezogenen SiC-2-Kristallen. Dabei wird eine dichte, ebene Schicht direkt an der Grenzfläche zum Kohlenstoff gebildet. Die SiC-2-Kristalle weisen teilweise Siliciumeinschlüsse auf. Ein weiterer Teil der sich rekristallisierenden SiC-0-Kristalle lagert sich an die SiC-1-Kristalle an. Zwischen den SiC-1- und den SiC-2-Kristallen befindet sich flüssiges Silicium.

**Phase 4:**

Die SiC-1-Kristalle lösen sich weiter auf oder wachsen mit den SiC-2-Kristallen zusammen. Wenn noch wenige SiC-1-Kristalle vorhanden sind, erfolgt das weitere Wachstum der SiC-2-Schicht aufgrund der wenigen Korngrenzen nur noch durch Festkörperdiffusion im SiC. Das weitere Wachstum ist infolge der niedrigen Diffusionskoeffizienten nur noch unbedeutend.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Reaktionen bei der SiC-Bildung. Da die Gesamtreaktion exotherm ist, findet generell eine Temperaturerhöhung statt. In Pampuch [Pam86] wird der SiC-Bildungsmechanismus bei SILCOMP-Verbundwerkstoffen (SiC/Si) diskutiert. Er nimmt an, dass an der Silicium/Kohlenstoff-Reaktionsgrenzfläche Temperaturschwankungen entstehen, da die Auflösung des Kohlenstoffes ein endothermer und die Ausscheidung von SiC ein exothermer Prozess ist. Er schlussfolgert, dass eine oszillierende Temperaturänderung vorliegt. Bei hoher Temperatur findet eine starke Auflösung des Kohlenstoffes durch das flüssige Silicium statt. Bei niedriger Temperatur übersättigt die Siliciumschmelze und SiC scheidet sich feinkristallin im Silicium aus. Die weitere Reaktion beschreibt Pampuch als typischen Prozess von Rekristallisation und Kristallwachstum durch einen Auflösungs- und Ausscheidungsprozess in der Schmelze.

Tabelle 1: Reaktionen bei der SiC-Bildung [Pyz86]

Reaktion	Gleichung	Enthalpie [kJ/mol]
Teilreaktion: Auflösung des Kohlenstoff im flüssigen Silicium	$\text{Si}_{(l)} + \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{Si/C}_{(soln)}$	+ 247
Teilreaktion: Ausscheidung (Kristallisation) von SiC aus der übersättigten Siliciumschmelze	$\text{Si/C}_{(soln)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)}$	- 350
Gesamtreaktion	$\text{Si}_{(l)} + \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)}$	- 103

Zollfrank [Zol05] untersuchte den SiC-Bildungsmechanismus bei biomorphen SiSiC-Keramiken. Er stellte fest, dass vor der eigentlichen Schmelzinfiltration die poröse Kohlenstoffprobe mit dem Siliciumdampf infiltriert wird. Eine sehr dünne SiC-Reaktionsschicht mit nanoskaligen SiC-Kristallen wird durch heterogene Keimbildung erzeugt. Diese Schicht beeinflusst zudem das Benetzungsverhalten der Siliciumschmelze bei der Infiltration. Bei der Schmelzinfiltration bilden sich zusätzliche nanoskalige SiC-Kristalle im Bereich des ehemaligen Kohlenstoffes. Die Bildung der größeren, facettierten Kristalle beschreibt er als Ausscheidung von SiC-Clustern aus der übersättigten Schmelze an kühleren Keimbildungsstellen. Die SiC-Schicht wächst diffusionskontrolliert in den Kohlenstoff. Der weitere Reaktionsverlauf wird durch die Auflösung der nanoskaligen SiC-Kristalle in der Si-Schmelze und anschließender Rekristallisation an den größeren, facettierten SiC-Kristallen bestimmt.

Der Reaktionsmechanismus bei C/C-SiC-Verbunden wurde von Schulte-Fischedick [Sch02] betrachtet. Auch er diskutiert die erste SiC-Bildung aufgrund der Reaktion des Kohlenstoffes mit dem Siliciumdampf bevor die eigentliche Schmelzinfiltration stattfindet. Er schlussfolgert, dass die nanoskaligen SiC-Kristalle infolge vieler Keimbildungsstellen entstehen. Diese ergeben sich durch die hohen Temperaturspitzen sowie durch die vorliegende Kohlenstoffnanostruktur. Die nanoskaligen SiC-Kristalle stellen eine instabile Konfiguration dar, somit bilden sich aufgrund eines Auflösungs- und Ausscheidungsmechanismus größere Kristalle.

Die Strukturausbildung des gesamten Verbundes ist während der Silicierung hauptsächlich durch das vorliegende Rissssystem im C/C-Verbund geprägt. Durch das Rissssystem werden die Infiltrationswege für das Silicium vorgegeben. Gern [Ger95] beschreibt die Siliciuminfiltration durch Kapillarwirkung des Rissnetzwerks. Die reaktive Umsetzung des Kohlenstoffes ist nur auf rissnahe Bereiche limitiert. Der diffusive Stofftransport ist durch Ausbildung der SiC-Schicht eingeschränkt. Eine Faserschädigung findet nur in den Reaktionsgebieten statt.

Das flüssige Silicium dringt überwiegend über die Segmentierungsrisse und Teildelaminationen in den Verbundwerkstoff ein. Die Faser/Matrix-Ablösungen sind teilweise von außen nicht zugänglich. Zudem ist die Reaktion des Kohlenstoffes zu Siliciumcarbid mit einer Volumenzunahme verbunden. Somit werden die Faser/Matrix-Ablösungen durch SiC-Bildung vorzeitig verschlossen, bevor diese vollständig mit Silicium infiltriert sind. Aus diesem Grund entsteht eine Struktur mit C/C-Segmenten, welche mit Siliciumcarbid und nichtumgesetzten Silicium umrandet sind. In Abbildung 18 ist ein typischer C/C-SiC-Verbund dargestellt. Deutlich wird, dass der Werkstoff einen stark heterogenen Aufbau besitzt. Er besteht aus den Kohlenstofffasern und dem amorphen Matrixkohlenstoff, dem Siliciumcarbid und nicht umgesetzten Silicium. Der Anteil des Restsiliciums beträgt in der Regel 1 bis 5 %. Der Verbund kann neben Rissen noch Makroporen aufweisen, die vorwiegend in der Mitte des Verbundes zu finden sind. Der C/C-SiC-Verbund besitzt eine offene Porosität von 1 bis 3,5 % [Ans95], [Hei03], [Kre00b], [Sch02].

Die Faserdegradation durch den Kontakt mit dem flüssigen Silicium hängt im Wesentlichen von der Faser/Matrix-Bindung ab. Bei hoher Faser/Matrix-Bindung entstehen bei der Pyrolyse diskrete C/C-Segmente. Die Umsetzung der Kohlenstofffasern und der Kohlenstoffmatrix findet vorwiegend an den Risswänden statt. Daher ist die Faserdegradation örtlich begrenzt. Bei einer sehr schwachen Faser/Matrix-Bindung entstehen vorwiegend Faser/Matrix-Ablösungen. Die Faserdegradation ist in diesem Fall stark erhöht, da durch die Faser/Matrix-Ablösungen ein Zugang zu den einzelnen Fasern im Garn gewährleistet wird. Um optimale Eigenschaften zu erzielen, muss ein Kompromiss zwischen niedriger Faser/Matrix-Bindung und geringer Faserdegradation eingestellt werden [Kre00b].

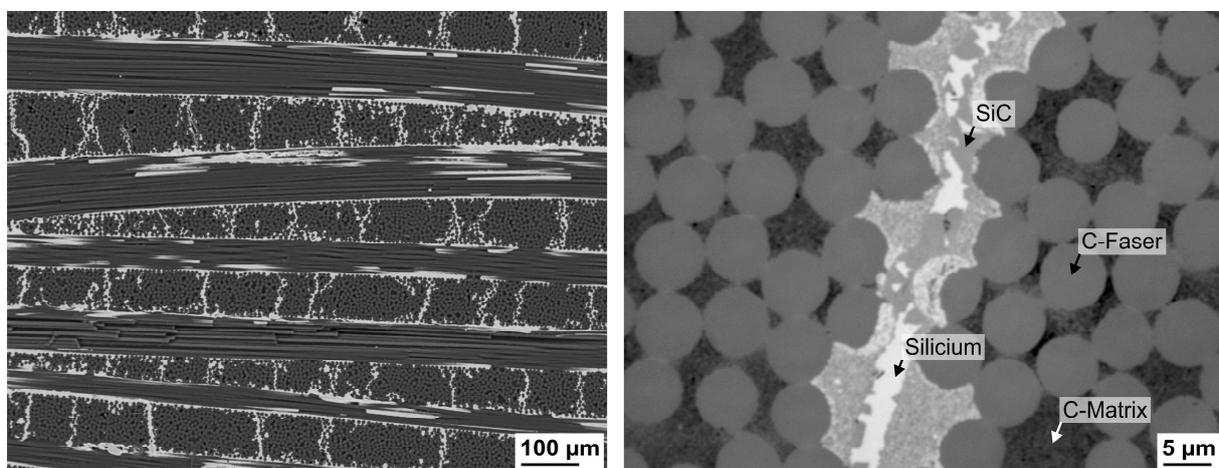


Abbildung 18: Mikrostruktur eines C/C-SiC-Verbundes; links: REM-Aufnahme (RE); rechts: LM-Aufnahme

## 2.6 Faser/Matrix-Interface

Das Faser/Matrix-Interface beeinflusst entscheidend die resultierenden Eigenschaften des Verbundwerkstoffes. Zudem ist das Interface häufig die Schwachstelle im Verbundwerkstoff, wenn äußere Einflüsse, wie Temperatur oder korrosive Medien, wirken. Eine definierte Anpassung des Interfaces ist daher notwendig, um Verbundwerkstoffe mit optimalem Eigenschaftsprofil zu entwickeln. Dies kann prinzipiell über mehrere Wege erfolgen:

- Anpassung der Faser oder der Matrix (z. B. chemische Zusammensetzung)
- physikalische oder chemische Modifikation der Faseroberfläche (z. B. thermische Vorbehandlung)
- Einbringen einer zusätzlichen Schicht in den Grenzflächenbereich durch Faserbeschichtung oder durch eine In-situ-Reaktion zwischen Faser und Matrix [Nas98]

Die Interfaceanpassung durch das Aufbringen von Faserbeschichtungen bietet dabei die größte Gestaltungsfreiheit. Generell muss das Interface mehrere, zum Teil auch gegensätzliche Aufgaben erfüllen (Abbildung 19), die für eine gezielte Anpassung berücksichtigt werden müssen. Diese sind nachfolgend beschrieben.

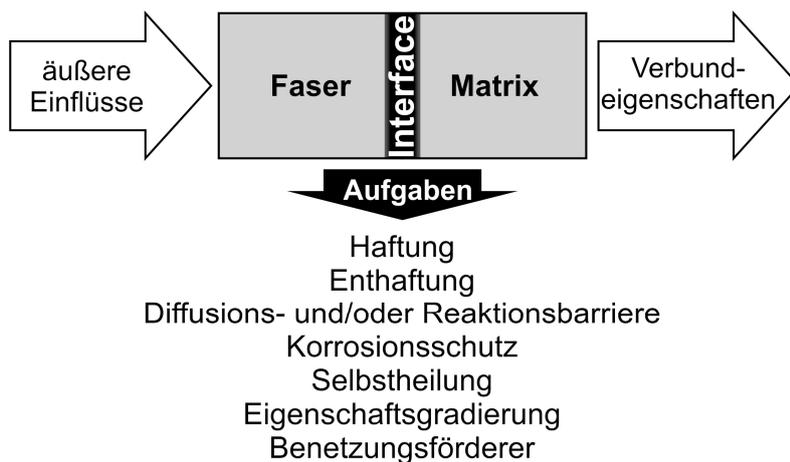
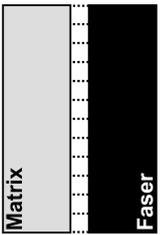
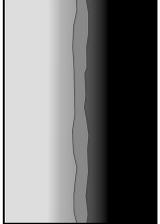
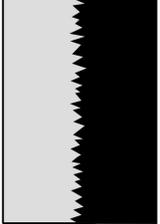
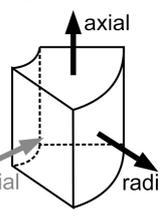
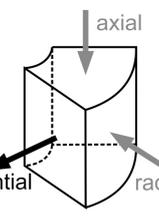


Abbildung 19: Aufgaben des Faser/Matrix-Interfaces

### Haftung

Das Interface muss eine Spannungsumverteilung zwischen Faser und Matrix gewährleisten, um eine ausreichende Festigkeit des Verbundwerkstoffes zu erreichen. Aus diesem Grund sollte eine Haftung (FMB – Faser/Matrix-Bindung) zwischen Faser und Matrix bestehen [Nas98]. Der Haftungsmechanismus kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden und ist vorwiegend chemischer und mechanischer Natur [Cha03]. In Tabelle 2 ist eine Übersicht zusammengestellt.

Tabelle 2: Einteilung der am Faser/Matrix-Interface vorherrschenden Haftungsmechanismen in Anlehnung an [Cha03], [Cha13], [Hul03], [Kim98], [Mat99], [Par11], [Xia94]

Haftungsmechanismus	
chemisch	 <p>chemische Bindungskräfte (kovalente Bindung, metallische Bindung, ionische Bindung) oder schwache Wechselwirkung (Wasserstoffbrückenbindung, Van-der-Waals-Bindung)</p>
	 <p>Ausbildung einer Diffusions- und/oder Reaktionszone bei gegebener Löslichkeit</p>
mechanisch	 <p>formschlüssige mechanische Verbindung durch entsprechende Oberflächenrauheit von Faser und Matrix (mechanisches Verklammern)</p>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><math>\alpha_f &gt; \alpha_m</math></p>  <p>axial Zug Druck tangential radial</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><math>\alpha_f &lt; \alpha_m</math></p>  <p>axial tangential radial</p> </div> </div> <p>kraftschlüssige mechanische Bindung durch am Interface wirkende Kräfte (Eigenspannungen infolge unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten zwischen Faser <math>\alpha_f</math> und Matrix <math>\alpha_m</math>)</p> <p><math>\alpha_f</math> Ausdehnungskoeffizient der Faser <math>\alpha_m</math> Ausdehnungskoeffizient der Matrix</p>

### Enthaftung

Am Faser/Matrix-Interface ist eine Enthaftung notwendig, um Rissablenkung und somit Debonding an der Grenzfläche zu generieren. Aus diesem Grund sollte die Faser/Matrix-Bindung (FMB) generell schwach eingestellt sein. Da dies der geforderten Haftung entgegensteht, ist für eine definierte Interfaceanpassung immer ein Optimum zwischen Haftung und Enthaftung anzustreben.

Für faserverstärkte Keramiken wurden verschiedene mikrostrukturelle Konzepte zur Gestaltung des Interfacebereichs entwickelt, um eine Enthaftung zu realisieren [Can04], [Kel00], [Lam08], [Lew01], [Nas98], [Zok06]. Die Konzepte sind schematisch in Abbildung 20 dargestellt und werden nachfolgend erklärt:

#### 1. Rissablenkung am Faser/Matrix-Interface:

Zwischen Faser und Matrix liegt keine Grenzschicht vor. Bei gegebener schwacher Faser/Matrix-Bindung findet die Rissablenkung direkt am Interface statt.

### 2. Rissablenkung am Schicht/Faser-Interface:

Es liegt eine homogene Schicht vor. Die Rissablenkung kann hierbei prinzipiell am Matrix/Schicht-Interface oder am Schicht/Faser-Interface erfolgen, wobei der letzte Fall der häufigere ist.

### 3. Rissablenkung in der Schicht:

Idealerweise besteht der kristalline Aufbau des Schichtwerkstoffes aus einzelnen Ebenen, die untereinander schwach gebunden und parallel zur Faser orientiert sind. Zudem sollte eine starke Bindung zwischen Schicht und Faser vorhanden sein. Durch diese Voraussetzungen wird eine diffuse Rissablenkung infolge der leichten Spaltbarkeit der einzelnen kristallinen Ebenen erzielt. Es werden viele kurze Risse mit starker Rissverzweigung erzeugt. Im Grenzflächenbereich können somit größere Schubspannungen übertragen werden. Die Festigkeit des Verbundwerkstoffes wird somit gesteigert. Oftmals kann dieses Rissablenkungsverhalten jedoch nicht erreicht werden, da die Anbindung der Schicht an die Faser nur schwach und der kristalline Aufbau der Schicht parallel zur Faser gestört ist. Dann erfolgt die Rissablenkung wie beim Konzept 2.

### 4. Rissablenkung in einer Multilayerschicht:

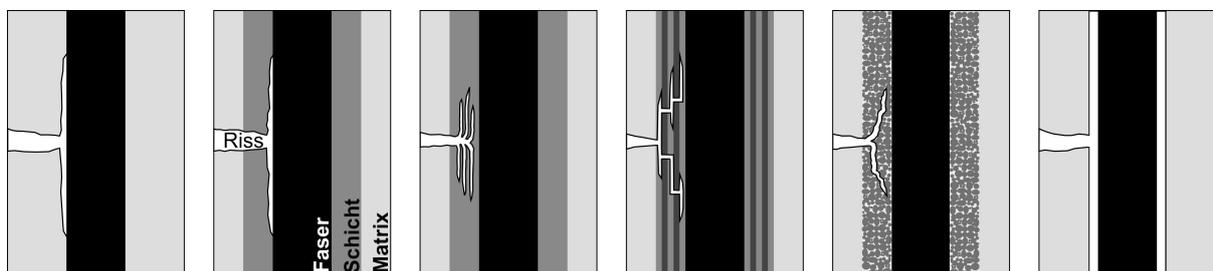
Die Rissablenkung erfolgt in einer Multilayerschicht mit guter Anbindung zur Faser. Es existieren zwei Möglichkeiten für die Rissablenkung. Der Riss kann im Interface der Einzelschichten, welche eine niedrige Bindung untereinander besitzen, abgelenkt werden. Die Rissablenkung kann innerhalb einer Einzelschicht eintreten, wenn diese einen schichtartigen kristallinen Aufbau, wie beim Konzept 3, besitzt. Durch die Verwendung der Multilayerschicht ist die Rissablenkung kontrollierter als beim Konzept 3.

### 5. Rissablenkung in einer porösen Schicht:

Die Rissablenkung erfolgt innerhalb einer porösen Schicht.

### 6. Rissablenkung an einer Spalte:

Der Spalt am Faser/Matrix-Interface wird mittels einer flüchtigen Komponente generiert, die im Nachgang entfernt wird. Die Rissablenkung erfolgt direkt am Spalt.



1. Rissablenkung am Faser/Matrix-Interface

2. Rissablenkung am Schicht/Faser-Interface

3. Rissablenkung in der Schicht

4. Rissablenkung in einer Multilayerschicht

5. Rissablenkung in einer porösen Schicht

6. Rissablenkung an einer Spalte

Abbildung 20: Anpassung der Mikrostruktur am Faser/Matrix-Interface und deren Einfluss auf die Rissablenkung in Anlehnung an [Can04], [Lew01], [Nas98]

### Diffusions- und/oder Reaktionsbarriere

Die Verbundwerkstoffe werden bei hohen Temperaturen hergestellt und eingesetzt. Unter diesen Bedingungen ablaufende Diffusions- und/oder Reaktionsvorgänge zwischen Faser und Matrix führen zur Faserdegradation sowie zur Ausbildung einer hohen Faser/Matrix-Bindung, welche mit einer Versprödung des Verbundwerkstoffes einhergeht [Nas98]. Die Grenzschicht muss daher als Diffusions- und/oder Reaktionsbarriere wirken. Ein alternatives Konzept sind Opferschichten, bei denen eine definierte Umsetzung der Schicht infolge von Diffusion und/oder Reaktion in Kauf genommen wird.

### Korrosionsschutz

Die Faserbeschichtung muss die Faser während der Verbundwerkstoffherstellung vor korrosiven Einflüssen, wie z. B. gasförmige Reaktionsprodukte beim CVI-Prozess oder flüssiges Silicium beim LSI-Prozess, schützen. Weiterhin muss der Faserschutz auch während des Hochtemperatureinsatzes unter korrosiven Medien (Hochtemperaturkorrosion) gewährleistet sein, dabei sollte die Faserbeschichtung auch selbst korrosionsstabil sein. Generell wird zwischen Korrosion an den freiliegenden Faserenden und Korrosion infolge vorhandener Matrixrisse, welche eine Verbindung des Faser/Matrix-Interfaces zur äußeren Umgebung herstellen, unterschieden [Lut97], [Nas10], [Nat98].

### Selbtheilung

Gasförmige korrosive Medien können über Matrixrisse in das Innere des Verbundwerkstoffes diffundieren. Um die Diffusion in den Verbundwerkstoff zu unterbinden, müssen die Risse versiegelt werden (Selbtheilung). Dies kann durch Bildung von flüssigen oder festen Korrosionsprodukten unter Volumenvergrößerung erfolgen. Dabei sollte die Rissversiegelung schneller sein als die Korrosion der Grenzschicht am Faser/Matrix-Interface. In Abbildung 21 ist schematisch die Rissversiegelung bei freiliegenden Faserenden oder bei vorhandenen Matrixrissen dargestellt [Lut97], [Nat98].

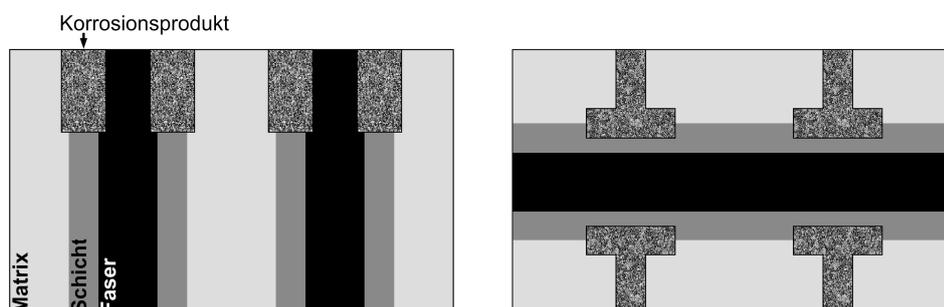


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Rissversiegelung bei freiliegenden Faserenden (links) oder bei vorhandenen Matrixrissen (rechts) in Anlehnung an [Lut97]

### Eigenschaftsgradierung

Am Faser/Matrix-Interface liegt ein Sprung in den Werkstoffeigenschaften vor. Durch das Einbringen von Grenzschichten kann eine Gradierung der Eigenschaften erzielt werden. Als Beispiel ist der Ausdehnungskoeffizient zu nennen. Mittels Grenzschichten im Faser/Matrix-Interface können die sich resultierenden thermischen Eigenspannungen gradiert werden [Kun93], [Nas10], [Wan93].

### Benetzungsförderer

Eine gute Benetzung der Faserbeschichtung durch die matrixbildende Komponente spielt für die Verbundwerkstoffherstellung eine entscheidende Rolle, um eine drucklose Infiltration zu ermöglichen und um Matrixporosität zu vermeiden.

## 2.7 Faserbeschichtung

### 2.7.1 Verfahren zur Faserbeschichtung

Die Norm DIN 8580 [Nor03a] definiert das Beschichten als ein Fertigungsverfahren. Eine fest haftende Schicht wird aus einem formlosen Stoff auf ein Werkstück aufgebracht, wobei der Zustand des Beschichtungstoffes unmittelbar vor dem Beschichten bestimmend ist.

In Anlehnung an [Ils10], [Ker00] können die Beschichtungsverfahren an Hand des Aggregatzustandes (fest, flüssig und gasförmig) des Beschichtungstoffes eingeteilt werden. Die Abbildung 22 gibt einen Überblick über prinzipielle Verfahren, die für eine Faserbeschichtung geeignet sind.

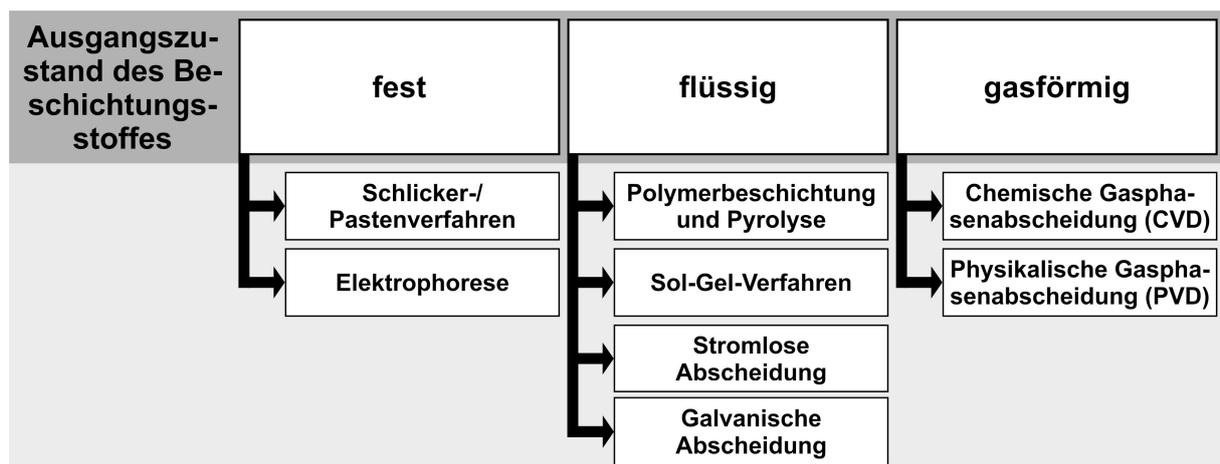


Abbildung 22: Übersicht verschiedener Verfahren zur Faserbeschichtung

Die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition – CVD) ist ein Beschichtungsverfahren aus dem gasförmigen Zustand. Es können homogene und defektfreie Faserschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke, kontrollierter Mikrostruktur und chemischen Aufbau hergestellt werden, ohne dass eine Brückenbildung zwischen den Einzelfasern und

somit ein Verkleben des Fasergarnes eintritt. Daher wird das Verfahren zur Schichtaufbringung in der Arbeit ausgewählt. Nachteilig sind die niedrigen Abscheideraten, die somit resultierenden niedrigen Prozessgeschwindigkeiten und die hohen Anlagenkosten [Nas98], [Sch04].

### 2.7.2 Grundlagen der chemischen Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ist als Verfahren definiert, bei dem gasförmige Precursoren durch Energiezufuhr in Form von Wärme, Plasma oder Photonen unter Bildung einer stabilen Feststoffkomponente zur Reaktion gebracht werden. Die Abscheidung beinhaltet homogene Reaktionen in der Gasphase, heterogene Reaktionen auf der Substratoberfläche oder deren Kombination. Die Feststoffkomponente wird als Pulver in der Gasphase oder als Schicht auf dem Substrat gebildet. Bei gewünschter Schichtabscheidung ist die Pulverbildung zu unterdrücken [Cho03], [Hae87].

Verfahren, bei denen die Schichtbildung im Wesentlichen durch Diffusion in den Substratwerkstoff erfolgt, sind thermochemische Oberflächenbehandlungen und werden nicht zu den CVD-Verfahren zugeordnet [Sch98].

Die für die CVD-Abscheidung genutzten chemischen Reaktionen können prinzipiell in vier Reaktionstypen eingeteilt werden: Pyrolyse, Chemosynthese, Disproportionierung und Polymerisation. Die Einteilung hängt dabei von den eingesetzten Precursoren ab [Bro80], [Hae87], [Pri97].

Prinzipiell können gasförmige, flüssige oder feste Precursoren verwendet werden. Die flüssigen oder festen Precursoren werden für die Abscheidung entsprechend verdampft. Oftmals werden die Precursoren mittels eines Trägergasstromes verdünnt und in den Reaktor eingeleitet [Kie95].

Folgende Anforderungen werden an die Precursoren gestellt [Cho03], [Pie99]:

- leicht verdampfbar
- stabil bei Raumtemperatur und nach der Verdampfung
- Reaktion bei geringen Temperaturen
- geringe Toxizität, Explosivität und Entflammbarkeit
- keine aggressiven Nebenprodukte
- hohe Reinheit
- gute Lagerstabilität
- kostengünstig
- gute Verfügbarkeit

Als Precursoren finden vorwiegend Halogenide, Carbonyle oder Hydride Anwendung. Zudem haben auch metallorganische Verbindungen, wie Alkyle, Alkoholate oder Diketonate, an Bedeutung gewonnen [Kie95].

### Einteilung der CVD-Verfahren

Die CVD-Prozesse können in verschiedene Verfahrensvarianten unterschieden werden [Cho03]. Dabei kann eine Einteilung an Hand diverser Kriterien, wie z. B. die Art der Energiezufuhr oder der verwendete Reaktordruck, erfolgen (Tabelle 3).

Eine Variante des CVD-Prozesses ist die chemische Gasphaseninfiltration (Chemical Vapour Infiltration – CVI), bei dem poröse Substrate beschichtet bzw. infiltriert werden. Die Abscheidung erfolgt auf der äußeren und inneren Oberfläche des Substrates. Das poröse Substrat erfährt somit eine Verdichtung [Pie99]. Die Beschichtung von Fasergarnen ist dabei analog zum CVI-Verfahren, da das Fasergarn als poröses Substrat angesehen werden kann [Hac07], [Rie12], [Stu91].

Tabelle 3: Einteilung der wichtigsten CVD-Prozesse

Kriterium	CVD-Prozesse
Energiezufuhr	TACVD (Thermal Activated Chemical Vapour Deposition) PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) PICVD (Photo Initiated Chemical Vapour Deposition)
Druck	LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition)
Precursor	MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition)
Substrat	CVI (Chemical Vapour Infiltration)
Abscheidemechanismus	ALD (Atomic Layer Deposition)

### Chemische und physikalische Grundlagen

Die chemischen und physikalischen Prozessgrundlagen der CVD-Abscheidung basieren auf der Thermodynamik, dem Stofftransport und der Kinetik [Cho03].

Durch thermodynamische Betrachtungen wird abgeschätzt, ob eine Reaktion unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration) freiwillig abläuft. Zudem können Abschätzungen zu den optimalen Abscheidebedingungen durchgeführt werden [Pie99], [Xu10].

Der Stofftransport beinhaltet den Antransport der Precursoren an die Oberfläche des Substrates und den Abtransport der entstehenden Nebenprodukte und spielt somit für die Abscheidung eine wichtige Rolle. Der Stofftransport wird dabei im Wesentlichen von der Temperatur sowie deren Verteilung, vom Druck, von der Volumenstromstärke, von der Gasart und von der Reaktorgeometrie beeinflusst [Cho03].

Strömungsvorgänge im Reaktor werden mit der Fluidodynamik beschrieben. Allgemein wird zwischen drei Strömungsformen unterschieden, die mit Hilfe der dimensionslosen Knudsen-Zahl abgegrenzt werden. Die Knudsen-Zahl  $Kn$  ist als das Verhältnis zwischen mittlerer freier Weglänge  $\bar{l}$  des Gases und der charakteristischen Länge  $a$  der Reaktorbegrenzung definiert [Wut04]:

$$Kn = \frac{\bar{l}}{a} \quad (3)$$

$Kn > 0,5$ : molekulare Strömung  
 $0,5 > Kn > 0,01$ : Übergangsströmung  
 $Kn < 0,01$ : viskose Strömung

Die zur Abschätzung der Strömungsformen benötigte mittlere freie Weglänge  $\bar{l}$  lässt sich über nachfolgende Gleichung bestimmen [Wut04]:

$$\bar{l} = \frac{\pi \cdot \bar{c} \cdot \eta}{4 \cdot p} \quad (4)$$

Dabei ist  $\eta$  die dynamische Viskosität,  $\bar{c}$  die mittlere Gasteilchengeschwindigkeit und  $p$  der Druck.

Bei molekularer Strömung wechselwirken die Gasteilchen durch Stoßprozesse stark mit der Reaktorwand, wohingegen bei viskoser Strömung eine starke Wechselwirkung der Gasteilchen untereinander vorliegt [Wut04]. Für CVD-Prozesse wird vorwiegend der viskose Strömungsbereich genutzt [Kie95], [Pri97]. Die dimensionslose Reynolds-Zahl  $Re$  legt dabei das Kriterium für laminare und turbulente Strömungen fest, wobei  $\rho$  die Dichte und  $v$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Gases ist [Wut04]:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot a}{\eta} \quad (5)$$

$Re < 2300$ : laminare Strömung  
 $Re > 4000$ : turbulente Strömung

Für die meisten CVD-Prozesse wird eine laminare Strömung bevorzugt. Eine turbulente Strömung bewirkt zwar eine gute Durchmischung des Gases. Allerdings ergeben sich dadurch lokale Konzentrationsschwankungen des Precursors, die zu einer variierenden Abscheiderate führen [Roc08], [Xu10].

Bei laminarer Strömung wird das Gas an der Reaktorbegrenzung durch Reibung abgebremst. Die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor nimmt somit eine Verteilung über den Leitungsquerschnitt ein (Abbildung 23, links) [Wut04]. Ein Geschwindigkeitsprofil bildet sich auch beim Überströmen des Substrates (Abbildung 23, rechts) aus, wobei die Geschwindigkeit direkt am Substrat Null ist. Es kann zur Veranschaulichung eine Grenzschicht eingeführt werden. Die Dicke der Grenzschicht  $\delta$  wird als Abstand zum Substrat definiert, wo 99 % der Überströmungsgeschwindigkeit  $v$  erreicht werden und nimmt mit zunehmenden Überströmungsweg  $x$  zu [Sch06]:

$$\delta = 5 \cdot \sqrt{\frac{\eta \cdot x}{\rho \cdot v}} \quad (6)$$

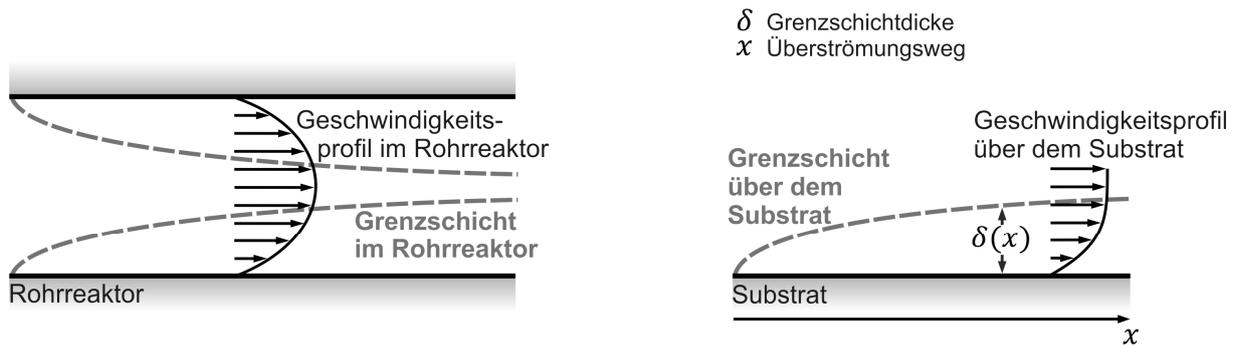


Abbildung 23: Links: Geschwindigkeitsprofil im Rohrreaktor in Anlehnung an [Pie99], [Wut04]; rechts: Grenzschichtausbildung über dem Substrat in Anlehnung an [Sch06]

Der Stofftransport innerhalb der Grenzschicht erfolgt mittels Diffusion. Dieser Transportvorgang wird auch als Filmdiffusion bezeichnet (Abbildung 24, links). Die Diffusion findet dabei infolge eines Konzentrationsgradienten (Fick'sche Diffusion) oder auch eines Temperaturgradienten (Thermodiffusion) statt [Bae13], [Fre15], [Rie12], [Sch04].

Der Stofftransport innerhalb der Poren ist ebenfalls diffusiv (Porendiffusion). Verschiedene Diffusionsmechanismen sind hierbei zu unterscheiden (Abbildung 24, rechts). Bei relativ kleiner mittlerer freier Weglänge der Gasteilchen im Vergleich zur Porenbegrenzung liegt Normal-Diffusion vor. Die Gasteilchen wechselwirken stärker untereinander als mit den Porenwänden. Im umgekehrten Fall, wenn die mittlere freie Weglänge wesentlich größer ist als die Porenbegrenzung und somit die Zusammenstöße der Gasteilchen mit den Porenwänden den Transportvorgang stärker beeinflussen, liegt Knudsen-Diffusion vor. Von konfigureller Diffusion wird gesprochen, wenn sich die Porenbegrenzung in der Größenordnung des Gasteilchens befindet. Als weiterer Diffusionsmechanismus ist die Oberflächendiffusion zu nennen. Der Stofftransport erfolgt infolge von Gasteilchen, die auf der Festkörperoberfläche adsorbiert sind [Res15], [Rie12], [Sch14].

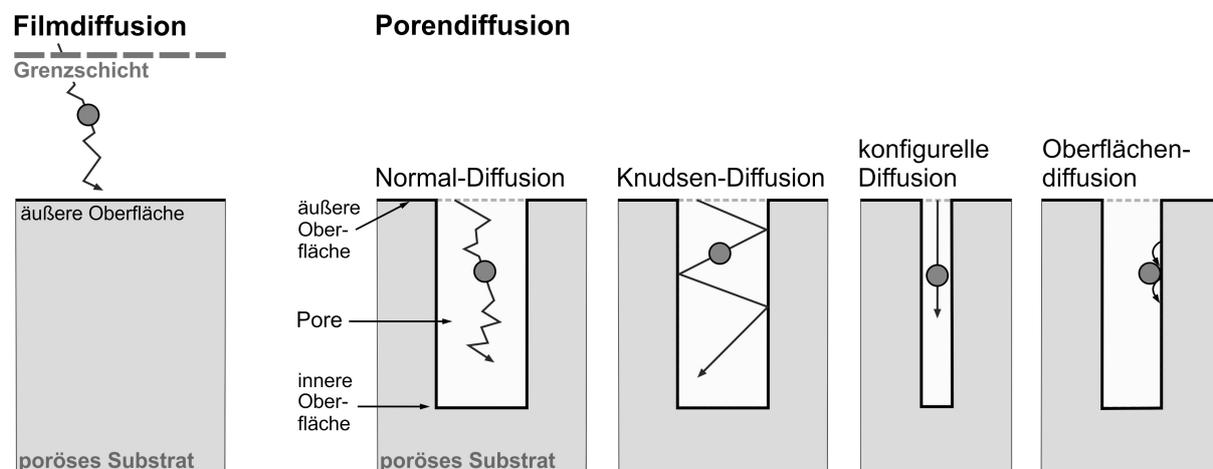


Abbildung 24: Stofftransport durch Filmdiffusion und Porendiffusion

Die Kinetik liefert Aussagen über die Geschwindigkeit des Abscheideprozesses und somit die Abscheiderate. Wie in Abbildung 25 dargestellt, lässt sich der Abscheideprozess für eine chemische Gasphaseninfiltration in folgende Teilschritte untergliedern [Fit91], [Nas89], [Sch04]:

- 1) konvektiver Antransport der Precursoren infolge der Zwangsströmung
- 2) eventuell homogene Gasphasenreaktion zu reaktiven Zwischenprodukten
- 3) diffusiver Transport der Precursoren und Zwischenprodukte durch die Grenzschicht (Filmdiffusion)
- 4) diffusiver Transport der Precursoren und Zwischenprodukte in die Poren (Porendiffusion)
- 5) Adsorption der Precursoren und Zwischenprodukte auf der Substratoberfläche
- 6) Oberflächendiffusion und heterogene Oberflächenreaktion
- 7) Desorption gasförmiger Nebenprodukte
- 8) diffusiver Transport der Nebenprodukte aus den Poren (Porendiffusion)
- 9) diffusiver Transport der Nebenprodukte durch die Grenzschicht (Filmdiffusion)
- 10) konvektiver Abtransport der Nebenprodukte infolge der Zwangsströmung

Die Teilschritte 5, 6 und 7 sind Vorgänge, die unmittelbar auf der äußeren und inneren Oberfläche des Substrates ablaufen. Sie werden der Mikrokinetik zugeordnet. Im Gebiet der Makrokinetik sind zudem die Stofftransportvorgänge in die kinetische Betrachtung mit einbezogen [Res15].

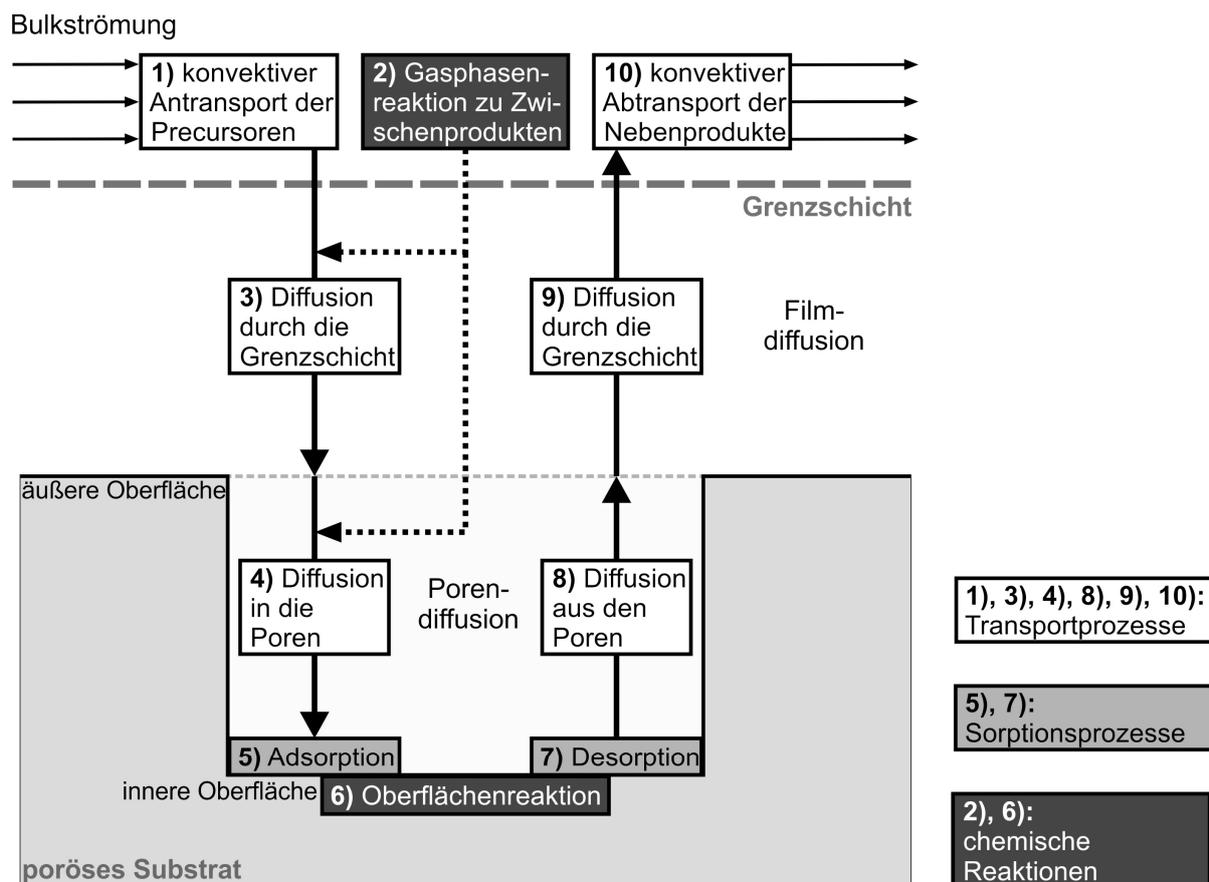


Abbildung 25: Teilschritte der chemischen Gasphaseninfiltration in Anlehnung an [Fit91], [Nas89], [Sch04]

Der langsamste Teilschritt bestimmt die Kinetik des Gesamtprozesses. Prinzipiell kann jeder Teilschritt geschwindigkeitslimitierend wirken. Welcher Teilschritt das ist, lässt sich durch die Prozessbedingungen beeinflussen [Mül15], [Pie99].

Beispielsweise ergibt sich für einen thermischen CVD-Beschichtungsprozess eine charakteristische Kennlinie der logarithmischen Abscheiderate in Abhängigkeit der reziproken Prozess Temperatur (Abbildung 26). Drei Bereiche (A, B und C) lassen sich unterteilen [Cho03], [Kie95], [Mül15], [Rie12].

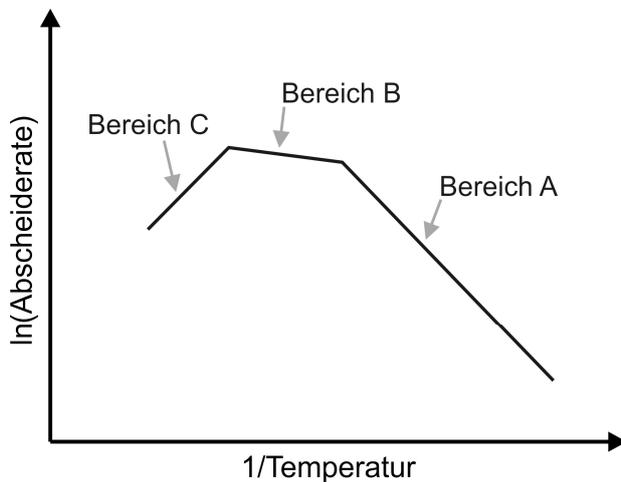


Abbildung 26: Charakteristische Kennlinie der logarithmischen Abscheiderate in Abhängigkeit der reziproken Temperatur (Arrhenius-Diagramm) in Anlehnung an [Cho03]

Nachfolgend sind die drei Bereiche A, B und C beschrieben:

#### *Bereich A:*

Bei niedrigen Temperaturen ist die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion (einschließlich Adsorption und Desorption) im Vergleich zur Geschwindigkeit des Stofftransports gering. Die Oberflächenreaktion wirkt geschwindigkeitslimitierend. In diesem Bereich liegt somit Reaktionskontrolle vor. Die Abscheiderate hängt stark von der Temperatur ab und kann durch das Arrhenius-Gesetz beschrieben werden. Die Konzentration der Precursoren bzw. der Zwischenprodukte ist innerhalb der Grenzschicht und der Poren sehr gleichmäßig verteilt (Abbildung 27, links). Dies führt dazu, dass eine sehr homogene Abscheidung innerhalb des Porenvolumens erzielt wird. Aus diesem Grund wird die Gasphaseninfiltration in diesem Arbeitsbereich ausgeführt.

#### *Bereich B:*

Bei höheren Temperaturen ist die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion größer als die Geschwindigkeit des Stofftransports. Es liegt Stofftransportkontrolle vor. Die Porendiffusion und/oder die Filmdiffusion wirken limitierend. Die lokale Abscheiderate wird stark durch die Stofftransportvorgänge beeinflusst und ist annähernd temperaturunabhängig. Es bildet sich ein Konzentrationsprofil der Precursoren bzw. der Zwischenprodukte innerhalb der Poren (Abbildung 27, mittig) und/oder der Grenzschicht (Abbildung 27, rechts) aus. Wenn die Porendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist, liegt ein starker Konzentrationsabfall innerhalb des Porenvolumens vor. Die Precursoren bzw. Zwischenprodukte verarmen

mit zunehmender Porentiefe. Eine Reduzierung der Abscheiderate verbunden mit der Ausbildung eines Schichtdickengradienten ist die Folge. Wenn die Filmdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist, findet keine Porendiffusion statt und die Reaktion verläuft an der äußeren Oberfläche des porösen Substrates.

### Bereich C:

Mit nochmals zunehmender Temperatur sinkt die Abscheiderate. Dies kann damit erklärt werden, dass die homogene Gasphasenreaktion verbunden mit Pulverbildung in der Gasphase den Prozess dominiert. Die Precursoren bzw. Zwischenprodukte verarmen, was zu einer reduzierten Abscheiderate führt. Weitere Ursachen können eine erhöhte Desorptionsrate der Precursoren bzw. der Zwischenprodukte oder ein vorhandener Angriff korrosiv wirkender Nebenprodukte sein.

