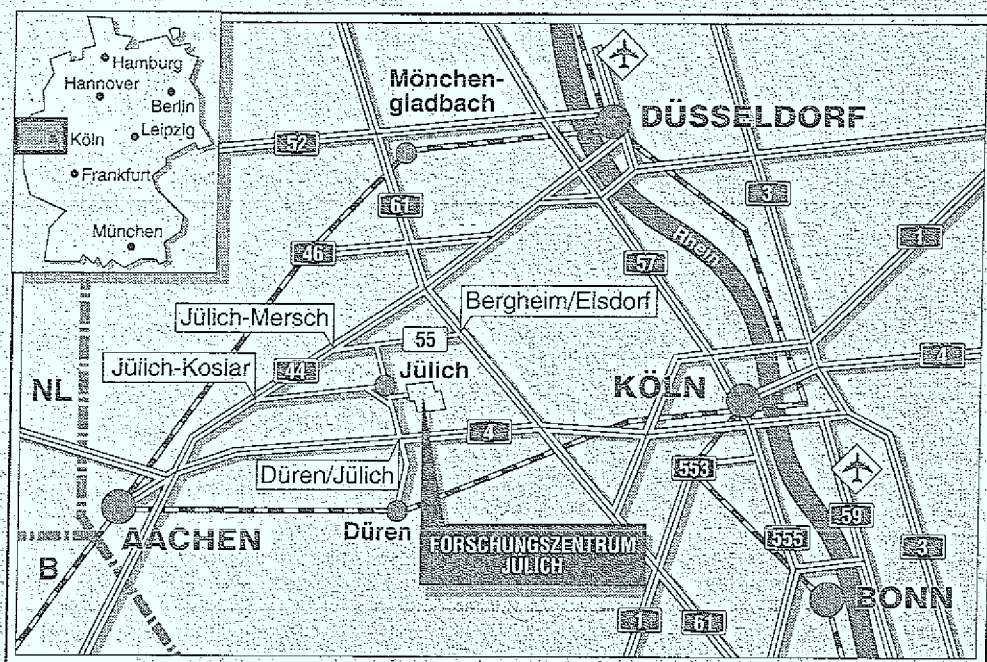


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Verfahren zur Herstellung von
kohlenstoffaserverstärkten
SiSiC/MoSi₂-Composits**

Behzad Sahabi



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2990

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-2990

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

The following information is provided for your reference:

1. The first section of the document contains a detailed description of the project objectives and scope.

2. The second section outlines the methodology used for data collection and analysis.

3. The third section presents the results of the study, including statistical data and graphical representations.

4. The fourth section discusses the implications of the findings and provides recommendations for future research.

5. The fifth section contains a conclusion summarizing the key points of the study.

6. The sixth section includes a list of references and a bibliography.

7. The seventh section provides a glossary of terms used throughout the document.

8. The eighth section contains a list of appendices and supplementary materials.

9. The ninth section includes a list of figures and tables.

10. The tenth section contains a list of footnotes and endnotes.

Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffaserverstärkten SiSiC/MoSi₂-Composits

Behzad Sahabi

1. Die Gesellschaft hat das Recht,
den Gesellschaften der gleichen Art
denen sie angeschlossen ist, zu helfen.

Die Gesellschaft hat das Recht,
den Gesellschaften der gleichen Art
denen sie angeschlossen ist, zu helfen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Die SiSiC/MoSi₂-Matrix	3
2.1 Literatur und Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis	3
2.2 Herstellung und Charakterisierung von SiSiC/MoSi ₂ -Composits	7
3 Kohlenstofffasern als Verstärkung keramischer Bauteile	12
3.1 Beschichtung der Kohlenstofffasern mit Siliziumcarbid	16
3.2 Durchführung der Faserfestigkeitsprüfung	24
4 Verfahrensbeschreibung zur Herstellung von Kohlenstofffaser- verstärkten SiSiC/MoSi₂-Verbundwerkstoffen	31
4.1 Herstellung und Charakterisierung der SiSiC/MoSi ₂ -Verbundwerkstoffen durch Einlagerung von Kohlenstoffgewebestrukturen	31
4.2 Herstellung und Charakterisierung von mit Kohlenstoffkurzfasern verstärkten SiSiC / MoSi ₂ -Verbundwerkstoffen	41
5 Herstellung und Entwicklung von Kohlenstoffkurzfaser- verstärkten SiSiC/MoSi₂ mit Hilfe der PIM-Technologie	54
6 Zusammenfassung	59
7 Literatur	61

Handwritten text at the top of the page.

Handwritten text in the upper middle section.

Handwritten text in the middle section.

Handwritten text in the middle section.

Handwritten text in the middle section.

Handwritten text in the middle section.

Handwritten text in the middle section.

Handwritten text in the middle section.

Handwritten text in the middle section.

Handwritten text in the middle section.

Handwritten text in the middle section.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Einführung und Verwendung keramischer Werkstoffe im Maschinenbau zählt zu den aktuellsten und wichtigsten Problemen der heutigen technischen Entwicklung. Keramische Stoffe eröffnen neue Wege in der Energietechnik und dürften in der Umwelttechnik eine bedeutende Rolle spielen. Wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit und ihrer Festigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen vermögen sie die Verwendung von metallischen Werkstoffen zu ergänzen, wo diese durch Temperatur- und Korrosionsbeschränkungen nicht mehr einsatzfähig sind.

Die keramischen Strukturwerkstoffe wurden aus diesem Grunde intensiv für die verschiedensten Anwendungszwecke in Verbindung mit einer kostengünstigen Herstellung erforscht. Zu den Optimierungskriterien zählen insbesondere thermische und chemische Stabilität sowie mechanische Festigkeit.

Die Methoden zur Eigenschaftsoptimierung beruhen vor allem auf einer definierten Gefügeausbildung in Verbindung mit Komponenten des Verbundwerkstoffes.

Eine bessere Anpassung der Verbundwerkstoffeigenschaften an ein spezifisches Beanspruchungsverhalten ist durch die Kombination von Materialien möglich, die unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen hergestellt und anschließend zu einem kompakten Werkstoff vereinigt werden. Eine denkbare Materialkombination, die eine Verbesserung der Verbundeigenschaften hervorruft, ist die Einlagerung von hochwarmfesten Fasern als Verstärkungskomponente in dem Verbundwerkstoff.

Voraussetzung für die Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen sind in erster Linie die Auswahl geeigneter Fasern. Um als Verstärkungskomponente wirken zu können, müssen diese bei hohen Temperaturen sowohl physikalisch als auch chemisch stabil sein. Ebenso muß eine Faserschädigung bei der Herstellung des Verbundes vermieden werden.

Zum Abbau von Reißenergie bei dynamischen Beanspruchung besitzt die Bindung zwischen Fasern und Matrix höchste Priorität. Gegebenenfalls muß zur Vermeidung von Phasengrenzreaktionen sowohl bei der Herstellung als auch bei der Anwendung eine Zwischenphase eingeführt werden. Diese kann durch die Beschichtung der Fasern realisiert werden.

Ein geeigneter Werkstoff für den Einsatz im Hochtemperaturbereich ist SiSiC. Weil dieses Material seine Festigkeitseigenschaften nahe der Siliziumschmelztemperatur bei

ca. 1420°C verliert, wird der Matrix Molybdändisilizid beigemischt. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Herstellung von mit MoSi_2 modifizierten SiSiC -Verbundwerkstoffen, die mit Kurz- bzw. Endloskohlenstoffasern verstärkt sind. Dieser Verbundwerkstoff muß als ganzes den Anwendungsbedingungen gerecht werden. Dies bedeutet vor allem Korrosionsbeständigkeit und mechanische Festigkeit bei höchsten Anwendungstemperaturen.

2 Die SiSiC/MoSi₂-Matrix

Siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid (SiSiC), ein Werkstoff mit einer ausgezeichneten Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, excellenter Temperaturwechselbeständigkeit, extrem hoher Härte und mechanischer Festigkeit hat in den vergangenen Jahren als keramisches Material in Gasturbinen, Wärmetauschern und Motoren zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Die chemische Stabilität der Siliziumbindephase gegen basische Medien /1/ einerseits, und die Schmelztemperatur des Siliziums (ca. 1420°C) andererseits begrenzt den Einsatz dieses Werkstoffes. Ersetzt man die Siliziumbindephase durch ein geeignetes höher schmelzendes Material, so kann diese Temperaturgrenze angehoben werden.

Molybdändisilizid ist ein bewährtes Hochtemperaturmaterial mit einer Schmelztemperatur von ca 2030°C. Durch die Ausbildung einer oxidischen Schutzschicht auf SiO₂-Basis zeigt dieses Material eine gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit bis maximal 1700°C.

Weiterhin weist dieses Material oberhalb einer spröde-duktilen Übergangstemperatur ($T > 900^\circ\text{C}$) eine hohe Duktilität auf /2/.

Aus den oben genannten Gründen ist ersichtlich, daß die Kombination aus den beiden Werkstoffen SiSiC und MoSi₂ zur Herstellung eines Verbundes trotz der erwarteten Festigkeitseinbußen bei Temperaturen von 400°C eine durchaus interessantes Composit zu sein.

2.1 Literatur und Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis

In den letzten Jahren haben sich verschiedene Forschungseinrichtungen mit der Herstellung und Eigenschaftstudien von SiSiC/MoSi₂-Composits beschäftigt. Im folgenden wird auf zwei Arbeiten näher eingegangen, die sich mit der Herstellung dieses Verbundwerkstoffes beschäftigen. Beide Arbeiten zeigen, daß der Verbund bei Temperaturen von über 1000°C bessere Festigkeit und eine deutliche Duktilitätssteigerung erreicht.

Zur Herstellung dieser Composites versuchte Wurss /3/ mittels Infiltration eines SiC-C-Gerüsts mit einer Si-Mo-Mischung zu erreichen. Das SiC-C-Gerüst wurde mittels unidirektionale Verdichtung aus 73 Gew.-% SiC der Korngröße 13 μm sowie 7 Gew.-% Graphit der Korngröße 3 μm hergestellt. Als Bindemittel diente ein Phenolformaldehydharz. Die Preßkraft betrug dabei 150 MPa. Die Grünlinge wurden mittels Auflagetränkung durch ein Si-Mo-Gemisch infiltriert. Die Infiltration erfolgte unter Vakuum und bei Temperaturen von maximal 1730°C. Der Autor versuchte, durch die Änderung der Ausgangsmischung den Molybdängehalt im Endkörper zu variieren. Wie aus Abbildung 2.1 hervorgeht, nimmt die Festigkeit des Verbundes mit steigendem MoSi₂-Anteil bei Raumtemperatur erwartungsgemäß ab.

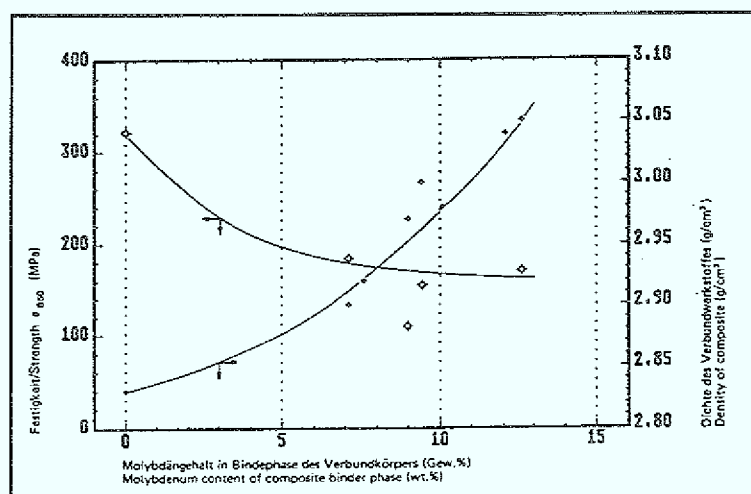


Abb. 2.1: Dichte und Festigkeit als Funktion des Molybdängehaltes im Verbundkörper

In einer weiteren Arbeit aus Japan benutzte Lim /4/ ein komplizierteres Verfahren, um das Verbundmaterial herzustellen. Dabei wird ein SiC-C-Grünkörper bei Temperaturen von ca. 1450°C mit Silizium infiltriert. Anschließend wird bei Temperaturen um 1000°C das überschüssige Silizium entfernt. In einem weiteren Verfahrensschritt wird das poröse Siliziumcarbidskelett bei Temperaturen von 2050°C mit geschmolzenen Molybdändisilizid infiltriert. Aufgrund der guten Benetzung des Siliziumcarbids durch das geschmolzene Molybdändisilizid (Abbildung 2.2) werden die Poren rasch ausgefüllt und so zu einem dichten Körper umgewandelt.

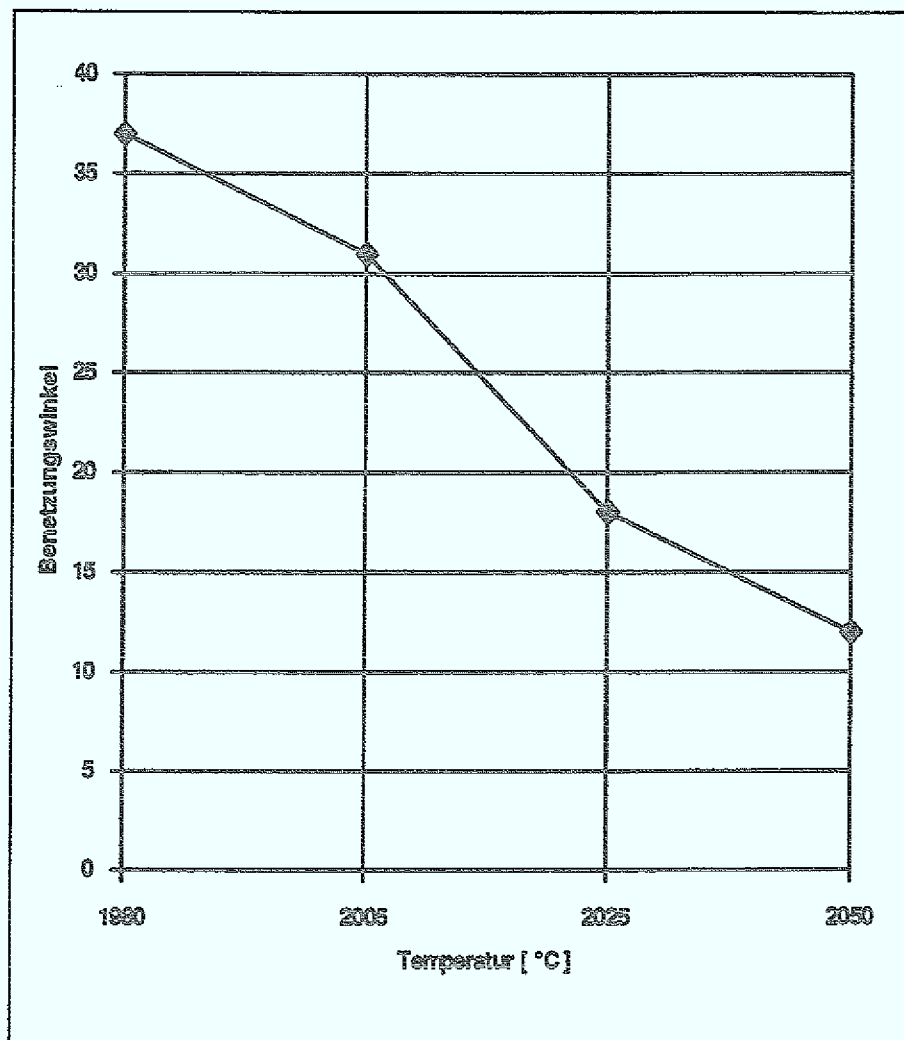


Abb. 2.2: Der Einfluß der Temperatur auf den Benetzungswinkel zwischen MoSi₂ und SiC

In seinen Untersuchungen geht der Autor davon aus, daß zwischen den SiC- und MoSi₂-Partikeln eine Schicht in den Größenordnung von 1 nm entsteht.

Die Interfacezone hat wahrscheinlich die chemische Zusammensetzung Mo₄Si₃C, die als Nowotny-Phase bezeichnet wird.

Bei der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes beschränkt sich der Autor auf ein Composit mit 17 Gew.-% MoSi₂.

Die 3-Punkt-Biegebruch-Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Autoren konnten zeigen, daß der Verbund RB-SiC/MoSi₂ eine Raumtemperaturfestigkeit von 410 MPa aufweist. Im Gegensatz dazu erreicht RB-SiC Werte von 520 MPa (Abbildung 2.3).

Wie aus der Abbildung 2.3. hervorgeht, zeigt RB-SiC bis 1100°C konstante Festigkeitswerte. Einen deutlichen Festigkeitsabfall kann man bei Temperaturen oberhalb 1200°C beobachten. Die Biegebruchfestigkeit sinkt bei Temperaturen von 1500°C auf 240 MPa.

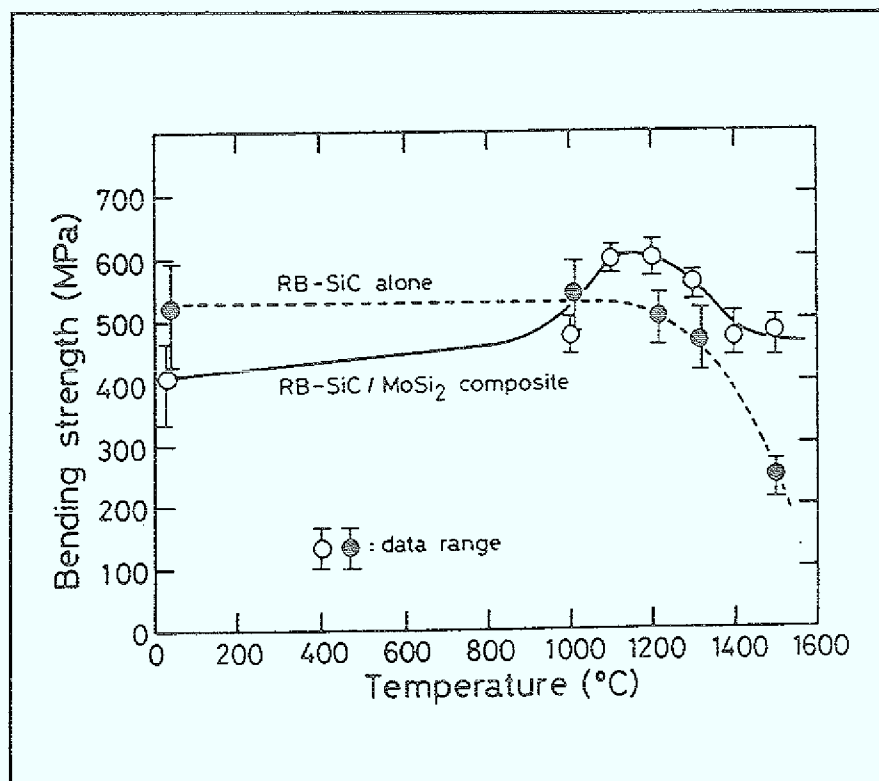


Abb. 2.3: 3-Punkt-Biegefestigkeit des RB-SiC und RB-SiC/MoSi₂-Composits in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der starke Festigkeitsabfall ist zum großen Teil auf die Erweichung der Siliziumbindephase bei den Schmelztemperatur des Siliziums zurückzuführen.

Im Gegensatz zu RB-SiC steigt die Bruchfestigkeit des RB-SiC/MoSi₂ Composites mit der Temperatur linear bis 900°C an und zeigt bei 1200°C ihre maximale Festigkeit von 590 MPa. Bei einem weiteren Temperaturanstieg sinkt die Festigkeit wieder ab und erreicht Werte von 450 MPa bei 1500°C. Dieses Verhalten des Verbundwerkstoffes wurde von verschiedenen Autoren gründlich untersucht.

In seiner Theorie geht Davidge /5/ davon aus, daß die thermische Spannung zwischen den SiC- und MoSi₂-Körner aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung

(MoSi_2 : $8,1 \cdot 10^{-6}$ bis $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, SiC : $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) bei höheren Temperaturen viel niedriger ist als bei Raumtemperatur (Abbildung 2.4). Darüber hinaus soll die Duktilität der MoSi_2 -Phase bei Temperaturen von über 1000°C die entscheidende Rolle spielen.

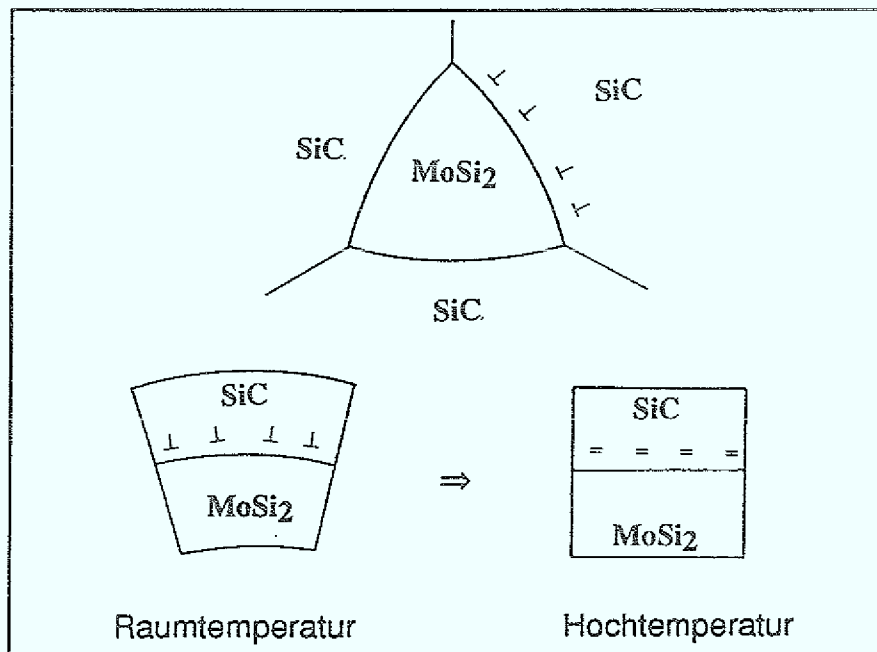


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des lokalen Spannungsabbaus in der Interfacezone zwischen den SiC - und MoSi_2 -Körnern.

2.2 Herstellung und Charakterisierung von $\text{SiSiC}/\text{MoSi}_2$ -Composits

Aufbauend auf frühere Arbeiten wurde die Herstellung eines $\text{SiSiC}/\text{MoSi}_2$ -Verbundwerkstoffes erarbeitet und untersucht. Die Körper wurden nach folgenden Verfahrensschema hergestellt (Abbildung 2.5).

