

Optimierung des phenolharzbasierten LSI- Verfahrens zur Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen für Turbinenanwendungen

Fabia Süß

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Bauweisen und Strukturtechnologie
Stuttgart



DLR

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt

Forschungsbericht 2024-28

Optimierung des phenolharzbasierten LSI-Verfahrens zur Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen für Turbinenanwendungen

Fabia Süß

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Bauweisen und
Strukturtechnologie
Stuttgart

222 Seiten
79 Bilder
28 Tabellen
241 Literaturstellen



Herausgeber:

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e. V.
Wissenschaftliche Information
Linder Höhe
D-51147 Köln

ISSN 1434-8454
ISRN DLR-FB-2024-28
Erscheinungsjahr 2024
DOI: [10.57676/p7f3-zs93](https://doi.org/10.57676/p7f3-zs93)

Erklärung des Herausgebers

Dieses Werk wird unter den Bedingungen der Creative Commons Lizenz vom Typ Namensnennung-Sharealike 4.0 International, abrufbar über <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/> zur Nutzung überlassen.

Lizenz



Creative Commons Attribution-Sharealike 4.0 International

Keramische Faserverbundwerkstoffe, CMC, SiC/SiC, Flüssigsilizierverfahren, CVI-Faserbeschichtung, Stator, Leitschaufel, Hochdruckturbine

Fabia Süß

DLR, Institut für Bauweisen und Strukturtechnologie, Stuttgart

Optimierung des phenolharzbasierten LSI-Verfahrens zur Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen für Turbinenanwendungen

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Um die Effizienz von Flugtriebwerken zu verbessern, werden SiC/SiC-Werkstoffe für die Anwendung im Heißgasbereich von Hochdruckturbinen weiterentwickelt. Für die Herstellung wurde das Flüssigsilizierverfahren (LSI, liquid silicon infiltration) verwendet. Zum Schutz der Fasern wurde eine Faserbeschichtung bestehend aus BN, SiC und pyrolytischem Kohlenstoff (pyC) über die chemische Gasphaseninfiltration aufgebracht. Dabei wurden gestapelte Gewebelagen in einem Batch-Prozess beschichtet. Anschließend wurde ein Phenolharz mittels Resin Transfer Moulding in die Preformen infiltriert. Dieses diente nach der Pyrolyse als Kohlenstoffquelle für die Bildung der SiC-Matrix während der Schmelzinfiltration.

Zur Erhöhung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurde das Faserbeschichtungssystem über vier Material-Chargen hinweg optimiert. Letztlich ist es gelungen, eine homogene SiC-Schicht mit einer Dicke von ≈ 2700 nm auf alle Platten eines Beschichtungs-Batches aufzubringen. Nach der Silizierung zeigten die Fasern keinerlei Schädigungen durch die Schmelze. Die BN-Schicht hatte eine mittlere Dicke von ≈ 350 nm, wobei sich diese über die Plattenhöhe leicht verringerte. Begleitend wurde der Einfluss der Beschichtungsdicken auf die Zugfestigkeit und Bruchdehnung untersucht. Die SiC-Beschichtung muss dicker als 1200 nm sein, weil andernfalls die Zugfestigkeit aufgrund der Faserschädigung massiv sinkt. BN-Schichten, die dünner als 80 nm sind, führen ebenfalls zu Einbußen in der Bruchdehnung und der Zugfestigkeit. Die besten Kennwerte wurden mit BN-Schichten erzielt, die im getesteten Bereich ≈ 400 nm dick waren. Die Zugfestigkeit betrug dabei 234 MPa und die Bruchdehnung 0,19 %. Um den Anteil an nicht konvertiertem Kohlenstoff in der Matrix zu eliminieren, wurden neue Entwicklungsansätze getestet. Einer davon erzielte letztlich den gewünschten Effekt und erfüllte die Entwicklungsziele dieser Arbeit. Durch die Verwendung einer neuen Phenolharz-Zusammensetzung, lag der Kohlenstoff nach der Pyrolyse in poröser Form vor. Die Poren waren groß genug, dass die Schmelze eindringen konnte und der gesamte Kohlenstoff zu einer siliziumhaltigen SiC-Matrix (SiSiC) konvertiert werden konnte. Es verblieb kein Restkohlenstoff in der Matrix. Statt dem bisher verwendeten Lösungsmittel Furfurylalkohol, wurde für die neue Phenolharz-Zusammensetzung Ethylenglykol eingesetzt. Ethylenglykol ist ein inertes Lösungsmittel und nimmt nicht an der Aushärtereaktion des Phenolharzes teil. Stattdessen lag es unter den gewählten Aushärtebedingungen in flüssiger Form vor und wurde in die Polymermatrix eingebaut. Während der anschließenden Temperung und Pyrolyse wurden das Lösungsmittel sowie organische Bestandteile entfernt. Es entstand eine Kohlenstoff-Matrix mit großen und kleinen Poren, welche für die Siliziumschmelze zugänglich waren. Simultan zur Verringerung des Kohlenstoffs stieg der SiC-Anteil in der Matrix, wodurch der E-Modul (378 GPa) und das Proportional Limit Stress (176 MPa) stark erhöht werden konnten. Im letzten Schritt wurde das weiterentwickelte, phenolharzbasierte LSI-Verfahren erstmals auf die Herstellung von dreidimensionalen Turbinenbauteilen übertragen. Drei generische Stator-Schaufeln für eine Hochdruckturbine wurden erfolgreich hergestellt und endbearbeitet.

ceramic matrix composites, CMC, SiC/SiC, liquid silicon infiltration, CVI fibre coating, nozzle guide vane, high pressure turbine

(Published in German)

Fabia Süß

German Aerospace Center (DLR), Institute of Structures and Design, Stuttgart

Optimization of the phenolic resin-based LSI process for the manufacturing of SiC/SiC materials for turbine applications

Karlsruhe Institute of Technology (KIT)

In order to improve the efficiency of aircraft engines, SiC/SiC materials have been further developed for use in the hot gas region of high-pressure turbines. For manufacturing, the liquid silicon infiltration (LSI) process was used. To protect the fibres, a fibre coating consisting of BN, SiC and pyrolytic carbon (pyC) was applied via chemical vapour infiltration. Stacked fabric layers were coated in a batch process. A phenolic resin was then infiltrated into the preforms using resin transfer moulding. After pyrolysis, the resin served as a carbon source for the formation of the SiC matrix during melt infiltration.

To increase the tensile strength and fracture strain, the fibre coating system was optimised in four material batches. Ultimately, it was possible to apply a homogeneous SiC layer with a thickness of ≈ 2700 nm to all plates of a coating batch. After siliconisation, the fibres did not show any damage caused from the melt. The BN layer had an average thickness of ≈ 350 nm, which decreased slightly over the height of the plates. The influence of the coating thicknesses on the tensile strength and fracture strain was also investigated. The SiC coating must be thicker than 1200 nm, as otherwise the tensile strength decreases massively due to fibre damage. BN coatings that are thinner than 80 nm also lead to lower fracture strain and tensile strength. The best properties were achieved with BN layers of ≈ 400 nm thickness in the tested area. The tensile strength was 234 MPa and the fracture strain was 0.19 %.

In order to eliminate the proportion of unconverted carbon in the matrix, new development approaches were tested. One of these finally achieved the desired effect and fulfilled the development objectives of this work. By using a new phenolic resin composition, the carbon was of a porous type after pyrolysis. The pores were large enough for the melt to penetrate and all the carbon could be converted into a silicon-containing SiC matrix (SiSiC). No residual carbon remained in the matrix. Instead of the previously used solvent furfuryl alcohol, ethylene glycol was used for the new phenolic resin composition. Ethylene glycol is an inert solvent and does not take part in the curing reaction of the phenolic resin. Instead, it was present in liquid phase under the selected curing conditions and was incorporated into the polymer matrix. During the subsequent heat treatment and pyrolysis, the solvent and organic components were removed. The result was a carbon matrix with large and small pores that were accessible to the silicon melt. Simultaneously with the reduction in carbon, the SiC proportion in the matrix increased. As a result, the Young's modulus (378 GPa) and the proportional limit stress (176 MPa) were drastically increased.

In the final step, the further developed, phenolic resin-based LSI process was transferred to the manufacturing of three-dimensional turbine components for the first time. Three generic nozzle guide vanes for a high-pressure turbine were successfully manufactured and machined.

Optimierung des phenolharzbasierten LSI-Verfahrens zur Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen für Turbinenanwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

Dissertation

von

M.Sc. Fabia Süß

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 2024
Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Koch
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Günter Schell

Kurzfassung

Um die Effizienz von Flugtriebwerken zu verbessern, werden SiC/SiC-Werkstoffe für die Anwendung im Heißgasbereich von Hochdruckturbinen weiterentwickelt. Für die Herstellung wurde das Flüssigsilizierverfahren (LSI, liquid silicon infiltration) verwendet. Zum Schutz der Fasern wurde eine Faserbeschichtung bestehend aus BN, SiC und pyrolytischem Kohlenstoff (pyC) über die chemische Gasphaseninfiltration aufgebracht. Dabei wurden gestapelte Gewebelagen in einem Batch-Prozess beschichtet. Anschließend wurde ein Phenolharz mittels Resin Transfer Moulding in die Preformen infiltriert. Dieses diente nach der Pyrolyse als Kohlenstoffquelle für die Bildung der SiC-Matrix während der Schmelzinfiltration.

Zur Erhöhung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurde das Faserbeschichtungssystem über vier Material-Chargen hinweg optimiert. Letztlich ist es gelungen, eine homogene SiC-Schicht mit einer Dicke von ≈ 2700 nm auf alle Platten eines Beschichtungs-Batches aufzubringen. Nach der Silizierung zeigten die Fasern keinerlei Schädigungen durch die Schmelze. Die BN-Schicht hatte eine mittlere Dicke von ≈ 350 nm, wobei sich diese über die Plattenhöhe leicht verringerte. Begleitend wurde der Einfluss der Beschichtungsdicken auf die Zugfestigkeit und Bruchdehnung untersucht. Die SiC-Beschichtung muss dicker als 1200 nm sein, weil andernfalls die Zugfestigkeit aufgrund der Faserschädigung massiv sinkt. BN-Schichten, die dünner als 80 nm sind, führen ebenfalls zu Einbußen in der Bruchdehnung und der Zugfestigkeit. Die besten Kennwerte wurden mit BN-Schichten erzielt, die im getesteten Bereich ≈ 400 nm dick waren. Die Zugfestigkeit betrug dabei 234 MPa und die Bruchdehnung 0,19 %. Um den Anteil an nicht konvertiertem Kohlenstoff in der Matrix zu eliminieren, wurden neue Entwicklungsansätze getestet. Einer davon erzielte letztlich den gewünschten Effekt und erfüllte die Entwicklungsziele dieser Arbeit. Durch die Verwendung einer neuen Phenolharz-Zusammensetzung, lag der Kohlenstoff nach der Pyrolyse in poröser Form vor. Die Poren waren groß genug, dass die Schmelze eindringen konnte und der gesamte Kohlenstoff zu einer siliziumhaltigen SiC-Matrix (SiSiC) konvertiert werden konnte. Es verblieb kein Restkohlenstoff in der Matrix. Statt dem bisher verwendeten Lösungsmittel Furfurylalkohol, wurde für die neue Phenolharz-Zusammensetzung Ethylenglykol eingesetzt. Ethylenglykol ist ein inertes Lösungsmittel und nimmt nicht an der Aushärtereaktion des Phenolharzes teil. Stattdessen lag es unter den gewählten Aushärtebedingungen in flüssiger Form vor und wurde in die Polymermatrix eingebaut. Während der anschließenden Temperung und Pyrolyse wurden das Lösungsmittel sowie organische Bestandteile entfernt. Es entstand eine Kohlenstoff-Matrix mit großen und kleinen Poren, welche für die Siliziumschmelze zugänglich waren. Simultan zur Verringerung des Kohlenstoffs stieg der SiC-Anteil in der Matrix, wodurch der E-Modul (378 GPa) und das Proportional Limit Stress (176 MPa) stark erhöht werden konnten.

Im letzten Schritt wurde das weiterentwickelte, phenolharzbasierte LSI-Verfahren erstmals auf die Herstellung von dreidimensionalen Turbinenbauteilen übertragen. Drei generische Stator-Schaufeln für eine Hochdruckturbinen wurden erfolgreich hergestellt und endbearbeitet.

Abstract

In order to improve the efficiency of aircraft engines, SiC/SiC materials have been further developed for use in the hot gas region of high-pressure turbines. For manufacturing, the liquid silicon infiltration (LSI) process was used. To protect the fibres, a fibre coating consisting of BN, SiC and pyrolytic carbon (pyC) was applied via chemical vapour infiltration. Stacked fabric layers were coated in a batch process. A phenolic resin was then infiltrated into the preforms using resin transfer moulding. After pyrolysis, the resin served as a carbon source for the formation of the SiC matrix during melt infiltration.

To increase the tensile strength and fracture strain, the fibre coating system was optimised in four material batches. Ultimately, it was possible to apply a homogeneous SiC layer with a thickness of ≈ 2700 nm to all plates of a coating batch. After siliconisation, the fibres did not show any damage caused from the melt. The BN layer had an average thickness of ≈ 350 nm, which decreased slightly over the height of the plates. The influence of the coating thicknesses on the tensile strength and fracture strain was also investigated. The SiC coating must be thicker than 1200 nm, as otherwise the tensile strength decreases massively due to fibre damage. BN coatings that are thinner than 80 nm also lead to lower fracture strain and tensile strength. The best properties were achieved with BN layers of ≈ 400 nm thickness in the tested area. The tensile strength was 234 MPa and the fracture strain was 0.19 %.

In order to eliminate the proportion of unconverted carbon in the matrix, new development approaches were tested. One of these finally achieved the desired effect and fulfilled the development objectives of this work. By using a new phenolic resin composition, the carbon was of a porous type after pyrolysis. The pores were large enough for the melt to penetrate and all the carbon could be converted into a silicon-containing SiC matrix (SiSiC). No residual carbon remained in the matrix. Instead of the previously used solvent furfuryl alcohol, ethylene glycol was used for the new phenolic resin composition. Ethylene glycol is an inert solvent and does not take part in the curing reaction of the phenolic resin. Instead, it was present in liquid phase under the selected curing conditions and was incorporated into the polymer matrix. During the subsequent heat treatment and pyrolysis, the solvent and organic components were removed. The result was a carbon matrix with large and small pores that were accessible to the silicon melt. Simultaneously with the reduction in carbon, the SiC proportion in the matrix increased. As a result, the Young's modulus (378 GPa) and the proportional limit stress (176 MPa) were drastically increased.

In the final step, the further developed, phenolic resin-based LSI process was transferred to the manufacturing of three-dimensional turbine components for the first time. Three generic nozzle guide vanes for a high-pressure turbine were successfully manufactured and machined.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	ix
Formelzeichen	xii
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung der Arbeit	5
3 Theoretische Grundlagen	7
3.1 Keramische Faserverbundwerkstoffe (CMC)	7
3.2 CMC-Herstellverfahren	8
3.3 Bruchverhalten und Versagensmechanismen von CMC-Werkstoffen	12
3.3.1 Mechanik und Bruchverhalten von CMC-Werkstoffen.....	12
3.3.2 Mechanik und Versagen schmelzinfiltrierter SiC/SiC-Werkstoffe	15
3.4 CMC in der Luftfahrt und die Anfänge der SiC/SiC-Entwicklung	27
3.5 Rohstoffe	32
3.5.1 SiC-Fasern	32
3.5.2 Phenolharze.....	35
3.5.3 Silizium und Silizium-Bor-Legierungen.....	36
3.6 Verfahrenstechnisch bedingte Bildung von Siliziumkarbid (SiC)	38
3.6.1 Reaktive Schmelzinfiltration (LSI).....	39
3.6.2 Polymerinfiltration und Pyrolyse (PIP).....	43
3.6.3 Chemische Gasphaseninfiltration und -abscheidung (CVI, CVD)	44
4 Experimentelle Durchführung	47
4.1 LSI-Verfahren	47
4.1.1 Faservolumengehalt und Anteil der Faserbeschichtung bzw. Matrix.	47
4.1.2 CVI-Faserbeschichtung.....	48
4.1.3 Resin Transfer Moulding (RTM)	49
4.1.4 Vacuum Assisted Resin Infiltration (VARI)	50
4.1.5 Pyrolyse und Silizierung.....	50
4.1.6 Übertragung des LSI-Verfahrens auf dreidimensionale Strukturen....	51
4.2 Hybrider Herstellungsprozess aus PIP- und LSI-Verfahren	51
4.3 Charakterisierungsmethoden	52

4.3.1	Dichte und Porosität	53
4.3.2	Rheologie	54
4.3.3	Thermogravimetrische Analyse.....	55
4.3.4	Keramische Ausbeute.....	55
4.3.5	Röntgendiffraktometrie.....	56
4.3.6	Laser-Flash-Analyse.....	56
4.3.7	Dilatometrie.....	57
4.3.8	Probenpräparation.....	57
4.3.9	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	58
4.4	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften	59
4.4.1	Mechanische Kennwerte bei Raumtemperatur.....	59
4.4.2	Mechanische Kennwerte nach Auslagerung an Luft.....	61
5	DLR SiC/SiC - Status quo und neue Entwicklungsansätze	63
5.1	Charakterisierung des LSI-basierten Status quo SiC/SiC-Werkstoffs	63
5.2	Diskussion des Status quo und Ableitung neuer Entwicklungsansätze	72
6	Ergebnisse	75
6.1	Einfluss der CVI-Faserbeschichtung auf die mechanischen Kennwerte	75
6.2	Entwicklungsansätze zur Reduktion des Kohlenstoffanteils in der Matrix	89
6.2.1	UD-Faserarchitektur	89
6.2.2	Erhöhung des Faservolumengehalts.....	94
6.2.3	Entwicklung eines hybriden Herstellungsverfahrens (PIP + LSI)	96
6.2.4	Variation des Borgehalts in der Schmelze	107
6.2.5	Neue Phenolharz-Zusammensetzung.....	112
6.3	Entwicklungsansätze zur Reduktion des Siliziumanteils in der Matrix.....	124
6.4	Herstellung von SiC/SiC-Stator-Schaufeln mit dem LSI-Verfahren.....	127
6.5	Übersicht und Kennwerte der hergestellten SiC/SiC-Varianten	132
7	Diskussion	139
7.1	Bewertung der CVI-Faserbeschichtung.....	140
7.2	Reduktion des Kohlenstoffanteils.....	147
7.2.1	UD-Faserarchitektur	147
7.2.2	Erhöhung des Faservolumengehalts.....	149
7.2.3	Entwicklung eines hybriden Herstellungsverfahrens (PIP + LSI)	150
7.2.4	Variation des Borgehalts in der Schmelze	157
7.2.5	Neue Phenolharz-Zusammensetzung.....	159
7.3	Reduktion des Siliziumanteils in der Matrix.....	163
7.4	Potential des LSI-Verfahrens für Stator-Schaufeln aus SiC/SiC	164

7.5	Bewertung der hergestellten SiC/SiC-Varianten und Ausblick.....	166
7.6	Idealisiertes Gefüge eines optimalen SiC/SiC-Werkstoffs.....	171
	Literaturverzeichnis	175
	Liste eigener Veröffentlichungen	191
	Abbildungsverzeichnis	193
	Tabellenverzeichnis	201
	Eigenständigkeitserklärung	203
	Danksagung	205

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
3PB	Dreipunkt-Biegeversuch
4PB	Vierpunkt-Biegeversuch
At.-%	Atomprozent
ATL	Archer Technicoat Ltd.
α -SiC	hexagonales Siliziumkarbid (4H, 6H, 15R)
BSE	Rückstreuungselektronen (back-scattered electrons)
bspw.	beispielsweise
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
β -SiC	kubische Siliziumkarbid (3C)
C/C	Kohlenstoff-faserverstärkter Kohlenstoff
C/SiC	Kohlenstoff-faserverstärktes Siliziumkarbid
C/C-SiC	Kohlenstoff-faserverstärktes C-SiC
CFD	Computational fluid dynamics
CFM	CFM International, Joint Venture zwischen GE und Safran
CMC	Keramische Faserverbundwerkstoffe (ceramic matrix composites)
CT	Computertomographie
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition)
CVI	Chemische Gasphaseninfiltration (chemical vapour infiltration)
DCP	Dicumylperoxid
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
E-Modul	Elastizitätsmodul
EBC	Environmental Barrier Coating
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Fa.	Firma
FEM	Finite Elemente Methode
FVG	Faservolumengehalt
GE	General Electric
Gew.-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
h-BN	hexagonales Bornitrid
Hexa	Hexamethylentetramin
inkl.	inclusive

k. A.	keine Angabe
LSI	Flüssigsilizierverfahren (liquid silicon infiltration)
LW	Leinwand-Gewebe
Ma.-%	Masseprozent
MI	Schmelzinfiltration (melt infiltration)
MTS	Methyltrichlorsilan
μCT	Mikro-Computertomographie
NASA	National Aeronautics and Space Administration
PDC	Polymerabgeleitete Keramiken (polymer derived ceramics)
PEG	Polyethylenglykol
PIP	Polymerinfiltration und Pyrolyse
PLS	Proportional Limit Stress
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition)
pyC	Pyrolytischer Kohlenstoff
RBSC	Reaktionsgebundenes Siliziumkarbid (reaction bonded silicon carbide)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMI	Reaktive Schmelzinfiltration (reactive melt infiltration)
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Moulding
s.	siehe
SAF	Sustainable Aviation Fuels
SE	Sekundärelektronen (secondary electrons)
Si100	reines Silizium
Si92B8	Siliziumlegierung mit 8 At.-% Bor
Si-BC	Silizium-Bondcoat
SiC/C	SiC-faserverstärkter Kohlenstoff
SiC _f	SiC-Faser
SiCFK	SiC- faserverstärkter Kunststoff
SiCN	Siliziumkarbonitrid
SiC/SiC	Siliziumkarbid-faserverstärktes Siliziumkarbid
SiOC	Siliziumoxykarbid
Si _{ss}	Silizium-Mischkristall
SiSiC	Siliziumhaltiges Siliziumkarbid (SiC-Kristalle umgeben von Silizium)
t-BN	turbostratisches Bornitrid
T/EBC	Thermal environmental barrier coating
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
theor.	Theoretisch

TRL	Technology Readiness Level
u. a.	unter anderem
UD	Unidirektional
USA	Vereinigte Staaten von Amerika
VARI	Vacuum Assisted Resin Infiltration
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
WIC	Weak interphase composite
WMC	Weak matrix composites
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)
Y-DS	Yttriumdisilikat
Y-MS	Yttriummonosilikat
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

Formelzeichen	typische Einheit	Beschreibung
A_{Gewebe}	g/cm^2	Flächengewicht des Gewebes
α	mm^2/s	Temperaturleitfähigkeit
c_p	$\text{J}/(\text{gK})$	Spezifische Wärmekapazität
d	mm	Dicke
E	GPa	Elastizitätsmodul
E_F	GPa	Elastizitätsmodul der Faser
E_M	GPa	Elastizitätsmodul der Matrix
e'	$\%$	Porosität
$e'_{\text{c,stöch}}$	$\%$	Porosität der C-Matrix nach der Pyrolyse
ε	-	(Bruch-) Dehnung
$\varphi_{\text{B,BN}}$	$-\%$	Volumenanteil der Faserbeschichtung (BN)
$\varphi_{\text{B,SiC}}$	$-\%$	Volumenanteil der Faserbeschichtung (SiC)
φ_{C}	$-\%$	Volumenanteil des nicht konvertierten Restkohlenstoffs
φ_{F}	$-\%$	Volumenanteil der Fasern
φ_{M}	$-\%$	Volumenanteil der Matrix
G	MPa	Schubmodul
$KR_{\text{c,LSI}}$	-	Konvertierungsrate des Kohlenstoffs im LSI-Verfahren
λ	$\text{W}/(\text{mK})$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{\text{Strahlung}}$	nm	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
m	g	Masse
M_x	g	molare Masse des Stoffes x
n	-	Anzahl
ν	-	Querkontraktionszahl
p	bar	Druck
R_a	μm	Mittenrauwert
r_F	μm	Faserradius
R_z	μm	Rautiefe
ρ	g/cm^3	Dichte
ρ_{Roh}	g/cm^3	Rohdichte
ρ_{Skelett}	g/cm^3	Skelettdichte
σ	MPa	Spannung
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur

T_4	K	Turbineneintrittstemperatur
T_{41}	K	Rotoreintrittstemperatur
T_p	°C	Pyrolysetemperatur
T_s	°C	Siliziertemperatur
τ	MPa	Scherfestigkeit
θ	°	Einfallswinkel der Röntgenstrahlen (XRD)
V	cm ³	Volumen
$V_{x,mol}$	cm ³	molares Volumen des Stoffes x
$V_{Skelett}$	cm ³	Skelettvolumen
$V_{Hülle}$	cm ³	Hüllvolumen

1 Einleitung

Ressourcenschonendes, effizientes und klimafreundliches Fliegen sind zentrale Entwicklungsziele, um die europäischen Vorgaben des Green Deals [1] zu erfüllen. Für die Luftfahrt sieht der Green Deal bis 2050 eine Reduktion der CO₂-Emissionen von 75 % und der NO_x-Emissionen von 90 % im Vergleich zu 2020 vor [2]. Neben CO₂- und NO_x-Emissionen tragen auch Wasserdampf und Rußpartikel durch die Bildung von Kondensstreifen zur Klimaerwärmung bei. Für den Weg zur Klimaneutralität werden neben elektrischen Antrieben und Brennstoffzellenantrieben auch alternative Brennstoffe für herkömmliche Fluggasturbinen wie Sustainable Aviation Fuels (SAF) und Wasserstoff (H₂) in Betracht gezogen und ausführlich untersucht [3, 4]. Innerhalb des CFM Rise-Programms wurden 2021 von General Electric (GE) und Safran Aircraft Engines Ziele für zukünftige Triebwerke formuliert: eine vollumfassende Kompatibilität mit nachhaltigen Treibstoffen (SAF) und 20 % mehr Treibstoffeffizienz [5]. Bei MTU Aero Engines AG wird zur Emissionsreduzierung das Water-Enhanced Turbofan (WET) Antriebskonzept verfolgt. Dabei wird die klassische Gasturbine modifiziert und Wasserdampf in die Brennkammer eingespritzt [6]. Somit ist absehbar, dass auch in Zukunft die Fluggasturbine, insbesondere bei Langstreckenflügen, eine zentrale Rolle einnehmen wird, und dass die Effizienz von Triebwerken mit Gasturbinenantrieb weiter verbessert werden muss.

Ein vielversprechender Ansatz zur Effizienzsteigerung ist der Einsatz innovativer Materialien. So führten beispielsweise Technologien wie kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe, keramische Faserverbundwerkstoffe und additive Fertigungsprozesse zu effizienteren Triebwerken [7]. Keramiken gelten als vielversprechende Materialklasse für eine wesentliche Optimierung von Fluggasturbinen und stationären Gasturbinen. Bereits in den 1980er und 1990er Jahren wurden Turbinenbauteile aus monolithischer Keramik (Siliziumnitrid, Siliziumkarbid) in Erwägung gezogen und ihr Potential zur Leistungssteigerung eingehend untersucht [8-10]. Aufgrund der mangelnden Schadenstoleranz monolithischer Keramiken werden heute hauptsächlich keramische Faserverbundwerkstoffe (Ceramic Matrix Composites, CMC) für den potentiellen Triebwerkeinsatz erforscht.

Aufgrund der geforderten hohen Lebensdauer unter oxidierender Atmosphäre konzentriert sich die Entwicklung dabei auf SiC-faserverstärkte Siliziumkarbidkeramiken (SiC/SiC). Sie weisen bei hohen Temperaturen und in oxidierender Atmosphäre eine sehr gute Kriechbeständigkeit auf [11]. Im Vergleich zu den konventionell eingesetzten, einkristallinen Nickelbasislegierungen, bieten SiC/SiC-Werkstoffe eine 60 % geringere Dichte und eine verbesserte Hochtemperaturstabilität. Einsatztemperaturen bis 1315 °C resultieren in einer Temperatursteigerung gegenüber Nickelbasislegierungen von über 200 K. Aufgrund der höheren Temperaturbeständigkeit weisen SiC/SiC-Bauteile einen geringeren Kühlluftbedarf auf als ihre

metallischen Gegenstücke. Dies bietet die Möglichkeit zur Kühlluftreduktion oder Prozess-temperatursteigerung [12, 13]. Die Potenziale von CMC zur Effizienzsteigerung von Triebwerken wurden in der Literatur [14-17] bereits eingehend betrachtet. Insbesondere wurde der Einsatz von gekühlten CMC-Statoren in Hochdruckturbinen untersucht, was die Modifikation wichtiger Kreisprozessparameter, wie der Turbineneintrittstemperatur (T_4) oder der Rotoreintrittstemperatur (T_{41}), ermöglicht. Der thermische Wirkungsgrad wird dabei maßgeblich durch eine Erhöhung der Rotoreintrittstemperatur verbessert. Werden metallische Statoren durch CMC-Statoren ersetzt, so kann einerseits die ursprüngliche Turbineneintrittstemperatur beibehalten werden, woraus aufgrund des verringerten Kühlluftbedarfs eine höhere Rotoreintrittstemperatur resultiert. Da keramische Rotoren aufgrund der hohen mechanischen Kräfte noch in weiter Ferne liegen, ist damit allerdings ein erhöhter Rotorkühlluftbedarf verbunden, was thermodynamisch kontraproduktiv ist. Andererseits ist es auch möglich die Rotoreintrittstemperatur konstant zu halten, indem die Hochdruckturbinen bei einem geringeren Temperaturniveau angeströmt wird, was in der Regel zu einer Absenkung der Turbineneintrittstemperatur führt [14-17]. Im Hinblick auf die Klimawirkung ist besonders der zweite Ansatz interessant, da hier ein Potenzial zur Reduktion der NO_x -Emissionen besteht, die maßgeblich durch die Flammentemperatur und die Aufenthaltszeit in der Brennkammer beeinflusst werden [18]. Darüber hinaus führt eine Kühlluftreduktion in der Regel zu einer Absenkung der Mischungsverluste zwischen Heißgas und Kühlluft [19, 20]. Insofern der Einsatz von CMC-Statoren nicht mit wesentlich schlechteren Profil- und Hinterkantenverlusten verbunden ist, ist es prinzipiell möglich den Hochdruckturbinenwirkungsgrad zu steigern.

Erste Potenzialstudien haben gezeigt, dass durch die Verwendung von CMC-Statoren in der ersten und zweiten Stufe einer Hochdruckturbinen der Kühlluftbedarf bei konstanter Rotoreintrittstemperatur um 5,5 % sinken kann. Außerdem kann der thermische Wirkungsgrad um bis zu 1,5 % verbessert werden [14]. Wehrel et al. [17] betrachteten den Fall, dass die metallischen Statoren nur in der ersten Stufe durch CMC ersetzt werden. Dies führte durch den geringeren Kühlluftbedarf zu einer Reduzierung der Turbineneintrittstemperatur um 50 K und senkte die NO_x -Emissionen um mehr als 5 %.

Potentialabschätzungen von GE zeigen außerdem, dass der Einsatz von CMC-Rotoren in einem Triebwerk der GE90-Klasse das Gesamtgewicht um 455 kg reduzieren kann, was einem Anteil von 6 % des Gesamttriebwerks entspricht. Neben dem Bauteilgewicht kann dabei auch das Gewicht der Kühlluftsysteme und der Scheiben verringert werden [21].

GE hat 1,5 Milliarden US-\$ in die CMC-Entwicklung, Prozesstechnologie und Hochskalierung der Produktion investiert. Dabei waren hunderte Wissenschaftler und Ingenieure beteiligt [22, 23]. Die seit 2016 in Dienst gestellte LEAP-Engine von CFM International (kurz CFM), war das erste Triebwerk mit einem CMC-Bauteil im Heißgasbereich und ist 15 bis 20 % sparsamer als die Vorgängergeneration CFM56. In der LEAP-Engine werden in der ersten und zweiten Hochdruckturbinenstufe von GE produzierte SiC/SiC-Deckbänder - sogenannte

Shrouds – eingesetzt. Bis 2021 wurden 100.000 Shrouds im Produktionswerk in Asheville, N.C. (USA) hergestellt und ausgeliefert. Für das neue GE9X-Triebwerk sind zusätzlich der innere Liner der Brennkammer sowie die Statoren der ersten und zweiten Stufe der Hochdruckturbinen aus SiC/SiC geplant [7, 22-25]. Neben GE konnte auch Safran bereits SiC/SiC-Bauteile in militärischen Triebwerken testen. Unter anderem wurden Düsensegmente und ungekühlte Rotoren in der Niederdruckturbinen untersucht [25, 26].

Zum Schutz vor der Verbrennungsatmosphäre im Triebwerk sind Schutzschichten in Form von Environmental Barrier Coatings (EBC) notwendig, welche aus keramischen Seltenerdsilikaten bestehen. Im Hinblick auf die steigende Wasserdampfkonzentration durch eine zukünftige Wasserstoffverbrennung gewinnt dieser Aspekt an Relevanz [12, 27, 28]. Am DLR Institut für Werkstoffforschung werden EBC-Schichten für SiC/SiC mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) hergestellt, welche zu einer verbesserten Wasserdampfbeständigkeit des SiC/SiC-Materials führen [29, 30].

SiC/SiC-Werkstoffe werden häufig mittels Schmelzinfiltrationsverfahren (MI, melt infiltration) hergestellt. Der Prepreg MI-Prozess von GE [31] basiert auf kontinuierlich beschichteten SiC-Fasern, welche mit einem Schlicker getränkt und zu unidirektionalen Prepregs verarbeitet werden. Die Slurry Cast MI-Prozesse der NASA [32-34] und von Safran Ceramics [35, 36] basieren auf der Batch Beschichtung von Preformen aus SiC-Faser-Geweben mit anschließender Infiltration eines Schlickers. Der am DLR entwickelte LSI-Prozess (Flüssigsilizierverfahren, liquid silicon infiltration, LSI) [37, 38] basiert ebenfalls auf einer Batch-Beschichtung von SiC-Preformen. Vorteil des DLR-Prozesses ist, dass der Matrixaufbau ohne Schlickerinfiltration auskommt. Ein Phenolharz wird als Kohlenstoffquelle in die Preform infiltriert und in der abschließenden reaktiven Schmelzinfiltration zu einer Siliziumkarbid-Matrix konvertiert.

2 Zielsetzung der Arbeit

Sehr fundierte und gut dokumentierte Vorarbeiten zur Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen am DLR wurden von Daenicke [39] und Mainzer [40] im Rahmen ihrer Dissertationen geleistet. Daenicke verwendete hauptsächlich Tyranno SA3- und SiBNC-Fasern mit Beschichtungen aus Lanthanphosphat und pyrolytischem Kohlenstoff. Mainzer verwendete Tyranno SA3-Fasern und entwickelte eine mehrlagige CVI-Faserbeschichtung (Gasphasenabscheidung, chemical vapour infiltration, CVI) bestehend aus BN/SiC/pyC, die während der Flüssigphasensilizierung beständig ist und die Fasern vor dem Angriff der Schmelze schützt. Außerdem wurde statt reinem Silizium eine eutektische Silizium-Bor-Legierung verwendet, die durch ihren geringeren Schmelzpunkt eine Silizierung bei niedrigerer Temperatur ermöglicht [38]. Die borhaltige Legierung ist im Vergleich zu reinem Silizium schonender für die Fasern, verringert aber die Konvertierung von Kohlenstoff zu SiC, wodurch Restkohlenstoff im Gefüge bleibt. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Herstellung und Optimierung von SiC/SiC-Werkstoffen mit dem LSI-Verfahren. Dafür wurden aufgrund der Verfügbarkeit und von Vorgaben aus Projekten Hi-Nicalon S-Fasern in Form von Atlas 1/7-Geweben verwendet. Für die Feststellung des Status quo wird ganz zu Beginn dieser Arbeit die von Mainzer [40] entwickelte Faserbeschichtung auf Preformen aus Hi-Nicalon S-Fasern übertragen und damit SiC/SiC-Werkstoffe hergestellt. Dieser Status quo bildet den Absprungpunkt dieser Arbeit. Er wurde ausführlich analysiert und Entwicklungsziele werden daraus unter Einbeziehung der aktuellen SiC/SiC-Forschung abgeleitet. Zum einen wird die CVI-Faserbeschichtung im Hinblick auf die spätere Fertigung von Triebwerkbauteilen auf dickere und größere Platten hochskaliert. Die Normen für die mechanische Werkstoffprüfung empfehlen eine Probendicke von mindestens 3 mm, sodass Platten mit etwas über 3 mm Dicke hergestellt werden sollen. Dafür müssen etablierte CVI-Prozessparameter und die verwendeten Werkzeuge ganz neu angepasst werden, da das Verfahren stark von der Bauteilgeometrie abhängig ist. Der Einfluss der Faserbeschichtung auf die mechanischen Kennwerte wird dabei untersucht. Abschließend werden erstmals generische Triebwerkbauteile mit CVI-Faserbeschichtung und dem LSI-Verfahren hergestellt. Zum anderen soll mit Blick auf den Einsatz im Triebwerk unter aggressiven Bedingungen und hoher Einsatztemperatur, die Zusammensetzung der Matrix verbessert und das Proportional Limit Stress erhöht werden. Oberstes Entwicklungsziel ist die Eliminierung des Restkohlenstoffanteils in der Matrix und die damit einhergehende Erhöhung des SiC-Anteils. Kohlenstoff brennt in der Anwendung aus und hinterlässt Poren, welche verantwortlich sein können für vorzeitiges Versagen durch Spannungsüberhöhungen. Das Proportional Limit Stress markiert den Punkt in der Spannungs-Dehnungskurve, ab dem Risse in der Matrix auftreten. Die Erhöhung des Siliziumkarbidanteils sollte die Matrixfestigkeit erhöhen und dadurch das Proportional Limit Stress steigern. Zusätzlich wird der Anteil der Restschmelze im Gefüge verringert.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen zu keramischen Faserverbundwerkstoffen (CMC) aufgezeigt und der Stand der Technik bei der SiC/SiC-Entwicklung dargelegt. Dies umfasst die CMC-Herstellverfahren, ihr mechanisches Versagensverhalten und ihre Einsatzgebiete. Außerdem werden die bei der Herstellung verwendeten Rohmaterialien beschrieben.

3.1 Keramische Faserverbundwerkstoffe (CMC)

Keramiken zeichnen sich durch einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe Steifigkeit, Härte und Korrosionsbeständigkeit, sowie eine geringe Dichte aus. Allerdings sind sie von Natur aus spröde und zeigen ein wenig schadenstolerantes Bruchverhalten. Durch das Konzept der Faserverstärkung können die mechanischen Eigenschaften im Hinblick auf Bruchzähigkeit und Schadenstoleranz erheblich verbessert werden, was zu einer neuen Werkstoffklasse geführt hat, den sogenannten keramischen Faserverbundwerkstoffen (CMC). Die Zugfestigkeit von CMCs liegt zwischen 200 und 300 MPa. Sie ist bei CMC im Vergleich zu monolithischen Keramiken nicht abhängig vom Volumen, da die Schadenstoleranz verhindert, dass der größte Defekt direkt zum Schaden führt [41-44].

Bei CMC-Werkstoffen werden keramische Fasern in eine keramische Matrix eingebettet, wobei die chemische Zusammensetzung gleich oder verschieden sein kann. Die Herstellverfahren werden in Kapitel 3.2 beschrieben. Im Vergleich zu vielen anderen Polymer- oder Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen sind CMC inverse Verbundwerkstoffe. Die Bruchdehnung der keramischen, spröden Matrix ist dabei viel kleiner als die Bruchdehnung der ebenfalls spröden Fasern. Dadurch kommt es zur Bildung von Mikrorissen in der Matrix, welche durch eine gezielte Einstellung der Faser/Matrix-Grenzfläche an der Faser abgelenkt werden müssen, um ein vorzeitiges Versagen der Fasern zu verhindern [45]. CMC weisen außerdem nicht-lineare Spannungs-Dehnungskurven auf, was an deren schadensempfindlichen Verhalten liegt. Die Matrix trägt wesentlich zum Elastizitätsmodul (kurz, E-Modul oder E) des Verbundwerkstoffs bei. Mit dem Auftreten von ersten Matrixrissen findet eine zunehmende Schädigung der Matrix statt und der E-Modul sowie der Lastbeitrag der Matrix zum CMC sinkt. Dadurch flacht die Spannungs-Dehnungskurve ab und geht von einem linearen Verlauf in einen nicht-linearen Bereich über. Es tritt allerdings noch kein Versagen ein. Im Falle einer sehr schwachen Matrix, bei dem der E-Modul der Matrix sehr viel kleiner ist als der E-Modul der Faser ($E_M \ll E_F$), trägt die Matrix wenig Last und das Verhalten ist schadensunempfindlich, was zu einem linearen Spannungs-Dehnungs-Verlauf führt [46, 47]. Dies ist beispielsweise bei kohlenstofffaserverstärkten oder glasfaserverstärkten Polymeren der Fall [48, 49]. Die Zugfestigkeit von CMC-

Werkstoffen ist stark von der Festigkeit der Fasern abhängig. Eine Schädigung der Fasern führt zu geringeren Zugfestigkeiten im CMC-Werkstoff. Die Zugfestigkeit und der E-Modul können außerdem durch ein Verkleben der Fasern, sowie durch Ondulationen im Gewebe herabgesetzt werden [50]. In Kapitel 3.3 werden das Bruchverhalten und die Versagensmechanismen von CMC-Werkstoffen genauer erklärt.

Die Werkstoffklasse der CMC kann in oxidische und nicht-oxidische CMC unterteilt werden. Zu den **nicht-oxidischen CMC** gehören Verbundwerkstoffe auf der Basis einer Kohlenstoff- (C-) oder Siliziumkarbid- (SiC-) Matrix, wie zum Beispiel C/C, C/SiC oder SiC/SiC. Sie weisen bei hohen Temperaturen eine hohe Kriechfestigkeit und Mikrostrukturstabilität auf. Ihre hohe Wärmeleitfähigkeit und geringe Wärmeausdehnung führt zu gutem Thermoschockverhalten. Deshalb werden nicht-oxidische CMCs für thermisch hochbelastete Komponenten wie Brennkammern, Turbinenschaufeln und Wärmetauscher verwendet. Kohlenstofffasern werden ausgewählt für Anwendungen mit sehr hohen Temperaturen aber relativ kurzer Einsatzzeit. Siliziumkarbidfasern werden verwendet, wenn die Composite bei mittleren Temperaturen längere Zeit einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt werden.

Im Bereich der **oxidischen CMC** können beispielsweise eine Aluminiumoxid- (Al_2O_3 -) oder Aluminosilikat- Matrix und Aluminiumoxidfasern verwendet werden. Oxidische CMC können bei Temperaturen von bis zu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt werden, weisen aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit allerdings eine schlechtere Thermoschockbeständigkeit auf als nicht-oxidische CMC. Vorteile zeigen sie bei der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit. Geringe Dielektrizitätskonstanten führen zu radartransparentem Verhalten. Oxidische CMCs können für Komponenten mit langer Lebensdauer bei mittleren Temperaturen eingesetzt werden, beispielsweise für Heißgasfilter, Abgaskomponenten von Flugzeugtriebwerken und chemische Verarbeitungsanlagen [41, 43, 51].

3.2 CMC-Herstellverfahren

Nicht-oxidische, keramische Faserverbundwerkstoffe (CMC) werden üblicherweise nicht durch klassische Sintermethoden hergestellt. Damit die Verstärkungsphase, beispielsweise Kohlenstofffasern oder keramische Fasern in Form von Kurzfasern oder Gewebe in das Material integriert werden können, werden häufig Infiltrationsverfahren wie Schlickerinfiltration, Harzinfiltration und/oder Schmelzinfiltration angewendet. Es gibt drei weit verbreitete Herstellungsmethoden: die (reaktive) Schmelzinfiltration ((reactive) melt infiltration, MI bzw. RMI), das Polymerinfiltration und Pyrolyse-Verfahren (PIP), sowie die chemische Gasphaseninfiltration (chemical vapour infiltration, CVI) [44, 52, 53].

Bei der Anwendung von **Schmelzinfiltrationsverfahren (MI)** wird zunächst ein Schlicker auf Basis von Siliziumkarbid- und/oder Kohlenstoffpartikeln in die gewählte Faserpreform eingebracht. Anschließend werden die verbleibenden Poren in einem Schmelzinfiltrationsverfahren mit einer Siliziumschmelze aufgefüllt. Je nach Feststoffgehalt des Schlickers und

Faservolumengehalt der Preform verbleibt eine Restschmelze mit Anteilen $> 15\%$ im CMC. Vorteile der Schmelzinfiltrationsprozesse sind die kurzen Prozesszeiten und der daraus resultierende wirtschaftliche Herstellungsprozess. Außerdem können dichte Materialien hergestellt werden, was vorteilhaft für die Wärmeleitfähigkeit und das Thermoschockverhalten ist. Durch die vorhandene Restschmelze ist ihre Einsatztemperatur für Langzeitanwendungen allerdings beschränkt [44, 52, 53].

Bei GE wird ein sogenannter **Prepreg MI-Prozess** angewendet, der in Abbildung 1 gezeigt ist. Die Faserbeschichtung zum Schutz der Fasern wird dafür zunächst kontinuierlich auf die Fasern aufgebracht und die Fasern anschließend mit einem Schlicker und einem Binder (bspw. Epoxidharz) getränkt und auf große Trommeln aufgewickelt. Diese werden getrocknet und zu unidirektionalen Prepreg Tapes weiterverarbeitet. Die Tapes können zugeschnitten und entsprechend zu Komponenten oder Platten gestapelt werden, welche in einem Autoklavprozess konsolidiert werden. Nach der Pyrolyse zur Entfernung des Binders folgt die abschließende Schmelzinfiltration [22, 31, 54].

Der **Slurry Cast MI-Prozess** wird beispielsweise bei der NASA [28, 32-34, 50] oder in ähnlicher Form auch bei Safran Ceramics [35, 36] angewendet. Hierbei erfolgt die Beschichtung der Fasern in einem Batch Prozess. Die trockenen Fasergewebe werden zugeschnitten und drapiert. Anschließend folgt die Beschichtung der Fasern, wobei die beschichteten Preformen dann in endkonturnaher Form vorliegen, zum Beispiel in Form von Platten oder Bauteilen. Darauf folgt die Schlickerinfiltation eines meist wasserbasierten Schlickers in die Preformen und die abschließende Schmelzinfiltration. Der Prozess ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

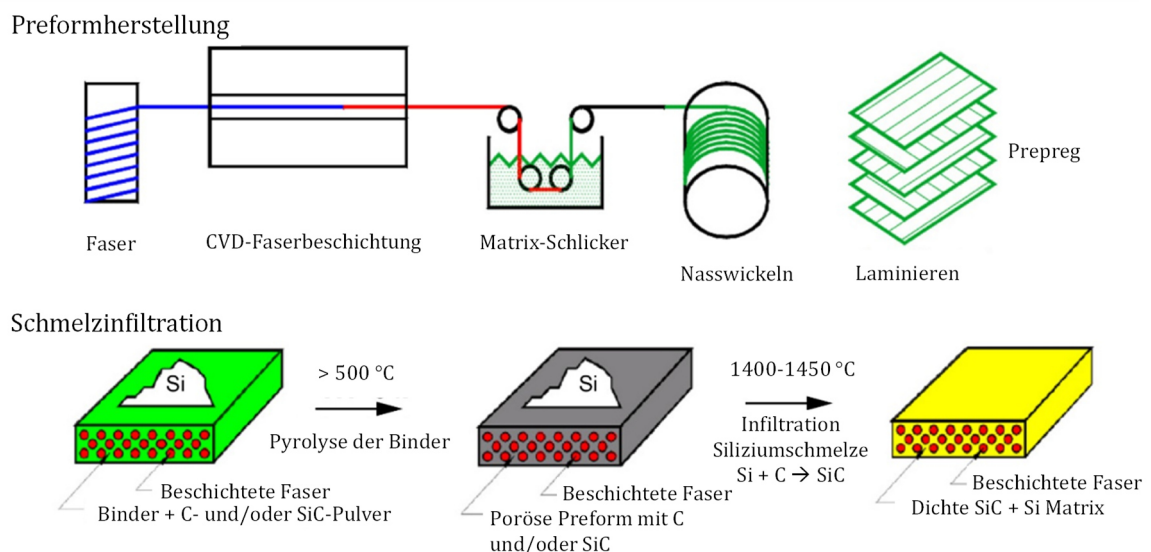


Abbildung 1: GE Prepreg MI-Prozess nach [28, 55].

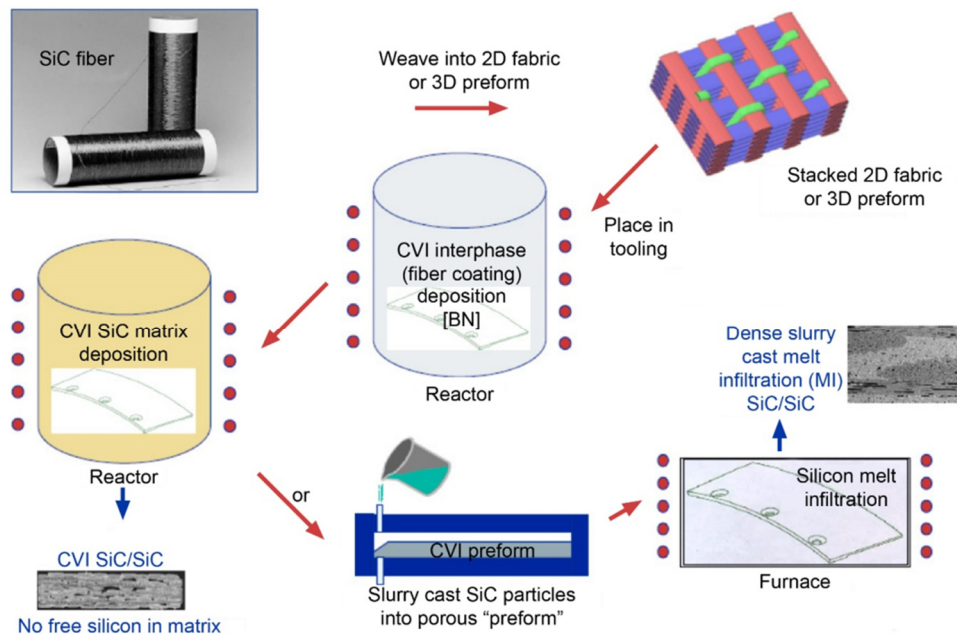


Abbildung 2: NASA Slurry Cast MI-Prozess aus [28, 32].

Am DLR wurde, ursprünglich für die Herstellung von C/C-SiC-CMC-Werkstoffen, ein **Reaktiver Schmelzinfiltrationsprozess (RMI)** entwickelt. Hierbei erfolgt die SiC-Bildung nicht durch das Einbringen eines partikelbasierten Schlickers, sondern durch die Reaktion der Siliziumschmelze mit Kohlenstoff. Dafür werden kohlenstoffreiche Harze, beispielsweise Phenolharze, als Kohlenstoffquelle verwendet. Das Phenolharz wird mithilfe von Herstellungsmethoden aus dem Bereich der Polymere in die Faserpreform infiltriert. Dabei können verschiedene Methoden zum Einsatz kommen: Resin Transfer Moulding (RTM), Vacuum Assisted Resin Infiltration (VARI), Warmpressverfahren oder Nasswickeltechnik. Nach der Aushärtung erfolgt eine optionale Temperung bei Temperaturen um 250 °C. Während der anschließenden Pyrolyse bei > 900 °C entsteht aus dem Phenolharz eine poröse Kohlenstoffmatrix. Während der Silizierung wird eine flüssige Siliziumschmelze über Kapillarkräfte in die poröse Preform infiltriert und reagiert mit dem porösen Kohlenstoff zu einer SiC-Matrix. Der Prozess wird **Flüssigsilizierverfahren (liquid silicon infiltration, LSI)** genannt und ist in Abbildung 3 dargestellt [44, 53, 56, 57]. Dieser Prozess wird in adaptierter Form auch für die Herstellung von SiC/SiC-CMC verwendet. Die beim C/C-SiC erwünschte Bildung von C/C-Blöcken innerhalb des Materials wird beim SiC/SiC-Verfahren durch die Wahl geeigneter Phenolharze unterbunden. Außerdem sind die Prozesstemperaturen zum Schutz der SiC-Fasern deutlich geringer [37, 38, 40]. Vorteil der reaktiven Schmelzinfiltration ist der Verzicht auf den Schlicker. Dickwandige, große und komplex geformte Bauteile lassen sich durch einfache Harzinfiltrationsprozesse wesentlich besser homogen infiltrieren als mithilfe einer Schlickerinfiltration [44].

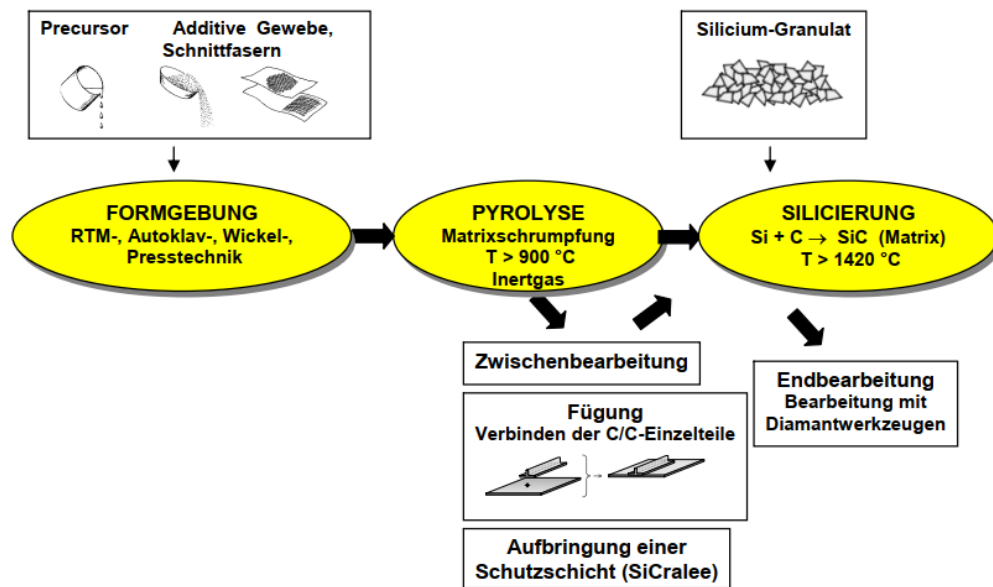


Abbildung 3: Herstellung von C/C-SiC-Werkstoffen mit dem LSI-Verfahren am DLR [56].

Beim **Polymerinfiltration und Pyrolyse- (PIP-) Prozess** wird die keramische Matrix von siliziumhaltigen Polymeren abgeleitet. Nach der Infiltration in die Preform und der Aushärtung wird das präkeramische Polymer durch eine Hochtemperaturbehandlung in inerter Atmosphäre zwischen 900 und 1300 °C keramisiert. Durch den Volumenschwund während dieser Pyrolyse entstehen Poren und charakteristische Matrixrisse. Durch erneute Harzinfiltration und Pyrolysezyklen wird die Matrix nach und nach verdichtet bis zu einer Porosität zwischen 5 und 15 %. Dafür sind meist zwischen vier und acht Zyklen notwendig. Abhängig vom verwendeten Harzsystem entstehen unterschiedliche Matrixsysteme. Polycarbosilane bilden eine fast stöchiometrische SiC-Matrix, Polysilazane bilden Siliziumkarbonitrid (SiCN) und Polysiloxane Siliziumoxykarbid (SiOC). Abhängig von der verwendeten Pyrolysetemperatur ist die Matrix entweder amorph oder kristallin. Der Vorteil des PIP-Prozesses liegt in der einfachen Variation der Zielporosität und Matrixzusammensetzung. Außerdem verbleibt kein freies Silizium im Material und es können endkonturnahe, dickwandige Bauteile hergestellt werden. Meistens kann auf die Verwendung von kostspieligen Faserbeschichtungen verzichtet werden. Nachteilig sind jedoch die langen Prozesszeiten [44, 53].

Bei der **Chemischen Gasphaseninfiltration (CVI)** wird Siliziumkarbid aus der Gasphase abgeschieden. Gasförmige Precursoren werden in die Faserpreform infiltriert, auf den Faserflächen scheidet sich SiC ab. Der am häufigsten verwendete Precursor für die Abscheidung von SiC ist Methyltrichlorsilan (MTS). Mithilfe von inerten Transportgasen wird MTS in die Faserpreform eingebracht, reagiert dort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu einer SiC-Schicht, welche ausgehend von den Fasern immer dicker wird. Auf diese Weise wird die

Matrix nach und nach aufgebaut, die Porosität sinkt stetig bis kein Gas mehr in die Preform eindringen kann. Im Inneren verbleiben dabei geschlossene Poren im Bereich zwischen 10-15 %, die nicht aufgefüllt werden können. Vorteile des CVI-Verfahrens sind die stöchiometrische, sehr beständige und Silizium freie SiC-Matrix, sowie die relativ geringen Prozess-temperaturen. Weiterer Vorteil des CVI-Verfahrens ist die Möglichkeit vor der Matrix Abscheidung schwache Interphasen wie Bornitrid (BN) oder pyrolytischen Kohlenstoff (pyC) durch eine geeignete Wahl des Precursors im gleichen Prozess aufzubringen. Nachteile sind die Restporosität und die sehr langen Prozesszeiten. Dickwandige Bauteile sind schwer zu verdichten [44].

3.3 Bruchverhalten und Versagensmechanismen von CMC-Werkstoffen

In diesem Abschnitt wird zunächst das Bruchverhalten von CMC-Werkstoffen allgemein beschrieben, anschließend die Besonderheiten von SiC/SiC-Materialien aufgezeigt und es werden wichtige Kenn- und Einflussgrößen thematisiert. Dabei wird auf das Verhalten von SiC/SiC unter hohen Temperaturen und oxidierender Atmosphäre eingegangen.

3.3.1 Mechanik und Bruchverhalten von CMC-Werkstoffen

Durch die Einbringung von Fasern in eine keramische Matrix soll die Hochtemperaturstabilität von monolithischen Keramiken mit einer verbesserten Schadenstoleranz gepaart werden. Verschiedene energiedissipierende Mechanismen können gezielt genutzt werden, um ein schadenstolerantes Bruchversagen einzustellen. Im Vordergrund steht hierbei die Ablenkung und Verzweigung von Matrixrissen in die Faser/Matrix-Grenzfläche und damit eine Ablenkung von Rissen entlang der Faserrichtung, sowie eine Ablösung zwischen Faser und Matrix. Dadurch wird der Riss überbrückt und die Oberfläche pro Risslänge vergrößert, was zu einer größeren Bruchenergie führt [58, 59]. Die Anzahl der Matrixrisse steigt mit zunehmender Spannung an, führt aber nicht zu einem katastrophalen Versagen des Verbundwerkstoffs. Durch das Gleiten der Fasern in der Matrix nach deren Debonding wird immer noch Last zwischen Fasern und Matrix übertragen [59]. Die Fasern erhalten dadurch die strukturelle Integrität von CMCs während des Matrixversagens [43]. Ein Sprödbbruchversagen, ausgelöst durch die Rissausbreitung von der Matrix direkt in die Fasern, muss dabei verhindert werden. Zok [60] hat unterschiedliche Konzepte für die Rissablenkung in keramischen Faserverbundwerkstoffen graphisch dargestellt (siehe Abbildung 4).

Die schematischen Spannungs-Dehnungskurven eines CMC und einer unverstärkten Matrix im Zugversuch sind in Abbildung 5 idealisiert dargestellt. Die unverstärkte Matrix versagt ohne nichtlinearen Bereich und zeigt kein schadenstolerantes Versagen. CMCs weisen zunächst ein lineares, elastisches Verhalten auf. Hierbei findet noch keine Schädigung des Verbundwerkstoffs statt. Wird die Matrix-Bruchspannung erreicht, bilden sich Risse in der Matrix aus. Die Rissdichte steigt mit zunehmender Spannung und die Risse breiten sich in der Matrix

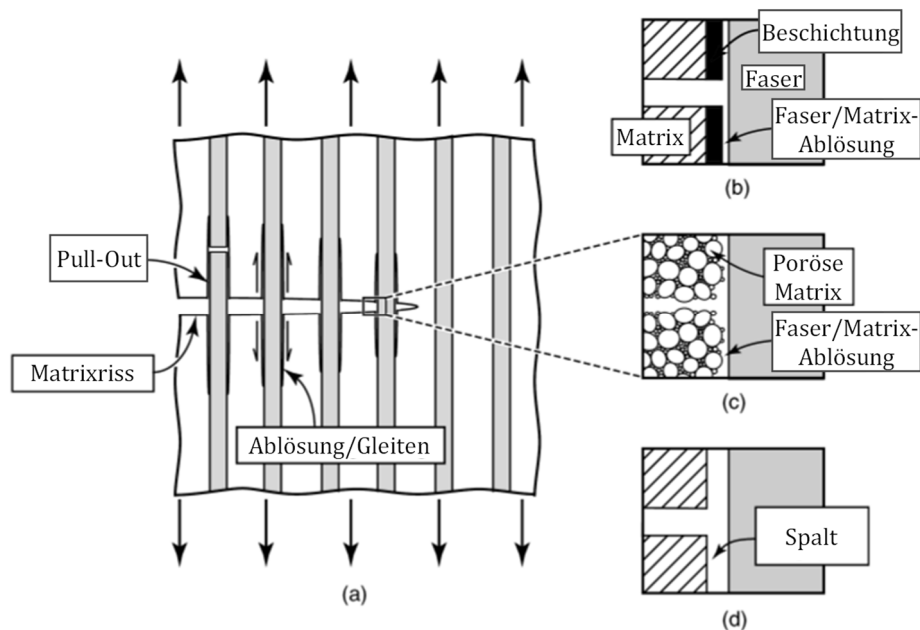


Abbildung 4: Konzepte für die Rissablenkung in keramischen Faserverbundwerkstoffen (CMC) mit kontinuierlicher Faserverstärkung nach [60]: a) Übersicht über die energiedissipierenden Mechanismen, b) Faserbeschichtung für die Ausbildung einer schwachen Interphase, c) ausbleibende Faserbeschichtung bei poröser Matrix, d) Spaltbildung durch Faserbeschichtungen, die in der Anwendung wegoxidieren.

aus. Dabei finden Rissablenkung und -umlenkung, sowie Ablösung zwischen Faser und Matrix statt. Der Kurvenverlauf der Spannungs-Dehnungskurve flacht infolge der Matrixschädigung ab und ist vergleichbar mit der plastischen Verformung in Metallen. Diese Nichtlinearität indiziert ein nicht-katastrophales Versagensverhalten, welches sich in der Schadenstoleranz der CMC zeigt [43]. Die Spannung steigt jedoch weiter an, weil die Last durch Rissüberbrückung und Reibungseffekte an der Faser/Matrix-Grenzfläche immer noch von der Matrix auf die Faser und umgekehrt übertragen werden kann. Faser und Matrix tragen zur Lastübernahme bei. Bei Erreichen der Sättigungsgrenze der Matrixrisse kann die Matrix keinen Beitrag mehr zur Lastübernahme leisten und die gesamte Last wird alleine von den Fasern getragen. Dadurch kommt es zunächst zu Einzelfilamentversagen, dann zu Faserbündelversagen und schließlich zum vollständigen Versagen des Verbundwerkstoffes begleitet vom charakteristischen Faser-Pull-Out und einem Abfall der Spannung. Die höchste Spannung, die Zugfestigkeit - auch Ultimate tensile strength - wird bei Erreichen der Sättigungsgrenze für Matrixrisse und vor Beginn der Faserschädigung erreicht [45, 47, 61, 62].

Für das Design schadenstoleranter keramischer Verbundwerkstoffe haben sich zwei Konzepte etabliert. In beiden gibt es neben den steifen, hochfesten Fasern eine zusätzliche

schwache Komponente, welche das frühzeitige Versagen des CMC verhindert. Beim Konzept der „**Weak Matrix Composites**“ (WMC) wird eine poröse Matrix (bis zu 30 % Porosität) verwendet mit einem E-Modul, der wesentlich geringer ist als der E-Modul der Fasern. Dabei bildet sich vor dem Versagen der Fasern ein Rissystem in der Matrix aus. Der damit einhergehende Spannungsabbau verhindert eine Risseinleitung in die Fasern, auch bei einer starken Faser/Matrix-Bindung. Das mechanische Verhalten von WMC ist stark faserdominiert. Eine teure Beschichtung der Fasern ist nicht notwendig. Typische Beispiele sind oxidische CMC auf Basis von Aluminiumoxid-Fasern und einer porösen Aluminiumoxid-Matrix, C/C-Verbundwerkstoffe mit einer porösen Kohlenstoffmatrix oder polymerabgeleitete nicht-oxidische CMC hergestellt über das Polymerinfiltration und Pyrolyse-Verfahren [63, 64]. In dieser Arbeit wurden beispielsweise Verbundwerkstoffe hergestellt auf Basis einer SiC-Faser und einer porösen SiCN-Matrix, welche aus Polysilazanen keramisiert wurden [65].

Beim Konzept der „**Weak Interphase Composites**“ (WIC) wird zwischen Fasern und Matrix eine schwache Interphase eingebracht an der Matrixrisse abgelenkt werden. Es findet eine Ablösung an der Faser/Matrix-Grenzfläche statt. Durch Rissüberbrückung und Reibungseffekte beim Gleiten der Fasern in der Matrix wird Last von den Fasern auf die Matrix übertragen und umgekehrt. Fasern und Matrix tragen zur Lastübernahme bei. Aufgrund der steifen Matrix in WIC ist deren mechanisches Verhalten nahezu unabhängig von der Faserorientierung. Typische Vertreter der WIC sind SiC/SiC- oder C/SiC- Werkstoffe hergestellt über das CVI-Verfahren oder über (reaktive) Schmelzinfiltrationsverfahren [63, 64].

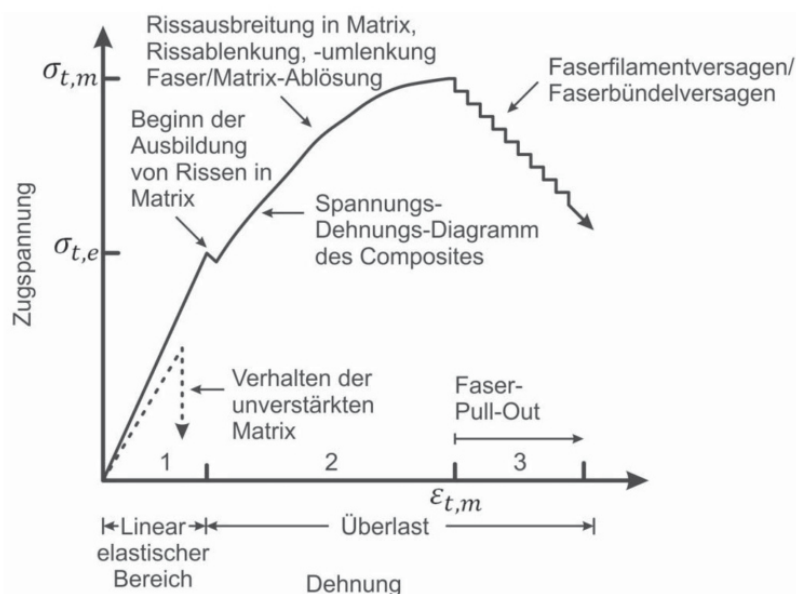


Abbildung 5: Schematische Spannungs-Dehnungskurven eines mit kontinuierlichen Fasern verstärkten CMC und einer unverstärkten Matrix, aus [61] nach [43].

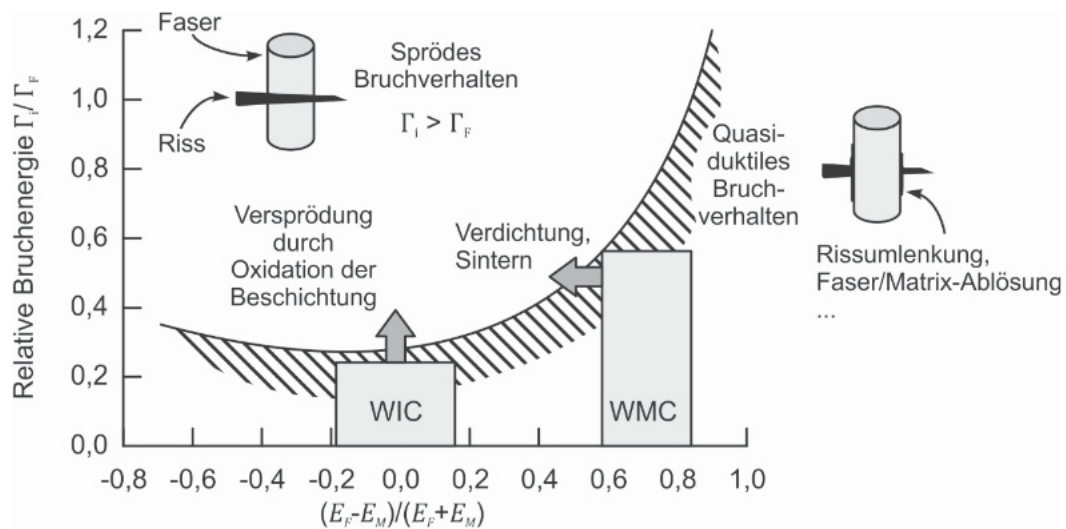


Abbildung 6: Sprödes und quasiduktilen Bruchverhalten abhängig von der relativen Bruchenergie von Interphase und Faser, sowie der Differenz der Steifigkeit zwischen Faser und Matrix, aus [61] nach [63].

He, Hutchinson und Evans [66, 67] haben Grenzbedingungen berechnet, wann sprödes Bruchverhalten auftritt, der Riss also durch die Faser verläuft, bzw. wann quasiduktilen Bruchverhalten sprich eine Rissumlenkung und eine Faser/Matrix-Ablösung stattfindet. Das Kriterium berücksichtigt den E-Modul der Faser E_F und der Matrix E_M , sowie das Verhältnis der Bruchenergie der Interphase Γ_I und der Faser Γ_F . Im He-Hutchinson-Diagramm in Abbildung 6 wird ein Riss betrachtet, der senkrecht auf die Fasern auftrifft. Im Fall der WIC ist das Steifigkeitsverhältnis von Faser und Matrix nahezu null und die Randbedingung $\Gamma_I/\Gamma_F \leq 0,25$ muss erfüllt sein, um quasiduktilen Bruchverhalten sicherzustellen. Die Bruchenergie der Interphase muss also kleiner als ein Viertel der Bruchenergie der Faser sein. Die meisten keramischen Fasern haben eine Bruchenergie $\Gamma_F \approx 20 \text{ J/m}^2$, sodass für die Bruchenergie der Interphase gelten muss: $\Gamma_I \lesssim 5 \text{ J/m}^2$ [45]. Bei den WMC ist der E-Modul der Fasern höher als der der Matrix ($E_F \gg E_M$), das Steifigkeitsverhältnis ist größer und das Verhältnis der relativen Bruchenergie steigt. Trotz stärkerer Faser/Matrix-Bindung findet kein Versagen der Fasern sondern eine Rissablenkung statt [63].

3.3.2 Mechanik und Versagen schmelzinfiltrierter SiC/SiC-Werkstoffe

Schmelzinfiltrierte SiC/SiC-Werkstoffe sind gekennzeichnet durch eine dichte SiC-Matrix mit hohem E-Modul und erfordern daher das Konzept des WIC. Prozessbedingt wird zwischen den SiC-Fasern und der SiC-Matrix eine starke Faser/Matrix-Bindung erreicht, weshalb die zusätzliche Abscheidung einer schwachen Interphase notwendig ist. Ziel ist es, zunächst ein schadenstolerantes Bruchverhalten einzustellen und anschließend die Oxidationsbeständigkeit und Lebensdauer zu verbessern. Als Benchmark SiC/SiC-Material wird oft das GE

HiPerComp™-Material herangezogen. Eine gute Übersicht über die mechanischen, physikalischen und thermischen Eigenschaften wurde von Corman und Luthra [31] veröffentlicht.

3.3.2.1 Aufbau der Faser/Matrix-Grenzfläche

Naslain [45] beschreibt vier verschiedene Typen von schwachen Interphasen. Der Rissverlauf ist in Abbildung 7 dargestellt. Bei Typ I wird eine schwache Grenzfläche zwischen Interphase und Faser eingestellt. Der Riss wird abgelenkt und verläuft zwischen Interphase und Faser. Bei Typ II weist die Interphase eine gestapelte, kristalline Struktur auf. Die Lagen sind untereinander nur schwach verbunden und parallel zur Faseroberfläche angeordnet. Die Grenzfläche zur Faser sollte in diesem Fall möglichst stark sein, sodass der Riss innerhalb der Interphase abgelenkt wird und sich verzweigen kann. Typische Beispiele sind anisotroper, turbostratischer pyC oder hexagonales BN. Diese Schichten können jedoch häufig nur unzureichend kristallisiert und orientiert werden, sodass ein hybrides Verhalten aus Typ I/Typ II vorliegt. Bei Typ III wird die Rissverzweigung durch einen Multilagen-Aufbau der Interphase hervorgerufen. Es werden dabei abwechselnd dünne Schichten aus pyC oder BN und SiC auf die Fasern aufgebracht. In Typ IV wird eine poröse Interphase zwischen Fasern und Matrix eingebracht, innerhalb derer sich der Riss verzweigen kann. Poröse Oxide können beispielsweise eingebracht werden durch die Abscheidung von Kohlenstoff/Oxid-Mischungen und anschließender Entfernung des Kohlenstoffs durch gezielte Oxidation [45].

Die Faser/Matrix-Bindung darf nicht zu stark und nicht zu schwach sein. Bei Kompositen mit **starker Faser/Matrix-Bindung** sind die Ablösungen zwischen Faser und Matrix gering und der Lastübertrag bleibt bis zum Bruch erhalten. Die Spannungs-Dehnungskurve zeigt kein Plateau. Das Versagen tritt unter hohen Spannungen mit begrenzter Bruchdehnung, mittleren Debonding-Längen und moderatem Faser-Pull-Out statt. Bei einer **zu schwachen Faser/Matrix-Bindung** kann der Lastübertrag zwischen Fasern und Matrix nicht stattfinden. Die Matrixrisse entstehen nur innerhalb eines kleinen Dehnungsbereiches und die Rissdichte an der Sättigungsgrenze ist gering, während die Länge der Ablösungen groß ist. Die Spannungs-Dehnungskurve zeigt einen plateauförmigen Verlauf. Die Verbundwerkstoffe versagen bei mittleren Spannungen und großen Bruchdehnungen mit ausgeprägtem Faser-Pull-Out. Ein Versagen mit stark ausgeprägtem Faser-Pull-Out muss dementsprechend nicht immer vorteilhaft sein, sondern kann auch ein Zeichen für eine zu geringe Faser/Matrix-Bindung sein. Bei einer **zu starken Faser/Matrix-Bindung** kann sich der Riss nicht ausreichend gut in der Interphase verzweigen und es kommt zum vorzeitigem Versagen der Fasern und damit zum spröden Bruch [45, 59]. Die Verläufe der exemplarischen Zugkurven für die drei beschriebenen Fälle sind in Abbildung 8 dargestellt [63].

Als schwache Interphase in SiC/SiC-Werkstoffen kommen hauptsächlich pyC oder BN zum Einsatz. Teilweise werden auch dünne Multilagen aus pyC und SiC abwechselnd aufgebracht. Die Interphasen werden auf den Fasern abgedichtet mithilfe der Chemischen Gasphaseninfiltration (CVI, chemical vapour infiltration) ausgehend von einfachen flüchtigen Precursoren

wie Kohlenwasserstoffen (CH_4 , C_3H_6 ...) für pyC, Methyltrichlorsilan (CH_3SiCl_3) und H_2 für SiC und BCl_3 und NH_3 für BN [45]. PyC-Schichten liefern tendenziell bessere mechanische Eigenschaften als BN, vor allem wenn letztere einlagig und wenig kristallin sind. Im Vergleich zu Kohlenstoff bieten BN-Schichten allerdings das Potential einer besseren Oxidationsbeständigkeit bei höheren Temperaturen. Für SiC/SiC-Werkstoffe für die Anwendung im Flugzeugtriebwerk werden deshalb hauptsächlich BN-Interphasen untersucht [32, 59, 68-70]. Im System B-N gibt es eine feste Verbindung, stöchiometrisches Bornitrid (BN). BN kommt in vier Modifikationen vor. Zwei davon sind graphitartig: hexagonales (α -BN/ h-BN) und rhomboedrisches BN (r-BN). Zwei weitere dichte Modifikationen sind die kubische (β -BN/ c-BN) und die wurzitische (γ -BN/ w-BN). Außerdem gibt es noch turbostratisches BN (t-BN) mit einer stark gestörten, graphit-ähnlichen Struktur. Unter Normaldruck und bei Temperaturen $> 0^\circ\text{C}$ liegt nur die hexagonale Variante h-BN vor. Bei sehr hohem Druck wandelt diese in die kubische Modifikation c-BN um [71]. Abhängig von der Gaszusammensetzung und der Abscheidetemperatur wird im CVI-Verfahren entweder amorphes, turbostratisches oder hexagonales BN abgeschieden. Zwischen $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ wird t-BN abgeschieden. Erst bei Abscheidetemperaturen $> 1400^\circ\text{C}$ oder durch eine anschließende Hochtemperatur-Wärmebehandlung kann h-BN erzeugt [68, 72, 73]. Für eine gute Verzweigung der Risse in der BN-Schicht parallel zur Faser Oberfläche sollen die Basalebene möglichst gut entlang der Fasern ausgerichtet sein. Dies ist meist bei h-BN der Fall [45]. Der Kristallinitätsgrad ist außerdem bei h-BN größer als bei t-BN, was sich positiv auf die Oxidationsbeständigkeit auswirkt [74].

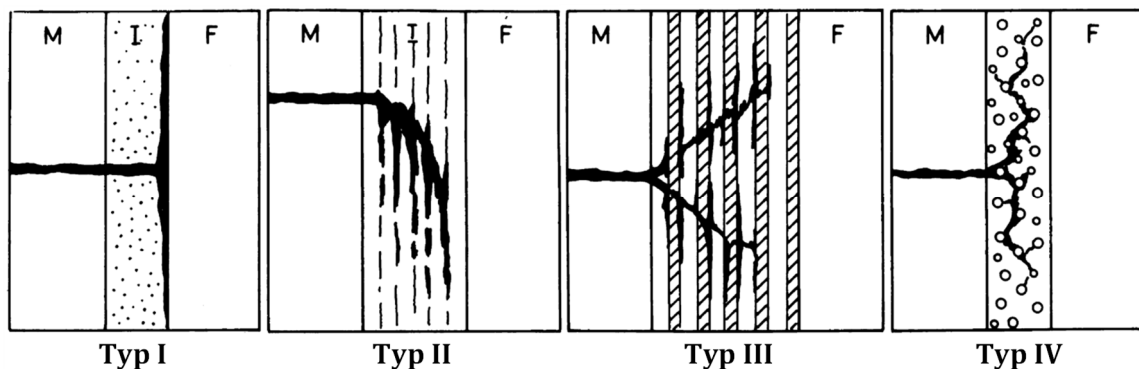


Abbildung 7: Verläufe der Matrixrisse nach der Rissablenkung an vier unterschiedlichen Interphase-Typen nach [45]. Typ I) Schwache Grenzfläche zwischen Faser und Interphase. Typ II) Interphase mit gestapelter, kristalliner Struktur. Typ III) Multilagen-Interphase. Typ IV) Poröse Interphase.

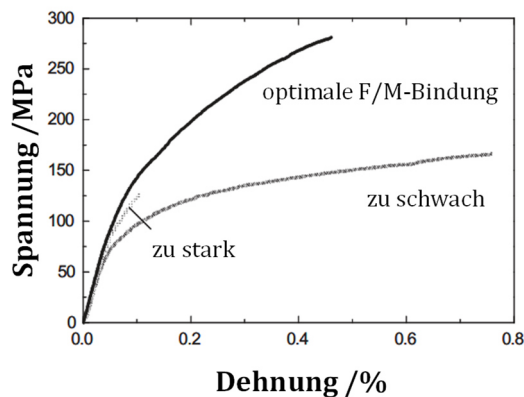


Abbildung 8: Exemplarische Spannungs-Dehnungskurven von Zugversuchen mit zu starker Faser/Matrix- (F/M-) Bindung, optimierter (starker) Bindung und zu schwacher Bindung, nach [63].

3.3.2.2 Proportional Limit Stress und Matrix Cracking Stress

Neben einer hohen Zugfestigkeit ist das Ziel in der SiC/SiC-Entwicklung immer auch ein möglichst hohes Proportional Limit Stress (PLS), weil dieses für den Auslegungsprozess von Bauteilen relevant ist [50]. Das Proportional Limit Stress einer Zugkurve ist die beginnende Abweichung des linearen Bereichs und wird über die 0,005 %-Offset-Methode nach ASTM C1275 bestimmt. Dabei wird eine Hilfsgerade mit der Steigung des E-Moduls um +0,005 % auf der Dehnungsachse verschoben. Die Stelle auf der y-Achse, an der die Hilfsgerade die Spannungs-Dehnungskurve schneidet bildet das Proportional Limit Stress (siehe Abbildung 9) [11]. Im linearen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve findet keine Schädigung des Materials statt. Bei Einsetzen der Nichtlinearität auf der Höhe des Proportional Limit Stress kommt es in der Mikrostruktur zu ersten Rissen in der Matrix. Diese wird immer mehr geschädigt und der Matrix-E-Modul sowie der Beitrag zur Lastübernahme verringert sich, sodass die Spannungs-Dehnungskurve abflacht und die Last auf die Fasern übertragen wird [46, 75, 76]. Noch präziser als das PLS für die Bestimmung der einsetzenden Matrixrisse ist das Matrix Cracking Stress, also die Spannung, ab der Matrixrisse tatsächlich detektierbar sind. Das Matrix Cracking Stress kann nicht aus gewöhnlichen Zugkurven bestimmt werden. Zusätzlich zur Kraft- und Dehnungsmessung muss während der mechanischen Tests noch eine akustische Messung durchgeführt werden. Die Risse werden begleitet von akustischen Emissionen, welche durch akustische Sensoren auf der Probe detektiert und der Zugkurve zugeordnet werden (Details siehe Morscher et al. [11, 70, 77, 78]). Das Matrix Cracking Stress liegt bei etwas geringeren Spannungen als das PLS [70]. Morscher und Pujar [70] zeigten einen Zusammenhang auf zwischen der Überschreitung des Matrix Cracking Stress und vorzeitigem Versagen im Kriechversuch. Für lange Lebensdauern ist es zwingend erforderlich, in der Bauteilauslegung unterhalb

dieser Spannungen zu bleiben [34, 70]. Das PLS bzw. das Matrix Cracking Stress steigt durch die Erhöhung der Matrixfestigkeit und -steifigkeit (E-Modul), sowie des Faservolumengehalts und sinkt mit größerer Porosität [50, 75].

3.3.2.3 Porosität und Kohlenstoff

Das Auftreten von Poren in SiC/SiC-Werkstoffen hat negative Auswirkungen auf die Lebensdauer bei hohen Temperaturen unter Triebwerkbedingungen. Poren verringern die Wärmeleitfähigkeit, sodass die eingebrachte Wärme weniger gut verteilt werden kann. Lokale Temperaturerhöhungen und hohe Thermospannungen sind die Folge. Zusätzlich können Bauteile mit geringer Wärmeleitfähigkeit schlechter gekühlt werden. Die Porosität reduziert außerdem den E-Modul der Matrix [50]. Der reduzierte E-Modul und auftretende Spannungsüberhöhungen (Kerbwirkung) an den Poren führt dazu, dass Matrixrisse bereits bei geringeren Spannungen auftreten. Das Proportional Limit Stress wird reduziert und der Werkstoff versagt früher [34, 75]. Dieses Phänomen tritt zum Beispiel auch an Kreuzungspunkten im Gewebe auf und Matrixrisse entstehen bereits bei geringen Spannungen. Durch das Auffüllen der Makroporosität an den Kreuzungspunkten mit der Siliziumschmelze werden die dort auftretenden Spannungsüberhöhungen reduziert [11, 79]. Zusätzlich werden, durch die Volumenausdehnung des Siliziums beim Erstarren ($\approx 9\%$) und die geringere Wärmeausdehnung von Silizium im Vergleich zu SiC ($\approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Si) im Vergleich zu $\approx 4,5$ bis $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (β -SiC-Fasern)), Druckeigenstressungen in die Matrix relativ zur Faser eingebracht [69, 77, 80]. CVI-basierte SiC/SiC-Werkstoffe haben deshalb ein geringeres Matrix Cracking Stress und Proportional Limit Stress im Vergleich zu schmelzinfiltierten SiC/SiC-Werkstoffen [11, 79]. Restkohlenstoff in der Matrix verhält sich dabei jedoch ähnlich kritisch wie Porosität. Unter Triebwerkatmosphäre oxidiert freier Kohlenstoff und hinterlässt Poren. Auch innenliegender Kohlenstoff, der vollständig in der Matrix eingebettet ist, oxidiert durch die Bildung von ersten Matrixrissen nach und nach weg.

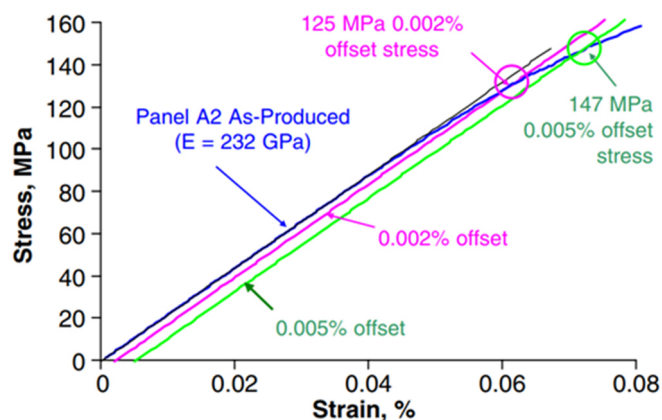


Abbildung 9: Offset-Methoden zur Bestimmung des PLS an Zugkurven [11].

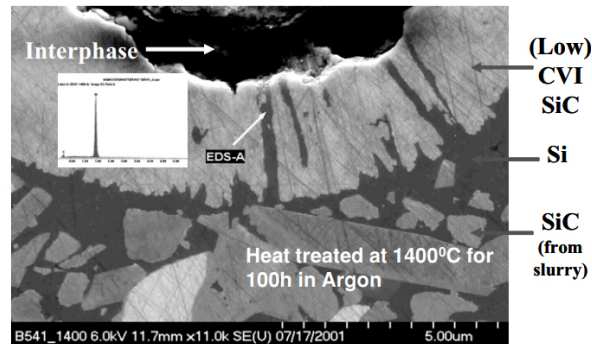


Abbildung 10: Angegriffene BN-Schicht und SiC-Faser durch Diffusion von Silizium durch die SiC-Faserbeschichtung (CVI). Auslagerung unter Argon bei 1400 °C für 100 h [50].

3.3.2.4 Restsilizium

Die Infiltration mit Siliziumschmelze bringt neben der Verbesserung des PLS auch Nachteile mit sich. Die Zugfestigkeit bei Raumtemperatur, sowie die Härte und Zähigkeit verringern sich mit steigendem Restsiliziumanteil [81]. Außerdem wird die maximale Einsatztemperatur stark vom enthaltenen Siliziumanteil bestimmt. Durch den reduzierten Siliziumkarbidanteil und die geringe Kriechbeständigkeit des Siliziums bei Temperaturen nahe des Schmelzpunkts von 1410 °C verschlechtern sich die Kriecheigenschaften von schmelzinfiltريertem SiC/SiC im Vergleich zu CVI-basiertem [11, 69]. Ab 1300 °C kommt es zu vermehrtem Kriechen der Matrix [34]. Gleichzeitig finden bereits vor dem Erreichen des Schmelzpunkts Diffusionsprozesse statt. DiCarlo et al. [50] zeigten, dass es bei einer Auslagerung für 100 h bei 1400 °C in Argon zu einer Diffusion des Siliziums entlang der Korngrenzen der CVI-SiC-Faserbeschichtung kommt. Die BN-Schichten und die SiC-Fasern werden infolgedessen geschädigt (Abbildung 10), das Material versprödet und die Festigkeit sinkt. Der Restanteil Silizium betrug in diesem Fall 15 %. Dickere SiC-Schichten verlangsamten diesen Prozess [50]. Die vorteilhaften Druckeigenschaften in der Matrix, die bei schmelzinfiltريerten Werkstoffen nach dem Abkühlen entstehen, verschwinden bei ≈ 1400 °C. Bei Überschreiten des Schmelzpunktes schwitzt die Siliziumschmelze aus dem Material aus, hinterlässt Poren und kann umliegende Bauteile im Triebwerk schädigen [34, 82].

3.3.2.5 Hochtemperatureigenschaften

CMC auf Basis von Kohlenstofffasern zeigen typischerweise höhere Festigkeit mit steigender Temperatur. C/SiC-Werkstoffe, hergestellt mittels PIP-Verfahren [63] und auch C/C-SiC aus dem LSI-Prozess [83], zeigen bei 1200 °C höhere Zugfestigkeiten als bei Raumtemperatur mit leicht steigendem bzw. gleichbleibendem E-Modul. Im Gegensatz dazu verringern sich die Festigkeiten von SiC/SiC-Werkstoffen tendenziell mit steigenden Temperaturen. Morscher und

Pujar [69] testeten SiC/SiC-Werkstoffe bei 1315 °C. Die Zugfestigkeit verringerte sich abhängig von der SiC-Faser und der Faserbeschichtung um 11-32 % [69]. Der E-Modul sinkt bei 1200 °C ebenfalls um 15-26 % abhängig vom Herstellungsverfahren. Auch die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Faserlagen sinkt mit steigender Temperatur von knapp 25 W/(mK) bei RT auf knapp unter 12 W/(mK) bei 1200 °C. Das Proportional Limit Stress jedoch bleibt bis 1200 °C gleich, trotz sinkendem E-Modul [31].