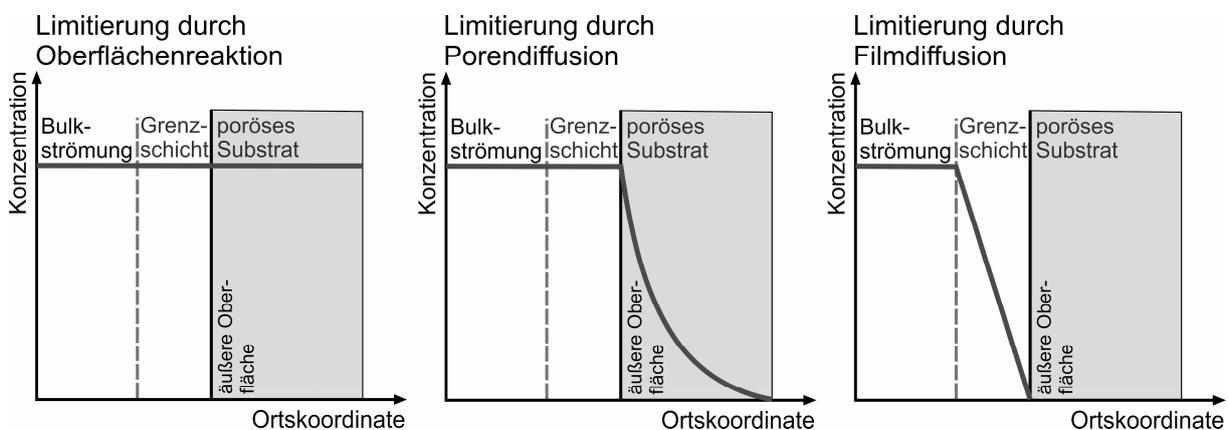


Abbildung 27: Ortsabhängige Konzentrationsverläufe der Precursoren bzw. der Zwischenprodukte innerhalb der Bulkströmung, der Grenzschicht und des porösen Substrates in Anlehnung an [Mül15], [Sch14]

### Schichtwachstum

Die Vorgänge beim Schichtwachstum sind schematisch in Abbildung 28 dargestellt. Die Precursoren bzw. die Zwischenprodukte werden durch Adsorption an die Oberfläche gebunden und reagieren dort. Durch Diffusionsvorgänge kommt es zur Wanderung verbunden mit einer Anlagerung an energetisch günstigeren Positionen, wie z. B. Leerstellen, atomaren Stufen oder Versetzungen. Weiterhin werden durch Zusammenstoß Adsorptionscluster gebildet. Diese sind der Ausgangspunkt für die Keimbildung. Es folgt Keimwachstum, Koaleszenz der Keime und Dickenwachstum der Schicht durch weitere Anlagerung und Reaktion der Precursoren bzw. der Zwischenprodukte.

In Abhängigkeit der Grenzflächenenergien findet bei guter Benetzung das Wachstum der Keime von Monolage zu Monolage statt. Die Wechselwirkung zwischen Schicht- und Substratatomen ist größer als die Wechselwirkung der Schichtatome untereinander. Dieser Wachstumsmechanismus wird als Frank-van-der-Merwe-Mechanismus bezeichnet (Abbildung 29, links). Bei nicht vorhandener Benetzung findet das Keimwachstum über tröpfchenförmige Inseln statt. Hier ist die Wechselwirkung der Schichtatome untereinander größer als die Wechselwirkung zwischen den Schicht- und Substratatomen. Es liegt der Volmer-

Weber-Mechanismus vor (Abbildung 29, rechts). Zwischen diesen beiden Wachstumsformen existieren weitere Übergangsformen.

Die Schicht ist zudem zusätzlichen Umwandlungsvorgängen unterworfen. Zum Beispiel werden durch Versetzungsbildung Eigenspannungen abgebaut oder es tritt eine Rekristallisation der Schicht ein [Fre15], [Fre87], [Kai02], [Pri97], [Ver84].

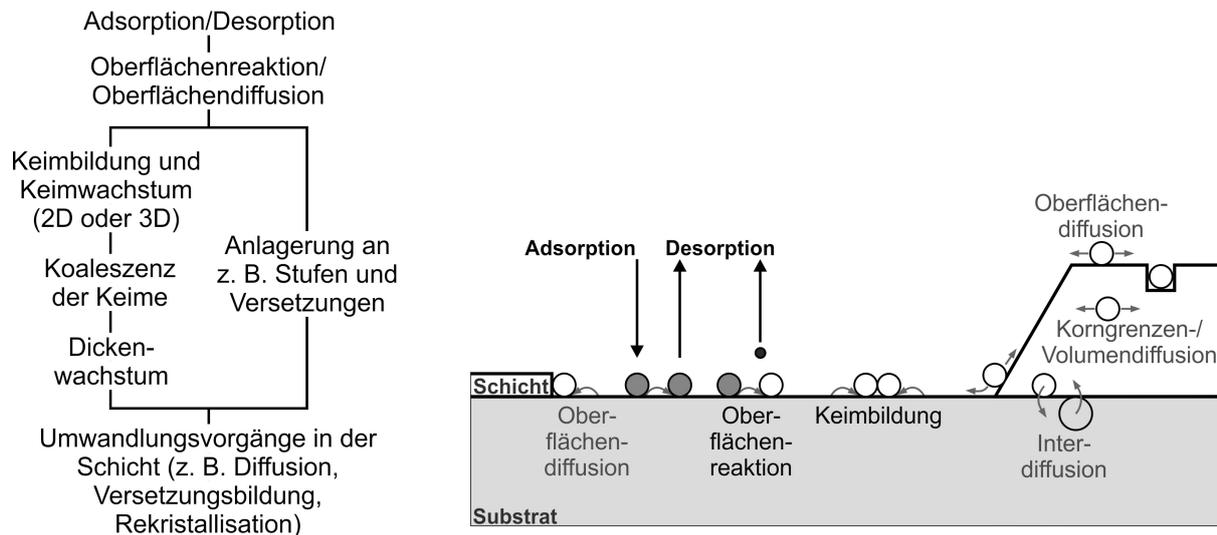


Abbildung 28: Links: Teilprozesse bei der Schichtbildung in Anlehnung an [Fre15]; rechts: schematische Darstellung der auf der Oberfläche ablaufenden Teilprozesse in Anlehnung an [Ver84]

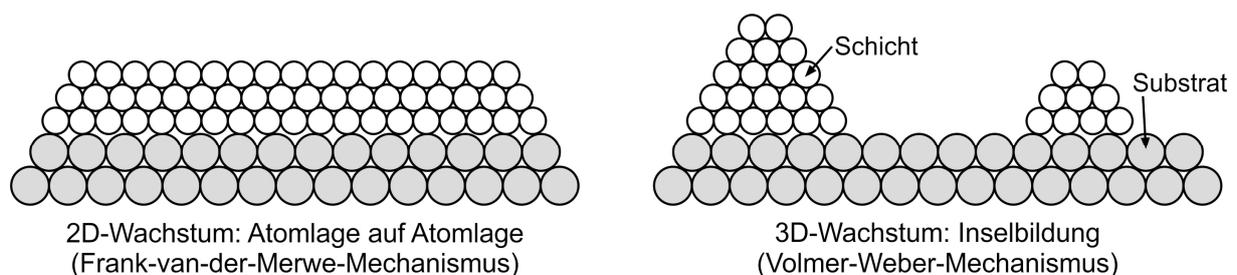


Abbildung 29: Keimwachstum auf dem Substrat in Anlehnung an [Fre87]

Das Schichtwachstum und somit die Mikrostrukturausbildung wird stark von der Abscheidungstemperatur (Diffusionsvorgänge) und der Konzentration der abzuscheidenden Komponenten (Übersättigung) bestimmt. Verschiedene Strukturen sind bei Abscheidungsprozessen möglich [Cho03], [Xu10]:

- epitaktische Struktur
- polykristalline Struktur (kolumnar, globulitisch)
- amorphe Struktur
- Whisker
- (Pulver)

### 2.7.3 Schichtkonzepte bei siliciumcarbidgebasierten faserverstärkten Keramiken

Für siliciumcarbidgebasierte faserverstärkte Keramiken wurden zahlreiche Schichtkonzepte zur Anpassung des Faser/Matrix-Interface entwickelt. Es kommen verschiedene Schichtwerkstoffe aber auch Schichtaufbauten zum Einsatz (Abbildung 30). Je vielschichtiger das Anforderungsprofil ist, welches die Faserbeschichtung erfüllen muss, desto komplexer ist der Schichtaufbau gestaltet.

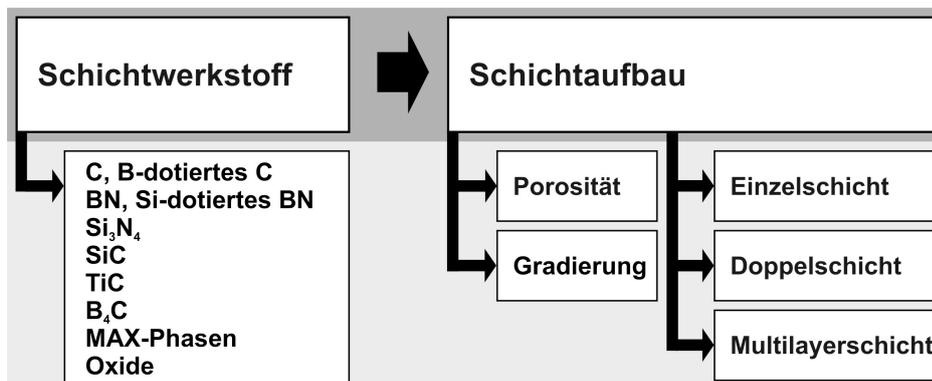


Abbildung 30: Schichtkonzepte für siliciumcarbidgebasierte faserverstärkte Keramiken

#### Schichtwerkstoff

Um eine Enthftung (Debonding) am Faser/Matrix-Interface zu erzielen, werden hauptsächlich die Schichtwerkstoffe C (pyC – pyrolytischer Kohlenstoff) oder BN verwendet [Nat98]. Dabei wird die gute Spaltbarkeit der schwach zueinander gebundenen Basalebene für die Matrixrissablenkung ausgenutzt. Die Schichten werden auch als Gleitschichten bezeichnet.

C-Schichten sind dabei sehr vorteilhaft, um bruchzähe Verbundwerkstoffe zu erzeugen. Der Hauptnachteil ist die geringe Oxidationsstabilität. Die Reaktion mit dem Sauerstoff tritt bereits ab ca. 500 °C ein und es entstehen gasförmige Reaktionsprodukte (CO, CO<sub>2</sub>). Dies führt dazu, dass sich am Faser/Matrix-Interface ein Spalt bildet. Für die Verbundwerkstoffe ist insbesondere der mittlere Temperaturbereich von ca. 700 – 800 °C kritisch, da hier eine starke Degradation am Interface auftritt (Pest-Phänomen). Erst im höheren Temperaturbereich ab ca. 900 °C setzt die Oxidation der SiC-Faser und SiC-Matrix ein und SiO<sub>2</sub> wird gebildet. Durch das Reaktionsprodukt werden die vorhandenen Risse und Spalte im Verbundwerkstoff versiegelt (Selbsteheilung) und eine weitere Sauerstoffdiffusion in den Verbundwerkstoff wird verhindert. Eine gesteigerte Oxidationsstabilität besitzen bor-dotierte C-Schichten. Durch Oxidation entsteht das flüssige Reaktionsprodukt B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und vorliegende Risse und Spalte werden im mittleren Temperaturbereich versiegelt. Zudem wird durch die Dotierung von Bor der graphitische Charakter der Schicht erhöht [Jac99], [Nas04b], [Nas10], [Nat98].

Eine deutlich verbesserte Oxidationsbeständigkeit weisen BN-Schichten auf, wobei aber das Oxidationsverhalten stark von der Struktur der Schicht abhängt. Kristalline BN-Schichten sind wesentlich stabiler als amorphe BN-Schichten. Weiterhin reagiert das Reaktionsprodukt der Schicht B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem Reaktionsprodukt der Faser und Matrix SiO<sub>2</sub> zu einem Borosilikatglas.

Dieses versiegelt ebenfalls die Risse und führt somit zu einer Selbstheilung. Die Zusammensetzung des Borosilikatglases ist aufgrund der Verflüchtigung des  $B_2O_3$  zeitlich verändert. Unter wasserhaltiger Atmosphäre ist die Korrosion wesentlich kritischer als unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Das Reaktionsprodukt  $B_2O_3$  verflüchtigt sich als Borhydroxid, bevor sich das Borosilikatglas ausbildet, welches den Spalt verschließen kann. Am kritischsten ist auch hier der mittlere Temperaturbereich (700 – 800 °C). Eine Siliciumdotierung der BN-Schichten führt zu einer weiteren Steigerung der Korrosionsbeständigkeit. Die Sauerstoffdiffusion durch  $SiO_2$  ist um drei Größenordnungen geringer als durch  $B_2O_3$ . Zudem ist die Flüchtigkeit von Siliciumhydroxid bei wasserhaltiger Atmosphäre niedriger als die Flüchtigkeit von Borhydroxid [Jac98], [Jac99], [Nat98], [Stö07], [Tre99].

MAX-Phasen (ternäre Carbide und Nitride) sind aufgrund des hexagonalen Aufbaus mit schwach zueinander gebundenen Basalebene eine interessante Alternative zu C und BN. Als Beispiel ist die Verbindung  $Ti_3SiC_2$  zu nennen. Die Schichtherstellung mittels konventioneller CVD ist allerdings schwierig. Zudem liegt die Tendenz vor, dass die Basalebene senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, welches für eine Rissablenkung ungünstig ist [Nas10]. Durch druckgepulste reaktive CVD-Abscheidung ist es gelungen, unorientierte  $Ti_3SiC_2$ -Kristalle abzuscheiden [Jac10].

Oxidische Faserbeschichtungen stellen eine weitere Variante dar. Zum Beispiel sind Phyllosilikate und Phyllosiloxide durch ihren schichtartigen kristallinen Aufbau für die Matrixrissablenkung interessant. Allerdings ist die thermische Stabilität dieser Werkstoffe limitiert und die Kompatibilität zu SiC ist nicht geklärt [Nas10]. Weiterhin werden Phosphate ( $LaPO_4$ ) [Dae14],  $ZrO_2$  [Lee03], [Li02] und  $SiO_2$  [Lee98] als Schichtwerkstoff in Betracht gezogen. Nachteilig bei oxidischen Schichten ist, dass diese nicht zur Selbstheilung führen. Vorliegende Matrixrisse bleiben unverschlossen und eine weitere Diffusion der korrosiven Medien in den Verbundwerkstoff kann erfolgen [Lut97], [Nat98].

Als Schichtwerkstoffe werden zudem weitere Nitride und Carbide in Kombination mit einer Debondingschicht eingesetzt. Diese Werkstoffe sollen entweder als Barriere wirken, die Oxidationsstabilität erhöhen oder die Selbstheilung verbessern. Insbesondere SiC und  $Si_3N_4$  sind hierbei zu erwähnen, da sie  $SiO_2$  als Reaktionsprodukt mit Sauerstoff bilden und  $SiO_2$  eine wirksame Barriere gegenüber weiterer Sauerstoffdiffusion darstellt [Nat98]. Aber auch weitere borhaltige Verbindungen, wie z. B.  $B_xC$ , werden für die Interfacegestaltung eingesetzt, da sie  $B_2O_3$  als Reaktionsprodukt mit dem Sauerstoff bilden [Nas04b], [Piq95].

### Schichtaufbau

Für die Gestaltung des Schichtaufbaus existieren mehrere Varianten. Die einzelnen Schichten können chemisch gradiert oder porös gestaltet sein. Weiterhin sind neben der Interfaceanpassung als Einzelschicht auch Schichtkombinationen entweder als Doppelschicht oder Multilayerschicht möglich.

Die chemische Gradierung von Schichten ist ein interessantes Konzept, um verbesserte Eigenschaften zu generieren. Als Beispiel ist eine chemische Gradierung von C zu SiC zu nennen. Der kohlenstoffreiche Bereich der Schicht an der Faserseite ist für die Rissablenkung

verantwortlich, wobei der SiC-Bereich innerhalb der Gradierung an der Matrixseite eine gesteigerte Oxidationsstabilität bewirkt [Agu93].

Poröse Schichten werden für die Rissablenkung genutzt. Um Porosität in der Schicht zu erzeugen, kann zum Beispiel der Kirkendall-Effekt ausgenutzt werden [Jac14]. Poröse Schichten können aber auch mit einem Schlickerverfahren hergestellt werden. Dabei wird dem eigentlichen Schichtwerkstoff eine flüchtige Komponente zugesetzt, die im Nachgang entfernt wird [Ogb97].

Mit steigenden Anforderungen werden Schichtkombinationen zur Interfaceanpassung eingesetzt. Als Beispiel ist eine BN/SiC-Doppelschicht mit zusätzlich gesteigerter Oxidationsstabilität zu nennen [Mu14].

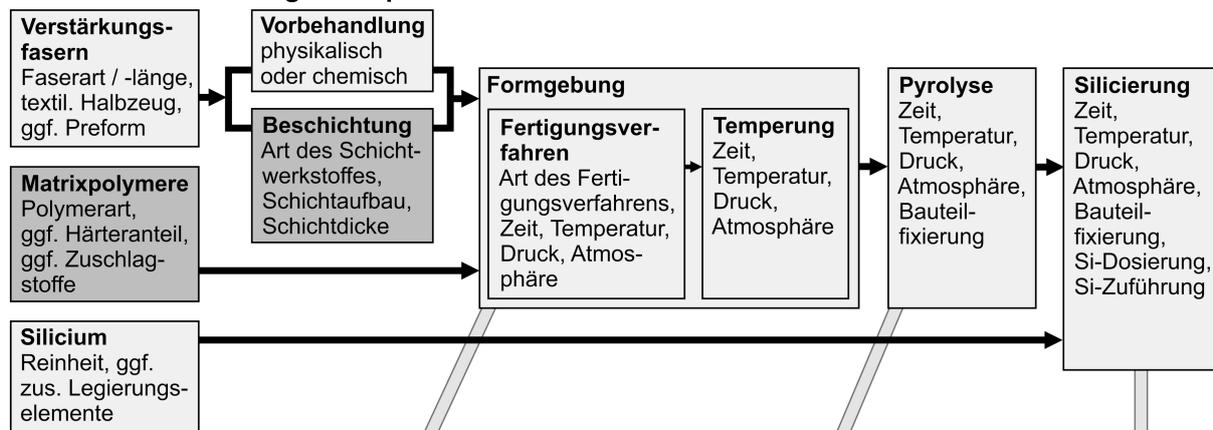
Ein weiteres Konzept sind Multilayerschichten, bei denen zwei Schichtwerkstoffe alternierend aufgetragen werden. Schichten mit dem Aufbau  $(\text{C-SiC})_n$ ,  $(\text{BN-SiC})_n$  oder  $(\text{C-TiC})_n$  weisen neben der Rissablenkung auch eine verbesserte Oxidationsstabilität auf. Die Dicke der oxidationsanfälligen Schichten ist in diesem Aufbau stark reduziert. Zudem bilden die Multilayerschichten Selbstheilungsphasen durch Oxidation aus [Ber99], [Bes00], [Nas10]. Auch oxidische Schichten wurden als Multilayer abgeschieden und besitzen ein Rissablenkungsverhalten an den Schichtgrenzflächen [Lee98].

Bei der Fertigung der HiPerComp<sup>TM</sup>-Verbundwerkstoffe (Firma GE) wirkt das flüssige Silicium sehr korrosiv bezüglich der Verstärkungsfasern. Die Faserbeschichtung muss somit zusätzlich die Fasern schützen. Aus diesem Grund wurde ein Multilayerschichtsystem mit den fünf Schichten C/BN/C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C entwickelt [Cor06]. Dabei wirkt BN als Debondingschicht und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als Schutzschicht vor dem flüssigen Silicium. Die erste C-Schicht wird appliziert, um die Faser vor dem Angriff korrosiver Nebenprodukte der BN-Abscheidung zu schützen. Die zweite Kohlenstoffschicht ist für die Abscheidung einer geschlossenen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht notwendig, da auf der BN-Schicht eine ungenügende Keimbildung vorliegt. Weiterhin dient die zweite C-Schicht als Getter, wenn flüssiges Silicium durch Defekte der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schutzschicht dringt. Durch SiC-Bildung werden die Defekte verschlossen. Die dritte C-Schicht auf der Außenseite fördert die Benetzung bei der Verbundwerkstoffherstellung.

### 3 Zielsetzung

Wie im Stand der Forschung dargelegt, ist das Flüssigsilicierverfahren ein komplexer Fertigungsprozess. Eine anforderungsgerechte Auslegung des Verbundwerkstoffes (Verbundwerkstoffdesign) ist durch viele Variablen innerhalb der gesamten Fertigungskette gegeben (Abbildung 31). Die Einflüsse aller Variablen und deren komplexe Wechselwirkungen sind zum Teil noch nicht erforscht. Das Ziel der Arbeit ist, die Matrix durch die verwendeten Matrixpolymere (Matrixdesign) sowie das Faser/Matrix-Interface durch das Aufbringen von Faserbeschichtungen (Interfacedesign) bei siliciumcarbidgebundenen faserverstärkten Keramiken definiert zu gestalten.

#### Variablen beim Flüssigsilicierprozess



#### Verbundwerkstoffdesign



Abbildung 31: Übersicht über die Variablen beim Flüssigsilicierverfahren zur anforderungsgerechten Auslegung des Verbundwerkstoffes (Verbundwerkstoffdesign)

Nachfolgend wird auf die einzelnen Teilziele der Arbeit eingegangen.

#### Teilziel: Matrixdesign

Das als Kohlenstoffprecursor eingesetzte Matrixpolymer spielt bei der Matrixgestaltung im Verbundwerkstoff eine entscheidende Rolle. Für das Flüssigsilicierverfahren werden als Matrixpolymer vorwiegend Phenolharze eingesetzt [Hei03]. In der Literatur sind bisher nur wenige detaillierte Untersuchungen bekannt, die die Wirkung des Phenolharzes auf die Mikrostrukturentwicklung aufzeigen [Muc07a], [Muc09], [Yan09].

Kommerzielle Phenolharze sind in verschiedenen Varianten und Qualitäten verfügbar, wobei nicht alle Harze für den Einsatz im Flüssigsilicierverfahren geeignet sind. Die Phenolharze unterscheiden sich stark in ihren Verarbeitungseigenschaften. Weiterhin führen verschiedene Phenolharze in den Zwischenstufen des Flüssigsilicierverfahrens zu einer unterschiedlichen Mikrostruktur. Dies wirkt sich auf das Silicieverhalten und somit die Zusammensetzung der Matrixanteile (C, SiC, Si) im Endverbund aus.

Ziel ist es, den Einfluss der Matrixpolymere beim Flüssigsilicierverfahren aufzuklären. Weiterhin ist eine genaue Kenntnis der Phasenzusammensetzung der Matrix im Endverbund notwendig, um Rückschlüsse auf die Matrixpolymere aber auch auf die Prozessparameter ziehen zu können. Die dadurch gewonnenen Aussagen liefern ein Werkzeug, die Matrix im Flüssigsilicierverfahren definiert zu gestalten.

#### Teilziel: Interfacedesign

Matrixpolymere, die im Flüssigsilicierverfahren weitestgehend zu SiC konvertieren, sind für die Herstellung von SiC/SiC-Verbunden interessant. Um für diese Verbunde eine hohe Schadenstoleranz und Bruchzähigkeit einzustellen, ist eine Reduzierung der Faser/Matrix-Bindung notwendig. Zudem werden die Fasern bei der Siliciuminfiltration korrosiv belastet und es kommt zur Faserdegradation.

Ein weiteres Ziel stellt daher die Entwicklung einer funktionalen Faserbeschichtung zur Interfaceanpassung bei SiC/SiC-Verbunden dar. Die Faserbeschichtung muss dabei eine Rissablenkung am Faser/Matrix-Interface (Debonding) bewirken und die Faser vor dem Siliciumangriff schützen.

Eine einzelne Schicht allein kann diese Anforderungen nicht realisieren. Daher wird im Rahmen der Arbeit zur Rissablenkung eine BN-Schicht entwickelt. Die Funktionalität dieser Schicht innerhalb des Verbundwerkstoffes wurde bereits nachgewiesen. Als Schutz gegenüber dem flüssigen Silicium wird eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht entwickelt. Flüssiges Silicium kann bei einer Temperatur von  $1415^\circ\text{C}$  nur ca. 0,0135 Atom% Stickstoff auflösen. Daher ist zu erwarten, dass ein Auflösungsprozess der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht im Kontakt mit flüssigem Silicium stark limitiert ist [Oka05]. Auch die Untersuchungen von Duffy [Duf80] haben gezeigt, dass  $\text{Si}_3\text{N}_4$  im Vergleich zu anderen Werkstoffen eine gute Beständigkeit gegenüber flüssigem Silicium aufweist.

Die Faserbeschichtung wird mittels chemischer Gasphasenabscheidung auf kommerziellen SiC-Fasern aufgebracht. Als Precursoren für die BN-Schicht werden die Gase Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und für die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) verwendet. Die BN- bzw.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichtabscheidung mit diesen Precursoren ist bereits in der Literatur sehr gut untersucht [Ada80], [Ess94], [Gom93], [Gom96] bzw. [Sem97], [Ste77], [Tem98], [Yac99].

Eine Verwendung dieser Precursoren zur Faserbeschichtung ist nicht bekannt und stellt somit eine Weiterentwicklung gegenüber dem Stand der Forschung dar. Bisher werden chlorhaltige Precursoren eingesetzt [Cor06], welche während der Reaktion korrosive Nebenprodukte (HCl) bilden und somit eine Faserdegradation bewirken.

## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Untersuchung zum Einfluss des Matrixpolymers im Flüssigsilicierverfahren

#### 4.1.1 Vorgehensweise

Vier verschiedene Harze werden ausgewählt, um den Einfluss des Matrixpolymers im Flüssigsilicierverfahren aufzuklären. Es kommen zwei Resole und ein Novolak zum Einsatz. Weiterhin wird ein Cyanatesterharz mit in Betracht gezogen. Dieses hat sich zur Herstellung von C/C-Verbunden als vielversprechend erwiesen [Aba03] und wurde bisher für den Einsatz im Flüssigsilicierprozess noch nicht evaluiert. Bei der Verbundwerkstoffherstellung wird der gleiche Laminataufbau verwendet. Die Mikrostrukturausbildung in Abhängigkeit der Matrixpolymere wird über alle Prozessstufen hinweg eingehend betrachtet und die resultierende Matrixzusammensetzung des Endverbundes wird diskutiert. Ergänzend wird der Einfluss der Matrixpolymere auf die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe aufgezeigt. An einem ausgewählten Verbundwerkstoff wird eine vertiefende Phasenanalyse durchgeführt.

#### 4.1.2 Ausgangsmaterialien

##### 4.1.2.1 Kohlenstofffasern

Als Verstärkungsmaterial kam ein leinwandbindiges Kohlenstofffasergewebe der Firma R&G Faserverbundwerkstoffe zur Anwendung (Tabelle 4). Das Gewebe besteht aus der Kohlenstofffaser HTA40 von Toho Tenax [Toh], welche eine HT-Faser auf PAN-Basis ist. Das Kohlenstofffasergewebe wurde teilweise durch eine thermische Behandlung bei 600 °C unter Argonatmosphäre (Rohröfen CTF 12/65, Fa. Ströhlein) entschlichtet.

Tabelle 4: Angaben zum verwendeten Kohlenstofffasergewebe der Firma R&G Faserverbundwerkstoffe

Faser	Fasername	HTA40 (Toho Tenax)
	Zugfestigkeit [MPa]	3950
	E-Modul [GPa]	238
	Bruchdehnung [%]	1,7
	Einzelfaserdurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	7
	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,76
Garn	Filamentanzahl	3000
	Feinheit [tex]	200
Gewebe	Bindung	Leinwand
	Flächenmasse [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]	160
	Fadenzahl in Kette und Schuss [Fäden/cm]	4

#### 4.1.2.2 Matrixpolymere

Vier verschiedene Matrixpolymere wurden zur Verbundwerkstoffherstellung ausgewählt. Einen Überblick gibt die Tabelle 5.

Es wurde das kommerzielle Cyanatesterharz PT-30 der Firma Lonza eingesetzt (CE-Harz). Weiterhin kamen zwei kommerzielle Phenolharze, ein Resol (PF-Harz 1) und ein Novolak (PF-Harz 3), der Firma Dynea Erkner zur Anwendung. Zur Vernetzung wurden dem Novolak 15 m% Hexamethylentetramin hinzugegeben.

Das Resol PF-Harz 2 war eine Eigensynthese, wobei ein molares Mischungsverhältnis zwischen Formaldehyd und Phenol von 2 : 1 und die Basiskatalysatoren NaOH und KOH genutzt wurden. Die Reaktionstemperatur betrug 70 – 80 °C und die Reaktionszeit 4 h [Kim11].

Tabelle 5: Matrixpolymere

Abkürzung	Harzname	Hersteller	Harztyp	Viskosität [mPa·s]	Nichtflüchtige Anteile bei 135 °C [%]	Freies Phenol [%]
CE-Harz	PT-30	Lonza	Cyanatesterharz	376 bei 80 °C	–	–
PF-Harz 1	EXP 5E 2904U	Dynea Erkner	Resol, Phenolharz	1510 bei 20 °C	78,3	16,7
PF-Harz 2	Eigensynthese	–	Resol, Phenolharz	–	–	–
PF-Harz 3	Prefere 943990	Dynea Erkner	Novolak, Phenolharz	355 bei 20 °C	66,8	0,14

#### 4.1.2.3 Silicium

Für die Silicierung wurde ein Siliciumgranulat mit einer Reinheit von 99,999 % von der Firma Alfa Aesar verwendet.

### 4.1.3 Verbundwerkstoffherstellung

#### 4.1.3.1 Formgebung

Ein Kreuzverbund aus 12 einzelnen Kohlenstofffasergewebelagen mit der Laminatkonstruktion (0/90)<sub>12f</sub> wurde mittels Handlaminierverfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren erfolgt der Laminataufbau innerhalb eines Werkzeuges Lage für Lage. Dabei wird das Harz auf die jeweilige Gewebelage mit einem Pinsel aufgetragen. Durch eine Riffelwalze kann eine zusätzliche Tränkung und Entlüftung der Gewebelagen realisiert werden. Das CE-Harz wurde aufgrund der hohen Viskosität bei einer Temperatur von 80 °C verarbeitet, wohingegen die PF-Harze bei Raumtemperatur laminiert wurden.

Um eine entsprechende Entformung der Lamine aus dem Werkzeug nach der Vernetzung zu gewährleisten, wurde für die Verarbeitung des CE-Harzes das Trennmittel Chemlease® Fc500 der Firma Chem Trend und für die Verarbeitung der PF-Harze das Trennmittel TREN'S V 100 mod der Firma Haufler Composites eingesetzt.

Die Vernetzung der Lamine erfolgte im Autoklav (Autoklav 4556, Fa. Parr Instrument) unter Argon als Schutzgasatmosphäre. Für das CE-Harz basierte Laminat wurde ein Überdruck von 20 bar und für die PF-Harz basierten Lamine wurde ein Überdruck von 45 bar zu Beginn des Versuches eingestellt. Die verwendeten Temperatur-Zeit-Profile zur Vernetzung sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 6: Temperatur-Zeit-Profil zur Vernetzung des Laminats aus dem CE-Harz

Programmstufe	Temperaturführung	Temperaturbereich
1	Heizen (1 K/min)	Raumtemperatur – 185 °C
2	Halten (3 h)	185 °C
3	Heizen (1 K/min)	185 °C – 200 °C
4	Halten (1 h)	200 °C
5	Heizen (2 K/min)	200 °C – 270 °C
6	Halten (1 h)	270 °C
7	Abkühlen (passiv)	270 °C – Raumtemperatur

Tabelle 7: Temperatur-Zeit-Profil zur Vernetzung der Lamine aus den PF-Harzen

Programmstufe	Temperaturführung	Temperaturbereich
1	Heizen (1 K/min)	Raumtemperatur – 80 °C
2	Halten (1 h)	80 °C
3	Heizen (1 K/min)	80 °C – 120 °C
4	Halten (1 h)	120 °C
5	Heizen (1 K/min)	120 °C – 160 °C
6	Halten (1 h)	160 °C
7	Abkühlen (passiv)	160 °C – Raumtemperatur

#### 4.1.3.2 Pyrolyse

Die Pyrolyse der CFK-Verbunde erfolgte in dem Rohrofen CTF 12/65 der Firma Ströhlein. Um den Abtransport der Abbauprodukte sicherzustellen und eine Oxidation der Proben zu verhindern, wurde während der Pyrolyse ein konstanter Argonstrom eingestellt. Die Temperatur-Zeit-Profile zur Pyrolyse der CFK-Verbunde aus dem CE-Harz bzw. den PF-Harzen sind in Tabelle 8 bzw. Tabelle 9 dargestellt. Die Temperaturführung während des Prozesses wurde der thermischen Umsetzung des Harzes angepasst. Der Temperaturbereich mit dem größten Massenabbau der Harze wurde mit einer sehr geringen Heizrate durchfahren, um Delaminationen infolge von Schrumpfungsspannungen zu vermeiden und die Diffusion der Abbauprodukte bis zur Oberfläche der Probe zu gewährleisten.

Tabelle 8: Temperatur-Zeit-Profil zur Pyrolyse des CFK-Verbundes aus dem CE-Harz

Programmstufe	Temperaturführung	Temperaturbereich
1	Heizen (5 K/min)	Raumtemperatur – 270 °C
2	Halten (0,5 h)	270 °C
3	Heizen (0,5 K/min)	270 °C – 700 °C
4	Halten (0,5 h)	700 °C
5	Heizen (1 K/min)	700 °C – 960 °C
6	Halten (1 h)	960 °C
7	Abkühlen (passiv)	960 °C – Raumtemperatur

Tabelle 9: Temperatur-Zeit-Profil zur Pyrolyse der CFK-Verbunde aus den PF-Harzen

Programmstufe	Temperaturführung	Temperaturbereich
1	Heizen (1,33 K/min)	Raumtemperatur – 300 °C
2	Halten (1 h)	300 °C
3	Heizen (0,5 K/min)	300 °C – 600 °C
4	Halten (1 h)	600 °C
5	Heizen (1 K/min)	600 °C – 960 °C
6	Halten (1 h)	960 °C
7	Abkühlen (passiv)	960 °C – Raumtemperatur

#### 4.1.3.3 Silicierung

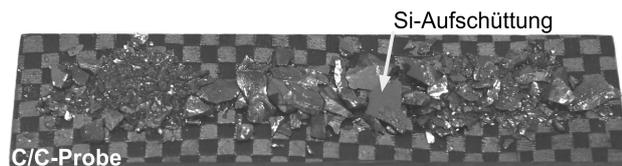
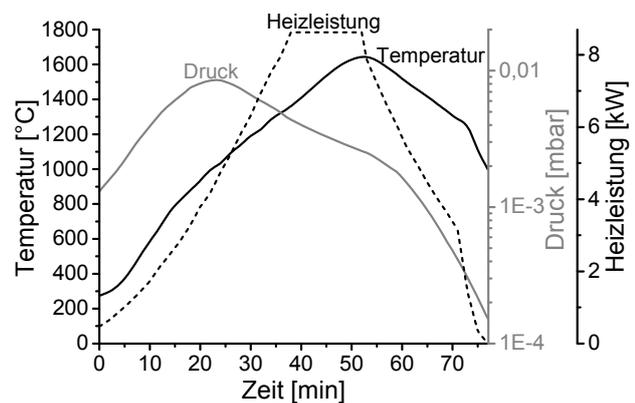


Abbildung 32: Links: Vakuumofen; rechts oben: Prozessparameter (Temperatur, Druck, Heizleistung) während der Silicierung; rechts unten: Si-Aufschüttung auf einer C/C-Probe

Die Silicierung der C/C-Verbunde wurde in einem Eigenbau-Vakuumofen (Abbildung 32, links) bei einer Temperatur von  $> 1414\text{ °C}$  durchgeführt. Die Anlage ist mit einer C/C-Widerstandsheizung ausgestattet. Der Heizprozess erfolgte leistungsgeregelt (Abbildung 32, rechts oben). Es wurde eine Schwerkraftsilicierung durchgeführt, wobei das Siliciumgranulat auf der C/C-Probe auflag (Abbildung 32, rechts unten).

#### 4.1.4 Charakterisierungsmethoden

##### 4.1.4.1 Charakterisierung des Matrixpolymers

Der Massenabbau der unvernetzten Harze in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TG) charakterisiert. Das Gerät STA 409 C der Firma NETZSCH kam zum Einsatz. Die Harze wurden mit  $10\text{ K/min}$  bis zu einer Temperatur von  $1000\text{ °C}$  unter Argonatmosphäre aufgeheizt.

##### 4.1.4.2 Prozessbegleitende Untersuchungen

###### Bestimmung des Faservolumenanteils

Der Faservolumenanteil  $\varphi_f$  gibt das Verhältnis von Faservolumen  $V_f$  zum Verbundwerkstoffvolumen  $V_c$  an. Bei Kenntnis des Laminataufbaus lässt sich der Faservolumenanteil nach folgender Gleichung ermitteln [Kre00b]:

$$\varphi_f = \frac{V_f}{V_c} = \frac{N \cdot F_m}{\rho_f \cdot D} \quad (7)$$

Dabei sind die Einzellagenanzahl im Laminat  $N$ , die Flächenmasse des textilen Halbzeugs  $F_m$  und die Dichte der Faser  $\rho_f$  gegebene Größen. Die Messgröße ist die Dicke des Laminats  $D$ , welche mit einem Messschieber bei den hergestellten CFK-Verbunden bestimmt wurde.

###### Bestimmung der Maßänderung während der Pyrolyse

In [Kre00b] wurde festgestellt, dass eine Maßänderung während der Flüssigsilicierung unbedeutend ist. Die hauptsächliche Maßänderung des Verbundwerkstoffes tritt während der Pyrolyse ein, wobei sich die Abmessungen entsprechend der Faseranordnung im Verbundwerkstoff ändern.

Die relative Maßänderung in x-Richtung  $\Delta l_{x,rel}$  (Probenbreite), y-Richtung  $\Delta l_{y,rel}$  (Probenlänge) und z-Richtung  $\Delta l_{z,rel}$  (Probendicke) des Laminats ergibt sich aus nachfolgenden Gleichungen:

$$\Delta l_{x,rel} = \frac{l_{x,C/C} - l_{x,CFK}}{l_{x,CFK}} \quad (8)$$

$$\Delta l_{y,rel} = \frac{l_{y,C/C} - l_{y,CFK}}{l_{y,CFK}} \quad (9)$$

$$\Delta l_{z,rel} = \frac{l_{z,C/C} - l_{z,CFK}}{l_{z,CFK}} \quad (10)$$

$l_{x,CFK}$ ,  $l_{y,CFK}$  und  $l_{z,CFK}$  sind die Abmessungen der CFK-Probe in x-, y- und z-Richtung und  $l_{x,C/C}$ ,  $l_{y,C/C}$  und  $l_{z,C/C}$  sind die Abmessungen der C/C-Probe in x-, y- und z-Richtung. Die Abmessungen wurden mit dem Messschieber ermittelt.

#### Bestimmung der Massenänderung während der Pyrolyse und Silicierung

Infolge der Pyrolyse kommt es zu einem Massenverlust des Verbundwerkstoffes. Der relative Massenverlust  $\Delta m_{C/C,rel}$  errechnet sich aus der Gleichung [Kre00b]:

$$\Delta m_{C/C,rel} = \frac{m_{C/C} - m_{CFK}}{m_{CFK}} \quad (11)$$

$m_{CFK}$  ist dabei die Masse des CFK-Verbundes und  $m_{C/C}$  ist die Masse des C/C-Verbundes.

Die Massenänderung, die während des Silicierprozesses eintritt, entspricht der aufgenommenen Siliciummenge. Die relative Massenänderung  $\Delta m_{C/C-SiC,rel}$  lässt sich durch folgende Gleichung bestimmen:

$$\Delta m_{C/C-SiC,rel} = \frac{m_{C/C-SiC} - m_{C/C}}{m_{C/C}} \quad (12)$$

$m_{C/C-SiC}$  ist die Masse des C/C-SiC-Verbundes. Die Wägung der Einzelmassen erfolgte mit der Waage MS403S der Firma Mettler-Toledo.

#### Bestimmung der offenen Porosität und der Rohdichte

Die offene Porosität  $\Pi_a$  ist das Verhältnis des Volumens der offenen Poren  $V_{op}$  zum Rohvolumen des porösen Verbundwerkstoffes. Das Rohvolumen bezeichnet dabei das Gesamtvolumen einschließlich der Volumina der offenen und geschlossenen Poren. Das Rohvolumen ist somit dem Verbundwerkstoffvolumen  $V_c$  gleichzusetzen. Die Rohdichte  $\rho_b$  gibt das Verhältnis der Masse des Verbundwerkstoffes  $m_c$  zu seinem Rohvolumen an. Die offene Porosität und die Rohdichte können durch die Auftriebsmethode (Archimedisches Prinzip) und Flüssigkeitsimprägnierung bestimmt werden. Das Verfahren ist für keramische Verbundwerkstoffe in der Norm DIN EN 1389 [Nor03b] standardisiert. Es wird die Masse der trockenen Probe  $m_1$ , die scheinbare Masse der in Flüssigkeit eingetauchten Probe  $m_2$  und die Masse der mit Flüssigkeit imprägnierten Probe  $m_3$  gemessen. Die offene Porosität  $\Pi_a$  berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\Pi_a = \frac{V_{op}}{V_c} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad (13)$$

Die Rohdichte  $\rho_b$  der porösen Probe ist durch folgende Gleichung festgelegt, wobei  $\rho_L$  die Dichte der Flüssigkeit angibt:

$$\rho_b = \frac{m_c}{V_c} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_L \quad (14)$$

Zur Wägung der drei Massen wurde die Waage XS205 von der Firma Mettler-Toledo genutzt. Als Flüssigkeit kam mit einem Netzmittel versetztes destilliertes Wasser zur Anwendung. Die offene Porosität und die Rohdichte wurden von den C/C- und C/C-SiC-Verbunden gemessen.

#### **4.1.4.3 Mikrostruktur- und Phasenanalyse der Verbundwerkstoffe**

##### Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Es wurden Querschliffe zur Mikrostrukturuntersuchung der verschiedenen Verbundwerkstoffe hergestellt. Aufgrund der Porosität der Verbundwerkstoffe war eine Vakuumimprägnierung mit einem kaltaushärtenden Epoxidharz (Specifix 20 von der Firma Struers) zur Einbettung notwendig. Die Schliiffpräparation erfolgte bis zu einer Polierstufe von 1 µm. Zusätzlich kamen auch Bruchflächen für die Charakterisierung zur Anwendung.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (LM) wurden unter Hellfeldabbildung mit dem inversen Auflichtmikroskop GX51 der Firma Olympus durchgeführt. Zur Bilddokumentation wurde eine digitale Kamera (Dig 3300) und das Bildanalysesystem Olympus Stream der Firma Olympus verwendet. Laserintensitätsaufnahmen wurden mit dem konfokalen Laserscanningmikroskop (LSM) VK-X200 von der Firma Keyence erstellt.

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM) kamen die Geräte LEO 1455VP und NEON 40EsB der Firma Zeiss zum Einsatz. Die Bildaufnahme erfolgte mit einem Sekundär- (SE und Inlens) sowie Rückstreuelektronendetektor (RE). Zur Elementanalyse wurde die energiedispersive Röntgenanalyse (EDXS) genutzt.

##### Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde eine Zielpräparation mittels fokussierten Ionenstrahl (Focused Ion Beam – FIB) durchgeführt. Hierfür kam die FIB-Säule des Gerätes NEON 40EsB von Zeiss zur Anwendung. Dabei wurde eine Lamelle aus einem Querschliff eines exemplarisch ausgewählten C/C-SiC-Verbundes (PF-Harz 1) entnommen, so dass die Kohlenstofffasern im Siliciuminfiltrations- und Reaktionsgebiet querschnitten sind.

Zur Lamellenpräparation wurde eine Platinschutzschicht auf dem Schliff Ionenstrahl-induziert abgeschieden. Im Anschluss erfolgten das Freidünnen der Lamelle sowie das Freischneiden mit dem Ionenstrahl. Die Lamelle wurde mit der Lift-Out-Methode in situ entnommen. Dazu wurde sie an eine Manipulatorspitze angeschweißt und an ein TEM-Netzchen übertragen. Anschließend wurde die Lamelle bis zur Elektronentransparenz gedünnt und entsprechend poliert.

Die TEM-Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät HITACHI H8100 bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Für die Feinbereichselektronenbeugung (Selected Area Electron Diffraction – SAED) kam eine Blende zum Einsatz, mit der ein kreisförmiger Proben-

ausschnitt mit einem Durchmesser von 600 nm erfasst wurde. Die Auswertung der Polykristallbeugungsmuster erfolgte anhand modellierter Ringmuster auf Basis röntgendiffraktographischer Daten.

### Röntgendiffraktometrie

Das Verfahren der Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction – XRD) beruht darauf, dass Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter gebeugt wird und interferiert. Die Bragg'sche Gleichung definiert dabei die Interferenzbedingung bei der Beugung an einer Netzebenen-schar mit dem Netzebenenabstand  $d$  im Kristallgitter [Bor13]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (15)$$

$n$  ist die Beugungsordnung,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $\theta$  der Winkel zwischen der Einfallrichtung des Röntgenstrahls und der Netzebenen-schar.

Die Messung wurde mit dem Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Siemens unter Verwendung von Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung exemplarisch an der C/C-SiC-Probe aus dem PF-Harz 1 durchgeführt.

### Raman-Mikroskopie

Der Raman-Effekt beruht auf einer inelastischen Streuung von Licht an Materie. Dabei kommt es zur Energieübertragung zwischen den Photonen und den Schwingungen in Molekülen bzw. den Gitterschwingungen (Phononen) in kristallinen Festkörpern. Dies geschieht unter der Voraussetzung, dass sich die Polarisierbarkeit ändert. Im Spektrum wird die Energiedifferenz in Bezug zur Anregungsenergie aufgetragen. Die Lage der charakteristischen Peaks im Raman-Spektrum korreliert dabei mit den diskreten Energiezuständen der Molekülschwingungen bzw. der Gitterschwingungen [Köh12], [Sie66].

Für die Raman-mikroskopischen Untersuchungen kam das Gerät inVia Raman Mikroskop von der Firma Renishaw zum Einsatz. Zur Erstellung des spektroskopischen Mappings wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Leistung von 100 mW verwendet. Die Messungen erfolgten mit einer Laserleistung von 10 %, um Probenschädigungen zu vermeiden. Es wurde exemplarisch der Querschliff der C/C-SiC-Probe aus dem PF-Harz 1 ausgewählt. Die Probe wurde zusätzlich vibrationspoliert, um Präparationsartefakte in oberflächennahen Bereichen zu minimieren. Für das Scanning der Probe wurde ein Messfeld von  $150 \times 150 \text{ Pixel}^2$  festgelegt. Die Abrasterung erfolgte bei eingestelltem 100x-Objektiv mit einer Schrittweite von  $0,2 \mu\text{m}$ .

Zur Mappingdarstellung wurden charakteristische Peaks der Komponenten in den beim Scanning gewonnenen Einzelspektren gefittet. Der Peakfit erfolgte über eine gemischte Gauß-Lorentz-Kurve unter Berücksichtigung einer linearen Basislinie. Die über den Fit gewonnenen Peakflächeninhalte wurden im Mapping unter Verwendung einer Graustufenskala visualisiert.

Nachfolgend werden die beim Mapping herangezogenen einzelnen Komponenten Kohlenstoff, Siliciumcarbid und Silicium beschrieben:

### *Kohlenstoff:*

Graphit ist durch den G-Peak (G = Graphit) bei einer Wellenzahl von  $1580\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Er entsteht aufgrund der Wechselwirkung an Gitterschwingungen der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in der Basalebene. Bei Störungen und Defekten im Kristall tritt der zusätzliche D-Peak (D = Disorder) bei einer Wellenzahl von  $1355\text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung, welcher ein Maß für die Defektdichte der Basalebenen darstellt. Der D-Peak entsteht vorwiegend durch Kohlenstoffatome am Rand der Basalebene. Er wird auch mit  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Verbindung gebracht. Das Intensitätsverhältnis des G-Peaks zum D-Peak ist proportional zur Kristallgröße [Bla14], [Her05], [Mar14], [Tui70].