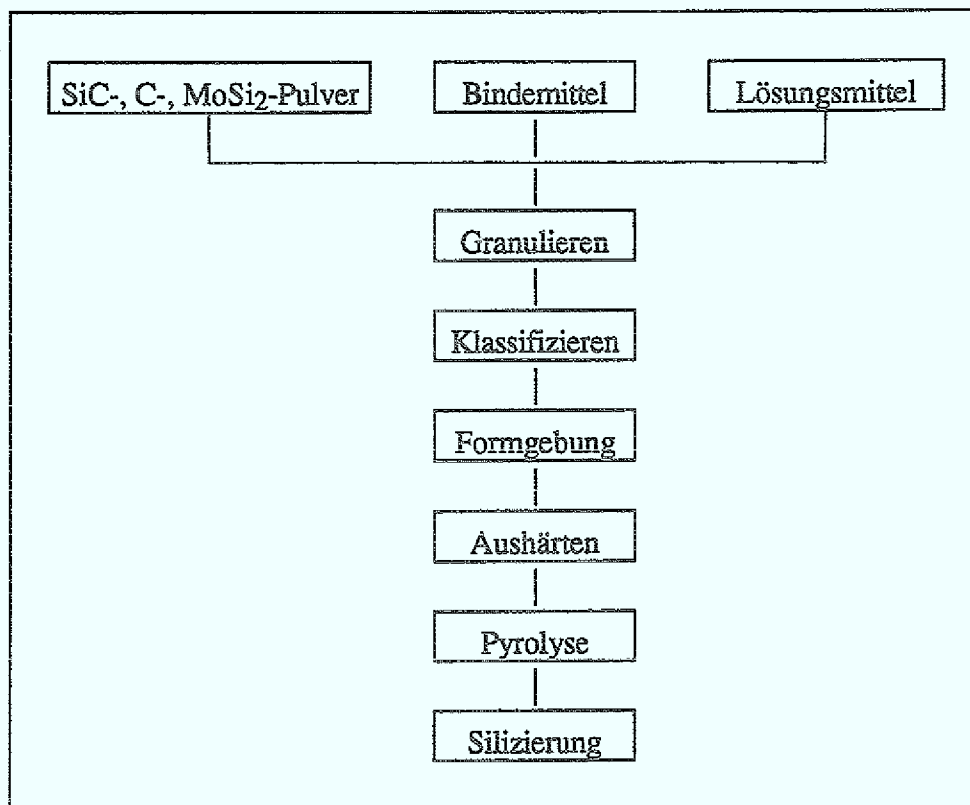


Abb.2.5: Verfahrensschema zur Herstellung von SiSiC/MoSi₂-Verbundwerkstoffen

Zur Herstellung des Verbundes wurden verschiedene α -SiC Kornfraktionen mit MoSi₂- und Graphitpulver in einer Ethanol/Phenolformaldehydharzlösung zu einem Schlicker verarbeitet. Nach einer 24-stündigen Homogenisierung wurde der Schlicker bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde die getrocknete Schlickermasse mittels einer Mörsermühle zerkleinert und durch Sieben in definierte Korngrößenfraktionen zerlegt. Das Pulver wurde durch unidirektionales Pressen in Formkörper der Abmessung 70 x 50 x 4 mm³ verarbeitet. Nach der mechanischen Formgebung wurden die Grünlinge einer Temperaturbehandlung unterzogen.

Die Vercrackung des Harzes erfolgt unter Argonatmosphäre bei Temperaturen bis 950°C. Die letzte Stufe der Fertigung des Verbundes, die Infiltration, geschah in einem Silizierofen unter Vakuum. Dabei werden die Grünlinge nach der Pastensilizierungsmethode /6/ mit elementarem Silizium bei Temperaturen von 1550°C infiltriert und zu einem porenfreien Körper verdichtet.

Das Gefüge eines so hergestellten Verbundes mit 20 Gew.-% MoSi_2 im Grünling zeigt neben Siliziumcarbid (grau) eine Molybdän-Silizium-Phase (helle), die inhomogen verteilt sind (Abbildung 2.6).

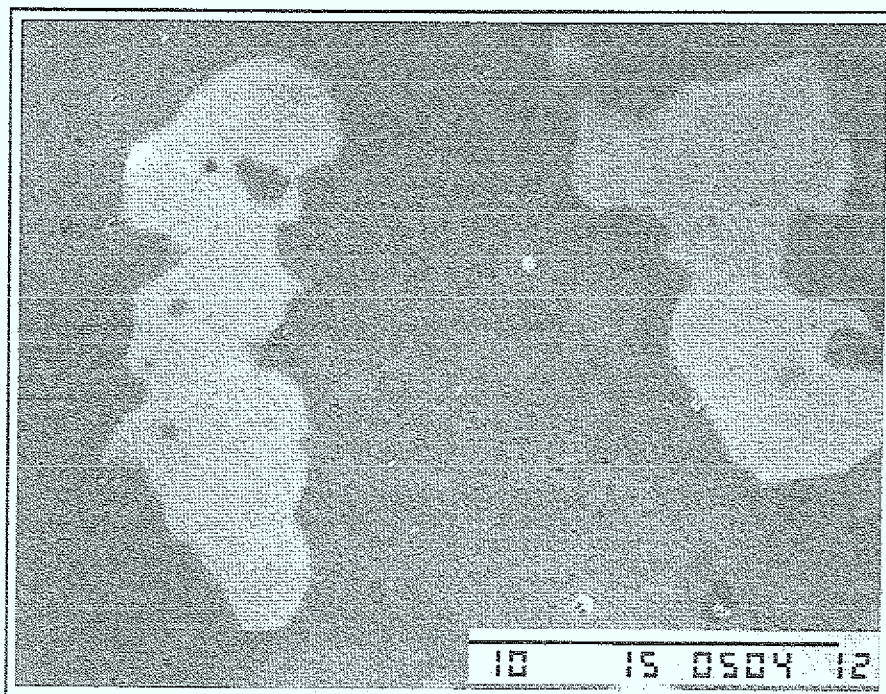


Abb. 2.6: Elektronenmikroskopische Gefügeaufnahme des Verbundwerkstoffes: Siliziumcarbidphase (grau), Molybdän-Silizium-Phase (hell).

Die Röntgenbeugungsanalyse des Verbundes ergab, daß die hellen Phasen aus 56,84 At.-% Silizium und 43,16 At.-% Molybdän bestehen.

Die Dichte des Verbundes beträgt $3,43 \text{ g/cm}^3$ bei einer theoretischen Dichte von $3,57 \text{ g/cm}^3$.

Um die Funktionalität der Matrix im Hinblick auf die in der Literatur vorgegebenen Werte zu vergleichen, wurden Biegebruchversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Einbringen der MoSi_2 -Phase in den Verbundwerkstoff führte im Gegensatz zu einem SiSiC -Verbundwerkstoff zu einer Absenkung der Raumtemperaturfestigkeit (Abbildung 2.7).

Die Untersuchung der Bruchfläche des Verbundes führte zu dem Ergebnis, daß der Bruch entlang der Mo-Si-Phasengrenze verläuft, was auf erhöhte Zugspannung und

geringe Bindungskräfte zwischen beiden Phasen zurückzuführen ist.

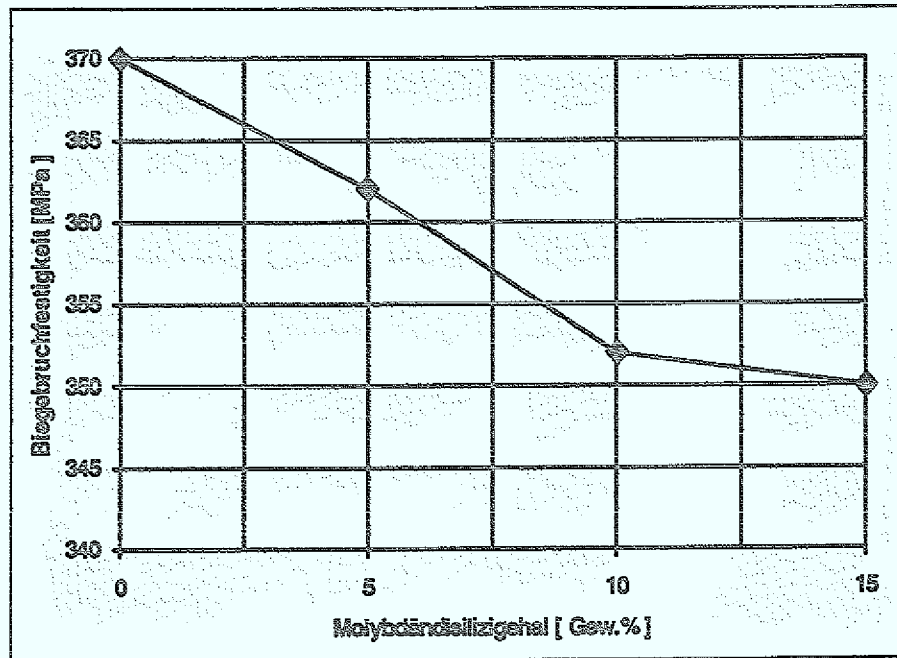


Abb. 2.7: Festigkeit des Verbundkörpers als Funktion des MoSi₂-Gehaltes im Verbundkörper

Bei der Bestimmung der Materialeigenschaften des Verbundes wurde unter anderem der Elastizitäts- bzw. Torsionsmodul in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Elastizität des Verbundes im gesamten Meßbereich bis 1400°C in der Größenordnung konstant geblieben ist (Abbildung 2.8).

Der maximale Elastizitätsmodul lag bei 510 KN/mm² und der maximale Torsionsmodul bei 310 KN/mm².

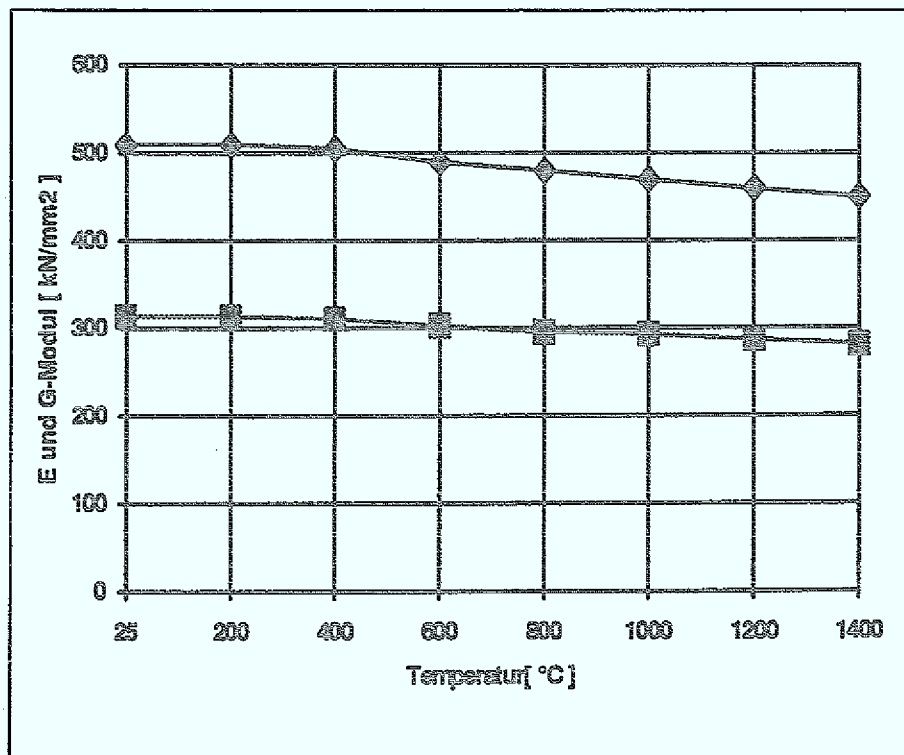


Abb. 2.8: Temperaturabhängigkeit des E-bzw. G-Moduls des Verbundes SiC/MoSi₂ ($\nu = 0,19$)

Um das Spröbruchverhalten und den Festigkeitsabfall dieser Composites unterhalb 1000°C zu verbessern, werden Fasern in verschiedener Form eingelagert.

Als Verstärkungsfasern für diesen Verbund eignen sich wegen ihrer hohen Festigkeit und Temperaturbeständigkeit Kohlenstofffasern.

3 Kohlenfasern als Verstärkung keramischer Bauteile

Das Ziel bei der Herstellung eines Verbundwerkstoffes ist, möglichst nur die positiven Eigenschaften der beiden Komponenten, Faser und Matrix, in einem neuen Material zu summieren. In der Regel werden durch den Einbau von Verstärkungsfasern die unzureichenden mechanischen Eigenschaften der Matrix verbessert.

Der durch den Fasereinbau erreichte Verstärkungseffekt ist abhängig von:

1. der mechanischen Eigenschaften von Faser und Matrix
2. der geometrischen Anordnung
3. der mechanischen und chemischen Verträglichkeit von Faser und Matrix

Zur Verstärkung von Verbundwerkstoffen können die Faserlagen uni-/bi- oder multidirektional eingebracht werden /7/.

Bei den hier behandelten Verbundwerkstoffen mit Kohlenstofffasern als Verstärkung und $\text{SiSiC}/\text{MoSi}_2$ als Matrix handelt es sich um die Kombination einer Faser im Verbund mit einer Matrix mit höherem E-Modul. Bei dieser Faser-Matrix-Kombination handelt es sich um einen sogenannten inversen Verbundkörper, bei dem bis zu einem kritischen Faservolumenanteil die Festigkeit der Matrix durch die Faserverstärkung erniedrigt wird. Mit Erhöhung des Fasergehaltes über die kritische Grenze steigt die Festigkeit des Verbundkörpers an. In diesem Fall ist die Bruchdehnung des Verbundes größer als die der Matrix und der Verbundkörper verhält sich wie ein duktiler Werkstoff /8/.

Da aber die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffasern abhängig von der Glühtemperatur sind (Abbildung 3.1), kann mit einer weiteren Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften des Verbundes gerechnet werden, indem Fasern mit hohem E-Modul gewählt und eingelagert werden. Wie aus dem Diagramm der Abbildung 3.1 zu erkennen ist, steigt der E-Modul zwischen 1200 und 2500°C nahezu linear an, während die Zugfestigkeit zwischen 1400 und 1600°C ein Maximum durchläuft /9/.

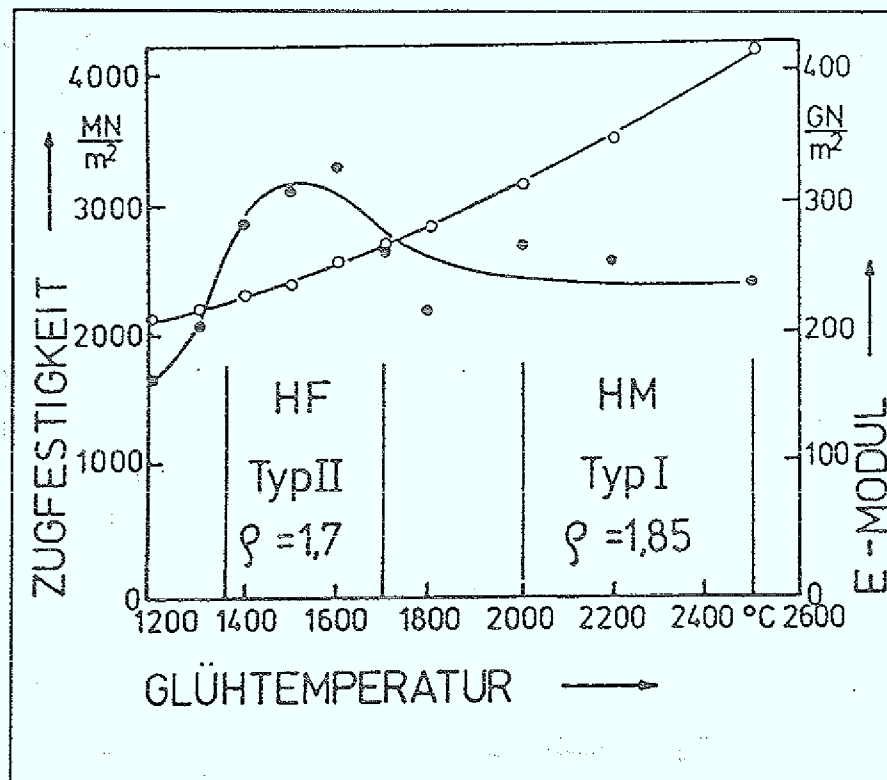


Abb. 3.1: Verlauf der Zugfestigkeit und des E-Moduls von Kohlenstofffasern in Abhängigkeit von der Glühtemperatur [7].

In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Eigenschaften von verschiedenen Verstärkungskomponenten in der Keramik zusammengefasst.

Fasertyp	Zugfestigkeit GPa	Bruchdehnung %	E-Modul GPa	Dichte g/cm ³	Max Einsatz- temperatur °C
C-Faser	5,6	1,8	300	1,8	2500
SiC-Nicalon	2,0	0,7 - 01,0	200 - 300	2,6	1000 - 1200
SiC-Tyranno	3,0	1,5	200	2,3	1000 - 1200
SiC/Si ₃ N ₄	1,8	0,9	220	2,4	1200 - 1400
Al ₂ O ₃ FP	1,4 - 12,0	0,4 - 0,5	380	3,9	1200 - 1400
Al ₂ O ₃ Nextel	1,7 - 2,0	1,1 - 1,3	150	2,7	1200 - 1400
Al ₂ O ₃ Sumitomo	1,8 - 2,0	0,7 - 1,0	210 - 250	3,2	1250

Tabelle 3.1: Mechanische und physikalische Eigenschaften von verschiedenen keramischen Fasern

Ein wichtiger Aspekt für den Einsatz als Verstärkungskomponente im Verbund ist, daß die Kohlenstofffasern auf PAN- und Pechbasis ihre hohe Festigkeit unter nichtoxidierenden Atmosphäre bis über 2500°C beibehalten. Sie unterscheiden sich von allen anderen Fasern durch eine ausgeprägte Anisotropie bei thermischer Ausdehnung. Diese Fasern sind als Garne und verschiedene Gewebe erhältlich. Die Kohlenstofffasern wurden als Kurzfasern bzw. als Gewebe in die Matrix eingelagert.

Bei diesem im folgenden näher beschriebenen Verfahren, bei dem das Silizium in flüssiger Form von Außen zugeführt wird, ist die chemische Stabilität der Fasern bei der Silizierung von entscheidender Bedeutung. Die Kohlenstofffasern werden sehr rasch von fluidem Silizium angegriffen und zerstört. Dabei wachsen die Filamente der Faserstränge nach der Silizierung zu einer Einheit bestehend aus β -SiC-Kristallen, bei denen die Fasereigenschaften vollkommen verschwunden sind, zusammen (Abbildung 3.2).

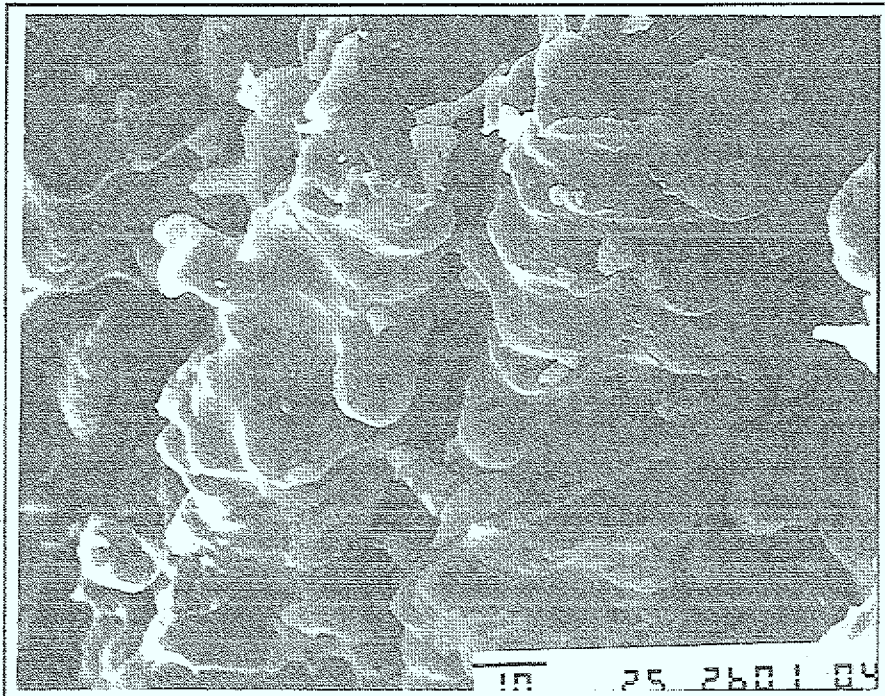


Abb. 3.2: Kohlenstofffaserstrang nach der Reaktion mit flüssigem Silizium (Silizierungstemperatur 1470°C).

Aufgrund experimenteller Ergebnisse wurde festgestellt, daß auch Infiltrationstemperaturen von 1450°C zur vollständigen Umsetzung der Filamente zu SiC führten und somit die Zerstörung der Fasern bewirkten. Dabei entstehen Spannungsriße

in Längsrichtung (Abbildung 3.3).

Um die Fasereigenschaften des Verbundkörpers nach der Silizierung zu erhalten, müssen die Fasern vorbehandelt werden. Prinzipiell sind zwei verfahrenstechnische Möglichkeiten denkbar, um Fasern zu beschichten. Während die Beschichtung aus der flüssigen Phase wenig zeitaufwendig und kostengünstig ist, kann oftmals keine geschlossene, gleichmäßige Schicht erzielt werden. Es kommt öfters zu einer Brückenbildung sowie einem Zusammenwachsen der Fasern. Hingegen wird die Gasphasenabscheidung allen obigen Anforderungen in ausreichenden Maße gerecht, erfordert aber einen höheren apparativen Aufwand, ist zeitintensiver und die Betriebskosten liegen im Vergleich zur Flüssigphasenabscheidung bedeutend höher. Bei der Gasphasenabscheidung muß zwischen den chemischen (chemical vapor deposition = CVD) und physikalischen (physical vapor deposition = PVD) Verfahrensweisen unterschieden werden. Im Gegensatz zu den PVD-Verfahren entsteht die Schicht bei der CVD-Abscheidung mit Hilfe einer chemischen Reaktion der Reaktanten auf der Substratoberfläche oder in der Gasphase /10/.

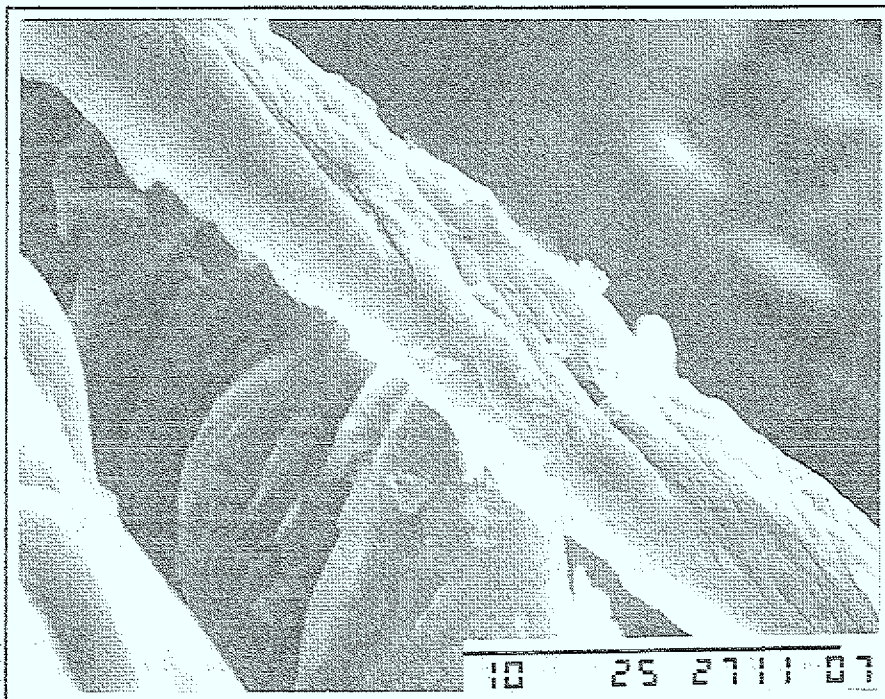


Abb. 3.3: Umsetzung von einzelnen Kohlenstofffilamenten mit flüssigem Silizium bei 1470°C.

Abweichend von den oben beschriebenen Verfahren zur Beschichtung von Kohlenstofffasern wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Art der Beschichtung

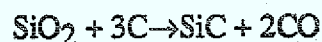
entwickelt und untersucht, die als eine durchaus konkurrenzfähige Methode bezeichnet werden kann. Bei diesem Verfahren wird sich die Bildung von β -SiC aus SiO_2 und Kohlenstoff als Substrat zunutze gemacht und erzeugt bei wesentlich niedrigeren Temperaturen eine relativ homogene Schicht, die eine Schichtdicke in der Größenordnung von 300 nm aufweist. Im nächsten Kapitel wird das Verfahren genauer beschrieben und über die Schicht- und Fasereigenschaften berichtet.

3.1 Beschichtung der Kohlenstofffasern mit Siliziumcarbid

Vor ca. 100 Jahren gelang Acheson die technische Herstellung von Siliziumcarbid nach einem primitiv erscheinenden Verfahren. Dabei wurde als Rohstoff SiO_2 in Form von Quarzand mit Kohlenstoff, gewonnen aus Petrol, Pech-bzw. Teerkoks, homogenisiert und bei Temperaturen von über 2000°C zur Reaktion gebracht. Dies diente als Leitfaden zur weiteren Untersuchungen zur Beschichtung von Kohlenstofffasern.