3.3.2.6 Kriechen

Kriechen beschreibt die zeitabhängige Verformung von Werkstoffen bei hohen Temperaturen unter konstanter, angelegter Last. Verformung durch Kriechen wird relevant bei Temperaturen $> 35 \%$ der Schmelztemperatur bei Metallen und $> 45 \%$ der Schmelztemperatur bei Keramiken. Das Kriechen von CMC-Werkstoffen wird durch Fasern und Matrix beeinflusst [84]. Die SiC-Fasern der dritten Generation sind deutlich kriechbeständiger als die der ersten Generation. Hi-Nicalon S-Fasern sind temperaturstabil bis 1400 °C, Sylramic- und Sylramic-iBN-Fasern bis 1800 °C bei Auslagerung an Luft für 1 h. Danach findet Kristallisation und Kornwachstum in den Fasern statt. Diese Temperaturgrenzen werden herabgesetzt mit längeren Auslagerungszeiten. Sekundäres Kriechen unter Vakuum mit konstanter Kriechrate startet für Tyranno SA3-Fasern bei 1200 °C und 850 MPa nach 72 h, bei 1250 °C nach 8 h. Sekundäres Kriechen der Hi-Nicalon S-Fasern startet erst bei 1350 °C nach 8 h [84]. Bei 1400 °C an Luft zeigt die Sylramic-iBN-Faser die besten Kriecheigenschaften, gefolgt von der Hi-Nicalon S- und der Tyranno SA3-Faser [34]. Die gleiche Reihenfolge zeigt sich auch in gewebebasierten SiC/SiC-Werkstoffen, was den großen Einfluss der Fasern auf das Kriechen von CMC zeigt [70]. Neben den Fasern hat aber auch die Matrixzusammensetzung einen Einfluss auf die Kriechbeständigkeit. Der Larson-Miller-Parameter wird häufig verwendet um die Kriechverformung oder Kriechfestigkeit (Bruch) sowohl über der Zeit als auch über der Temperatur aufzutragen

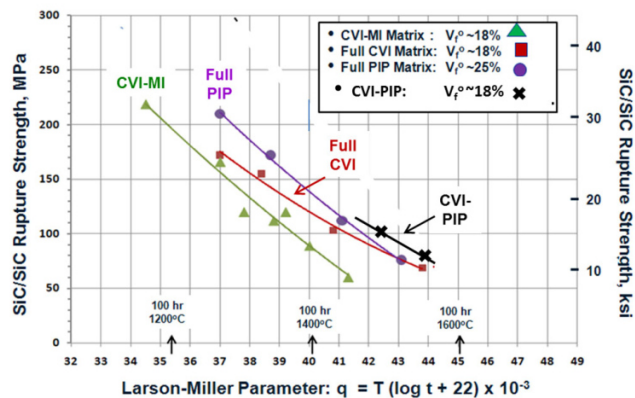


Abbildung 11: Einfluss der Herstellungsart auf die Kriechfestigkeit von gewebebasierten SiC/SiC-Werkstoffen mit Sylramic-iBN-Fasern [34].

(siehe Abbildung 11). Schmelzinfiltierte SiC/SiC-Werkstoffe zeigen aufgrund des niedrigschmelzenden Restsiliziums eine geringere Kriechbeständigkeit als CVI- oder PIP-basierte SiC/SiC-Materialien. Bei einer Temperatur von 1400 °C und einer Zeit von 100 h verbleibt aber dennoch eine Kriechfestigkeit von > 80 MPa, bei 1200 °C sind es > 210 MPa [34].

An schmelzinfiltierten SiC/SiC-Werkstoffen mit Hi-Nicalon S-Fasern stellten Morscher und Pujar [11] sehr gute Kriecheigenschaften bei 1315 °C und 103 MPa Kriechspannung fest. Die Kriechdehnung betrug nach 100 h $\approx 0,1$ %. Auch bei 138 MPa fand bis 100 h kein Kriechbruch statt. Morscher [85] führte außerdem Kriechversuche an schmelzinfiltierten SiC/SiC-Werkstoffen mit Sylramic-iBN-Fasern mit verschiedenem Aufbau der Faserpreform bei 1315 °C durch. Durch die Verwendung von 3D-Geweben mit z-Verstärkung und höherem Faservolumengehalt in Belastungsrichtung, konnte die Kriechbeständigkeit im Vergleich zu 2D-Geweben ohne z-Verstärkung verbessert werden. Die Kriechfestigkeit der 3D-Gewebe bei 1350 °C für 100 h an Luft war ≈ 120 MPa höher als die der 2D-Gewebe. Das Kriechversagen fand dabei immer bei $\approx 0,33$ % Dehnung statt, was ein weiteres Designkriterium für diese Faser/Matrix-Kombination ist. Die Verwendung von 2D-Geflechtes statt 2D-Geweben brachte hingegen keine Verbesserung [85]. Bei Tyranno SA3-Fasern liegt die Dehnung beim Kriechversagen in einem ähnlichen Bereich. Bei Hi-Nicalon S-Fasern ist sie höher [70]. Bhatt et al. [86] untersuchten das Kriechverhalten von SiC/SiC-Werkstoffen mit Sylramic-iBN- und Hi-Nicalon S-Fasern bei 1315 °C an Luft mit Kriechspannungen von 69 bis 250 MPa. Bei hohen Kriechspannungen über 150 MPa zeigten beide Varianten eine begrenzte Kriechbeständigkeit mit Standzeiten von < 50 h aufgrund der Ausbildung von Matrixrissen. Zwischen 138-150 MPa zeigt sich eine große Streuung. Manche Proben versagten nach 100-500 h, andere überlebten 500 h ohne Bruch. Bei Spannungen unterhalb des Matrix Cracking Stress (< 103 MPa) trat in beiden Varianten auch nach langen Testzeiten > 600 h kein Versagen auf. Die Autoren identifizieren den CVI-basierten SiC-Anteil der Matrix als kontrollierende Phase und erwarten eine Verbesserung der Kriecheigenschaften mit steigendem CVI-SiC-Anteil [86].

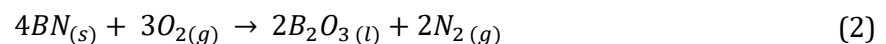
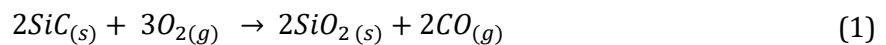
Bei CMC-Werkstoffen, in denen die Fasern kriechbeständiger sind als die Matrix, zeigt sich, dass bei Kriechspannungen unterhalb des Matrix Cracking Stress die Matrix zu kriechen beginnt und die Last auf die Fasern überträgt [11, 87]. Im Optimalfall sollten die Fasern und Matrix beide hoch kriechbeständig sein und ähnliches Verformungsverhalten zeigen. Dies kann meistens nicht realisiert werden. Deshalb ist es besser, wenn die Matrix etwas stärker kriecht als die Fasern, weil Matrixrisse so verhindert werden können und die Matrix trotzdem noch schützend um die Fasern herum anliegt. Dabei kann die Matrix immerhin noch einen kleinen Beitrag zur Lastübernahme leisten [34]. Außerdem konnte festgestellt werden, dass durch eine vorangegangene Kriechbelastung bei geringen Spannungen eine Art „Kriechhärtung“ stattgefunden hat. Proben, die im Kriechversuch bei 1315 °C mit 138 MPa für 100 h belastet und anschließend wieder entlastet wurden, zeigten in anschließend durchgeführten Zugversuchen ein höheres Proportional Limit Stress als Proben im Originalzustand. Dies liegt

an der Spannungsrelaxation, die während der Kriechbelastung in der Matrix stattfindet und bei schneller Entlastung zu Druckeigenspannungen in der Matrix führt. Dadurch wird die Spannung erhöht, welche nötig ist, um Matrixrisse zu initiieren [11].

3.3.2.7 Oxidation und Wasserdampfkorrosion sowie Einsatz von EBC-Beschichtungen

Aufgrund der Ausbildung von Matrixrissen und der dadurch erleichterten Diffusion von Sauerstoff zu den Interphasen und Fasern im gesamten Verbundwerkstoff ist die Oxidationsbeständigkeit der Interphasen essentiell für die mechanischen Eigenschaften. Hervorragend geeignet für die Herstellung von Typ II-Interphasen in SiC/SiC-Werkstoffen ist pyrolytischer Kohlenstoff (pyC). Mit stark anisotropen pyC-Schichten, die eine starke Bindung zur Faseroberfläche aufweisen, können die besten mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur erreicht werden. Dafür müssen die atomaren Kohlenstoff-Lagen parallel zur Faseroberfläche ausgerichtet sein. Die Matrixrisse werden innerhalb der Interphase zwischen den einzelnen Kohlenstoff-Lagen abgelenkt und verzweigt [45]. PyC-Schichten sind allerdings in Sauerstoff-Atmosphäre sehr anfällig für Oxidation. Deshalb wurde versucht, die Oxidationsbeständigkeit der pyC-Schicht durch die Zugabe von bis zu 8 At.-% Bor zu steigern. Bor verbessert die Anisotropie des Kohlenstoffs. Außerdem wird bei der Oxidation von Bor eine niedrigschmelzende Glasphase gebildet, welche Mikrorisse verschließen kann. Die Lebensdauer von Mikrokompositen an oxidierender Atmosphäre bei 600 °C wurde dadurch verbessert. Das Gleiche konnte für gewebebasierte Verbundwerkstoffe allerdings nicht bestätigt werden [45, 88, 89]. Eine weitere Strategie, die Oxidationsbeständigkeit in pyC-Schichten zu verbessern, ist die Reduzierung ihrer Schichtdicke. Dicke pyC-Schichten degradieren schneller, weil die sogenannte „Pipeline-Oxidation“ entlang der Fasern die Oxidation der Interphase erleichtert. Dicke pyC-Schichten werden deshalb durch einen Multilagen-Aufbau dünner pyC-Schichten abwechselnd mit SiC-Schichten ersetzt und es entsteht eine Typ III-Interphase [58].

Ein weiterer Ansatz für oxidationsbeständigere Schichten ist die Verwendung von Bornitrid (BN). Hexagonales BN hat mit seinen kristallinen, gestapelten Basalebene eine ähnliche Struktur wie Graphit und kann theoretisch als Typ II-Interphase agieren. Es zeigt allerdings etwas schlechtere mechanische Eigenschaften im Vergleich zu pyC [90]. Die Oxidation eines SiC/SiC-Werkstoffs mit BN-Faserbeschichtung in trockener Luft bei 800 °C läuft nach den Gleichungen (1) bis (3) ab. Das Bor in Gleichung (3) kann hierbei für verschiedene borhaltige Verbindungen stehen, beispielsweise auch aus der Matrix [91].



Das gebildete flüssige Boroxid B_2O_3 und das feste Siliziumdioxid SiO_2 können sich mischen und ein Borosilikatglas ausbilden [91]. Die Oxidation von BN beginnt im Gegensatz zu Kohlenstoff erst bei ≈ 800 °C statt ≈ 450 °C. Zwischen 800 °C und 1100 °C findet passive Oxidation unter Ausbildung einer schützenden Oxidschicht (B_2O_3) statt. Bei diesen Temperaturen ist B_2O_3 eine viskose Flüssigkeit, die in die Mikrorisse eindringt und lokal zu einem Selbstheilungseffekt führen kann. Sie kann wirksam verhindern, dass Sauerstoffatome in das Material und zwischen die Fasern eindringen [45, 68, 92, 93]. Bei höheren Temperaturen kann das flüssige Boroxid verdampfen und sich verflüchtigen [91]. Kritisch ist außerdem die Empfindlichkeit von BN gegenüber Wasserdampf. Durch die Zugabe von Wasserdampf werden die Oxidationsraten um den Faktor 10-100 erhöht. Das gebildete Boroxid wird durch den Wasserdampf verflüchtigt (Bildung von gasförmigen Borhydroxiden) und abgetragen [91, 94-96]. Bei hexagonalem BN ist diese Oxidationsneigung zwar geringer als bei turbostratischem oder amorphem BN, allerdings ist es eine große Herausforderung eine perfekt kristalline Abscheidung der BN-Schicht zu gewährleisten. Die BN-Abscheidetemperatur korreliert mit der Beständigkeit der Interphase in wasserdampfhaltiger Atmosphäre. Hexagonale BN-Schichten werden bei hohen Temperaturen direkt abgeschieden oder können durch eine anschließende Hochtemperaturbehandlung bei über 1300 °C auskristallisiert werden [68, 95, 97]. Carminati et al. [74] konnten zeigen, dass hochkristalline h-BN-Schichten, die bei > 1200 °C abgeschieden wurden, in wasserdampfhaltiger Atmosphäre weniger schnell oxidierten als schlecht kristallisierte Schichten, die bei 900 °C abgeschieden wurden. Die Oxidation parallel zu den Basalebenen ist dabei wesentlich stärker als jene die senkrecht zu den Basalebenen verläuft. Die Oxidation senkrecht zu den Basalebenen kann durch eine höhere Kristallinität besser verringert werden als die parallele Oxidation entlang der Basalebenen. Die Verringerung der Schichtdicke von 4 auf 0,5 μm zeigte auch bei geringem Kristallisationsgrad eine deutlich verringerte Oxidationsrate. Weiterhin wirkt sich eine möglichst gute strukturelle Homogenität positiv auf die Oxidationsbeständigkeit aus [74]. Eine Dotierung der BN-Schicht mit Silizium [95] oder Aluminium [74] kann die Beständigkeit gegen Wasserdampf verbessern.

Die Oxidation von SiC/SiC-Werkstoffen unter sauerstoff- und wasserdampfhaltiger Atmosphäre ist nicht nur bei hohen Temperaturen kritisch. Bereits bei mittleren Temperaturen (600-1000 °C) können Oxidationsschädigungen auftreten, obwohl die Oxidation von SiC zu SiO_2 in diesem Temperaturbereich noch sehr langsam ist und keine Schädigung des SiC zu erwarten ist [95]. Grund dafür ist die Oxidation der schwachen Interphase infolge von Matrixrissen. Oxidierende Spezies wie O_2 und H_2O können zur Faser/Matrix-Grenzfläche gelangen und flüssige Boroxide bilden. Durch die Mischung mit flüssigem SiO_2 werden Borosilikatgläser in variierender Zusammensetzung gebildet. Das Glas fließt in die Matrixrisse und kann die Fasern umschließen und vor weiterer Oxidation schützen [98, 99]. Gleichzeitig kommt es allerdings auch dazu, dass die Einzelfasern aneinander fixiert werden. Auch kann stellenweise eine starke Faser/Matrix-Bindung im Verbundwerkstoff ausgebildet werden, was lokal zu

Spannungsüberhöhungen und zum Versagen von Einzelfasern führt. Infolgedessen werden die umliegenden Fasern überlastet und ein Riss wächst durch weitere stark angebundene Fasern hindurch und führt schließlich zum Faserbündel- und Bauteilversagen. Dieses Phänomen wurde von Morscher, Evans und Zok et al. [80, 93, 96, 100] untersucht und führt insbesondere bei mittleren Temperaturen zu einer Reduzierung der Festigkeit. Bei hohen Temperaturen ab 1200 °C in feuchter Atmosphäre kommt es dann zu erheblicher Faserschädigung und die Dicke der gebildeten Oxide nimmt zu [95]. In der Literatur gibt es von Jaques und Morscher et al. [80, 101] den Ansatz des „outside debonding“, bei dem versucht wird, den Riss zwischen Interphase und Matrix zu lenken. Das kann beispielsweise durch eine Gradierung der BN-Schicht erzielt werden. Teile der BN-Schicht verbleiben auf der Faser und können diese vor Oxidation und Faserschädigung schützen.

Zum Schutz vor Oxidation und insbesondere vor Wasserdampfkorrosion werden Schutzschichten, sog. Environmental Barrier Coatings (EBC) auf die SiC/SiC-Werkstoffe bzw. Bauteile aufgebracht. Die Schichten bestehen aus einem Bondcoat meist auf Silizium-Basis, welches als Haftvermittlerschicht wirkt, und mehreren keramischen Schichten. Mindestens eine keramische Schicht soll dabei hermetisch dicht gegenüber Wasserdampf sein und möglichst keine Segmentierungsrisse aufweisen. Um Segmentierungsrisse zu verhindern, müssen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten möglichst gut an das Grundmaterial angepasst sein. Außerdem soll die Wärmeleitfähigkeit gering sein, sodass das Grundmaterial thermisch gut abgeschirmt wird. Phasenumwandlungen im Bereich der Anwendungstemperatur sind unerwünscht, weil diese zu Abplatzungen oder Rissen führen können [23, 102]. Die ersten entwickelten Schichten bestanden aus einem Alumosilikat, dem Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Später wurde durch die Zugabe von Barium und Strontium BSAS entwickelt und beide Schichten wurden kombiniert [28, 103]. Noch besseren Schutz bieten keramische Schichten auf Basis von Seltenerdsilikaten, wie beispielsweise Yttrium oder Ytterbium, welche Gegenstand der aktuellen Forschung sind. Dabei kommen Mono- und Disilikate zum Einsatz [12, 28, 29]. Die EBC-Schichten können durch thermisches Spritzen, durch PVD-, CVD- Verfahren oder mithilfe von Schlickern aufgebracht werden [30, 52, 102]

Für gekühlte Bauteile mit noch höheren Anwendungstemperaturen, beispielsweise Gastemperaturen von bis zu 1700 °C, werden sog. Thermal Environmental Barrier Coatings (T/EBC) entwickelt. Um die Temperaturbeständigkeit des Silizium Bondcoats zu erhöhen, wird Hafnium oder Zirkonium zugegeben. Neben den EBC-Schichten kommt noch eine zusätzliche Schicht als Overcoat zum Einsatz, welche als thermische Schutzschicht wirken soll. Diese soll eine geringe Wärmeleitfähigkeit haben, eine hohe Dehnungstoleranz und einen guten Widerstand gegen anorganische Partikel wie beispielsweise Sand bieten. Dazu können Hafniumoxide oder Zirkoniumoxide zu den Seltenerdsilikaten zugesetzt werden [28, 104, 105].

3.3.2.8 Begrenzung der SiC/SiC-Einsatztemperatur

Der limitierende Faktor für die maximale Einsatztemperatur schmelzinfiltrierter SiC/SiC-Werkstoffe ist nicht die SiC-Faser, sondern die in der Matrix enthaltene Silizium-Restschmelze von bis zu 15 %. Durch Diffusionsprozesse greift das Silizium die Faserbeschichtungen und SiC-Fasern an und versprödet das Material [50]. Das Silizium erweicht bei Temperaturen ab 1300 °C und kann bei Erreichen des Schmelzpunktes aus dem Material austreten [34, 82]. Aus diesem Grund wurde die maximale Einsatztemperatur unter Langzeitbedingungen zunächst konservativ mit 1250 °C angegeben [34, 76, 81]. Bei der Anwendung in Fluggasturbinen muss die Lebensdauer der SiC/SiC-Werkstoffe in der Größenordnung von 1000 Stunden und mehr liegen [45]. Durch zahlreiche Hochtemperatur- und Kriechversuche [11, 50, 70, 82, 85, 86] bei höheren Temperaturen konnte die Einsatztemperatur der State of the Art-SiC/SiC-Werkstoffe (Prepreg MI und Slurry Cast MI) schließlich auf 1315 °C (2400 °F) festgelegt werden [15, 28, 106, 107]. Langfristiges Ziel ist es jedoch eine Temperaturbeständigkeit des SiC/SiC-Grundmaterials bis 1480 °C (2700 °F) zu erreichen. Dafür wurden bei der NASA die SiC-Fasern (Sylramic-iBN) und die Faserarchitektur (3D-Gewebe) optimiert und eine siliziumfreie Matrix entwickelt. Die Matrix wird dabei nicht durch den Schmelzinfiltrationsprozess, sondern durch eine Kombination aus CVI- und PIP-Verfahren eingebracht [28, 34, 50, 106, 108]. Dabei verbleibt eine Restporosität im Material, die mit 5-15 % wesentlich höher ist als bei schmelzinfiltrierten SiC/SiC-Werkstoffen. Der Herstellungsprozess muss zur Reduzierung der Porosität weiter optimiert werden [33]. Bis heute sind keine ausführlichen Tests dieses Materials bei hohen Temperaturen unter Langzeiteinsatz, geschweige denn Bauteiltests unter Heißgasbedingungen bekannt.

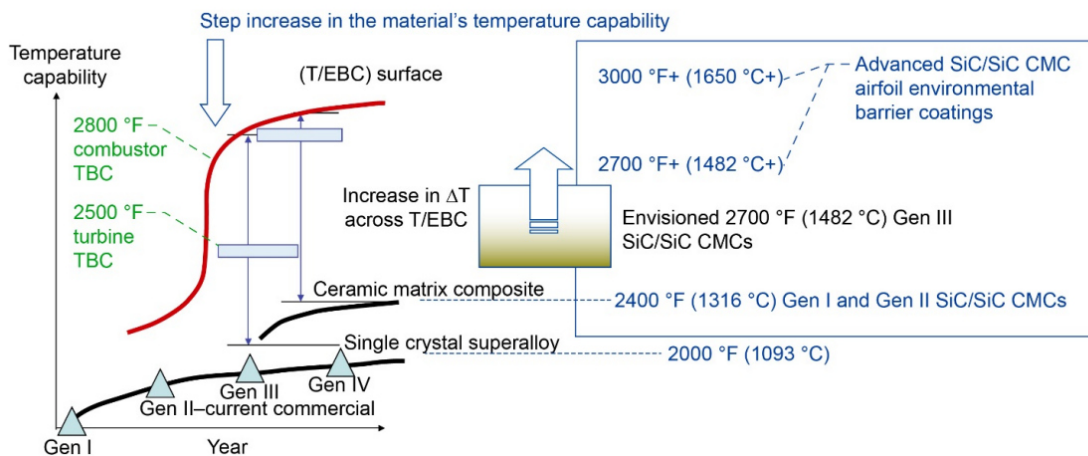


Abbildung 12: State of the Art-Generation II-SiC/SiC-Werkstoffe mit EBC-Beschichtung haben eine Temperaturstabilität bis 1316 °C. Zukünftig sollen optimierte Systeme sogar bis 1482 °C eingesetzt werden können, mit T/EBC-Beschichtungen möglicherweise noch höher [28].

Zusätzlich soll der Einsatz von T/EBC-Beschichtungen, die auch als thermale Schutzschichten wirken, die zulässige Oberflächentemperatur auf beschichteten SiC/SiC-Bauteilen auf 1480 °C erhöhen. Das Grundmaterial sowie das siliziumbasierte Bondcoat wird dabei nur Temperaturen bis 1315 °C ausgesetzt. Dafür sind möglichst dicke T/EBC-Schichten mit geringen Wärmeleitfähigkeiten notwendig [12, 15, 27, 105, 106]. Eine Übersicht über die aktuelle und zukünftig angestrebte Temperaturbeständigkeit des SiC/SiC-Materials und der T/EBC-Beschichtungen wird von der NASA in Abbildung 12 gegeben [28].

3.4 CMC in der Luftfahrt und die Anfänge der SiC/SiC-Entwicklung

Die ersten bereits in den 1960er Jahren in der Luft- und Raumfahrt eingesetzten Verbundwerkstoffe waren mit Kohlenstofffasern verstärkte Kohlenstoffe (C/C). Ihre hohe Temperatur- und Thermoschockbeständigkeit sowie geringe Dichte bei gleichzeitig schadenstolerantem Versagen ebneten den Weg für Hochtemperaturanwendungen zum Beispiel als Thermalchutzsysteme für wiederverwendbare Raumfahrzeuge wie das US Space-Shuttle. Die Anwendungsgebiete konnten in den 1970ern erfolgreich auf Bremsscheiben für Flugzeuge (F-15, Concorde) und für Rennwagen, sowie Teile von Raketendüsen erweitert werden. C/C-Werkstoffe bieten allerdings nur geringe Oxidationsstabilität, sodass eine Langzeitanwendung bei Temperaturen > 400 °C in oxidierender Atmosphäre nicht möglich ist. Deshalb wurde in einem neuen Ansatz eine beständigere keramische Matrix entwickelt, meist auf Siliziumkarbid-Basis, woraus die CMC-Werkstoffe, genauer C/SiC bzw. C/C-SiC, entstanden sind. Seit Anfang der 1970er Jahre wird die CMC-Forschung von der US-Regierung gefördert. Auch in Frankreich wurde bei Société européenne de propulsion (SEP), später Snecma Propulsion Solid und dann Safran Ceramics, früh an der CMC-Entwicklung gearbeitet [25, 26, 53]. Einer der ersten C/SiC-Werkstoffe wurde 1977 an der Universität Bordeaux unter der Leitung von Prof. Naslain mittels chemischer Gasphaseninfiltration hergestellt und später von Safran Ceramics unter dem Handelsnamen Sepcarbinox® verkauft [109]. Auch General Electric (GE) begann früh, in die CMC-Technologie zu investieren und meldete ihr erstes Patent in diesem Bereich 1986 an [23]. Im Rahmen der Paris Air Show 1989 zeigten SEP und Snecma die ersten beweglichen Düsensegmente aus C/SiC (Sepcarbinox®) in der Abgasdüse des militärischen Triebwerks M53-2. Die Düsenpaneele gingen 1996 nach erfolgreicher Zertifizierung in die Serienproduktion und wurden im M88-2-Triebwerk der Dassault Rafale eingesetzt (siehe Abbildung 13), wo sie für eine Gewichtsersparnis von ≈30 % sorgen bei verlängerter Lebensdauer [26]. Im Schubvektorsteuerungssystem von militärischen Raketenantrieben werden seit 2004 vom DLR entwickelte und von Nammo AS hergestellte, steuerbare C/C-SiC-Strahlruder eingesetzt (Abbildung 14). Sie können höchste thermische, mechanische und abrasive Lasten in Kurzzeitanwendungen ertragen und werden in Luft-Luft- und Boden-Luft-Raketen wie beispielsweise IRIS-T eingesetzt [53].

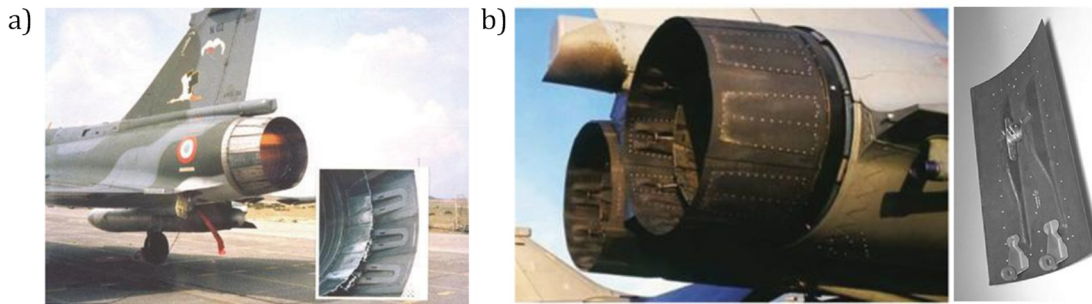


Abbildung 13: a) Innere und äußere Düsensegmente (beweglich) aus C/SiC (Sepcarbinox®) an einem M53-2-Triebwerk, b) Äußere Düsenpanele an einem M88-2-Triebwerk [26, 110].



Abbildung 14: System zur Schubvektorsteuerung von Feststoffraketen mit C/C-SiC-Strahlrudern [53]

Die Lebensdauer von C/SiC-Materialien bei hoher Temperatur und in oxidierender Atmosphäre ist auf Kurzzeitanwendungen beschränkt. Deshalb wurde begonnen an einer neuen CMC-Klasse auf Basis von keramischen Siliziumkarbidfasern zu forschen, den **SiC/SiC-Werkstoffen**. SiC-Fasern haben eine hohe Zugfestigkeit und Steifigkeit, sowie eine sehr gute Temperaturbeständigkeit. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit unter oxidierender Hochtemperatur-Atmosphäre, sind CMC-Werkstoffe auf Basis von SiC-Fasern hervorragend geeignete Materialien für die Anwendung im Heißgasbereich von Fluggasturbinen. Hinzu kommen die geringe Dichte und thermische Ausdehnung, sowie der hohe E-Modul bei ausreichend hoher Zähigkeit [50, 51]. Potentielle Bauteile sind Brennkammer-Liner oder Leitschaufeln und Laufschaufeln in der Hoch- und Niederdruckturbine [13, 54, 76, 111, 112]. Krishan Luthra sagte in einem Interview für das MRS Bulletin [24], dass CMC revolutionär seien, weil sie dafür sorgen, dass Triebwerke näher bei 1300 °C betrieben werden können, was einen Temperaturprung von 150 K im Vergleich zu Nickelbasislegierungen bedeute. Das Potential der metalli-

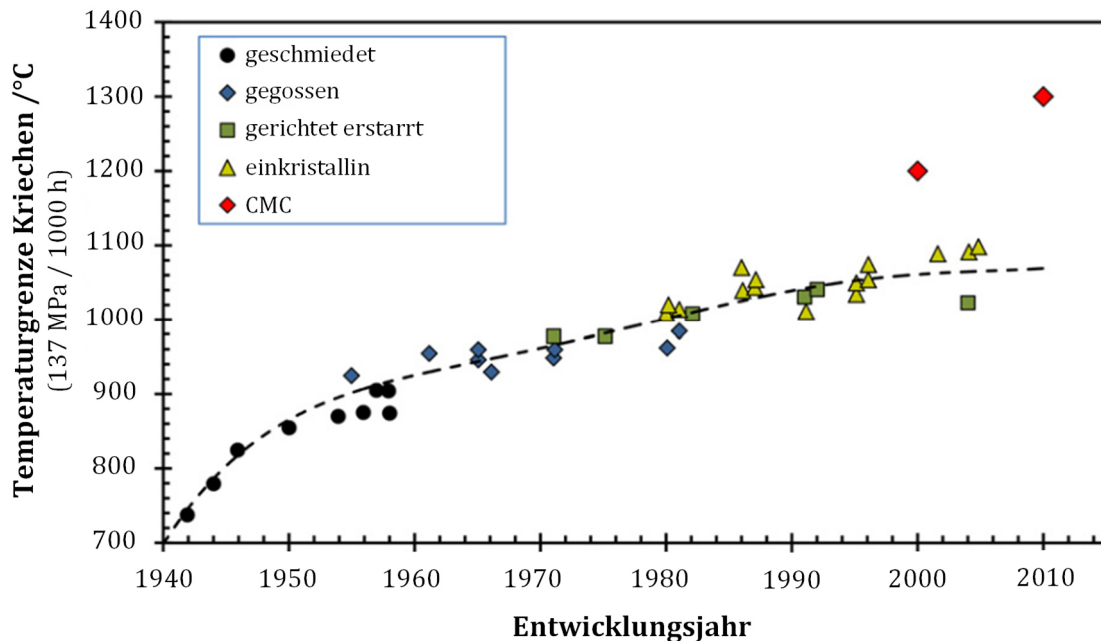


Abbildung 15: Entwicklung der maximalen Einsatztemperatur von Turbinenwerkstoffen auf Basis von Kriechuntersuchungen mit 137 MPa Kriechspannung für 1000 h, nach [23].

schen Nickelbasislegierungen ist durch den Einsatz von hochentwickelten thermischen Schutzschichten (Thermal Barrier Coatings) und ausgeklügelten Kühlsystemen bereits nahezu ausgeschöpft. In den letzten Jahrzehnten konnten nur noch geringe Temperaturerhöhungen erzielt werden. CMC-Werkstoffe in Kombination mit EBC-Schichten mit thermischer Schutzwirkung (T/EBC), bieten das Potential für eine enorme Steigerung der Heißgastemperatur in der Hochdruckturbinen, was in Abbildung 15 anhand der Kriechbeständigkeit verdeutlicht wird [12, 13, 23, 105].

Safran testete bereits während der Entwicklung der Sebcarbinox®-Düsensegmente erste Segmente aus SiC/SiC. Die Matrix konnte den hohen thermomechanischen Anforderungen im M88-2-Triebwerk allerdings noch nicht standhalten. Daraufhin wurde die SiC/SiC-Entwicklung bei Safran und in Frankreich intensiviert und eine neue, selbstheilende Matrix entwickelt [26, 110]. Erste SiC/SiC-Bauteile im Abgasstrang ziviler Flugzeuge konnten von Safran entwickelt werden. Ein Abgassystem aus Mischer und Centerbody wurde aus Cerasep® A40C hergestellt, getestet und erzielte die EASA-Zertifizierung in 2015 [26, 113].

Die US-Regierung förderte die CMC- und SiC/SiC-Entwicklung kontinuierlich innerhalb mehrerer Entwicklungsprogramme. Wehrel [25] gibt dazu eine umfassende Übersicht, die im Folgenden zusammengefasst wird. Im **NASA EPM-Programm**, (1994-1999) kooperierten NASA,

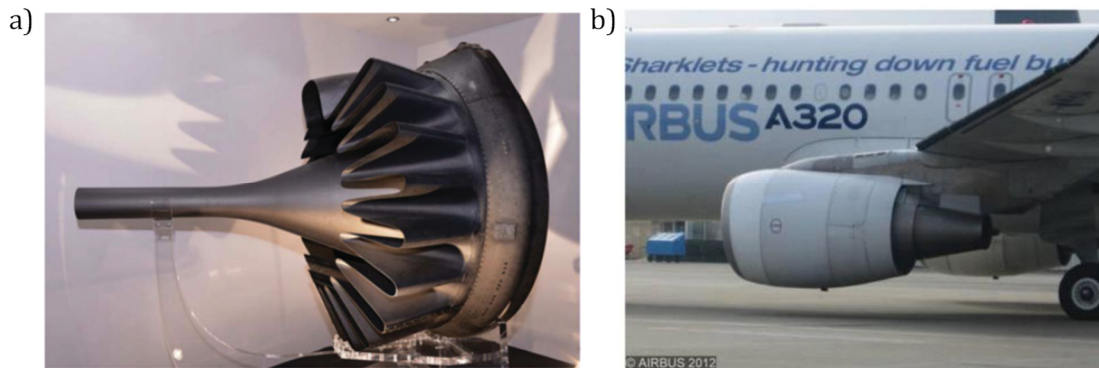


Abbildung 16: Abgassystem aus SiC/SiC-Mischer (Cerasesp® A40C) und Centerbody: a) im Detail [113] und b) im Flugtest an einem Airbus A320 [26].

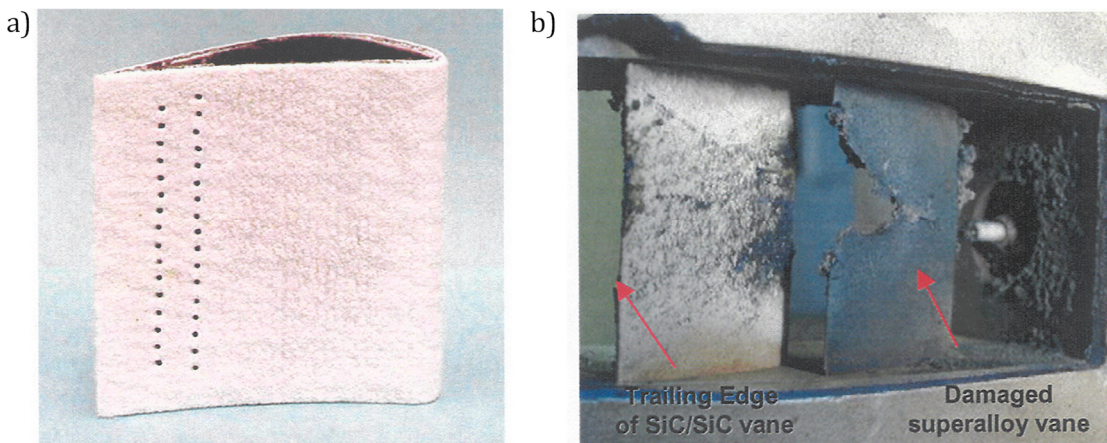


Abbildung 17: SiC/SiC-Stator mit EBC-Beschichtung hergestellt mit dem Slurry cast MI-Prozess unter dem NASA UEET-Programm: a) vor dem Test und b) nach dem Test im Vergleich mit einer Schaufel aus Nickelbasis-Legierung [112].

GE und Pratt & Whitney und entwickelten den Slurry Cast MI-Prozess zur Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen [32, 114]. Im nachfolgenden UEET-Programm wurden SiC/SiC-Liner und Leitschaufeln für Fluggasturbinen entwickelt mit dem Ziel, den Treibstoffverbrauch und die NO_x -Emissionen zu senken [111, 112, 115-117]. Außerdem wurden geeignete EBC-Systeme zum Schutz vor Wasserdampfkorrosion optimiert [118]. Die Forschungen wurden in den Projekten ERA, FAP und TTT fortgesetzt [14, 15, 119]. Dabei wurden die Leistungsmerkmale des Bauteils unter realer Triebwerkatmosfera untersucht. Gleichzeitig wurden neue kriechbeständige SiC-Fasern (Sylramic-iBN) entwickelt, um SiC/SiC-Werkstoffe zu verbessern. Neben dem Slurry Cast MI-Prozess wurde auch eine neue Herstellungsrout untersucht, basierend auf einem kombinierten Verfahren aus CVI und PIP. Ein dichtes Material ohne überschüssiges



Abbildung 18: HiPerComp™-Shrouds für das CFM LEAP-1B-Triebwerk: a) einzelne Bauteile [23] und b) eingebaut in der ersten Stufe der Hochdruckturbinen [120].

freies Silizium soll die Anwendungstemperatur im Vergleich zu MI-basierten Werkstoffen drastisch erhöhen. Gleichzeitig wurden die EBC-Beschichtungssysteme immer weiter entwickelt [28, 34, 105, 121].

Die US-Regierung initiierte zusammen mit **General Electric** das CFCC- (1992-2005) und das darauffolgende AMAIGT-Programm (2000-2010). Während dieser Programme entwickelte GE den Prepreg MI-Prozess für die SiC/SiC-Herstellung basierend auf einer kontinuierlichen CVI-Faserbeschichtung und stellte damit SiC/SiC-Material unter dem Handelsnamen HiPerComp™ her. Daraus wurden Shrouds und Brennkammer-Liner hergestellt und das Material wurde ausführlich getestet und charakterisiert. GE hat sich daraufhin in den 2010er Jahren auf die Entwicklung von SiC/SiC-Statoren für stationäre Gasturbinen konzentriert. GE testete außerdem verschiedene SiC/SiC-Bauteile für Fluggasturbinen, darunter Shrouds und Leitschaufeln für den Heißgasbereich eines F136-Triebwerks und ungekühlte SiC/SiC-Rotoren für die Niederdruckturbinen eines F414-Triebwerks. Das erste SiC/SiC-Serienbauteil in einem zivilen Triebwerk konnte von GE hergestellt werden. Im LEAP-Triebwerk von CFM, einem Joint Venture von GE und Safran, wurden erstmals SiC/SiC-Shrouds in der ersten Stufe der Hochdruckturbinen serienmäßig verbaut und bereits 2018 wurden insgesamt 23.000 Stück ausgeliefert. Dafür hat GE ein eigenes Werk in Asheville (USA) aufgebaut. Im neuen GE9X-Triebwerk für die Boeing 777X sollen mehrere SiC/SiC-Bauteile eingesetzt werden: ein äußerer und innerer Brennkammer-Liner, Shrouds in der ersten Stufe, sowie Leitschaufeln in der ersten und zweiten Stufe der Hochdruckturbinen [7, 13, 22-26, 119, 122].

Auch Rolls-Royce möchte CMC-Materialien in den neuen Triebwerkprogrammen einführen. Im Zukunftstriebwerk Advance3 sollen CMC-Bauteile getestet werden [123, 124].

In Asien wird ebenfalls an SiC/SiC-Bauteilen für Flugzeugturbinen geforscht. In Japan wurden Leit- und Rotorschaufeln aus kombinierten CVI- und PIP- Prozessen entwickelt [125]. In China wurden Leitschaufeln für die Hochdruckturbinen mit dem CVI-Verfahren hergestellt und untersucht [126].

3.5 Rohstoffe

Die Grundlagen zu den verwendeten Rohstoffen werden in den folgenden drei Kapiteln beschrieben.

3.5.1 SiC-Fasern

Keramische Fasern können in oxidische und nicht-oxidische Fasern unterteilt werden. Siliziumkarbidfasern zählen zu den bedeutendsten nicht-oxidischen Fasern. Der Grundstein für die Entwicklung der SiC-Fasern wurde bereits in den 1970er Jahren gelegt. Die Arbeiten von Yajima et al. [127, 128] beschrieben erstmals, dass kontinuierliche β -SiC-Fasern (3C) erfolgreich über einen Spinnprozess mit Vernetzung und anschließender Pyrolyse hergestellt werden konnten. Dafür wurden organometallische Polymerprecursoren (Polycarbosilan) verwendet. Bis heute werden Polycarbosilane oder Polymetallo-carbosilane zur Herstellung von SiC-Fasern verwendet. Polycarbosilane entstehen beispielsweise durch die thermische Behandlung von Tetramethylsilanen, durch die Pyrolyse von Polydimethylsilanen oder durch direkte Reaktion von Vinylsilanen oder Chloromethylsilanen mit metallischem Natrium oder Kalium [129].

Seit den 1970er Jahren wurden die SiC-Fasern kontinuierlich weiterentwickelt, insbesondere hinsichtlich ihres Sauerstoffgehalts und der damit einhergehenden Hochtemperaturbeständigkeit. Die SiC-Fasern lassen sich in drei Generationen einteilen [130]. Die erste Generation sind Si-C-O-Fasern (Nicalon NL-200, Nippon Carbon, mittlerweile NGS Advanced Ceramics) und Si-Ti-C-O-Fasern (Tyranno LoxM, UBE Corporation), welche mehr als 10 Gew.-% Sauerstoff enthalten und ein C/Si-Verhältnis von $> 1,3$ aufweisen. Der hohe Sauerstoffgehalt führt zu einem Abfall der Zugfestigkeit bei Temperaturen über 1100 °C [129]. Durch die niedrigen Herstellungstemperaturen liegt die Korngröße bei $< 2\text{ nm}$, was gemeinsam mit dem Sauerstoffgehalt in den Korngrenzen zu hohen Kriechraten führt [131].

Die zweite Generation sind Si-C-Fasern (Hi-Nicalon, Nippon Carbon, mittlerweile NGS Advanced Ceramics) und Si-Zr-C-O-Fasern (Tyranno ZMI, UBE Corporation). Der Sauerstoffgehalt wurde bei der Hi-Nicalon-Faser durch eine Elektronenstrahlvernetzung auf 0,5 Gew.-% reduziert, wodurch die Dichte, der E-Modul und die Kriechbeständigkeit verbessert wurden. Der Festigkeitsabfall setzt zudem erst bei 1500 °C ein. Für die Herstellung der Tyranno ZMI-Fasern wurde Titan durch Zirkonium ersetzt. Diese Fasern haben einen Sauerstoffgehalt von 9 Gew.-%, weisen jedoch gegenüber der Tyranno LoxM-Fasern einen späteren Abfall der Festigkeit bei Temperaturen ab 1300 °C auf. Die Anwendungstemperatur der Fasern der zweiten Generation ist durch ihre Kriechneigung allerdings auf 1150 °C begrenzt. [129]

Die Fasern der dritten Generation zeigen ein fast stöchiometrisches C/Si-Verhältnis von ≈ 1 . Dazu zählen die Hi-Nicalon S- (Nippon Carbon, mittlerweile NGS Advanced Ceramics), die Tyranno SA3- und SA4- (UBE Corporation), sowie die Sylramic- und Sylramic-iBN-Fasern (COI

Ceramics). Die Reduktion des Sauerstoffgehalts wird bei der Herstellung der Hi-Nicalon S-Fasern analog zur Hi-Nicalon-Faser über die Vernetzung mittels Elektronenstrahlen [132] erreicht. Anschließend wird der überschüssige Kohlenstoff durch Hochtemperaturbehandlungen bei ≈ 1600 °C entfernt. Hi-Nicalon S-Fasern sind vollständig kristallin mit Korngrößen um 20 nm, wobei geringe Mengen einer Oxid-basierten Verunreinigungsphase in den Korngrenzen verbleiben. Im Fall der SA3- und Sylramic-Fasern werden Sauerstoffverunreinigungen durch Hochtemperaturbehandlungen entfernt. Durch Sinterhilfsmittel wie Aluminium bzw. Bor wird außerdem ein stärkeres Wachsen der Körner ermöglicht, was zu größeren Korngrößen von 100-200 nm führt. Die Bor-Sinterhilfsmittel können durch eine Nachbehandlung in Stickstoffatmosphäre von der Faseroberfläche entfernt werden. Dabei entsteht eine in-situ BN-Schicht auf der Faser. Die nachbehandelten Sylramic-Fasern werden Sylramic-iBN genannt. Über die Generationen hinweg wurde durch die Reduktion des Sauerstoffs in den Fasern die Dichte, der E-Modul, die thermische Leitfähigkeit und Ausdehnung vergrößert [34, 131]. Die Eigenschaften verschiedener kommerziell hergestellter SiC-Fasern aus allen drei Generationen wurden in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tyranno SA3-Fasern zeigen einen späteren Abfall der Zugfestigkeit nach Auslagerung in inerte Atmosphäre (> 1800 °C) als Hi-Nicalon S-Fasern (≈ 1400 °C) [130]. Hi-Nicalon S-Fasern zeigen jedoch, trotz der geringeren Korngröße, bessere Kriecheigenschaften bei Temperaturen von ≈ 1300 °C als Tyranno SA3-Fasern. Aufgrund der kleinen Körner und der Oxid-basierten Verunreinigungen in den Korngrenzen ist die Einsatztemperatur von Hi-Nicalon S-Fasern allerdings auf unter 1450 °C limitiert [34]. Ein weiterer Vorteil der Hi-Nicalon S-Fasern liegt in ihrer Oberflächenbeschaffenheit. Im Gegensatz zur Tyranno SA3-Faser liegt auf der Oberfläche neben SiC noch SiO_2 vor. Dies beeinflusst die Faser/Matrix-Bindung in Kombination mit CVI-basierten Faserbeschichtungssystemen. Das Fehlen von SiO_2 führt zu sehr starken Faser/Matrix-Bindungen und dementsprechend geringen Bruchdehnungen und spröderem Bruchverhalten in Minicompositen bestehend aus Tyranno SA3-Fasern [133]. Großer Nachteil der Hi-Nicalon S-Fasern ist die geringe Wärmeleitfähigkeit von nur $24,1$ W/(mK) im Vergleich zu 65 W/(mK) bei der Tyranno SA3- und 46 W/(mK) bei der Sylramic-Faser [129]. Die besten Kriecheigenschaften bis 1500 °C zeigen die Sylramic-iBN-Fasern [34], allerdings ist diese Faser auf dem europäischen Markt derzeit nicht verfügbar. Aufgrund der Verfügbarkeit und Vorgaben aus Projekten werden in dieser Arbeit für die Herstellung von LSI-basierten SiC/SiC-Werkstoffen Hi-Nicalon S-Fasern in Form von Satin-Geweben (Atlas 1/7) verwendet.

Tabelle 1: Eigenschaften und Zusammensetzung von kommerziell hergestellten SiC-Fasern [34, 129-131, 134].

	Handelsname (Hersteller)	Faser- Durchmesser / μm	Anzahl Filamente / Bündel	Tex / g/1000 m	Zugfestigkeit / GPa	E-Modul / GPa	Dichte / g/cm ³	Korngröße / nm	Therm. Leitfähigkeit / W/(mK)	Therm. Ausdehnungskoeffizient / 10 ⁻⁶ /K	C/Si-Verhältnis / -	Sauerstoffgehalt / Gew.-%	Bruchdehnung / %
Erste Generation	Tyranno LoxM (UBE Corporation)	11	800	200	3,3	180	2,48	1	1,35	3,1	1,37	11	1,8
	Nicalon NL-200 (NGS Advanced Fibers)	14	500	210	3,0	220	2,55	2	2,97	3,2	1,31	11,7	1,4
Zweite Generation	Tyranno ZMI (UBE Corporation)	11	800	200	3,2-3,4	195	2,5	2	2,5	4	1,44	9	1,5
	Hi-Nicalon (NGS Advanced Fibers)	14	500	200	2,8	270	2,74	5	7,77	3,5	1,39	0,5	
Dritte Generation	Tyranno SA3 (UBE Corporation)	10	800	175	2,4/ 3,2	380	3,0	200	65	4,5	1,08	< 1	0,8
	Tyranno SA4 (UBE Corporation)	10	800	175	3,2	400	3,1		45			< 1	0,8
	Hi-Nicalon S (NGS Advanced Fibers)	12-13	500	200	2,3/3,8 -4,0	≈380	3,0-3,1	20	24,1	5,1	1,05	0,8	
	Sylramic (COI Ceramics)	10	800	180	3,2	≈390	3,1	100	46	-	1,0	0,3	
	Sylramic-iBN (COI Ceramics)	10	800	-	3,2	≈400	3,1	200	> 46	-	1,0	0,3	

3.5.2 Phenolharze

Phenolharze wurden vor mehr als 100 Jahren erfunden und werden in einer Vielzahl von Anwendungen in unterschiedlichen Branchen eingesetzt [135, 136]. Unter anderem als Ablationsmaterialien für Wiedereintrittsfahrzeuge [137-139] oder als Grundmaterial für Bremsbeläge [140-142]. In dieser Arbeit dienen sie als Kohlenstoff-Precursoren für die Herstellung von CMC-Werkstoffen [38, 53, 143-147]. Vorteile sind die hohe Kohlenstoffausbeute und die Tatsache, dass Phenolharze Duromere sind und im Vergleich zu Thermoplasten nicht aufschmelzen. Jede dieser Anwendungen stellt unterschiedliche Anforderungen an das verwendete Phenolharz, sei es in Bezug auf die Kohlenstoffausbeute, die thermische Stabilität, die Emission flüchtiger organischer Verbindungen oder die Schmelzviskosität. Viele dieser Eigenschaften hängen von der Zusammensetzung und dem Aushärtezustand des Harzes ab [135].

Phenolharze lassen sich in zwei Gruppen einteilen, Novolake und Resole. Resolharze werden unter basischen Bedingungen hergestellt und weisen einen Überschuss an Formaldehyd gegenüber Phenol auf. Sie können in flüssiger und fester Form oder in Lösung vorliegen. Resole sind hitzereaktive, oligomere Harze. Sie können durch Säuren oder Basen, thermisch oder durch spezielle Ester-Bedingungen katalysiert werden [148]. Novolakharze hingegen sind stabile, thermoplastische Harze, die unter sauren Bedingungen durch eine Kondensationsreaktion hergestellt werden. Dafür wird ein Formaldehyd/Phenol (F/P) -Verhältnis < 1 verwendet [148]. Daraus resultieren Phenolgruppen, die zwar über Methylengruppen vernetzt sind, aber nicht selbst aushärten. Für eine vollständige Härtung der Harze muss eine Formaldehydquelle beigemischt werden, die als Härter dient. Dabei ist Hexamethylentetramin (Hexa) der am häufigsten verwendete Härter. Die Aushärtung läuft in einer mehrstufigen Reaktion ab. Durch die Reaktion von Phenolgruppen mit Hexa werden weitere Methylenbrücken gebildet, welche das Phenolharz vernetzen [135, 149]. Die Aushärtungsgeschwindigkeit und die finale chemische Struktur der Novolakharze werden vom initial vorhandenen Hexa-Anteil beeinflusst. Während der Aushärtungsreaktion können verschiedene funktionelle Gruppen wie Imine, Imide, Amide oder Ether entstehen [150]. Geringe Hexa-Anteile führen zu einer höheren Reaktivität, und die Temperatur zur Bildung von Methylenbrücken zur Vernetzung des Harzes sinkt. Während der Reaktion von Novolaken mit Hexa entsteht Ammoniakgas (NH_3), welches in die vernetzte Struktur eingeschlossen werden kann. Mit steigendem Hexa-Anteil können mehr Stickstoffatome in die ausgehärtete Harzstruktur eingebaut werden [150].

Bei der Pyrolyse von ausgehärteten Phenolharzen findet ein Massenverlust statt. Zwischen 300 und 550 °C wird durch die Reaktion von Hydroxygruppen mit Methylenbrücken Wasser abgespalten. Ab 400 °C werden unter Abspaltung von Wasser Etherverbindungen gebildet. Außerdem findet die Ausbildung aromatischer Querverbindungen unter Abspaltung von Methan statt. Turbostratischer Kohlenstoff wird ab 550 °C unter Abspaltung von Wasserstoff gebildet [40, 151].

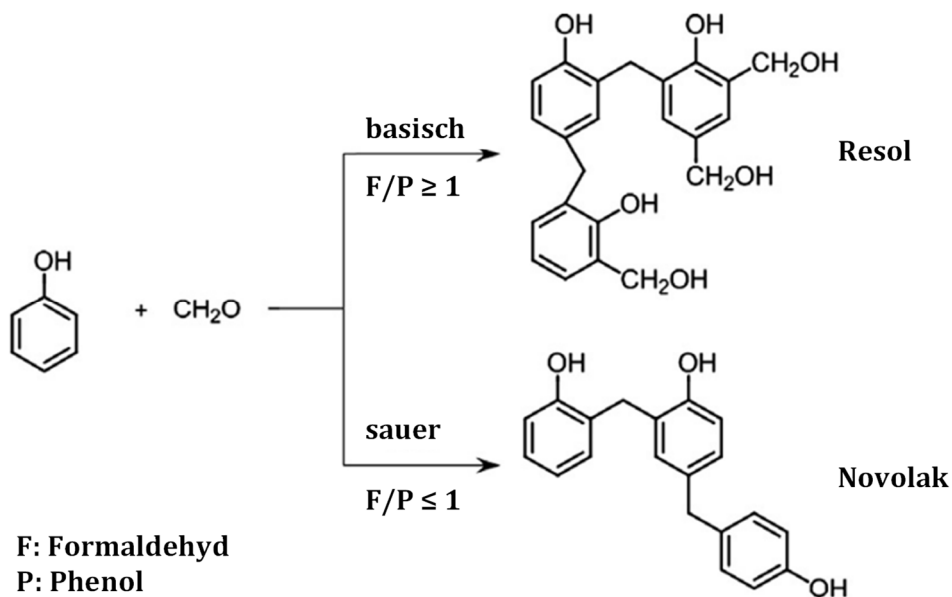


Abbildung 19: Herstellung von Resolen und Novolaken nach [148].

3.5.3 Silizium und Silizium-Bor-Legierungen

Silizium ist ein Halbmetall mit kubisch flächenzentriertem Kristallgitter und weist Eigenschaften von Metallen und Nichtmetallen auf. Aufgrund der sp^3 -Hybridisierung wird eine ähnliche Kristallstruktur wie bei der Diamantstruktur ausgebildet. In der Erdhülle ist Silizium auf die Masse bezogen das zweithäufigste Element nach Sauerstoff und kommt beispielsweise in Form von Sand (Siliziumdioxid) vor. Silizium steht damit fast unbegrenzt zur Verfügung, kommt allerdings nicht in reiner Form in der Natur vor. Reines Silizium wird durch eine Reduktion von Siliziumdioxid (beispielsweise Quarzsand) mit Kohlenstoff gewonnen. Im industriellen Maßstab findet die Herstellung in elektrischen Lichtbogenöfen bei ca. 1650 °C statt. Das Rohsilizium enthält ca. 2-4 Ma.-% Fremdstoffe und wird beispielsweise für metallurgische Zwecke sowie als Ausgangsstoff für die Silan-Herstellung verwendet. Das Rohsilizium kann außerdem durch chemische Verfahren wie den Trichlorsilan-Prozess oder durch ein Zonenreinigungsverfahren gereinigt werden. Der Preis für 1 kg Silizium mit der Reinheit 99,99 % beträgt ungefähr 60 €. Die größte Bedeutung hat Silizium als Ausgangsmaterial für die Halbleiterindustrie. Hier werden hauptsächlich einkristalline Siliziumwafer benutzt, welche nach dem Czochralski-Verfahren hergestellt werden. Ein Einkristall wird in die flüssige Siliziumschmelze getaucht und langsam herausgezogen. Silizium erstarrt dabei unter Fortbildung des einkristallinen Kristallgitters. Die Verunreinigungen verbleiben in der Schmelze [152].

Das System Si-B spielt in der Solar- und Energieindustrie eine große Rolle, wobei Bor hier als Dotierungselement in einkristallinen Siliziumwafern eingesetzt wird. Das binäre System und

seine Phasen wurden in der Literatur eingehend thermodynamisch untersucht und das Phasendiagramm berechnet sowie experimentell validiert [153-159]. Das Phasendiagramm [156] weist zwei Peritektika, ein Peritektoid (1270 °C) und ein Eutektikum auf (siehe Abbildung 20). Das Eutektikum liegt im siliziumreichen Teil des Phasendiagramms bei einem Boranteil von 8 At.-% und einer Temperatur von 1385 °C. Reines Silizium besitzt eine Schmelztemperatur von 1414 °C. Eine Legierung mit der eutektischen Zusammensetzung von 92 At.-% Silizium und 8 At.-% Bor (kurz: Si92B8) weist in diesem System den geringsten Schmelzpunkt von 1385 °C auf. Bei Erhöhung des Boranteils steigt die Schmelztemperatur kontinuierlich an bis zum Schmelzpunkt von reinem Bor bei 2076 °C. Außerdem treten im System Si-B drei intermediäre Phasen auf: SiB_3 , SiB_6 und SiB_n (teilweise identifiziert als SiB_{14}). Die Kristallstruktur und Gitterparameter wurden unter anderem von Predel et al. [154] und Aselage et al. [159] untersucht. Für die Randlöslichkeit von Bor im Silizium-Mischkristall werden in der Literatur widersprüchliche Angaben gemacht. Bei der eutektischen Temperatur beträgt sie zwischen 1,6 At.-% und 3,5 At.-% und fällt mit sinkender Temperatur ab. Bor wird dabei substitutionell in das Siliziumgitter eingebaut. Bei einer Übersättigung des Silizium-Mischkristall fallen Siliziumboride aus. Aufgrund seiner einfacheren Einheitszelle und dem geringeren Boranteil im Vergleich zu SiB_6 wird bevorzugt metastabiles SiB_3 gebildet [154, 156, 159]. Eine eutektische Schmelze reagiert bei 1385 °C zu Silizium-Mischkristall und SiB_6 (Schmelze \rightarrow Si + SiB_6). SiB_6 wird dann bei $T < 1270$ °C zu SiB_3 umgewandelt ($\text{Si} + \text{SiB}_6 \rightarrow \text{SiB}_3$) [160].

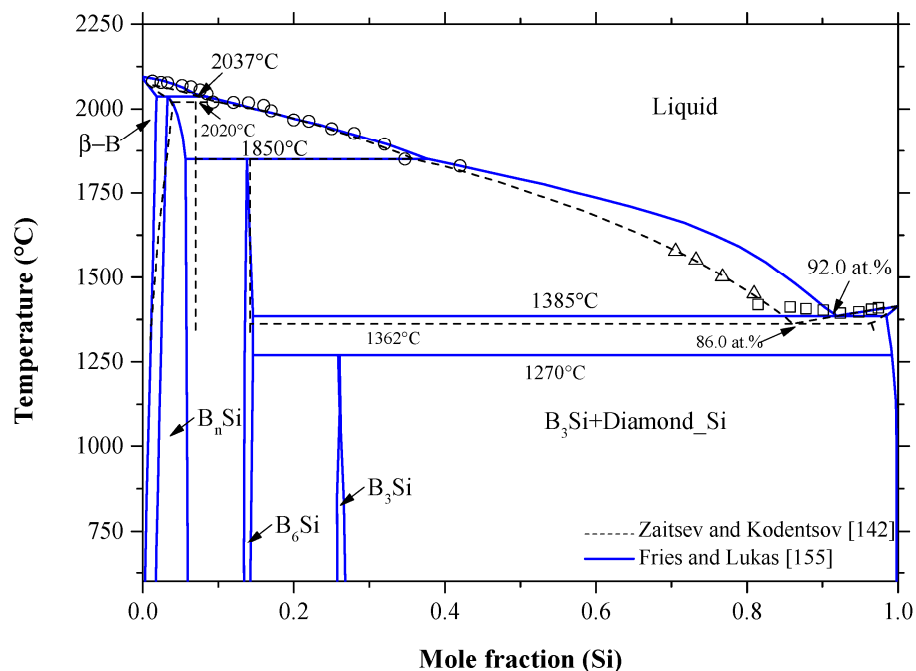


Abbildung 20: Binäres Phasendiagramm des Systems Si-B nach [156].

Die Herstellung von Si-B-Legierungen findet im Lichtbogenofen statt [161]. Die einzelnen Bestandteile werden eingewogen und miteinander verschmolzen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass keine Legierungsbestandteile während des Prozesses verdampfen und die Zusammensetzung verändert wird. Die vollständig ineinander gelöste Schmelze wird anschließend abgeschreckt und sehr schnell zum Erstarren gebracht. Das Herstellungsverfahren ist deutlich aufwendiger als die Gewinnung von reinem Silizium. Deshalb beträgt der Preis für 1 kg abhängig von der Abnahmemenge, Zusammensetzung und der Körnung der Legierung zwischen 1500 € und 2500 €.

Durch die Verwendung von Si-B-Legierungen wird die Schmelztemperatur herabgesetzt und die Flüssigsilizierung kann bei geringeren Temperaturen durchgeführt werden. Dadurch verringert sich die Temperaturbelastung auf die Fasern und den Verbundwerkstoff [37, 162]. Die Zugabe von Bor in Silizium-Legierungen verhindert die Lösung von h-BN in der Schmelze [160] und kann dadurch helfen, die Faserbeschichtung während der Schmelzinfiltration weniger stark anzugreifen. Im ternären System Si-B-C, welches während der reaktiven Schmelzinfiltration vorliegt, tritt neben dem Silizium-Mischkristall, der SiSiC-Matrix, dem verbleibenden Restkohlenstoff und der SiB₃-Phase zusätzlich noch die intermediäre Verbindung B₄C auf. Mit steigendem Anteil an Bor in der Legierung nimmt der Anteil an B₄C zu [160]. Die Randlöslichkeit von Kohlenstoff in der Schmelze steigt durch die Zugabe von Bor im ternären System Si-B-C im Vergleich zum binären System Si-C an [160, 163].

3.6 Verfahrenstechnisch bedingte Bildung von Siliziumkarbid (SiC)

Die einzige binäre Verbindung im System Si-C ist Siliziumkarbid (SiC). SiC tritt in der kubischen Modifikation (β -SiC) und der hexagonalen Modifikation (α -SiC) auf. Hexagonales α -SiC liegt bei höheren Temperaturen und in verschiedenen Polytypen vor, beispielsweise: 4H, 6H und 15R. Bei 2000 °C wandelt sich β -SiC in α -SiC um, welches bei 2822 °C inkongruent schmilzt unter Bildung einer kohlenstoffreichen Siliziumschmelze und Graphit (C) [158]. Die Randlöslichkeit von Kohlenstoff im Silizium-Mischkristall ist gering [160, 163].

SiC-Fasern bestehen aus kubischem β -SiC (siehe auch Kapitel 3.5.1). Bei der Herstellung von SiC durch den Acheson-Prozess wird die hexagonale Phase α -SiC gebildet. Dabei reagiert Quarzsand bei sehr hohen Temperaturen mit Petrolkoks zu SiC. Für monolithische SiC-Keramiken werden meist konventionelle Sintermethoden wie druckloses Sintern oder Flüssigphasensintern angewendet [53]. Bei der Herstellung von CMC-Werkstoffen mit SiC-Matrix können diese Techniken nicht angewendet werden. SiC wird in dieser Arbeit entweder durch die reaktive Schmelzinfiltration, durch die Keramisierung von präkeramischen Polymeren oder durch die chemische Gasphasenabscheidung gebildet. Die grundlegenden Herstellungsverfahren für CMC-Werkstoffe wurden bereits in Kapitel 3.2 beschrieben. Im Folgenden werden die vorherrschenden Mechanismen zur SiC-Bildung genauer erläutert.

3.6.1 Reaktive Schmelzinfiltration (LSI)

Die reaktive Flüssigphasensilizierung (liquid silicon infiltration, LSI) wird am DLR seit Ende der 1980er Jahre für die Herstellung von Kohlenstofffaser-basierten C/C-SiC-Werkstoffen eingesetzt und weiterentwickelt [56, 57]. Der LSI-Prozess wurde für die Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen angepasst [37, 38, 40]. Das Verfahren basiert auf einem dreistufigen Prozess, bei dem zunächst eine Kohlenstoffquelle in die Faserpreform infiltriert und anschließend pyrolysiert wird. Dabei entsteht eine poröse Kohlenstoffmatrix, welche in der abschließenden Flüssigsilizierung unter Ausnutzung der Kapillarkwirkung mit einer Siliziumschmelze infiltriert wird. Flüssiges Silizium reagiert mit festem Kohlenstoff in einer exothermen Reaktion und bildet festes Siliziumkarbid. Um die Infiltration zu unterstützen und Oxidation zu verhindern, wird die Silizierung oftmals unter Vakuum durchgeführt. Kleine ($< 1 \mu\text{m}$) und große Kapillaren ($\approx 200 \mu\text{m}$) können dabei mit Silizium gefüllt werden [57]. Unter Vakuum kann Siliziumdampf kurz vor der Schmelzfront in die Kapillaren eindringen und die Oberfläche so modifizieren, dass eine bessere Benetzung und schnellere Infiltration stattfindet [164].

3.6.1.1 SiC-Bildung

Die Infiltrationsdynamik ist abhängig von der Reaktionsrate, der Ausgangsporosität und dem Porenradius. Am Anfang dominieren die Kapillarkräfte und die Schmelze infiltriert sofort in die Preform. Mit beginnender SiC-Bildung wird die Infiltration zunächst verlangsamt, weil die Volumenkräfte, welche aus der SiC-Bildung resultieren, den Kapillarkräften entgegenwirken. Nach kurzer Zeit kann die Reaktionsfront fortschreiten und breitet sich in das Material aus. Die Reaktionsrate nimmt wieder zu [165]. Für die Höhe der Kapillarkräften spielt die Benetzung eine entscheidende Rolle. Die Kapillarkräfte steigen mit besserer Benetzung, also kleineren Benetzungswinkeln. Auf graphitartigem Kohlenstoff beträgt der Benetzungswinkel zunächst 120° , wird dann aber durch die oberflächliche Bildung von SiC auf $15\text{-}35^\circ$ reduziert [166-168]. Werden die Fasern allerdings mit BN beschichtet, so erhöht sich der Benetzungswinkel stark auf über 100° [161, 169, 170]. Deshalb ist es ratsam zusätzlich SiC-Beschichtungen über dem BN aufzubringen. Diese verhindern die Oxidation des BN und verringern außerdem den Benetzungswinkel.

Der Bildungsmechanismus des Siliziumkarbid wird in der Literatur teilweise kontrovers diskutiert. Bei der Schmelzinfiltration mit reinem Silizium entsteht β -SiC (3C) in zwei unterschiedlichen Formen. Zunächst bildet sich an der C/SiC-Grenzfläche eine dichte Lage mit kleinen, nanokristallinen SiC-Körnern aus. Die Körner haben eine mittlere Korngröße von 50-100 nm, weisen eine große Anzahl von Stapelfehlern auf und sind umgeben von fein verteiltem, geschmolzenem Silizium. Die zweite Lage besteht aus größeren SiC-Körnern, welche umgeben sind von der Restschmelze [168, 171-173]. Laut Li und Hausner [168] entsteht die erste Lage durch Lösung von Kohlenstoff in der flüssigen Schmelze und Ausscheidung von SiC an Nukleationspunkten an der Kohlenstoff-Grenzfläche. Das Wachstum wird durch die Diffusion

von Silizium und Kohlenstoff durch die SiC-Schicht erklärt. Auch Minnear [174] konnte eine dünne, kontinuierliche Lage aus SiC an der Grenze zu Kohlenstoff nachweisen. Die Kristalle wachsen hierbei nach heterogener Keimbildung an der Kohlenstoffoberfläche, durch eine Korngrenzdiffusion von Kohlenstoff durch die SiC-Schicht hin zur SiC/Si-Grenzfläche oder durch Lösung und Ausscheidung aus der Schmelze. Auch Zhou und Singh [175] machten die Kohlenstoffdiffusion durch die SiC-Schicht zur Schmelze als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus. Schulte-Fischedick [171] erklärt das Auftreten der ersten Schicht damit, dass die SiC-Bildung aus der Gasphase stattfindet. Vor der Infiltrationsfront der flüssigen Schmelze trifft gasförmiges Silizium auf die Kohlenstoffmatrix. Der Siliziumdampf sorgt für eine große Anzahl an Nukleationspunkten, was zu der feinkörnigen Struktur dieser SiC-Lage führt. Die exotherme Reaktion führt zu einer lokalen Temperaturerhöhung, welche nicht ausreicht, um α -SiC zu bilden, jedoch für ein starkes Ungleichgewicht sorgt, was zu der Bildung von Stapelfehlern führt [171]. Die zweite Lage besteht aus größeren SiC-Kristallen, die umgeben sind von freiem Silizium. Das SiC entsteht hierbei durch das Prinzip der Lösung und Wiederausscheidung vor allem beim Abkühlen der Schmelze. Kohlenstoff und Teile der ersten SiC-Lage werden bis zur Übersättigung in der Schmelze gelöst. Anschließend werden größere SiC-Körner ausgeschieden. Diese müssen nicht zwangsweise direkt an der C/SiC-Grenzfläche ausgeschieden werden und bilden keine kontinuierliche Schicht [168, 171]. Die erste Lage weist viele Defekte in Form von Stapelfehlern und Korngrenzen auf. Die Reduktion dieser Defekte bildet die Triebkraft für das Kornwachstum in der zweiten Lage [37, 171], was in Abhängigkeit der Zeit nach und nach zu einer Eliminierung der ersten Lage führt [173].

Mainzer [37] konnte zeigen, dass durch die Verwendung von reinen Siliziumschmelzen die SiC-Fasern stark angegriffen werden und beobachtete ein starkes Kornwachstum der neu gebildeten SiC-Matrix über die Fasern hinweg. Er erklärte dieses Phänomen mit der Ostwaldreifung aus der klassischen Materialwissenschaft. Die großen SiC-Matrix-Körner wachsen auf Kosten der feinkörnigen SiC-Fasern (≈ 300 nm). Die kleinen Körner haben dabei ein höheres Potential, in der Schmelze gelöst und an größeren Körnern wieder ausgeschieden zu werden. Bei Verwendung einer eutektischen Silizium-Bor-Legierung mit 8 At.-% Borzugabe blieb die beobachtete Schädigung der Fasern aus. Im Vergleich zu reinem Silizium wurde nur eine dünne Lage aus kleinen SiC-Kristallen gebildet. Die zweite Lage mit großen SiC-Kristallen fehlte. Die Ostwaldreifung konnte nicht stattfinden und die Fasern blieben intakt. Erklärt wird dies damit, dass die Schmelze im Fall der Silizium-Bor-Legierung nicht so leicht an Kohlenstoff übersättigen kann. Grund dafür ist zum einen die höhere Löslichkeit von Kohlenstoff in der Schmelze durch die Borzugabe bei gleichzeitig relativ kurzen Infiltrationszeiten und niedrigen Temperaturen [163]. Zum anderen wird vermutet, dass die Kohlenstoffdiffusion in Richtung Schmelze verlangsamt wird, weil Bor den gleichen Diffusionsmechanismus über Kohlenstoff-leerstellen in die entgegengesetzte Richtung verwendet [176]. Daraus resultiert allerdings eine schlechtere Konvertierung von Kohlenstoff zu SiC. Außerdem entstehen neben SiC

zusätzlich Siliziumboride, welche von Mainzer [40] als SiB_4 mit rhomboedrischer Gitterstruktur identifiziert wurden. Bestätigt werden diese Ergebnisse durch Untersuchungen von Jiao et al. [160], die mit unterschiedlichen Borkonzentrationen und Temperaturen von 1450-1750 °C nur die Ausbildung einer kontinuierlichen SiC-Schicht mit kleinen Körnern beobachten konnten. Auch sie fanden borhaltige Phasen, identifizierten diese allerdings als SiB_3 . Die Unterschiede in der Benennung stammen vom großen Homogenitätsbereich dieser Phase [156, 157].

Bei der Bildung von SiC kommt es zu Volumenänderungen. Während das Volumen bezogen auf das ursprüngliche Kohlenstoffvolumen zunimmt, tritt bei der Gesamtbetrachtung der Reaktion von Silizium mit Kohlenstoff eine Volumenreduktion von $\approx 25\%$ auf [172]. Die molaren Volumina betragen je nach Annahme der Dichte für SiC $\approx 12,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, für Si $\approx 11,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und für Kohlenstoff $\approx 5,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [164]. Bei zu kleinen Kapillaren kann es aufgrund der Volumenvergrößerung des Kohlenstoffs durch die SiC-Bildung zu einem Verschluss der Kapillare und damit zum lokalen Anhalten der Infiltration kommen [81].

Während der Erstarrung der Restschmelze im CMC kann sich diese im Fall von Silizium oder Silizium-Bor-Legierungen um bis zu $\approx 9\%$ ausdehnen [177, 178], was zu Eigenspannungen im Material führt. Je geringer der Anteil der Restschmelze im Vergleich zu SiC ist, umso geringer sind die Eigenspannungen. Eine weitere Ursache von Eigenspannungen in CMC-Materialien liegt allerdings auch in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fasern und von Silizium und SiC in der Matrix [178].

3.6.1.2 Effekt der Kohlenstoffstruktur auf die Konvertierung zu SiC

Mainzer [38, 40] konnte im Rahmen seiner Dissertation zeigen, dass Kohlenstoff nur dann vollständig zu SiSiC konvertiert, wenn dieser in einer porösen Struktur vorliegt. Dies ist vor allem bei der Verwendung von borhaltigen Siliziumschmelzen der Fall. Bei der Verwendung von Novolak-basierten Phenolharzen konnte unter bestimmten Bedingungen innerhalb der Faserbündel eine poröse Kohlenstoffstruktur erzeugt werden, die während der Flüssigsilizierung vollständig zu SiSiC konvertiert. Die großen, dichten Kohlenstoff-Blöcke zwischen den Faserbündeln und Gewebelagen konnten dahingegen nur zu einem sehr geringen Anteil umgesetzt werden. Die Schmelze kann nicht in die Blöcke eindringen und es bildet sich lediglich eine dünne Reaktionsschicht am Rand der Blöcke. Zur Erzeugung der Porosität innerhalb der Faserbündel wird bei der Verwendung von BN/SiC-Faserbeschichtungen noch eine dritte Schicht pyrolytischer Kohlenstoff (pyC) aufgebracht. Schaumartige Strukturen konnten außerdem durch die Verwendung eines Resolharzes gebildet werden, die weitestgehend zu SiC umgesetzt werden konnten und keine dichten Kohlenstoffblöcke ausbildeten [144, 145]. Allerdings zeigte sich später, dass durch die starke Anbindung von Resol auf der CVI-Faserbeschichtung die Beschichtung von den Fasern heruntergezogen und zerstört wurde [40]. Aus diesem Grund sollen Novolak-Phenolharze als Kohlenstoffquelle verwendet werden.

Die Porenbildung bei Phenolharzen kann durch Schaumbildner erzeugt werden. Dabei gibt es physikalische und chemische Schaumbildner. Physikalische sind meist niedrig siedende Flüssigkeiten, die während der exothermen Vernetzung des Harzes verdampfen. Bei chemischen Schaumbildnern findet eine chemische Reaktion statt, bei der ein oder mehrere gasförmige Edukte erzeugt werden [179].

Die Porosität von Kohlenstoff spielt auch bei der Herstellung von reaktionsgebundenem, monolithischem Siliziumkarbid (RBSC) eine Rolle. Hierbei wird eine poröse Preform aus α -SiC-Partikeln und Kohlenstoff mit einer Siliziumschmelze infiltriert. Es wird β -SiC gebildet, welches die α -SiC-Partikel umschließt und zusammenhält. Verbleibende Porosität wird mit freiem Silizium aufgefüllt [180, 181]. Dieser Prozess wurde von Wang et al. [81] so abgewandelt, dass keine SiC-Partikel für die Herstellung des porösen Grünkörpers verwendet wurden, sondern ausschließlich ein flüssiges Polymer als Kohlenstoffquelle diente. Das Polymer wird nach der Aushärtung und Pyrolyse zu einem porösen Kohlenstoff-Grünkörper konvertiert und mit einer Siliziumschmelze vollständig zu SiC konvertiert. Im Vergleich mit klassischem RBSC weist das nach dieser Methode hergestellte SiC feine Körner und weniger Restsilizium auf. Die Porosität des Kohlenstoff-Grünkörpers kann durch die Zugabe von verschiedenen Glykolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Polyethylenglykol (PEG), zu einem Furfurylalkoholbasierten Phenolharz beeinflusst werden [81, 182, 183]. Glykol dient dabei als Lösungsmittel und physikalischer Porenbildner [182]. Furfurylreiche und glykolreiche Phasen des Harzes werden gemischt. Die glykolreichen Phasen nehmen nicht an der Vernetzungsreaktion teil. Während der Pyrolyse in inerter Atmosphäre resultieren die furfurylreichen Anteile in einem Netzwerk aus festem Kohlenstoff. Die nicht vernetzten, glykolreichen Anteile hinterlassen Porosität [81]. Auch Lafyatis et al. [183] konnten bei der Herstellung molekularer Kohlenstoff-Siebe zeigen, dass die Zugabe von PEG zur Bildung von Meso- und Makroporosität führt. Wenn das PEG verdampft oder sich zersetzt, muss es durch die teilweise vernetzte Kohlenstoffstruktur entweichen und hinterlässt Poren in der Kohlenstoffstruktur. PEG wird dabei als formgebendes Molekül benutzt, das nicht an der Vernetzung teilnimmt, um eine kontrollierbare Mesoporosität zu erzeugen.

Der Siedepunkt von Ethylenglykol liegt bei 197 °C. Die Zersetzung findet zwischen 200 und 250 °C statt [184]. Bei der Zersetzung entstehen unter anderem Glykolaldehyd, Glyoxal, Acetaldehyd, Methan, Formaldehyd, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff [185]. Der Siedepunkt von Diethylenglykol liegt bei 244 °C [186].

Ebenfalls für die Herstellung von RBSC haben Shimamura et al. [187] einen chemischen Schaumbildner für die Porenbildung eingesetzt. Dabei wurde ein Novolakharz als Kohlenstoffquelle und Hexamethylentetramin (Hexa) als Härter verwendet. Das Austreten von Ammoniakgas (NH_3) bei der Vernetzungsreaktion von Hexa mit dem Phenolharz führte zur Bildung von gleichmäßig verteilten runden Poren im Material. Die Ausgasung fand während der Aushärtung in einem Stahl-Gesenk bei 20 bar und einer Temperatur von 150 °C statt. Während

der Pyrolyse bei 800 °C wurde das Phenolharz karbonisiert. Wie bereits in Kapitel 3.5.2 beschrieben, kann umso mehr Stickstoff in die vernetzte Struktur eingelagert und die Porosität erhöht werden, je mehr Hexa zugegeben wird [150].

3.6.2 Polymerinfiltration und Pyrolyse (PIP)

In Kapitel 3.2 wurde das Polymerinfiltration und Pyrolyse- (PIP-) Verfahren zur Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen beschrieben. Dabei wird die Matrix von keramischen Polymeren abgeleitet, sogenannte polymer derived ceramics (PDC). Die PDC stellen anorganische/organo-metallische Systeme dar, die durch Aushärtung und Pyrolyse unter definierter Atmosphäre maßgeschneidert zusammengesetzte Keramiken ergeben. Auf Additive wie Sinterhilfsmittel kann verzichtet werden, was in monolithischer, dichter Form zu einer guten Oxidations- und Kriechbeständigkeit führt. Im Gegensatz zur klassischen Pulvertechnologie eignen sich PDC hervorragend, um Verstärkungsfasern einzubringen und keramische Verbundwerkstoffe herzustellen. Dabei können Verarbeitungsmethoden aus der Polymertechnologie, wie Resin Transfer Moulding (RTM) oder Vacuum Assisted Resin Infiltration (VARI), verwendet werden, um niederviskose PDC in Faserpreformen zu infiltrieren und auszuhärten. Außerdem liegen die Prozesstemperaturen mit 1100-1300 °C deutlich unterhalb der Sintertemperaturen von Siliziumkarbid und Siliziumnitridkeramiken [188].

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der PDC-Keramiken können stark durch die Zusammensetzung des molekularen Precursors beeinflusst und angepasst werden. Der Synthese von präkeramischen Polymeren kommt deshalb große Bedeutung zu. Ein siliziumorganisches Polymer, aus dem eine Keramik abgeleitet werden kann, besteht im einfachsten Fall aus einer Hauptkette aus Silizium und der Gruppe X, sowie aus zwei Nebengruppen R₁ und R₂ (siehe Abbildung 21). Besteht das X aus einem weiteren Siliziumatom, entstehen Polysilane. Wird das X durch eine CH₂-Gruppe ersetzt, wird von Polycarbosilanen, bei NH von Polysilazanen und bei Sauerstoff von Polysiloxanen gesprochen. Die Wahl der funktionellen Gruppen R₁ und R₂ beeinflusst die chemische und thermische Stabilität, sowie die Löslichkeit des Polymers und seine elektronischen, optischen und rheologischen Eigenschaften. Die Kristallisation und der Kohlenstoffgehalt können beispielsweise verändert werden. Typische Nebengruppen bestehen aus Wasserstoff oder aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bei der Verwendung von Polycarbosilanen können stöchiometrische SiC-Keramiken

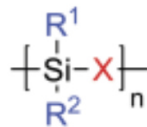


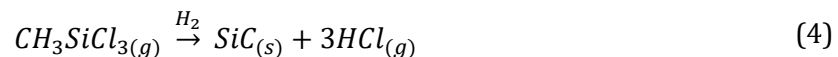
Abbildung 21: Vereinfachte Molekularstruktur von präkeramischen Polymeren aus der Silizium-basierte Keramiken abgeleitet werden können [188].

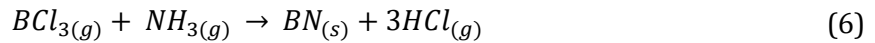
hergestellt werden. Polysilazane führen zu einer Siliziumkarbonitrid- (SiCN-) Keramik. Aus Polysiloxanen entstehen Siliziumoxykarbid- (SiOC-) Keramiken [188]. Kommerziell verfügbare Polycarbosilan-Precursoren (Starfire Systems, USA) sind deutlich teurer im Vergleich zu Polysilazanen (Merck AG, Deutschland) oder Polysiloxanen (Wacker, Deutschland). In der Pyrolyse wird der Übergang von organischem Polymer zu anorganischer Keramik initiiert. Dabei entstehen unter einem starken Massenverlust, Volumenschrumpfung und Dichteanstieg amorphe Keramiken. Leichtflüchtige Bestandteile wie Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und kurzkettige Silane werden abgespalten. Außerdem beginnen die Keramiken abhängig von ihrer Zusammensetzung und der Atmosphäre ab 1000 °C zu kristallisieren, was zu einem erneuten Volumenschrumpfung und Dichteanstieg führt. Aufgrund des Volumenschrumpfung ist beim PIP-Verfahren eine mehrmalige Nachinfiltration und Pyrolyse notwendig, um die Porosität auf unter 10 % zu reduzieren [189].

3.6.3 Chemische Gasphaseninfiltration und -abscheidung (CVI, CVD)

Mithilfe der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, chemical vapour deposition) bzw. der chemischen Gasphaseninfiltration (CVI, chemical vapour infiltration) können verschiedene Bestandteile von CMC-Werkstoffen basierend auf gasförmigen Precursoren hergestellt werden. Dazu zählen die Interphase oder Faserbeschichtungen, die Matrix sowie Oberflächenbeschichtungen von Bauteilen. Bei der Aufbringung einer Faserbeschichtung oder Matrix kommt das CVI-Verfahren zum Einsatz und die Reaktionsgase werden in eine Faserpreform infiltriert. Bei Außenbeschichtungen von Bauteilen wird von CVD-Verfahren gesprochen, weil die Beschichtung lediglich auf der Oberfläche abgeschieden wird [52, 190].

Die CVI-Methode basiert auf der Konvertierung eines gasförmigen Precursors in eine Keramik bei erhöhter Temperatur (900-1100 °C) [52]. Der Precursor wird in die Preform infiltriert und reagiert auf der Faseroberfläche unter Bildung der gewünschten Schichten. Dabei kommen Trägergase wie H₂, Ar oder He zum Einsatz. Diese transportieren die Reaktionsgase in die Preform und entfernen außerdem die entstehenden, gasförmigen Reaktionsprodukte. Es können entweder nur Faserbeschichtungen aus Bornitrid oder pyrolytischem Kohlenstoff abgeschieden werden oder ganze Matrixsysteme aus Siliziumkarbid oder Kohlenstoff. Vorteil von CVI-basierten SiC/SiC-Werkstoffen ist beispielsweise, dass sowohl die Faserbeschichtung als auch die Matrix in einem Prozess aufgebracht werden können [44]. Für die Abscheidung von Kohlenstoff werden Kohlenwasserstoffe wie CH₄, C₃H₆ oder C₃H₈ verwendet, für SiC hauptsächlich Methyltrichlorsilan (MTS, CH₃SiCl₃) und Wasserstoff (H₂) und für BN Bortrichlorid (BCl₃) und Ammoniak (NH₃) [45]. Die Reaktionen laufen nach den Gleichungen (4) bis (6) ab [52].





Matrixsysteme können so lange eingebracht werden, wie die Precursoren die Reaktionsflächen erreichen können. Die Porosität nimmt mit zunehmender Infiltrationszeit ab. Es bilden sich immer mehr geschlossene Poren, die für die Gase nicht mehr zugänglich sind. Der Transport der Precursoren in die Preform verlangsamt sich, bis irgendwann alle Oberflächenporen verschlossen sind und keine Gase mehr eindringen können. Die Oberflächen können durch eine anschließende Schleifbearbeitung wieder geöffnet werden, sodass die Infiltration fortgesetzt werden kann [44]. Standardmäßig wird ein isotherm/isobarer CVI-Prozess (I-CVI) verwendet. Die Preform hat dabei eine konstante Temperatur und das Gas einen konstanten Druck. Dabei tritt das beschriebene Problem der Porenversiegelung besonders früh auf und die Abscheidungsraten sind gering. Deshalb wird beim Temperaturgradienten-CVI-Prozess (TG-CVI) das Bauteil mit einer gradierten Temperatur beaufschlagt. Die Oberfläche ist dabei kälter als das Innere des Bauteils. Dadurch wird die Matrixabscheidung im Außenbereich verlangsamt, sodass die Oberflächenporen länger geöffnet bleiben [52]. Beim druckgepulsten CVI-Prozess (P-CVI) wird die Preform periodisch gefüllt und evakuiert. Dadurch können beispielsweise mehrlagige Faserbeschichtungssysteme mit sehr geringen Dicken oder selbstheilende SiC-Matrixsysteme mit Borzusatz hergestellt werden [45, 52].

Egal welcher Prozess verwendet wird, beim CVI-Verfahren verbleibt typischerweise eine Restporosität von 10-15 %, was zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit der SiC/SiC-Werkstoffe führt. Die SiC-Matrix-Zusammensetzung und Mikrostruktur kann gut kontrolliert werden, sie ist dabei hochrein und stöchiometrisch [52]. Durch Konzentrationsabweichungen des MTS kann es jedoch zu einer kohlenstoff- oder siliziumreichen Abscheidung kommen [190]. Durch die geringen Temperaturen entsteht β -SiC (3C) [190], und die SiC-Fasern werden dabei kaum geschädigt [45].

4 Experimentelle Durchführung

Dieses Kapitel beschreibt die experimentelle Durchführung und die verwendeten Analyse- und Charakterisierungsmethoden. Zunächst werden die verschiedenen Herstellungsschritte beschrieben. Anschließend werden die Methoden zur Bestimmung der thermischen und physikalischen Eigenschaften erklärt, sowie die Bestimmung der mechanischen Kennwerte.

4.1 LSI-Verfahren

In dieser Arbeit lag der Hauptfokus auf der Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen unter Verwendung des Flüssigsilizierverfahrens (LSI). Die einzelnen Teil-Schritte werden im Folgenden beschrieben.

4.1.1 Faservolumengehalt und Anteil der Faserbeschichtung bzw. Matrix

Der Faservolumengehalt φ_F (FVG) beschreibt den Anteil der Fasern im Verbundwerkstoff. Bei gewebebasierten Herstellungsverfahren lässt sich der Faservolumengehalt über die Anzahl der Gewebelagen n_{Lagen} und die Dicke der Platte d_{Platte} bzw. der Wandstärke des Bauteils einstellen. Für die Berechnung ist außerdem die Dichte der Faser ρ_{Faser} und das Flächengewicht des Gewebes A_{Gewebe} notwendig (siehe Tabelle 2). Der Faservolumengehalt φ_F ergibt sich aus Gleichung (7).

$$\varphi_F = \frac{n_{Lagen} * A_{Gewebe}}{d_{Platte} * \rho_{Faser} * 1000} \quad (7)$$

Für die Herstellung der Verbundwerkstoffplatten wurden zunächst die trockenen Gewebelagen zugeschnitten und die gewünschte Lagenanzahl gestapelt. Für den Zuschnitt der Fasern wurden, je nach Verfügbarkeit, entweder spezielle Faserscheren verwendet oder ein Schneid-tisch mit Guillotine. Die Dicke der Platte wurde, abhängig von der weiteren Verarbeitung, durch die verwendeten Stahl- oder Graphitwerkzeuge festgelegt und konnte variiert werden. Der Faservolumengehalt kann außerdem über volumetrische Betrachtungen mithilfe des Faserradius und der Anzahl und Länge der enthaltenen Fasern in einem Volumenelement berechnet werden. Daraus kann Gleichung (8) hergeleitet werden, welche zusätzlich den Volumenanteil einer Faserbeschichtung $\varphi_{B,BN}$ bzw. $\varphi_{B,SiC}$ berücksichtigt [39]. Diese fundiert auf den geometrischen Formeln eines Hohlzylinders. Dabei sind φ_F der Faservolumengehalt, r_F der Faserradius und d_{BN} bzw. d_{SiC} die Dicke der Faserbeschichtungen. Gibt es zusätzlich noch eine zweite Faserbeschichtung, in diesem Fall SiC, wird deren Anteil nach Gleichung (9) berechnet.

$$\varphi_{B,BN} = \varphi_F \left(\frac{(r_F + d_{BN})^2}{r_F^2} - 1 \right) \quad (8)$$

$$\varphi_{B,SiC} = (\varphi_F + \varphi_{B,BN}) \left(\frac{(r_F + d_{BN} + d_{SiC})^2}{(r_F + d_{BN})^2} - 1 \right) \quad (9)$$

Der Volumengehalt der Matrix bzw. des Restvolumens φ_M , welches mit Phenolharz infiltriert werden muss, ergibt sich aus Gleichung (10). Mithilfe dieses Restvolumens kann die Konvertierungsrate des Kohlenstoffs bestimmt werden. Unter der vereinfachenden Annahme, dass das Restvolumen im LSI-Verfahren vollständig mit Phenolharz infiltriert wird, berechnet sich die Konvertierungsrate des Kohlenstoffs KR_C mithilfe des Koeffizienten aus dem gemessenen Restkohlenstoffanteil φ_C und dem Restvolumen φ_M nach Gleichung (11).

$$\varphi_M = 1 - \varphi_F - \varphi_{B,BN} - \varphi_{B,SiC} \quad (10)$$

$$KR_{C,LSI} = 1 - \frac{\varphi_C}{\varphi_M} \quad (11)$$

4.1.2 CVI-Faserbeschichtung

Nach dem Zuschnitt der SiC-Gewebe erfolgte die Aufbringung einer Faserbeschichtung bestehend aus einer schwachen Interphase BN, einer schützenden SiC-Schicht und einer dünnen Schicht aus pyrolytischem Kohlenstoff (pyC). Die Schichten wurden mittels chemischer Gasphaseninfiltration (chemical vapour infiltration, CVI) von Archer Technicoat Ltd. (kurz ATL, Vereinigtes Königreich) abgeschieden. Dafür wurden abhängig vom FVG und der Zieldicke 5-8 Lagen SiC-Gewebe in ein Werkzeug aus Graphit gestapelt und mit der gewünschten Dicke fixiert. Das Werkzeug wurde so im Beschichtungs-ofen positioniert, dass die CVI-Gase die SiC-Preformen von unten nach oben durchströmten. Zusätzlich waren die Seitenflächen des Werkzeugs perforiert, sodass die CVI-Gase auch seitlich eindringen konnten. Maximal fünf SiC-Preformen mit den Abmaßen $200 \times 200 \times 2,2 \text{ mm}^3$ bzw. $250 \times 250 \times 3,3 \text{ mm}^3$ konnten gleichzeitig beschichtet werden. Im ersten Teil der Beschichtung wurde BN und eine dünne SiC-Schicht abgeschieden. Danach wurden die Preformen aus dem Werkzeug ausgebaut und für die Abscheidung einer dickeren SiC-Schicht und einer abschließenden dünnen pyC-Schicht ohne Werk-

Tabelle 2: Übersicht über die verwendeten Textilien.

