



Herstellung und Festigkeitsverhalten von SiC-faserverstärktem rekristallisiertem SiC

J. Kriegesmann, M. Schumacher

Prof. Dr.-Ing. Jochen Kriegesmann (60) studierte und promovierte an der TU Clausthal. In seiner anschließenden Industrietätigkeit arbeitete er u. a. als wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Elektroschmelzwerk Kempten (heute Wacker Ceramics) und bei der Rosenthal Technik (heute: CeramTec) in Marktredwitz. Seit 1984 ist er Professor an der Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik, in Höhr-Grenzhausen. Dort lehrt er die Fachgebiete Technologie der Strukturkeramik, Werkstoffkunde und Technische Mechanik.

Kurzfassung

Die Herstellung von faserverstärkten keramischen Werkstoffen ist in der Regel sehr aufwendig. Daher war es Ziel dieser Machbarkeitsstudie, einen einfacheren Ansatz zur Herstellung leistungsfähiger Faserkeramiken zu finden. Es wurde eine faserverstärkte Keramik mit einer feinteiligen RSiC-Matrix und einem SiC-Fasergewebe entwickelt. Die Formgebung erfolgt mit der Foliengießtechnik. Die erhaltenen flexiblen grünen Folien wurden mit zwei unterschiedlichen Methoden laminiert. Nach dem

Brand wurde ein Verbundwerkstoff erhalten, der eine planare Sandwichstruktur mit wechselnden Lagen aus RSiC und SiC enthaltenden Fasergeweben aufwies. Festigkeitsuntersuchungen zeigten, dass verschiedene energieverzehrende Prozesse für die hohe Zähigkeit dieses Werkstoffs verantwortlich sind. Damit kann der neue Werkstoff die Basis für Hightech-Anwendungen sein, z. B. für Bauteile der Raumfahrt oder Fahrzeugbremsen.

Abstract: Fabrication and Strength Behaviour of SiC Fibre Reinforced Recrystallized SiC

Fabrication of fibre reinforced ceramics generally is a complicated procedure. Therefore the purpose of this feasibility study was to find a simple approach for the processing technique of an efficient fibre reinforced ceramic material. The proposed fibre reinforced material contains fine grained RSiC matrix and SiC fibre fabric. Tape casting was used as shape forming technique. Two different methods were tested to laminate the flexible green tapes.

Through firing a composite was obtained which showed a planar sandwich like texture with alternating layers of RSiC and SiC containing fibre fabrics. Strength measurements showed that various energy dissipating mechanisms are responsible for the toughness of the composite material. The new composite seems to be a basic material for high-tech applications like reentry structures and/or brake discs.

Stichwörter: SiC-Faser/RSiC-Verbundwerkstoffe, RSiC-Matrix, SiC-Fasern

Keram. Z. 55 (2003) [12]

1 Einleitung

Keramische Werkstoffe sind spröde, so dass ihr Einsatz in thermisch und mechanisch beanspruchten Systemen sehr eingeschränkt ist. Aus diesem Grunde wurden in der letzten Zeit Konzepte zur Zähigkeitssteigerung für keramische Werkstoffe entwickelt. Ein erfolgreicher Weg zur Verstärkung scheint die Einlagerung von Fasern oder Fasergeweben in eine keramische Matrix zu sein [1]. Die Herstellung solcher keramischen Faserverbundwerkstoffe ist in der Regel sehr aufwendig und daher oft aus Kostengründen nicht in die Praxis zu überführen.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, einen technologisch einfachen Ansatz für die Herstellung thermisch und mechanisch beanspruchbarer faserverstärkter Keramiken aufzuzeigen. Dieser Ansatz könnte dann die Grundlage für die Fertigung zukünftiger Bauteile für Reentry-Strukturen der Raumfahrt und für Bremssysteme von Fahrzeugen bilden.

2 Verfahrenstechnische Grundlagen zur Faserkeramikherstellung

Eine schon seit längerer Zeit im industriellen Maßstab erfolgreich eingeführte Faserkeramik ist der kohlenstofffaserverstärkte Kohlenstoff (carbon fibre carbon, CFC bzw. C/C), der leider den Nachteil hat, dass er aufgrund seiner schlechten Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen unter üblichen atmosphärischen Bedingungen nicht einsetzbar ist. Auch die zahlreichen erprobten Oxidationsschutzmaßnahmen haben sich bisher in der Praxis nicht sonderlich bewährt [2]. Daher hat man nach oxidationsbeständigen Faser- und Matrixkomponenten gesucht, wobei Siliciumcarbid (SiC) aufgrund seiner hohen Oxidationsbeständigkeit in Verbindung mit seiner festen kovalenten Bindung für beide Gefügebestandteile ein ausgezeichnete Kandidat zu sein scheint.

SiC-faserverstärkte Keramiken mit SiC-Matrices werden in neuerer Zeit einfacher als SiC/SiC bezeichnet. Bei der Herstellung dieser Keramiken wird grundsätzlich von einem Fasergelege (meist Verstärkung in einer Richtung: 1D) oder einem Fasergewebe (Verstärkung in zwei [2D] oder drei [3D] Richtungen) [3] ausgegangen. Die Matrix der SiC/SiC-Keramiken kann entweder durch Imprägnieren eines flüssigen Si-organischen Polymers, anschließende Härtung und Pyrolyse [4], durch Flüssig- oder Dampfsilicierung [5] oder durch chemische Gasphasenimprägnierung [6] erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wird abweichend von den bisherigen Vorgehensweisen als SiC-Matrix rekristallisiertes SiC (RSiC) verwendet. In der Fachliteratur findet man bisher nur einen Hinweis auf eine vergleichbare Vorgehensweise [7]. RSiC wurde bisher in der Regel nur in monolithischer Form hergestellt. Trotz des verhältnismäßig hohen Porenanteils von >20 % ist dieser Werkstoff äußerst spröde (Risszähigkeit K_{Ic} 3,2 MPa·m^{1/2} [8]), was auch den für RSiC typischen transkristallinen Bruchmodus erklärt [9]. Ziel dieser Arbeit war es daher, die Zähigkeit dieses spröden Werkstoffs durch SiC-Fasereinlagerung zu verbessern. Handelsübliche RSiC-Qualitäten besitzen allerdings ein recht grobes Korn [10]. Die Matrix einer Faserkeramik sollte dagegen feinteilig sein, um die Konsolidierungstemperatur zu reduzieren, da man davon ausgehen kann, dass die SiC-Fasern bei hohen Temperaturen instabil werden.

