

**Einfluss der Faser-Matrix-Anbindung auf
die Ausbildung der Mikrorisstruktur bei
der Herstellung von keramischen
Faserverbundwerkstoffen im
Flüssigsilizierverfahren**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Michael Schulz

Augsburg, Januar 2021



Erstgutachter: Prof. Dr. S. Horn
Zweitgutachter: Prof. Dr. D. Koch
Tag der mündlichen Prüfung: 12.04.2021

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen	7
2.1 Keramische Faserverbundwerkstoffe.....	7
2.1.1 Bruchverhalten keramischer Faserverbundwerkstoffe	9
2.1.2 Keramische Faserverbundwerkstoffe mit Siliziumcarbidmatrix	10
2.1.3 Anwendungen keramischer Faserverbundwerkstoffe mit Siliziumcarbidmatrix	11
2.1.4 Relevante Herstellverfahren keramischer Faserverbundwerkstoffe mit Siliziumcarbidmatrix.....	13
2.1.5 Ausbildung der Mikrorisstruktur im C/C-Vorkörper während der Pyrolyse beim Flüssigsilizierverfahren.....	17
2.1.6 Bedeutung der Faser-Matrix-Wechselwirkung für die Herstellung im Flüssigsilizierverfahren	19
2.2 Carbonfasern.....	21
2.2.1 Eigenschaften von Carbonfasern für die Verstärkung von keramischen Verbundwerkstoffen.....	21
2.2.2 Herstellungsverfahren polyacrylnitril- und pechbasierter Carbonfasern.....	22
2.2.3 Oberflächenfunktionalisierung der Carbonfasern und Auftragung einer Schlichte	23
2.3 Phenolharze als Matrixprecursor	27
3 Materialien, Oberflächenmodifikation an Carbonfasern und C/C-SiC- Herstellung	29
3.1 Eingesetzte Materialien.....	29
3.1.1 Carbonfasern.....	29
3.1.2 Polymerharze.....	30
3.2 Oberflächenmodifikationen der Carbonfasern.....	31
3.2.1 Thermisches Entschlichten der Carbonfasern	32

3.2.2	Oberflächenfunktionalisierung der Fasern.....	32
3.2.3	Beschlichtung	35
3.2.4	Probenübersicht der oberflächenmodifizierten Carbonfasern	36
3.3	Kompositherstellung im Flüssigsilizierverfahren.....	37
4	Experimentelle Methoden.....	41
4.1	Rasterkraftmikroskopie	41
4.1.1	Setup des Rasterkraftmikroskops und Messparameter.....	42
4.1.2	Auswertung der Höheninformation	43
4.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	44
4.2.1	Messmethodik der Röntgenphotoelektronenspektroskopie	44
4.2.2	Aufnahme und Auswertung der Röntgenphotoelektronenspektren ...	47
4.3	Mikroskopische Untersuchungen.....	49
4.4	Thermoanalytische Verfahren.....	50
5	Charakterisierung der Faser-Matrix-Anbindung mittels des Einzelfaser-Push-out-Experiments.....	53
5.1	Methodik des Einzelfaser-Push-out-Experiments.....	54
5.2	Probenpräparation	58
5.3	Experimentelles Setup des Einzelfaser-Push-out-Tests.....	63
5.3.1	Universeller Nanomechanischer Tester.....	63
5.3.2	Indenterspitzen	64
5.3.3	Belastungsschemata.....	65
5.4	Interpretation des Einzelfaser-Push-out-Experiments	68
5.4.1	Analytische Modelle zur Darstellung des Einzelfaser-Push-out- Experiments.....	68
5.4.2	Anpassung des Einzelfaser-Push-out-Experiments	70
5.5	Quantitative Energieauswertung	73
5.5.1	Bestimmung der dissipativen und nicht-dissipativen Energiebeiträge.....	73
5.5.2	Ermittlung von $\Delta E_{Riss\ stabil}$ aus zyklischen Push-out-Messungen.....	77
5.6	Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit.....	86

5.7	Modifizierung des Geradenfits	87
6	Ergebnisse und Interpretation.....	89
6.1	Oberflächentopographie der Carbonfasern.....	89
6.2	Oberflächenfunktionalisierung der Carbonfasern.....	101
6.3	Auswirkung der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen auf die Carbonfasern.....	111
6.4	Faser-Matrix-Anbindung der CFK-Probenvarianten.....	115
6.4.1	Mittels Einzelfaser-Push-out-Test untersuchte Proben.....	116
6.4.2	Vergleich der Ergebnisse der Fitverfahren	117
6.4.3	Einfluss des Temperns auf die Faser-Matrix-Anbindung	117
6.4.4	Einfluss der Oberflächenbehandlungen der Carbonfasern sowie der Matrixpolymere auf die Faser-Matrix-Anbindung.....	121
6.5	Korrelation der Oberflächenanalyse und der Faser-Matrix-Anbindung.....	126
6.6	Mikroskopische Struktur der Faserverbundproben.....	130
6.6.1	Mikrorisstruktur der CFK-Grünkörper	131
6.6.2	Mikrorisstruktur der C/C-SiC-Probenvarianten.....	135
6.7	Korrelation der Faser-Matrix-Anbindung im CFK und der Struktur der C/C-SiC-Proben.....	148
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	155
	Abbildungsverzeichnis.....	174
	Tabellenverzeichnis	179
	Danksagung	181

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
B ₄ C	Borcarbid
CF	Carbonfaser
CFK	carbonfaserverstärkter Kunststoff
CH ₂ O	Methanal, Formaldehyd
CH ₃ SiCl ₃	Methyltrichlorsilan (MTS)
CMC	Keramischer Faserverbundwerkstoff (Ceramic Matrix Composite)
CS	chemische Verschiebung (Chemical Shift)
CVI	Gasphasen-Infiltrationsprozess (Chemical Vapour Infiltration)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EBC	Schutzschichtsystem (Environmental Barrier Coating)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
FVW	Faserverbundwerkstoff
HM	hochmodulige Carbonfaser (High Modulus)
HNO ₃	Salpetersäure
HT	hochfeste Carbonfaser (High Tenacity)
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
IM	Carbonfaser mit moderatem E-Modul (Intermediate Modulus)
LSI	Flüssigsilizierverfahren (Liquid Silicon Infiltration)
NaH ₄ HCO ₃	Ammoniumhydrogencarbonat
PAN	Polyacrylnitril
PIP	Flüssigpolymer-Infiltrationsverfahren (Polymerinfiltration and Pyrolysis)
rpm	Rotationen pro Minute
RSF	relative Sensitivitätsfaktoren (Relative Sensitivity Factors)
RTM	Harzinjektionsverfahren (Resin Transfer Moulding)
SiC	Siliziumcarbid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UHM	ultrahochmodulige Carbonfaser (Ultra High Modulus)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

1 Einleitung und Motivation

Der Klimawandel stellt in der heutigen Zeit eines der präsentesten Diskussionsthemen dar und erregt inzwischen großes öffentliches Interesse. Die Problemstellungen und Herausforderungen, die der voranschreitende Klimawandel aufwirft, werden vielerorts anhand der häufiger und langfristiger auftretenden extremen Wetterlagen deutlich. Seit längerem stehen die Veränderungen der Erdatmosphäre unter Beobachtung der entsprechenden wissenschaftlichen Einrichtungen und Institute [1–3]. Die Dringlichkeit des Themas Klimawandel wird durch die steigende Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit zunehmend stärker in den Fokus von Politik und Wirtschaft gerückt. Der Politik fällt die Rolle zu, potenziell zu erreichende Klimaziele zu formulieren und mit entsprechenden Richtlinien und Gesetzesentwürfen auf lange Sicht durchzusetzen. Um diese Klimaziele einzuhalten und zu erfüllen, sind Innovationen und effiziente Produktionsstrategien von Seiten der Forschung, Entwicklung und Industrie gefordert. Messbare Parameter für eine klimafreundlichere Firmenausrichtung sind die CO₂-Bilanz und die Ressourceneffizienz während der Produktionsphase und Lebensdauer eines Erzeugnisses.

Ein Beispiel für die politische Vorgabe von Zielen, die unter anderem den Schutz des Klimas und die Minimierung der Belastung der Umwelt durch Schadstoffausstoß beinhaltet, ist die Festlegung der Richtlinien im Bereich der Luftfahrt und Luftfahrttechnik im EU Flightpath 2050 der Europäischen Kommission [4]. Gegenüber dem Jahr 2000 sollen der Ausstoß an CO₂ um 75 % und der Ausstoß an Stickoxiden um 90 % gesenkt werden. Vor der Corona-Pandemie nahmen die Passagierzahlen im Luftverkehr über die Jahre hinweg stark zu. Nach Ende der Pandemie ist davon auszugehen, dass die Passagierzahlen wieder stark steigen werden. Da erwartet wird, dass das weltweite Flugaufkommen jährlich um ca. 4-5 % wächst, müssen innovative Konzepte umgesetzt werden, so dass formulierte Klimaziele wie eine Senkung der CO₂-Bilanz des Gesamtflugverkehrs eingehalten werden können. Konkrete Ansätze dazu sind der Ersatz konventioneller, metallischer Materialien beim Bau von Flugzeugen und Flugzeugteilen durch alternative Werkstoffe mit geringerer Dichte und vergleichbaren mechanischen Kennwerten. Im Allgemeinen bieten faserverstärkte Verbundwerkstoffe, auch Faserverbundwerkstoffe genannt (FVW), durch ihr enormes Leichtbaupotential in den Sektoren der Mobilität die Möglichkeit Ressourcen zu sparen und den CO₂-Ausstoß zu senken. Ein Faserverbundwerkstoff besteht aus einer Matrix, die den Verbund zusammenhält, angelegte Kräfte verteilt und vor Umwelteinflüssen schützt, und Fasern mit herausragenden mechanischen Eigenschaften, die unter anderem durch ihre hohe

Steifigkeit die Matrix verstärken und von außen angelegte Last aufnehmen. Fahrzeuge und Transportmittel können durch die Substitution von konventionellen Werkstoffen mit FFW mit geringerem Gewicht bei gleichbleibender mechanischer Festigkeit gefertigt werden. Die Gewichtseinsparung äußert sich in einem geringeren Kraftstoffverbrauch. Ein weiterer vielversprechender Ansatz, um im laufenden Flugbetrieb Kraftstoff einzusparen, bietet sich durch die Steigerung der Effizienz der Flugzeugturbinen. Der Wirkungsgrad von Strahltriebwerken lässt sich über Erhöhung der Betriebstemperatur der Turbine erhöhen. Die maximale Einsatztemperatur gängiger metallischer Superlegierungen für dauerhafte Belastungen liegt im Bereich um $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. Nur durch zusätzliche Kühlung kann ein Betrieb bei höheren Temperaturen erreicht werden. Durch einen Wechsel von den entsprechenden limitierenden, metallischen Komponenten zu Bauteilen aus keramischen Faserverbundwerkstoffen (Ceramic Matrix Composites, CMC) können dauerhafte Betriebstemperaturen eines Triebwerks über $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ realisiert werden.

Keramische Faserverbundwerkstoffe können in oxidische und nichtoxidische CMCs untergliedert werden. Unter oxidischen CMCs versteht man Faserverbundwerkstoffe mit einer Matrix bzw. Fasern aus sauerstoffhaltigen, keramischen Werkstoffen auf Basis von beispielsweise Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Mullit [6]. Für die Herstellung von nichtoxidischen CMCs werden aufgrund der sehr hohen Herstellungstemperaturen ausschließlich hochtemperaturfeste Carbonfasern (CF) oder Siliziumcarbidfasern in eine Matrix aus Siliziumcarbid (SiC) bzw. damit artverwandte Matrices eingebettet. Zu den nichtoxidischen Faserverbundkeramiken zählen beispielsweise carbonfaserverstärktes Siliziumcarbid (Kurzschreibweise: C/SiC) und siliziumcarbidfaserverstärktes Siliziumcarbid (SiC/SiC). Im Vergleich zu oxidischen Faserverbundkeramiken können CMCs mit nichtoxidischen Matrixsystemen bei höheren maximalen Einsatztemperaturen verwendet werden und erreichen höhere Festigkeiten und geringere Kriechraten [6].

Allgemein verbinden keramische Faserverbundwerkstoffe eine ausgezeichnete chemische und thermophysikalische Beständigkeit, eine geringe Dichte, schadenstolerantes Versagensverhalten und eine hohe spezifische Festigkeit [7]. Die Schadenstoleranz von CMCs tritt aufgrund verschiedener energiedissipativer Prozesse an der Faser-Matrix-Grenzfläche unter äußerer Belastung auf. Die exzellenten Materialkennwerte sind jedoch mit vergleichsweise langen und energieintensiven Herstellungsprozessen unter teilweise sehr hohen Temperaturen und hohem Druck verbunden. Wegen der dadurch entstehenden hohen Produktionskosten keramischer Faserverbundwerkstoffe beschränkt sich deren Einsatz zur Zeit auf einen kleinen Bereich exklusiver Anwendungen, die sich

hauptsächlich in der Luft- und Raumfahrt wiederfinden [5, 6, 8, 9]. Ende des zwanzigsten Jahrhunderts wurden alternative Prozessrouten zur Herstellung von CMC-Werkstoffen entwickelt, mit denen ein schnellerer Aufbau der keramischen Matrix gewährleistet werden kann. Zu diesen Herstellungsverfahren gehört auch das Flüssigsilizierverfahren (Liquid Silicon Infiltration, LSI), das die Produktion einer SiC-Matrix erlaubt. Dieser mehrstufige Prozess besteht aus der Herstellung einer Vorform aus carbonfaserverstärktem Kunststoff (CFK) bzw. aus SiC-faserverstärktem Kunststoff, der Pyrolyse der Kunststoffmatrix zu carbonfaserverstärktem bzw. SiC-faserverstärktem Kohlenstoff und der abschließenden Infiltration des resultierenden C/C- bzw. SiC/C-Werkstoffs mit flüssigem Silizium [9]. Der dem Silizium zugängliche Kohlenstoff der Matrix, aber auch der Fasern, reagiert mit Silizium zu SiC und bildet die keramische Matrix. Es entsteht ein C/C-SiC-Werkstoff bzw. SiC/C-SiC-Werkstoff. Die Vorteile des Flüssigsilizierverfahrens sind eine zeit- und energieeffiziente Prozessführung. Die Flüssigsilizierung bietet somit das Potential, CMC-Werkstoffe mit SiC-Matrix kostengünstiger, schneller und umweltschonender zu produzieren. Auf Grund dessen kann die Palette an Anwendungsgebieten erweitert und das enorme Leichtbaupotenzial keramischer Faserverbundwerkstoffe auch in anderen Sektoren als der Luft- und Raumfahrt genutzt werden.

Eine Schlüsselherausforderung bei der Herstellung von CMC-Werkstoffen mithilfe des Flüssigsilizierverfahrens ist die Ausbildung einer für die Silizierung geeigneten mikroporösen Struktur und Mikrorissstruktur während der Pyrolyse [10, 11]. Unter der mikroporösen Struktur versteht man die im CMC verbleibende Restporosität, die zwangsweise in der Matrix zurückbleibt. Das Flüssigsilizierverfahren bietet dann die Möglichkeit keramische Faserverbundwerkstoffe mit Siliziumcarbidmatrix zu fertigen, die eine vergleichsweise geringe Restporosität aufweisen. Die hauptsächlich während der Pyrolyse entstehende Mikrorissstruktur legt den Grundstein für die mechanische Performance des finalen CMC-Bauteils. Durch eine nachteilige Mikrorissstruktur können die eingebetteten Fasern bei der Infiltration mit flüssigem Silizium geschädigt werden. Dadurch verlieren die Fasern ihre herausragenden, mechanischen Eigenschaften und ein Bauteil mit geringer Festigkeit und sprödem Versagensverhalten ist das Resultat. Ein entscheidender Parameter, um die Ausbildung der mikroporösen Struktur und Mikrorissstruktur zu beeinflussen, ist die Faser-Matrix-Anbindung in den CFK-Vorkörpern [5, 12]. Empirisch konnte gezeigt werden, dass eine Verbesserung der Faser-Matrix-Wechselwirkung zu einer geeigneten Ausbildung der Rissstruktur während der Pyrolyse und nach der Infiltration mit flüssigem Silizium zum finalen carbonfaserverstärkten Kohlenstoff-Siliziumcarbid (C/C-SiC) führt.

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des Projektes KeraFaM (Hochsteife und hochfeste C/C-SiC-Faserverbundkeramiken durch gezielte Grenzflächeneinstellung mittels angepasster Faserausrüstungen und Matrixprecursoren) gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) entstanden. Das Projekt KeraFaM beschäftigt sich mit der Optimierung von C/C-SiC-Faserverbundkeramiken, die im Flüssigsilizierverfahren gefertigt werden. Zu den Kernaspekten des Projekts gehören die Entwicklung von stabilen, reproduzierbaren und multifunktionalen Faserausrüstungen, die Fertigung von CFK-Vorkörpern mit geeigneter Faser-Matrix-Anbindung, die Analyse der Bindungsmechanismen zwischen Faser und Matrix in den CFK-Vorkörpern, Methoden zur quantitativen Bestimmung der Ausbildung der Mikrorissstruktur, die Korrelation zwischen der Faser-Matrix-Wechselwirkung und der Mikrorissstrukturausbildung in den verschiedenen Prozessstadien des LSI-Prozesses und die Entwicklung geeigneter Modelle und Simulationsverfahren zur Beschreibung der Mikrostrukturbildung.