Um die Kohlenstoffkomponente im Spektrum entsprechend abzubilden, wurden in Anlehnung an [Her05] vier Peaks mit folgenden Peakpositionen gefittet:  $1600 \pm 20\text{ cm}^{-1}$  (G-Peak),  $1500 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ ,  $1340 \pm 20\text{ cm}^{-1}$  (D-Peak) und  $1190 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ . Die Ursachen der zusätzlichen Peaks sind in Sadezky [Sad05] beschrieben. Für die Mappingdarstellung wurde nur der G- und D-Peak genutzt.

### *Siliciumcarbid:*

Der Siliciumcarbid-Polytyp kann gut mittels Raman-Spektroskopie identifiziert werden, da jeder Polytyp durch charakteristische Peaks gekennzeichnet ist. Eine Übersicht ist in Nakashima [Nak97] gegeben. Zum Beispiel weist das kubische 3C-SiC zwei charakteristische Peaks bei einer Wellenzahl von  $972\text{ cm}^{-1}$  und  $796\text{ cm}^{-1}$  auf. Häufig wird zudem noch ein Nebenpeak bei ca.  $766\text{ cm}^{-1}$  festgestellt. Der Nebenpeak wird durch Stapelfehler im kubischen SiC erzeugt, welche als hexagonale Stapelfolgen im kubischen SiC vorliegen. Zudem liegt ein Zusammenhang zwischen der Position des Nebenpeaks und dem Anteil der hexagonalen Stapelfolgen in der Struktur vor [Hav07], [Sal91]. Bei den hexagonalen und rhomboedrischen Polytypen entstehen aufgrund der geänderten Stapelfolge deutlich mehr Peaks. Beispielsweise wird bei dem 6H-SiC der Peak bei  $796\text{ cm}^{-1}$  in drei Peaks, welche bei einer Wellenzahl von 797, 789 und  $767\text{ cm}^{-1}$  liegen, aufgefasst.

Für die Mappingerstellung wurden zwei Peaks gefittet. Der erste Peak wurde bei einer Wellenzahlposition von  $796\text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Als zweiter Peak wurde der Nebenpeak bei  $740\text{ cm}^{-1}$  gefittet, um die Anwesenheit von Stapelfehlern oder hexagonaler Stapelfolgen im Mapping zu visualisieren. Der Peak bei  $972\text{ cm}^{-1}$  wurde nicht gefittet, da es hier zu einer Überlagerung mit dem Silicium-Peak kommt und das Ergebnis somit nicht eindeutig ist.

### *Silicium:*

Das Spektrum von Silicium zeichnet sich durch einen charakteristischen Peak bei  $520\text{ cm}^{-1}$  aus. Bei  $300\text{ cm}^{-1}$  und  $900 - 1100\text{ cm}^{-1}$  befinden sich zudem Peaks der zweiten Ordnung [Kha11]. Im nanostrukturierten Silicium sind zusätzliche Peaks vorhanden [lat14].

Zur Darstellung des Mappings wurde der Peak bei der Position  $520\text{ cm}^{-1}$  gefittet.

#### **4.1.4.4 Mechanische Charakterisierung**

Die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe wurden im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelt (Abbildung 33). Bei dieser Prüfung wird die Probe durch Biegung verformt und die dazu notwendige Kraft sowie die Durchbiegung werden gemessen. Aufgrund des wirkendenden

Biegemomentes liegt eine inhomogene Spannungs- und Dehnungsverteilung innerhalb der Probe vor [Hei11].

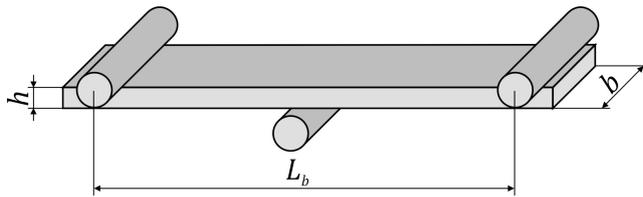


Abbildung 33: Schematische Darstellung des 3-Punkt-Biegeversuches

Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an die Normen DIN EN ISO 14125 [Nor98] bzw. DIN EN 658-3 [Nor02], welche die Prüfbedingungen für faserverstärkte Kunststoffe bzw. keramische Verbundwerkstoffe festlegen. Die Biegedehnung  $\varepsilon_b$  gibt die Randfaserdehnung an der zugbelasteten Probeseite in der Mitte der Stützweite  $L_b$  an und ist nach folgender Gleichung definiert:

$$\varepsilon_b = \frac{6 \cdot s \cdot h}{L_b^2} \quad (16)$$

Dabei kennzeichnet  $s$  die Durchbiegung und  $h$  die Probendicke. Die Biegespannung  $\sigma_b$  stellt die Randfaserspannung an der zugbelasteten Probenseite in der Mitte der Stützweite dar und berechnet sich wie folgt:

$$\sigma_b = \frac{3 \cdot F_b \cdot L_b}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (17)$$

$F_b$  ist die während der Prüfung gemessene Kraft und  $b$  die Breite der Probe. Die Biegefestigkeit  $\sigma_{bm}$  gibt die maximale Biegespannung an, die von der Probe ertragen wird. Die Bruchdehnung  $\varepsilon_{bm}$  definiert die vorliegende Biegedehnung bei Versagen der Probe. Der Biegemodul  $E_b$  ist im linearen Bereich des Biegespannungs-Biegedehnungs-Diagramms als Sekantenmodul definiert und errechnet sich durch folgende Gleichung:

$$E_b = \frac{\sigma_{b2} - \sigma_{b1}}{\varepsilon_{b2} - \varepsilon_{b1}} \quad (18)$$

Die Ermittlung erfolgte dabei anhand der Wertepaare  $(\varepsilon_{b1}, \sigma_{b1})$  und  $(\varepsilon_{b2}, \sigma_{b2})$ , welche durch die gegebenen Randfaserdehnungen  $\varepsilon_{b1} = 0,0005$  und  $\varepsilon_{b2} = 0,0025$  festgelegt sind.

Zur Durchführung des 3-Punkt-Biegeversuches wurden das Biege-Modul der Firma Kammrath & Weiss und ein Eigenbaugerät verwendet, welche mit einer 500 N und 2000 N Kraftmessdose ausgestattet sind. Beide Biegeeinrichtungen erlauben die mikroskopische In-situ-Beobachtung des Schädigungsverhaltens. Die Stützweite betrug jeweils 40 mm. Die Prüfgeschwindigkeit war  $10 \mu\text{m/s}$ . Es wurden insgesamt 4 bzw. 5 Proben geprüft. Für die statistische Auswertung wurde eine normalverteilte Stichprobe angenommen. Für die Versuche im Rasterelektronenmikroskop (LEO 1455VP, Fa. Carl Zeiss) kam das Biege-Modul der Firma Kammrath & Weiss zur Anwendung. Hierbei wurde der C/C-SiC-Verbund aus dem PF-Harz 1 ausgewählt. Die Bildaufnahme zur Dokumentation des Schädigungsverhaltens erfolgte während festgelegten

Haltepunkten innerhalb des Versuches. Die Prüfgeschwindigkeit betrug  $1 \mu\text{m/s}$ . Alle untersuchten Proben hatten die Maße von ca.  $45 \times 8 \times 1,75 \text{ mm}^3$ . Das  $L/h$ -Verhältnis zwischen Stützweite und Probendicke betrug 22,9 und entsprach somit dem in der Norm DIN EN 658-3 [Nor02] festgelegten Mindestwert von 20, welcher gefordert ist, um ein Versagen aufgrund von Scherkräften zu vermeiden. Für die Versuche am REM wurde die zu beobachtende Proben-seite zusätzlich geschliffen und poliert.

## 4.2 Entwicklung einer Faserbeschichtung zur Gestaltung des Faser/Matrix-Interfaces

### 4.2.1 Vorgehensweise

In der Arbeit werden als Faserbeschichtung erst die  $\text{BN}_x$ - und  $\text{SiN}_x$ -Einzelschichten hergestellt, die dann in einer  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht kombiniert werden. Die Schichten werden auf einem kommerziellen SiC-Multifilamentgarn appliziert.

Nur die Doppelschicht kann im SiC/SiC-Verbund eine Rissablenkung bewirken und die Fasern beim Herstellungsprozess vor dem Siliciumangriff schützen. Um die Einflüsse der jeweiligen Einzelschichten innerhalb der Doppelschicht aufzuklären, werden vergleichend zur Doppelschicht auch die Einzelschichten charakterisiert. Die beschichteten Fasern werden thermisch unter Stickstoff ausgelagert, um die Hochtemperatureigenschaften der Schichten zu untersuchen. Die Mikrostruktur, Phasenzusammensetzung und die mechanischen Eigenschaften der beschichteten Fasern werden charakterisiert. Unterschiede zur unbeschichteten Faser (Ausgangsfaser) werden aufgezeigt.

### 4.2.2 Ausgangsmaterialien

#### 4.2.2.1 SiC-Fasern (Substrat)

Ein kommerzielles SiC-Multifilamentgarn (Tyranno SA3, Fa. UBE INDUSTRIES) wurde als Substrat für die Beschichtungsversuche verwendet. Das Garn besteht aus 1600 Einzel-filamenten mit einem Einzelfilamentdurchmesser von  $7,5 \mu\text{m}$  [Ube]. Detailliertere Angaben sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Angaben zum verwendeten SiC-Fasergarn [Ube]

Faser	Fasername	Tyranno SA3 (UBE INDUSTRIES)
	Zugfestigkeit [MPa]	2800
	E-Modul [GPa]	380
	Bruchdehnung [%]	0,7
	Einzelfaserdurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	7,5
	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,1
Garn	Filamentanzahl	1600
	Feinheit [tex]	190

#### 4.2.2 Precursoren für die Schichtabscheidung

Die zur Beschichtung verwendeten gasförmigen Precursoren sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Angaben zu den verwendeten gasförmigen Precursoren für die Schichtabscheidung

Gase	Hersteller	Bemerkung
NH <sub>3</sub>	Linde AG	Reinheit 5.0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (5 %) in H <sub>2</sub>	Linde AG	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Reinheit 4.0 H <sub>2</sub> Reinheit 6.0
SiH <sub>4</sub>	Linde AG	Reinheit 5.0

#### 4.2.3 Schichtherstellung

##### 4.2.3.1 CVD-Anlage

Zur Beschichtung wurde die CVD-Laboranlage TCVD 100 LAB von FHR Anlagenbau verwendet (Abbildung 34, links), welche prinzipiell für einen kontinuierlichen Beschichtungsprozess ausgelegt ist. Die Anlage besteht aus drei Prozesskammern. Die 1. Kammer ist für die Faserentschlichtung und die 2. und 3. Kammer für die Faserbeschichtung vorgesehen. Die Beschichtungsversuche erfolgten diskontinuierlich in der 3. Kammer (Abbildung 34, rechts). Die Kammer ist als Heißwandreaktor ausgeführt, welcher mit drei Heizern ausgestattet ist. Zur Beschichtung wurde das Fasergarn in ca. 20 cm lange Stücke geschnitten und mit einem Quarzglasprobenhalter im Reaktor mittig positioniert.

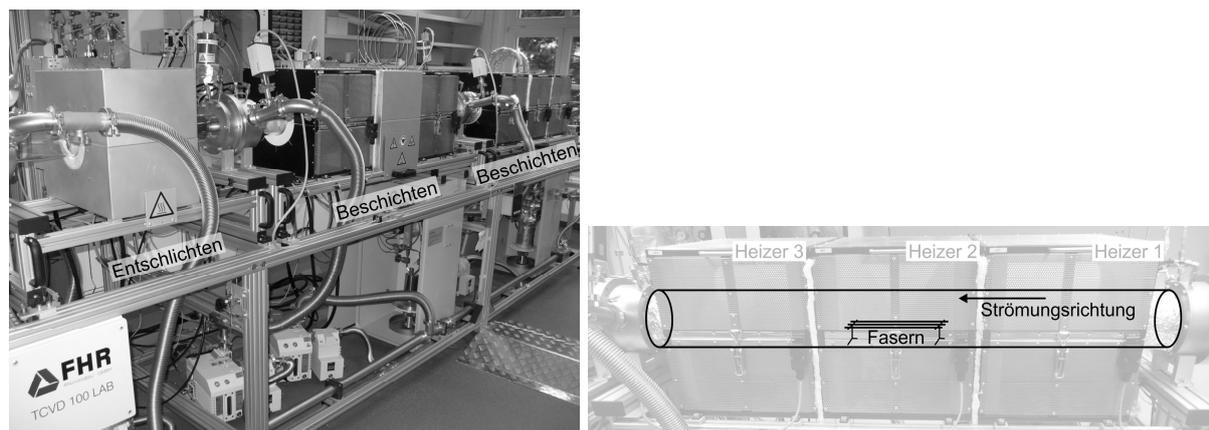


Abbildung 34: Links: Labor-CVD-Anlage; rechts: Heißwandreaktor mit verschiedenen Heizzonen (Heizer 1, 2 und 3)

##### 4.2.3.2 Herstellung der BN<sub>x</sub>-, SiN<sub>x</sub>- und BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-Schichten

Die Abscheidparameter (Temperatur, Druck, Normvolumenstromstärke, Zeit) wurden für die BN<sub>x</sub>- und die SiN<sub>x</sub>-Einzelschichten variiert. Es wurden optimierte Bedingungen zur Erzielung

einer homogenen Beschichtung entlang und innerhalb des Multifilamentgarnes bei entsprechenden Schichtauftrag (Abscheiderate) sowie unterdrückter Partikelbildung festgelegt. Tabelle 12 fasst die Prozessparameter zusammen. Ein Temperaturgradient innerhalb des Reaktors wurde über die verschiedenen Heizer eingestellt, um die Precursoren vollständig umzusetzen.

Tabelle 12: Prozessparameter zur Herstellung der  $\text{BN}_x$ - und  $\text{SiN}_x$ -Schichten

Prozessparameter	$\text{BN}_x$ -Schicht	$\text{SiN}_x$ -Schicht
Temperatur Heizer 1, 2, 3 [°C]	975, 975, 1000	750, 800, 800
Druck [mbar]	3	1
Normvolumenstromstärke [sccm]	$\text{NH}_3$ : 150 $\text{B}_2\text{H}_6$ : 5 $\text{H}_2$ : 95	$\text{NH}_3$ : 125 $\text{SiH}_4$ : 12,5
Zeit [min]	60	60

In Abbildung 35 ist exemplarisch der Temperatur- und Druckverlauf während der Abscheidung der  $\text{BN}_x$ - und  $\text{SiN}_x$ -Schichten dargestellt. Vor dem Beschichtungsprozess wurde die Anlage evakuiert und definiert aufgeheizt. Die Gasleitungen und der Reaktor wurden mit Stickstoff gespült. Die Entschlichtung der  $\text{SiC}$ -Fasern erfolgte innerhalb dieses Prozesses durch pyrolytische Zersetzung in situ. Zur Abscheidung wurden die jeweiligen Prozessgase mit konstanten Normgasvolumenstrom in den Reaktor eingeleitet. Die zeitlichen Abschnitte, in denen die Abscheidung stattfand, sind in den Diagrammen markiert. Nach dem Beschichtungsprozess wurden die Gasleitungen und der Reaktor wieder gespült und die Anlage kühlte passiv ab.

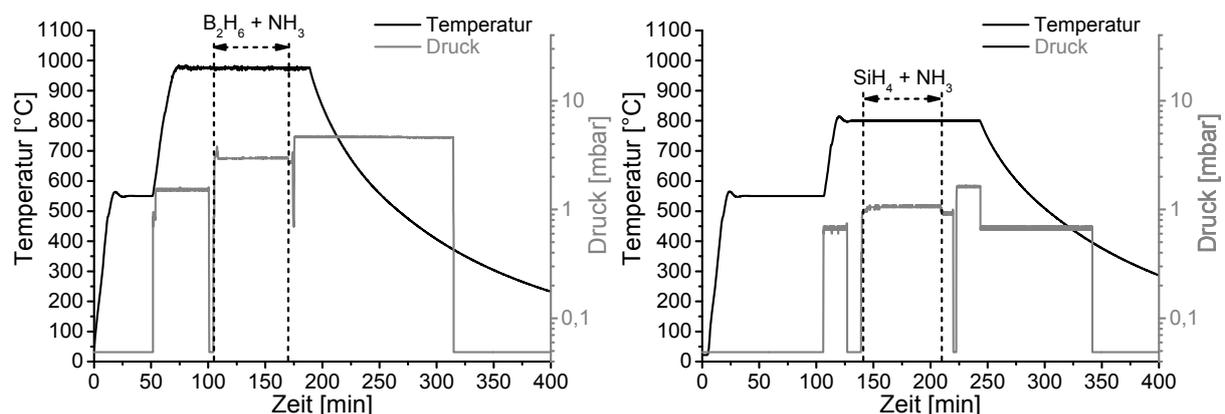


Abbildung 35: Darstellung der Prozessparameter (Temperatur, Druck) bei der Schichtherstellung; links:  $\text{BN}_x$ -Schicht; rechts:  $\text{SiN}_x$ -Schicht

Die  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschichten wurden innerhalb eines Prozesses nacheinander abgeschieden. Dazu wurden dieselben Parameter wie für die Herstellung der Einzelschichten verwendet (Tabelle 12). Lediglich die Beschichtungszeit wurde im Vergleich zu der Einzelschichtherstellung variiert. Die Beschichtungszeit für die  $\text{BN}_x$ - bzw.  $\text{SiN}_x$ -Schichten betrug 60 min bzw. 30 min. Somit ist die Schichtdicke der  $\text{SiN}_x$ -Schichten im Vergleich zur Einzelschicht um die Hälfte reduziert.

### 4.2.3.3 Auslagerungsversuche

Um die Hochtemperatureigenschaften der Schichten in Bezug auf die Prozessbedingungen des LSI-Prozesses zu untersuchen, wurden die beschichteten Fasern bei 1450 °C für 30 min ausgelagert. Ein Ofen (Anl.-Nr. 9055) vom Ing.-Büro Vakuumtechnik wurde hierfür genutzt. Als Spülgas wurde Stickstoff (1 bar) gewählt, um die thermodynamische Stabilität der Schichten zu gewährleisten (siehe Ellingham-Richardson-Diagramm [Bür98]).

## 4.2.4 Charakterisierungsmethoden

### 4.2.4.1 Mikrostruktur- und Phasenanalyse der beschichteten Fasern

Die Mikrostruktur- und Phasenanalyse der beschichteten Fasern ist teilweise zur Analyse der Verbundwerkstoffe analog (siehe Kapitel 4.1.4.3). Nachfolgend wird hauptsächlich auf die Unterschiede bei der Untersuchungsmethodik eingegangen.

#### Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Die Mikrostrukturuntersuchungen erfolgten an unpräparierten Fasern, an Bruchflächen der Fasern sowie an angefertigten Querschliffen, wobei für die Präparation ebenfalls das in Kapitel 4.1.4.3 beschriebene kaltaushärtende Einbettmittel zum Einsatz kam. Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde das Gerät VHX-500 von der Firma Keyence verwendet. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit den Geräten LEO 1455VP and NEON 40EsB der Firma Zeiss durchgeführt.

#### Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden Querschnittspräparate angefertigt. Dazu wurden die Fasern zwischen zwei Siliciumwafern mit dem Einbettmittel Gatan G1 fixiert. Mit der Minitom von Struers wurden ca. 250 µm dicke Scheiben entnommen. Diese wurden beidseitig auf eine Enddicke von ca. 25 µm geschliffen und anschließend auf einen Titanring zur Stabilisierung geklebt. Die Proben wurden mit der Anlage PIPS von Gatan bei 2,5–3 kV unter einem Winkel von ca. 4° bis zur Perforation ionengedünnt. Im Nachgang erfolgte eine zusätzliche Sektorendünnung.

Die TEM-Untersuchungen wurden analog zu den in Kapitel 4.1.4.3 beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

#### Röntgendiffraktometrie

Für die Röntgenfeinstrukturanalyse wurde das Röntgendiffraktometer D8 DISCOVER der Firma Bruker verwendet. Das Gerät ist mit einem Flächendetektor ausgestattet. Die Untersuchung erfolgte am Fasergarn unter Verwendung von Co  $K_{\alpha}$ -Strahlung.

### Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden lokal an Einzelfasern angefertigt. Dabei kam das Raman-Mikroskop inVia von Renishaw zur Anwendung. Die Anregung erfolgte mit einem 17 mW HeNe-Laser bei einer Wellenlänge von 633 nm. Es wurde eine Laserleistung von 100 % genutzt.

#### 4.2.4.2 Mechanische Charakterisierung

Beim Zugversuch wird das mechanische Werkstoffverhalten unter einer einachsigen Beanspruchung untersucht. Dabei wird die Probe bis zum Bruch gedehnt und der Zusammenhang zwischen Zugkraft und Längenänderung der Probe ermittelt [Blu89]. Der Zugversuch an Einzelfasern wurde in Anlehnung an die Norm DIN EN 1007-4 durchgeführt [Nor04]. Diese Norm legt die Prüfbedingungen zur Ermittlung der Zugeigenschaften von Fasern bei Raumtemperatur für keramische Verbundwerkstoffe fest. Die relative Längenänderung der Faser während der Prüfung wird als Zugdehnung  $\varepsilon_z$  bezeichnet und ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (19)$$

$L_0$  ist die Ausgangsmesslänge und  $\Delta L$  die Längenänderung der Messlänge während des Versuches. Die Zugspannung  $\sigma_z$  ist durch die nachfolgende Gleichung gegeben:

$$\sigma_z = \frac{F_z}{A_0} \quad (20)$$

Dabei ist  $F_z$  die gemessene Zugkraft und  $A_0$  die Ausgangsquerschnittsfläche der Faser. Die Zugspannung bei der Höchstzugkraft wird als Zugfestigkeit  $\sigma_{zm}$  bezeichnet. Die Bruchdehnung  $\varepsilon_{zm}$  bezeichnet die vorliegende Dehnung beim Versagen der Faser. Der Zugmodul entspricht dem Anstieg des linearen Abschnittes im Zugspannungs-Zugdehnungs-Diagramm und wird wie folgt berechnet:

$$E_z = \frac{\sigma_z}{\varepsilon_z} \quad (21)$$

Die statistische Auswertung der Zugfestigkeit erfolgte in Form einer Zweiparameter-Weibull-Verteilung entsprechend der Norm DIN EN 843-5 [Nor06]. Die kumulative Verteilungsfunktion ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$P_f(\sigma_{zm}) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_{zm}}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (22)$$

Dabei gibt  $P_f$  die Versagenswahrscheinlichkeit an.  $m$  ist der zu ermittelnde Formparameter, welcher auch als der Weibull-Modul bezeichnet wird. Er ist ein Maß für die Streuung der Festigkeit [Rös06].  $\sigma_0$  kennzeichnet den zu ermittelnden Skalenparameter, welcher auch als charakteristische Weibull-Festigkeit ausgedrückt wird. Er beschreibt das Festigkeitsniveau bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von 63,2 %.

Für die Schätzung der Weibull-Parameter wurde die Maximum-Likelihood-Methode verwendet. Da der Schätzwert des Weibull-Moduls eine systematische Abweichung zum wahren Wert

aufweist, wurde dieser entsprechend der Norm berichtigt. Die Vertrauensbereiche für den Weibull-Modul und die charakteristische Weibull-Festigkeit wurden gemäß der Norm ermittelt. Üblicherweise werden die gewonnenen Festigkeitswerte im Weibull-Diagramm graphisch dargestellt. Hierzu wird die kumulative Verteilungsfunktion wie folgt umgestellt:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - P_f} \right) \right] = m \cdot \ln \sigma_{zm} - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (23)$$

Für die statistische Auswertung des Zugmoduls und der Bruchdehnung wurde eine normalverteilte Stichprobe angenommen. Zur mechanischen Prüfung wurde das Einzelfaser-Zugmodul der Fa. Kammrath & Weiß genutzt. Die Kraftmessung erfolgt durch Frequenzänderung einer schwingenden Saite. Zur Wegmessung wird ein Differentialtransformator eingesetzt. Zur Prüfung wurden die Fasern mit Wachs in geschliffenen Keramikröhrchen fixiert. Es wurde eine Messlänge von 5 mm eingestellt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 2 µm/s. Insgesamt wurden immer 15 zufällig aus dem Multifilamentgarn ausgewählte Fasern geprüft. Die Ausgangsquerschnittsfläche der jeweiligen Faser wurde an Querschliffen mit dem Lichtmikroskop (GX51, Olympus Stream, Olympus) ermittelt.

## 5 Ergebnisdarstellung und Diskussion

### 5.1 Einfluss des Matrixpolymers im Flüssigsilicierverfahren

#### 5.1.1 Eigenschaften der Matrixpolymere

Die unvernetzten Harze wurden mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht (Abbildung 36). Im Diagramm ist die Restmasse, die sich prinzipiell bei der gewählten Vernetzungstemperatur (CE-Harz: 270 °C, PF-Harze: 160 °C) ergibt, sowie die Restmasse der Harze bei 1000 °C (Kohlenstoffausbeute) eingetragen. Das CE-Harz weist bei der Vernetzung keinen Massenverlust auf. Vernetzungsprodukte werden nicht freigesetzt [Ram02]. Bei den Phenolharzen ist die Restmasse bei der Vernetzung sehr unterschiedlich. Die PF-Harze 1 und 3 haben eine Restmasse von 85 %. Das PF-Harz 2 besitzt mit einer Restmasse von 68 % den stärksten Massenverlust. Vermutlich liegt bei dem PF-Harz 2 ein hoher Wasseranteil im unvernetzten Harz vor. Bei den Resolen (PF-Harze 1 und 2) wird als Vernetzungsprodukt vorwiegend Wasser und bei dem Novolak (PF-Harz 3) Ammoniak freigesetzt. Die Kohlenstoffausbeute der Harze ist sehr unterschiedlich. Die höchste Ausbeute besitzt das CE-Harz, wohingegen das PF-Harz 2 die niedrigste Ausbeute aufweist.

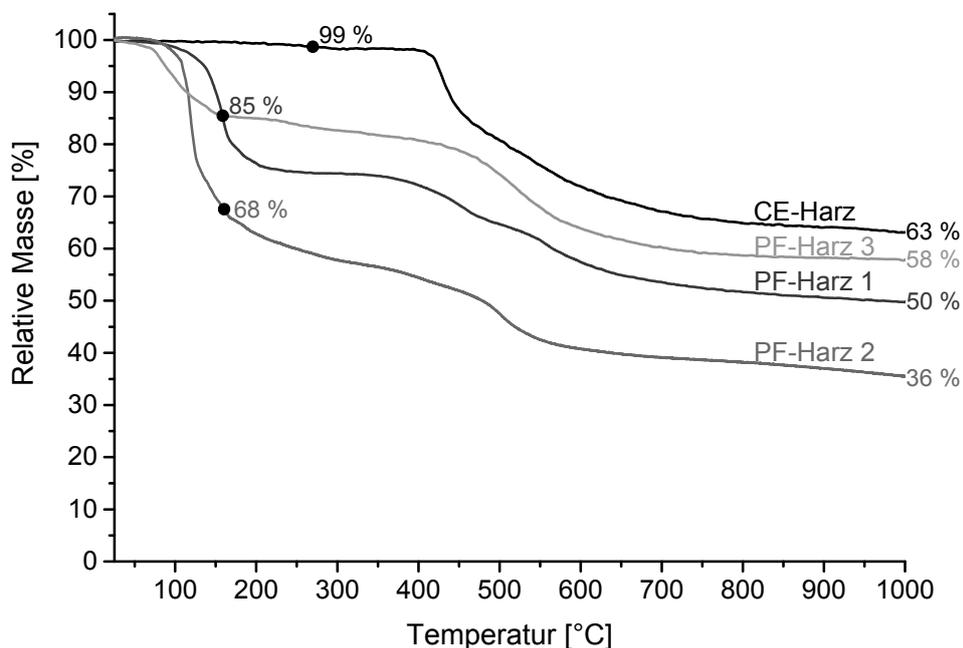


Abbildung 36: TG-Analyse der unvernetzten Matrixpolymere

### 5.1.2 Ergebnisse der prozessbegleitenden Untersuchungen

Der Faservolumenanteil aller CFK-Verbunde liegt bei  $62,3 \pm 2,3 \%$ , was für das verwendete Formgebungsverfahren (Handlaminierverfahren) sehr hoch ist. Deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Matrixpolymere sind nicht vorhanden. Die Laminare konnten reproduzierbar gefertigt werden. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Verbunde gewährleistet.

Die relative Maßänderung der verschiedenen Verbunde bezüglich der x-, y- und z-Richtung während der Pyrolyse ist in Abbildung 37 (links) dargelegt. Die geometrischen Kenngrößen ändern sich nur in z-Richtung (Dickenrichtung). Die geringste Maßänderung in dieser Richtung besitzt der Verbund aus dem PF-Harz 3.

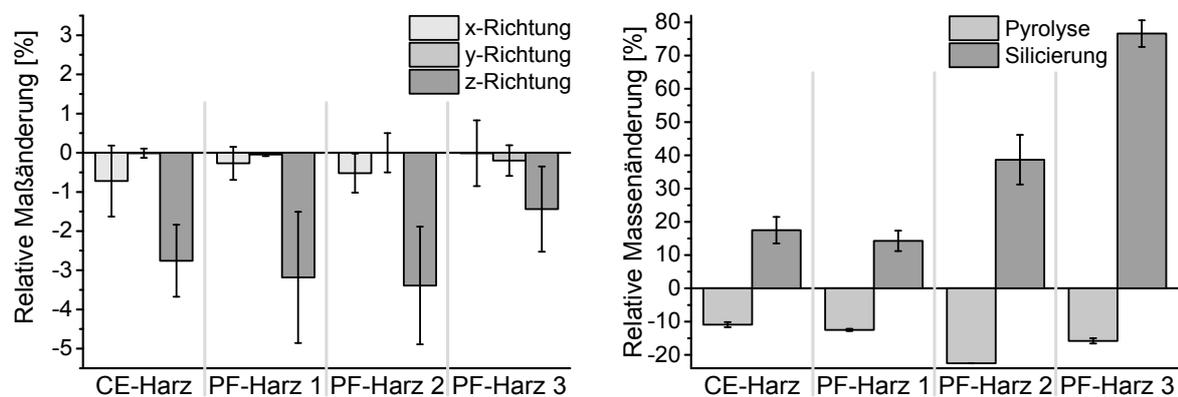


Abbildung 37: Links: relative Maßänderung der Verbunde während der Pyrolyse; rechts: relative Massenänderung der Verbunde während der Pyrolyse und Silicierung (Mittelwert mit 95 %igen Vertrauensbereich)

Die relative Massenänderung der Verbunde während der Pyrolyse und Silicierung ist in Abbildung 37 (rechts) aufgetragen. Den geringsten Massenverlust während der Pyrolyse weisen die Verbunde aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 auf. Im Vergleich dazu ist der Verbund aus dem PF-Harz 3 mit einem höheren Massenverlust gekennzeichnet, welches im Widerspruch zu den TG-Analysen steht (Abbildung 36). Den größten Massenverlust besitzt der Verbund aus dem PF-Harz 2. Der Unterschied zu den TG-Analysen kann damit erklärt werden, dass bei der Vernetzung im Autoklav und bei der Pyrolyse andere Prozessbedingungen (Temperatur, Druck, Zeit) vorlagen. Dies deutet darauf hin, dass die Kohlenstoffausbeute stark durch die Wahl der Prozessparameter beeinflusst wird. Auch die relative Massenaufnahme während der Silicierung (Abbildung 37, rechts) ist für jedes gewählte Matrixpolymer unterschiedlich. Eine direkte Korrelation zu der offenen Porosität im C/C-Zustand (Abbildung 38, links) lässt sich nicht feststellen. Abbildung 38 (rechts) zeigt die Rohdichte der C/C- und C/C-SiC-Verbunde. Die Rohdichte der C/C-Verbunde befindet sich auf einem gleichen Niveau. Bei den C/C-SiC-Verbunden ist die Rohdichte für die Verbunde aus den PF-Harzen 2 und 3 signifikant im Vergleich zu den anderen erhöht. Diese beiden Verbunde haben während der Silicierung auch die höchste Massenaufnahme erfahren (Abbildung 37, rechts). Der Anteil an SiC bzw. Si ist bei beiden Verbunden stark erhöht.

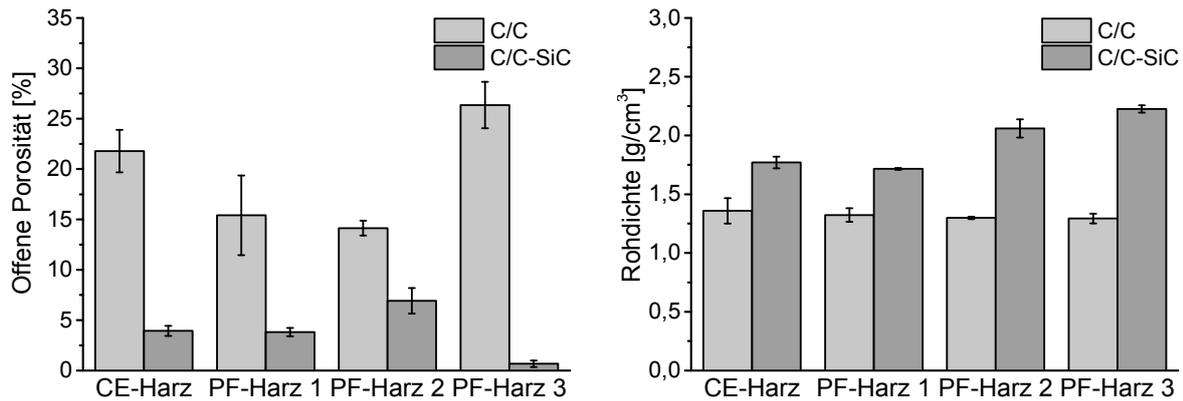


Abbildung 38: Links: offene Porosität der C/C- und C/C-SiC-Verbunde; rechts: Rohdichte der C/C- und C/C-SiC-Verbunde (Mittelwert mit 95 %igen Vertrauensbereich)

### 5.1.3 Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung der CFK-, C/C- und C/C-SiC-Verbunde

Nachfolgend wird die Mikrostrukturentwicklung über die drei Prozessstufen (CFK, C/C und C/C-SiC) in Abhängigkeit der eingesetzten Matrixpolymere aufgezeigt. Die Phasenzusammensetzung wird exemplarisch für einen C/C-SiC-Verbund eines ausgewählten Matrixpolymers näher betrachtet.

#### CFK-Verbunde

Die CFK-Verbunde aus dem CE-Harz und PF-Harz 1 weisen eine homogene Mikrostruktur auf (Abbildung 39). Es sind keine Fehler, wie Poren, Risse oder Delaminationen, erkennbar. Der CFK-Verbund aus dem PF-Harz 2 besitzt ein deutliches Rissmuster. Segmentierungsrissen unterteilen die Fasergarne in mehrere Segmente. Weiterhin befinden sich Teildelaminationen zwischen Schuss- und Kettgarn des Gewebes sowie zwischen den einzelnen Gewebelagen. Beim CFK-Verbund aus dem PF-Harz 3 sind vereinzelt vorliegende Faser/Matrix-Ablösungen typisch.

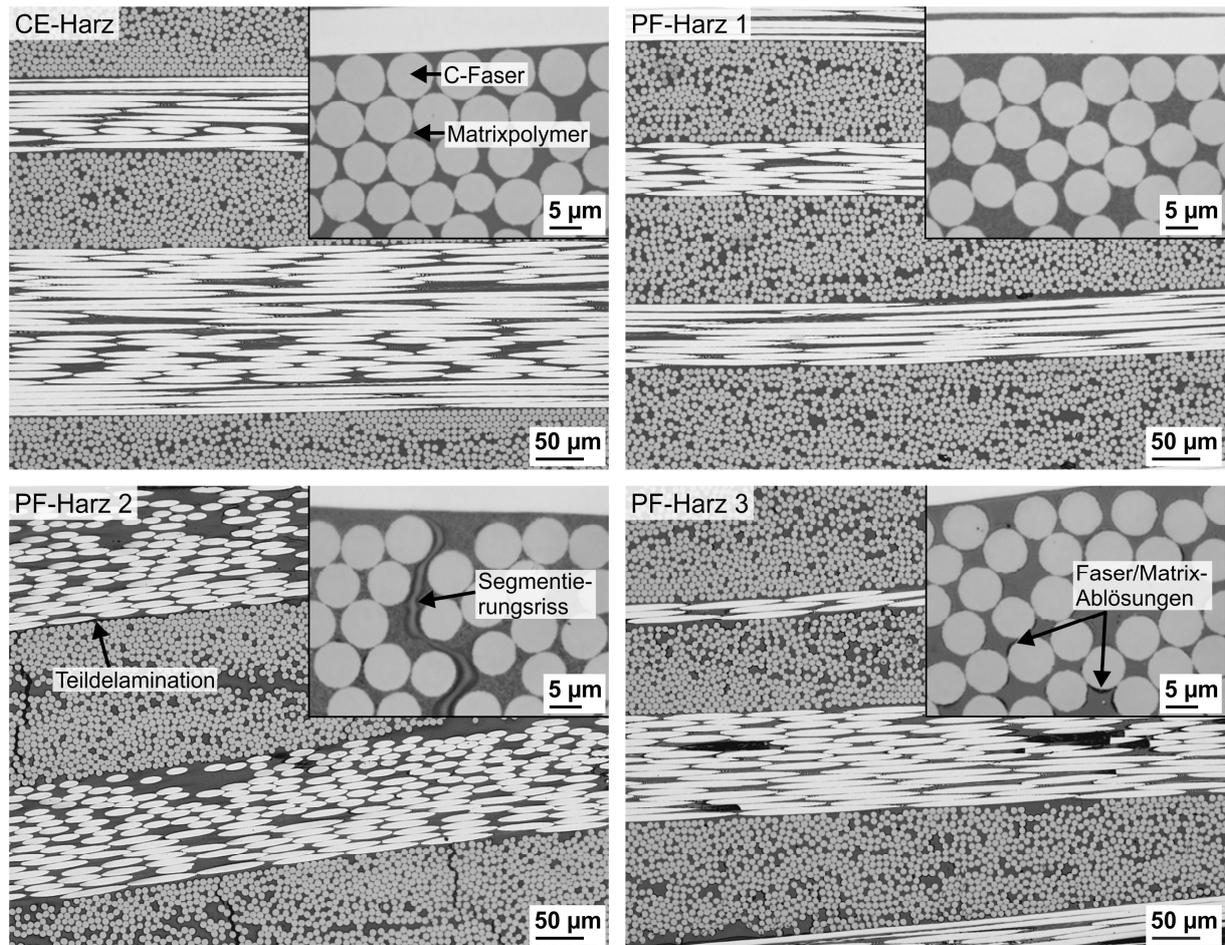


Abbildung 39: Mikrostruktur der CFK-Verbunde: LM-Aufnahmen am Schliff

Die Bruchflächen der CFK-Verbunde im Matrixgebiet (Abbildung 40) erlauben genauere Aussagen zur Struktur der Matrixpolymere, wobei eine gewisse Schädigung der Polymeroberfläche beim Bruchvorgang mit in Betracht gezogen werden muss. Die Polymere aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 3 sind durch eine relativ glatte Bruchfläche gekennzeichnet. Die Bruchflächen der Polymere aus den PF-Harzen 1 und 2 sind im Gegensatz dazu rau. Zudem zeigt das Polymer aus dem PF-Harz 2 eine deutliche nanoskalige Porosität (< 50 nm), die im Matrixvolumen feinverteilt ist. Die Existenz von Poren im Polymer aus dem PF-Harz 1 ist nicht eindeutig.

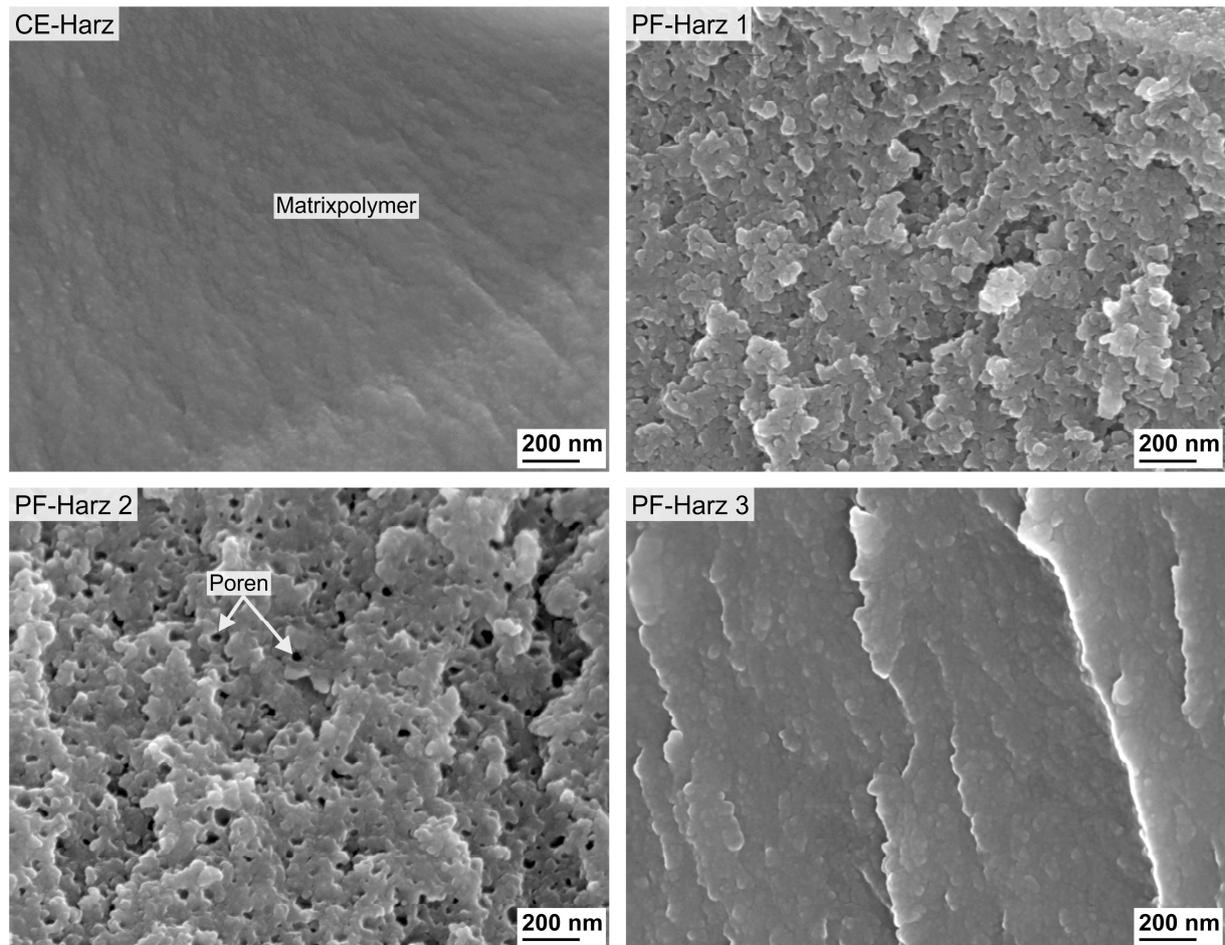


Abbildung 40: Mikrostruktur der CFK-Verbunde: REM-Aufnahmen an Bruchflächen im Matrixgebiet (Inlens)

### C/C-Verbunde

Während der Pyrolyse wird die Polymermatrix in Kohlenstoff konvertiert, welches mit einem starken Volumenschrumpf der Matrix einhergeht. Nach der Pyrolyse ist ein definiertes Rissmuster in den C/C-Verbunden aus dem CE-Harz und den PF-Harzen 1 und 2 vorhanden (Abbildung 41). Segmentierungsrisse und Teildelaminationen sind bei den Verbunden typisch, wobei diese beim Verbund aus dem CE-Harz am stärksten ausgeprägt sind. Zudem liegen noch kleinere Risse innerhalb der C/C-Segmente vor, die sich vermutlich aus dem Zusammenschluss von einzelnen Faser/Matrix-Ablösungen entwickelt haben. Der Verbund aus dem CE-Harz ist weiterhin noch durch geschlossene mikroskalige Poren ( $< 5 \mu\text{m}$ ) innerhalb der C-Matrix gekennzeichnet. Im C/C-Verbund aus dem PF-Harz 3 sind nur Faser/Matrix-Ablösungen vorhanden.

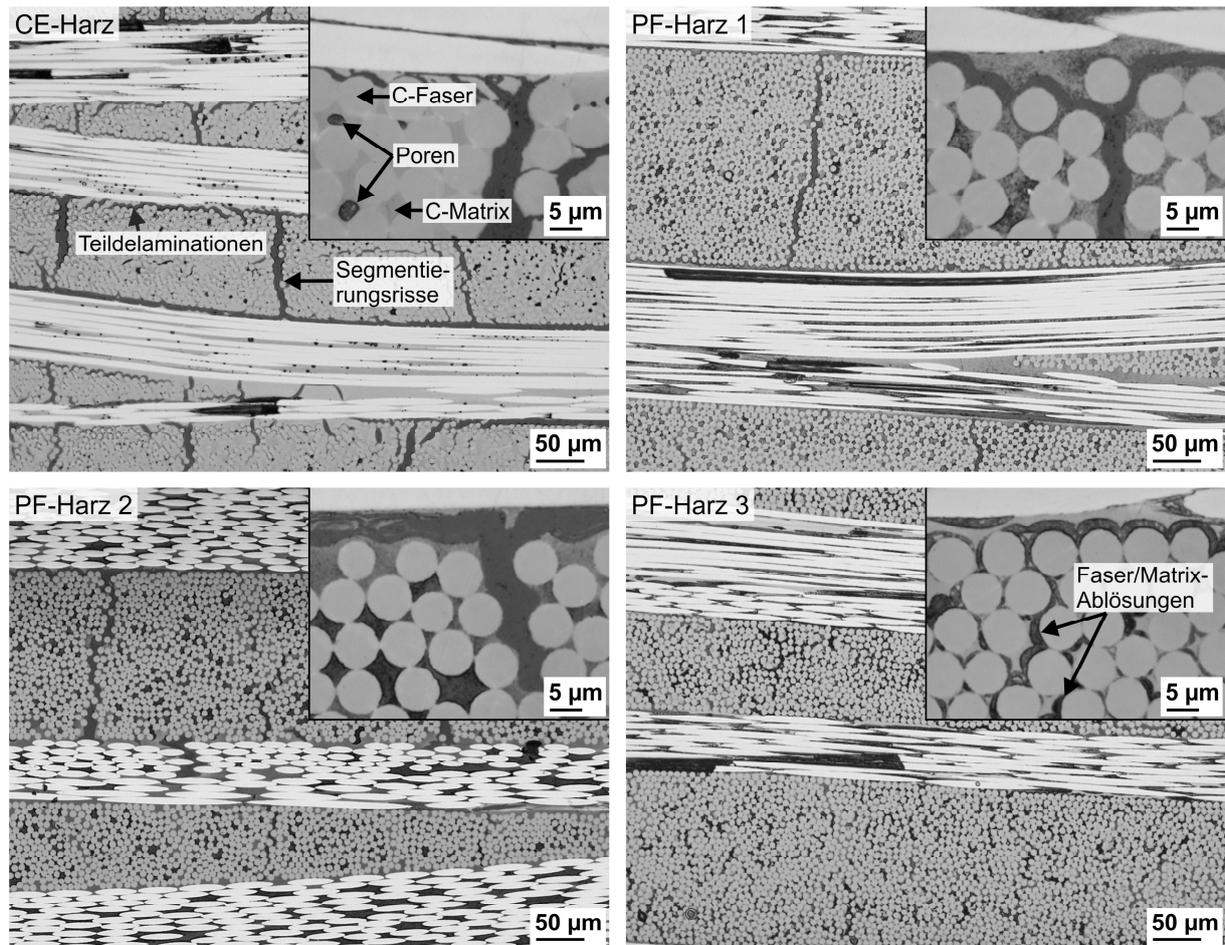


Abbildung 41: Mikrostruktur der C/C-Verbunde: LM-Aufnahmen am Schriff

Die REM-Aufnahmen an den Bruchflächen der C/C-Verbunde belegen, dass die Morphologie des Matrixkohlenstoffes in Abhängigkeit der Ausgangspolymere unterschiedlich ausgeprägt ist (Abbildung 42). Die Kohlenstoffe aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 3 sind kompakt. Beim Kohlenstoff aus dem CE-Harz sind zudem einzelne mikroskalige Poren vorhanden. Bei den Kohlenstoffen aus den PF-Harzen 1 und 2 ist eine nano- bis submikroskalige Porosität typisch. Im Kohlenstoff aus dem PF-Harz 1 liegt eine ungleichmäßige Porenverteilung mit Porenabmessungen von  $< 100$  nm vor. Das Matrixgebiet zwischen den Fasern ist porenarm und hat eine kompakte Struktur. Das Matrixgebiet, was zwischen Fasern aufgespannt wird, ist porenreich und erscheint schaumartig. Beim Kohlenstoff aus dem PF-Harz 2 ist die schaumartige Porosität im gesamten Matrixgebiet sehr gleichmäßig verteilt. Porenabmessungen von  $< 200$  nm liegen vor.