Kürzlich wurde das Konsolidierungsverhalten feinteiliger SiC-Versätze beschrieben [11–12]. Dabei wurde wie im Falle der groben handelsüblichen RSiC-Versätze von bimodalen Kornverteilungen ausgegangen. Es konnte gezeigt werden, dass sich während der Konsolidierung bevorzugt der Feinanteil der Kornverteilung



Prof. Dr. rer. nat. Manfred Schumacher (55) studierte an der FH Aachen, Abt. Jülich, Physikalische Technik und an der RWTH Aachen Festkörperphysik. Nach seiner Promotion am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf war er wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Feldmühle (heute CeramTec) in Plochingen. Anschließend war er als Leiter der Abteilung Werkstofftechnik im Naturwissenschaftlichen und Medizinischen Institut (NMI) in Reutlingen tätig. Seit 1993 ist er Professor an der Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik, in Höhr-Grenzhausen und ist dort für die Fachgebiete Mathematik, Physik und Technische Keramik zuständig.

Tafel 1 Komponenten des optimierten SiC-Foliengießschlickers B_F		
Komponenten	Funktion	Menge/Masse-%
Bimodale SiC-Körnung	Matrixbildner	65
PV-Alkohol, PV-Acetat	Binder	15
Glycerin	Plastifizierer	5
Wasser	Lösungs- und Dispergiermittel	10
Ammoniumhydroxid	Verflüssiger	5

Tafel 2 Eigenschaften des bidirektionalen Hi-NICALON™-Gewebes (nach Herstellerangaben)	
Gewebeart	einfaches Gewebe
Garnzahl	16 / inch (Kette); 16 / inch (Schussfaden)
Flächenmasse / g/m ²	280
Zugfestigkeit / GPa	2,8
Durchmesser der Einzelfasern / μm	14
Fadenanzahl im Faserstrang	500
Dichte / g/cm ³	2,74
Elastizitätsmodul / GPa	270

zersetzt und durch Abscheidung die groben Partikel über Korngrenzen verbindet. Der Konsolidierungsprozess ist mit dem seit langem bekannten Verdampfungs-Kondensationssintermechanismus vergleichbar. Die Untersuchungen zeigten ferner, dass der Konsolidierungsprozess so lange schwindungsfrei verläuft, solange noch die Feinkornfraktion im Gefüge nachweisbar ist. Erst wenn aller Feinanteil verbraucht ist, setzt eine (geringe) Schwindung ein. Das optimale Gefüge für ein RSiC wird damit dann erreicht, wenn der letzte Feinanteil der bimodalen Kornverteilung verschwindet. Die dafür charakteristische, vom jeweiligen Versatz abhängige Temperatur wurde als „maximale Rekristallisationstemperatur“ ϑ_R definiert [12].

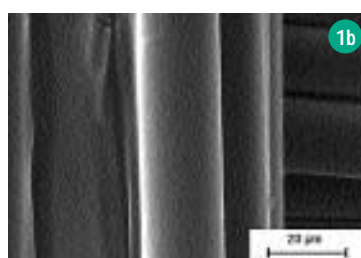
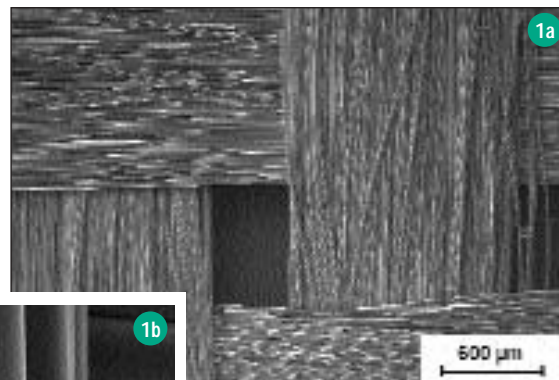
Als Formgebungsverfahren wurde die Foliengießtechnik angewandt, da sie für den Erhalt einer planaren Struktur mit einem sandwichartigen Aufbau besonders geeignet erscheint [13].

3 Probenherstellung

Es wurde der Foliengießschlicker B_F auf wässriger Basis entwickelt (Tafel 1). Hinsichtlich der Rezeptur der SiC-Körnungen (bimodale Kornverteilung mit 9 μm Stützkorn und Submikronpulver als Bindekorn; Massenverhältnis von Stütz- zu Bindekorn 70 : 30) entspricht er dem größeren der beiden in [11] genutzten Gießschlickerversätze mit der Bezeichnung B_S .

Bei dem verwendeten SiC-Fasermaterial handelte es sich um ein bidirektionales Hi-NICALON™-Gewebe (Firma Nippon Carbon) (Bild 1). Die Eigenschaften des Gewebes sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Zur Aufbereitung des Foliengießschlickers wurden zunächst die flüssigen Versatzkomponenten mittels einer



Bilder 1 a–b
Hi-NICALON™-Gewebe

Rütleinrichtung homogenisiert. Danach wurde der Hartstoffanteil (SiC-Körnungen) zugegeben und in einem Kunststoffbehälter mit Al₂O₃-Kugeln ca. 2 h auf einem Rollenbock gemischt. Der Schlicker wurde dann durch ein Sieb gegeben und anschließend zwecks Entfernung der Blasen 30 min evakuiert.