	Hersteller	Flächengewicht	Faserdichte
Hi-Nicalon S, Atlas 1/7	C. Cramer & Co. GmbH	350 g/cm ²	3,0 g/cm ³
Hi-Nicalon S, Atlas 1/7	NGS Advanced Fibers Co., Ltd.	343 g/cm ²	3,0 g/cm ³
Hi-Nicalon S, "UD"	C. Cramer & Co. GmbH	200 g/cm ²	3,0 g/cm ³
Tyranno SA3, LW	UBE Corporation	240 g/cm ²	3,1 g/cm ³

zeug im Ofen platziert. BN wurde bei niedriger Temperatur mithilfe von Bortrichlorid (BCl_3) und Ammoniakgas (NH_3) abgeschieden, die Zieldicke war ≈ 300 nm. Anschließend folgte eine Wärmebehandlung bei >1400 °C zur Kristallisation der amorph abgeschiedenen BN-Schicht. Die SiC-Schicht wurde mithilfe von Methyltrichlorsilan (MTS, CH_3SiCl_3) unter Bildung von Chlorwasserstoff (HCl) mit einer Dicke >1000 nm abgeschieden. Zum Schluss wurde eine ≈ 50 nm dünne pyC-Schicht mithilfe von Kohlenwasserstoffen (bspw. CH_4) aufgebracht. Alle Abscheidungsprozesse wurden unter Vakuum durchgeführt, bei einem Druck <20 mbar und bei Temperaturen im Bereich von 900-1100 °C.

4.1.3 Resin Transfer Moulding (RTM)

In die beschichteten CVI-Preformen wurde anschließend Phenolharz als Kohlenstoffquelle infiltriert. Dafür wurde die Resin Transfer Moulding (RTM)-Technologie angewendet. Stahlgesenke mit unterschiedlichen Abmessungen wurden verwendet. Das Stahlgesenk bestand aus einer Harz- und einer Probenkammer. Die meisten Platten wurden in einer Probenkammer von 300×300 mm² infiltriert. Die Lücke wurde mit Stahlplatten und Trenngewebe aufgefüllt. Zur Vorbereitung des RTM-Aufbaus wurden Ober- und Unterplatte, Harzkammer und alle Stahlteile mit einem Trennmittel eingestrichen, um das Anhaften des Harzes zu verhindern. Das Stahlgesenk wurde mittels einer Dichtschnur und Dichtgummi abgedichtet, wodurch der Austritt von Harz während des RTM-Zyklus verhindert wurde. Die SiC-Preform wurde in das liegende Stahlgesenk eingelegt. Mithilfe von Stahlplatten und Trenngeweben wurde die gewünschte Zieldicke der Platte eingestellt. Dabei wurden die beschichteten Preformen nicht verpresst, sodass die Faserbeschichtung nicht beschädigt wurde. Das Phenolharz wurde in die Harzkammer eingefüllt und beide Kammern mit der Oberplatte verschlossen. Das Gesenk wurde senkrecht aufgestellt und Heizplatten wurden von außen befestigt. Für die Temperaturüberwachung wurden Thermo- und Regelelemente über Bohrungen im Gesenk angebracht. Zunächst wurden die Harz- und Gewebekammer evakuiert und auf die Infiltrationstemperatur von 80 °C aufgeheizt. Im Anschluss erfolgte die Harzinfiltration bei konstanter Temperatur, wobei die Harzkammer von der Vakuumpumpe getrennt wurde und das Harz die Preform in der Probenkammer von unten nach oben durchfloss. Erreichte das Harz den Harzüberlauf oberhalb der Probenkammer, war die Platte vollständig infiltriert. Nach Ablauf der Infiltrationszeit von 40 min wurde auch die Probenkammer von der Vakuumpumpe getrennt, mit einem Argondruck von 15 bar beaufschlagt und auf die Aushärtetemperatur von 150 °C aufgeheizt. Nach Ablauf der Aushärtezeit von 5,5 h wurde ungerichtet auf Raumtemperatur abgekühlt, das Gesenk auseinandergelöst und die Platte ausgepresst. Für die Harzinfiltration wurden kommerziell verfügbare Phenolharze mit der DLR-internen Bezeichnung MF88 bzw. MF88G (Hexion GmbH, Deutschland) verwendet. Der schematische Aufbau des RTM-Gesenks wurde bereits veröffentlicht [40]. Bei Verwendung des Phenolharzes MF88G folgte nach

der RTM-Infiltration zur vollständigen Aushärtung eine Temperung an Luft bei 240 °C für 4-8 h, abhängig von der Dicke des Bauteils.

4.1.4 Vacuum Assisted Resin Infiltration (VARI)

Statt der Harzinfiltration mit dem RTM-Verfahren kann auch das Verfahren der Vacuum Assisted Resin Infiltration (VARI), also der vakuumgestützten Harzinfiltration angewendet werden. Das VARI-Verfahren ist weniger aufwendig im Vergleich zum RTM und kann beispielsweise bei der Herstellung und Reparatur von dreidimensionalen Bauteilen vorteilhaft sein. Dabei werden im Gegensatz zum RTM-Verfahren keine passenden Stahl-Gesenke benötigt. Stattdessen wurde die Preform (Platte oder Bauteil) in einen luftdicht verschlossenen Vakuumsack eingepackt. An einem Ende führte ein Schlauch in den Harzbehälter. Am anderen Ende wurde mithilfe einer Vakuumpumpe Luft abgesaugt. Zu Beginn wurde der Schlauch der Harzzufuhr abgeklemmt. Erst bei vollständig anliegendem Vakuum wurde die Klemme gelöst und das Harz durch den Unterdruck in die Preform infiltriert. Anschließend wurde das infiltrierte Bauteil drucklos in einem Ofen mit Absaugung bei 85 °C für zwei Tage ausgehärtet. Danach wurde der Vakuumsack entfernt und es erfolgte eine nicht zwingend notwendige Nachhärtung bei 150 °C.

4.1.5 Pyrolyse und Silizierung

Während der Pyrolyse unter inerter Atmosphäre entsteht aus dem ausgehärteten Phenolharz eine poröse Kohlenstoffmatrix, die in der Silizierung mit der Siliziumschmelze infiltriert wird. Die Schmelze reagiert mit dem Kohlenstoff und bildet eine SiC-Matrix. Die Faserbeschichtung schützt dabei die Fasern vor dem Angriff durch die Schmelze.

Die Pyrolyse fand unter strömender Stickstoffatmosphäre in einem mit Graphit ausgekleideten Hochtemperaturofen (OPUS900, FCT Anlagenbau GmbH, Deutschland) statt, der nur für Pyrolysen verwendet wird. Die Pyrolysetemperatur für Phenolharze betrug 1450 °C, die Heizrate 130 K/h. Die Platten wurden dabei mit Graphitplatten beschwert um Delaminationen zu vermeiden.

Die Silizierung fand in Hochtemperaturofen mit Graphitauskleidung statt, die ebenfalls nur für Schmelzinfiltrationsprozesse verwendet werden. Es wurden, je nach Verfügbarkeit, zwei unterschiedlich große Öfen verwendet, OPUS900 und OPUS300 (FCT Anlagenbau GmbH, Deutschland). Die Silizierung fand in stehender Konfiguration unter Vakuum statt. Das Siliziumgranulat wurde über Pufferplatten von unten bzw. von oben und unten angeboten. Die angebotene Siliziummenge entsprach 75-85 % des Plattengewichts nach der Pyrolyse. Die Heizrate betrug 130 K/h, die Haltezeit bei der Siliziertemperatur lag bei 30 min. Die Siliziertemperatur bei der Verwendung der Silizium-Bor-Legierung Si92B8 betrug 1400 °C, bei reinem Silizium 1450 °C. Die Legierungen Si94B6 und Si90B10 wurden bei 1420 °C siliziert. Die Siliziertemperatur lag dabei mindestens 15 K oberhalb der Schmelztemperatur. Das aufgenommene Silizium nach der Silizierung schwankte zwischen 55 und 88 %.

4.1.6 Übertragung des LSI-Verfahrens auf dreidimensionale Strukturen

Um das LSI-Verfahren inklusive der CVI-Faserbeschichtung von der zweidimensionalen Plattengeometrie auf dreidimensionale generische Schaufelbauteile anzupassen, mussten neue Werkzeuge konstruiert und gefertigt werden. Die Rohstoffe, sowie die Prozessparameter für die RTM-Infiltration, Pyrolyse und Silizierung blieben unverändert. Die Festlegung der Geometrie findet beim für SiC/SiC-Werkstoffe angewendeten LSI-Verfahren während der CVI-Faserbeschichtung statt. Aufgrund der dicken SiC-Schichten, sind die Gewebelagen nach der Beschichtung starr und lassen sich nicht mehr umformen. Aus diesem Grund musste ein sehr passgenaues Werkzeug aus Graphit konstruiert und gefertigt werden, in das die trockenen Lagen hinein drapiert werden konnten. Zudem musste es gut verschließbar sein, sodass sich die Geometrie bei den Prozesstemperaturen nicht durch eine Öffnung des Werkzeugs änderte. Gleichzeitig mussten die CVI-Gase die Wände passieren und in die SiC-Gewebe eindringen können. Die thermische Ausdehnung des Graphits wurde berücksichtigt. Für die anschließende RTM-Infiltration der beschichteten SiC-Preformen wurde ein weiteres Werkzeug aus Stahl konstruiert. Das Werkzeug kann als Einsatz in bestehende RTM-Gesenke eingebaut werden. Zwei Schaufeln konnten parallel in einem Prozess infiltriert werden. Nach der Temperung im Stahl-Einsatz wurden die Bauteile entformt. Für die Pyrolyse wurden dieselben Graphitwerkzeuge wie bei der CVI-Beschichtung verwendet, um Delaminationen zu vermeiden und die Maßhaltigkeit sicherzustellen. Die abschließende Silizierung fand stehend, ohne Werkzeuge statt.

4.2 Hybrider Herstellungsprozess aus PIP- und LSI-Verfahren

Beim Polymerinfiltration und Pyrolyse- (PIP-) Verfahren wird die SiC- bzw. SiCN-Matrix durch die Pyrolyse von präkeramischen Polymeren aufgebaut. Dabei wurde entweder Polysilazan (PSZ20, Clariant SE, Deutschland oder Durazane1800, Merck AG, Deutschland) für den Aufbau der SiCN-Matrix verwendet, oder Polycarbosilan (SMP-10, Starfire Systems Inc., USA) für eine reine SiC-Matrix. Die SiC-Gewebe wurden zugeschnitten und mit einem FVG von 40-50 % in ein RTM-Gesenk analog zu Abschnitt 4.1.3 eingebaut. Eine Faserbeschichtung kann vorher aufgebracht werden, ist aber nicht zwingend notwendig. Den Harzen wurde vor dem Einfüllen in die Harzkammer ein Gemisch aus jeweils 1 Gew.-% Toluol und dem Katalysator Dicumylperoxid (DCP, ACROS Organics™, Belgien) beigemischt. Die Aushärtung während des RTM-Zyklus fand im Gegensatz zu Phenolharzen bei 260 °C statt. Eine anschließende Temperung war nicht notwendig. Die Pyrolyse fand bei Temperaturen zwischen 900 und 1300 °C unter Inertgasatmosphäre in einem mit Aluminiumoxid ausgekleideten Hochtemperaturofen statt (HT 1800 GT, Linn High Therm GmbH, Deutschland). Die Haltezeit bei der Pyrolyse

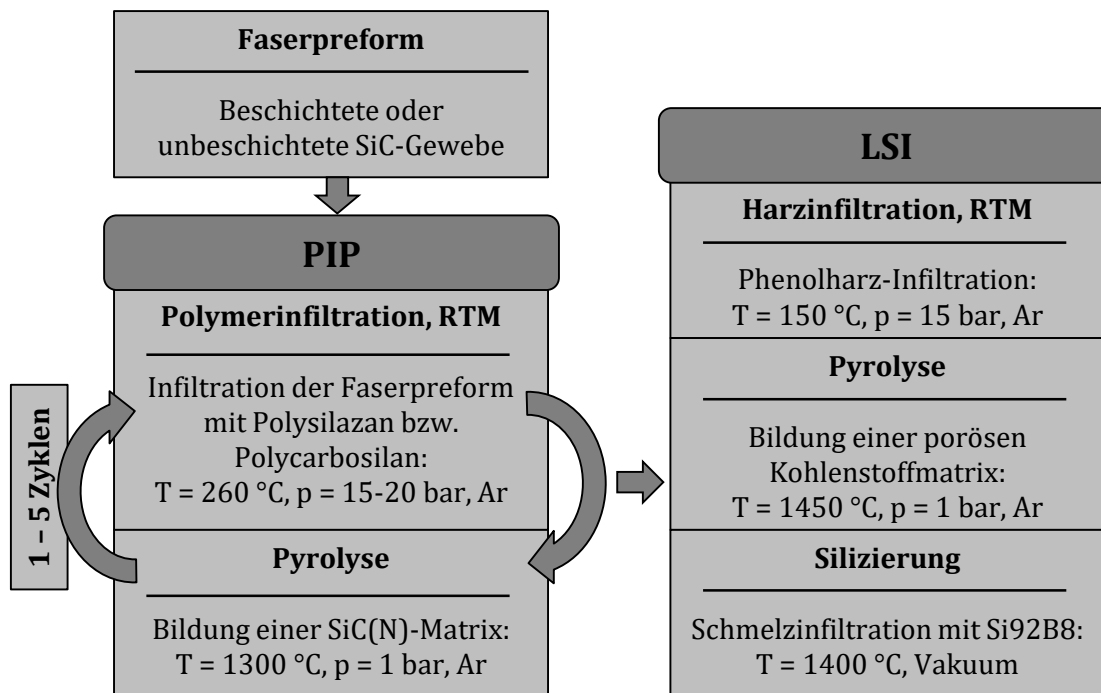


Abbildung 22: Schematische Übersicht über den hybriden Herstellprozess aus PIP- und LSI-Verfahren nach [143].

temperatur dauerte 30 min. Für die Beschwerung der Platten wurden zur Vermeidung von Whiskerbildung Aluminiumoxidplatten statt Graphitplatten verwendet. Durch den starken Volumenschwund bei der Pyrolyse entstand Porosität in der Matrix, welche durch erneute Polymerinfiltration und Pyrolyse aufgefüllt werden musste. Für eine Restporosität <5 % waren bis zu 8 Infiltrations- und Pyrolysezyklen notwendig.

Aus diesem Grund wurde ein kombinierter Herstellprozess aus PIP- und LSI-Verfahren entwickelt. Dafür wurden beschichtete sowie unbeschichtete Faserpreformen verwendet. Es wurden dabei nur 1-5 PIP-Zyklen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt und anschließend Phenolharz mit dem RTM-Verfahren analog zu Abschnitt 4.1.3 infiltriert. Die Pyrolyse des Phenolharzes fand aufgrund der geringen Kohlenstoffmenge und zur Vermeidung von Whiskerbildung ebenfalls im HT 1800 GT-Ofen mit Beschwerungsplatten aus Aluminiumoxid und unter Argon-Atmosphäre statt. Die Silizierung fand in einem mit Graphit ausgekleideten Hochtemperaturofen unter Vakuum statt. Eine Übersicht über den hybriden Herstellungsprozess ist in Abbildung 22 dargestellt.

4.3 Charakterisierungsmethoden

Die Fasern, Harze, Legierungen und vor allem die hergestellten SiC/SiC-Werkstoffe wurden ausführlich analysiert und charakterisiert. Die flüssigen Harze wurden hinsichtlich ihrer rhe-

ologischen Eigenschaften untersucht. Nach ihrer Aushärtung wurde das Pyrolyseverhalten mittels Thermogravimetrie untersucht und die entstehenden Phasen mittels Röntgendiffraktometrie identifiziert. Die Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnung der hergestellten SiC/SiC-Werkstoffe wurde bestimmt. Außerdem wurden Querschliffe präpariert und das Gefüge und seine Zusammensetzung mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie ausführlich analysiert und dokumentiert. Die Dichte und Porosität wurden prozessbegleitend bestimmt.

4.3.1 Dichte und Porosität

Die Dichte und Porosität sind wichtige Kenngrößen, die zum einen während der Herstellung zur Prozesskontrolle bestimmt werden, zum anderen aber auch relevant sind für den fertig prozessierten SiC/SiC-Werkstoff.

Zum Schutz der empfindlichen BN-Faserbeschichtung sollte der Kontakt der CVI-beschichteten Preformen (LSI-Verfahren) mit Wasser vermieden werden. Die durch das PIP-Verfahren eingebrachte SiCN-Matrix tendiert dazu, bei Kontakt mit Wasser, Sauerstoff in die Matrix einzubauen. Deshalb musste die Messung der Porosität und Dichte sorgsam eingesetzt werden. Die Porosität von ganzen Platten aus dem PIP-Verfahren wurde mithilfe der Archimedes Methode nur im Endzustand bestimmt. Durch Sägen ohne Wasserkühlung konnten jedoch nach der RTM-Aushärtung Proben abgetrennt, separat weiterprozessiert und dabei die Porosität gemessen werden.

4.3.1.1 Archimedes-Methode

Eine verbreitete Methode zur Bestimmung der Dichte und offenen Porosität ist die Auftriebsmethode nach Archimedes. Das Archimedische Prinzip beschreibt die Wechselwirkung der Kräfte auf einen vollständig in ein Fluid eingetauchten Körper. Dabei erfährt der Körper eine Auftriebskraft, die der Gewichtskraft des verdrängten Fluids entspricht. Die Messungen wurden nach DIN EN 993-1 durchgeführt. Die Trockenmasse m_{trocken} wurde nach Lagerung im Trockenschrank ermittelt. Anschließend wurden die Proben für 15 Minuten bei einem Druck von 25 mbar in einem Exsikkator evakuiert. Über einen Wasserzulauf wurden die Probenkörper mit deionisiertem Wasser überdeckt und weitere 30 Minuten bei gleichem Unterdruck infiltriert. Abschließend wurden die Proben für 30 Minuten bei Atmosphärendruck unter Wasser ruhen gelassen. Im Anschluss wurde die Masse unter Wasser $m_{\text{unter Wasser}}$ und dann die Masse im nassen Zustand m_{nass} gemessen. Mithilfe der Gleichungen (12) bis (14) lässt sich die Rohdichte ρ_{Roh} (Verhältnis aus Masse zu Gesamtvolumen inkl. Poren), die Skelettdichte ρ_{Skelett} (Dichte des porenfreien Grundmaterials, „scheinbare“ Dichte) und die offene Porosität e' berechnen.

$$\rho_{\text{Roh}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass}} - m_{\text{unter Wasser}}} * \rho_{\text{Wasser}} \quad (12)$$

$$\rho_{\text{Skelett}} = \frac{m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}} - m_{\text{nass}}} * \rho_{\text{Wasser}} \quad (13)$$

$$e' = \frac{m_{\text{nass}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{nass}} - m_{\text{unter Wasser}}} * 100 \quad (14)$$

4.3.1.2 Helium-Pyknometrie

Die Dichtebestimmung mittels Gaspyknometrie basiert auf der Messung innerhalb eines definierten und wiederholbaren Füllvolumens. Vorteil ist, dass auch sehr unregelmäßige Körper und Pulver vermessen werden können. Innerhalb des Füllvolumens wird ein definierter Gasdruck eingestellt. Über Expansion des Gases wird das Füllvolumen und dadurch das Probenvolumen bestimmt. Mit der Probenmasse lässt sich die Dichte bestimmen. Je kleiner die Gas-moleküle, desto kleinere Poren können erfasst werden. Als Messgas wurde Helium mit der Reinheit 5.0 verwendet. Das Messgerät war das Gaspyknometer AccuPyc II 1340 (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Das Gerät besteht aus zwei Kammern mit bekanntem Volumen, einer Messkammer und einer Expansionskammer. In die Messkammer wurde die Probe gegeben und mit dem Messgas geflutet, bis ein definierter Druck erreicht wurde. Anschließend wurde das Gas in die Expansionskammer geleitet. Der sich einstellende Druck wurde gemessen. Über die Druckdifferenz zwischen beiden Kammern wurde das durch die Probe eingenommene Skelettvolumen berechnet. Die Skelettdichte von porösen Proben oder die Dichte von Pulvern wurde direkt aus dem Verhältnis der Probenmasse und des Skelettvolumens V_{Skelett} bestimmt. Ist außerdem das Hüllvolumen $V_{\text{Hülle}}$ (gesamtes Probenvolumen inkl. Poren) von porösen Proben bekannt, kann die offene Porosität in % zusätzlich nach Gleichung (15) bestimmt werden. Vorteil gegenüber der Archimedes-Methode ist, dass wesentlich kleinere Poren erfasst werden können, in die Wassermoleküle nicht eindringen können. Das Hüllvolumen kann bei exakt definierten Proben manuell vermessen werden. Bei unregelmäßig geformten Proben wurde das Gerät GeoPyc 1365 (Micromeritics Instrument Corporation, USA) zur Messung des Hüllvolumens eingesetzt.

$$e' = 100 - \left(\frac{V_{\text{Skelett}}}{V_{\text{Hülle}}} * 100 \right) \quad (15)$$

4.3.2 Rheologie

Um das Fließverhalten von Precursoren zu analysieren und um geeignete Infiltrationstemperaturen für das RTM-Verfahren zu identifizieren, wurden Viskositätsmessungen an flüssigem Probenmaterial durchgeführt. Hierfür wurde ein Rheometer vom Typ MCR 302 (Anton Paar GmbH, Österreich) eingesetzt. Die Untersuchungen erfolgten mittels eines Platte/Platte-

Messaufbaus. Der Durchmesser des Messtellers betrug 35 mm, der des Stempels 25 mm und der Messspalt 0,2 mm. Es erfolgten oszillatorische Messungen unter Vorgabe der Scherrate (scherratenkontrollierte Messung). Für die Messung der temperaturabhängigen Viskosität wurden als Geräteparameter ein Winkelbereich von $0,01^\circ$ und eine Frequenz von 10 Hz in einem Temperaturbereich von $20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Aufheizrate von 2 K/min vorgegeben. Die Auswertung erfolgte mit der Gerätesoftware Rheoplus V3.

4.3.3 Thermogravimetrische Analyse

Mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) kann die Massenänderung einer Probe unter einer vorgegebenen Atmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur erfasst werden. Daraus kann unter anderem der Massenverlust bei bestimmten Temperaturen abgeleitet werden. Für Untersuchungen an im RTM-Verfahren ausgehärteten Harzproben wurde das Gerät STA 409C (Netzsch Protheus Gerätebau GmbH, Deutschland) mit der gerätespezifischen Software Netzsch Protheus® 6.1 verwendet. Die Messungen wurden in einem Aluminiumoxid-Tiegel durchgeführt. Die Probenmenge betrug $\approx 200\text{ mg}$. Die Messungen fanden in einem Temperaturbereich von $20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1500\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Heizrate von 5 K/min unter strömender Argon-Atmosphäre statt. Die Ofenkammer wurde vor der Messung drei Mal evakuiert und mit dem verwendeten Prozessgas gespült. Der Gasdurchfluss betrug 100 ml/min .

4.3.4 Keramische Ausbeute

Die keramische Ausbeute gibt das massen- oder volumenbezogene Verhältnis eines pyrolysierten keramischen Polymerprecursors bezogen auf seinen Ausgangszustand an. Um eine dichte Matrix zu erzeugen, werden Polymerprecursoren (Harze) mit hohen keramischen Ausbeuten angestrebt. Die massenbezogene keramische Ausbeute (Massenausbeute) in % kann nach Gleichung (16) bestimmt werden. Mithilfe der entsprechenden Dichte kann die Volumenausbeute in % nach Gleichung (17) berechnet werden. Die Massen- und Volumenausbeute kann dabei auf den flüssigen oder ausgehärteten Harzzustand bezogen werden. Entsprechend wird für die Masse bzw. Dichte vor der Pyrolyse dann der flüssige oder ausgehärtete Zustand eingesetzt.

$$\text{Massenausbeute} = 100 - \left(\frac{m_{\text{vor Pyrolyse}} - m_{\text{nach Pyrolyse}}}{m_{\text{vor Pyrolyse}}} * 100 \right) \quad (16)$$

$$\text{Volumenausbeute} = \text{Massenausbeute} * \frac{\rho_{\text{vor Pyrolyse}}}{\rho_{\text{nach Pyrolyse}}} \quad (17)$$

4.3.5 Röntgendiffraktometrie

Die röntgenographische Strukturanalyse dient der Identifikation und Zuordnung von Kristallstrukturen mittels Röntgenstrahlung. Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD) beruht auf der Streuung und Beugung von Röntgenstrahlen an Atomen periodischer Strukturen bzw. an den parallelen Netzebenen (hkl). Dabei kann es in Abhängigkeit des Einfallswinkels zur konstruktiven Interferenz kommen, welche auftritt, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der Strahlung $\lambda_{\text{Strahlung}}$ entspricht. Dieses Phänomen wird mithilfe der Bragg-Gleichung (18) beschrieben.

$$n\lambda_{\text{Strahlung}} = 2d_{hkl} * \sin \theta \quad (18)$$

Röntgenexperimente wurden am Röntgendiffraktometer D8 Advance (Bruker AXS GmbH, Deutschland) mit einer Bragg-Mantano-Anordnung durchgeführt. Als Röntgenquelle diente eine Kupferkathode mit einer $K\alpha$ -Strahlung von $\lambda_{\text{Strahlung}}=1,54 \text{ \AA}$. Die Messungen erstreckten sich über einen Winkelbereich 2θ von 10° bis 90° , bei einer Intervallschrittweite von $0,02^\circ$ und einer Messzeit von zehn Sekunden pro Schritt. Die Auswertung der Beugungsspektren erfolgte mit der systemspezifischen Software DIFFRACplus EVA (Bruker AXS GmbH, Deutschland). Die Phasen wurden mithilfe der kommerziellen ICDD-Datenbank PDF-2 2023 (International Centre for Diffraction Data, USA) identifiziert. Es wurden entweder gemahlene, pyrolysierte Harzproben oder Verbundwerkstoffe in verschiedenen Zuständen untersucht. Bei der Messung von Verbundwerkstoff-Proben wurden die Schnittflächen nach dem Sägen analysiert, um Oberflächeneffekte auszuschließen.

4.3.6 Laser-Flash-Analyse

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Dickenrichtung wurde die Laser-Flash-Analyse (LFA) nach DIN EN 821-2 angewendet [191]. Dabei wird eine geschliffene, planparallele Probe von unten durch einen Laserimpuls erwärmt und die Temperatur an der Probenoberseite mithilfe eines IR-Detektors gemessen. Je schneller es zu einem Temperaturanstieg kommt, desto höher ist die Temperaturleitfähigkeit α der Probe. Mithilfe einer Vergleichsmessung mit einer Referenzprobe aus Pyroceram 9606 kann die spezifische Wärmekapazität c_p bestimmt werden. Zusammen mit der Dichte ρ des Materials wird die Wärmeleitfähigkeit λ in $\text{W}/(\text{mK})$ nach Gleichung (19) berechnet.

$$\lambda = \rho * c_p * \alpha \quad (19)$$

Für die Messungen wurde eine LFA 457 mit der Auswertesoftware Netzsch Protheus ® 8.0 verwendet (Netzsch GmbH, Deutschland). Die Proben hatten einen Durchmesser von 12,6 mm sowie eine Dicke von 2,5 mm und wurden in einem Temperaturbereich von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturabhängig, unter strömender Argon-Atmosphäre vermessen. Von allen Proben wurden bei jedem Temperaturschritt drei Messungen durchgeführt. Für jedes Material wurden zwei Proben untersucht.

4.3.7 Dilatometrie

Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) von SiC/SiC-Werkstoffen wurde mit Hilfe des Hochtemperatur-Dilatometers DIL 402E (Netzsch GmbH, Deutschland) nach DIN EN 1159-1 gemessen und mit der Software Netzsch Protheus® 6.1 ausgewertet. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 5 K/min unter strömender Argon-Atmosphäre im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 1450 °C durchgeführt. Die Proben waren 25 mm lang und 5 mm breit. Die Höhe der Proben war durch die Dicke der Platten nach dem beidseitigen Schleifen limitiert und betrug zwischen 2,5 und 3 mm. Für jedes Material wurden drei Proben untersucht.

4.3.8 Probenpräparation

Für die Herstellung metallographischer Schlitze wurden die Proben zunächst mithilfe der Präzisionstrennmaschine Accutom-5 (Struers GmbH, Deutschland) und einem diamantbesetzten Sägeblatt zugesägt und dann eingebettet. Je nachdem ob die Proben dicht oder porös waren wurde ein Warmeinbettmittel (KonductoMet™, Buehler, ITW Test & Measurement GmbH European Headquarters, Deutschland) oder ein Kalteinbettmittel (Epoxidharz) verwendet. Querschliffe der Proben wurden auf der halbautomatischen Schleif- und Poliermaschine vom Typ TegraPol-31 (Struers GmbH, Deutschland) in einem mehrstufigen Präparationsprozess erstellt. Die Proben wurden zunächst auf den Diamantschleifscheiben MD-Piano 220 und MD-Piano 1200 jeweils 5 bzw. 10 min mit einer Anpresskraft von 30 N geschliffen. Die Politur erfolgte mit 9 µm, 3 µm und 1 µm Diamantsuspension DiaDuo-2 auf den Polierscheiben MD-Allegro, MD-Largo und MD-Dur (Struers GmbH, Deutschland) mit einer Anpresskraft von 25 N. Abschließend wurden die Proben mit dem ¼ µm Diamantspray DP-Spray P und dem Schmiermittel DP-Green ebenfalls mit einer Anpresskraft von 25 N für 5 min endpoliert (Struers GmbH, Deutschland). Die einzelnen Präparationsschritte, verwendeten Parameter, sowie genutzten Kühl- und Schmiermittel sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Nach den einzelnen Schleifschritten wurden die Proben mit Leitungswasser abgespült. Vor und zwischen den Polierschritten wurden die Proben für jeweils 5-10 min in Isopropanol oder Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Im Anschluss wurden die Proben im Trockenschrank bei 80-90 °C getrocknet. Um Aufladungseffekte im Rasterelektronenmikroskop zu vermeiden, erfolgte die Aufbringung einer dünnen Platin-Schicht bei einer anliegenden Spannung von 20 mA für 60-180 Sekunden. Dazu wurde das Sputtergerät SCD 050 (BAL-TEC AG, Liechtenstein) verwendet. Wenn nötig, wurden die Proben zusätzlich mit leitfähigem Kupferklebeband kontaktiert.

Tabelle 3: Präparationsprotokoll zur Schlifferstellung von SiC/SiC-Werkstoffen.

	Scheibe	Kraft /N	Umdrehungen Halter/Scheibe /min⁻¹	Zeit /min	Suspension/Schmiermittel
1	MD-Piano 220	30	150/300	≈5	Wasser
2	MD-Piano 1200	30	150/300	10	Wasser
3	MD-Allegro	25	150/150	10	DiaDuo-2 9 µm
4	MD-Largo	25	150/150	20	DiaDuo-2 9 µm
5	MD-Dur	25	150/150	10	DiaDuo-2 3 µm
6	MD-Dur	25	150/150	5	DiaDuo-2 1 µm
7	MD-Dur	25	150/150	5	¼ µm DP-Spray P + DP-Green

4.3.9 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Aufnahmen der Mikrostruktur an Schliiffproben, sowie von Bruchflächen mechanisch getesteten Proben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Gemini Ultra Plus (Carl Zeiss NTS GmbH) durchgeführt. Das Mikroskop ist mit einer Feldemissionskathode für höchste Auflösungen ausgestattet, mit einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von bis zu 30 kV. Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Interaktion von Primärelektronen des Elektronenstrahls mit dem Probenmaterial genutzt. Bei der elastischen Streuung, hauptsächlich durch Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem Atomkern, entstehen Rückstreu-elektronen (RE). Bei Elementen mit hoher Ordnungszahl entsteht eine höhere Anzahl rückgestreuter Elektronen und diese Elemente erscheinen somit heller als solche mit niedrigeren Ordnungszahlen. Daraus entsteht ein Materialkontrast. Die unelastische Streuung beruht auf den Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Die Folge sind unter anderem Sekundärelektronen (SE), welche aus den Atomschalen herausgestoßen werden. Dadurch wird ein Topographiekontrast abgebildet. SE werden durch den Everhart-Thornley Detektor SE2 oder den In-Lens Detektor erfasst. Für die RE wurde der Rückstreudetektor AsB® verwendet. Für den SE2 und In-Lens Detektor wurde eine Beschleunigungsspannung von 2-5 kV gewählt, sowie ein Arbeitsabstand von 2-6 mm für Schliiffproben und 5-10 mm für Bruchflächen. Für den AsB® Detektor wurde ein Arbeitsabstand von 4-6 mm bei einer Beschleunigungsspannung von 10-15 kV verwendet. Es erfolgten Aufnahmen bei 100- bis 25.000-facher Vergrößerung. Neben den Sekundärelektronen und den Rückstreu-elektronen entsteht bei der unelastischen Streuung charakteristische Röntgenstrahlung, welche auf die Elementverteilung im Probenmaterial schließen lässt. Elektronen werden aus den inneren Schalen herausgeschlagen, daraufhin wechseln Elektronen aus den äußeren Schalen in die innere und emittieren dabei

charakteristische Röntgenstrahlen, die quantitativ ausgewertet werden können. Dieses Verfahren wird energiedispersive Röntgenspektroskopie genannt (EDX, energy dispersive x-ray spectroscopy). Für die Beschleunigungsspannung der Elektronen wurde 5 kV ausgewählt, der Arbeitsabstand betrug $\approx 8,5$ mm. Für die Erfassung der Röntgenstrahlung wurde der Detektor X-Max (Oxford Instruments plc, Vereinigtes Königreich) zusammen mit der Gerätesoftware AZtec verwendet. Die Elementzusammensetzung über einen Probenausschnitt kann qualitativ in großflächigen Elementverteilungsbildern dargestellt und quantitativ an kleineren Bereichen oder Punkten ausgewertet werden. Dabei müssen die quantitativen Werte immer mit Vorsicht betrachtet werden (Überlagerung/Verwechslung von Elementen, Störeinflüsse von tieferliegenden Phasen etc.).

4.4 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

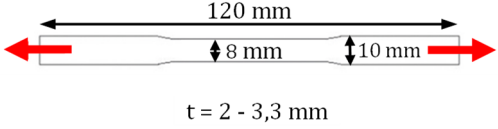
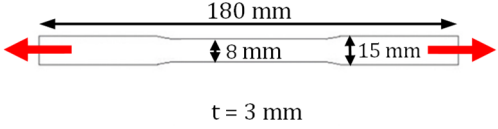
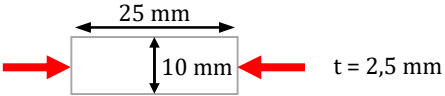
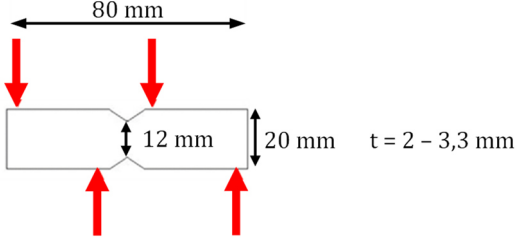
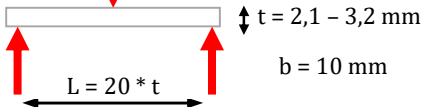
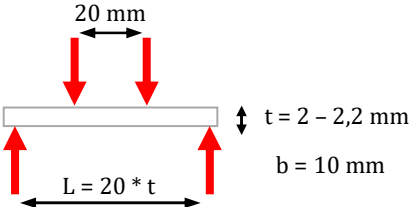
Da die Erhöhung des Proportional Limit Stress ein Ziel dieser Arbeit war und dieses aus dem Zugversuch bestimmt wird, wurden überwiegend Zugversuche für die Bestimmung der mechanischen Kennwerte verwendet. Wenn mehr Probenmaterial zur Verfügung stand, wurden zusätzlich Biegeversuche, Druckversuche und Iosipescu-Scherversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. An einzelnen Chargen wurden Zugproben vor dem Test unter strömender Luft bei erhöhter Temperatur ausgelagert.

4.4.1 Mechanische Kennwerte bei Raumtemperatur

Für die mechanischen Versuche wurde eine Universalprüfmaschine Zwick 1494 (Zwick/Roell, Deutschland) verwendet. Eine weggesteuerte Testmethode mit einer Testrate von 1 mm/min wurde gewählt. Für die Dehnungsmessung wurden Dehnmessstreifen auf die Proben aufgeklebt, sodass die Bruchdehnung und die elastischen Eigenschaften ermittelt werden konnten. Für alle ermittelten Werte wurden mindestens drei Proben getestet und der Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet. Der Elastizitätsmodul E aus den Zug- und Druckversuchen wurde im Bereich zwischen 10 und 30 MPa ausgewertet, der Schubmodul G zwischen 15 und 35 MPa. Die Biegeversuche wurden mit einem L/t -Verhältnis von 20 geprüft. Zur Bestimmung des Proportional Limit Stress (PLS) an den Zugkurven wurde die Offset-Methode nach ASTM C1275 gewählt [11]. Dabei wurde eine Hilfsgerade parallel zum linearen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve um 0,005 % auf der Dehnungsachse nach rechts verschoben. Der Spannungswert an dem die Hilfsgerade die Spannungs-Dehnungskurve schneidet wurde als Proportional Limit Stress (PLS) bezeichnet.

Alle Zugproben innerhalb des CMC_TurbAn Projekts wurden im Auftrag von MTU Aero Engines AG nach ASTM C1359-13 getestet und hatten eine Länge von 180 mm und eine Breite von 15 mm, an der Taillierung verjüngt auf 8 mm. Die am DLR getesteten Zugproben wurden in Anlehnung an DIN EN 658-1 getestet und hatten eine Länge von 120 mm und eine Breite

Tabelle 4: Probengeometrien für die durchgeführten mechanischen Versuche.

Versuch	Standard	Probengeometrie und Testrichtung
Zugversuch	DIN EN 658-1	 <p>$t = 2 - 3,3 \text{ mm}$</p>
	ASTM C1359-13	 <p>$t = 3 \text{ mm}$</p>
Druckversuch	DIN EN 658-2	 <p>$t = 2,5 \text{ mm}$</p>
Iosipescu-Scherversuch	DIN EN 12289	 <p>$t = 2 - 3,3 \text{ mm}$</p>
Dreipunkt-Biegeversuch	DIN EN 658-3	 <p>$t = 2,1 - 3,2 \text{ mm}$ $b = 10 \text{ mm}$</p>
Vierpunkt-Biegeversuch	DIN EN 658-3	 <p>$t = 2 - 2,2 \text{ mm}$ $b = 10 \text{ mm}$</p>

von 10 mm. Aufgrund der Knappheit des verfügbaren Probenmaterials und aus Kostengründen wurden zu Beginn der Arbeit teilweise auch Zugproben ohne Taillierung mit einer Länge von 90 mm getestet, wobei die meisten Proben trotzdem in der freien Messlänge versagten. Die Geometrien der geprüften Proben sind in Tabelle 4 dargestellt. Die meisten mechanischen Tests wurden in 0/90°-Richtung durchgeführt. Die 0°-Richtung verlief dabei entlang der Faserrichtung und entlang der Infiltrationsrichtung während der CVI-Beschichtung und während der Silizierung. Neben der 0/90°-Richtung wurden vereinzelte Materialchargen in

$\pm 45^\circ$ -Richtung getestet. Die Proben wurden dazu um 45° verdreht zur 0° -Richtung aus derselben Platte entnommen wie die $0/90^\circ$ Proben.

4.4.2 Mechanische Kennwerte nach Auslagerung an Luft

Drei Biegeproben, die mit dem hybriden Herstellungsprozess aus PIP- und LSI-Verfahren hergestellt wurden, wurden vor der mechanischen Vierpunkt-Biegeprüfung bei 1200°C für 100 h an Luft ausgelagert und oxidiert.

Die Zielanwendungstemperatur für LSI-basierte SiC/SiC-Werkstoffe im Triebwerk liegt höher, deshalb wurden insgesamt 13 Proben aus den drei verschiedenen Chargen DS I, DS II und DS III bei 1315°C für 100 h oxidiert und anschließend im Zugversuch getestet. Für beide Oxidationen wurde ein mit Aluminiumoxid ausgekleideter Hochtemperaturofen HT 1800 GT (Linn High Therm GmbH, Deutschland) mit einem konstanten Gasfluss (Luft) von 600 l/h bei Atmosphärendruck eingesetzt.

5 DLR SiC/SiC - Status quo und neue Entwicklungsansätze

In diesem Kapitel werden die ersten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Platten gezeigt und ausgewertet. Es wurde das LSI-Verfahren benutzt und eine CVI-Faserbeschichtung bestehend aus BN/SiC/pyC auf die Preformen aufgebracht. Außerdem kam für die Flüssigsilizierung die standardmäßig verwendete Legierung Si92B8 zum Einsatz. Anhand dieser SiC/SiC-Platten wurde der Status quo festgestellt, sowie Entwicklungsziele und -ansätze daraus abgeleitet.

5.1 Charakterisierung des LSI-basierten Status quo SiC/SiC-Werkstoffs

Ganz zu Beginn dieser Arbeit wurden die ersten Platten mit dem bisher am DLR verwendeten Flüssigsilizierverfahren hergestellt. Dabei wurde der von Mainzer et al. [38] entwickelte Beschichtungsprozess für die Aufbringung einer Faserbeschichtung auf die SiC-Faserpreform angewendet. Bei Archer Technicoat Ltd. (ATL, Vereinigtes Königreich) wurde mithilfe der chemischen Gasphaseninfiltration (CVI) eine Dreifach-Beschichtung aus Bornitrid (BN), Siliziumkarbid (SiC) und pyrolytischem Kohlenstoff (pyC) aufgebracht. Hierzu wurden fünf Lagen SiC-Gewebe zugeschnitten ($200 \times 200 \text{ mm}^2$) und in eine perforierte Graphitform gestapelt (Atlas1/7-Gewebe aus Hi-Nicalon S-Fasern hergestellt von NGS Advanced Fibers Co., Ltd., Japan). Im ersten Teil der CVI-Beschichtung wurde eine 100-300 nm dicke BN-Schicht als schwache Interphase aufgebracht und anschließend eine dünne SiC-Schicht hinzugefügt, welche die BN-Schicht vor dem Kontakt mit Sauerstoff schützt. Vor dem zweiten Teil der Beschichtung wurde die Graphitform geöffnet und die beschichteten Preformen vorsichtig aus der Form entnommen. Anschließend wurden die Preformen umgedreht und ohne Graphitform weiter mit SiC beschichtet bis die SiC-Schicht insgesamt $> 1000 \text{ nm}$ dick war. Als letzte Schicht wurde eine 50 nm dicke pyC-Schicht aufgebracht, welche die schaumartige Ausbildung des Phenolharzes im Faserbündel ermöglicht und die Benetzung der Siliziumschmelze während der Silizierung verbessert. Die beschichteten Preformen hatten eine Dicke von 2 mm, was einem Faservolumengehalt von 29 % entspricht (siehe Abschnitt 4.1.1 Gleichung (27)). Anschließend wurden die beschichteten Preformen beim DLR mit einem Novolak-basierten Phenolharz mit der internen Bezeichnung MF88 mit dem Resin Transfer Moulding (RTM) Verfahren infiltriert und unter Druck ausgehärtet. In der Pyrolyse bei 1450 °C unter Stickstoffatmosphäre entstand eine poröse Kohlenstoffmatrix, welche in der abschließenden Silizierung bei 1400 °C mit einer borhaltigen Siliziumlegierung (92 At.-% Silizium, 8 At.-% Bor, Kurzschreibweise Si92B8) infiltriert wurde. Der Kohlenstoff reagierte dabei mit der Schmelze zu SiC. Die Dicke der Platten vergrößerte sich auf 2,2 mm, wodurch der reale Faservolumengehalt auf 27 % sank. Es wurden insgesamt zwei Platten mit diesem Prozess hergestellt. Beide Platten hatten Abmaße von jeweils ca. $200 \times 100 \times 2,2 \text{ mm}^3$.

Zusätzlich wurden zwei neue Varianten hergestellt. Eine kleine Platte mit $90 \times 50 \times 2,2 \text{ mm}^3$ wurde zum Vergleich mit reinem Silizium (Si100) bei 1450 °C infiltriert. Reines Silizium besitzt eine höhere Schmelztemperatur von 1414 °C . Um den Einfluss verschiedener Harzinfiltrationsverfahren zu bestimmen, wurde außerdem noch eine weitere Variante hergestellt. Hierbei wurde das Phenolharz mithilfe des VARI-Verfahrens infiltriert, statt mit dem RTM-Verfahren. Die Aushärtung erfolgte bei 150 °C drucklos im Ofen an Luft. Für die Silizierung wurde die Standard-Legierung Si92B8 verwendet.

Die Dichte und offene Porosität wurden nach der Archimedes-Methode für alle SiC/SiC-Varianten bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Nach der Aushärtung im RTM, also im Zustand eines SiC-faserverstärkten Kunststoffes (SiCFK), betrug die Dichte $2,03 \text{ g/cm}^3$ bei einer offenen Porosität von $8,3 \%$. Nach der Pyrolyse im porösen SiC/C-Zustand stieg die offene Porosität auf $31,9 \%$ an, die Dichte sank auf $1,72 \text{ g/cm}^3$. Nach der Silizierung hatte das Standard-SiC/SiC-Material, welches mit dem RTM-Verfahren und mit der Legierung Si92B8 hergestellt wurde, im Endzustand eine Dichte von $2,52 \text{ g/cm}^3$ und eine Restporosität von $1,8 \%$. Bei der Silizierung mit reinem Silizium (Si100) betrug die Dichte $2,60 \text{ g/cm}^3$ und die offene Porosität $0,4 \%$. Die VARI-Variante wurde mit der Legierung Si92B8 siliziert, dabei verblieb eine deutlich höhere offene Porosität von $3,3 \%$. Querschliffe zeigten außerdem eine große Anzahl geschlossener Poren. Die offene und geschlossene Porosität führte zu einer insgesamt geringeren Dichte von $2,37 \text{ g/cm}^3$ (siehe Tabelle 5).

Im Endzustand wurden von allen hergestellten SiC/SiC-Varianten Querschliffe aus der Plattenmitte präpariert und Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) bei unterschiedlichen Vergrößerungen erstellt. Um den Massenkontrast auszunutzen, wurden die Aufnahmen im Rückstreuелеktronenmodus unter Verwendung des AsB® Detektors durchgeführt. Der Arbeitsabstand betrug zwischen $4\text{-}6 \text{ mm}$ bei einer Spannung von 10 kV . REM-Aufnahmen der Status quo SiC/SiC-Variante sind in Abbildung 23 und Abbildung 24 dargestellt. Die Phasenzusammensetzung des Werkstoffs wurde mittels Grauwertanalyse bestimmt. Dafür wurden 5 bis 10 REM-Aufnahmen mit 100-facher Vergrößerung mithilfe der Software ImageJ [192] ausgewertet. Über ihre Grauwerte ließen sich die einzelnen Phasen voneinander trennen. Der Kohlenstoff ist das leichteste Element und erscheint schwarz. Die intermediäre Phase Siliziumborid (SiB_3) ist dunkelgrau, die SiC-Fasern und die SiC-Anteile der Matrix erscheinen mittelgrau. Das Silizium ist das schwerste Element, sodass das Restsilizium (Sili-

Tabelle 5: Dichte und offene Porosität der hergestellten Platten nach Archimedes.

	SiC/SiC Status quo (RTM, Si92B8)	SiC/SiC (RTM, Si100)	SiC/SiC (VARI, Si92B8)
Dichte $/\text{g/cm}^3$	2,52	2,60	2,37
Offene Porosität $/\%$	1,8	0,4	3,3

Tabelle 6: Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit reinem Silizium und der eutektischen Silizium-Bor-Legierung. Zusätzlich wurden rechnerisch ermittelte Phasenanteile ergänzt.

	Flächenanteil	SiC/SiC Status quo (RTM, Si92B8)	SiC/SiC (RTM, Si100)
*	Kohlenstoff /%	10,8 ± 1,0	9,5 ± 1,3
*	Siliziumkarbid (Gesamt) /%	55,0 ± 2,5	60,9 ± 1,8
*	Silizium (Mischkristall) /%	32,4 ± 2,3	29,6 ± 2,2
*	Siliziumborid /%	1,8 ± 0,3	-
**	Siliziumkarbid (Fasern) /%	27	27
**	Bornitrid (CVI) /%	1,0	1,0
**	Siliziumkarbid (CVI) /%	13,8	13,8
***	Siliziumkarbid (Matrix) /%	14,2	20,1
**	Gesamt-Matrixvolumen /%	58,2	58,2
**	Kohlenstoffkonvertierung /-	0,814	0,837

* Anteile bestimmt anhand von REM-Aufnahmen mittels Grauwertanalyse

** Theoretisch berechnete Werte anhand Gleichungen aus Kapitel 4.1.1

*** Berechnet aus Siliziumkarbid-Gesamtanteil abzüglich der SiC-Fasern und CVI-SiC-Faserbeschichtung

zium-Mischkristall) hellgrau bis fast weiß dargestellt ist. Die Flächenanteile der einzelnen Phasen wurden in Tabelle 6 zusammengefasst. Die SiC/SiC-Variante bei der die Silizium-Bor-Legierung verwendet wurde, hat einen Restkohlenstoffanteil von 10,8 % und freies Silizium von 32,4 %. Die einzelnen Phasen wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen (Abbildung 24). Quantitative Aussagen sind bei Vorhandensein von Bor und Kohlenstoff schwierig. Qualitativ jedoch lassen sich die Phasen, welche Bor und Silizium (SiB_3) bzw. Bor und Kohlenstoff (B_4C) oder Silizium und Kohlenstoff (SiC) enthalten, eindeutig anhand der Elementverteilungsbilder in Abbildung 24 c) nachweisen. Neben Kohlenstoff, SiB_3 , SiC und Silizium konnte in der Matrix nur vereinzelt Borkarbid (B_4C) nachgewiesen werden. Dieser erscheint jedoch auf den REM-Aufnahmen genauso dunkel wie reiner Kohlenstoff, sodass B_4C in der Grauwertanalyse nicht von Kohlenstoff getrennt werden konnte und in der Phasenanalyse nicht berücksichtigt wurde. B_4C tritt in Form von Kristallen auf und kann nur durch seine Morphologie oder durch EDX-Messungen vom Kohlenstoff unterschieden werden. Genau genommen enthalten die Werte für den Kohlenstoffflächenanteil aus der Grauwertanalyse also einen geringen Anteil B_4C , dieser ist jedoch so klein, dass er in dieser Arbeit vernachlässigt wird. Beim SiC-Anteil kann ebenfalls durch die Grauwertanalyse nicht unterschieden werden zwischen dem Faser- beziehungsweise dem Matrixanteil. Der SiC-Anteil beinhaltet in

dieser Arbeit deshalb immer die Fasern, die CVI-SiC-Faserbeschichtung und den SiC-Matrixanteil. Der Matrixanteil des Siliziumkarbids wird im Folgenden abgeschätzt: vom Siliziumkarbid-Gesamtanteil müssen der Anteil der SiC-Fasern und der Anteil der CVI-SiC-Faserbeschichtung abgezogen werden. Der Anteil der SiC-Fasern kann entweder über den realen Faservolumengehalt (27 %) berücksichtigt werden oder der Volumenanteil kann mithilfe des Faserdurchmesser und der verwendeten Anzahl der Kett- und Schussfäden im Gewebe berechnet werden. In jedem Quadratzentimeter Gewebe wurden 9 Kett- und Schussfäden von jeweils 1 cm Länge verwendet. Pro Lage entspricht das 18 Fäden. Für die gesamte Platte mit einer Dicke von 2,2 mm wurden 5 Lagen Gewebe verwendet, sodass sich in diesem Quadratzentimeter der Platte insgesamt 90 Rovings (Fäden) mit einer Länge von 1 cm befinden. Bei einer Anzahl von 500 Einzelfasern pro Roving entspricht dies einer äquivalenten Einzelfaserlänge von 450 m. Das betrachtete Volumen der Platte beträgt dabei $10 \times 10 \times 2,2 \text{ mm}^3 = 220 \text{ mm}^3$. Der Faserdurchmesser wurde anhand von REM-Aufnahmen an 50 Einzelfasern vermessen und beträgt $13 \pm 1,6 \text{ }\mu\text{m}$. Das Volumen der Fasern im betrachteten Plattenvolumen beträgt damit $\pi \cdot (0,0065 \text{ mm})^2 \cdot 450.000 \text{ mm} = 59,7 \text{ mm}^3$. Das entspricht

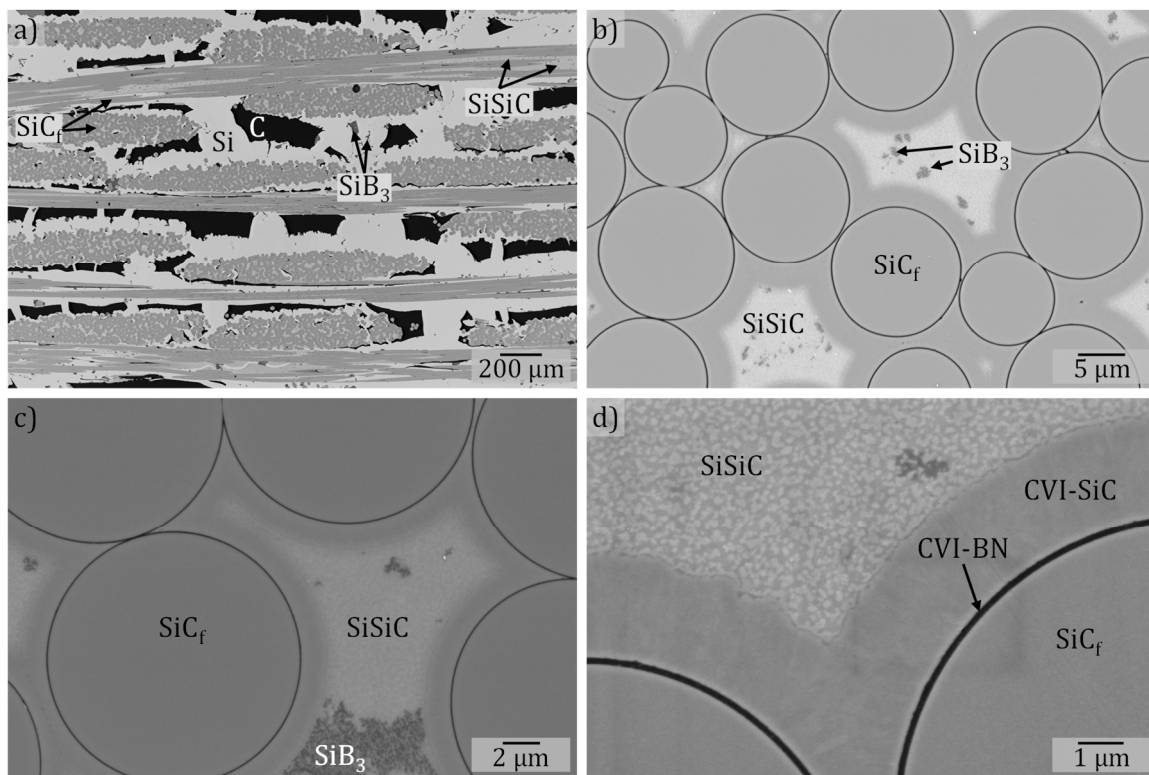


Abbildung 23: REM-Aufnahmen (AsB®-Detektor) von Querschnitten des Status quo SiC/SiC-Werkstoffs: a) 100-fach, b) 5.000-fach, c) 10.000-fach, d) hoch- aufgelöste Aufnahme mit dem InLens-Detektor (25.000-fache Vergrößerung, 5 kV).

einem Faservolumenanteil von 27,1 %. Der Wert stimmt sehr gut überein mit dem Faservolumengehalt welcher über das Flächengewicht des Gewebes berechnet wurde (27 %), weshalb im Folgenden auf diese einfachere Berechnungsvariante nach Gleichung (27) in Kapitel 4.1.1 zurückgegriffen wird. Der Volumenanteil der Faserbeschichtungen wird anhand der Gleichungen (8) und (9) aus Abschnitt 4.1.1 berechnet. Die Dicke der mittels CVI-Verfahren aufgetragenen Faserbeschichtung wurde anhand von REM-Aufnahmen an sieben Proben verteilt über die ganze Platte ausgemessen. Die SiC-Schichtdicke liegt zwischen 962 und 1756 nm (Mittelwert: 1472 ± 324 nm) und wurde anhand von REM-Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 5.000 ausgemessen. Die SiC-Schichtdicke wurde an jeder Probe an 10 unterschiedlichen Fasern vermessen. Die BN-Schichtdicke wurde bei 10.000-facher Vergrößerung bestimmt und liegt zwischen 70 und 157 nm (Mittelwert: 117 ± 36 nm). Für die BN-Schichtdicke wurden an jeder Probe 10 Messungen an mindestens fünf Fasern gemacht. Für möglichst reproduzierbare Ergebnisse wurden immer Fasern aus dem Zentrum eines Faserbündels betrachtet. Die Schichtdicke ist im Zentrum herstellungsbedingt am geringsten und nimmt zum Rand hin zu. Mit dem Faserradius r_F von $6,5 \mu\text{m}$ und dem Faservolumengehalt φ_F von 27 % ergibt sich ein Volumenanteil der BN-Faserbeschichtung von 1,0 %. Der Volumenanteil der SiC-Faserbeschichtung beträgt 13,8 %. Der gemessene SiC-Gesamtanteil im Gefüge beträgt 55 % (Tabelle 6). Nach Abzug der SiC-Fasern (27 %) und der Faserbeschichtung (13,8 %) verbleibt ein Siliziumkarbid-Matrixanteil von 14,2 %.

Das gesamte Matrixvolumen φ_M beträgt theoretisch 58,2 %, berechnet nach Gleichung (10) aus Abschnitt 4.1.1. Dieses Matrixvolumen entspricht dem Restvolumen welches mit Phenolharz aufgefüllt wurde. Am Schluss verbleibt ein Restkohlenstoffanteil von 10,8 % in der Matrix. Nach Gleichung (11) ergibt sich eine Konvertierungsrate des Kohlenstoffs von 0,814.

Für die Variante mit reinem Silizium wurden die oben beschriebenen Analysen und Auswertungen analog durchgeführt und der Status quo Variante in Tabelle 6 gegenübergestellt. Durch die Verwendung von reinem Silizium sinkt der Kohlenstoffanteil nur leicht von 10,8 auf 9,5 %. Der SiC-Anteil steigt erwartungsgemäß an, um 5,9 Prozentpunkte auf 60,9 %. Der Siliziumanteil sinkt entsprechend auf 29,6 %. Im Großen und Ganzen kann durch die Verwendung von reinem Silizium keine wesentliche Verbesserung der Matrixzusammensetzung erzielt werden. Nach der Pyrolyse im SiC/C-Zustand und nach der Silizierung mit Si92B8, bzw. Si100 wurden die Schnittflächen der Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 25). Die gebildete SiC-Matrix besteht aus β -SiC. Die Restschmelze wird als freies Silizium bzw. als Silizium-Mischkristall mit Bor detektiert. Der Silizium-Mischkristall ist im Vergleich zum reinen Silizium ganz leicht auf der x-Achse nach rechts verschoben, was in dieser Darstellung nicht sichtbar gemacht werden kann. Der α -SiC-Reflex ist bereits im SiC/C-Zustand vorhanden und wird durch die Hi-Nicalon S-Fasern hervorgerufen, die neben einem großen β -Reflex auch einen kleinen α -Reflex bei ca. 35° aufweisen [132]. Vermutlich durch die Faserschädigung verschwindet dieser Reflex bei der Silizierung mit Si100.

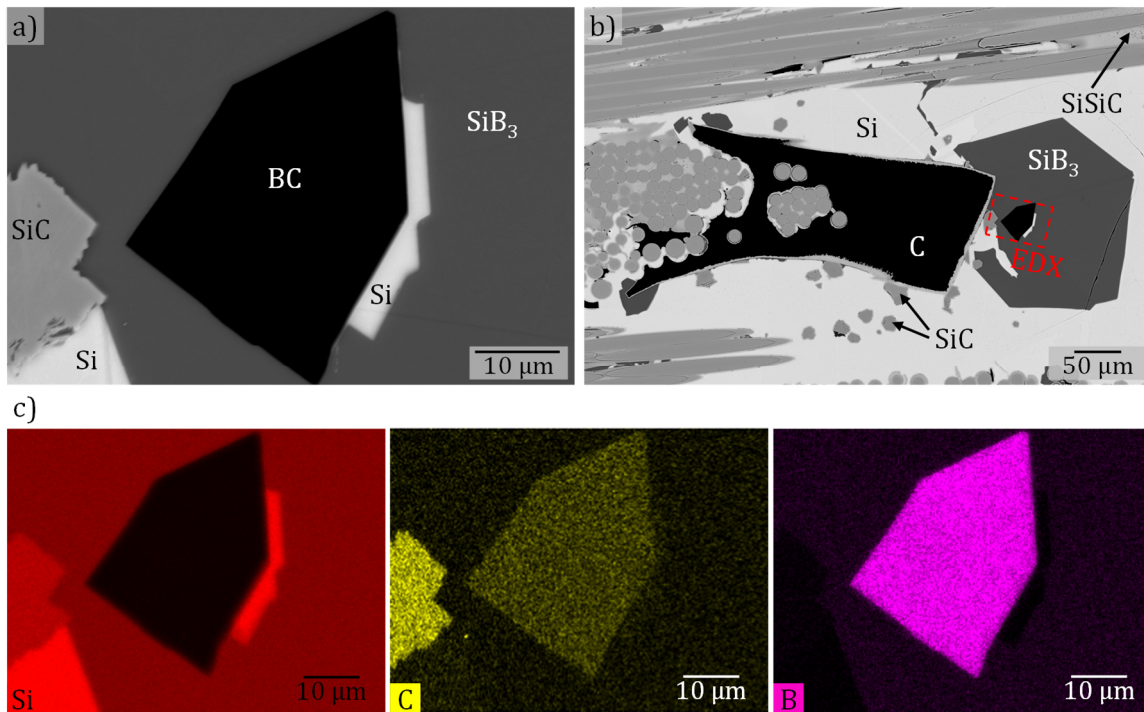


Abbildung 24: Phasenzuordnung des Status quo SiC/SiC-Werkstoffs: a) und b) REM-Aufnahmen und c), d) und e) Elementverteilungsbilder aus der EDX-Analyse.

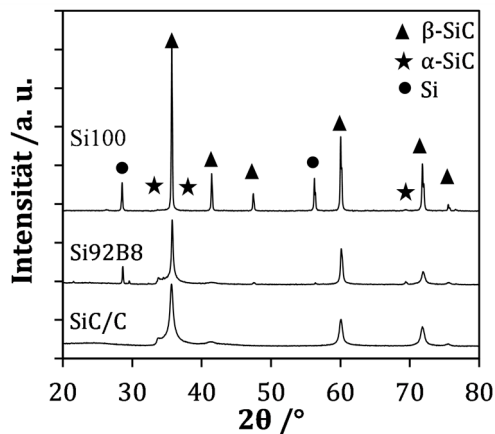


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramme von Proben nach der Pyrolyse (SiC/C) und nach der Silizierung mit Si92B8 und Si100.

Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte wurden Zug- und Biegeversuche (Dreipunkt-Biegung, 3PB und Vierpunkt-Biegung, 4PB) durchgeführt. Die Plattenoberfläche wurde „as manufactured“ verwendet und nicht geschliffen. Die Proben wurden aus den Platten mithilfe einer Trennschleifmaschine mit diamantbesetztem Sägeblatt herausgetrennt. Anschließend

wurden Dehnmessstreifen für die Dehnungsmessung aufgeklebt und die Proben an einer Universalprüfmaschine Zwick 1494 (Fa. Zwick/Roell, Deutschland) getestet. Die Zugversuche wurden in Anlehnung an DIN EN 658-1 durchgeführt [193]. Die Länge der Zugproben betrug mangels ausreichend großer Platten 90 bzw. 120 mm, die Abmaße waren $2,2 \times 10 \times 90 \text{ mm}^3$ bzw. $2,1 \times 10 \times 120 \text{ mm}^3$. Sie hatten keinen taillierten Bereich, sind aber trotzdem alle innerhalb der freien Messlänge versagt und konnten somit als gültig ausgewertet werden. Die Biegeversuche wurden in Anlehnung an DIN EN 658-3 durchgeführt [194]. Die Dreipunkt-Biegeproben waren $2,1 \times 9 \times 50 \text{ mm}^3$ groß, die Vierpunkt-Biegeproben maßen $2,1 \times 10 \times 90 \text{ mm}^3$. Der Auflagerabstand wurde so gewählt, dass alle Biegeversuche mit einem Längen/Dicken-Verhältnis von 20 durchgeführt wurden. Eine weggesteuerte Prüfmethode mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min wurde gewählt. Der Elastizitätsmodul E wurde im Spannungsbereich zwischen 10 und 30 MPa ausgewertet. Zur Bestimmung des Proportional Limit Stress (PLS) wurde die Offset-Methode nach ASTM C1275 gewählt [11]. Dabei wurde eine Hilfsgerade parallel zum linearen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve um 0,005 % auf der Dehnungsachse nach rechts verschoben. Der Spannungswert, an dem die Hilfsgerade die Spannungs-Dehnungskurve schneidet, wird als Proportional Limit Stress (PLS) bezeichnet. Das PLS stellt den Wert dar, ab dem das inelastische Verhalten des Werkstoffs beginnt. Die Matrix beginnt zu versagen und es entstehen Matrixrisse. Das PLS ist eine wichtige Kenngröße für die Auslegung von Bauteilen aus SiC/SiC-Verbundkeramiken [75, 85, 195, 196]. Die Spannungs-Dehnungskurven von allen getesteten Proben sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 aufgetragen. Die Mittel-

Tabelle 7: Mechanische Kennwerte der drei hergestellten SiC/SiC-Varianten.

Herstellung		SiC/SiC Status quo (RTM, Si92B8)	SiC/SiC (RTM, Si100)	SiC/SiC (VARI, Si92B8)
Dreipunkt-Biegung	σ /MPa	541 ± 120	233 ± 42	468 ± 34
	E /GPa	179 ± 12	166 ± 7	132 ± 8
	ε /%	$0,69 \pm 0,21$	$0,29 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,13$
Vierpunkt-Biegung	σ /MPa	347 ± 44	-	-
	E /GPa	150 ± 7	-	-
	ε /%	$0,51 \pm 0,12$	-	-
Zug	σ /MPa	202 ± 44	-	-
	PLS /MPa	117 ± 21	-	-
	E /GPa	196 ± 20	-	-
	ε /%	$0,17 \pm 0,07$	-	-
	ν /-	$0,15 \pm 0,02$	-	-

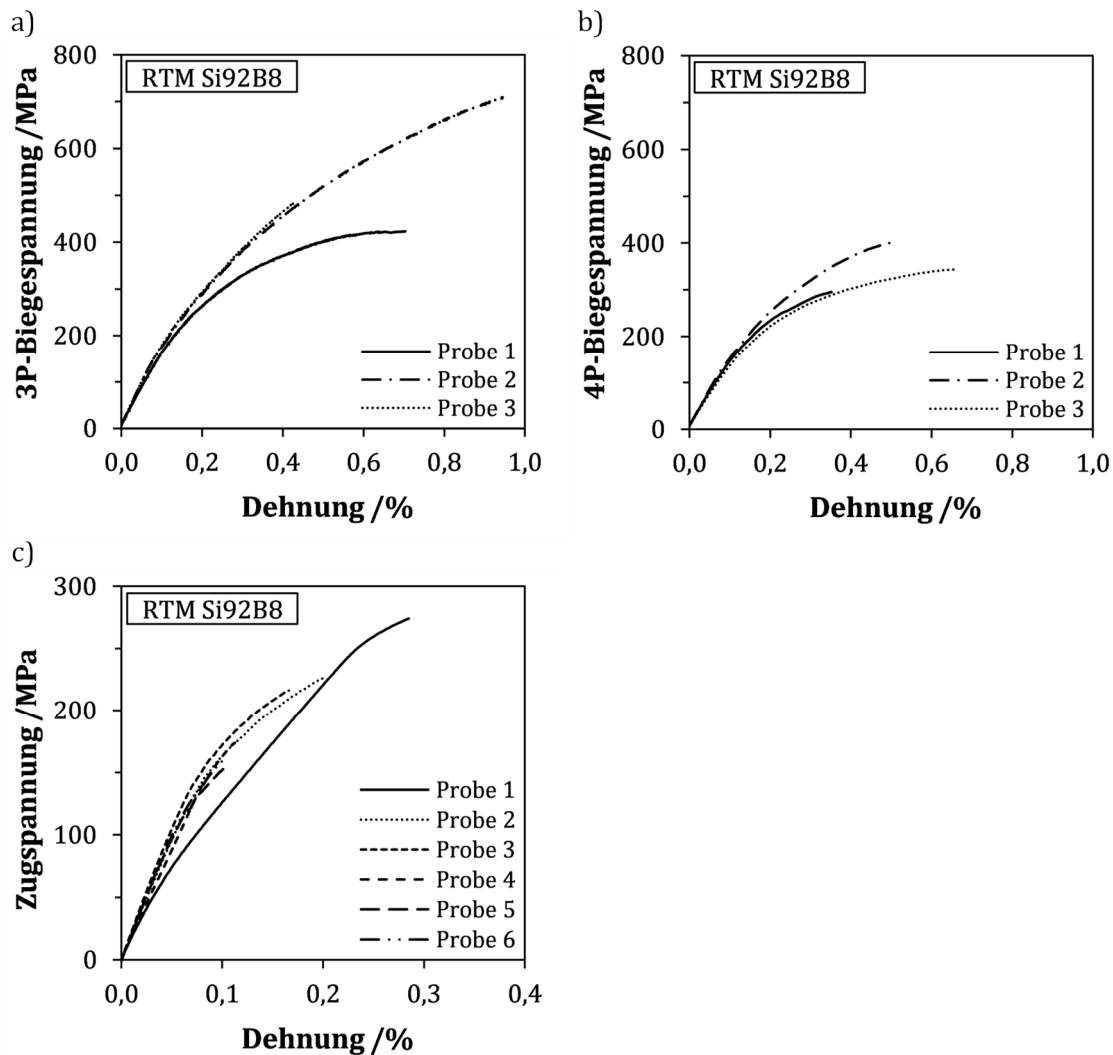


Abbildung 26: Spannungs-Dehnungskurven der getesteten Biege- und Zugproben. Das hier gezeigte Status quo SiC/SiC-Material wurde mit dem RTM-Verfahren hergestellt und mit der Legierung Si92B8 siliziert.

werte der mechanischen Kennwerte wurden in Tabelle 7 zusammengefasst. Das Status quo SiC/SiC-Material zeigt eine große Streuung im Dreipunkt-Biegeversuch mit einer sehr hohen mittleren Biegefestigkeit von 541 MPa bei einer großen Bruchdehnung von 0,69 %. Im Vierpunkt-Biegeversuch liegt die Biegefestigkeit deutlich tiefer bei 347 MPa mit einer etwas geringeren Bruchdehnung von 0,51 %. Die Zugfestigkeit beträgt 202 MPa mit einem PLS von 117 MPa. Die Bruchdehnung liegt mit 0,17 % deutlich unter den Werten aus den Biegeversuchen. Der E-Modul aus den Zugkurven wurde bestimmt und beträgt 196 MPa. Beide alternativ getesteten Herstellprozesse mit reinem Silizium bzw. mithilfe des VARI-Verfahrens führten zu

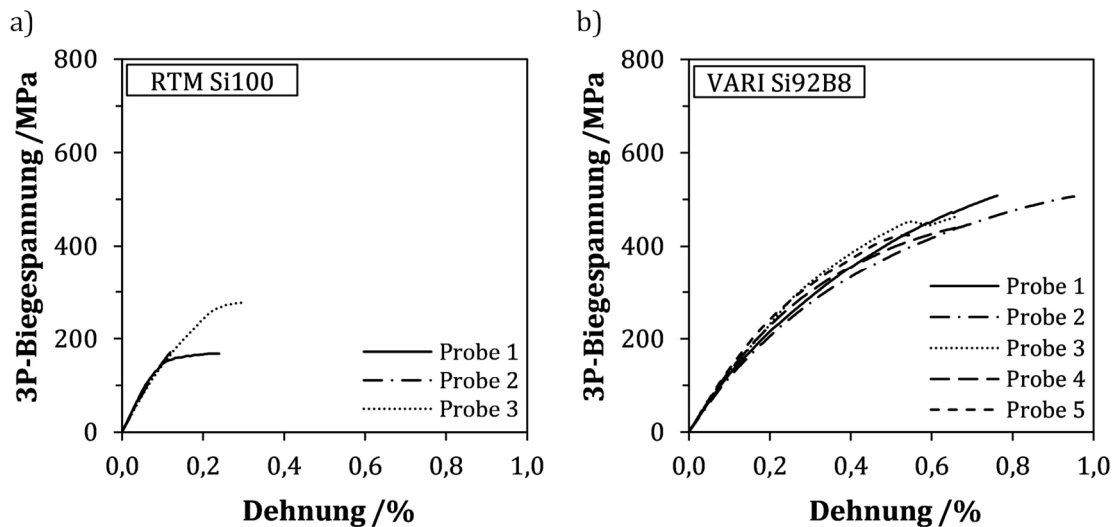


Abbildung 27: Spannungs-Dehnungskurven der getesteten Dreipunkt-Biegeproben. Das hier gezeigte SiC/SiC-Material wurde: a) mit dem RTM-Verfahren und reinem Silizium Si100, bzw. b) mit dem VARI-Verfahren und der Legierung Si92B8 hergestellt. Beide Varianten zeigen schlechtere Eigenschaften im Dreipunkt-Biegeversuch als das standardmäßig hergestellte Status quo Material aus Abbildung 26.

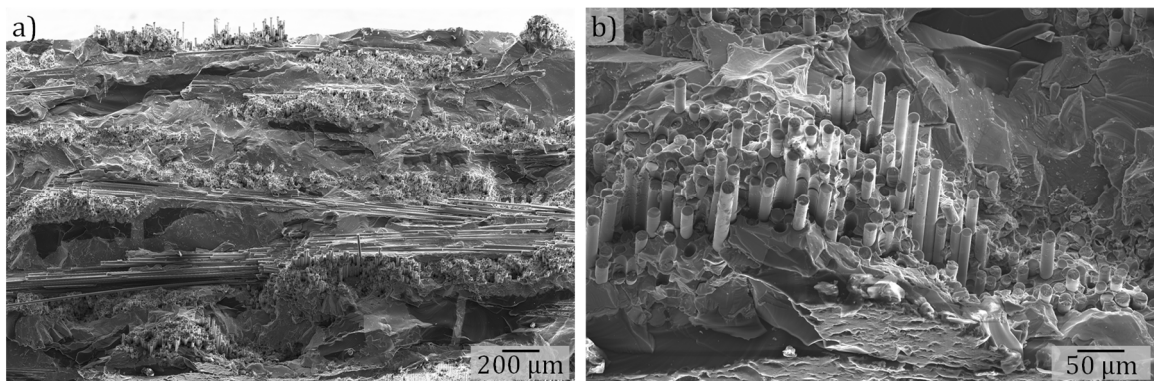


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der Bruchflächen nach dem Zugversuch (Status quo SiC/SiC-Material) in: a) 100-facher und b) 500-facher Vergrößerung aufgenommen mit dem SE-Detektor und einer Spannung von 5 kV.

deutlich geringeren Kennwerten im Dreipunkt-Biegeversuch: 233 bzw. 468 MPa (Abbildung 27). Besonders drastisch ist der Abfall bei der Verwendung einer reinen Siliziumschmelze. Nach dem Zugversuch wurden an ausgewählten Proben des Status quo Materials REM-Aufnahmen der Bruchflächen erstellt. Dabei wurde der SE2-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV verwendet. Repräsentative Ausschnitte der Proben sind in Abbildung 28

gezeigt. Ein geringer Faser-Pull-Out kann an allen Proben festgestellt werden. Der Riss wurde an den Einzelfasern abgelenkt und geht nicht glatt durch das Faserbündel hindurch. Die Faserbeschichtung erfüllt hiermit ihren Zweck: die SiC-Beschichtung schützt die BN-Schicht und die SiC-Faser ausreichend vor der aggressiven Siliziumschmelze. Die BN-Schicht agiert als schwache Interphase und führt zu einer Rissablenkung.

5.2 Diskussion des Status quo und Ableitung neuer Entwicklungsansätze

Bei der Analyse des Status quo stellte sich heraus, dass die Harzinfiltration mit dem Standard-RTM-Verfahren im Vergleich zum VARI-Verfahren zu einer geringeren Porosität führt (Tabelle 5). Die quasistatischen Biegeeigenschaften bei Raumtemperatur scheinen etwas besser zu sein als bei der VARI-Variante (Tabelle 7 und Abbildung 26). Dies konnte allerdings aufgrund der geringen Probenanzahl für die VARI-Variante nicht ausreichend validiert werden. Poren sind in Triebwerkbauteilen generell nicht erwünscht. In der zyklischen Langzeitbelastung kann ausgehend von den Poren Risswachstum entstehen und zu vorzeitigem Versagen führen. Die Rissbildung in der Matrix setzt durch die Poren bereits bei geringeren Spannungen ein. Außerdem wird die Wärmeleitfähigkeit verringert, wodurch Triebwerkbauteile schlechter gekühlt werden können [34, 50, 75]. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit in den folgenden Kapiteln das RTM-Verfahren weiterhin standardmäßig verwendet.

Die Verwendung einer Si-B-Legierung für die reaktive Schmelzinfiltration in eine Kohlenstoffmatrix führte erwartungsgemäß zum Auftreten mehrerer borhaltiger Verbindungen [160]. Neben verbleibendem Restkohlenstoff und der entstandenen SiSiC-Matrix treten noch größere Mengen Siliziumborid SiB_3 und sehr vereinzelt B_4C -Kristalle auf (vgl. Abbildung 24). SiB_3 liegt dabei in Form großer Kristalle oder in der fein verteilten eutektischen Struktur vor. Das Restsilizium ist streng genommen ein Silizium-Mischkristall welcher bei der eutektischen Temperatur bis zu 3,5 At.-% Bor ins Gitter einlagern kann. Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab, sodass bei Raumtemperatur nur noch geringe Mengen Bor im Silizium-Mischkristall enthalten sind [154, 156, 159]. Durch XRD-Messungen konnte mithilfe der ICDD-Datenbank PDF-2 2023 (International Centre for Diffraction Data, USA) Bor eindeutig im Siliziummischkristall nachgewiesen werden. Die niedrigere Schmelztemperatur, die durch die Verwendung der eutektischen Silizium-Bor-Legierung (Si92B8) ermöglicht wurde, führte zu verringertem Faserangriff im Vergleich zur Variante, welche mit reinem Silizium (Si100) hergestellt wurde. Die Randlöslichkeit von Kohlenstoff in der Schmelze steigt durch die Zugabe von Bor im ternären System Si-B-C im Vergleich zum binären System Si-C an [163]. Mainzer et al. [37] vermuten, dass eine Übersättigung der Schmelze aus diesem Grund erschwert ist. Dadurch werden weniger große SiC-Kristalle gebildet, wodurch der durch Ostwald-Reifung angetriebene Faserangriff verringert wird. Dieser Effekt wird unterstützt durch die mutmaßlich langsamere Diffusion des Kohlenstoffs in die Schmelze. Boratome nutzen den gleichen Diffusionsmechanismus wie Kohlenstoff, welcher über die Diffusion von

Kohlenstoffleerstellen erfolgt. Die Diffusion der Boratome in entgegengesetzter Richtung zur Kohlenstoffdiffusion kann letztere abbremsen [176].

Durch den Faserangriff sanken die Kennwerte im Dreipunkt-Biegeversuch bei der reinen Silizium Variante drastisch ab (Tabelle 7 und Abbildung 26). Lediglich leichte Verschlechterungen der Porositäts- und der Dichtewerte, sowie der höhere Preis mussten bei Verwendung der Legierung Si92B8 in Kauf genommen werden. Solange das Faserbeschichtungssystem nicht drastisch verbessert werden kann, ist die Silizierung mit reinem Silizium keine geeignete Alternative, zumal der Restkohlenstoffanteil dabei nicht merklich verringert werden konnte im Vergleich zum Status quo. Aus diesem Grund wurde der Fokus in dieser Arbeit auf die Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen mittels RTM-Verfahren und mit der Legierung Si92B8 gelegt.

Der Status quo des am DLR standardmäßig hergestellten SiC/SiC-Werkstoffs (RTM, Si92B8) war bereits sehr gut. Es konnten Biegefestigkeiten von > 500 MPa und Bruchdehnungen von $> 0,69$ % im Dreipunkt-Biegeversuch und Zugfestigkeiten von > 200 MPa erreicht werden. Allerdings konnte der Werkstoff in dieser Qualität bisher nur mit einer Plattendicke von 2,2 mm hergestellt werden. Im Hinblick auf die Normen zum Test keramischer Faserverbundwerkstoffe sind Proben mit einer Dicke von mindestens 3 mm anzustreben [193]. Auch für die spätere Herstellung von Triebwerkbauteilen kann eine größere Wandstärke zumindest stellenweise notwendig werden, beispielsweise im Bereich des Schaufelfußes oder des Deckbandes [197]. Es wurden daraufhin größere Platten mit $250 \times 250 \times 3,3$ mm³ hergestellt, was in Kapitel 6.1 beschrieben wird. Als große Herausforderung bei der Herstellung von dickeren und größeren Platten kristallisierte sich die CVI-Faserbeschichtung heraus. Der gesamte Prozess muss angepasst werden, sodass über die ganze Platte eine homogene und ausreichend dicke Faserbeschichtung abgeschieden werden kann. Der Verlauf der Anpassung des CVI-Prozesses und die resultierende Faserbeschichtung werden im Abschnitt 6.1 beschrieben und analysiert. Es waren dafür vier Iterationen in der Materialherstellung notwendig. Dabei wurde der Einfluss der Beschichtungsdicken auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Skalierbarkeit des LSI-Verfahrens generell wurde bereits anhand von Platten und Bauteilen aus C/C-SiC demonstriert und es traten erwartungsgemäß keine Schwierigkeiten bei der RTM-Infiltration und der Silizierung der dickeren Platten auf.

Ein weiterer Mangel des Status quo liegt in der Zusammensetzung der Matrix. Der Kohlenstoffgehalt von mehr als 10 % muss drastisch reduziert werden auf nahezu null. Unter Triebwerkatmosfera kann der Kohlenstoff vom Probenrand her oxidieren, wodurch Poren im Material entstehen. Diese Poren wiederum bilden Defekte in der Matrix, die zu Spannungsüberhöhungen und zu Matrixrissen führen können. Durch die Bildung von ersten Matrixrissen oxidiert nach und nach auch der Kohlenstoff im Inneren des Materials, selbst wenn dieser ursprünglich nicht mit Sauerstoff in Kontakt kommen kann. Durch die Porenbildung wird die Wärmeleitfähigkeit gesenkt und die Lebensdauer des CMC verringert [34, 50, 75]. Der Gehalt an freiem Silizium lag im Status quo Werkstoff bei 32,4 %. Der Siliziumgehalt muss ebenfalls

verringert werden, weil dieser die Anwendungstemperatur des SiC/SiC-Werkstoffs stark limitiert. Bei Temperaturen von 1300-1400 °C diffundiert freies Silizium durch die CVI-SiC-Beschichtung und greift die BN-Schicht und SiC-Fasern an, was zu geringeren Festigkeiten führt. Außerdem wird das freie Silizium flüssig und tritt aus dem Material aus, dabei entstehen Poren. [34, 50] In der Literatur werden für einen schmelzinfiltrierte SiC/SiC-Werkstoff deshalb maximale Einsatztemperaturen zwischen 1250 °C und 1315 °C empfohlen [15, 34, 85]. Neben der Verringerung des Kohlenstoff- und Siliziumgehalts, soll gleichzeitig der Anteil an Siliziumkarbid in der Matrix erhöht werden, dadurch wird eine Erhöhung der Matrixfestigkeit, des E-Moduls und des Proportional Limit Stress angestrebt. Vergleichbar aufgebaute SiC/SiC-Werkstoffe aus der Literatur weisen nur 10 bis 20 % Restsilizium und einen deutlich höheren SiC-Anteil von 15-25 % CVI-SiC und 20-25 % Matrix-SiC auf, welches durch eine Schlickerinfiltration eingebracht wurde [11]. Die Erhöhung der Matrixfestigkeit und des Proportional Limit Stress sind essentiell, weil Bauteile anhand dieser Kennwerte ausgelegt werden [75, 85, 195, 196]. Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Ansätze zur Verbesserung der Matrixhomogenität entwickelt und erprobt. Hauptziel war die Reduktion des Kohlenstoffgehalts und die Erhöhung des SiC-Anteils. Die DLR-Route setzt dabei im Gegensatz zur Slurry Cast MI-Route [31, 32, 34, 69] ausschließlich auf die Infiltration von geeigneten, flüssigen Harzen. Diese können deutlich leichter auch in größere Bauteile mit hoher Wandstärke infiltriert werden, als dies bei partikelbasiertem Schlicker der Fall ist. Die Ansätze werden im Kapitel 6.2 vorgestellt.

6 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit werden bei der Entwicklung der SiC/SiC-Werkstoffe zwei große Ziele verfolgt. Erstens, Verbesserung der Schadenstoleranz und Erhöhung der Bruchdehnung, sowie eine größere Zugfestigkeit. Hierzu wird die CVI-Faserbeschichtung optimiert und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht (Kapitel 6.1). Zweitens, Steigerung des Proportional Limit Stress. Dafür wird die Zusammensetzung der Matrix optimiert. Der Restkohlenstoff wird eliminiert (Kapitel 6.2) und der SiC-Anteil erhöht (Kapitel 6.2 und 6.3). In Kapitel 6.4 wird der DLR-Herstellungsprozess erstmals auf dreidimensionale Bauteile übertragen. Abschließend werden die Kennwerte des erzielten LSI-SiC/SiC-Werkstoffs in Abschnitt 6.5 zusammengefasst und drei Iterationen gegenübergestellt.

6.1 Einfluss der CVI-Faserbeschichtung auf die mechanischen Kennwerte

Im vorhergehenden Kapitel 5 zeigt der Status quo SiC/SiC-Werkstoff bereits gute mechanische Kennwerte mit einer SiC-Faserbeschichtung (Dicke ≈ 1450 nm) und einer BN-Schicht (≈ 120 nm). Dabei wurden Platten mit den Maßen 200×200 mm² und Dicken von 2,2 mm hergestellt. Im Hinblick auf die Normen zur mechanischen Charakterisierung von keramischen Faserverbundwerkstoffen sind Proben mit einer Dicke von mindestens 3 mm anzustreben [193]. Es wurden daraufhin größere Platten mit $250 \times 250 \times 3,3$ mm³ hergestellt. Als große Herausforderung bei der Herstellung von dickeren und größeren Platten kristallisierte sich die CVI-Faserbeschichtung heraus. Vergleichbare mechanische Ergebnisse zum Status quo konnten nicht auf Anhieb erreicht werden. Stattdessen musste der CVI-Beschichtungsprozess zusammen mit unserem Partner Archer Technicoat Ltd. (ATL, Vereinigtes Königreich) innerhalb von vier Chargen angepasst und optimiert werden. Im Verlauf dieses Prozesses wurden aufgrund der Inhomogenität des Verfahrens viele Platten mit unterschiedlichen Beschichtungsdicken hergestellt und mechanisch charakterisiert. Dadurch konnte der Einfluss der BN- und SiC-Schichtdicke auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden, welcher in diesem Kapitel beschrieben wird.