Zielsetzung der Arbeit

Im Fokus dieser Arbeit steht das Herstellen einer Korrelation der Faser-Matrix-Anbindung mit der Ausbildung einer Mikrorissstruktur während der Pyrolyse zu C/C. Mit den durchgeführten Analysen soll zu einem besseren Verständnis der Rissentstehung und -ausbreitung beigetragen und aufgezeigt werden, wie über die Faser-Matrix-Wechselwirkung Einfluss auf die Ausbildung der Mikrorissstruktur genommen werden kann. Damit soll zu einer Optimierung der mechanischen Eigenschaften von C/C-SiC-Werkstoffen, die im Flüssigsilizierverfahren hergestellt werden, beigesteuert werden.

Die Faser-Matrix-Wechselwirkung wird durch gezielte Oberflächenmodifikation der Carbonfaser variiert. Die Oberflächenmodifikationen werden dann zunächst durch eine detaillierte Oberflächenanalyse der eingesetzten Carbonfasern charakterisiert. Es werden Carbonfasern im as received Zustand und nach der Oberflächenmodifikation untersucht. Es wird sowohl die Oberflächentopographie mittels Rasterkraftmikroskopie als auch die chemische Funktionalität der Faseroberfläche mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Die Oberflächenrauheit, die an der Faseroberfläche vorhandenen chemischen Elemente und die Art und Anzahl funktioneller Gruppen werden bestimmt. Die Ergebnisse werden genutzt, um die Effektivität der Oberflächenmodifikationsschritte zu bewerten.

Für die Bestimmung der Faser-Matrix-Anbindung in den CFK-Vorkörpern werden Proben genutzt, die aus den verschiedenen Fasertypen mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen in Kombination mit einem von zwei phenolbasierten

Matrixharzsystemen hergestellt sind. Mittels des Einzelfaser-Push-out-Tests wird die Grenzflächenbruchzähigkeit zur quantitativen Bestimmung der Faser-Matrix-Wechselwirkung ermittelt. Durch einen Vergleich mit den Ergebnissen der Oberflächenanalyse kann auf den Zusammenhang zwischen der Faserausrüstung und der Faser-Matrix-Wechselwirkung geschlossen werden. Es soll ein Verständnis für die Auswirkungen der einzelnen Oberflächenmodifikationen der Carbonfasern auf die Stärke der Faser-Matrix-Anbindung aufgebaut werden. Auf diese Weise soll zur Klärung der Mechanismen der Anbindung der Carbonfasern an die phenolbasierte Matrix beigetragen werden.

Es folgt eine Betrachtung der während der Pyrolyse entstandenen Mikrorissstruktur anhand von Rasterelektronenmikroskopieuntersuchungen der C/C-SiC-Probenvarianten. Die Ausbildung der mikroporösen Struktur und Mikrorissstruktur wird auf zwei Größenskalen untersucht und miteinander in Bezug gesetzt.

Durch die Korrelation aller gewonnenen Ergebnisse soll abgeleitet werden, wie sich eine angepasste Faserausrüstung auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung und damit letztendlich auf die Ausbildung der Mikrorissstruktur auswirkt. So können die Carbonfasern und die phenolbasierten Matrixprecursoren durch eine geeignete Oberflächenmodifikation optimal aufeinander abgestimmt werden, um die gewünschte Rissstruktur während der Pyrolyse einzustellen. Mit diesen Erkenntnissen sollen hochwertige C/C-SiC-Konstruktionsbauteile hergestellt werden können, die die Faserverstärkung für ein schadenstolerantes Versagensverhalten maximal ausnutzen. Weiterhin soll der Einsatz von Fasern, die hochfest oder hochmodulig sind, in C/C-SiC-Faserverbunden ermöglicht und die herausragenden Eigenschaften dieser Carbonfasern besser genutzt werden.

2 Grundlagen

Keramische Faserverbundwerkstoffe zeichnen sich durch herausragende chemische und thermophysikalische Eigenschaften und die geringe Dichte monolithischer Keramiken aus. Sie besitzen durch die Faserverstärkung zusätzlich eine hohe spezifische Festigkeit und schadenstolerantes Versagensverhalten. Aufgrund dieser exzellenten Materialkennwerte werden sie hauptsächlich als mechanisch und thermisch hochbeanspruchte Strukturwerkstoffe und in Leichtbauanwendungen im mobilen Sektor wie der Luft- und Raumfahrt verwendet.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf keramischen Faserverbundwerkstoffen mit Carbonfasern und einer Matrix aus Siliziumcarbid. In diesem Kapitel wird allgemein das bruchmechanische Verhalten von CMC-Werkstoffen beschrieben und Anwendungsgebiete aufgeführt. Anschließend werden die wesentlichen Grundlagen bezüglich der Eigenschaften und Verfahren zur Herstellung von CMCs mit SiC-Matrix dargestellt. Im Speziellen wird das für diese Arbeit relevante Flüssigsilizierverfahren vorgestellt und auf die sich während der Herstellung ausbildende mikroporöse Rissstruktur eingegangen. Im Anschluss werden die zentralen Eigenschaften der eingesetzten Fasern und Matrixprecursoren aufgezeigt. Abschließend wird die Bedeutung der Faser-Matrix-Anbindung für Faserverbundwerkstoffe, im Besonderen für solche, die im Flüssigsilizierverfahren hergestellt werden, erläutert.

2.1 Keramische Faserverbundwerkstoffe

Monolithische, keramische Werkstoffe weisen allgemein eine Reihe herausragender Eigenschaften auf, die sie für Spezialanwendungen unter hohen Temperaturen und aggressiven Umgebungen prädestinieren. Sie sind hitze- und thermoschockbeständig, haben einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten, eine geringe Dichte und dennoch eine hohe spezifische Festigkeit. Zudem sind sie elektrisch isolierend [7]. Ein gravierender Nachteil monolithischer Keramiken ist das spröde Versagensverhalten unter mechanischer Belastung. Unter sprödem Bruchverhalten versteht man das abrupte vollständige Versagen eines Bauteils bei Überschreitung einer kritischen Last [13]. Dieser Umstand ist ein Ausschlusskriterium für Anwendungen, bei denen die Bauteile mechanisch beansprucht werden oder strukturelle Funktionen übernehmen. Durch das Verstärken keramischer Werkstoffe beispielsweise mit Carbonfasern kann das Versagensverhalten zu quasi-duktilen Bruchverhalten abgeändert werden [14–16].

Duktilität beschreibt die Eigenschaft eines Werkstoffs sich unter äußerer Belastung vor dem Bruch bzw. Versagen irreversibel, plastisch verformen zu lassen [13]. Ein Bauteil kann so trotz plastischer Verformung seine mechanischen und strukturellen Anforderungen bis zum Bruch teilweise nachkommen. Die Bruchdehnung monolithischer Keramiken lässt sich durch eine Faserverstärkung von 0,05% auf bis zu 1,0% erhöhen [9, 14, 17]. Das enorme Leichtbaupotenzial erschließt sich aus der geringen Dichte keramischer FVW von ca. 2,0 – 3,0 g/cm³ [8, 9, 17] im Vergleich zu den höheren Dichten üblicher Superlegierungen wie zum Beispiel INCONEL alloy 718 von 8,2 g/cm³ [18].

Im Gegensatz zu anderen FVW besitzen keramische Faserverbundwerkstoffe eine interne mikroporöse Struktur und eine damit verbundene offene Porosität. Diese ist bedingt durch die verschiedenen Herstellverfahren der Matrixsysteme und lässt sich bei optimaler Prozessführung minimieren, jedoch nicht verhindern. Diese Restporosität trägt zwar zu der geringen Dichte bei, senkt aber die Festigkeit des CMC-Werkstoffs. Aus diesem Grund wird eine möglichst geringe Porosität bei der Herstellung der keramischen Matrix angestrebt.

Für einen zusätzlichen Schutz gegen aggressive Umweltbedingungen unter hohen Temperaturen werden keramische Faserverbundwerkstoffe häufig mit einem Schutzschichtsystem (Environmental Barrier Coating, EBC) versehen. EBCs können im Anschluss an den Herstellungsprozess auf dem CMC aufgebracht werden. Schichtschutzsysteme sollen hauptsächlich eine Oxidation der keramischen Matrix verhindern und den CMC vor Wasserdampfkorrosion und gegebenenfalls vor salzinduzierter Korrosion schützen, da eine Oxidation bzw. Korrosion die Matrix in ihrer Festigkeit stark beeinträchtigen kann [8, 14, 19].

Die Unterteilung der keramischen Verbundwerkstoffe erfolgt in oxidische und nichtoxidische CMCs. Matrixsysteme oxidischer CMCs sind dabei typischerweise aus Aluminiumoxid, Mullit oder Zirkoniumoxid (ZrO₂). Die Faserverstärkung erfolgt mit oxidischen Keramikfasern aus beispielsweise Al₂O₃. Oxidkeramische Verbundwerkstoffe sind verglichen mit nichtoxidischen CMCs oxidationsbeständig [6, 20, 21]. Zu den nichtoxidischen CMCs zählen Matrixsysteme aus SiC bzw. dazu verwandten Systemen wie das in der vorliegenden Arbeit behandelte C-SiC. Die Prozesse zur Herstellung einer SiC-Matrix finden unter hohem Druck bei Temperaturen jenseits von 900 °C statt [7–9, 17]. Deshalb können im Wesentlichen nur hochtemperaturfeste Carbonfasern bzw. SiC-Fasern eingesetzt werden. Nichtoxidische CMCs mit SiC-Matrix weisen gegenüber oxidischen Keramiken geringere Kriechraten, eine höhere Festigkeit und eine höhere maximale Einsatztemperatur auf [6]. Deshalb eignen sich nichtoxidische Matrixsysteme

besser für den Einsatz als hochbeanspruchte Strukturbauteile und für Leichtbauanwendungen.

2.1.1 Bruchverhalten keramischer Faserverbundwerkstoffe

Der Elastizitätsmodul (E-Modul) der Matrix von CMCs ist im Regelfall größer als der E-Modul der Faser, während die Bruchdehnung der Faser deutlich die der Matrix übersteigt. Beispielsweise liegen die Elastizitätsmoduli von Standardcarbonfasern im Bereich von 200-280 GPa und die Bruchdehnung beträgt bis zu 2% [22–24]. Die mechanischen Kennwerte einer Siliziumcarbidmatrix erreichen nahezu die Kennwerte monolithischen Siliziumcarbids. Das E-Modul von SiC beträgt 370-450 GPa und die Bruchdehnung liegt bei maximal 0,05% [14]. Allgemein äußern sich diese Umstände darin, dass ein Riss in der keramischen Matrix mit einer unidirektionalen Faserverstärkung initiiert wird, wenn die Probe in Faserrichtung unter Zugbelastung gesetzt wird [13, 25, 26]. Dieser Riss breitet sich unter der größer werdenden Last senkrecht zur Faserorientierung (hauptsächlich Mode-I Risswachstum) aus (siehe Abbildung 2.1). Das schadenstolerante Versagensverhalten der CMCs wird durch eine angepasste, vergleichsweise schwache Faser-Matrix-Wechselwirkung erzeugt. Trifft der Riss auf die Faser-Matrix-Grenzfläche, so verzweigt sich der Riss im Allgemeinen und wächst ebenfalls entlang der Grenzfläche (Mode-II dominiert). Die Faser wird sukzessive von der Matrix gelöst. Die Risspitze wächst zudem weiter in die bevorzugte Richtung senkrecht zur Faserorientierung in der Matrix. Die intakten Fasern überbrücken den Riss bis zur Überschreitung ihrer Bruchfestigkeit. Nach dem Faserbruch können einzelne Fasern unter Überwindung der Faser-Matrix-Anbindung aus der umgebenden Matrix ausgezogen werden [25].

Diese energiedissipativen Schadensmechanismen, wie die Rissausbreitung und Rissablenkung, der Einzelfaser- oder Faserbündelauszug und auftretende Delaminationen zwischen Faser und Matrix, dominieren das Versagensverhalten faserverstärkter Keramiken. Sie führen zu einem nichtlinearen Spannungs-Dehnungs-Verhalten und zu einem schadenstoleranten quasi-duktilen Versagensverhalten. Die energiedissipativen Mechanismen sind der Grund für das überlegene Bruchverhalten von CMCs gegenüber monolithischen Keramiken, die einen Spröbruch zeigen [5, 25].

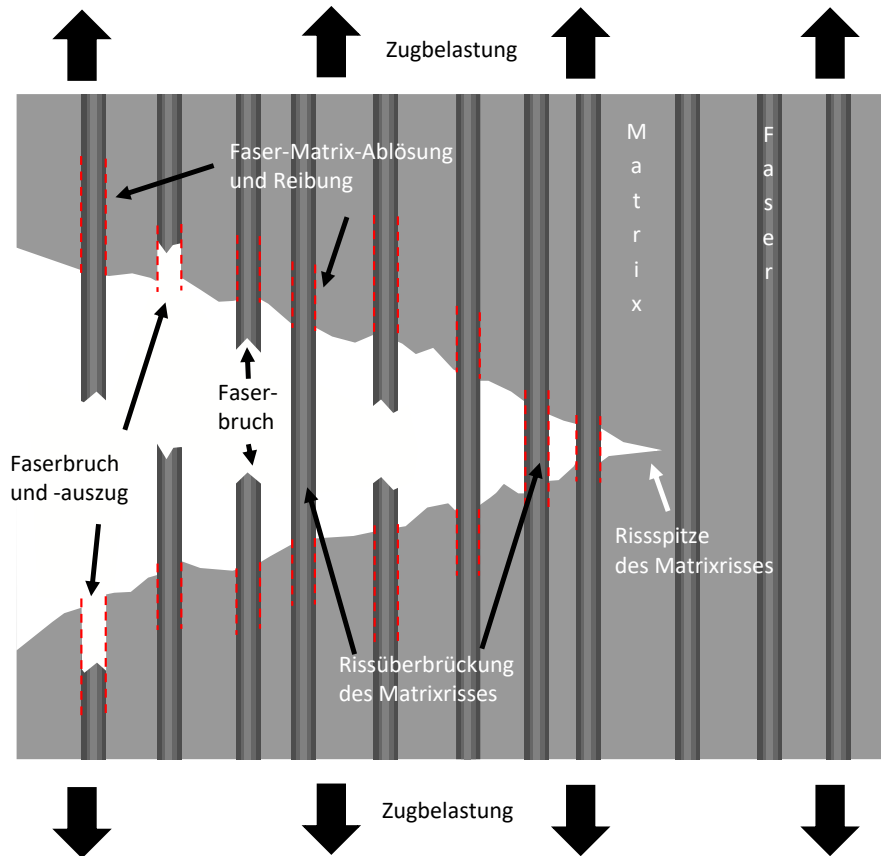


Abbildung 2.1: Darstellung des Risswachstums in einem unidirektional verstärkten, keramischen Verbundwerkstoff unter Zugbelastung und der energiedissipativen Schädigungsmechanismen nach [26]

2.1.2 Keramische Faserverbundwerkstoffe mit Siliziumcarbidmatrix

Siliziumcarbid kann innerhalb der keramischen Werkstoffe den nichtoxidischen Keramiken zugeordnet werden. Im Gegensatz zu oxidischen Keramiken, bei denen die Bindungen meist einen ionischen Charakter aufweisen, bilden sich in nichtoxidischen Keramiken überwiegend kovalente Bindungen zwischen den beteiligten Atomen aus. In SiC sind sowohl Si als auch C sp^3 -hybridisiert. Das bedeutet für die Struktur von SiC, dass ein C-Atom tetraedrisch von vier kovalent gebundenen Si-Atomen umgeben ist und umgekehrt. Aus der vergleichsweise hohen Bindungsenergie der kovalenten Bindung zwischen Si und C leiten sich die herausragende Festigkeit bei gleichzeitig geringer Dichte von ca. $2,0 - 3,0 \text{ g/cm}^3$, der hohe Widerstand gegenüber thermischer und chemischer Beanspruchung, die hohe Wärmeleitfähigkeit und die hohe Thermoschockbeständigkeit ab [9, 14, 16, 27]. Die Dichte ist auch aufgrund der Porosität der Matrix so gering. Durch diese hervorragenden Eigenschaften ist SiC einer der am häufigsten eingesetzten keramischen Werkstoffe. Jedoch führen die überwiegend kovalenten Bindungen zu einer

geringen Bruchdehnung und einem spröden Versagensverhalten unter mechanischer Beanspruchung. Im Verbund von SiC mit Fasern dominiert das quasi-duktiler Versagensverhalten die Schadensmechanismen. Die SiC-Matrix schützt im Verbund die Fasern vor äußeren Umwelteinflüssen. Das ermöglicht den Einsatz keramischer Faserverbundwerkstoffe mit SiC-Matrix als thermisch und mechanisch beanspruchte Strukturbauteile und in Leichtbaustrukturen [5, 16]. Aufgrund der hohen Temperaturbeständigkeit von CF (unter inerten Bedingungen) und SiC-Fasern werden hauptsächlich diese für die Herstellung von CMCs mit SiC-Matrix verwendet. Prominente Beispiele dafür sind carbonfaserverstärktes Siliziumcarbid, siliziumcarbidfaserverstärktes Siliziumcarbid und das in dieser Arbeit untersuchte carbonfaserverstärkte Kohlenstoff-Siliziumcarbid.

2.1.3 Anwendungen keramischer Faserverbundwerkstoffe mit Siliziumcarbidmatrix

Wegen dieser Eigenschaften der SiC-Matrix finden damit hergestellte CMCs hauptsächlich Anwendung als dünnwandige Leichtbaustrukturen in der Luft- und Raumfahrttechnik. Weiterhin werden sie für Spezialanwendungen unter thermisch und mechanisch hochbeanspruchenden Bedingungen verwendet. Aufgrund der teilweise langen Prozessdauern und hohen Energiekosten für die Herstellung von CMCs allgemein sind diese im Vergleich zu anderen Werkstoffen wie Metallen und deren Legierungen teuer. Sie kommen deshalb nur zum Einsatz, wenn die exzellenten Werkstoffeigenschaften von CMCs voll ausgeschöpft werden können, sich Potential bietet Geld über eine längere Lebensdauer des CMC-Bauteils einzusparen oder es keine alternativen Werkstoffe gibt, um das Anforderungsprofil zu erfüllen. Viele der heutzutage gebräuchlichen Anwendungen sind Spezialapplikationen, die industriell bisher einen vergleichsweise kleinen Markt bedienen. CMCs mit SiC-Matrix kommen vor allem dann zu tragen, wenn die maximal ertragbaren Einsatztemperaturen metallischer Werkstoffe überschritten werden und die strukturelle Stabilität oder Thermoschockbeständigkeit monolithischer Keramiken nicht ausreichend ist.