Die Synthesereaktion $\text{SiO}_2 + \text{C}$ wurde von verschiedenen Autoren gründlich untersucht. Die Untersuchungen sollten Auskunft darüber geben, ab wann, von tiefen Temperaturen herkommend, eine Reaktion zwischen SiO_2 und C festzustellen ist. Dabei wurde das Einsetzen von irgendwelchen Reaktionen im allgemeinen bei 1300 bis 1400°C angenommen.

Nach Brunner liegt der Beginn der Reaktion



bei 1470°C . Dabei spielt die Art der Atmosphäre eine entscheidendere Rolle als die Temperatur und Korngröße der Reaktionspartner. So konnte in Ar-Atmosphäre bei 1250°C eine Umsetzung zu SiC beobachtet werden.

Die eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß mit einem merklichen Anzeichen einer Reaktion schon bei Temperaturen von 880°C zurechnen ist (Abbildung 3.4). Auf dem Diagramm der Abbildung 3.4 ist der Druck über die Zeit eingetragen. Dabei ist die Entstehung von Kohlenmonoxid und den damit verbundene Druckanstieg im Reaktionsraum ein Indiz für den Beginn der Reaktion zwischen den Reaktionspartnern.

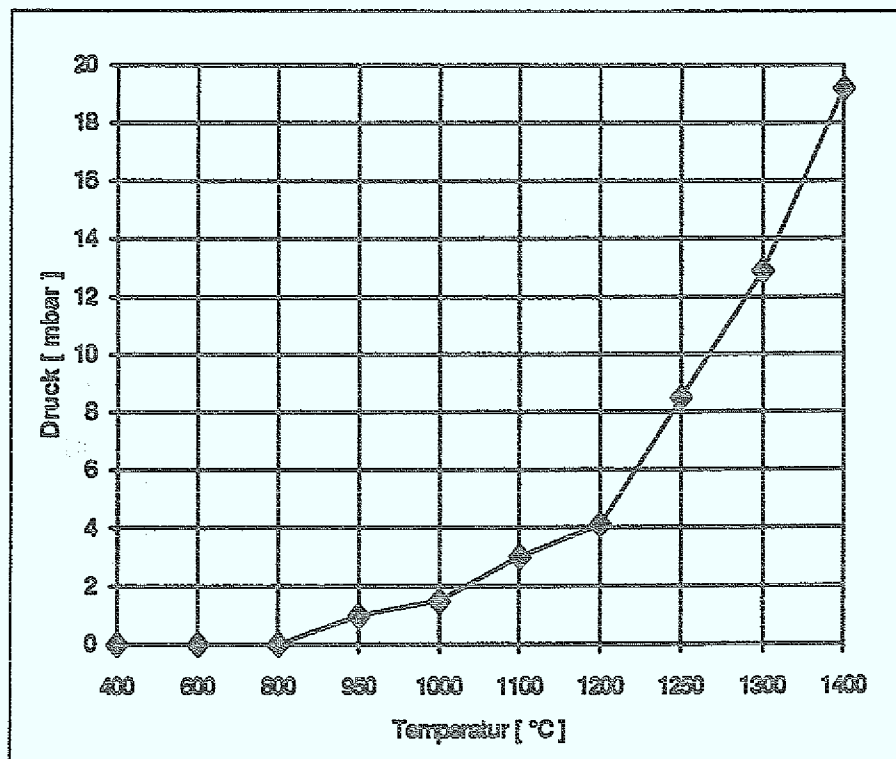


Abb. 3.4 : Druckanstieg durch die Reaktion von SiO_2 mit Kohlenstofffasern

Voraussetzung für den Beginn der Reaktion bei diesen Temperaturbereichen ist, daß die Reaktion unter Vakuum abläuft und eine möglichst innige Verbindung der SiC-bildenden Komponenten vorliegt. Durch die Abfuhr des entstandenen Kohlenmonoxids aus dem Reaktor wird die Entstehung von Siliziummonoxid gefördert und dies verursacht den weiteren Fortgang der Reaktion zur Bildung der ersten Siliziumcarbidschicht auf den Fasern.

Nachdem sich durch die Einwirkung von $\text{SiO}_{(g)}$ die Kohlenstofffasern mit SiC überzogen haben, wird das Fortschreiten der SiC-Bildung durch die Diffusion des Kohlenstoffs durch die SiC-Hülle bestimmt. Diese Schlußfolgerungen wurden experimentell nachgeprüft. Dabei wurden bei Temperaturen von 1100°C, 1300°C und 1400°C drei Versuchsreihen bis zu einer Reaktionszeit von 300 Minuten durchgeführt. Bei diesen Versuchsreihe wurde die zeitliche Änderung des Druckes im Reaktionsraum ermittelt (Abbildung 3.5).

Der Verlauf der Kurvenschar in dem Diagramm der Abbildung 3.5 weist auf einen parabolischen Ablauf des Vorganges hin, was auf ein durch Diffusion bestimmten

Mechanismus schließen lässt.

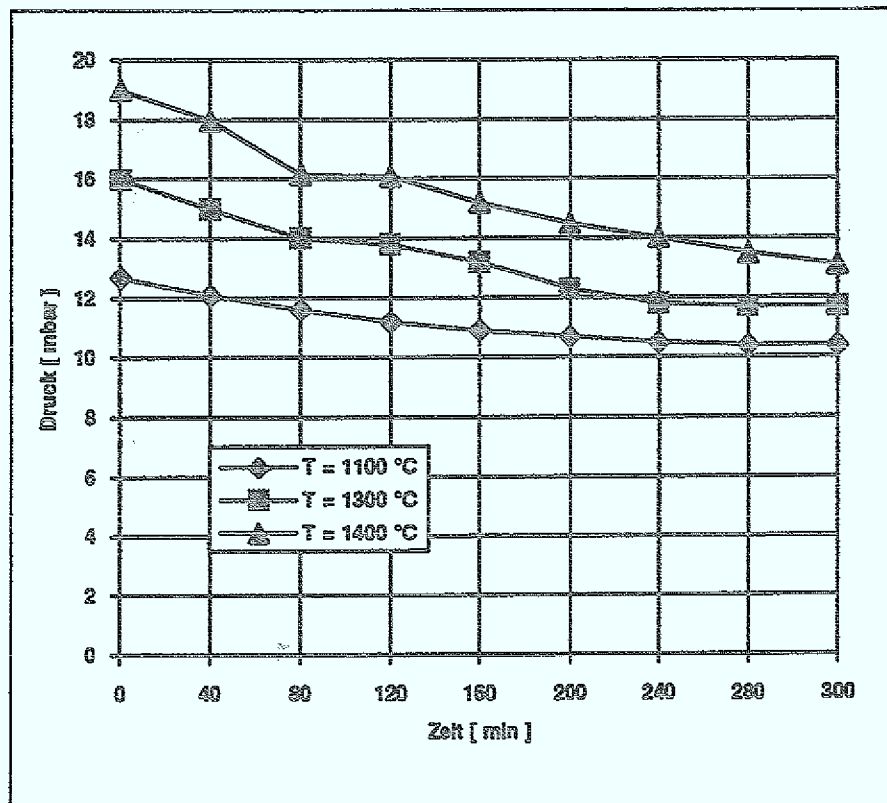


Abb. 3.5: Druckänderung durch die Reaktion von Kohlenstoffasern mit SiO_2

Bei den Beschichtungsversuchen mit Siliziumdioxid als Siliziumspenderphase wurde das SiO_2 zum ersten als ultrafeiner Quarzsand und zum zweiten aus der Hydrolyse der Kieselsäureester auf den Kohlenstoffasern zur Verfügung gestellt.

Die Reaktion von Kohlenstoffasern mit Quarzsand führte zu einer Beschichtung der Fasern. Die Oberfläche der so beschichteten Kohlenstoffasern wies überall ungleichmäßig verteilte Längsrisse auf (Abbildung 3.6). Die Haltezeit bei Maximaltemperatur von 1300°C betrug 100 Minuten unter Vakuum.

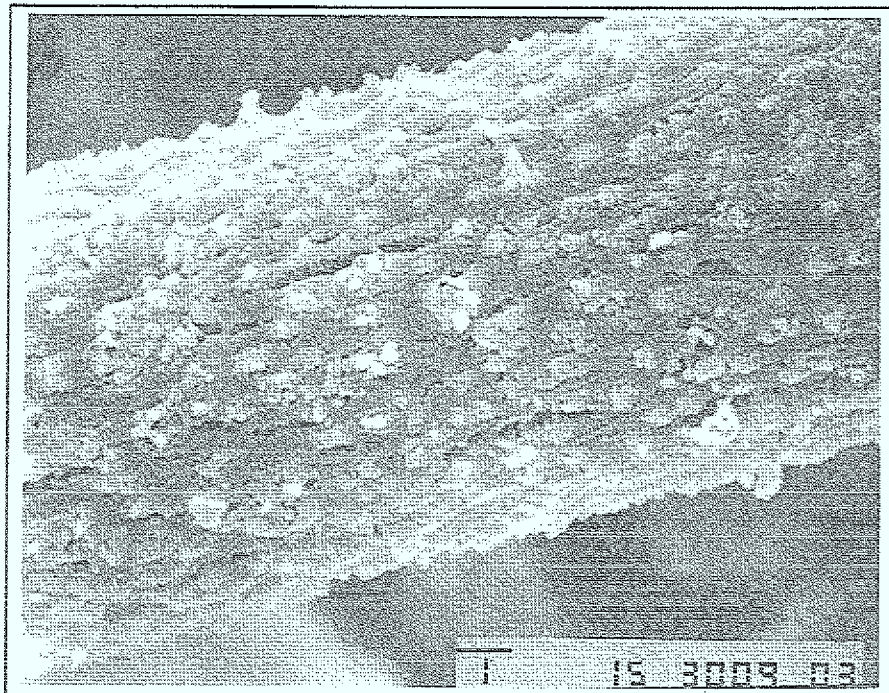


Abb. 3.6: Beschichtete Kohlenstofffaser mit einer aus Quarzsand gebildeten SiC-Schicht

Das äquimolare Zumischen von ultrafeinem Silizium zum Quarzsand brachte bei den gleichen Bedingungen wie oben keine bessere Oberflächenbeschaffenheit. Vereinzelt konnten Anhäufungen von SiC-Nadelkristalle auf den Kohlenstofffasern beobachtet werden (Abbildung 3.7).

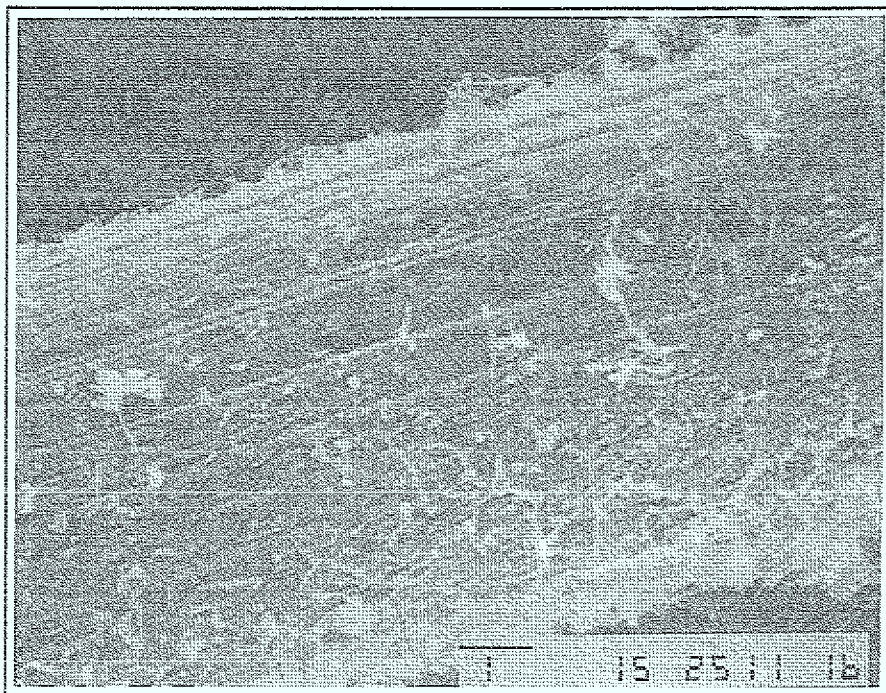
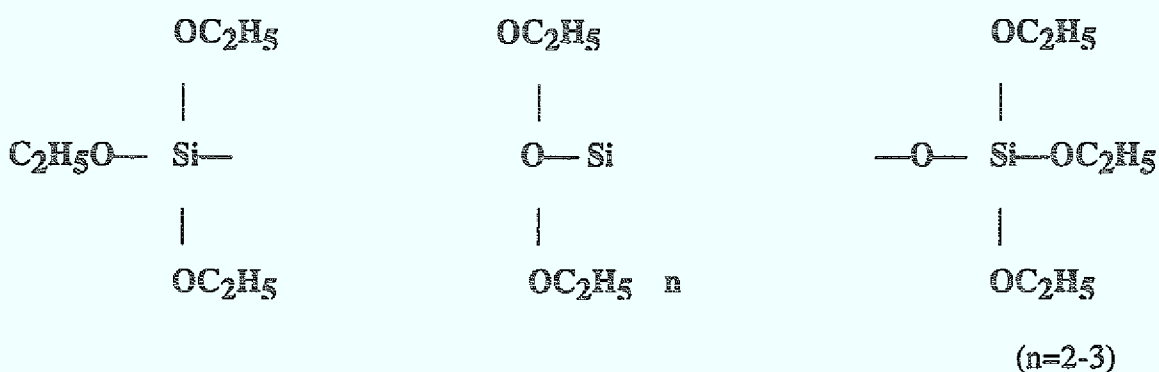
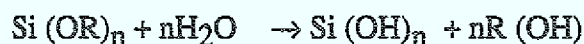


Abb. 3.7: Entstehung von Nadelkristallen auf der Kohlenstoffasern
bei der Reaktion mit einem SiO_2/Si -Gemisch

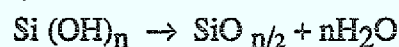
Die Erzeugung einer SiC-Schicht auf den C-Fasern mit Hilfe der Kieselsäureester geschah in mehreren Schritten. Der hier verwendete Kieselsäureester Dynasil 40 (Markenname der Firma Hüls-AG), mit der chemischen Formel /11/



ist ein Ethylester bestehend aus verschiedenen Polykieselsäuren. Dabei entsteht durch Zugabe von Wasser ein bindungsfähiges Kieselsäureester-Hydrosilat.



Si (OH)_n wird durch eine Dehydratation zu Siliziumdioxid umgewandelt.



Diese durch die oben beschriebene chemische Umsetzung entstandenes Siliziumdioxid zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus :

- hohe Reinheit
- hohe molekulare Homogenität bei Verbundwerkstoffen
- hohe Reaktivität und große freier Oberfläche
- Partikel in der Größenordnung 2-3 nm

Die C-Fasern werden durch das Eintauchen in den Kieselsäureester aufgrund der guten Benetzbarkeit der C-Fasern mit einem gleichmäßig dünnen Film überzogen. Die Hydrolyse wurde bei 150-180°C im Trockenschrank unter Wasserdampf-atmosphäre durchgeführt. In Bezug auf die Gewichtszunahme hat sich eine Haltezeit von 2 Stunden als optimal erwiesen. Bei einer weiteren Wärmebehandlung unter Vakuum und bei Temperatur von ca. 1300°C entsteht erwartungsgemäß eine sich genau an die Struktur der Kohlenstofffaser angepaßte SiC-Schicht (Abbildung 3.8).

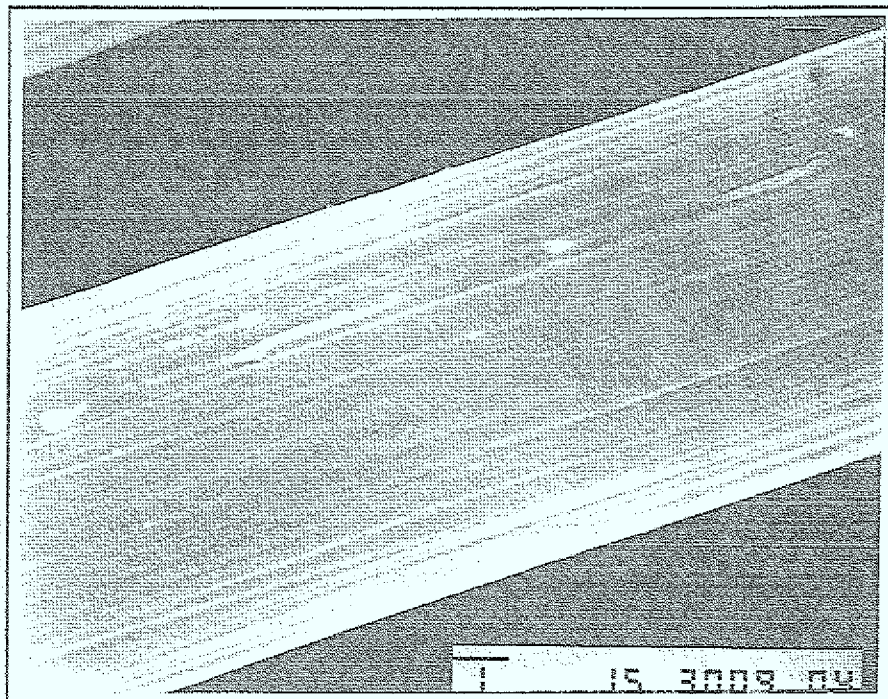


Abb.3.8: Durch Kieselsäureester beschichtete Kohlenstofffaser

Aufgrund der Dicke der Schicht (50 nm) (Abb.3.9) war die Identifizierung und Messung des Schichtmaterials und- dicke erschwert. Zur Charakterisierung der Schicht wurden die

beschichteten Fasern einer Röntgenbeugungsanalyse unterzogen. Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurden nicht beschichtete Kohlenstofffasern ebenfalls mit Hilfe dieser Analysenmethode untersucht. Die Untersuchungen wurden im Zentralinstitut für Chemische Analyse des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Wie aus Abbildung 3.9 hervorgeht, hat sich SiC auf der Faseroberfläche gebildet, was der Peak bei $2\theta = 42^\circ$ beweist.

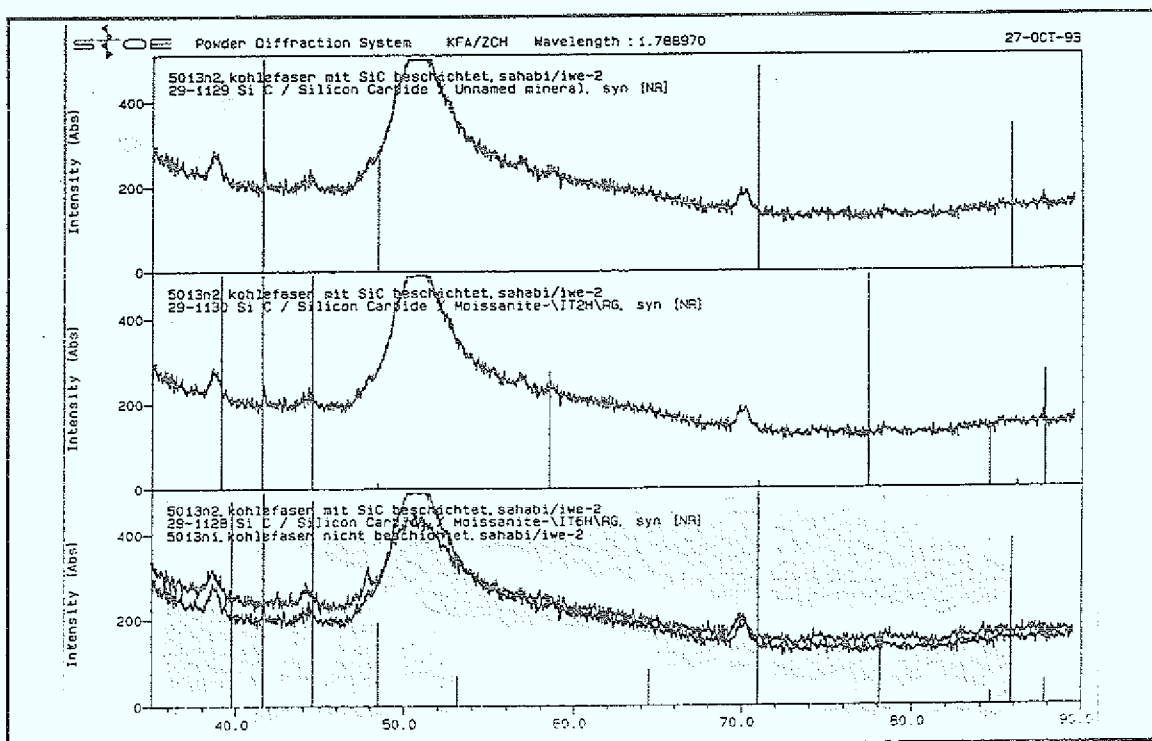


Abb.3.9: Röntgendiffraktogramme von beschichteten und unbeschichteten Kohlenstofffasern

Zur Feststellung der erzeugten Schichtdicke auf der Faseroberfläche wurden diese unter Luft oxidiert. Die Oxidationstemperatur erreichte einen Maximalwert von 750°C . Die Haltezeit bei Höchsttemperatur betrug 2 Stunden. Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß sich eine ca. 300 nm dicke SiC-Schicht gebildet hat (Abbildung 3.10).

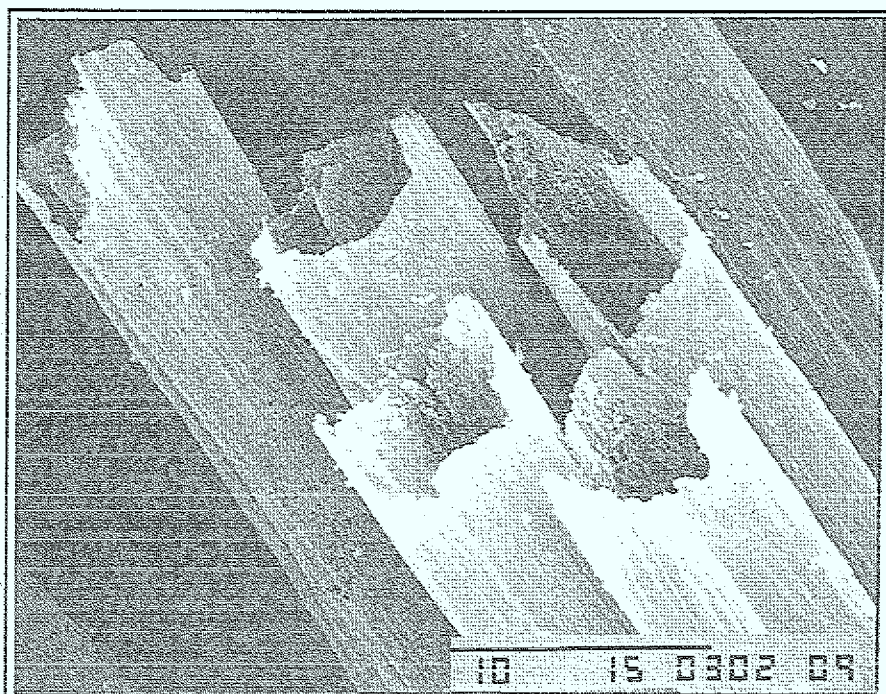


Abb. 3.10: SiC-Kapillare entstanden durch Ausbrennen der SiC-beschichteten C-Fasern

Weiterhin ist aus der Abbildung 3.10 zu entnehmen, daß die Kohlenstofffasern nicht nur oberflächlich beschichtet wurden, sondern die SiC-Schicht aufgrund von Kapillaritäts- und Diffusionseffekte in dem Substrat verwurzelt ist. Diese Übergangszone weist eine Dicke von ca. 50 nm auf.

Nachdem durch diese Art der Beschichtung eine homogene SiC-Schicht auf der Kohlenstofffaseroberfläche aufgebracht wurde, mußte die Dicke der Schicht im Hinblick auf eine wirksame Diffusionsbarriere gegen den fluiden Siliziumangriff und Faserfestigkeit weiter optimiert werden.