Die Schichtdicken von verschiedenen SiC/SiC-Chargen wurden ausgewertet. Jede der vier hergestellten Chargen besteht aus zwei bis fünf Platten, die exakt gleich prozessiert wurden. Die Faserbeschichtung wird in zwei Schritten aufgebracht. Für den ersten Schritt werden die Gewebelagen in ein Graphitwerkzeug eingebaut und im CVI-Ofen mit einer BN- und einer ersten SiC-Schicht versehen. In diesem Schritt findet die Formgebung statt. Nach dem Ausbau aus dem Graphitwerkzeug, haften die Gewebelagen aneinander und ein steifer Gewebe-Stack entsteht – die SiC-Preform. Das Graphitwerkzeug kann im ersten Schritt mit bis zu fünf Platten bestückt werden. Die Platten sind gekennzeichnet mit den Positionen #1 bis #5. Das

Werkzeug ist symmetrisch aufgebaut und Platte #3 befindet sich genau in der Mitte. Alle Platten „stehen“ senkrecht im CVI-Ofen und werden von unten nach oben mit den CVI-Gasen durchströmt. Die äußeren Platten #1 und #5 kommen außerdem noch an der Außenfläche in Kontakt mit den Gasen. Im zweiten Schritt werden die Preformen ohne festes Werkzeug, ebenfalls stehend, im CVI-Ofen positioniert und mit einer zweiten Schicht SiC, sowie einer dünnen Schicht pyrolytischen Kohlenstoff (pyC) beschichtet. Im Laufe der weiteren Prozessierung reagiert die Kohlenstoff-Schicht mit der Siliziumschmelze, sodass diese Schicht im fertig prozessierten Verbundwerkstoff nicht mehr vorhanden ist.

Für die **erste Charge** wurden zwei Platten mit der Größe $250 \times 250 \times 3,3 \text{ mm}^3$ hergestellt. Es wurde ein Faservolumengehalt (FVG) von 35 % gewählt, was 9 Lagen SiC-Gewebe entspricht. In Charge 1 wurde festgestellt, dass die Dicke der Faserbeschichtung inhomogen ist und zur Mitte und nach oben hin abfällt. Zur Bestimmung der Schichtdicken wurden Proben an unterschiedlichen Stellen jeder Platte entnommen und Querschliffe präpariert. Die Proben wurden dabei aus den vollständig prozessierten SiC/SiC-Platten entnommen. Alle Platten in diesem Kapitel wurden analog zum Status quo Werkstoff in Kapitel 5.1 hergestellt. Lediglich die CVI-Faserbeschichtung wurde über die verschiedenen Chargen variiert. Die Proben für die Querschliffe wurden in der Plattenmitte entnommen, entlang des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (250 mm). Die Probenentnahme wurde in Abbildung 29 a) exemplarisch skizziert und für alle Chargen gleichermaßen durchgeführt. Die SiC-Schichtdicke wurde an jeder Stelle an mindestens 10 Fasern aus dem Zentrum des Faserbündels mithilfe der Software ImageJ [192] manuell ausgemessen. Dafür wurden REM-Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 5.000 verwendet. Die BN-Schichtdicke wurde an mindestens 5 Fasern anhand von REM-Aufnahmen mit 10.000-facher Vergrößerung bestimmt, ebenfalls aus dem Inneren des Faserbündels. Die Schichtdicke der SiC- und BN-Schichten wurde darauf-

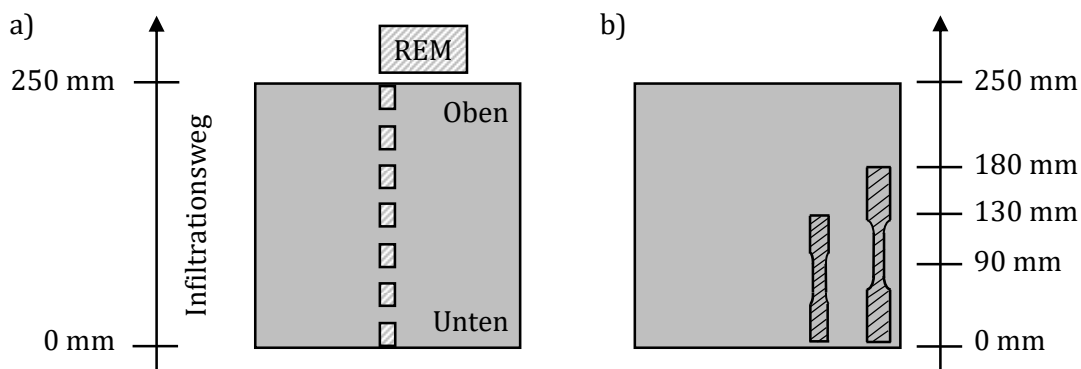


Abbildung 29: a) Skizze der Probenentnahme für die REM-Präparation und Auswertung der SiC- und BN-Schichtdicke von allen untersuchten Platten. Die Gasinfiltration erfolgte von unten nach oben durch die Platte. b) Exemplarische Entnahme der Zugproben und Position des taillierten Bereichs in der Platte.

hin in Abbildung 30 über dem Infiltrationsweg aufgetragen, jeweils für Platte #1 (a) und b)) und Platte #2 (c) und d)). In Platte #2 zeigt die SiC-Schichtdicke einen deutlichen Abfall mit steigendem Infiltrationsweg. Sprich, in der Plattenmitte und im oberen Bereich ist die Beschichtung dünner. Dieser Bereich ist allerdings entscheidend für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch, was in Abbildung 29 b) dargestellt ist.

Aus Charge 1 wurden Zugproben mit einer Länge von 170 mm entnommen. Der verjüngte Teil der Zugproben lag relativ mittig in der Platte, zwischen 75 und 130 mm, hier ist die mittlere SiC-Beschichtungsdicke in Platte #2 (647 nm) wesentlich geringer als in Platte #1 (954 nm). Die BN-Schichtdicke sinkt in Platte #2 auf Werte unterhalb von 60 nm. Die angestrebte Zieldicke von 100 bis 300 nm wurde deutlich unterschritten. Platte #1 weist eine Zugfestigkeit von 126 ± 13 MPa auf, mit einem E-Modul von 221 ± 16 GPa und einer Bruchdehnung von

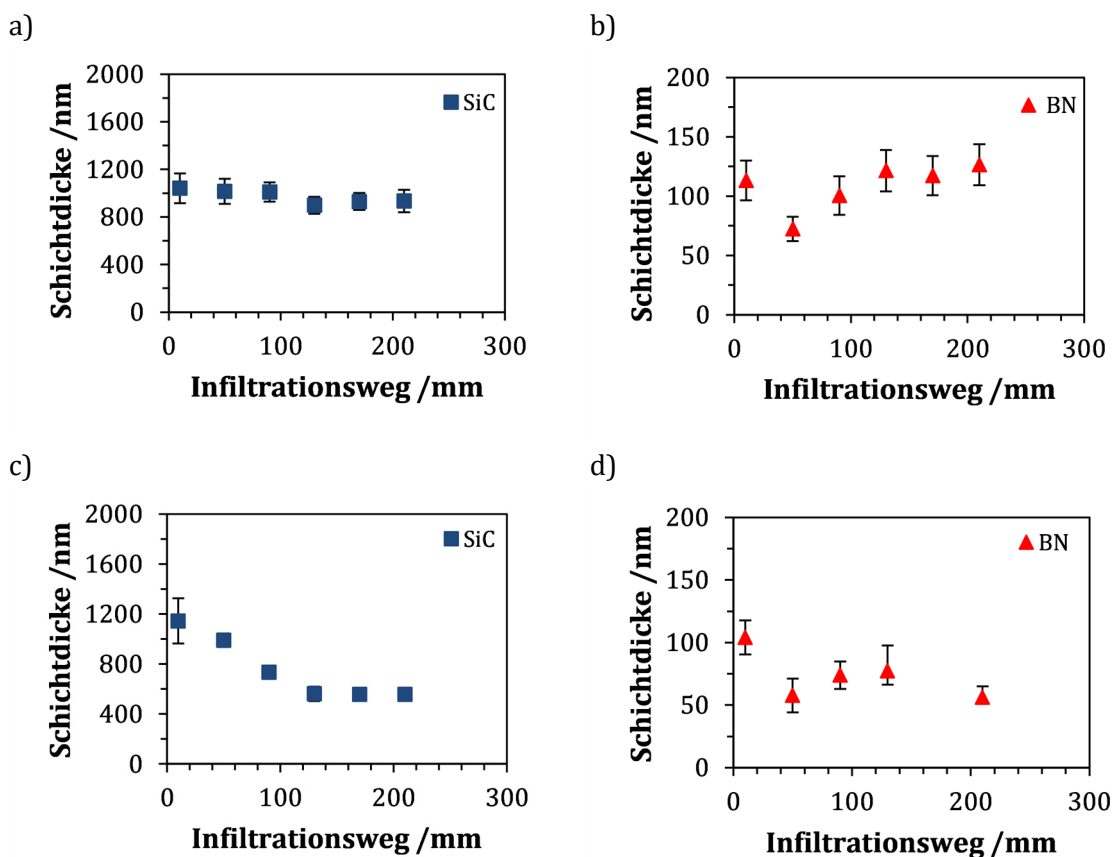


Abbildung 30: Schichtdicke der Faserbeschichtung (BN, SiC) von Platten aus Charge 1 in Abhängigkeit des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (300 mm): a) und b) Charge 1 Platte #1, c) und d) Charge 1 Platte #2. Der Faservolumengehalt in Charge 1 betrug bei allen Platten 35 %, was 9 Lagen SiC-Gewebe entspricht.

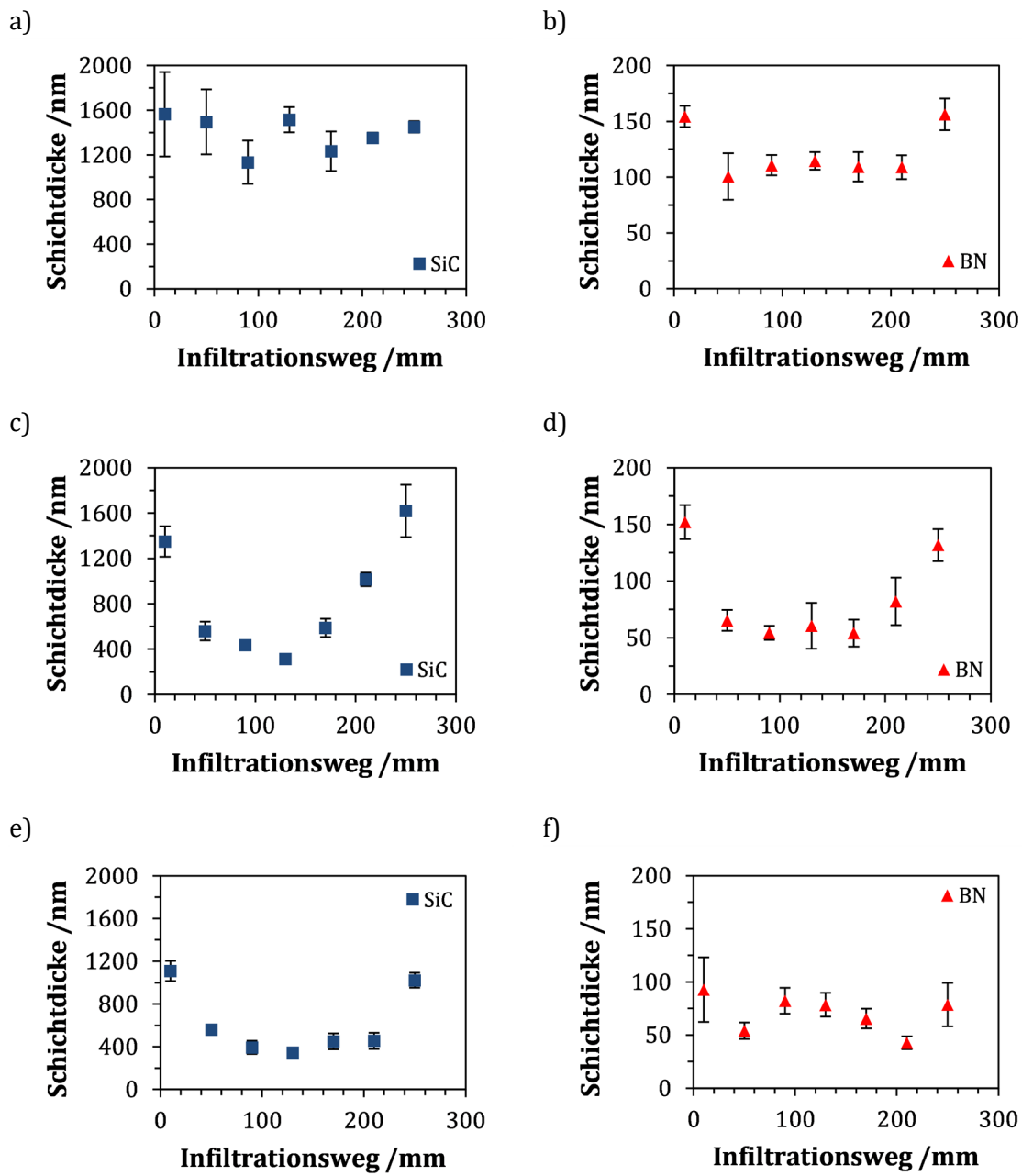


Abbildung 31: Schichtdicke der Faserbeschichtung (BN, SiC) von Platten aus Charge 2 in Abhängigkeit des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (300 mm): a) und b) Charge 2 Platte #1, c) und d) Charge 2 Platte #2, e) und f) Charge 2 Platte #3. Der Faservolumengehalt in Charge 2 betrug bei allen Platten 31 %, was 8 Lagen SiC-Gewebe entspricht.

$0,06 \pm 0,01$ %. Platte #2 zeigt noch schlechteres Verhalten (Zugfestigkeit 46 ± 8 MPa, E-Modul 224 GPa, Bruchdehnung $0,02 \pm 0,00$ %).

Für die **zweite Charge** wurden drei Platten hergestellt, wobei der FVG leicht reduziert wurde auf 31 % (8 Lagen). Die Absicht war, dass die CVI-Gase besser durch die Faserlagen strömen können und der Abfall der SiC-Schichtdicke bei Platte #2 und Platte #3 ausbleibt. Das Graphitwerkzeug und der Aufbau im Beschichtungssofen blieben unverändert. Allerdings wurden die Platten nach dem ersten Teil der CVI-Beschichtung und nach dem Ausbau aus dem Werkzeug einmal gedreht, sodass oben und unten vertauscht war. Nach der Prozessierung der SiC-Preformen zu SiC/SiC-Platten wurden analog zu Charge 1 die Schichtdicken der BN- und SiC-Schicht anhand von REM-Aufnahmen ausgewertet und über dem Infiltrationsweg aufgetragen (siehe Abbildung 31). Die SiC-Schichtdicke in Platte #1 ist konstant hoch bei 1394 ± 261 nm und damit 424 nm höher als in Platte #1 in Charge 1. Das Drehen der Platten nach dem ersten Teil der CVI-Beschichtung zeigte deutliche Verbesserungen der SiC-Schichtdicke im oberen Teil der Platten #2 und #3. In der Mitte jedoch, ist immer noch ein starker Abfall der SiC-Schichtdicke erkennbar. Der verjüngte Teil der Zugproben lag hierbei erneut relativ mittig in der Platte, zwischen 75 und 130 mm, also genau an der Stelle, an der die SiC-Schicht am dünnsten ist.

Platte #1 weist im Vergleich zu Charge 1 deutlich verbesserte Kennwerte auf: Zugfestigkeit 209 ± 26 MPa, E-Modul 182 ± 17 GPa, Bruchdehnung $0,24 \pm 0,05$ %. In Platte #2 halbiert sich die Zugfestigkeit auf 100 ± 6 MPa bei einem E-Modul von 169 ± 25 GPa und einer Bruchdehnung von $0,06 \pm 0,01$ %. Platte #3 zeigt mit einer Zugfestigkeit von 82 ± 9 MPa (E-Modul 195 ± 26 GPa, Bruchdehnung $0,06 \pm 0,00$ %) noch geringere Werte.

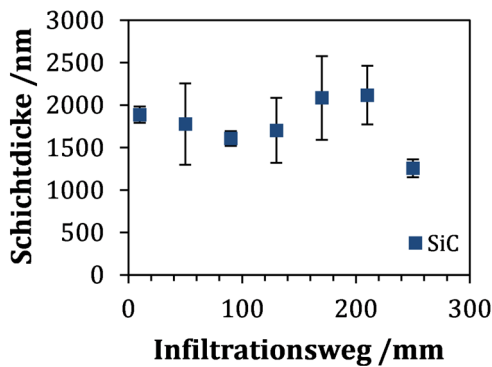
Für die **dritte Charge** wurde der Aufbau innerhalb des Beschichtungssofens, sowie das verwendete Graphitwerkzeug in Absprache mit Fa. ATL verändert. Außerdem wurde die Beschichtungszeit des BN um 40 % und die des SiC im Werkzeug um 20 % erhöht. Die anschließende Verdichtung des SiC ohne Werkzeug wurde um 30 % verlängert bei verringertem Gasdruck. Ziel war es, den Gasfluss durch die einzelnen Platten insgesamt zu vergrößern und gleichzeitig zu homogenisieren. Durch die Anpassungen im Beschichtungsprozess konnte in Charge 3 die SiC-Schichtdicke deutlich erhöht werden und gleichzeitig eine ausreichende Homogenität über der Plattenhöhe und zwischen den einzelnen Platten erstmals erreicht werden. Das Graphitwerkzeug wurde mit der maximalen Plattenanzahl von fünf Platten bestückt. Die SiC-Schicht war an jeder Stelle dicker als 1200 nm, teilweise sogar dicker als 2000 nm (Abbildung 32).

Ein Abfall in der Plattenmitte trat in keiner der fünf hergestellten Platten auf. Die Dicke der BN-Schicht blieb stellenweise deutlich unter dem Zielwert von 100 bis 300 nm. Ein Abfall zur Plattenmitte hin wurde bei jeder Platte festgestellt. Außerdem war die BN-Schicht in den mittleren Platten #2, #3, #4 deutlich dünner als in den beiden äußeren Platten #1 und #5. In Charge 3 wurden aus drei Platten Zugproben der Länge 170 mm getestet, hier lag der taillierte

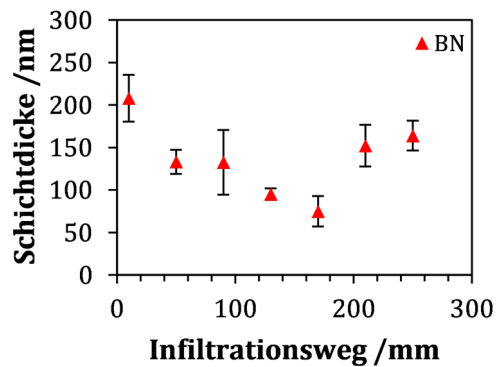
Bereich weiterhin zwischen 75 und 130 mm. Aus den anderen zwei Platten wurden Zugproben mit der Länge 120 mm getestet, hier lag der verjüngte Bereich zwischen 50 und 90 mm. Die Homogenisierung der Schichtdicken über die gesamte Plattenhöhe ist von zentraler Bedeutung für die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Platte #1 zeigt im Vergleich zu Charge 2 eine leicht höhere Zugfestigkeit (219 ± 6 MPa) und einen deutlich höheren E-Modul (236 ± 2 GPa) bei einer leicht geringeren Bruchdehnung von ($0,18 \pm 0,03$ %). Platte #5 zeigt fast identische Ergebnisse. In der mittleren Platte #3 ist die BN-Schicht dünner (73 nm statt 114 nm in Platte #1) und die Kennwerte sinken deutlich ab: 150 ± 2 MPa, E-Modul 237 ± 2 GPa, Bruchdehnung $0,09 \pm 0,01$ %. Die Zugfestigkeit und Bruchdehnung für die Platten #2 und #4 liegen erwartungsgemäß zwischen den Platten #1/#5 und #3.

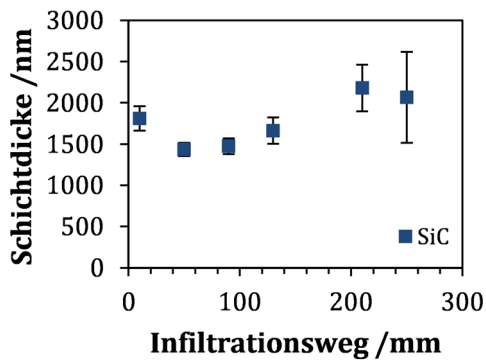
a)



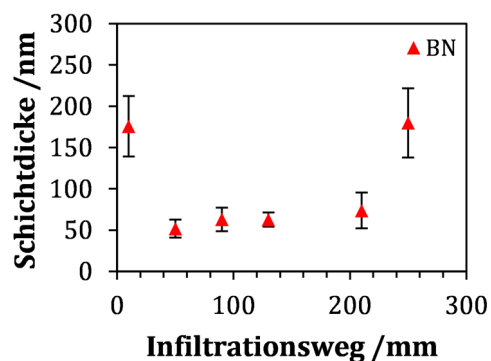
b)



c)



d)



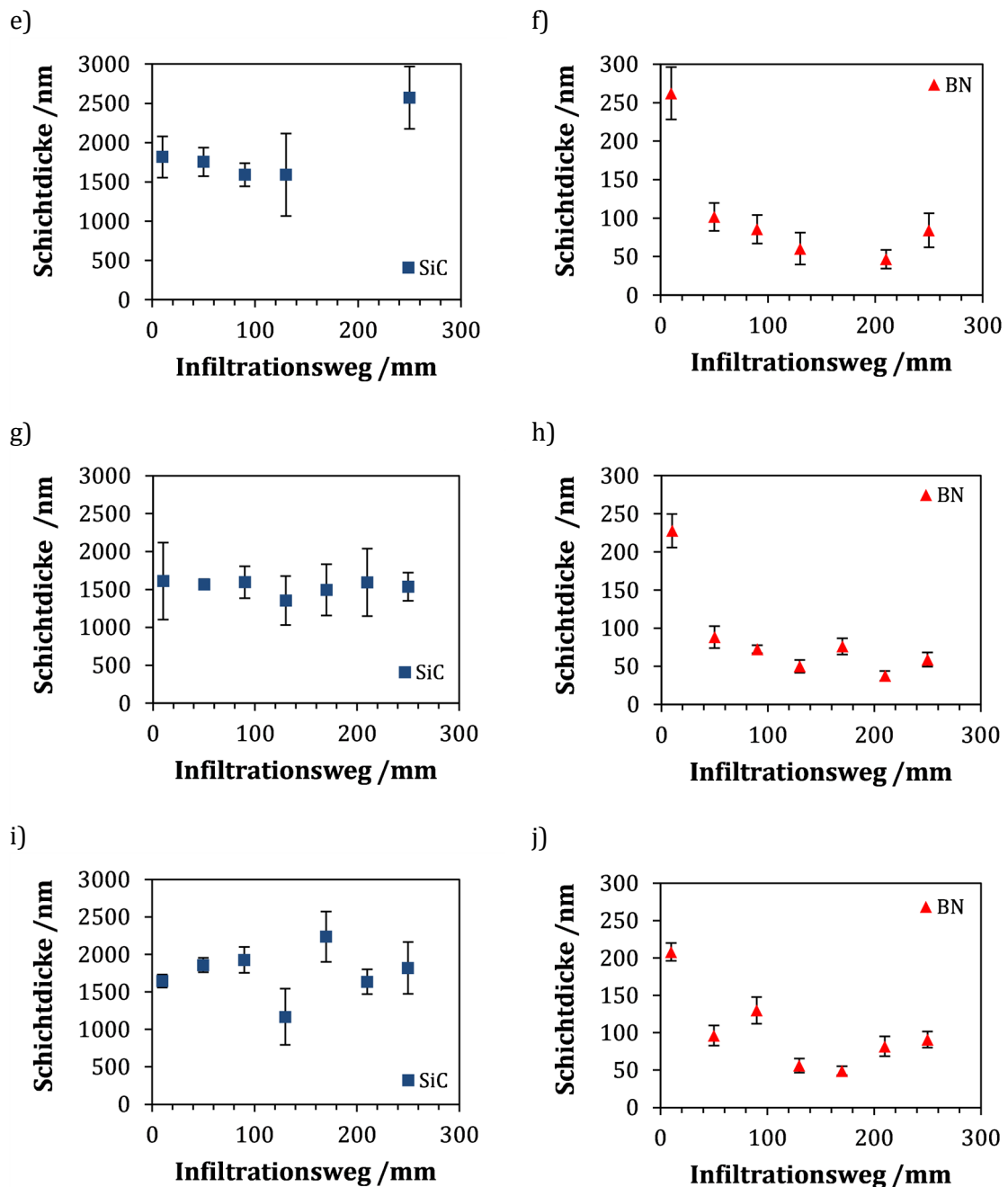


Abbildung 32: Schichtdicke der Faserbeschichtung (BN, SiC) von Platten aus Charge 3 in Abhängigkeit des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (300 mm): a) und b) Charge 3 Platte #1, c) und d) Charge 3 Platte #2, e) und f) Charge 3 Platte #3, g) und h) Charge 3 Platte #4, i) und j) Charge 3 Platte #5. Der Faservolumengehalt in Charge 3 betrug bei allen Platten 31 %, was 8 Lagen SiC-Gewebe entspricht.

Nachdem die SiC-Schicht in Charge 3 zufriedenstellend aufgebracht wurde, fokussierte sich die **vierte Charge** auf die Optimierung der BN-Schicht. Es wurde dasselbe Graphitwerkzeug wie in Charge 3 verwendet, allerdings wurde die Gaszufuhr im Beschichtungssofen von Fa. ATL verändert und zusätzlich die BN-Beschichtungszeit im Vergleich zur Charge 3 um 50 % verlängert. Die BN-Schicht konnte in allen Platten vergrößert werden und beträgt an keiner Stelle weniger als 160 nm. Die Maximalwerte der BN-Schicht treten am untersten Rand der Platte auf und liegen zwischen 500 und 750 nm, sodass die BN-Schicht zwar insgesamt dicker ist aber auch inhomogener aufgebracht wurde. Durch den veränderten Aufbau im Beschichtungssofen erhöhte sich auch die Dicke der SiC-Schicht deutlich, obwohl die Beschichtungszeit unverändert blieb. Die SiC-Schicht wurde vergleichbar homogen aufgebracht wie in Charge 3. Die Dicke der SiC-Schicht beträgt 2711 ± 389 nm über alle drei Platten gemittelt. Wobei in dieser Charge 4 die mittlere Platte #3 die knapp höchsten Werte für die SiC- und die BN-Schicht aufweist (2978 ± 458 nm und 357 ± 188 nm). Diese Platte #3 weist die beste Zugfestigkeit von 253 ± 10 MPa auf (E-Modul 270 ± 51 GPa, Bruchdehnung $0,25 \pm 0,04$ %). Die niedrigste Zugfestigkeit zeigt Platte #2 (Zugfestigkeit 199 ± 6 MPa, E-Modul 274 ± 11 GPa, Bruchdehnung $0,15 \pm 0,01$ %). Platte #1 liegt von den mechanischen Eigenschaften näher an Platte #3, obwohl die BN-Schichtdicke vergleichbar mit Platte #1 ist.

Von allen hergestellten Platten wurden Zugversuche durchgeführt, pro Platte jeweils mindestens drei bis maximal sechs Zugproben. Durch die inhomogene Aufbringung der Faserbeschichtung konnte eine Vielzahl an Kombinationen mit unterschiedlichen BN- und SiC-Schichtdicken getestet werden. Der Einfluss der Schichtdicke auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und das Proportional Limit Stress ließ sich daraus ermitteln. Dafür wurden in Abbildung 34 a) die Zugfestigkeit und in b) die Bruchdehnung über der Schichtdicke aufgetragen. Jeder Festigkeitswert entspricht dem Mittelwert einer Platte. Zu jedem Festigkeitswert gibt es einen zugehörigen Wert für die Schichtdicke des BN und des SiC. Die Schichtdicken der CVI-Faserbeschichtungen wurden dafür an jeder Platte an der relevanten Position 75-130 mm bzw. 50-90 mm anhand von REM-Aufnahmen ausgemessen. In diesem Bereich lag der taillierte Teil der Zugprobe, innerhalb dessen die Zugproben versagten (vergleiche Abbildung 29 b)). Es wurden alle Kennwerte aus den Chargen 2 bis 4 aufgetragen, sodass der FVG bei allen Proben gleich war (31 %). Die Platten aus Charge 1 haben einen höheren FVG (35 %) und wurden deshalb aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht aufgeführt. Die getesteten Platten lassen sich in vier Bereiche aufteilen (Abbildung 34 c)). In Bereich I ist die Zugfestigkeit geringer als 100 MPa bei einer Bruchdehnung von weniger als 0,07 %. Die gemessenen SiC-Schichtdicken liegen unterhalb von 500 nm. Durch die unzureichende Dicke der SiC-Schicht entfällt deren Schutzwirkung und es werden sowohl die BN-Schicht als auch die SiC-Fasern von der Siliziumschmelze angegriffen. Dabei spielt es keine Rolle wie dick die BN-Schicht ursprünglich war. In Bereich II liegt die Zugfestigkeit zwischen 150 und 200 MPa bei einer Bruchdehnung

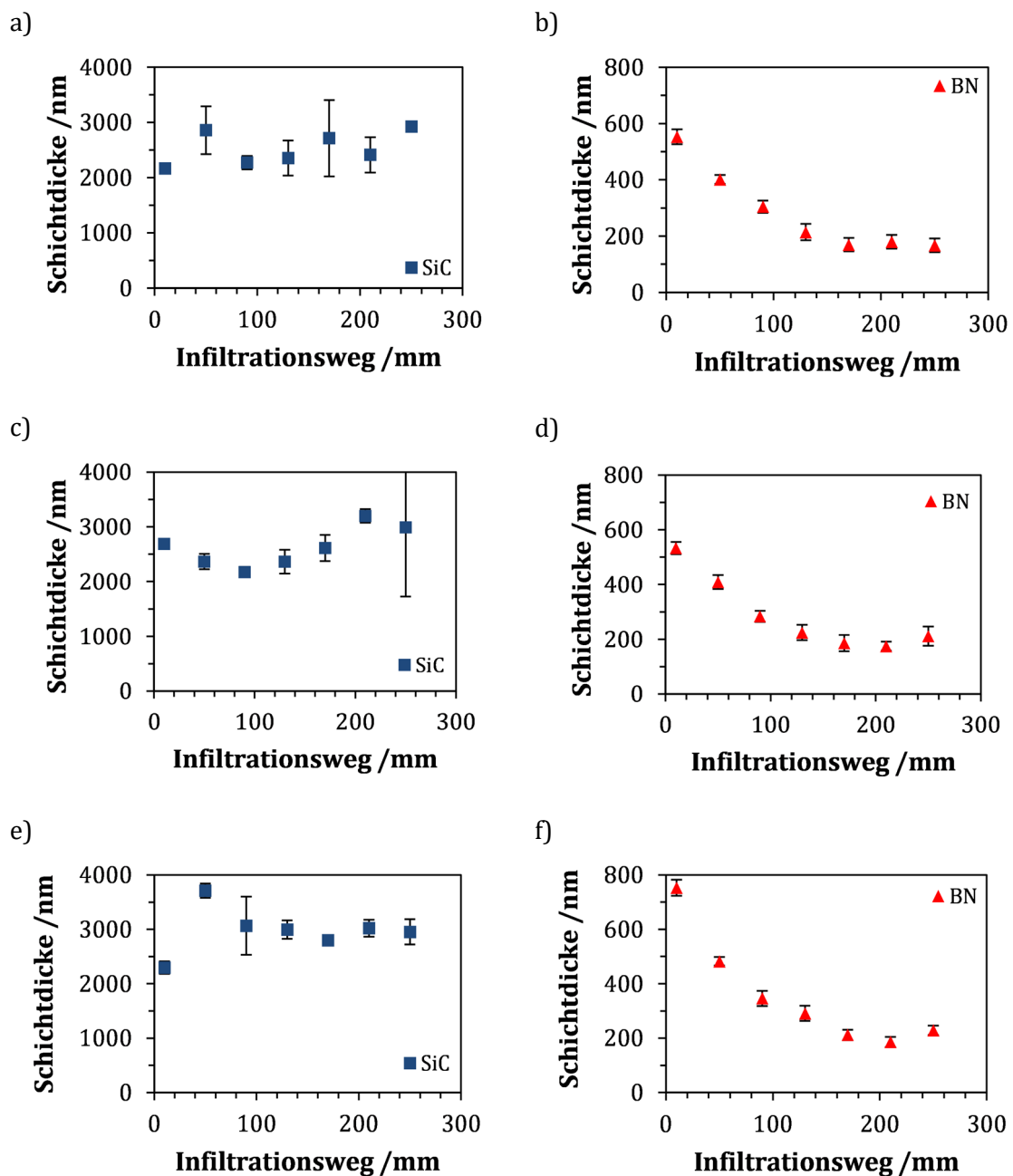


Abbildung 33: Schichtdicke der Faserbeschichtung (BN, SiC) von Platten aus Charge 4 in Abhängigkeit des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (300 mm): a) und b) Charge 4 Platte #1, c) und d) Charge 4 Platte #2, e) und f) Charge 4 Platte #3. Der Faservolumengehalt in Charge 3 betrug bei allen Platten 31 %, was 8 Lagen SiC-Gewebe entspricht.

von weniger als 0,15 %. Die SiC-Schichtdicke liegt über 1200 nm, die BN-Schichtdicke ist kleiner als 80 nm. In diesem Fall war die SiC-Schicht ausreichend dick, sodass die BN-Schicht intakt blieb und kein Faserangriff beobachtet wurde. Die Festigkeit und die Bruchdehnung konnten somit erhöht werden. In Bereich III ist die SiC-Schicht vergleichbar wie in Bereich II, trotzdem liegt die Zugfestigkeit höher: 200 bis 250 MPa. Auch die Bruchdehnung wurde verbessert und liegt im Bereich 0,15 bis 0,25 %. Die BN-Schicht war in diesem Bereich deutlich dicker: zwischen 100 und 350 nm. Bereich IV bildet die Ergebnisse von einer Platte ab, bei der eine SiC-Schicht > 3000 nm mit einer BN-Schicht > 400 nm aufgebracht werden konnte. Hier konnte die größte Bruchdehnung > 0,25 % und die höchste Zugfestigkeit > 250 MPa erzielt werden. In der zukünftigen Entwicklung ist es erstrebenswert Platten und Bauteile mit Faserbeschichtungen in diesem Bereich herzustellen.

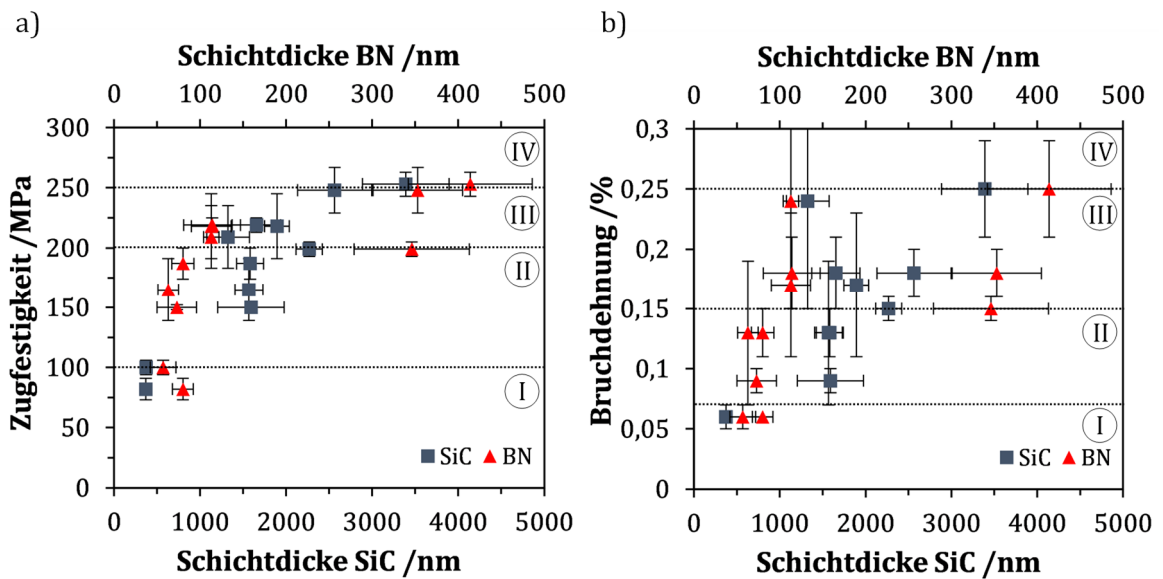
Die ermittelten Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen, Proportional Limit Stress und Schichtdicken von jeder einzelnen Platte sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Aufzählung erfolgte anhand ihrer Einteilung in die verschiedenen Bereiche I bis IV.

Tabelle 8: Ermittelte Kennwerte für Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Proportional Limit Stress und Schichtdicke (Mittelwerte für jede Platte). Die Schichtdicken wurden im relevanten, taillierten Bereich der Zugproben anhand von 20 Messwerten bestimmt.

Bereich	Platte	SiC-Schicht /nm	BN-Schicht /nm	σ /MPa	ϵ /%	PLS /MPa
I	Charge 2 #2 *	373 ± 66	57 ± 15	100 ± 6	0,06 ± 0,01	-
	Charge 2 #3 *	369 ± 57	80 ± 12	82 ± 9	0,06	42 ± 19
II	Charge 3 #2 *	1568 ± 161	63 ± 12	165 ± 26	0,13 ± 0,06	110
	Charge 3 #3 *	1591 ± 386	73 ± 23	150 ± 2	0,09 ± 0,01	95 ± 16
	Charge 3 #4	1581 ± 157	80 ± 13	187 ± 13	0,13 ± 0,02	127 ± 4
III	Charge 2 #1 *	1325 ± 249	113 ± 9	209 ± 26	0,24 ± 0,09	113 ± 8
	Charge 3 #1 *	1654 ± 281	114 ± 33	219 ± 6	0,18 ± 0,03	96 ± 21
	Charge 3 #5	1893 ± 144	113 ± 23	218 ± 27	0,17 ± 0,06	131 ± 2
	Charge 4 #1	2564 ± 432	353 ± 52	248 ± 19	0,18 ± 0,02	130 ± 9
IV	Charge 4 #2	2269 ± 153	346 ± 67	199 ± 6	0,15 ± 0,01	131 ± 5
	Charge 4 #3	3389 ± 504	414 ± 72	253 ± 10	0,25 ± 0,04	134 ± 4

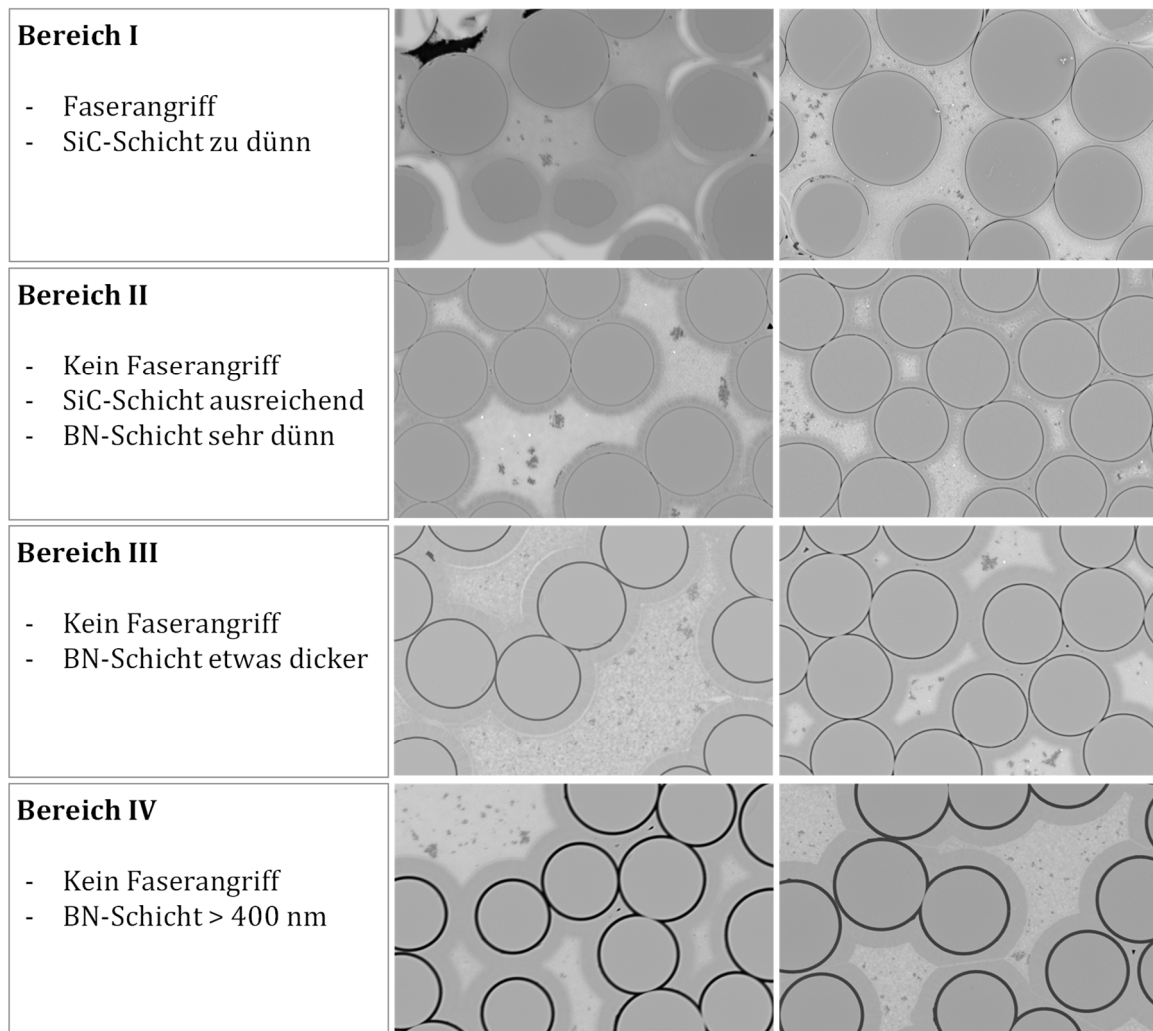
* Platten wurden im Rahmen des Projekts HOMAS CMC_TurbAn (FKZ: 03XP0189G) am DLR hergestellt. Die mechanischen Kennwerte wurden im Auftrag von MTU Aero Engines AG am Fraunhofer ISC, Zentrum für Hochtemperaturleichtbau HTL in Bayreuth ermittelt.

** Charge 1 wurde in dieser Tabelle nicht aufgeführt und keinem Bereich zugeordnet, weil der Faservolumengehalt höher war (35 %) als in den Chargen 2 bis 4 (31 %).



<p>Bereich I</p> <ul style="list-style-type: none"> - SiC-Schicht < 500 nm - BN-Schicht < 80 nm - Angriff der BN-Schicht und SiC_f <p>→ Zugfestigkeit < 100 MPa → Bruchdehnung < 0,07 %</p>	<p>Bereich II</p> <ul style="list-style-type: none"> - SiC-Schicht > 1200 nm - BN-Schicht < 80 nm - Kein Angriff der BN-Schicht und SiC_f <p>→ Zugfestigkeit 150-200 MPa → Bruchdehnung < 0,15 %</p>
<p>Bereich III</p> <ul style="list-style-type: none"> - SiC-Schicht > 1200 nm - BN-Schicht 100-350 nm - Kein Angriff der BN-Schicht und SiC_f <p>→ Zugfestigkeit 200-250 MPa → Bruchdehnung < 0,25 %</p>	<p>Bereich IV</p> <ul style="list-style-type: none"> - SiC-Schicht > 3000 nm - BN-Schicht > 400 nm - Kein Angriff der BN-Schicht und SiC_f <p>→ Zugfestigkeit > 250 MPa → Bruchdehnung > 0,25 %</p>

Abbildung 34: Einfluss der Schichtdicke der CVI-Faserbeschichtung (SiC, BN) der Chargen 2, 3 und 4 auf: a) die Zugfestigkeit und b) die Bruchdehnung. c) Die getesteten Platten mit unterschiedlicher Schichtdicke lassen sich in vier Bereiche aufteilen.



10 μm

Abbildung 35: REM-Aufnahmen von Querschliffen im SiC/SiC-Zustand an ausgewählten, repräsentativen Proben.

Zu jedem identifizierten Bereich lassen sich charakteristische Mikrostrukturaufnahmen und Bruchflächen zuweisen. Dafür wurden Querschliffe von allen Platten in der Plattenmitte betrachtet. Repräsentative Aufnahmen bei einer Vergrößerung von 5000 im Rückstreuemodenmodus wurden ausgewählt und in Abbildung 35 gegenübergestellt. In den Querschliffen aus Bereich I ist ein deutlicher Faserangriff durch die Schmelze erkennbar, weil die SiC-Schicht zu dünn ist. In Bereich II ist die SiC-Schicht ausreichend dick und es kann kein Angriff der Fasern oder der BN-Schicht beobachtet werden, genauso wie in Bereich III und IV. In Bereich II ist die BN-Schicht sehr dünn, in Bereich III nimmt sie etwas zu und steigt auf Werte

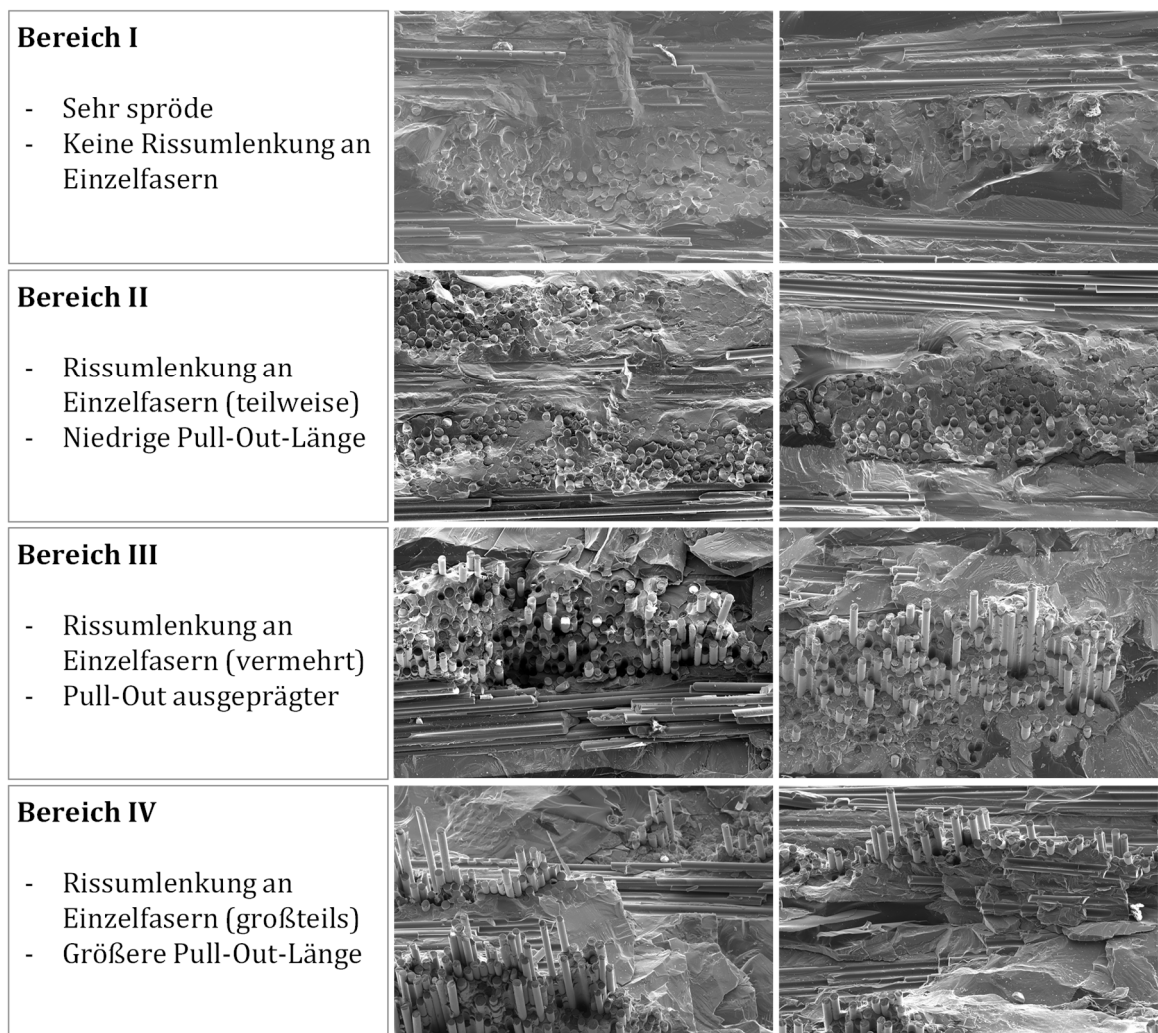
100 μm

Abbildung 36: REM- Aufnahmen der Bruchflächen von jeweils zwei ausgewählten und repräsentativen Zugproben aus jedem Bereich.

> 400 nm in Bereich IV. In Bereich IV liegt eine größere SiC-Schichtdicke als in Bereich II und III vor. REM-Aufnahmen der Bruchflächen wurden im Sekundärelektronenmodus gemacht bei einer Vergrößerung von 500. Repräsentative Aufnahmen der Bruchflächen wurden in Abbildung 36 dargestellt. Die Bruchflächen bestätigen die Ergebnisse aus den Zuguntersuchungen. In Bereich I zeigt sich ein sprödes Bruchverhalten, bei dem keine Rissumlenkung an Einzelfasern oder Faserbündeln stattfindet. Die Oberfläche ist sehr glatt. In Bereich II findet eine Rissumlenkung an Einzelfasern teilweise statt, die Pull-Out-Länge ist jedoch sehr niedrig. In Bereich III findet die Rissumlenkung an Einzelfasern vermehrt statt, der Pull-Out ist hier aus

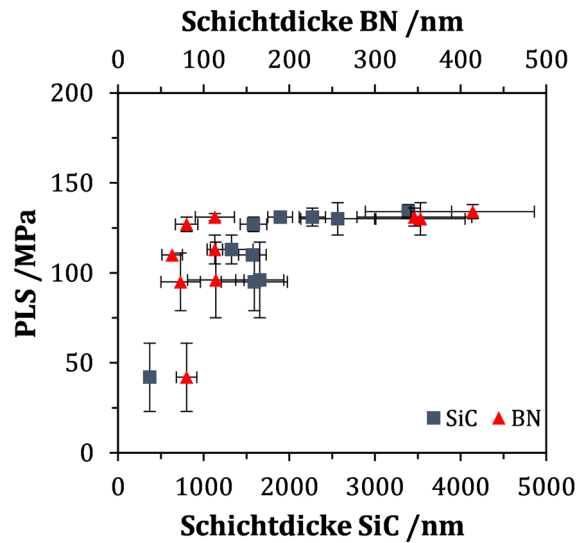


Abbildung 37: Einfluss der Schichtdicke der CVI-Faserbeschichtung (SiC, BN) auf das Proportional Limit Stress.

geprägter. In Bereich IV findet zum allergrößten Teil eine Rissumlenkung an den Einzelfasern statt. Dabei kommt es auch zu größeren Pull-Out-Längen. Eine quantitative Betrachtung des Pull-Outs ist aufgrund der geringen Länge und dadurch, dass die Fasern nicht alle gleich zur Bildfläche orientiert sind, nicht möglich.

Das Proportional Limit Stress wurde an den gemessenen Zugkurven ausgewertet und für jede Platte ein Mittelwert berechnet. Analog zur Zugfestigkeit und Bruchdehnung, können diese Werte ebenfalls der jeweiligen BN- und SiC-Schichtdicke zugeordnet werden. Das PLS wurde in Abbildung 37 gegenüber der Schichtdicke aufgetragen. Mit steigender SiC-Schichtdicke steigt das PLS leicht an. Es lässt sich keine eindeutige Abhängigkeit der BN-Schichtdicke vom PLS erkennen. Das PLS erreicht einen Maximalwert von 134 MPa bei einer SiC-Schichtdicke von knapp 3400 nm. Hierbei beträgt die BN-Schicht > 400 nm. Bei SiC-Schichtdicken zwischen 2000-3000 nm sind die Werte für das PLS nur geringfügig kleiner als der Maximalwert und liegen im Bereich ≈ 130 MPa. Die BN-Schicht liegt dabei entweder um 100 nm bzw. um 350 nm, weshalb eine Unterteilung in verschiedene Bereiche nicht vorgenommen wird. Bei SiC-Schichtdicken von ≈ 1500 nm liegt das PLS etwas niedriger mit Werten im Bereich ≈ 100 MPa. Die BN-Schicht beträgt dabei 50-100 nm. Nur bei sehr dünnen SiC-Schichten im Bereich < 500 nm (BN-Schicht: 80 nm) sinkt das PLS stark ab auf unter 50 MPa.

Wünschenswert insgesamt wären deutlich größere Bruchdehnungen und Pull-Out-Längen. Dafür muss die Faser/Matrix-Grenzfläche besser eingestellt werden. In Zukunft muss der Fokus auf der Optimierung der Grenzfläche liegen, die Ablösung zwischen Faser und Matrix muss verbessert werden. Außerdem muss die Kristallinität der BN-Schicht zukünftig mittels

Röntgenbeugungsversuchen am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) charakterisiert und ggf. optimiert werden.

6.2 Entwicklungsansätze zur Reduktion des Kohlenstoffanteils in der Matrix

In Kapitel 5 wurde der Status quo der SiC/SiC-Herstellung am DLR ausführlich charakterisiert und diskutiert. Für die Herstellung des SiC/SiC-Werkstoffs über das Flüssigsilizierverfahren ist es einerseits essentiell, dass die CVI-Faserbeschichtung in allen Platten und innerhalb jeder Platte homogen und in ausreichend großer Dicke aufgebracht werden kann. Ergebnisse hierzu wurden in Abschnitt 6.1 ausführlich beschrieben. Andererseits ist ein möglichst geringer Anteil des Restkohlenstoffs in der Matrix erstrebenswert. Ziel hierbei ist die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit sowie die Erhöhung der Lebensdauer des Materials. Die Reduktion des Kohlenstoffs soll zudem einhergehen mit einem größeren SiC-Anteil in der Matrix, was durch die größere Matrixfestigkeit zu einem höheren Proportional Limit Stress führen soll. In diesem Abschnitt wurden verschiedene Lösungsansätze verfolgt, um den Kohlenstoffanteil zu reduzieren und damit den SiC-Anteil zu erhöhen. Dabei wurde der Aufbau (6.2.1) und der Faservolumengehalt (6.2.2) der SiC-Preform verändert. Anschließend wurde versucht die Preform vor dem LSI-Prozess mit SiC aufzufüllen. Dafür wurde kein partikelbasierter Schlicker verwendet, sondern eine harzbasierte Variante zur Herstellung von Siliziumkarbid mit dem LSI-Prozess kombiniert und ein neuer, hybrider Herstellungsprozess entwickelt (6.2.3). Des Weiteren wurde das verwendete Legierungssystem abgewandelt, um die Kohlenstoff-Konvertierung zu verbessern. Der Boranteil in der Legierung wurde verändert (6.2.4).

Der Ansatz, welcher letztlich uneingeschränkt zum gewünschten Erfolg führte, betraf das verwendete Phenolharz (6.2.5). Die Zusammensetzung konnte so angepasst werden, dass eine vollständige Konvertierung der Kohlenstoff-Matrix realisiert wurde. Die Porosität im Endzustand war dabei gleichbleibend gering. Zur Dokumentation werden die Ergebnisse der anderen Lösungsansätze trotzdem beschrieben, da somit herausgearbeitet werden kann, welche Mechanismen zur Zielerreichung nötig sind.

6.2.1 UD-Faserarchitektur

Bei Verwendung von Gewebe für die SiC/SiC-Herstellung treten im Gefüge charakteristische Zwickelbereiche an den Stellen auf, an denen sich die Schuss- und Kettfäden kreuzen. In einem Atlas 1/7-Gewebe gibt es weniger Kreuzungspunkte als beispielsweise in einem Leinwandgewebe, dennoch sind etliche Zwickelbereiche vorhanden. Die Zwickel müssen mit einem großen Matrix-Anteil aufgefüllt werden, weil der Abstand der Rovings hier besonders groß ist. Mainzer et al. [37, 38, 40] haben bereits gezeigt, dass der Matrixkohlenstoff innerhalb der Faserbündel, wo die Faserabstände gering sind, in Form eines porösen Schaums ausgebildet wird. Dieser Schaum wird während der Silizierung zu einer homogenen SiSiC-Matrix umgesetzt, wohingegen mit größerem Abstand zwischen den Lagen und explizit in den

Zwickelbereichen dichte Kohlenstoffblöcke entstehen, welche nur unzureichend zu SiC umgesetzt werden können. Es verbleibt Kohlenstoff und Silizium in der Matrix zurück. Idee in diesem Kapitel war es, die Zwickelbereiche durch die Verwendung eines SiC-Geleges zu eliminieren, dadurch die Rovings näher aneinander zu rücken und somit mehr porösen Kohlenstoff und weniger Kohlenstoffblöcke zu erhalten. Zudem sind Gelege ohne Ondulationen dafür bekannt, dass die Festigkeit in Faserrichtung potentiell höher sein kann als bei Verwendung eines Gewebes.

Kommerziell war SiC-Gelege zum Zeitpunkt der geplanten Herstellung nicht erhältlich. Es konnte außerdem kein Anbieter identifiziert werden, welcher im Rahmen einer Auftragsarbeit kleinere Mengen SiC-Gelege, welches mit einem dünnen Baumwollfaden vernäht ist, anfertigen konnte. Stattdessen musste auf eine alternative Herstellung zurückgegriffen werden. Bei Fa. C. Cramer & Co. GmbH (Deutschland) wurde auf einer Versuchsmaschine ein Textil hergestellt, welches im Folgenden „UD-Gewebe“ genannt wird. Dabei wurde nur für die Kettfäden SiC-Rovings verwendet, für die Schussfäden wurde ein Polyesterfaden aus Diolen verwendet, welcher später, während der Komposit-Herstellung, durch eine Hochtemperaturbehandlung entfernt wurde. Makroaufnahmen des hergestellten UD-Gewebes sind in Abbildung 38 gezeigt. Der Diolen-Faden war leider dicker als gewünscht, sodass der Anteil an Polyester im UD-Gewebe hoch war.

Nach dem Zuschnitt der UD-Gewebe wurden diese so gestapelt, dass die SiC-Fasern in $0/90^\circ$ orientiert waren. Dabei wurden 12 Lagen UD-Gewebe verwendet. Die Gewebestapel wurden in das CVI-Beschichtungswerkzeug aus Graphit eingelegt und der Abstand auf 3 mm eingestellt. Dabei wurden die Gewebestapel verspannt und durch das Werkzeug fixiert. Bei einer Wärmebehandlung in Inertgas bei 900°C für 5 h im CVI-Beschichtungssofen wurden die Diolen-Fäden durch eine Pyrolyse des Polyesters entfernt, sodass nur die SiC-Fasern übrigblieben. Diese wurden durch das Werkzeug fixiert und eine CVI-Faserbeschichtung bestehend aus

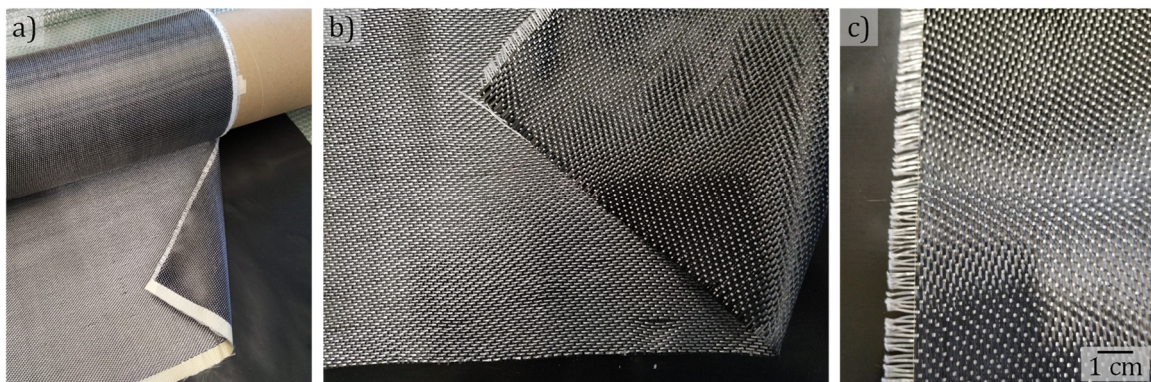


Abbildung 38: Makroaufnahmen des hergestellten UD-Gewebes mit SiC-Fasern (schwarz) als Kettfäden und Diolen (weiß) als Schussfäden.

BN/SiC/pyC wurde aufgebracht. Nach der Beschichtung waren die einzelnen Lagen sehr steif und fest miteinander verbunden. Die SiC-Preformen waren allerdings weniger stabil als die Preformen aus Atlas 1/7-Gewebe. Durch die Ondulationen hielten die Fasern innerhalb der Lagen besser zusammen und konnten nach der Beschichtung leichter vom Graphitwerkzeug gelöst werden. Bei der Preform aus UD-Gewebe besteht bei den äußersten Lagen die Gefahr, dass diese teilweise am Graphitwerkzeug haften bleiben und in der Preform fehlen. An einigen der hergestellten Platten traten diese Fehler auf. Durch eine Anpassung der Beschichtungszeit oder optimierte Trennmittel zwischen Graphitwerkzeug und SiC-Fasern könnte dies in zukünftigen Fahrten verhindert werden. Dauert die Beschichtung zu lange, haften die äußeren Lagen am Werkzeug. Ist die Beschichtung zu kurz, haften die Lagen nicht genügend aneinander und die Platten fallen beim Ausbau aus dem Werkzeug auseinander.

Zur Berechnung des Flächengewichts des UD-Gewebes wird nur der Anteil an SiC-Fasern berücksichtigt, weil die Diolenfäden nach der Pyrolyse quasi rückstandsfrei entfernt wurden. Bei der Herstellung des Gewebes wurden die Kettfäden so eingestellt, dass 10 SiC-Rovings in 1 cm Gewebe lagen. Das entspricht insgesamt 0,1 m SiC-Roving auf 1 cm² Fläche, beziehungsweise 1000 m Roving auf einer Fläche von 1 m². Mithilfe der Feinheit der Rovings (tex-Zahl), welche dem Längengewicht des Rovings entspricht, kann das Flächengewicht der SiC-Fasern im vorliegenden UD-Gewebe nach Gleichung (20) berechnet werden. Ein tex entspricht einem Gramm pro 1000 m Roving, die verwendeten SiC-Fasern haben 200 tex (siehe Tabelle 1 in Kapitel 3.5.1). Bei Verwendung von 12 Lagen UD-Gewebe und der eingestellten Plattendicke von 3 mm ergibt sich daraus ein Faservolumengehalt von 27 % (vgl. Gleichung (7) in Kapitel 4.1.1).

$$A_G = \frac{\text{Masse}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Länge} * \text{Feinheit (tex)}}{\text{Fläche}} = \frac{1000 \text{ m} * \frac{200 \text{ g}}{1000 \text{ m}}}{1 \text{ m}^2} = 200 \text{ g/m}^2 \quad (20)$$

Von allen beschichteten SiC-Preformen wurden zur Dokumentation und Analyse der Faserorientierung CT-Scans durchgeführt. Die CT-Aufnahmen zeigen, dass die Faserrovings innerhalb der Platten während der ersten Pyrolyse, beziehungsweise bei der CVI-Beschichtung, verrutscht sein müssen. Die Faserbündel innerhalb der Lagen sind nicht immer perfekt in 0° bzw. 90° Richtung orientiert. Während der Pyrolyse schrumpften die senkrecht zu den Fasern verlaufenden Diolenfäden und die SiC-Fasern wurden vermutlich durch Reibungskräfte verschoben. Daraus resultierte die stellenweise gestörte Orientierung. Um diesen Effekt auszuschließen wäre die Verwendung eines klassischen Geleges, welches mit sehr dünnen Baumwollgarnen verwirkt wird, sinnvoll. Der Schrumpfeffekt könnte dadurch verringert werden. Allerdings war diese Technik für SiC-Fasern zum Zeitpunkt der Herstellung nicht verfügbar. Zur prinzipiellen Untersuchung der relevanten Effekte für dieses Kapitel können die SiC-Preformen trotz der teilweise gestörten Orientierung der Faser verwendet werden. Zur Betrachtung des Gefüges wurden dafür intakte Stellen im Material mit 0/90°-Orientierung ausgewählt. Der

Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften kann hier ebenfalls vernachlässigt werden, da andere Defekte im Material vermutlich einen größeren Einfluss haben.

Die weitere Prozessierung zu SiC/SiC-Verbundwerkstoffen fand analog zu den Atlas 1/7-basierten SiC-Preformen in Kapitel 5 statt. Phenolharz MF88 wurde mittels RTM-Verfahren in die Preform infiltriert und ausgehärtet. Die anschließende Pyrolyse fand unter Stickstoffatmosphäre bei 1450 °C statt. Während der Pyrolyse entstand eine poröse Kohlenstoffmatrix. Anschließend erfolgte die Flüssigsilizierung (stehend) mit einer Silizium-Bor-Legierung (8 At.-% Bor) bei 1400 °C unter Vakuum. Die Siliziumschmelze drang in die gesamte Platte ein. Die offene Porosität beträgt 2,3 % bei einer Dichte von 2,45 g/cm³ (Archimedes Methode). Lediglich Bereiche innerhalb der Faserbündel, die vom CVI-Faserbeschichtungsprozess verschlossen wurden, konnten nicht mit Silizium aufgefüllt werden. Diese Porosität ist geschlossen und kann im Archimedes Verfahren nicht detektiert werden. Sie spiegelt sich lediglich in der geringen Dichte wider. Die REM-Aufnahmen im Querschliff in Abbildung 39 a), b) und c) zeigen die CVI-beschichteten SiC-Faserbündel in 0°- und 90°-Orientierung mit erheblicher Porosität (schwarz) im Inneren der Faserbündel. Grund für die mangelnde Infiltration der Schmelze in die Faserbündel ist, dass die CVI-Faserbeschichtung die Faserbündel von außen abgeschlossen hat. Deshalb konnte das Phenolharz und später die Siliziumschmelze nicht in die Faserbündel eindringen, wodurch Porosität im Faserbündel zurückbleibt. Die gewählten CVI-Beschichtungsparameter wurden übertragen von SiC-Preformen basierend auf Atlas 1/7-Gewebe. Die freien Pfade für das Infiltrationsgas unterscheiden sich beim hier verwendeten „UD-Gewebe“ offensichtlich noch stärker als erwartet. Um die Infiltration in die Faserbündel zu verbessern und damit die Porosität zu verhindern, müssten die CVI-Beschichtungsparameter in einer aufwendigen Studie für die neue UD-SiC-Preform optimiert werden. Langfristig wäre für die Herstellung von unidirektionalen SiC/SiC-Werkstoffen die Prepreg-Route angelehnt an den HiPerComp™-Werkstoff (General Electric, USA) dem Batch Prozess mit Gelegen vorzuziehen. Dafür muss die Faserbeschichtung allerdings kontinuierlich auf SiC-Rovings aufgebracht werden, dies war zum Zeitpunkt der Herstellung in Deutschland und Europa nicht verfügbar.

Die Matrix ist aufgebaut aus SiC, SiSiC, nicht konvertiertem Kohlenstoff und freiem Silizium. Wie beim gewebebasierten Werkstoff befindet sich die angestrebte SiSiC-Matrix hauptsächlich innerhalb von Faserbündeln (jene, welche nicht durch die CVI-Matrix verschlossen wurden). Im Vergleich mit dem Atlas 1/7-basierten SiC/SiC aus Abbildung 39 d) konnten die über großen Zwickelbereiche zwar deutlich reduziert werden. Allerdings treten innerhalb einer Lage zwischen den einzelnen Faserbündeln immer noch Lücken und Kohlenstoff auf. Auch zwischen den einzelnen Lagen sind die Abstände teilweise noch so groß, dass schmale Kohlenstoffblöcke dazwischen entstehen und nach der Silizierung zurückbleiben. Die Verwendung des UD-Gewebes konnte nicht den gewünschten Effekt auf das Matrix-Gefüge erzielen.

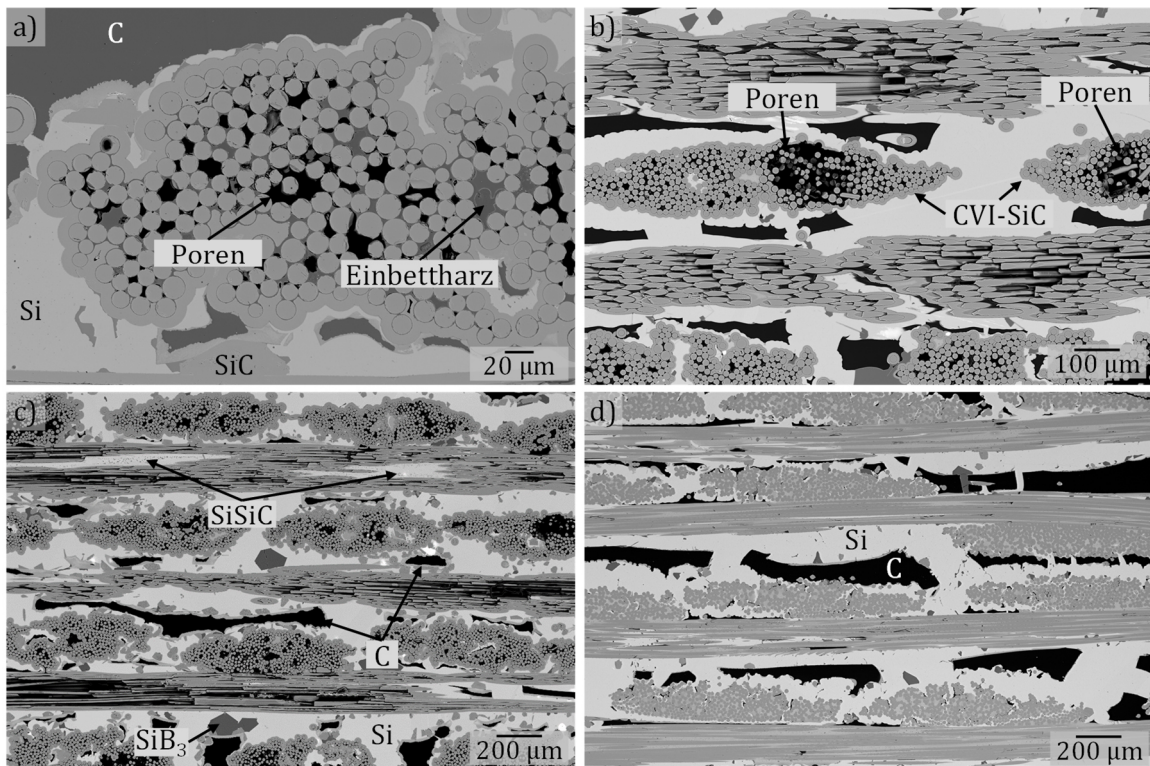


Abbildung 39: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur mit dem AsB® Detektor: a), b) und c) SiC/SiC-Verbundkeramik, hergestellt aus mehreren Lagen des UD-Gewebes, und zum direkten Vergleich, d) SiC/SiC-Verbundkeramik auf Basis eines Atlas 1/7-Gewebestapels mit vergleichbarem Faservolumengehalt von 27 %.

Für die Bestimmung der mechanischen Kennwerte wurde die Platte zunächst beidseitig geschliffen, anschließend wurden vier Biege- und vier Zugproben mit einer Trennschleifmaschine herausgearbeitet. Die Probengeometrie war $90 \times 10 \times 2,3 \text{ mm}^3$, wobei die Zugproben ohne Taillierung getestet wurden. Die Vierpunkt-Biegeuntersuchung wurde mit einem L/t-Verhältnis von 20 durchgeführt. Die Biegefestigkeit beträgt $314 \pm 31 \text{ MPa}$, bei einer hohen Biegebruchdehnung von $0,57 \pm 0,08 \%$. Die Zugfestigkeit liegt bei $139 \pm 15 \text{ MPa}$ mit einer Zugbruchdehnung von $0,17 \pm 0,05 \%$. Der Elastizitätsmodul im Zugversuch beträgt $186 \pm 25 \text{ GPa}$. Das Proportional Limit Stress (0,005 %-Offset) liegt bei $101 \pm 8 \text{ MPa}$. Auffällig ist, dass die Zugkurven im Vergleich zur gewebebasierten Standardvariante einen ausgeprägten Knick mit anschließendem linearen Anstieg im Kurvenverlauf zeigen. Nach Erreichen der Matrixfestigkeit entstehen Risse in der Matrix und die Kurve flacht nach dem Versagen der Matrix stark ab, sodass die Zugfestigkeit mehr als 50 MPa unterhalb des Status quo Materials liegt.

Die Anordnung der Fasern in einer unidirektionalen Form ($0/90^\circ$) statt in Form eines Gewebes, konnte in der hier verwendeten Variante nicht den gewünschten Effekt bringen. Weder

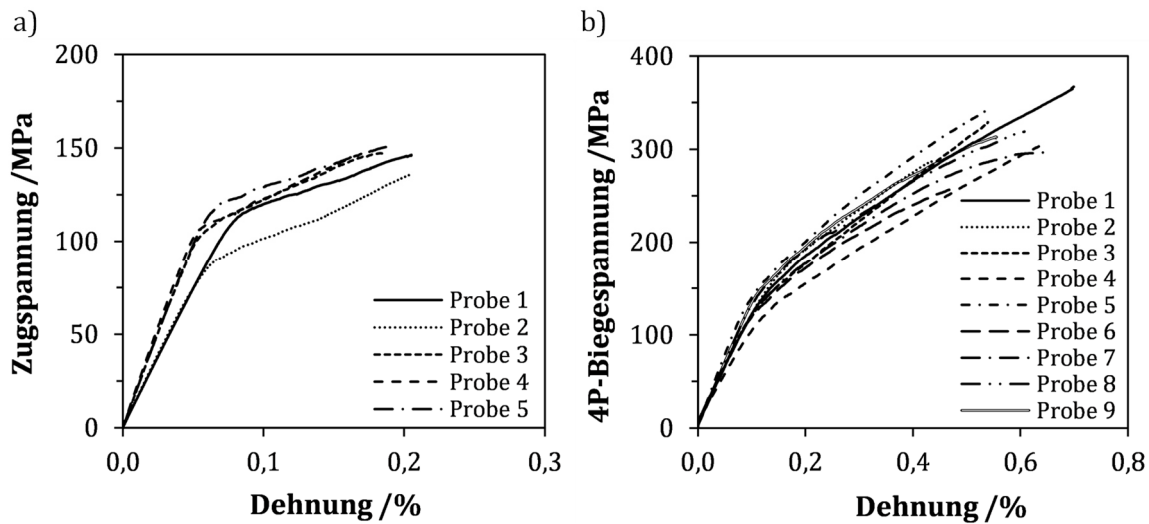


Abbildung 40: Spannungs-Dehnungskurven des SiC/SiC-Materials hergestellt mit dem UD-Gewebe: a) Zugversuche b) Vier-Punkt-Biegeversuche.

Tabelle 9: Mechanische Kennwerte der UD-Gewebe SiC/SiC-Variante.

UD-Gewebe SiC/SiC		
Vierpunkt-Biegung	σ /MPa	314 ± 31
	E /GPa	128 ± 13
	ε /%	$0,57 \pm 0,08$
Zug	σ /MPa	139 ± 15
	PLS /MPa	101 ± 8
	E /GPa	186 ± 25
	ε /%	$0,17 \pm 0,05$
	ν /-	$0,19 \pm 0,07$

die Kohlenstoffblöcke wurden eliminiert, noch trat eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte ein. Die Herstellung mittels UD-Faserarchitektur wurde in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

6.2.2 Erhöhung des Faservolumengehalts

Ein weiterer Ansatz um die Faserbündel näher aneinander zu rücken und damit die Bildung von Kohlenstoffblöcken zu unterdrücken und schaumartigen Kohlenstoff zu forcieren, ist die Erhöhung des Faservolumengehalts. Es wurden dazu drei Platten mit einer Größe von

250x250x3,3 mm³ mit gleichen CVI-Beschichtungsparametern verglichen. Die Anzahl der Gewebelagen (Hi-Nicalon S, Atlas 1/7) betrug 7, 8 und 9 Lagen. Dies entspricht nach Gleichung (7) aus Kapitel 4.1.1 Faservolumenanteilen von 27 %, 31 % und 35 %. Die Zusammensetzung des Gefüges wurde mittels Grauwertanalyse anhand von REM-Aufnahmen bei einer Vergrößerung von 125 bestimmt (Rückstreuelektronenmodus, AsB® Detektor). Durch den Massenkontrast lassen sich die einzelnen Gefügebestandteile voneinander trennen und einem Grauwertbereich zuordnen. Dieser Bereich ist nicht bei jeder REM-Aufnahme gleich, sondern hängt von den Kontrasteinstellungen und der Schliiffqualität der Probe ab. Kohlenstoff erscheint schwarz, die intermetallische Phase aus Silizium und Bor (SiB₃) ist dunkelgrau, Siliziumkarbid zeigt eine mittelgraue Färbung und der Silizium-Mischkristall erscheint am hellsten. Die SiC-Fasern, die CVI-SiC-Faserbeschichtung und der SiC-Anteil in der Matrix zeigen alle die gleichen Grauwerte und können nicht voneinander getrennt werden. Der Siliziumanteil enthält dementsprechend sowohl die Fasern als auch die Matrixanteile. Es wurden jeweils 10 REM-Aufnahmen ausgewertet, die Mittelwerte sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Exemplarische REM-Aufnahmen sind in Abbildung 41 dargestellt. Durch den höheren Faservolumen-

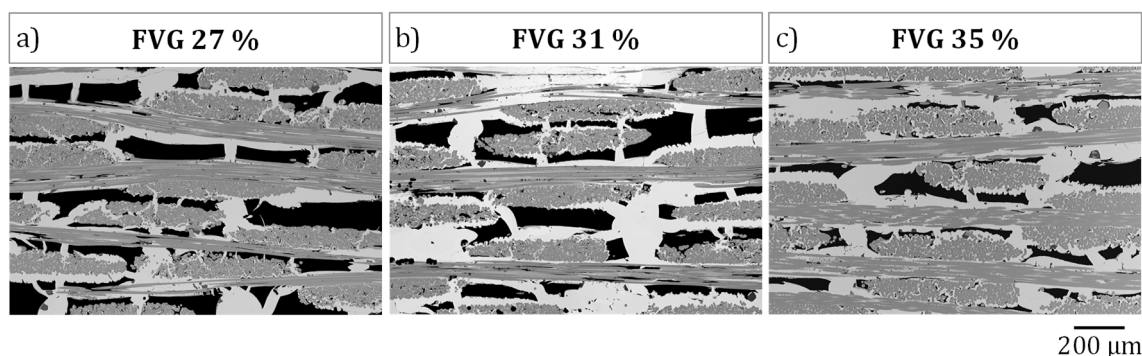


Abbildung 41: REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) der SiC/SiC-Varianten mit unterschiedlich hohem Faservolumenanteil (FVG).

Tabelle 10: Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit unterschiedlich hohem Faservolumenanteil (FVG).

Flächenanteil	27 % FVG	31 % FVG*	35 % FVG*
Kohlenstoff /%	13,9 ± 4,2	12,2 ± 2,8	8,5 ± 2,0
Siliziumkarbid /%	52,7 ± 3,6	55,6 ± 7,7	58,8 ± 9,5
Silizium (Mischkristall) /%	31,4 ± 3,2	30,6 ± 8,0	30,9 ± 8,3
Siliziumborid /%	2,0 ± 0,5	1,7 ± 0,3	1,8 ± 0,4

* Platten wurden im Rahmen des Projekts HOMAS CMC_TurbAn (FKZ: 03XP0189G) am DLR hergestellt. Die mechanischen Kennwerte wurden im Auftrag von MTU Aero Engines AG am Fraunhofer ISC, Zentrum für Hochtemperaturleichtbau HTL in Bayreuth ermittelt.

gehalt lässt sich der Kohlenstoffanteil leicht senken von 13,9 % über 12,2 % zu 8,5 %. Der SiC-Anteil steigt geringfügig an allerdings nur im gleichen Maße wie auch der Faservolumengehalt steigt. Aus den REM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Kohlenstoffblöcke nicht eliminiert werden konnten und der Kohlenstoff zwischen den Faserbündeln und Gewebelagen nicht in Form eines porösen Schaums eingebracht wurde. Die Kohlenstoffblöcke werden in der 35 % Variante deutlich flacher im Vergleich zu den niedrigeren Faservolumengehalten. Allerdings sind die Abstände zwischen den Faserbündeln immer noch zu groß für die Ausbildung eines Kohlenstoff-Schaums, vergleichbar zum Zustand innerhalb der Faserbündel, der zu SiSiC konvertieren könnte.

Die Platten für die mechanische Charakterisierung stammten aus zwei verschiedenen CVI-Beschichtungsfahrten, waren jedoch alle entweder an Position #2 oder #4 im Graphitwerkzeug angeordnet. So konnte sichergestellt werden, dass die Gasdurchströmung im Beschichtungs-ofen vergleichbar war und nur der Einfluss des FVG eine Rolle spielt. Die Faserbeschichtung war bei allen Platten nicht ausreichend dick, sodass in jeder der getesteten Platten ein Angriff der Fasern und der Beschichtung stattfand. Dies führte zu schlechteren mechanischen Eigenschaften als im Status quo Material. Aufgrund der vergleichbaren Anordnung und Gasdurchströmung im CVI-Beschichtungs-ofen kann der Einfluss des Faservolumengehalts auf die mechanischen Eigenschaften dennoch beurteilt werden. Die Biegefestigkeit sinkt mit steigendem Faservolumengehalt von 294 ± 35 MPa auf 260 ± 29 MPa* und schließlich auf 115 ± 17 MPa* deutlich ab. Anhand von REM-Aufnahmen kann mit steigendem FVG ein vermehrter Angriff der SiC-Fasern beobachtet werden, dies ist bei 35 % besonders ausgeprägt.

6.2.3 Entwicklung eines hybriden Herstellungsverfahrens (PIP + LSI)

In diesem Entwicklungsansatz war das Ziel, zwei verschiedene Verfahren zur SiC/SiC-Herstellung zu kombinieren, und so den Kohlenstoffanteil zu reduzieren. Die Idee hierbei war, in eine (CVI-beschichtete) SiC-Preform zunächst mittels des Polymerinfiltration und Pyrolyse-Verfahrens (PIP) eine Matrix aus SiC bzw. SiCN (Siliziumkarbonitrid) einzubringen und dadurch das Restvolumen, welches mit Phenolharz aufgefüllt werden muss, zu verringern. Während des Flüssigsilizierverfahrens (LSI) muss so weniger Kohlenstoff zu SiC umgesetzt werden. Der Ansatz weist Parallelen zum Slurry Cast MI-Verfahren auf, verzichtet jedoch auf einen partikelbasierten Schlicker und ist stattdessen harzbasiert. Nach dem PIP-Verfahren wurde das Flüssigsilizierverfahren (LSI) durchgeführt: in die mit PIP-Matrix aufgefüllte Preform wurde ein Phenolharz infiltriert. Nach der Aushärtung und Pyrolyse fand die Schmelzinfiltration mit einer Siliziumlegierung statt. Dadurch sollte zum einen per se der SiC-Anteil in der Matrix erhöht, sowie das Restvolumen für die Phenolharzinfiltration verringert werden. Zum anderen sollten durch die entstandene, rissbehaftete PIP-Matrixstruktur in der Preform die Abstände zwischen den Faserbündeln und der PIP-Matrix verringert werden, sodass der Kohlenstoff möglichst nicht mehr als dichter Block sondern als poröser Schaum vorliegt. In dieser Arbeit werden zwei Ansätze zur Entwicklung eines hybriden Herstellungsprozesses aus PIP und LSI

beschrieben, wobei der erste Ansatz ein Polysilazanharz (PSZ20, Clariant SE, Deutschland) als präkeramisches Polymer verwendet, welches Stickstoff enthält und nach der Wärmebehandlung bei 1300 °C zu keramischem SiCN konvertiert. Der zweite Ansatz basiert auf einem Polycarbosilan-Precursor (SMP-10, Starfire Systems Inc., USA), der zu einer stöchiometrischen SiC-Matrix konvertiert. Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden teilweise im Rahmen einer Masterarbeit von Tobias Schneider generiert [198] und bereits als Artikel im Open Ceramics Journal veröffentlicht [143]. Ausgangspunkt für den PIP-Prozess war eine CVI-beschichtete Faserpreform (BN, SiC, pyC), die aus fünf Lagen gestapelten Hi-Nicalon S-Geweben bestand und eine Dicke von 2,2 mm aufwies, analog zum Status quo Material. Die Precursoren wurden mithilfe des RTM-Verfahrens (Resin Transfer Moulding) in die Faserpreform eingebracht. Vor der Infiltration wurde 1 Gew.-% Dicumylperoxid (DCP) in 1 Gew.-% Toluol gelöst und den Precursoren als Katalysator zugefügt. Ausgehärtet wurden die Harze innerhalb des RTM-Gesenks bei 260 °C für 5,5 h bei einem Druck von 15-20 bar. Die Pyrolyse fand drucklos unter einem konstanten Inertgasfluss von 800 l/h in einer Argon-Atmosphäre bei 1300 °C statt (HT 1800 GT, Linn High Therm GmbH, Deutschland). Während der Pyrolyse der präkeramischen Polymere entweichen die organischen Bestandteile und es kommt in der Matrix zu einem starken Volumenschumpf und zur Rissbildung. Zur Erhöhung des Matrixanteils und zur Verringerung der Porosität muss der Infiltrations- und Pyrolysezyklus mehrfach wiederholt werden. Als Kohlenstoffquelle wird anschließend das Phenolharz MF88 (Hexion GmbH, Deutschland) mit dem RTM-Verfahren infiltriert und bei 150 °C unter einem Druck von 15 bar im RTM-Gesenk ausgehärtet. Die letzte Pyrolyse findet drucklos bei 1450 °C unter einem konstanten Argonfluss von 1200 l/h in einem graphitischen Hochtemperaturofen statt (FCT Anlagenbau GmbH, Deutschland). Dabei entsteht eine poröse Kohlenstoffmatrix. Während der Silizierung mit einer Silizium-Bor-Legierung (Si92B8) reagiert die Schmelze (teilweise) mit dem Kohlenstoff unter Bildung von SiC. Die Silizierung findet bei 1400 °C unter Vakuum statt (< 2 mbar Absolutdruck).

In der Arbeit von Schukraft [199] wurden bereits erste Vorversuche für die Entwicklung eines hybriden Herstellungsverfahrens am DLR durchgeführt. Hier wurde ebenfalls zunächst ein Polysilazan infiltriert und pyrolysiert. Nach der Infiltration des Novolak-basierten Phenolharzes MF88 trat während der Pyrolyse unter Stickstoff starke Whiskerbildung an den Proben auf. Es handelte sich um Si₃N₄-Whisker, welche mittels REM und XRD nachgewiesen werden konnten (Abbildung 42 a), b)). Die Whisker verhinderten durch ihre große Oberfläche und den schlechteren Benetzungswinkel von Silizium auf Siliziumnitrid im Vergleich zu SiC oder amorphem Kohlenstoff die Infiltration der Siliziumschmelze (Si100) in die Proben [170]. Ziel in dieser Arbeit war es zunächst, die Whiskerbildung vollständig zu verhindern: zum einen aufgrund der schlechten Benetzbarkeit der Proben, zum anderen aber auch aus Gründen der Arbeitssicherheit, da Whisker lungengängig und gesundheitsschädlich sind. Um die

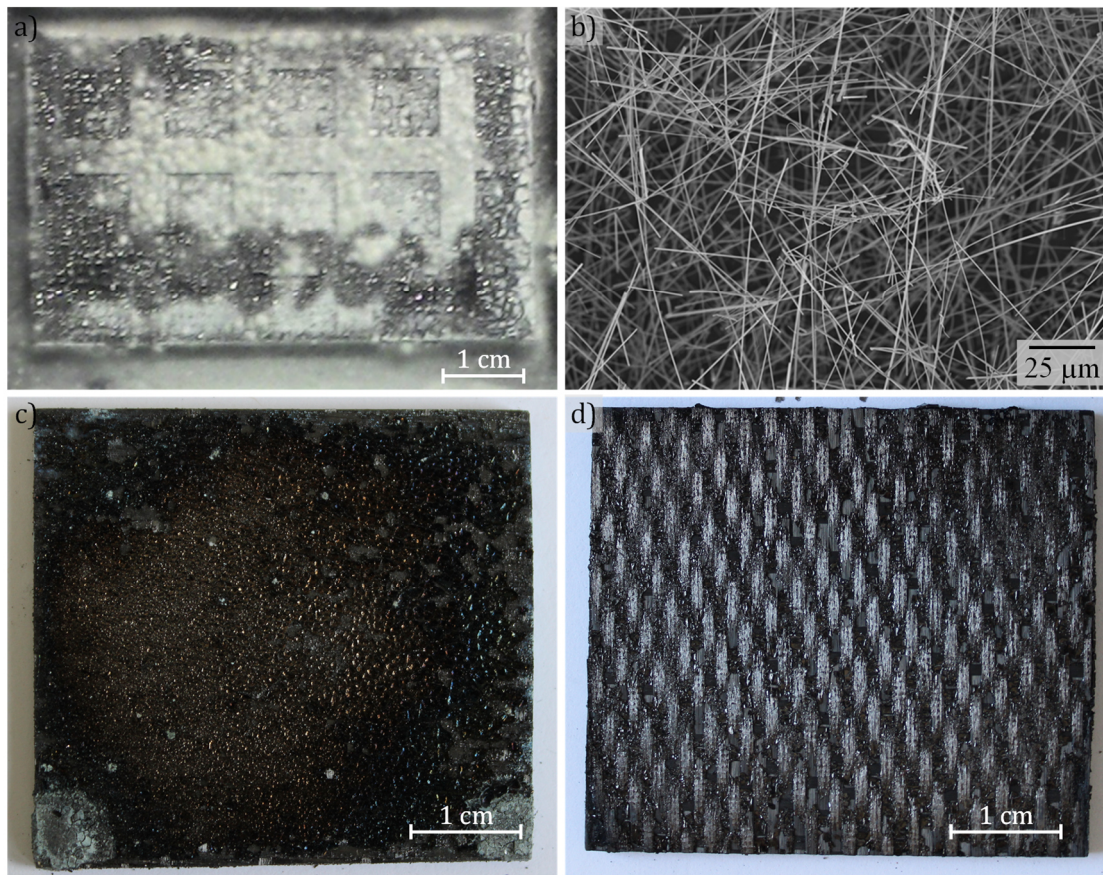


Abbildung 42: a) Whiskerbildung nach der Pyrolyse des Phenolharzes in Stickstoff (PIP mit Polysilazan PSZ20), b) REM-Aufnahme der Si_3N_4 -Whisker [199], c) Verringerte Whiskerbildung bei Pyrolyse in Argon statt Stickstoff, Kontakt mit Sauerstoff und Wasser wurde vermieden, d) keine Whiskerbildung bei Verwendung von Polycarbosilan SMP-10 und Pyrolyse in Argon.