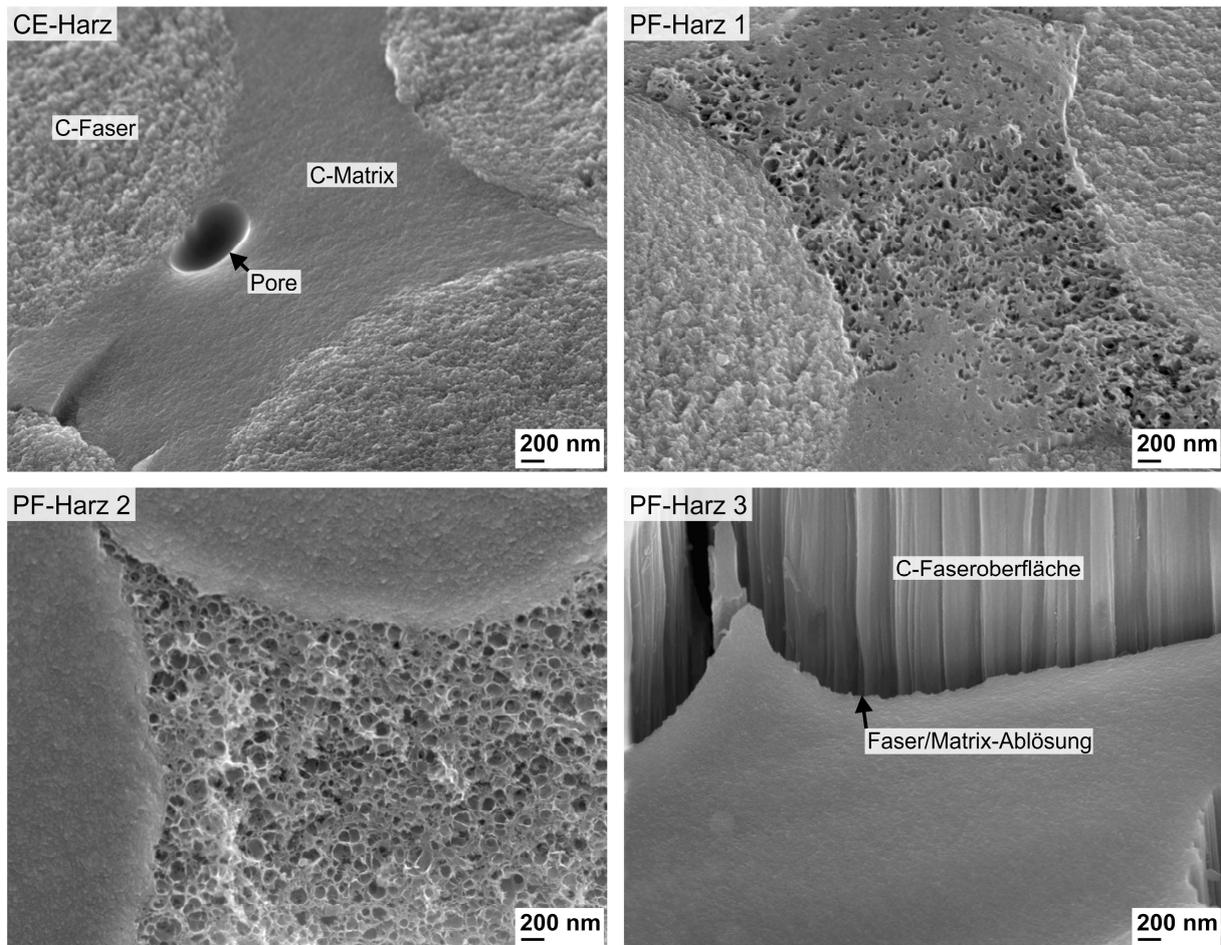


Abbildung 42: Mikrostruktur der C/C-Verbunde: REM-Aufnahmen an Bruchflächen (Inlens)

### C/C-SiC-Verbunde

Die Mikrostruktur der C/C-SiC-Verbunde ist in Abbildung 43 dargestellt. Anhand der Grauwerte können bei den lichtmikroskopischen Aufnahmen sehr gut die Infiltrations- und Reaktionsgebiete abgebildet werden. Bei den Verbunden aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 erfolgt die Si-Infiltration nur durch die Segmentierungsrisse und Teildelaminationen. Bei dem Verbund aus dem CE-Harz werden zudem auch kleinere Risse innerhalb der C/C-Segmente infiltriert. Die Reaktion des flüssigen Siliciums mit dem Kohlenstoff zu Siliciumcarbid findet nur in rissnahen Bereichen statt. Insbesondere beim Verbund aus dem PF-Harz 1 ist ersichtlich, dass die C-Matrix tendenziell stärker reaktiv umgesetzt wird als die C-Fasern. Beide Verbunde weisen die bei C/C-SiC-Verbunden angestrebte Mikrostruktur auf. Die Risse sind ausgefüllt. Die Faserschädigung infolge des Si-Angriffs ist im Wesentlichen nur auf rissnahe Bereiche beschränkt. Es bleiben intakte C/C-Segmente in den Verbunden erhalten.

Im Vergleich dazu wird bei den C/C-SiC-Verbunden aus den PF-Harzen 2 und 3 das gesamte Kohlenstoffmatrixvolumen mit dem flüssigen Silicium infiltriert. Dies hat verschiedene Ursachen. Bei dem Verbund aus dem PF-Harz 2 erfolgt die Infiltration ausgehend von den Segmentierungsrisse und Teildelaminationen infolge der ausgeprägten Schaumporosität der C-Matrix. Bei dem Verbund aus dem PF-Harz 3 wird die gesamte Matrix durch die Faser/Matrix-Ablösungen infiltriert. Das gesamte Kohlenstoffmatrixvolumen setzt sich bei beiden Verbunden

weitestgehend reaktiv zu Siliciumcarbid um. Zudem liegt ein hohes Ausmaß an Faserschädigung vor. Weiterhin kann festgestellt werden, dass beim Verbund aus dem PF-Harz 2 die Matrix wesentlich feiner und gleichmäßiger strukturiert ist als beim Verbund aus dem PF-Harz 3. Der Verbund aus dem PF-Harz 2 besitzt zudem eine erhöhte Restporosität. Bei beiden Verbunden ist ersichtlich, dass bevorzugt die C-Matrix in die Reaktion einbezogen ist.

Nach der Si-Infiltration ist das Rissmuster weitestgehend gefüllt. In den C/C-SiC-Verbunden sind zum Teil noch zusätzliche Risse vorhanden, die durch thermische Spannungen infolge der Ausdehnungskoeffizientunterschiede der einzelnen Komponenten während des Abkühlvorganges nach der Silicierung entstanden sind.

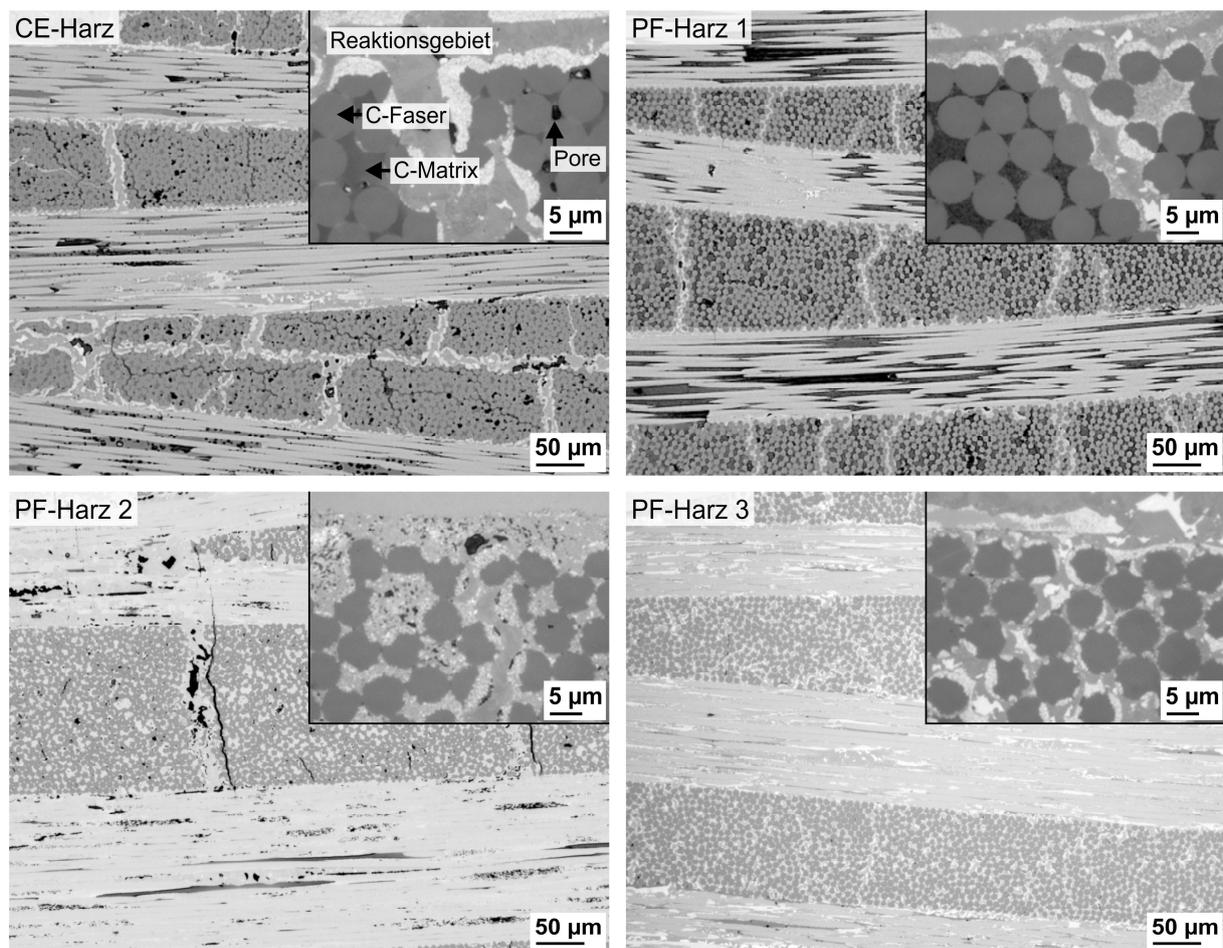


Abbildung 43: Mikrostruktur der C/C-SiC-Verbunde: LM-Aufnahmen am Schriff

Im Infiltrationsgebiet im Bereich eines Segmentierungsrisses beim C/C-SiC-Verbund aus dem PF-Harz 1 haben sich drei morphologisch unterschiedliche Reaktionszonen ausgebildet (Abbildung 44). Zone 1 befindet sich im Gebiet der ehemaligen C-Faser, wohingegen Zone 2 im Gebiet der ehemaligen C-Matrix liegt. Beide Zonen haben eine nanoskalige bis submikroskalige Morphologie. EDXS-Messungen in der Zone 1 und Zone 2 belegen einen höheren Si-Anteil (bezogen auf den C-Anteil). Daher ist anzunehmen, dass in diesen Zonen eine Phasemischung aus SiC und Si vorliegt. Die dritte Zone befindet sich im ehemaligen Rissbereich. Infolge des Kristallorientierungskontrastes sind mikroskalige Kristallite differenzierbar, die eine

Streifung aufweisen. Durch EDXS-Messungen kann geschlussfolgert werden, dass die Kristallite aus SiC bestehen, da der Si-Anteil dem C-Anteil entspricht. Weiterhin sind noch Poren und ein geringer Anteil an Restsilicium in der REM-Aufnahme zu erkennen.

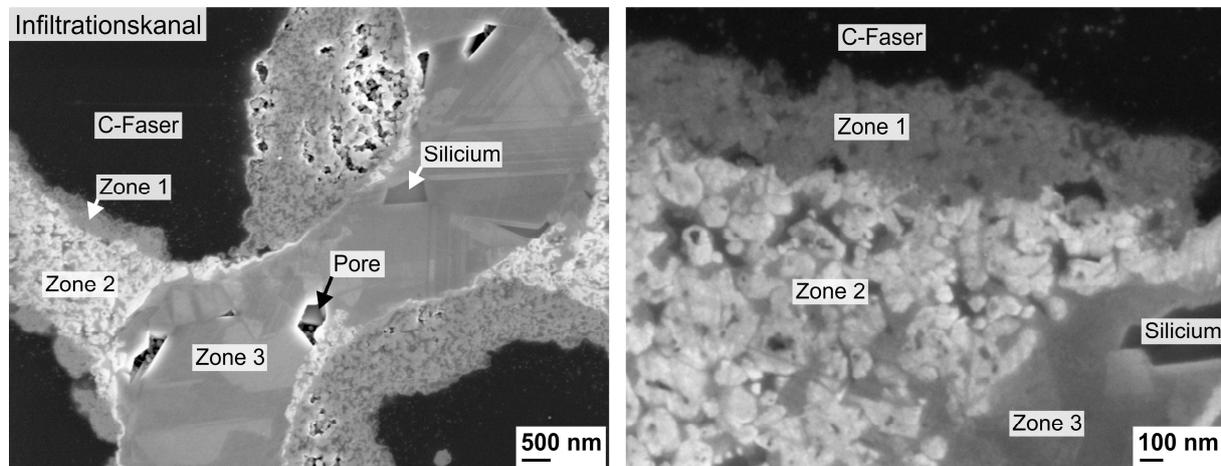


Abbildung 44: Infiltrationskanal des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 1: REM-Aufnahmen am Schliff (Inlens)

Das Infiltrationsgebiet im Bereich eines Segmentierungsrisse des C/C-SiC-Verbundes aus dem PF-Harz 2 (Abbildung 45, links) weist eine ähnliche Struktur wie der Verbund aus dem PF-Harz 1 auf. Dahingegen besitzt das Reaktionsgebiet im ehemaligen C-Matrixgebiet (Abbildung 45, rechts) ein anderes Erscheinungsbild. Heller erscheinende Kristallite lassen Einschlüsse im Inneren vermuten. In Behr [Beh02] wird beschrieben, dass in den SiC-Kristalliten der Reaktionszone teilweise Si-Einschlüsse vorhanden sind. Die heller erscheinenden Kristallite sind von dunkler erscheinenden Kristalliten umgeben. EDXS-Messungen deuten an, dass beide Kristallite aus SiC bestehen. Weiterhin sind noch Restsilicium sowie Poren in den REM-Aufnahmen zu finden.

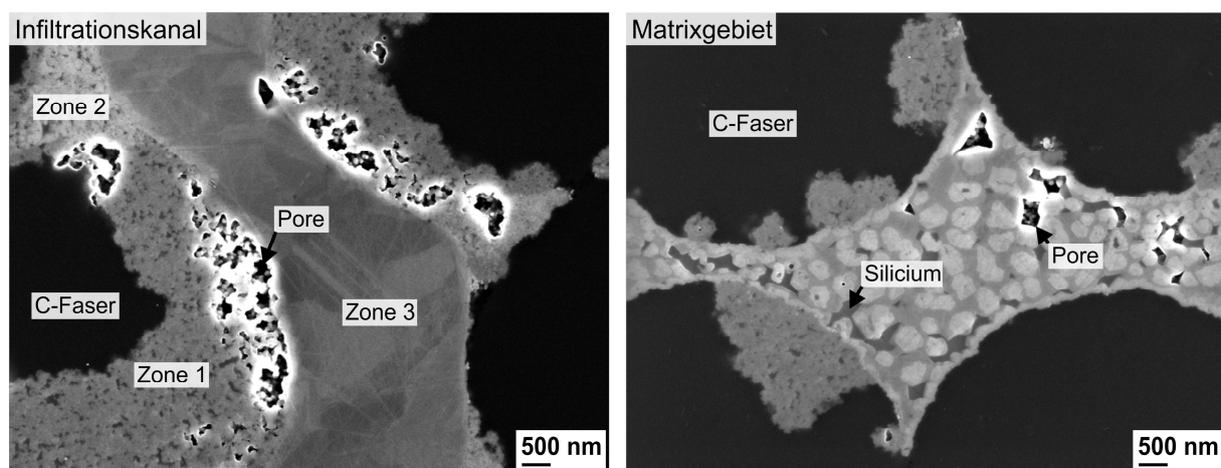


Abbildung 45: Infiltrationskanal und Matrixgebiet des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 2: REM-Aufnahmen am Schliff (Inlens)

Zur genaueren Phasenaufklärung wurde der C/C-SiC-Verbund aus dem PF-Harz 1 für XRD-Untersuchungen ausgewählt. Das Diffraktogramm in Abbildung 46 enthält Beiträge mehrerer Phasen. Der bei ca. 3,5 Å liegende Reflex wird durch hexagonalen Kohlenstoff verursacht ((002)-Reflex). Dieser Reflex ist stark verbreitert und weist im Vergleich zur Idealstruktur des Graphits einen größeren Netzebenenabstand auf. Dies deutet darauf hin, dass nur eine geringe Fernordnung (geringe Kristallinität) vorliegt und der Basalebenenabstand aufgrund der turbostratischen Struktur aufgeweitet ist. Der nachgewiesene Kohlenstoff lässt sich prinzipiell beiden Komponenten, der C-Faser und der C-Matrix, zuordnen. Im Diffraktogramm sind Reflexe für kubisches Silicium vorhanden, die durch das Restsilicium im C/C-SiC-Verbund verursacht werden. Weiterhin lassen sich Reflexe für kubisches SiC nachweisen. Der (111)-Reflex bei ca. 2,5 Å besitzt bei größeren Netzebenenabständen einen Nebenpeak. Dieser kann der hexagonalen Modifikation des SiC zugeordnet werden. Allerdings muss erwähnt werden, dass einige Netzebenenabstände des hexagonalen SiC den Netzebenenabständen des kubischen SiC entsprechen. Somit tritt eine Überlagerung der Reflexe ein. Weitere zusätzliche nur für das hexagonale SiC charakteristische Reflexe sind im Diffraktogramm nicht zu erkennen.

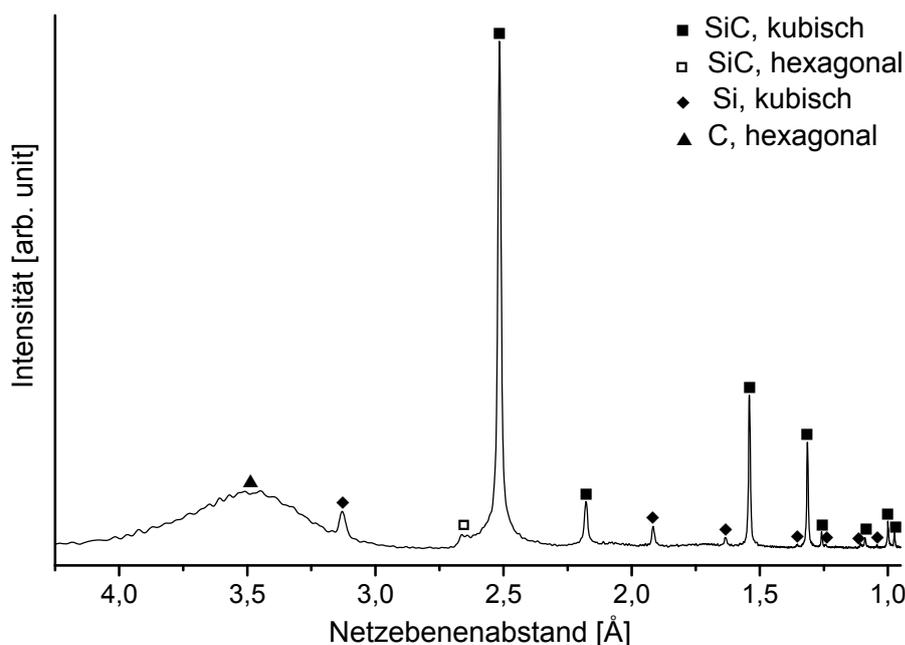


Abbildung 46: Diffraktogramm (XRD) der C/C-SiC-Probe aus PF-Harz 1 (Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung)

Weitere Aussagen liefern TEM-Untersuchungen des C/C-SiC-Verbundes aus dem PF-Harz 1 [Rod11]. Mittels fokussierten Ionenstrahl (FIB) wurde eine Querschnittslamelle im Infiltrations- und Reaktionsgebiet, wie es beispielsweise in Abbildung 44 dargestellt ist, präpariert.

Die TEM-Untersuchungen bestätigen ebenfalls die drei morphologisch unterschiedlichen Zonen im Reaktionsgebiet. In Abbildung 47 (links) ist die Zone 1 im ehemaligen C-Fasergebiet als 200 bis 300 nm dicker Saum zu erkennen. Die Kristallite in dieser Zone sind nanoskalig (< 30 nm). Die Zone 2 im ehemaligen C-Matrixgebiet enthält vorwiegend 50 bis wenige 100 nm große Kristallite. Diese sind durch eine auffällige Parallelstreifung gekennzeichnet. Infolge der geringen Kristallitgrößen in beiden Zonen stehen für die Phasenanalyse im Wesentlichen nur

Polykristallbeugungsaufnahmen zur Verfügung. Ein typisches Beugungsmuster der Zone 2 ist in Abbildung 47 (mittig) dargestellt. Der größte Teil der Reflexe ist in einem Ringmuster angeordnet. Zusätzlich sind noch einzelne Punktreflexe erkennbar.

Zur Phasenidentifikation wurden Ringmuster der Phasen Si,  $\beta$ -SiC (3C) und  $\alpha$ -SiC des 2H-, 4H- und des 6H-Polytyps modelliert. Diese sind in Abbildung 47 (rechts) dem in der Zone 2 gewonnenen Beugungsmuster gegenübergestellt. Einzelne Punktreflexe können der Phase Si zugeordnet werden. Die Phasenaufklärung des SiC ist erschwert, da mehrere Netzebenenabstände der verschiedenen Polytypen zum Teil identisch sind und die feinen Unterschiede der Polytypen am Elektronenbeugungsbild kaum zu unterscheiden sind. Durch die Phasen  $\beta$ -SiC (3C) und  $\alpha$ -SiC des 2H- und 4H-Polytyps lassen sich viele, jedoch nicht alle Reflexe erklären. Erst durch den 6H-Polytyp ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Das Vorhandensein der anderen Polytypen ist aber nicht auszuschließen.

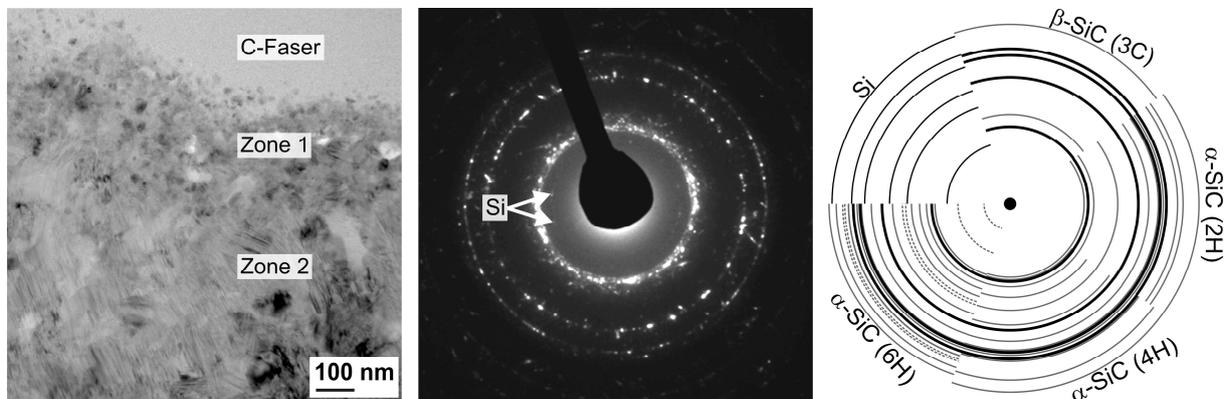


Abbildung 47: C/C-SiC-Verbund aus PF-Harz 1; links: Hellfeld-TEM-Aufnahme am C-Faserrand; mittig: SAED-Aufnahme in Zone 2; rechts: modellierte Polykristallbeugungsmuster für Si,  $\beta$ -SiC (3C) und  $\alpha$ -SiC des 2H-, 4H- und des 6H-Polytyps

Unter günstigen Orientierungsbedingungen zum Elektronenstrahl erzeugen die durch Parallelstreifung gekennzeichneten submikroskopischen Kristallite aus der Zone 2 (Abbildung 48, links) ein mit Streaks behaftetes Einkristallbeugungsmuster (Abbildung 48, mittig). Dieses Muster kann einem 6H-SiC-Kristall in [010]-Orientierung zugeordnet werden (Abbildung 48, rechts). Anzumerken ist, dass ein verzwilligter 3C-SiC-Kristall in [110]-Orientierung mit einer (111)-Zwillingssebene ein identisches Einkristallbeugungsmuster liefert. Diese Zwillingsbildung wurde bereits in Koumoto [Kou89] und Daulton [Dau03] diskutiert. Die Streaks im Beugungsmuster entstehen aufgrund einer starken und unregelmäßigen Feinlamellierung der Kristallite, welche auch in der TEM-Aufnahme (Abbildung 48, links) zu sehen ist. Die einzelnen Lamellen besitzen dabei eine unterschiedliche Dicke. Die Feinlamellierung ergibt sich aufgrund einer Variation in der Stapelfolge der Atomlagen in [001]-Richtung des hexagonalen Gitters ( $\alpha$ -SiC) oder in [111]-Richtung des kubischen Gitters ( $\beta$ -SiC).

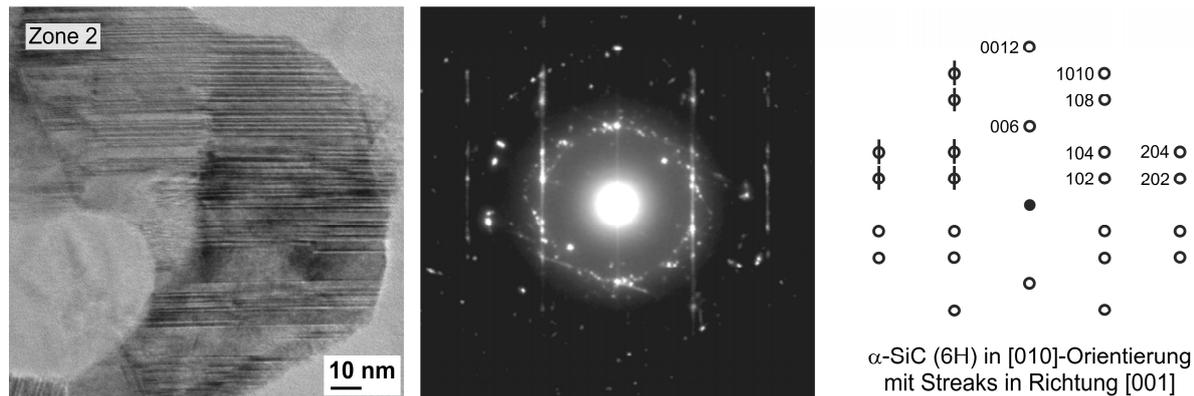


Abbildung 48: C/C-SiC-Verbund aus PF-Harz 1; links: Hellfeld-TEM-Aufnahme in Zone 2; mittig: SAED-Aufnahme an ausgewählten SiC-Kristalliten der Zone 2; rechts: Indizierung des einkristallinen Anteils in der SAED-Aufnahme

Die Zone 3 im Bereich des ehemaligen Segmentierungsrisses ist durch mikroskalige Kristallite gekennzeichnet (Abbildung 49, links). Das vorhandene Einkristallbeugungsmuster in der SAED-Aufnahme (Abbildung 49, mittig) lässt sich einem kubischen 3C-SiC-Kristall in [110]-Orientierung zuweisen (Abbildung 49, rechts).



Abbildung 49: C/C-SiC-Verbund aus PF-Harz 1; links: Hellfeld- und Dunkelfeld-TEM-Aufnahme in Zone 3; mittig: SAED-Aufnahme; rechts: Indizierung des einkristallinen Anteils in der SAED-Aufnahme

Ergänzend zu den XRD- und TEM-Untersuchungen wurde der C/C-SiC-Verbund aus dem PF-Harz 1 mittels Raman-Mikroskopie untersucht. Im Infiltrations- und Reaktionsgebiet eines ehemaligen Segmentierungsrisses, wie das Laserintensitätsbild (LSM) in Abbildung 50 zeigt, wurde ein Raman-Mapping der Komponenten (C, SiC, Si) durchgeführt. Die Einzelspektren an charakteristischen Positionen im Infiltrations- und Reaktionsgebiet sind in Abbildung 51 dargestellt. Die Peaks, die für das Raman-Mapping herangezogen wurden, sind schwarz beschriftet (C:  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1340\text{ cm}^{-1}$ , SiC:  $796\text{ cm}^{-1}$  und  $740\text{ cm}^{-1}$ , Si:  $520\text{ cm}^{-1}$ ). Zusätzliche Peaks, die nicht für das Mapping verwendet wurden, sind hellgrau gekennzeichnet.

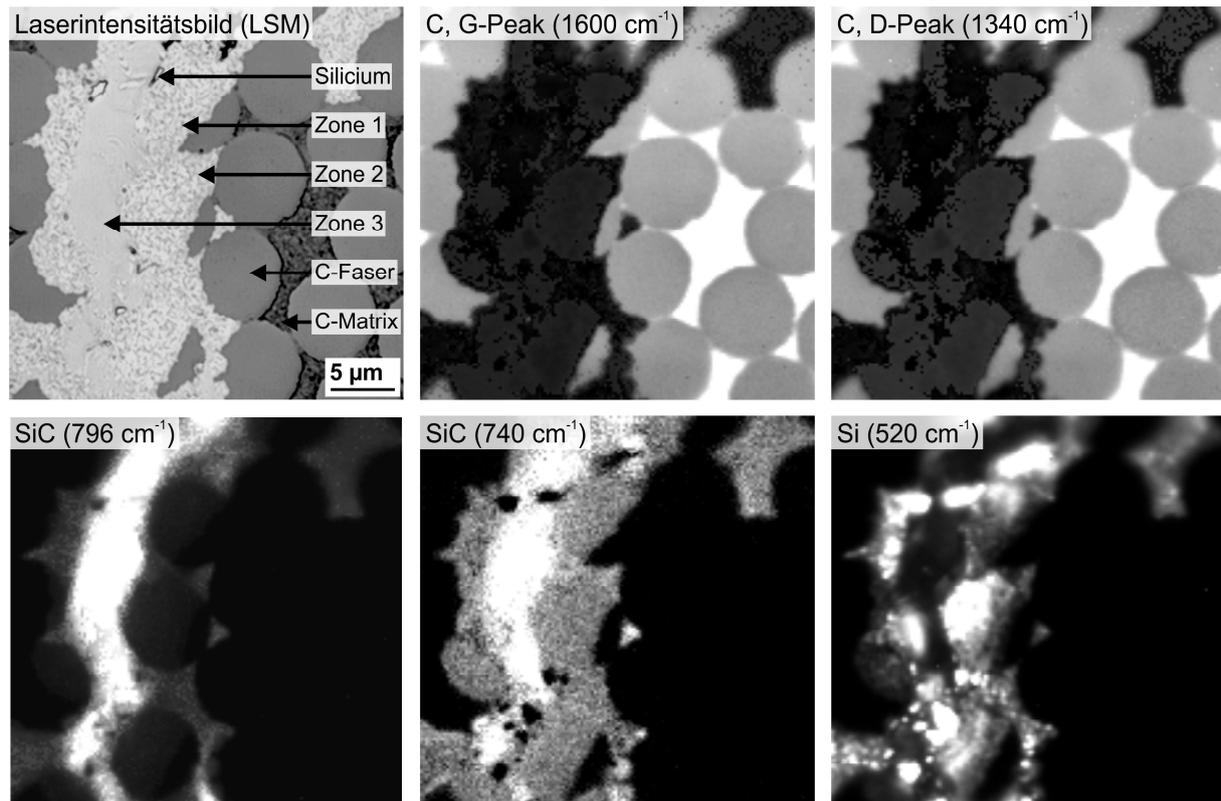


Abbildung 50: Raman-Mapping des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 1 mit Darstellung der Komponenten C, SiC und Si (Anregung: 532 nm)

Die Raman-Spektren der C-Matrix und C-Faser zeigen einen Unterschied im Intensitätsverhältnis des G-Peaks zum D-Peak. Unter Zuhilfenahme der Untersuchungen von Tuinstra [Tui70] kann geschlossen werden, dass die C-Matrix im Vergleich zur C-Faser eine geringere Kristallinität aufweist.

Das Spektrum im Gebiet des Restsiliciums ist dem Spektrum aus Iatsunskiy [Iat14], welches an nanostrukturiertem Silicium gewonnen wurde, sehr ähnlich. Es wird vermutet, dass in dem Messgebiet ebenfalls nanoskaliges Si vorliegt. Das Mapping des Si-Peaks ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) offenbart, dass das Si in Zone 1 und Zone 2 ungleichmäßig verteilt ist. Ein Zusammenhang, dass sich die Morphologie und Porosität der C-Faser und C-Matrix auf die Si-Infiltration und somit die Si-Verteilung in den Zonen auswirken, kann nicht gefunden werden.

In Zone 1 (Gebiet der ehemaligen C-Faser) und Zone 2 (Gebiet der ehemaligen C-Matrix) können die Komponenten Si, SiC und C nachgewiesen werden. Insbesondere bei Zone 1 sind die Peaks für das SiC und C reduziert, welches sich durch die geringe Kristallitgröße erklären lässt. Eine Bestimmung des SiC-Polytyps in Zone 1 und Zone 2 ist aufgrund der geringen Peakintensitäten schwierig. Der SiC-Peak bei  $796\text{ cm}^{-1}$  weist eine Asymmetrie zu kleineren Wellenzahlen auf.

Das Raman-Spektrum der mikroskaligen SiC-Kristallite in Zone 3 besitzt zwei Peaks ( $796\text{ cm}^{-1}$  und  $972\text{ cm}^{-1}$ ), die für das kubische SiC typisch sind. Der SiC-Peak bei  $796\text{ cm}^{-1}$  weist einen Nebenpeak bei  $740\text{ cm}^{-1}$  auf, der auf vorhandene hexagonale Stapelfolgen im SiC hindeutet. Bei den REM-Aufnahmen in Abbildung 44 ist eine geringfügige Streifung der

Kristallite zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass die hexagonalen Stapelfolgen als Stapelfehler im kubischen SiC vorliegen, welche zu dieser sichtbaren Streifung führen.

Das Mapping des SiC-Nebenpeaks bei einer Wellenzahl von  $740\text{ cm}^{-1}$  offenbart, dass hexagonale Stapelfolgen entweder in Form von Stapelfehlern oder durch die Anwesenheit der hexagonalen Modifikation in allen drei Reaktionszonen vorhanden sind.

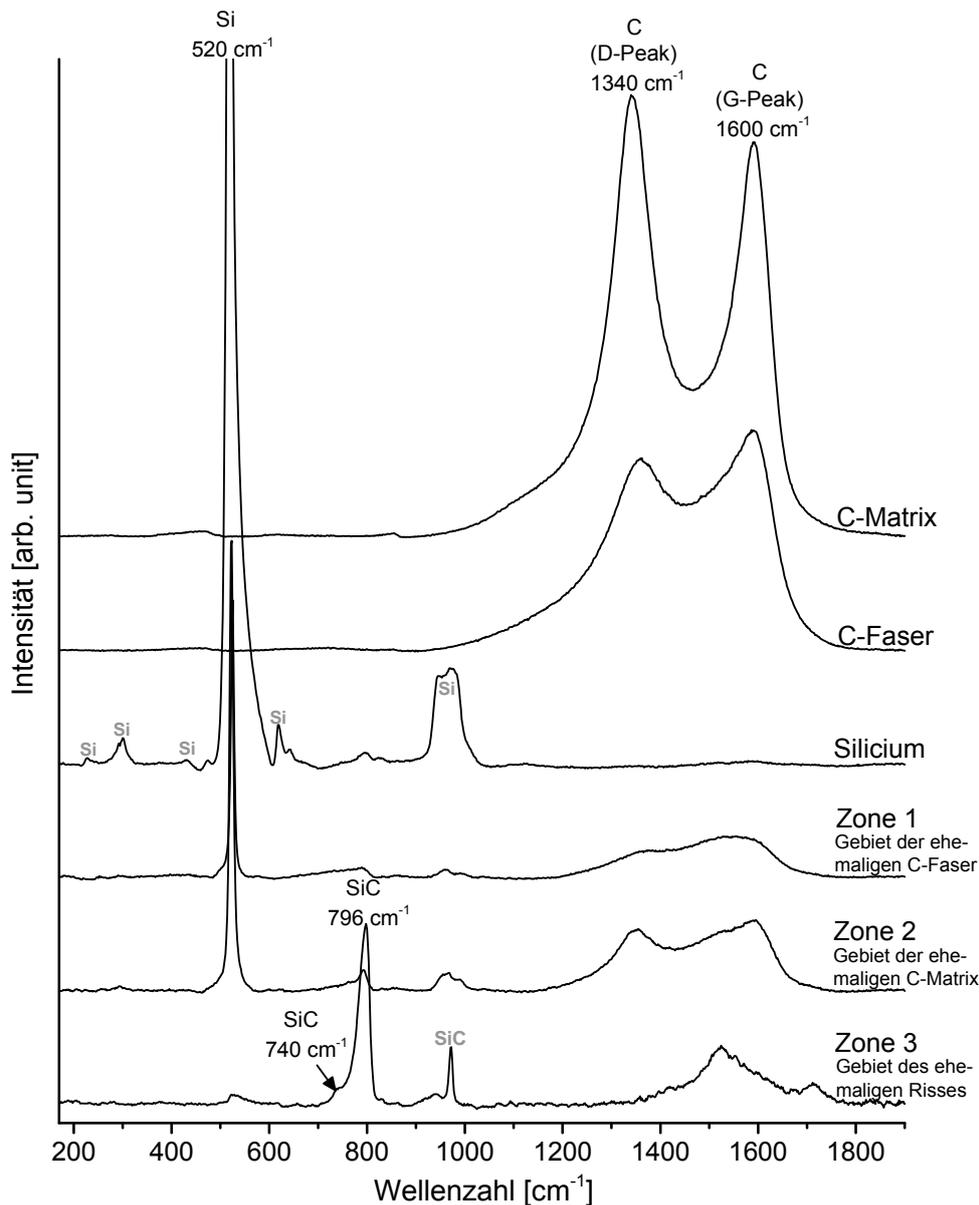


Abbildung 51: Raman-Spektren an verschiedenen Positionen im Infiltrationskanal des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 1 (Anregung:  $532\text{ nm}$ )

Das Ergebnis der Phasenaufklärung mittels verschiedener Untersuchungsmethoden am C/C-SiC-Verbund aus dem PF-Harz 1 kann wie folgt zusammengefasst werden. Im Reaktionsgebiet haben sich drei morphologisch unterschiedliche Zonen gebildet. In der Zone 1 (Gebiet der ehemaligen C-Faser) und Zone 2 (Gebiet der ehemaligen C-Matrix) liegt eine Phasemischung aus Si, C und SiC vor. Die EDXS-Messungen deuten an, dass der Anteil der C-

Phase sehr gering ist. Zudem sind teilweise auch Poren vorhanden. Zone 1 weist eine nanoskalige und Zone 2 eine nano- bis submikroskalige Morphologie auf. Die SiC-Kristallite zeigen in beiden Zonen eine deutliche Parallelstreifung. Diese erklärt sich durch eine ausgeprägte Feinlamellierung der SiC-Kristallite, die infolge einer Stapelfolgenabweichung der Atomlagen entsteht. Da sich die verschiedenen Polytypen des SiC durch eine periodische Stapelfolge festgelegter Atomlagen ergeben (siehe Abbildung 8), wird deutlich, dass an den Lamellengrenzen ein Polytypenwechsel vorliegt. Die Stapelfolgenabweichung kann entweder als Stapelfehler oder als Polytypenmischung interpretiert werden. Diese zwei möglichen Interpretationsweisen sind auch so in der Literatur zu finden. Schulte-Fischedick [Sch02] erklärt die Parallelstreifung durch vorliegende Stapelfehler im  $\beta$ -SiC. Mucha [Muc07a] hingegen diskutiert mit den „ $\beta/\alpha$ -Verbundkristallen“ eine Polytypenmischung. Die eigenen Untersuchungen mittels Feinbereichselektronenbeugung belegen, dass 6H-SiC oder verzwilligtes 3C-SiC die dominante Phase darstellt. Aufgrund der Feinlamellierung ist davon auszugehen, dass bei der XRD-Untersuchung die Beugungsreflexe reduziert oder unterdrückt sind. Dies tritt insbesondere bei den dünneren Lamellen ein, bei denen die Stapelung der Atomlagen nur eine geringe Fernordnung aufweist. In der Zone 3 (ehemaliger Rissbereich) sind mikroskalige Kristallite aus kubischem 3C-SiC vorhanden, die nur gering durch Stapelfehler gestört sind. Diese Kristallite liefern bei der XRD-Untersuchung den Hauptbeitrag der Reflexe im Diffraktogramm. Zwischen den mikroskaligen SiC-Kristalliten ist zum Teil noch Restsilicium eingelagert. Zudem sind teilweise auch Poren vorhanden.

#### 5.1.4 Mechanische Eigenschaften der CFK-, C/C- und C/C-SiC-Verbunde

Die mechanischen Eigenschaften der Verbunde aller Prozessstufen wurden mittels 3-Punkt-Biegeversuch ermittelt. Die Biegefestigkeit, der Biegemodul und die Bruchdehnung wurden statistisch ausgewertet und sind in Abbildung 52 zusammengefasst. Teilweise sind die angegebenen Vertrauensbereiche recht groß. Dies lässt sich auf eine Inhomogenität innerhalb der Proben, auf Messabweichungen sowie auf den geringen Stichprobenumfang zurückführen.

Die höchste Biegefestigkeit im CFK-Zustand weisen die Verbunde aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 auf. Die Biegefestigkeit der Verbunde aus den PF-Harzen 2 und 3 ist infolge der vorhandenen Risse reduziert. Die Bruchdehnungswerte haben eine ähnliche Tendenz wie die Biegefestigkeitswerte. Bei den Biegemodulen der CFK-Verbunde lassen sich nur geringe Abweichungen feststellen.

Infolge der Pyrolyse liegt bei allen C/C-Verbunden ein Abfall der Biegefestigkeit, größtenteils des Biegemoduls und der Biegedehnung aufgrund der Rissmustersausbildung vor.

Nach der Silicierung sind die Biegefestigkeit, der Biegemodul und weitestgehend die Bruchdehnung bei den Verbunden aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 im Vergleich zum C/C-Zustand erhöht. Die Risse sind durch die Silicierung aufgefüllt und können Last aufnehmen. Im Gegensatz dazu sind bei den Verbunden aus den PF-Harzen 2 und 3 die Biegefestigkeit und die Bruchdehnung im Vergleich zum C/C-Zustand infolge der starken Faserschädigung reduziert. Nur der Biegemodul weist durch den höheren SiC-Anteil deutlich größere Werte auf. Die höchste Biegefestigkeit im C/C-SiC-Zustand besitzt der Verbund aus dem PF-Harz 1 mit  $212 \pm 28$  MPa.

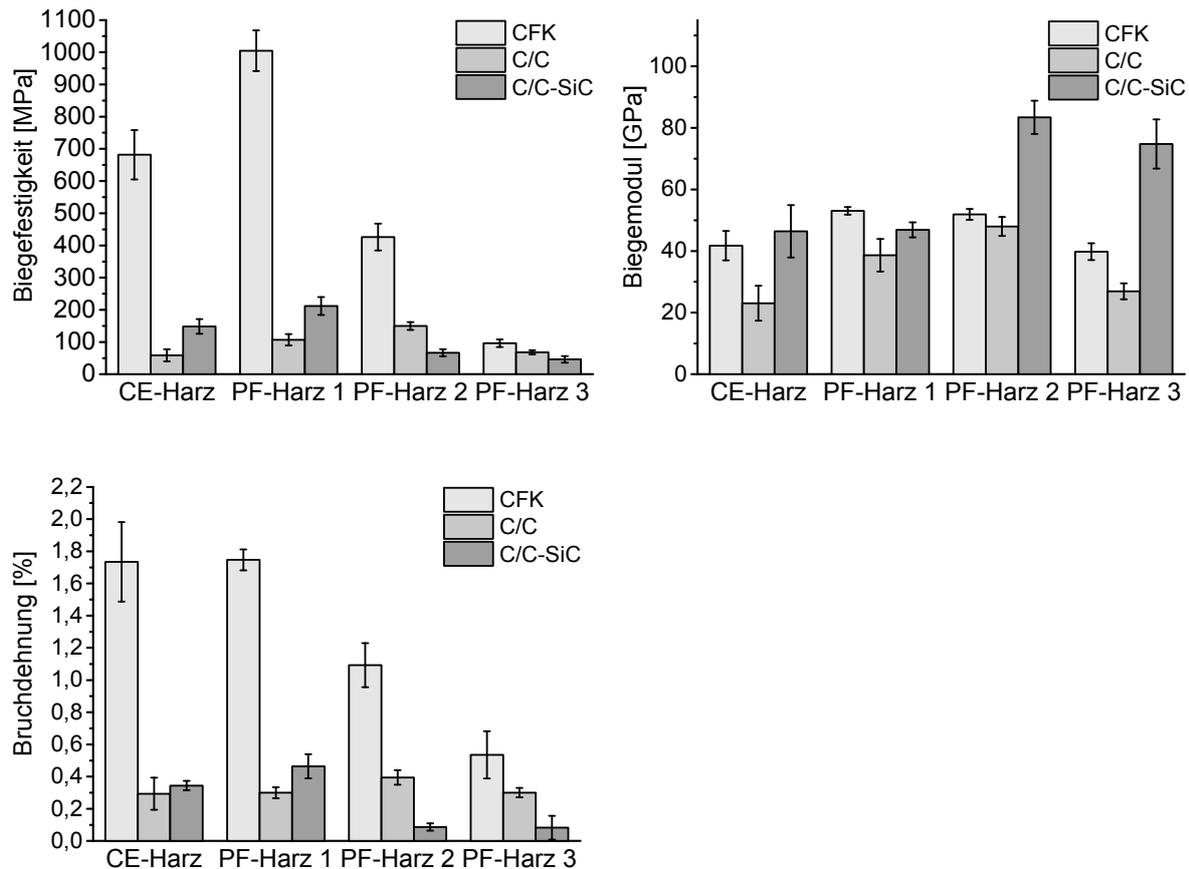


Abbildung 52: Biegefestigkeit, Biegemodul und Bruchdehnung der CFK-, C/C-, C/C-SiC-Verbunde (Mittelwert mit 95 %igen Vertrauensbereich)

Die Biegespannungs-Biegedehnungs-Verläufe der C/C-SiC-Verbunde sind in Abbildung 53 dargestellt, wobei aus jeder Messserie eine repräsentative Kurve ausgewählt wurde. Die C/C-SiC-Verbunde aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 weisen ein lineares Verhalten bis zum Versagen auf. Das Versagen findet sukzessiv von Laminatlage zu Laminatlage statt. Dabei wird die Last durch Spannungsumverteilung auf ungeschädigte Laminatlagen übertragen, bis diese wiederum versagen. Die C/C-SiC-Verbunde aus dem PF-Harz 2 und 3 besitzen ebenfalls ein lineares Verhalten bis zum schlagartigen und spröden Versagen, welches bereits bei geringen Biegespannungen eintritt.