Die Laborfoliengießanlage wurde vom Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe Glas/Keramik GmbH (FGK), Höhr-Grenzhausen, zur Verfügung gestellt. Die Anordnung entsprach nicht der üblicher Produktionsfoliengießanlagen nach dem Doctor-Blade-Prozess, sondern bestand aus einem ruhenden Glasträger für die Folie und einem beweglichen Gießschuh mit Schieber (Doctor-Blade, Bild 2). Mit dieser Anlage konnten Folien mit einer Länge von 1500 mm, einer Breite von 140 mm und einer Höhe zwischen 0,3 und 3 mm vergossen werden. Zum Gießen wurde der Glasträger mit einer Polyesterfolie abgedeckt, die mit einem Trennmittel zur Reduzierung der Adhäsionskräfte zum besseren Ablösen der Keramikfolie versehen wurde. Die Folien wurden mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit von 210 mm/min vergossen.

Da festgestellt wurde, dass die Rissfreiheit der Folie umso eher garantiert werden konnte, je langsamer die Trocknung erfolgte, wurde die Folie grundsätzlich an Luft getrocknet. Die Trockenschwindung in der Höhe betrug 4–6 %.

Zum Laminieren der Folien und der Fasereinsparungen wurden ursprünglich vier verschiedene Verfahren erprobt [14], für die in Kapitel 5 behandelten Festigkeitsuntersuchungen kamen aber nur zwei Laminierverfahren

Bild 2
Schema der verwendeten Foliengießanlage

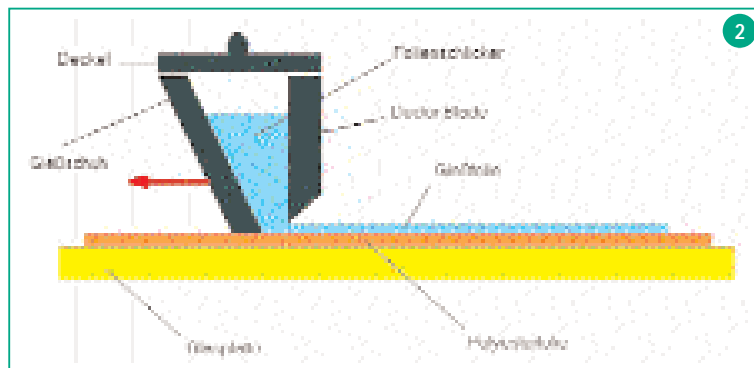


Bild 3
Prinzip des
Handlaminiertens

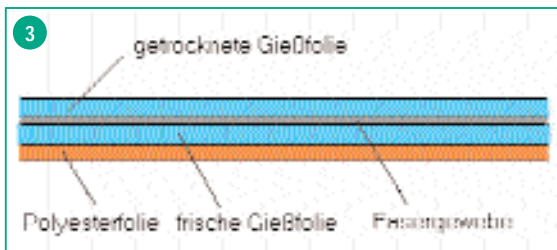
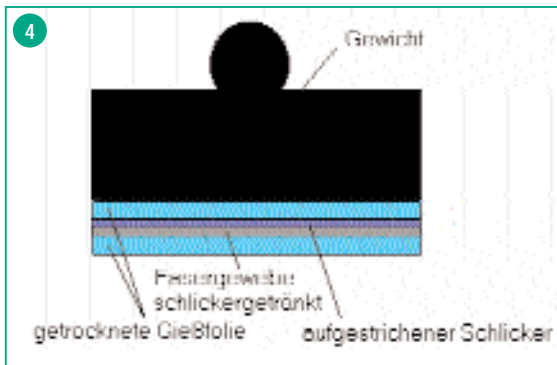


Bild 4
Prinzip des
Drucklaminiertens



ren zum Einsatz. Daher sei die Beschreibung nur auf diese beiden relevanten Laminiervfahren beschränkt:

3.1 Handlaminiertens

Beim Handlaminiertens wurde direkt nach dem Gießen auf die sehr plastische Folie das Gewebe positioniert und durch eine vorher gegossene Folie gleicher Charge abgedeckt (Bild 3). Hierbei war darauf zu achten, dass keine Luftblasen eingeschlossen waren. Dieses Verfahren erwies sich am geeignetsten, wenn der Verbund nur aus zwei Folienlagen und einer Fasereinlagerung bestand.

3.2 Drucklaminiertens

Das Drucklaminiertens wurde bevorzugt dann durchgeführt, wenn der Verbund aus mehreren Faser- und/oder Folienlagen aufgebaut wurde. Dazu wurde eine fast vollständig getrocknete Folie mit Gießschlickermasse bestrichen und darauf das im Schlicker getränkte Fasergewebe positioniert. Danach wurde das eingelegte Fasergewebe intensiv mit Schlickermasse bestrichen, um sicherzustellen, dass sich auch zwischen den Filamenten eine RSiC-Matrix aufbauen kann. So wurden bis zu 10 Lagen aufgebaut und die Sandwichstruktur schließlich wieder mit einer getrockneten Folie abgedeckt. Danach wurde der Verbund mit einem Gewicht (Druck $p = 250 \text{ kPa}$) flächig belastet (Bild 4).