In der Luft- und Raumfahrt sind keramische FVW mit SiC-Matrix weit verbreitet. Sie bieten die perfekten Voraussetzungen für den Einsatz als Triebwerksdüsen oder als Thermalschutzsysteme für den Wiedereintritt in die Atmosphäre. Bauteile der Triebwerksdüsen müssen beispielsweise für einen kurzen Zeitraum Temperaturen bis zu 2800 °C standhalten [9]. Ebenso sind keramische Faserverbundwerkstoffe mit Siliziumcarbidmatrix als strukturelle Thermalschutzsysteme einer Rakete prädestiniert,

da sie unter hohen Temperaturen von bis zu 1700°C und sehr großen Temperaturunterschieden im Bereich von nahezu -273°C bis hin zu 1700°C , die Thermalschutzsysteme aushalten müssen, bestehen. Die Frontpartien des Rumpfes und der Flügel, wichtige Steuerelemente und die Schindeln der Thermalschutzsysteme von Space Transport Systemen sind aus CMCs mit SiC-Matrix gefertigt [5]. Für die Luftfahrt und andere Bereiche, wie die Schifffahrt oder Kraftwerke, sind vor allem keramische FVW mit SiC-Matrix interessant, die in Turbinen verbaut werden und die dort bisher verwendeten Superlegierungen ersetzen können. Zum einen bedeutet der Umstieg von Metalllegierung auf CMC, dass durch die geringere Dichte des CMCs Gewicht und damit Treibstoff eingespart werden kann. Zum anderen können durch den Einsatz von keramischen Bauteilen mit SiC-Matrix in der Turbine diese bei höheren Temperaturen betrieben werden, was den Wirkungsgrad erhöht und den Kraftstoffverbrauch verringert [7]. Die maximal ertragbaren Temperaturen für den dauerhaften Einsatz metallischer Superlegierungen liegen bei ca. 1100°C , während CMCs mit SiC-Matrix bei Temperaturen von 1200°C und höher stabil bleiben [5]. Faserverstärktes Siliziumcarbid findet ebenfalls Anwendung als Hochleistungsbremsscheiben. Aus Kostengründen werden vor allem kurzfaserverstärkte, keramische Werkstoffe verwendet, die in einem optimierten Herstellungsprozess mit einer Schicht Siliziumcarbid überzogen werden und so einen hohen Widerstand gegenüber Abrieb und Verschleiß haben. Sie können kommerziell in Bereich der Automobilindustrie und als Notfallbremsscheiben beispielsweise in Aufzügen verwendet werden [5]. In der Verarbeitung von Metallen und metallischen Schmelzen werden CMCs mit SiC-Matrix als Hochtemperaturöfen und Chargiergestelle zur Lagerung während der Kühlung der Metalle und Legierungen eingesetzt [28]. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz als hochsteifes Bauteil, das sich unter großen Temperaturschwankungen lediglich geringfügig verformen darf. Solche Bauteile mit geringer thermischer Ausdehnung sind wichtig für fehlerfreie Datenübertragung in Teleskopstrukturen für Telekommunikation und Satelliten [5]. Die hohen Temperaturunterschiede von mehreren hundert $^{\circ}\text{C}$ zwischen der sonnenzu- und sonnenabgewandten Seite eines Satelliten beispielsweise legen den Einsatz von CMC-Werkstoffen mit SiC-Matrix nahe.

Die Entwicklung energie- und kostengünstiger Herstellungsverfahren für CMC-Werkstoffe im Allgemeinen im industriellen Maßstab ist Gegenstand aktueller Forschung. Die ausgezeichneten Eigenschaften keramischer Faserverbundwerkstoffe sollen durch niedrigere Produktionskosten auch in anderen Sektoren Anwendung finden.

2.1.4 Relevante Herstellverfahren keramischer Faserverbundwerkstoffe mit Siliziumcarbidmatrix

Ein wesentlicher Unterschied von CMCs im Vergleich zu anderen FVW ist die interne mikroporöse Struktur und die damit verbundene offene Porosität. Die mikroporöse Struktur bildet sich je nach Verfahren bei der Herstellung von CMCs mit Siliziumcarbidmatrix aus. Ein gewisser Grad an offener Restporosität kann aufgrund des Herstellungsprozesses nicht verhindert werden. Zusätzlich bildet sich in den Zwischenstadien der Fertigung eine Mikrorissstruktur aus, die die Eigenschaften des finalen CMC-Werkstoffs mit Siliziumcarbidmatrix mitbestimmen. Die mikroporöse Struktur, die Mikrorissstruktur in den Vorkörpern des CMCs mit SiC-Matrix und die Restporosität legen entscheidend die mechanische Performance und das Versagensverhalten der CMC-Bauteile fest und werden maßgeblich durch das Herstellverfahren des CMCs beeinflusst. Die Kontrolle der Ausbildung der Rissstruktur und Minimierung der offenen Porosität ist deshalb ein wichtiger Parameter bei Fertigung von CMCs mit SiC-Matrix.

Die Fertigung von SiC lässt sich über eine größere Auswahl an Prozessen realisieren. Nicht alle Verfahren eignen sich für die Herstellung von CMC-Werkstoffen, da die Prozessbedingungen die zumutbare Belastung der Fasern übersteigen. Für die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen mit SiC-Matrix haben sich deshalb im Wesentlichen drei unterschiedliche Verfahren etabliert.

Gasphasen-Infiltrationsprozess

Beim Gasphasen-Infiltrationsprozess (Chemical Vapour Infiltration, CVI) wird eine endkonturnah gefertigte Faservorform mit reaktiven Gasen in Kontakt gebracht. Das Verfahren wird in einer Ofenkammer bei einer Temperatur von ca. 1000 °C durchgeführt. Das Gasgemisch bestehend aus dem sogenannten Trägergas und dem Prozessgas wird in den Reaktionsraum mit kontrollierter Flussgeschwindigkeit eingeleitet. Als Trägergas bieten sich sowohl Inertgase wie Argon als auch Wasserstoff, das gleichzeitig als Katalysator fungiert, an. Bei den Prozessgasen handelt es sich allgemein um Gase mit Silizium- und Kohlenstoffanteilen. Je nach Prozessführung werden als Prozessgase eine Kombination aus Siliziumchlorid und Methan oder Methyltrichlorsilan (MTS, CH_3SiCl_3) verwendet [17, 29]. Auf der Faseroberfläche scheidet sich im Regelfall SiC ab und Chlorwasserstoff wird abgespalten. Die Herausforderung dieses Verfahrens liegt darin, die Eindringtiefe des Prozessgases in den sich bildenden CMC-Werkstoff durch den Druck

bzw. den Druckgradienten, die Temperatur bzw. den Temperaturgradienten und das Gasgemisch in der Ofenkammer zu regulieren. Während des Prozesses wachsen die Zugangsöffnungen zu Hohlräumen im inneren des Faserverbundwerkstoffs durch die Abscheidung von SiC sukzessive zu. Das führt im finalen CMC-Werkstoff zu einer offenen Porosität von typischerweise 10-15 Vol% [30]. Der CVI-Prozess läuft vergleichsweise langsam ab. Abscheidungsraten von ca. 50 μm pro Tag bis hin zu mehreren Millimetern pro Tag bei optimaler Prozessführung sind möglich. Je nach Dicke des Bauteils sind Prozesszeiten von mehreren Tagen oder Wochen nötig [29]. Durch das langsame, kontrollierte Abscheiden können CMC-Werkstoffe mit SiC-Matrix gefertigt werden, deren mechanische Eigenschaften den mechanischen Eigenschaften von CMC-Werkstoffen aus anderen Herstellungsverfahren überlegen sind. Die langen Prozesszeiten und die aufwendige erforderliche Abgasreinigung widersprechen einer großtechnischen, kommerziellen Anwendung.

Flüssigpolymer-Infiltrationsverfahren

Das Flüssigpolymer-Infiltrationsverfahren wird auch als Polymer-Infiltration and Pyrolysis-Verfahren (PIP-Verfahren) bzw. Liquid Polymer Infiltration-Verfahren (LPI-Verfahren) bezeichnet. Der Prozess startet mit der Vorimprägnierung einer endkonturnah geformten Faservorform mit einem präkeramischen Matrixpolymer zur Herstellung eines faserverstärkten Kunststoff-Vorkörpers. Die Faserarchitektur kann mit einem reinen Matrixprecursor oder einem Schlicker mit Anteilen keramischen Pulvers infiltriert werden. Silizium- und kohlenstoffhaltige Precursorsysteme führen zu einer hohen SiC-Ausbeute im finalen CMC. Typischerweise werden duromere, siliziumorganische Polymere wie Polysilane oder Polycarbosilane verwendet um eine SiC-Matrix herzustellen [8]. Der Infiltration schließt sich das Aushärten im Autoklaven unter Luftatmosphäre bei Temperaturen zwischen 200-300°C und einem Druck von 10-20 bar an. Der Matrixprecursor vernetzt zu einem duromeren Polymer und ein Probenvorkörper aus faserverstärktem Kunststoff entsteht. Die Umwandlung der Matrix in eine Keramik erfolgt über einen nachfolgenden Pyrolyseschritt. Je nach eingesetztem Matrixpolymer können neben SiC beispielsweise auch SiCO, SiCN und SiCBN als keramische Matrix im PIP-Verfahren hergestellt werden [8]. Die Pyrolyse findet unter inerter Atmosphäre oder Vakuumbedingungen bei Temperaturen über 900°C statt [8, 19]. Die Hochtemperaturbehandlung führt generell zum Schrumpfen der Matrix im Probekörper und einer hohen, offenen Porosität. Um die Porosität im Werkstoff zu minimieren, können zum einen keramische Füller dem Matrixprecursor zugegeben werden, die ein Matrix- und

Füllernetzwerk ausbilden. Zum anderen kann der Komposit in mehreren Reinfiltrationsschritten von typischerweise 5-7 Zyklen erneut mit dem Polymer infiltriert und pyrolysiert werden [19]. Die Porosität lässt sich auf diese Weise auf ca. 8-10 % senken [8, 9].

Die Vorteile des PIP-Verfahrens liegen in den geringeren Prozesszeiten im Vergleich zum CVI-Verfahren und der Flexibilität des Prozesses. Es können verschiedene Matrixprecursoren eingesetzt werden und komplexere Bauteilgeometrien realisiert werden. Die vergleichsweise einfache Prozessführung und die Ähnlichkeit des PIP-Verfahrens zu konventionellen Herstellungsmethoden für CFK-Bauteile machen es zu einem kosteneffizienten Prozess [8, 31, 32].

Flüssigsilizierverfahren

Das sogenannte Flüssigsilizierverfahren bietet eine weitere Möglichkeit, CMCs mit SiC-Matrix und ausgezeichneten Eigenschaften herzustellen. Das Verfahren wurde 1988 am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt entwickelt und seitdem optimiert [9]. Der LSI-Prozess zur Herstellung von Werkstoffen mit SiC-Matrix kann in drei wesentliche Teilschritte untergliedert werden. Der erste Schritt ist die Fertigung und Aushärtung eines faserverstärkten Kunststoff-Vorkörpers. Im Gegensatz zum PIP-Verfahren werden abgesehen von Wasserstoff und Sauerstoff rein kohlenstoffhaltige Polymere als Matrixprecursoren eingesetzt. Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts werden häufig phenolbasierte Harzsysteme verwendet, da sie während der Pyrolyse eine hohe Kohlenstoffausbeute erzielen und thermisch stabile aromatische Ringe in der Struktur enthalten. Für die Herstellung des sogenannten faserverstärkten Kunststoff-Grünkörpers werden etablierte Herstellungsverfahren wie das Autoklavverfahren, Warmpressen und das Harzinjektionsverfahren (Resin Transfer Moulding, RTM) verwendet. Je nach angewandtem Prozess dauert die Fertigung des Vorkörpers 2 bis 30 Stunden [9]. Die Aushärteprozesse werden typischerweise bei Drücken ab 0,1MPa und höher und Temperaturen im Bereich von 180-250 °C unter Luftatmosphäre durchgeführt. Im Anschluss wird der CFK-Vorkörper bei Temperaturen oberhalb von 900 °C in inerter Atmosphäre pyrolysiert. Die Prozesszeit hängt stark von der Größe des Bauteils ab und variiert in der Regel zwischen unter 40 Stunden für kleine Bauteile und bis zu 90 Stunden für große Bauteile [9]. Die Phenolharzmatrix konvertiert zu einem porösen Gerüst aus Kohlenstoff. Bedingt durch den Schrumpf der Matrix infolge der Massen- und Volumenreduktion entsteht eine mikroporöse Struktur und eine ausgeprägte, charakteristische Mikrorisstruktur im C/C- bzw. SiC/C-Probenkörper. Diese Mikrorisse

dienen flüssigem Silizium im abschließenden Prozessschritt als Kanäle zur Infiltration der porösen Carbonmatrix. Aufgrund der Kapillarkräfte fließt das flüssige Silizium durch die Rissstruktur. An den Wänden der Mikrorisse reagiert es mit der Carbonmatrix zu SiC. Die Flüssigsilizierung erfolgt unter Vakuum oberhalb des Schmelzpunktes von Silizium bei Temperaturen von 1420 °C. Der Druck im Ofen wird unterhalb von 3 mbar gehalten. Die Infiltration des Siliziums verläuft sehr schnell und ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen [9]. Es entsteht ein C/C-SiC- bzw. SiC/C-SiC-Werkstoff, bei dem Blöcke aus C/C bzw. SiC/C von SiC umgeben sind. Je nach vorherrschender Temperatur und angewandter Infiltrationszeit bleiben Rückstände einer nicht reagierten Siliziumphase in der SiC-Matrix. Der Kompromiss zwischen verbleibenden Siliziumrückständen und einem energie- und zeiteffizienten Infiltrationsprozess führen typischerweise zu einem Restgehalt an Si von 1-4 Vol.%. Die Matrix besteht damit zu großen Teilen aus porösem Kohlenstoff und SiC und aus prozessbedingten Rückständen von Si [9, 33].

Das Flüssigsilizierverfahren zeigt seine Stärken in den kurzen Prozesszeiten von wenigen Tagen, den niedrigen Kosten durch die Verwendung günstiger Rohstoffe, den hohen Faservolumengehalten von ca. 50-60 Vol.% und der gleichzeitig niedrigen Porosität von ca. 1-4 Vol.% in den Bauteilen, was zu vergleichsweise hohen mechanischen Kennwerten, einer hohen Thermoschockbeständigkeit und einer hohen Wärmeleitfähigkeit führt. Mithilfe des LSI-Verfahrens lassen sich sowohl dünnwandige, als auch voluminösere, dickwandige Bauteile zeit- und energieeffizient realisieren [9].

Abschließend kann der Werkstoff unabhängig vom Herstellungsprozess noch mit einem Schutzschichtsystem versehen werden. Diese garantieren einen zusätzlichen Schutz des CMC-Werkstoffs mit SiC-Matrix vor Umwelteinflüssen und vor allem vor Oxidation [8, 14, 19].

Die Kontrolle über die Mikrorissstruktur ist beim Flüssigsilizierverfahren essentiell für die Fertigung hochwertiger keramischer Werkstoffe. Die Herausforderung liegt darin, dass ein ausgedehntes, verteiltes System an Infiltrationskanälen für die Konvertierung der Carbonmatrix in SiC ausgebildet werden muss. Die eingebetteten Carbonfasern oder Siliziumcarbidfasern können jedoch durch einen direkten Kontakt mit dem flüssigen Silizium ernsten Schaden nehmen und müssen geschützt werden. Carbonfasern reagieren wie die Carbonmatrix zu SiC, was die strukturellen Eigenschaften und die Festigkeit der CF oder SiC-Fasern signifikant schwächt. Der Schrumpf der Matrix und damit die entstehende Mikrorissstruktur werden durch die chemischen Eigenschaften des Matrixprecursors, die Faserarchitektur der Faserpreform und die Anbindung zwischen Faser und Phenolharz beeinflusst. Der Zusammenhang zwischen der Faser-Matrix-

Wechselwirkung und der Rissausbildung wurde bisher lediglich qualitativ beschrieben [10, 12]. Eine explizite Korrelation der Kennwerte der Faser-Matrix-Anbindung mit der Ausbildung der Mikrorissstruktur wurde nicht untersucht. Der nachfolgende Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Werkstoffvarianten mit Carbonfaserverstärkung.

Nach aktuellem Stand der Technik können über das LSI-Verfahren C/C-SiC-Werkstoffe mit Standard-Carbonfasern mit durchschnittlichen E-Moduli und Festigkeiten hergestellt werden. Die Verwendung von Hochleistungsfasern mit entweder hohen E-Moduli oder hohen Festigkeiten zur Herstellung resultierte bisher in keramischen Faserverbundwerkstoffen, deren mechanische Kennwerte deutlich unter den zu erwartenden liegen.