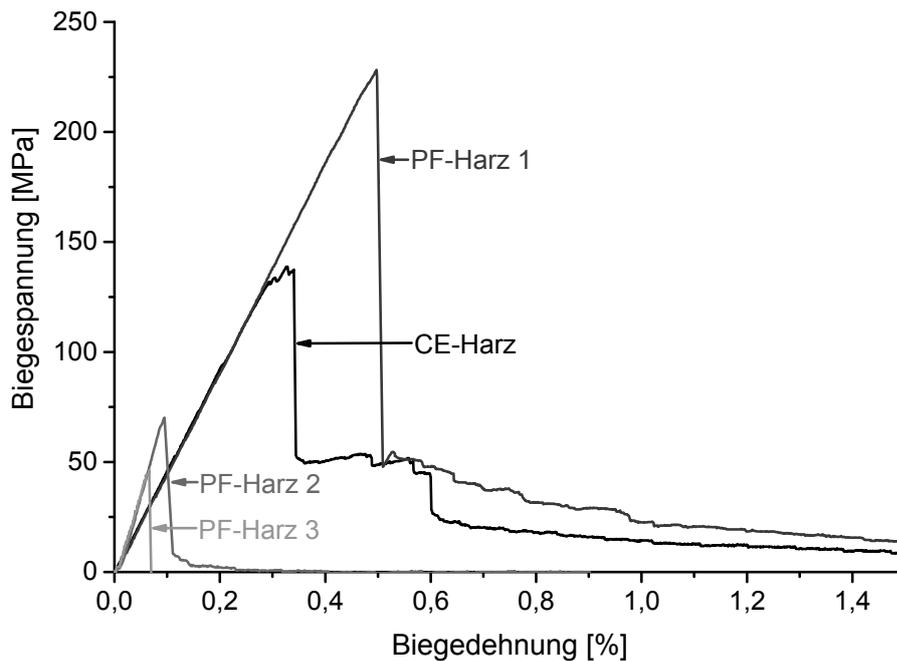


Abbildung 53: Biegespannungs-Biegedehnungs-Diagramm der C/C-SiC-Verbunde

Die Untersuchung der Bruchflächen der C/C-SiC-Verbunde in Abbildung 54 lassen auf die Versagensmechanismen schließen. Bei dem Verbund aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 ist das Versagen unkorreliert. Der Riss wird zwischen den verschiedenen Laminatlagen abgelenkt. Somit findet der Bruch in verschiedenen Ebenen statt und die Bruchfläche erscheint stufig. Es ist Faserbruch bzw. Zwischenfaserbruch bei Fasergarnen, die in bzw. quer zur Beanspruchungsrichtung im Laminat angeordnet sind, zu sehen. Der Zwischenfaserbruch tritt vornehmlich im C/C-Segment am Faser/Matrix-Interface ein. Weiterhin ist bei Fasergarnen, die in Beanspruchungsrichtung angeordnet sind, Faser-Pull-Out sichtbar. Ein Faserknicken, wie dies bei Versagen durch Druckspannungen der Fall ist, kann nicht gefunden werden. Es ist davon auszugehen, dass ein Versagen durch Zugspannungen vorliegt.

Bei den C/C-SiC-Verbunden aus den PF-Harzen 2 und 3 liegt korreliertes Versagen und somit Sprödbruch vor. Aufgrund der starken Faserdegradation breitet sich der Riss ohne Ablenkung durch den Verbund aus. Die rissenergie-dissipierenden Mechanismen werden nicht aktiviert. Die Bruchfläche erscheint relativ glatt.

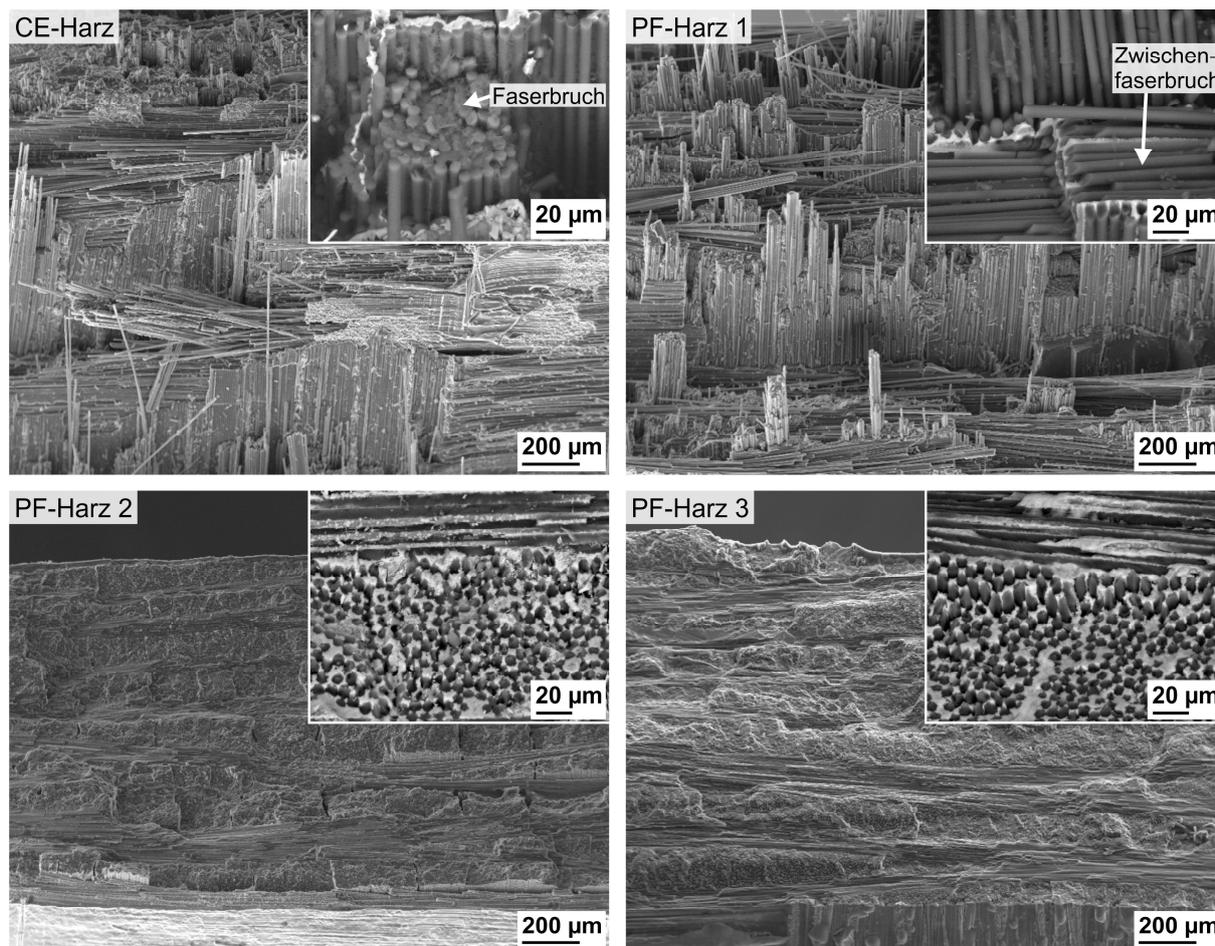


Abbildung 54: Bruchflächen der C/C-SiC-Verbunde; Übersichtsaufnahmen: REM (SE); Detaildarstellung: REM (RE)

### In-situ-Biegeversuche im REM

Um das Schädigungsverhalten der Verbunde genauer aufzuklären, wurden 3-Punkt-Biegeversuche im REM durchgeführt. Hierzu wurde der C/C-SiC-Verbund aus dem PF-Harz 1 exemplarisch ausgewählt. Der Verbund wurde im REM belastet. An festgelegten Haltepunkten wurden Übersichtsaufnahmen (Abbildung 55) und Detailaufnahmen (Abbildung 56 und Abbildung 57) an der Seitenfläche der Biegeprobe erstellt.

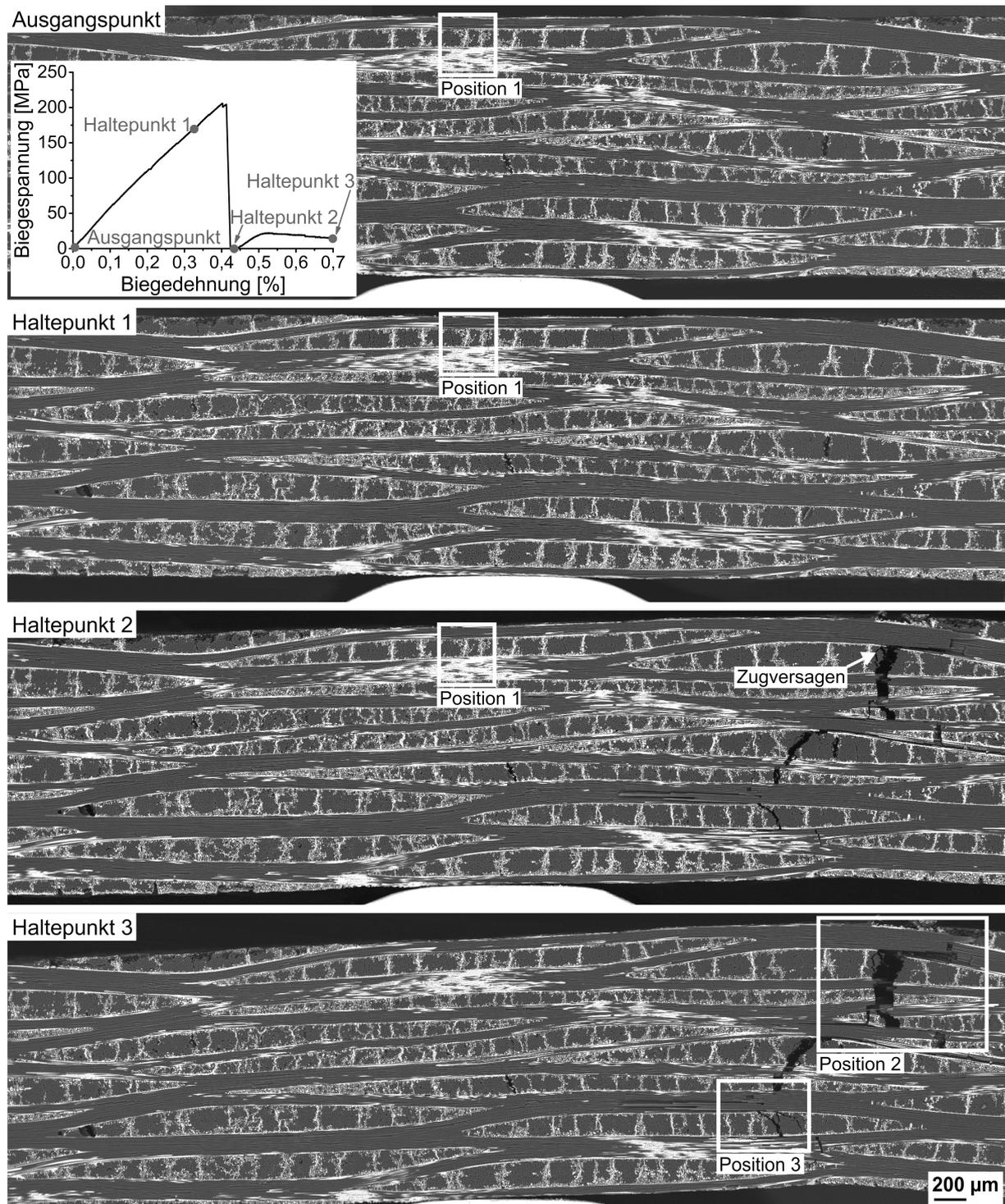


Abbildung 55: Biegespannungs-Biegedehnungs-Diagramm der C/C-SiC-Probe aus PF-Harz 1 mit Angabe der Haltepunkte während des Versuches; Übersichtsaufnahmen (REM, RE) an den jeweiligen Haltepunkten

Wie zuvor beschrieben, besitzt der C/C-SiC-Verbund ein lineares Verhalten bis zum Versagen, welches eine rein elastische Verformung suggeriert. Die REM-Aufnahmen an Position 1 (Abbildung 56) bei dem Ausgangspunkt und dem Haltepunkt 1 belegen, dass die im Verbund vorhandenen Risse an der zugbelasteten Probenseite sich aufweiten und wachsen. Zudem werden auch neue Risse gebildet. Durch die REM-Aufnahmen wird deutlich, dass bereits in

diesem Belastungsbereich eine Schädigung vorliegt. Die entstehenden Mikrorisse haben keinen Einfluss auf den Kurvenverlauf im Biegespannungs-Biegedehnungs-Diagramm. Der Verbund besitzt ein schadensunempfindliches Verhalten, wie dies von Lamon [Lam01] beschrieben wurde (Kapitel 2.1.3).

Das Versagen der Probe ist durch Zugspannung initiiert (Abbildung 55) und ist außerhalb der Probenmitte. Aufgrund des Lastabfalls beim Bruch schließen sich die Risse auf der zugbelasteten Seite (Abbildung 56, Haltepunkt 2). Das weitere Versagen ist sukzessiv innerhalb einzelner Laminatlagen. Der Riss wird zwischen den Laminatlagen abgelenkt und verzweigt (Abbildung 57). Der Riss pflanzt sich bevorzugt durch die C/C-Segmente als durch die Reaktionsgebiete fort. Generell kann festgehalten werden, dass der Rissverlauf innerhalb der Probe stark durch vorhandene Defekte bestimmt wird.

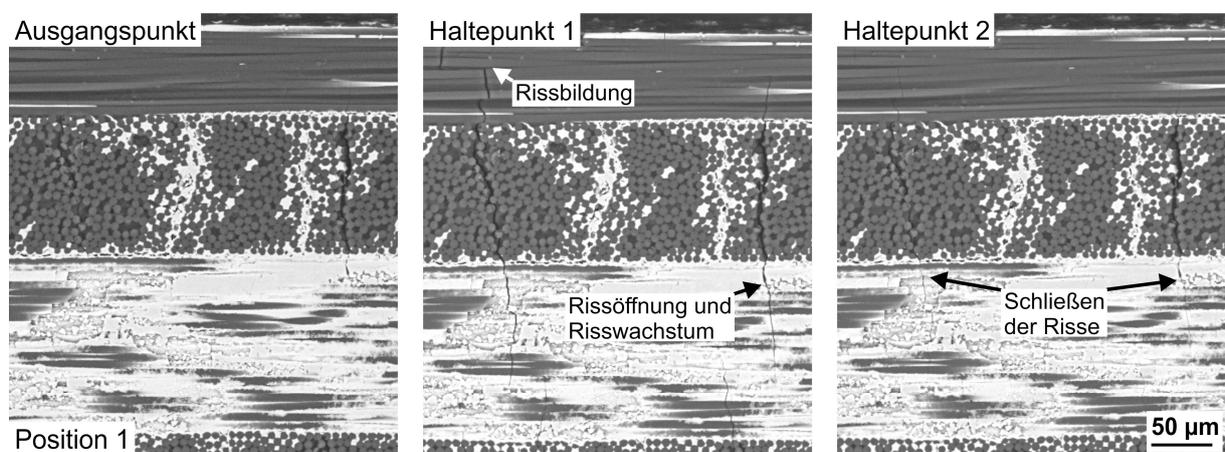


Abbildung 56: Detailaufnahme (REM, RE) an Position 1 der C/C-SiC-Probe aus PF-Harz 1 bei den verschiedenen Haltepunkten

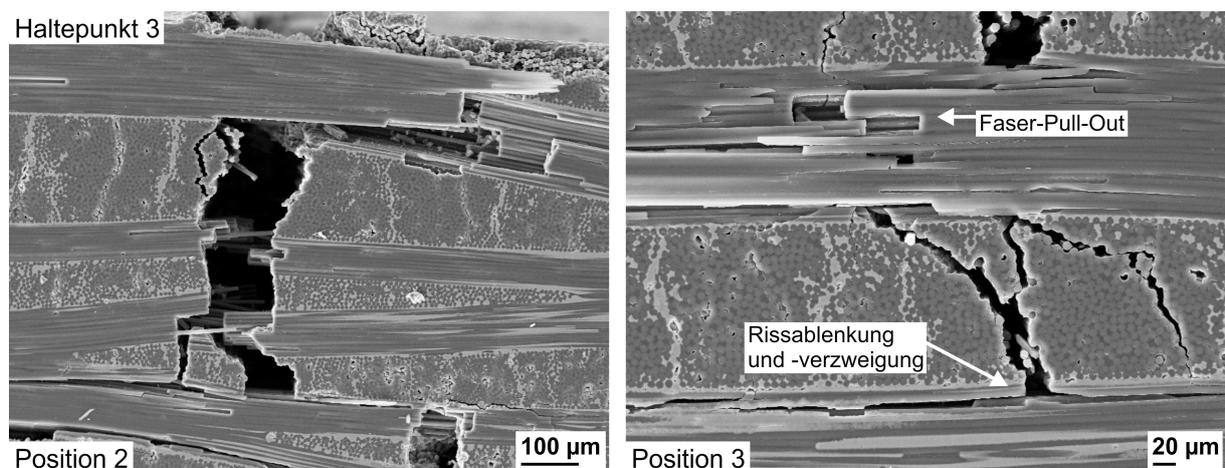


Abbildung 57: Detailaufnahme (REM, SE) an den Positionen 2 und 3 der C/C-SiC-Probe aus PF-Harz 1 bei Haltepunkt 3

### 5.1.5 Zusammenfassende Betrachtung

Nachfolgend wird der Einfluss der Matrixpolymere beim Flüssigsilicierverfahren über alle Prozessstufen zusammenfassend betrachtet und diskutiert. Eine Übersicht über die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse ist in Abbildung 58 gegeben.

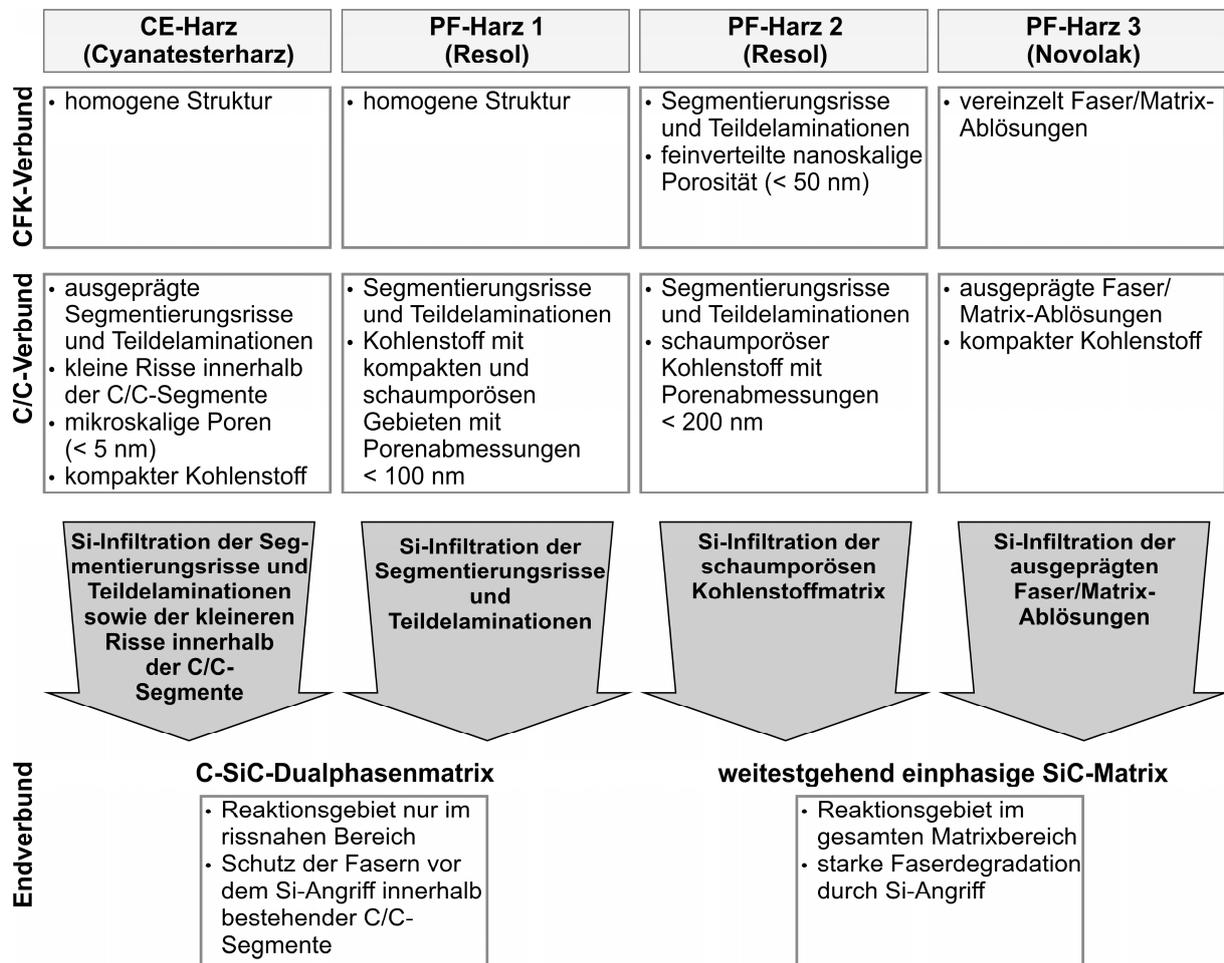


Abbildung 58: Übersicht über die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse zur Aufklärung des Matrixpolymereinflusses beim Flüssigsilicierverfahren

#### Matrixpolymereinfluss auf die CFK-Verbunde

Bereits im CFK-Zustand bewirken die Matrixpolymere eine unterschiedliche Ausbildung der Mikrostruktur (Abbildung 39). Im Gegensatz zu den CFK-Verbunden aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 sind die CFK-Verbunde aus den PF-Harzen 2 und 3 rissbehaftet. Beim CFK-Verbund aus dem PF-Harz 2 sind Segmentierungsrisse und Teildelaminationen typisch. Beim CFK-Verbund aus dem PF-Harz 3 liegen teilweise Faser/Matrix-Ablösungen vor.

Die thermogravimetrische Analyse (Abbildung 36) belegt, dass im Vergleich zum CE-Harz alle PF-Harze während der Vernetzung einen Massenverlust erfahren. Dieser geht mit einem Volumenschwund einher (Reaktionsschwindung). Zudem besitzen die vernetzten Matrixpolymere einen größeren Ausdehnungskoeffizient (CE-Harz: 45 bis  $70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; PF-Harz:

$35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Czw07]) als die Verstärkungsfasern ( $-0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Toh]). Das Resultat ist ein größerer Volumenschwupf der Matrixpolymere während des Abkühlvorgangs ausgehend von der Herstellungstemperatur (Abkühlungsschwindung). Da die Verstärkungsfasern dem Volumenschwupf der Matrix entgegenwirken, bilden sich Eigenspannungen innerhalb der CFK-Verbunde aus. Diese sind in Abhängigkeit der Matrixpolymere unterschiedlich, da jedes Matrixpolymer eine andere Reaktionsschwindung und Abkühlungsschwindung aufweist. Zudem ist jeder Verbund mit einer unterschiedlichen Matrix- und Grenzflächenfestigkeit gekennzeichnet. Wenn die Eigenspannungen die jeweilige Festigkeit überschreiten, tritt Versagen und somit Rissbildung innerhalb der Verbunde ein. Das PF-Harz 2 besitzt im Vergleich zu den anderen PF-Harzen den größten Massenverlust bei der Vernetzung. Größere Eigenspannungen werden daher erwartet, die sich infolge der Reaktionsschwindung ergeben. Die Eigenspannungen werden durch die Bildung von Segmentierungsrissen und Teildelaminationen im Verbundwerkstoff abgebaut. Die bevorzugte Bildung der Faser/Matrix-Ablösungen im CFK-Verbund aus dem PF-Harz 3 ist auf eine geringe Faser/Matrix-Bindung zurückzuführen, welche sich in einer niedrigen Grenzflächenfestigkeit äußert. Durch die Grenzflächenenthftung werden lokalen Eigenspannungen abgebaut, bevor sich weitreichende Eigenspannungen aufbauen können, die zu Segmentierungsrissen und Teildelaminationen führen. Bisher war bekannt, dass die Faser/Matrix-Bindung im Flüssigsilicierprozess durch den Oberflächenzustand der Kohlenstofffasern eingestellt werden kann [Kre00b], [Sch05]. Eine neue Erkenntnis ist, dass die Faser/Matrix-Bindung auch stark von dem anbindenden Matrixpolymer beeinflusst wird. Die CFK-Verbunde aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 sind rissfrei, da die vorliegenden Eigenspannungen die Matrix- und Grenzflächenfestigkeit nicht überschreiten.

Das Matrixpolymer aus dem PF-Harz 2 ist im Vergleich zu den anderen Matrixpolymeren durch eine feinverteilte nanoskalige Porosität gekennzeichnet (Abbildung 40). Aufgrund des hohen Massenverlustes bei der thermischen Vernetzung lässt sich schlussfolgern, dass die Porenbildung durch freigesetzte Gase ausgelöst wird. Es können Nebenprodukte der Vernetzungsreaktion, Lösungsmittel und weitere niedermolekulare Bestandteile verdampfen, die innerhalb der Poren eingelagert werden.

Auch die mechanischen Eigenschaften der CFK-Verbunde werden durch die Matrixpolymere beeinflusst (Abbildung 52). Die Risse innerhalb der CFK-Verbunde aus den PF-Harzen 2 und 3 sind versagensauslösend und bewirken eine reduzierte Biegefestigkeit und Bruchdehnung im Vergleich zu den anderen CFK-Verbunden. Bei den Biegemodulen der CFK-Verbunde lassen sich nur geringe Abweichungen feststellen. Diese können damit erklärt werden, dass sich zum einen die E-Module der verschiedenen Matrixpolymere unterscheiden (CE-Harz: 2,8 bis 6,5 GPa; PF-Harz: 8 bis 9 GPa [Czw07]) und somit Einfluss auf den resultierenden E-Modul des Verbundwerkstoffes nehmen. Zum anderen hindern die Faser/Matrix-Ablösungen im CFK-Verbund aus dem PF-Harz 3 die Spannungsumverteilung am Interface. Dadurch können die Fasereigenschaften nicht mehr in vollem Umfang ausgenutzt werden.

### Matrixpolymereinfluss auf die C/C-Verbunde

Durch die Pyrolyse wird die Polymermatrix in eine Kohlenstoffmatrix überführt. Dieser Prozess ist durch einen starken Volumenschumpf der Matrix gekennzeichnet. Die Fasern behindern entsprechend ihrer Orientierung im Verbund den Volumenschumpf und zusätzliche Eigenspannungen werden generiert. Diese Eigenspannungen werden durch Rissbildung kompensiert. Dabei entstehen neue Risse und die in den CFK-Verbunden bereits vorhandenen Risse entwickeln sich weiter.

Nach der Pyrolyse weisen die C/C-Verbunde aus dem CE-Harz und den PF-Harzen 1 und 2 ein definiertes Rissmuster bestehend aus Segmentierungsrissen und Teildelaminationen auf (Abbildung 41). Dadurch werden einzelne C/C-Segmente abgeteilt. Bei dem C/C-Verbund aus dem CE-Harz liegt die größte Rissbreite vor. Außerdem sind innerhalb der sich ausgebildeten C/C-Segmente neben mikroskaligen Poren zusätzliche schmalere Risse vorhanden. Der Verbund aus dem PF-Harz 3 ist durch ausgeprägte Faser/Matrix-Ablösungen infolge der niedrigen Faser/Matrix-Bindung gekennzeichnet.

Eine Maßänderung der Verbunde innerhalb der Laminebene (x- und y-Richtung) während der Pyrolyse findet nicht statt (Abbildung 37, links). Die Verstärkungsfasern liegen in der Laminebene orientiert vor und stehen dem Schrumpf der Matrix entgegen. Im Gegensatz dazu ist in Dickenrichtung des Laminats (z-Richtung) eine Maßänderung zu verzeichnen. In dieser Richtung sind keine Verstärkungsfasern vorhanden. Der Schrumpf der Matrix in Dickenrichtung ist somit ungehindert. Die geringste Maßänderung besitzt der Verbund aus dem PF-Harz 3. Dies kann durch die ausgeprägte Bildung der Faser/Matrix-Ablösungen erklärt werden, welche den Dickenschumpf teilweise kompensieren.

Die Morphologie des Matrixkohlenstoffes ist bei den einzelnen Matrixpolymeren sehr unterschiedlich ausgebildet (Abbildung 42). Das CE-Harz und das PF-Harz 3 bilden einen sehr kompakten Kohlenstoff. Der Kohlenstoff aus dem PF-Harz 1 besitzt eine ungleichmäßige Porenverteilung. Es liegen kompakte und schaumporöse Matrixgebiete mit Porenabmessungen < 100 nm vor. Der Kohlenstoff aus PF-Harz 2 ist im gesamten Matrixgebiet schaumporös mit Porenabmessung < 200 nm. Die Ausbildung der Porenstruktur kann auf die Freisetzung von Abbauprodukten während der Pyrolyse zurückgeführt werden. Dabei diffundieren die Gase in bereits vorhandene Poren oder rufen die Bildung neuer Poren hervor. Die höhere und gleichmäßig ausgebildete schaumartige Porosität im Kohlenstoff aus dem PF-Harz 2 kann somit auf eine Weiterentwicklung der im CFK-Zustand bereits vorhandenen Porosität zurückgeführt werden. Weiterhin wird vermutet, dass die Ausbildung der unterschiedlich porösen Matrixgebiete im C/C-Verbund aus dem PF-Harz 1 durch einen inhomogenen Spannungszustand infolge des hohen Matrixschumpfes während der Pyrolyse beeinflusst wird. In den Matrixgebieten zwischen den Fasern sind geringere Zugeigenspannungen vorhanden, als in den Matrixgebieten, die durch die Fasern aufgespannt werden. Die schaumporösen Bereiche bilden sich dabei in den Gebieten mit höherer Zugeigenspannung aus. Zudem bewirkt der unterschiedliche chemische Aufbau der Polymere ebenfalls ein verändertes Abbauverhalten während der Pyrolyse, welches sich auf die Porenentstehung in der Matrix auswirkt. Eine weitere Rolle spielt die Faser/Matrix-Bindung, wie der C/C-Verbund aus dem PF-Harz 3 verdeutlicht. Durch die Enthftung am Interface kann die Matrix während der Pyrolyse ungehindert

schrumpfen. Es bildet sich eine kompakte Kohlenstoffstruktur aus. Ein ähnlicher Effekt wurde auch in Mainzer [Mai15a] beobachtet.

Obwohl in der Kohlenstoffmatrix der C/C-Verbunde aus den PF-Harzen 1 und 2 eine ausgeprägte nano- bis submikroskalige Porosität vorliegt, haben diese Verbunde eine vergleichsweise geringe offene Porosität (Abbildung 38, links). Die beobachtete nano- bis submikroskalige Porosität ist geschlossen und wird bei der Messung der offenen Porosität nicht erfasst.

Die Pyrolyse bewirkt bei allen Verbunden eine Reduktion der Biegefestigkeit, der Bruchdehnung und größtenteils auch des Biegemoduls (Abbildung 52). Die durch die Pyrolyse entstandenen Risse sind versagensauslösend. Zudem kann aufgrund der Rissmusterbildung die Matrix kaum Lastanteile aufnehmen und auch die Spannungsübertragung von Faser zu Faser ist beeinträchtigt. Dies kommt bei den C/C-Verbunden aus dem CE-Harz und PF-Harz 3 am stärksten zum Tragen, da der Verbund aus dem CE-Harz ausgeprägte Segmentierungsrisse und Teildelaminationen sowie zusätzliche Risse innerhalb der C/C-Segmente und der Verbund aus dem PF-Harz 3 Faser/Matrix-Ablösungen besitzt.

Es kann zusammengefasst werden, dass die Matrixpolymere im CFK- und C/C-Zustand zu einer unterschiedlichen Riss- und Porenbildung in der Polymer- und Kohlenstoffmatrix führen. Dies beeinflusst die Siliciuminfiltration und die damit verbundene Siliciumcarbidgebildung (Abbildung 58). Hierbei können zwei Fälle unterschieden werden: die Ausbildung einer C-SiC-Dualphasenmatrix und einer einphasigen SiC-Matrix.

#### Matrixpolymere zur Erzeugung einer C-SiC-Matrix

Das CE-Harz und das PF-Harz 1 liefern im Flüssigsilicierprozess typische C-SiC-Dualphasenmatrixes mit geringen Mengen an Restsilicium. Diese kommen in den klassischen C/C-SiC-Verbunden zum Einsatz.

Die Siliciuminfiltration erfolgt vorwiegend durch Segmentierungsrisse und Teildelaminationen im C/C-Verbund. Das Reaktionsgebiet ist somit nur auf rissnahe Bereiche beschränkt. Der überwiegende Teil der Kohlenstofffasern bleibt innerhalb der C/C-Segmente intakt (Abbildung 43). Eine zusätzliche Faserbeschichtung zur Reduzierung der Faser/Matrix-Bindung und zum Schutz der Faser vor dem Si-Angriff ist nicht notwendig.

Nach der Silicierung ist die Biegefestigkeit, der Biegemodul und teilweise die Bruchdehnung bei den C/C-SiC-Verbunden aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 im Vergleich zum C/C-Zustand erhöht (Abbildung 52). Die Risse innerhalb der Verbunde sind durch die Silicierung aufgefüllt und können Last aufnehmen. Bei der mechanischen Prüfung zeigen die Verbunde einen linearen Kurvenverlauf bis zum Versagen (Abbildung 53). Die Verstärkungsfasern besitzen einen höheren E-Modul als die Matrix. Die Hauptlast wird durch die Fasern getragen, welche in Belastungsrichtung angeordnet sind. Mikrorisse (Abbildung 56), die in diesem Belastungsbereich entstehen, sind aufgrund der wirkenden Verstärkungsmechanismen nicht versagensbestimmend und besitzen somit keinen Einfluss auf das mechanische Verhalten (schadensunempfindliches Verhalten, siehe Kapitel 2.1.3). Bei Versagen des Verbundes breitet sich der Riss von Laminatlage zu Laminatlage aus. Das Versagen ist somit sukzessiv. Dadurch

besitzt die Bruchfläche ein stufiges Erscheinungsbild (Abbildung 54). Zudem ist Faser-Pull-Out sichtbar, welches die Wirksamkeit der Verstärkungsmechanismen belegt. Es kann zusammengefasst werden, dass die C/C-SiC-Verbundwerkstoffe aus dem CE-Harz und dem PF-Harz 1 ein ausgeprägtes faserdominiertes Verhalten aufweisen. Sie sind somit den Weak Matrix Composites (WMCs) zuzuordnen.

Das PF-Harz 1 erzeugt im C/C-SiC-Verbund die besten mechanischen Eigenschaften. Dennoch ist das CE-Harz bis zu einem begrenzten Maße ebenfalls als Kohlenstoffprecursor für die Herstellung von C/C-SiC-Verbunde geeignet [Rod14].

#### Matrixpolymere zur Erzeugung einer SiC-Matrix

Die PF-Harze 2 und 3 erzeugen im LSI-Prozess eine weitestgehend einphasige SiC-Matrix, die Anteile an Restsilicium aufweist.

Während der Silicierung nehmen die Verbunde aus den PF-Harzen 2 und 3 einen höheren Si-Anteil auf. Die relative Massenänderung ist somit größer als bei den Verbunden aus dem CE-Harz und PF-Harz 1 (Abbildung 37, rechts). Eine direkte Korrelation der Si-Aufnahme mit der offenen Porosität im C/C-Zustand (Abbildung 38, links) ist nicht vorhanden. Es wird geschlossen, dass neben der offenen Porosität auch geschlossene Porosität während der Silicierung zugänglich gemacht wird. Weiterhin muss auch ein unterschiedlicher Umsetzungsgrad der Matrixkohlenstoffe bei der SiC-Bildung mit in Betracht gezogen werden. Die hohe Si-Aufnahme während der Silicierung, welche mit der SiC-Bildung verbunden ist, führt zu einer höheren Rohdichte der Verbunde (Abbildung 38, rechts).

Bei der Silicierung wird das gesamte Kohlenstoffmatrixvolumen mit Silicium infiltriert (Abbildung 43). Einerseits wird dies durch ausgeprägte Faser/Matrix-Ablösungen, wie diese bei dem Verbund aus dem PF-Harz 3 vorliegen, hervorgerufen. Andererseits erfolgt die Infiltration bei dem Verbund aus dem PF-Harz 2 ausgehend von den Segmentierungsrissen und Teildelaminationen infolge der ausgeprägten Schaumporosität der Kohlenstoffmatrix. Die Ergebnisse belegen deutlich, dass nicht nur das vorliegende Rissmuster im C/C-Zustand die Si-Infiltration der Verbunde beeinflusst, sondern auch die Kohlenstoffmorphologie. Behr [Beh02] und Pampuch [Pam86] geben an, dass die Auflösungsrate des Kohlenstoffes durch das Silicium eine Funktion der Dichte des Kohlenstoffes ist. Je geringer die Dichte ist, umso stärker ist die Auflösung durch das Silicium. Daher wird geschlossen, dass die geschlossene Porosität in der C-Matrix beim Verbund aus dem PF-Harz 2 durch einen Auflösungsprozess geöffnet wird. Der schaumartige Kohlenstoff wirkt zudem wie ein Schwamm, was die Porenfüllung mit dem Silicium steigert. Diese Vorgänge führen zu einer vollständigen reaktiven Umsetzung der Kohlenstoffmatrix.

Die bisherigen Modellvorstellungen zur Silicierung basieren auf der Si-Infiltration der offenen Porosität [Ger95]. Die Ergebnisse belegen, dass neben der offenen Porosität auch geschlossene Porosität infolge eines Auflösungsmechanismus infiltriert wird. Eine Si-Dosierung auf Basis der offenen Porosität, wie in Krenkel [Kre00a] dargestellt, ist daher nicht anwendbar.

Bei den Verbunden aus den PF-Harzen 2 und 3 liegt aufgrund der Reaktion mit dem Silicium ein hohes Ausmaß an Faserdegradation vor. Dies führt zu einer gesteigerten Faser/Matrix-

Bindung. Bei mechanischer Belastung der Verbunde werden die Verstärkungsmechanismen nicht wirksam. Das Versagen ist daher schlagartig und spröde (Abbildung 53). Der Riss läuft ohne wesentliche Ablenkung durch den Verbund. Die Bruchflächen erscheinen somit relativ glatt (Abbildung 54). Die Verbunde haben eine reduzierte Biegefestigkeit und Bruchdehnung (Abbildung 52). Durch den höheren SiC-Anteil im Verbund ist der Biegemodul gesteigert.

Die Matrixpolymere erzeugen eine weitestgehend einphasige SiC-Matrix. Diese besitzt eine wesentlich größere Steifigkeit als eine C-SiC-Matrix. Um Sprödbruch und Faserdegradation durch das Silicium zu vermeiden, ist eine Faser/Matrix-Interfaceanpassung notwendig. Diese Matrixpolymere sind daher interessant, Weak Interface Composites (WICs) herzustellen. Dabei kommen insbesondere SiC/SiC-Verbunde auf Basis des Flüssigsilicierverfahrens in Frage, da sie keine oxidationsanfällige Kohlenstoffkomponente besitzen.

### Ausbildung des Reaktionsgebietes bei der Silicierung

Die nähere Untersuchung des Reaktionsgebietes des C/C-SiC-Verbundes aus dem PF-Harz 1 belegt drei morphologisch unterschiedliche Reaktionszonen (Abbildung 59).

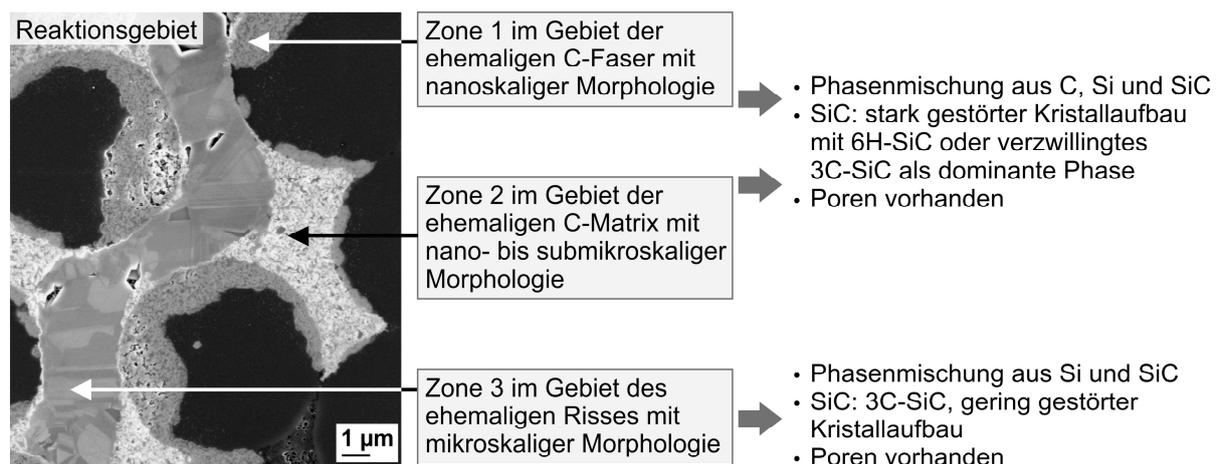


Abbildung 59: Zusammenfassung zu den drei morphologisch unterschiedlichen Reaktionszonen im Reaktionsgebiet des C/C-SiC-Verbundes aus PF-Harz 1

Das Gebiet der ehemaligen C-Faser (Zone 1) besitzt eine nanoskalige und das Gebiet der ehemaligen C-Matrix (Zone 2) eine nano- bis submikroskalige Morphologie. Die unterschiedliche Morphologie ist dabei von der Porosität und Dichte der C-Faser und C-Matrix beeinflusst. In beiden Zonen liegt eine Phasenmischung aus Silicium, Kohlenstoff und Siliciumcarbid vor, wobei der Kohlenstoffanteil als gering einzustufen ist. Das Silicium ist innerhalb der zwei Zonen sehr ungleichmäßig verteilt. Ein Bezug zur Porosität und Dichte der C-Faser und C-Matrix liegt nicht vor. Die ungleichmäßige Verteilung wird vermutlich durch das Nachströmen des flüssigen Siliciums in das Gebiet nach anfänglicher SiC-Bildung bewirkt. Die SiC-Kristallite weisen eine starke Feinlamellierung auf, die sich aufgrund einer Stapelfolgenabweichung der Atomlagen ergibt. Die dominante Phase stellt dabei 6H-SiC oder verzwilligtes 3C-SiC dar. Die dritte Zone im ehemaligen Rissbereich besteht aus mikroskaligen Kristalliten aus 3C-SiC. Diese Kristallite sind im Kristallaufbau nur gering durch Stapelfehler

gestört. Zwischen den Kristalliten ist teilweise noch Restsilicium eingelagert. In allen drei Zonen ist zum Teil Porosität vorhanden.

Die beschriebenen Ergebnisse bestätigen teilweise und ergänzen die in der Literatur dargestellten Aussagen an vergleichbaren Materialien (siehe Kapitel 2.5.3). Der hierarchische Strukturaufbau im Reaktionsgebiet, bestehend aus einer nanoskaligen und mikroskaligen Zone (Abbildung 17, Phase 2), wird durch viele Autoren ähnlich beschrieben [Beh02], [Sch02], [Zol05]. Im Gegensatz dazu konnte durch die eigenen Untersuchungen ein dreizoniger Aufbau nachgewiesen werden.

Eine neue Erkenntnis im Vergleich zu den Untersuchungen von Behr [Beh02] ist, dass in der Zone 1 und Zone 2 neben Silicium und Siliciumcarbid zusätzlich Kohlenstoff nachgewiesen wurde. Dies legt nahe, dass der Auflösungsprozess des Kohlenstoffes durch das flüssige Silicium bei der reaktiven Umsetzung noch nicht abgeschlossen war. Der Vergleich mit dem Si-C-Phasendiagramm in Abbildung 7 verdeutlicht, dass sich Zone 1 und Zone 2 im Ungleichgewichtszustand befinden. Bei erneuter Temperaturzufuhr, z. B. unter Einsatzbedingungen, ist mit einer Fortsetzung der SiC-Bildungsreaktion zu rechnen.

#### Ableitung des SiC-Bildungsmechanismus

Basierend auf den im Kapitel 2.5.3 dargelegten Erkenntnissen sowie den eigenen Untersuchungen der Reaktionszone wird folgender Mechanismus bei der SiC-Bildung vorgeschlagen. Das flüssige Silicium löst lokal den Kohlenstoff der C-Faser und C-Matrix im rissnahen Bereich auf. Durch homogene Keimbildung scheiden sich im Auflösungsgebiet feine SiC-Kristallite aus der übersättigten Si-Schmelze aus. Dies führt zur Entstehung von Zone 1 (Gebiet der ehemaligen C-Faser) und Zone 2 (Gebiet der ehemaligen C-Matrix). Die Morphologie der Reaktionszone ist dabei von der Porosität und Dichte des jeweiligen Kohlenstoffes bestimmt. Der Auflösungsmechanismus ist noch nicht abgeschlossen, so dass nach der Silicierung eine Phasenmischung aus Si, C und SiC vorliegt. Durch heterogene Keimbildung entstehen mikroskalige, facettierte Kristallite an den Risswänden. Diese wachsen in das Gebiet des ehemaligen Risses hinein und bilden Zone 3. Nach Silicierung ist in der Zone 3 noch Restsilicium vorhanden. Der weitere Reaktionsverlauf ist einerseits durch Diffusionsvorgänge innerhalb des gebildeten SiC bestimmt, wenn die SiC-Kristallite zu einer dichten Schicht zusammenwachsen und somit das flüssige Silicium vom Kohlenstoff abtrennen. Andererseits ist unter der Anwesenheit von flüssigem Silicium mit einer fortwährenden Auflösung der C- und SiC-Phase, welche mit der Ausscheidung von SiC verbunden ist, zu rechnen. Dadurch kommt es zur Umordnung der Reaktionszone, wie dies in Behr [Behr] beschrieben ist. Die Porosität im Reaktionsgebiet bildet sich aus, da es bei der Reaktion von Kohlenstoff und Silicium zu einer Volumenreduktion kommt und ein Nachströmen des Siliciums gehindert ist.

Da das gesamte C-Matrixvolumen der Verbunde aus den PF-Harzen 2 und 3 in die Reaktion einbezogen ist, ist aufgrund der exothermen Reaktion der SiC-Bildung von einem wesentlich größeren Temperaturanstieg auszugehen als dies bei den klassischen C/C-SiC-Verbunden der Fall ist. Dies wiederum führt zu einer verstärkten Auflösungsreaktion und bewirkt somit eine gesteigerte reaktive Umsetzung des Kohlenstoffes. Die Untersuchungen von Behr

[Beh02] belegen, dass durch eine erhöhte Temperatur die zeitliche Umordnung der Reaktionszone beschleunigt ist. Somit kann auch das veränderte Erscheinungsbild der Reaktionszone im Matrixgebiet des Verbundes aus dem PF-Harz 2 erklärt werden (Abbildung 45, rechts). Die anfänglich gebildeten SiC-Kristallite rekristallisieren durch einen Auflösungs- und Ausscheidungsvorgang. Im Matrixgebiet liegen somit vorwiegend größere rekristallisierte SiC-Kristallite vor, die zum Teil noch Si-Einschlüsse aufweisen (siehe Abbildung 17, Phase 4).

## 5.2 Faserbeschichtung zur Gestaltung des Faser/Matrix-Interfaces

### 5.2.1 Ausgangsfaser (Tyranno SA3)

#### Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung

Die Draufsichtsaufnahmen der Ausgangsfaser (Tyranno SA3) sind in Abbildung 60 dargestellt. Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt die mit Schlichte fixierten Fasern des Multifilamentgarnes. In der REM-Aufnahme ist eine gewisse Oberflächenrauheit ersichtlich.