Whiskerbildung zu verhindern, wurde für die folgende Herstellungsrouten die Anwesenheit von N_2 - und SiO -Gas vermieden. Die Gründe hierfür werden im Diskussionsteil in 7.2.3 im Detail erörtert. Die Atmosphäre während der Aushärtung und Pyrolyse der präkeramischen Polymere wurde in dieser Arbeit deshalb von Stickstoff auf Argon umgestellt. Die Bildung von SiO -Gas tritt unter anderem durch Sauerstoffkontamination auf. Sauerstoff kann durch verschiedene Prozesse in die SiC(N) -Matrix eingebracht werden. Zum einen, wenn die ausgehärteten Polymere in Sauerstoffatmosphäre getempert werden; oder zum anderen bei der Lagerung der Proben an Luft oder in Kontakt mit Wasser. Im hier durchgeführten Herstellungsprozess wurden folglich alle genannten Aktivitäten vermieden, bei denen eine Sauerstoffverunreinigung stattfinden kann. Die Proben wurden beispielsweise ohne Wasserkühlung gesägt

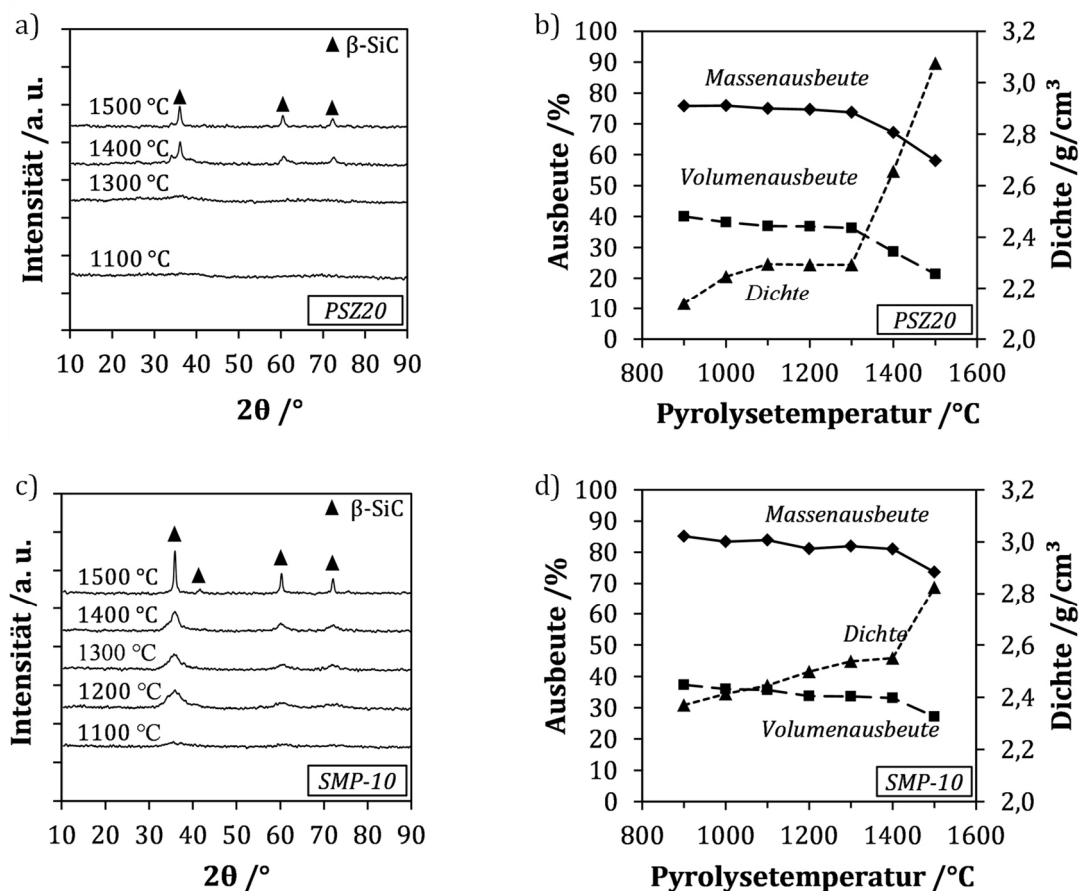


Abbildung 43: Charakterisierung der präkeramischen Polymere PSZ20 (Polysilazan) und SMP-10 (Polycarbosilan). Ausgehärtete Reinharzproben wurden für 10 h in Argon-Atmosphäre pyrolysiert. a) und c) Röntgendiffraktogramme nach der Pyrolyse, b) und d) Massenausbeute, Dichte und Volumenausbeute in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur.

und wurden nicht an Luft, sondern in einem Gloveboxsystem unter Argon gelagert (LABMASTER SP, M. Braun Inertgassysteme GmbH, Deutschland).

Da die Atmosphäre während der Pyrolyse im Vergleich zum bisherigen Standard verändert wurde, wurde das Kristallisationsverhalten der präkeramischen Polymere SMP-10 und PSZ20 in Argonatmosphäre untersucht. Mainzer et al. [200] haben bereits das Kristallisationsverhalten von Polysilazan in Stickstoffatmosphäre eingehend charakterisiert. Analog dazu wurden ausgehärtete Harz-Proben von PSZ20 und SMP-10 bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 1100 °C und 1500 °C für jeweils 10 h in Argonatmosphäre pyrolysiert. Die Massenausbeute wurde aus den Massen vor und nach der Pyrolyse nach Gleichung (16) ermittelt und die Volumenausbeute nach Gleichung (17) in Abschnitt 4.3.4 berechnet. Die Skelettdichte (scheinbare Dichte) nach der Pyrolyse wurde nach der Archimedes-Methode bestimmt (siehe

Abschnitt 4.3.1.1). Zusätzlich wurden die Proben röntgenographisch charakterisiert. Die Diagramme sind in Abbildung 43 dargestellt, sowie die Werte in Tabelle 11 zusammengefasst. Mit zunehmender Temperatur konvertieren die Keramiken von einer röntgenamorphen zu einer immer kristallineren Struktur. Die Reflexe werden ausgeprägter und schärfer, der amorphe Anteil geht zurück. Dies geht mit einer Erhöhung der Dichte einher. Die Kristallisation der Polysilazan Proben zu β -SiC beginnt bei 1400 °C. Die Pyrolysetemperatur von 1300 °C kann also weiterhin verwendet werden, ohne dass die Struktur der PIP-Matrix verändert wird. Überraschenderweise werden keine Reflexe für Si_3N_4 detektiert. Bei hohen Temperaturen ab 1400 °C kommt es zudem zu einem verstärkten Massenverlust des Polysilazan. Im ersten Ansatz wurde der neue hybride Herstellungsprozess mit Polysilazan und unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Vor der Infiltration und Pyrolyse mit MF88, sowie der anschließenden Schmelzinfiltration der Siliziumlegierung wurden dabei ein, drei und fünf PIP-Zyklen gemacht. Die Whiskerbildung konnte durch die Verwendung einer Argon-Atmosphäre während der Pyrolyse und die Vermeidung des Kontakts der Proben mit Sauerstoff und Wasser deutlich reduziert werden. Nur geringe Mengen von Whiskern bildeten sich an den Kanten und Ecken der im ersten Ansatz hergestellten Proben. Dies wird in der Makroaufnahme in Abbildung 42 c) exemplarisch an einer Probe gezeigt.

Tabelle 11: Gemessene Dichte, Massen- und Volumenausbeute von PSZ20 und SMP-10. Die Ausbeuten nach der Pyrolyse wurden im Bezug auf die ausgehärteten Precursor berechnet.

Temperatur	PSZ20			SMP-10		
	Dichte	Massen- ausbeute	Volumen- ausbeute	Dichte	Massen- ausbeute	Volumen- ausbeute
/°C	/g/cm ³	/%	/%	/g/cm ³	/%	/%
RT (flüssig)	1,02	-	-	1,00	-	-
RT (ausgehärtet)	1,13	-	83,1	1,04	-	96,2
900	2,14	75,79	40,02	2,37	85,16	37,33
1000	2,25	75,86	38,15	2,41	83,44	35,39
1100	2,30	75,02	36,94	2,45	83,90	35,65
1200	2,29	74,64	36,80	2,50	81,12	33,74
1300	2,29	73,71	36,34	2,54	81,98	33,56
1400	2,66	67,23	28,60	2,55	81,07	33,03
1500	3,08	58,12	21,36	2,82	73,62	27,08

Da Stickstoff in der SiCN-Matrix intrinsisch enthalten ist, wurde zur vollständigen Eliminierung des Stickstoffs im zweiten Ansatz auf die Verwendung eines stickstofffreien Precursors (Polycarbosilan SMP-10) zurückgegriffen. Auch das Polycarbosilan wurde unter Argon-Atmosphäre charakterisiert (Abbildung 43). Analog zu den Polysilazan-Proben steigen auch hier mit zunehmender Temperatur der Kristallisationsgrad und die Dichte an. Die Kristallisation zu β -SiC beginnt allerdings bereits bei 1200 °C. Dies hat zur Folge, dass bei der gewählten Pyrolysetemperatur von 1300 °C kristalline Anteile in der Matrix vorhanden sein werden. Es wurde dennoch beschlossen, die Temperatur nicht abzusenken, um die Differenz zur späteren Pyrolysetemperatur des Phenolharzes nicht zu erhöhen. Die Dichte steigt mit zunehmender Kristallinität leicht an, erst bei 1500 °C steigt die Dichte stark auf 2,82 g/cm³, was mit einem Volumen- und Massenverlust einhergeht.

Mithilfe des Polycarbosilans SMP-10 und der Pyrolyse unter Argon, konnte die Whiskerbildung schließlich vollständig eliminiert werden, was in der Makroaufnahme einer exemplarischen Probe in Abbildung 42 d) erkennbar ist. Es stellte sich heraus, dass dieser Precursor für den hybriden Herstellungsprozess besser geeignet ist. An kleinen Proben wurde außerdem der Einfluss der Anzahl von PIP-Zyklen vor dem LSI-Schritt untersucht. Durch Variation der Anzahl der PIP-Zyklen zwischen eins, drei und fünf konnte festgestellt werden, dass ein bis drei PIP-Zyklen vor dem LSI-Schritt mehr als ausreichend waren. Bei mehr als drei Zyklen war der Komposit bereits so dicht, dass das Silizium nicht durch die gesamte Dicke der Probe infiltriert werden konnte. Die Infiltrationsfront und die verbleibende Porosität ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 44 c) deutlich zu erkennen. Bei nur einem PIP-Zyklus wurde Restkohlenstoff in der Matrix gefunden. Um ein möglichst kurzes, aber dennoch sinnvolles hybrides Herstellungsverfahren zu verwenden, wurde beschlossen für die Prozessierung einer größeren SiC/SiC-Platte zwei PIP-Zyklen vor dem abschließenden LSI-Schritt durchzuführen. Die Platte hatte Abmaße von 200x90x2,2 mm³ und konnte erfolgreich und whiskerfrei (Abbildung 45 a)) hergestellt werden. Von außen schien die Silizierung gut funktioniert zu haben.



Abbildung 44: REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) des hybriden SiC/SiC-Werkstoffs hergestellt mit: a) einem PIP-Zyklus, b) drei und c) fünf PIP-Zyklen (Polycarbosilan).

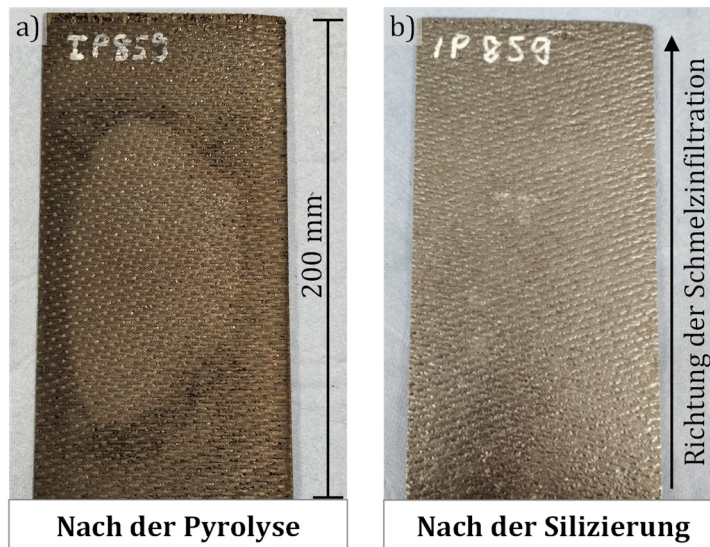


Abbildung 45: Makroaufnahmen der hergestellten Platte aus hybridem SiC/SiC-Werkstoff: a) nach der Pyrolyse des Phenolharzes sind keine Whisker zu erkennen, b) nach der Silizierung ist die Oberfläche der gesamten Platte mit Silizium bedeckt.

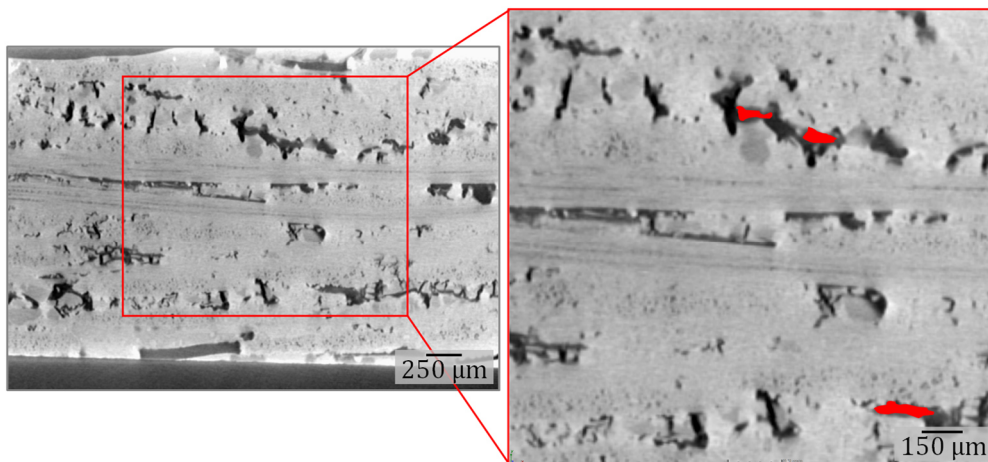


Abbildung 46: μ CT-Scans einer Probe nach der Schmelzinfiltration mit der Siliziumlegierung. Nicht konvertierter Kohlenstoff wurde rot markiert.

Die Oberfläche der gesamten Platte war mit einer dünnen Siliziumschicht bedeckt, was in der Makroaufnahme in Abbildung 45 b) zu erkennen ist.

Die μ CT-Scans (Abbildung 46) und die REM-Analyse (Abbildung 47 a), b)) zeigten jedoch eine hohe Porosität im Inneren dieser Platte. Nur die äußeren Schichten wurden siliziert. Die räumliche Auflösung und die Kontrastauflösung der μ CT-Messung waren nicht hoch genug für eine

automatische Bestimmung des Poren- und Kohlenstoffgehalts. Die Gefügebestandteile Porosität und Kohlenstoff konnten nicht durch eine automatisierte Bildverarbeitung voneinander getrennt werden. Daher wurde die offene Porosität nach der Silizierung an vier Proben der hergestellten Platte mit der Archimedes Methode auf $11,4 \pm 0,9$ % bestimmt. Die Dichte betrug $2,38 \pm 0,15$ %. Warum das flüssige Silizium nicht vollständig in die Porenstruktur des Komposits eingedrungen ist, ist unklar. Die Verwendung von längeren Haltezeiten und höheren Siliziertemperaturen brachte keine Verbesserung. Auch eine zusätzliche Wärmebehandlung unter Vakuum vor der Silizierung bei 1450 °C, um ein späteres Ausgasen zu verhindern, führte nicht zum gewünschten Erfolg. Die Schmelzinfiltration konnte auch an neuen Platten nicht optimiert werden. Der Kohlenstoffgehalt nach der Silizierung konnte anhand von μ CT-Scans nicht bestimmt werden; daher wurden REM-Aufnahmen von Querschliffen aus verschiedenen Bereichen der Proben verwendet, um den Restkohlenstoffgehalt des hybriden SiC/SiC-Materials mittels Grauwertanalyse zu bestimmen. Insgesamt wurden 10 Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 100 verwendet. Der Restkohlenstoffgehalt beträgt $3,1 \pm 0,5$ % und konnte damit im Vergleich zum Status quo Material um 70 % reduziert werden. Auf den REM-Aufnahmen ist außerdem zu erkennen, dass die Kohlenstoffblöcke deutlich kleiner sind im Vergleich zum Status quo. Sie können jedoch trotzdem nicht vollständig umgesetzt werden. Die Ausbildung einer porösen und schaumartigen Kohlenstoffstruktur konnte nur vereinzelt beobachtet werden.

Die Mikrostruktur des hybriden SiC/SiC-Werkstoffs wurde mittels REM im Rückstreuelektronenmodus (Abbildung 47 a) bis d)) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) (e) bis f)) untersucht und besteht aus der Matrix, Poren und beschichteten SiC-Fasern. Die CVI-Faserbeschichtung besteht aus BN (schwarz) und SiC (mittelgrau), welche weitestgehend intakt sind. Nur an einzelnen Stellen kommt es trotzdem zu einem Angriff der Fasern. Die Matrix ist aufgebaut aus SiC, welches durch Polymerinfiltration und Pyrolyse entstanden ist, aus freiem Silizium und rekristallisiertem SiC aus dem LSI-Prozess. Die verschiedenen SiC-Komponenten der Matrix wurden mittels EDX einer Elementanalyse unterzogen. Für jeden Bereich ①, ②, ③ und ④ wurden mindestens fünf einzelne EDX-Stellen (Punkte) analysiert. Die Mittelwerte für die Silizium-, Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die Zusammensetzung des rekristallisierten SiC für die Bereiche ③ und ④ ist vergleichbar, auch wenn die Struktur im Bereich ③ feinkristalliner und porös scheint. Das intakte, aus PIP resultierende, SiC_{PIP} ① hat im Gegensatz zu dem rekristallisierten SiC einen Sauerstoffgehalt von 5 At.-%. Auch die dünne Zwischenschicht ② um die SiC_{PIP} -Matrixblöcke weist noch 4 At.-% Sauerstoff auf. Hier wurde das SiC_{PIP} degradiert. Der Kohlenstoffgehalt in der Zwischenschicht ② ist geringer und der Siliziumgehalt höher als im inneren Kern des SiC_{PIP} ①. Dies spricht für einen Angriff der PIP-Matrix durch die Schmelze.

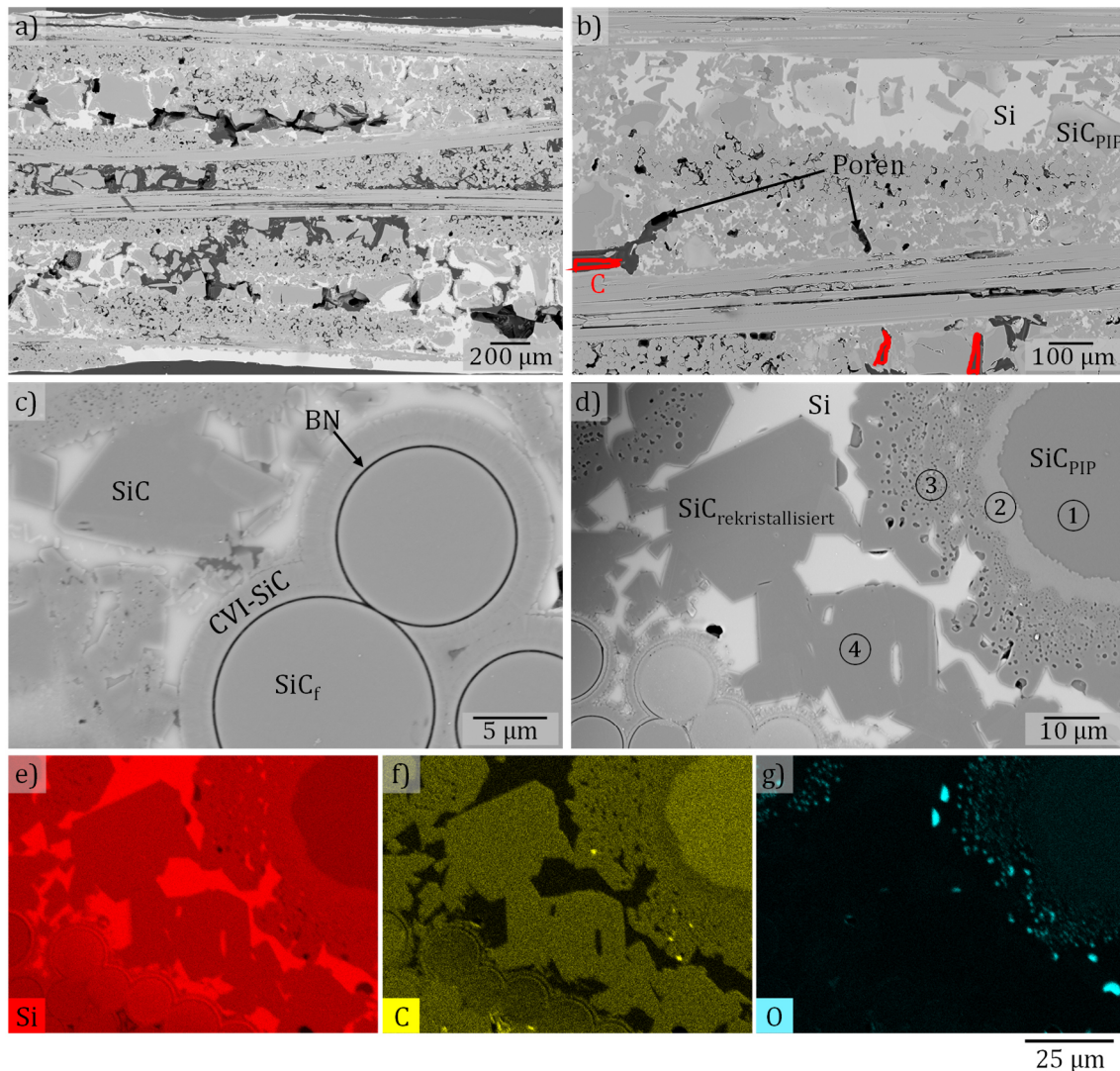


Abbildung 47: Mikrostrukturanalyse des hybriden SiC/SiC-Werkstoffs: a) bis d) zeigen REM-Aufnahmen in unterschiedlicher Vergrößerung im Rückstreuemodus, die Gefügebestandteile sind beschriftet. Elementverteilungsbilder aus der EDX-Analyse von e) Silizium f) Kohlenstoff und g) Sauerstoff. Die elementare Zusammensetzung wurde außerdem in den Bereichen ①, ②, ③ und ④ gemessen und die Mittelwerte in Tabelle 12 zusammengefasst.

Für die mechanische Charakterisierung wurden fünf Vier-Punkt-Biegeproben und vier Zugproben mit den Abmaßen $90 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ geprüft. Drei weitere Biegeproben wurden vor der Prüfung bei 1200 °C für 100 h an Luft ausgelagert und oxidiert. Repräsentative Spannungs-Dehnungskurven sind in Abbildung 48 a) dargestellt. Die Mittelwerte aller getesteten Proben

Tabelle 12: EDX-Analyse der elementaren Zusammensetzung der Matrix aus Abbildung 47 d) an den Stellen ① bis ④.

EDX Stelle	Si /At.-%	C /At.-%	O /At.-%
①	36	59	5
②	46	50	4
③	44	55	0
④	44	56	0

Tabelle 13: Übersicht der mechanischen Kennwerte des hybriden Werkstoffs aus dem Zugversuch und Biegeversuch vor bzw. nach der Oxidation bei 1200 °C für 100 h.

	„As manufactured“	Nach der Oxidation
Biegefestigkeit 4PB/MPa	433 ± 19	250 ± 18
Proportional Limit Stress (4PB) /MPa	186 ± 6	181 ± 7
Biegemodul /GPa	164 ± 8	150 ± 6
Bruchdehnung (4PB) /%	0,60 ± 0,12	0,29 ± 0,08
Zugfestigkeit /MPa	189 ± 10	-
Proportional Limit Stress (Zug) /MPa	105 ± 15	-
E-Modul /GPa	200 ± 28	-
Querkontraktionszahl /-	0,15 ± 0,03	-
Bruchdehnung (Zug) /%	0,18 ± 0,04	-

und ihre Standardabweichung sind im Balkendiagramm in b) aufgetragen und in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Biegefestigkeit ohne Auslagerung betrug 433 MPa. Nach der Oxidation verringerte sich die Biegefestigkeit um 42 % auf 250 MPa. Die Bruchdehnung sank um 51 % von 0,60 auf 0,29 %. Überraschenderweise blieb das Proportional Limit Stress nach der Oxidation annähernd stabil und sank nur leicht von 186 auf 181 MPa. Die Zugfestigkeit lag bei 189 MPa, die Bruchdehnung bei 0,18 %. Beide Werte waren im Vergleich zu den Biegeversuchen deutlich niedriger. Das Verhältnis zwischen Biege- und Zugfestigkeit betrug 2,3. Das aus den Zugversuchen ermittelte Proportional Limit Stress betrug 105 MPa. Die REM-Aufnahmen der Bruchflächen von ausgewählten Proben sind in Abbildung 49 gezeigt. Bei den Biegeproben wurde ein sehr ausgeprägter Faser-Pull-Out nach der mechanischen Prüfung ohne Auslagerung beobachtet. Die Pull-Out-Länge betrug etwa 50-150 µm. Die Pull-Out-Länge der Zugproben war deutlich kürzer. Auch bei den Biegeproben, welche nach der Oxidationsbehandlung geprüft wurden, war der Faser-Pull-Out deutlich geringer.

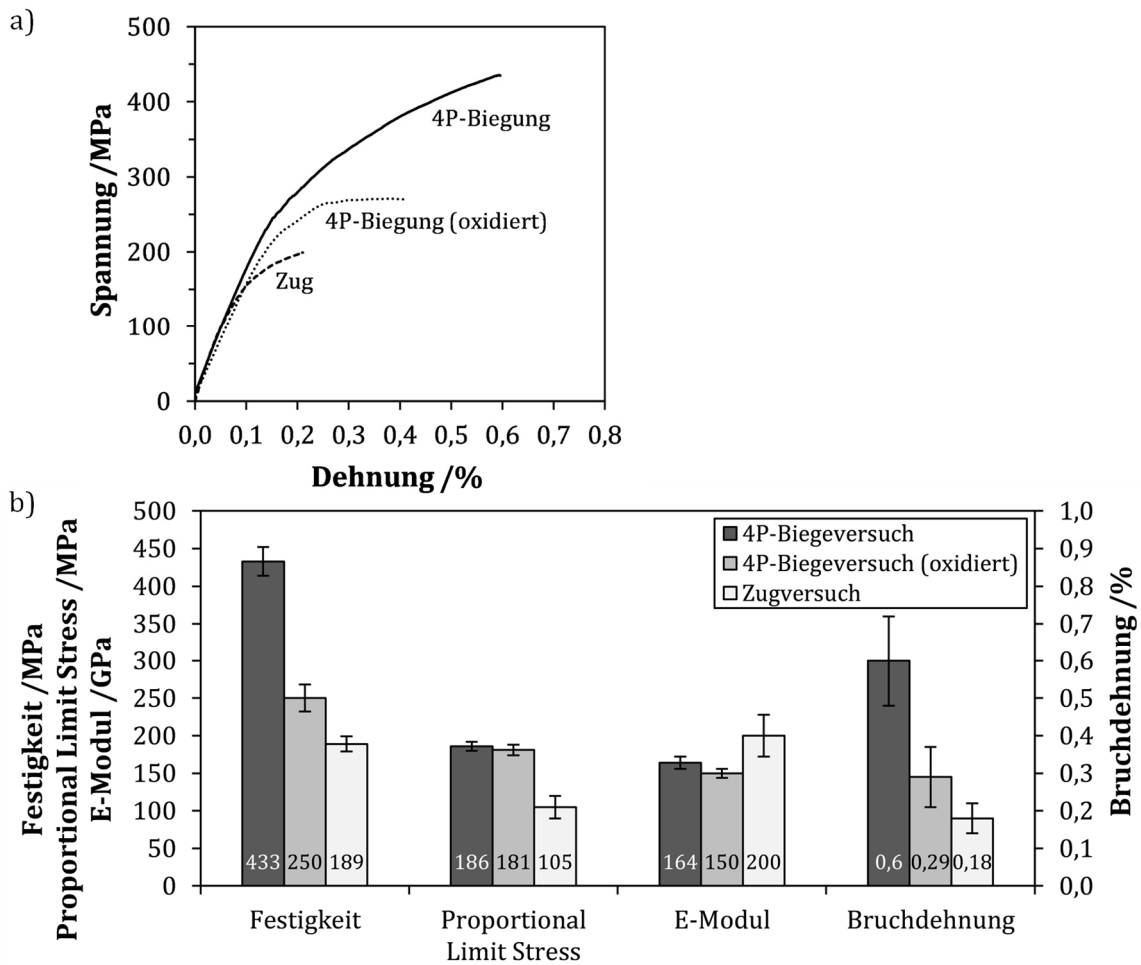


Abbildung 48: a) Ausgewählte, repräsentative Spannungs-Dehnungskurven aus den Zugversuchen und Biegeversuchen (vor und nach der Oxidation bei 1200 °C für 100 h, b) Vergleich der mechanischen Kennwerte des hybriden Werkstoffs (Mittelwerte mit Standardabweichung).

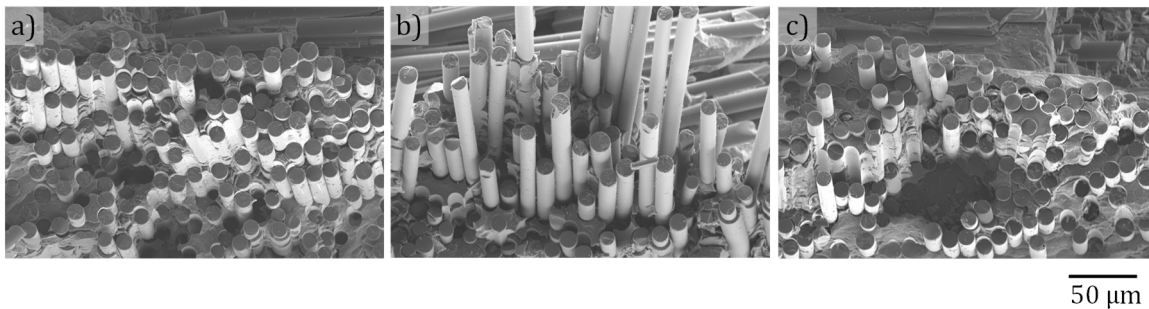


Abbildung 49: REM-Aufnahmen von Bruchflächen einer: a) Zugprobe, b) Biegeprobe und c) Biegeprobe nach einer Auslagerung an Luft bei 1200 °C für 100 h.

6.2.4 Variation des Borgehalts in der Schmelze

Durch den Zusatz von Bor in die Siliziumschmelze wird die Schmelztemperatur herabgesetzt. Dadurch kann die Temperatur während der Flüssigsilizierung im Vergleich zu reinem Silizium um 50 K verringert werden. In der eutektischen Zusammensetzung von Si₉₂B₈ ist der Schmelzpunkt mit 1385 °C am geringsten. Eine niedrige Siliziertemperatur führt zu weniger starkem Angriff der Faserbeschichtung und der SiC-Fasern [37, 162]. Die Zugabe von Bor in Silizium-Legierungen verhindert außerdem die Lösung von h-BN in der Schmelze [160] und kann dadurch zusätzlich helfen, die Faserbeschichtung während der Schmelzinfiltration besser zu erhalten. Allerdings wird durch die geringere Siliziertemperatur gleichzeitig auch die Konvertierung von C zu SiC erschwert und verringert [40]. Dies führt im Status quo Werkstoff mit der eutektischen Legierung Si₉₂B₈ zu einem Restkohlenstoffgehalt von 10,8 %. Jiao et al. [160] haben gezeigt, dass Si-B-Legierungen an der Grenzfläche zu dichtem Graphit abhängig von der Borkonzentration in der Schmelze unterschiedlich dicke SiC-Grenzschichten ausbilden. Mit 5 At.-% Bor ist die Schicht dicker ($\approx 25 \mu\text{m}$) als mit 8 At.-% ($\approx 10 \mu\text{m}$) und mit 12 At.-% Bor ($\approx 5 \mu\text{m}$). Die Reaktivität der Schmelze, und damit einhergehend die Konvertierung zu SiC, nimmt dementsprechend mit steigendem Borgehalt ab. Auch Mainzer kommt nach Versuchen mit MF88-basiertem Kohlenstoff und Tyranno SA3-Fasern zu dem Schluss, dass die Verwendung von Legierungen mit 4-6 At.-% Bor womöglich dabei helfen kann, das richtige Maß zwischen Kohlenstoffkonvertierung und Faserschutz zu erreichen.

In diesem Kapitel soll untersucht werden, welche Auswirkungen die Verwendung einer weniger borhaltigen Legierung (6 At.-%) auf die Kohlenstoffkonvertierung der in dieser Arbeit verwendeten SiC-Preformen hat. Zusätzlich sollen die resultierenden mechanischen Eigenschaften betrachtet werden, um das Potential des Werkstoffs neben der Mikrostruktur auch hinsichtlich seiner Festigkeit beurteilen zu können. Zur besseren Einordnung in die Literatur wird zusätzlich eine Variante mit einer größeren Borkonzentration (10 At.-%) untersucht. Die Status quo Variante mit der Legierung Si₉₂B₈ wird zur direkten Vergleichbarkeit ebenfalls neu hergestellt mit einer Preform aus dem gleichen CVI-Batch. Bei einer Änderung des Borgehalts in der Legierung weg von der eutektischen Zusammensetzung wird der Schmelzpunkt erhöht. Bei der untereutektischen Legierung Si₉₄B₆ bzw. der übereutektischen Legierung Si₉₀B₁₀ entspricht dies laut Phasendiagramm aus Kapitel 3.5.3 einer Schmelztemperatur von ca. 1405 °C. Bei der Verwendung dieser Legierungen erhöht sich die Siliziertemperatur deshalb auf 1420 °C. Die Standard-Legierung mit Si₉₂B₈ wurde weiterhin bei 1400 °C siliziert, um ihr volles Potential auszunutzen.

Für die Untersuchungen in diesem Kapitel wurden kleinere Preformen mit den Abmaßen 200x200x2,2 mm³ verwendet. Im Vergleich zum Status quo Material aus Kapitel 5 oder dem hybriden Werkstoff aus Kapitel 6.2.3 wurden die Preformen mit einer dickeren CVI-Faserbeschichtung versehen. Die Beschichtungszeit der BN-Schicht wurde um 30 % verlängert, die der SiC-Schicht, welche innerhalb des Graphitwerkzeugs aufgebracht wurde, wurde um 10 %

verlängert. Ziel war es, die Faserbeschichtung insgesamt zu erhöhen, um leichte Inhomogenitäten zwischen den Platten noch besser ausgleichen zu können. Im Mittel beträgt die SiC-Schicht der neuen Charge 2102 ± 559 nm und die BN-Schicht 144 ± 57 nm. Alle drei Preformen #3, #4, #5 wurden mittels RTM-Verfahren mit dem Phenolharz MF88 infiltriert und bei 1450 °C pyrolysiert. Preform #3 wurde mit der Legierung Si90B10 und Preform #4 mit Si94B6 siliziert. Die Siliziertemperatur betrug jeweils 1420 °C. Preform #5 wurde analog zum Status quo Material mit Si92B8 bei 1400 °C siliziert. Alle drei Varianten zeigten eine Porosität von unter 2 %. Die Dichte der Si94B6 Variante ist mit $2,65$ g/cm³ leicht höher als bei den anderen Varianten (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Dichte und offene Porosität der hergestellten Platten nach Archimedes. Vergleich zwischen den unterschiedlichen Borkonzentrationen in der Schmelze.

	Si94B6 (MF88)	Si92B8 (MF88)	Si90B10 (MF88)
Dichte /g/cm ³	$2,65 \pm 0,02$	$2,55 \pm 0,04$	$2,54 \pm 0,05$
Offene Porosität /%	$1,3 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,6$	$1,7 \pm 1,1$

Tabelle 15: Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit unterschiedlich hohem Boranteil in der Schmelze. Zusätzlich wurden rechnerisch ermittelte Phasenanteile ergänzt.

	Flächenanteil	Si94B6 (MF88)	Si92B8 (MF88)	Si90B10 (MF88)
*	Kohlenstoff /%	$8,1 \pm 1,8$	$13,1 \pm 3,0$	$9,9 \pm 1,4$
*	Siliziumkarbid (Gesamt) /%	$59,1 \pm 5,7$	$48,2 \pm 4,1$	$55,2 \pm 7,7$
*	Silizium (Mischkristall) /%	$31,1 \pm 4,4$	$36,2 \pm 3,8$	$32,1 \pm 8,1$
*	Siliziumborid /%	$1,8 \pm 0,7$	$2,5 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,6$
**	Siliziumkarbid (Fasern) /%	27	27	27
**	Bornitrid (CVI) /%	1,2	1,2	1,2
**	Siliziumkarbid (CVI) /%	20,7	20,7	20,7
***	Siliziumkarbid (Matrix) /%	11,4	0,5	7,5
**	Gesamt-Matrixvolumen /%	51,1	51,1	51,1
**	Kohlenstoffkonvertierung /-	0,841	0,744	0,806

* Anteile bestimmt anhand von REM-Aufnahmen mittels Grauwertanalyse

** Theoretisch berechnete Werte anhand Gleichungen aus Kapitel 4.1.1

*** Berechnet aus Siliziumkarbid-Gesamtanteil abzüglich der SiC-Fasern und CVI-SiC-Faserbeschichtung

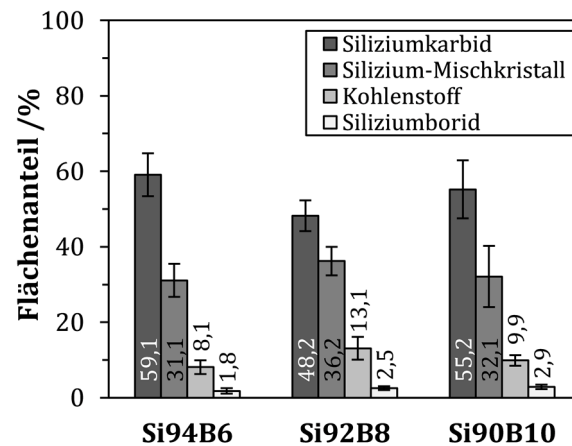


Abbildung 50: Graphische Darstellung der Flächenanteile von Siliziumkarbid, Silizium-Mischkristall, Kohlenstoff und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit unterschiedlich hohem Boranteil in der Schmelze.

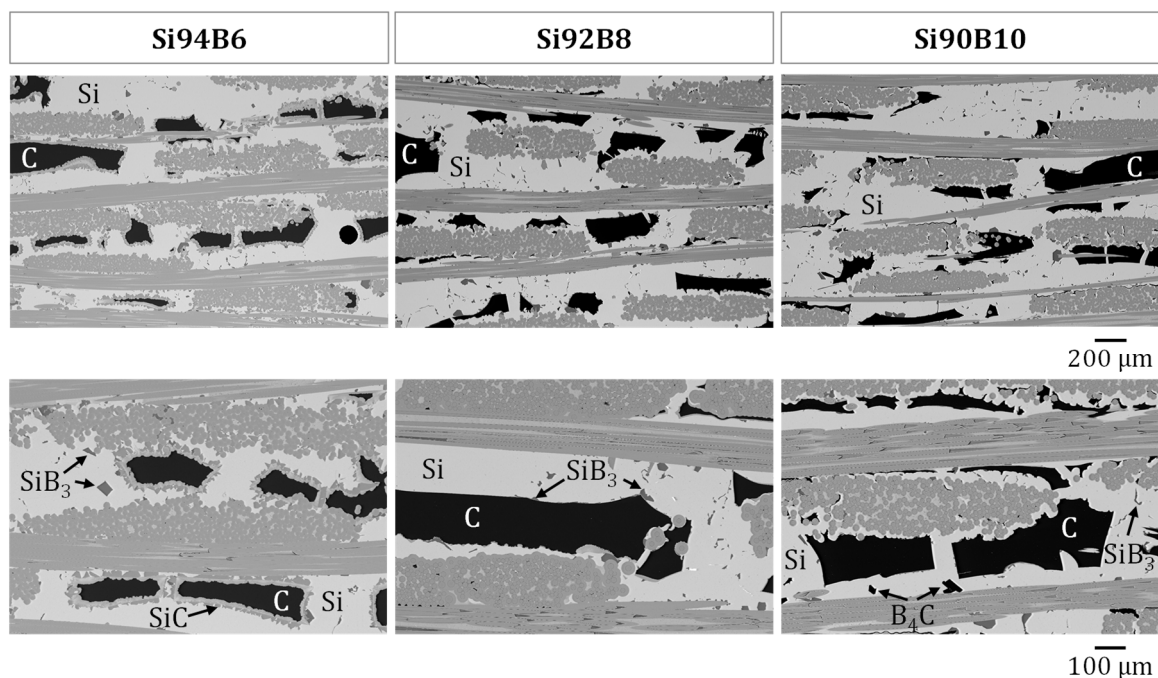


Abbildung 51: REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) von SiC/SiC-Werkstoffen mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Silizium-Bor-Schmelze.

Die Phasenanteile der verschiedenen SiC/SiC-Varianten wurden mittels Grauwertanalyse an 10-15 REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus bei einer Vergrößerung von 125 durchgeführt. Die Querschliffe wurden dabei an drei Stellen in jeder Platte angefertigt: oben,

mittig und unten. Die Phasenanteile wurden in Tabelle 15 zusammengefasst und in Abbildung 50 graphisch in einem Balkendiagramm dargestellt. Außerdem wurden zusätzliche Phasenanteile theoretisch berechnet (analog zu Kapitel 5.1, nach den Gleichungen aus Abschnitt 4.1.1). Ausgewählte REM-Aufnahmen der SiC/SiC-Varianten bei verschiedenen Vergrößerungen sind in Abbildung 51 gegenübergestellt. An der Grenzfläche zwischen Kohlenstoff-Block (schwarz) und Rest-Silizium (hellgrau) bildet sich in der Si94B6-Variante eine $21 \pm 5 \mu\text{m}$ dicke Reaktionsschicht aus SiC-Kristallen aus. Direkt an der Grenzschicht bilden sich zunächst kleinere Kristalle, gefolgt von einer weiteren Schicht aus größeren Kristallen. Der Kohlenstoffanteil in dieser SiC/SiC-Variante konnte leicht verringert werden auf 8,1 %, der Gesamt-SiC-Anteil in diesem Werkstoff erhöhte sich dabei leicht auf 59,1 %. Die Konvertierungsrate beträgt 0,841 (Gleichungen siehe Abschnitt 4.1.1 (10) und (11); vergleiche auch Kapitel 5.1). In der Si92B8-Variante konnte nur stellenweise eine sehr dünne SiC-Schicht aus kleinen SiC-Kristallen beobachtet werden, die Konvertierungsrate ist dementsprechend geringer und liegt bei nur 0,744. In der Si90B10-Variante ist keine Schichtbildung erkennbar. Der Kohlenstoffanteil in der Si90B10-Variante verringerte sich im Vergleich zur eutektischen Legierung leicht von 13,1 % auf 9,9 %, was jedoch innerhalb der Streuung liegt. Dabei stieg der SiC-Anteil leicht von 48,2 % auf 55,2 %. Die Konvertierungsrate ist höher als bei der eutektischen Legierung und liegt bei 0,806. In der Variante Si90B10 scheint der Anteil an B_4C höher zu sein als in den anderen Legierungen. Dies kann allerdings nicht anhand der Grauwertanalyse bestätigt werden, da Kohlenstoff und B_4C gleich dunkel sind und anhand der Grauwerte nicht getrennt werden können. Durch ihre charakteristische Form können die B_4C -Kristalle allerdings gut vom Kohlenstoff unterschieden werden. Auch der Anteil an SiB_3 ist in dieser Variante am höchsten. Alle drei SiC/SiC-Varianten wurden röntgenographisch untersucht, die Diffraktogramme sind in Abbildung 52 dargestellt. Zwischen den Werkstoffen mit den unterschiedlichen Silizium-

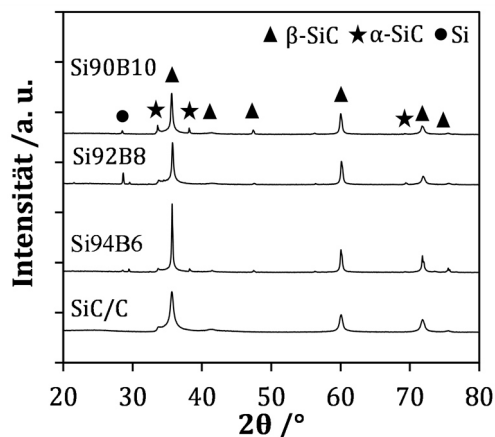


Abbildung 52: Röntgendiffraktogramme nach der Pyrolyse (SiC/C) und nach der Silizierung mit den verschiedenen Silizium-Bor-Legierungen.

Bor-Legierungen treten keine wesentlichen Unterschiede auf. B_4C konnte nicht nachgewiesen werden, weil dessen Reflexe vom großen SiC-Reflex bei $38,2^\circ$ überlagert werden und weil der Anteil nur sehr gering ist. Letzteres gilt auch für SiB_3 .

Für die Bestimmung der mechanischen Kennwerte wurden Vierpunkt-Biegeversuche und Zugversuche an jeweils fünf Proben durchgeführt. Die Zugproben hatten eine Taillierung und eine Länge von 120 mm. Die Biegeproben waren $75 \times 10 \times 2,2 \text{ mm}^3$. Die Mittelwerte der Kennwerte sind in Abbildung 53 in einem Balkendiagramm vergleichend für alle drei SiC/SiC-Varianten aufgetragen und in Tabelle 16 zusammengefasst. Der Standard-Werkstoff (Si92B8) er-

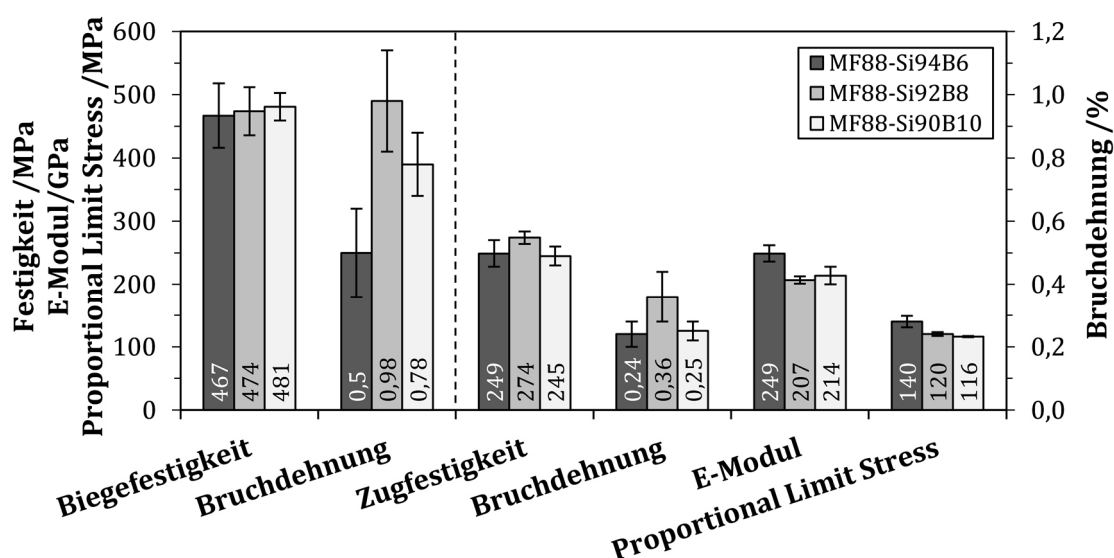


Abbildung 53: Mechanische Kennwerte der drei hergestellten SiC/SiC-Werkstoff-Varianten.

Tabelle 16: Tabellarische Übersicht der mechanischen Kennwerte der drei hergestellten SiC/SiC-Werkstoff-Varianten.

	Si94B6 (MF88)	Si92B8 (MF88)	Si90B10 (MF88)
Zugfestigkeit /MPa	249 ± 21	274 ± 10	245 ± 15
Proportional Limit Stress /MPa	140 ± 9	120 ± 3	116 ± 1
E-Modul /GPa	249 ± 13	207 ± 6	214 ± 14
Querkontraktionszahl /-	$0,22 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,01$
Bruchdehnung /%	$0,24 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,08$	$0,25 \pm 0,03$
Biegefestigkeit (4PB) /MPa	467 ± 51	474 ± 38	481 ± 22
Bruchdehnung (4PB) /%	$0,50 \pm 0,14$	$0,98 \pm 0,16$	$0,78 \pm 0,10$

reichte die höchste Zugfestigkeit (268 MPa) und die höchsten Bruchdehnungen im Zug- und Biegeversuch (0,43 % und 0,98 %). Die Bruchdehnungen konnten im Vergleich zum Status quo SiC/SiC verdoppelt werden. Die Biegefestigkeiten lagen für alle drei Varianten mit Einbeziehung der Standardabweichung auf dem gleichen Niveau bei ca. 475 MPa. Die Variation der Borkonzentration in der Schmelze hatte hierauf keine Auswirkung. Die Zugfestigkeit lag bei den Varianten mit der höheren Siliziertemperatur mit ca. 240 MPa etwas unterhalb der Standard-Legierung. Die Bruchdehnungen verringerten sich dabei im Vergleich zur Standard-Legierung deutlich, im Zugversuch wurden diese sogar halbiert. Der E-Modul, das Proportional Limit Stress und die Dichte waren für die Si94B6-Legierung etwas höher als bei den anderen Varianten. Dies kann auf den erhöhten SiC-Anteil und verringerten Kohlenstoff-Anteil in dieser Variante zurückgeführt werden.

Im Vergleich zur Standard-Legierung zeigt nur die Legierung mit 6 At.-% ein geringes Potential die Konvertierung des Kohlenstoffs zu verbessern und den SiC-Anteil zu erhöhen. Eine wesentliche Verbesserung der Matrix-Zusammensetzung ist jedoch nicht möglich. Außerdem geht dies mit erheblichen Einbußen vor allem bei der Bruchdehnung im Biege- und Zugversuch einher. Aus diesem Grund ist es nicht empfehlenswert die Borkonzentration zu verändern. Dafür müsste die Dicke der SiC-Faserbeschichtung wesentlich erhöht werden, um weiterhin einen sehr guten Faserschutz zu gewährleisten. In dieser Arbeit wird weiterhin die eutektische Legierung mit 8 At.-% Bor und eine Siliziertemperatur von 1400 °C verwendet.

6.2.5 Neue Phenolharz-Zusammensetzung

Ziel dieses Kapitels ist es, durch eine Veränderung der Phenolharz-Zusammensetzung die Struktur des Matrix-Kohlenstoffs nach der Pyrolyse zu verändern. Dabei soll im besten Fall über die gesamte Matrix hinweg ein poröser, schaumartiger Kohlenstoff entstehen, welcher zu SiC konvertiert werden kann. Mit dem bisher verwendeten Phenolharz MF88 gelingt dies ausschließlich innerhalb der Faserbündel, dort entsteht eine homogene SiSiC-Matrix. Dies wurde bereits von Mainzer [40] nachgewiesen und konnte auch in dieser Arbeit u.a. in Kapitel 5 gezeigt werden. Zur Änderung der Kohlenstoffstruktur wurden verschiedene Ansätze verfolgt, welche aus der Literaturrecherche in Kapitel 3.6.1.2 abgeleitet wurden. Zunächst wurden unterschiedlich zusammengesetzte Phenolharze verwendet. Es wurden neben der Standard-Variante MF88 zwei weitere kommerziell erhältliche Phenolharze verwendet: MF88G und MF95 (Hexion GmbH, Deutschland). Die verwendeten Phenolharze bestehen hauptsächlich aus Novolak und dem Lösungsmittel Furfurylalkohol. Bei MF95 ist der Anteil an Furfurylalkohol im Vergleich zu MF88 reduziert und mit dem inerten Lösungsmittel Ethanol ersetzt. Bei MF88G ist Furfurylalkohol mit dem inerten Lösungsmittel Ethylenglykol ersetzt. Ethylenglykol nimmt nicht an der Aushärtereaktion teil und ist in der Literatur dafür bekannt, Poren im Kohlenstoff zu forcieren und deren Struktur zu beeinflussen [81, 182-185]. Tabelle 17 gibt eine Übersicht über die Lösungsmittelanteile der verschiedenen Harze.

Tabelle 17: Prozentuale Anteile der Lösungsmittel in den Novolak-basierten Phenolharzen MF88, MF88G und MF95.

Harzsystem	Furfurylalkohol	Ethanol	Ethylenglykol	Wasser
MF88	≈50 %	-	-	0,4 %
MF95	≈25 %	≈10 %	-	3 %
MF88G	-	-	≈28 %	k. A.

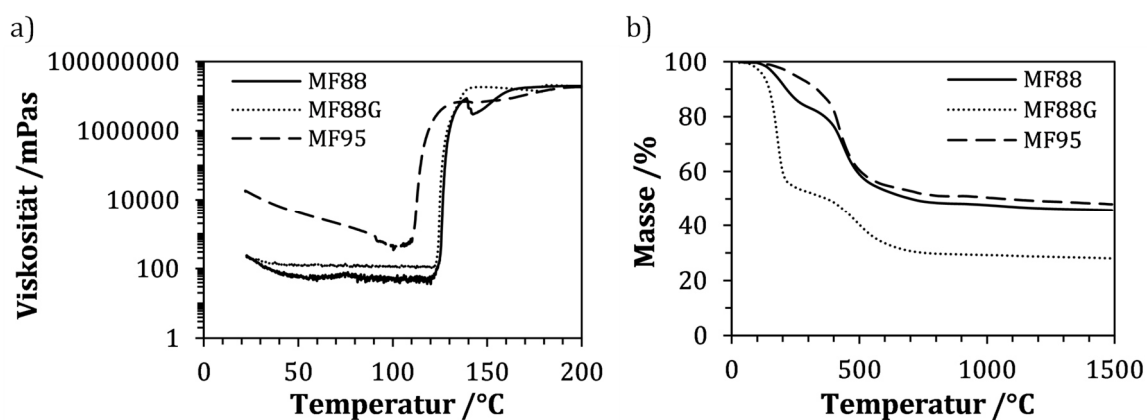


Abbildung 54: a) Temperaturabhängige Viskosität der drei Phenolharze MF88, MF88G und MF95. Die Messungen wurden mit einem Rheometer in Platte-Platte-Geometrie durchgeführt. b) TGA-Kurven der drei Phenolharze MF88, MF88G und MF95. Für die Messung wurden Harzproben nach der Aushärtung im RTM verwendet.

Neben den unterschiedlichen Phenolharzen wurde zusätzlich der Anteil an Hexamethylentetramin (kurz Hexa) in den Phenolharzen erhöht. Hexa dient eigentlich als Härter [135], soll hier aber gleichzeitig als chemischer Schaumbildner wirken [150, 187]. Während der Vernetzung der Phenolharze im RTM-Gesenk unter Druck findet eine Polykondensationsreaktion statt. Dabei wird Wasser abgespalten, welches bei 15-20 bar Druck in flüssiger Form vorliegt und in der ausgehärteten Polymermatrix verbleibt. Bei der Reaktion von Novolaken mit Hexa entsteht außerdem Ammoniakgas (NH_3), was zusätzlich in die vernetzte Struktur eingeschlossen werden kann [31]. Während der Pyrolyse entsteht aus der Polymermatrix Kohlenstoff. Dabei entweichen in die Matrix eingebaute organische Bestandteile (u.a. Wasser und NH_3) und hinterlassen Poren im Kohlenstoff. Mit steigendem Hexa-Anteil können mehr Stickstoffatome [150] in die ausgehärtete Harzstruktur eingebaut werden. Der Anteil an eingelagertem Wasser steigt ebenfalls. Dadurch soll die Porosität im Kohlenstoff erhöht werden.

Alle drei Phenolharze wurden hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften charakterisiert (siehe Abbildung 54 a)). Das Rheometer (Typ MCR 302, Anton Paar GmbH, Österreich) wurde

mit einem Messsystem Platte/Platte verwendet. Beide MF88-Varianten zeigen vergleichbare und konstante Viskositäten von 50-100 mPas bei RT bis zur Aushärtung. Die Aushärtung beginnt bei ≈ 125 °C. Die Viskosität des Harzes MF95 sinkt mit steigender Temperatur. Bei RT ist die Viskosität sehr hoch (18.500 mPas) und sinkt kurz vor der Aushärtung bei 110 °C bis auf 400 mPas ab. Alle Harze können bei 80 °C infiltriert und bei 150°C im RTM-Prozess ausgehärtet werden. Die Zugabe von 5 oder 10 Gew.-% Hexa hatte keinen merklichen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften, sodass die Infiltrations- und Aushärtebedingungen im RTM-Prozess hierfür nicht angepasst werden mussten.

Der Massenverlust der drei Ausgangsharze nach der Aushärtung im RTM wurde anhand von Thermogravimetrie-Messungen untersucht (siehe Abbildung 54 b)). Im Temperaturbereich bis 250 °C zeigen die Harze MF88 und MF95 nur einen geringen Massenverlust von ≈ 15 % bzw. ≈ 5 %. Aus diesem Grund muss hier keine Temperung vor der Pyrolyse stattfinden. Bei MF88G ist der Massenverlust deutlich höher und liegt im Bereich von ≈ 45 %, weshalb bei diesem Harz vor der Pyrolyse eine Temperung bei 240 °C für 8 h durchgeführt wird. Um den Massenverlust der Harze unter realen Aushärte-, Temper- und Pyrolysebedingungen zu untersuchen, wurden flüssige Harzproben in Probengläser abgefüllt und unter Druck im RTM ausgehärtet. Dabei wurde der gleiche Infiltrations- und Aushärtezyklus gewählt wie bei der Plattenherstellung. Vor und nach der Aushärtung wurde das Gewicht des Harzes bestimmt. Nach der Aushärtung wurden die Proben getempert und anschließend pyrolysiert. Nach der Temperung und der Pyrolyse wurden jeweils erneut die Massen bestimmt und mittels Helium-Pyknometrie die Dichte gemessen. Die Massenausbeute nach jedem Schritt und die Dichte wurden in Tabelle 18 zusammengefasst. Während der Aushärtung im RTM verliert MF88 bereits 5,4 % an Masse und MF95 sogar 7,6 %, wohingegen MF88G fast keinen Massenverlust zeigt. Furfurylalkohol nimmt an der Reaktion teil und Rückstände werden abgespalten. Daraus resultiert der Massenverlust bei MF88 und MF95 während der Aushärtung. Ethylenglykol nimmt nicht an der Aushärtereaktion teil und verbleibt vollständig im System. Bei MF88G tritt der größte Massenverlust deshalb nach der Temperung auf. Nach der Pyrolyse sind die Massenausbeuten von MF88 und MF95 vergleichbar hoch. Die Massenausbeute von MF88G ist fast halb so groß.

Tabelle 18: Massenausbeute der drei Phenolharze MF88, MF88G und MF95 nach der Aushärtung im RTM, nach der Temperung bei 240 °C und nach der Pyrolyse bei 1450 °C. Die Massenausbeute bezieht sich jeweils auf das flüssige Harz.

		MF88	MF88G	MF95
Massenausbeute	nach RTM-Aushärtung /%	94,6	100	92,4
	nach Temperung /%	69,8	42,1	77,2
	nach Pyrolyse /%	37,9	21,7	41,0
Dichte	nach Pyrolyse /g/cm ³	1,56	1,84	1,51

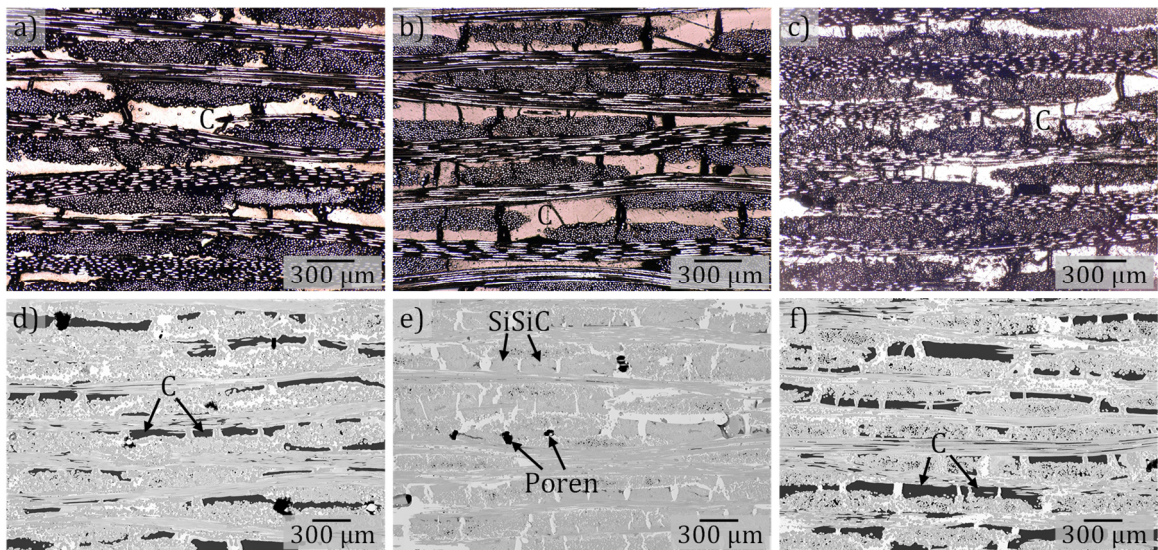


Abbildung 55: Lichtmikroskopische Aufnahmen im SiC/C-Zustand nach der Pyrolyse mit verschiedenen Phenolharzen: a) MF88, b) MF88G und c) MF95. REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) nach der anschließenden Silizierung: d) MF88, e) MF88G und f) MF95.

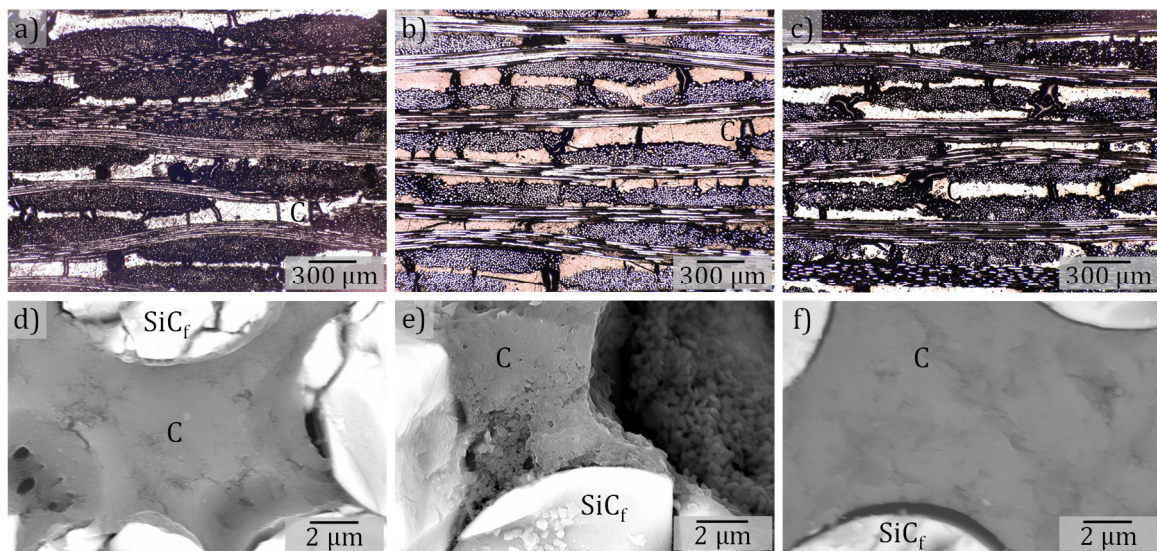


Abbildung 56: SiC/C-Zustand nach einer Zugabe von 5 Gew.-% Hexa als Schaumbildner. Lichtmikroskopische Aufnahmen: a) MF88, b) MF88G und c) MF95. REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus: d) MF88, e) MF88G und f) MF95.

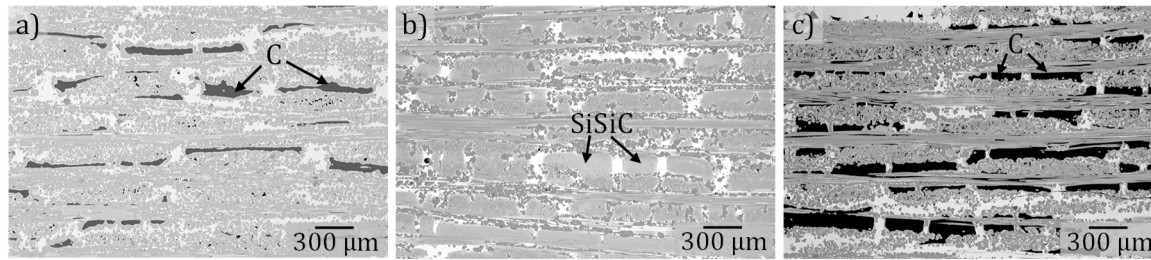


Abbildung 57: Silizierter Zustand nach einer Zugabe von 5 Gew.-% Hexa zu den Phenolharzen als Schaumbildner. REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus: g) MF88, h) MF88G und i) MF95.

Für erste Vorversuche mit den drei Ausgangsharzen und jeweils einer Hexa-Zugabe von 5 und 10 Gew.-% wurden aus Kostengründen zunächst SiC-Gewebe ohne CVI-Faserbeschichtung verwendet. Diese wurden mittels RTM-Verfahren mit der entsprechenden Phenolharz-Zusammensetzung infiltriert. Alle Proben wurden pyrolysiert und anschließend mit einer Si92B8-Legierung siliziert. Querschliffe wurden im Lichtmikroskop und REM untersucht.

Die Phenolharz-Variante MF88G mit dem neuartigen Lösungsmittel zeigte als einzige Variante eine vollständige Konvertierung des Matrix-Kohlenstoffs zu SiSiC, sowohl mit als auch ohne Hexa-Zugabe. Bei allen anderen Varianten konnte keine verbesserte Konvertierung des Kohlenstoffs festgestellt werden. Weder der Zusatz von Ethanol im Phenolharz MF95 (Abbildung 55) noch die Erhöhung des Hexa-Anteils um 5 Gew.-% in den Phenolharzen MF88 und MF95 (Abbildung 56 und Abbildung 57) konnten einen sichtbaren Effekt auf die Kohlenstoff-Konvertierung erwirken. Die Zugabe von 10 Gew.-% Hexa lieferte vergleichbare Ergebnisse die hier nicht gezeigt sind, weil weder im SiC/C-Zustand noch nach der Silizierung Unterschiede in der Mikrostruktur ausgemacht werden konnten.

Das vielversprechende Harzsystem MF88G wurde daraufhin an einer CVI-beschichteten Preform getestet. Die Preform stammte aus demselben Beschichtungs-Batch wie die in Kapitel 6.2.4 verwendeten Preformen. Dadurch konnte die neue Harzvariante direkt mit der Standard-Variante MF88 verglichen werden. Die Herstellung mit dem Harz MF88G erfolgte analog zu der Herstellung der Platten in Kapitel 6.2.4. Hierfür wurde die Standard-Legierung Si92B8 bei einer Siliziertemperatur von 1400 °C verwendet. Es wurde lediglich zwischen RTM-Aushärtung und Pyrolyse eine Temperung an Luft bei 240 °C für 8 h hinzugefügt, aufgrund des großen Massenverlusts in diesem Temperaturbereich. Vor der Temperung war das Harz noch feucht, erst nach der Temperung war es trocken und vollständig ausgehärtet. Die Porosität der hergestellten Platte war mit 2,3 % nur leicht höher als in der MF88-Variante, die Dichte konnte von 2,55 auf 2,76 g/cm³ erhöht werden (Tabelle 19). In Abbildung 58 sind REM-Aufnahmen der Schliffproben beider Varianten mit MF88 und MF88G vergleichend dargestellt. In der Mikrostruktur der Variante mit MF88G bestätigen sich die Ergebnisse aus den Vorversuchen. Der Kohlenstoff wird vollständig zu SiSiC konvertiert, sowohl innerhalb der Faserbündel

als auch dazwischen. Über den gesamten Querschliff hinweg wurde kein Restkohlenstoff gefunden. Die Konvertierungsrate beträgt somit nahezu 1. Der SiC-Anteil im gesamten Werkstoff steigt von 48,2 auf 81,4 %. Der freie Siliziumanteil sinkt dabei von 36,2 auf 14,7 %. Der Anteil an Siliziumborid steigt leicht an von 2,5 auf 3,4 %. Durch eine Berechnung des Faservolumenanteils und des Gehalts an CVI-SiC-Faserbeschichtung lässt sich der Anteil an SiSiC bestimmen, welcher aus der Konvertierung im LSI-Verfahren resultiert. Während dieser Anteil bei der Standard-Variante MF88 sehr gering ist, steigt er bei der MF88G-Variante auf 33,7 %. Die Werte wurden in Abbildung 59 vergleichend aufgetragen und in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 19: Dichte und offene Porosität der hergestellten Platten nach Archimedes. Vergleich zwischen Standard-Phenolharz MF88 mit dem neuen MF88G.

	MF88 (Si92B8)	MF88G (Si92B8)
Dichte /g/cm ³	2,55 ± 0,04	2,76 ± 0,05
Offene Porosität /%	1,9 ± 0,6	2,3 ± 1,2

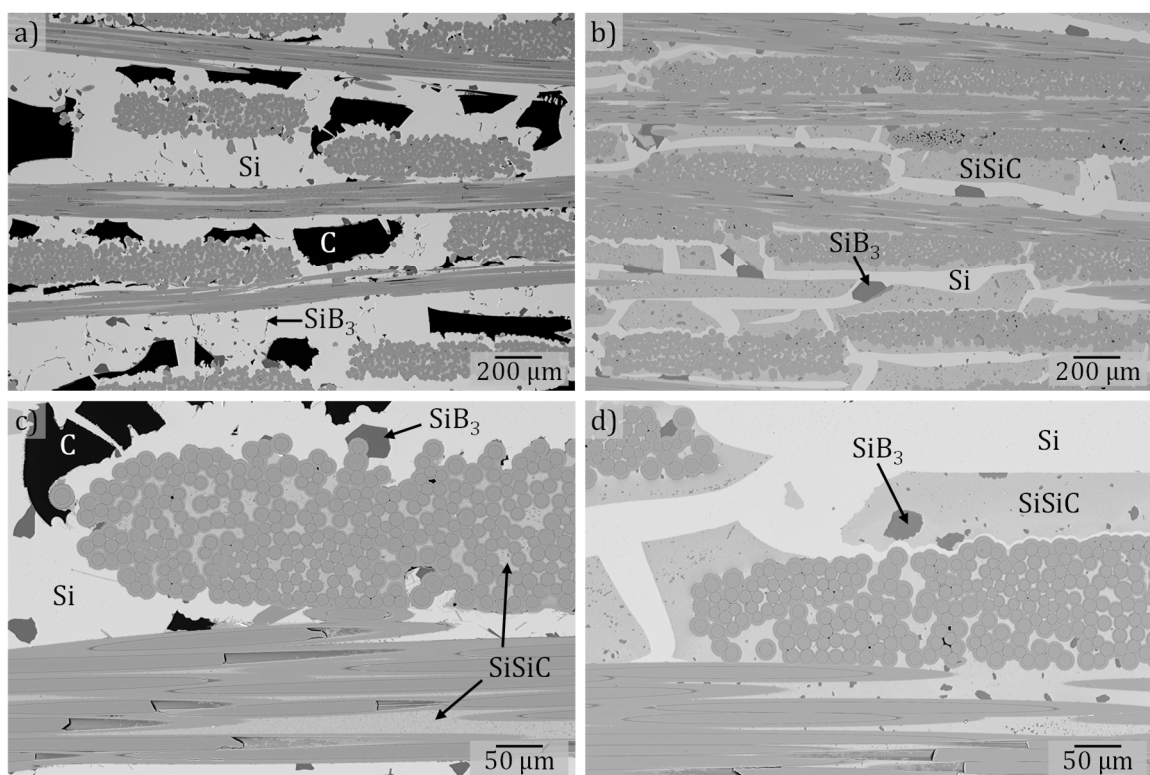


Abbildung 58: REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) von SiC/SiC-Werkstoffen mit einer CVI-Faserbeschichtung mit den Phenolharzen: a) und c) MF88 (Standard-Variante, sowie b) und d) MF88G (mit neuer Zusammensetzung).

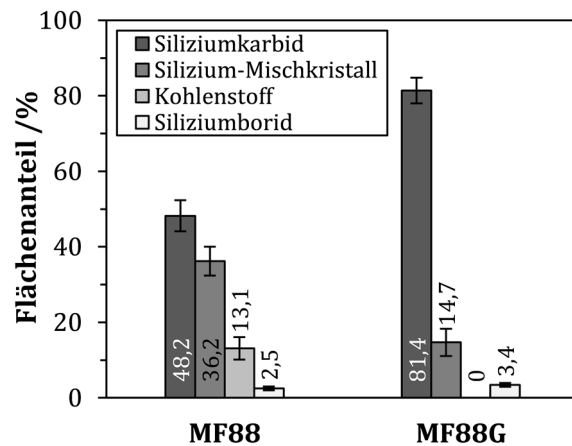


Abbildung 59: Graphische Darstellung der Flächenanteile von Siliziumkarbid, Silizium-Mischkristall, Kohlenstoff und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit dem Standard-Phenolharz MF88 und der neuen Zusammensetzung MF88G.

Tabelle 20: Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit dem Standard-Phenolharz MF88 und der neuen Zusammensetzung MF88G. Zusätzlich wurden rechnerisch ermittelte Phasenanteile ergänzt.

Flächenanteil	MF88 (Si92B8)	MF88G (Si92B8)
* Kohlenstoff /%	13,1 ± 3,0	0
* Siliziumkarbid (Gesamt) /%	48,2 ± 4,1	81,4 ± 3,4
* Silizium (Mischkristall) /%	36,2 ± 3,8	14,7 ± 3,6
* Siliziumborid /%	2,5 ± 0,5	3,4 ± 0,5
** Siliziumkarbid (Fasern) /%	27	27
** Bornitrid (CVI) /%	1,2	1,2
** Siliziumkarbid (CVI) /%	20,7	20,7
*** Siliziumkarbid (Matrix) /%	0,5	33,7
** Gesamt-Matrixvolumen /%	51,1	51,1
** Kohlenstoffkonvertierung /-	0,744	1

* bestimmt anhand von REM-Aufnahmen mittels Grauwertanalyse

** Theoretisch berechnete Werte anhand Gleichungen aus Kapitel 4.1.1

*** Berechnet aus Siliziumkarbid-Gesamtanteil abzüglich der SiC-Fasern und CVI-SiC-Faserbeschichtung

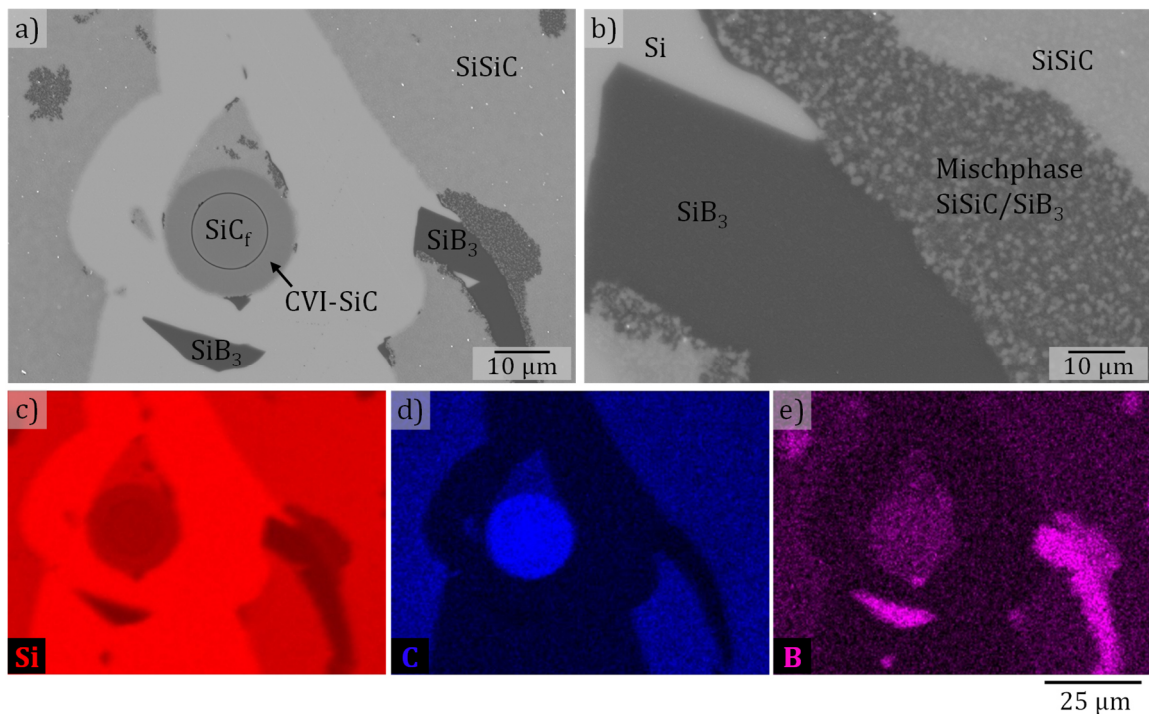


Abbildung 60: Detaillierte REM-Aufnahmen der SiC/SiC-Variante mit neuer Phenolharz-Zusammensetzung MF88G: a) und b) im Rückstreuelektronenmodus, sowie c), d) und e) Elementverteilungsbilder aus der EDX-Analyse.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 60 a) und b) zeigen, dass aus den ehemaligen Kohlenstoffblöcken kein reines SiC sondern eine siliziumhaltige SiSiC-Matrix entsteht. Die Auflösung im REM reicht dafür fast nicht aus, aber es sind hellere und dunklere Bereiche im SiSiC erkennbar. Des Weiteren treten dunkelgraue Bereiche in der Restschmelze aber auch in den SiSiC-Bereichen auf. In der Restschmelze haben die dunkelgrauen SiB₃-Phasen die typische Kristallstruktur mit den geraden, klar definierten Kanten. Innerhalb der SiSiC-Bereiche ist die dunkelgraue Phase durchzogen von einer hellgrauen Phase, vermutlich SiC oder SiSiC. Es liegt eine Mischphase aus SiSiC und SiB₃ vor. Anhand von EDX-Messungen konnte die dunkelgraue Phase eindeutig als borhaltig identifiziert werden, sowohl der Teil in der Restschmelze als auch die Mischphase. Vergleiche dazu die Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff d) und Bor e). In Abbildung 61 ist die Struktur des Kohlenstoffs innerhalb der Faserbündel (a) und b)), sowie die Struktur der großen Kohlenstoffblöcke zwischen den Faserbündeln in verschiedenen Vergrößerungen gezeigt (c) bis h)). Für die Aufnahmen a) bis d) wurde der SE2 Detektor verwendet mit einer Spannung von 2 bis 10 kV. Für die Aufnahmen e) bis h) wurde der In-Lens-Detektor mit einer Spannung von 2 kV verwendet. Die Aufnahmen auf der linken Seite zeigen MF88 (a), c), e) und g)) und auf der rechten Seite MF88G (b), d), f) und h)). Innerhalb der

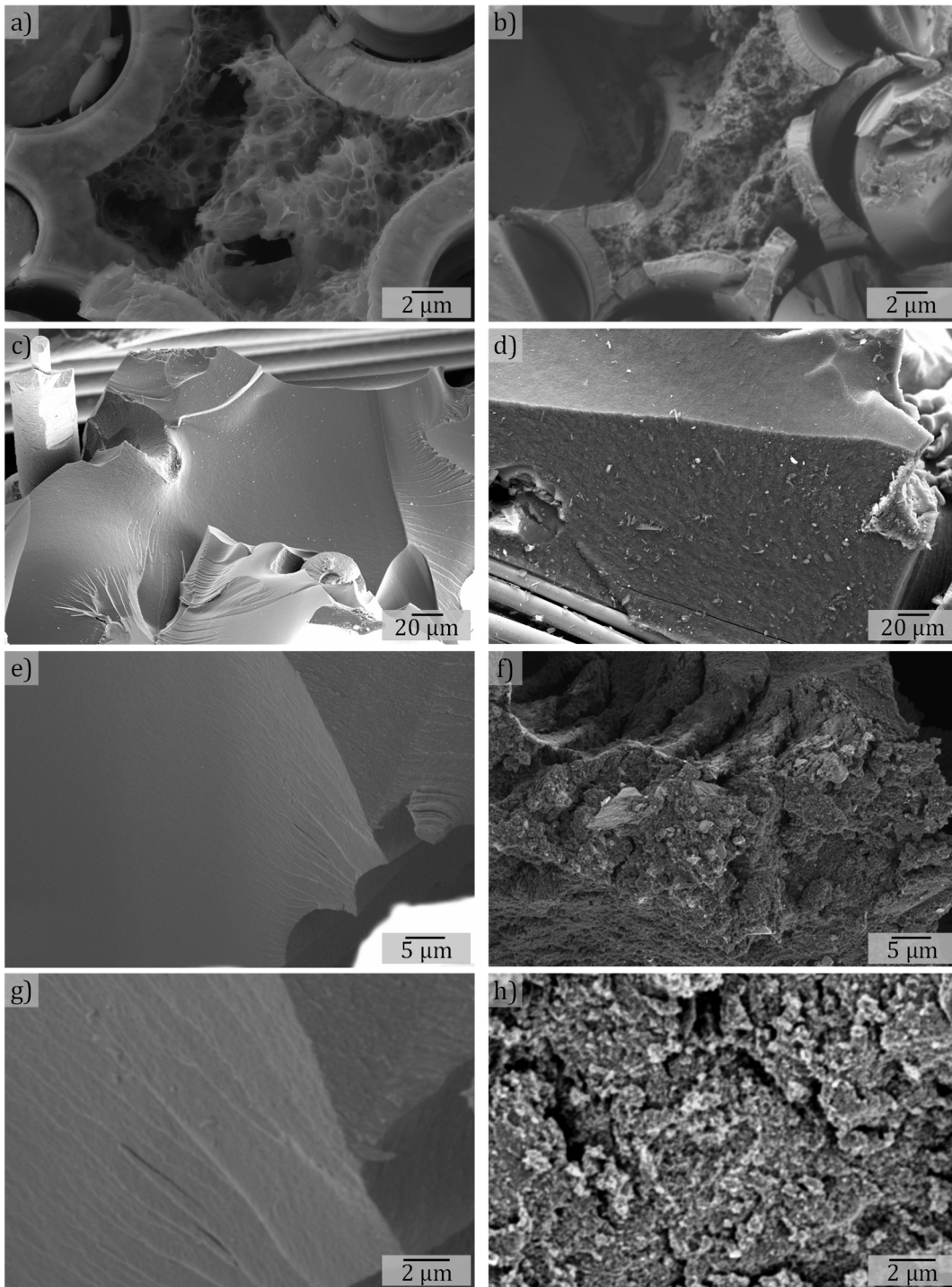


Abbildung 61: REM-Aufnahmen der Kohlenstoffstruktur im SiC/C Zustand nach der Pyrolyse: a), c), e) und g) MF88, sowie b), d), f) und h) MF88G. a) und b) Aufnahmen der Kohlenstoffstruktur innerhalb der Faserbündel, c) bis h) Struktur der Kohlenstoffblöcke zwischen den Faserbündeln und Gewebelagen.

Tabelle 21: Dichte und offene Porosität der Platten im SiC-faserverstärkten Kunststoff-Zustand (SiCFK) nach der Aushärtung bzw. Temperung und im SiC-faserverstärkten Kohlenstoff-Zustand (SiC/C) nach der Pyrolyse.

		MF88 (Si92B8)	MF88G (Si92B8)
SiCFK (Archimedes)	Dichte /g/cm ³	2,01 ± 0,11	1,91 ± 0,03 (getempert)
	Offene Porosität /%	12,8 ± 3,5	29,7 ± 0,8 (getempert)
SiC/C (Archimedes)*	Dichte /g/cm ³	1,77 ± 0,16	1,89 ± 0,02 (!)*
	Offene Porosität /%	30,8 ± 3,8	16,3 ± 2,5 (!)*
SiC/C (Helium-Pyknometrie)	Dichte /g/cm ³	1,39	1,37
	Offene Porosität /%	42,3	51,7

* Werte unrealistisch, da eine aufgrund der Pyrolyse sinkende Porosität unplausibel ist. Daraufhin wurde Helium-Pyknometrie durchgeführt.

Faserbündel ist bei beiden Varianten eine schaumartige Struktur des Kohlenstoffs zu erkennen, wobei die MF88-Variante a) größere Poren als MF88G b) hat. Die Oberfläche der MF88-Blöcke erscheint ebenmäßig und glatt, wohingegen MF88G-Blöcke rauere Oberflächen zeigen. Für die Abbildungen e) bis h) wurden Stellen ausgewählt, an denen die Kohlenstoffblöcke gebrochen sind, sodass die Bruchflächen betrachtet werden, wodurch das Innere der Blöcke zugänglich wird. Die Unterschiede der Bruchflächen und damit der Kohlenstoffstruktur sind eindeutig. MF88 bricht spröde und die Flächen sind sehr glatt. Auf den Bruchflächen bei MF88G sind raue Bereiche und Unebenheiten erkennbar, was auf eine Porosität hindeutet, in die die Schmelze eindringen kann. Die Vergrößerung im REM reicht nicht aus, um die Porosität aufzulösen, weil die Poren vermutlich deutlich unter 1 µm sind. Erste Ergebnisse aus der Untersuchung von Kohlenstoff-Streuproben im Transmissionselektronenmikroskop (Klemens Kelm, Institut für Werkstoffforschung, DLR) deuten darauf hin, dass es sich in beiden Fällen um hochgradig fehlgeordneten Graphit handelt. Während dieser bei MF88 kompakt vorliegt, ist er bei MF88G morphologisch als Schaum anzusehen und wesentlich weniger dicht.

Die Dichte und Porosität von SiC-Preformen welche mit MF88 und MF88G infiltriert sind, wurden zunächst mit dem Archimedes-Verfahren vor der Pyrolyse bestimmt (siehe Tabelle 21). Für MF88 bedeutet dies, dass die Messung direkt nach der Aushärtung im RTM stattgefunden hat. Die MF88G-Proben konnten erst nach einer zusätzlichen Temperung vermessen werden, weil das Lösungsmittel nach der Aushärtung im RTM noch nicht vollständig entfernt wurde und aus dem Material austrat (Siedepunkt 244 °C). In diesem Zustand des SiC-faserverstärkten Kunststoffs (SiCFK) betrug die offene Porosität bei MF88 12,8 % und bei MF88G 29,7 %.

Tabelle 22: Übersicht der mechanischen Kennwerte des SiC/SiC-Werkstoffs mit der Standard-Variante MF88 und dem neuen Harz MF88G.

	MF88 (Si92B8)	MF88G (Si92B8)
Zugfestigkeit /MPa	274 ± 10	261 ± 38
Proportional Limit Stress /MPa	120 ± 3	164 ± 14
E-Modul /GPa	207 ± 6	298 ± 47
Querkontraktionszahl /-	0,22 ± 0,03	0,23 ± 0,04
Bruchdehnung /%	0,36 ± 0,08	0,23 ± 0,10
Biegefestigkeit (4PB) /MPa	474 ± 38	327 ± 18
Bruchdehnung (4PB) /%	0,78 ± 0,10	0,47 ± 0,05

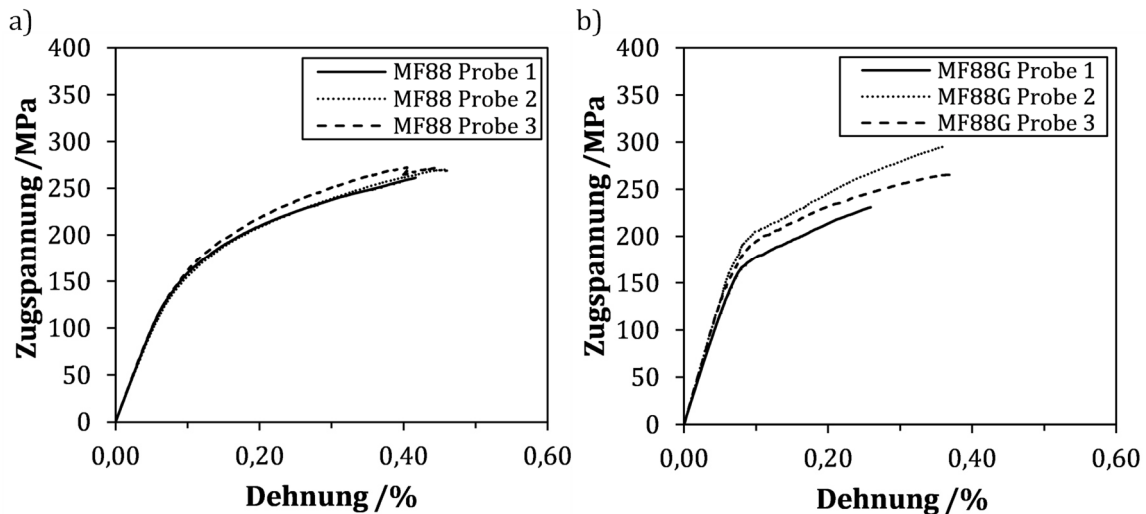


Abbildung 62: Vergleich der Spannungs-Dehnungskurven aus dem Zugversuch: a) Standard-Variante MF88, b) neue Variante MF88G.