3.2 Durchführung der Faserfestigkeitsprüfung

Um den Einfluß der Beschichtung auf die Festigkeit der Kohlenstofffasern zu untersuchen, wurden Zugversuche sowohl an beschichteten als auch an unbeschichteten Fasern durchgeführt. Die Faserbündel wurden in Messingrahmen eingeklebt, in eine Zugprüfmaschine gespannt und zerrissen. Dabei wurde der Einfluß der Beschichtungstemperatur und die Art der Beschichtung auf die Festigkeit der C-Fasern bezogen auf unbeschichtete C-Fasern untersucht. In Abbildung 3.11 sind REM-Aufnahmen unterschiedlich beschichteter C-Fasern zu sehen.

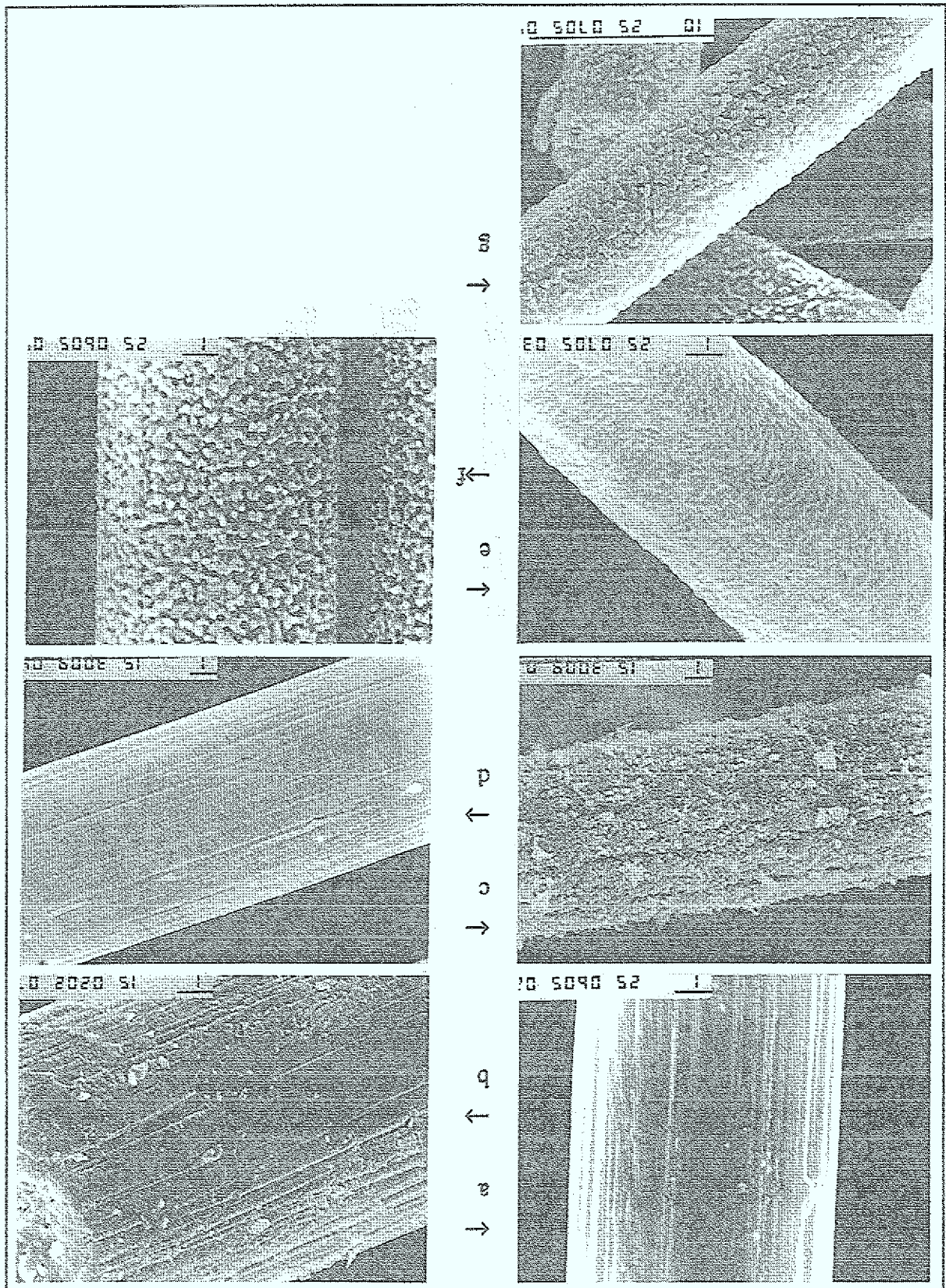
Im folgenden wird anhand einiger Untersuchungen gezeigt, wie durch die Beschichtungsart die Faserfestigkeit beeinflusst wird. Bei diesen Untersuchungen sind die Faserfestigkeiten der beschichteten Fasern bezogen auf die Faserfestigkeit im gelieferten Zustand in dimensionsloser Darstellung in den Diagrammen der Abbildung 3.12 - 3.14 dokumentiert. Die Abbildung 3.11a zeigt eine Kohlenstofffaser im gelieferten Zustand. Nach Angaben des Herstellers erreichen diese C-Fasern eine Zugfestigkeit von 3,2 GPa. Die entschlichteten Fasern zeigen einen geringen Festigkeitsabfall. Die Entschlichtung ist bei einer Temperatur von 550 °C mit einer Haltezeit von 10 Minuten in stehender Luft durchgeführt worden (Abbildung 3.11b).

Die Kohlenstofffasern, die mit Quarzsand und bei einer Temperatur von 1400 °C beschichtet wurden (Abbildung 3.11c), zeigen einen deutlichen Festigkeitsabfall. Der Grund für diese Festigkeitseinbuße konnte nach genauen Untersuchungen der Topographie der Faser geklärt werden. Die Untersuchung der Schicht nach dem Ausbrennen der Kohlenstoffseele machte deutlich, daß die entstandene Risse sich nicht nur oberflächlich gebildet hatten, sondern teilweise bis zur Kohlenstoffseele reichen.

Bei den mit Kieselsäureester behandelten Fasern konnte eindeutig festgestellt werden, daß die Faserfestigkeit mit steigender Beschichtungstemperatur abnahm.

Ein weiterer Aspekt, der sich negativ auf die Faserfestigkeit auswirkte, war die Haltezeit bei der Beschichtungstemperatur.

Abb. 3.11: REM-Aufnahmen unterschiedlich beschichteter C-Fasern



Dabei wachsen die Kristalle senkrecht zur Faseroberfläche. Nach dem Ausbrennen der Kohlenstoffseele zeigte sich, daß zwischen den einzelnen Kristallen keine ausreichende Bindung herrschte. Bei geringsten mechanischen Belastungen, z.B. Erschütterung, wurde die Schicht zerstört (Abbildung 3.11f). Dieses Phänomen konnte bei den Fasern, die 5 Stunden bei einer Temperatur von 1400°C behandelt wurden, beobachtet werden (Abbildung 3.11g).

Im Gegensatz zu den Fasern, die bei 1600 °C behandelt waren, sind bei den Fasern mit längeren Haltezeit und tieferen Temperaturen die SiC-Körner auf einem dichten und stabilen SiC-Untergrund gewachsen. Die Zugversuche haben gezeigt, daß mit höherer Behandlungstemperatur in beiden Verfahrenswegen (Quarzsand und Kieselsäureester) die Faserfestigkeit sinkt (Abbildung 3.12 - 3.14). Die Ursache für den Festigkeitsabfall konnte zusätzlich zu den Fehlstellen auch mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien erklärt werden.

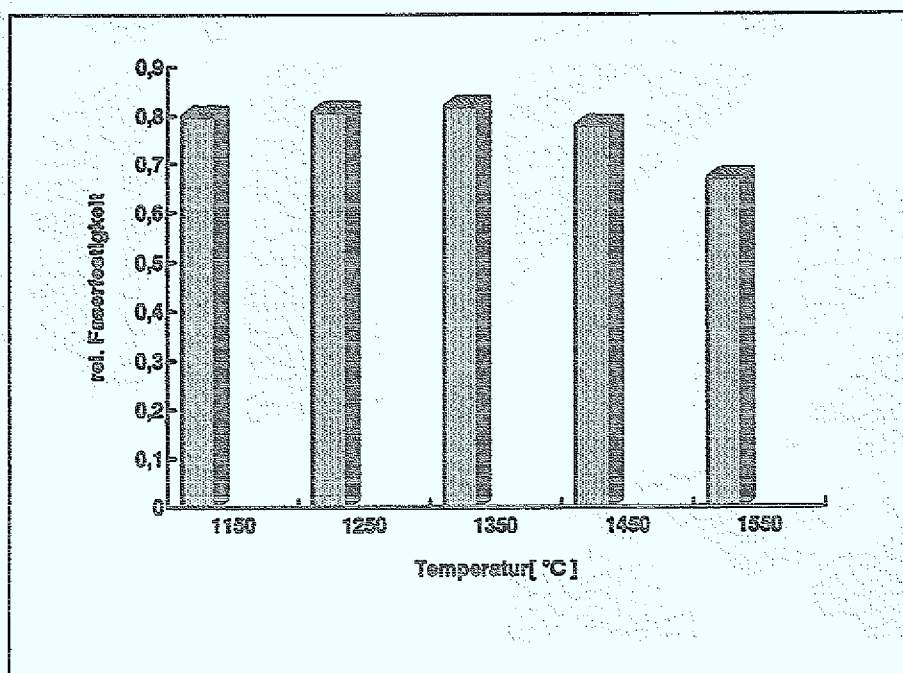


Abb. 3.12: Einfluß der Temperatur auf die Faserfestigkeit, Haltezeit; 2 Stunden, Beschichtung mit Hilfe der Kieselsäureester

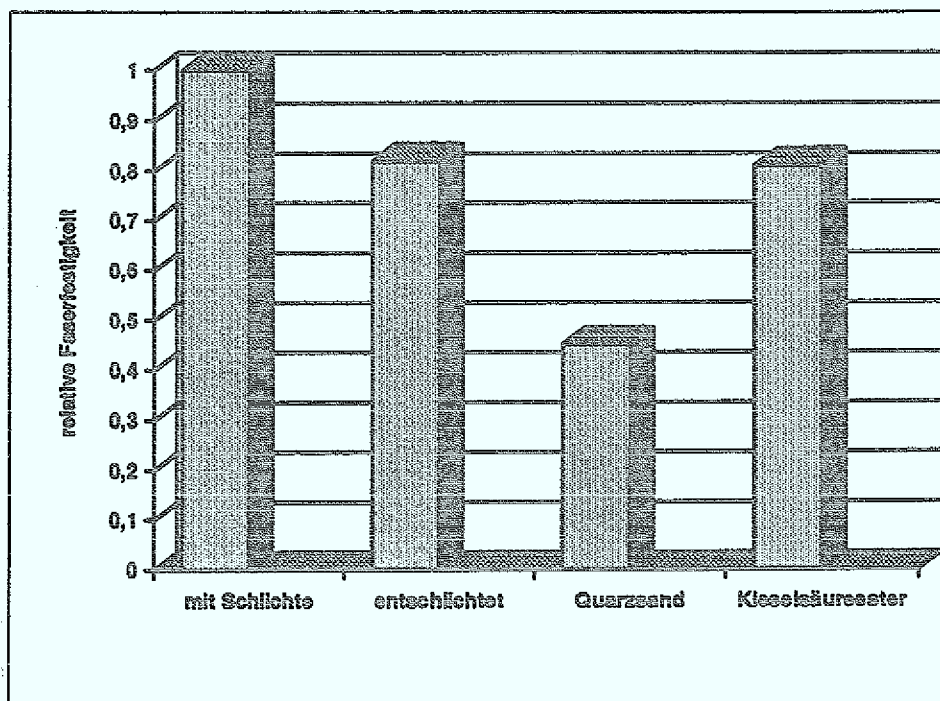


Abb.3.13: Einfluß der unterschiedlich behandelten C-Fasern auf die Faserfestigkeit. $T = 1350\text{ °C}$, Haltezeit; 2 Stunden

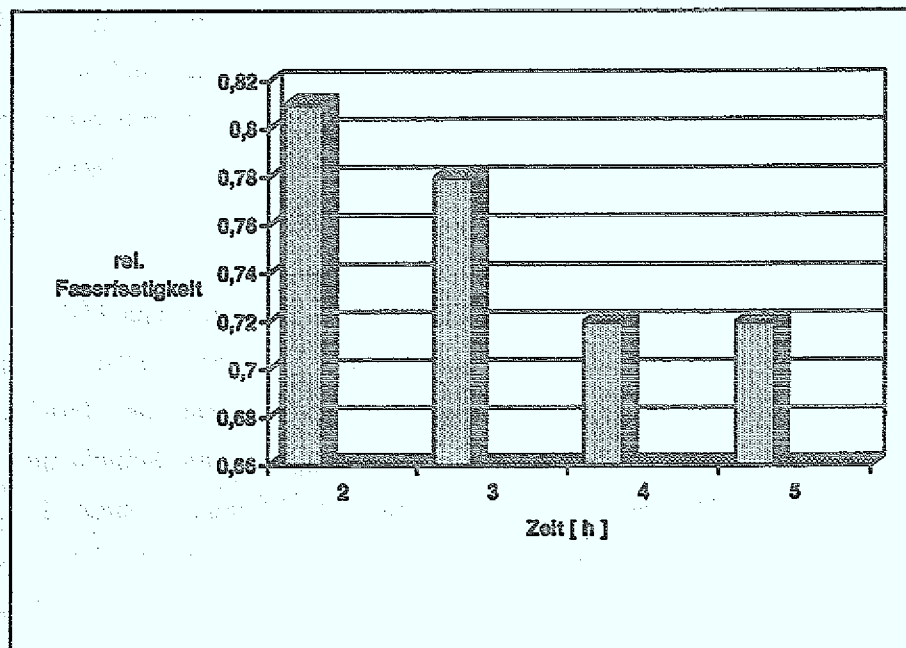


Abb.3.14: Einfluß der Reaktionszeit auf die Faserfestigkeit; $T = 1300\text{ °C}$
Beschichtung mit Hilfe der Kieselsäureester

Da die Schicht mit dem Kohlenstoff gut verwurzelt ist, treten beim Abkühlen starke Spannungen in der Interfacezone auf.

Bessere Festigkeitswerte weisen die mit Kieselsäureester behandelten C-Fasern auf. Dies wird dadurch begründet, daß durch die ausgeschiedenen ultrafeinen SiO_2 -Partikeln und spätere Umsetzung zu SiC die Oberflächendefekte, die durch die zwangsläufige Pyrolyse der Schlichte während der Herstellung auftreten, ausgebessert werden.

Als Fazit diesen Untersuchungen kann festgehalten, daß durch die Behandlung und Beschichtung der Kohlenstofffasern mit Hilfe der Kieselsäureester eindeutig bessere Festigkeitswerte erzielt wurden.

Im nächsten Schritt der Untersuchungen wurde die Wirksamkeit der SiC-Schicht im Hinblick auf den fluiden Siliziumangriff untersucht. Dabei muß die erforderliche Schichtdicke und die Silizierdauer so weit optimiert werden, daß eine Beschädigung der Kohlenstoffseele ausgeschlossen werden kann. Zu diesem Zweck wurden die mit Hilfe der Kieselsäureester beschichteten Kohlenstofffasern in eine Mischung aus elementarem Silizium und Siliziumcarbid gegeben und nach dem Homogenisieren zu Tabletten gepreßt. Die Siliziummenge wurde überstöchiometrisch zu der Kohlenstoffmenge beigemischt. Diese Tabletten wurden anschließend nach unterschiedlichen Temperaturverläufen behandelt. Die Temperaturkurven orientieren sich an den gleichen Bedingungen, wie für die Herstellung von RB-SiC-MoSi₂-Verbundwerkstoffe die im Kapitel 2 angesprochen wurden. Die Tabletten sind mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min bis 1400°C hochgeheizt und mit 10°C/min bis auf die Endtemperatur gebracht worden. Die Haltezeit wurde bei Maximaltemperatur zwischen 2 und 90 Minuten variiert. Die Versuche wurden bei Maximaltemperaturen von 1500°C, 1550°C, und 1600°C durchgeführt. Die Fasern behielten bei allen untersuchten Temperaturbereichen ihre Geometrie bei. Auf der Oberfläche der Fasern konnten Siliziumanhäufungen beobachtet werden. Die primär aufgebrachte Schicht und sekundär durch Reaktion mit flüssigem Silizium erzeugte SiC-Schicht waren übergangslos ineinander gewachsen. Einen meßbaren Einfluß der Temperatur in den untersuchten Bereichen auf das Schichtwachstum konnte aufgrund der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden. Der Einfluß der Zeit auf die Schichtdicke wurde bei der Versuchsreihe bei einer Endtemperatur von 1600°C untersucht. Es konnten zwei Zeitzonen festgestellt werden (Abbildung 3.15). In dem ersten Abschnitt, der bis ca. 10 Minuten dauerte, ist eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Zeit mit einer Steigung von $8 \cdot 10^{-2}$ µm/min zu erkennen. Dabei wächst die primär aufgebrachte SiC-

Schicht bis $1\mu\text{m}$. Der zweite, Zeitabschnitt, verläuft linear mit einer Steigung von $2 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}/\text{min}$.

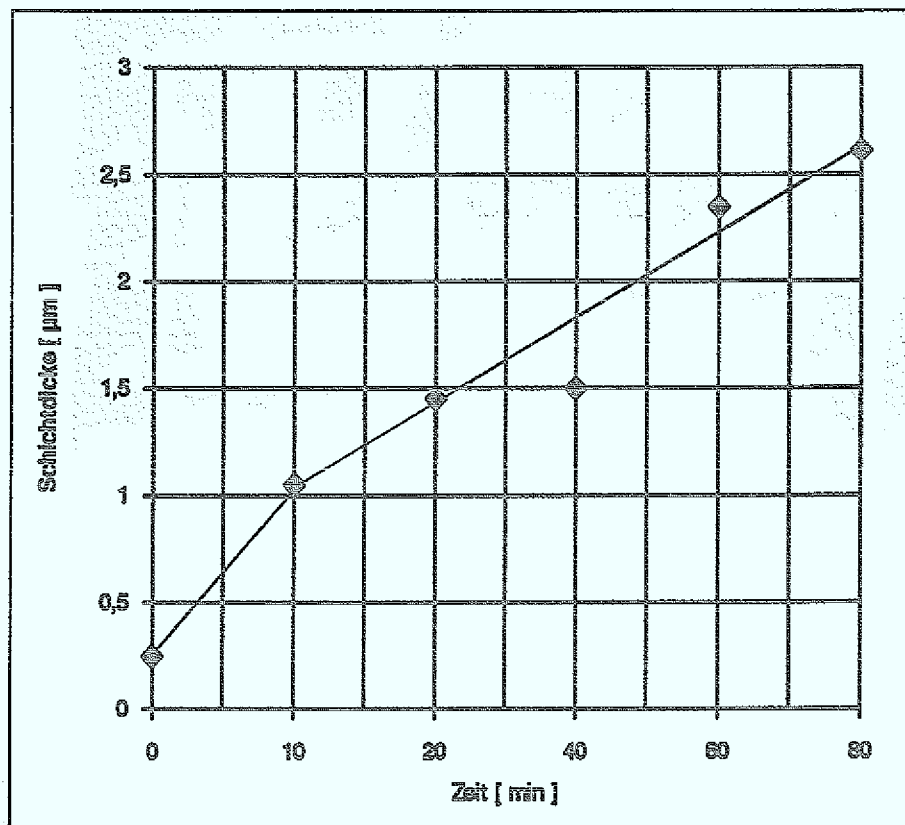


Abb. 3.15: Zeitabhängigkeit der SiC-Schichtdicke infolge der Flüssigsilizierung der beschichteten C-Fasern

Vereinzelt konnte nach einer Reaktionszeit von 50 min. Faser beobachtet werden, die vollständig zu Siliziumcarbid umgesetzt waren. Bemerkenswert war dabei, daß bei einigen der Fasern die Kohlenstoffseele vollkommen durch das Silizium herausgewaschen ist und so ein Röhrchen zurückgeblieben ist (Abbildung 3.16). Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen wird dadurch gegeben, daß die Si-Schmelze das gebildete SiC von der Kohlenstoffoberfläche abträgt und somit immer freier Kohlenstoff für die Reaktion mit Silizium zur Verfügung steht.

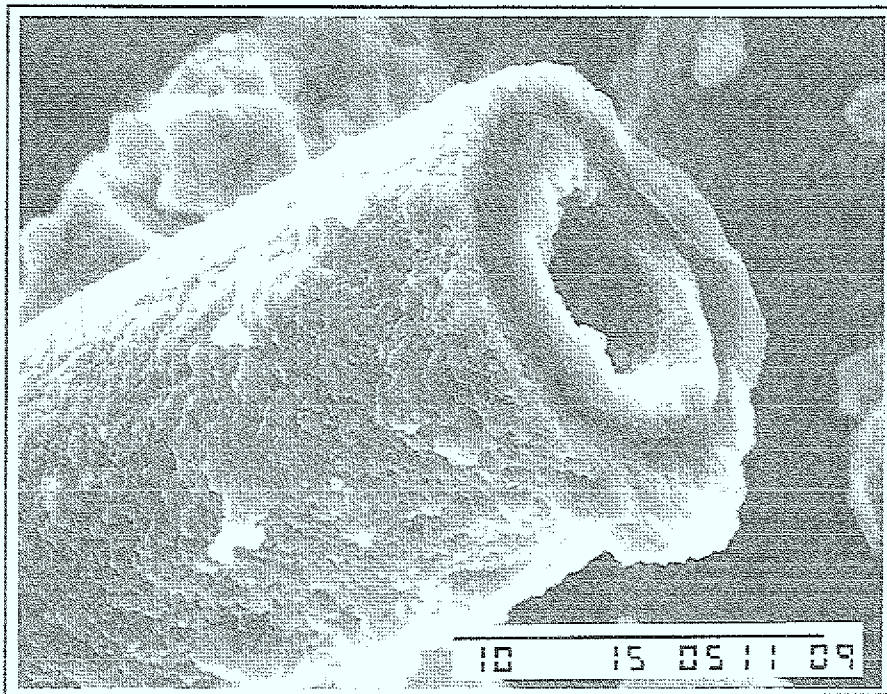


Abb. 3.16: Entstehung von SiC Hohlzylinder aus der Reaktion eine C-Faser mit flüssigem Silizium

Zusammenfassend wird festgestellt, daß die beschichteten Kohlenstofffasern durch die Reaktion mit flüssigem Silizium unter Erhalt der Geometrie und der Ausgangsform ein Schichtwachstum erfahren. Bei einer Reaktionszeit von über 30 Minuten konnten vereinzelt vollständig umgesetzte SiC-Hohlzylinder beobachtet werden. Dies bedeutet, daß später bei der Herstellung des C-Faserverstärkten Verbundes auf die Reaktionszeit (Infiltrationsdauer) besonders beachtet werden muß.

Eine weitere Maßnahme, die einen spontanen und zerstörerischen Angriff des Siliziums auf der Kohlenstofffasern verhindern kann, ist die definierte Zufuhr des fluiden Siliziums auf die C-Fasern. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnisse kann nun die Herstellung des Endproduktes, Kohlenstoffaserverstärkter SiSiC/MoSi₂-Verbundwerkstoffe angestrebt werden. In dem nächsten Kapitel wird das Herstellverfahren ausführlich beschrieben.

4 Verfahrensbeschreibung zur Herstellung von Kohlenstoffaserverstärkten SiSiC/MoSi₂- Verbundwerkstoffen

Aufbauend auf frühere Arbeiten, die sich mit der Herstellung von SiSiC/MoSi₂-Verbundwerkstoffen befaßt haben (siehe Kap. 2.2), sollte die Herstellung eines mit Kohlenstoffaserverstärkten SiSiC/MoSi₂-Composits näher untersucht und beschrieben werden.