2.1.5 Ausbildung der Mikrorissstruktur im C/C-Vorkörper während der Pyrolyse beim Flüssigsilizierverfahren

Der Grad und die Art der Ausbildung der Rissstruktur und wie diese beeinflusst werden kann, ist Gegenstand aktueller Forschung und Simulation [10, 11, 34–36]. Die beobachteten Mikrorisse lassen sich in drei Kategorien aufteilen [10, 27]. Die drei Rissarten sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Carbonmatrix ist in einem hellen Grau, die Carbonfaser ist in einem dunkleren Grau und die Risse sind in Schwarz dargestellt. Es entstehen Mikrodelaminationen, die sich zwischen zwei Schichten des Lagenaufbaus des CFKs befinden. Zwischen den Blöcken aus intakter Carbonmatrix treten zudem sogenannte Segmentierungsrisse auf, die aufgrund der Schrumpfhinderung durch die Faserarchitektur einen hohen Grad an Orientierung aufweisen und senkrecht zu den Delaminationen verlaufen. Bei Delaminationen handelt es sich um interlaminaire Risse und das Ablösen zweier Lagen voneinander. Bei Segmentierungsrisen handelt es sich um intralaminare Risse. Die Mikrodelaminationen können sich über mehrere hundert Mikrometer erstrecken und eine Breite von über 10 μm aufweisen. Segmentierungsrisse erreichen typischerweise eine vergleichbare Breite, sind aber in ihrer Längenausdehnung durch die Dicke der Faserlage limitiert [10]. Da diese beiden Risstypen häufig ineinander übergehen und eine vergleichbare Rolle in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften des C/C-SiC-Werkstoffs und die Silizierung der Probe einnehmen, werden sie in der folgenden Arbeit als Blockstrukturrisse zusammengefasst. Diese beiden Risstypen sind in Abbildung 2.2 a schematisch dargestellt. Die Mikrodelaminationen verlaufen horizontal an der Grenze der 0°- und der 90°-Lage des beispielhaft gezeigten Lagenaufbaus. Die Segmentierungsrisse sind senkrecht dazu vertikal orientiert.

Die dritte Rissart ist die Faser-Matrix-Delamination. Diese Risse entstehen an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix, sind verglichen mit den anderen beiden Risstypen deutlich kleiner und lokal begrenzt und legen die Faseroberfläche innerhalb des C/C-Werkstoffs frei [10]. Faser-Matrix-Delaminationen sind typischerweise nur wenige Mikrometer breit und verlaufen zumeist entlang einzelner oder weniger Fasern. Diese sind in Abbildung 2.2 b in schwarzer Farbe schematisch dargestellt.

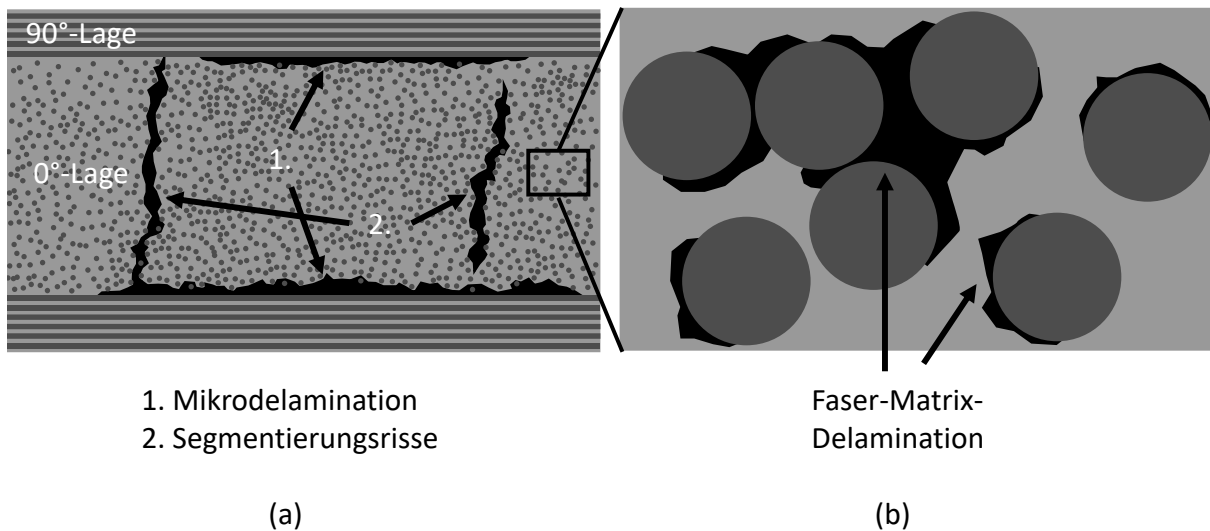


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der relevanten Rissarten, die während der Pyrolyse im C/C-Vorkörper entstehen: Mikrodelaaminationen und Segmentierungsrisse (a) und Faser-Matrix-Delamination (b) nach [10]

Aufgrund des Schrumpfs der Polymermatrix während der Pyrolyse entstehen Spannungsfelder im CFK-Grünkörper. Die sich infolge der Spannungen anstauende Energie wird in die Entstehung und das Wachstum der Risse dissipiert. Die Spannungsfelder können in weiterreichende und lokale Spannungen untergliedert werden [11, 37]. In Abbildung 2.3 sind die relevanten Spannungen gezeigt. Ab einer Temperatur von ca. 490 °C werden die weiterreichenden Spannungsfelder innerhalb einer Faserlage während der Pyrolyse von Zugspannungen senkrecht zur Faserrichtung dominiert (siehe Abbildung 2.3 a). Das lokale Spannungsfeld setzt sich aus Normalspannungen senkrecht zur Faserachse und Schubspannungen an der Faser-Matrix-Grenzfläche zusammen (siehe Abbildung 2.3 b). Daraus resultiert ein komplexes dreidimensionales Spannungsfeld [11, 37]. Zunächst bilden sich Faser-Matrix-Delaminationen aus, um die Spannungen abzubauen. Die Faser-Matrix-Grenzfläche wird allgemein im Vergleich zu Faser und Matrix als schwächstes Glied im Faserverbundwerkstoff angesehen. Es entstehen Spannungsspitzen, wo sich weiterreichende Spannungen und lokale Spannungen

überlagern. Im weiteren Verlauf der Pyrolyse verketten sich die Faser-Matrix-Delaminationen entlang der Spannungsspitzen zu geordneten Segmentierungsrisen. Unmittelbar danach bilden sich in Kreuzschichtverbunden Mikrodelaminationen aus, um den Matrixschumpf in Dickenrichtung zu kompensieren [11, 37].

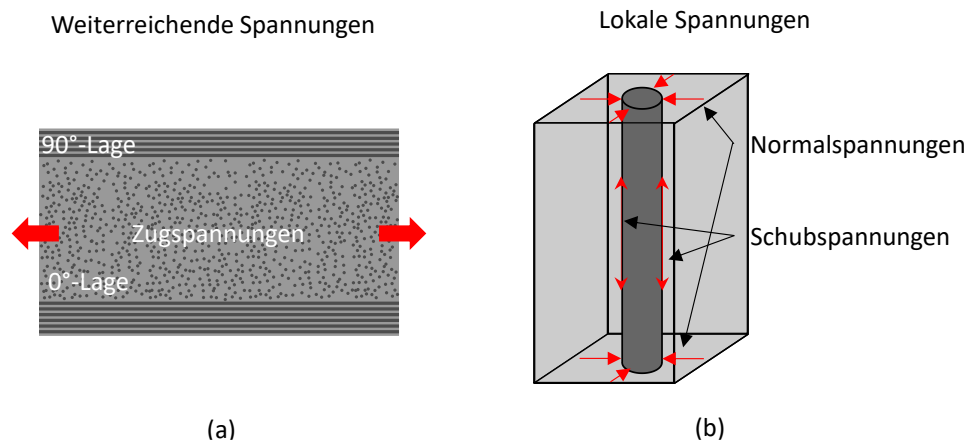


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der weiterreichenden (a) und lokalen Spannungen (b) während der Pyrolyse nach [11]

2.1.6 Bedeutung der Faser-Matrix-Wechselwirkung für die Herstellung im Flüssigsilizierverfahren

Die Faser-Matrix-Anbindung setzt sich aus mehreren Wechselwirkungen zusammen. Dazu gehören das mechanische Verzahnen und formschlüssige Verklammern der Grenzoberflächen, die physikalischen Wechselwirkungen, d.h. Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die ausgebildeten chemischen Bindungen [38–43]. Die gegenseitige Wechselwirkung findet an der gemeinsamen Grenzfläche bzw. dem gemeinsamen Grenzbereich zwischen Faser und Matrix, der auch als Interphase bezeichnet wird, statt. Mit Interphase ist der räumlich ausgedehnte Bereich in und um die Fasern gemeint, der sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften von denen der Faser und der Matrix unterscheidet [44, 45]. Die Dicke der Interphase kann von wenigen bis zu einigen tausend Nanometern variieren [45, 46]. Da in der Literatur nicht einheitlich von einer zweidimensionalen Grenzfläche [38, 47–49] oder einer dreidimensionalen Interphase [40, 41, 44, 45, 50, 51] gesprochen wird, wird in der vorliegenden Arbeit aus Gründen der Übersichtlichkeit von einer Faser-Matrix-Grenzfläche gesprochen. Die Eigenschaften dieser Grenzfläche und die Stärke der Faser-Matrix-Anbindung bestimmen maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs als Ganzes. Das Matrixmaterial

übernimmt neben dem Schutz der Fasern in einem Faserverbundwerkstoff unter anderem die Aufgabe, die von außen an den Werkstoff angelegten Kräfte und Spannungen gleichmäßig auf alle Fasern zu verteilen und einen optimalen Lastübertrag zu gewährleisten. Die erforderliche und gewünschte Ausprägung und Stärke der Faser-Matrix-Wechselwirkung hängt dabei stark vom eingesetzten Matrixmaterial ab und muss individuell angepasst werden. Typischerweise sind für CMC-Werkstoffe geringere Faser-Matrix-Anbindungen erwünscht, da auf diese Weise das beschriebene schadenstolerantere und quasi-duktilere Versagensverhalten erzeugt werden kann, während bei CFK-Werkstoffen eine möglichst große Faser-Matrix-Wechselwirkung für einen guten Lastübertrag und gute mechanische Eigenschaften im Komposit erforderlich ist [52]. Die Grenzflächenbruchzähigkeit hat sich als der relevante mikromechanische Materialkennwert für die quantitative Bestimmung der Stärke der Faser-Matrix-Anbindung etabliert. Sie kann beispielsweise mittels Einzelfaser-Push-out-Test bestimmt werden [53, 54].

Für die Fertigung von C/C-SiC-Faserverbundwerkstoffen mittels des Flüssigsilizierverfahrens ist die Kontrolle der Ausbildung der Mikrorissstruktur im C/C-Vorkörper von großer Bedeutung. Die Ausprägung, Orientierung und Art der Mikrorisse hängt dabei von den chemischen Eigenschaften des Matrixprecursors, der Faserarchitektur und der Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Grünkörper ab [10]. Die Faser-Matrix-Wechselwirkung ist der entscheidende Einflussfaktor, der die Art und Größe der auftretenden Risse bestimmt [5, 12, 55]. Es konnte qualitativ festgehalten werden, dass bei starker Faser-Matrix-Anbindung Blockstrukturrisse die Rissstruktur dominieren. Die Blockstrukturrisse führen dazu, dass sich dichte C/C-Segmente ausbilden, die nicht von flüssigem Silizium infiltriert werden können. Das Silizium kann nur durch die Kanäle der Blockrissstruktur eindringen, bildet bei Kontakt mit der Wand der Carbonmatrix SiC aus und schützt die einzelnen Segmente aus C/C-Blöcken im CMC. Nur wenige Carbonfasern werden zu SiC konvertiert und beschädigt [5].

Das Verständnis der Korrelation zwischen der Faser-Matrix-Wechselwirkung und der Mikrorissstrukturausbildung zur Optimierung der Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Grünkörper ist essentiell für Herstellung von C/C-SiC-Werkstoffen im Flüssigsilizierverfahren mit ausgezeichneten Eigenschaften.

2.2 Carbonfasern

Da die eingesetzten Fasern zur Herstellung von C/C-SiC-Werkstoffen über das LSI-Verfahren den extrem hohen Temperaturen von über 1420°C bei der Infiltrierung mit flüssigem Silizium standhalten müssen, kommen nur Fasern mit einer enormen thermischen Beständigkeit infrage. Das reduziert die Auswahl der zur Verfügung stehenden Fasern auf Siliziumcarbidfasern und Carbonfasern. In der vorliegenden Arbeit wird auf die Herstellung und Möglichkeiten der Oberflächenbehandlungen von CF eingegangen.

2.2.1 Eigenschaften von Carbonfasern für die Verstärkung von keramischen Verbundwerkstoffen

Die ausgezeichnete thermische Stabilität von Kohlenstoff unter nicht oxidierender Atmosphäre bis zu Temperaturen von 3730°C ermöglicht den Einsatz von CF in technischen Langzeitanwendungen mit Temperaturen von bis zu 2800°C [6]. In CMCs sind die CF durch die keramische Matrix oder zusätzlichen EBCs vor Umgebungseinflüssen geschützt und die thermische Stabilität kann voll ausgeschöpft werden. CF besitzen zudem einen hohen Kriechwiderstand und eine hohe Langzeitstabilität unter erhöhten Temperaturen und passen bestens in das Anforderungsprofil für die Einsatzgebiete von keramischen Werkstoffen [6]. Die mechanischen Eigenschaften von CF leiten sich aus der Struktur der Faser ab [56]. CF sind aus übereinanderliegenden, ondulierten Graphenschichten, die entlang der Faserachse orientiert sind, aufgebaut. Die Graphenschichten liegen weitgehend parallel zueinander und haben einen definierten Abstand, aber keine definierte Positionierung zueinander. Diese graphitähnliche Struktur wird als turbostratischer Kohlenstoff bezeichnet. Die Stärke der Wechselwirkung innerhalb einer Graphenebene ist sehr hoch, bedingt durch die Stärke der kovalenten C-C-Bindungen und verglichen dazu sehr gering zwischen den Ebenen, da nur physikalische Wechselwirkungen auftreten [57]. Die Zugfestigkeit und das E-Modul einer Carbonfaser in Faserrichtung werden durch die Kristallinität, die Kristallitgröße, die Anzahl an Defekten und den Grad der Orientierung der Graphenebenen bestimmt. Die Ausgangsrohstoffe, der Herstellungsprozess und die Prozessparameter bestimmen die innere Struktur und die mechanischen Eigenschaften der CF [58]. Allgemein lassen sich Carbonfasern in Standardfasern und Hochleistungsfasern untergliedern. Zu den Hochleistungsfasern zählen hochfeste Fasern

(High Tenacity, HT) mit einer erhöhten Zugfestigkeit und hochmodulige Fasern (High Modulus, HM; Ultra High Modulus, UHM) mit vergleichsweise sehr hohen E-Moduli.

2.2.2 Herstellungsverfahren polyacrylnitril- und pechbasierter Carbonfasern

Der Herstellungsprozess und die Nachbehandlung von Carbonfasern unterscheiden sich je nach den eingesetzten Ausgangsrohstoffen. Als Rohstoffe eignen sich kohlenstoffhaltige Moleküle, die durch chemische Reaktionen in thermischen Prozessen über Zwischenstufen in graphitähnliche Strukturen umgewandelt werden können [22]. Weitere thermische Prozessschritte bei hohen Temperaturen erhöhen den Kohlenstoffgehalt, eliminieren Fremdatome anderer Elemente und führen letztendlich zu CFs mit hohem Reinheitsgrad. Verschiedene Verfahrenstechniken haben sich abhängig von den Ausgangsstoffen für die Fertigung von CFs etabliert [22, 58].

Herstellung von Carbonfasern auf Polyacrylnitrilbasis

Das Verfahren zur Herstellung von CF ausgehend von Acrylnitril kann in mehrere Hauptschritte untergliedert werden. Zunächst wird eine Polyacrylnitril-(PAN)-Precursorfaser in einem Lösemittelspinnprozess hergestellt. Dazu wird das Monomer Acrylnitril in einem Lösemittel polymerisiert und weiterführend zu einer PAN-Faser gesponnen. Es entstehen sogenannte Endlofasern. Dem Lösemittel werden bei der Polymerisation neben Acrylnitril weitere Comonomere zugesetzt, um die Verarbeitbarkeit und die Eigenschaften der PAN-Moleküle zu beeinflussen. Bereits während des Spinnprozesses werden die Multifilamente, auch Roving genannt, verstreckt und die Molekülketten ausgerichtet. Die PAN-Faserrovings werden im folgenden Schritt thermisch bei 250-300 °C an Luft stabilisiert und so für die abschließende Carbonisierung vorbehandelt. Durch verschiedene Reaktionen wie Zyklisierung, Dehydrierung und Oxidation bilden sich leiterförmige Moleküle [59, 60]. Die Leiterstrukturen enthalten zu noch größere Anteile an Sauerstoff und Stickstoff und weisen eine höhere Temperaturstabilität im Vergleich zur PAN-Precursorfaser auf. Bei der Carbonisierung wird durch thermische Behandlung bei Temperaturen bis zu 1500 °C unter inerter Atmosphäre der Kohlenstoffgehalt der Faserrovings weiter erhöht [6]. Die Ringbildung setzt sich weiter fort und eine graphitähnliche Struktur entsteht. Nach der Carbonisierung erhält man Standardfasern oder HT-Fasern. Zur Erzeugung von HM-Fasern werden die carbonisierten Fasern nachbehandelt. Die sogenannte Graphitisierung ist ein zusätzlicher,

thermischer Prozessschritt unter inerten Bedingungen bei Temperaturen um die 3000 °C [6], der den graphitischen Charakter der CF weiter erhöht und eine hoch orientierte Faserstruktur mit hoher Kristallinität und hohen Kristallitgrößen ausbildet. Graphitisierte Fasern zeigen überlegene mechanische Eigenschaften, sind jedoch durch den zusätzlichen Prozessschritt und den sehr hohen Energieaufwand teuer. Die Prozessroute über das Spinnen von PAN-Precursorfasern ist das industriell bedeutendste Herstellungsverfahren von Carbonfasern [22, 58]. Nach der Carbonisierung bzw. der Graphitisierung weisen die CF eine weitgehend gesättigte, inerte und unpolare Oberfläche auf.