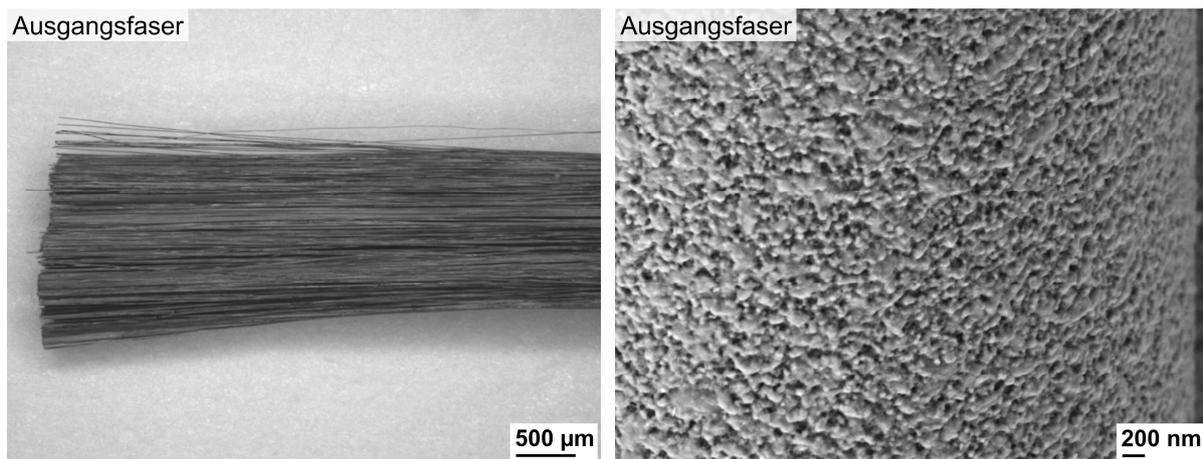


Abbildung 60: Draufsichtsaufnahmen der Ausgangsfaser; links: LM; rechts: REM (SE)

Im Querschnitt der Ausgangsfaser (Abbildung 61, links) sind Kohlenstoffeinschlüsse als dunkle Phase sichtbar, die sich in der Mitte der Faser häufen. Dies wurde auch in Buet [Bue12] nachgewiesen. Die Bruchfläche (Abbildung 61, rechts) zeigt einen transkristallinen Bruch. Die Kristallitgröße nimmt vom Kern bis zum Rand der Faser zu. Weiterhin ist eine Parallelstreifung der einzelnen SiC-Kristallite zu erkennen.

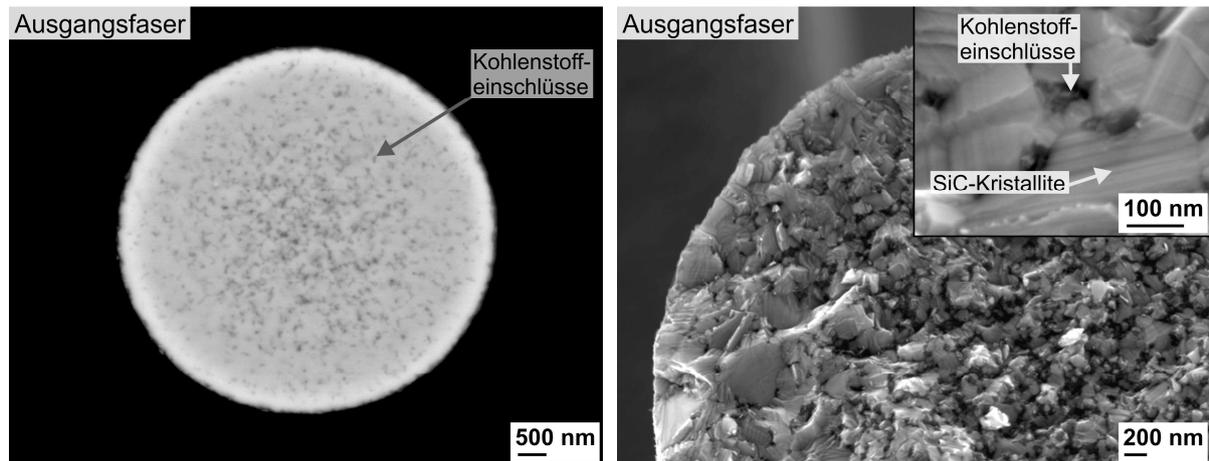


Abbildung 61: Links: Querschnitt der Ausgangsfaser (REM, RE); rechts: Bruchfläche der Ausgangsfaser (REM, Inlens)

Das Siliciumcarbid der Faser ist dem bei der Silicierung entstandenem Siliciumcarbid ähnlich. Daher wird die Diskussion der Phasenzusammensetzung der SiC-Faser analog zu der Diskussion im Kapitel 5.1.3 durchgeführt.

Die XRD-Untersuchung der Ausgangsfaser (Abbildung 62) belegt, dass die kubische Modifikation des SiC die vorherrschende Phase ist. Der (111)-Reflex bei ca. 2,5 Å weist einen Nebenpeak zu größeren Netzebenenabständen auf. Der Nebenpeak ist der hexagonalen Modifikation des SiC zuzuordnen.

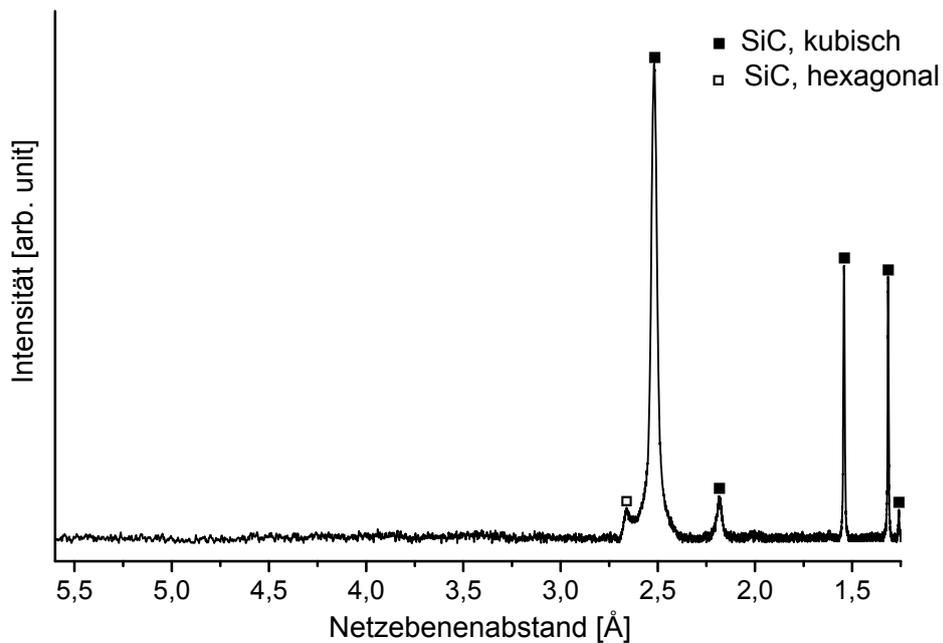


Abbildung 62: Diffraktogramm (XRD) der Ausgangsfaser (Co  $K_{\alpha}$ -Strahlung)

Das Raman-Spektrum der SiC-Faser in Abbildung 63 enthält zwei Peaks, die sich bei einer Wellenzahl von 796 und 972  $\text{cm}^{-1}$  befinden. Diese sind charakteristisch für das kubische SiC. Der Peak bei 796  $\text{cm}^{-1}$  besitzt bei kleinerer Wellenzahl einen Nebenpeak, welcher sich durch vorhandene hexagonale Stapelfolgen interpretieren lässt.

Die Kohlenstoffeinschlüsse innerhalb der Faser generieren zwei charakteristische Peaks. Durch den Vergleich mit den Untersuchungen von Tuinstra [Tui70] lässt sich ableiten, dass aufgrund des Intensitätsverhältnisses des G-Peaks zum D-Peak der Kohlenstoff in der Faser nur eine geringe Kristallinität aufweist.

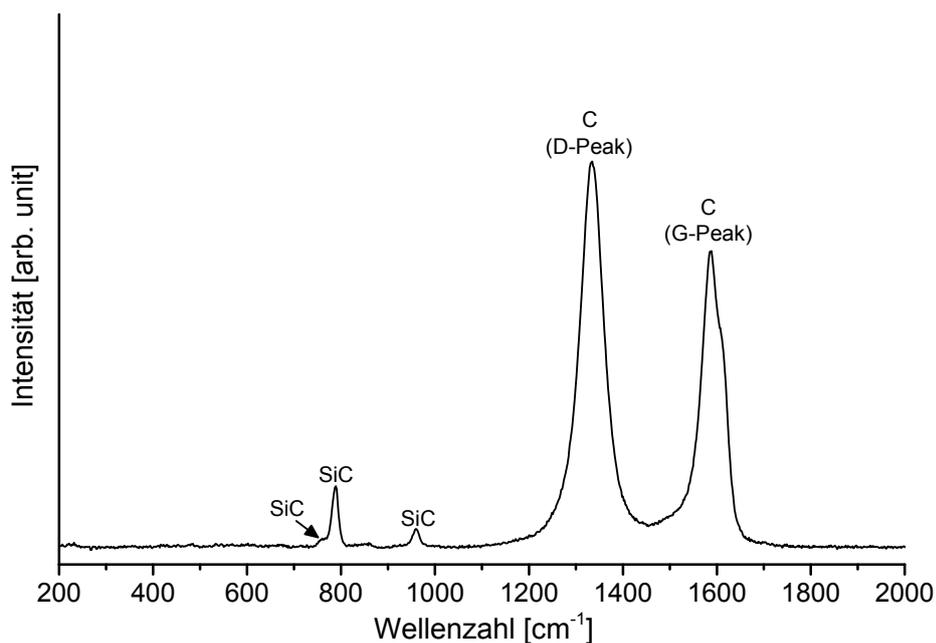


Abbildung 63: Raman-Spektrum der Ausgangsfaser (Anregung: 633 nm)

Die TEM-Aufnahme am Rand der Faser (Abbildung 64, links) veranschaulicht ebenfalls die Parallelstreifung der SiC-Kristallite. Die SiC-Kristallite liegen im submikroskaligen Bereich mit einer Größe von ca. 200 nm. Dadurch liefert die Feinbereichselektronenbeugung ein Polykristallbeugungsmuster, in welchem die einzelnen Punktreflexe noch erkennbar sind (Abbildung 64, mittig). Auch hier ergibt der Vergleich mit den modellierten Polykristallbeugungsmustern verschiedener SiC-Polytypen (Abbildung 64, rechts) die beste Übereinstimmung mit dem 6H-SiC, wobei aber durch das 6H-SiC nahezu alle Netzebenenabstände des 3C-SiC abgedeckt werden und das Vorhandensein anderer Polytypen nicht ausgeschlossen werden kann.

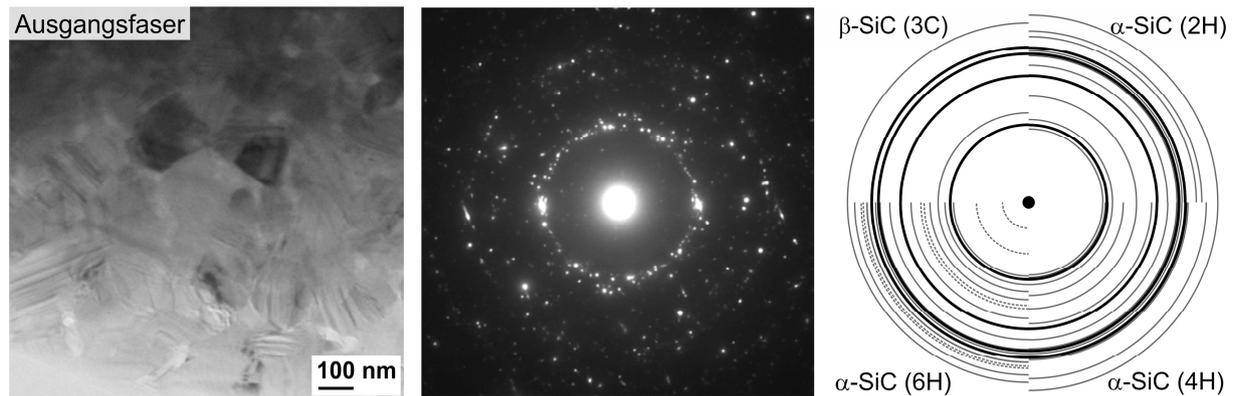


Abbildung 64: Ausgangsfaser; links: Hellfeld-TEM-Aufnahme am Faserrand; mittig: SAED-Aufnahme; rechts: modellierte Polykristallbeugungsmuster für  $\beta$ -SiC (3C) und  $\alpha$ -SiC des 2H-, 4H- und 6H-Polytyps

Die XRD- sowie die Raman-Untersuchungen belegen, dass das kubische 3C-SiC die vorherrschende Phase ist. Die SiC-Kristallite der Faser weisen eine unregelmäßige Feinlamellierung auf, die sich aufgrund von Abweichungen in der Stapelfolge der Atomlagen ergibt. Die Feinlamellierung kann als Ursache dafür angesehen werden, dass der Nachweis anderer SiC-Polytypen mittels XRD- und Raman-Spektroskopie erschwert ist.

Die Stapelfolgenabweichung kann aufgrund der Polytypie des SiC entweder als Stapelfehler oder als Polytypenmischung ausgelegt werden. Dies ist auch der Grund, warum in der Literatur unterschiedliche Interpretationen vorliegen. Sauder [Sau07], Gosset [Gos13] und Huguet-Garcia [Hug15] geben an, dass die Tyranno SA3-Faser aus  $\beta$ -SiC besteht, welches stark durch Stapelfehler gestört ist. Im Gegensatz dazu wird in Havel [Hav07] und Ivekovic [Ive13] eine Polytypenmischen aus  $\beta$ - und  $\alpha$ -SiC diskutiert.

### Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Kennwerte der unentschichteten Ausgangsfaser (Tyranno SA3) wurden mittels Einzelfaserzugversuch untersucht. Die Einzelfaserfestigkeiten sind im Weibull-Diagramm aufgetragen (Abbildung 65). Die ermittelten Kennwerte sind den Daten aus dem Datenblatt [Ube] gegenübergestellt. Eine direkte Vergleichbarkeit der Daten ist nicht gegeben, da im Datenblatt keine Angaben zu den verwendeten Versuchsparametern und zur statistischen Auswertung gemacht wurden. Auffällig ist, dass die charakteristische Weibull-Festigkeit und die Bruchdehnung im Vergleich zu den Werten im Datenblatt zu hoch bestimmt sind. Eine Ursache könnte der Einfluss des Prüfvolumens sein, da für die Messung eine relativ geringe Einspannlänge von 5 mm verwendet wurde. Weiterhin weist der gemessene Zugmodul im Vergleich zum Datenblatt einen zu geringen Wert auf. Dies könnte in einer systematischen Messabweichung der Wegerfassung begründet sein.

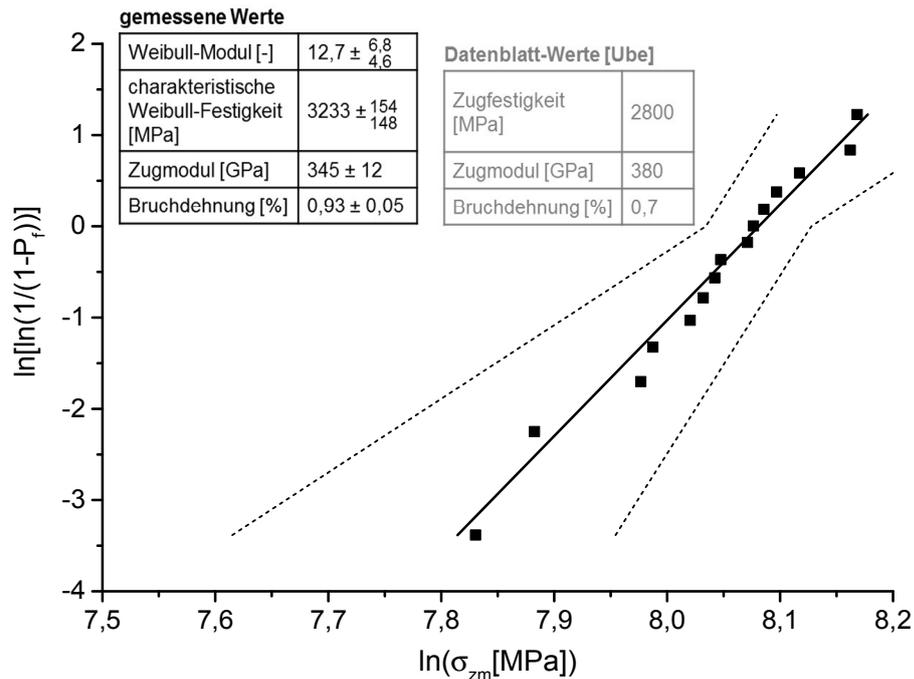


Abbildung 65: Weibull-Diagramm der Festigkeiten der Ausgangsfaser mit Angabe des 95 %igen Vertrauensbereiches (gestrichelte Linien) sowie Darstellung der gemessenen Kennwerte: Weibull-Modul und charakteristische Weibull-Festigkeit sowie Zugmodul und Bruchdehnung mit Angabe des 95 %igen Vertrauensbereiches

### 5.2.2 $\text{BN}_x$ -, $\text{SiN}_x$ - und $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Schichten

#### Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung

Nach der Beschichtung liegt ein deutliches Aufspreizen der  $\text{SiN}_x$ - und  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten Fasergarne vor (Abbildung 66). Dies deutet auf vorliegende Zugeigenspannungen in den  $\text{SiN}_x$ -Schichten sowie auf eine ungleichmäßige Schichtdicke hin, welches zu einer Verformung der Einzelfasern innerhalb des Garnes führt. Die  $\text{BN}_x$ -Einzelschicht besitzt eine flakeartige Topographie, wohingegen die  $\text{SiN}_x$ - bzw.  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Schichten eine Topographie aufweisen, wie es für eine kolumnare Schichtstruktur typisch ist. Die Oberfläche ist offensichtlich rauer als im unbeschichteten Zustand (Abbildung 60, rechts). Risse innerhalb der Schicht oder Schichtabplatzungen liegen nicht vor.

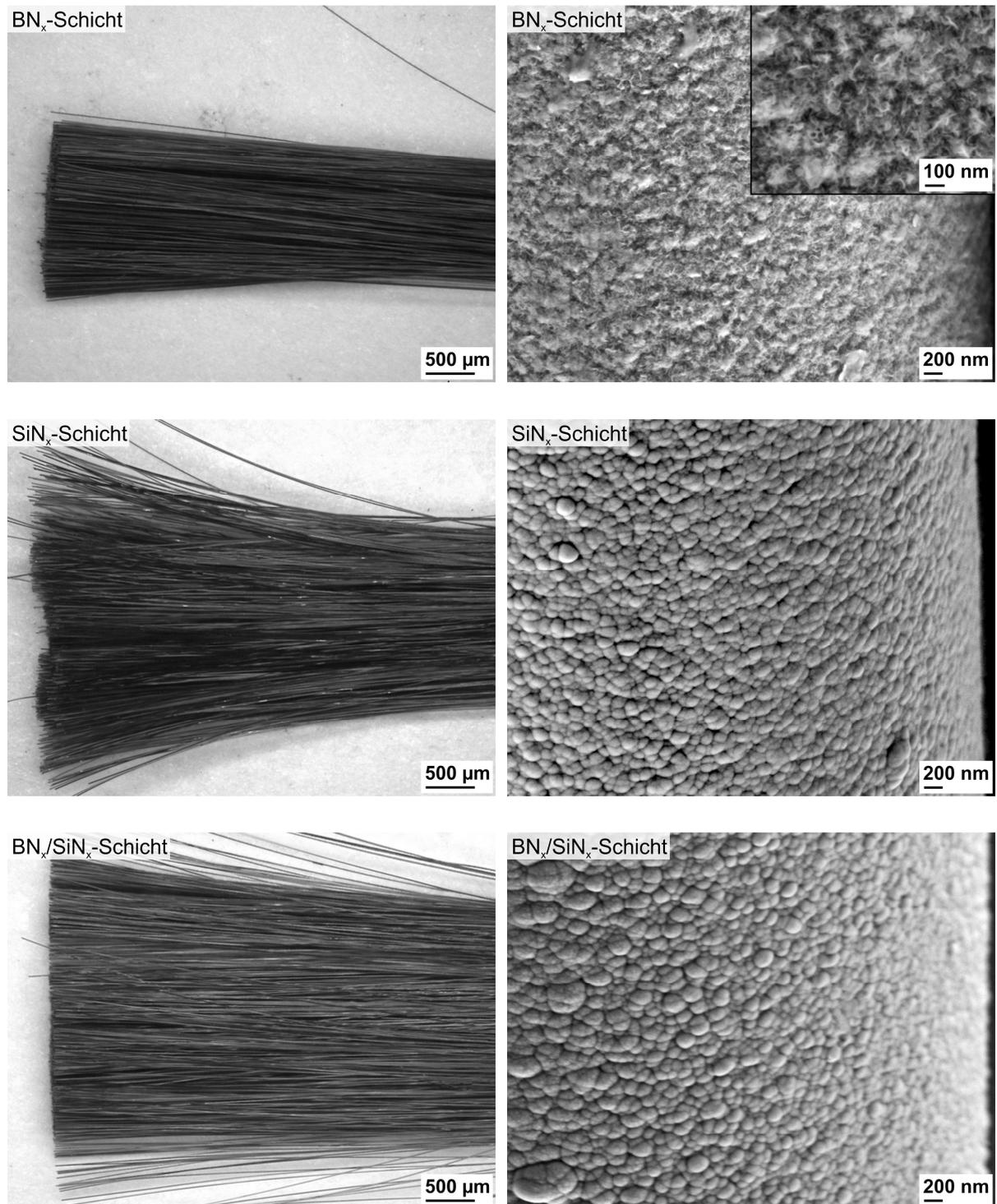


Abbildung 66: Draufsichtsaufnahmen der mit  $\text{BN}_x$ -,  $\text{SiN}_x$ - und  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten SiC-Fasern; links: LM; rechts: REM (SE sowie Inlens bei der Detailaufnahme)

Die  $\text{BN}_x$ -Schichten besitzen eine sehr gleichmäßige Schichtdicke (Abbildung 67). Dies wurde bei der Einzelschicht als auch bei der Doppelschicht festgestellt. Im Gegensatz dazu variieren die  $\text{SiN}_x$ -Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht in der Schichtdicke. Es liegt ein Schichtdickengradient von der Garnmitte (dünne Schichten) zum Garnrand (dicke Schichten) vor. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Schichtdicke auch auf den einzelnen Fasern variiert. Die Schicht ist auf der dem Gasstrom zugewandten Seite dicker. Dies ist insbesondere bei Fasern am Garnrand zu beobachten. Somit weisen die beschichteten Fasern einen ellipsenförmigen

Querschnitt auf. Dies kann auch als Grund dafür angesehen werden, dass vorliegende Zug-eigenspannungen in der Schicht eine Verformung der Fasern auslösen.

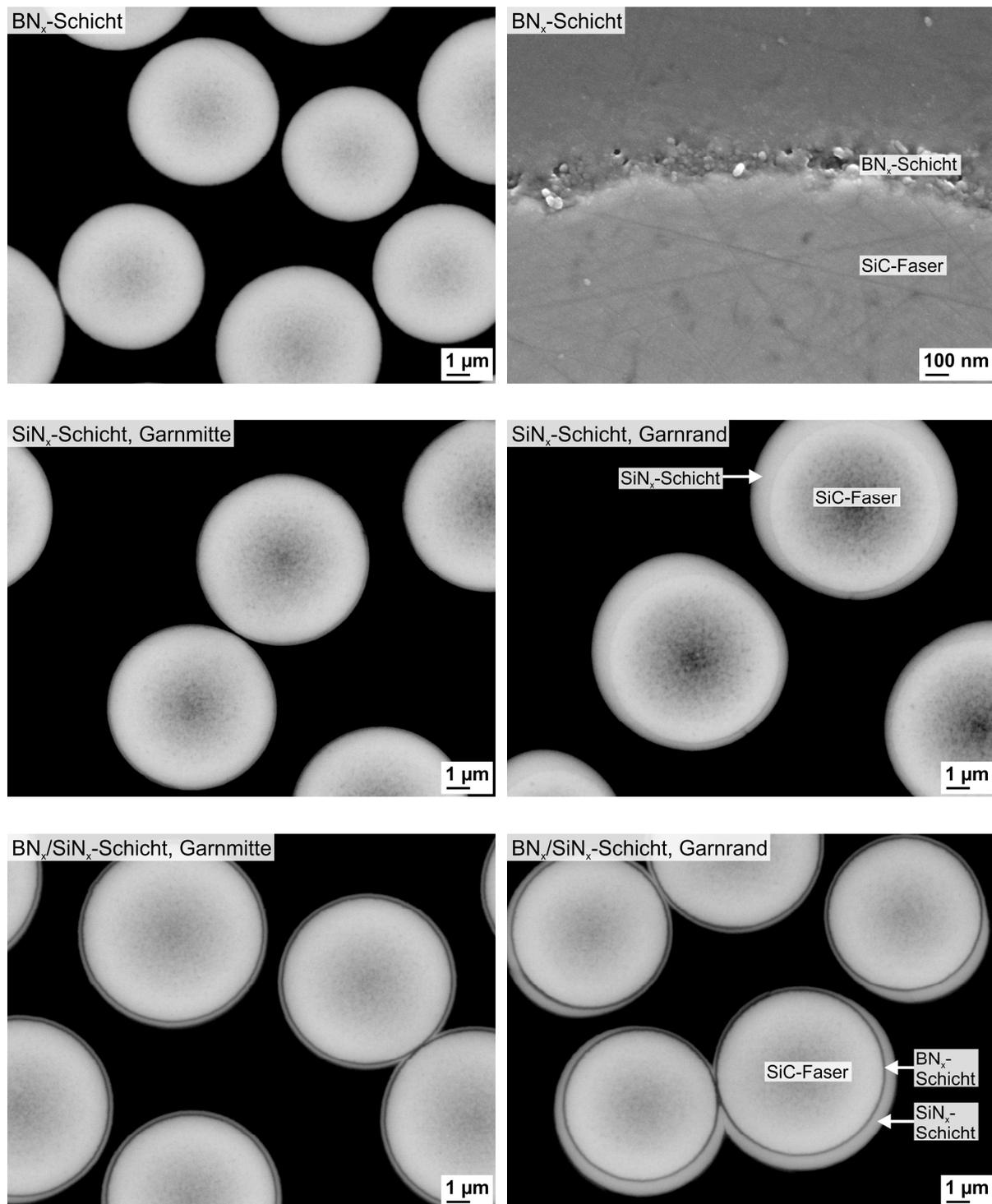


Abbildung 67: Querschnitt der  $\text{BN}_x$ -,  $\text{SiN}_x$ - und  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten SiC-Fasern, REM-Aufnahmen am Schliff (RE sowie Inlens bei der Detailaufnahme)

Die Aufnahmen an den Bruchflächen (Abbildung 68) der beschichteten Fasern zeigen, dass alle Schichten eine gute Anbindung zur SiC-Faser aufweisen. Delaminationen oder Poren am Schicht/Faser-Interface sind bei der gewählten Vergrößerung nicht sichtbar. Die Bruchfläche

der  $\text{BN}_x$ -Schichten der Einzel- bzw. Doppelschicht erscheint rau, wohingegen die  $\text{SiN}_x$ -Schichten eine sehr glatte Bruchfläche besitzen. Poren oder Risse innerhalb der Schichten sind nicht vorhanden.

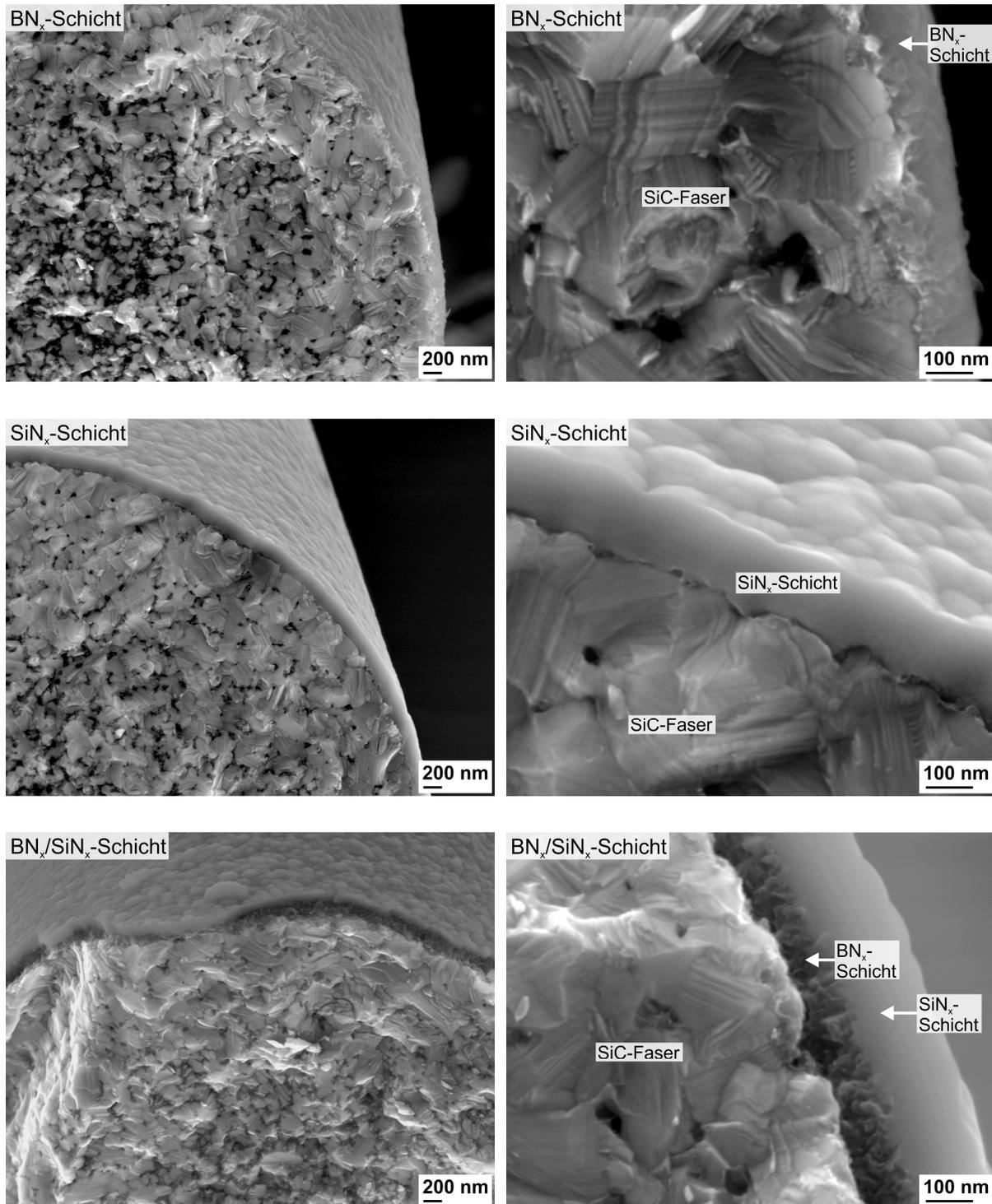


Abbildung 68: Bruchflächen der mit  $\text{BN}_x$ -,  $\text{SiN}_x$ - und  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten SiC-Fasern, REM (Inlens)

Nach der Auslagerung bei  $1450^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre zeigt die  $\text{BN}_x$ -Einzelschicht (Abbildung 69) keine Veränderung im Vergleich zum Zustand nach der Beschichtung. Bei der

SiN<sub>x</sub>-Einzelschicht und bei der BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-Doppelschicht sind Risse in der Schicht sowie ausgeprägte Schichtabplatzungen insbesondere bei dickeren Schichten am Garnrand zu erkennen. Die dünneren Schichten in der Garnmitte sind größtenteils defektfrei. Die BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-Doppelschicht weist eine geringere Schichtschädigung als die SiN<sub>x</sub>-Einzelschicht auf.

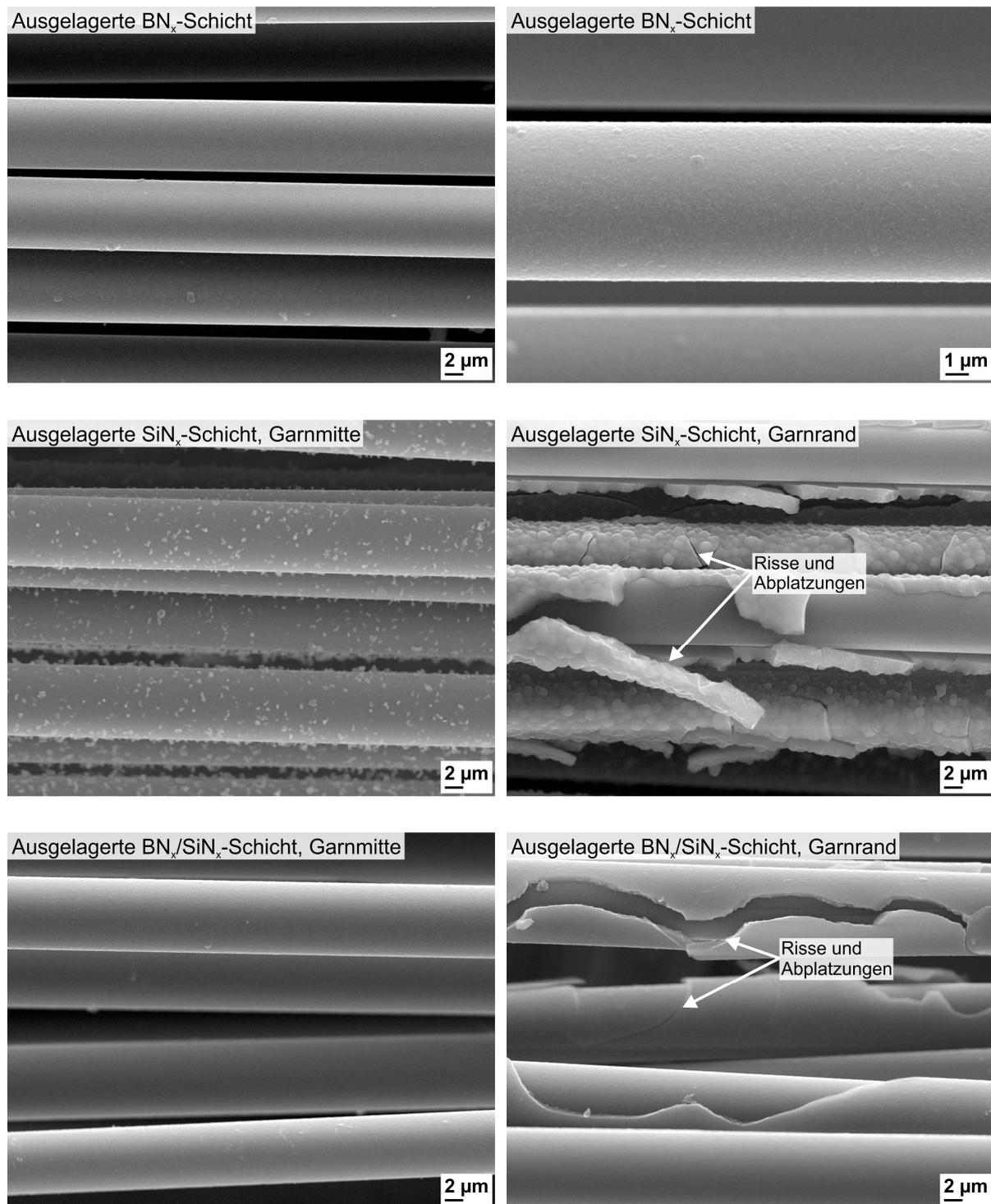


Abbildung 69: Draufsichtsaufnahmen der BN<sub>x</sub>-, SiN<sub>x</sub>- und BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-beschichteten SiC-Fasern nach Auslagerung bei 1450 °C unter N<sub>2</sub>, REM (SE)

Die REM-Aufnahmen an den Bruchflächen nach der Auslagerung belegen (Abbildung 70), dass die BN<sub>x</sub>-Einzelschicht nach der Hochtemperaturbehandlung unverändert bleibt. Bei den

SiN<sub>x</sub>-Schichten der Einzel- bzw. Doppelschicht sind Poren insbesondere bei den dünneren Schichten der Garnmitte zu beobachten. Weiterhin werden zusätzliche Ausscheidungen bei dickeren Schichten am Garnrand ersichtlich.

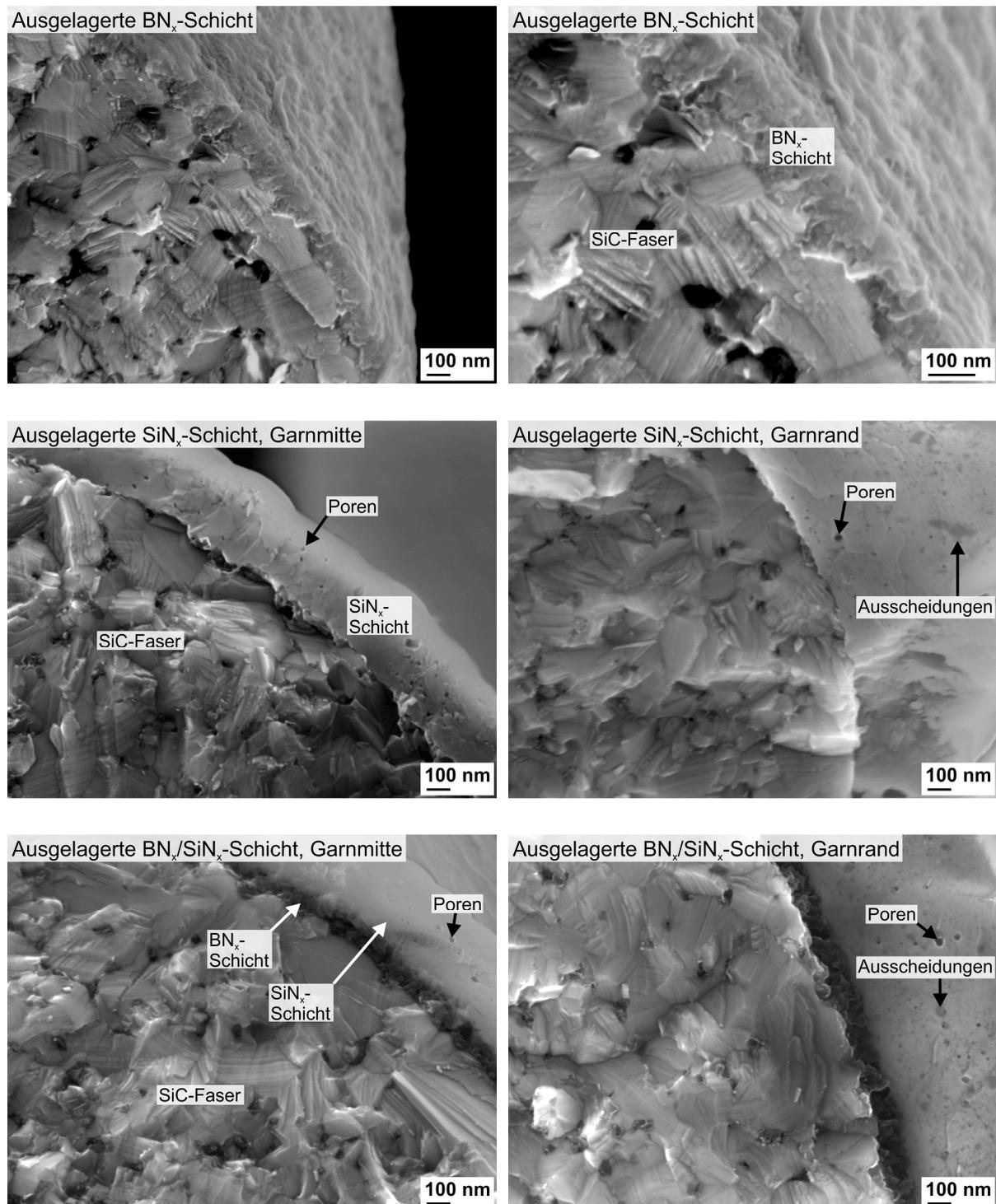


Abbildung 70: Bruchflächen der BN<sub>x</sub>-, SiN<sub>x</sub>- und BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-beschichteten SiC-Fasern nach Auslagerung bei 1450 °C unter N<sub>2</sub>, REM (Inlens)

Die XRD-Untersuchungen an den beschichteten Garnen zeigen, dass im Vergleich zur Ausgangsfaser keine zusätzlichen Reflexe im jeweiligen Diffraktogramm (Abbildung 71) vorhanden sind. Es ist anzunehmen, dass alle Schichten amorph sind. Die amorphen Beiträge im

Diffraktogramme sind aufgrund der niedrigen Schichtdicken gering und werden vom Untergrund überlagert. Nach der Auslagerung findet nur bei den  $\text{SiN}_x$ -Schichten der Einzel- oder Doppelschicht eine Kristallisation statt. In den Diffraktogrammen sind Reflexe für das trigonale  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  zu finden. Zusätzlich sind noch Spuren von kubischem Si vorhanden. Eine kristalline BN-Phase ist nach der Auslagerung mittels XRD nicht detektierbar.

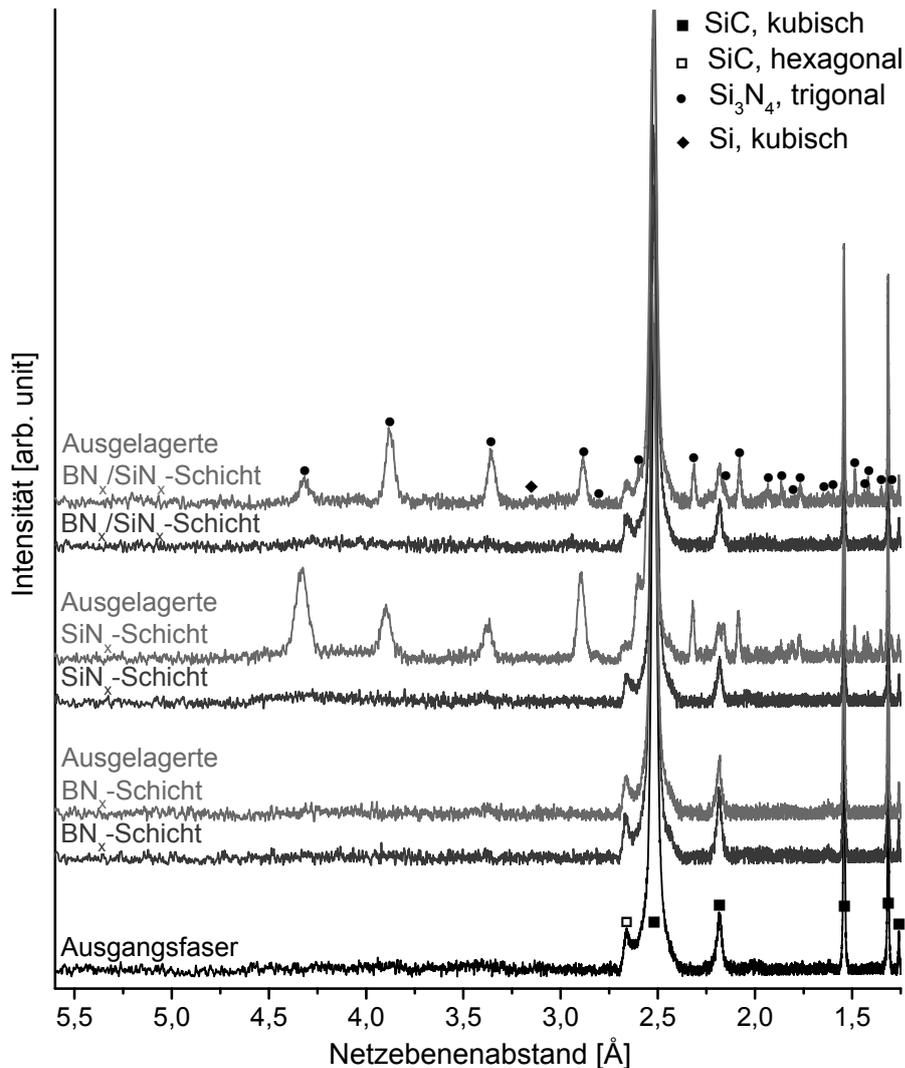


Abbildung 71: Diffraktogramme (XRD) der Ausgangsfaser sowie der  $\text{BN}_x$ -,  $\text{SiN}_x$ - und  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten SiC-Fasern vor und nach Auslagerung bei 1450 °C unter  $\text{N}_2$  (Co  $\text{K}\alpha$ -Strahlung)

Die Raman-spektroskopischen Messungen an einzelnen Fasern (Abbildung 72) bestätigen im Wesentlichen die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen. Nach der Beschichtung mit  $\text{BN}_x$ ,  $\text{SiN}_x$  oder  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$  sind in den Spektren keine zusätzlichen Peaks im Vergleich zur Ausgangsfaser vorhanden, welches mit einem amorphen Zustand der Schichten begründet werden kann.

Nach der Auslagerung der Schichten lassen sich keine Peaks der BN-Phase im Spektrum der  $\text{BN}_x$ -Einzelschicht oder  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht finden. Wobei aber angemerkt wird, dass der erwartete BN-Peak mit dem D-Peak des Kohlenstoffes überlappt und somit der Nachweis der BN-Phase schwierig ist. Im Spektrum der  $\text{SiN}_x$ -Einzelschicht sowie  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht

können nach der Auslagerung Peaks für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nachgewiesen werden, welches eine Kristallisation der  $\text{SiN}_x$ -Schicht bestätigt. Weiterhin zeigen die Spektren an dickeren Schichten am Garnrand einen zusätzlichen Peak für Silicium. Der Nachweis des Siliciums kann mit den festgestellten Ausscheidungen in Abbildung 70 in Zusammenhang gebracht werden.

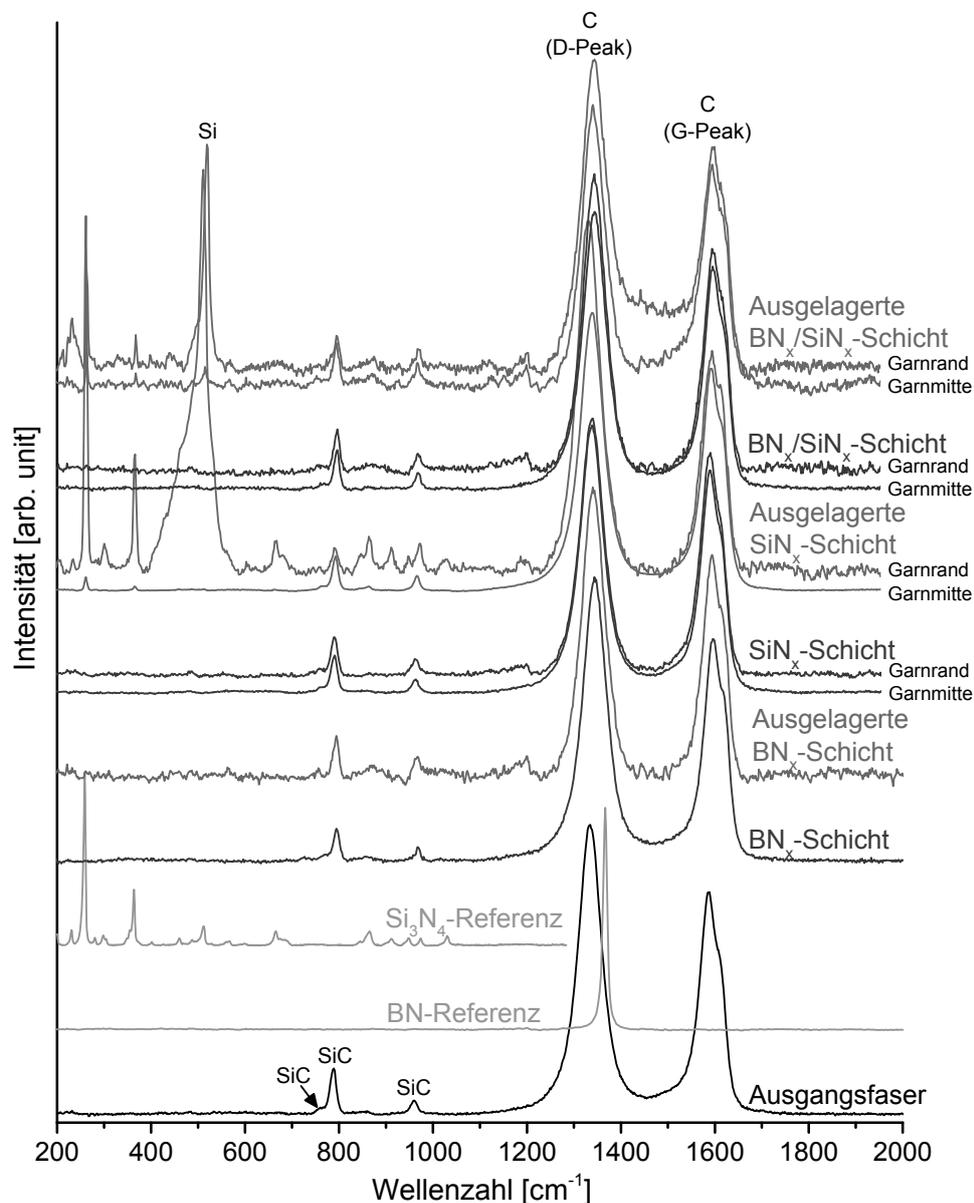


Abbildung 72: Raman-Spektren einer  $\text{BN}$ - und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Referenz, der Ausgangsfaser sowie der  $\text{BN}_x$ -,  $\text{SiN}_x$ - und  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten  $\text{SiC}$ -Fasern vor und nach Auslagerung bei  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  (Anregung:  $633\text{ nm}$ )

Die  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht wurde für ergänzende TEM-Untersuchungen ausgewählt. Abbildung 73 (links und mittig) zeigt die TEM-Aufnahme der Doppelschicht im Ausgangszustand. Die  $\text{BN}_x$ -Schicht erscheint ungeordnet, was für eine amorphe Struktur typisch ist. Die  $\text{SiN}_x$ -Schicht besitzt keine sichtbaren Details. Die Information des Beugungsbildes (Abbildung 73, rechts) ist limitiert, da die Schichtdicke kleiner als die genutzte SAED-Blende ( $600\text{ nm}$ ) ist. Es sind zwei diffuse Beugungsringe zu erkennen, welche darauf hindeuten, dass eine oder

beide Schichten amorph sind. Die vorliegenden Punktreflexe werden von SiC-Kristalliten der Faser generiert.