4.1 Herstellung und Charakterisierung der SiSiC/MoSi₂-Verbundwerkstoffen durch Einlagerung von Kohlenstoffgewebestrukturen

Die Herstellung der mit Kohlenstoffgewebeverstärkten Körper wird nach dem Schema der Abbildung 4.1 ablaufen. Dabei wird ein Schlicker auf Alkoholbasis bestehend aus SiC, MoSi₂, Graphit und Bindemittel als Matrixmaterial gemischt und 15 h homogenisiert. Das zurecht geschnittene Gewebe, das nach den im Kap. 3.1 beschriebenen Verfahren beschichtet wurde, wird mit der Schlickermasse übergossen und übereinander aufgeschichtet. Die Formgebung erfolgte unidirektional mit einer Preßkraft von 50 MPa. Die Grünlinge wurden bei 100°C im Trockenschrank ausgehärtet. Der so hergestellte Körper wird bei einer Temperatur von 950°C pyrolysiert und bei einer anschließenden Temperaturbehandlung, die bei 1600°C abläuft, mit Silizium infiltriert.

Die Umsetzung von Proben mit Silizium führte zur Bildung eines mit Kohlenstoffgewebeverstärkten Verbundes. Bei der Herstellung dieses Verbundes dürfen keine große Preßkräfte auf die Gewebelagen ausgeübt werden, da die Gewebelagen empfindlich auf Scherkräfte reagieren. Aufgrund der niedrigen Presskräfte, erreicht die Gründichte verhältnismäßig niedrige Werte.

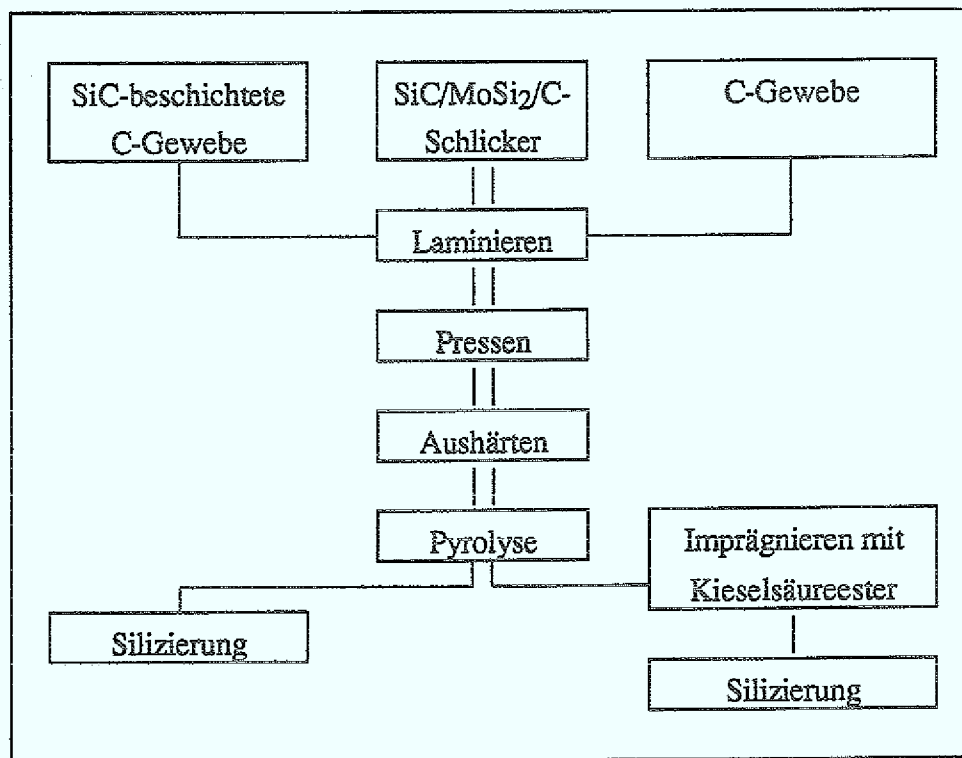


Abb. 4.1 : Verfahrensschema zur Herstellung von mit Kohlenstoffgewebe-verstärkten SiSiC/MoSi₂-Composits

Um die Dichte der Grünlinge zu erhöhen, werden die Grünkörper mehrmals einer Imprägnier-Pyrolyse-Schritt unterzogen. Als Imprägniermedium wurde eine Phenol-Formaldehyd-Harz/Ethanol-Lösung verwendet. Die Imprägnierung erfolgte drucklos durch Eintauchen in die Lösung. Die Untersuchung der Bruchflächen zeigte, daß an der Grenzzonen zwischen Matrix und Gewebe makroskopische Spalten parallel zur Gewebebene entstanden waren. Diese Spalten wurden zum Teil mit Silizium ausgefüllt. Die Entstehung dieser Spalten kann auf zwei Phänomene zurückgeführt werden. Zum einen sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Matrix und des Gewebes im Grünzustand unterschiedlich. Zum Andern unterliegt das eingesetzte Bindemittel während des Härte- und Pyrolysevorganges einer Volumenänderung, während die C-Fasern sich starr verhalten.

Um die unterschiedliche Dehnung der Faser und Matrix zu kompensieren, wurde die Matrixzusammensetzung durch die Variation von Kohlenstoff und Bindeanteil dahingehend optimiert, daß die Längenausdehnung der Matrix bis auf die Hälfte des anfänglichen Wertes ($\alpha = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) gesunken ist. Zusätzlich wurde ein neues Bindemittel verwendet. Dieses Bindemittel ist ein 4-Komponentenbinder mit der

Eigenschaft, daß während des Härte- und Pyrolysevorganges keine makroskopischen Volumenänderung auftreten und das Fließverhalten beeinflusst.

Die thermogravimetrische Analyse des Binders lieferte Kenntnisse über die Temperaturführung bei den Aushärte- und Pyrolysevorgängen. Wie aus der Abbildung 4.2 zu entnehmen ist, tritt eine Massenabnahme erst bei 100°C auf. In diesem Bereich (zwischen 60 und 80°C) härtet die erste Komponente des Bindens aus und hält die Form des Grünkörpers zusammen. Der Härteprozeß der zweiten Binderkomponente, der bei einer Temperatur von 90°C beginnt, überlappt sich mit dem Ausgasen der ersten Komponente des Binders. In gleicher Weise wirken für die Bereiche oberhalb von 150 und 200°C die nächsten zwei Komponenten des Binders. Bei einer Temperatur von 250°C verschwindet über 90% der Masse der ersten drei Komponenten. Übrig bleibt die vierte Komponente des Binders mit einer Kohlenstoffausbeute von 58 Gew.-%. Diese übernimmt den Zusammenhalt des Körpers während der Prozeßführung.

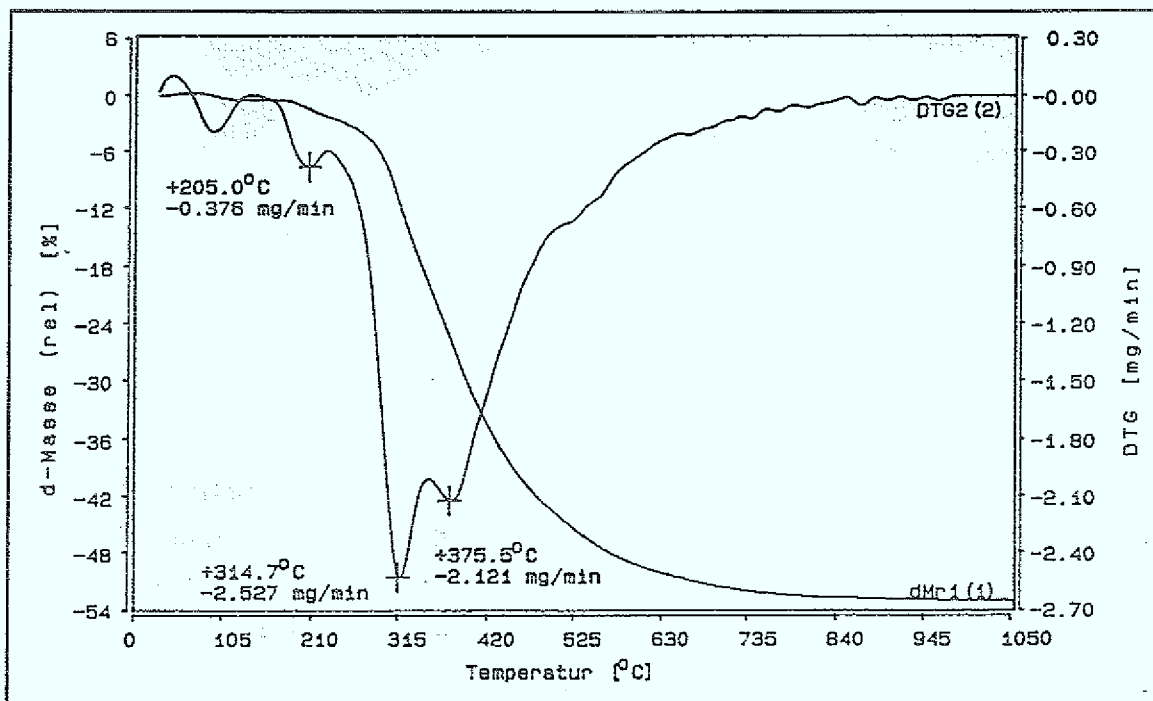


Abb. 4.2 : Relative und differenzierte Massenverlustkurven in Abhängigkeit von der linear erhöhten Temperatur in Argon

Durch den Einsatz dieses Binders und die kontrollierte Aushärte- und Pyrolysevorgänge konnte die Spaltbildung zwischen der Matrix und Gewebe minimiert werden. Die

Abbildung 4.3 zeigt eine REM-Aufnahme einer Bruchfläche an der Grenzzone zwischen Fasern und Matrix. Wie aus dem Bild zu erkennen ist, sind die Kohlenstofffasern unter Erhalt ihrer Struktur von Matrix umgeben. Dabei kann mikroskopisch eine begrenzte Delaminierung oder ein Pull-out der Faser beobachtet werden.

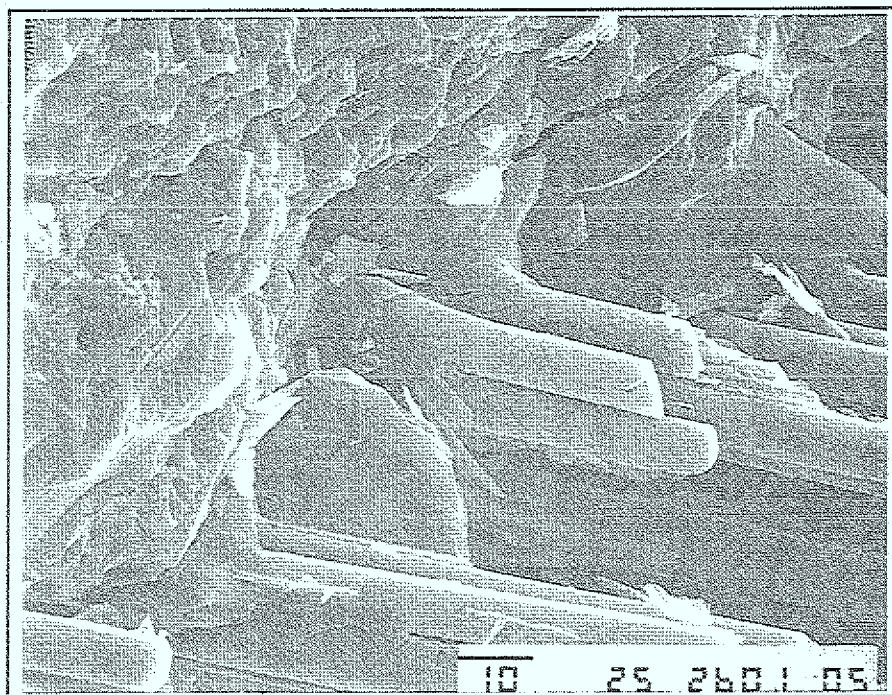


Abb. 4.3 : Bruchfläche eines C-Gewebeverstärkten SiSiC / MoSi₂ - Composites

Die Matrix weist keine mikroskopisch erkennbaren Poren auf. Die Umsetzung der C-haltige Matrix mit flüssigen Silizium führt zu einem Ausfüllen der Poren mit dem festem Reaktionsprodukt Siliziumcarbid. Durch den mehrmaligen drucklosen Imprägnier-Pyrolyse-Schritt konnte zum größten Teil die Zwischenräume der Faserbündel ausgefüllt und bei der Infiltration zu Siliziumcarbid umgesetzt werden (Abbildung 4.4).

Dabei werden die Kohlenstofffilamente an der Grenzzone zur Matrix stärker siliziert als die im Kernbereich.

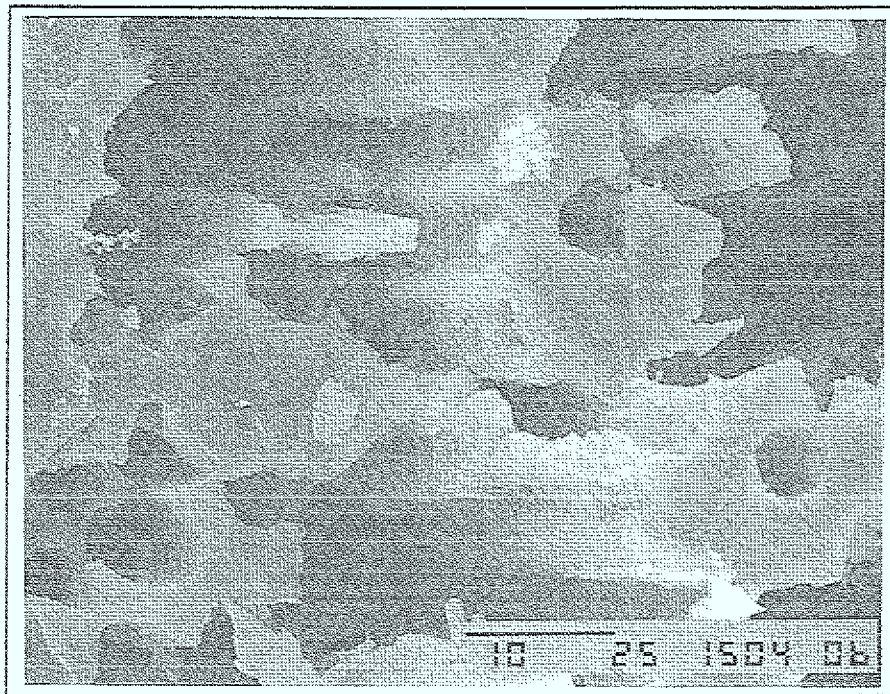


Abb.4.4 : Entstehung von dichtem SiC in den Zwischenräumen der C-Fasern

Der Faservolumenanteil bei diesen Proben liegt bei 60 Vol.-% und weist eine Enddichte von $2,7 \text{ g/cm}^3$ auf. Bei den hergestellten Proben lag der freie Siliziumgehalt unter 3 Gew.-%. Der Gehalt an (Mo-Si) bezogen auf die Matrix lag bei 16 Gew.-%. Wie bei den hergestellten Proben aus Kapitel 2.2 wird auch hier durch die Silizierung die stöchiometrischen Verhältnisse Si:Mo von MoSi_2 , daß als Ausgangsmasse genommen wurde, verändert. Das neue Verhältniss Si:Mo beträgt 1,3 also Si Überschuß. In den Randzonen zu Mo-Si Körner konnten Spuren von Mo im SiC nachgewiesen werden.

Durch den Einbau von SiC-beschichteten Kohlenstofffasern in die SiSiC-MoSi_2 -Matrix läßt sich der K_{IC} -Wert um mehrfaches steigern und damit die Bruchzähigkeit in gleichem Maß erhöhen. Bei diesen Proben ist die Bruchzähigkeit so hoch, daß ein Nagel durch das Material durchgeschlagen werden konnte (Abbildung 4.5).

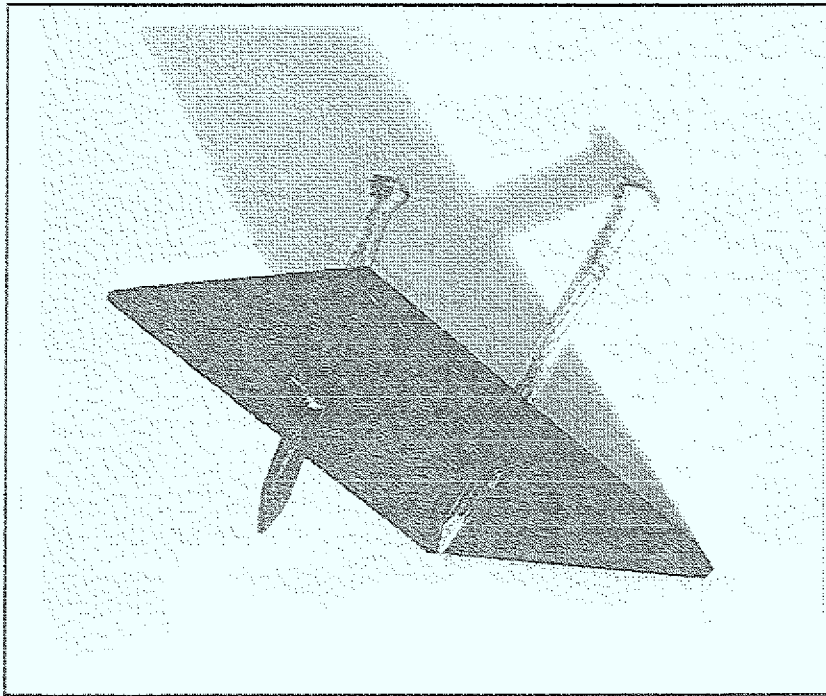


Abb. 4.5: Demonstration der Bruchzähigkeit eines C-Gewebe-verstärkten SiSiC / MoSi₂-Composits

Die Erhöhung der Bruchzähigkeit von diesen Proben wird auf die Fähigkeit der Umwandlung der Rißenenergie in Wärmeenergie an der Phasengrenze zwischen Faser und Matrix zurückgeführt. Die REM-Aufnahmen von den Bruchflächen zeigen, daß bei der Entstehung eines Risses der Riß die ganze Strecke durch die Matrix hindurchläuft bis er auf erste Fasern trifft. An dieser Stelle wird der Riß um den Faserumfang geleitet und verliert so die anfängliche Energie (Abbildung 4.6).

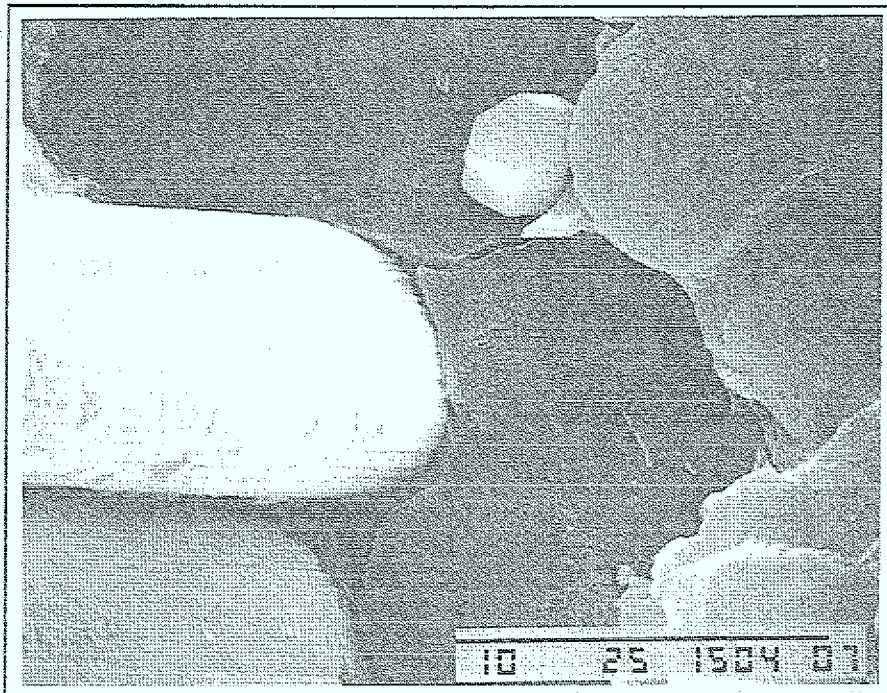


Abb.4.6 : Rißablenkung an der Grenzflächenregion zwischen Faser und Matrix

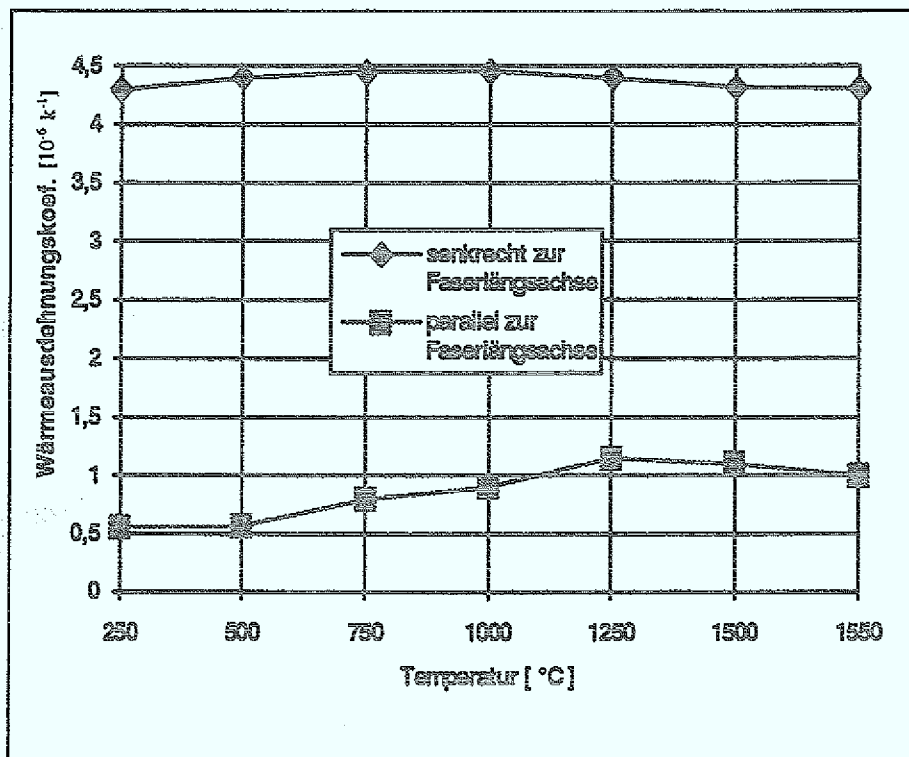


Abb. 4.7 : Thermischer Ausdehnungskoeffizient eines C-Gewebeverstärkten SiSiC / MoSi₂-Composits

Die Untersuchung des thermischen Ausdehnungsverhaltens von C-Gewebeverstärkten SiSiC /MoSi₂-Composits zeigte erwartungsgemäß starke Anisotropie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur Faserlängsrichtung (Abbildung 4.7).

Der höchste erreichte Festigkeitswert bei den Zugversuchen lag bei 190 MPa. Dieser Wert kann durch die Wahl geeigneter Kohlenstoffgewebe und optimierte Matrixzusammensetzung erhöht werden.

Bei den durchgeführten Oxidationsversuchen, die bei Temperaturen von 800, 1000, 1200, 1400°C unter Luft und bei natürlichen Konvektion abliefen, bilden sich auf der Oberfläche des C-Gewebeverstärkten Verbundes Poren, die durch das rasche Ausbrennen der Kohlenstofffasern, entstanden, was in der Folge zum Versagen des Bauteiles führt. Dies konnte durch eine geeignete Beschichtung, die physikalisch und chemisch mit dem Substrat verträglich ist, behoben werden.

Zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit kann man den Verbund zusätzlich mit einer SiC-Schicht versehen. In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe eines SiC-Schlickers und durch das Eintauchen des Verbundes im Grünzustand in den Schlicker eine Schicht mit einer Dicke von 200-300 µm erzeugt. Der verwendete Schlicker besteht bezogen auf die Feststoffmasse aus 73 Gew.-% SiC der mittleren Korngröße 17 µm, 13 Gew.-% SiC der Korngröße 3 µm, 8 Gew.-% Kohlenstoff der Korngröße 6 µm und 6 Gew.-% eines Phenol-Formaldehydbasis. Die Zähigkeit des Schlickers kann je nach dem Verwendungszweck variiert werden.