Herstellung von Carbonfasern auf Pechbasis

Als geeignete Pechquelle dienen Steinkohleteer und Rückstände aus der Erdölaufbereitung. Unabhängig von der Rohstoffquelle kann das Pech vor der Filamentherstellung thermisch vorbehandelt werden. Das geschieht typischerweise bei Temperaturen zwischen 350 °C und 450 °C [22]. Dabei werden die in Pech vorhandenen zufällig verteilten und isotrop ausgerichteten polyaromatischen Kohlenwasserstoffe in geordnete, anisotrope Strukturen überführt. Diese flüssigkristalline Struktur wird als Mesophase bezeichnet [6, 56, 58]. Die Herstellung von Filamenten mit mesophasenbasiertem Pech führt zu CF mit deutlich höher orientierter und höher geordneter Struktur und damit zu größeren Kristalliten. Daraus folgen größere E-Moduli. Der thermoplastische Ausgangsrohstoff Pech kann in einem Schmelzspinnprozess zu Precursorfasern gesponnen werden. Die anschließende Prozesskette lässt sich wie die PAN-basierten Faserherstellung untergliedern. Es folgen das Verstrecken der Rovings, die Stabilisierung, die Carbonisierung und gegebenenfalls die Graphitisierung. Die einzelnen Schritte werden unter vergleichbaren Bedingungen und Parametern durchgeführt wie bei der Herstellung PAN-basierter CF. Die Oberfläche der pechbasierten CF ist nach der Fertigung ebenfalls inert und unpolar.

2.2.3 Oberflächenfunktionalisierung der Carbonfasern und Auftragung einer Schlichte

Die gesättigte, chemisch inerte Oberfläche der Carbonfasern nach der Herstellung eignet sich im Allgemeinen nicht für eine gute chemische und physikalische Anbindung an eine polymere Matrix. Zur Herstellung der CFK-Grünkörper mit hoher Faser-Matrix-Anbindung innerhalb des LSI-Verfahrens ist eine Ankopplung zwischen CF und dem

Phenolharz von Nöten. Die Faseroberfläche kann durch verschiedene Verfahren mittels der Erzeugung funktioneller, polarer Gruppen funktionalisiert werden. Typischerweise werden dafür sauerstoff- und stickstoffhaltige Gruppen an der Faseroberfläche erzeugt. Zum weiteren Schutz der Fasern und zur einfacheren textilen Verarbeitbarkeit der Carbonfasern werden diese nach der Oberflächenfunktionalisierung mit einer polymeren Schlichte bedeckt. Über beispielsweise Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Ausbildung kovalenter Bindungen kann die Faser nach der Oberflächenbehandlung besser an die polymere Matrix anbinden. Zur optimalen Einstellung der Oberflächeneigenschaften der Carbonfasern haben sich unterschiedliche Verfahren etabliert [43, 61–63], von denen im Folgenden die im DFG-Projekt KeraFaM eingesetzten vorgestellt werden.

Elektrolytische Oxidation

Bei der elektrolytischen Oxidation bzw. anodischen Oxidation werden die Endlosfasern in einem kontinuierlichen Prozess über Walzen durch ein Bad, das mit einem Elektrolyten versetzt ist, geleitet. Als Elektrolyt eignen sich unterschiedlichste wasserlösliche Verbindungen wie beispielsweise Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) [35, 64] oder wässrige Verbindungen wie mit Wasser verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4) [65]. Da Ammoniumhydrogencarbonat nicht giftig, leicht zu handhaben und einfach verfügbar ist, wird es als Standardelektrolyt für die elektrolytische Oxidation verwendet. Im Bad befindet sich ein Graphitblock, der über eine Spannungsquelle mit den leitenden CF elektrisch kontaktiert ist. Die Fasern fungieren als Anode und der im Bad platzierte Graphitblock als Kathode. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode kann die inerte Oberfläche der Carbonfaser durch elektrochemische und chemische Reaktionen mit dem aufgespaltenen Wasser, aber auch mit dem Elektrolyten oxidiert werden [66]. Je nach Elektrolyt können zum Beispiel sauerstoff- und stickstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Oberfläche der CF aufgebracht werden. Die Behandlungsdauer der elektrolytischen Oxidation ergibt sich aus der Länge des Elektrolytbades und der Laufgeschwindigkeit der Fasern. Anschließend werden die Fasern in einem Waschbad mit demineralisiertem Wasser gesäubert und in einem Ofen getrocknet. Auf dem Gebiet der Faseroberflächenfunktionalisierung nimmt die elektrolytische Oxidation einen großen Stellenwert ein. Durch die Möglichkeit, den Elektrolyten, seine Konzentration im wässrigen Bad und weitere Parameter wie die Behandlungsdauer, den Abstand zwischen den Carbonfasern und der Graphitkathode, die Stromstärke und die Spannung einzeln anzupassen bietet die elektrolytische Oxidation das Potential zur gezielten Einstellung der Oberflächenchemie der

Carbonfasern. Sie zählt zu den Standardverfahren zur Oberflächenfunktionalisierung von Carbonfasern [39, 64, 65, 67].

Nasschemische Aktivierung in saurem Milieu

Der Begriff der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu umfasst in dieser Arbeit Oberflächenmodifikationen mittels Säurebehandlungen. Es handelt sich ebenfalls um eine Oxidation der Faseroberfläche durch die Säure. Der Unterschied zur elektrolytischen Oxidation ist, dass keine elektrochemische Reaktion genutzt wird. Die chemischen Reaktionen der CF mit der verwendeten Säure laufen unter erhöhter Temperatur bei mehreren hundert °C ab. Ein weiterer Unterschied ist, dass die nasschemische Aktivierung in saurem Milieu nicht mit Endlosfasern in einem fortlaufenden Prozess durchgeführt werden kann. Für die Säurebehandlung werden beispielsweise Salpetersäure (HNO_3) [68, 69] und Schwefelsäure (H_2SO_4) [70] eingesetzt. Wichtige Parameter sind die Behandlungszeit, die Temperatur und die Konzentration der Säure. An der Faseroberfläche lassen sich durch die nasschemische Aktivierung in saurem Milieu vor allem Kohlenstoffatome verschiedener Oxidationsstufen durch das Anbinden sauerstoffhaltiger Gruppen erzeugen [68–71]. Dadurch, dass die Säurebehandlung nicht mit Endlosfasern durchgeführt werden kann und die eingesetzten Säuren bestimmten Sicherheitsmaßnahmen unterliegen, hat diese Art der Oberflächenmodifikation industriell gesehen nur eine untergeordnete Rolle.

Plasmaaktivierung

Die Plasmaaktivierung bietet ein Verfahren zur gezielten Aufbringung unterschiedlicher, funktioneller Gruppen auf der Faseroberfläche [72]. Ein wichtiger Unterschied zu den anderen beiden vorgestellten Funktionalisierungsmethoden ist, dass je nach Wahl des Plasmagases nicht nur sauerstoffhaltige Gruppen, sondern eine beliebige Oberflächenchemie aufgebracht werden können. Plasma wird im Allgemeinen aus einem Prozessgas erzeugt, das durch Energiezufuhr angeregt wird. Atome oder Moleküle des Gases werden auf diese Weise energetisch angeregt oder ionisiert, so dass im Gas die entsprechenden Ionen und gelöste Elektronen vorliegen. Zusätzlich entstehen freie Radikale. Zur Oberflächenbehandlung von Carbonfasern eignen sich zwei Arten von Aufbauten, deren genereller Unterschied darin liegt, dass in einem Fall Carbonfaserbündel in einem Batch-Prozess und im anderen Fall Endlosfasern in einem kontinuierlichen Prozess behandelt werden [73, 74]. Für den Fall bewegten

Probenmaterials wird dieses unter einem sogenannten Plasmajet vorbeigeleitet. Das Plasma verlässt dabei den Plasmajet und trifft auf die Probenoberfläche. Bei Einsatz einer Plasmajetanlage sind die Ergebnisse der Behandlung meist inhomogen über den Carbonfaseroving. Im Fall der stationären Einbringung der Probe in eine abgeschlossene Kammer wird für eine begrenzte Materialmenge eine homogenere Oberflächenmodifikation erzielt. Die Kammer wird evakuiert und dann mit dem Prozessgas bei niedrigen Drücken gefüllt. Man spricht von Niederdruckplasmen. Die Zündung des Plasmas erfolgt in der Regel mittels hochfrequenter Radiowellen beispielsweise mit einer Frequenz von 40kHz [74]. Die Prozesszeiten belaufen sich im Regelfall auf wenige Sekunden. Zur Behandlung können verschiedene Gase zur Erzeugung des Plasmas eingesetzt werden. Häufig werden Sauerstoffplasma [75, 76] zur Erzeugung sauerstoffhaltiger oder Ammoniakplasma zu Erzeugung stickstoffhaltiger Gruppen verwendet [74]. Die Bedingungen der Plasmabehandlung können durch die Wahl des Plasmas, die Leistung und die Behandlungsdauer variiert werden.

Beschichtung der Carbonfasern

Die polymere Schlichte dient dem Schutz der Carbonfasern und erleichtert die textile Verarbeitbarkeit. Sie beeinflusst die Art und Ausprägung der Anbindung zwischen Faser und Matrix und nimmt in Kombination mit der Oberflächenfunktionalisierung eine wichtige Rolle für CFK-Werkstoffe und Faserverbundwerkstoffe im Allgemeinen ein. Als Schlichte werden typischerweise Emulsionen oder Dispersionen polarer Polymersysteme verwendet. Die Beschichtung erfolgt in einem Bad mit der polymeren Schlichte, durch das Faserovings über Walzen kontinuierlich geleitet werden. Nach dem Bad werden die beschichteten Fasern in einem Ofen bei meist moderaten Temperaturen getrocknet [77]. Die Herausforderung des Beschichtungsvorgangs liegt darin, die Schlichte in einer homogenen und dünnen Schicht auf allen Fasern des Rovings aufzubringen. Die Dicke der Schlichte liegt in der Regel unter 100nm [65]. Die Schlichte wechselwirkt physikalisch und chemisch mit der aktivierten Carbonfaseroberfläche. Der polare Charakter der Carbonfaseroberfläche nach der Oberflächenfunktionalisierung begünstigt ein physikalisches Anbinden der polaren Schichten. Die funktionellen Gruppen des Schlichtepolymers können zusätzlich chemische Bindungen mit den funktionellen Gruppen der Faseroberfläche ausbilden. Eine homogen aufgetragene Schlichte erhöht zudem die Benetzbarkeit der Faserovings mit dem Matrixharz bei der Fertigung von CFK-Werkstoffen. Wird eine epoxidbasierte Schlichte in Kombination mit einem epoxidbasierten Matrixpolymer verwendet, gilt, dass die chemische Anbindung zwischen

Faser und Matrix im CFK aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Polymere hoch ist [65]. Für optimale Eigenschaften des Komposits werden Faser und deren Oberflächenfunktionalisierung, Schlichte und Matrixharz aneinander angepasst [44]. Gängige Schlichtesysteme kommerziell erhältlicher Fasern werden mit epoxidbasierten Polymeren realisiert [42, 77].

2.3 Phenolharze als Matrixprecursor

Die Anforderungen an Harzsysteme, die sich für die Herstellung von C/C-SiC-Werkstoffen im LSI-Verfahren eignen, sind unter anderem eine hohe Kohlenstoffausbeute bei der Pyrolyse, ein niedriger Lösemittelanteil, geringer Schrumpf während der Pyrolyse und eine einfache Verarbeitung und Prozessierung. Aus ökonomischen Gründen lassen sich die Ansprüche um niedrige Beschaffungskosten, einfache Verfügbarkeit und lange Lagerzeiten erweitern [28]. Diese Anforderungen werden von phenolbasierten Polymeren am besten erfüllt. Die Skelettformel von Phenol ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

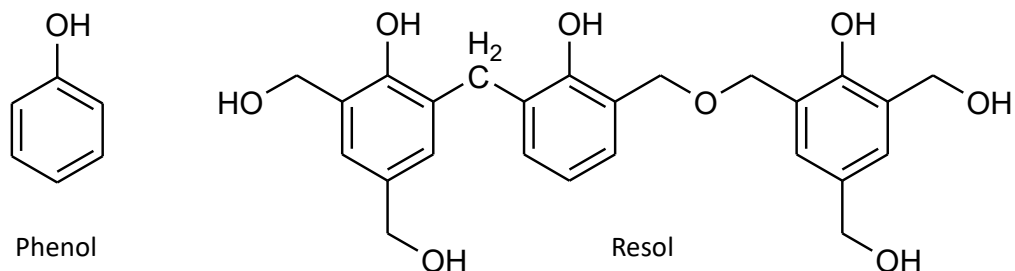


Abbildung 2.4: Skelettformel von Phenol und einem beispielhaften Resol nach [78, 79]

Bei den meisten heutzutage für das LSI-Verfahren verwendeten Harzen handelt es sich um Phenol-Resol-Gemische, da die Zugabe von Resolen den Anteil an Kohlenstoff erhöht. Resole sind mehrere miteinander verbundene Phenolringe, die über eine Kondensationsreaktion Methylen- (-CH₂-) und Etherbrücken (-C-O-C-) zueinander ausgebildet haben (siehe Abbildung 2.4). Oft sind zusätzliche, reaktive Methylolgruppen (-CH₂-OH) an die Phenolringe des Resols gebunden. Phenolbasierte Harze lassen sich den duromeren Kunststoffen zuordnen und werden in einer basischen Polykondensationsreaktion mit Aldehyden unter Freisetzung von Wasser ausgehärtet [78]. Als Härterkomponente wird in der Regel Formaldehyd (Methanal, CH₂O) in basischer Umgebung verwendet. Die

Reaktionsgleichung von Phenol unter Zugabe von Formaldehyd lässt sich schematisch wie in Abbildung 2.5 gezeigt darstellen.

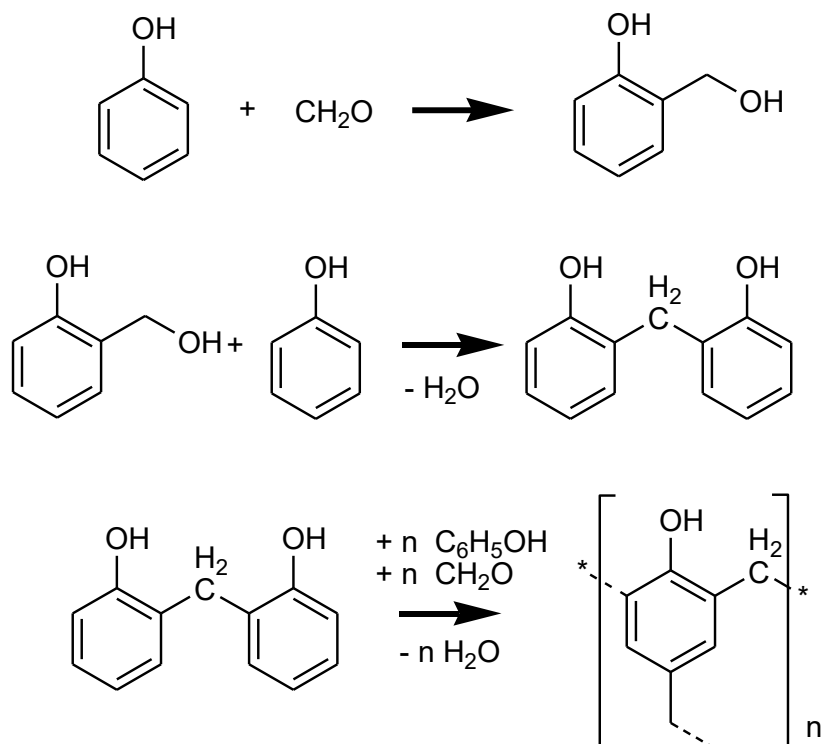


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Polykondensationsreaktion von Phenol und Formaldehyd unter Freisetzung von Wasser nach [78]

Das Formaldehydmolekül kann zur Bildung der Methylolgruppe am Phenolring sowohl in ortho-, als auch in para-Position angreifen. Während der Aushärtung des Harzes kann sich so ein dreidimensionales, quervernetztes Polymernetzwerk ausbilden [78].

3 Materialien, Oberflächenmodifikation an Carbonfasern und C/C-SiC-Herstellung

Die vorliegende Arbeit ist innerhalb des DFG-Kooperationsprojektes KeraFaM in Zusammenarbeit mit den Deutschen Instituten für Textil- und Faserforschung (DITF) in Denkendorf und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart (Institut für Bauweisen und Strukturtechnik) entstanden. Das DITF führte die Ausrüstung der verschiedenen Carbonfasern durch. Die Fasern wurden am DITF thermisch entschlichtet, oberflächenfunktionalisiert und erneut beschlichtet. Das DLR übernahm die Herstellung der Faserverbundproben. Dort wurde das Fertigen der C/C-SiC-Proben mittels des LSI-Verfahrens in allen Prozessstadien durchgeführt, ebenso wie die Präparation der Schliffproben der C/C-SiC-Werkstoffvarianten für die Analyse mittels des Rasterelektronenmikroskops (REM). Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden durch das DITF und das DLR hergestellt. In diesem Kapitel wird ein Überblick über die verwendeten Materialien, die Oberflächenmodifikationen und die Herstellung der C/C-SiC-Proben gegeben.