Der hohe Anteil an Binder und Plastifizierer zwischen 10 und 40 Masse-% musste thermisch entfernt werden. Die Parameter für die Entbinderung wurden aus differenzthermoanalytischen, thermogravimetrischen und dilatometrischen Analysen gewonnen. Die Entbinderung wurde in einem Kieselglasrohrföfen bei 1000 °C unter Formiergasatmosphäre durchgeführt. Die Entbinderungsschwindigkeit (in Gießrichtung) lag zwischen 0,2 und 0,3 %.

Der Brand wurde in Argonatmosphäre unter atmosphärischem Druck im Graphitwiderstandsofen der Firma Thermal Technology durchgeführt. Die Brenntemperatur variierte zwischen 1680 und 2100 °C . Die Haltezeit betrug in allen Fällen 1 h. Die Brennbedingun-

gen zum Konsolidieren von RSiC sind an anderer Stelle ausgearbeitet worden [15]. Beim Brand befanden sich die Proben in einem Graphittiegel mit Deckel. Es lag eine annähernd ruhende Atmosphäre vor.

4 Gefügecharakterisierung

In Bild 5 ist das Gefüge der bei 1900 °C gebrannten Proben dargestellt. Zunächst überrascht, dass das Bindekorn noch deutlich sichtbar ist. Schlickergegossene Proben, bei denen der Rohstoffversatz den gleichen Aufbau hatte, hatten bei dieser Temperatur ihre maximale Rekristallisationstemperatur ϑ_R bereits erreicht bzw. überschritten [12]. Die niedrigere Packungsdichte für die SiC-Partikel der hier vorliegenden foliengegossenen Proben im Vergleich zu entsprechenden schlickergegossenen könnte die Ursache für den höheren ϑ_R -Wert sein. Dass die Packungsdichte für die Höhe der maximalen Rekristallisationstemperatur bestimmend sein kann, wurde bereits an anderer Stelle [11] nachgewiesen, in der bei gleicher Zusammensetzung axial gepresste Proben mit höheren Dichten eine geringere maximale Rekristallisationstemperatur benötigten als entsprechende schlickergegossene Proben mit niedrigeren Packungsdichten. An den Oberflächen der Fasern haften die Partikel des Bindekorns. Dies wird eine Ursache dafür sein, dass der Verbundwerkstoff nach der Sinterung nicht delaminiert.

Weiterhin geht aus Bild 5 hervor, dass die Oberflächen der Fasern nicht mehr ganz so glatt erscheinen wie im Ausgangszustand (vgl. Bild 1). Die Rauigkeit deutet eine beginnende Schädigung der Fasern an.

Wird eine Konsolidierungstemperatur von 2000 °C gewählt, so zeigt sich eine erhebliche Schädigung der Faser an der Oberfläche (Bild 6). Bei Berührung zerfallen die entsprechenden Fasern in einzelne Bruchstücke.

Bild 5
Bruchfläche einer
SiC-Faserkeramik
mit RSiC-Matrix,
bei 1900 °C ge-
brannt

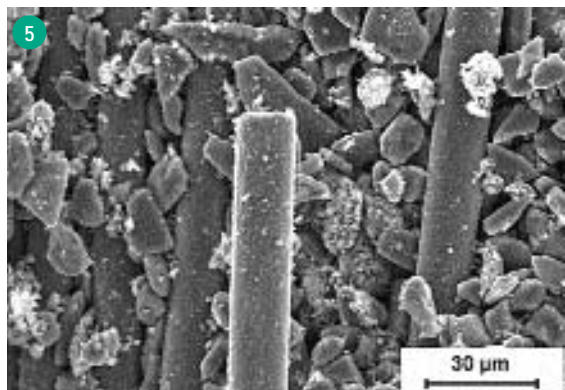
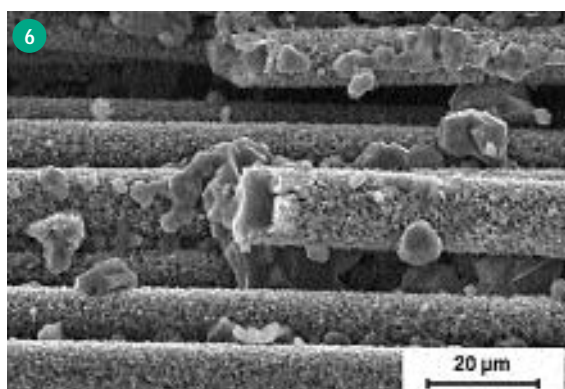
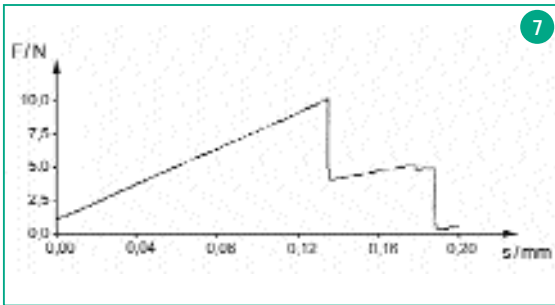


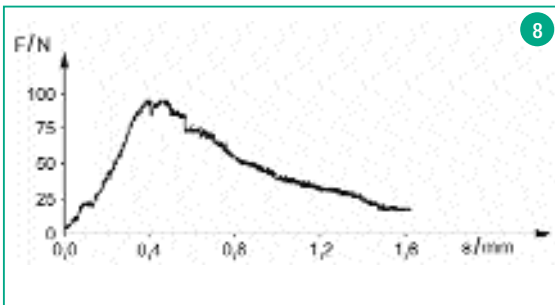
Bild 6
Bruchfläche einer
SiC-Faserkeramik
mit RSiC-Matrix bei
 2000 °C gebrannt





der Zugseite des Verbundes verschiebt sich die neutrale Faser zur Druckseite hin und damit in den Bereich der anderen Folie, so dass sich die Faserverstärkung erst jetzt, also nach dem ersten Anriss, auswirkt. Erst bei Mehrfachstapeln von Matrixfolien und Fasereinlagerungen wird durch die Faserverstärkung ein Anheben des Festigkeitsniveaus erwartet.