Der Grünkörper wurde nach dem gleichen Prozeß, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, behandelt. Die Infiltration des mit Schlicker beschichteten Grünkörpers führte zur Ausbildung einer porenfreien Kruste und Umsetzung des Substrates.

Die Wiederholung der Oxidationsversuche bei den beschichteten C-Faserverstärkten Verbundes zeigten den typischen parabolischen Verlauf der Massenzunahme bei Siliziumcarbidvollmaterialien (Abbildung 4.8).

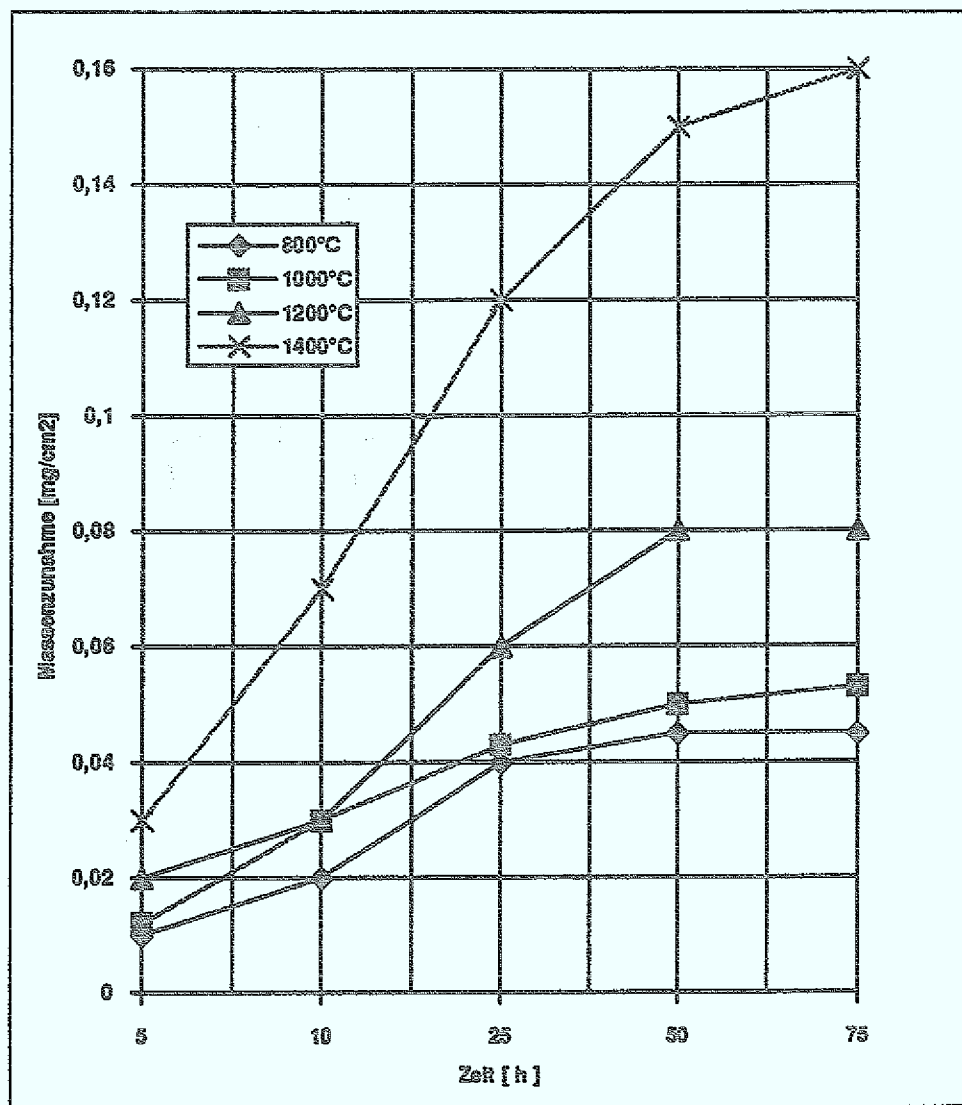


Abb. 4.8 : Massenzunahme von beschichteten Proben durch die Oxidation unter Luft (natürliche Konvektion)

Bei der Auswertung der Oxidationisothermen nach dem Wagner'schen Oxidationsgesetz

$$\Delta m^2 = K_p \cdot t$$

erhält man einen mit der Theorie gut übereinstimmenden linearen Verlauf. Die röntgenographische Auswertung der Reaktionsproduktschicht zeigte, daß die Schichten amorph sind (Abbildung 4.9).

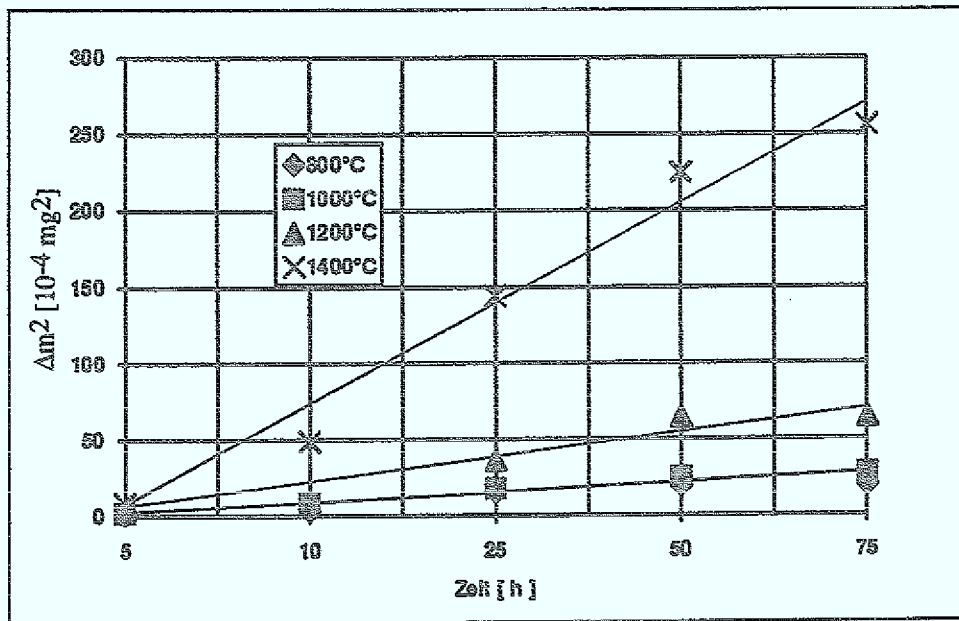


Abb. 4.9 : Die Versuchsauswertung nach dem Wagner'schen Oxidationsgesetz

Das Oxidationsverhalten der SiC-Schlicker-Schicht und dem zufolge das des Verbundwerkstoffes konnte durch das Aufbringen einer Siliziumoxynitridschicht verbessert werden.

Hayafuji erzeugte Siliziumoxynitridschichten durch Nitridierung von voroxidierten Siliziumformkörper mit Ammoniak.

Gadow /11/ hat in seinen Versuchen durch das Nitridieren bei Temperaturen zwischen 1200 und 1350°C und anschließender Oxidation im gleichen Temperaturbereich eine glasartige, submikroskopische feinkristalline Si_2ON_2 -Schichten herstellen können.

Die im Vergleich zu unbeschichteten SiSiC-Körpern stark verbesserte Oxidationsbeständigkeit wird auf die geringe Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch das stickstoffmodifizierte Reaktionsprodukt im Vergleich zu reinen SiO_2 -Schichten zurückgeführt.

Bei den eigenen Versuch konnte eine Verbesserung der bei Temperaturen von über 1450°C festgestellt werden. Sogar bei Temperaturen bei einer 30 stündiger Haltezeit konnte im Gegensatz zu reinen SiO_2 keine Blasenbildung, beobachtet werden.

4.2 Herstellung und Charakterisierung von mit Kohlenstoffkurzfasernverstärkten SiSiC/MoSi₂-Verbundwerkstoffen

Die Erkenntnisse aus der Herstellung von Kohlenstoffgewebeverstärkten Verbundwerkstoffen, die im Kapitel 4.1 ausführlich beschrieben wurden, können uneingeschränkt auf Kohlenstoffkurzfasern übertragen werden. Das Verhältnis L/d betrug bei den eingesetzten Kurzfasern 50-200. Durch die Verwendung dieser Fasern hat man durch den Einsatz anderer Fertigungstechnologien die Möglichkeit, Bauteile komplizierter Geometrien herzustellen.

In Abbildung 4.10 ist das Herstellungsverfahren eines SiSiC/MoSi₂-Verbundkörpers, der mit Kohlenstoffkurzfasern hergestellt wurde, schematisch dargestellt.

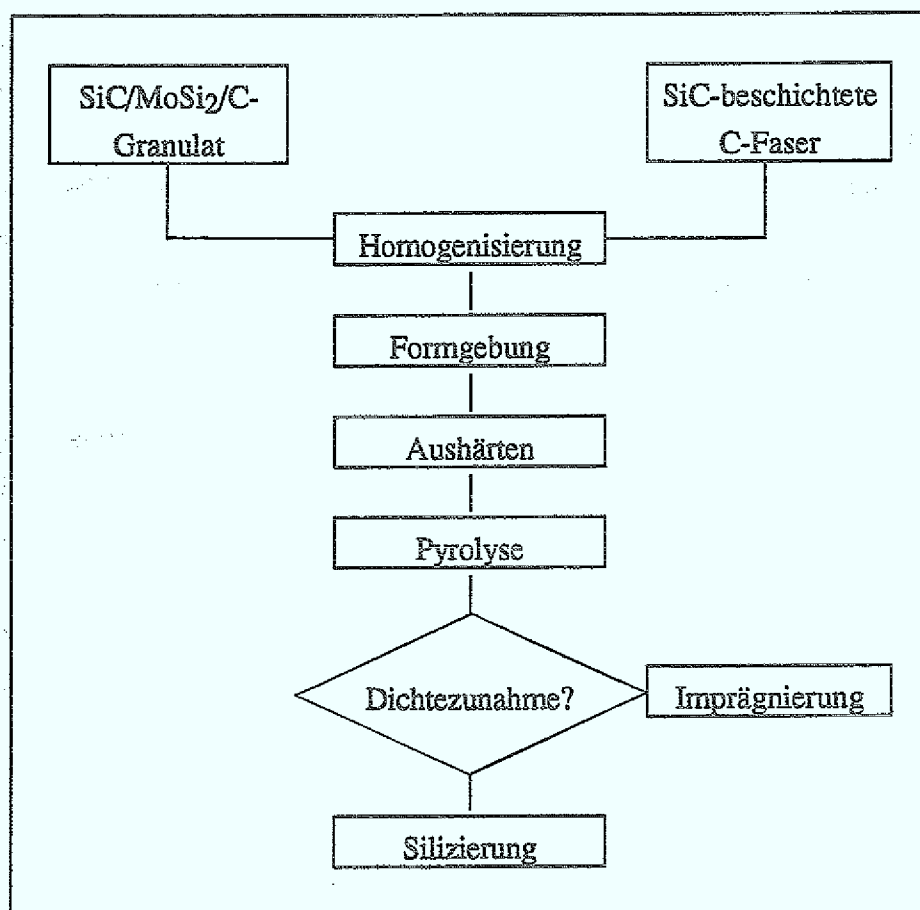


Abb. 4.10: Verfahrensschema zur Herstellung von mit Kohlenstoffkurzfasernverstärkten SiSiC / MoSi₂-Composits

Bei der Herstellung dieses Verbundes wurde das gleiche Massenverhältnis $\text{SiSiC} : \text{MoSi}_2$ angestrebt, wie es bei den Kohlenstoffgewebeverstärkten Composites in Kapitel 4.1 beschrieben wurde. Der angefertigte Schlicker mit der Zusammensetzung wie sie in Tabelle 4.1 angegeben ist, wird zu einem etwa 300 μm dicken Film auf eine Trennfolie gegossen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die getrocknete Maße ist glasartig und läßt sich gut zerkleinern. Die Zerkleinerung wurde in einer Mühle durchgeführt. Das Pulver wurde anschließend mit Hilfe einer Rüttelsiebmaschine fraktioniert.

Die Kohlenstoffasern mit dem Verhältnis $L/d = 50-200$ werden nach dem in Kapitel 3. beschriebenen Methode beschichtet. Das Homogenisieren von Kohlenstoffkurzfaser konnte nur mit einer komplizierten Verfahrenstechnik realisiert werden.

Bei diesem Verfahren wird durch das mehrmalige heftige pulsartige Beschleunigung der Masse die agglomerierte Kohlenstoffasern zu Einzelfasern gelöst. Es entsteht eine rieselfähige Masse. Diese Masse wird dann zusammen mit dem Matrixausgangspulver in einen evakuierten Schacht auf ein Sieb im gewünschten Massenverhältnis gegeben. In den nachfolgenden Versuchen wird das Verhältnis Kohlenstoffasern zu Endprodukt 1:1 eingehalten. Die Maschenweite des Siebes betrug 0,045 mm. Durch den stoßartigen Lufteinlaß wird die Gesamtmasse auf dem Sieb je nach der Stärke des Stosses hochgeschleudert und verwirbelt. Da im Schacht noch ein relatives Vakuum herrscht, sinken die Teilchen mit gleicher Geschwindigkeit ab. Nachdem die Teilchen abgesunken sind, wird wieder evakuiert. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt bis sich eine homogene Mischung eingestellt hat.

chem. Bezeichnung	Typenbezeichnung	Korngr. d50 [μm]	Massenprozent %
$\alpha\text{-SiC}$	F 500 *	13	60 - 62
$\alpha\text{-SiC}$	F 1200 *	3	6 - 10
C	KS 6 *	6	5 - 9
MoSi_2	grad C **	3	12 - 16
Phen. Harz	Trolon 4815***	-	6 - 10

Tab. 4.1 : Zusammensetzung des Ausgangsschlickers

* Markenprodukt der Firma Lonza

** Markenprodukt der Firma HC-Starck

*** Markenprodukt der Firma Hüls

Die homogenisierte Masse wird in einen Stahlpreßwerkzeug zu Platten der Größe $50 \times 70 \times 4 \text{ mm}^3$ gepreßt und bei einer Temperatur von 150°C ausgehärtet.

Aufgrund der Steifigkeit der eingesetzten Kohlenstoffasern konnten die Proben nach dem Pressen und Entlasten nicht ihre Form beibehalten. Um eine ausreichende Bindung zwischen den Körner zu erhalten, ist der Gehalt an Bindemittel (Phenolharz) erhöht worden. Dies führte dazu, daß die Silizierung des Körpers wesentlich erschwert wurde.

Bei einer Versuchsreihe wurden Proben hergestellt, bei denen nur der Binderanteil variiert wurde. Die Experimente haben gezeigt, daß die Proben, die über 18 Gew.-% Binder enthalten nach der Pyrolyse zur Blasenbildung neigten.

Erst bei einem Mengenverhältnis von 14 Gew.-% Binder konnten Körper hergestellt werden, bei denen dieses Phänomen nicht mehr auftrat. Bei diesen so hergestellten Proben wurde festgestellt, daß sich diese nicht vollständig silizieren ließen. Es bildete sich eine feste Kruste, die die weitere Diffusion von Silizium in den Körper verhinderte.

Um einen silizierbaren Körper herzustellen, wurde der Anteil des Bindemittels weiter variiert. In dieser Versuchsreihe konnte festgestellt werden, daß die Formkörper ein Bindemittelanteil von mindestens 8 Gew.-% aufweisen mußte, um einen handhabbaren Körper zu erhalten.

Um eine möglichst hohe Gründichte zu erreichen, wurde der Anteil an Bindemittel auf 8 Gew.-% festgelegt. Dieser Gewichtsanteil hat sich im Hinblick auf die weiteren Verfahrensschritte als optimal erwiesen.

Bei der Formgebung zeigte sich, daß die Rieselfähigkeit dieses Pulvers nicht ausreichend war. Die Formfüllung wurde deshalb durch das regelmäßigen Klopfen mit einer Klopffmaschine verbessert. Die Anzahl der Klopfvorgänge durfte eine gewisse Grenze nicht überschreiten, da es durch die Stoßbewegungen zu einer zweidimensionalen Orientierung der Fasern kam. Bei einer höheren Anzahl der Stoßbewegungen ist es zu einer Separation und anschließend zur einer kugelförmigen Anhäufung von Kohlenstoffasern gekommen, was das Pulver unbrauchbar machte.

Da durch die hohen Preßkräfte die Fasern durch die scharfen Kanten des Siliziumcarbids bzw. Molybdändisilizids zerstört werden, mußten die Formkörper bei niedrigen Preßkräften hergestellt werden. Bei den weiteren Untersuchungen wurde eine Preßkraft von 50 MPa gewählt.

Die niedriger Preßkräfte haben zur Folge, daß die Grünlinge die geforderte Gründichte nicht erreichten. Die Formkörper erzielten nach der Infiltration eine Dichte von 91% der theoretischen Dichte.

Um diesen Nachteil zu kompensieren, wurden die Proben nach der Pyrolyse mehrmals nachimprägniert. Zum Imprägnieren wurden zwei Binderarten verwendet

-Phenol-Formaldehyd Harz (Trolon 4815)

-Teer (BX 100) *

BX 100 ist ein Teer, das durch Destillation von Steinkohlenpech, einem Nebenprodukt aus der Verkokung von Steinkohle, gewonnen wird. Eingesetzt wird es als Bindemittel zur Herstellung von Graphit. Die Bindemittel auf Teerbasis haben durch ihre chemische Struktur (Benzolring) den Vorteil, daß sie beim Graphitieren bei Temperaturen von ca. 2000°C leichter in den graphitischen Sechsring umgewandelt werden können.

Die Thermogravimetrie und Differentialthermogravimetrie der beiden benutzten Binder ist in der Abbildungen 4.11 und 4.12 dargestellt.

Die Untersuchungen dienen zur Ermittlung des relativen Anteils flüchtiger Reaktionsprodukte, die sich während des thermischen Abbaus zu Kohlenstoff umwandeln. Insbesondere wird mit Hilfe der DTG-Kurven die Temperaturabhängigkeit der Binder gemessen. Dabei wird bei dem Binder BX 100 eine starke Massenabnahme zwischen 280 und 570°C festgestellt. Bei dem Bindemittel Trolon 4815 wurde der größte Massenverlust im Temperaturbereich zwischen 190 und 700°C beobachtet. Die gemessenen Kohlenstoffausbeuten liegen bei BX 100 bei ca. 40 Gew.-%, die von Trolon 4815 bei ca. 51 Gew.-%.

In weiteren Versuchsreihen wurden beide Binder hinsichtlich ihrer Eignung als Imprägniermittel untersucht.

Bei der Imprägnierung des porösen Grünkörpers mit den beiden Binderarten zeigte sich, daß die Imprägnierung mit dem Teer BX 100 aus verfahrenstechnischer Hinsicht schwieriger ist als Trolon 4815.

* BX 100 ist der Markenname der Firma Rüttgerswerke

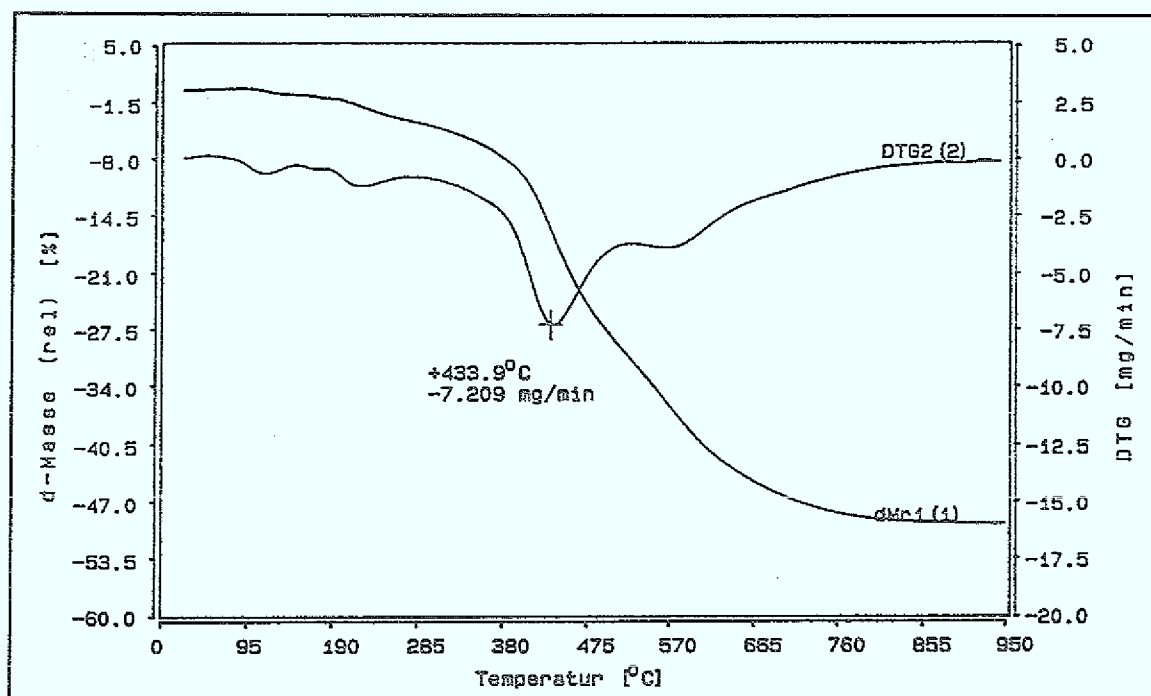


Abb. 4.11: TG und DTG-Analyse von Trolon 4815

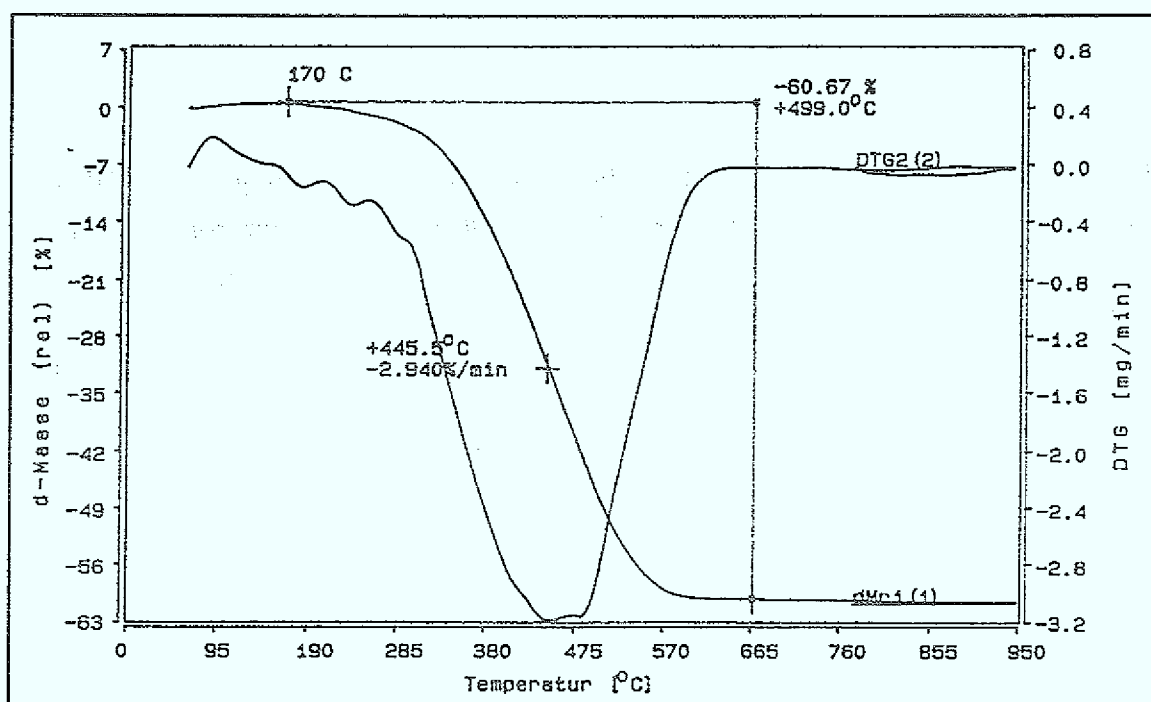


Abb. 4.12: TG und DTG-Analyse von BX 100

Wie aus der Graphitherstellung bekannt ist, werden die besten Ergebnisse durch Druckimprägnierung erzielt. In dieser Versuchsreihe wurde die Imprägnierung bei 230°C bei Umgebungsdruck und einer Haltezeit von 24 h in einem geschlossenen Versuchsapparat durchgeführt.