3.1 Eingesetzte Materialien

Im Rahmen des DFG-Projektes KeraFaM wurden vier verschiedene Carbonfasertypen unterschiedlicher Hersteller untersucht und oberflächenmodifiziert. Zur Herstellung der CFK-Grünkörper wurden zwei phenolbasierte Polymerprecursoren ausgewählt.

3.1.1 Carbonfasern

Die Auswahl der CF fiel auf die PAN-basierte Standardfaser HTA40 E13 6K (im Folgenden HTA) der Firma Teijin Carbon, die hochfeste (High Tenacity, HT), PAN-basierte Faser T1000G (T1000) der Firma Toray Industries Inc., die pechbasierte, ultrahochmodulige (Ultra High Modulus, UHM) Faser YS-90A (YS) der Nippon Graphite Fiber Corp. (NGF) und die PAN-basierte Standardfaser Grafil 34-700 (Grafil) der Firma Mitsubishi. Diese Auswahl deckt gängige Standardfasern (HTA, Grafil) und jeweils einen Vertreter für die Hochleistungsfaservarianten der HT-Fasern (T1000) und UHM-Fasern (YS) ab. Eine Auflistung der wichtigsten Eigenschaften nach Herstellerangaben der vier verwendeten Fasertypen ist in Tabelle 3.1 gegeben. Die Informationen sind den

Datenblättern der entsprechenden Fasern der Internetseiten der Firmen entnommen [23, 24, 80, 81].

Tabelle 3.1: Darstellung wichtiger Materialkennwerte der in dieser Arbeit untersuchten Carbonfasern

	HTA	T1000	YS	Grafil
Hersteller	Teijin Carbon	Toray Industries, Inc.	Nippon Graphite Corp.	Mitsubishi
Ursprung	PAN	PAN	Pech	PAN
Filamentzahl	6k	12k	3k	12k
Durchmesser (μm)	7	5	7	N/A
Zugfestigkeit (GPa)	4,1	6,4	3,5	4,8
E-modul (GPa)	240	294	880	234
Bruchdehnung (%)	1,7	2,2	0,3	N/A
Dichte (g/cm^3)	1,77	1,80	2,18	1,80
Schlichte	Epoxidbasiert	Epoxidbasiert	N/A	keine

Die mechanischen Eigenschaften der Carbonfasern sind innerhalb des DFG-Projektes KeraFaM am DITF durch Messungen an einer Einzelfaserzugmaschine (Favimat, Text techno) überprüft und bestätigt worden.

3.1.2 Polymerharze

Für die Fertigung der CFK-Vorkörper wurden zwei verschiedene, phenolbasierte Matrixprecursoren gewählt. Mit diesen werden wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben die Carbonfasern nach der Entfernung der as received Schlichte neu beschlichtet und wie in Abschnitt 3.3 dargestellt die CFK-Vorkörper hergestellt. Ein Kriterium zur Auswahl der geeigneten Harzprecursoren ist neben der Verarbeitbarkeit und der chemischen Unbedenklichkeit der Kohlenstoffgehalt des ausgehärteten Harzes. Dieser beeinflusst das Gerüst für die poröse Carbonmatrix, die nach der Pyrolyse des CFKs vorliegt.

Polymerharz JK60

Das in dieser Arbeit als JK60 bezeichnete Polymerharz BAKELITE[®] PF 6220 F1 (Hexion Specialty Chemicals GmbH) ist ein Phenol-Resol-Harz. Es liegt in flüssiger Form vor und hat eine hellbraune Farbe. Das Lösemittel ist Aceton. Bei Raumtemperatur beträgt die

Dichte $1,14\text{ g/m}^3$, die Viskosität $800\text{-}1200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ und der pH-Wert $7,8$ [82]. Das Matrixpolymer ist gewählt worden, weil es ein gängiges Phenolharz zur Herstellung von CMC-Bauteilen ist und das DLR in Stuttgart Erfahrung mit der Handhabung und Verarbeitung hat.

Polymerharz MF43

Als Alternative zum Polymerprecursor JK60 wurde das in dieser Arbeit als MF43 bezeichnete Phenolharz BAKELITE[®] PF 0433 SW 01 (Momentive Specialty Chemicals GmbH) ausgesucht. Es handelt sich dabei um eine braune Flüssigkeit mit einer Dichte von $1,20\text{ g/m}^3$, einer Viskosität von $2600\text{ mPa}\cdot\text{s}$ und einem pH-Wert von 8 (alle Werte bei Raumtemperatur). Der entscheidende Unterschied zu JK60 ist, dass MF43 in Wasser gelöst ist [83]. Das hat für die Verarbeitung und Aushärtung des Harzes den Vorteil, dass lediglich Wasser der flüchtige Bestandteil ist.

3.2 Oberflächenmodifikationen der Carbonfasern

Es wurden im Projekt KeraFaM unterschiedliche Oberflächenmodifikationen an den vier verwendeten Carbonfasertypen durchgeführt. Basierend auf der textilen Verarbeitbarkeit der Fasern nach den einzelnen Behandlungsschritten, der Effizienz der Methode, der Möglichkeit zur kontinuierlichen Behandlung und den Ergebnissen der Rasterkraftmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden die vielversprechendsten Oberflächenmodifikationen ausgewählt. Aus Fasern mit diesen Oberflächenmodifikationen wurden CFK- bzw. C/C-SiC-Proben hergestellt. Die größte Variation an Oberflächenbehandlungen wurde an der Standard-HTA-Faser durchgeführt. An dieser wurden Versuche zur thermischen Entschlichtung und Parameterstudien für eine Aktivierung und Funktionalisierung der Carbonfaseroberfläche durchgeführt. Sofern sich die Oberflächenmodifikationen als geeignet herausstellten, wurden die Parameter der einzelnen Modifikationsschritte auf die anderen CF-Typen übertragen. Als Orientierung dienten Messungen an den kommerziellen Fasern im Ausgangszustand. Die für die Herstellung von C/C-SiC im LSI-Verfahren vielversprechendsten Fasertypen und Faseroberflächenbehandlungen werden im Folgenden beschrieben.

3.2.1 Thermisches Entschlichten der Carbonfasern

Zunächst wurden die Standard-HTA-Fasern in einem Aufbau zur statischen Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft und unter Stickstoffatmosphäre thermisch entschlichtet. An diesen Probenvarianten wurden mittels Oberflächenanalyse durch Rasterkraftmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie Erkenntnisse über einen geeigneten Temperaturbereich und eine geeignete Prozessdauer zur Entschlichtung gewonnen. Die Parameter wurden auf ein kontinuierliches, thermisches Entschlichtungsverfahren von Endlosfasern übertragen. Dafür wurden die Fasern durch einen Ofen (vertikaler Röhrenofen, Gero) bei einer Temperatur von 470 °C unter Luftatmosphäre über Rollen gelenkt. Die Fließgeschwindigkeit der Fasern war so eingestellt, dass sie der thermischen Behandlung 60 Minuten ausgesetzt waren [35]. Das Entschlichten mit diesen Parametern wird im Folgenden mit DES (desized) in den Probenamen abgekürzt.

Für die Hochleistungs-HT-Faser T1000 wurde das thermische Entschlichtungsverfahren nur insoweit angepasst, dass eine Temperatur von 450 °C im Ofen vorherrscht. Die Entschlichtung der T1000 Fasern erfolgte wieder unter Luftatmosphäre in einem kontinuierlichen Prozess.

Bei der Hochleistungs-UHM-Faser YS wurden unterschiedliche thermische Entschlichtungsverfahren angewandt. Eine eigene Parameterstudie wurde sowohl unter Luft- und als auch unter Stickstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen in kontinuierlichem und diskontinuierlichem Verfahren durchgeführt. Der Grund dafür war das stark brüchige Verhalten der Carbonfaser nach der thermischen Entschlichtung. Die Fasern waren nach der Behandlung so spröde, dass sie anschließend nicht weiterverarbeitet und modifiziert werden konnten. Die Ergebnisse der kontinuierlich bei einer Temperatur von 470 °C entschlichteten Fasern werden im Folgenden dargestellt. Aufgrund der Sprödeheit nach der thermischen Entschlichtung der YS-Fasern müssen andere Konzepte entwickelt werden, um diese für den Einsatz in CMC-Werkstoffen zu optimieren. Eine zusätzliche Schicht über der kommerziellen Schlichte ist denkbar.

Die Grafil-Faser ist im as received Zustand nicht mit einer kommerziellen Schlichte ausgestattet. Der Behandlungsschritt einer thermischen Entschlichtung entfiel daher und eine Oberflächenmodifikation konnte ohne weitere Vorbereitungen durchgeführt werden.

3.2.2 Oberflächenfunktionalisierung der Fasern

Im Wesentlichen wurden drei verschiedene Oberflächenbehandlungen angewendet. An den Carbonfasern wurden eine elektrolytische Oxidation, eine nasschemische Aktivierung

in saurem Milieu und eine Plasmaaktivierung durchgeführt und die Effekte auf die Faseroberfläche evaluiert. Auf die genauen Parameter der einzelnen Oberflächenmodifikationen wird im Folgenden eingegangen.

Elektrolytische Oxidation

Die elektrolytische Oxidation spielt für die in dieser Arbeit untersuchten Proben die größte Rolle innerhalb der Oberflächenfunktionalisierungen. Als Elektrolytbad wurde eine 0,6 molare wässrige Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung gewählt. Der Aufbau für die kontinuierliche elektrolytische Oxidation von Carbonendlosfasern ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

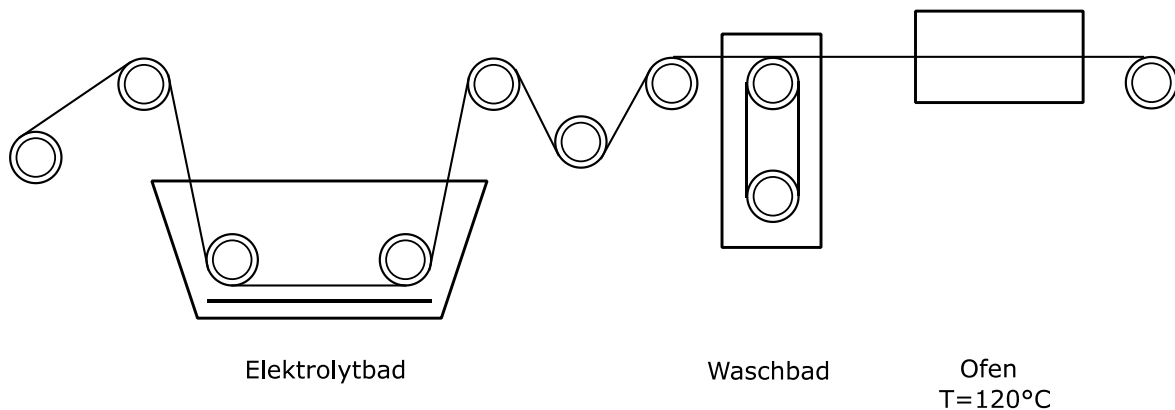


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der kontinuierlich durchgeführten, elektrolytischen Oxidation nach [35]

Im Bad, durch das die Faserrovings mit einer Geschwindigkeit von $0,5\text{ m min}^{-1}$ geleitet werden, liegt eine Kathode mit einer Länge von 1,6 m. Die angelegte Spannung bzw. der angelegte Strom werden variiert und die elektrische Stromdichte auf diese Weise verändert. Die niedrigste Stromdichte betrug $1,3\text{ A m}^{-2}$ bei einer Spannung von 9,5 V und einem Strom von 0,28 A, die mittlere Stromdichte betrug $4,4\text{ A m}^{-2}$ bei einer Spannung von 21 V und einem Strom von 0,92 A und die höchste Stromdichte $7,4\text{ A m}^{-2}$ bei einer Spannung von 32 V und einem Strom von 1,56 A [35]. Anschließend wurden die Fasern in demineralisiertem Wasser gereinigt und in einem Ofen bei 120°C getrocknet. Fasern, die durch die elektrolytische Oxidation oberflächenaktiviert worden sind, werden im Folgenden mit EO im Namenkürzel gekennzeichnet. Die darauffolgende Nummer gibt die

dazugehörige elektrische Stromdichte an. Die niedrigste Stromdichte wird mit 1 bezeichnet, die mittlere mit 2 und die höchste mit 3.

Nasschemische Aktivierung

Im Gegensatz zur elektrolytischen Oxidation konnte die nasschemische Aktivierung in saurem Milieu aufgrund der Säurebehandlung bei erhöhten Temperaturen nicht in einem kontinuierlichen Prozess mit Endlosfasern ausgeführt werden. Für die Oberflächenaktivierung wurden Bündel der Standard-HTA-Fasern in Salpetersäure mit einer Konzentration von 65 % getaucht. Das Säurebad wurde auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Die Behandlungsdauer betrug 180 min. Die so behandelten Carbonfasern werden mit HNO₃ im Namen abgekürzt. Neben den HTA-Fasern sind lediglich die Grafil-Fasern auf diese Weise behandelt worden. Bei diesen betrug die Behandlungsdauer 120 min. Sie werden in dieser Arbeit mit HNO_{3.2} im Namen gekennzeichnet.

Plasmaaktivierung

Die Plasmaaktivierung wurde als alternative Oxidationsvariante zur elektrolytischen Oxidation herangezogen. Für den direkten Vergleich der Auswirkungen wurden zwei Typen von Plasmaoberflächenfunktionalisierungen an den Standard-HTA-Fasern durchgeführt. Die Plasmaaktivierung fand in einem diskontinuierlichen Verfahren in einem Plasmaofen (Plasma Electronic Buck Technologien) statt. Es wurde ein O₂-Niederdruckplasma bei einem Prozessdruck von 80 Pa verwendet. Der Gasfluss betrug 160 sccm. Die Hochfrequenzleistung war auf 200 W eingestellt. Als Behandlungszeiten wurden 1 min und 5 min gewählt. Das entsprechende Namenskürzel für die Plasmaaktivierung ist PL1 für eine Minute Behandlungszeit bzw. PL5 für fünf Minuten Behandlungszeit.

Angestrebte Effekte der Oberflächenfunktionalisierung

Das Augenmerk der drei Verfahren zur Oberflächenaktivierung liegt primär auf der Erzeugung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen. An der Oberfläche von Carbonfasern handelt es sich dabei um Alkohol- bzw. Ethergruppen (C-OH bzw. C-OR), Carbonylgruppen (C=O) und Carboxyl- bzw. Estergruppen (COOH bzw. COOR) [84, 85]. Besonders interessant für die anschließende Beschichtung mit den verdünnten Phenolharzen und die Einbettung in die Phenolharzmatrix sind Alkohol- und

Carbonylgruppen. Diese können entsprechend den Reaktionsgleichungen für die Polykondensation von Phenolharzen mit dem Phenolring reagieren und chemisch anbinden (siehe Abbildung 2.5). Eine Alkoholgruppe kann auf diese Weise eine Etherbrücke zu einem Phenolring ausbilden. Eine freistehende Carbonylgruppe kann wie das Formaldehyd an das Phenol ankoppeln und letztendlich zwei Phenolringe binden [86, 87]. Die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Faseroberfläche und Schlichte bzw. Matrix wird zu einer Verbesserung der Faser-Matrix-Wechselwirkung im CFK-Grünkörper führen.

3.2.3 Beschlichtung

Wie unter Abschnitt 3.1.2 erwähnt wurden für das Projekt KeraFaM zwei verschiedene phenolbasierte Matrixprecursorensysteme ausgewählt. Damit die applizierte Schlichte chemisch maximal kompatibel mit den Matrixharzen ist, wurde als Schlichte eine verdünnte Lösung des Matrixprecursors verwendet. So soll eine bessere chemische Anbindung zwischen Faser und Matrix im Vergleich zur epoxidbasierten Schlichte der as received HTA-Fasern und den anderen kommerziellen Schlichten der Hochleistungsfasern erzielt werden. Für die Beschlichtung mit JK60 ist eine mit Aceton verdünnte Lösung von JK60 mit einem Massenanteil von 1% [35] und für die Beschlichtung mit MF43 ist eine mit Wasser verdünnte Lösung von MF43 mit einem Massenanteil von 1,5% verwendet worden. Der Aufbau zur kontinuierlichen Beschlichtung der Carbonendlosfasern ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Er besteht neben den Antriebsrollen aus dem Schlichtebad, einem Ofen zur Trocknung und einem Ofen zur Aushärtung. Die Faserrovings bewegen sich mit einer Geschwindigkeit von $6,5 \text{ m min}^{-1}$ über die Rollen und haben eine Verweilzeit von einer Sekunde im Schlichtebad. Der Trocknungs- und Aushärteschritt dauert jeweils 20s. Das Trocknen findet bei einer Temperatur von 60°C und das Aushärten bei einer erhöhten Temperatur von 170°C statt [35]. In dieser Arbeit sind die Faserproben nach der erneuten Beschlichtung mit den Kürzeln JK60 bzw. MF43 versehen. Wenn die Fasern neubeschlichtet wurden, wird allgemein für Komposite mit oberflächenmodifizierten Fasern das Kürzel SIZ (sized) verwendet. Das Schlichtematerial entspricht immer dem verwendeten Matrixharz für die Fertigung des CFKs, was eine genaue Spezifizierung des Polymerharzes für die Beschlichtung redundant macht.