Bild 7
Last-Verlängerungsdiagramm für eine RSiC-Faserkeramik mit RSiC-freien Gewebelagen (Technik: Handlaminierten)



Die maximal erreichte Festigkeit lag bei 38 MPa bei drucklaminierten Proben. Dies ist gering im Vergleich zu den Festigkeitswerten von kommerziellen RSiC-Qualitäten, die Biegefestigkeitswerte von etwa 120 MPa erreichen [9]. Es sollte aber bedacht werden, dass die hier vorgestellte Vorgehensweise nur eine Machbarkeitsstudie darstellen soll. Der vorliegende Versatz ist hinsichtlich Menge und Verteilung der Komponenten noch keineswegs optimiert, was auch die geringe erreichte Rohdichte der Proben von durchschnittlich 1,7 g/cm³ erklärt, woraus das niedrige Festigkeitsniveau resultiert.

Bild 8
Last-Verlängerungsdiagramm für RSiC-Faserkeramik mit RSiC-reichen Gewebelagen (Technik: Drucklaminierten)

Es konnte durch Festigkeitsmessungen nachgewiesen werden, dass die Fasern bis 1950 °C stabil bleiben. Für den hier verwendeten Versatz B_F war bei dieser Temperatur auch die maximale Rekristallisationstemperatur ϑ_R erreicht. Damit scheint 1950 °C die optimale Sinteretemperatur für den hier untersuchten Versatz B_F zu sein.

Bei der Festigkeitsanalyse konnten zwei Last-Weg-Diagrammtypen unterschieden werden. Handlaminierte Faserfolienpakete zeigten ein Verhalten entsprechend Bild 7. Nach Erreichen der Maximallast wird ein stufenförmiger Lastabfall auf ein etwas niedrigeres Niveau gefunden. Dieses Versagensverhalten hatten auch Gadow [16] und Papenburg [17] an schichtförmig aufgebauten Faserkeramiken nachgewiesen. Es scheint typisch für laminierte Proben zu sein und ist auf das Abgleiten einzelner Laminate während der mechanischen Belastung zurückzuführen. Dabei baut sich zunächst die Spannung auf. Der erste plötzliche Abfall des Lastwertes tritt ein, wenn die erste Folie spröde reißt. Es erfolgt aber noch kein katastrophaler Bruch, sondern der Rissfortschritt wird durch die faserhaltige Zwischenschicht abgebremst und überbrückt. Der nachfolgende Lastabfall kennzeichnet den Sprödebruch der nächsten Folienlage.

Die hohe thermische Stabilität des Hi-NICALONTM-Gewebes überrascht, da in der Literatur für SiC-Fasern eine Stabilitätsgrenze von nur 1200 °C angegeben wird [3]. Durch die Untersuchungen von Neumann [7] an schlickergegossenen Proben wird die hier gefundene hohe thermische Stabilität der Hi-NICALON-Fasergewebe in RSiC-Matrices weitgehend bestätigt, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass Neumanns höchste Brenntemperatur 1720 °C betrug. Die Autorin führt die hohe Stabilität der Hi-NICALON-Gewebe auf den im Vergleich zu anderen Fasern geringen Sauerstoffgehalt (0,5 Masse-%) zurück.

Laminierte Proben ohne Fasereinlagerungen zeigten ein sprödes Verhalten, wie es bei einer monolithischen Keramik üblich ist. Damit ist der Stufenbruch wohl an fasereingelagerte Werkstoffe gebunden.

5 Festigkeitsuntersuchungen

Das Festigkeitsverhalten wurde mit der Vierpunktbiegemethode durchgeführt. Dabei betrug der untere Auflagenabstand 32 mm und der obere 16 mm, die Probenbreiten lagen im Bereich von 4–8 mm und die Probenhöhen je nach der Zahl der Folien und der Fasereinlagerungen zwischen 0,5 und 5 mm.

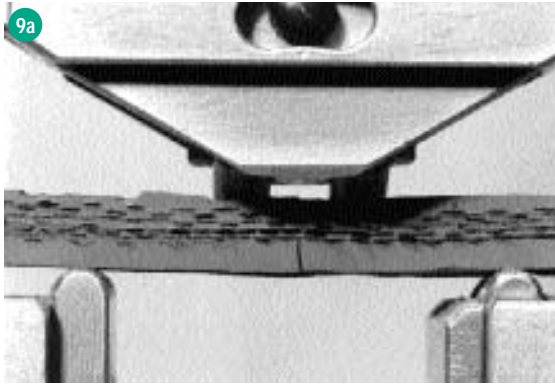
Ein ganz anderes Last-Weg-Verhalten zeigten die drucklaminierten Proben (Bild 8). Im Unterschied zu den handlaminierten waren bei den drucklaminierten Proben auch die Fasereinlagerungen aufgrund der oben beschriebenen besonderen Verfahrenstechnik völlig mit einer RSiC-Matrix durchzogen. Die Fasereinlagerung bildet damit nicht mehr eine deutliche Grenze für die Matrix. Das entsprechende Last-Weg-Diagramm zeigt zwar noch immer Sprünge, wie es bei faserverstärkten Keramiken üblich ist, allerdings ähnelt der Gesamtverlauf der Kurve dem eines duktilen metallischen Werkstoffs. Es sei noch angemerkt, dass das Festigkeitsniveau der drucklaminierten Proben deutlich höher lag als das der handlaminierten.