Nach der Pyrolyse wurden die Platten im SiC/C-Zustand erneut mittels Archimedes-Verfahren vermessen. Die offene Porosität bei MF88 stieg erwartungsgemäß auf 30,8 %. Bei MF88G sank der Porositätswert hingegen auf 16,3 %. Dies kann nicht sein, weil während der Pyrolyse in der Regel ein Massen- und Volumenverlust stattfindet und folglich die Porosität steigen müsste. Es wird vermutet, dass die Poren nach der Pyrolyse so klein sind, dass Wasser nicht mehr eindringen kann. Deshalb ist das Archimedes-Verfahren hier nicht geeignet. Die Porosität in diesem Zustand wurde daraufhin mittels Helium-Pyknometrie erneut bestimmt. Heliumatome sind kleiner als Wassermoleküle und können deshalb auch kleinere Poren auffüllen. Die Porosität der MF88-Variante steigt mit dieser Methode auf 42,3 % und die MF88G-

Variante liegt noch höher bei 51,7 %. Daraus lässt sich schließen, dass die Kohlenstoffblöcke bei MF88G poröser sind, sodass Silizium später besser eindringen kann.

Um zu bestimmen, welchen Einfluss der höhere SiC-Anteil auf die mechanischen Eigenschaften hat, wurden Zugversuche und Vierpunkt-Biegeversuche durchgeführt. Jeweils drei ausgewählte, repräsentative Zugkurven wurden in Abbildung 62 dargestellt. Insgesamt wurden fünf Zugproben von SiC/SiC mit MF88 und acht Zugproben mit MF88G getestet. Von beiden Varianten wurden jeweils fünf Biegeproben untersucht. Die Zugproben hatten eine Taillierung und eine Länge von 120 mm. Die Biegeproben waren $75 \times 10 \times 2,2 \text{ mm}^3$. Die Zugkurven mit dem höheren SiC-Anteil (MF88G) zeigen einen ausgeprägten Knick in der Spannungs-Dehnungs-kurve. Der E-Modul ist dabei deutlich höher als in der MF88-Variante und auch das Proportional Limit Stress konnte von 120 auf 164 MPa erfolgreich erhöht werden. Die Tendenz aus der Erhöhung des SiC-Anteils durch die Legierung Si94B6 in Kapitel 6.2.4 wird bestätigt und ist sogar noch ausgeprägter. Die Zugfestigkeit unterliegt einer stärkeren Streuung und liegt leicht niedriger bei 261 MPa. Die Bruchdehnung sowohl im Zug- als auch im Biegeversuch ist geringer. Die Biegefestigkeit sinkt auf 327 MPa.

Um zu untersuchen, ob sich die neue Harzvariante gegebenenfalls auch mit reinem Silizium sinnvoll infiltrieren lässt, wurde ein kleines Stück einer Preform, die aus demselben CVI-Batch stammt, zunächst mit MF88G infiltriert. Nach der Temperung und Pyrolyse bei 1450 °C wurde es mit reinem Silizium infiltriert. Die vergleichenden REM-Aufnahmen in Abbildung 63 zeigen eine Probe siliziert mit reinem Silizium Si100 (a) bis c)) und eine mit der Legierung Si92B8 (d) bis f)). Es ist deutlich erkennbar, dass auch mit dem neuen Harz ein ausgeprägter Angriff der SiC-Fasern bei Verwendung der reinen Siliziumschmelze auftritt. Die Fasern und auch das

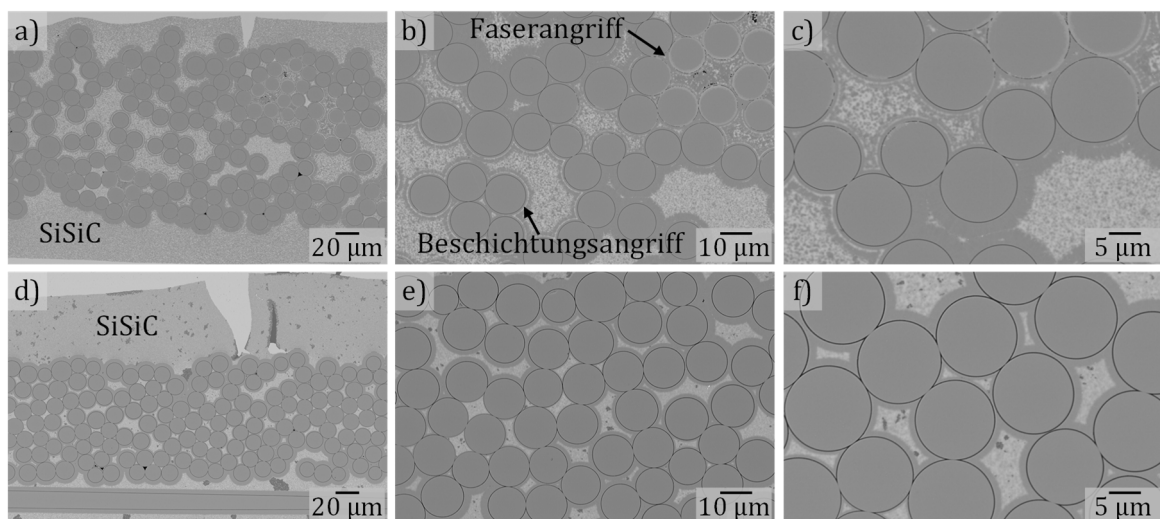


Abbildung 63: Vergleichende REM-Aufnahmen von SiC/SiC-Proben hergestellt mit MF88G und: a) bis c) reinem Silizium Si100, bzw. d) bis f) der Legierung Si92B8.

Faserbeschichtungssystem werden teils stark geschädigt. Nur bei SiC-Beschichtungen mit Dicken ≥ 2500 nm blieben die Fasern und BN-Schichten vollständig intakt. Die Faserschädigung spiegelt sich in der Zugfestigkeit wider. An drei Proben mit Si100 wurden Zugversuche durchgeführt. Die Zugfestigkeit beträgt 108 ± 30 MPa bei einer extrem kleinen Bruchdehnung von 0,03 %. Der E-Modul stieg stark an auf 378 ± 11 GPa.

Die Option mit der reinen Siliziumschmelze ist bei den in dieser Arbeit realisierten Faserbeschichtungsdicken nicht zielführend und wird deshalb nicht weiter betrachtet. Stattdessen wird mit der vielversprechenden Variante MF88G mit der Legierung Si92B8 weitergearbeitet. Der Restkohlenstoffanteil konnte erfolgreich eliminiert werden und der gesamte SiC-Anteil im Material erhöhte sich auf über 80 %, was zu einer Steigerung des Proportional Limit Stress um 37 % führte. Die Restschmelze konnte auf einen Anteil von 14,7 % reduziert werden. Nächstes Entwicklungsziel ist die weitere Verringerung der vorhandenen Restschmelze im Gefüge.

6.3 Entwicklungsansätze zur Reduktion des Siliziumanteils in der Matrix

Nachdem es erfolgreich gelungen ist, den Restkohlenstoff aus dem Gefüge zu entfernen (siehe Abschnitt 6.2.5), liegt der Fokus in diesem Kapitel auf der Verringerung der Restschmelze. Die Restschmelze ist der limitierende Faktor für die Einsatztemperatur von schmelzinfiltierten SiC/SiC-Werkstoffen (siehe Abschnitt 3.3.2). Um die Bildung von SiC zu erhöhen und dadurch die Restschmelze zu verringern, muss mehr Kohlenstoff in die Preform eingebracht werden. Als Startpunkt dient eine Preform, die aus demselben CVI-Batch stammt wie die in Kapitel 6.2.4 und 6.2.5 verwendeten Preformen. Im ersten Schritt wurde das Phenolharz MF88G mithilfe des RTM-Verfahrens infiltriert und ausgehärtet. Nach der Temperung erfolgte die Pyrolyse. Dann wurde eine zweite RTM-Infiltration mit MF88G durchgeführt und die Platte erneut getempert und pyrolysiert. Anschließend erfolgte die Schmelzinfiltation mit der Standard-Legierung Si92B8. Die Dichte gemessen mithilfe des Archimedes Verfahrens beträgt $2,88 \pm 0,02$ g/cm³, die offene Porosität $0,8 \pm 0,6$ % (vergleiche Tabelle 23). Die hergestellte Platte hat die Abmaße $200 \times 50 \times 2,2$ mm³.

Von zwei Stellen der Platte wurden Schliffproben präpariert und REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus durchgeführt. Der Arbeitsabstand betrug 4-6 mm, bei einer Spannung

Tabelle 23: Dichte und offene Porosität der hergestellten Platten nach Archimedes. Vergleich zwischen ein- und zweimaliger Infiltration und Pyrolyse mit dem Phenolharz MF88G.

	MF88G (1x infiltriert)	MF88G (2x infiltriert)
Dichte /g/cm ³	$2,76 \pm 0,05$	$2,88 \pm 0,02$
Offene Porosität /%	$2,3 \pm 1,2$	$0,8 \pm 0,06$

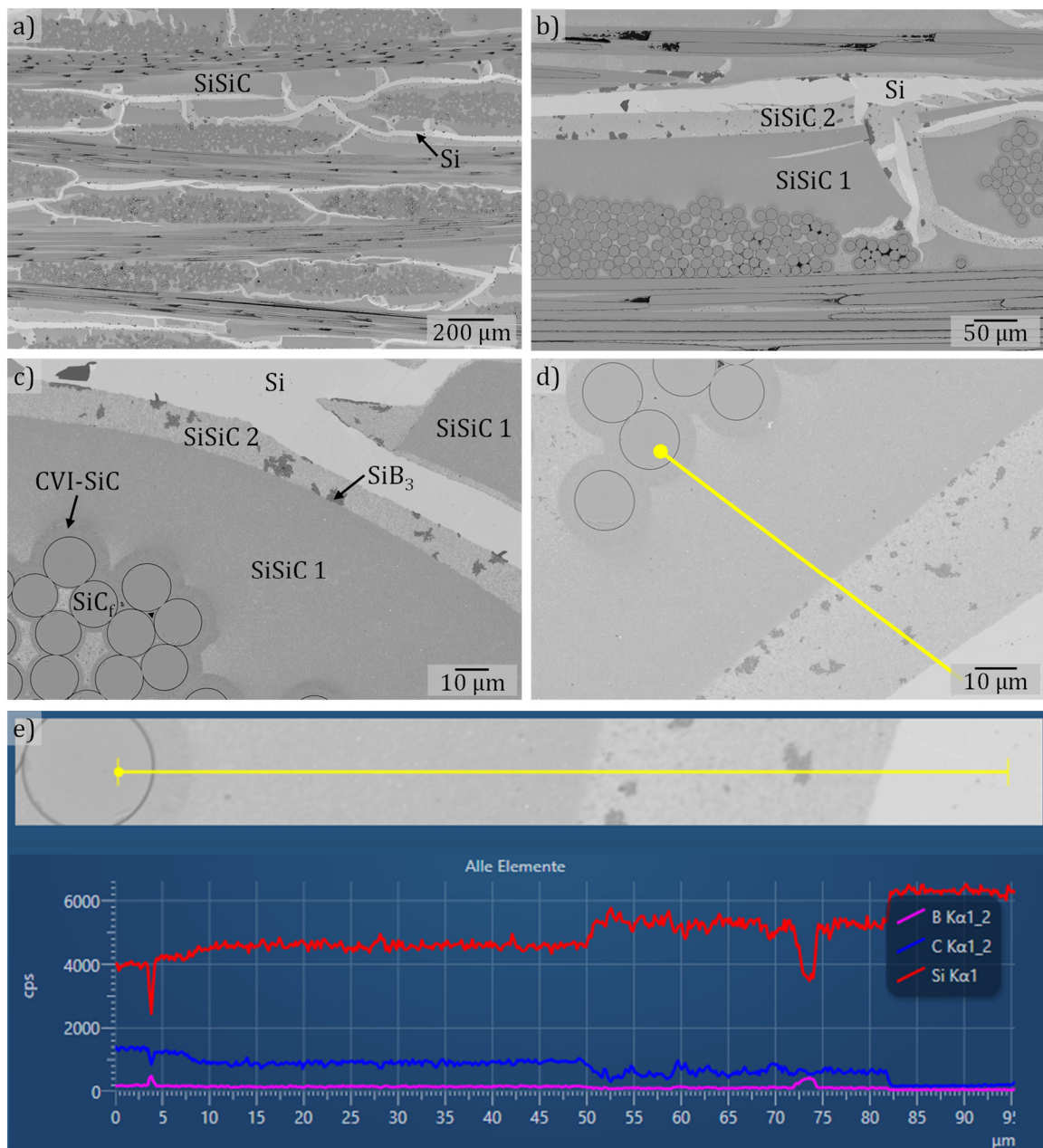


Abbildung 64: REM-Aufnahmen von SiC/SiC-Werkstoffen, welche vor der Silizierung zweimal mit Phenolharz MF88G infiltriert und pyrolysiert wurden: a), b), c) und d) verschiedene Stellen und Vergrößerungen, e) EDX-Messung mit Linienanalyse entlang der gelben Linie in d). Das dunklere SiSiC 1 besteht aus großen Blöcken und resultiert aus der ersten Harzinfiltration. Das hellere SiSiC 2 entstand aus der zweiten Harzinfiltration und ist in dünneren Blöcken um die SiSiC 1-Blöcke angeordnet. SiSiC 1-Bereiche zeigen dabei einen verringerten Siliziumanteil als jene aus SiSiC 2.

von 5-10 kV. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 64 dargestellt. Analog wie in Kapitel 6.2.5 wird durch die Verwendung des Phenolharzes MF88G der komplette Kohlenstoff zu SiSiC umgesetzt und es verbleibt kein Restkohlenstoff im Gefüge. Es ist deutlich erkennbar, dass der SiC-Anteil durch zweimalige Harzinfiltration stark erhöht werden kann. Eine Grauwertanalyse wurde an 8 REM-Aufnahmen bei einer Vergrößerung von 125 durchgeführt und die Phasenanteile bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefasst und der Variante mit

Tabelle 24: Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit dem neuen Phenolharz MF88G. Zusätzlich wurden rechnerisch ermittelte Phasenanteile ergänzt. Das Phenolharz wurde ein bzw. zweimal infiltriert.

Flächenanteil	MF88G (1x infiltriert)	MF88G (2x infiltriert)
* Kohlenstoff /%	0	0
* Siliziumkarbid (Gesamt) /%	81,4 ± 3,4	90,0 ± 1,5
* Silizium (Mischkristall) /%	14,7 ± 3,6	7,5 ± 0,9
* Siliziumborid /%	3,4 ± 0,5	1,9 ± 0,5
** Siliziumkarbid (Fasern) /%	27	27
** Bornitrid (CVI) /%	1,2	1,2
** Siliziumkarbid (CVI) /%	20,7	20,7
*** Siliziumkarbid (Matrix) /%	33,7	42,3
** Gesamt-Matrixvolumen /%	51,1	51,1
** Kohlenstoffkonvertierung /-	1	1
* Anteile bestimmt anhand von REM-Aufnahmen mittels Grauwertanalyse		
** Theoretisch berechnete Werte anhand Gleichungen aus Kapitel 4.1.1		
*** Berechnet aus Siliziumkarbid-Gesamtanteil abzüglich der SiC-Fasern und CVI-SiC-Faserbeschichtung		

Tabelle 25: Übersicht der mechanischen Kennwerte des SiC/SiC-Werkstoffs mit einmaliger bzw. zweimaliger Infiltration des Phenolharzes MF88G.

	MF88G (1x infiltriert)	MF88G (2x infiltriert)
Zugfestigkeit /MPa	261 ± 38	192 ± 21
Proportional Limit Stress /MPa	164 ± 14	182 ± 13
E-Modul /GPa	298 ± 47	404 ± 7
Querkontraktionszahl /-	0,23 ± 0,04	0,24 ± 0,00
Bruchdehnung /%	0,23 ± 0,10	0,06 ± 0,02

nur einer Harzinfiltration aus Kapitel 6.2.5 gegenübergestellt. Der Anteil der Restschmelze konnte von 14,7 % auf 7,5 % verringert und damit fast halbiert werden. Gleichzeitig stieg der Gesamt-Siliziumanteil von 81,4 % auf 90,0 %, wobei das enthaltene Silizium in den SiSiC-Bereiche mitgerechnet wird.

Im Gefüge sind helle und dunkle SiC-Bereiche erkennbar. Das dunklere SiSiC 1 besteht aus großen Blöcken und resultiert aus der ersten Harzinfiltration. Das hellere SiSiC 2 entstand aus der zweiten Harzinfiltration und ist in dünneren Blöcken um die SiSiC 1 Blöcke angeordnet. Aufgrund der helleren Farbe kann der Anteil des SiSiC 2 in der Grauwertanalyse vom übrigen SiC bzw. SiSiC getrennt werden. Die Auswertung ergab einen Anteil von $12,4 \pm 1,5$ %. Der Siliziumanteil in den SiSiC 1-Blöcken ist geringer als in den SiSiC 2-Bereichen, was durch die EDX-Linienanalyse in Abbildung 64 e) veranschaulicht wird. Eine quantitative EDX-Flächenanalyse ergab einen Siliziumanteil in SiSiC 1 von ≈ 62 At.-% und in SiSiC 2 von ≈ 73 At.-%.

Aufgrund des begrenzten Probenmaterials konnten nur drei Zugproben mit Taillierung mit einer Länge von 120 mm getestet werden. Der E-Modul konnte auf 404 GPa erhöht werden. Auch das PLS wurde stark verbessert auf 182 MPa. Allerdings sind die Proben bereits kurz nach dem Erreichen des PLS gebrochen, sodass die Zugfestigkeit nur 192 MPa beträgt, bei einer geringen Bruchdehnung von 0,06 %. Die Kennwerte wurden in Tabelle 25 zusammengefasst und mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.5 verglichen, für die nur eine Harzinfiltration durchgeführt wurde.

6.4 Herstellung von SiC/SiC-Stator-Schaufeln mit dem LSI-Verfahren

Mit Blick auf eine zukünftige Anwendung des SiC/SiC-Werkstoffs muss der LSI-Herstellungsprozess des Plattenmaterials auf dreidimensionale Strukturen angepasst werden. Im Rahmen des DLR-Projekts 3DCeraTurb wurden zu diesem Zweck insgesamt sechs Stator-Leitschaufeln für die erste Stufe einer Hochdruckturbinen entwickelt und erfolgreich hergestellt. Drei Statoren wurden endbearbeitet und am Institut für Werkstoffforschung (DLR) mit einem PVD-basierten EBC-Beschichtungssystem beschichtet. Experimente auf TRL 4 Niveau sind in einem Windkanal für Ebene Gitter am Institut für Antriebstechnik (DLR) geplant, um die Leistungsmerkmale der Schaufeln aerodynamisch zu bewerten. Anschließend erfolgt eine Betrachtung der Degradationsmechanismen bei hoher Temperatur unter korrosiver Atmosphäre, sowie eine Lebensdauerabschätzung beim Institut für Simulation und Test für Gasturbinen (DLR). Das Vorgehen bei der Auslegung und die Herstellungsprozesse werden bei Süß et al. [201, 202] im Detail beschrieben.

Auf Grundlage des DLR-Getriebefan-Triebwerks mit ultrahohem Nebenstromverhältnis (ultra-high bypass ratio geared turbofan, UHBR GTF) aus dem DLR-Projekt PERFECT [203] wurde das Profil des Stators vom Institut für Antriebstechnik neu entworfen und ausgelegt. Um einen Test im Windkanal für Ebene Gitter zu ermöglichen, basiert die Stator-Geometrie auf dem Mittenschnitt des realen Triebwerks und wurde prismatisch verlängert. Auf Verwindungen und

Profiländerungen in Abhängigkeit der Schaufelhöhe wurde verzichtet, was der CMC-Herstellung entgegenkommt [204, 205]. Materialspezifische Einschränkungen hinsichtlich der Herstellbarkeit von CMC-Werkstoffen wurden dabei berücksichtigt. Der Vorderkantenradius sollte mindestens doppelt so groß sein wie die Stator-Wandstärke im Rohzustand mit Fertigungsaufmaß [54]. Die Kühlungsgeometrie wurde mithilfe eines Kühlungs-Vorauslegungsprozesses [206] entworfen. Der keramische Stator sollte für diesen ersten Versuch nicht mit Filmkühlungen ausgestattet werden, um das Material nicht zu schwächen. Stattdessen wird ein metallisches Prallblech nachträglich eingesetzt, welches die Kühlluft auf die Innenseite der Wand umlenkt. Zur Ausblasung der Kühlluft wurden zylindrische Kühlungsbohrungen in die Hinterkante des SiC/SiC-Stators konstruiert.

Begleitend zur Fertigung wurden gekoppelte CFD-FEM Simulationen durchgeführt, um die Temperatur- und Spannungsverteilungen über der Schaufel zu bestimmen. Der Wärmeübergangskoeffizient und die Temperatur an der Grenzschicht aus der CFD- (computational fluid dynamics) Simulation dienten als Input für den initialen Wärmestrom in der FEM- (Finite Elemente Methode) Simulation. Durch einen iterativen Prozess wurden die Ergebnisse immer weiter optimiert. Der Druck an der Grenzschicht und die Temperatur der Schaufel aus der letzten CFD-Iteration dienten als Input-Lasten für die thermo-mechanische Simulation. Die Sicherheitsfaktoren wurden mit dem Versagenskriterium nach Tsai und Wu [207] berechnet. Die FEM-Simulationen wurden von meinem Kollegen Lion Friedrich durchgeführt, die CFD Rechnungen von Anna Petersen vom Institut für Antriebstechnik. Als Basis für die Materialeigenschaften des SiC/SiC-Werkstoffs dienten die Kennwerte für DS I aus Kapitel 6.5, wobei auf das Proportional Limit Stress und nicht auf Zugfestigkeit ausgelegt wurde. Die Wärmeleitfähigkeiten des EBC-Beschichtungssystems stammen aus der Literatur [208-210]. Der Wert für das Si-BC wurde mangels experimenteller Daten aufgrund der dichten Struktur der PVD-basierten Beschichtungen auf $40 \text{ W}/(\text{mK})$ verdoppelt.

Nach der Finalisierung der Außengeometrie wurden CAD-Modelle des Stators mithilfe der CAD/CAM Software NX10.0 (Siemens Digital Industries Software, Deutschland) konstruiert.

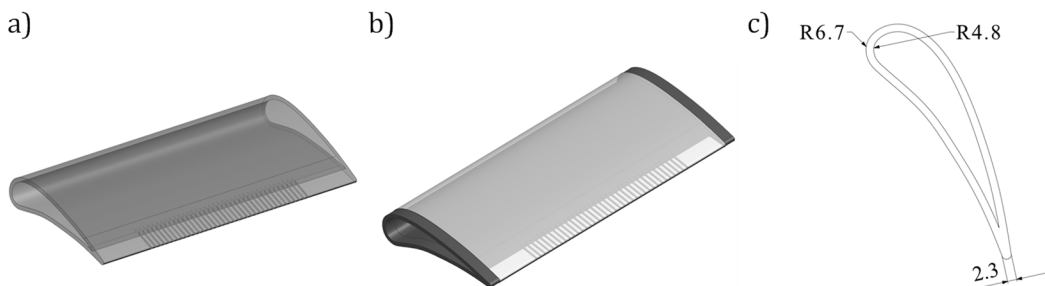


Abbildung 65: a) CAD-Modell 1 des SiC/SiC-Stators mit 1,9 mm Wandstärke. b) Modell 2 mit zusätzlicher EBC-Beschichtung von 0,1 mm. c) Verschiedene Radien und Maße über das Schaufelprofil in mm nach [201].

Modell 1 stellt die finale SiC/SiC-Schaufel mit einer Wandstärke von 1,9 mm dar. Modell 2 enthält zusätzlich ein EBC-Beschichtungssystem mit einer Dicke von 0,1 mm (Abbildung 65). Modell 3 steht für das SiC/SiC-Rohbauteil nach der Fertigung. Für die anschließende Schleifbearbeitung wurden dabei 0,4 mm Aufmaß vorgesehen, sodass eine Wandstärke von 2,4 mm resultiert. Die Herstellung der CMC-Schaufeln erfolgte über den LSI-Prozess, analog zum Material DS III aus Kapitel 6.5. Der Prozess begann mit der Aufbringung der Faserbeschichtung im CVI-Verfahren bei Archer Technicoat Ltd (ATL, Vereinigtes Königreich). Dafür wurden sechs trockene Gewebelagen, wie in Abbildung 66 a) und b) dargestellt, in eine Graphitform eingelegt. Dies entspricht einem Faservolumengehalt im Rohbauteil von 29 %. Die Konstruktion der Graphitform wurde durch die Beratung von ATL unterstützt. Der Graphitkern wurde mithilfe von Passstiften an der korrekten Position innerhalb der Form fixiert. Während der CVI-Beschichtung mit der Aufbringung des Faserbeschichtungssystems bestehend aus BN/SiC/pyC erfolgte die Formgebung. Steife SiC-Preformen lagen nach der Beschichtung vor und die endgültige Bauteilkontur wurde festgelegt (Abbildung 66 c)).

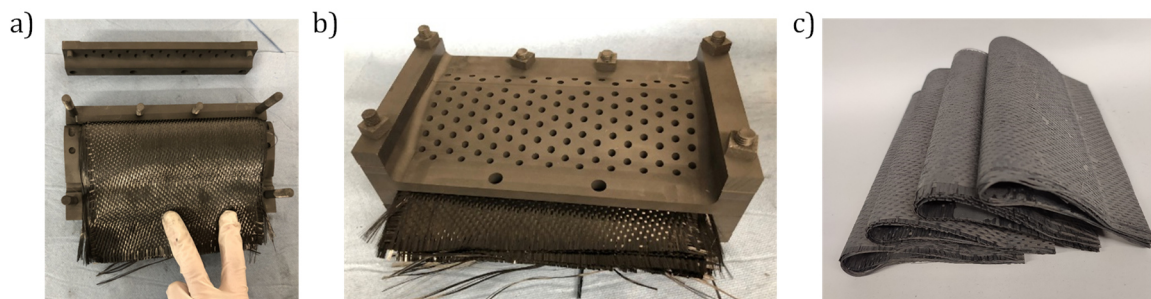


Abbildung 66: a) und b) Drapierung der trockenen SiC-Gewebelagen im Graphitgesenk für die CVI-Beschichtung, sowie c) beschichtete SiC-Preformen nach [201].

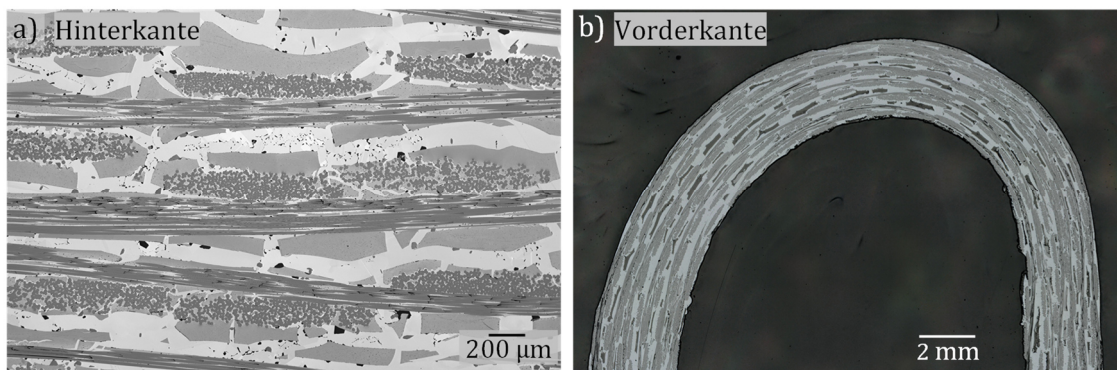


Abbildung 67: a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur an der Hinterkante b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Vorderkante.

Die SiC-Preformen wurden dann in ein Stahlwerkzeug eingebaut und mittels RTM-Verfahren mit dem neuen Phenolharz MF88G aus Kapitel 6.2.5 infiltriert. Das konstruierte Stahlwerkzeug konnte zwei Schaufeln gleichzeitig aufnehmen und wurde für die Infiltration in bestehende RTM-Gesenke integriert. Nach einer Temperung an Luft innerhalb des Stahlwerkzeugs wurden die Schaufeln entformt. Für die anschließende Pyrolyse wurden aus Kostengründen die Graphitformen aus der CVI-Beschichtung wiederverwendet, weil ähnliche Maximaltemperaturen vorherrschen. Eigene Graphitformen für die Pyrolyse werden für eine verbesserte Genauigkeit empfohlen. Die Silizierung der Schaufeln wurde in stehender Konfiguration durchgeführt, sodass keine Formen nötig waren. Eine Silizium-Bor-Legierung (Si92B8) wurde aufgeschmolzen und über Kapillarkräfte in die Schaufeln infiltriert. Durch die Reaktion der Schmelze mit der porösen Kohlenstoffmatrix bildete sich eine SiSiC-Matrix. Der Mittelwert der Porosität und Dichte (Archimedes) lag bei $4,6 \pm 1,6 \%$ bzw. $2,52 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$. Im Vergleich zum Plattenmaterial ist die Porosität wesentlich höher. Die Mikrostruktur jedoch ist vergleichbar zum Plattenmaterial. Die Matrix besteht aus SiSiC-Bereichen umgeben von der Silizium-Restschmelze (Abbildung 67 a)). Stellenweise tritt im Gegensatz zum Plattenmaterial noch Restkohlenstoff auf. An der Hinterkante tritt kein Restkohlenstoff auf, wohingegen an der Vorderkante stellenweise Restkohlenstoff vorliegt. Die Vorderkante konnte im Herstellungsprozess korrekt abgebildet werden. Es treten keine Quetschungen oder Verschiebungen

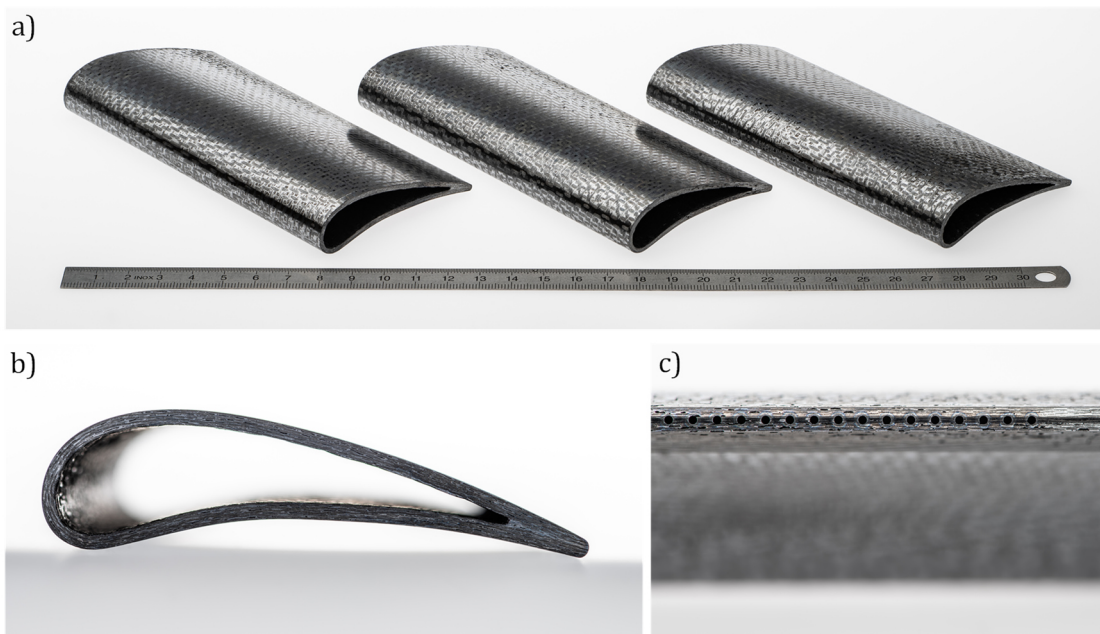


Abbildung 68: Makroaufnahmen der SiC/SiC-Schaufeln nach dem Schleifen und Laserbohren der Kühlbohrungen: a) Übersicht über alle drei Schaufeln, b) Detailaufnahme Profil und c) Detailaufnahme Kühlbohrungen in der Hinterkante.

der einzelnen Gewebelagen auf, wie in der optischen Mikroskop-Aufnahme in Abbildung 67 b) ersichtlich wird.

Das Schleifen von drei Rohbauteilen wurde von Protobau GmbH (Deutschland) durchgeführt. Stellenweise konnte eine sehr glatte, spiegelnde Oberfläche erzeugt werden, wobei teilweise Defekte zu sehen waren (siehe Abbildung 68). CT-Messungen wurden vor und nach dem Schleifen der Schaufeln durchgeführt (Abbildung 69 a)). Poren sind in den CT-Aufnahmen sichtbar, eine schleifbedingte Materialschädigung wurde jedoch nicht festgestellt. Es wurden nur geringfügige Abweichungen von der Sollgeometrie (grün) festgestellt. Durch die Vermessung der geschliffenen Schaufeln mit einem 3D-Scanner GOM Atos5 konnten die Defekte auf der Oberfläche quantifiziert werden, ebenso wie die Abweichung von der Sollgeometrie. Lokale Abweichungen von der Sollgeometrie von bis zu +0,28 mm wurden gemessen, sodass die Position- und Lagetoleranzen von $\pm 0,05$ mm nicht eingehalten wurden. Die Abweichung muss bei der Positionierung der Schaufeln im Windkanal berücksichtigt werden. Auf der Oberfläche der Schaufeln sind regelmäßig angeordnete Rillen zu erkennen, die durch die Geometrie der Diamantwerkzeuge im Schleifprozess entstanden sind. Diese können durch eine höhere Anzahl an Schleifzyklen reduziert werden, was jedoch zu einem Anstieg der Kosten führen würde. Die Höhe der Rillen beträgt 0,02 mm. Sehr raue Bereiche mit einer Tiefe bis zu 0,20 mm treten an den Stellen auf, an denen das Material nicht vollständig dicht war und die Porosität angeschliffen wurde. Die Oberflächenrauheit wurde am hergestellten und geschliffenen DSI SiC/SiC-Plattenmaterial gemessen und mit der geschliffenen Oberfläche der SiC/SiC-Schaufeln verglichen. Das SiC/SiC-Plattenmaterial war vollständig dicht mit einer offenen Porosität von 1,28 %, was zu einer durchschnittlichen Rauheit R_a von 1,4 μm führte, die für eine spätere EBC-Beschichtung mit PVD-Verfahren geeignet ist. Der Unterschied zwischen der höchsten Spitze und dem tiefsten Tal der Oberfläche R_z betrug 9,3 μm . Die Messungen der Oberflächenrauheit an den Schaufeln wurden in verschiedenen Positionen und Richtungen durchgeführt. In Positionen zwischen den Rillen, in denen das SiC/SiC-Material der Schaufel vollständig dicht war, wurden R_a -Werte bis zu 0,5 μm gemessen. An Stellen, an denen Poren im Material vorhanden sind, war die durchschnittliche Rauheit jedoch größer und betrug bis zu 3,5 μm . Für die Aufbringung von PVD-EBC-Beschichtungen sind glatte Oberflächen äußerst wichtig.

Kühlungsbohrungen mit einem Durchmesser von 0,8 mm wurden mittels wasserstrahlgestütztem Laserbohren von Fa. Synova SA (Schweiz) in die Hinterkante eingebracht. Das SiC/SiC-Material wurde dabei nicht beschädigt und die Bohrungen weisen eine perfekt zylindrische Form über die gesamte Tiefe auf.

Im letzten Schritt wurde ein EBC-Beschichtungssystem zum Schutz vor Oxidation und Wasserdampfkorrosion aufgebracht. Dazu wurde jeweils eine Schicht Silizium-Bondcoat (Si-BC, 80 μm), Yttriumdisilikat (Y-DS, 10 μm) und Yttriummonosilikat (Y-MS, 10 μm) im PVD-Verfahren abgeschieden.

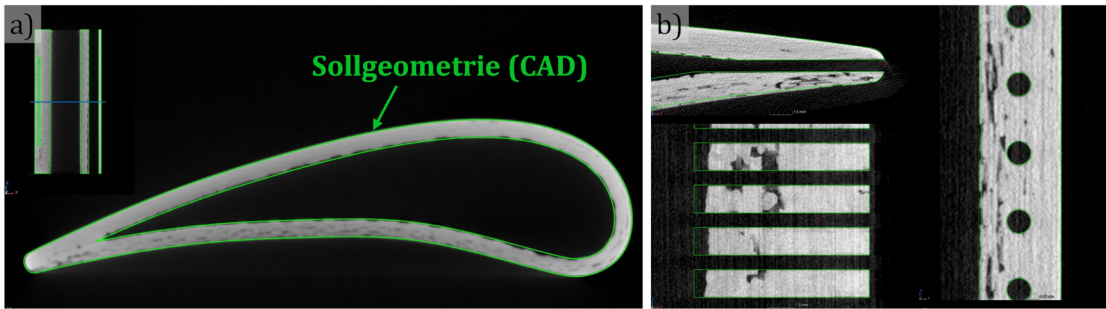


Abbildung 69: CT-Aufnahmen der Ist-Kontur: a) nach dem Schleifen und b) nach dem Laserbohren im Vergleich mit der Sollgeometrie (grün).

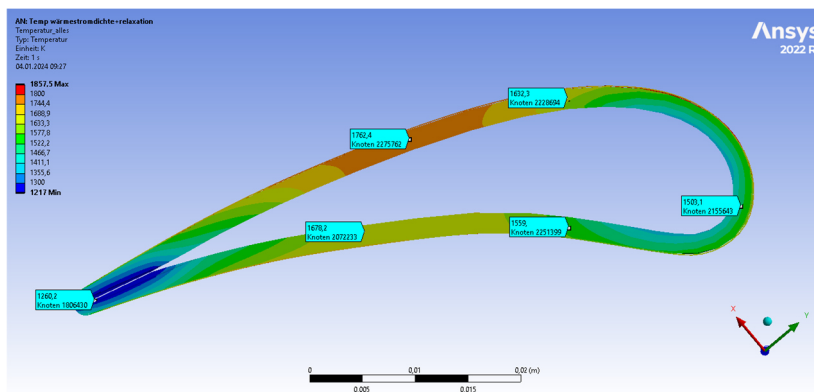


Abbildung 70: Temperaturverteilung über dem Schaufelprofil im Lastfall Take-off End of Field.

Aus der Thermalanalyse der gekoppelten CFD-FEM-Simulation resultiert die in Abbildung 70 dargestellte Temperaturverteilung über der Schaufel. Auf der Saugseite kann die Kühlung nicht so gut wirken, weil sie schon stark erwärmt wurde, sodass die maximale Einsatztemperatur des SiC/SiC-Werkstoffs von 1315 °C bzw. 1588 K stellenweise um bis zu 170 K überschritten wird. Im Bereich der Hinterkante wird das Profil zu stark gekühlt, sodass hier große Temperaturgradienten über die Wandstärke auftreten. Dadurch entstehen hohe Thermospannungen und der Tsai-Wu-Sicherheitsfaktor sinkt auf bis zu 0,5 ab. Prinzipiell zeigt der Werkstoff für dieses Bauteil und die Lasten Potential. Die Oberflächentemperaturen und die Temperaturgradienten über der Wandstärke des Bauteils müssen zukünftig jedoch durch optimierte Kühlkonzepte weiter verringert werden.

6.5 Übersicht und Kennwerte der hergestellten SiC/SiC-Varianten

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse von drei SiC/SiC-Iterationen (Platten) auf Basis des LSI-Verfahrens zusammengefasst und gegenübergestellt werden. Dafür werden die letzten drei SiC/SiC-Varianten betrachtet, welche mit den großen Preformen mit Dicken von 3,3 mm

hergestellt wurden. Die kleinen, dünnen Platten waren nur für die Materialentwicklung gedacht, weil weniger Fasermaterial benötigt wird. Für die Bestimmung der mechanischen Kennwerte werden die dickeren Platten bevorzugt, obwohl es hier schwieriger ist, homogene Faserbeschichtungen aufzubringen (siehe Kapitel 6.1 und 7.1). Im Hinblick auf die spätere Herstellung von Bauteilen werden die großen Preformen präferiert, weil diese aufgrund der Wandstärke und der Infiltrationshöhe eher dem Materialverhalten der Bauteile entsprechen. Die kleinen Preformen lieferten tendenziell etwas höhere Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen.

Alle Varianten hatten einen Faservolumengehalt von 31 % und eine Plattendicke von 3,3 mm. Acht Lagen Hi-Nicalon S-Gewebe (Atlas1/7) wurden gestapelt und mit einer CVI-Faserbeschichtung (BN/SiC/pyC) versehen (ATL, Vereinigtes Königreich). Für die Variante DS I wurde Preform #5 aus der CVI-Charge 3 verwendet (vergleiche Kapitel 6.1). Für die Phenolharz-Infiltration wurde MF88 verwendet. Die Silizierung wurde mit der Legierung Si92B8

Tabelle 26: Herstellungsmerkmale, sowie thermische und physikalische Eigenschaften verschiedener SiC/SiC-Iterationen basierend auf dem LSI-Prozess.

Kennwerte		DS I	DS II	DS III
Anzahl Platten		1	3	1
Platten-Nummer		I879	I907, I910, I911	I912/1
Rohmaterialien		Hi-Nicalon S, MF88, Si92B8	Hi-Nicalon S, MF88, Si92B8	Hi-Nicalon S, MF88G, Si92B8
Plattendicke	d /mm	3,3	3,3	3,3
Faservolumengehalt	FVG /%	31	31	31
Porosität (Archimedes)	e' /%	1,28 ± 0,36	1,23 ± 0,77	1,78 ± 0,79
Dichte (Archimedes)	ρ /g/cm ³	2,61 ± 0,03	2,56 ± 0,03	2,75 ± 0,04
Schichtdicke CVI*	BN /nm	113 ± 23	371 ± 71	175 ± 25
	SiC /nm	1893 ± 144	2740 ± 616	2562 ± 559
Restkohlenstoff**	C /%	9,9 ± 2,2	11,7 ± 1,7	0
Siliziumkarbidanteil**	SiC /%	58,3 ± 4,3	52,7 ± 3,4	76,7 ± 2,4
Restschmelze**	Si _{ss} /%	29,8 ± 3,9	30,4 ± 2,3	19,8 ± 2,1
Wärmeausdehnung (in-plane, 50 °C/1350 °C)	WAK /10 ⁻⁶ /K	2,8 / 4,8	3,3 / 4,8	2,8 / 5,0
Wärmeleitfähigkeit (thru-thickness, RT/1000 °C)	λ /W/(mK)	22,9 / 13,4	20,8 / 13,1	21,9 / 14,7

* ausgewertet in taillierten Bereich der Zugproben

** ausgewertete mittels Grauwertanalyse anhand von REM-Aufnahmen im Rückstreuелеlektronenmodus

durchgeführt. Die Variante DS II besteht aus drei Platten, deren Preformen #1, #2, #3 aus Charge 4 stammen. Die Herstellung war bis auf die optimierte CVI-Faserbeschichtung analog zu DS I. Für die Variante DS III wurde eine Hälfte der Preform #1 aus Charge 4 verwendet. Außerdem wurde das Phenolharz MF88G mit der veränderten Zusammensetzung aus Kapitel 6.2.5 infiltriert. Deshalb wurde hier im Gegensatz zur Herstellung von DS I und DS II noch eine zusätzliche Temperung bei 240 °C für 8 h eingefügt, um das Phenolharz vollständig auszuhärten. Bei MF88 im Material DS I und DS II ist dieser Schritt nicht notwendig, da MF88 bereits nach der Aushärtung im RTM-Gesenk vollständig ausgehärtet ist. Die Platte des DS III Materials wurde beim Wasserstrahlschneiden der Zugproben versehentlich verdreht und die Zugproben wurden aus dem oberen statt dem unteren Teil der Platte entnommen. Die Auswertung der Dicke der CVI-Faserbeschichtung wurde deshalb an dem oberen Teil der Platte durchgeführt, dort wo sich der verjüngte Bereich der Zugproben befand. Bei DS I und DS II wurden die Proben planmäßig aus dem unteren Teil entnommen. Die Schichtdicken der Faserbeschichtung wurden entsprechend in dem unteren Bereich der Platten gemessen. Die Schichtdicken bei DS III sind deshalb geringer als bei DS II, vor allem die BN-Schicht. Die Vermessung der Schichtdicken aus dem CVI-Prozess wird in Kapitel 6.1 detailliert beschrieben. Die Dichte und Porosität wurden mithilfe der Archimedes-Methode im silizierten Zustand bestimmt. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) wurde jeweils an drei Proben in-plane und in Faserrichtung gemessen. Die Proben wurden vorher geschliffen und hatten Abmaße von 2,9x5x25 mm³. Die Wärmeleitfähigkeit λ wurde jeweils an zwei geschliffenen, kreisrunden Proben in thru-thickness Richtung mithilfe der Laser-Flash-Methode gemessen. Für jede Probe wurden drei Messungen bei jeder Temperatur durchgeführt. Die Proben hatten eine Dicke von 2,5 mm und einen Durchmesser von 12,6 mm. Für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität wurde Pyroceram 9606 als Referenzmaterial verwendet. Die Gefügebestandteile wurden anhand von REM-Aufnahmen mittels Grauwertanalyse entsprechend dem Vorgehen in Kapitel 5.1 ausgewertet. Alle oben beschriebenen Eigenschaften und Kennwerte der SiC/SiC-Werkstoffe DS I, DS II und DS III sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Die offene Porosität bei allen Varianten war unter 2 %. Die SiC-Schichtdicke aus der CVI-Faserbeschichtung wurde bei den Varianten DS II und DS III von unter 2000 nm auf über 2500 nm erhöht. Die BN-Schichtdicke wurde in Variante DS II im Vergleich zu DS I verdreifacht auf 371 nm. Durch die vollständige Konvertierung des Kohlenstoffs zu SiSiC wurde der Restkohlenstoffanteil in DS III erfolgreich eliminiert und der gesamte SiC-Anteil (inkl. SiSiC-Bereiche) erhöhte sich auf 76,7 %. Die Restschmelze (Silizium-Mischkristall Si_{ss}) konnte von ≈ 30 % auf 19,8 % reduziert werden. Durch die neue Gefüge-Zusammensetzung ergeben sich jedoch keine wesentlichen Unterschiede beim Wärmeausdehnungskoeffizienten oder bei der Wärmeleitfähigkeit. Bei 1000 °C steigt die Wärmeleitfähigkeit leicht von 13,4 auf 14,7 W/(mK) an. Der Wärmeausdehnungskoeffizient bei 1350 °C steigt minimal von $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Bei 50 °C unterliegt der WAK großen Schwankungen, da für die

Messung ein Hochtemperatur-Dilatometer verwendet wurde, welches erst ab Temperaturen über ≈ 200 °C präzise Ergebnisse liefert.

Die erste Variante DS I wurde für das DLR interne Projekt 3DCeraTurb hergestellt und soll als Basis für Struktursimulationen von SiC/SiC-Bauteilen dienen (vgl. Kapitel 6.4). Aus diesem Grund wurden hier die meisten mechanischen Tests durchgeführt und neben der 0/90°-Richtung auch Proben in $\pm 45^\circ$ -Richtung getestet. Die Proben wurden dazu um 45° verdreht zur 0°-Richtung aus derselben Platte entnommen wie die 0/90° Proben. Die 0°-Richtung verläuft dabei entlang der Faserrichtung und entlang der Infiltrationsrichtung während der CVI-Beschichtung und während der Silizierung. Es wurden jeweils fünf Zug-, Iosipescu- und Druck-

Tabelle 27: Mechanische Kennwerte verschiedener SiC/SiC-Iterationen basierend auf dem LSI-Prozess bei Raumtemperatur und nach einer Auslagerung an Luft bei 1315 °C für 100 h.

Kennwerte		DS I		DS II	DS III
		0/90	± 45	0/90	0/90
Zug (RT)	σ_z /MPa	209 \pm 24	199 \pm 9	234 \pm 27	200 \pm 19
	PLS /MPa	128 \pm 4	146 \pm 2	132 \pm 8	176 \pm 5
	E_z /GPa	235 \pm 3	235 \pm 13	277 \pm 30	378 \pm 6
	ε_z /%	0,17 \pm 0,06	0,18 \pm 0,03	0,19 \pm 0,05	0,08 \pm 0,02
	ν /-	0,18 \pm 0,01	0,31 \pm 0,09	0,24 \pm 0,03	0,27 \pm 0,01
Iosipescu (RT)	τ_1 /MPa	248 \pm 36	245 \pm 65	260 \pm 74	228 \pm 31
	G_I /GPa	99 \pm 7	108 \pm 5	94 \pm 16	99 \pm 6
Druck (RT)	σ_D /MPa	600 \pm 65	504 \pm 85	492 \pm 108	816 \pm 139
	E_D /GPa	259 \pm 33	254 \pm 26	373 \pm 142	554 \pm 26
3PB (RT)	σ_{3PB} /MPa	366 \pm 36	-	541 \pm 27	-
	E_{3PB} /GPa	195 \pm 16	-	181 \pm 7	-
	ε_{3PB} /%	0,51 \pm 0,02	-	0,65 \pm 0,05	-
Zug (Auslagerung bei 1315 °C/ 100 h an Luft)	σ_z /MPa	202 \pm 22	178 \pm 31	163 \pm 15	153 \pm 12
	PLS /MPa	148 \pm 3	146 \pm 0	123 \pm 15	139 \pm 8
	E_z /GPa	308 \pm 4	306 \pm 12	293 \pm 18	374 \pm 13
	ε_z /%	0,01 \pm 0,03	0,10 \pm 0,05	0,08 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01
	ν /-	0,27 \pm 0,01	0,29 \pm 0,04	0,26 \pm 0,03	0,27 \pm 0,03

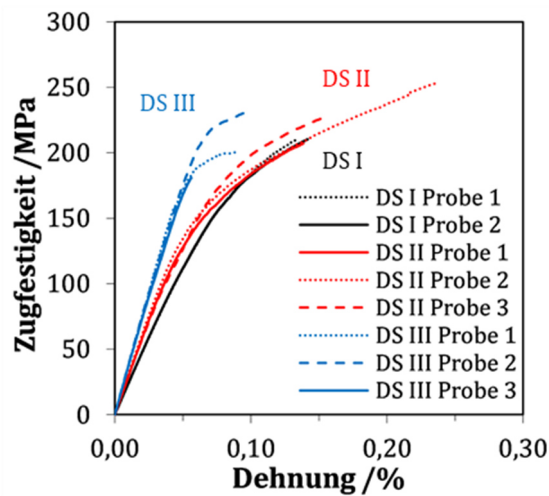


Abbildung 71: Ausgewählte Zugkurven der Varianten DS I, DS II und DS III.

proben in jede Richtung getestet. Die Probengeometrien entsprechen der Tabelle 4 in Kapitel 4.4.1, wobei die Zugproben in Anlehnung an DIN EN 658-1 mit einer Länge von 120 mm und Taillierung getestet wurden. Dreipunkt-Biegeversuche wurden nur in 0/90°-Richtung an drei Proben durchgeführt. Für die Varianten DS II und DS III stand weniger Probenmaterial zur Verfügung und es wurden nur Tests in 0/90°-Richtung durchgeführt. Von DS II wurden insgesamt 13 Zugproben, fünf Iospiscu-Proben, sieben Druckproben und drei Dreipunkt-Biegeproben getestet. Von DS III wurden vier Zug-, fünf Iosipescu- und sieben Druckproben getestet. Die Ergebnisse von allen drei Varianten wurden in Tabelle 27 zusammengefasst.

Bei Variante DS I tritt in beide Richtungen die gleiche Zugfestigkeit und der gleiche E-Modul auf. Dies spricht für ein richtungsunabhängiges und matrixdominiertes Materialverhalten, was typisch für Weak Interface Composites (WIC) ist. Bei Variante DS II konnten im Vergleich zu DS I die Zugfestigkeit und der E-Modul auf 234 MPa bzw. 277 GPa erhöht werden. Die Bruchdehnung steigt jedoch nur leicht auf 0,19 %. Das Proportional Limit Stress bleibt nahezu gleich. Auch die Scherfestigkeit wird leicht verbessert. Die Biegefestigkeit und Bruchdehnung im Dreipunkt-Biegeversuch steigen ebenfalls auf 541 MPa und 0,65 % an. Die Druckfestigkeit sinkt leicht ab, wobei die Standardabweichung sehr groß ist. Variante DS III zeigt durch den größeren SiC-Anteil in der Matrix [50] einen stark erhöhten E-Modul von 378 GPa und ein stark verbessertes PLS von 176 MPa im Vergleich zu ≈ 130 MPa bei den anderen Varianten. Die Druckfestigkeit steigt ebenfalls an und erreicht 816 MPa. Lediglich die Scherfestigkeit und die Zugfestigkeit sinken leicht. Auffällig ist, dass die Zugkurven kurz nach dem Erreichen des PLS abbrechen, was mit der geringen Bruchdehnung zusammenhängt und die verringerte Zugfestigkeit erklären kann. Ausgewählte Zugkurven von allen drei Varianten sind im Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 71 dargestellt. Die Steigerung des E-Moduls von

Variante zu Variante ist hier deutlich zu erkennen. Außerdem zeigt Variante DS III einen ausgeprägten Knick in der Spannungs-Dehnungs-Kurve und ein höheres PLS von 176 MPa. Von jeder Variante wurden außerdem Zugproben bei 1315 °C für 100 h unter strömender Luft ausgelagert. Die Massenänderung bei den Proben DS I und DS II betrug -0,98 % und -1,22 %. Grund dafür ist das Verschwinden von Kohlenstoff aus den Randbereichen der Proben durch Oxidation. Bei DS III fand hingegen eine leichte Massenzunahme von +0,10 % statt. Hier gab es keinen Kohlenstoff der oxidierte. Stattdessen wurde aufgrund der passiven Oxidation von SiC festes SiO₂ gebildet, das für die leichte Massenzunahme verantwortlich ist. Insgesamt wurden von DS II jeweils zwei Proben in beide Richtungen ausgelagert und getestet. Von DS II und DS III wurden sechs bzw. drei Proben in 0/90°-Richtung ausgelagert und getestet. Die Bruchdehnung sinkt bei allen ausgelagerten Proben stark ab auf Werte zwischen 0,01 % bis 0,10 %. Der E-Modul steigt bei Variante DS I stark an, bei DS II ist er leicht erhöht und bei DS III nahezu unverändert. Die Zugfestigkeit sinkt bei Variante DS I um maximal 11 %, bei DS II jedoch um 30 % und bei DS III um 23 %. Beim PLS reicht die Schwankung von einer Zunahme um 15 % bis hin zu einer Abnahme um 21 %. Alles in allem sinken die Kennwerte mit Ausnahme der Bruchdehnung nicht mehr als 30 % ab.

7 Diskussion

Die Entwicklungsziele dieser Arbeit waren: Erstens, die Verbesserung der Schadenstoleranz und Erhöhung der Bruchdehnung, sowie eine größere Zugfestigkeit und zweitens, die Steigerung des Proportional Limit Stress.

In Kapitel 6.1 konnte gezeigt werden, wie sich die Homogenität der SiC-Faserbeschichtung stark verbessern lässt. Dadurch waren die Fasern vor der Siliziumschmelze geschützt und die Zugfestigkeit stieg kontinuierlich an. Die Bruchdehnung konnte zwar durch dickere BN-Schichten >400 nm erhöht werden, erreichte allerdings nicht den Zielwert von 0,5 %. Die BN-Schichten wurden zwar vergrößert, weisen aber noch große Dicken-Unterschiede über die Plattenhöhe hinweg auf. Für eine bessere Bruchdehnung muss die Kristallinität der BN-Schicht und die Faser/Matrix-Anbindung in Zukunft untersucht werden.

In Kapitel 6.2 wurde der Restkohlenstoffanteil erfolgreich eliminiert. Infolgedessen stieg der SiC-Anteil in der Matrix und das Proportional Limit Stress, sowie der E-Modul konnten wesentlich gesteigert werden. Das Entwicklungsziel für das PLS von >150 MPa wurde übertroffen. Für die Eliminierung des Restkohlenstoffs wurden verschiedene Entwicklungsansätze untersucht von denen schließlich nur einer zum gewünschten Erfolg führte (Abschnitt 6.2.5). Durch die Veränderung der Phenolharz-Zusammensetzung konnte der Matrix-Kohlenstoff schließlich in poröser Form eingebracht werden. Dadurch konnte die Siliziumschmelze in den Kohlenstoff eindringen und dort zu SiC reagieren. Die anderen Ansätze (Kapitel 6.2.1 bis 6.2.4) werden zur Dokumentation in dieser Arbeit trotzdem beschrieben und diskutiert.

In Kapitel 6.3 wurde ein Ansatz untersucht, um nach dem Restkohlenstoff auch den Anteil der Restschmelze zu verringern. Durch die zweimalige Infiltration des optimierten Phenolharzes konnte mehr Kohlenstoff in die Matrix eingebracht werden, wodurch der SiC-Anteil weiter erhöht und die Restschmelze reduziert wurde. Das Potential des in dieser Arbeit weiterentwickelten LSI-Verfahrens für dreidimensionale SiC/SiC-Bauteile wurde durch die erfolgreiche Herstellung von Stator-Schaufeln für die Hochdruckturbine in Kapitel 6.4 nachgewiesen. Die erreichten mechanischen und thermischen Kennwerte der SiC/SiC-Werkstoffe sind in Kapitel 6.5 zusammengefasst und werden in Kapitel 7.5 anhand von Benchmark-Werkstoffen bewertet. Vor dem Hintergrund der experimentell gewonnenen Erkenntnisse aus dieser Arbeit und der durchgeführten Literaturrecherche zum Stand der SiC/SiC-Forschung wird im Abschnitt 7.6 die ideale Gefüge-Zusammensetzung eines mit dem „perfekten“ LSI-Verfahren hergestellten, optimalen SiC/SiC-Werkstoffs erstellt.

Die Ergebnisse aus den einzelnen Abschnitten aus Kapitel 6 werden im Folgenden diskutiert und in den Kontext der Literatur gebracht. Die Kapitelstruktur orientiert sich dabei an Kapitel 6.

7.1 Bewertung der CVI-Faserbeschichtung

In Kapitel 6.1 wurden die Schichtdicken der Faserbeschichtung von verschiedenen SiC/SiC-Chargen ausgewertet. Jede der vier Chargen bestand aus drei bis fünf Platten, die exakt gleich prozessiert wurden. Alle Chargen bis auf die erste hatten außerdem den gleichen Faservolumengehalt (FVG) von 31 % (8 Lagen). Die erste Charge hatte einen leicht höheren FVG von 35 % (9 Lagen). In Charge 1 wurde zum ersten Mal festgestellt, dass die Dicke der Faserbeschichtung innerhalb jeder Platte inhomogen ist und zur Mitte und nach oben hin abfällt. Deshalb wurde in Charge 2 der FVG leicht reduziert, in der Hoffnung, dass die CVI-Gase besser durch die Faserlagen strömen können. Außerdem wurden die Platten nach dem ersten Teil der CVI-Beschichtung einmal gedreht, sodass oben und unten vertauscht war. Auch bei allen weiteren Chargen wurde diese Drehung so durchgeführt. In Charge 3 wurde das Graphitwerkzeug angepasst und die Beschichtungszeit verlängert. In Charge 4 wurde der Gasfluss im Ofen angepasst und die Beschichtungszeiten nochmals verlängert.

Das **Drehen der Platten** nach dem ersten Teil der CVI-Beschichtung zeigte deutliche Verbesserungen der SiC-Schichtdicke im oberen Teil der Platten. In der Mitte der Platten jedoch war immer noch ein starker Abfall der SiC-Schichtdicke auf unter 350 nm zu sehen. Der Abfall der SiC-Schichtdicke betraf hauptsächlich die mittleren Platten an Position #2, #3 und #4. Die Platten vom Rand des Graphitwerkzeugs (#1 und #5) zeigten kaum einen Abfall in der SiC-Schichtdicke und hatten entsprechend bessere Eigenschaften. Für eine erfolgreiche Plattenherstellung ist es essentiell, dass alle Platten aus einem Batch vergleichbar sind. Andernfalls werden eine Weiterentwicklung und Charakterisierung des Materials erheblich erschwert. Dort, wo der Abfall der SiC-Schicht am stärksten war, lag der verjüngte Bereich der Zugproben, welcher ausschlaggebend für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften war, weil hier die Zugproben versagten. In diesem Bereich war die SiC-Beschichtung besonders dünn und konnte die BN-Schicht sowie die SiC-Fasern nicht ausreichend vor der Siliziumschmelze schützen. In der Mikrostruktur sind große Bereiche mit deutlichem Faserangriff sichtbar. Damit einher geht eine Versprödung des Materials: der Riss wird nicht an der (degenerierten) BN-Grenzfläche abgelenkt, sondern geht direkt durch die Fasern hindurch. Es findet kein Faser-Pull-Out statt und die Bruchfläche zeigt ein monolithisches Bruchverhalten [211]. Die Zugfestigkeiten liegen unter 100 MPa und die Bruchdehnungen unter 0,06 %.

Durch die **Verringerung des FVG** allein konnte nur eine leichte Verbesserung der Faserbeschichtung und der mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Insbesondere die mittleren Platten #2 und #3 zeigen kaum bessere Eigenschaften.

Deshalb wurde für Charge 3 das **Design der Graphit-Form** verändert, sowie die **Beschichtungszeit verlängert** (BN 40 % länger, SiC innerhalb der Graphit-Form 40 % länger und SiC ohne Graphitform 30 % länger bei geringerem Gasdruck). Durch diese Optimierungen konnte erstmals über alle Platten hinweg eine ausreichend dicke und homogene SiC-Schicht zwischen

1200 und 2200 nm aufgebracht werden. Innerhalb der einzelnen Platten konnte außerdem die Homogenität über der Plattenhöhe verbessert werden und es wurde kein Abfall der SiC-Schichtdicke festgestellt. In der Mikrostruktur zeigt sich kein Angriff der SiC-Fasern oder der Faserbeschichtung. Die Grundvoraussetzung für reproduzierbare und vergleichbare mechanische Kennwerte innerhalb eines Batches wurde hiermit theoretisch erreicht. Allerdings blieb die Dicke der BN-Beschichtung auf einem niedrigen Niveau und zeigte hauptsächlich bei den mittleren Platten einen Abfall von 200 nm auf unter 50 nm (Faktor 4,0). Deshalb zeigten sich immer noch Unterschiede zwischen den einzelnen Platten. Die Rand-Platten weisen hohe Zugfestigkeiten von knapp 220 MPa auf. Die mittleren Platten liegen trotz vergleichbarer SiC-Schichten nur zwischen 150-190 MPa mit Bruchdehnungen $< 0,13\%$. Grund dafür ist die geringere BN-Schichtdicke von ≈ 70 nm statt 115 nm im getesteten Bereich. Aus der Literatur ist bekannt, dass beispielsweise Morscher et al. [11] größere BN-Schichtdicken verwenden. Der BN-Anteil des Gesamtwerkstoffs wird mit 4 % angegeben; was nach Gleichung (8) aus Abschnitt 4.1.1 einer BN-Schichtdicke von 360-420 nm entspricht abhängig vom Faservolumengehalt. Ziel für Charge 4 war es deshalb die BN-Schichtdicke insgesamt weiter zu erhöhen. In Charge 4 wurde dasselbe Werkzeug wie in Charge 3 verwendet, allerdings der Aufbau und die **Gaszufuhr im Ofen** so verändert, dass die mittig liegenden Platten von mehr CVI-Gasen durchströmt wurden. Außerdem wurde im Vergleich zu Charge 3 die **BN-Beschichtungszeit verdoppelt**. Die BN-Schicht weist wie erwartet größere Schichtdicken auf mit einer Maximaldicke von 750 nm und einer Minimaldicke von 160 nm. Der Abfall der BN-Schichtdicke von unten nach oben ist dabei jedoch noch stärker ausgeprägt als in Charge 3 (Faktor 4,7). Die BN-Schichten sind zwar dicker, wurden durch den veränderten Aufbau allerdings nicht homogener aufgebracht. Die SiC-Schichtdicke vergrößerte sich aufgrund der geänderten Gasführung im Ofen trotz der gleichbleibenden Beschichtungszeit deutlich. Sie liegt fast überall zwischen 2000 und 3000 nm und ist über die gesamte Plattenhöhe und über alle Platten hinweg sehr homogen. Die mittlere Platte weist dabei leicht höhere Schichtdicken auf als die äußeren Platten. Dies war in den zuvor hergestellten Chargen genau umgekehrt und lässt sich durch die veränderte Gasführung im Ofen erklären. Die Platte #3 mit den größten Schichtdicken (knapp 3400 nm SiC und > 400 nm BN im getesteten Bereich) weist die besten mechanischen Kennwerte auf. Die Zugfestigkeit steigt auf 258 MPa bei einer Bruchdehnung von 0,27 %. Die dickere BN-Schicht spielt dabei sicherlich eine große Rolle. Ob die Steigerung der Kennwerte jedoch teilweise auch Folge der dickeren SiC-Schicht sein könnte, kann nicht eindeutig nachgewiesen werden. Es hat sich gezeigt, dass bereits bei einer SiC-Schichtdicke von ≈ 1200 nm die Fasern und BN-Schicht ausreichend geschützt sind. Mit steigender SiC-Schichtdicke und damit größer werdendem SiC-Anteil in der Matrix, ist eine Erhöhung der matrixdominierten Kenngrößen wie E-Modul und Proportional Limit Stress zu erwarten [50]. Die Zugfestigkeit sollte davon nicht beeinflusst werden, da sie von den Fasern dominiert wird und von der Faserfestigkeit und der Prozesstemperatur abhängt [50]. Ursprünglich war geplant in Charge 4

nur die BN-Schichtdicke zu vergrößern bei gleichbleibender SiC-Schicht. Durch die veränderte Gasführung im ersten Teil der Beschichtung stieg die SiC-Schichtdicke stärker an als erwartet. Es wäre interessant gewesen zu sehen, ob die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung durch BN-Schichtdicken im Bereich 400 nm auch bei SiC-Schichten von 1200 nm weiter verbessert werden können, oder ob dafür gleichzeitig auch dickere SiC-Schichten notwendig sind.

Um die Einflüsse der Schichtdicken auf die mechanischen Kennwerte chargenübergreifend beurteilen zu können, wurden die Zugfestigkeit, Bruchdehnung und das Proportional Limit Stress in Abbildung 34 und Abbildung 37 jeweils gegenüber der BN- und SiC-Schichtdicke aufgetragen. Dabei wurden die Platten aus Charge 1 aufgrund des abweichenden FVG nicht berücksichtigt. Die getesteten Platten aus Charge 2 bis 4 lassen sich vier Bereichen zuordnen, welche unterschiedliche Versagensmechanismen zeigen. In **Bereich I** ist die Zugfestigkeit geringer als 100 MPa bei einer Bruchdehnung von weniger als 0,07 %. In der Mikrostruktur ist erheblicher Faserangriff zu erkennen (Abbildung 35). Die SiC-Schichtdicke ist < 500 nm und reicht nicht aus, um die SiC-Faser und BN-Schicht vor der aggressiven Siliziumschmelze zu schützen. Faser und Matrix wachsen zusammen, die BN-Interphase degeneriert stark oder ist gar nicht mehr zu erkennen. Der Riss kann nirgendwo abgelenkt werden und geht durch Fasern und Matrix gleichermaßen durch. Es findet kein Faser-Pull-Out statt, die Bruchfläche zeigt ein Sprödbbruchverhalten welches dem von monolithischen Keramiken gleicht. In diesem Bereich spielt die Dicke der BN-Schicht keine Rolle, weil auch dickere BN-Schichten von der Siliziumschmelze angegriffen werden, wenn diese nicht ausreichend von der SiC-Schicht geschützt werden. In **Bereich II** ist die SiC-Schichtdicke größer als 1200 nm und kann die Fasern und Grenzfläche gut vor der Schmelze schützen. Ein Faserangriff ist in der Mikrostruktur nicht erkennbar, Fasern und BN-Schicht sind über die ganze Platte hinweg intakt. Die Zugfestigkeit steigt infolgedessen auf Werte zwischen 150-200 MPa. Die Bruchdehnung ist weiterhin sehr gering im Bereich von 0,09-0,13 %. In den Bruchflächen lässt sich im Vergleich zu Bereich I eine Rissumlenkung an den Einzelfasern vereinzelt erkennen. Faser-Pull-Out findet nur mit einer sehr geringen Pull-Out-Länge statt. Es gibt noch viele Bereiche, in denen kaum Rissumlenkung stattfindet. Grund dafür sind die geringen BN-Schichtdicken von < 80 nm. Im **Bereich III** gibt es einige Platten mit vergleichbarer SiC-Schicht wie in Bereich II, welche allerdings BN-Schichten > 100 nm aufweisen. Dadurch steigt die Zugfestigkeit über 200 MPa an und auch die Bruchdehnung erhöht sich auf bis zu 0,24 %. In der Mikrostruktur zeigt sich, dass die Fasern und Grenzfläche weiterhin intakt sind, die BN-Schicht aber dicker ausfällt. In den Bruchflächen ist eine vermehrte Rissumlenkung an Einzelfasern erkennbar und auch der Faser-Pull-Out wird deutlich ausgeprägter. Eine Platte konnte hergestellt werden mit deutlich dickerer BN-Schicht von > 400 nm im getesteten Bereich. Die Platte liefert die beste Zugfestigkeit und Bruchdehnung und lässt sich dem **Bereich IV** zuordnen mit einer Zugfestigkeit > 250 MPa und Bruchdehnung > 0,25 %. Die Bruchflächen zeigen eine Rissumlenkung an nahezu allen Einzelfasern und eine größere Pull-Out-Länge im Vergleich zu Bereich III.

Ursprüngliches Entwicklungsziel war es, reproduzierbare SiC/SiC-Platten mit einer Dicke von mindestens 3 mm mit Festigkeiten > 250 MPa und Bruchdehnungen > 0,5 % herzustellen. Die beste hergestellte Platte mit den Dimensionen 250x250x3,3 mm² erfüllt dieses Ziel hinsichtlich der Zugfestigkeit. Lediglich die Bruchdehnung mit 0,27 % muss noch verbessert werden. Außerdem müssen zukünftig alle fünf Platten aus einem Batch in diesem Bereich liegen. Nachdem die BN-Schicht inzwischen in ausreichenden Dicken aufgebracht werden konnte, stellt sich die Frage, warum die Bruchdehnung weiterhin keine Werte im Bereich von 0,5 % erreicht. Der Faser-Pull-Out ist zwar deutlich erkennbar, könnte aber im Vergleich zu anderen SiC/SiC-Werkstoffen aus der Literatur [50, 212-214] noch ausgeprägter sein, insbesondere die Pull-Out-Länge. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Grenzflächeneigenschaften noch nicht optimal eingestellt sind. Der Vergleich von typischen Zugkurven einer Platte aus Bereich III mit denen aus Bereich IV in Abbildung 72 indiziert, dass die Versagensmechanismen unterschiedlich sein müssen. Die Platte aus Bereich III weist dabei geringe BN-Schichtdicken von ≈ 115 nm auf. Bei der Platte aus Bereich IV sind es ≈ 415 nm.

In der Literatur werden verschiedene Faser/Matrix-Grenzflächen unterschieden. Bei einer (zu) schwachen Grenzfläche ist das Spannungsniveau relativ gering, die Bruchdehnung allerdings hoch. Dies liegt an dem ausgeprägten Ablösen von Faser und Matrix, wodurch weniger Last übertragen werden kann. Bei optimalen Grenzflächeneigenschaften ist das Spannungsniveau deutlich größer, die Ablösung zwischen den Fasern dabei geringer, sodass auch die Bruchdehnung etwas niedriger sein kann und der Faser-Pull-Out weniger ausgeprägt. Die Zugfestigkeiten sind jedoch deutlich höher. Ist die Faser/Matrix-Grenzfläche zu stark, führt

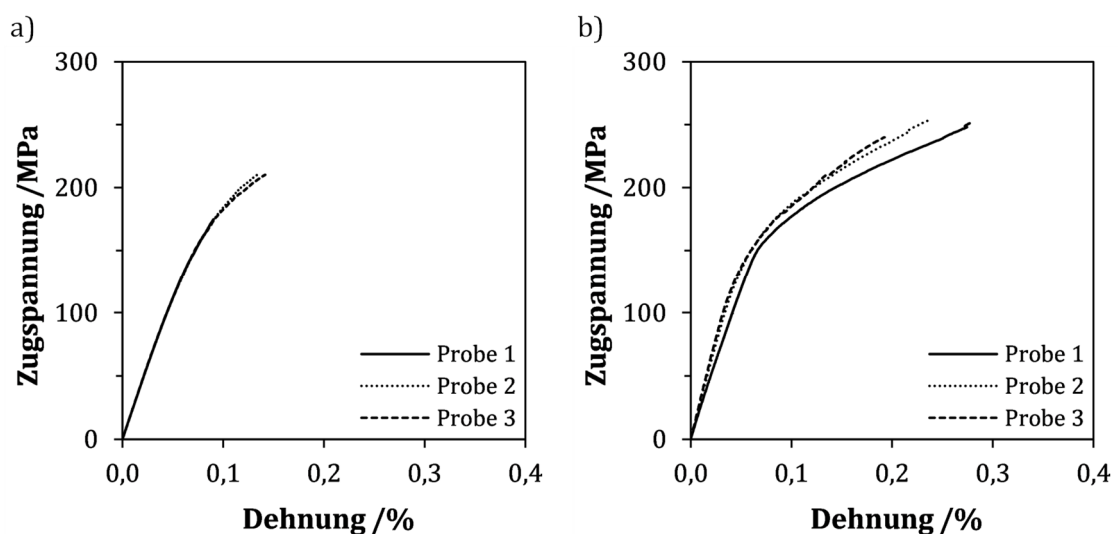


Abbildung 72: Vergleich der Zugkurven jeweils einer Platte aus: a) Bereich III und b) Bereich IV.

dies zu einem vorzeitigen und spröden Versagen der Fasern. Der Kurvenverlauf folgt zunächst der optimalen Zugkurve, endet dann aber bei geringen Bruchdehnungen. Die drei Fälle sind in Kapitel 3.3.2.1 in Abbildung 8 dargestellt. Anhand der Kurvenverläufe in Abbildung 72 und der Bruchflächen (Kapitel 6.1 Abbildung 36) lässt sich schließen, dass bei der Platte aus Bereich III eine zu starke Faser/Matrix-Grenzfläche vorliegt mit einem vorzeitigen, spröden Versagen. Bei der Platte aus Bereich IV konnte die Grenzfläche verbessert werden. Die Bruchdehnung verdoppelte sich fast und auch die Bruchflächen zeigten sich deutlich verbessert. Rebillat et al. [59] haben Zugkurven verschiedener BN-Schichten mit Ergebnissen aus Push-Out-Versuchen verglichen. Dünne BN-Schichten mit starker Faser/Matrix-Anbindung zeigten dabei hohe Ablöse- und Plateauspannungen und ein vorzeitiges Versagen genau wie bei der Platte aus Bereich III. Eine dickere BN-Schicht, welche stark kristallin ist mit Basalebene, die entlang der Faserrichtung orientiert sind, zeigte hingegen deutlich höhere Zugspannungen und vor allem eine größere Bruchdehnung. Nach Naslain et al. [45] kann sich der Riss entlang der Basalebene innerhalb der BN-Schicht verzweigen (siehe Kapitel 3.3.2.1 Abbildung 7). Detailaufnahmen der Bruchflächen in Abbildung 73 weisen darauf hin, dass beim Sprung von 115 nm auf 415 nm BN-Schichtdicke ein ähnlicher Wechsel des Mechanismus beginnt. Bei der

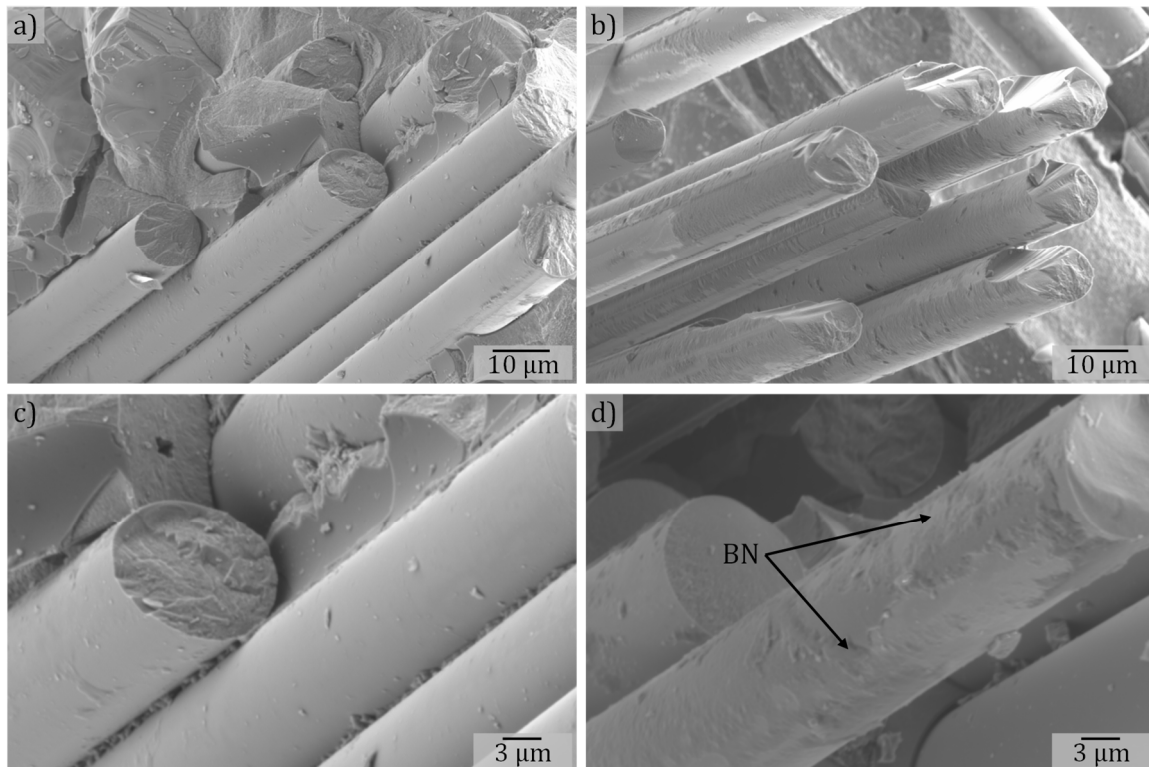


Abbildung 73: REM-Aufnahmen der herausgezogenen Fasern aus den Bruchflächen repräsentativer Proben aus: a) und c) Bereich III, sowie b) und d) Bereich IV.

dünnen BN-Schicht sind an den Bruchflächen keine BN-Rückstände auf den herausgezogenen Fasern erkennbar. Der Riss verlief zwischen Faser und Grenzfläche. Bei der dicken BN-Schicht sind stellenweise Rückstände auf den Faseroberflächen erkennbar, der Riss verlief zumindest teilweise innerhalb der Grenzfläche. Die BN-Rückstände, gemeinsam mit dem Verlauf der Zugkurven, lassen den Schluss zu, dass die Faser/Matrix-Grenzfläche im Vergleich zu Bereich III optimiert wurde. Zur Bestätigung könnten in Zukunft vergleichende Push-Out-Versuche durchgeführt werden.

Um zu überprüfen, ob sich der Faser-Pull-Out und der Rissverlauf mit noch größerer BN-Schichtdicke anders verhält, wurde ein kleines Probenstück aus dem ganz unteren Bereich der Platte 3 aus Charge 4 manuell auseinandergebrochen und die Bruchfläche analog im Rasterelektronenmikroskop analysiert. Vorab wurde die BN-Schichtdicke in diesem Bereich der Platte bereits an Schliﬀproben vermessen und beträgt ≈ 750 nm. Die REM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen sind in Abbildung 74 dargestellt. Im Vergleich zu den regulären Zugproben aus dieser Platte (Bereich IV in Abbildung 73) konnten keine Unterschiede ausgemacht werden. BN verbleibt in ähnlicher Menge und Häufigkeit auf der Faseroberfläche. Auch der Faser-Pull-Out und die Pull-Out-Länge steigen nicht wesentlich an. Eine weitere Vergrößerung der BN-Schichtdicke über 415 nm wird sehr wahrscheinlich keine Verbesserung des Bruchverhaltens und damit der Bruchdehnung bringen. Stattdessen müssen die Kristallstruktur der BN-Schicht und die Faser/Matrix-Bindung optimiert werden. Dafür ist eine detaillierte Analyse der BN-Kristallstruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie geplant. Die BN-Schicht sollte durch eine Hochtemperaturbehandlung im Beschichtungsprozess theoretisch kristallin vorliegen, dies konnte bislang jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Auch die Ausrichtung ggf. vorhandener BN-Basalebene zur Faseroberfläche muss geprüft werden. Aufgrund der geringen Bruchdehnungen trotz ausreichend großer BN-Schichtdicken wird vermutet, dass die BN-Schichten maximal turbostratischer Natur sind und keine kristallinen Bereiche mit Fernordnung und entlang der Fasern ausgerichtete Basalebene aufweisen. Der Einfluss der Schichtdicke auf das Proportional Limit Stress wurde ebenfalls untersucht. Das PLS wurde nach der 0,005 %-Offset-Methode aus den Zugkurven ausgewertet und in

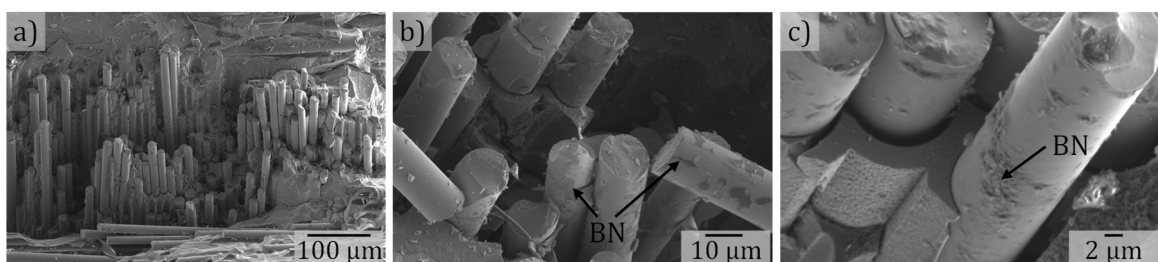


Abbildung 74: REM-Aufnahmen der herausgezogenen Fasern aus den Bruchflächen einer kleinen, manuell gebrochenen Probe mit einer BN-Schichtdicke von ≈ 750 nm bei verschiedenen Vergrößerungen.

Abbildung 37 gegenüber der Schichtdicken aufgetragen. Mit steigender SiC-Schichtdicke steigt das PLS leicht an auf einen Maximalwert von 134 MPa bei einer SiC-Schichtdicke von knapp 3400 nm (Platte aus Bereich IV mit der höchsten Zugfestigkeit und Bruchdehnung). Bei SiC-Schichtdicken zwischen 2000-3000 nm sind die Werte für das PLS nur geringfügig kleiner als der Maximalwert und liegen im Bereich ≈ 130 MPa, sodass eine Unterteilung in verschiedene Bereiche nicht sinnvoll ist. Bei sehr dünnen SiC-Schichten im Bereich < 500 nm sinkt das PLS stark ab auf unter 50 MPa. Das PLS steigt zwar mit zunehmender SiC-Schichtdicke an, scheint aber auf einen Grenzwert im Bereich 130-135 MPa zuzulaufen. Der Anstieg des PLS ist zum einen mit der insgesamt steigenden Zugfestigkeit zu erklären und zum anderen mit dem größer werdenden SiC-Anteil in der Matrix. Durch die dickere SiC-Faserbeschichtung steigt der SiC-Anteil im Werkstoff an und wirkt sich positiv auf das PLS aus (Vergleiche Kapitel 7.6). Die Zielgröße für das PLS liegt bei > 150 MPa, alleine durch die Vergrößerung der SiC-Schicht kann das PLS allerdings nicht ausreichend gesteigert werden. Hierfür wäre eine deutlich längere SiC-Matrixabscheidung im CVI-Prozess notwendig, was entsprechend kostenintensiv ist. Daher wurde versucht, den SiC-Matrixanteil und damit das PLS unter Verwendung des LSI-Verfahrens zu erhöhen. Dieser Ansatz wird in den Kapiteln 6.2 und 6.3 thematisiert und in Kapitel 7.2 und 7.3 diskutiert.

Durch die homogene Aufbringung der SiC-Schicht über die Plattenhöhe innerhalb einer Platte und über alle Platten eines Batches hinweg, konnte die Vergleichbarkeit der mechanischen Kennwerte insgesamt deutlich verbessert werden. Leichte Unterschiede gibt es dennoch: Platte #3 aus Charge 4, beispielsweise zeigt noch bessere Kennwerte als Platte #1 und #2 aus demselben Batch. Notwendige Voraussetzung für Zugfestigkeiten > 200 MPa ist eine SiC-Schichtdicke von über 1200 nm in der gesamten Platte (bzw. im späteren Bauteil), damit die Faserbeschichtung und die Fasern vor der Silizium-Bor-Schmelze ausreichend geschützt sind. Außerdem muss die BN-Schicht dick genug sein (> 100 nm), um eine Faser/Matrix-Ablösung zu ermöglichen. Für noch höhere Festigkeiten über 250 MPa muss die BN-Schicht sogar > 400 nm sein. Die BN-Schicht konnte bisher noch nicht homogen über die gesamte Höhe einer Platte aufgetragen werden. Sie sinkt von unten nach oben um den Faktor 4,7 ab. Dies hat zur Folge, dass die mechanischen Kennwerte beeinflusst werden von der Stelle der Probenentnahme aus der Platte. Bisher wurden alle Proben aus der unteren Hälfte der Platten entnommen. Ziel muss sein, die BN-Schicht in gleicher Weise wie die SiC-Schicht über die gesamte Plattenhöhe zu homogenisieren. Änderungen am Werkzeug-Design werden dafür sehr wahrscheinlich notwendig. Ein anderer Ansatz für eine Homogenisierung der Beschichtungsdicke über ganze Platten hinweg könnte sein, einen größeren CVI-Beschichtungs-ofen zu verwenden und die Platten einzeln und liegend über die Fläche zu beschichten. Dazu wären in der Ofenkammer ggf. mehrere Etagen mit separaten Gaszuführungen notwendig, um mehrere Platten

gleichzeitig prozessieren zu können. In Deutschland steht kein solcher Ofen zur Verfügung, der auch BN-Schichten abscheiden kann.

Bei der zukünftigen Herstellung von größeren Bauteilen stellt die homogene Aufbringung der Faserbeschichtungen auf eine endkonturnahe Preform eine große Herausforderung dar. Dies gilt insbesondere bei hohen Bauteilen mit Wandstärken > 3 mm. Es könnten einige Beschichtungen und Analysen nötig sein, bis das ganze Bauteil homogen beschichtet werden kann.

7.2 Reduktion des Kohlenstoffanteils

Zur Reduzierung des Kohlenstoffanteils in der Matrix und der damit einhergehenden Erhöhung des Proportional Limit Stress, wurden in Kapitel 6.2 verschiedene Entwicklungsansätze durchgeführt und untersucht. Letztlich führte nur der letzte Ansatz uneingeschränkt zum gewünschten Erfolg (6.2.5). Dabei wurde die Zusammensetzung des Phenolharzes verändert, und das Lösungsmittel durch Ethylenglykol ersetzt. Die Phänomene dahinter werden in Abschnitt 6.2.5 genauer analysiert. Zur Dokumentation werden die Ergebnisse der anderen Lösungsansätze (6.2.1 bis 6.2.4) trotzdem beschrieben. In den folgenden Kapiteln wird diskutiert, weshalb das gewünschte Ziel nicht erreicht werden konnte.