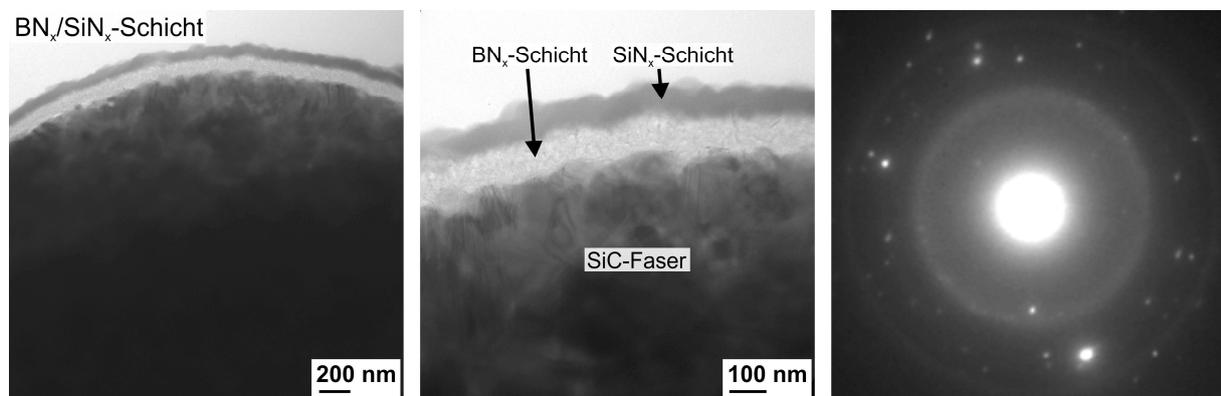


Abbildung 73: BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-beschichtete SiC-Faser; links und mittig: Hellfeld-TEM-Aufnahme; rechts: SAED-Aufnahme

Die Auslagerung führt zu keiner morphologischen Veränderung der Doppelschicht (Abbildung 74, links). Aber die Beugungsaufnahme (Abbildung 74, mittig) belegt, dass eine Kristallisation stattgefunden hat. Das Beugungsbild enthält Beiträge von zwei Kristalliten, welche dem trigonalen  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zuzuordnen sind (Abbildung 74, rechts). Die Kristallitgröße liegt in der Größenordnung der SAED-Blende (600 nm). Reflexe einer kristallinen BN-Phase sind nicht vorhanden. Die BN<sub>x</sub>-Schicht bleibt nach der Auslagerung amorph. Damit bestätigen die Ergebnisse der Feinbereichselektronenbeugung die Ergebnisse der XRD-Untersuchung und Raman-Spektroskopie.

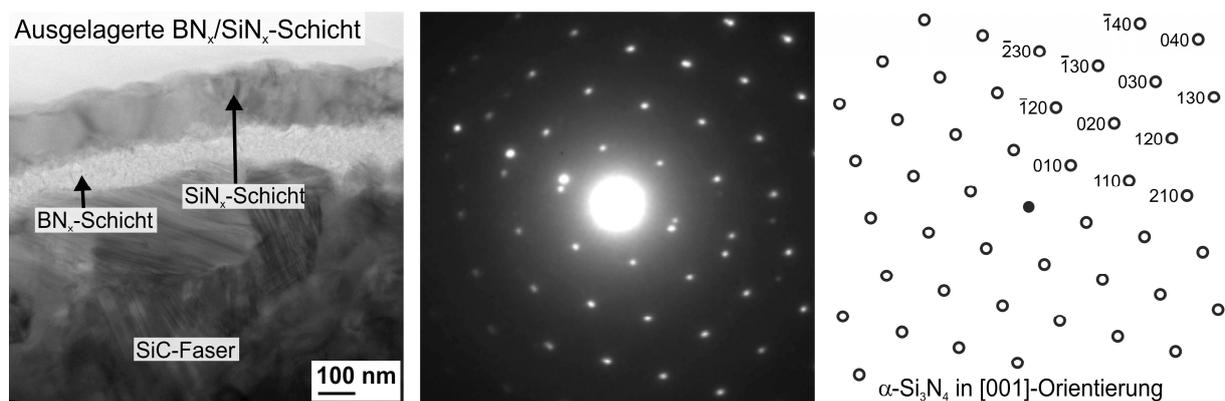


Abbildung 74: BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-beschichtete SiC-Faser nach Auslagerung bei 1450 °C unter N<sub>2</sub>; links: Hellfeld-TEM-Aufnahme am Faserrand; mittig: SAED-Aufnahme; rechts: Indizierung des einkristallinen Anteils in der SAED-Aufnahme

### Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der beschichteten Fasern wurden durch den Einzelfaserzugversuch bestimmt. In den Weibull-Diagrammen sind die Festigkeiten der beschichteten Fasern aufgetragen (Abbildung 75). Die ermittelten Kennwerte (Weibull-Modul, charakteristische Weibull-Festigkeit, Zugmodul und Bruchdehnung) sind in Abbildung 76 zusammengestellt. Ein Vergleich zur Ausgangsfaser wird gezogen.

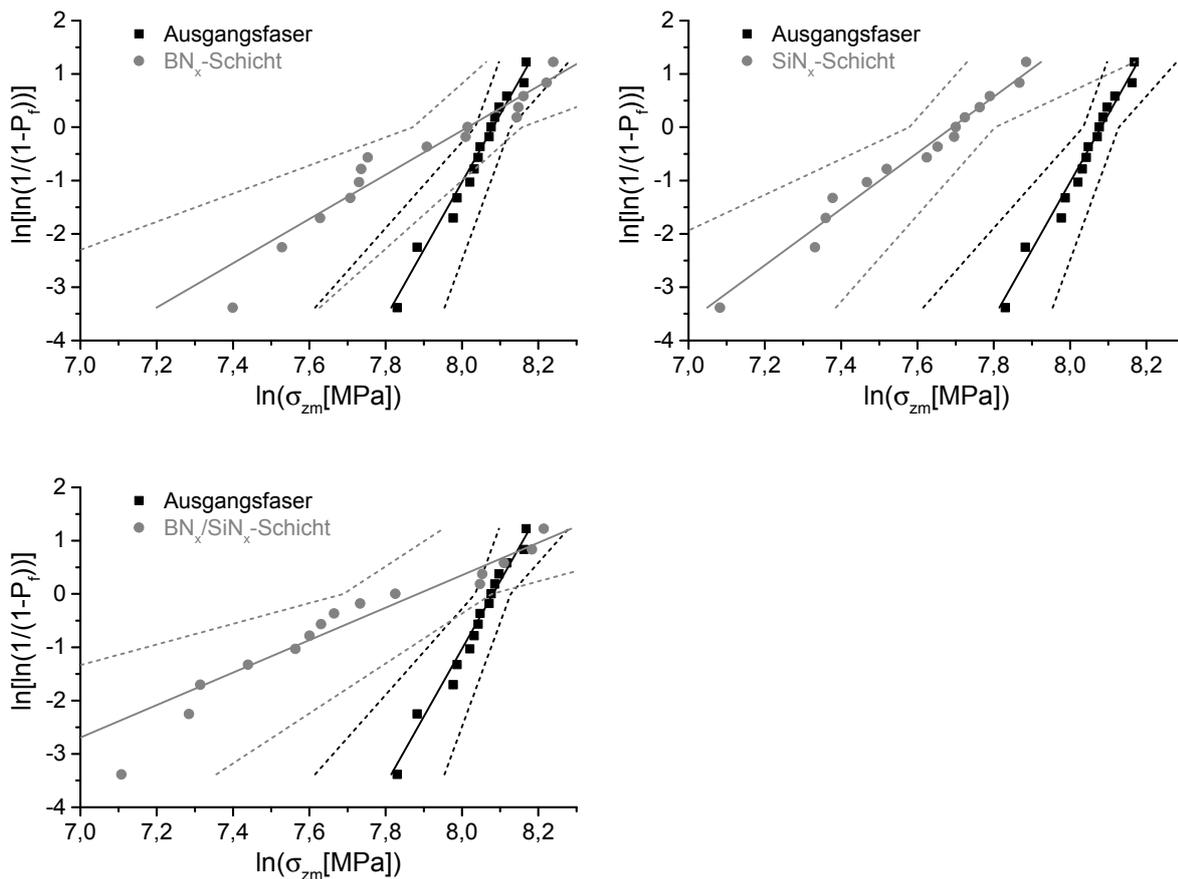


Abbildung 75: Weibull-Diagramm der Festigkeiten der Ausgangsfaser sowie der  $\text{BN}_x$ -,  $\text{SiN}_x$ - und  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten SiC-Fasern mit Angabe des 95 %igen Vertrauensbereiches (gestrichelte Linien)

Alle Beschichtungen bewirken eine deutliche Abnahme des Weibull-Moduls im Vergleich zur Ausgangsfaser. Dies ist auch durch eine Reduktion des Anstieges der linearisierten Festigkeitswerte in den Weibull-Diagrammen ersichtlich. Die Beschichtungen führen somit zu einer größeren Streuung der Einzelfestigkeiten. Die charakteristische Weibull-Festigkeit und die Bruchdehnung sind nur bei den  $\text{SiN}_x$ -beschichteten Fasern signifikant verringert. Bei den  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten Fasern sind diese Kennwerte herabgesetzt, allerdings nicht signifikant. Die Reduktion der charakteristischen Weibull-Festigkeit im Vergleich zur Ausgangsfaser ist in den Weibull-Diagrammen durch eine Verschiebung der linearisierten Festigkeitswerte nach links zu sehen. Die  $\text{BN}_x$ -beschichteten Fasern zeigen keine Veränderung der charakteristischen Weibull-Festigkeit und Bruchdehnung im Vergleich zum unbeschichteten Zustand. Bei allen beschichteten Fasern ist der Zugmodul im Vergleich zur Ausgangsfaser reduziert. Nur bei der  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht ist diese Reduktion nicht signifikant.

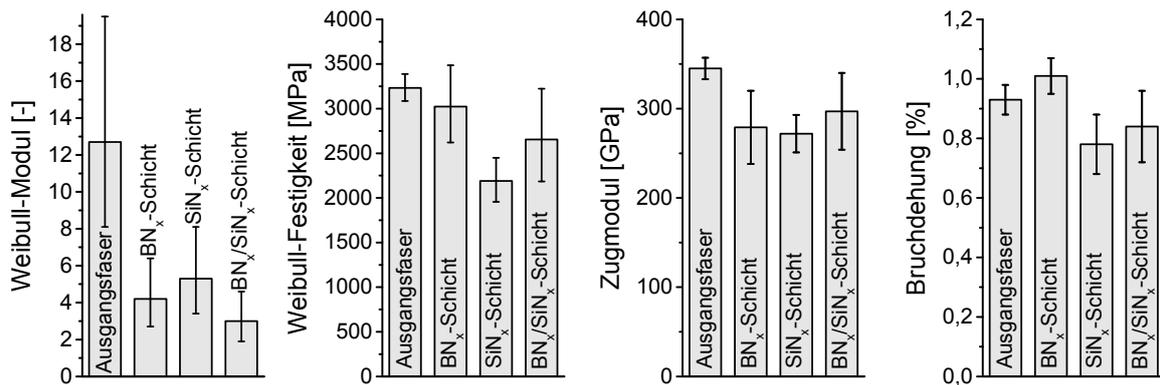


Abbildung 76: Weibull-Modul, charakteristische Weibull-Festigkeit, Zugmodul und Bruchdehnung der Ausgangsfaser sowie der BN<sub>x</sub>-, SiN<sub>x</sub>- und BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-beschichteten SiC-Fasern mit Angabe des 95 %igen Vertrauensbereiches

### 5.2.3 Zusammenfassende Betrachtung

Als Substrat für die Schichtherstellung wurde die kommerzielle SiC-Faser Tyranno SA3 verwendet. Die SiC-Faser ist polykristallin. Die einzelnen SiC-Kristallite besitzen eine starke Feinlamellierung, die sich durch eine Abweichung in der Stapelfolge der Atomlagen erklärt. Es liegt eine Polytypenmischung vor, wobei das 3C-SiC die dominante Phase ist. In der kommerziellen Faser ist zudem noch freier Kohlenstoff vorhanden.

Die BN<sub>x</sub>-, SiN<sub>x</sub>- und BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-Schichten wurden unter Verwendung der gasförmigen Precursoren NH<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und SiH<sub>4</sub> erfolgreich mittels LPCVD auf das Fasergarn appliziert. Um die Hochtemperatureigenschaften der Faserschichten in Bezug auf die Prozessbedingungen des LSI-Prozesses zu untersuchen, wurden die beschichteten Fasern bei 1450 °C unter Stickstoff ausgelagert. Eine Übersicht über die Ergebnisse der Mikrostruktur- und Phasenanalyse der beschichteten Fasern vor und nach der Auslagerung ist in Abbildung 77 dargestellt.

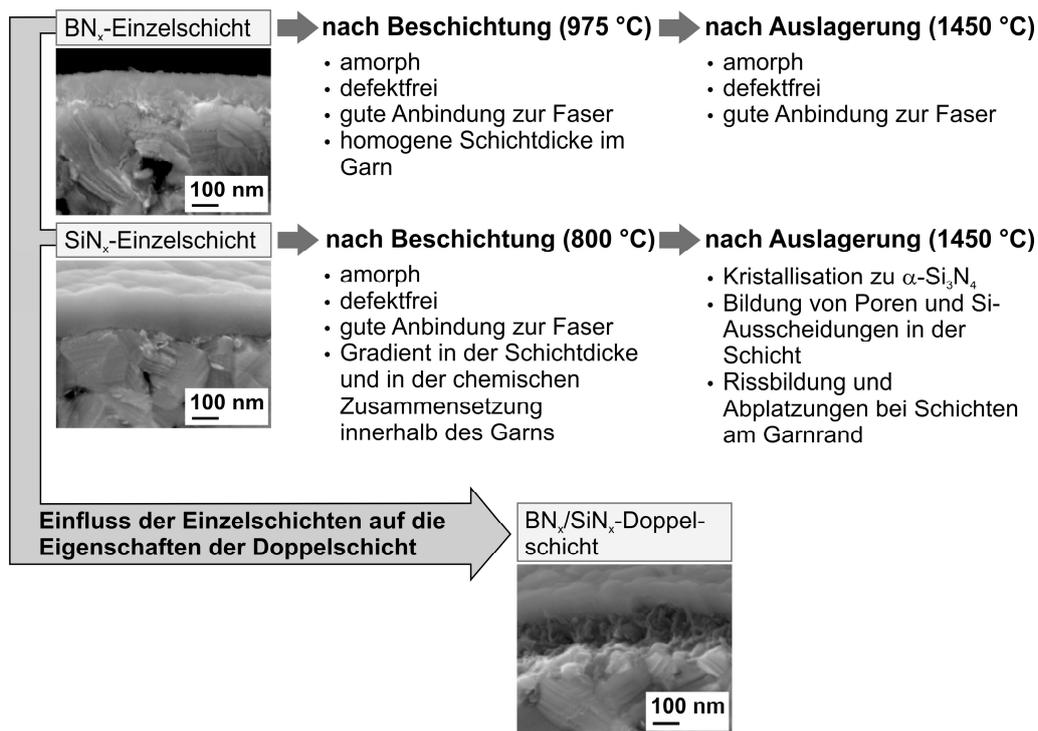


Abbildung 77: Übersicht über die Ergebnisse der Mikrostruktur- und Phasenanalyse der BN<sub>x</sub>- und SiN<sub>x</sub>-Einzelschichten, die in einer BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-Doppelschicht kombiniert werden

### Betrachtung zur Faserbeschichtung

Die BN<sub>x</sub>-, SiN<sub>x</sub>-, und BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-Schichten besitzen eine gute Anbindung zur SiC-Faser. Alle Schichten sind defektfrei und weisen einen amorphen Zustand auf. Die Schichtdicke der BN<sub>x</sub>-Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht ist innerhalb des Fasergarnes sehr gleichmäßig (Abbildung 67). Bei der Abscheidung sind die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse geschwindigkeitsbestimmend. Somit liegt Reaktionskontrolle vor. Die Konzentration der Precursoren bzw. der Zwischenprodukte ist innerhalb der Grenzschicht und innerhalb des Fasergarnes sehr gleichmäßig verteilt (Abbildung 27, links) und eine homogene Schichtabscheidung im Fasergarn ist das Resultat. Dahingegen weisen die SiN<sub>x</sub>-Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht einen Schichtdickengradient innerhalb des Garnes auf. Am Garnrand sind die Schichten deutlich dicker als in der Garnmitte (Abbildung 67). Die Bildung des Schichtdickengradienten liegt darin begründet, dass die bei der Abscheidung an der Faseroberfläche ablaufenden Prozesse schneller sind als der Stofftransport der Precursoren bzw. der Zwischenprodukte in das Fasergarn. Der geschwindigkeitslimitierende Teilschritt ist somit die Diffusion in das Garn. Innerhalb des Garnes bildet sich ein Konzentrationsprofil aus (Abbildung 27, mittig). Die Precursoren bzw. die Zwischenprodukte verarmen in Richtung Garnmitte. Durch die reduzierte Konzentration sinkt die Abscheiderate.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Schichtdicke der SiN<sub>x</sub>-Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht auch auf den einzelnen Fasern nicht homogen ist (Abbildung 67). Auf der Gasstrom zugewandten Seite werden größere Schichtdicken erzielt. Zugeigenspannungen in der Schicht führen infolge der ungleichmäßigen Schichtdicke zu einer Verformung der beschichteten Fasern und somit zum Aufspreizen des Garnes (Abbildung 66). Schichteigenspannungen setzen

sich allgemein aus thermischen Spannungen und intrinsischen Spannungen zusammen [Hae87], [Kie94]. Thermische Spannungen entstehen während des Abkühlprozesses von der Beschichtungstemperatur zur Raumtemperatur, wenn unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Faser vorliegen. Wenn bei der Schicht ein Ausdehnungskoeffizient von  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Tem98] und bei der Faser von  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Ube] angenommen wird, ergeben sich nach der Beschichtung thermische Druckeigenstressungen in der Schicht. Die beobachteten Zugeigenstressungen sind daher vorwiegend durch intrinsische Spannungen begründet. Temple-Boyer [Tem98] diskutiert die intrinsischen Spannungen durch den Einbau von Wasserstoff in die Schicht. Die dabei gebildeten Si-H- und N-H-Bindungen werden zu Si-N-Bindungen umgeordnet. Dies ist mit einem Volumenschrumpf der Schicht verbunden. Da die Fasern diesen behindern, bilden sich in der Schicht Zugeigenstressungen aus. Die Zugeigenstressungen können durch eine höhere Prozessstemperatur und einen niedrigeren Prozessdruck reduziert werden. Ob Schichteigenstressungen bei den  $\text{BN}_x$ -beschichteten Fasern vorliegen, kann nicht festgestellt werden.

Die  $\text{BN}_x$ -,  $\text{SiN}_x$ - und  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten Fasern zeigen im Vergleich zur Ausgangsfaser weitestgehend reduzierte mechanische Eigenschaften (Abbildung 76). Durch die Beschichtungen ist der Weibull-Modul deutlich verringert. Eine größere Streuung der jeweiligen Einzelfestigkeiten liegt vor. Die charakteristische Weibull-Festigkeit und die Bruchdehnung sind bei den  $\text{BN}_x$ -beschichteten Fasern im Vergleich zum Ausgangszustand nicht verändert. Im Gegensatz dazu sind bei den  $\text{SiN}_x$ -beschichteten Fasern diese Werte signifikant reduziert. Bei den  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten Fasern liegt eine Verringerung vor, allerdings ist diese nicht signifikant. Es wird vermutet, dass die herabgesetzten Werte bei den  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -beschichteten Fasern vorwiegend durch den Einfluss der  $\text{SiN}_x$ -Einzelschicht begründet sind. Prinzipiell kann eine Reduktion der charakteristischen Weibull-Festigkeit und Bruchdehnung der  $\text{SiN}_x$ -Schicht mehrere Ursachen haben. Diese werden nachfolgend diskutiert:

*Schichtfehler:* Zusätzliche Fehler innerhalb der Schicht können bruchauslösend wirken. Das Versagen tritt somit vorzeitig ein und eine herabgesetzte Weibull-Festigkeit und Bruchdehnung ist die Folge. Jedoch sind in den REM-Aufnahmen (Abbildung 68) bei der gewählten Vergrößerung keine Poren oder Risse innerhalb der  $\text{SiN}_x$ -Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht zu erkennen. Daher ist dieser Einfluss unwahrscheinlich.

*Oberflächentopographie der Schicht:* Nach der Beschichtung liegt im Vergleich zum Ausgangszustand eine veränderte Oberflächentopographie vor. Durch eine höhere Rauheit können mögliche Kerben an der Oberfläche Risse initiieren, die zum Versagen führen. Bei den  $\text{SiN}_x$ -Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht erscheint die Schichtoberfläche (Abbildung 66) rauer als die Oberfläche der unbeschichteten Faser (Abbildung 60). Diese Ursache ist daher wahrscheinlich.

*Bruchdehnung des Schichtwerkstoffes:* Wenn der Schichtwerkstoff eine geringere Bruchdehnung besitzt als der Faserwerkstoff, entstehen bei Belastung zuerst Risse in der Schicht. Diese führen zum spröden Versagen der Faser.

*Schichteigenstressungen:* Ein weiterer Grund für die Reduktion der charakteristischen Weibull-Festigkeit und der Bruchdehnung ist das Vorhandensein von Schichteigenstressungen. In den SiN<sub>x</sub>-Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht liegen Zugeigenstressungen vor. Bei der Einzelfaserzugprüfung werden die Eigenstressungen mit der aufgetragten Spannung bei der Zugprüfung überlagert. Dadurch wird ein vorzeitiges Versagen ausgelöst. Der Einfluss der Schichteigenstressungen auf die Festigkeit ist als groß anzusehen.

Bei allen beschichteten Fasern ist der Zugmodul im Vergleich zum Ausgangszustand herabgesetzt (Abbildung 76). Nur bei den BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-beschichteten Fasern ist dieser Kennwert nicht signifikant reduziert. Der E-Modul der beschichteten Faser  $E_{bf}$  kann mit der Mischungsregel für Parallelschaltung von Faser und Schicht aus den E-Modulen der Faser  $E_f$  und der Schicht  $E_s$  ermittelt werden:

$$E_{bf} = E_f \cdot \frac{A_f}{A_f + A_s} + E_s \cdot \frac{A_s}{A_f + A_s} \quad (24)$$

$A_f$  gibt die Fläche der Faser und  $A_s$  die Fläche der Schicht innerhalb der beschichteten Faser an. Da die E-Module der jeweiligen Schichtwerkstoffe (BN: 90 GPa [Kol04]; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 190 GPa [Tem98]) geringer sind als der E-Modul der SiC-Faser (380 GPa [Ube]), wird deutlich, dass durch den Schichtauftrag der E-Modul der beschichteten Faser reduziert ist.

#### Betrachtung zur Auslagerung der beschichteten Fasern

Die Auslagerung bei 1450 °C unter Stickstoff bewirkt eine Kristallisation der amorphen SiN<sub>x</sub>-Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht zu α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Zusätzlich sind Si-Ausscheidungen bei den Schichten am Garnrand und Poren bevorzugt bei den Schichten der Garnmitte zu finden (Abbildung 70). Innerhalb des Fasergarnes liegt ein Gradient in der chemischen Zusammensetzung der Schicht vor. Die dickeren Schichten am Garnrand weisen einen Si-Überschuss auf und die dünneren Schichten der Garnmitte haben vermutlich einen erhöhten Anteil an Stickstoff oder Wasserstoff. Die Ausbildung des Gradienten in der chemischen Zusammensetzung kann durch den vorliegenden Diffusionsmechanismus der gasförmigen Precursoren bzw. der Zwischenprodukte in das Fasergarn erklärt werden. Da NH<sub>3</sub> bezogen auf SiH<sub>4</sub> im Überschuss eingesetzt wurde, kann unter der Annahme, dass nur NH<sub>3</sub> im Reaktor vorliegt, die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen nach Gleichung (4) mit ca. 300 µm berechnet werden. Der Abstand zwischen den Fasern wird mit ca. 30 µm angenommen. Die mittlere freie Weglänge ist somit im Vergleich zum Faserabstand groß. Es liegt Knudsen-Diffusion vor (Abbildung 24). Der Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_K$  ist durch die nachfolgende Gleichung gegeben [Res15]:

$$D_K = \frac{4 \cdot r_p}{3} \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (25)$$

Dabei ist  $r_p$  der mittlere Porenradius,  $T$  die Temperatur und  $M$  die molare Masse.  $R$  bezeichnet die universelle Gaskonstante. Bei der Abscheidung werden durch homogene Gasphasenreaktionen der Precursoren SiH<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub> die Zwischenprodukte SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> und SiHNH<sub>2</sub> gebildet [Tem00]. Es ist ersichtlich, dass das SiH<sub>4</sub> und die gebildeten Zwischenprodukte eine

höhere molare Masse und damit einen niedrigeren Knudsen-Diffusionskoeffizient aufweisen als  $\text{NH}_3$ . Da die Diffusion in das Garn der limitierende Teilschritt bei der Abscheidung darstellt, kommt es infolge der niedrigeren Knudsen-Diffusionskoeffizienten zur Verarmung von  $\text{SiH}_4$  und den gebildeten Zwischenprodukten in Richtung Garnmitte. Ein Gradient in der chemischen Zusammensetzung der Schicht innerhalb des Fasergarnes bildet sich aus.

Die  $\text{BN}_x$ -Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht bleiben nach der Auslagerung bei  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoff amorph. Eine Bildung von Poren oder Borauscheidungen konnte nicht festgestellt werden. Es kann geschlussfolgert werden, dass die  $\text{BN}_x$ -Schichten nach der Herstellung eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen. Die Ursache dafür liegt im Reaktionsmechanismus von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{NH}_3$  begründet. Bei den verwendeten Beschichtungstemperaturen wird  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$  als Zwischenprodukt gebildet [Gom93]. Die Reaktion über dieses Zwischenprodukt führt zur Abscheidung von stöchiometrischen Schichten.

Nach der Auslagerung sind Risse und Schichtabplatzungen bei den  $\text{SiN}_x$ -Einzelschichten typisch (Abbildung 69). Diese sind vorwiegend bei dickeren Schichten am Garnrand zu finden. Die dünneren Schichten der Garnmitte bleiben nach der Auslagerung intakt [Rod15]. Während der Auslagerung wird die Beschichtungstemperatur von  $800\text{ }^\circ\text{C}$  erheblich überschritten. Wie bereits dargestellt, besitzt die  $\text{SiN}_x$ -Schicht einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizient als die SiC-Faser. Dadurch entstehen während der Auslagerung oberhalb der Beschichtungstemperatur zusätzliche thermische Zugeigenspannungen in der Schicht, die sich mit den intrinsischen Zugeigenspannungen überlagern. Am Schicht/Faser-Interface wirken somit größere Schubspannungen. Zudem wächst der Beitrag der Schichteigenspannung zu den Schubspannungen mit der Schichtdicke [Hae87]. Wenn dabei die Schubfestigkeit überschritten wird, kommt es zum Versagen am Schicht/Faser-Interface und die Schichten platzen ab.

Bei der  $\text{BN}_x$ -Einzelschicht liegen nach der Auslagerung keine Risse in der Schicht oder Schichtabplatzungen vor (Abbildung 69). Die  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht weist eine geringere Schichtschädigung als die  $\text{SiN}_x$ -Einzelschicht auf. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Schichtdicke der  $\text{SiN}_x$ -Schicht in der Doppelschicht aufgrund der Beschichtungszeit nur halb so groß ist wie bei der  $\text{SiN}_x$ -Einzelschicht.

#### Evaluation der beschichteten Fasern im SiC/SiC-Verbund

Die entwickelten  $\text{SiN}_x$ - bzw.  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Schichten wurden in einem SiC/SiC-Verbund auf Basis des Flüssigsilicierverfahrens eingesetzt, um die Funktionalität der Faserschichten zur Interfaceanpassung zu erproben. Die Ergebnisse sind ausführlich in Mainzer dargestellt [Mai15a], [Mai15b]. Eine zu geringe Anbindung der Faserbeschichtung zur Matrix führte zur lokalen Grenzflächenenthftung und somit zum Freilegen der Schichtoberfläche im Verbundwerkstoff. Es trat eine Degradation der Schichten infolge des direkten Kontaktes zur Prozessatmosphäre sowie zum flüssigen Silicium während der Verbundwerkstoffherstellung ein. Zudem sind die bei der Prozesstemperatur entstehenden Poren, Si-Ausscheidungen sowie Risse innerhalb der  $\text{SiN}_x$ -Schicht nachteilig für die Barrierewirkung gegenüber dem flüssigen Silicium.

## 6 Schlussfolgerungen

Eine anforderungsgerechte Auszulegung der Mikrostruktur und des Eigenschaftsprofils des Verbundwerkstoffes ist durch viele Variablen im Flüssigsilicierverfahren gegeben (Abbildung 31). Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf der definierten Gestaltung der Matrix durch die verwendeten Matrixpolymere sowie des Faser/Matrix-Interfaces durch das Aufbringen von Faserbeschichtungen.

### 6.1 Folgerungen zum Matrixdesign

Die wichtigsten Ergebnisse zum Matrixdesign bei siliciumcarbidbasierten faserverstärkten Keramiken über die verwendeten Matrixpolymere sind nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst:

- Untersuchung des Einflusses vier verschiedener Matrixpolymere im Flüssigsilicierverfahren: CE-Harz (Cyanatesterharz), PF-Harz 1 (Resol), PF-Harz 2 (Resol) und PF-Harz 3 (Novolak)
- die Matrixpolymere bewirken eine unterschiedliche Riss- und Porenbildung in der Polymer- und Kohlenstoffmatrix
- die Risse und Poren der Kohlenstoffmatrix beeinflussen die Si-Infiltration und die damit verbundene SiC-Bildung
- Ausbildung einer C-SiC-Dualphasenmatrix durch Si-Infiltration von Segmentierungsrisse und Teildelaminationen (CE-Harz, PF-Harz 1)
  - Schutz der Fasern innerhalb bestehender C/C-Segmente vor dem Si-Angriff
  - eine Faserbeschichtung ist nicht notwendig
  - die Matrixpolymere sind zur Herstellung von C/C-SiC-Verbunden geeignet
  - Zuordnung dieser Verbunde zu den Weak Matrix Composites (WMCs)
- Ausbildung einer weitestgehend einphasigen SiC-Matrix durch Si-Infiltration einer schaumporösen Kohlenstoffmatrix (PF-Harz 2) oder von ausgeprägten Faser/Matrix-Ablösungen (PF-Harz 3)
  - starke Faserdegradation durch Si-Angriff
  - eine Faserbeschichtung ist notwendig, um die Faser/Matrix-Bindung herabzusetzen und die Fasern vor dem Si-Angriff zu schützen
  - die Matrixpolymere sind zur Herstellung von SiC/SiC-Verbunden geeignet
  - Zuordnung dieser Verbunde zu den Weak Interface Composites (WICs)
- im Reaktionsgebiet eines C/C-SiC-Verbundes (PF-Harz 1) liegen drei morphologisch unterschiedliche Reaktionszonen vor: Zone 1 im Gebiet der ehemaligen C-Faser, Zone 2 im Gebiet der ehemaligen C-Matrix und Zone 3 im Gebiet des ehemaligen Risses
- Ableitung des Mechanismus der SiC-Bildung

Die Untersuchungen offenbaren das Potenzial, durch Steuerung der Rissbildung und Matrixporosität über das Matrixpolymer die Siliciuminfiltration und Siliciumcarbidbildung definiert einzustellen und somit die Matrixzusammensetzung gezielt zu beeinflussen. Insofern erschließt sich ein weiterer Forschungsbedarf für die Entwicklung von Matrixpolymeren mit definierter Wirkung auf den Flüssigsilicierprozess.

Ein anspruchsvolles Ziel stellt dabei die Entwicklung von Matrixpolymeren zur Erzeugung von SiC/SiC-Verbundwerkstoffen dar, die innerhalb des Prozesses stöchiometrisch zu SiC konvertieren. Erste Ansätze sind hierzu in Wöckel [Wöc15] publiziert. Restanteile von Kohlenstoff und Silicium innerhalb der Matrix sind ungünstig, da sie die Einsatzmöglichkeiten der SiC/SiC-Verbundwerkstoffe beschränken. Die Kohlenstoffkomponente ist nicht oxidationsbeständig. Die Siliciumkomponente begrenzt die Einsatztemperatur des Verbundwerkstoffes auf die Schmelztemperatur des Siliciums. Zudem ist mit einer Verdampfung des Siliciumanteils bei einer Anwendung unter hohen Temperaturen zu rechnen.

## 6.2 Folgerungen zum Interfacedesign

Die wichtigsten Ergebnisse zum Interfacedesign bei siliciumcarbidgebasierten faserverstärkten Keramiken durch das Aufbringen von Faserbeschichtungen sind nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst:

- Verwendung einer kommerziellen polykristallinen SiC-Faser (Tyranno SA3) als Substrat für die Faserbeschichtung
- Herstellung einer  $\text{BN}_x$ -Faserschicht durch LPCVD aus den gasförmigen Precursoren  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{NH}_3$  mit dem Ziel, die Faser/Matrix-Bindung im SiC/SiC-Verbund zu reduzieren
  - die  $\text{BN}_x$ -Schicht ist amorph
  - die Abscheidung innerhalb des Fasergarnes ist homogen
  - die charakteristische Weibull-Festigkeit und die Bruchdehnung bleiben nach der Beschichtung auf dem Niveau der unbeschichteten Faser, der Weibull-Modul und der Zugmodul sind reduziert
  - die Schicht bleibt bei der thermischen Auslagerung (1450 °C,  $\text{N}_2$ ) stabil
- Herstellung einer  $\text{SiN}_x$ -Faserschicht durch LPCVD aus den Precursoren  $\text{SiH}_4$  und  $\text{NH}_3$  mit dem Ziel, die Fasern vor dem Si-Angriff während der Herstellung der SiC/SiC-Verbunde zu schützen
  - die  $\text{SiN}_x$ -Schicht ist amorph
  - ein Gradient in der Schichtdicke sowie in der chemischen Zusammensetzung innerhalb des Fasergarnes liegt vor
  - in der Schicht sind Zugeigenspannungen vorhanden
  - alle mechanische Kennwerte sind im Vergleich zur unbeschichteten Faser reduziert
  - die thermische Auslagerung (1450 °C,  $\text{N}_2$ ) führt zur Kristallisation der amorphen Schicht sowie zur Bildung von Poren, Si-Ausscheidungen und Rissen innerhalb der Schicht
- Kombination der  $\text{BN}_x$ - und  $\text{SiN}_x$ -Einzelschichten in einer  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht
  - die Eigenschaften der Doppelschicht werden von den Eigenschaften der jeweiligen Einzelschicht beeinflusst

Innerhalb der  $\text{SiN}_x$ -Schichten der Einzel- sowie Doppelschicht haben sich infolge der thermischen Auslagerung Poren, Si-Ausscheidungen und teilweise Risse gebildet. Diese Effekte sind für eine Barrierewirkung gegenüber dem flüssigen Silicium nachteilig. Eine Weiterentwicklung ist daher in einer Schichtoptimierung der  $\text{SiN}_x$ -Schicht durch Anpassung der Beschichtungsparameter zu sehen.

Zur Interfaceanpassung werden derzeit hauptsächlich C- oder BN-Schichten verwendet, um SiC/SiC-Verbunde bruchzäh einzustellen. Einsatzbedingte Oxidations- bzw. Korrosionsprozesse dieser Schichten bewirken einen Verlust an Festigkeit und Zähigkeit des Verbundes. Die Lebensdauer des Verbundes ist dadurch stark reduziert und ein weitreichender industrieller Einsatz ist nicht gegeben. Die Entwicklung alternativer Schichtkonzepte stellt dabei ein wichtiges Forschungsziel dar, um das Faser/Matrix-Interface entsprechend der komplexen Anforderungen einzustellen und somit SiC/SiC-Verbunde zu entwickeln, die ein hohes Leistungspotenzial unter Einsatzbedingungen besitzen. Folgende weitere Schichtvarianten werden für zukünftige Entwicklungen vorgeschlagen:

#### Gradierte Schichten im System Si-B-N als Debonding- und Barrierschicht

Eine Weiterentwicklung der  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht ist über den Ansatz einer chemisch gradierten Schicht im System B-N-Si zu sehen. Die Gradierung erfolgt dabei innerhalb der Schicht ausgehend vom Bornitrid in Richtung Siliciumnitrid. Der Gradierungsaufbau hat entscheidende Vorteile. Einerseits sollen die Zugeigenspannungen in der Schicht reduziert werden. Somit wird die Schichtrissbildung infolge der Hochtemperaturbelastung unterdrückt und die Stabilität der Schichten verbessert. Andererseits wird eine Verbesserung in der Oxidationsbeständigkeit gegenüber ungradierten Systemen erwartet, da die oxidationsanfälligen Bornitridschichten einen wesentlich geringeren Schichtdickenbereich einnehmen und durch die Gradierung eine steigende Si-Dotierung vorliegt.

#### TiB<sub>2</sub> als zusätzliche Selbstheilungsschicht

Ein weiterer Ansatz ist, die  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht durch das Einbringen einer zusätzlichen Selbstheilungsschicht zu optimieren. In Frage kommt dabei der Schichtwerkstoff  $\text{TiB}_2$ . Folgender Schichtaufbau wird vorgeschlagen:  $\text{BN}_x/\text{TiB}_2/\text{SiN}_x$ .

Es ist nachgewiesen, dass das Oxidationsprodukt der Bornitridschicht ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) mit dem Oxidationsprodukt der Faser und Matrix ( $\text{SiO}_2$ ) ein Borosilikatglas ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) bildet [Jac99]. Dieses dient als Versiegelungskomponente, um Risse zu verschließen. Eine weitere Diffusion von Sauerstoff in den Verbundwerkstoff wird somit unterbunden. Die effektive Wirksamkeit der Versiegelungskomponente hängt stark von der Viskosität ab. Eine zu niedrige Viskosität der Versiegelungskomponente im Hochtemperaturbereich bewirkt eine schnellere Verflüchtigung von  $\text{B}_2\text{O}_3$ , wohingegen eine zu hohe Viskosität im niedrigeren Temperaturbereich zu einer schlechteren Rissverschließung führt.

Die Oxidationsprodukte von  $\text{TiB}_2$  sind  $\text{TiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Vorteilhaft hierbei ist, dass keine gasförmigen Oxidationsprodukte enthalten sind. Das Borosilikatglas ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) soll durch Beimengung von  $\text{TiO}_2$  optimiert und die Viskosität der sich ausbildenden Versiegelungskomponente  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  über einen weiten Temperaturbereich stabilisiert werden [Gra90].

### Poröses SiC als Debondingschicht

Eine neue und innovative Alternative zu den bisher eingesetzten oxidations- bzw. korrosionsanfälligen Debondingschichten (C und BN) stellen poröse SiC-Schichten dar. Es ist bereits bekannt, dass eine Matrixrissablenkung durch poröse Schichten erzielt werden kann [Nas98].

Ein Weg eine poröse SiC-Schicht herzustellen, liegt in der Abscheidung einer definierten C/Si-Schicht. Die Reaktion zu SiC kann durch eine Hochtemperaturbehandlung ausgelöst werden. Der bei der Reaktion eintretende Volumenschwund (molares Volumen C:  $8,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  bei einer Dichte von  $1,4 \text{ g/cm}^3$ ; Si:  $12,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ; SiC:  $12,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [Beh02]) führt zur Ausbildung der Porosität. Dieser Effekt wurde bereits bei einer  $\text{SiN}_x/\text{Si}$ -beschichteten SiC-Faser beobachtet (Abbildung 78). Bei der Verbundwerkstoffherstellung reagiert die äußere Si-Schicht mit der C-Matrix zu einer porösen SiC-Schicht.

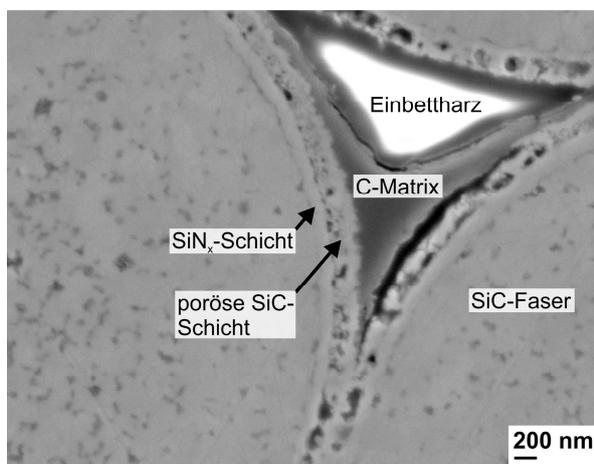


Abbildung 78: Reaktion einer Si-Schicht einer  $\text{SiN}_x/\text{Si}$ -beschichteten SiC-Faser mit der C-Matrix, REM (Inlens)

Die poröse Schicht stellt aber keine Barriere gegenüber dem flüssigen Silicium dar. Als Barrierschicht könnte eine dichte SiC-Schicht dienen. Die SiC-Schicht würde als Opferschicht im Prozess eingesetzt werden, wobei eine gewisse Auflösung durch das flüssige Silicium zugelassen wird (flüssiges Si kann bei  $1450 \text{ °C}$  ca.  $1,2 \text{ Atom\%}$  an C auflösen [Ole84]).

Es wird folgender Schichtaufbau für einen SiC/SiC-Verbund vorgeschlagen: C/Si/SiC. Durch die Hochtemperaturbelastung bei der Pyrolyse bzw. Silicierung entsteht eine  $\text{SiC}_{\text{porös}}/\text{SiC}_{\text{dicht}}$ -Schicht.

Ein Vorteil dieses Schichtkonzeptes ist, dass das Interface des SiC/SiC-Verbundes allein über den Werkstoff SiC gestaltet wird. Eine stark verbesserte Oxidationsbeständigkeit bzw. Korrosionsbeständigkeit der SiC/SiC-Verbunde wird dadurch erwartet, da auf die oxidations- bzw. korrosionsanfälligen C- oder BN-Schichten verzichtet werden kann.

### 6.3 Folgerungen zum Anwendungspotenzial

Die in der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zum Matrix- und Interfacedesign stellen die prozesstechnologische und wissenschaftliche Grundlage dar, einen neuartigen SiC/SiC-Verbundwerkstoff auf Basis des Flüssigsilicierverfahrens (LSI) zu entwickeln. Bei stöchiometrischer Auslegung der SiC-Matrix und anforderungsgerechter Gestaltung des Faser/Matrix-Interfaces durch Faserbeschichtungen werden bei dem neuartigen SiC/SiC-Verbundwerkstoff eine verbesserte Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu bisher entwickelten SiC/SiC-Verbundwerkstoffen (z. B. HiPerComp<sup>TM</sup>-Verbunde [Cor05]) erwartet.

Ein wichtiges zukünftiges Anwendungsgebiet eines solchen Verbundwerkstoffes ist der Einsatz in Flugzeugtriebwerken oder stationären Gasturbinen. Durch diesen Verbundwerkstoff können die zurzeit eingesetzten Cobalt- und Nickelsuperlegierungen ersetzt werden. Durch die Substitution werden höhere Betriebstemperaturen ermöglicht, die zur Steigerung des Wirkungsgrades und zur verringerten Emission von NO<sub>x</sub> und CO führen [Nas04a].

## 7 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war, die Matrix (Matrixdesign) durch verschiedene Matrixpolymere sowie das Faser/Matrix-Interface (Interfacedesign) durch das Aufbringen von Faserbeschichtungen bei siliciumcarbidgebundenen faserverstärkten Keramiken auf Basis des Flüssigsiliciumverfahrens zu gestalten.

Die in der Arbeit verwendeten Matrixpolymere (ein Cyanatesterharz und drei Phenolharze) führen zu einer unterschiedlichen Poren- und Rissbildung in der Kohlenstoffmatrix, welches sich direkt auf die Siliciuminfiltration und die damit verbundene Siliciumcarbidgebung auswirkt. Dies resultiert in einer unterschiedlichen Matrixzusammensetzung (C, SiC, Si) im Endverbund. Bei der Ausbildung einer Dualphasenmatrix (C-SiC), wie diese bei den C/C-SiC-Verbunden vorliegt, erfolgt die Siliciuminfiltration vorwiegend über Segmentierungsrisse und Teildelaminationen. Die Reaktion zu Siliciumcarbidgebung findet nur im rissnahen Bereich statt und die Kohlenstofffasern werden innerhalb bestehender C/C-Segmente vor dem Siliciumangriff geschützt. Die Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung des Reaktionsgebietes wird dargestellt und der Mechanismus der Siliciumcarbidgebung wird diskutiert. Die Ausbildung einer weitestgehend einphasigen SiC-Matrix wird durch die Infiltration einer schaumporösen Kohlenstoffmatrix oder durch ausgeprägte Faser/Matrix-Ablösungen erzielt. Faserangriff durch das flüssige Silicium liegt dabei in einem hohen Maße vor. Diese Matrixpolymere sind für die Herstellung von SiC/SiC-Verbunden interessant. Bei diesen Verbunden ist eine zusätzliche Faserbeschichtung entscheidend, um die Faser/Matrix-Bindung zu reduzieren und die Fasern vor dem Siliciumangriff zu schützen.