In Tafel 3 sind die Biegefestigkeiten von gleich aufgebauten (aus zwei Folien bestehend mit einem mittig eingelagerten SiC-Gewebe), handlaminierten und bei 1900 bzw. 1950 °C gebrannten Proben zusammengestellt. Für vergleichbare Proben mit höheren Brenntemperaturen wurde eine höhere Festigkeit gemessen, was auf die Verbesserung des RSiC-Gefüges aufgrund der für den Versatz optimierten Brennbedingungen (Erreichen von ϑ_R) zurückzuführen ist.

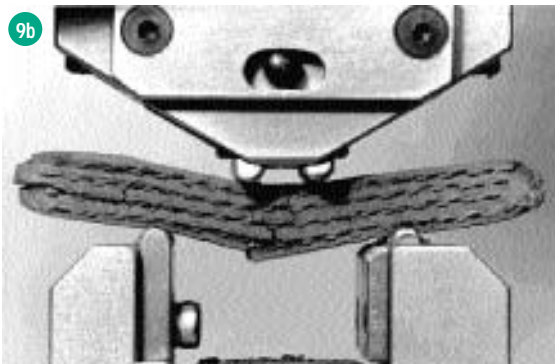
Es sei hier angemerkt, dass das Biegefestigkeitsniveau eines Werkstoffverbundes, bestehend aus zwei Folien mit einer mittigen Fasereinlagerung, allein durch den Matrixwerkstoff bestimmt wird, da die Faserschicht in der spannungsneutralen Zone des Verbundes liegt. Erst nach dem Bruch der Matrixfolie auf

Tafel 3 Biegefestigkeit (Mittelwert aus 5 Messungen) einer SiC-faserverstärkten Keramik mit RSiC-Matrix (handlaminiert) nach einer Brenntemperatur von 1900 und 1950 °C	
Brenntemperatur / °C	Biegefestigkeit / MPa
1900	17,2 ± 1,9
1950	26,1 ± 2,7

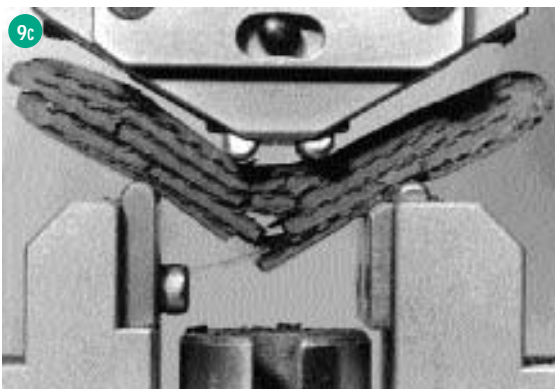
Bilder 9 a–c
Rissfortschritt bei
biegebelasteten
Verbunden
(Technik: Druck-
laminieren)
a) Verstärkungs-
mechanismen:
Matrixbruch,
Rissarretierung



b) Zusätzliche
Verstärkungs-
mechanismen:
Rissverzweigung,
Rissüberbrückung,
Rissumlenkung,
Laminatabgleitung



c) weitere zusätz-
liche Verstärkungs-
mechanismen:
Pullout, Faserbruch



Die Bilder 9 a–c zeigen drei Stadien des Rissfortschritts beim Biegeversuch. In Bild 9 a ist der Anfangsbruch eines Verbundes gezeigt, bei dem eine Folie mit mehreren Fasern besetzt wurde. Die Folie auf der Zugseite war gebrochen, der Riss setzte sich aber nicht katastrophal fort, sondern arretierte an der Fasereinlagerung. Bild 9 b zeigt den weiteren Rissfortschritt bei einem Fünffachfolienverbund. Hier sind als Verstärkungsmechanismen neben dem Matrixbruch noch Rissverzweigung, Rissüberbrückung, Rissumlenkung und Laminatabgleitung nachzuweisen. Bild 9 c zeigt die Versagenscharakteristik bei noch stärkerer Durchbiegung. Obwohl bereits die gesamte Matrix gebrochen ist (alle Folienlagen), hat der zerrüttete Körper immer noch eine Resttragfestigkeit durch noch nicht gebrochene Fasern. Als zusätzliche Verstärkungsmechanismen sind hier noch Faserpullout und Faserbruch erkennbar.

6 Diskussion

Das Einbringen der Fasern in die keramische Matrix ist erfahrungsgemäß nicht mit einer traditionellen keramischen Verfahrenstechnik durchführbar. Meist wird das „Vorkörperverfahren“ angewandt, bei dem die Fasern bzw. die Fasergewebe mit flüssigen Harzen, Pechen oder

metallorganischen Vorläufern imprägniert werden. Die erhaltenen Vorkörper werden dann noch umgeformt, ausgehärtet, pyrolysiert und durch zusätzliche Prozessschritte (z. B. Flüssigphasen- oder Gasphaseninfiltration) weiterverdichtet. Die Konsolidierung dieser faserhaltigen Materialien erfolgt in diesen Fällen über eine „Reaktionsbindungstechnik“ und ist in der Regel sehr aufwendig.

Weniger aufwendig erscheint die hier praktizierte „Grünlingsinlagerung“ [18], bei der die Anordnung der Fasern mit den matrixbildenden Partikeln bereits im Grünlings vorgegeben wird. Der Grund, warum diese Technik in der Regel nicht angewandt wird, ist durch die vielschichtigen Probleme begründet, die sich bei dieser Vorgehensweise ergeben.