7.2.1 UD-Faserarchitektur

Im ersten Ansatz wurde versucht, die Entstehung von porösem Kohlenstoff in der gesamten Matrix zu forcieren. Mainzer [40] hat festgestellt, dass der Abstand zwischen den Fasern einen Einfluss darauf hat, ob dichte Kohlenstoffblöcke oder poröser, schaumartiger Kohlenstoff gebildet wird. Innerhalb der Faserbündel, wo die Einzelfasern sehr nah beieinander liegen, tritt poröser Kohlenstoff auf, welcher in der Silizierung zu einer fast stöchiometrischen SiSiC-Matrix konvertiert wird. Mit größeren Abständen zwischen den Fasern hingegen, also zwischen den Faserbündeln und zwischen den Gewebelagen, werden dichte Kohlenstoffblöcke ausgebildet, an denen nur im Randbereich SiC-Bildung auftritt. Der Großteil dieser Kohlenstoffblöcke bleibt als Restkohlenstoff in der Matrix vorhanden. Idee war es deshalb, die Abstände zwischen den Faserbündeln durch die Verwendung einer anderen Preformtechnik zu verringern. Dazu sollte statt eines Atlas 1/7-Gewebes ein SiC-Gelege verwendet werden. Im Gewebe treten an den Kreuzungspunkten von Kett- und Schussfaden Ondulationen auf, welche große Matrixbereiche mit großen Abständen zwischen den Faserbündeln zur Folge haben. In einer Gelege-basierten Preform treten keine Ondulationen auf, weshalb ein Untersuchungsansatz darin bestand, die Abstände zwischen den Fasern so weit zu reduzieren, dass poröser Kohlenstoff in der gesamten Matrix ausgebildet wird und zu SiSiC reagiert. Da klassische Gelege aus SiC-Fasern nicht kommerziell erhältlich waren, wurde gemeinsam mit Fa. C. Cramer & Co. GmbH (Deutschland) ein Textil hergestellt welches SiC-Fasern in Kettrichtung enthält und Polyesterfäden (Diolen) in Schussrichtung. Ein sogenanntes „UD-Gewebe“ (Abbildung 38). Die Polyesterfäden wurden vor der CVI-Faserbeschichtung durch eine

Hochtemperaturbehandlung entfernt, sodass die SiC-Fasern innerhalb einer Lage nur noch in eine Richtung orientiert waren. Durch entsprechende Stapelung der UD-Gewebe-Lagen wurde eine Faserorientierung im Verbundwerkstoff von $0/90^\circ$ erreicht. Nach der CVI-Faserbeschichtung in einem Graphitwerkzeug und der Infiltration von Phenolharz mittels RTM Verfahren erfolgte die Silizierung. Die Siliziumschmelze drang in die gesamte Platte ein. Lediglich Bereiche innerhalb der Faserbündel konnten nicht mit Silizium aufgefüllt werden. Grund für die mangelnde Infiltration der Schmelze in die Faserbündel ist, dass die CVI-Faserbeschichtung die Faserbündel von außen abgeschlossen hat. Deshalb konnte das Phenolharz und später die Siliziumschmelze nicht in die Faserbündel eindringen, wodurch Porosität im Faserbündel zurückbleibt (Abbildung 39). Dies hat zur Folge, dass die Zugkurven im Gegensatz zur gewebebasierten Standardvariante zwar einen ausgeprägteren Knick in der Spannungs-Dehnungskurve zeigen und ähnliche Bruchdehnungen aufweisen, allerdings liegt das Spannungsniveau lediglich bei knapp 150 MPa (Abbildung 40). Das Proportional Limit Stress liegt bei 101 MPa und ist erwartungsgemäß im gleichen Bereich wie beim gewebebasierten Status quo Material, welches eine vergleichbare Matrix hat. Nach Überschreiten dieser Matrixfestigkeit entstehen Risse in der Matrix und die Spannungskurve im UD-Gewebe-Werkstoff flacht nach dem Versagen der Matrix stark ab und zeigt einen linearen Verlauf bis zum Versagen. Dies führt zu einer geringeren Zugfestigkeit von 139 MPa. Die Matrixrisse können nur am Rand des Faserbündels abgelenkt werden. Es findet eine Ablösung an der Faser/Matrix-Grenzfläche statt. Innerhalb der Faserbündel sind die Einzelfilamente nicht von der Matrix umgeben und dementsprechend schwach ist die Faser/Matrix-Bindung. Die Last kann nicht zwischen Fasern und Matrix übertragen werden und wird folglich nur noch von den Fasern getragen [45, 59]. Die gewählten CVI-Beschichtungsparameter wurden übertragen von SiC-Preformen basierend auf Atlas 1/7-Gewebe. Die freien Pfade für das Infiltrationsgas unterscheiden sich beim hier verwendeten „UD-Gewebe“ stärker als erwartet. Um die Infiltration in die Faserbündel zu verbessern und damit die Porosität zu verhindern, müssten die CVI-Beschichtungsparameter an die neue Preform angepasst werden. Dies wurde für diese Arbeit nicht weiterverfolgt, weil anhand der Mikrostrukturaufnahmen deutlich wurde, dass gleichzeitig auch eine Weiterentwicklung der Preformgebung notwendig wäre. Der Abstand zwischen den einzelnen Faserbündeln ist zu groß, sodass hier weiterhin dichte Kohlenstoffblöcke zurückbleiben, welche nicht zu SiC konvertiert werden können. Eine Spreizung der Rovings während der Gelegeherstellung wäre notwendig. Die Abstände zwischen den einzelnen UD-Lagen müssten außerdem durch einen höheren Faservolumengehalt zusätzlich verringert werden, weil Kohlenstoffblöcke in den Mikrostrukturaufnahmen auch zwischen den Lagen beobachtet wurden. Allerdings wäre die Preform dann noch dichter und die Infiltrationswege der CVI-Gase noch kleiner. Dies würde eine homogene Beschichtung der Einzelfilamente auch innerhalb der Faserbündel weiter erschweren.

Außerdem führten die in der Schussrichtung verwendeten Diolenfäden dazu, dass die SiC-Fasern während der Hochtemperaturbehandlung verrutschten, vermutlich durch das Schrumpfungsverhalten der Diolenfäden während des Aufheizens auf 900 °C. Als die Diolenfäden vor der Zersetzung schrumpften, wurden die SiC-Fasern durch Reibungskräfte mitgezogen und verschoben, sodass die Orientierung der Fasern stellenweise nicht mehr korrekt war. Dies könnte verhindert werden durch die Verwendung eines Baumwoll-Gewirks, wie es in der klassischen Gelege-Herstellung verwendet wird. Dies war jedoch bis dato nicht erhältlich und würde ebenfalls einen hohen Entwicklungsaufwand im Bereich der Preformgebung bedeuten. Aufgrund des hohen benötigten Ressourcenaufwands wurde die Verwendung von Gelegen in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt, kann aber in Folgeprojekten in Betracht gezogen werden, weil im Vergleich zur Verwendung eines Gewebes beim Gelege höhere Festigkeiten in Faserichtung zu erwarten sind.

Eine andere Methode unidirektionale Fasern in den SiC/SiC-Werkstoff einzubringen ist die Prepreg MI-Route angelehnt an den HiPerComp™-Werkstoff (GE, USA) [31]. Die Anwendung einer Prepreg MI-Route vergleichbar zu GE konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht getestet werden, weil hierfür die Faserbeschichtung kontinuierlich auf die SiC-Rovings aufgebracht werden muss. Dieses Verfahren war zum Zeitpunkt der Herstellung in Deutschland und Europa nicht verfügbar. Mittlerweile arbeiten mehrere Forschungseinrichtungen in Deutschland an einer kontinuierlichen Aufbringung von CVI-Beschichtungen auf SiC-Fasern. Zukünftig könnte die Entwicklung einer geeigneten Prepreg MI-Route möglich und zielführend sein.

Der erste Ansatz zur Reduzierung des Kohlenstoffanteils in der Matrix, die Verwendung einer unidirektionalen Faserpreform in Form eines UD-Gewebes, war nicht erfolgreich. Die Kohlenstoffblöcke konnten nicht eliminiert werden und der poröse, schaumartige Kohlenstoff konnte nur teilweise innerhalb der Faserbündel erzielt werden. Deshalb wurde im Folgenden weiterhin mit dem standardmäßig verwendeten SiC-Gewebe Atlas 1/7 gearbeitet.

7.2.2 Erhöhung des Faservolumengehalts

Im zweiten Ansatz wurde daraufhin eruiert, ob durch eine Erhöhung des Faservolumengehalts die Gewebelagen ausreichend nah aneinanderrücken, sodass vermehrt poröser Kohlenstoff anstelle der Kohlenstoffblöcke ausgebildet wird. Durch den höheren Faservolumengehalt wurden die Kohlenstoffblöcke zwar deutlich flacher, die Blockbildung konnte jedoch nicht verhindert werden. Zwischen den Faserbündeln war der Abstand noch nicht klein genug für die Ausbildung von porösem Kohlenstoff. Der Kohlenstoffanteil konnte nur leicht reduziert werden von 13,9 % bei 27 % FVG auf 8,5 % bei 35 % FVG. Der SiC-Anteil stieg dabei leicht an, allerdings nur im gleichen Maße wie auch der Faservolumengehalt im Komposit angehoben wurde. Eine verbesserte Konvertierung konnte nicht erreicht werden, weil der Kohlenstoff nicht in poröser Struktur vorlag. Die mechanischen Eigenschaften verschlechterten sich massiv mit der Erhöhung des Faservolumengehalts. Typischerweise wird bei keramischen

Faserverbundwerkstoffen eine steigende Festigkeit mit höherem Faseranteil erwartet [62, 70]. In diesem Fall ist der Abfall der Festigkeit damit zu erklären, dass durch den erschwerten Gasfluss durch die SiC-Preform die CVI-Faserbeschichtung inhomogener aufgebracht wurde. Stellenweise war die Faserbeschichtung zu dünn, wodurch vermehrt Faserangriff bei hohem Faservolumengehalt stattfinden konnte. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde aufgrund der unzureichenden mechanischen Eigenschaften und der Tatsache, dass die Kohlenstoffblöcke nicht eliminiert werden konnten, auf die Erhöhung des Faservolumengehalts verzichtet. Zukünftig wäre es sinnvoll daran weiter zu forschen, allerdings ginge damit ein großer Entwicklungsaufwand bei der CVI-Beschichtung einher, was sehr kostenintensiv ist.

7.2.3 Entwicklung eines hybriden Herstellungsverfahrens (PIP + LSI)

Für die Reduzierung des Kohlenstoffanteils war es das Ziel in diesem Entwicklungsansatz, zwei verschiedene Verfahren zur SiC/SiC-Herstellung zu einer hybriden Route zu kombinieren. In der Literatur gibt es bisher nur wenige Veröffentlichungen über hybride Herstellungsverfahren, bei denen mehr als ein Herstellungsverfahren kombiniert wird, insbesondere nicht für die Verfahren Polymerinfiltration und Pyrolyse (PIP) und reaktive Schmelzinfiltration (RMI, reactive melt infiltration). Für die Herstellung von SiC/SiC-CMCs verwendeten Licciulli et al. [215] und Ortona et al. [216] das CVI-Verfahren, gefolgt von der Infiltration und Pyrolyse von Polycarbosilanen mit einem optionalen SiC-Nanopulver als Füllstoff. Nannetti et al. [217] wendeten ein ähnliches Verfahren an, führten aber zwischen CVI und PIP eine Infiltration mit einem SiC-Schlacker durch, um die großen Poren zwischen den Faserbündeln zu füllen. Die bei beiden Verfahren angewandten CVI-Prozesse dienten jedoch hauptsächlich dazu, eine schwache Interphase auf die Fasern aufzubringen, um Sprödbrüche zu vermeiden, und spielten beim Aufbau der Matrix eine untergeordnete Rolle. Suzuki et al. [218] verwendeten ein gepulstes CVI-Verfahren als Nachbearbeitungsprozess nach Schlackerinfiltration und PIP zur Herstellung von C/SiC-CMCs. Sie stellten fest, dass sich der letzte CVI-Schritt positiv auf die Biegefestigkeit auswirkt. Schoenfeld und Klemm [219] verwendeten eine Wickeltechnik und imprägnierten den SiC-Faserroving mit einem Schlacker, der SiC-Pulver und Sinterhilfsmittel enthält. Nach mehreren PIP-Zyklen mit Polysilazanen setzten sie einen zusätzlichen Sinterschritt ein, um eine Rissausheilung und eine homogene Matrix zu erreichen. Sie erhielten schadenstolerante Verbundwerkstoffe mit einer Biegefestigkeit von 500 MPa.

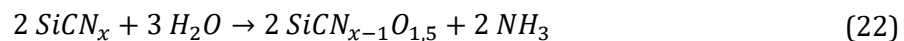
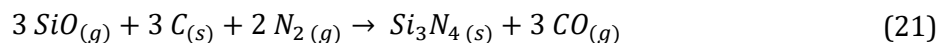
In der vorliegenden Arbeit wird zum ersten Mal der Prozess der Polymerinfiltration und Pyrolyse (PIP) mit anschließendem Flüssigsilizierverfahren (LSI) beschrieben. Diese Kombination war bisher in der Literatur nicht vorhanden. Am DLR werden beide Routen, PIP und LSI, für die Herstellung von SiC/SiC-CMC eingesetzt. Jedes einzelne Verfahren wurde eingehend untersucht, aber bis dato wurden sie noch nie kombiniert. Das PIP-Verfahren und die daraus resultierende Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften wurden von Mainzer, Höning, Shi, Süß et al. [65, 200, 220, 221] beschrieben. Die Herstellung von SiC/SiC mittels LSI-

Prozess wird den RMI-Verfahren zugeordnet. Beide Herstellungsrouten haben Vor- und Nachteile. Das PIP-Material weist auch ohne zusätzliche Faserbeschichtung eine sehr gute Bruchzähigkeit auf. Allerdings verbleibt prozessbedingt eine Restporosität von ca. 5 %. Während der Pyrolyse verdampfen flüchtige organische Verbindungen und die Matrix schrumpft unter Erhöhung der Dichte. Dabei entstehen Poren und es kommt zur Rissbildung in der Matrix. Die Porosität liegt als Netzwerk über das gesamte Material vor, was zu Einschränkungen bei der Oxidationsbeständigkeit führt. Außerdem benötigt PIP sehr lange Prozesszeiten, was hohe Produktionskosten verursacht. Die Schritte der Infiltration und Pyrolyse müssen bis zu achtmal wiederholt werden [44, 200, 220].

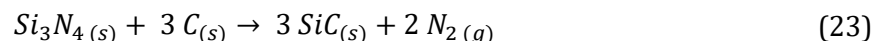
Das LSI-Verfahren hingegen ist ein kurzer Prozess, der nur aus drei Fertigungsschritten besteht. Die Herstellungskosten sind daher im Vergleich zu PIP niedriger. Das LSI-Verfahren führt zu einem sehr dichten und oxidationsbeständigen Material. Allerdings enthalten die hergestellten Verbundwerkstoffe im Gegensatz zum PIP-Verfahren Restkohlenstoff und freies Silizium. Um die SiC-Fasern vor der aggressiven Siliziumschmelze zu schützen, muss zusätzlich ein komplexes Faserbeschichtungssystem mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVI) aufgebracht werden. Die Bruchdehnung ist außerdem geringer als bei PIP-Material [31, 38]. Deshalb stellt sich die Frage, ob es möglich ist, die beiden Verfahren zu kombinieren und von den Vorteilen beider Routen zu profitieren. Der Schwerpunkt in diesem Kapitel liegt auf der Reduzierung des Kohlenstoffs in der Matrix. Dafür sollen die großen Zwickelbereiche zunächst mithilfe des PIP-Verfahrens mit einer SiC(N)-Matrix aufgefüllt werden bevor die Phenolharzinfiltration und Silizierung stattfindet. Dadurch wird zum einen per se der SiC-Anteil in der Matrix erhöht. Zum anderen sollen durch die eingebrachte PIP-Matrixstruktur die Abstände in der Preform zwischen den Faserbündeln und der PIP-Matrix so verringert werden, dass der Kohlenstoff nicht mehr als dichter Block, sondern als poröser Schaum vorliegt und besser zu SiC konvertieren kann. Mögliche Vorteile des hybriden Verfahrens im Vergleich zum reinen LSI-Verfahren könnten noch sein, dass ggf. auf die CVI-Faserbeschichtung verzichtet werden kann, und dass sich die Bruchdehnung durch den größeren PIP-Charakter des Werkstoffs erhöht. In dieser Arbeit wurden in Kapitel 6.2.3 zwei Ansätze zur Entwicklung eines hybriden Herstellungsprozesses von PIP und LSI beschrieben. Für den Matrixaufbau wurde nach einer reduzierten Anzahl von PIP-Zyklen eine zusätzliche Flüssigsilizierung durchgeführt, wobei der erste Ansatz ein Polysilazan (SiCN) als PIP-Precursor verwendete. Der zweite Ansatz basierte auf einem Polycarbosilan-Precursor (SiC). Ausgangspunkt für den PIP-Prozess war eine CVI-beschichtete Faserpreform, die aus gestapelten Hi-Nicalon S-Geweben bestand.

In der Arbeit von Schukraft [199] wurden erste Vorversuche für die Entwicklung eines hybriden Herstellungsverfahrens am DLR durchgeführt. Hier wurde ein Polysilazanharz infiltriert und pyrolysiert. Nach der Infiltration des Novolak-basierten Phenolharzes MF88 trat während der Pyrolyse unter Stickstoff starke Whiskerbildung an den Proben auf. Es handelte sich um

Si₃N₄-Whisker, welche mittels REM und XRD nachgewiesen werden konnten. Die Whisker verhinderten durch ihre große Oberfläche und den schlechteren Benetzungswinkel von Silizium auf Siliziumnitrid (49°) [170] die Infiltration der Siliziumschmelze (Si100) in die Proben. Der Benetzungswinkel verschlechtert sich nochmals drastisch (85°), wenn auf der Si₃N₄-Oberfläche zusätzlich Oxide (Si₂N₂O und SiO₂) gebildet werden. Dies könnte hier der Fall sein, da Sauerstoff intrinsisch in der Matrix enthalten ist. Der Benetzungswinkel von Silizium auf glasartigem Kohlenstoff beträgt durch die Bildung einer SiC-Schicht nur 36°, was ungefähr dem Wert von Silizium auf einer α-SiC-Oberfläche (≈40°) entspricht [170]. Der Benetzungswinkel in Kombination mit der speziellen Oberfläche der Whisker führte vermutlich zu der schlechten Schmelzinfiltration. Ziel in der hier vorliegenden Arbeit war es, die Whiskerbildung vollständig zu verhindern, zum einen aufgrund der schlechten Benetzbarkeit der Proben, zum anderen aber auch aus Gründen der Arbeitssicherheit, da Whisker lungengängig und gesundheitsschädlich sind. Dazu muss die Whiskerbildung zunächst verstanden werden. Gasförmiges Siliziumoxid (SiO) reagiert nach Gleichung (21) mit festem Kohlenstoff (C) und gasförmigem Stickstoff (N₂) und bildet Siliziumnitrid-Whisker (Si₃N₄) und Kohlenmonoxid-Gas (CO) [222].



Um diese Reaktion zu verhindern, wurde für die hybride Herstellungsrouten die Anwesenheit von N₂- und SiO-Gas vermieden. Dafür wurden die Aushärtungs- und Pyrolyseatmosphären von Stickstoff auf Argon umgestellt. SiO-Bildung kann durch Sauerstoffkontamination auftreten. Sauerstoff kann in die Proben gelangen, wenn die ausgehärteten Polymere in Sauerstoffatmosphäre getempert werden oder bei der Lagerung der Proben an Luft. In Kontakt mit Wasser kann unter Bildung von Ammoniak (NH₃) ebenfalls Sauerstoff nach Gleichung (22) in die SiCN-Matrix eingebracht werden. Daher wurden alle Aktivitäten, bei denen eine Sauerstoffverunreinigung stattfinden kann, vermieden.



Da die Atmosphäre während der Pyrolyse geändert wurde, wurde das Kristallisationsverhalten der präkeramischen Polymere SMP-10 und PSZ20 in Argonatmosphäre untersucht (Abbildung 43). Mainzer et al. [200] haben das Kristallisationsverhalten von Polysilazan in Stickstoffatmosphäre eingehend charakterisiert. Im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit beginnt die Kristallisation von Polysilazan in Stickstoffatmosphäre 200 K später, bei 1600 °C. Die amorphe SiCN-Matrix kristallisiert in Stickstoffatmosphäre zu β-SiC und Si₃N₄. Die Zersetzung der SiCN-Keramik aufgrund der karbothermischen Reduktion bei höheren Temperaturen folgt Gleichung (23) [223]. In Argonatmosphäre konnte keine Kristallisation von Si₃N₄ festgestellt werden, da gasförmiger Stickstoff aus der Matrix freigesetzt und durch die Argon-

Atmosphäre dem System direkt entzogen wird. Infolgedessen verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte und die Bildung von kristallisiertem Si_3N_4 wird unterdrückt: es wird nur SiC gebildet. Dies geht einher mit einem deutlichen Massenverlust ab 1400 °C durch das Entweichen des Stickstoffs aus dem System (Abbildung 43). Die niedrigere Kristallisationstemperatur für Polysilazane in Argonatmosphäre lässt sich durch thermodynamische Berechnungen von Seifert und Markel [223, 224] erklären. Die Zersetzungstemperatur des Si-C-N-Systems ist abhängig vom Partialdruck des Stickstoffs, was in Abbildung 75 dargestellt ist. Die Zersetzungstemperatur sinkt von 1484 °C bei 1 bar Stickstoffatmosphäre auf 1312 °C bei 0,1 bar. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Starttemperatur der Kristallisation von Polysilazan in Argon-Atmosphäre (1400 °C). Da die Pyrolyse für die Materialherstellung bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur erfolgt, bleibt die SiCN-Matrix amorph. Die Verwendung von Argon anstelle von Stickstoff hat in diesem Fall keinen Einfluss auf die amorphe Struktur der Matrix.

Die Kristallisation von β -SiC bei der Pyrolyse von SMP-10 in Argon beginnt bei 1200 bis 1300 °C und ist in guter Übereinstimmung mit dem Technischen Datenblatt von Starfire Systems [225] und der Literatur [226, 227]. Die Dichte in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur stimmt teilweise mit den Herstellerangaben überein [228]: bei geringen Temperaturen bis 1100 °C liegt die Dichte des amorphen SiC bei ungefähr $2,5\text{ g/cm}^3$. Nach der Kristallisation zu β -SiC bei Temperaturen ab 1500 °C steigt die Dichte. Sie liegt jedoch mit $2,82\text{ g/cm}^3$ etwas unterhalb der in der Literatur beschriebenen Werte von $3,1\text{ g/cm}^3$ [225, 228].

Die Whiskerbildung bei der Verwendung des Polysilazans PSZ20 konnte durch die Pyrolyse in einer Argonatmosphäre und die Vermeidung des Kontakts der Proben mit Sauerstoff und

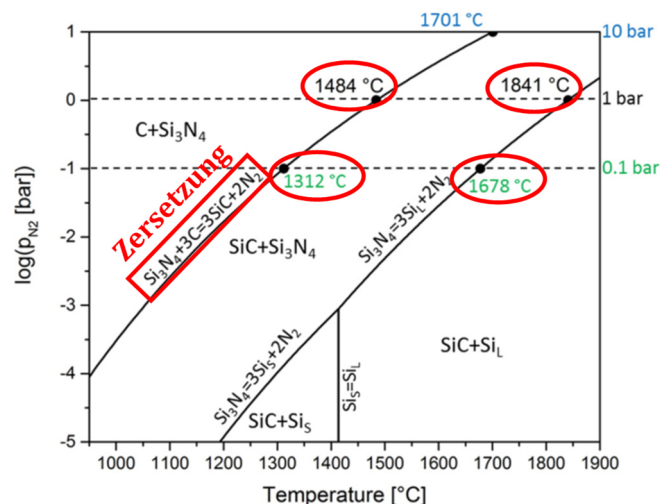


Abbildung 75: Phasendiagramm im Si-C-N-System in Abhängigkeit des Stickstoffpartialdrucks p_{N_2} und der Temperatur. Abbildung aus [223], die relevante Zersetzungsreaktion und Temperaturen wurden in rot hervorgehoben.

Wasser deutlich reduziert werden. Nur geringe Mengen von Whiskern bildeten sich an den Kanten und Ecken der im ersten Ansatz mit PSZ20 hergestellten Proben (Abbildung 42). Durch das intrinsische Vorhandensein von Stickstoff in der SiCN-Matrix und deren Zersetzung nach Gleichung (23) kann Stickstoff aus dem Material selbst freigesetzt werden [223]. Diese Reaktion wird bei reduziertem Stickstoffpartialdruck, also beispielsweise während der Silizierung unter Vakuum, zu niedrigeren Temperaturen verschoben (Abbildung 75). Während der Aufheizphase des Silizierprozesses wird dementsprechend immer Stickstoff aus der Matrix ausgasen und die Whiskerbildung kann nicht vollständig verhindert werden.

Deshalb wurde im zweiten Ansatz auf die Verwendung eines stickstofffreien Precursors (Polycarbosilan SMP-10) zurückgegriffen. Mithilfe des Polycarbosilans konnte die Whiskerbildung schließlich eliminiert werden (Abbildung 42). Dieser Precursor ist allerdings um den Faktor 6,7 teurer und weist eine geringere Massenausbeute auf als Polysilazane (Tabelle 11). Bei der Verwendung von Polycarbosilan wurde zunächst der Einfluss der Anzahl von PIP-Zyklen vor dem LSI-Schritt an kleineren Proben untersucht. Durch Variation der Anzahl konnte festgestellt werden, dass ein bis drei PIP-Zyklen vor dem LSI-Schritt mehr als ausreichend waren (Abbildung 44). Bei mehr als drei Zyklen war der Komposit bereits zu dicht und das Silizium konnte nicht durch die gesamte Dicke der Probe infiltriert werden. Bei nur einem PIP-Zyklus war noch zu viel Restkohlenstoff in der Matrix vorhanden. Um ein möglichst kurzes, aber dennoch sinnvolles hybrides Herstellungsverfahren zu verwenden, wurde beschlossen, eine größere SiC/SiC-Platte mit zwei PIP-Zyklen vor dem abschließenden LSI-Schritt herzustellen. Auch hier gelang die Herstellung einer whiskerfreien Platte. Von außen schien die Silizierung gut funktioniert zu haben. Die Oberfläche der gesamten Platte war mit einer dünnen Siliziumschicht bedeckt. Die REM-Analyse und die μ CT-Scans zeigten jedoch eine hohe Porosität im Inneren dieser Platte. Nur die äußeren Schichten wurden siliziert. Warum das flüssige Silizium nicht vollständig in die Porenstruktur des Komposits eingedrungen ist, ist unklar. Auch durch die Verwendung von längeren Haltezeiten und höheren Siliziertemperaturen konnte die Infiltration nicht verbessert werden. Eine zusätzliche Wärmebehandlung unter Vakuum vor der Silizierung bei 1450 °C, um ein späteres Ausgasen zu verhindern, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg und die Schmelzinfiltration konnte nicht verbessert werden. Die Benetzbarkeit der PIP-SiC-Matrix durch die Schmelze scheint nicht das Problem zu sein, da anhand von REM-Aufnahmen sogar eine Reaktion der Schmelze mit den PIP-SiC-Matrixblöcken gezeigt werden kann. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Wachstum von rekristallisiertem SiC die Zugänge zu den relativ engen Porenkanälen verschließt, was eine weitere Infiltration von Silizium verhindert. Angestrebt werden vollständig dichte Verbundwerkstoffe mit Porositätswerten unter 3 %, die mit denen von reinem LSI-Material vergleichbar sind. Dies konnte mit dem hybriden Herstellungsverfahren nicht erreicht werden. Positive Ergebnisse der hybriden Route konnten jedoch bei der Reduktion des Kohlenstoffanteils in der Matrix erzielt werden. Im Vergleich zum LSI-Material wurde der Kohlenstoffanteil erfolgreich um

70 % reduziert, bei einem verbleibenden Anteil von 3,1 %. Erwartungsgemäß konnten die großen Zwischenräume während des PIP-Prozesses mit SiC aufgefüllt werden, was zur Reduzierung des Kohlenstoffanteils führt.

Um die Konvertierungsrate des Kohlenstoffs im hybriden Herstellungsverfahren mit dem Status quo Material zu vergleichen, wird der Restkohlenstoff dem Restvolumen im Verbundwerkstoff gegenübergestellt, welches mit Phenolharz aufgefüllt werden muss. Im Fall des Status quo Materials entspricht das Restvolumen für die Phenolharzinfiltration dem Matrixvolumenanteil $\varphi_M = 58,2$ %. Mit dem Restkohlenstoffanteil von 10,8 % beträgt die Konvertierungsrate 0,814. Beide Werte wurden in Abschnitt 5.1 berechnet.

$$\varphi_{\text{Restporosität},1xPIP} = \varphi_M - (\text{Volumenausbeute} * \varphi_M) \quad (24)$$

$$\varphi_{\text{Restporosität},2xPIP} = \varphi_{\text{Restporosität},1xPIP} - (\text{Volumenausbeute} * \varphi_{\text{Restporosität},1xPIP}) \quad (25)$$

$$KR_{C,PIP+LSI} = 1 - \frac{\varphi_C}{\varphi_{\text{Restporosität},2xPIP}} \quad (26)$$

Die Faserpreform im hybriden Herstellungsprozess ist gleich wie beim Status quo Material. Der Volumenanteil von 58,2 % wird allerdings zunächst durch zwei Infiltrationen und Pyrolysen mit dem Precursor SMP-10 verringert, bevor die Restporosität mit Phenolharz aufgefüllt werden muss. Die Menge an SiC, welche durch den PIP-Prozess eingebracht wird, lässt sich über die keramische Volumenausbeute berechnen. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass das Porenvolumen der Preform nach der RTM-Infiltration und Aushärtung vollständig mit SMP-10 aufgefüllt wird. Die Volumenausbeute von SMP-10 bei einer Pyrolysetemperatur von 1300 °C beträgt 33,56 % (Tabelle 11). Wird die Restporosität nach der ersten PIP-Infiltration und Pyrolyse nach Gleichung (24) berechnet, so resultiert eine Restporosität von 38,7 %. Wird diese Porosität durch eine zweite PIP-Infiltration und Pyrolyse erneut aufgefüllt, verbleibt schließlich eine Restporosität von 25,7 %, welche mit Phenolharz aufgefüllt wird. Beim hybriden Herstellungsverfahren bleibt von diesem Restvolumen von 25,7 % ein Kohlenstoffanteil von 3,1 % übrig. Die Konvertierungsrate liegt demnach bei 0,879 und damit leicht höher als beim Status quo Material. Die Ausbildung einer porösen Kohlenstoffstruktur konnte im hybriden Werkstoff nur teilweise beobachtet werden, sodass eine drastische Erhöhung der Konvertierungsrate nicht zu erwarten war. Es bildeten sich immer noch Kohlenstoffblöcke, die allerdings deutlich kleiner und in größerer Anzahl in der Matrix vorhanden waren. Kleinere Blöcke können aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche besser zu SiC konvertiert werden als die großen Blöcke im Status quo Material. Dies führt zu der leicht erhöhten Konvertierungsrate.

Die Mikrostruktur des hybriden SiC/SiC-Werkstoffs setzt sich zusammen aus der Matrix, Poren und beschichteten SiC-Fasern (Abbildung 47). Die CVI-Faserbeschichtung (BN/SiC) ist weitestgehend intakt, nur stellenweise werden die Fasern angegriffen. Die Matrix ist

aufgebaut aus SiC_{PIP} aus dem PIP-Prozess, aus freiem Silizium und rekristallisiertem SiC aus dem LSI-Prozess. Die intakten PIP-SiC-Blöcke ① weisen im Gegensatz zum LSI-SiC einen Sauerstoffanteil von 5 At.-% auf, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist (Tabelle 12). Kaur et al. [229] fanden in pyrolysiertem, SMP-10-basiertem SiC einen Sauerstoffgehalt von 3,5 bis 7,5 At.-%. Allerdings lag der bei 1500 °C gemessene Silizium-Anteil mit 45,0 At.-% höher und der Kohlenstoff-Anteil entsprechend niedriger als in der hier durchgeführten Messung. Die PIP-SiC-Blöcke werden durch den Kontakt mit der Siliziumschmelze im Randbereich angegriffen und nehmen an der Reaktion im LSI-Prozess teil. In Kontakt mit der Schmelze diffundiert Kohlenstoff aus dem Randbereich des SiC_{PIP} heraus und wird in ihr gelöst. Sobald die Schmelze an Kohlenstoff übersättigt, kristallisiert eine feinkristalline, poröse SiC-Schicht um den PIP-Block herum aus ③. In diesem Bereich ist der PIP-SiC-Block vollständig degradiert. Dabei kommt es zur Ausbildung einer an Kohlenstoff verarmten Zwischenschicht ②, welche noch Sauerstoff aus dem PIP-Prozess enthält. Der PIP-SiC-Block ist hier stark angegriffen aber noch nicht vollständig degradiert und rekristallisiert. Später werden auch größere SiC-Kristalle aus der Schmelze gebildet ④. Die Kristallisation dieser größeren SiC-Kristalle aus der Schmelze findet hauptsächlich in der Nähe der PIP-SiC-Blöcke statt, weil durch deren Degradation die Kohlenstoffkonzentration in der Schmelze lokal ansteigt. Die PIP-Matrix ist während der Schmelzinfiltration also nicht inert, sondern nimmt an der Reaktion mit flüssigem Silizium teil. Dadurch geht der typische Charakter der PIP-Mikrostruktur verloren. Die Matrixanteile aus PIP und LSI wachsen zusammen, sodass keine typischen, in der Literatur [189, 220, 230, 231] beschriebenen PIP-Blöcke inklusive Riss- und Porennetzwerk übrigbleiben. Die PIP-Matrix kann demzufolge auch keinen Beitrag zum Schutz der Fasern vor der aggressiven Siliziumschmelze leisten und eine CVI-Faserbeschichtung ist für den Erhalt der Schadenstoleranz in der hybriden Herstellungsrouten zwingend notwendig.

Im Vergleich zum LSI-basierten Status quo Material aus Kapitel 5 liegen die mechanischen Festigkeiten des hybriden Materials in den Zugversuchen auf dem gleichen Niveau bei einer Zugfestigkeit von ≈ 200 MPa mit einer Bruchdehnung von knapp unter 0,2 %. Der E-Modul liegt in beiden Fällen bei ca. 200 GPa. Im Vierpunkt-Biegeversuch, ohne vorangegangene Auslagerung der Proben, liegen die Werte etwas höher bei 433 MPa. Auch die Bruchflächen sehen ähnlich aus, was darauf schließen lässt, dass die Versagensmechanismen des hybriden Werkstoffs vergleichbar sind zum LSI-basierten SiC/SiC-Werkstoff. Die mechanischen Tests ergaben zudem eine hohe Diskrepanz zwischen Zug- und Biegefestigkeit von Faktor 2,3. In der Literatur wurden bereits abweichende Werte für die Zug- und Biegefestigkeit von CMCs angegeben. Die höhere Biegefestigkeit wurde mit dem unterschiedlichen Verhalten der spröden CMCs bei Zug und Druck erklärt, welches durch die Rissbildung in der Matrix verursacht wird. Das lineare Druckverhalten unterstützt die Zugseite der Biegeprobe, die ein nichtlineares Verhalten zeigt. Daher verschiebt sich die neutrale Achse auf die Zugseite, gefolgt von einer Abnahme der Spannung auf der Zugseite [232-234]. Hild et al. [233] beschrieben dieses

Phänomen mit Nicalon-Fasern. Hofmann et al. [232] fanden für C/C-SiC-Material, welches via LSI-Verfahren hergestellt wurde, ein Biege-Zug-Verhältnis von etwa 1,7. Dieser Ansatz kann jedoch den hohen Faktor von 2,3 nur teilweise erklären.

7.2.4 Variation des Borgehalts in der Schmelze

Durch den Zusatz von Bor in die Siliziumschmelze wird die Schmelztemperatur herabgesetzt, dadurch kann die Siliziertemperatur im Vergleich zu reinem Silizium um 50 K verringert werden. In der eutektischen Zusammensetzung von Si₉₂B₈ ist der Schmelzpunkt mit 1385 °C am geringsten. In Kapitel 5 konnte nachgewiesen werden, dass der Faserangriff bei Verwendung der eutektischen Legierung deutlich geringer ist im Vergleich zu einer reinen Siliziumschmelze. Die Ergebnisse stimmen dabei mit Erkenntnissen aus der Literatur überein [37, 162]. Dies kann einerseits auf die geringere Siliziertemperatur zurückgeführt werden. Andererseits gibt es zusätzlich einen Einfluss des Elements Bor in der Schmelze. Jiao et al. [160] haben gezeigt, dass Si-B-Legierungen an der Grenzfläche zu dichtem Graphit abhängig von der Borkonzentration in der Schmelze unterschiedlich dicke SiC-Grenzschichten ausbilden. Mit steigendem Boranteil wird die SiC-Schicht kleiner. Die Reaktivität der Schmelze, und damit einhergehend die Konvertierung zu SiC, nimmt dementsprechend mit steigendem Borgehalt ab. Mainzer [40] zeigte ebenfalls, dass durch den Zusatz von Bor in die Siliziumschmelze die Bildung von SiC abnimmt. Die Zugabe von Bor in die Siliziumschmelze unterdrückt die Ausbildung von β -SiC und die Hochtemperaturphase α -SiC wird bevorzugt gebildet. Die Temperaturen für die Bildung von α -SiC sind jedoch eigentlich zu niedrig ($\ll 2000$ °C), wodurch insgesamt weniger SiC an der Grenzfläche der Kohlenstoffblöcke gebildet werden kann. Dieser Effekt verstärkt sich mit steigendem Borgehalt vermutlich und kann die Erkenntnisse von Jiao et al. [160] hinsichtlich der SiC-Schichtdicken an der Kohlenstoffgrenzfläche erklären.

Die schlechtere Konvertierung zu SiC führte dazu, dass im Status quo Werkstoff mit der eutektischen Legierung Si₉₂B₈ ein Restkohlenstoffgehalt von 10,8 % verblieb. Durch eine Änderung des Boranteils in der Schmelze wurde in Kapitel 6.2.4 versucht die Matrixzusammensetzung zu beeinflussen. Mainzer [40] verwies auf das Potential von untereutektischen Si-B-Legierungen (weniger als 8 At.-% Bor) für eine bessere Konvertierung und hat dazu erste Versuche durchgeführt. In Kapitel 6.2.4 wurde jeweils eine Platte mit einer Si₉₄B₆-Legierung und einer Si₉₀B₁₀-Legierung bei einer Siliziertemperatur von 1420 °C hergestellt (Schmelztemperatur jeweils ≈ 1405 °C). Zur direkten Vergleichbarkeit wurde eine weitere Platte mit der eutektischen Si₉₂B₈-Legierung siliziert bei der standardmäßig verwendeten Temperatur von 1400 °C. Vor allem die Reduzierung des Boranteils auf 6 At.-% zeigte erwartungsgemäß eine Verbesserung der Konvertierung des Kohlenstoffs zu SiC. Der Restkohlenstoffanteil konnte auf 8,1 % gesenkt werden. An der Grenzfläche zu den Kohlenstoffblöcken bildete sich eine ≈ 21 μm dicke SiC-Schicht aus, was mit den Werten von Jiao et al. [160] gut übereinstimmt (≈ 25 μm). Die Grenzschicht besteht aus einer Schicht sehr kleiner und einer Schicht größerer

SiC-Kristalle. Diese Art der Schichtausbildung wurde für reines Silizium bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Beide Schichten wurden als β -SiC identifiziert. Nanokristallines SiC entsteht im direkten Kontakt mit der Schmelze bzw. mit dem Dampf der Siliziumschmelze. Anschließend entstehen die gröberen Körner durch Lösung und Wiederausscheidung [171, 235].

Die Erhöhung des Boranteils auf 10 At.-% zeigt ebenfalls eine leichte Verringerung des Kohlenstoffanteils auf 9,9 %, was innerhalb der Streuung liegt. Eine Verringerung ist nach den Erkenntnissen von Jiao et al. [160] eigentlich nicht zu erwarten und wird auch nicht vom optischen Eindruck der Mikrostrukturaufnahmen bestätigt. Die Bildung einer SiC-Schicht an der Kohlenstoffgrenzfläche konnte auf dem gesamten Probenquerschliff nicht beobachtet werden. Der Anteil an SiB_3 in der Matrix ist in der borreichen Variante erwartungsgemäß am größten. Auch der Anteil an B_4C scheint mit wachsendem Boranteil in der Legierung zu steigen. Die Anstiege der borhaltigen Phasen sind mit den Phasendiagrammen und dem Hebelgesetz zu erklären [236].

Der Standard-Werkstoff (Si92B8) erreichte die höchste Zugfestigkeit (268 MPa) und die höchsten Bruchdehnungen im Zug- und Biegeversuch (0,43 % und 0,98 %). Die Bruchdehnungen konnten im Vergleich zum Status quo SiC/SiC aus Kapitel 5 verdoppelt werden. Dies kann auf die dickere Faserbeschichtung zurückgeführt werden. Im Mittel beträgt die SiC-Schicht der neuen Charge 2102 ± 559 nm und die BN-Schicht 144 ± 57 nm. Im Vergleich zum Status quo SiC/SiC ist die SiC-Schicht demnach ≈ 600 nm und die BN-Schicht ≈ 25 nm dicker.

Die Biegefestigkeiten lagen für alle drei Si-B-Legierungen auf einem ähnlichen Niveau bei ≈ 475 MPa. Die Zugfestigkeiten bei der unter- und übereutektischen Legierung lagen ca. 30 MPa unterhalb der Si92B8-Legierung. Die höhere Siliziertemperatur hat einen direkten Einfluss auf die Zugfestigkeit, weil diese im Vergleich zur Biegefestigkeit stärker von den Fasern dominiert wird. Noch drastischer fiel der Abfall bei der Bruchdehnung aus, im Zugversuch halbierte sich diese sogar. Dies lässt darauf schließen, dass durch die höhere Siliziertemperatur und die größere Reaktivität der Schmelze im Fall der Si94B6-Legierung die Fasern und das Faserbeschichtungssystem stärker beschädigt werden. Positive Effekte auf die mechanischen Kennwerte bei der Legierung Si94B6 waren lediglich hinsichtlich des E-Moduls und des Proportional Limit Stress (PLS) zu erkennen. Beide Werte stiegen leicht an, was auf den erhöhten SiC-Anteil und geringeren Restkohlenstoff in der Matrix zurückgeführt werden kann [50].

Mit der Erhöhung des SiC-Anteils in der Matrix kann eines der Entwicklungsziele dieser Arbeit, die Erhöhung des Proportional Limit Stress, messbar beeinflusst werden. Die Verringerung des Boranteils in der Siliziumschmelze erhöht zwar die Konvertierung zu SiC, allerdings ist der SiC-Anteil in der Matrix, welcher mit der Legierung Si94B6 erzielt werden konnte, bei weitem nicht ausreichend. Der Restkohlenstoff konnte nicht wesentlich verringert, geschweige denn eliminiert werden. Im Vergleich zu den erzielten Verbesserungen bei der

Mikrostruktur, E-Modul und PLS, wiegen die Einbußen hinsichtlich der Bruchdehnung und der hohe Restkohlenstoffgehalt von immer noch 8,1 % zu schwer. Aus diesem Grund ist es nicht empfehlenswert die Borkonzentration in der Siliziumschmelze zu reduzieren. In dieser Arbeit wird deshalb weiterhin die eutektische Legierung mit 8 At.-% Bor und eine Siliziertemperatur von 1400 °C verwendet.

7.2.5 Neue Phenolharz-Zusammensetzung

Durch eine neue Zusammensetzung des Phenolharzes wurde versucht, die Struktur des Matrix-Kohlenstoffs nach der Pyrolyse zu verändern. Dabei sollte im besten Fall über die gesamte Matrix hinweg ein poröser, schaumartiger Kohlenstoff entstehen, welcher zu SiC konvertiert werden kann. Mit dem bisher verwendeten Phenolharz MF88 gelingt dies ausschließlich innerhalb der Faserbündel, dort entsteht eine homogene SiSiC-Matrix. Zwischen den Faserbündeln verbleiben große Kohlenstoffblöcke, die nicht konvertiert werden können. Dies wurde bereits von Mainzer [40] gezeigt und konnte auch im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 5 nachgewiesen werden. Für die Änderung der Kohlenstoffstruktur wurden verschiedene Ansätze verfolgt, welche aus dem Stand der Technik aus Kapitel 3.5.2 und 3.6.1.2 abgeleitet wurden. Zunächst wurden unterschiedlich zusammengesetzte Phenolharze verwendet. Neben der Standard-Variante MF88 wurden zwei weitere Phenolharze verwendet: MF95 und MF88G. Die verwendeten Phenolharze bestehen hauptsächlich aus Novolak (säurekatalysiertes Phenolharzsystem mit Hexa als Härter) und unterscheiden sich in der Art und des Anteils an Lösungsmittel. Das Lösungsmittel in MF88 besteht aus Furfurylalkohol. In MF95 wurde der Furfurylalkohol-Anteil reduziert und durch Ethanol ersetzt. Bei MF88G wurde im Vergleich zu MF88 der Furfurylalkohol durch Ethylenglykol ersetzt. Ethylenglykol ist ein inertes Lösungsmittel, das nicht an der Aushärtereaktion teilnimmt und vollständig in der Struktur verbleibt. Ethylenglykol beginnt ab 197 °C zu sieden [184]. In der Literatur wird Ethylenglykol oder Polyethylenglykol deshalb als physikalischer Porenbildner verwendet, beispielsweise bei der Herstellung von reaktionsgebundenem Siliziumkarbid (RBSC) [81, 182] oder von molekularen Kohlenstoffsieben [183]. Zusätzlich wurde den drei Phenolharzen jeweils 5 bzw. 10 Gew.-% Hexamethylentetramin (Hexa) zugesetzt. Hexa dient als Härter für Novolak-basierte Phenolharze. Während der Aushärtereaktion mit Hexa entsteht Ammoniakgas (NH₃) wodurch Hexa auch als chemischer Porenbildner eingesetzt wird. Je größer der Hexa-Anteil, umso mehr Stickstoffatome können in die Struktur eingebaut werden [135, 150].

Erste Vorversuche mit unbeschichteten Hi-Nicalon S-Geweben zeigten, dass in der Variante MF88G mit dem Lösungsmittel Ethylenglykol der komplette Kohlenstoffanteil zu SiSiC reagierte und kein Restkohlenstoff in der Matrix verblieb. Bei der Variante MF95 hingegen war ein Restkohlenstoffanteil vergleichbar zu MF88 vorhanden. Die Zugabe von 5 oder 10 Gew.-% Hexa konnte daran nichts ändern und in der Mikrostruktur waren keine Unterschiede erkennbar. Damit Hexa als Porenbildner funktioniert, muss das Phenolharz ausreichend flüssig sein

bevor die Ausgasung von Ammoniak durch die Reaktion mit Hexa bei ≈ 115 °C stattfindet [187]. Diese Bedingung sollte bei allen drei Harzen erfüllt sein. Allerdings darf die Viskosität des Phenolharzes während der Aushärtung nicht zu gering sein, weil das entstandene Gas sonst aus dem Harz austreten kann und nicht in der ausgehärteten Struktur verbleibt [187, 237]. Hier könnte vor allem bei den niedrigviskosen MF88-Varianten das Problem liegen. Im Fall, dass die Aushärtung schon vor der NH_3 -Ausgasung stattfindet, kann die Ausbildung einer Porenstruktur ebenfalls unterbunden werden [187, 237, 238]. Dies könnte bei MF95 problematisch sein, weil die Aushärtung bereits bei ≈ 110 °C beginnt. Außerdem könnte bei MF95 das im Lösungsmittelanteil enthaltene Wasser dazu führen, dass NH_3 -Gas im Wasser gelöst wurde statt auszugasen und Schaumbildung zu verursachen.

Der Massenverlust von im RTM ausgehärteten Harzen (MF88, MF88G und MF95) wurde mittels Thermogravimetrie untersucht. Zusätzlich wurde der Massenverlust der Reinharze unter realen Prozessbedingungen gemessen. Dafür wurden Harzproben in kleine Gläschen abgefüllt, im RTM ausgehärtet, anschließend getempert und dann pyrolysiert. Vor und nach jedem Prozessschritt wurde die Masse und der Massenverlust bestimmt.

Wird Furfurylalkohol als Lösemittel verwendet, beispielsweise bei MF88, nimmt dieses an der Vernetzungsreaktion teil und wird in das ausgehärtete Polymer eingebaut. Dabei werden Reaktionsprodukte abgespalten, sodass der Massenverlust während der Aushärtung bei 5,4 % liegt. Das während der Polykondensationsreaktion entstehende Wasser wird teilweise in die Matrix eingebaut und führt so während der Temperung und Pyrolyse zu Porosität zumindest innerhalb der Faserbündel. Nach der Pyrolyse verbleibt eine Massenausbeute von 37,9 %.

Das Phenolharz MF88G mit Ethylenglykol als Lösungsmittel zeichnet sich dadurch aus, dass das Lösungsmittel während der Vernetzungsreaktion inertes Verhalten zeigt. Es ist nicht an der Reaktion beteiligt und liegt in flüssigem Zustand vor. Dadurch soll neben dem Wasser auch das Lösungsmittel selbst in der Polymermatrix verbleiben. Der Massenverlust nach der Aushärtung ist entsprechend gering. Ethylenglykol entweicht und zersetzt sich erst während der Temperung, sodass bereits in der Temperung die Porosität erhöht wird. Während der Pyrolyse entweichen die organischen Bestandteile und hinterlassen noch mehr Porosität. Der Massenverlust nach der Temperung beträgt 57,9 % und liegt damit wesentlich höher als beim Standard-Phenolharz MF88. Nach der Pyrolyse bei 1450 °C beträgt die Massenausbeute 21,7 % und ist geringer als bei MF88, was insgesamt zu einer höheren Porosität führt.

Das Phenolharz MF95 verhält sich ähnlich wie MF88, verliert allerdings während der Aushärtung mit 7,6 % etwas mehr Masse, weil das Ethanol im Lösungsmittelanteil bereits während des RTM-Prozesses verdampft (Siedepunkt 78 °C). Bei der Temperung geht am wenigsten Masse verloren, nach der Pyrolyse ist die Massenausbeute leicht höher als bei MF88.

Die Herstellung von SiC/SiC-Werkstoffen auf Basis von Preformen mit CVI-Faserbeschichtung wurde nur mit MF88 und MF88G durchgeführt. Da sich sowohl die Hexa-Zugabe als auch die Verwendung von MF95 in den Vorversuchen als nicht zielführend erwiesen haben, wurden

diese Varianten nicht weiterverfolgt. Die höhere Porosität der pyrolysierten Preformen mit MF88G (51,7 %) im Vergleich zu MF88 (42,3 %) (Tabelle 21) deckt sich nicht nur mit den gemessenen Massenausbeuten der Reinharze, sondern auch mit der Kohlenstoffstruktur aus den REM-Aufnahmen der pyrolysierten Preformen (Abbildung 61). Zwischen den Faserbündeln sind die Bruchflächen des Kohlenstoffs bei MF88 sehr glatt, was auf einen dichten Kohlenstoff ohne Poren hindeutet. Dies führt in der Silizierung dazu, dass die Schmelze nicht in den Kohlenstoff eindringen kann. Lediglich am Rand wird eine dünne SiC-Schicht ausgebildet, der Großteil des dichten Kohlenstoffblocks kann nicht konvertieren und verbleibt als unerwünschter Restkohlenstoff in der Matrix. Die Diffusion durch die SiC-Schicht ist zu langsam, als dass in der vorhandenen Zeit in der Schmelzphase nennenswerte Mengen an SiC gebildet werden können [37, 168, 174-176]. Außerdem verringert die Borzugabe die Löslichkeit von Kohlenstoff in der Schmelze [163]. Vergleiche dazu auch Kapitel 3.6.1. Bei MF88G hingegen ist die Oberfläche rau und voller Unebenheiten, sehr kleine Poren sind zu erkennen. Allerdings sind die Poren mittels REM kaum auflösbar, weil sie vermutlich im Nanometer-Bereich liegen. Die Schmelze kann in die porösen Kohlenstoffblöcke eindringen und reagiert dort mit dem dünnen Kohlenstoffskelett zu SiC. Der Mechanismus ist vergleichbar mit der Situation, die bei MF88 innerhalb der Faserbündel vorliegt. Auch hier kann der Kohlenstoff vollständig konvertieren und eine SiSiC-Matrix entsteht. Mainzer et al. [37] untersuchten diese SiSiC-Bereiche im TEM und beschrieben sie als kleine SiC-Körner mit verschiedenen Modifikationen, umgeben von großen Silizium-Kristallen. Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 60 a) und b) legen nahe, dass bei MF88G eine sehr ähnliche Struktur auch in den Bereichen der ehemaligen Kohlenstoffblöcke vorliegt.

Die Siliziumborid-Phase SiB_3 liegt klassischerweise als Kristalle mit klar definierten Kanten in der Restschmelze vor. Dadurch, dass die Schmelze in die porösen Kohlenstoffblöcke eindringen kann, fällt auch in diesem Bereich SiB_3 aus, was anhand der EDX-Analyse in Abbildung 60 gezeigt werden konnte. SiB_3 liegt dort nicht in der klassischen Kristall-Morphologie vor, sondern es bildet sich eine Mischphase aus SiB_3 und SiC oder SiSiC aus. Die genaue Zusammensetzung dieser Mischphase ist nur im TEM identifizierbar. Vermutlich dringt die Schmelze in den porösen Kohlenstoffblock ein und reagiert dort mit dem Kohlenstoffskelett zu SiC. Anschließend fällt die SiB_3 -Phase aus der Schmelze aus und legt sich um das bereits gebildete SiC herum. Aus diesem Grund hat die SiB_3 -Phase hier nicht die typischen, klar definierten Kanten der Kristalle, sondern fast fließende Übergänge. Das liegt daran, dass die SiB_3 -Phase durch das bereits vorhandene SiC-Skelett in ihrem Wachstum restriktiert ist. In den Gefügeanalysen wird das in der Mischphase enthaltene SiC bzw. SiSiC nicht berücksichtigt, sondern als reines SiB_3 identifiziert, der Anteil an SiB_3 wird deshalb vermutlich leicht überschätzt. Das erklärt den vermeintlichen Anstieg des gemessenen SiB_3 -Anteils von 2,5 auf 3,4 %.

Durch die vollständige Konvertierung (Konvertierungsrate = 1) des Kohlenstoffs steigt der SiC-Gesamtanteil von 48,2 auf 81,4 % an. Hierbei werden allerdings die SiSiC-Phasen mit

eingerechnet, weil Silizium und SiC in diesen Bereichen durch die Grauwertanalyse nicht getrennt werden können. Auch in REM-Aufnahmen mit hoher Vergrößerung konnte der Anteil des Siliziums in der SiSiC-Phase nicht quantifiziert werden. Es ist allerdings eindeutig anhand der REM-Aufnahmen ersichtlich, dass der SiC-Anteil erheblich vergrößert wurde, selbst wenn ein Siliziumanteil in den SiSiC-Bereichen fälschlicherweise zu SiC eingerechnet wird. Aufgrund des höheren SiC-Anteils steigen der E-Modul und das Proportional Limit Stress erwartungsgemäß stark an [50].

Für die Realisierung einer stöchiometrischen SiC-Matrix hat Daenicke [39] Berechnungen aufgestellt, wie hoch die theoretische Matrix-Porosität $e'_{c,stöch}$ sein müsste (siehe Gleichung (27)). Das molare Volumen von SiC, $V_{SiC,mol}$ beträgt dabei $12,490 \text{ cm}^3$. Das molare Volumen des Kohlenstoffs $V_{C,mol}$ ist abhängig von seiner Dichte ρ_c und berechnet sich mit dem Quotienten aus der Molaren Masse des Kohlenstoffs M_c ($12,01 \text{ g}$) und der Dichte ρ_c . Die Dichte ρ_c von MF88G nach der Pyrolyse beträgt $1,84 \text{ g/cm}^3$.

$$e'_{c,stöch} = 1 - \frac{V_{c,mol}}{V_{SiC,mol}} = 1 - \frac{\frac{M_c}{\rho_c}}{V_{SiC,mol}} \quad (27)$$

Daraus ergibt sich für die Matrix-Porosität ein Wert von $47,7 \%$. Die Gesamtporosität ergibt sich nach Gleichung (28) aus der Multiplikation mit dem Matrixanteil φ_M aus Gleichung (10). Der hier vorliegende Matrixanteil φ_M beträgt $0,511$. Die Gesamtporosität nach der Pyrolyse für eine stöchiometrische SiC-Matrix müsste demnach $24,3 \%$ betragen. Die real gemessenen Werte für die MF88G-Variante liegen mit $51,7 \%$ weit darüber.

$$e'_{gesamt} = e'_{c,stöch} * \varphi_M \quad (28)$$

Die theoretisch benötigte Volumenausbeute des Harzes ist: $100 \% - 47,7 \% = 52,3 \%$. Mit Gleichung (17) und den angenommenen Dichten des Harzes von $1,84 \text{ g/cm}^3$ (pyrolysiert) und $1,3 \text{ g/cm}^3$ (flüssig) [40], ergibt sich eine Massenausbeute von $74,0 \%$. Aktuell liegt die Massenausbeute bei MF88G bei nur $21,7 \%$. Diese sollte zukünftig noch erhöht werden.

Die Entwicklungsziele „Eliminierung des Restkohlenstoffs“ und „Steigerung des Proportional Limit Stress“ konnten durch die Änderung der Phenolharz-Zusammensetzung und die Verwendung des Lösungsmittels Ethylenglykol erfolgreich umgesetzt werden. Für die Entwicklungsarbeit, welche in Kapitel 6.2.5 beschrieben wurde, wurden die kleinen CVI-Preformen mit den Abmaßen $200 \times 200 \times 2,2 \text{ mm}^3$ verwendet. Um mechanische Kennwerte für die Simulation zu generieren wurden mit dem Phenolharz MF88G dickere Platten auf Basis von größeren CVI-Preformen hergestellt. Dafür wurde die Hälfte der Preform #1 aus Charge 4 in Abschnitt 6.1 verwendet. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6.5 und 7.5 gemeinsam mit zwei weiteren hergestellten SiC/SiC-Iterationen mit MF88 aus Charge 3 und Charge 4 dargestellt und verglichen.

7.3 Reduktion des Siliziumanteils in der Matrix

Nachdem es in Abschnitt 6.2.5 erfolgreich gelungen ist, den Restkohlenstoff aus dem Gefüge zu entfernen, wurde in diesem Kapitel zusätzlich der Anteil der Restschmelze halbiert. Ziel war es den Anteil an freiem Silizium möglichst stark zu reduzieren, weil dieses ab 1400 °C aufschmilzt und bereits davor ungewollte Diffusionsprozesse stattfinden können [34, 50]. Der negative Einfluss des Siliziums auf die maximale Einsatztemperatur wurde in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Das verbleibende freie Silizium ist der limitierende Faktor für die Einsatztemperatur. Zur Verringerung der Restschmelze wurde durch eine zweimalige Infiltration und Pyrolyse des neuen Phenolharzes MF88G mehr Kohlenstoff in die Preform eingebracht. Die Schmelzinfiltration lief auch nach zwei Harzinfiltrationen vollständig ab, und es konnten dichte SiC/SiC-Werkstoffe mit geringer Restporosität hergestellt werden. Aufgrund des höheren SiC-Anteils stieg die Dichte auf 2,88 g/cm³. Der SiC-Anteil konnte im Vergleich zu der Variante, wo nur eine Harzinfiltration stattfand, um 8,6 Prozentpunkte auf 90,0 % erhöht werden. Dabei sank der Siliziumanteil entsprechend auf 7,5 %, wobei hier das Silizium in den SiSiC-Bereichen nicht einberechnet ist, weshalb der reale Silizium-Anteil nicht angegeben werden kann.

In den Gefügeaufnahmen in Abbildung 64 ist aufgrund der Anordnung gut erkennbar, welches SiSiC aus der ersten und welches aus der zweiten Harzinfiltration resultiert. Dabei ist auffällig, dass das SiSiC 1, entstanden durch die erste Infiltration mit MF88G, eine dunklere Farbe in der REM-Aufnahme aufweist. Dies deutet auf einen geringeren Silizium-Anteil hin, als in den Bereichen SiSiC 2, die nur einmalig mit Harz infiltriert wurden. Durch die zweimalige Harzinfiltration der Bereiche SiSiC 1, wird die Porosität nach der Pyrolyse verringert und der SiC-Anteil steigt. Die EDX-Analyse (Abbildung 64) bestätigt diese These. Der Siliziumanteil in SiSiC 1 beträgt ≈ 62 At.-% und in SiSiC 2 ≈ 73 At.-%. Der Anteil des SiSiC 2 kann aufgrund der helleren Farbe in der Grauwertanalyse vom übrigen SiC bzw. SiSiC unterschieden werden. Die Auswertung ergab einen SiSiC 2-Anteil von $12,4 \pm 1,5$ %. Obwohl der gesamte reale Silizium-Anteil in dieser Arbeit nicht quantifiziert werden konnte, zeigt die mehrmalige Harzinfiltration das Potential diesen zu senken. Die mehrmalige Harzinfiltration bietet durch die Nachverdichtung des pyrolysierten, porösen Kohlenstoffs, sowie der zusätzlichen Einbringung neuer Kohlenstoffblöcke die Möglichkeit, den SiC-Anteil nach der Silizierung zu erhöhen.

Es bleibt zu prüfen, welcher Einfluss das in den SiSiC-Bereichen eingeschlossene Silizium auf die Hochtemperatureigenschaften hat. Vermutlich ist dieser Einfluss wesentlich weniger gravierend als die großen Silizium-Bereiche um die SiSiC-Blöcke herum. Ätzversuche mit Flußsäure und Salpetersäure haben gezeigt (Abbildung 76), dass nach der Entfernung des Siliziums aus den SiSiC 1- und SiSiC 2-Bereichen, poröse SiC-Blöcke verbleiben. Die Blöcke kollabieren nicht und bleiben stabil, was auf ein kontinuierliches SiC-Netzwerk schließen lässt. Die

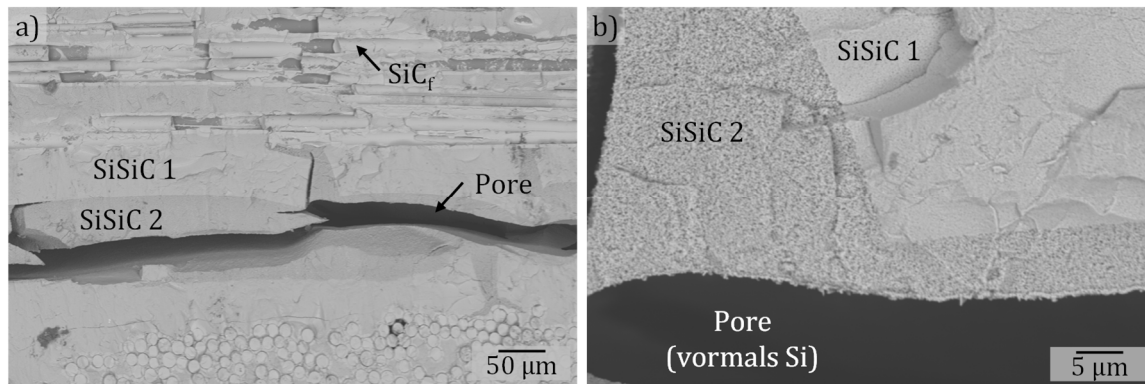


Abbildung 76: Bereiche SiSiC 1 und SiSiC 2 eines zweimalig mit MF88G infiltrierten SiC/SiC-Werkstoffs. Eine kleine Probe des fertig prozessierten Werkstoffs wurde 48 h in eine 1:1-Mischung aus Flusssäure und Salpetersäure gelegt. Durch den Angriff der Säure wird das Silizium zersetzt und aufgelöst, zurück bleibt das SiC.

SiC-Netzwerke könnten das Erweichen des Siliziums im Werkstoff bei hohen Temperaturen kompensieren und die Steifigkeit erhalten. Dies gilt es zukünftig zu untersuchen. Durch die Erhöhung des SiC-Anteils stiegen der E-Modul und das PLS bei Raumtemperatur erwartungsgemäß stark an [50]. Vermutlich ist die geringe Bruchdehnung von nur 0,06 % der Grund für die niedrigere Zugfestigkeit. Ob dies an der Faserbeschichtung dieses Plattenausschnitts liegt, oder ob die hohe Steifigkeit die Ursache ist, konnte noch nicht geklärt werden.

Zukünftig wäre es interessant zu überprüfen, wie viele Infiltrationen mit MF88G möglich sind bei gleichbleibend guter Siliziuminfiltration aller C-Bereiche und wie weit der Anteil der Restschmelze dadurch gesenkt werden kann. Irgendwann wird jedoch die Porosität vor der Silizierung zu klein werden. Die Kapillarkräfte reichen dann nicht mehr aus für eine vollständige Infiltration bzw. die kleinen Kapillaren wachsen durch die Volumenvergrößerung bei der SiC-Bildung zu und blockieren die weitere Infiltration [81, 164, 172]. Neben der Anzahl der Infiltrationen ist es auch denkbar, die Kohlenstoffausbeute des Phenolharzes durch eine Veränderung der Zusammensetzung zu erhöhen. Sinnvolle Ansätze wären zum Beispiel die Erhöhung des Härter-Anteils (Hexamethylentetramin). Nachteilig ist, dass diese Varianten derzeit nicht kommerziell nicht verfügbar sind. Vorteil wäre, dass mit weniger Harzinfiltrationen mehr SiC-Anteil gebildet werden kann und weniger Restschmelze übrigbleibt.

7.4 Potential des LSI-Verfahrens für Stator-Schaufeln aus SiC/SiC

Der LSI-Herstellungsprozess des Plattenmaterials wurde im Hinblick auf die spätere Anwendung auf dreidimensionale Strukturen angepasst. Im Rahmen des DLR-Projekts 3DCeraTurb wurden zu diesem Zweck insgesamt sechs Stator-Leitschaufeln für die erste Stufe einer

Hochdruckturbine entwickelt und erfolgreich für den Test im Windkanal für Ebene Gitter (TRL^{°4}) hergestellt. Details werden bei Süß et al. [201] beschrieben.

Die Außenkontur des Stators wurde auf Grundlage des DLR-Getriebefan-Triebwerks mit ultrahohem Nebenstromverhältnis (ultrahigh bypass ratio geared turbofan, UHBR GTF) aus dem DLR-Projekt PERFECT [203] neu entworfen und ausgelegt [204, 205]. Herstellungsbedingte Einschränkungen der CMC-Werkstoffe wurden dabei berücksichtigt. Für den minimalen Radius an der Vorderkante wurde ein Designkriterium für Prepreg MI-Werkstoffe herangezogen [54]. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass dieses Designkriterium auch für das LSI-Material des DLR angewendet werden kann. Der Vorderkantenradius war doppelt so groß wie die Wandstärke im Rohbauteil. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der Vorderkante zeigen, dass die Gewebelagen nicht gequetscht oder verschoben wurden. Der vorgegebene Radius wurde eingehalten. Der sehr geringe Radius an der Hinterkante wurde durch eine Nachbearbeitung realisiert. Neben der Hinterkante wurde die gesamte Außenkontur der Schaufeln geschliffen. Für die spätere Aufbringung eines PVD-basierten EBC-Beschichtungssystems und für die Aerodynamik der Schaufel sind glatte Oberflächen von wesentlicher Bedeutung. Teilweise konnte eine sehr glatte, spiegelnde Oberfläche erzielt werden. Allerdings blieben poröse Bereiche der Schaufeln nach dem Schleifen sehr rau. Die Porosität der Schaufeln liegt mit $4,6 \pm 1,6$ % deutlich höher als die von Platten. Zukünftig muss die Herstellung so optimiert werden, dass die Porosität der Schaufeln mit der von Platten vergleichbar ist.

Die Mikrostruktur der Schaufeln ist vergleichbar zum Plattenmaterial. Die Matrix besteht aus SiSiC-Bereichen umgeben von der Silizium-Restschmelze. Im Gegensatz zum Plattenmaterial tritt hier jedoch stellenweise Restkohlenstoff auf. Die Ursachen dafür könnten beispielsweise in veränderten Druckverhältnissen im RTM-Werkzeug liegen. An der Hinterkante tritt kein Restkohlenstoff auf, wohingegen an der Vorderkante stellenweise Restkohlenstoff vorliegt.

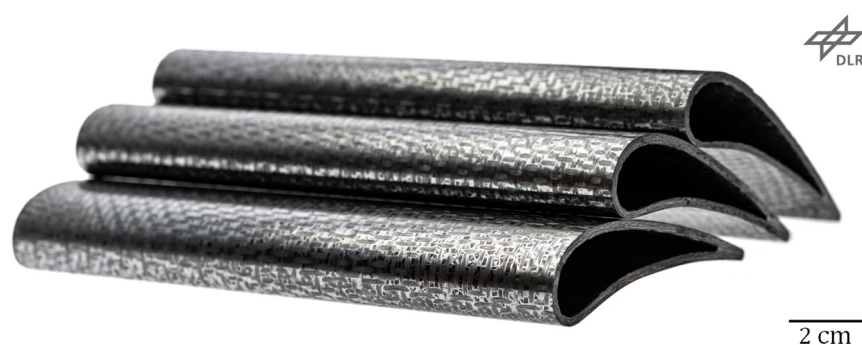


Abbildung 77: Makroaufnahmen der hergestellten und endbearbeiteten SiC/SiC-Schaufeln ohne EBC-Beschichtung.

Für diesen ersten Versuch zur Herstellung dreidimensionaler Bauteile wurde ein einfacher Ansatz für die Herstellung der Schaufel gewählt, insbesondere im Hinblick auf die Hinterkante. Für zukünftige Arbeiten könnten optimierte Preforming-Techniken eingesetzt und die Fasern zur Verbesserung der interlaminaren Festigkeit in der Hinterkante auch in z-Richtung eingebracht werden. Optionen wie das Vernähen und Vernadeln oder 3D-Gewebe könnten in Betracht gezogen werden. Verrilli und Brewer et al. [112, 116] verwendeten bspw. eine spezielle "Y-Gewebe"-Technik.

Die Kühlungsgeometrie aus dem Vorauslegungsprozess [206] sah ein metallisches Prallblech und Kühlungsbohrungen in der Hinterkante zur Ausblasung der Kühlluft vor. Zylindrische Kühlungsbohrungen wurden mittels Laserbohren in die Hinterkante eingebracht. Dabei trat keine Schädigung des CMC-Materials auf. Die geometrischen Vorgaben wurden eingehalten.

Die parallel durchgeführten thermischen Simulationen im kritischsten Lastfall „Take-off End of Field“ ergaben, dass die maximale Einsatztemperatur des SiC/SiC-Werkstoffs (1315 °C) stellenweise überschritten wird. Im Bereich der Hinterkante wird das Profil zu stark gekühlt, sodass hier große Temperaturgradienten über die Wandstärke auftreten. Dadurch entstehen hohe Thermospannungen und der Tsai-Wu-Sicherheitsfaktor [207] sinkt auf 0,5 ab. Um das Temperaturniveau insgesamt unter 1315 °C zu senken und homogener über dem Profil zu gestalten, könnten neuartige, U-förmige Kühlungsbohrungen [239] im metallischen Prallblech eingesetzt werden. Außerdem könnten Kühlungsbohrungen von der Schaufel-Hinterkante, teilweise auf die thermisch hochbelasteten Bereiche der Druck- und Saugseite verschoben werden, sodass eine Filmkühlung das Material schützt und den Temperaturgradienten absenkt. Des Weiteren kann durch die Verwendung dickerer EBC-Schichten mit geringer Wärmeleitfähigkeit der Temperaturgradient innerhalb der EBC-Schichten vergrößert werden, sodass die Temperatur am Si-BC und an der SiC/SiC-Oberfläche sinkt.

Für die Auslegung wurden die konservativen Werkstoffdaten aus DS I gewählt, statt das höhere PLS aus DS III zu verwenden. Erstens, weil fraglich ist, ob in Bauteilen generell gleiche mechanische Kennwerte erzielt werden können wie in Platten. Und zweitens, weil teilweise noch Restkohlenstoff in der Mikrostruktur der Schaufeln auftrat, sodass der Werkstoff eher eine Mischung aus DS I und DS III war. Prinzipiell zeigt der Werkstoff für dieses Bauteil und die vorherrschenden Lasten Potential. Die Temperaturen müssen allerdings, wie oben beschrieben, verringert werden.

7.5 Bewertung der hergestellten SiC/SiC-Varianten und Ausblick

Die letzten drei hergestellten SiC/SiC-Varianten (Platten) basierten auf den 3,3 mm dicken SiC-Preformen mit BN/SiC/pyC CVI-Faserbeschichtung und wurden in Kapitel 6.5 gegenübergestellt. Bei allen Varianten ist die SiC-Faserbeschichtung ausreichend dick und es tritt keine Faserschädigung infolge der Silizierung auf. Der Faservolumengehalt beträgt jeweils 31 %

und die Porosität $< 2\%$. Die Varianten DS I und DS II wurden mit dem Standard-Phenolharz MF88 infiltriert, woraus ein Restkohlenstoffanteil von $\approx 10\%$ resultiert. DS II hat im Vergleich zu DS I eine deutlich größere SiC- und BN-Schichtdicke (CVI-Faserbeschichtung). Dies resultiert in einem höheren CVI-SiC-Anteil, was den leicht erhöhten E-Modul bei DS II im Vergleich zu DS I erklärt, weil das CVI-abgeschiedene SiC einen hohen E-Modul aufweist [50]. Trotz der verdreifachten BN-Schichtdicke weist DS II keine höhere Bruchdehnung auf. Vermutlich muss die Struktur der CVI-BN-Schicht verändert werden, sodass eine noch ausgeprägtere Rissverzweigung in der Schicht stattfinden kann (siehe auch Kapitel 6.1 und 7.1). Variante DS III wurde mit dem neuen Phenolharz MF88G aus Abschnitt 6.2.5 und 7.2.5 infiltriert. Dadurch konvertierte der Kohlenstoff vollständig zu einer SiSiC-Matrix, vergleichbar zu dem Zustand bei DS I und DS II innerhalb der Faserbündel. Insgesamt erhöht sich der SiC-Anteil (inkl. SiSiC-Bereiche) auf $76,7\%$, dadurch steigt die Dichte (Archimedes) auf $2,75\text{ g/cm}^3$ an. Außerdem erhöhen sich die matrixabhängigen Eigenschaften wie die Druckfestigkeit, der E-Modul und das PLS drastisch auf 816 MPa , 378 GPa bzw. 176 MPa . Die Spannungs-Dehnungskurven zeigen einen ausgeprägten Knick, wobei die Proben kurz nach Erreichen des PLS versagten. Dies liegt vermutlich an einer nicht optimal eingestellten Faser/Matrix-Grenzfläche und sorgt dafür, dass die Zugfestigkeit im Vergleich zu DS I und DS II nicht erhöht werden konnte. Die Zugproben aus DS III wurden beim Wasserstrahlschneiden versehentlich aus dem oberen Plattenteil entnommen, sodass die BN-Schicht geringer war als bei DS II, weshalb die Vergleichbarkeit leidet. Es kann allerdings auch sein, dass die wesentlich steifere Matrix aufgrund des höheren SiC-Anteils eine schwächere Faser/Matrix-Bindung benötigt um große Bruchdehnungen zu erzielen. Die Tatsache, dass die BN-Schichtdicke bei DS I noch geringer ist als bei DS III, bei gleichzeitig höherer Bruchdehnung aber geringerer Matrix-Steifigkeit, deutet auf letzteres hin. Allerdings wurden bisher zu wenige Proben getestet, um eine abschließende Aussage treffen zu können.

Die Variante DS III zeigt großes Potential und bildet eine gute Absprungbasis für den weiteren Feinschliff des phenolharzbasierten SiC/SiC-Materials des DLR. Es ist erfolgreich gelungen, ohne die Infiltration eines partikelbasierten Schlickers, den SiC-Anteil in der Matrix drastisch zu erhöhen und den Restkohlenstoffanteil vollständig zu eliminieren. Der Verzicht auf eine Schlickerinfiltation bietet Vorteile bei der Herstellung dickwandiger und großer Bauteile im Gegensatz zu den Slurry Cast MI-Herstellverfahren der NASA und Safran [32-36]. Allerdings muss die CVI-Faserbeschichtung, insbesondere die schwache Interphase, weiter verbessert und auf die steifere Matrix angepasst werden. Im Hinblick auf die homogene Aufbringung von Faserbeschichtungen liefert das Prepreg MI-Verfahren bessere Ergebnisse [22, 31, 54]. Durch die Aufbringung der Faserbeschichtung vor der eigentlichen Formgebung unterliegt diese weniger großen Schwankungen. Im Vergleich mit State of the Art-Material von GE und der NASA liefert das DLR SiC/SiC-Material im Hinblick auf die thermischen Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient vergleichbare Ergebnisse [22]. Auch

die Dichte des DS III-Materials von $2,75 \text{ g/cm}^3$ liegt zwischen dem Prepreg und Slurry Cast MI-Werkstoff [31]. Der E-Modul von DS III liegt mit 378 GPa deutlich über den Werten aus der Literatur, die zwischen 230 und 275 GPa angegeben werden [11, 22, 70]. Vermutlich ist damit bald eine obere Grenze erreicht, weil der E-Modul von SiC zwischen 380 und 430 GPa liegt, und damit nur leicht höher ist [240]. Das Proportional Limit Stress der Variante DS III mit optimierter Matrix von 176 MPa liegt ebenfalls im oberen Bereich der in der Literatur dokumentierten Werte (120-190 MPa) [11, 22, 31, 70]. Die Druckfestigkeit von 816 MPa kommt nicht ganz an die des Prepreg MI-Materials mit bis zu 1300 MPa heran [22]. Die Bruchdehnung und die Zugfestigkeit bleiben weit hinter den State of the Art-Werkstoffen zurück. Die Bruchdehnung des DLR-Materials liegt bei $\approx 0,2 \%$, wohingegen in der Literatur Werte zwischen 0,3 und 0,9 % angegeben sind [31, 70]. Die Zugfestigkeit von maximal 234 MPa wird in der Literatur weit übertroffen auf Werte zwischen 250-465 MPa, wobei der Faservolumengehalt größer ist, meist zwischen 35 und 40 % [22, 31, 70].

Aufgrund der vergleichbaren Matrixzusammensetzung und ähnlicher mechanischer sowie thermischer Kennwerte bei Raumtemperatur kann davon ausgegangen werden, dass der DS III-Werkstoff Potential für Triebwerkanwendungen bei Temperaturen bis $1315 \text{ }^\circ\text{C}$ hat. Die mechanische Charakterisierung bei hohen Temperaturen, unter Kriechbelastung und unter zyklischer Belastung (Lebensdauer) konnte allerdings noch nicht durchgeführt werden. Bisher wurden lediglich Zugproben von allen drei Varianten unter hohen Temperaturen ausgelagert. Selbst bei einer Auslagerung bei der maximalen Einsatztemperatur von $1315 \text{ }^\circ\text{C}$ für 100 h an Luft sinkt die Zugfestigkeit maximal um 30 %, das PLS maximal um 21 % ab. Der E-Modul erhöht sich dabei sogar. Die Bruchdehnung sinkt jedoch stark, was dafürspricht, dass die Faser/Matrix-Grenzfläche auch im Hinblick auf Oxidationsbeständigkeit weiter optimiert werden muss. Bhatt et al. [82] fanden heraus, dass bei Auslagerungstemperaturen $>1300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 100 h in Luft eine Verringerung der Zugfestigkeit auftritt. Grund dafür ist die Diffusion von Silizium zu den SiC-Fasern, wodurch die Faserbeschichtungen und Fasern angegriffen werden. Mit größerer CVI-SiC-Schichtdicke wird dieser Effekt verzögert [82]. Zukünftig muss der Einfluss wasserdampfhaltiger Atmosphäre auf das Oxidations- und Korrosionsverhalten des SiC/SiC-Werkstoffs untersucht werden. Zum einen auf das reine SiC/SiC-Material, aber auch in Kombination mit schützenden EBC-Schichten. Weiterführende Untersuchungen hierzu sind in Zusammenarbeit mit anderen DLR-Instituten geplant. Außerdem wird angestrebt die mechanischen Kennwerte nicht nur nach einer Hochtemperatur-Auslagerung zu bestimmen, sondern Zugversuche auch bei Temperaturen von $1315 \text{ }^\circ\text{C}$ durchzuführen. Wünschenswert wären auch die Untersuchung des Kriechverhaltens sowie die Erstellung von Wöhlerkurven zur Bewertung der Lebensdauer. Diese Versuche sollten erst an einem fertig entwickelten Material durchgeführt werden. Dabei muss ein homogenes Materialverhalten über den ganzen Plattenbereich und über viele Platten hinweg sichergestellt werden.

Im Vergleich zu PIP-Material, das am DLR bisher standardmäßig mit Tyranno SA3-Fasern ohne Faserbeschichtung hergestellt wurde [65], liegt die Zugfestigkeit in 0/90°-Richtung beim LSI-Werkstoff aufgrund des geringeren Faservolumengehalts auf einem niedrigeren Niveau. Allerdings ist der E-Modul weit mehr als doppelt so hoch und auch die Zugfestigkeit in ±45°-Richtung ist knapp 60 MPa höher. Außerdem zeigt das PIP-Material keinen Knick in der Zugkurve und es ist kein klassisches PLS zu erkennen. Die Bruchdehnung liegt beim PIP-Material trotz der fehlenden Faserbeschichtung mit 0,35 % höher. Kritisch für die Anwendung im Flugzeugtriebwerk ist das geringe PLS, die hohe Porosität von 5,9 % und der freie Zugang von oxidativer und korrosiver Atmosphäre zu den SiC-Fasern aufgrund von Matrix-Rissen. Shi und Süß et al. [65] erstellten ein Diagramm, das das Verhältnis der Zugfestigkeit aus faserdominierter (0/90°) und matrixdominierter Richtung (±45°) über dem analogen Verhältnis des E-Moduls aufträgt. Zahlreiche CMC-Werkstoffe aus der Literatur wurden in dieses Diagramm eingetragen, daraus kann eine Klassifizierung von CMC-Werkstoffen in WMC und WIC

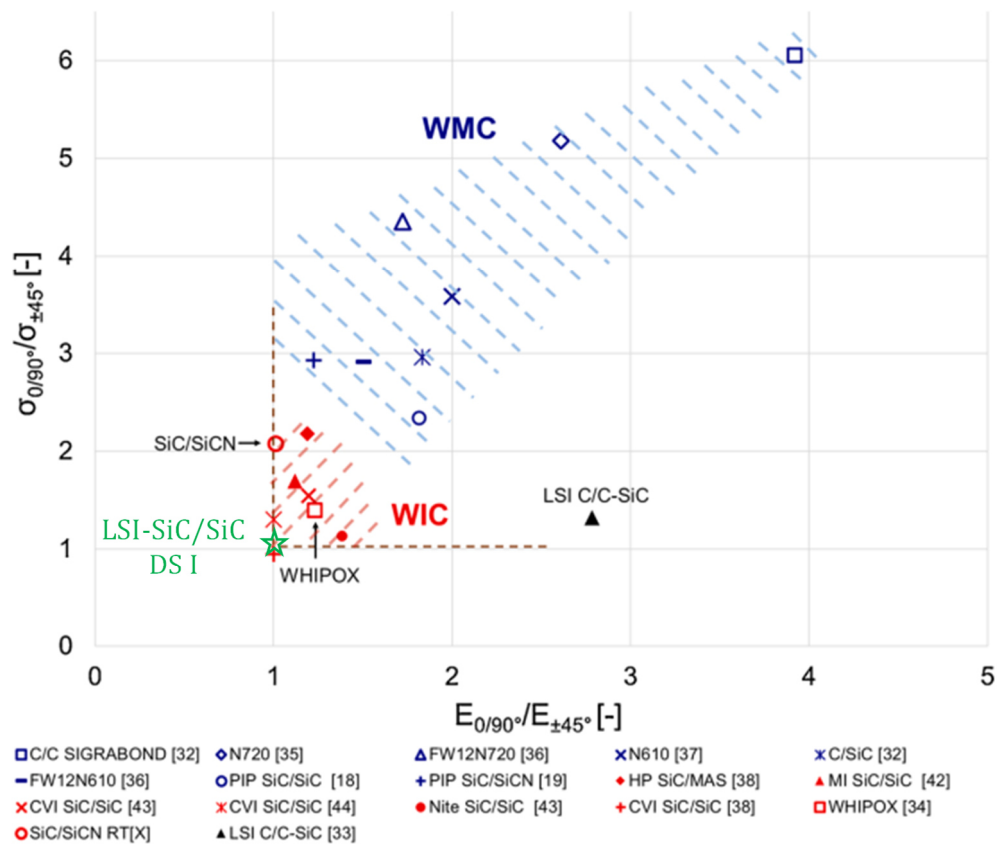


Abbildung 78: Klassifizierung der CMC-Werkstoffe in WMC und WIC nach [65]. Der Werkstoff DS I wurde nachträglich hinzugefügt und erwartungsgemäß als klassischer WIC identifiziert.

vorgenommen werden. Von der Werkstoffvariante DS I wurden projektbedingt die meisten mechanischen Kennwerte bestimmt. Dabei wurden Proben in 0/90°-Richtung und in $\pm 45^\circ$ -Richtung getestet. Die Zugfestigkeit und der E-Modul sind dabei in beide Richtungen gleich, was für ein richtungsunabhängiges Materialverhalten spricht, bei dem die Matrix wesentlich zur Festigkeit und Steifigkeit beiträgt. Der Werkstoff DS I wurde in Abbildung 78 nachträglich hinzugefügt und erwartungsgemäß als klassischer WIC identifiziert. Das Verhältnis der Zugfestigkeit in beide Richtungen beträgt 1,05, das des E- Moduls beträgt genau 1,00. Die Abhängigkeit der Kennwerte von der Faserorientierung ist damit vergleichbar gering wie bei CVI-basierten SiC/SiC-Werkstoffen [241].

Um phenolharzbasierte SiC/SiC-Werkstoffe hergestellt mittels LSI-Verfahren zukünftig weiter zu verbessern, bleibt die schwache Interphase ein zentrales Entwicklungsthema. Die Struktur der BN-Schicht muss für eine bessere Einstellung der Faser/Matrix-Grenzfläche und eine ausgeprägtere Rissverzweigung angepasst werden [45, 59, 63]. Außerdem könnte die Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit durch eine Dotierung der BN-Schicht mit Silizium verbessert werden [95]. Das Verhalten der BN-Schicht und des gesamten SiC/SiC-Werkstoffs unter wasserdampfhaltiger Atmosphäre muss untersucht werden. Die interlaminaren Eigenschaften wurden bisher nicht gemessen. Außerdem muss die Einsatztemperatur des DLR-SiC/SiC-Materials von 1315 °C durch Hochtemperaturversuche, Lebensdauertests und Kriechversuche nachgewiesen werden. Am Herstellungsprozess selbst kann weiter optimiert werden. Der Anteil der Restschmelze sollte weiter verringert werden. Dabei können die Arbeiten aus Kapitel 6.3 fortgeführt werden und ggf. kann die Harzzusammensetzung so angepasst werden, dass eine höhere Massenausbeute erreicht wird. Der Anteil an Silizium in der SiSiC-Matrix muss eindeutig bestimmt werden, inklusive des Siliziums innerhalb der SiSiC-Bereiche. Die Haltezeit während der Silizierung könnte verkürzt werden, um Faserschädigungen weiter zu verringern und die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Zugfestigkeit, zu verbessern. Um das wesentlich günstigere, reine Silizium verwenden zu können, müssten die SiC-Schichtdicken aus dem CVI-Prozess drastisch erhöht werden. Den Einsatz von Siliziumnitrid-(Si₃N₄-) Schichten gilt es hierbei zu prüfen. Zur Erhöhung der Zugfestigkeit sollte der FVG zukünftig auf $\approx 35\%$ erhöht werden [62, 70]. Damit geht allerdings eine umfangreiche Anpassung der Beschichtungsparameter im CVI-Prozess einher, um die Homogenität und Dicke für die neue Preform einzustellen. Die Aufbringung der CVI-Faserbeschichtungen, insbesondere für größere und komplexe Bauteile, muss mutmaßlich für jede Geometrie angepasst werden, was entsprechend aufwendig ist. Eine Option könnte es sein, neben der Batch-Variante eine zweite, Prepreg-basierte Herstellungsrouten zu entwickeln, die auf der kontinuierlichen Beschichtung von SiC-Fasern beruht.

7.6 Idealisiertes Gefüge eines optimalen SiC/SiC-Werkstoffs

Vor dem Hintergrund der experimentell gewonnen Erkenntnisse aus dieser Arbeit und der durchgeführten Literaturrecherche zum Stand der SiC/SiC-Forschung, wird in diesem Abschnitt das Gefüge eines idealen SiC/SiC-Werkstoffs theoretisch dargestellt. Diese idealisierte Mikrostruktur wird der in dieser Arbeit erreichten Mikrostruktur in Tabelle 28 und Abbildung 79 gegenübergestellt. Für die Erstellung der idealisierten Mikrostruktur dient das in dieser Arbeit verwendete und weiterentwickelte LSI-Verfahren als Grundlage. Es wird explizit nicht die Prepreg MI-Route betrachtet, sondern ein Prozess auf Basis von trockenen Textilien, die in einem CVI-Batch-Verfahren mit einer Faserbeschichtung versehen werden. Anhand der Empfehlungen aus der Literatur und den Erkenntnissen dieser Arbeit werden die Ausgangsmaterialien wie Fasern, Preform, Phenolharz und Legierung, sowie Herstellungsmerkmale wie Faserbeschichtungsdicke und -zusammensetzung angepasst und die mit diesem Verfahren bestmöglich erreichbare Mikrostruktur abgeleitet. Die vorgeschlagenen Anpassungen sind teilweise noch nicht verfügbar, sondern sind Gegenstand der aktuellen und zukünftigen Forschung. Das idealisierte Gefüge kann als das maximal erreichbare Entwicklungsziel bei Verwendung des phenolharzbasierten LSI-Verfahren aufgefasst werden, welches anzustreben sein soll und als theoretisch machbar betrachtet wird.

Die SiC-Fasern des Ziel-SiC/SiC sollen stöchiometrisch und aus der dritten Faser-Generation stammen. Die Sylramic-iBN-Faser vereint die besten Kriecheigenschaften [70], gute Wärmeleitfähigkeit [50] und hohe Steifigkeit. Sie weist außerdem eine gleichmäßige in-situ BN-Schicht [34] auf ihrer Oberfläche auf. Aktuell ist dieser Fasertyp in Europa nicht erhältlich. Für eine verbesserte Festigkeit in Faserrichtung sollen 0/90-Gelege ohne Ondulationen zum Einsatz kommen. Diese sollten mit einem dünnen Baumwollfaden vernäht sein. Im Optimalfall sollen die Fasern vor dem Verwirken gespreizt werden, sodass die jeweiligen Filamente besser vereinzelt werden können. Für eine höhere interlaminare Festigkeit und höhere Wärmeleitfähigkeit ist eine z-Verstärkung anzustreben [34, 75], wofür sich Webtechniken anbieten. Der Faservolumengehalt muss >35 % sein, um die Zugfestigkeit zu steigern [34, 62, 77]. Dabei muss jedoch eine homogene CVI-Beschichtung der Fasern sichergestellt bleiben. Zu hohe Faservolumengehalte in Kombination mit den fehlenden Ondulationen können dazu führen, dass die Batch-CVI-Beschichtung erheblich erschwert wird und die Parameter neu entwickelt werden müssen. Die BN-Schichten müssen >400 nm sein und eine Rissverzweigung in der Schicht ermöglichen [11, 45, 59, 63, 70, 90]. Für eine bessere Oxidationsbeständigkeit wird eine Si-Dotierung empfohlen [95]. Die SiC-Schicht sollte zwischen 1300- 2000 nm dick sein [11, 70]. Damit in großen Mengen verfügbares, reines Silizium, anstelle der teuren Silizium-Bor-Legierung verwendet werden kann, muss die SiC-Schicht sogar \geq 2500 nm sein (s. Kapitel 6.2.5). Die Infiltrationstemperatur sollte dabei knapp über der Schmelztemperatur liegen und

Tabelle 28: Ausgangsmaterialien, Herstellungsprozesse und -parameter, sowie Eigenschaften und Gefüge-Merkmale eines angestrebten, idealen SiC/SiC-Werkstoffs im Vergleich zu dem real erreichten Werkstoff DS III aus dieser Arbeit.