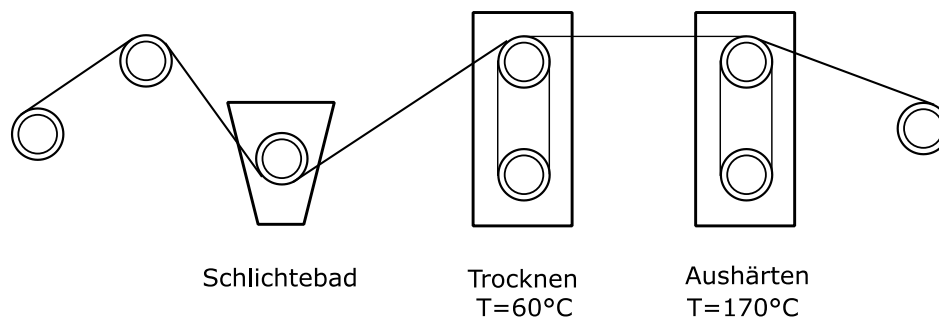


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der kontinuierlichen Beschichtung nach [35]

3.2.4 Probenübersicht der oberflächenmodifizierten Carbonfasern

In Tabelle 3.2 sind alle in dieser Arbeit aufgeführten und mittels Rasterkraftmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie auf ihre Oberflächeneigenschaften untersuchten Carbonfaserproben dargestellt.

Alle Faservariationen sind zudem im Rahmen des DFG-Projektes KeraFaM von den Partnern am DITF in Denkendorf mit einer Einzelfaserprüfmaschine (Favimat, Textechno) zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte der Fasern bei einer Temperatur von 20°C getestet worden. Pro Probentyp wurden 20 einzelne Filamente dem Roving entnommen und in Zugversuchen belastet [35]. Die Ergebnisse bestätigen, dass die verschiedenen Schritte der Oberflächenmodifikationen und die Verarbeitung der Carbonfasern keinen negativen Einfluss auf deren mechanische Eigenschaften haben.

Tabelle 3.2: Probenübersicht und Nomenklatur der untersuchten Carbonfasern

Probenbezeichnung	Letzte Oberflächenbehandlung
HTA	As received HTA-Faser mit kommerzieller Epoxidschlichte
HTA-DES	Thermische Entschlichtung unter Luft bei $T = 470\text{ °C}$
HTA-DES-EO1	Elektrolytische Oxidation in NH_4HCO_3 Lsg. mit $J = 1,3\text{ A m}^{-2}$
HTA-DES-EO2	Elektrolytische Oxidation in NH_4HCO_3 Lsg. mit $J = 4,4\text{ A m}^{-2}$
HTA-DES-EO3	Elektrolytische Oxidation in NH_4HCO_3 Lsg. mit $J = 7,4\text{ A m}^{-2}$
HTA-DES-HNO ₃	Nasschemische Aktivierung in verd. HNO_3 für 180 min bei 100 °C
HTA-DES-PL1	Plasmaaktivierung über O_2 -Niederdruckplasma für 1 min
HTA-DES-PL5	Plasmaaktivierung über O_2 -Niederdruckplasma für 5 min
HTA-DES-JK60	Beschlichtung mit 1 Gew% JK60-Aceton-Lösung
HTA-DES-EO1-JK60	Beschlichtung mit 1 Gew% JK60-Aceton-Lösung
HTA-DES-EO2-JK60	Beschlichtung mit 1 Gew% JK60-Aceton-Lösung
HTA-DES-EO3-JK60	Beschlichtung mit 1 Gew% JK60-Aceton-Lösung
HTA-DES-HNO ₃ -JK60	Beschlichtung mit 1 Gew% JK60-Aceton-Lösung
T1000	As received T1000-Faser mit kommerzieller Epoxidschlichte
T1000-DES	Thermische Entschlichtung unter Luft bei $T = 450\text{ °C}$
T1000-DES-EO1	Elektrolytische Oxidation in NH_4HCO_3 Lsg. mit $J = 1,3\text{ A m}^{-2}$
T1000-DES-EO2	Elektrolytische Oxidation in NH_4HCO_3 Lsg. mit $J = 4,4\text{ A m}^{-2}$
T1000-DES-EO3	Elektrolytische Oxidation in NH_4HCO_3 Lsg. mit $J = 7,4\text{ A m}^{-2}$
T1000-DES-HNO ₃	Nasschemische Aktivierung mit HNO_3 für 180 min bei 100 °C
T1000-DES-JK60	Beschlichtung mit 1 Gew% JK60-Aceton-Lösung
YS	As received YS-Faser mit kommerzieller Schlichte
YS-DES	Thermische Entschlichtung unter Luft bei $T = 470\text{ °C}$
Grafil	As received Grafil-Faser ohne Schlichte
Grafil-HNO ₃ .2	Nasschemische Aktivierung in verd. HNO_3 für 120 min bei 100 °C
Grafil-MF43	Beschlichtung mit 1,5 Gew% MF43-Wasser-Lösung

3.3 Kompositherstellung im Flüssigsilizierverfahren

Die Fertigung von C/C-SiC-Kompositproben im Flüssigsilizierverfahren untergliedert sich in drei Teilschritte.

Herstellung der CFK-Grünkörper

Die CFK-Vorproben werden in einem Nasswickelverfahren und einer anschließenden Aushärtung im Autoklaven hergestellt. Dazu werden die mit Matrixharz vorimprägnierten CF um einen quadratischen Wickelkern aus Stahl in Form einer quadratischen Platte gewickelt. Die Filamente können zueinander in 0° und 90° orientiert werden. Es lassen sich auf diese Weise unidirektional verstärkte Proben und Kreuzschichtverbunde realisieren. Bei den unidirektional verstärkten Proben laufen alle Fasern in dieselbe Richtung, während die Kreuzschichtverbunde mit einer abwechselnden Orientierung zwischen 0° - und 90° -Faserlagen gefertigt werden. Die Kreuzschichtverbunde bestehen aus zwölf einzeln gewickelten Lagen mit der symmetrischen Stapelfolge $(0^\circ/90^\circ)_3/(90^\circ/0^\circ)_3$. Für das Aushärten wurde der mit Harz imprägnierte Lagenaufbau mit Stahlplatten und Schraubzwingen in seiner Position fixiert. Mithilfe von Abstandshaltern können eine definierte Probendicke von 2mm und über die Fasermenge ein definierter Faservolumengehalt eingestellt werden. Abschließend wurden die Proben im Autoklaven bei einer Temperatur von 190°C und einem Druck von 1,5MPa für 90 Minuten einer thermischen Behandlung unterzogen, um das Harz vollständig auszuhärten [35]. An zwei Probenvarianten wurde eine zusätzliche thermische Nachbehandlung der CFK-Grünkörper durchgeführt. In einem sogenannten Temperprozess wurden die ausgehärteten CFK-Proben in einem Ofen unter Luftatmosphäre bei 240°C für vier Stunden ausgelagert.

Pyrolyse des carbonfaserverstärkten Verbundwerkstoffs

Die CFK-Vorkörper werden unter Stickstoffatmosphäre thermisch bei Temperaturen von bis zu 1650°C behandelt. Während der Pyrolyse sind die CFK-Probenplatten zwischen glatten Graphitplatten fixiert und mit einem konstanten Druck von 1kPa belastet, um möglichen Verzug der Proben durch thermische Spannungen zu verhindern [35]. Es entsteht ein C/C-Probenkörper mit einer charakteristischen Mikrorissstruktur.

Infiltration der C/C-Vorprobenkörper mit flüssigem Silizium

Im abschließenden Prozessschritt wird die poröse Carbonmatrix mit flüssigem Silizium infiltriert. Die Flüssigsilizierung wird unter Vakuum ($p \leq 2\text{ mbar}$) und bei Temperaturen von maximal 1650°C durchgeführt. Kapillarkräfte saugen das flüssige Si in die Mikrorissstruktur der C/C-Probe. Das Si reagiert mit der umgebenden Carbonmatrix

und teilweise den CF zu SiC. Der resultierende C/C-SiC-Werkstoff setzt sich aus Carbonfasern, die teilweise auch zu SiC konvertiert sein können, und der Matrix, die sich aus porösem Kohlenstoff, SiC und einem Restanteil von nicht reagiertem Silizium zusammen [35]. Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft eine REM-Aufnahme einer C/C-SiC-Werkstoffvariante bei 300-facher Vergrößerung. Im mittleren Bereich des Bildes befindet sich ein C/C-Bündel einer 0°-Lage mit Fasern, die senkrecht zur Bildebene orientiert sind. Im oberen und unteren Bildbereich sind 90°-Lagen zu sehen. In diesen Lagen verlaufen die Fasern horizontal. Die Carbonfasern und die Carbonmatrix sind in dunklem Grau dargestellt. Die im C/C vorherrschende Rissstruktur ist nun zum Großteil mit SiC, dem der helle Grauton zugeordnet ist, gefüllt. Vor allem die Wände der C/C-Blöcke sind zu SiC reagiert. Überschüssiges Si, das hauptsächlich breite Risse aufgefüllt hat, ist in Weiß dargestellt. Verbleibende nicht gefüllte Risse sind in schwarzer Farbe zu sehen (vergleiche Markierung). Ein solcher Riss ist in der Mitte des Bildes oben an der Grenze der beiden Lagen zu sehen. Zum Teil sind Fasern durch das Si angegriffen worden und zu SiC konvertiert. Das lässt sich vor allem in der rechten Hälfte des C/C-Bündels erkennen.

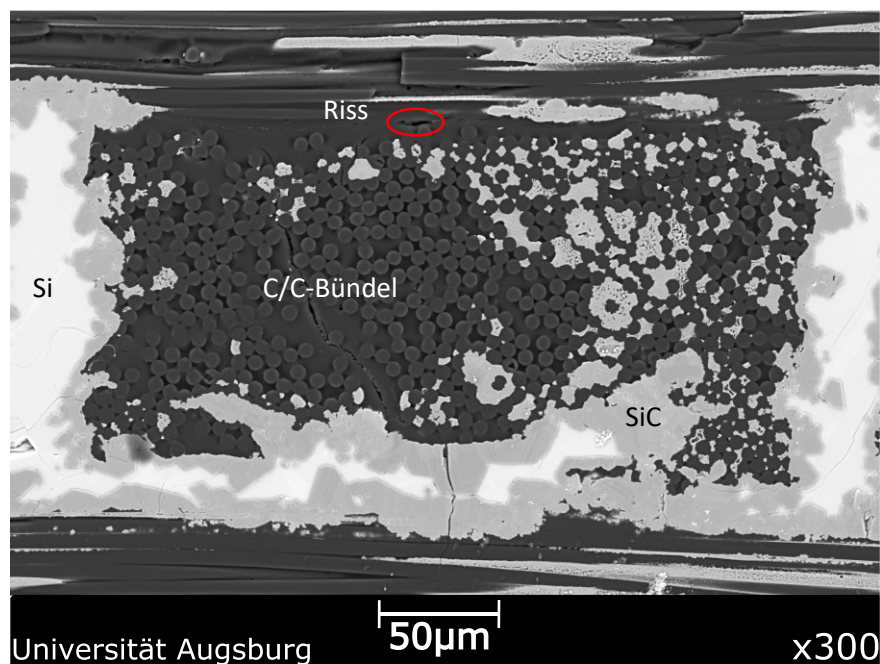


Abbildung 3.3: Exemplarische Darstellung eines C/C-SiC-Werkstoffes bestehend aus Carbonfasern und Carbonmatrix (dunkles Grau), SiC (helles Grau) und überschüssigem Si (Weiß)

4 Experimentelle Methoden

Ein Kernpunkt dieser Arbeit liegt in der detaillierten Analyse und Interpretation der Oberflächenmodifikationen der Carbonfasern. Dazu zählen die phänomenologische Charakterisierung der Faseroberflächentopographie und die Bestimmung der lokalen Rauheit der Faseroberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) und eine Analyse der Elementzusammensetzung und der Art und Ausprägung etwaiger funktioneller Gruppen an der Faseroberfläche über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Für eine Untersuchung der Mikrorissausbildung werden Mikroskopieaufnahmen von Querschliffen der CFK-Grünkörper und C/C-SiC-Proben mittels Digitalmikroskopie bzw. Rasterelektronenmikroskopie (REM) gemacht. Unterstützend werden die Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) und die thermogravimetrische Analyse (TGA) in Kombination mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) eingesetzt, um die Vorgänge während des Temperns der CFK-Proben besser zu verstehen.

4.1 Rasterkraftmikroskopie

Eine geeignete Methode, die Oberflächentopographie zu untersuchen und die Oberflächenrauheit zu bestimmen, ist die Rasterkraftmikroskopie. Das Messprinzip des Rasterkraftmikroskops geht auf Binnig, Quate und Gerber zurück, die die Technik eines Rastertunnelmikroskops erweiterten [88]. Sie vereinten die piezoelektrischen Wandler des Rastertunnelmikroskops zum Abscannen der Oberfläche mit der Funktionsweise mechanischer Profilometer, die mithilfe mechanischer Federn Kontaktkräfte detektieren können. Das so entstandene Rasterkraftmikroskop wurde optimiert, so dass es über die Bildgebung hinaus auch Höheninformationen unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Oberfläche quantitativ messen kann [89, 90]. Allgemein wird beim Messen mit dem AFM die attraktive Wechselwirkung zwischen der untersuchten Oberfläche und einer kleinen Spitze, die am Ende des sogenannten Cantilevers angebracht ist, ausgenutzt. Durch die auftretenden Kräfte beim Annähern der Spitze an die Probe wird die Spitze in Abhängigkeit des Abstandes zur Oberfläche angezogen und der Cantilever ausgelenkt. Attraktive Van der Waals Wechselwirkung tritt bei größeren Abständen zwischen Spitze und Oberfläche auf und ziehen die Spitze an. Pauli Kräfte stoßen bei geringem Abstand die Spitze von der Oberfläche ab.

Cantilever und Spitze rastern über die zu untersuchende Oberfläche. Die Veränderung der Auslenkung des Cantilevers in Abhängigkeit von der Position auf der Oberfläche kann detektiert und in ein Höhensignal übersetzt werden. Dieser Modus wird als Constant Height Mode bezeichnet.

Der Tapping Mode beschreibt ein Standardverfahren der Rasterkraftmikroskopie. Im Tapping Mode wird der Cantilever in Schwingung versetzt und in x- und y- Richtung über einen festgelegten Probenabschnitt gerastert. Dabei kommt die oszillierende Spitze bei jeder Schwingung in kurzen Kontakt mit der Probenoberfläche. Die Auslenkung des Cantilevers wird über die Lichtzeigermethode bestimmt. Dabei wird ein Laserstrahl von der Rückseite des Cantilevers in einen Photodetektor reflektiert. Je näher die Spitze der Oberfläche kommt, desto größer ist die Wechselwirkung. Durch die attraktive Kraft, die auf die Spitze wirkt, ändert sich die Amplitude des oszillierenden Cantilevers. Über eine Piezosteuerung wird die z-Position kontinuierlich nachgeregelt, um die Änderung der Amplitude auszugleichen. Der Cantilever hat somit einen konstanten Abstand zur Oberfläche unabhängig von der Position in x- und y-Richtung. Die Höheninformation ergibt sich aus der Positionsregelung des Cantilevers und kann über eine Farbskala in Echtzeit dargestellt werden. Zudem kann im Tapping Mode das Phasenbild detektiert werden. Durch den kurzen Kontakt der Spitze mit der Probe wird Energie des oszillierenden Systems in die Probenoberfläche dissipiert. Dies führt zu einer Phasenverschiebung. Die Phasenverschiebung kann in quantitative Höheninformationen übersetzt werden und liefert das Phasenbild. Die Oberfläche kann mit einer Auflösung im Subnanometerbereich in z-Richtung abgebildet werden. Die Auflösung in x- und y-Richtung liegt je nach verwendeter Spitze im Nanometerbereich. Ein Vorteil der Rasterkraftmikroskopie im Vergleich zu anderen bildgebenden Analysemethoden mit mindestens vergleichbarer lateraler Auflösung ist der geringe Präparationsaufwand und dass sich jedes beliebige Probenmaterial mit genügend glatter Oberfläche unabhängig davon, ob es elektrisch leitend ist, testen lässt. Zudem werden quantitative Höheninformationen gewonnen.

4.1.1 Setup des Rasterkraftmikroskops und Messparameter

Die Messung der Oberflächentopographie der Carbonfasern wurde mit einem Rasterkraftmikroskop (Dimension ICON, Bruker) mit Standardspitzen (TESPA-V2, Bruker) mit einem Spitzenradius von 8 nm durchgeführt. Da CF für gewöhnlich regelmäßige Oberflächenstrukturen parallel zur Faserachse, sogenannte Fibrillen, aufweisen, wurde die Scanrichtung senkrecht zur Faserachse orientiert, um diese

Strukturen besser auflösen zu können. Der Standard Tapping Mode wurde verwendet. Die Scangröße der Aufnahmen betrug $5\mu\text{m}$ auf $5\mu\text{m}$. Pro Bild wurden 512 einzelne Scanlines mit jeweils 512 Messpunkten bei einer Aufnahmezeit von 0,5 Hz gemacht. Für jeden Probenotyp wurden drei verschiedene Einzelfilamente an jeweils drei verschiedenen Stellen gemessen. Damit ergibt sich eine Statistik von neun unterschiedlichen Aufnahmen pro untersuchtem Fasertyp. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät und Messprogramm wird im Tapping Mode das Höhen- und das Phasenbild mit dem AFM simultan aufgenommen.