Beim Imprägnieren mit dem Trolon-Harz wird der Binder mit Ethanol im Verhältnis 1:1 gemischt. Der pyrolysierte Probekörper wird zum Imprägnieren in eine Harz / Ethanol-Lösung eingetaucht. Bei einer Temperaturbehandlung im Trockenschrank wurde der Alkohol entfernt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis ein Sättigungszustand erreicht ist.

Bei einem weiteren Schritt wird der Körper pyrolysiert. In der Abbildung 4.13 sind die Einflüsse der Imprägnier- und Pyrolysevorgänge von Teer BX 100 und Trolon-Harz auf die Dichte dargestellt. Es konnte gezeigt werden, daß durch die Imprägnierung mit dem BX 100 die erwünschte Gründichte in wenigeren Imprägnierschritten erreicht wird als bei der Imprägnierung durch die Trolon-Harz-Lösung.

Trotz der guten Eigenschaften des BX 100 Binders wurde aufgrund der langen Imprägnierzeit und den fehlenden Apparaturen zur Druckimprägnierung diese Verfahrensvariante nicht weiter verfolgt.

Bei der Silizierung der mit Trolon-Harz imprägnierten Grünlinge zeigte sich, daß die Infiltration bei Proben, die vier bzw. fünf Imprägnierzyklen unterzogen wurden, erschwert wurde. Bei dem vier- bis fünfmaligen Imprägnieren setzte sich die zur Infiltration nötigen offenen Poren mit glasartigem Kohlenstoff zu. Die Silizierung erfolgte nur oberflächlich und aufgrund der geringen Haltezeiten sind Diffusionseffekte auszuschließen.

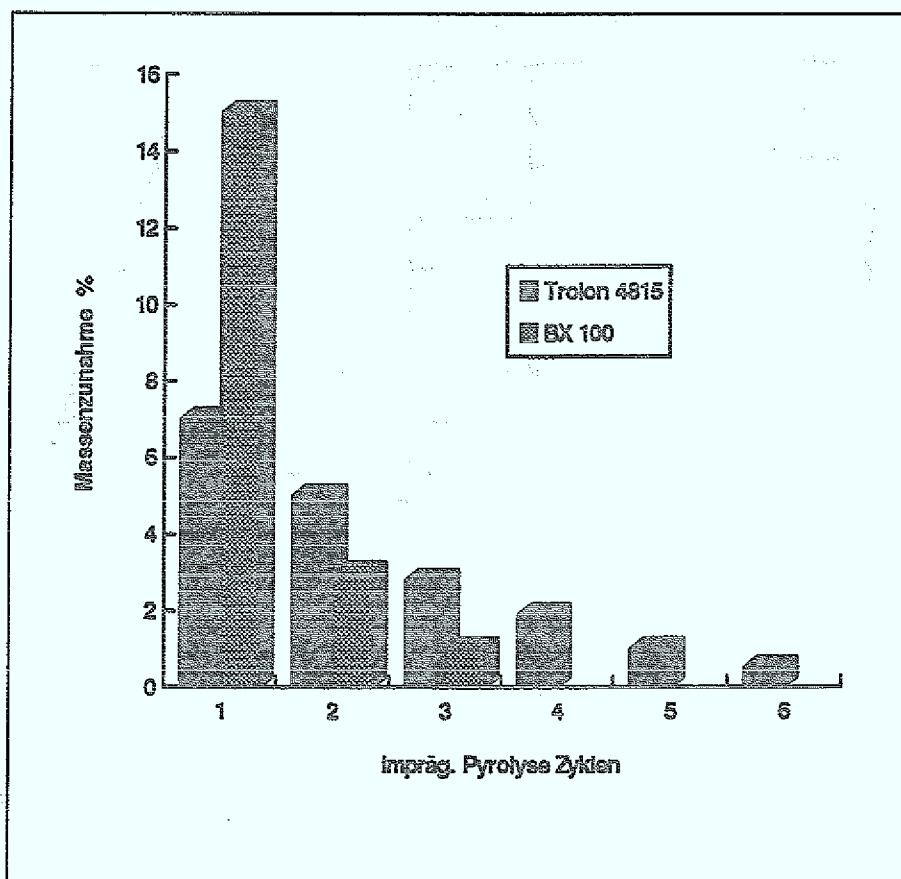


Abb. 4.13 : Massenzunahme durch Imprägnierung und anschließende Pyrolyse mit BX 100 und Troton 4815

Die 3 mal imprägnierten Formkörper wurden nach der Pastensilizierungsmethode bei einer Temperatur von 1550°C und unter Vakuum nach der Aufheizkurve der Abbildung 4.14 infiltriert.

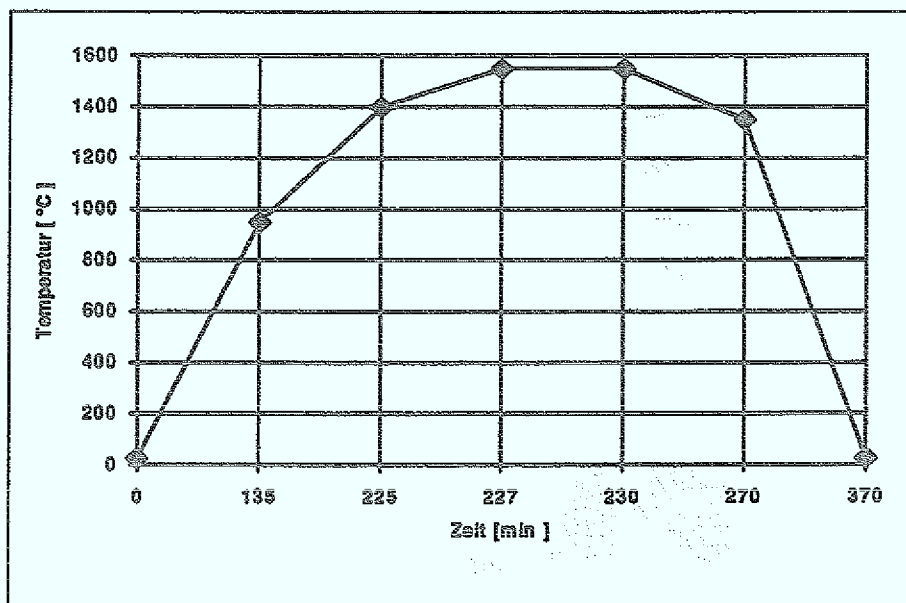


Abb. 4.14 : Temperaturverlauf bei der Pastensilizierung

Bei der Herstellung dieses Verbundes wurde zusätzlich die Variante erprobt, bei der die Kohlenstoffasern im gleichen Temperaturschritt beschichtet und siliziert wurden. Bei diesem Verfahren werden die Grünlinge nach dem ersten Pyrolysevorgang mit Kieselsäureester imprägniert und unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre hydrolysiert. Um die Beschichtung der Fasern mit Siliziumcarbid zu vollenden, wird bei einer Temperatur von ca. 1350°C eine Haltezeit von ca. 1h eingeführt.

Die silizierten Proben erreichen eine Enddichte von $2,59 \text{ g/cm}^3$. Die gerechnete theoretische Enddichte beträgt $2,62 \text{ g/cm}^3$. Diese Proben enthalten 50 Vol.-% Kohlenstoffasern. Der freie Siliziumgehalt beträgt 2 Gew.-%, wobei sich das Silizium an den Kontaktflächen zum Körper während der Silizierung angehäuft hat.

Aufgrund der Silizierung werden die Kohlenstoffasern, trotz der Beschichtung und kurzgewählten Silizierzeiten, in der Außenzone des Verbundes vollständig zu dichtem Siliziumcarbid umgesetzt. Diese Zone hat bei den hergestellten Proben eine Dicke von ca. 150 μm . Durch die Entstehung dieser Kruste werden die im Verbund eingelagerten Kohlenstoffasern in oxidierenden Atmosphären bei höheren Temperaturen geschützt. Dadurch ist das Aufbringen einer zusätzlichen Schutzschicht nicht erforderlich.

Das Oxidationsverhalten dieser Proben wurde bei Temperaturen von 1200 und 1400°C an ruhender Luft in einem widerstandsbeheiztem Ofen untersucht. Die Untersuchungen sind nicht kontinuierlich abgelaufen. Dabei wurden die Massenänderungen der Proben in verschiedenen Zeitabständen gemessen und in das Diagramm der Abbildung 4.16

eingetragen. Durch die Bildung einer SiO_2 -Schicht nimmt mit zunehmender Oxidationsdauer das Gewicht der Proben zu und zeigt annähernd den typischen parabolischen Verlauf, der bei Oxidationszeiten von über 50 h einen asymptotischen Verlauf annimmt (Abbildung 4.15).

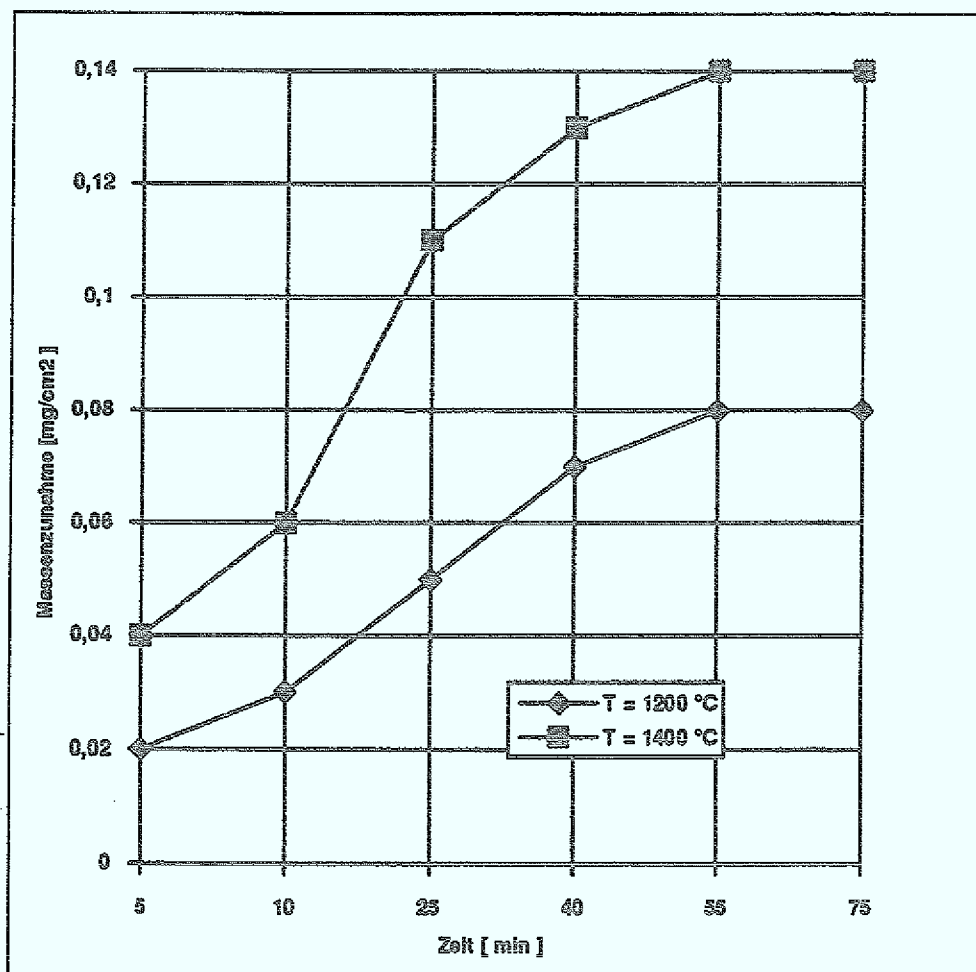


Abb. 4.15: Massenzunahme bei der Oxidation an ruhender Luft bei 1200 und 1400 °C

Durch die Auswertung der Oxidationisothermen nach dem Wagner'schen Oxidationsgesetz

$$\Delta m^2 = K_p \cdot t$$

erhält man eine mit der Theorie gute Übereinstimmung, was der lineare Verlauf anzeigt (Abbildung 4.16).

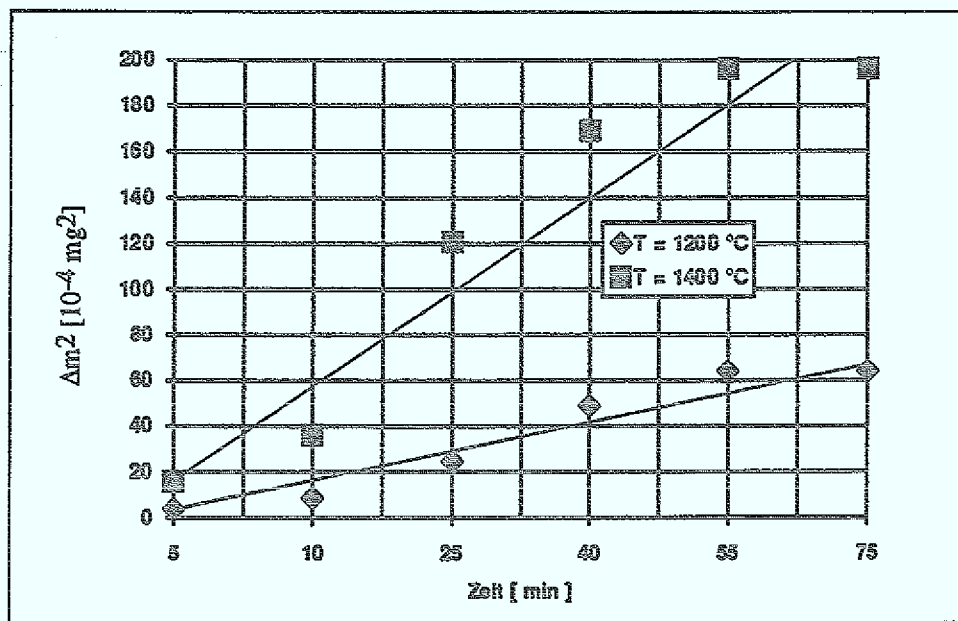


Abb. 4.16: Die Versuchsauswertung nach dem Wagner'schen Oxidationsgesetz

Die röntgenographische Auswertung der Reaktionsproduktschicht zeigte, daß die Schichten amorph sind.

Bei Oxidationsversuchen, die bei Temperaturen von 1550°C liefen, konnten nach 10 h Blasen auf der Probenoberfläche beobachtet werden.

Um dieses Verhalten zu verbessern, wurden die Proben eine Stunde bei einer Temperatur von 1350°C oxidiert und anschließend bei der gleichen Temperatur von 1550°C 30 h unter ruhender Luft oxidiert. Die Oberfläche nach der Oxidation war glatt und amorph.

Als weitere thermische Kenngröße wurde der Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kohlenstoffkurzfaserverstärkten SiSiC/MoSi₂-Composits nehmen mit steigender Temperatur zu (Abbildung 4.17).

Die Steigung der Ausdehnungskoeffizienten ist zwischen Raumtemperatur und 1000°C größer als bei Temperaturen zwischen 1200 und 1600°C. Dieses Proben weisen eine sehr geringe Anisotropie der thermischen Ausdehnung auf, was ein Maß für die Homogenität des Verbundes ist.

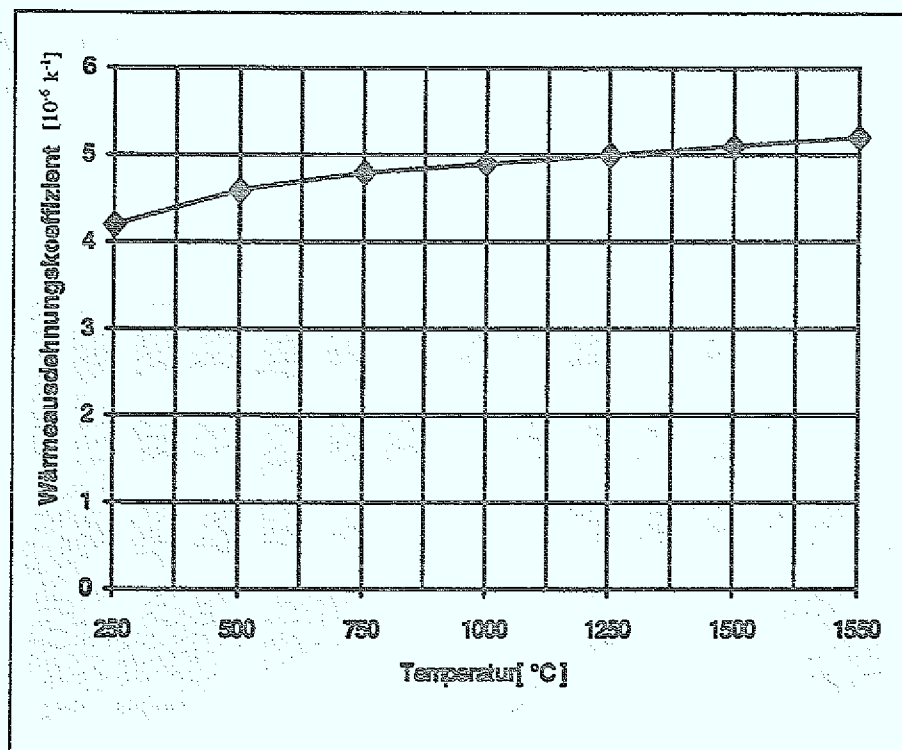


Abb. 4.17: Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Kohlenstoffaserverstärkten Verbundes

Neben den thermischen Kenndaten wurden auch die mechanischen Kenngrößen bestimmt. Um die Festigkeit dieses Verbundes zu prüfen, wurden Biegeproben aus Platten in Form von Stäbchen der Größe $45 \times 4,5 \times 3,5 \text{ mm}^3$ geschnitten und die Oberflächen poliert. Die maximal erreichte Biegebruchfestigkeit bei diesen Proben betrug 200 MPa. Dieser Wert lag deutlich unter der erwarteten Grenze. Abgesehen von Materialfehler, die durch die Herstellung der Biegeproben (Schneiden, Polieren) entstanden sind, sind beim Schneiden bzw. Polieren die Kohlenstoffaser durchtrennt und damit zusätzliche Oberflächenriße und -fehler dem Material zugefügt worden.

Dies konnte dadurch verbessert werden, indem die Proben direkt als Biegeproben hergestellt wurden. Da herstellungsbedingt immer eine vollständig silizierte Schicht auf der Proben entstanden war, mußte diese sehr sorgfältig oberflächlich poliert und präzisionsplangeschliffen werden. Aufgrund der zeit- und kostenintensiven Bearbeitung konnte nur eine begrenzte Anzahl von Proben präpariert werden.

Die höchste erreichte Biegebruchfestigkeit betrug 410 MPa. In Abbildung 4.18 ist die Bruchflächen eines Kohlenstoffkurzfaserverstärkten $\text{SiSiC}/\text{MoSi}_2$ -Composits abgebildet. Wie aus der Aufnahme zu erkennen ist, sind die Kohlenstoffasern nicht von Silizium angegriffen worden. Vereinzelt kann der Pull-Out-Effekt beobachtet werden.

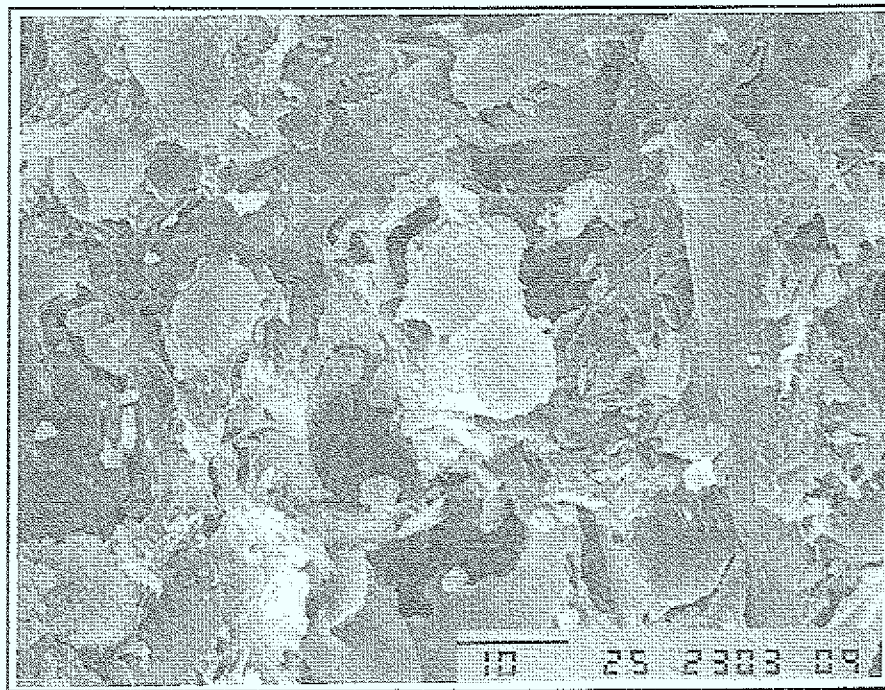


Abb. 4.18: REM-Aufnahme einer Bruchfläche eines Kohlenstoffkurzfaser-verstärkten $\text{SiSiC} / \text{MoSi}_2$ Composites

Die Untersuchung des Elastizitätsmoduls bzw. Torsionsmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mittels Resonanzfrequenzmethode (Dynamisches Verfahren) durchgeführt. Diese Methode beruht auf der Messung der Biege- bzw. Torsionseigenschwingungen, wobei die Prüflinge durch einen angepaßten Impuls zum Schwingen angeregt werden. Die erzeugten akustischen Signale werden weiterbearbeitet und mit Hilfe eines Rechenprogramms der Elastizitäts- bzw. Torsionsmodul bestimmt /12/. Dabei konnte festgestellt werden, daß die elastischen Eigenschaften bis 1400°C nur geringfügig von der Temperatur abhängen (Abbildung 4.19).

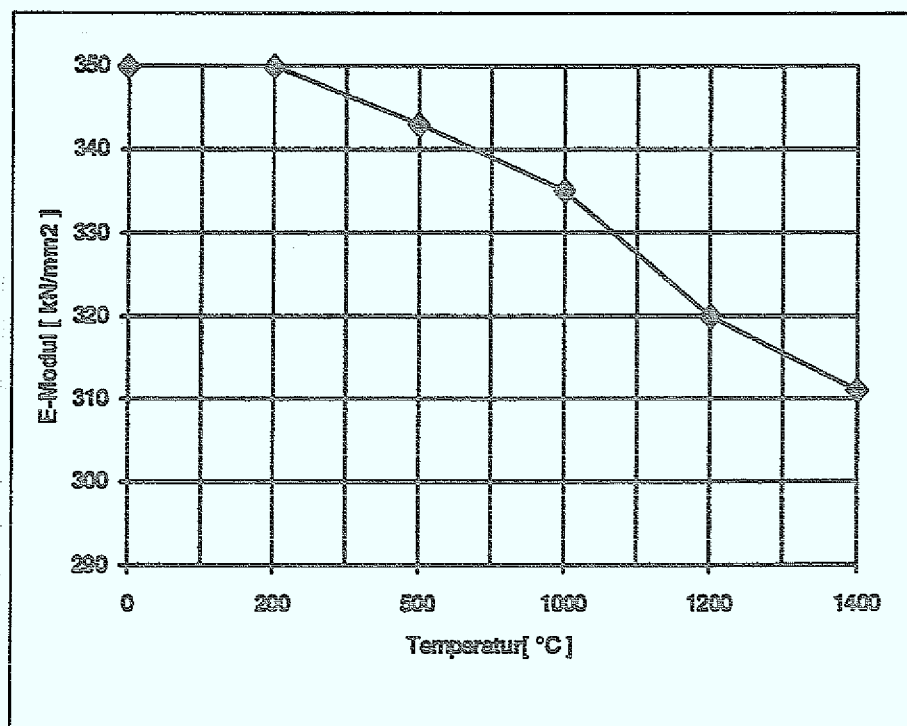


Abb. 4.20: Die Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit der Temperatur

5 Herstellung und Entwicklung von Kohlenstoffkurzfaser-verstärkten SiSiC/MoSi₂ mit Hilfe der PIM-Technologie

Das Formgebungsverfahren Powder Injection Molding (PIM) bzw. die Modifizierung Ceramic Injection Molding (CIM) ist für die Herstellung komplexer Bauteile in hohen Stückzahlen in besonderer Weise geeignet. Durch Zugabe eines Plastifizierungsmittels (Binder) können Metall- oder Keramikpulver zu einer fließfähigen Masse verarbeitet werden. Dieses Gemisch, auch Feedstock genannt, kann, analog zum Kunststoff-Spritzgießen verarbeitet werden. Um eine möglichst hohe Enddichte zu erreichen, werden Mischungen mit einem sehr hohen Pulveranteil verarbeitet. Hierdurch wird das Formgebungs- und Erstarrungsverhalten gegenüber dem von Kunststoffen verändert. Der durch diese Technik erzeugte Grünling wird einem Entbinderungsverfahren unterworfen. In einem sich anschließenden Temperaturschritt erhält das Bauteil seine angestrebte Dichte.