	DLR-SiC/SiC (DS III)	Idealisiertes Ziel-SiC/SiC
Fasern	<ul style="list-style-type: none"> - Hi-Nicalon S-Fasern - Projektbedingt und aus Gründen der Verfügbarkeit 	<ul style="list-style-type: none"> - 3. Generation SiC-Fasern (stöchiometrisch) [34] - Sylramic-iBN-Faser vereint beste Kriech Eigenschaften [70], gute Wärmeleitfähigkeit [50] und hohe Steifigkeit, sowie gleichmäßige in-situ BN-Schicht [34]
Faserarchitektur	<ul style="list-style-type: none"> - Atlas 1/7-Gewebe - FVG 31 % - Ondulationen erleichtern die CVI-Beschichtung 	<ul style="list-style-type: none"> - 0/90-Gelege mit Baumwollfaden vernäht: höhere Festigkeit in Faserrichtung - z-Verstärkung durch Webtechnik angestrebt: höhere interlaminare Zugfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit [34, 75] - FVG möglichst hoch (>35 %) [34, 62, 77] - aber: homogene CVI-Beschichtung muss sichergestellt werden (Gasfluss durch die Preform)
Faserbeschichtung	<ul style="list-style-type: none"> - CVI-basiert - BN: 100-400 nm - SiC: 1800-2700 nm - Geringe Bruchdehnung und wenig Faser-Pull-Out 	<ul style="list-style-type: none"> - CVI-basiert - BN: > 400 nm [11, 70]; hochkristallin und Basalebene parallel zu den Fasern [59, 90]; Rissablenkung und Rissverzweigung innerhalb der Schicht möglich [45, 63]; Silizium-Dotierung für bessere Oxidationsbeständigkeit [95] - SiC: 1300-2000 nm [11, 70]; ggf. noch dicker (≥ 2500 nm), sodass reines Silizium verwendet werden kann (s. Kapitel 6.2.5) - Si₃N₄ statt SiC für verbesserte Beständigkeit gegen Schmelze: dünnere Schichten ggf. ausreichend, aber äußere C-Schicht notwendig für Benetzung
Phenolharz /Kohlenstoff	<ul style="list-style-type: none"> - Massenausbeute gering (21,7 %) - T_P = 1450 °C - poröser Kohlenstoff; feine Porenstruktur; zugänglich für die Schmelze - Kohlenstoff schrumpft von den Faserbündeln weg: große Poren zwischen den C-Blöcken - Gesamtporosität (SiC/C): 51,7 % - stöchiometrisches SiC: ideale Gesamtporosität wäre 24,3 % bei 27 % FVG und 21,9 % Beschichtungsanteil [39] (s. Kapitel 7.2.5) 	<ul style="list-style-type: none"> - hohe Massenausbeute - T_P = T_S für möglichst geringen Temperatureintrag - homogen verteilte, kleine und offene Poren in der gesamten C-Matrix nach der Pyrolyse - stöchiometrisches SiC: Matrix-Porosität muss 47,7 % sein [39], dies entspricht 19,1 % offener Gesamtporosität bei 35 % FVG und 25 % Beschichtungsanteil im Werkstoff - ideales Kohlenstoff/Poren-Verhältnis (Volumen) von 1,15 - theor. Massenausbeute des Harzes: 74,0 %

Schmelze	<ul style="list-style-type: none"> - Silizium-Bor-Legierung für verringerten Faserangriff - $T_s = 1400\text{ °C}$ - Haltezeit 30 min 	<ul style="list-style-type: none"> - reine Silizium Legierung = günstiger und verfügbar in großem Maßstab - T_s möglichst knapp über Schmelztemperatur - Haltezeit möglichst kurz
Matrix	<ul style="list-style-type: none"> - SiSiC-Matrix (SiC umgeben von erstarrter Si-Schmelze) - mind. 15-20 % Restschmelze - kein Restkohlenstoff - 1,2-1,8 % Porosität - Wärmeleitfähigkeit „thru-thickness“ (1000 °C): $> 13\text{ W/(mK)}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - stöchiometrische SiC-Matrix [34] - möglichst wenig Restschmelze $\approx 5\%$ [34, 81] - kein Restkohlenstoff - nahezu dicht [34] (Porosität $< 2\%$) - hohe Wärmeleitfähigkeit [34]

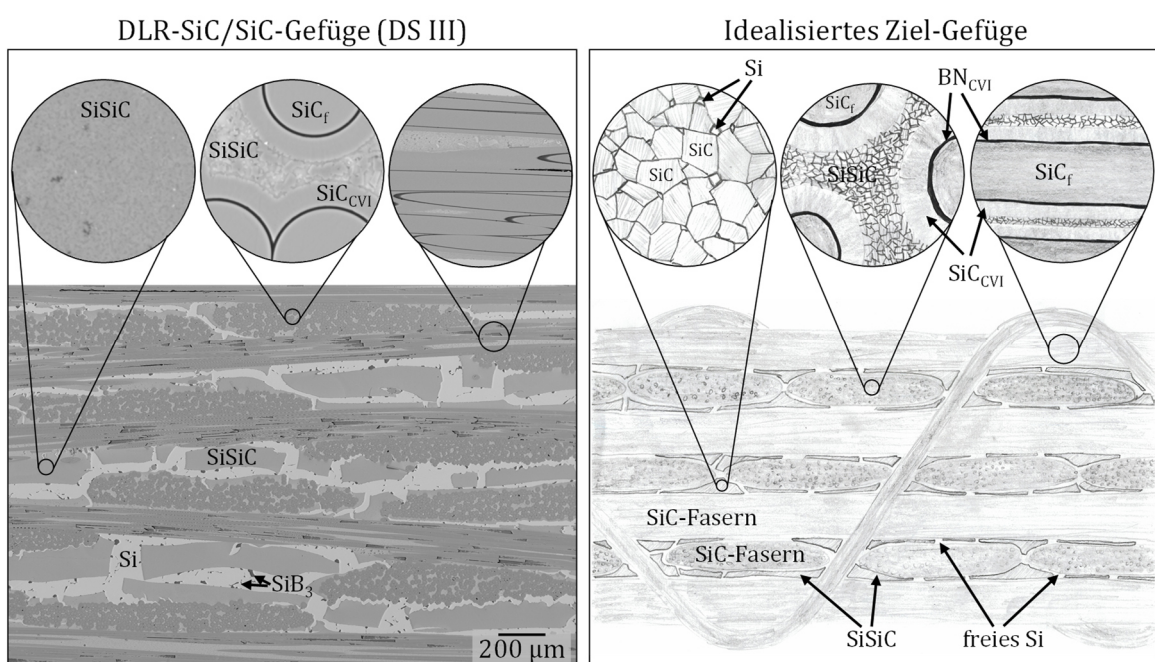


Abbildung 79: In dieser Arbeit hergestellte SiC/SiC-Mikrostruktur (links) im Vergleich mit einer idealen Modell-Mikrostruktur (rechts).

die Haltezeit möglichst kurz gewählt werden. Gegen den Einsatz dicker SiC-Schichten spricht die „Verklebung“ der Einzelfilamente durch den CVI-Prozess und die damit einhergehende, verringerte Festigkeit. Die dicken CVI-SiC-Faserbeschichtungen tragen mit ihrem hohen E-Modul wiederum wesentlich zur Matrixsteifigkeit des Werkstoffs bei, was Verklebungen möglicherweise kompensiert. Werden dünne Schichten gewünscht, kann statt der SiC-Schicht eine Si_3N_4 -Schicht in Betracht gezogen werden. Sie soll eine höhere Beständigkeit gegen Siliziumschmelzen haben. Aufgrund der schlechteren Benetzung jedoch, wird über der Si_3N_4 -Schicht zwingend eine dicke Kohlenstoff-Schicht benötigt.

Für eine stöchiometrische SiC-Matrix muss die Massenausbeute des Phenolharzes stark erhöht werden. Die theoretisch benötigte Matrix-Porosität im Kohlenstoff beträgt 47,7 %, was einer Gesamtporosität nach der Pyrolyse von 19,1 % entspricht (bei einem FVG von 35 % und einem Beschichtungsanteil von 25 %, s. Kapitel 7.2.5). Vollständig stöchiometrisches SiC wird in einem schmelzinfiltierten Werkstoff in der Praxis kaum möglich sein. Zu groß ist die Gefahr, dass die Porenkanäle zuwachsen und die Schmelzinfiltration vorzeitig zum Erliegen kommt oder eine stellenweise hohe Porosität zurückbleibt. In den Zwickelbereichen zwischen den SiC-Körnern werden vermutlich geringe Mengen Silizium zurückbleiben (siehe Abbildung 79). Die Schrumpfung der Kohlenstoff-Blöcke während der Pyrolyse und die entstehenden größeren Poren zwischen den Faserbündeln können ebenfalls nicht vollständig eliminiert werden. Sie bilden zudem nützliche Porenkanäle für die Schmelze und erleichtern das Infiltrieren größerer Bauteile. Im idealisierten Ziel-Gefüge in Abbildung 79 ist deshalb sowohl in den Zwickeln zwischen den SiC-Körnern, als auch zwischen den SiSiC-Blöcken und den Faserbündeln etwas Restschmelze eingezeichnet. Der Gesamt-Anteil sollte aber im Bereich $\approx 5\%$ liegen.

Bei der Werkstoff-Entwicklung müssen neben den hier beschriebenen Gefüge-Merkmalen jederzeit die mechanischen Eigenschaften bei Raum- und Hochtemperatur betrachtet werden. Außerdem benötigen SiC/SiC-Werkstoffe in der Triebwerkanwendung generell einen Schutz vor Oxidation und Wasserdampfkorrosion [12, 201]. Dafür werden keramische EBC-Beschichtungssysteme auf die Oberfläche aufgebracht. Im Optimalfall sollten möglichst dichte, temperaturbeständige und für Wasserdampf undurchlässige Schichten in ausreichender Dicke und ohne Risse aufgebracht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] EuropeanCommission. (18.11.2023). *The European Green Deal*. Available: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_de
- [2] EuropeanCommission. (2011, 09.09.2024). *Flightpath 2050 – Europe’s vision for aviation – Maintaining global leadership and serving society’s needs*. Available: <https://data.europa.eu/doi/10.2777/50266>
- [3] EuropeanCommission. (2022, 09.09.2024). *Fly the Green Deal – Europe’s vision for sustainable aviation*. Available: <https://data.europa.eu/doi/10.2777/732726>
- [4] McKinsey. (2020, 09.09.2024). *Hydrogen-powered aviation – A fact-based study of hydrogen technology, economics, and climate impact by 2050*. Available: <https://data.europa.eu/doi/10.2843/471510>
- [5] GEAerospace. (2023, 15.10.2023). *How the CFM RISE programme arose*. Available: <https://www.flightglobal.com/how-the-cfm-rise-programme-arose/153885.article>
- [6] P. Ziegler, S. Kaiser, and V. Gümmer, "Parametric Cycle Studies of the Water-Enhanced Turbofan Concept," in *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, 2023.
- [7] GEAerospace. (15.10.2023). *GE Aerospace’s advanced materials for improved engine efficiency*. Available: <https://www.flightglobal.com/paid-content/ge-aerospaces-advanced-materials-for-improved-engine-efficiency/151195.article>
- [8] C. M. Grondahl and T. Tsuchiya, "Performance Benefit Assessment of Ceramic Components in an MS9001FA Gas Turbine," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 123, pp. 513-519, 2001.
- [9] L. Faulder, J. McClain, B. Edwards, and V. Parthasarathy, "Ceramic Stationary Gas Turbine Development Program — Design and Test of a First Stage Ceramic Nozzle," in *ASME 1998 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*, 1998.
- [10] W. Krüger and W. Hüther, "Metal Ceramic Guide Vanes New Design Concept," in *ASME 1989 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition*, 1989.
- [11] G. N. Morscher and V. V. Pujar, "Creep and Stress-Strain Behavior after Creep for SiC Fiber Reinforced, Melt-Infiltrated SiC Matrix Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 1652-1658, 2006.
- [12] K. N. Lee, D. Zhu, and R. S. Lima, "Perspectives on Environmental Barrier Coatings (EBCs) Manufactured via Air Plasma Spray (APS) on Ceramic Matrix Composites (CMCs): A Tutorial Paper," *Journal of Thermal Spray Technology*, pp. 40-58, 2021.
- [13] G. S. Corman and K. L. Luthra, "Melt Infiltrated Ceramic Matrix Composites for Shrouds and Combustor Liners of Advanced Industrial Gas Turbines," GE Global Research, 2010.
- [14] R. J. Boyle, A. H. Parikh, and V. K. Nagpal, "Design Concepts for Cooled Ceramic Composite Turbine Vane," 2015.
- [15] M. Halbig, M. Jaskowiak, J. Kiser, and D. Zhu, "Evaluation of ceramic matrix composite technology for aircraft turbine engine applications," in *51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, 2013, p. 539.

- [16] P. Wehrel, "Potenzialanalyse zum Einsatz keramischer Faserverbundwerkstoffe in Flugtriebwerken," Masterarbeit, TU Dortmund, Dortmund, 2021.
- [17] P. Wehrel, R. Schöffler, C. Grunwitz, F. Carvalho, M. Plohr, J. Häßy, *et al.*, "Performance and Emissions Benefits of Cooled Ceramic Matrix Composite Vanes for High-Pressure Turbines," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 145, 2023.
- [18] A. H. Lefebvre and D. R. Ballal, *Gas turbine combustion: alternative fuels and emissions*: CRC press, 2010.
- [19] J. Hartsel, "Prediction of effects of mass-transfer cooling on the blade-row efficiency of turbine airfoils," in *10th Aerospace Sciences Meeting*, 1972, p. 11.
- [20] J. Young and R. Wilcock, "Modeling the air-cooled gas turbine: Part 2—coolant flows and losses," *J. Turbomach.*, vol. 124, pp. 214-221, 2002.
- [21] S. Trimble. (2010, 15.10.2023). *General Electric primes CMC for turbine blades*. Available: <https://www.flightglobal.com/general-electric-primers-cmc-for-turbine-blades/96942.article>
- [22] J. Steibel, "Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 98, pp. 32-36, 2019.
- [23] G. S. Corman and K. L. Luthra, "Development history of GE's prepreg melt infiltrated ceramic matrix composite material and applications," in *Comprehensive Composite Materials II*. vol. 5, P. W. R. Beaumont; and C. H. Zweben, Eds., ed: Elsevier, 2018.
- [24] M. Fellet and W. Rossner, "Ceramic-matrix composites take the heat," *MRS Bulletin*, vol. 40, pp. 916-918, 2015.
- [25] P. Wehrel, "Technological Level of CMC Components for Stationary Gas Turbines and Aero-Engines," Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, 2022.
- [26] P. Spriet, "CMC Applications to Gas Turbines," in *Ceramic Matrix Composites*, ed, 2014, pp. 591-608.
- [27] NASA. (03.05.2021). *Environmental Barrier Coatings for Ceramic Matrix Composites*. Available: <https://ntts-prod.s3.amazonaws.com/t2p/prod/t2media/tops/pdf/LEW-TOPS-136.pdf>
- [28] D. Zhu, "Aerospace ceramic materials: thermal, environmental barrier coatings and SiC/SiC ceramic matrix composites for turbine engine applications," NASA, Glenn Research Center, 2018.
- [29] V. Leisner, K. Kelm, and U. Schulz, "Thin single-phase yttrium-based environmental barrier coating systems for SiC/SiC CMCs," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, pp. 7275-7287, 2022.
- [30] V. Leisner, A. Lange, P. Mechnich, and U. Schulz, "Magnetron sputtered Y2SiO5 environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs," *Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development; Ceramic Transactions, Volume CCLXIII*, vol. 263, pp. 197-209, 2017.
- [31] G. Corman and K. Luthra, "Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp™)" in *Handbook of Ceramic Composites*, N. Bansal, Ed., ed: Springer, 2005, pp. 99-115.
- [32] D. Brewer, "HSR/EPM combustor materials development program," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 261, p. 8, 1999.
- [33] J. A. Dever, M. V. Nathal, and J. A. DiCarlo, "Research on High-Temperature Aerospace Materials at NASA Glenn Research Center," *Journal of Aerospace Engineering*, vol. 26, pp. 500-514, 2013.

- [34] J. A. DiCarlo, "Advances in SiC/SiC composites for aero-propulsion," NASA, Glenn Research Center, 2013.
- [35] H. Carpentier, O. Caty, Y. Le Petitcorps, E. Maire, A. Marchais, N. Eberling-Fux, *et al.*, "In situ observation of the capillary infiltration of molten silicon in a SiC/SiC composite by X-ray radiography," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, pp. 1947-1954, 2022.
- [36] A. Griesser, R. Pailler, F. Rebillat, T. Bruché, E. Bouillon, and E. Philippe, "Enhanced SiC/SiC composites processed by reactive melt infiltration for high temperature applications," *ECCM15, Venice, Italy*, pp. 24-28, 2012.
- [37] B. Mainzer, K. Kelm, P. Watermeyer, M. Frieß, and D. Koch, "How to tame the aggressiveness of liquid silicon in the LSI process," in *Key Engineering Materials*, 2017, pp. 238-245.
- [38] B. Mainzer, R. Jemmali, P. Watermeyer, K. Kelm, M. Frieß, and D. Koch, "Development of Damage-Tolerant Ceramic Matrix Composites (SiC/SiC) using Si-BN/SiC/pyC Fiber Coatings and LSI Processing," *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 08, pp. 113-120, 2017.
- [39] E. Daenicke, "Entwicklung hochtemperaturbeständiger keramischer Faserverbundwerkstoffe auf der Basis von SiC- und neuartigen SiBNC-Fasern," Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2014.
- [40] B. Mainzer, "Entwicklung von keramischen SiC/SiC-Verbundwerkstoffen mit Tyranno SA3 Fasern auf Basis des PIP- und LSI-Verfahrens," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
- [41] R. R. Naslain, "Fiber-reinforced ceramic matrix composites: state of the art, challenge and perspective," *Kompozyty (Composites)*, vol. 5, pp. 3-19, 2005.
- [42] A. G. Evans, "Perspective on the development of high-toughness ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, pp. 187-206, 1990.
- [43] N. R. Council, *Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century*. Washington, DC: The National Academies Press, 1998.
- [44] D. Kopeliovich, "Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques," in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, I. Low, Ed., ed: Elsevier, 2014, pp. 79-108.
- [45] R. R. Naslain, "The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 29, pp. 1145-1155, 1998.
- [46] J. Lamon, "Approach to Microstructure–Behavior Relationships for Ceramic Matrix Composites Reinforced by Continuous Fibers," in *Ceramic Matrix Composites*, ed, 2014, pp. 520-547.
- [47] J. Lamon, "A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites," *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 2259-2272, 2001.
- [48] K. Naresh, K. Shankar, R. Velmurugan, and N. K. Gupta, "Statistical analysis of the tensile strength of GFRP, CFRP and hybrid composites," *Thin-Walled Structures*, vol. 126, pp. 150-161, 2018.
- [49] F. C. Campbell, *Structural Composite Materials*: ASM International, 2010.

- [50] J. DiCarlo, H.-M. Yun, G. Morscher, and R. Bhatt, "SiC/SiC Composites for 1200°C and Above," in *Handbook of Ceramic Composites*, N. Bansal, Ed., ed: Springer, 2005, pp. 77-98.
- [51] G. Karadimas and K. Salonitis, "Ceramic Matrix Composites for Aero Engine Applications—A Review," *Applied Sciences*, vol. 13, 2023.
- [52] R. Naslain, "Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 155-170, 2004.
- [53] B. Heidenreich, "C/SiC and C/C-SiC Composites," in *Ceramic Matrix Composites*, ed, 2014, pp. 147-216.
- [54] G. S. Corman and K. L. Luthra, "Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiperComp) for Gas Turbine Engine Applications," GE Global Research, 2005.
- [55] G. S. Corman, M. K. Brun, and K. L. Luthra, "SiC Fiber Reinforced SiC-Si Matrix Composites Prepared by Melt Infiltration (MI) for Gas Turbine Engine Applications," 1999.
- [56] M. Frieß, C. Zuber, S. Hofmann, M. Crippa, and B. Heidenreich, "CMC-Bauteile Für Heißgasanwendungen: Von Der Entwicklung Des Prototypen Bis Hin Zum Serienbauteil," in *Verbundwerkstoffe*, W. Krenkel, Ed., ed, 2009.
- [57] B. Heidenreich, "Melt Infiltration Process," in *Ceramic Matrix Composites*, W. Krenkel, Ed., ed, 2008.
- [58] F. Rebillat, J. Lamon, R. Naslain, E. Lara-Curzio, M. K. Ferber, and T. M. Besmann, "Properties of Multilayered Interphases in SiC/SiC Chemical-Vapor-Infiltrated Composites with "Weak" and "Strong" Interfaces," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 2315-2326, 1998.
- [59] F. Rebillat, J. Lamon, and A. Guette, "The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 4609-4618, 2000.
- [60] F. W. Zok, "Developments in oxide fiber composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 3309-3324, 2006.
- [61] T. Wamser, *Herstellung von oxidkeramischen verbundwerkstoffen mittels freeze-casting* vol. 10: Cuvillier Verlag, 2016.
- [62] J. Aveston and A. Kelly, "Theory of multiple fracture of fibrous composites," *Journal of Materials Science*, vol. 8, pp. 352-362, 1973.
- [63] D. Koch, "Microstructural Modeling and Thermomechanical Properties," in *Ceramic Matrix Composites*, W. Krenkel, Ed., ed: Wiley, 2008, pp. 231-259.
- [64] D. Koch, K. Tushtev, and G. Grathwohl, "Ceramic fiber composites: experimental analysis and modeling of mechanical properties," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 1165-1172, 2008.
- [65] Y. Shi, F. Süß, J. Horvath, D. Koch, and K. Tushtev, "Evaluation of mechanical properties of a dense SiC/SiCN composite produced via PIP process," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, pp. 775-785, 2022.
- [66] M.-Y. He and J. W. Hutchinson, "Kinking of a crack out of an interface," 1989.
- [67] A. G. Evans, M. Y. He, and J. W. Hutchinson, "Interface Debonding and Fiber Cracking in Brittle Matrix Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, pp. 2300-2303, 1989.

- [68] M. Chen, L. Pan, X. Xia, W. Zhou, and Y. Li, "Boron nitride (BN) and BN based multiple-layer interphase for SiCf/SiC composites: A review," *Ceramics International*, vol. 48, pp. 34107-34127, 2022.
- [69] G. N. Morscher and V. V. Pujar, "Melt-infiltrated sic composites for gas turbine engine applications," in *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, 2004, pp. 353-359.
- [70] G. N. Morscher and V. V. Pujar, "Design guidelines for in-plane mechanical properties of SiC fiber-reinforced melt-infiltrated SiC composites," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 6, pp. 151-163, 2009.
- [71] V. L. Solozhenko, "Boron nitride phase diagram. State of the art," *High Pressure Research*, vol. 13, pp. 199-214, 1995.
- [72] S. Le Gallet, G. Chollon, F. Rebillat, A. Guette, X. Bourrat, R. Naslain, *et al.*, "Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from BCl₃-NH₃-H₂ gas mixtures," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 33-44, 2004.
- [73] P. Carminati, T. Buffeteau, N. Daugey, G. Chollon, F. Rebillat, and S. Jacques, "Low pressure chemical vapour deposition of BN: Relationship between gas phase chemistry and coating microstructure," *Thin Solid Films*, vol. 664, pp. 106-114, 2018.
- [74] P. Carminati, S. Jacques, and F. Rebillat, "Oxidation/corrosion of BN-based coatings as prospective interphases for SiC/SiC composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, pp. 3120-3131, 2021.
- [75] G. N. Morscher, H. M. Yun, and J. A. DiCarlo, "In-plane cracking behavior and ultimate strength for 2D woven and braided melt-infiltrated SiC/SiC composites tensile loaded in off-axis fiber directions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 3185-3193, 2007.
- [76] R. Naslain and F. Christin, "SiC-matrix composite materials for advanced jet engines," *MRS bulletin*, vol. 28, pp. 654-658, 2003.
- [77] G. N. Morscher, "Stress-dependent matrix cracking in 2D woven SiC-fiber reinforced melt-infiltrated SiC matrix composites," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 1311-1319, 2004.
- [78] G. N. Morscher, J. A. DiCarlo, J. D. Kiser, and H. M. Yun, "Effects of fiber architecture on matrix cracking for melt-infiltrated SiC/SiC composites," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, pp. 276-290, 2010.
- [79] G. Morscher and J. Gyekenyesi, "Room temperature tensile behavior and damage accumulation of Hi-Nicalon reinforced SiC matrix composites," in *22nd Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1998, pp. 241-249.
- [80] G. N. Morscher, H. M. Yun, J. A. DiCarlo, and L. Thomas-Ogbuji, "Effect of a Boron Nitride Interphase That Debonds between the Interphase and the Matrix in SiC/SiC Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, pp. 104-112, 2004.
- [81] Y. Wang, S. Tan, and D. Jiang, "The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC," *Carbon*, vol. 42, pp. 1833-1839, 2004.
- [82] R. T. Bhatt, J. A. Dicarlo, and T. R. Mccue, "Thermal stability of melt infiltrated SiC/SiC composites," in *27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2003, pp. 295-300.

- [83] Y. Shi, F. Kessel, M. Friess, N. Jain, and K. Tushtev, "Characterization and modeling of tensile properties of continuous fiber reinforced C/C-SiC composite at high temperatures," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, pp. 3061-3071, 2021.
- [84] J. Lamon, "Review: creep of fibre-reinforced ceramic matrix composites," *International Materials Reviews*, vol. 65, pp. 28-62, 2020.
- [85] G. N. Morscher, "Tensile creep of melt-infiltrated SiC/SiC composites with unbalanced Sylramic-iBN fiber architectures," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 8, pp. 239-250, 2011.
- [86] R. T. Bhatt and M. C. Halbig, "Creep properties of melt infiltrated SiC/SiC composites with Sylramic™-iBN and Hi-Nicalon™-S fibers," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 19, pp. 1074-1091, 2022.
- [87] J. W. Holmes, "Influence of Stress Ratio on the Elevated-Temperature Fatigue of a Silicon Carbide Fiber-Reinforced Silicon Nitride Composite," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, pp. 1639-1645, 1991.
- [88] S. Jacques, A. Guette, F. Langlais, R. Naslain, and S. Goujard, "Preparation and characterization of 2D SiC/SiC composites with composition-graded C(B) interphase," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, pp. 1083-1092, 1997.
- [89] S. Jacques, A. Guette, and F. Langlais, "High temperature lifetime in air of SiC/C (B)/SiC microcomposites prepared by LPCVD," in *2. international conference on high temperature ceramic matrix composites*, Santa Barbara, CA (United States), 1995.
- [90] A. Udayakumar, P. M. Raole, and M. Balasubramanian, "Synthesis of tailored 2D SiCf/SiC ceramic matrix composites with BN/C interphase through ICVI," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 417, pp. 363-366, 2011.
- [91] K. N. Detwiler and E. J. Opila, "Oxidation of SiC/BN/SiC ceramic matrix composites in dry and wet oxygen at intermediate temperatures," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, pp. 4110-4120, 2022.
- [92] G. N. Morscher, "Tensile stress rupture of SiCf/SiCmMinicomposites with carbon and boron nitride interphases at elevated temperatures in air," *Journal Of The American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 2029-2042, 1997.
- [93] G. N. Morscher and J. D. Cawley, "Intermediate temperature strength degradation in SiC/SiC composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 2777-2787, 2002.
- [94] V. E. Collier, W. Xu, R. M. McMeeking, F. W. Zok, and M. R. Begley, "Recession of BN coatings in SiC/SiC composites through reaction with water vapor," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 105, pp. 498-511, 2022.
- [95] V. A. Avincola and E. Opila, "High-temperature oxidation of BN-coated sylramic SiC fibers in dry and wet atmosphere," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 106, pp. 3704-3719, 2023.
- [96] F. W. Zok, P. T. Maxwell, K. Kawanishi, and E. B. Callaway, "Degradation of a SiC-SiC composite in water vapor environments," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, pp. 1927-1941, 2020.
- [97] G. N. Morscher, D. R. Bryant, and R. E. Tressler, "Environmental Durability of BN-Based Interphases (for SiCf/SiCm Composites) in H₂O Containing Atmospheres at Intermediate Temperatures," in *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, ed, 1997, pp. 525-534.

- [98] V. L. Christensen and F. W. Zok, "Insights into internal oxidation of SiC/BN/SiC composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 106, pp. 1561-1575, 2023.
- [99] W. Xu, F. W. Zok, and R. M. McMeeking, "Model of Oxidation-Induced Fiber Fracture in SiC/SiC Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, pp. 3676-3683, 2014.
- [100] A. G. Evans, F. W. Zok, R. M. McMeeking, and Z. Z. Du, "Models of High-Temperature, Environmentally Assisted Embrittlement in Ceramic-Matrix Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 2345-2352, 1996.
- [101] S. Jacques, A. Lopez-Marure, C. Vincent, H. Vincent, and J. Bouix, "SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphases," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 1929-1938, 2000.
- [102] K. N. Lee, "Environmental Barrier Coatings for SiC_f/SiC," in *Ceramic Matrix Composites*, ed, 2014, pp. 430-451.
- [103] I. Spitsberg and J. Steibel, "Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 1, pp. 291-301, 2004.
- [104] N. P. Padture, "Advanced structural ceramics in aerospace propulsion," *Nature materials*, vol. 15, pp. 804-809, 2016.
- [105] D. Zhu, "Advanced environmental barrier coatings for SiC/SiC ceramic matrix composite turbine components," *Engineered ceramics: current status and future prospects*, pp. 187-202, 2016.
- [106] A. Misra, "Composite materials for aerospace propulsion related to air and space transportation," in *Lightweight Composite Structures in Transport: Design, Manufacturing, Analysis and Performance*, J. Njuguna, Ed., ed: Woodhead Publishing, 2016, pp. 305-327.
- [107] K. Luthra, "Development and commercialization of GE's ceramic matrix composites (CMCs) for aircraft engines," in *Advanced Ceramic Matrix Composites: Science and Technology of Materials, Design, Applications, Performance and Integration*, Santa Fe, USA, 2017.
- [108] NASA. (03.05.2021). *Silicon Carbide (SiC) Fiber- Reinforced SiC Matrix Composites*. Available: <https://technology.nasa.gov/patent/LEW-TOPS-25>
- [109] M. Montaudon and E. Bouillon, "High temperature composite overview in France," in *Advanced Ceramic Matrix Composites: Science and Technology of Materials, Design, Applications, Performance and Integration*, Santa Fe (United States), 2017.
- [110] F. Christin, "Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites," *Advanced Engineering Materials*, vol. 4, pp. 903-912, 2002.
- [111] P. L. N. Murthy, N. N. Nemeth, D. N. Brewer, and S. Mital, "Probabilistic analysis of a SiC/SiC ceramic matrix composite turbine vane," *Composites Part B: Engineering*, vol. 39, pp. 694-703, 2008.
- [112] M. Verrilli, A. Calomino, R. C. Robinson, and D. J. Thomas, "Ceramic Matrix Composite Vane Subelement Testing in a Gas Turbine Environment," presented at the IGTI 2004: ASME Turbo Expo 2004, Vienna (Austria), 2004.
- [113] R. R. Naslain, "SiC-Matrix Composites: Tough Ceramics for Thermostructural Application in Different Fields," in *Engineered Ceramics*, ed, 2016, pp. 142-159.

- [114] J. A. DiCarlo, H. M. Yun, G. N. Morscher, and R. T. Bhatt, "Progress in SiC/SiC Ceramic Composite Development for Gas Turbine Hot-Section Components Under NASA EPM and UEET Programs," 2002.
- [115] A. Calomino and M. Verrilli, "Ceramic matrix composite vane subelement fabrication," in *ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, Vienna (Austria), 2004, pp. 401-407.
- [116] D. N. Brewer, M. Verrilli, and A. Calomino, "Ceramic matrix composite vane subelement burst testing," in *ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, Barcelona (Spain), 2006, pp. 279-284.
- [117] V. Vedula, J. Shi, D. Jarmon, S. Ochs, L. Oni, T. Lawton, *et al.*, "Ceramic Matrix Composite Turbine Vanes for Gas Turbine Engines," in *ASME Turbo Expo*, Reno-Tahoe (United States), 2005, pp. 247-251.
- [118] K. N. Lee, D. S. Fox, J. I. Eldridge, D. Zhu, R. C. Robinson, N. P. Bansal, *et al.*, "Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 1299-1306, 2003.
- [119] J. Delvaux and J. Weber, "High Temperature CMC Nozzles for 65% Efficiency," General Electric Co., Boston, MA (United States), 2021.
- [120] AviationPros. (2014, 12.11.2023). *GE Aviation and Turbocoating SPA form coating joint venture*. Available: <https://www.aviationpros.com/engines-components/aircraft-engines/turbine-engines-parts/press-release/12022105/ge-aviation-ge-aviation-and-turbocoating-spa-form-coating-joint-venture>
- [121] J. E. Grady, C. E. Smith, R. M. Sullivan, V. L. Wiesner, J. B. Hurst, S. M. Arnold, *et al.*, "Overview of ceramic matrix composite research at NASA Glenn Research Center," in *Advanced Ceramic Matrix Composites: Science and Technology of Materials, Design, Applications, Performance and Integration*, Santa Fe (United States), 2017.
- [122] K. L. Luthra and G. S. Corman, "Melt Infiltrated (MI) SiC/SiC Composites for Gas Turbine Applications," in *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, ed, 2001, pp. 744-753.
- [123] Rolls-Royce. (10.06.2024). *3-D printed parts and new materials help Rolls-Royce to engine test success*. Available: <https://www.rolls-royce.com/media/press-releases/2018/11-10-2018-3-d-printed-parts-and-new-materials-help-rolls-royce-to-engine-test-success.aspx>
- [124] Rolls-Royce. (10.06.2024). *Pioneering the development of CMCs*. Available: <https://www.rolls-royce.com/media/our-stories/discover/2019/pioneering-cmcs.aspx>
- [125] T. Nakamura, T. Oka, K. Imanari, K.-i. Shinohara, and M. Ishizaki, "Development of CMC turbine parts for aero engines," *IHI Engineering Review*, vol. 47, pp. 29-32, 2014.
- [126] S. Huo, Q. Yan, X. Gao, and Y. You, "Ceramic Matrix Composite Turbine Vane Thermal Simulation Test and Evaluation," *International Journal of Turbo & Jet-Engines*, vol. 37, pp. 285-293, 2020.
- [127] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, and K. Okamura, "Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength," *Nature*, vol. 261, pp. 683-685, 1976.
- [128] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, and T. Matsuzawa, "Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor," *Nature*, vol. 273, pp. 525-527, 1978.

- [129] H. Ichikawa, "Polymer-derived ceramic fibers," *Annual Review of Materials Research*, vol. 46, pp. 335-356, 2016.
- [130] O. Flores, R. K. Bordia, D. Nestler, W. Krenkel, and G. Motz, "Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: current research, development, and commercial status," *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, pp. 621-636, 2014.
- [131] J. A. DiCarlo and H.-M. Yun, "Non-oxide (silicon carbide) fibers," in *Handbook of ceramic composites*, ed: Springer, 2005, pp. 33-52.
- [132] H. Ichikawa, "Development of High Performance SiC Fibers Derived from Polycarbosilane Using Electron Beam Irradiation Curing- A Review," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 114, pp. 455-460, 2006.
- [133] E. Buet, C. Sauder, S. Poissonnet, P. Brender, R. Gadiou, and C. Vix-Guterl, "Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 547-557, 2012.
- [134] UBEIndustries. (01.11.2023). Available: https://www.ube.com/contents/en/chemical/continuous_inorganic_fiber/tyranno_fiber.html
- [135] F. Wich, S. Flauder, N. Schneider, M. Fleck, N. Langhof, W. Krenkel, *et al.*, "Processing properties and pyrolysis behavior of novolak-hexamethylenetetramine mixtures," *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, vol. 9, p. 2187687, 2023.
- [136] L. H. Baekeland, "Method of indurating fibrous and cellular material," US 949671, 1910.
- [137] C. Zuber, T. Reimer, B. Esser, A. Gülhan, G. Herdrich, and N. Biller, "Development of the Low-Density Phenolic-Based Fibrous Ablator ZURAM-K," *Journal of Spacecraft and Rockets*, vol. 58, pp. 415-424, 2020.
- [138] G. Pulci, J. Tirillò, F. Marra, F. Fossati, C. Bartuli, and T. Valente, "Carbon-phenolic ablative materials for re-entry space vehicles: Manufacturing and properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, pp. 1483-1490, 2010.
- [139] B. Helber, A. Turchi, J. B. Scoggins, A. Hubin, and T. E. Magin, "Experimental investigation of ablation and pyrolysis processes of carbon-phenolic ablators in atmospheric entry plasmas," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 100, pp. 810-824, 2016.
- [140] F. Kessel, L. Klopsch, V. Jehle, N.-J. Biller, M. Frieß, Y. Shi, *et al.*, "Wet-laid nonwoven based ceramic matrix composites: An innovative and highly adaptable short fiber reinforcement for ceramic hybrid and gradient materials," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, pp. 4048-4057, 2021.
- [141] C. Menapace, M. Leonardi, M. Secchi, A. Bonfanti, S. Gialanella, and G. Straffelini, "Thermal behavior of a phenolic resin for brake pad manufacturing," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 137, pp. 759-766, 2019.
- [142] N. Langhof, M. Rabenstein, J. Rosenlöcher, R. Hackenschmidt, W. Krenkel, and F. Rieg, "Full-ceramic brake systems for high performance friction applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 3823-3832, 2016.
- [143] F. Süß, T. Schneider, M. Frieß, R. Jemmali, F. Vogel, L. Klopsch, *et al.*, "Combination of PIP and LSI processes for SiC/SiC ceramic matrix composites," *Open Ceramics*, vol. 5, p. 100056, 2021.

- [144] B. Mainzer, M. Frieß, K. Roder, D. Nestler, D. Wett, L. Wöckel, *et al.*, "Development and Characterisation of Phenolic Resin Based Liquid Silicon Infiltrated SiC/SiC Composites with SiNx Fibre Coating," *Materials Science Forum*, vol. 825-826, pp. 224-231, 2015.
- [145] B. Mainzer, K. Roder, L. Wöckel, M. Frieß, D. Koch, D. Nestler, *et al.*, "Development of wound SiCBNx/SiNx/SiC with near stoichiometric SiC matrix via LSI process," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 1571-1580, 2016.
- [146] W. Krenkel, "Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composites (C/SiC, C/C-SiC)," in *Handbook of Ceramic Composites*, N. P. Bansal, Ed., ed Boston, MA: Springer US, 2005, pp. 117-148.
- [147] D. Nestler, N. Nier, K. Roder, E. Päßler, J. Weißhuhn, A. Todt, *et al.*, "Development and Characterisation of Phenolic Resin Moulding Materials for the Production of New Short Fibre-Reinforced C/C-SiC Composites," *Materials Science Forum*, vol. 825-826, pp. 215-223, 2015.
- [148] L. Pilato, "Phenolic resins: 100Years and still going strong," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, pp. 270-277, 2013.
- [149] P. H. Selden, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*: Springer-Verlag, 2013.
- [150] X. Zhang, M. G. Looney, D. H. Solomon, and A. K. Whittaker, "The chemistry of novolac resins: 3. ¹³C and ¹⁵N n.m.r. studies of curing with hexamethylenetetramine," *Polymer*, vol. 38, pp. 5835-5848, 1997.
- [151] F. H. Gern, "Kapillarität und Infiltrationsverhalten bei der Flüssigsilizierung von Carbon / Carbon-Bauteilen," Doctoral Thesis, Universität Stuttgart, 1995.
- [152] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*: Springer-Verlag, 2018.
- [153] R. Olesinski and G. Abbaschian, "The B- Si (boron-silicon) system," *Bulletin of alloy phase diagrams*, vol. 5, pp. 478-484, 1984.
- [154] B. Predel, "B-Si (Boron-Silicon)," in *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys · B-Ba - C-Zr* vol. 5, O. Madelung, Ed., ed: Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry, 1992.
- [155] A. I. Zaitsev and A. A. Kodentsov, "Thermodynamic properties and phase equilibria in the Si-B system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 22, pp. 126-135, 2001.
- [156] A. Mostafa and M. Medraj, "Binary Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Silicon and Essential Doping Elements (Al, As, B, Bi, Ga, In, N, P, Sb and Tl)," *Materials*, vol. 10, p. 676, 2017.
- [157] C. F. Cline and D. E. Sands, "A new silicon boride, SiB₄," *Nature* vol. 185, p. 1, 1960.
- [158] H. J. Seifert and F. Aldinger, "Phase Equilibria in the Si-B-C-N System," in *High Performance Non-Oxide Ceramics I*, M. Jansen, Ed., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002, pp. 1-58.
- [159] T. L. Aselage, "The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon: Metastability of SiB₃," *Journal of materials research*, vol. 13, pp. 1786-1794, 1998.
- [160] J. Jiao, J. Safarian, B. Grorud, and M. Tangstad, "High Temperature Interaction of Si-B Alloys with Graphite Crucible in Thermal Energy Storage Systems," *Materials*, vol. 13, p. 29, 2019.
- [161] W. Polkowski, N. Sobczak, G. Bruzda, R. Nowak, D. Giuranno, A. Kudyba, *et al.*, "The Effect of Boron Content on Wetting Kinetics in Si-B Alloy/h-BN System," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 28, pp. 3819-3825, 2019.

- [162] T. Aoki, T. Ogasawara, Y. Okubo, K. Yoshida, and T. Yano, "Fabrication and properties of Si–Hf alloy melt-infiltrated Tyranno ZMI fiber/SiC-based matrix composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 66, pp. 155-162, 2014.
- [163] H. Dalaker and M. Tangstad, "Time and temperature dependence of the solubility of carbon in liquid silicon equilibrated with silicon carbide and its dependence on boron levels," *Materials transactions*, vol. 50, pp. 1152-1156, 2009.
- [164] R. Israel, R. Voytovych, P. Protsenko, B. Drevet, D. Camel, and N. Eustathopoulos, "Capillary interactions between molten silicon and porous graphite," *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 2210-2217, 2009.
- [165] E. S. Nelson and P. Collela, "Parametric Study of Reactive Melt Infiltration," NASA2000.
- [166] O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, and N. Eustathopoulos, "Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon," *Journal of Materials Science*, vol. 40, p. 5, 2005.
- [167] A. Ciftja, T. A. Engh, and M. Tangstad, "Wetting Properties of Molten Silicon with Graphite Materials," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 41, pp. 3183-3195, 2010.
- [168] J.-G. Li and H. Hausner, "Reactive Wetting in the Liquid-Silicon/Solid-Carbon System," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, p. 8, 1996.
- [169] W. Polkowski, N. Sobczak, R. Nowak, A. Kudyba, G. Bruzda, A. Polkowska, *et al.*, "Wetting Behavior and Reactivity of Molten Silicon with h-BN Substrate at Ultrahigh Temperatures up to 1750 °C," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 27, pp. 5040-5053, 2018.
- [170] B. Drevet and N. Eustathopoulos, "Wetting of ceramics by molten silicon and silicon alloys: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 8247-8260, 2012.
- [171] J. Schulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer, M. Rühle, M. Frieß, W. Krenkel, *et al.*, "The morphology of silicon carbide in C/C–SiC composites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 332, pp. 146-152, 2002.
- [172] Y.-M. Chiang, R. P. Messner, C. D. Terwilliger, and D. R. Behrendt, "Reaction-formed silicon carbide," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 144, pp. 63-74, 1991.
- [173] J. Roger and G. Chollon, "Mechanisms and kinetics during reactive infiltration of molten silicon in porous graphite," *Ceramics International*, vol. 45, pp. 8690-8699, 2019.
- [174] W. P. Minnear, "Interfacial Energies in the Si/SiC System and the Si+C Reaction," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 65, pp. C-10-C-10, 1982.
- [175] H. Zhou and R. N. Singh, "Kinetics Model for the Growth of Silicon Carbide by the Reaction of Liquid Silicon with Carbon," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, pp. 2456-2462, 1995.
- [176] Y. Gao, S. Soloviev, and T. Sudarshan, "Investigation of boron diffusion in 6H-SiC," *Applied physics letters*, vol. 83, pp. 905-907, 2003.
- [177] J. M. Jiao, K. Tang, J. Safarian, B. Grorud, K. Sellevoll, and M. Tangstad, "High temperature interaction between Si–B alloys and Si₃N₄," *Ceramics International*, vol. 47, pp. 13837-13844, 2021.
- [178] K. Kollins, C. Przybyla, and M. S. Amer, "Residual stress measurements in melt infiltrated SiC/SiC ceramic matrix composites using Raman spectroscopy," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, pp. 2784-2791, 2018.
- [179] L. Pilato, *Phenolic resins: a century of progress* vol. 11: Springer, 2010.

- [180] P. Popper and D. G. S. Davies, "The preparation and properties of self-bonded silicon carbide," *Powder Metallurgy*, vol. 4, pp. 113-127, 1961.
- [181] O. P. Chakrabarti, S. Ghosh, and J. Mukerji, "Influence of grain size, free silicon content and temperature on the strength and toughness of reaction-bonded silicon carbide," *Ceramics International*, vol. 20, pp. 283-286, 1994.
- [182] Y. X. Wang, S. H. Tan, D. L. Jiang, and X. Y. Zhang, "Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution," *Carbon*, vol. 41, pp. 2065-2072, 2003.
- [183] D. S. Lafyatis, J. Tung, and H. C. Foley, "Poly (furfuryl alcohol)-derived carbon molecular sieves: dependence of adsorptive properties on carbonization temperature, time, and poly (ethylene glycol) additives," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 30, pp. 865-873, 1991.
- [184] GESTIS-Stoffdatenbank. (05.11.2023). *GESTIS-Stoffdatenbank Ethylenglykol*. Available: <https://gestis.dguv.de/data?name=012060>
- [185] LUMITOS. (05.11.2023). *Ethylenglykol*. Available: <https://www.chemie.de/lexikon/Ethylenglykol.html>
- [186] J. Naton. (14.01.2024). *Diethylenglykol*. Available: <https://comedol.de/produkt/basis-chemie/chemie-von-a-z/chemikalien-a-e/chemikalien-mit-d/diethylenglykol/>
- [187] A. Shimamura, M. Fukushima, M. Hotta, T. Ohji, and N. Kondo, "Preparation of reaction-bonded porous silicon carbide with denser surface layer in one-pot process," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 123, pp. 1106-1108, 2015.
- [188] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorarù, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 1805-1837, 2010.
- [189] G. Motz, S. Schmidt, and S. Beyer, "The PIP-Process: Precursor Properties and Applications," in *Ceramic Matrix Composites*, W. Krenkel, Ed., ed: Wiley, 2008, pp. 165-186.
- [190] M. Leuchs, "Ceramic Matrix Composites: CVI (Chemical Vapor Infiltration)," in *Wiley Encyclopedia of Composites*, ed, 2011, pp. 1-12.
- [191] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 1679-1684, 1961.
- [192] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis," *Nature Methods*, vol. 9, pp. 671-675, 2012.
- [193] "DIN EN 658-1:1998; Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Eigenschaften unter Zug," ed. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1999.
- [194] "DIN EN 658-1:2002; Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Teil 3: Bestimmung der Biegefestigkeit," ed. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2002.
- [195] K. M. Sevener, J. M. Tracy, Z. Chen, J. D. Kiser, and S. Daly, "Crack opening behavior in ceramic matrix composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, pp. 4734-4747, 2017.
- [196] B. Budiansky, J. W. Hutchinson, and A. G. Evans, "Matrix fracture in fiber-reinforced ceramics," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 34, pp. 167-189, 1986.

- [197] W. J. Bräunling and W. J. Bräunling, "Turbine," *Flugzeugtriebwerke: Grundlagen, Aero-Thermodynamik, ideale und reale Kreisprozesse, Thermische Turbomaschinen, Komponenten, Emissionen und Systeme*, pp. 1235-1324, 2015.
- [198] T. Schneider and F. Süß, "Entwicklung und Charakterisierung von langfaserverstärkten SiC/SiC-Werkstoffen auf Basis eines neuartigen Herstellungsprozesses," Master Thesis, Institute of Applied Materials - Ceramic Materials and Technologies, Karlsruhe Institute of Technology, 2019.
- [199] J. Schukraft and D. Koch, "Entwicklung und Charakterisierung von langfaserverstärkten SiC/SiC-Werkstoffen," Master Master Thesis, Institute of Applied Materials - Ceramic Materials and Technologies, Karlsruhe Institute of Technology, 2019.
- [200] B. Mainzer, C. Lin, R. Jemmali, M. Frieß, R. Riedel, and D. Koch, "Characterization and application of a novel low viscosity polysilazane for the manufacture of C- and SiC-fiber reinforced SiCN ceramic matrix composites by PIP process," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 212-221, 2019.
- [201] F. Süß, R. Schöffler, L. Friedrich, A. Petersen, F. Vogel, M. Frieß, *et al.*, "Design and Manufacture of EBC Coated SiC/SiC Nozzle Guide Vanes for High-Pressure Turbines," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, pp. 1-47, 2024.
- [202] F. Süß, R. Schöffler, L. Friedrich, A. Petersen, F. Vogel, M. Frieß, *et al.*, "Design and Manufacture of EBC Coated SiC/SiC Nozzle Guide Vanes for High-Pressure Turbines," in *ASME Turbo Expo 2024: Turbomachinery Technical Conference and Exposition*, London, United Kingdom, June 24-28, 2024.
- [203] M. Vieweg, S. Reitenbach, C. Hollmann, M. Schnös, T. Behrendt, A. Krumme, *et al.*, "Collaborative Aircraft Engine Preliminary Design using a Virtual Engine Platform, Part B: Application," in *AIAA Scitech 2020 Forum*, ed: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2020.
- [204] C. Grunwitz, D. Nelles, F. Carvalho, R. Schöffler, N. Brose, and P. Wehrel, "A Comprehensive Multifidelity Design and Analysis Process for Cooled Axial Flow Turbines: From Concept to Component," in *International Gas Turbine Congress 2023*, Kyoto, Japan, 2023.
- [205] A. Petersen and C. Grunwitz. (2021, 07.01.2024). *3DCeraTurb: Towards CMC-turbine vane design under engine conditions* [Presentation]. Available: https://www.dlr.de/wf/PortalData/23/Resources/dokumente/wf-kolloquium/3DCeraTurbTowards_CMC-turbine_vane_design_under_engine_conditions.pdf
- [206] R. Schöffler, C. Grunwitz, and R. G. Brakmann, "A Semi-Empirical Model for Conceptual Turbine Vane Cooling Design and Optimization," in *ASME Turbo Expo 2023: Turbomachinery Technical Conference and Exposition*, Boston, USA, 2023.
- [207] S. W. Tsai and E. M. Wu, "A General Theory of Strength for Anisotropic Materials," *Journal of Composite Materials*, vol. 5, pp. 58-80, 1971.
- [208] Z. Tian, L. Zheng, Z. Li, J. Li, and J. Wang, "Exploration of the low thermal conductivities of γ -Y₂Si₂O₇, β -Y₂Si₂O₇, β -Yb₂Si₂O₇, and β -Lu₂Si₂O₇ as novel environmental barrier coating candidates," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 2813-2823, 2016.

- [209] N. Al Nasiri, N. Patra, D. Horlait, D. D. Jayaseelan, and W. E. Lee, "Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, pp. 589-596, 2016/02/01 2016.
- [210] OerlikonMetco. (2022, 10.06.2024). *Material Product Data Sheet - High Purity Silicon Powder for Thermal Spray; DSM-0328.0 - Silicon Powder*. Available: https://www.oerlikon.com/ecoma/files/DSM-0328.0_Pure_Si_Powder.pdf?download=true
- [211] A. P. Mouritz, "Fracture processes of aerospace materials," in *Introduction to Aerospace Materials*, A. P. Mouritz, Ed., ed Elsevier: Woodhead Publishing, 2012, pp. 428-453.
- [212] Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R. J. Shinavski, A. Hasegawa, *et al.*, "Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: Properties and irradiation effects," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 448, pp. 448-476, 2014.
- [213] T. Kim, S. Mall, and L. Zawada, "Thermomechanical and Fatigue Testing of Woven and Prepreg MI Hi-Nic-S/BN/SiC Ceramic Matrix Composites (CMCs) using a unique combustion materials test facility," in *The 17th international conference on composite materials*, 2009, pp. 27-31.
- [214] J. J. Brennan, "Interfacial characterization of a slurry-cast melt-infiltrated SiC/SiC ceramic-matrix composite," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 4619-4628, 2000.
- [215] A. Licciulli, F. D. Riccardis, A. Quirini, C. A. Nannetti, G. Filacchioni, L. Pilloni, *et al.*, "Preparation and characterization of SiC/C/SiC composites by hybrid wet/vapour processing," in *Key Engineering Materials*, 1997, pp. 279-286.
- [216] A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C. A. Nannetti, *et al.*, "SiC-SiCf CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: process optimisation," *Fusion Engineering and Design*, vol. 51, pp. 159-163, 2000.
- [217] C. A. Nannetti, A. Ortona, D. A. de Pinto, and B. Riccardi, "Manufacturing SiC-Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites by Improved CVI/Slurry Infiltration/Polymer Impregnation and Pyrolysis " *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, pp. 1205-1209, 2004.
- [218] K. Suzuki, K. Nakano, S. Kume, and T. Chou, "Ceramic Matrix Composites I-Fabrication and Characterization of 3-D Carbon Fiber Reinforced SiC Matrix Composites via Slurry and Pulse-CVI Joint Process," in *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1998, pp. 259-266.
- [219] K. Schönfeld and H. Klemm, "Interaction of fiber matrix bonding in SiC/SiC ceramic matrix composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 3557-3565, 2019.
- [220] B. Mainzer, M. Frieß, R. Jemmali, and D. Koch, "Development of polyvinylsilazane-derived ceramic matrix composites based on Tyranno SA3 fibers," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, pp. 1035-1041, 2016.
- [221] S. Hönig, F. Süß, N. Jain, R. Jemmali, T. Behrendt, B. Mainzer, *et al.*, "Evaluation of preparation and combustion rig tests of an effusive cooled SiC/SiCN panel," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 17, pp. 1562-1573, 2020.
- [222] P. C. Silva and J. L. Figueirido, "Production of SiC and Si₃N₄ whiskers in C+SiO₂ solid mixtures," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 72, pp. 326-331, 2001.

- [223] I. J. Markel, J. Glaser, M. Steinbrück, and H. J. Seifert, "Experimental and computational analysis of PSZ 10- and PSZ 20-derived Si-C-N ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp. 195-204, 2019.
- [224] H. J. Seifert, J. Peng, H. L. Lukas, and F. Aldinger, "Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, pp. 251-261, 2001.
- [225] StarfireSystems. (27.05.2023). *Technical Datasheet StarPCSTM SMP-10*. Available: <https://www.starfiresystems.com/wp-content/uploads/2018/03/SMP-10.pdf>
- [226] H. Q. Ly, R. Taylor, R. Day, and F. Heatley, "Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part II Pyrolysis and characterisation," *Journal of materials science*, vol. 36, pp. 4045-4057, 2001.
- [227] P. Colombo, T. E. Paulson, and C. G. Pantano, "Synthesis of silicon carbide thin films with polycarbosilane (PCS)," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 2333-2340, 1997.
- [228] StarfireSystems. (27.05.2023). *Frequently Asked Questions*. Available: <https://www.starfiresystems.com/faqs/#:~:text=At%20room%20temperature%2C%20the%20density,of%20about%202.5%20g%2Fcc.>
- [229] S. Kaur, R. Riedel, and E. Ionescu, "Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 3571-3578, 2014.
- [230] G. Ziegler, I. Richter, and D. Suttor, "Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, pp. 411-417, 1999.
- [231] B. Mainzer, R. Jemmali, M. Frieß, and D. Koch, "Microstructural and mechanical characterization of damage tolerant SiC/SiCN ceramic matrix composites manufactured via PIP process," in *12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, 2017, pp. 129-135.
- [232] S. Hofmann, B. Öztürk, D. Koch, and H. Voggenreiter, "Experimental and numerical evaluation of bending and tensile behaviour of carbon-fibre reinforced SiC," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, pp. 1877-1885, 2012.
- [233] F. Hild, J.-M. Domergue, F. A. Leckie, and A. E. Evans, "Tensile and flexural ultimate strength of fiber-reinforced ceramic-matrix composites," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 31, pp. 1035-145, 1994.
- [234] P. S. Steif and A. Trojnacki, "Bend Strength versus Tensile Strength of Fiber-Reinforced Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, pp. 221-229, 1994.
- [235] J. Ness and T. Page, "Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide," *Journal of Materials Science*, vol. 21, pp. 1377-1397, 1986.
- [236] J. Lauth, "Phasendiagramme," in *Physikalische Chemie kompakt*, J. Lauth, Ed., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2022, pp. 117-132.
- [237] A. Shimamura, M. Fukushima, M. Hotta, T. Ohji, and N. Kondo, "Fabrication and characterization of porous alumina with denser surface layer by direct foaming," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 125, pp. 7-11, 2017.
- [238] Y. Chen, N. Wang, O. Ola, Y. Xia, and Y. Zhu, "Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 143, p. 100589, 2021.

- [239] R. G. Brakmann, N. Brose, F. Carvalho, S. Chargui, and R. Guarino, "A Numerical Analysis of Cross-Flow Reinforced Impingement Cooling With a U-Shaped Flow-Guide on the Hole Plate.," in *ASME Turbo Expo 2023: Turbomachinery Technical Conference and Exposition*, Boston, USA, 2023.
- [240] MaterialMagazin. (2024, 16.01.2024). *Siliziumkarbid*. Available: <https://www.materialmagazin.com/index.php/keramik/siliziumcarbid>
- [241] J. C. McNulty, F. W. Zok, G. M. Genin, and A. G. Evans, "Notch-sensitivity of fiber-reinforced ceramic-matrix composites: effects of inelastic straining and volume-dependent strength," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 1217-1228, 1999.

Liste eigener Veröffentlichungen

1. F. Süß, T. Schneider, M. Frieß, R. Jemmali, F. Vogel, L. Klopsch, *et al.*, "Combination of PIP and LSI processes for SiC/SiC ceramic matrix composites," *Open Ceramics*, vol. 5, p. 100056, 2021.
2. Y. Shi*, F. Süß*, J. Horvath, D. Koch, and K. Tushtev, "Evaluation of mechanical properties of a dense SiC/SiCN composite produced via PIP process," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, pp. 775-785, 2022.
*equally shared authorship
3. F. Süß, R. Schöffler, L. Friedrich, A. Petersen, F. Vogel, M. Frieß, *et al.*, "Design and Manufacture of EBC Coated SiC/SiC Nozzle Guide Vanes for High-Pressure Turbines," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, pp. 1-47, 2024.
4. F. Süß, R. Schöffler, L. Friedrich, A. Petersen, F. Vogel, M. Frieß, *et al.*, "Design and Manufacture of EBC Coated SiC/SiC Nozzle Guide Vanes for High-Pressure Turbines," in *ASME Turbo Expo 2024: Turbomachinery Technical Conference and Exposition*, London, United Kingdom, June 24-28, 2024.
5. S. Hönig, F. Süß, N. Jain, R. Jemmali, T. Behrendt, B. Mainzer, *et al.*, "Evaluation of preparation and combustion rig tests of an effusive cooled SiC/SiCN panel," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 17, pp. 1562-1573, 2020.
6. M. Frieß, M. Böyükbas, F. Vogel, D. Cepli, O. Schatz, F. Süß, *et al.*, "Manufacture and Thermomechanical Characterization of Wet Filament Wound C/C-SiC Composites," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2019.
7. M. Wolf, H. Kakisawa, F. Süß, D. E. Mack, and R. Vaßen, "Determining Interface Fracture Toughness in Multi Layered Environmental Barrier Coatings with Laser Textured Silicon Bond Coat," *Coatings*, vol. 11, p. 55, 2021.

Betreute Studien und Masterarbeiten

1. Tobias Schneider, Entwicklung und Charakterisierung von langfaserverstärkten SiC/SiC-Werkstoffen auf Basis eines neuartigen Herstellungsprozesses, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
2. Luis Baier, Entwicklung und Charakterisierung von Konzepten für die Reparatur von SiC/SiC Werkstoffen, Masterarbeit, Universität Stuttgart, 2020.
3. Dominik Langenbacher, Prozessentwicklung für die Herstellung von SiC/SiC-Rohren mit dem PIP-Verfahren und dem LSI-Verfahren, Masterarbeit, Universität Stuttgart, 2021.
4. Natacha Bessouet, Improvement of the matrix homogeneity of SiC / SiC composites manufactured by Liquid Silicon Infiltration (LSI), Praktikum, École nationale supérieure de chimie, de biologie et de physique, Bordeaux, 2022.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	GE Prepreg MI-Prozess nach [28, 55].....	9
Abbildung 2:	NASA Slurry Cast MI-Prozess aus [28, 32].....	10
Abbildung 3:	Herstellung von C/C-SiC-Werkstoffen mit dem LSI-Verfahren am DLR [56]...	11
Abbildung 4:	Konzepte für die Rissablenkung in keramischen Faserverbundwerkstoffen (CMC) mit kontinuierlicher Faserverstärkung nach [60]: a) Übersicht über die energiedissipierenden Mechanismen, b) Faserbeschichtung für die Ausbildung einer schwachen Interphase, c) ausbleibende Faserbeschichtung bei poröser Matrix, d) Spaltbildung durch Faserbeschichtungen, die in der Anwendung wegoxidieren.....	13
Abbildung 5:	Schematische Spannungs-Dehnungskurven eines mit kontinuierlichen Fasern verstärkten CMC und einer unverstärkten Matrix, aus [61] nach [43].	14
Abbildung 6:	Sprödes und quasiduktiler Bruchverhalten abhängig von der relativen Bruchenergie von Interphase und Faser, sowie der Differenz der Steifigkeit zwischen Faser und Matrix, aus [61] nach [63].....	15
Abbildung 7:	Verläufe der Matrixrisse nach der Rissablenkung an vier unterschiedlichen Interphase-Typen nach [45]. Typ I) Schwache Grenzfläche zwischen Faser und Interphase. Typ II) Interphase mit gestapelter, kristalliner Struktur. Typ III) Multilagen-Interphase. Typ IV) Poröse Interphase.	17
Abbildung 8:	Exemplarische Spannungs-Dehnungskurven von Zugversuchen mit zu starker Faser/Matrix- (F/M-) Bindung, optimierter (starker) Bindung und zu schwacher Bindung, nach [63].....	18
Abbildung 9:	Offset-Methoden zur Bestimmung des PLS an Zugkurven [11].	19
Abbildung 10:	Angegriffene BN-Schicht und SiC-Faser durch Diffusion von Silizium durch die SiC-Faserbeschichtung (CVI). Auslagerung unter Argon bei 1400 °C für 100 h [50].....	20
Abbildung 11:	Einfluss der Herstellungsart auf die Kriechfestigkeit von gewebebasierten SiC/SiC-Werkstoffen mit Sylramic-iBN-Fasern [34].....	21
Abbildung 12:	State of the Art-Generation II-SiC/SiC-Werkstoffe mit EBC-Beschichtung haben eine Temperaturstabilität bis 1316 °C. Zukünftig sollen optimierte Systeme sogar bis 1482 °C eingesetzt werden können, mit T/EBC-Beschichtungen möglicherweise noch höher [28].....	26

Abbildung 13:	a) Innere und äußere Düsensegmente (beweglich) aus C/SiC (Sepcarbinox®) an einem M53-2-Triebwerk, b) Äußere Düsenpanele an einem M88-2-Triebwerk [26, 110].....	28
Abbildung 14:	System zur Schubvektorsteuerung von Feststoffraketen mit C/C-SiC-Strahlrudern [53].....	28
Abbildung 15:	Entwicklung der maximalen Einsatztemperatur von Turbinenwerkstoffen auf Basis von Kriechuntersuchungen mit 137 MPa Kriechspannung für 1000 h, nach [23].	29
Abbildung 16:	Abgassystem aus SiC/SiC-Mischer (Cerasep® A40C) und Centerbody: a) im Detail [113] und b) im Flugtest an einem Airbus A320 [26].	30
Abbildung 17:	SiC/SiC-Stator mit EBC-Beschichtung hergestellt mit dem Slurry Cast MI-Prozess unter dem NASA UEET-Programm: a) vor dem Test und b) nach dem Test im Vergleich mit einer Schaufel aus Nickelbasis-Legierung [112].....	30
Abbildung 18:	HiPerComp™-Shrouds für das CFM LEAP-1B-Triebwerk: a) einzelne Bauteile [23] und b) eingebaut in der ersten Stufe der Hochdruckturbinen [120].....	31
Abbildung 19:	Herstellung von Resolen und Novolaken nach [148].	36
Abbildung 20:	Binäres Phasendiagramm des Systems Si-B nach [156].	37
Abbildung 21:	Vereinfachte Molekularstruktur von präkeramischen Polymeren aus der Silizium-basierte Keramiken abgeleitet werden können [188].	43
Abbildung 22:	Schematische Übersicht über den hybriden Herstellprozess aus PIP- und LSI-Verfahren nach [143].	52
Abbildung 23:	REM-Aufnahmen (AsB®-Detektor) von Querschliffen des Status quo SiC/SiC-Werkstoffs: a) 100-fach, b) 5.000-fach, c) 10.000-fach, d) hochaufgelöste Aufnahme mit dem InLens-Detektor (25.000-fache Vergrößerung, 5 kV).	66
Abbildung 24:	Phasenzuordnung des Status quo SiC/SiC-Werkstoffs: a) und b) REM-Aufnahmen und c), d) und e) Elementverteilungsbilder aus der EDX-Analyse.	68
Abbildung 25:	Röntgendiffraktogramme von Proben nach der Pyrolyse (SiC/C) und nach der Silizierung mit Si92B8 und Si100.	68
Abbildung 26:	Spannungs-Dehnungskurven der getesteten Biege- und Zugproben. Das hier gezeigte Status quo SiC/SiC-Material wurde mit dem RTM-Verfahren hergestellt und mit der Legierung Si92B8 siliziert.....	70
Abbildung 27:	Spannungs-Dehnungskurven der getesteten Dreipunkt-Biegeproben. Das hier gezeigte SiC/SiC-Material wurde: a) mit dem RTM-Verfahren und reinem Silizium Si100, bzw. b) mit dem VARI-Verfahren und der Legierung Si92B8 hergestellt. Beide Varianten zeigen schlechtere Eigenschaften im	

	Dreipunkt-Biegeversuch als das standardmäßig hergestellte Status quo Material aus Abbildung 26.....	71
Abbildung 28:	REM-Aufnahmen der Bruchflächen nach dem Zugversuch (Status quo SiC/SiC-Material) in: a) 100-facher und b) 500-facher Vergrößerung aufgenommen mit dem SE-Detektor und einer Spannung von 5 kV.....	71
Abbildung 29:	a) Skizze der Probenentnahme für die REM-Präparation und Auswertung der SiC- und BN-Schichtdicke von allen untersuchten Platten. Die Gasinfiltration erfolgte von unten nach oben durch die Platte. b) Exemplarische Entnahme der Zugproben und Position des taillierten Bereichs in der Platte.....	76
Abbildung 30:	Schichtdicke der Faserbeschichtung (BN, SiC) von Platten aus Charge 1 in Abhängigkeit des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (300 mm): a) und b) Charge 1 Platte #1, c) und d) Charge 1 Platte #2. Der Faservolumengehalt in Charge 1 betrug bei allen Platten 35 %, was 9 Lagen SiC-Gewebe entspricht.	77
Abbildung 31:	Schichtdicke der Faserbeschichtung (BN, SiC) von Platten aus Charge 2 in Abhängigkeit des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (300 mm): a) und b) Charge 2 Platte #1, c) und d) Charge 2 Platte #2, e) und f) Charge 2 Platte #3. Der Faservolumengehalt in Charge 2 betrug bei allen Platten 31 %, was 8 Lagen SiC-Gewebe entspricht.....	78
Abbildung 32:	Schichtdicke der Faserbeschichtung (BN, SiC) von Platten aus Charge 3 in Abhängigkeit des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (300 mm): a) und b) Charge 3 Platte #1, c) und d) Charge 3 Platte #2, e) und f) Charge 3 Platte #3, g)m und h) Charge 3 Platte #4, i) und j) Charge 3 Platte #5. Der Faservolumengehalt in Charge 3 betrug bei allen Platten 31 %, was 8 Lagen SiC-Gewebe entspricht.	81
Abbildung 33:	Schichtdicke der Faserbeschichtung (BN, SiC) von Platten aus Charge 4 in Abhängigkeit des Infiltrationswegs von unten (0 mm) nach oben (300 mm): a) und b) Charge 4 Platte #1, c) und d) Charge 4 Platte #2, e) und f) Charge 4 Platte #3. Der Faservolumengehalt in Charge 3 betrug bei allen Platten 31 %, was 8 Lagen SiC-Gewebe entspricht.....	83
Abbildung 34:	Einfluss der Schichtdicke der CVI-Faserbeschichtung (SiC, BN) der Chargen 2, 3 und 4 auf: a) die Zugfestigkeit und b) die Bruchdehnung. c) Die getesteten Platten mit unterschiedlicher Schichtdicke lassen sich in vier Bereiche aufteilen.....	85
Abbildung 35:	REM-Aufnahmen von Querschliffen im SiC/SiC-Zustand an ausgewählten, repräsentativen Proben.....	86
Abbildung 36:	REM- Aufnahmen der Bruchflächen von jeweils zwei ausgewählten und repräsentativen Zugproben aus jedem Bereich.....	87

Abbildung 37:	Einfluss der Schichtdicke der CVI-Faserbeschichtung (SiC, BN) auf das Proportional Limit Stress.....	88
Abbildung 38:	Makroaufnahmen des hergestellten UD-Gewebes mit SiC-Fasern (schwarz) als Kettfaden und Diolen (weiß) als Schussfaden.....	90
Abbildung 39:	REM-Aufnahmen der Mikrostruktur mit dem AsB® Detektor: a), b) und c) SiC/SiC-Verbundkeramik, hergestellt aus mehreren Lagen des UD-Gewebes, und zum direkten Vergleich, d) SiC/SiC-Verbundkeramik auf Basis eines Atlas 1/7-Gewebestapels mit vergleichbarem Faservolumengehalt von 27 %.....	93
Abbildung 40:	Spannungs-Dehnungskurven des SiC/SiC-Materials hergestellt mit dem UD-Gewebe: a) Zugversuche b) Vier-Punkt-Biegeversuche.....	94
Abbildung 41:	REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) der SiC/SiC-Varianten mit unterschiedlich hohem Faservolumengehalt (FVG).....	95
Abbildung 42:	a) Whiskerbildung nach der Pyrolyse des Phenolharzes in Stickstoff (PIP mit Polysilazan PSZ20), b) REM-Aufnahme der Si ₃ N ₄ -Whisker [199], c) Verringerte Whiskerbildung bei Pyrolyse in Argon statt Stickstoff, Kontakt mit Sauerstoff und Wasser wurde vermieden, d) keine Whiskerbildung bei Verwendung von Polycarbosilan SMP-10 und Pyrolyse in Argon.....	98
Abbildung 43:	Charakterisierung der präkeramischen Polymere PSZ20 (Polysilazan) und SMP-10 (Polycarbosilan). Ausgehärtete Reinharzproben wurden für 10 h in Argon-Atmosphäre pyrolysiert. a) und c) Röntgendiffraktogramme nach der Pyrolyse, b) und d) Massenausbeute, Dichte und Volumenausbeute in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur.....	99
Abbildung 44:	REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) des hybriden SiC/SiC-Werkstoffs hergestellt mit: a) einem PIP-Zyklus, b) drei und c) fünf PIP-Zyklen (Polycarbosilan).....	101
Abbildung 45:	Makroaufnahmen der hergestellten Platte aus hybridem SiC/SiC-Werkstoff: a) nach der Pyrolyse des Phenolharzes sind keine Whisker zu erkennen, b) nach der Silizierung ist die Oberfläche der gesamten Platte mit Silizium bedeckt.....	102
Abbildung 46:	µCT-Scans einer Probe nach der Schmelzinfiltration mit der Siliziumlegierung. Nicht konvertierter Kohlenstoff wurde rot markiert..	102
Abbildung 47:	Mikrostrukturanalyse des hybriden SiC/SiC-Werkstoffs: a) bis d) zeigen REM-Aufnahmen in unterschiedlicher Vergrößerung im Rückstreuelektronenmodus, die Gefügebestandteile sind beschriftet. Elementverteilungsbilder aus der EDX-Analyse von e) Silizium f) Kohlenstoff und g) Sauerstoff. Die elementare Zusammensetzung wurde außerdem in	

	den Bereichen ①, ②, ③ und ④ gemessen und die Mittelwerte in Tabelle 12 zusammengefasst.	104
Abbildung 48:	a) Ausgewählte, repräsentative Spannungs-Dehnungskurven aus den Zugversuchen und Biegeversuchen (vor und nach der Oxidation bei 1200 °C für 100 h, b) Vergleich der mechanischen Kennwerte des hybriden Werkstoffs (Mittelwerte mit Standardabweichung).....	106
Abbildung 49:	REM-Aufnahmen von Bruchflächen einer: a) Zugprobe, b) Biegeprobe und c) Biegeprobe nach einer Auslagerung an Luft bei 1200 °C für 100 h.....	106
Abbildung 50:	Graphische Darstellung der Flächenanteile von Siliziumkarbid, Silizium-Mischkristall, Kohlenstoff und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit unterschiedlich hohem Boranteil in der Schmelze.....	109
Abbildung 51:	REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) von SiC/SiC-Werkstoffen mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Silizium-Bor-Schmelze.	109
Abbildung 52:	Röntgendiffraktogramme nach der Pyrolyse (SiC/C) und nach der Silizierung mit den verschiedenen Silizium-Bor-Legierungen.....	110
Abbildung 53:	Mechanische Kennwerte der drei hergestellten SiC/SiC-Werkstoff-Varianten.....	111
Abbildung 54:	a) Temperaturabhängige Viskosität der drei Phenolharze MF88, MF88G und MF95. Die Messungen wurden mit einem Rheometer in Platte-Platte-Geometrie durchgeführt. b) TGA-Kurven der drei Phenolharze MF88, MF88G und MF95. Für die Messung wurden Harzproben nach der Aushärtung im RTM verwendet.....	113
Abbildung 55:	Lichtmikroskopische Aufnahmen im SiC/C-Zustand nach der Pyrolyse mit verschiedenen Phenolharzen: a) MF88, b) MF88G und c) MF95. REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) nach der anschließenden Silizierung: d) MF88, e) MF88G und f) MF95.....	115
Abbildung 56:	SiC/C-Zustand nach einer Zugabe von 5 Gew.-% Hexa als Schaumbildner.. Lichtmikroskopische Aufnahmen: a) MF88, b) MF88G und c) MF95. REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus: d) MF88, e) MF88G und f) MF95.....	115
Abbildung 57:	Silizierter Zustand nach einer Zugabe von 5 Gew.-% Hexa zu den Phenolharzen als Schaumbildner. REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus: g) MF88, h) MF88G und i) MF95.	116
Abbildung 58:	REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronenmodus) von SiC/SiC-Werkstoffen mit einer CVI-Faserbeschichtung mit den Phenolharzen: a) und c) MF88 (Standard-Variante, sowie b) und d) MF88G (mit neuer Zusammensetzung).	117

Abbildung 59:	Graphische Darstellung der Flächenanteile von Siliziumkarbid, Silizium-Mischkristall, Kohlenstoff und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit dem Standard-Phenolharz MF88 und der neuen Zusammensetzung MF88G..	118
Abbildung 60:	Detaillierte REM-Aufnahmen der SiC/SiC-Variante mit neuer Phenolharz-Zusammensetzung MF88G: a) und b) im Rückstreuелеktronenmodus, sowie c), d) und e) Elementverteilungsbilder aus der EDX-Analyse.....	119
Abbildung 61:	REM-Aufnahmen der Kohlenstoffstruktur im SiC/C Zustand nach der Pyrolyse: a), c), e) und g) MF88, sowie b), d), f) und h) MF88G. a) und b) Aufnahmen der Kohlenstoffstruktur innerhalb der Faserbündel, c) bis h) Struktur der Kohlenstoffblöcke zwischen den Faserbündeln und Gewebelagen.....	120
Abbildung 62:	Vergleich der Spannungs-Dehnungskurven aus dem Zugversuch: a) Standard-Variante MF88, b) neue Variante MF88G.....	122
Abbildung 63:	Vergleichende REM-Aufnahmen von SiC/SiC-Proben hergestellt mit MF88G und: a) bis c) reinem Silizium Si100, bzw. d) bis f) der Legierung Si92B8.....	123
Abbildung 64:	REM-Aufnahmen von SiC/SiC-Werkstoffen, welche vor der Silizierung zweimal mit Phenolharz MF88G infiltriert und pyrolysiert wurden: a), b), c) und d) verschiedene Stellen und Vergrößerungen, e) EDX-Messung mit Linienanalyse entlang der gelben Linie in d). Das dunklere SiSiC 1 besteht aus großen Blöcken und resultiert aus der ersten Harzinfiltration. Das hellere SiSiC 2 entstand aus der zweiten Harzinfiltration und ist in dünneren Blöcken um die SiSiC 1-Blöcke angeordnet. SiSiC 1-Bereiche zeigen dabei einen verringerten Siliziumanteil als jene aus SiSiC 2.	125
Abbildung 65:	a) CAD-Modell 1 des SiC/SiC-Stators mit 1,9 mm Wandstärke. b) Modell 2 mit zusätzlicher EBC-Beschichtung von 0,1 mm. c) Verschiedene Radien und Maße über das Schaufelprofil in mm nach [201].	128
Abbildung 66:	a) und b) Drapierung der trockenen SiC-Gewebelagen im Graphitgesenk für die CVI-Beschichtung, sowie c) beschichtete SiC-Preformen nach [201]...	129
Abbildung 67:	a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur an der Hinterkante b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Vorderkante.....	129
Abbildung 68:	Makroaufnahmen der SiC/SiC-Schaukeln nach dem Schleifen und Laserbohren der Kühlungsbohrungen: a) Übersicht über alle drei Schaufeln, b) Detailaufnahme Profil und c) Detailaufnahme Kühlungsbohrungen in der Hinterkante.	130
Abbildung 69:	CT-Aufnahmen der Ist-Kontur: a) nach dem Schleifen und b) nach dem Laserbohren im Vergleich mit der Sollgeometrie (grün).....	132

Abbildung 70:	Temperaturverteilung über dem Schaufelprofil im Lastfall Take-off End of Field.	132
Abbildung 71:	Ausgewählte Zugkurven der Varianten DS I, DS II und DS III.	136
Abbildung 72:	Vergleich der Zugkurven jeweils einer Platte aus: a) Bereich III und b) Bereich IV.	143
Abbildung 73:	REM-Aufnahmen der herausgezogenen Fasern aus den Bruchflächen repräsentativer Proben aus: a) und c) Bereich III, sowie b) und d) Bereich IV.	144
Abbildung 74:	REM-Aufnahmen der herausgezogenen Fasern aus den Bruchflächen einer kleinen, manuell gebrochenen Probe mit einer BN-Schichtdicke von ≈ 750 nm bei verschiedenen Vergrößerungen.	145
Abbildung 75:	Phasendiagramm im Si-C-N-System in Abhängigkeit des Stickstoffpartialdrucks p_{N_2} und der Temperatur. Abbildung aus [223], die relevante Zersetzungsreaktion und Temperaturen wurden in rot hervorgehoben.	153
Abbildung 76:	Bereiche SiSiC 1 und SiSiC 2 eines zweimalig mit MF88G infiltrierten SiC/SiC-Werkstoffs. Eine kleine Probe des fertig prozessierten Werkstoffs wurde 48 h in eine 1:1-Mischung aus Flusssäure und Salpetersäure gelegt. Durch den Angriff der Säure wird das Silizium zersetzt und aufgelöst, zurück bleibt das SiC.	164
Abbildung 77:	Makroaufnahmen der hergestellten und endbearbeiteten SiC/SiC-Schaufeln ohne EBC-Beschichtung.	165
Abbildung 78:	Klassifizierung der CMC-Werkstoffe in WMC und WIC nach [65]. Der Werkstoff DS I wurde nachträglich hinzugefügt und erwartungsgemäß als klassischer WIC klassifiziert.	169
Abbildung 79:	In dieser Arbeit hergestellte SiC/SiC-Mikrostruktur (links) im Vergleich mit einer idealen Modell-Mikrostruktur (rechts).	173

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eigenschaften und Zusammensetzung von kommerziell hergestellten SiC-Fasern [34, 129-131, 134].....	34
Tabelle 2:	Übersicht über die verwendeten Textilien.	48
Tabelle 3:	Präparationsprotokoll zur Schlifferstellung von SiC/SiC-Werkstoffen.	58
Tabelle 4:	Probengeometrien für die durchgeführten mechanischen Versuche.....	60
Tabelle 5:	Dichte und offene Porosität der hergestellten Platten nach Archimedes.	64
Tabelle 6:	Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit reinem Silizium und der eutektischen Silizium-Bor-Legierung. Zusätzlich wurden rechnerisch ermittelte Phasenanteile ergänzt.	65
Tabelle 7:	Mechanische Kennwerte der drei hergestellten SiC/SiC-Varianten.....	69
Tabelle 8:	Ermittelte Kennwerte für Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Proportional Limit Stress und Schichtdicke (Mittelwerte für jede Platte). Die Schichtdicken wurden im relevanten, taillierten Bereich der Zugproben anhand von 20 Messwerten bestimmt.	84
Tabelle 9:	Mechanische Kennwerte der UD-Gewebe SiC/SiC-Variante.....	94
Tabelle 10:	Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit unterschiedlich hohem Faservolumengehalt (FVG).	95
Tabelle 11:	Gemessene Dichte, Massen- und Volumenausbeute von PSZ20 und SMP-10. Die Ausbeuten nach der Pyrolyse wurden im Bezug auf die ausgehärteten Precursoren berechnet.....	100
Tabelle 12:	EDX-Analyse der elementaren Zusammensetzung der Matrix aus Abbildung 47 d) an den Stellen ① bis ④.	105
Tabelle 13:	Übersicht der mechanischen Kennwerte des hybriden Werkstoffs aus dem Zugversuch und Biegeversuch vor bzw. nach der Oxidation bei 1200 °C für 100 h.	105
Tabelle 14:	Dichte und offene Porosität der hergestellten Platten nach Archimedes. Vergleich zwischen den unterschiedlichen Borkonzentrationen in der Schmelze.....	108
Tabelle 15:	Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit unterschiedlich hohem Boranteil in der Schmelze. Zusätzlich wurden rechnerisch ermittelte Phasenanteile ergänzt.	108
Tabelle 16:	Tabellarische Übersicht der mechanischen Kennwerte der drei hergestellten SiC/SiC-Werkstoff-Varianten.....	111

Tabelle 17:	Prozentuale Anteile der Lösungsmittel in den Novolak-basierten Phenolharzen MF88, MF88G und MF95.	113
Tabelle 18:	Massenausbeute der drei Phenolharze MF88, MF88G und MF95 nach der Aushärtung im RTM, nach der Temperung bei 240 °C und nach der Pyrolyse bei 1450 °C. Die Massenausbeute bezieht sich jeweils auf das flüssige Harz.	114
Tabelle 19:	Dichte und offene Porosität der hergestellten Platten nach Archimedes. Vergleich zwischen Standard-Phenolharz MF88 mit dem neuen MF88G.	117
Tabelle 20:	Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit dem Standard-Phenolharz MF88 und der neuen Zusammensetzung MF88G. Zusätzlich wurden rechnerisch ermittelte Phasenanteile ergänzt.	118
Tabelle 21:	Dichte und offene Porosität der Platten im SiC-faserverstärkten Kunststoff-Zustand (SiCFK) nach der Aushärtung bzw. Temperung und im SiC-faserverstärkten Kohlenstoff-Zustand (SiC/C) nach der Pyrolyse.	121
Tabelle 22:	Übersicht der mechanischen Kennwerte des SiC/SiC-Werkstoffs mit der Standard-Variante MF88 und dem neuen Harz MF88G.	122
Tabelle 23:	Dichte und offene Porosität der hergestellten Platten nach Archimedes. Vergleich zwischen ein- und zweimaliger Infiltration und Pyrolyse mit dem Phenolharz MF88G.	124
Tabelle 24:	Flächenanteile von Kohlenstoff, Siliziumkarbid, Silizium und Siliziumborid in den SiC/SiC-Varianten mit dem neuen Phenolharz MF88G. Zusätzlich wurden rechnerisch ermittelte Phasenanteile ergänzt. Das Phenolharz wurde ein bzw. zweimal infiltriert.	126
Tabelle 25:	Übersicht der mechanischen Kennwerte des SiC/SiC-Werkstoffs mit einmaliger bzw. zweimaliger Infiltration des Phenolharzes MF88G.	126
Tabelle 26:	Herstellungsmerkmale, sowie thermische und physikalische Eigenschaften verschiedener SiC/SiC-Iterationen basierend auf dem LSI-Prozess.	133
Tabelle 27:	Mechanische Kennwerte verschiedener SiC/SiC-Iterationen basierend auf dem LSI-Prozess bei Raumtemperatur und nach einer Auslagerung an Luft bei 1315 °C für 100 h.	135
Tabelle 28:	Ausgangsmaterialien, Herstellungsprozesse und -parameter, sowie Eigenschaften und Gefüge-Merkmale eines angestrebten, idealen SiC/SiC-Werkstoffs im Vergleich zu dem real erreichten Werkstoff DS III aus dieser Arbeit.	172

Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen wurden als solche kenntlich gemacht. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde beachtet.

Hiermit erkläre ich, dass für mich Promotionsverfahren außerhalb der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) weder anhängig sind noch erfolglos abgeschlossen wurden.

Stuttgart, den 25.10.2024

(Fabia Süß)

Danksagung

Diese Dissertation konnte nur durch das Mitwirken zahlreicher Wegbegleiter und Unterstützer aus meinem beruflichen und privaten Umfeld entstehen. Bei all diesen Menschen möchte ich mich herzlich bedanken. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr.-Ing. Dietmar Koch für die intensive Betreuung dieser Arbeit. Aus den zahlreichen fachlichen Diskussionen konnte ich immer wieder neue Ideen und Ansätze mitnehmen. Danke, dass du dir so viel Zeit für die Betreuung meiner Dissertation genommen hast, das ist wirklich beachtlich und nicht selbstverständlich.

Prof. Dr.-Ing. Günter Schell, für die Übernahme des Korreferats. Maßgeblich durch dich habe ich während meines Studiums in die Welt der Keramiken gefunden und mich entschieden anschließend eine Promotion anzustreben.

Weiterhin danke ich:

Prof. Dr.-Ing. Hans-Jörg Bauer für die Übernahme des Vorsitzes bei der Disputation.

Meinen ehemaligen Studierenden Tobias Schneider, Luis Baier, Dominik Langenbacher und Natacha Bessouet für die hervorragenden Ergebnisse, die im Rahmen ihrer Abschluss- und Projektarbeiten erzielt wurden.

Meinen Projektpartnern aus den Projekten CMC_TurbAn, CMC_TraTurb und RECOMP. Insbesondere danke ich Dr. Johanna Schmidt von der Schunk Kohlenstofftechnik für die gute Zusammenarbeit. Danke an Dr. Severin Hofmann von MTU Aero Engines für die Freigabe, Teile der Projektergebnisse im Rahmen dieser Dissertation veröffentlichen zu können. Meinen DLR-Kollegen aus dem Projekt 3DCeraTurb danke ich für die gute Zusammenarbeit in einem wahnsinnig spannenden Projekt in dem ich weit über den Tellerrand hinausblicken durfte.

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Arbeit am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in der Abteilung für Keramische Verbundstrukturen in Stuttgart. Meine Kolleginnen und Kollegen haben einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Neben der fachlichen und praktischen Unterstützung schätze ich vor allem auch das gute Miteinander sehr. Unter anderem die gemeinsamen, sehr unterhaltsamen Mittagspausen im Studentenraum und die gute Stimmung in der Abteilung motivieren mich immer wieder und sorgen dafür, dass ich gerne zur Arbeit komme.

Insbesondere danke ich Dr. Martin Frieß für die fachliche Betreuung von Seiten des DLR, für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen zum Thema und für das Korrekturlesen der Dissertation. Mit deinem riesigen Wissen und deiner Erfahrung im Bereich der CMC-Werkstoffe und insbesondere der Polymerchemie hast du mir mit Rat und Tat immer zur Seite gestanden und maßgeblich zur Weiterentwicklung des DLR-LSI-Prozesses für SiC/SiC-Werkstoffe beigetragen.

Meinen aktuellen und ehemaligen Abteilungsleiter*innen Linda Klopsch, Neraj Jain, Nicole Gottschalk und Fiona Kessel danke ich für ihre fachliche und organisatorische Unterstützung. Vor allem dafür, dass sie mir stets den Rücken freigehalten haben, sodass ich mich Großteils auf das wesentliche, die Projekt- und Forschungsarbeit konzentrieren konnte. Der große Freiraum, welcher mir in der Gestaltung der Projekte gegeben wurde, war für die Anfertigung dieser Dissertation eine wichtige Grundlage.

Vielen Dank an Felix Vogel, Daniel Cepli, Matthias Scheiffele, Marco Smolej und Stefan Frick für eure tatkräftige und zuverlässige Unterstützung bei der Materialherstellung und -bearbeitung, sowie der mechanischen und thermischen Charakterisierung. Danke an Raouf Jemmali für zahlreiche CT Scans und Auswertungen. Luis Baier, Lucas Dauth, Sandrine Hönig, Lion Friedrich, Ivaylo Petkov, Dr. Yuan Shi, Bernhard Heidenreich, Nils Hensch, Dr. Tobias Lehnert, sowie Prof. Dr. Uwe Schulz, Dr. Vito Leisner, Dr. Michael Welter, Paul-Benjamin Ebel, Dr. Anna Petersen, Robin Schöffler und Patrick Wehrel danke ich vielmals für die tatkräftige Unterstützung, hilfreiche fachliche Diskussionen und eure Expertenratschläge zu unterschiedlichen Themen.

Lieben Dank an Gwendolin Föhler für die Korrekturen und die ein oder andere Nachhilfe in deutscher Grammatik.

Zu guter Letzt ein riesiges Dankeschön an meine Familie, die jederzeit hinter mir steht und auch in schwierigen Phasen immer da ist und mich aufbaut. Meinen Eltern habe ich zu verdanken, dass ich all meine Wünsche und Ziele immer verfolgen und erreichen konnte. Papa, vielen Dank für die vielen Ratschläge und für das erste Korrekturlesen meiner Dissertation.