Es beginnt schon mit der Formgebung. Bei einer Pressformgebung ist eine definierte Anordnung der Fasern bzw. Fasergewebe nicht möglich. Weiterhin kann durch den Pressvorgang ein Verkleben oder gar eine Zerstörung der Fasern auftreten. Beim Schlickerguss sind diese Erscheinungen zwar nicht zu erwarten, allerdings führt die isotrope Trockenschwindung zu einer undefinierten Verschiebung der Fasern bzw. der Fasergewebe. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das Foliengießen als Formgebungsverfahren ausgewählt, da hierbei im Wesentlichen eine eindimensionale Trockenschwindung (nur in der Höhe) auftritt, was in Hinblick auf die Herstellung von ebenen Strukturen mit bidirektionalen Geweben besonders geeignet erschien.

Die Konsolidierung der faserhaltigen Grünlings sollte nicht über ein für die Keramik übliches, das heißt dreidimensional schwindungsbehaftetes Sinterverfahren stattfinden, da durch den Schwindungsvorgang eine Aufschumpfen der Matrix auf die Fasern erfolgt, so dass unerwünschte Faserschädigungen sowie Faserbrüche und zu kraftschlüssige Verbindungen zwischen Faser und Matrix entstehen, die das Auftreten der für gute Faserkeramiken typischen energieverzehrenden Prozesse wie den „Pullout“ verhindern, so dass diese Faserkeramiken sich wie monolithische, das heißt spröde Keramiken verhalten. Häufig treten bei Sinterprozessen flüssige Phasen auf, die die Faser-Matrixanbindung durch Benetzungseffekte noch verstärken. Besonders negativ wirken sich flüssige Phasen dann auf die Verstärkung aus, wenn die flüssigen Phasen die Fasern an- oder auflösen vermögen.

Schwindungsfreie Konsolidierungsvorgänge scheinen für die Konsolidierung von Faserkeramiken eher geeignet zu sein, da es hierbei nicht zu Aufschumpfvorgängen kommen kann. Die Konsolidierung der Matrix führt dann aber trotzdem zur festen Integration der Fasern in das Gefüge. Als typisches schwindungsfrei zu konsolidierender Werkstoff wurde daher für diese Untersuchungen RSiC ausgesucht. Da bei der Konsolidierung von RSiC keine flüssigen Phasen auftreten, erschien RSiC als eine sehr gute Matrix für Faserverbundsysteme. Allerdings sprach die hohe erforderliche Brenntemperatur gegen RSiC als Matrix, auch wenn man die Brenntemperatur durch Reduzierung der Korngrößen erniedrigen kann [2], da selbst Hochleistungs-SiC-Fasern in der Regel nur eine maximale Anwendungstemperatur von 1200 °C zulassen [3]. Hier hat sich offensichtlich die beim Rekrystallisationsbrand auftretende Atmosphäre günstig auf die thermische Beständigkeit der sauerstoffarmen Hi-NICALON-Fasern ausgewirkt. Die erhaltenen vielversprechenden ersten Ergebnisse haben bewiesen, dass es möglich ist, durch die ein-

fache Verfahrenstechnik der Grünlingseinlagerung SiC-faserverstärkte SiC-Keramiken (SiC/SiC-Werkstoffe) zu erhalten, wenn man als Matrix ein feinteiliges RSiC vorzieht. Die Foliengießtechnik in Verbindung mit dem Laminierverfahren hat sich praktikabel erwiesen, da sich die Grünschwundung besonders senkrecht zur Fasereinlagerung bemerkbar macht, so dass keine Verschiebung der Faserlagen erfolgt.

Es wurde zwar eine gewisse Zähigkeitsverbesserung der Keramik erreicht, wenn die Fasereinlagerung eine Grenzfläche für die Matrix darstellt, eine echte Faserverstärkung ist aber erst dann möglich, wenn die Matrix sich in dem Fasergewebe fortsetzt.

Aufgrund der erwarteten relativ einfachen Verfahrenstechnik sollte trotz der verbleibenden thermischen Problematik geprüft werden, ob sich SiC-faserverstärkte SiC-Keramiken (SiC/SiC-Werkstoffe) herstellen lassen, die eine RSiC-Matrix besitzen, deren SiC-Fasermaterial ein bidirektionales Gewebe darstellt und bei denen als Formgebung eine Foliengießtechnik in Verbindung mit einem Laminierverfahren angewendet wird. Dieser Verfahrensansatz zur Herstellung planarer Strukturen könnte die Basis für die obengenannten Hightech-Anwendungen sein.

Zur Optimierung des Verbundwerkstoffs sind noch folgende technischen Probleme zu lösen:

- Erhöhung des Faservolumenanteils durch Verwendung dünnerer Folien und durch Mehrfacheinlagerung von Geweben
- Beschichtung der Faser mit gleitfähigen Lagen (Schichten) zur Erleichterung des Pulloutmechanismus
- Erhöhung der Partikelpackungsdichte für die Matrix durch Variation der Körnungsanteile und Verminderung der Bindermenge
- Verbesserte Kontiguität der Matrix über die Filamente im Garn hinweg
- Infiltration von metallischen oder metalloiden Phasen in die Struktur zur Erhöhung des tragenden Querschnitts.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde erstmalig über die Foliengießformgebung und verschiedene Laminierverfahren SiC-Faserverbundwerkstoffe mit RSiC-Matrix hergestellt, die eine planare Struktur aufweisen. Das Bruchverhalten wird durch mehrere energieverzehrende Mechanismen beeinflusst. Es wurden zwei völlig unterschiedliche Spannungs-Dehnungs-Verläufe nachgewiesen, die sich aufgrund unterschiedlicher Faser-Matrix-Einbindungen erklären ließen. Das Festigkeitsniveau des Verbundwerkstoffs war aufgrund der niedrigen Rohdichte noch gering.