Die Formkörper werden nach folgendem Verfahrensschema hergestellt (s. Abb.: 5.1). Das Ausgangspulver hat folgende Zusammensetzung (s. Tab.: 5.1)

Pulver	Gew.-%	Dichte (g/cm ³)	Korngröße (µm)
α-SiC (F 500)	67,42	3,19	ca. 17-25
α-SiC (F 1200)	8,91	3,19	ca. 3
MoSi ₂ , Grade A	15,99	6,28	ca. 2
Graphit KS 6	7,69	1,8	ca. 6

Tab. 5.1: Pulverzusammensetzung

Dieses Pulvergemisch wurde 24 Stunden auf einem Exzentermischer mit Al₂O₃-Kugeln gemischt und homogenisiert.

Nach der Homogenisierung wird der Binder und die beschichteten C-Fasern dem homogenisierten Pulver zugegeben. Die Durchmischung erfolgt in einem Knetter.

Idealerweise soll der verwendete Binder die Oberfläche der Pulverpartikel benetzen und das freie Volumen zwischen den Partikeln ausfüllen. Mit dem Ziel der Binderminimierung bedeutet dies, daß möglichst Pulver mit kleinen Körnern (< 20 µm) mit glatter Oberfläche, sphärischer Kornform und einer relativ breiten Korngrößenverteilung verwendet werden

soll /15/. Das Auffüllen von Zwischenräumen mit kleineren Partikel ermöglicht eine breite Korngrößenverteilung durch hohe Klopfdichten und somit geringere Bindermengen.

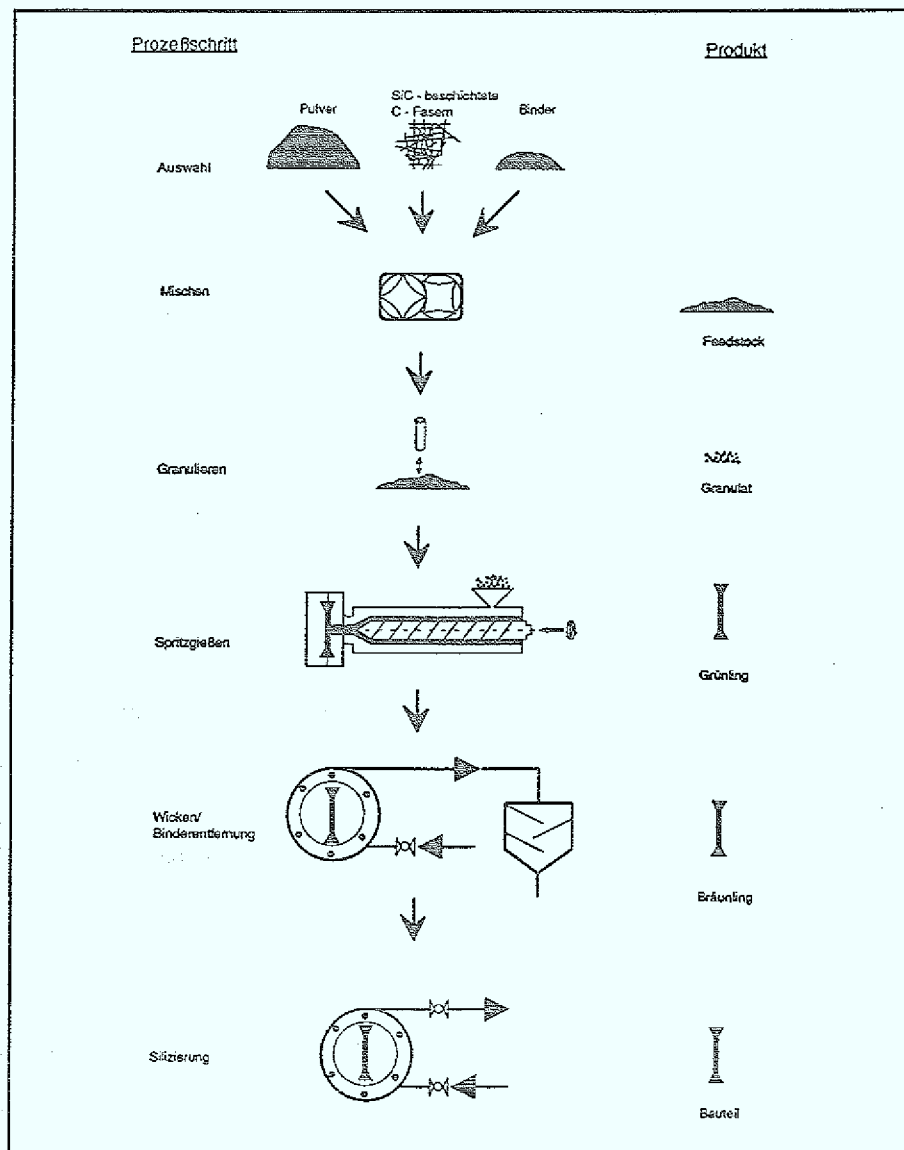


Abb. 5.1: Verfahrensschema zur Herstellung von CIM-Bauteilen

Gleichzeitig sorgen die hierbei entstehenden engeren Transportwege jedoch für ein langsames Entbinderungsverhalten. Die sphärische Kornform sorgt für eine höhere Sinteraktivität, kann jedoch auch die interpartikuläre Reibung soweit herabsetzen, daß die Festigkeit der Bräunlinge (entbinderte Grünlinge) äußerst gering ist /16/.

Der Binder wird dem Pulver als temporäres Verarbeitungshilfsmittel zugegeben. Er hat die Aufgabe, das Pulver homogen in die gewünschte Form zu bringen und bis zum Spritzvorgang bzw. der Infiltration in dieser zu halten /15/. Im Hinblick auf alle Prozeßschritte muß der Binder folgende Anforderungen erfüllen /16/:

- Fließeigenschaften unter Spritzbedingungen
- Ausreichende Formstabilität nach Abschluß der Formgebung
- Rückstandsloses Austreiben ohne chemische Reaktion mit dem Pulver
- Möglichst zügiges Entbindern
- möglichst geringe Volumenänderung bei der Erstarrung

Aufgrund der Probleme mit dem KFA-Binder, einem Gemisch aus PE und Wachs, wurde Siliplast TP 6000 der Firma Zschimmer und Schwarz eingesetzt. Dieser Binder besteht aus unterschiedlichen Wachskomponenten, die für ein gutes Fließverhalten und eine problemlose Entbinderung sorgen. Weiterhin enthält der Binder einen ca. 10 %-igen Harzanteil. Hiervon bleiben nach der Pyrolyse Kohlenstoffbinderbrücken zurück, die für den Zusammenhalt der Proben nach dem Entbindern sorgen und gleichzeitig einen Teil des benötigten Kohlenstoff für die Silizierung liefern.

Um das thermische Verhalten des Binders zu untersuchen, wurde dieser einer thermogravimetrischen Untersuchung unterzogen. Abbildung 5.2 zeigt die TG- und die DTG-Kurve. Bei der DTG-Kurve wird der Massenverlust durch Verdampfen über der Zeit gemessen. Ein Einsetzen der Verdampfung bei ca. 127°C mit einer sehr geringen Rate ist ersichtlich. Die höchsten Verdampfungsraten wurden bei ca. 171, 245 und 290°C gemessen. Aufgrund dieser Ergebnisse sollte die Verarbeitungstemperatur im Spritzgußprozeß 130°C nicht überschreiten.

Nach dem Kneten liegt das Gemisch als plastische Masse vor. Vor dem Einbringen in die Spritzmaschine muß diese Masse granuliert werden. Das Granulat wird mittels eines Extruders in die Form eingespritzt. Die Temperatur und der Druck werden je nach Anforderung an den Binder und an das Endprodukt vorgegeben.

Nach dem Spritzen werden die Proben entbindert. Dieser Prozeß geschieht in einem feinkörnigen Sand (Korngröße: 80-100 µm). Dabei werden die Proben in den Sand eingebettet und bei einer Temperatur von ca. 180°C gewickelt. Durch die Wirkung der Kapillarkräfte werden die verflüchtigten Komponenten des Binders entfernt.

Die restlichen Anteile werden in einem Pyrolyseschritt bei Temperaturen von ca. 600°C entfernt.

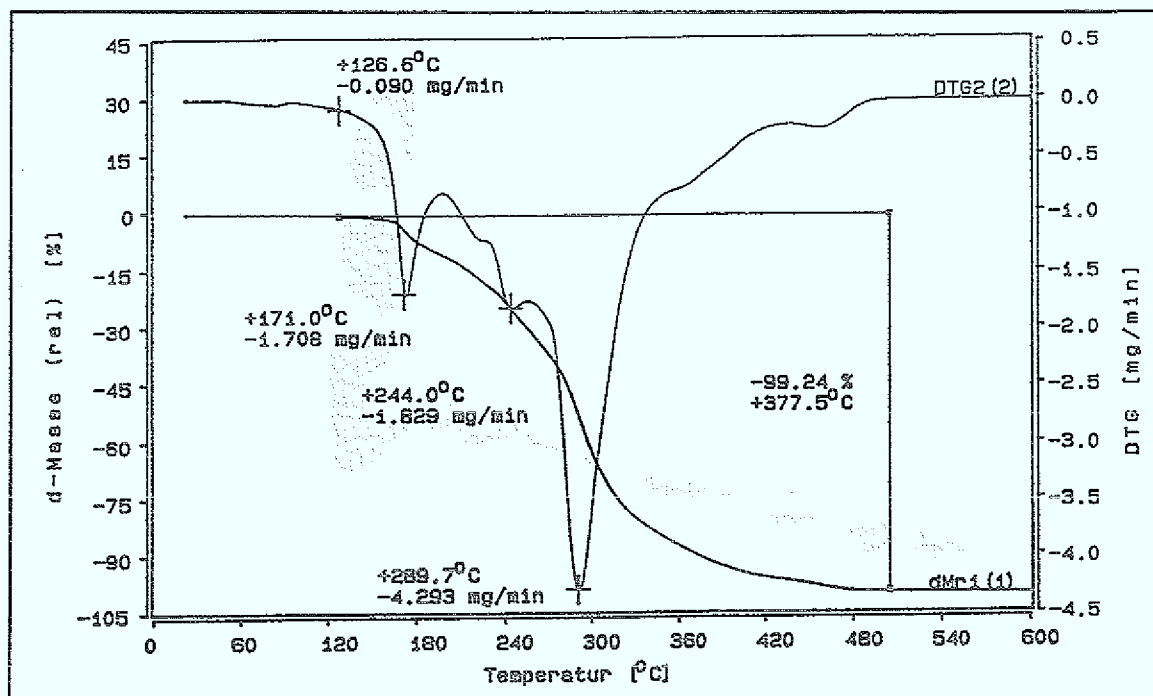


Abb. 5.2: TG- und DTG-Analyse von Siliplast TP 6000

Nach der Pyrolyse kann sich bei nicht beschichteten C-Fasern eine Imprägnierung mit Metallsäureester anschließen. Die Umsetzung des SiO_2 zu SiC auf der Faseroberfläche findet später bei dem Temperaturschritt der Infiltration statt.

Die Infiltration des Formkörpers erfolgt nach dem Pastenverfahren. Dabei wird schmelzflüssiges Silizium von außen dem Körper zugeführt und der restliche Kohlenstoff zu $\beta\text{-SiC}$ umgesetzt.

Durch dieses Verfahren wurden Zugstäbe hergestellt. In Abbildung 5.3 ist ein Zugstab dargestellt, der nach dem o. g. Verfahren hergestellt wurde.

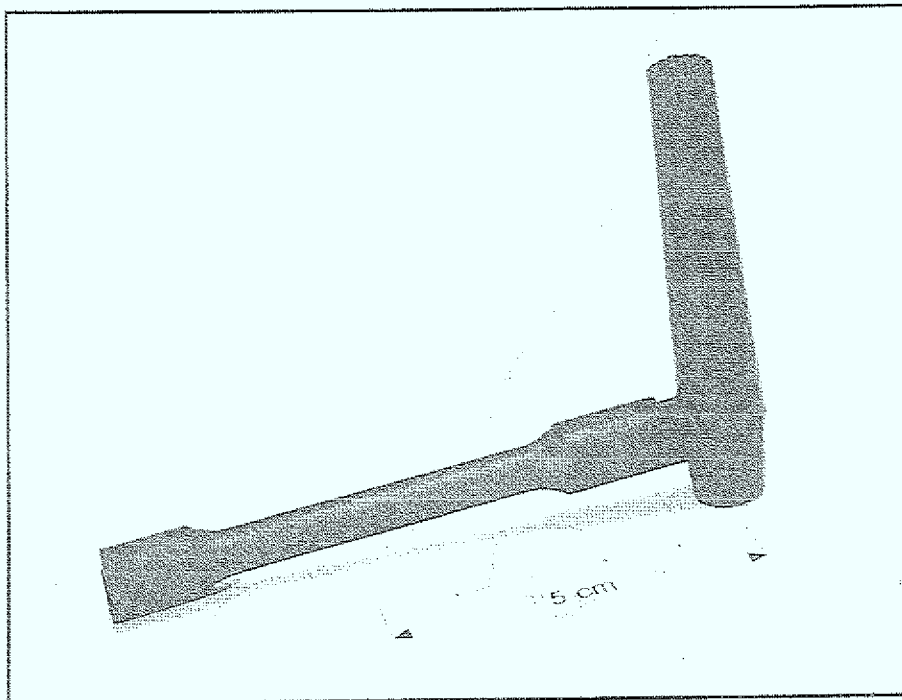


Abb. 5.3: Zugprobe und Anguß nach dem CIM-Verfahren

Die Zugprobe ist ein T-förmiges Bauteil, das aus einem zylindrischen Stab mit einem Durchmesser von 10 mm und einem T-förmigen Kopf besteht. Der Kopf ist aus einem anderen Material gefertigt und ist mit dem Stab verschweißt. Die Zugprobe ist in der Abbildung in einer Draufsicht dargestellt, die die Form und die Größe des Bauteils zeigt. Ein Maßstab von 5 cm ist angegeben.

Die Zugprobe ist in der Abbildung in einer Draufsicht dargestellt, die die Form und die Größe des Bauteils zeigt. Ein Maßstab von 5 cm ist angegeben. Die Zugprobe ist ein T-förmiges Bauteil, das aus einem zylindrischen Stab mit einem Durchmesser von 10 mm und einem T-förmigen Kopf besteht. Der Kopf ist aus einem anderen Material gefertigt und ist mit dem Stab verschweißt.

Die Zugprobe ist ein T-förmiges Bauteil, das aus einem zylindrischen Stab mit einem Durchmesser von 10 mm und einem T-förmigen Kopf besteht. Der Kopf ist aus einem anderen Material gefertigt und ist mit dem Stab verschweißt.

6 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, Verfahren zu entwickeln, die es ermöglichen, Kohlenstofffasern in Form von Gewebe und Kurzfasern in eine SiSiC / MoSi₂-Matrix einzulagern.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Um die Kohlenstofffasern vor der Zerstörung durch fluides Silizium zu schützen, mußten die Fasern bzw. Gewebe mit einer SiC-Schicht versehen werden. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Technologien (z.B. CVD, PVD) wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem durch die Reaktion von SiO₂ mit Kohlenstoff eine SiC-Schicht gebildet werden konnte. Das SiO₂ konnte entweder in Form von Quarzsand (mittlere Korngröße 1µm) oder aus der chemischen Reaktion von Kieselsäureester auf das Substrat abgelagert werden.

Die Ergebnisse mit Kieselsäureester brachten die besseren Resultate. Die erzeugten Schichtdicken bewegten sich in einem Bereich von 50 + 300 nm. Die Oberfläche der Schicht ist aufgrund der Partikelgröße der gebildeten SiO₂ aus Kieselsäureester glatt und dicht. Die Reaktion zwischen SiO₂ und Kohlenstoff verläuft unter Vakuum und beginnt bei einer Temperatur von ca. 880 °C.

In dem ersten Versuchsstadium wurde versucht, Kohlenstoffgewebe, welches nach dem oben beschriebenen Verfahren beschichtet wurde, in eine SiSiC/MoSi₂-Matrix einzulagern. Wie sich in den Versuchen zeigte, konnten befriedigende Ergebnisse nur mit Hilfe eines für diesen Zweck entwickelten Binders erzielt werden. Dieser Binder verhinderte durch die Kompensierung der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Gewebe und Matrix die Zerstörung des Bauteils im Grünzustand. Das Aushärteverhalten dieses Binders wirkt sich ebenfalls positiv auf die Stabilität des Verbundes aus. Bei dem nicht optimierten Verbundwerkstoff lag die Zugfestigkeit bei 180 MPa. Durch eine weitere Optimierung des Verbundkörpers kann die Zugfestigkeit gesteigert werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit lag darin, Formkörper herzustellen, in die Kohlenstoffkurzfaser eingelagert wurden. Nach dem Erarbeiten der Verfahrenstechnik zur Homogenisierung der Faser und Matrix wurden Probekörper durch unidirektionales Pressen hergestellt.

Es konnten Biegebruchfestigkeiten von 430 MPa erreicht werden. Bei einer weiteren Optimierung der Matrix können höhere Werte erzielt werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurden die Grundlagen zur Herstellung komplizierterer Bauteile mit Hilfe des CIM-Verfahrens erarbeitet. Nachdem ein

7 Literatur

- /1/ W. Heider: Entwicklung, Konstruktion und Test eines SiSiC-Rohrbündel-wärmetauschers, Proceeding Techkeram 1987, edited by S. Schnabel and J. Kriegesmann, 18.01
- /2/ J. Schlichting: MoSi₂ als Komponenten moderner Hochtemperaturverbundwerkstoffe, High Temp.-High Press , 10, 1978, 241
- /3/ W. Schmid, W. Wruss, R. Stroh, T. Ekström; B. Lux: Herstellung und Eigenschaften von Si-SiC-MoSi₂-Verbundwerkstoffen, cfi / Ber. DKG 67, 1990, No.6
- /4/ C.B. Lim, T. Yano, T. Iseki: Microstructure and mechanical properties of RB-SiC / MoSi₂-Composite, Journal of Materials Science, 24 (1989), 4144-4151
- /5/ R.W. Davidge: Mechanical Behavior of Ceramics, (Cambridge University Press. London 1979), P.80
- /6/ Patent Nr.93101681 . 0
- /7/ J. Cziollek: Studien zur Beeinflussung des Verstärkungsverhaltens von Kohlenstofffasern durch Oberflächenbehandlungen der Fasern und durch Verwendung der Fasern und durch Verwendung eines Kohlenstoff/Kohlenstoff-Skelettes als Verstärkungskomponente, Dissertation, 1983
- /8/ D. Kehr: Dissertation, 1975
- /9/ J.W. Johnson: Appl. Pol. Symp., 9, 229 (1969)
- /10/ T. Helmer: Einfluß der Beschichtung auf die Festigkeit von Kohlenstofffasern für keramische Verbundwerkstoffe
- /11/ NN: Kieselsäureester Dynasil 40 und GH02, Produktinformation, (4/1989), Hüls AG
- /12/ R. Gadow: Dissertation, 1986
- /13/ Y. Hayahuji, K. Kajiwara: J.Elektrochem. Soc., Vol.129 (9), 1982, PP 2102-2108

/14/ *B. Sahabi*: Diplomarbeit, 1989

/15/ *R.M. German*: Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation,
Princeton, N. Y., 1984

/16/ *M. Dropman*: Pulvermetallurgischer Spritzguß von Niob Superlegierungen, Diss.
RWTH Aachen, 1993

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffe der Energietechnik 2 des Forschungszentrums Jülich und wurde durch die ABB Kraftwerke AG Mannheim finanziell unterstützt.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle bei den Herren Dr. D. Stöver und Dr. H. P. Buchkremer, die mir die Möglichkeit gegeben haben, diese Arbeit am oben genannten Institut durchzuführen und bei Herrn Prof. Dr. H. W. Grünling, der die Betreuung auf Seiten der ABB übernahm.

Desgleichen danke ich Herrn Dr. T. Serpekian für die REM-Untersuchungen, Fr. H. Moitroux für die Photoarbeiten, Herrn V. Bader für die Durchführung der Ofenversuche und stellvertretend für die Werkstatt des Institutes Herrn G. Mattonet für die Anfertigung der mechanischen Teile.

Forschung sollte immer im Team betrieben werden! In diesem Sinne gilt meine Hochachtung besonders Herrn Prof. Dr. R. Schulten, der meinen wissenschaftlichen Werdegang bis zur Promotion förderte und stets Interesse an meiner Arbeit zeigte. Ohne autoritären Druck hat er es durch stete Diskussionsbereitschaft und seine wissenschaftliche Erfahrung verstanden, die Arbeit zu einem positiven Ergebnis zu führen. Herrn Prof. Dr. E. A. El-Magd danke ich für die Übernahme des Korreferates und die kritische Durchsicht der Arbeit. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. M. Zeller für die Übernahme des Vorsitz der Prüfungskommission.

Besonderer Dank gilt meinen Kollegen und Freunden Dr.-Ing. Kusnanto und Dr.-Ing. H. Lorson für die hervorragende Zusammenarbeit. Durch ihre fachliche Kompetenz und Kritik bei der Bewältigung der vielen kleinen und großen Probleme haben sie wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinen Eltern. Das Interesse an der schulischen und beruflichen Zukunft ihrer Kinder war stets eines ihrer wichtigsten Anliegen.

Ohne den Ansporn durch meine Frau Mojgan hätte ich diese Arbeit in der Kürze der Zeit nicht durchführen können. Ihr und unserer Tochter Mina, die mir zeigten, was der wirkliche Sinn des Lebens ist, ist diese Arbeit gewidmet.

Aachen, im November 1994

Behzad Sahabi

10/10/10

1. The first part of the paper is devoted to a discussion of the various ways in which the concept of a "group" has been used in the literature. It is shown that the concept has been used in a number of different ways, and that this has led to a great deal of confusion.

2. The second part of the paper is devoted to a discussion of the various ways in which the concept of a "group" has been used in the literature. It is shown that the concept has been used in a number of different ways, and that this has led to a great deal of confusion.

3. The third part of the paper is devoted to a discussion of the various ways in which the concept of a "group" has been used in the literature. It is shown that the concept has been used in a number of different ways, and that this has led to a great deal of confusion.

4. The fourth part of the paper is devoted to a discussion of the various ways in which the concept of a "group" has been used in the literature. It is shown that the concept has been used in a number of different ways, and that this has led to a great deal of confusion.

5. The fifth part of the paper is devoted to a discussion of the various ways in which the concept of a "group" has been used in the literature. It is shown that the concept has been used in a number of different ways, and that this has led to a great deal of confusion.

6. The sixth part of the paper is devoted to a discussion of the various ways in which the concept of a "group" has been used in the literature. It is shown that the concept has been used in a number of different ways, and that this has led to a great deal of confusion.

7. The seventh part of the paper is devoted to a discussion of the various ways in which the concept of a "group" has been used in the literature. It is shown that the concept has been used in a number of different ways, and that this has led to a great deal of confusion.

10/10/10

10/10/10

Jüli-2990
November 1994
ISSN 0944-2952