Faserschichten wurden mittels chemischer Gasphasenabscheidung auf einem kommerziellen SiC-Fasergarn appliziert. Zur Rissablenkung am Interface wurde eine  $\text{BN}_x$ -Schicht aus den Precursoren  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{NH}_3$  und zum Faserschutz vor dem Siliciumangriff eine  $\text{SiN}_x$ -Schicht aus den Precursoren  $\text{SiH}_4$  und  $\text{NH}_3$  entwickelt. Die jeweiligen Einzelschichten wurden in einer  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht kombiniert. Die amorphe  $\text{BN}_x$ -Beschichtung weist eine homogene Schichtdicke innerhalb des Fasergarnes auf und zeigte sich bei der thermischen Auslagerung stabil. Dahingegen besitzt die amorphe  $\text{SiN}_x$ -Beschichtung einen Gradienten in der Schichtdicke sowie in der chemischen Zusammensetzung innerhalb des Fasergarnes. Zudem sind in der Schicht Zugeigenspannungen vorhanden. Die thermische Auslagerung führte zur Kristallisation der Schicht und infolge des chemischen Gradienten zur Bildung von Poren und Siliciumausscheidungen. Insbesondere bei den dickeren Schichten am Garnrand der  $\text{SiN}_x$ -Einzelschicht sowie  $\text{BN}_x/\text{SiN}_x$ -Doppelschicht trat begünstigt durch die Zugeigenspannungen Rissbildung ein. Diese Effekte sind für eine Barrierewirkung gegenüber dem flüssigen Silicium nachteilig und eine weitere Schichtoptimierung ist notwendig. Zusätzliche alternative Schichtkonzepte werden in der Arbeit vorgeschlagen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Aba03] Abali, F.; Shivakumar, K.; Hamidi, N.; Sadler, R.: An RTM densification method of manufacturing carbon-carbon composites using Primaset PT-30 resin. In: Carbon 41 (2003), Nr. 5, S. 893–901
- [Ada80] Adams, A.; Capio, C. D.: The chemical deposition of boron-nitrogen films. In: Journal of the electrochemical society 127 (1980), Nr. 2, S. 399–405
- [Agu93] Agullo, J. M.; Maury, F.; Joun, J. M.: Mechanical properties of SiC/SiC composites with a treatment of the fiber/matrix interfaces by metal-organic chemical vapor co-deposition of C and Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>. In: Journal de Physique 03 (1993), Nr. C3, S. 549–556
- [Ans95] Ansorge, F.: Untersuchungen zum Versagensverhalten von flüssigsilicierter C/SiC Faserkeramik. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1995. – ISBN 3-18-317918-0
- [Bae13] Baerns, M.: Technische Chemie. 2. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2013. – ISBN 3-527-33072-0
- [Beh02] Behr, T.: Reaktionsmechanismen im System Silizium-Kohlenstoff. Erlangen, Universität Erlangen-Nürnberg, Technische Fakultät, Dissertation, 2002
- [Ben78] Bennett, S. C.; Johnson, D. J.: In: Proceedings of the Fifth London International Carbon and Graphite Conference. London : Society of Chemical Industry, 1978, S. 377
- [Ber99] Bertrand, S.; Boisron, O.; Paillet, R.; Lamon, J.; Naslain, R.: (PyC/SiC)<sub>n</sub> and (BN/SiC)<sub>n</sub> Nanoscale-Multilayered Interphases by Pressure Pulsed-CVI. In: Key Engineering Materials 164–165 (1999), S. 357–360
- [Bes00] Besmann, T. M.; Kupp, E. R.; Lara-Curzio, E.; More, K. L.: Ceramic Composites with Multilayer Interface Coatings. In: Journal of the American Ceramic Society 83 (2000), Nr. 12, S. 3014–3020
- [Bis04] Biskupek, J.: Charakterisierung von Nanokristallen in Siliziumkarbid mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Jena, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät, Dissertation, 2004
- [Bla14] Blatt, H.: Oxidationsreaktivität von Rußen: Einfluss intern gemischter Mineralien sowie Kraftstoff- und Abgaszusammensetzung. München, Technische Universität München, Fakultät für Chemie, Dissertation, 2014
- [Blu06] Blumenthal, G.; Like, D.; Vieth, S.: Chemie. Grundwissen für Ingenieure. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2006. – ISBN 3-519-03551-0
- [Blu89] Blumenauer, H.: Werkstoffprüfung. 5. Aufl. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1989. – ISBN 3-342-00390-1
- [Bor13] Borchardt-Ott, W.; Sowa, H.: Kristallographie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler. 8. Aufl. Berlin : Springer, 2013. – ISBN 978-3-642-34810-5
- [Bri08] Briehl, H.: Chemie der Werkstoffe. 2. Aufl. Wiesbaden : Teubner, 2008. – ISBN 9-783-83510223-1
- [Bro80] Broszeit, E.; Gabriel, H. M.: Beschichten nach den CVD-Verfahren. In: Zeitschrift für Werkstofftechnik 11 (1980), Nr. 1, S. 31–40
- [Buc93] Buckley, J. D.; Edie, D. D.: Carbon-carbon materials and composites. Park Ridge : Noyes Publications, 1993. – ISBN 0-8155-1324-0

- [Bue12] Buet, E.; Sauder, C.; Poissonnet, S.; Brender, P.; Gadiou, R.; Vix-Guterl, C.: Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite. In: Journal of the European Ceramic Society 32 (2012), Nr. 3, S. 547–557
- [Bun06] Bunsel, A. R.; Piant, A.: A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres. In: Journal of Materials Science 41 (2006), Nr. 3, S. 823–839
- [Bür98] Bürgel, R.: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen. Braunschweig : Vieweg, 1998. – ISBN 3-528-03107-7
- [Can04] Cantor, B.; Dunne, F.; Stone, I.: Metal and ceramic matrix composites. Bristol : IOP Publishing, 2004. – ISBN 0-7503-0872-9
- [Cha00] Chand, S.: Review Carbon fibers for composites. In: Journal of Materials Science 35 (2000), Nr. 6, S. 1303–1313
- [Cha03] Chawla, K. K.: Ceramic matrix composites. 2. Aufl. Boston : Kluwer Academic Publishers, 2003. – ISBN 1-40207-262-7
- [Cha13] Chawla, K. K.: Composite materials. Science and engineering. 3. Aufl. New York : Springer, 2013. – ISBN 978-0-387-74364-6
- [Che11] Cherif, C.: Textile Werkstoffe für den Leichtbau. Techniken – Verfahren – Materialien – Eigenschaften. 1. Aufl. Berlin : Springer Berlin, 2011. – ISBN 978-3-642-17991-4
- [Cho03] Choy, K. L.: Chemical vapour deposition of coatings. In: Progress in Materials Science 48 (2003), Nr. 2, S. 57–170
- [Cho92] Chou, T.-W.: Microstructural Design of Fiber Composites. Cambridge : Cambridge University Press, 1992. – ISBN 0-521-35482-X
- [Cho93] Chou, T.-W.; Cahn, R. W.; Kamer, E. J.: Materials Science and Technology. Structure and Properties of Composites. Weinheim : VCH, 1993. – ISBN 0-89573-800-7
- [Chr02] Christin, F.: Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites. In: Advanced Engineering Materials 4 (2002), Nr. 12, S. 903–912
- [Chu94] Chung, D. D. L.: Carbon fiber composites. Boston : Butterworth-Heinemann, 1994. – ISBN 0-7506-9169-7
- [Cla03] Clauß, B.: Faser und Preformtechniken zur Herstellung keramischer Verbundwerkstoffe. In: Krenkel, W. (Hrsg.): Keramische Verbundwerkstoffe. 1. Aufl. Weinheim : Wiley, 2003, S. 23–47. – ISBN 3-527-30529-7
- [Cor05] Corman, G. S.; Luthra, K. L.: Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp™). In: Bansal, N. P. (Hrsg.): Handbook of Ceramic Composites. Boston : Kluwer, 2005, S. 99–115. – ISBN 1-402-08133-2
- [Cor06] Corman, G. S.; Luthra, K. L.: Melt infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp®) for Gas Turbine Engine Applications. Continuous Fiber Ceramic Composites Program – Phase II, Final report DOE/CE/41000-3, 2006

- [Czw07] Czwienczek, S.: Hochttemperaturstabile Gießharze für die Elektrotechnik und Mikroelektronik. München, Technische Universität München, Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Dissertation, 2007
- [Dae14] Daenicke, E.: Entwicklung hochtemperaturbeständiger keramischer Faserverbundwerkstoffe auf der Basis von SiC- und neuartigen SiBNC-Fasern. Stuttgart, Universität Stuttgart, Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie, Dissertation, 2014
- [Dau03] Daulton, T. L.; Bernatowicz, T. J.; Lewis, R. S.; Messenger, S.; Stadermann, F. J.; Amari, S.: Polytipe distribution of circumstellar silicon carbide: Microstructural characterization by transmission electron microscopy. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (2003), Nr. 24, S. 4743–4767
- [Deu14] Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG): Expertenstudie. Zukunftspotenziale von Hochleistungskeramiken. Köln : Förster & Borries, 2014. – ISBN 978-3-00-045777-7
- [Düb84] Dübgen, R.; Popp, G.: Glasartiger Kohlenstoff Sigradur® – ein Werkstoff für Chemie und Technik. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 15 (1984), Nr. 10, S. 331–338
- [Duf80] Duffy, M. T.; Berkman, S.; Cullen, G. W.; D'Aiello, R. V.; Moss, H. I.: Development and evaluation of refractory CVD coatings as contact materials for molten silicon. In: *Journal of Crystal Growth* 50 (1980), Nr. 1, S. 347–365
- [Ehr06] Ehrenstein, G. W.: Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften. 2. Aufl. München : Hanser, 2006. – ISBN 3-446-22716-4
- [Ess94] Essafi, A.; Gómez-Aleixandre, C.; Albella, J.: Study of boron nitride deposition process from diborane and ammonia gas mixtures. In: *Vacuum* 45 (1994), Nr. 10–11, S. 1029–1030
- [Eva90] Evans, A. G.: Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Nr. 2, S. 187–206
- [Eva94] Evans, A. G.; Zok, F. W.: Review. The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites. In: *Journal of Materials Science* 29 (1994), Nr. 15, S. 3857–3896
- [Fit91] Fitzer, E.; Fritz, W.; Schoch, G.: The chemical vapour impregnation of porous solids. Modelling of the CVI-process. In: *Journal de Physique IV* 02 (1991), Nr. C2, S. 143–150
- [Fle15] Fleischmann, N.; Krenkel, W.: Endkonturnahe 3D-Preformen aus Kohlenstoff-Kurzfaserbündel für CMC. In: *Carbon Composite Magazin* 1 (2015), S. 62
- [Fle96] Flemming, M.; Ziegmann, G.; Roth, S.: Faserverbundbauweisen. Halbzeuge und Bauweisen. Berlin : Springer, 1996. – ISBN 3-540-60616-5
- [Fle99] Flemming, M.; Ziegmann, G.; Roth, S.: Faserverbundbauweisen. Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix. Berlin : Springer, 1999. – ISBN 3-540-61659-4
- [Flo14] Flores, O.; Bodia, R. K.; Nestler, D.; Krenkel, W.; Motz, G.: Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: current research, development, and commercial status. In: *Advanced Engineering Materials* 16 (2014), Nr. 6, S. 621–636

- [Fre15] Frey, H.; Khan, H. R.: Handbook of thin film technology. Berlin : Springer, 2015.  
– ISBN 978-3-642-05429-7
- [Fre87] Frey, H.; Kienel, G.: Dünnschichttechnologie. Düsseldorf : VDI Verlag, 1987.  
– ISBN 3-18-400670-0
- [Fuc74] Fuchs, H.: Siliciumcarbid. In: Chemie Ingenieur Technik 46 (1974), Nr. 4,  
S. 139–142
- [Gaa10] Gaab, L.: Temperaturabhängige Gefüge- und Eigenschaftsänderungen eines C/C-  
Faserverbundwerkstoffs mit optionaler Oxidationsschutzbeschichtung. Bremen,  
Universität Bremen, Fachbereich Produktionstechnik, Dissertation, 2010
- [Ger95] Gern, F. H.; Krenkel, W.: Morphology and infiltration dynamics of liquid siliconized  
carbon/carbon. In: Poursartip, A.; Street, K. (Hrsg.): The Tenth International  
Conference on Composite Materials. Volume III: Processing and Manufacturing.  
Cambridge : Woodhead Publishing, 1995, S. 61–68. – ISBN 1855732246
- [Gom93] Gómez-Aleixandre, C.; Diaz, D.; Orgaz, F.; Albella, J. M.: Reaction of diborane and  
ammonia gas mixtures in a chemical vapor deposition hot-wall reactor. In: The  
Journal of Physical Chemistry 97 (1993), Nr. 42, S. 11043–11046
- [Gom96] Gómez-Aleixandre, C.; Essafti, A.; Fernández, M.; Fierro, J. L. G.; Albella, J. M.:  
Influence of Diborane Flow Rate on the Structure and Stability of CVD Boron  
Nitride Films. In: The Journal of Physical Chemistry 100 (1996), Nr. 6,  
S. 2148–2153
- [Gör03] Göring, J.; Hackemann, S.; Schneider, H.: Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe:  
Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen. In: Krenkel, W. (Hrsg.):  
Keramische Verbundwerkstoffe. 1. Aufl. Weinheim : Wiley, 2003, S. 122–148.  
– ISBN 3-527-30529-7
- [Gos13] Gosset, D.; Colin, C.; Jankowiak, A.; Vandenberghe, T.; Lochet, N.: X-ray  
Diffraction Study of the Effect of High-Temperature Heat Treatment on the  
Microstructural Stability of Third-Generation SiC Fibers. In: Journal of American  
Ceramic Society 96 (2013), Nr. 5, S. 1622–1628
- [Gra90] Gray, P. E.: Oxidation resistant refractory coated carbon-carbon composites.  
Patentnummer 4 894 286, 16.01.1990
- [Häb06] Häberlen, M.: Ionenstrahlsynthese und Charakterisierung großflächiger 3C-SiC-  
Pseudosubstrate für die Homo- und Heteroepitaxie. Augsburg, Universität  
Augsburg, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Dissertation, 2006
- [Hac07] Hackl, G.: Optimierung des Interfaces in kohlenstofffaserverstärkten  
Verbundwerkstoffen durch CVD-Beschichtung von Kohlenstoffkurzfasern.  
Erlangen, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2007
- [Hae87] Haefer, R. A.: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie. Teil 1: Beschichtung  
von Oberflächen. Berlin : Springer, 1987. – ISBN 3-540-16723-4
- [Hav07] Havel, M.; Baron, D.; Mazerolles, L.; Colombari, P.: Phonon Confinement in SiC  
Nanocrystals: Comparison of the Size Determination Using Transmission Electron  
Microscopy and Raman Spectroscopy. In: Applied Spectroscopy 61 (2007), Nr. 8,  
S. 855–859
- [He89] He, M. Y.; Hutchinson, J. W.: Crack deflection at an interface between dissimilar  
elastic materials. In: International Journal of Solids and Structures 25 (1989), Nr. 9,  
S. 1053–1067

- [Hea01] Hearle, J. W. S.: High-performance fibres. Cambridge : Woodhead Publishing, 2001. – ISBN 978-1-85573-539-2
- [Hei03] Heidenreich, B.: Herstellung von Faserkeramiken nach dem Flüssigsilicierverfahren (LSI-Technik). In: Krenkel, W. (Hrsg.): Keramische Verbundwerkstoffe. 1. Aufl. Weinheim : Wiley, 2003, S. 48–75. – ISBN 3-527-30529-7
- [Hei08] Heidenreich, B.: Melt Infiltration Process. In: Krenkel, W. (Hrsg.): Ceramic Matrix Composites. Fiber Reinforced Ceramics and their Applications. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 113–140. – ISBN 978-3-527-31361-7
- [Hei11] Heine, B.: Werkstoffprüfung. Ermittlung von Werkstoffeigenschaften. 2. Aufl. München : Carl Hanser Verlag, 2011. – ISBN 978-3-446-42553-8
- [Her05] Hermann, I.: Entwicklung und Optimierung neuer Präparationsverfahren für Übergangsmetall-basierte Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Berlin, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2005
- [Hol07] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102. Aufl. Berlin : Walter de Gruyter, 2007. – ISBN 978-3-11-017770-1
- [Hug15] Huguet-Garcia, J.; Jankowiak, A.; Miro, S.; Gosset, D.; Serruys, Y.; Costantini, J.-M.: Study of the Ion-Irradiation Behavior of Advanced SiC Fibers by Raman Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. In: Journal of the American Ceramic Society 98 (2015), Nr. 2, S. 675–682
- [Hul03] Hull, D.; Clyne, T. W.: An Introduction to Composite Materials. 2. Aufl. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2003. – ISBN 0-521-38190-8
- [Iat14] Iatsunskiy, I.; Jurga, S.; Smyntyna, V.; Pavlenko, M.; Myndrul, V.; Zalesky, A.: Raman spectroscopy of nanostructured silicon fabricated by metal-assisted chemical etching. In: Gorecki, C.; Asundi, A. K.; Osten, W. (Hrsg.): Optical Micro- and Nanometrology V. Proc. SPIE 9132, 2014, S. 9132–9144. – ISBN 9781628410808
- [Ils10] Ilschner, B.; Singer, R. F.: Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik. Eigenschaften, Vorgänge, Technologien. 5. Aufl. Heidelberg : Springer, 2010. – ISBN 3-642-01733-9
- [Ish05] Ishikawa, T.: Advances in Inorganic Fibers. In: Baltussen, J. J. M. (Hrsg.): Polymeric and inorganic fibers. Berlin : Springer, 2005, S. 109–144. – ISBN 3-540-24016-0
- [Ive13] Ivekovic, A.; Novak, S.; Drazic, D.; Blagojeva, D.; Gonzalez de Vicente, S.: Current status and prospects of SiC<sub>f</sub>/SiC for fusion structural applications. In: Journal of the European Ceramic Society 33 (2013), Nr. 10, S. 1577–1589
- [Jac10] Jacques, S.; Fakh, H.; Viala, J.-C.: Reactive chemical vapor deposition of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with and without pressure pulses: Effect on the ternary carbide texture. In: Thin Solid Films 518 (2010), Nr. 18, S. 5071–5077
- [Jac14] Jacques, S.: Ceramic matrix microcomposites prepared by P-RCVD within the (Ti-Si-B-C) system. In: Zhang, L.; Jiang, D.: High Temperature Ceramic Matrix Composites 8: Ceramic Transactions, Volume 248 (8th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Xian, 2013). Hoboken : Wiley, 2014, S. 91–98. – ISBN 978-1-118-93298-8

- [Jac98] Jacobson, N. S.; Fox, D. S.; Opila, E. J.: High temperature oxidation of ceramic matrix composites. In: Pure and Applied Chemistry 70 (1998), Nr. 2, S. 493–500
- [Jac99] Jacobson, N. S.; Morscher, G. N.; Bryant, D. R.; Tressler, R. E.: High-Temperature Oxidation of Boron Nitride: II, Boron Nitride Layers in Composites. In: Journal of the American Ceramic Society 82 (1999), Nr. 6, S. 1473–1482
- [Jen11] Jenkins, G. M.; Kawamura, K.: Polymeric carbons. Carbon fibre, glass and char. Cambridge : Cambridge University Press, 2011. – ISBN 978-0-521-10678-8
- [Kai02] Kaiser, N.: Review of the fundamentals of thin-film growth. In: Applied Optics 41 (2002), Nr. 16, S. 3053–3060
- [Kai11] Kaiser, W.: Kunststoffchemie für Ingenieure. Von der Synthese bis zur Anwendung. 3. Aufl. München : Hanser, 2011. – ISBN 9783446430471
- [Kat02] Katoh, Y.; Dong, S.; Kohyama, A.: Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process. In: Fusion Engineering and Design 61–62 (2002), S. 723–731
- [Käu81] Käufer, H.: Arbeiten mit Kunststoffen. Band 2: Verarbeitung. 2. Aufl. Berlin : Springer, 1981. – ISBN 3642812015
- [Kel00] Keller, K. A.; Mah, T.-I.; Parthasarathy, T. A.; Cooke, C. M.: Fugitive Interfacial Carbon Coatings for Oxide/Oxide Composites. In: Journal of the American Ceramic Society 83 (2000), Nr. 2, S. 329–336
- [Ker00] Kerspe, J. H.: Aufgaben und Verfahren in der Oberflächenbehandlung. Neuere Entwicklungen in der Oberflächentechnik. Renningen-Malmsheim : Expert-Verlag, 2000. – ISBN 3-8169-1647-3
- [Kha11] Khachadorian, S.: Vibrational properties of silicon nanowires. Berlin, Technische Universität Berlin, Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften, Dissertation, 2011
- [Kie94] Kienel, G.: Vakuumbeschichtung 3. Anlagenautomatisierung, Meß- und Analysetechnik. Düsseldorf : VDI Verlag, 1994. – ISBN 3-18-401313-8
- [Kie95] Kienel, G.; Röhl, K.: Vakuumbeschichtung 2. Verfahren und Anlagen. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1995. – ISBN 3-18-401312-X
- [Kim11] Kim, Y.-E.: Modified Phenol-Formaldehyde Resins for C-Fiber Reinforced Composites: Chemical Characteristics of Resins, Microstructure and Mechanical Properties of their Composites. Chemnitz, Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 2011
- [Kim98] Kim, J.-K.; Mai, Y. W.: Engineered interfaces in fiber reinforced composites. 1. Aufl. Amsterdam : Elsevier Sciences, 1998. – ISBN 0-08-042695-6
- [Koc03] Kochendörfer, R.; Krenkel, W.: Möglichkeiten und Grenzen faserverstärkter Keramik. In: Krenkel, W. (Hrsg.): Keramische Verbundwerkstoffe. 1. Aufl. Weinheim : Wiley, 2003, S. 1–22. – ISBN 3-527-30529-7
- [Koc05] Koch, D.; Kuntz, M.; Tushtev, K.; Knoche, R.; Horvath, J.; Grathwohl, G.: Keramische Faserverbundwerkstoffe mit schwacher Matrix – Eigenschaften und Modellierung. In: Schlimmer, M. (Hrsg.): 15. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde (Kassel, 2005), 2005, S. 133–138

- [Koc06] Koch, D.; Tushtev, K.; Horvath, J.; Knoche, R.; Grathwohl, G.: Evaluation of Mechanical Properties and Comprehensive Modeling of CMC with Stiff and Weak Matrices. In: *Advances in Science and Technology* 45 (2006), S. 1435–1443
- [Koc08a] Koch, D.: Microstructural Modeling and Thermomechanical Properties. In: Krenkel, W. (Hrsg.): *Ceramic Matrix Composites. Fiber Reinforced Ceramics and their Applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 231–259.  
– ISBN 978-3-527-31361-7
- [Koc08b] Koch, D.; Tushtev, K.; Grathwohl, G.: Ceramic fiber composites: Experimental analysis and modeling of mechanical properties. In: *Composite Science and Technology* 68 (2008), Nr. 5, S. 1165–1172
- [Köh12] Köhler, F.: Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Dissertation, 2012
- [Kol04] Kollenberg, W.: *Technische Keramik. Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. Essen : Vulkan-Verlag, 2004. – ISBN 3-8027-2927-7
- [Kou89] Koumoto, K.; Takeda, S.; Hoon Pai, C.; Sato, T.; Yanagida, H.: High-Resolution Electron Microscopy Observations of Stacking Faults in  $\beta$ -SiC. In: *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989), Nr. 10, S. 1985–1987
- [Kre00a] Krenkel, W.: Faserverstärkte Keramiken für Bremsanwendungen. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 31 (2000), Nr. 8, S. 655–660
- [Kre00b] Krenkel, W.: Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus keramischen Verbundwerkstoffen. Stuttgart : Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Institut für Bauweisen- und Konstruktionsforschung, 2000
- [Kre00c] Krenkel, W.: From Polymer to Ceramics: Low Cost Manufacturing of Ceramic Matrix Composite Materials. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 354 (2000), S. 353–364
- [Kre01] Krenkel, W.: Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-Process). In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 22 (2001), Nr. 3, S. 443–454
- [Kre03] Krenkel, W.: Anwendungspotenziale faserverstärkter C/C-SiC-Keramiken. In: Krenkel, W. (Hrsg.): *Keramische Verbundwerkstoffe*. 1. Aufl. Weinheim : Wiley, 2003, S. 220–241. – ISBN 3-527-30529-7
- [Kre04] Krenkel, W.: Carbon Fiber Reinforced CMC for High-Performance Structures. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1 (2004), Nr. 2, S. 188–200
- [Kre05] Krenkel, W.: Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composites (C/SiC, C/C-SiC). In: Bansal, N. P. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Composites*. Boston : Kluwer, 2005, S. 117–148. – ISBN 1-402-08133-2
- [Krü07] Krüger, A.: *Neue Kohlenstoffmaterialien. Eine Einführung*. 1. Aufl. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2007. – ISBN 3-519-00510-7
- [Kun01] Kuntz, M.: Keramische Faserverbundwerkstoffe. In: Reh, H. (Hrsg.): *Das Keramiker Jahrbuch*. Baden-Baden : Göller Verlag, 2001, S. 54–71.  
– ISBN 3-87264-012-7

- [Kun93] Kuntz, M.; Meier, B.; Grathwohl, G.: Residual stresses in fiber-reinforced ceramics due to thermal expansion mismatch. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 10, S. 2607–2612
- [Lam01] Lamon, J.: A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites. In: *Composites Science and Technology* 61 (2001), Nr. 15, S. 2259–2272
- [Lam08] Lamon, J.: Interfaces and Interphases. In: Krenkel, W. (Hrsg.): *Ceramic Matrix Composites. Fiber Reinforced Ceramics and their Applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 49–68. – ISBN 978-3-527-31361-7
- [Lee03] Lee, J.; Li, H.; Lee, W. Y.: Effects of Oxygen Partial Pressure on the Nucleation Behavior and Morphology of Chemically-Vapor-Deposited Zirconia on Hi-Nicalon Fiber and Si. In: *Journal of American Ceramic Society* 86 (2003), Nr. 12, S. 2031–2036
- [Lee98] Lee, W. Y.; Lara-Curzio, E.; More, K. L.: Multilayered Oxide Interphase Concept for Ceramic-Matrix Composites. In: *Journal of American Ceramic Society* 81 (1998), Nr. 3, S. 717–720
- [Leu03] Leuchs, M.; Mühlratzer, A.: CVI-Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Keramik – Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen. In: Krenkel, W. (Hrsg.): *Keramische Verbundwerkstoffe*. 1. Aufl. Weinheim : Wiley, 2003, S. 95–121. – ISBN 3-527-30529-7
- [Lew01] Lewis, M. H.: Interphase Formation, Microstructure and Performance. In: Krenkel, W.; Naslain, R.; Schneider, H. (Hrsg.): *High Temperature Ceramic Matrix Composites*. Weinheim : Wiley-VCH, 2001, S. 136–148. – ISBN 3-527-30320-0
- [Li02] Li, H.; Lee, J.; Libera, M. R.; Lee, W. Y.: Morphological Evolution and Weak Interface Development within Chemical-Vapor-Deposited Zirconia Coating Deposited on Hi-Nicalon™ Fiber. In: *Journal of American Ceramic Society* 85 (2002), Nr. 6, S. 1561–1568
- [Low06] Low, I. M.: *Ceramic matrix composites: microstructure, properties and applications*. Boca Raton : CRC Press, 2006. – ISBN 1-85573-942-9
- [Lut97] Luthra, K. L.: Oxidation-Resistant Fiber Coatings for Non-oxide Ceramic Composites. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), Nr. 12, S. 3253–3257
- [Mai15a] Mainzer, B.; Frieß, M.; Roder, K.; Nestler, D.; Wett, D.; Wöckel, L.; Ebert, T.; Wagner, G.; Spange, S.; Koch, D.: Development and Characterisation of Phenolic Resin Based Liquid Silicon Infiltrated SiC/SiC Composites with SiN<sub>x</sub> Fibre Coating. In: *Materials Science Forum* 825–826 (2015), S. 224–231
- [Mai15b] Mainzer, B.; Roder, K.; Wöckel, L.; Frieß, M.; Koch, D.; Nestler, D.; Wett, D.; Podlesak, H.; Wagner, G.; Ebert, T.; Spange, S.: Development of wound SiC<sub>BN<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub></sub>/SiC with near stoichiometric SiC matrix via LSI process. In: *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016), Nr. 7, S. 1571–1580
- [Mar14] Martin, V.: Einfluss von Ionenbestrahlung auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von epitaktischem Graphen. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Naturwissenschaftliche Fakultät, Dissertation, 2014
- [Mar89] Marsh, H.: *Introduction to carbon science*. London : Butterworths, 1989. – ISBN 0-408-03837-3

- [Mat00] Mattheij, P.; Gliesche, K.; Feltin, D.: 3D reinforced stitched carbon/epoxy laminates made by tailored fibre placement. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 31 (2000), Nr. 6, S. 571–581
- [Mat99] Matthews, F. L.; Rawlings, R. D.: *Composite Materials: Engineering and Science*. Cambridge : Woodhead Publishing, 1999. – ISBN 1-85573-473-7
- [Maz90] Mazdidasni, K. S.: *Fiber Reinforced Ceramic Composites. Materials, Processing and Technology*. New Jersey : Noyes Publications, 1990. – ISBN 0-815-51233-3
- [Men03] Mentz, J.: *Neuartiges Herstellungsverfahren für kohlenstofffaserverstärktes Siliziumcarbid mit faserdominierten Verhalten*. Jülich : Forschungszentrum Jülich, 2003
- [Mic90] Michaeli, W.; Wegener, M.: *Einführung in die Technologie der Faserverbundwerkstoffe*. München : Hanser, 1990. – ISBN 3-446-15786-7
- [Mir01] Miracle, D. B.; Donaldson, S.: *ASM Handbook: Volume 21 – Composites*. 1. Aufl. Materials Park : ASM International, 2001. – ISBN 0-87170-703-9
- [Mor13] More, R. B.; Haubold, A. D.; Bokros, J. D.: *Pyrolytic carbon for long-term medical implants*. In: Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E.: *Biomaterials science. An introduction to materials in medicine*. 3. Aufl. Oxford : Academic Press, 2013. S. 209–222. – ISBN 978-0-12-374626-9
- [Mu14] Mu, Y.; Zhou, W.; Luo, F.; Zhu, D.: *Effects of BN/SiC dual-layer interphase on mechanical and dielectric properties of SiC/SiC composites*. In: *Ceramics International* 40 (2014), Nr. 2, S. 3411–3418
- [Muc07a] Mucha, H.: *Untersuchungen zur Porositätsentwicklung von Phenolharzen als polymere- und Kohlenstoffspendermatrices in C-Faserverbundwerkstoffen*. Chemnitz, Technische Universität Chemnitz, Fakultät Maschinenbau, Dissertation, 2007
- [Muc07b] Mucha, H.; Kim, Y.-E.; Wielage, B.: *Approaches to reveal porosity in phenolic resin derived CFRP and C/C composites*, 16th International Conference on Composite Materials (ICCM), Kyoto, Japan, 2007
- [Muc09] Mucha, H.; Kim, Y. E.; Kuroda, K.; Krenkel, W.; Wielage, B.: *Untersuchungen zur Entstehung von Porosität in Phenolharzmatrices bei der Härtung*. In: Krenkel, W. (Hrsg.): *Verbundwerkstoffe. 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*. Weinheim : Wiley-VCH, 2009, S. 226–232. – ISBN 978-3-527-32615-0
- [Mül15] Müller-Erlwein, E.: *Chemische Reaktionstechnik*. 3. Aufl. Wiesbaden : Springer Spektrum, 2015. – ISBN 978-3-658-09395-2
- [Nak97] Nakashima, S.; Harima, H.: *Raman Investigation of SiC Polytypes*. In: *Physica status solidi (a)* 162 (1997), Nr. 1, S. 39–64
- [Nas04a] Naslain, R.: *Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*. In: *Composites Science and Technology* 64 (2004), Nr. 2, S. 155–170
- [Nas04b] Naslain, R.; Guette, A.; Rebillat, F.; Paillet, R.; Langlais, F.; Bourrat, X.: *Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004), Nr. 2, S. 449–456

- [Nas10] Naslain, R. R.; Pailler, R. J. F.; Lamon, J. L.: Single- and Multilayered Interphases in SiC/SiC Composites Exposed to Severe Environmental Conditions: An Overview. In: International Journal of Applied Ceramic Technology 7 (2010), Nr. 3, S. 263–275
- [Nas89] Naslain, R.; Langlais, F.; Fedou, R.: The CVI-processing of ceramic matrix composites. In: Journal de Physique Colloques 50 (1989), Nr. C5, S. 191–207
- [Nas98] Naslain, R. R.: The design of the fiber-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 29 (1998), Nr. 9, S. 1145–1155
- [Nat98] National Research Council: Ceramic fibers and coatings. Advanced materials for the twenty-first century. Washington, DC : National Academy Press, 1998. – ISBN 0-309-05996-8
- [Nei14] Neitzel, M.; Mitschang, P.; Breuer, U.: Handbuch Verbundwerkstoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung. 2. Aufl. München : Hanser, 2014. – ISBN 978-3-446-43696-1
- [Nes12] Nestler, D. J.: Beitrag zum Thema Verbundwerkstoffe - Werkstoffverbunde. Status quo und Forschungsansätze. Chemnitz, Technische Universität Chemnitz, Habilitation, 2012
- [Nes15] Nestler, D.; Nier, N.; Roder, K.; Todt, A.; Wielage, B.; Wagner, G.; Kroll, L.; Päßler, E.; Spange, S.; Weißhuhn, J.; Würfel, H.: An innovative production method for a C/C-SiC brake disc, suitable for a large-scale production. In: Pfeffer, P. E. (Hrsg.): 6th International Munich Chassis Symposium 2015 (chassis.tech plus München 2015). Wiesbaden : Springer Vieweg, 2015, S. 605–627. – ISBN: 978-3-658-09710-3
- [Nic12] Nicolais, L.: Wiley encyclopedia of composites. 2. Aufl. John Wiley & Sons, Inc., 2012. – ISBN 9781118097298
- [Nor02] Norm DIN EN 658-3 Ausgabe 2002. Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur – Teil 3: Bestimmung der Biegefestigkeit
- [Nor03a] Norm DIN 8580 Ausgabe 2003. Fertigungsverfahren – Begriffe, Einteilung
- [Nor03b] Norm DIN EN 1389 Ausgabe 2003. Hochleistungskeramik – Keramische Verbundwerkstoffe – Physikalische Eigenschaften – Bestimmung der Dichte und scheinbaren Porosität
- [Nor04] Norm DIN EN 1007-4 Ausgabe 2004. Hochleistungskeramik – Keramische Verbundwerkstoffe – Verfahren zur Prüfung der Faserverstärkungen – Teil 4: Bestimmung der Zugeigenschaften von Fasern bei Raumtemperatur
- [Nor06] Norm DIN EN 843-5 Ausgabe 2006. Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 5: Statistische Auswertung
- [Nor88] Norm DIN 60900-1 Ausgabe 1988. Garne – Technologische Einteilung, Begriffe
- [Nor98] Norm DIN EN ISO 14125 Ausgabe 1998. Faserverstärkte Kunststoffe – Bestimmung der Biegeeigenschaften

- [Ode01] Odeshi, A. G.: Beitrag zur Herstellung von kohlenstofffaserverstärkten Keramikmatrix-Verbunden. Chemnitz, Technische Universität Chemnitz, Fakultät Maschinenbau, Dissertation, 2001
- [Ogb97] Ogbuji, L. U. J. T.: Evaluation of a porous fiber coating in SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> minicomposite. In: Journal of Materials Research 12 (1997), Nr. 5, S. 1287–1296
- [Oka05] Okamoto, H.: N-Si (nitrogen-silicon). In: Journal of Phase Equilibria and Diffusion 26 (2005), Nr. 3, S. 293–294
- [Ole84] Olesinski, R. W.; Abbaschian, G. J.: The C-Si (Carbon-Silicon) System. In: Journal of Phase Equilibria 5 (1984), Nr. 5, S. 486–489
- [Pam86] Pampuch, R.; Walasek, E.; Bialoskorski, J.: Reaction Mechanism in Carbon-Liquid Silicon Systems at Elevated Temperatures. In: Ceramics International 12 (1986), Nr. 2, S. 99–106
- [Par07] Park, J.-S.; Kohyama, A.; Hinoki, T.; Shimoda, K.; Park, Y.-H.: Efforts on large scale production of NITE-SiC/SiC composites. In: Journal of Nuclear Materials 367–370 (2007), S. 719–724
- [Par11] Park, S.-J.; Seo, M.-K.: Interface science and composites. Amsterdam : Elsevier Academic Press, 2011. – ISBN 978-0-12-375049-5
- [Pie99] Pierson, H. O.: Handbook of chemical vapor deposition. Principles, technology and applications. 2. Aufl. Park Ridge, Norwich : Noyes Publications, William Andrew Publishing, 1999. – ISBN 0-8155-1432-8
- [Piq95] Piquero, T.; Vincent, H.; Vincent, C.; Bouix, J.: Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers. In: Carbon 33 (1995), Nr. 4, S. 455–467
- [Pri97] Pritzlaff, D.; Lautner, V.: CVD-Beschichtungstechnik. 1. Aufl. Saulgau : Leuze Verlag, 1997. – ISBN 3-87480-133-0
- [Püs06] Püsche, R.: Elektronische Ramanstreuung an Siliziumkarbid. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2006
- [Pyz86] Pyzalski, M.; Bialoskorski, J.; Walasek, E.: Reaction between carbon fibres and molten silicon: Heat determination using DTA. In: Journal of thermal analysis 31 (1986), Nr. 5, S. 1193–1196
- [Ram02] Ramirez, M. L.; Walters, R.; Lyon, R. E.; Savitski, E. P.: Thermal decomposition of cyanate ester resins. In: Polymer Degradation and Stability 78 (2002), Nr. 1, S. 73–82
- [Ram47] Ramsdell, L. S.: Studies on silicon carbide. In: American Mineralogist 32 (1947), Nr. 1–2, S. 64–82
- [Rei15] Reichert, F.; Langhof, N.; Krenkel, W.: The Evaluation of Thermoplastic Precursors for C/C-SiC Manufactured by Liquid Silicon Infiltration (LSI). In: Materials Science Forum 825–826 (2015), S. 232–239
- [Res15] Reschetilowski, W.: Einführung in die Heterogene Katalyse. Berlin : Springer Spektrum, 2015. – ISBN 978-3-662-46983-5
- [Rie12] Riesch, J.: Entwicklung und Charakterisierung eines wolframfaserverstärkten Wolfram-Verbundwerkstoffs. München, Technische Universität München, Institut für Leichtbau, Dissertation, 2012

- [Roc08] Rockett, A.: Materials science of semiconductors. New York : Springer, 2008.  
– ISBN 978-0-387-25653-5
- [Rod09] Roder, K.: Eigenschaftsänderungen und Versagensverhalten kohlenstofffaserverstärkter Keramiken in Abhängigkeit zum Laminataufbau des Fasergeleges. Chemnitz, Technische Universität Chemnitz, Diplomarbeit, 2009
- [Rod11] Roder, K.; Podlesak, H.; Nestler, D.; Wielage, B.: Ausbildung der Mikrostruktur von C/C- und C/C-SiC-Verbunden in Abhängigkeit der eingesetzten Matrixpolymere. In: Wielage, B. (Hrsg.): Tagungsband zum 18. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde (18. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Chemnitz, 2011). Chemnitz : Eigenverlag, 2011, S. 164–171.  
– ISBN 9783000338014
- [Rod14] Roder, K.; Todt, A.; Nestler, D.; Wielage, B.: Evaluation of different carbon precursors for the liquid silicon infiltration process. In: Zhang, L.; Jiang, D.: High Temperature Ceramic Matrix Composites 8: Ceramic Transactions, Volume 248 (8th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Xian, 2013). Hoboken : Wiley, 2014, S. 409–416 – ISBN 978-1-118-93298-8
- [Rod15] Roder, K.; Nestler, D.; Wett, D.; Mainzer, B.; Frieß, M.; Wöckel, L.; Ebert, T.; Wagner, G.; Koch, D.; Spange, S.: Development of a SiN<sub>x</sub>-Based Barrier Coating for SiC Fibres. In: Materials Science Forum 825–826 (2015), S. 256–263
- [Rös06] Rösler, J.; Bäker, M.; Harders, H.: Mechanisches Verhalten der Werkstoffe. 2. Aufl. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2006. – ISBN 9-783-83519041-2
- [Ros07] Rosenlöcher, J.; Deinzer, G.; Waninger, R.; Münchhoff, J.: Hochleistungsbremsscheiben aus Faserverbundkeramik. In: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 38 (2007), Nr. 11, S. 883–942
- [Sad05] Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U.: Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. In: Carbon 43 (2005), Nr. 8, S. 1731–1742
- [Sal07] Salmang, H.; Scholze, H.; Telle, R.: Keramik. 7. Aufl. Berlin : Springer Verlag, 2007. – ISBN 9-783-54049469-0
- [Sal91] Salvador, G.; Sherman, W. F.: Pressure dependence of the Raman phonon spectrum in 6h-silicon carbide. In: Journal of Molecular Structure 247 (1991), S. 373–384
- [Sau07] Sauder, C.; Lamon, J.: Tensile Creep Behavior of SiC-Based Fibers With a Low Oxygen Content. In: Journal of American Ceramic Society 90 (2007), Nr. 4, S. 1146–1156
- [Sav93] Savage, G.: Carbon-carbon composites. 1. Aufl. London : Chapman & Hall, 1993.  
– ISBN 0412361507
- [Sch02] Schulte-Fischedick, J.; Zern, A.; Mayer, J.; Rühle, M.; Frieß, M.; Krenkel, W.; Kochendörfer, R.: The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites. In: Journal of Materials Science and Engineering 332 (2002), Nr. 1–2, S. 146–152
- [Sch03] Schäfer, W.; Vogel, W. D.: Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Polymerinfiltration. In: Krenkel, W. (Hrsg.): Keramische Verbundwerkstoffe. 1. Aufl. Weinheim : Wiley, 2003, S. 76–94. – ISBN 3-527-30529-7

- [Sch04] Schmidt, S.: Beschichtung von Kohlenstofffasern durch Chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Erlangen, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2004
- [Sch05] Schulte-Fischedick, J.: Die Entstehung des Rissmusters während der Pyrolyse von CFK zur Herstellung von C/C-Werkstoffen. Stuttgart, Universität Stuttgart, Institut für Statik und Dynamik der Luft- und Raumfahrtkonstruktionen, Dissertation, 2005
- [Sch06] Schlichting, H.; Gersten, K.: Grenzschicht-Theorie. 10. Aufl. Berlin : Springer, 2006. – ISBN 3540230041
- [Sch07a] Schürmann, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. 2. Aufl. Berlin : Springer Verlag, 2007. – ISBN 3-540-72189-4
- [Sch07b] Schulte-Fischedick, J.; Seiz, S.; Lützenburger, N.; Wanner, A.; Voggenreiter, H.: The crack development on the micro- and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites. In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 38 (2007), Nr. 10, S. 2171–2181
- [Sch12] Schawaller, D.; Clauß, B.; Buchmeiser, M. R.: Ceramic Filament Fibers – A Review. In: Macromolecular Materials and Engineering 297 (2012), Nr. 6, S. 502–522
- [Sch14] Schwister, K.; Leven, V.: Verfahrenstechnik für Ingenieure. 2. Aufl. München : Hanser Verlag, 2014. – ISBN 978-3-446-44214-6
- [Sch98] Schatt, W.; Simmchen, E.; Zouhar, G.: Konstruktionswerkstoffe des Maschinen- und Anlagenbaues. 5. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 1998. – ISBN 978-3-527-30955-9
- [Sch99a] Schwister, K.: Taschenbuch der Chemie. 2. Aufl. Leipzig : Fachbuchverlag Leipzig, 1999. – ISBN 3-446-21059-8
- [Sch99b] Schulte-Fischedick, J.; Frieß, M.; Krenkel, W.; Kochendörfer, R.; König, M.: Crack microstructure during the carbonization of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites, 12th International Conference on Composite Materials (ICCM), Paris, Frankreich, 1999
- [Sem97] Semmache, B.; Lemiti, M.; Chaneliere, C.; Dubois, C.; Sibai, A.; Canut, B.; Laugier, A.: Silicon nitride and oxynitride deposition by RT-LPCVD. In: Thin Solid Films 296 (1997), Nr. 1–2, S. 32–36
- [Sie66] Siebert, H.: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin : Springer, 1966. – ISBN 978-3-642-85630-3
- [Spe03] Speicher, M.: Kohlenstofffaserverstärkte SiC-Keramiken für Leichtbau-Bremsscheiben. Aachen : Shaker, 2003. – ISBN 3-832-21972-2
- [Ste77] Stein, H. J.; Wegener, H. A. R.: Chemically Bound Hydrogen in CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Dependence on NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> Ratio and on Annealing. In: Journal of the Electrochemical Society 124 (1977), Nr. 6, S. 908–912
- [Stö07] Stöckel, S.; Marx, G.; Goedel, W. A.: Coating of Ceramic SiC, SiBNC, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fibers with SiBN Using a Continuous CVD Process – Influence of Stoichiometry on Stability against Oxidation and Hydrolysis. In: Chemical Vapor Deposition 13 (2007), Nr. 10, S. 553–560

- [Stu91] Stumm, T.: Herstellung und Charakterisierung nicht-oxidischer refraktärer Schichten auf Multifilament-Kohlenstoffasern durch chemische Gasphasenabscheidung für den Einsatz als Verstärkungsmaterialien in Hochleistungsverbundwerkstoffen. Karlsruhe, Universität Karlsruhe, Fakultät Chemie, Dissertation, 1991
- [Tem00] Temple-Boyer, P.; Jalabert, L.; Masarotto, L.; Alay, J. L.; Morante, J. R.: Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition from silane and ammonia. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 18 (2000), Nr. 5, S. 2389–2393
- [Tem98] Temple-Boyer, P.; Rossi, C.; Saint-Etienne, E.; Scheid, E.: Residual stress in low pressure chemical vapor deposition SiN<sub>x</sub> films deposited from silane and ammonia. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 16 (1998), Nr. 4, S. 2003–2007
- [Toh] Toho Tenax: Delivery programme and characteristics for Tenax® HTA / HTS filament yarn. Produktbroschüre
- [Tre99] Tressler, R. E.: Recent developments in fibers and interphases for high temperature ceramic matrix composites. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30 (1999), Nr. 4, S. 429–437
- [Tri95] Trick, K. A.; Saliba, T. E.: Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. In: *Carbon* 33 (1995), Nr. 11, S. 1509–1515
- [Tu96] Tu, W. C.; Lange, F. F.; Evans, A. G.: Concept for a Damage-Tolerant Ceramic Composite with Strong Interfaces. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), Nr. 2, S. 417–424
- [Tui70] Tuinstra, F.; Koenig, J. L.: Raman Spectrum of Graphite. In: *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970), Nr. 3, S. 1126–1130
- [Ube] UBE INDUSTRIES,LTD: Tyranno Fiber®. Produktbroschüre
- [Ver84] Vernables, J. A.; Spiller, G. D. T.; Hanbücken, M.: Nucleation and growth of thin films. In: *Reports on Progress in Physics* 47 (1984), Nr. 4, S. 399–459
- [Wan93] Wang, Y.; Zhou, B.; Wang, Z.; Shi, C.: Analysis of Interfacial Coating Effect on Thermal Stress in Composites. In: *Journal of Materials Science and Technology* 9 (1993), S. 96–100
- [War92] Warren, R.: *Ceramic-Matrix Composites*. Glasgow : Springer Verlag, 1992. – ISBN 0-216-92682-3
- [Wei08] Weiß, R.: Carbon/Carbon and Their Industrial Applications. In: Krenkel, W. (Hrsg.): *Ceramic Matrix Composites. Fiber Reinforced Ceramics and their Applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 69–112. – ISBN 978-3-527-31361-7
- [Wöc15] Wöckel, L.; Ebert, T.; Mainzer, B.; Frieß, M.; Koch, D.; Roder, K.; Wett, D.; Nestler, D.; Wagner, G.; Spange, S.: Investigation of Different Phenolic Resins and their Behavior during Pyrolysis to Form SiC/C-Composites. In: *Materials Science Forum* 825–826 (2015), S. 240–248
- [Wut04] Wutz, M.: *Handbuch Vakuumtechnik*. 8. Aufl. Braunschweig : Vieweg, 2004. – ISBN 3-528-64884-8

- [Xia94] Xia, K.; Langdon, T. G.: Review. The toughening and strengthening of ceramic materials through discontinuous reinforcement. In: *Journal of materials science* 29 (1994), Nr. 20, S. 5219–5231
- [Xu10] Xu, Y.; Yan, X.-T.: *Chemical vapour deposition. An integrated engineering design for advanced materials*. London : Springer, 2010. – ISBN 978-1-84882-893-3
- [Yac99] Yacoubi, K.; Azzaro-Pantel, C.; Scheid, E.; Coudere, J.-P.: Analysis and modeling of low pressure CVD of silicon nitride from silane-ammonia mixture. I. Experimental study and determination of a gaseous phase mechanism. In: *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 8, S. 3009–3017
- [Yan09] Yang, F.; Kunz, D.; Krenkel, W.: Matrixharzkonzepte für die Herstellung von C/SiC-Verbundwerkstoffen. In: Krenkel, W. (Hrsg.): *Verbundwerkstoffe. 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*. Weinheim : Wiley-VCH, 2009, S. 305–311. – ISBN 978-3-527-32615-0
- [Zok01] Zok, F. W.; Levi, C. G.: Mechanical properties of porous-matrix ceramic composites. In: *Advanced Engineering Materials* 3 (2001), Nr. 1–2, S. 15–23
- [Zok06] Zok, F. W.: Developments in Oxide Fiber Composites. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006), Nr. 11, S. 3309–3324
- [Zol05] Zollfrank, C.; Sieber, H.: Microstructure Evolution and Reaction Mechanism of Biomorphous SiSiC Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), Nr. 1, S. 51–58