Die neue Technik bietet ein hohes Potential bezüglich Festigkeit und Schadenstoleranz für einen industriellen Einsatz [19]. Insbesondere könnte der hier vorgestellte Werkstoffansatz die Basis für zukünftige Bauteile von Hightech-Systemen wie Reentry-Strukturen der Raumfahrt und Bremsen von Fahrzeugen sein. Es ist aber anzunehmen, dass der (nicht infiltrierte) Werkstoff aufgrund der hohen inneren Oberfläche eine vergleichsweise geringe Oxidationsbeständigkeit aufweisen dürfte. Es existieren jedoch für RSiC bereits wirksame Oxidationsschutzsysteme [20]. Ihre Anwendbarkeit auf die hier vorgestellten Werkstoffansätze müsste noch geprüft werden.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise vom BMBF im Förderprogramm AFuE („Anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung an Fachhochschulen“) (AIF-Förderkennzeichen 1706097) unterstützt.

Literatur

- [1] Christin, F.: Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites. *Adv. Eng. Mat.* **4** [12] (2002) 903–912
- [2] Fitzer, E.; Manocha, L. M.: Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1998, 281–309
- [3] Papenburg, U.: Faserverstärkte keramische Werkstoffe [CMC]. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): Technische Keramische Werkstoffe. Loseblattausgabe. Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln, Kap. 4.4.1.0., 14., 16., 23., 26., 36., 40., 41., 42. Ergänzungslieferung 1993–1997, 1–386
- [4] Greil, P.; Seibold, M.: Modelling of Dimensional Changes during Polymer-Ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication. *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 1053–1060
- [5] Haug, T.; Ostertag, R.: Faserverstärkte Keramik für Hochtemperaturanwendung. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): Technische Keramische Werkstoffe. Loseblattausgabe. Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln, Kap. 4.4.1.1., 5. Ergänzungslieferung 1990, 1–14
- [6] Bühler, H. J.: Die chemische Gasphasenabscheidung von Siliziumkarbid und Siliziumnitrid zur Verbesserung der Eigenschaften poröser keramischer Werkstoffe. Diss. Universität Karlsruhe 1989
- [7] Neumann, N.: Reaktionsgebildete SiC-Matrizes für Faserverbundkeramiken. Diss. Universität Erlangen-Nürnberg 2002
- [8] N. N.: Kennwerte Keramischer Werkstoffe. KCE FCT Datenblatt 1999
- [9] Kriegesmann, J.: Processing Phenomena for Recrystallized Silicon Carbide. In: Ishizaki, K.; Niihara, K.; Isotani, M.; Ford, R. G. (Hrsg.): Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics. JFCC Workshop Series: Materials Processing and Design. Elsevier Applied Science, London, New York 1992, 176–188
- [10] Fickel, A. F.; Völker, W.: Feuerfeste Brennhilfsmittel: Eigenschaften und Anwendungen. In: Reh, H. (Ed.): Das Keramiker Jahrbuch 1996, Bauverlag, Wiesbaden 1995, 56–67
- [11] Kriegesmann, J.; Jodlaug, J.: Das Konsolidierungsverhalten von besonders feinteiligem rekristallisiertem Siliciumcarbid. *Keram. Z.* **51** (1999) [8] 648–652, [9] 740–748
- [12] Kriegesmann, J.; Jodlaug, J.: Characterizing the Consolidation of Bimodally Distributed Fine-Grained Silicon Carbide Powders. *cfi/Ber. DKG* **79** (2002) [12] E37–E44
- [13] Roosen, A.: Foliengießen. Verfahren zur Herstellung planarer und dreidimensionaler keramischer Strukturen. In: Reh, H.: Das Keramiker Jahrbuch 1998, Bauverlag, Wiesbaden 1997, 42–53
- [14] Ely, M.; Kriegesmann, J.; Schumacher, M.: Schwundfrei konsolidierende faserverstärkte Keramiken unter Berücksichtigung der Foliengießformgebung. BMBF-Abschlussbericht, AIF-Förderkennzeichen 1706097, 2000
- [15] Kraus-Zickenheiner, M.: Untersuchung des Sinterverhaltens von rekristallisiertem Siliciumcarbid. Studienarbeit Fachhochschule Rheinland-Pfalz, Fachbereich Keramik, Höhr-Grenzhausen, 1996
- [16] Gadow, R.: Die Silizierung von Kohlenstoff. Diss. Universität Karlsruhe 1986
- [17] Papenburg, U.: Gefüge und thermo-mechanische Eigenschaften von faserverstärkten keramischen Werkstoffen (C/C, C/SiC, SiC/SiC) in Abhängigkeit von den Matrixinfiltrations- und Herstellungstechnologien. Diss. TU Bergakademie Freiberg 2000
- [18] Kriegesmann, J.: Grundprinzipien. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): Technische Keramische Werkstoffe. Loseblattausgabe. Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln, Kap. 5.4.1.4., 25. Ergänzungslieferung 1995, 39–43
- [19] Ely, M.; Schumacher, M.; Kriegesmann, J.: SiC-faserverstärkte Keramik mit RSiC-Matrix – ein Werkstoff für die Brennhilfsmittel der Zukunft? In: Refractories in the Ceramic Industry, 43rd International Colloquium on Refractories, Aachen. *Stahl und Eisen Special* (2000) 38–43
- [20] Müller, C.: Neuartige Oxidationsschutzbeschichtungen für poröse Keramiken ausgehend von gefülltem Silizium-Polymer. Diss. Universität Erlangen-Nürnberg, 1999

Prof. Dr.-Ing. Jochen Kriegesmann
FH Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik
Glas und Keramik
D-56203 Höhr-Grenzhausen
kriegesm@fh-koblenz.de

Prof. Dr. rer. nat. Manfred Schumacher
FH Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik
Glas und Keramik
D-56203 Höhr-Grenzhausen
schumach@fh-koblenz.de

Eingegangen 12.07.2003