4.1.2 Auswertung der Höheninformation

Die Betrachtung der Höhenbilder liefert qualitative Informationen über die Oberflächentopographie. Strukturen in der Größenordnung von Nanometern und größer können erkannt werden. Die Information über die Höhe wird über eine Farbskala dargestellt. Angefangen bei Weiß und helleren Farbtönen, die für Erhebungen in der Aufnahme stehen, endet die Skala bei dunklen Brauntönen und schwarz, welche die niedrigsten Punkte auf der Faseroberfläche repräsentieren. Für eine weitreichendere Analyse wird die Oberflächenrauheit berechnet und ausgewertet. Dafür werden die Höhendaten der Messungen durch einen lokalen Fit nach der Methode von Jäger et al. angepasst [91, 92]. Es wird ein symmetrischer least square Fit in Kombination mit einem Whittaker smoother angewendet [93]. Mit diesem tunable Fit können Strukturen oberhalb einer einstellbaren Skala abgezogen werden. Auf diese Weise kann der Höhenunterschied, der sich aus der Krümmung der Fasermantelfläche ergibt, bereinigt werden. Die Untergrundkorrektur wird für jede Scanline einzeln durchgeführt. Damit können die verbleibenden, detektierten Höhenunterschiede der Oberflächenstrukturen der Faseroberfläche absolut miteinander verglichen werden. Die Auswertung trägt der zufälligen und unregelmäßigen Anordnung der Strukturen Rechnung, indem die Rauheit den Untergrund lokal mit wenigen Datenpunkten berechnet. Mithilfe des tunable Fits können die Werte der Oberflächenrauheit in eine Mikrorauheit und Nanorauheit unterschieden werden [91]. In dieser Arbeit werden die AFM-Messungen herangezogen, um die Höhenbilder qualitativ zu beschreiben und die Rauheitswerte quantitativ zu bestimmen.

4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mittels der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Oberflächenfunktionalisierung können an der Oberfläche der Carbonfaser funktionelle Gruppen erzeugt werden. Diese sind für das physikalische und chemische Bindungsvermögen der Carbonfaser an die Schlichte bzw. das Matrixpolymer verantwortlich. Eine geeignete Methode zur Charakterisierung der chemischen Oberflächenstruktur der entschlichteten, funktionalisierten und beschlichteten Carbonfasern ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

Diese Untersuchungsmethode gibt Aufschluss über den Anteil chemischer Elemente an der Oberfläche. Durch eine detaillierte Analyse der Struktur der XPS-Peaks können des Weiteren Informationen über die an der Oberfläche der Carbonfasern gebundenen, funktionellen Gruppen gewonnen werden. Der Vorteil der Messmethode XPS ist die geringe Informationstiefe von maximal 3 nm [94]. Dadurch werden lediglich Signale der äußersten Atomlagen der CF detektiert. Damit ist die Analyse der Faseroberfläche durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie ideal geeignet für die Untersuchung der Unterschiede in der chemischen Struktur der Carbonfaseroberflächen bedingt durch das Entschlichten, die unterschiedlichen Funktionalisierungen und das erneute Beschichten.

4.2.1 Messmethodik der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Das Messprinzip der Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt [95–97]. Die Photonen eines fokussierten, monochromatischen Röntgenstrahls treffen auf das zu untersuchende Material und lösen dort Photoelektronen aus den Orbitalen. Die gelösten Photoelektronen durchlaufen einen Halbkugelanalysator, werden mithilfe von Channeltrons detektiert und die kinetische Energie der Elektronen bestimmt. Aus der kinetischen Energie der Röntgenquelle $h\nu$, der Austrittsarbeit der Probe Φ_{Probe} und der kinetischen Energie der Photoelektronen E'_{Kin} kann auf die Bindungsenergie des Elektrons $E_{Bindung}$ rückgeschlossen werden.

$$E'_{Kin} = h\nu - \Phi_{Probe} - E_{Bindung} \quad (1)$$

In der Praxis wird jedoch nicht die Austrittsarbeit der Probe bestimmt, um die Bindungsenergie des Elektrons $E_{Bindung}$ zu berechnen. Während der Messung sind Probe und Spektrometer geerdet. Das führt zu einer Angleichung der Fermi-niveaus, woraus sich folgende Beziehung ergibt:

$$E'_{Kin} + \Phi_{Probe} = E_{Kin} + \Phi_{Spektrometer} \quad (2)$$

Wird diese Gleichung nach E'_{Kin} aufgelöst und in Gleichung (1) eingesetzt, lässt sich die Austrittsarbeit der Probe durch die Austrittsarbeit des Spektrometers ersetzen.

$$\begin{aligned} E_{Kin} + \Phi_{Spektrometer} - \Phi_{Probe} &= h\nu - \Phi_{Probe} - E_{Bindung} \\ E_{Kin} &= h\nu - \Phi_{Spektrometer} - E_{Bindung} \end{aligned} \quad (3)$$

Häufig wird die detektierte kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen direkt in die Bindungsenergie umgerechnet. Dafür muss die Austrittsarbeit des Spektrometers bestimmt werden. Das wird mithilfe einer Referenzprobe, deren Bindungsenergie bekannt ist, gemacht. Hierfür wurde eine Messung an einer Silberprobe durchgeführt und das Gerät kalibriert. In einem XPS-Spektrum wird die Anzahl der detektierten Elektronen mit einer bestimmten Bindungsenergie (bzw. einer bestimmten kinetischen Energie) über der Bindungsenergie (kinetischen Energie) aufgetragen. Im Spektrum entstehen an den Bindungsenergien der Orbitale (1s, 2s, 2p usw.) der untersuchten Elemente signifikante Peaks. Die Bindungsenergien der Peaks sind diskret und eindeutig den Orbitalen der gelösten Elektronen des entsprechenden Elements, beispielsweise Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, zuordenbar. Ein typisches XPS-Spektrum einer Carbonfaser ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Messung wurde an einer as received T1000-Faser, die mit einer Schlichte ausgestattet ist, durchgeführt. Dabei ist die Intensität des Signals in counts per second (cps) über der Bindungsenergie aufgetragen. In blauer Farbe sind die markanten 1s-Peaks von C bei ca. 284eV, von N bei ca. 400eV und von O bei ca. 533eV hervorgehoben [46, 74, 84, 85, 98]. Auf der Oberfläche einer kommerziell erhältlichen, beschichteten CF lassen sich typischerweise diese drei Elemente, gelegentlich auch nur C und O, detektieren. Abhängig von der verwendeten Schlichte und der Sauberkeit der Produktion können auch Spuren anderer Elemente wie Silizium oder Natrium gemessen werden. Der Untergrund des XPS-Spektrums wird durch inelastische Streuprozesse der Photoelektronen im Festkörper erzeugt [99]. In roter Farbe sind weitere charakteristische Merkmale im Übersichtsspektrum einer Carbonfaser hervorgehoben. Der 4f-Peak des Goldes bei ca. 84eV ist dem Umstand geschuldet, dass das Probenmaterial in einer Probenhalterung mit Goldblende präpariert wird und mithilfe dieser im XPS-Gerät fixiert wird. Der Peak entsteht durch die Detektion von Photoelektronen der goldbedampften Blende. Die beiden markanten Kanten im Spektrum bei höheren

Bindungsenergien entsprechen den sogenannten Auger-Kanten von C (KLL) und O (KLL), auf die in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird.

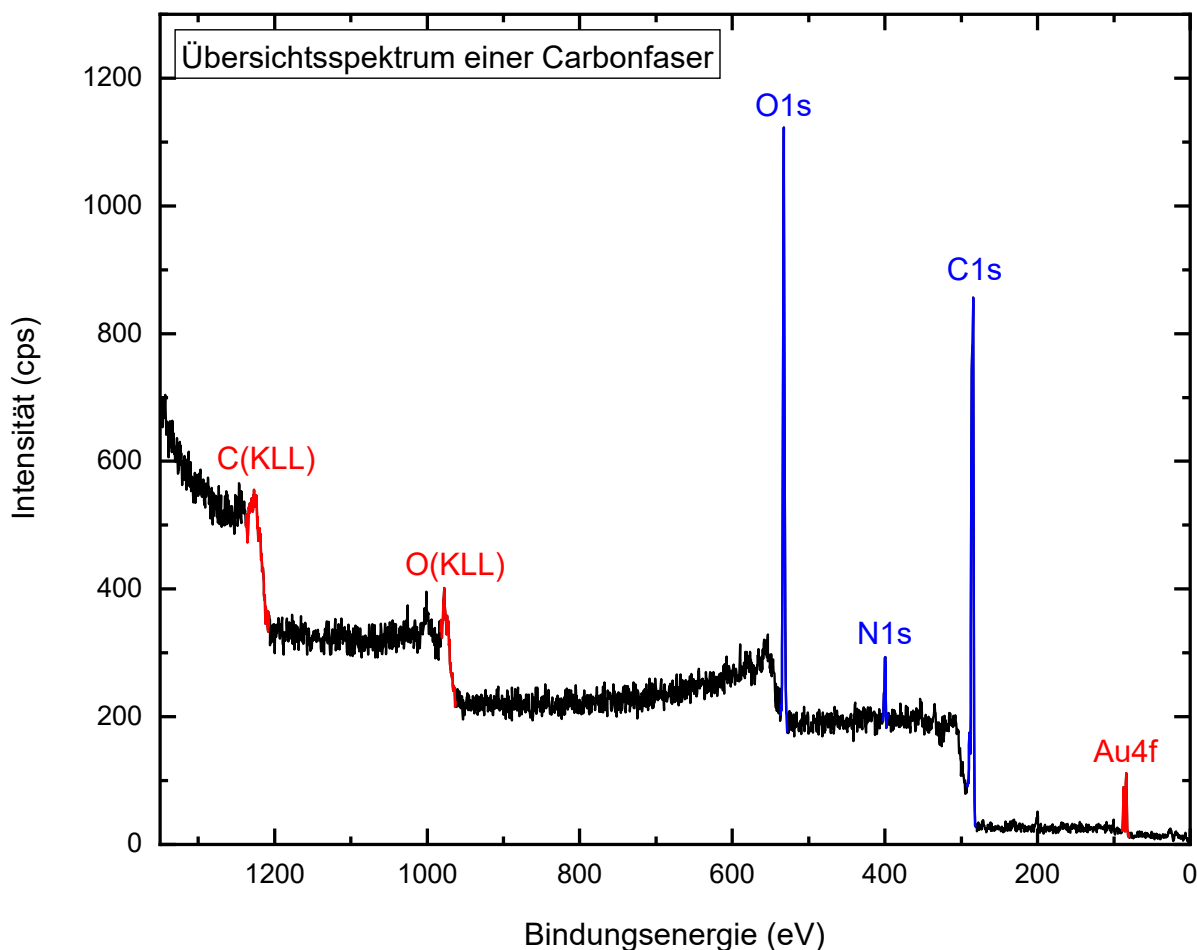


Abbildung 4.1: Repräsentatives Spektrum der kommerziellen, beschichteten Carbonfaser T1000

Für die Präparation werden die Carbonfaserrovings in kurze Stücke von ca 1 cm Länge geschnitten und unter einer Goldblende mit rundem Loch auf der Probenhalterung fixiert. Es finden bis zu drei unterschiedliche Proben typen pro Probenhalter Platz. Die Probenhalterung kann in einer Vorkammer des Röntgenphotoelektronenspektrometers eingebaut werden und nach Abpumpen der Luft in das Vakuum der Röntgenkammer eingeschleust werden. Neben dem Übersichtsspektrum werden jeweils detaillierte Einzelspektren in den Bereichen des C1s-Kohlenstoffpeaks, des O1s-Sauerstoffpeaks und des N1s-Stickstoffpeaks für eine ausführlichere Analyse der Peakform aufgenommen. Es werden pro untersuchter Fasermodifikation jeweils zwei Messungen an individuell präpariertem Probenmaterial durchgeführt und ausgewertet.

4.2.2 Aufnahme und Auswertung der Röntgenphotoelektronenspektren

In dieser Arbeit wird für die XPS-Messungen eine monochromatische Röntgenquelle (XM 1000, Scienta Omicron) verwendet. Diese liefert Aluminium K_{α} -Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV. Eine monochromatische Röntgenquelle reduziert den Untergrund und schmälert die Linienbreite der Peaks. Das ermöglicht genauere Messungen [99]. Eine Aufladung der Probe führt zu einer Verschiebung der Peaks zu höheren Bindungsenergien. Die Elektronen können über einen elektrischen Kontakt der elektrisch leitenden Carbonfasern mit dem Spektrometer über die mit Gold bedampfte Blende abfließen [99]. Der Halbkugelanalysator mit den Elektronendetektoren, sogenannten Channeltrons, (EA125, Scienta Omicron) wird im CAE-Modus verwendet. Für die Übersichtsspektren wird eine Passenergie von 100 eV eingestellt. Das führt zu höheren Intensitäten aber auch zu einer geringeren Energieauflösung. Für die detaillierten Messungen der Peaks wird deshalb eine geringere Passenergie von 20 eV verwendet, um eine höhere Energieauflösung zu erzielen [99, 100].

Die Auswertung der chemischen Elementzusammensetzung an der Faseroberfläche erfolgt mithilfe der Software CasaXPS (Casa Software Ltd.). Der Untergrund der XPS-Messung wird nach Shirley korrigiert und eine Standard-Peakflächen Analyse wird durchgeführt [101, 102]. Dies beinhaltet die Gewichtung der Peakflächen unterschiedlicher Elemente nach deren Relative Sensitivity Factors (RSF). Auf diese Weise lassen sich die prozentualen Anteile der auf der Faseroberfläche vorhandenen Elemente berechnen [100]. Der Au-Peak, der wegen der Goldblende detektiert wird, wird bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die belastbare Genauigkeit der Messung und Auswertung entspricht ungefähr einem at%. Der Mittelwert der beiden aufgenommenen Messungen pro Probenotyp wird für eine größere Genauigkeit der Ergebnisse berechnet.

Die Elementzusammensetzung ist nicht die einzige Information, die aus einer XPS-Messung gewonnen werden kann. Ein Phänomen, das die Form der detektierten XPS-Signale beeinflusst, ist die chemische Verschiebung (Chemical Shift, CS). Die chemische Umgebung des betrachteten Elements beeinflusst die Bindungsenergie der Elektronen [94, 103, 104]. Entscheidend dabei ist der Unterschied der Elektronegativität der umgebenden Elemente. Elektronegativität gibt die Tendenz eines Elements an, Bindungselektronen zu sich zu ziehen. Der Referenzpunkt ist die Bindungsenergie der Elektronen, wenn das untersuchte Element nur kovalent an die gleiche Sorte gebunden ist und somit die Elektronegativität gleich ist. Im Falle der Carbonfaser handelt es sich hierbei um die aromatischen Ringverbindungen der einzelnen Graphenschichten des Kohlenstoffs (C-C_{aromatisch}). Der C1s-Bindungsenergiepeak für reinen Kohlenstoff liegt bei

284,2 eV. Hat ein randständiges C-Atom andere Bindungspartner wie O und N, so verschiebt sich die Bindungsenergie leicht. O und N sind beide elektronegativer als C. Deshalb werden die Bindungselektronen zwischen C und O bzw. C und N vom C-Atom weggezogen. Die verbleibenden Rumpfelektronen des C erfahren eine formal stärkere Anziehung des positiven Kerns. Damit verschiebt sich die Bindungsenergie zu höheren Energien. Je mehr elektronegativer Elemente an das C-Atom gebunden sind, desto größer wird die chemische Verschiebung. Für alle in dieser Arbeit behandelten Probenotypen reicht es aus, sich auf die chemische Verschiebung, die durch sauerstoffhaltige Gruppen hervorgerufen wird, zu fokussieren. Das liegt daran, dass entweder kein N detektiert worden ist oder nur in vergleichbar marginalen Mengen, die keinen Einfluss auf den CS nehmen. Anhand der Form des Detailspektrums des C1s-Peaks kann auf die vorhandenen funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche geschlossen werden. Das C1s-Spektrum wird mithilfe von Pseudo-Voigt-Profilen angepasst und so die prozentualen Anteile der existierenden Bindungen bestimmt [46, 74]. Abbildung 4.2 zeigt eine Detailaufnahme des C1s-Peaks der Probe HTA-DES-EO2-JK60, in der alle relevanten Bindungen zu sehen sind. In schwarzer Farbe ist das aufgenommene XPS-Signal und in roter Farbe die Fitkurve gezeigt. Die Fläche unter der Fitkurve repräsentiert die Summe der Flächen der einzelnen Bindungstypen. Diese sind in den Farben Grau (C-C_{aromatisch}), Grün (C-C_{aliphatisch}), Blau (C-OH/C-OR), Oliv (C=O), Magenta (COOH/COOR) und Cyan (π - π^* Übergang) dargestellt. Das Verhältnis dieser angefiteten Pseudo-Voigt-Flächen zur Fläche des Gesamtfits gibt den prozentualen Anteil der an der Oberfläche der CF vorhandenen Bindungsarten wieder. C-C_{aromatisch} und C-C_{aliphatisch} können als Bindungen des Kohlenstoffs untereinander zusammengefasst werden. Sie bilden den größten prozentualen Anteil der detektierten Bindungstypen. Die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sind die für die Signalinterpretation interessanten Gruppen. Sie geben Auskunft über die Funktionalisierung der Carbonfaseroberfläche. Zu diesen zählen Alkohol- und Ethergruppen, Carbonylgruppen und Carboxyl- und Estergruppen. Die Kohlenstoffatome, an die Alkohol- und Ethergruppen bzw. Carboxyl- und Estergruppen gebunden sind, entsprechen der gleichen Oxidationsstufe und können anhand der chemischen Verschiebung nicht unterschieden werden. Allgemein gilt, dass je mehr Sauerstoff an das C-Atom gebunden ist, desto größer ist der resultierende CS. Wie für ein Phenolharz zu erwarten ist, ist der C-OH-/ C-OR-Peak am meisten ausgeprägt. Das liegt an den Etherbrücken und den vorhandenen Methylolgruppen, die während der Aushärtung des Harzes entstehen. Der Peak mit der höchsten Bindungsenergie kann den sogenannten Satellitenprozessen oder Shake-ups zugeordnet werden. Das sind

Multielektronenprozesse, bei denen Elektronen durch Relaxationsprozesse anderer Elektronen leicht über das Fermi-niveau angeregt werden. Dies führt zu einer Erhöhung der Bindungsenergie des Photoelektrons und wird im Shake-up-Peak detektiert. In aromatischen Kohlenstoffverbindungen wird der Shake-up durch einen π - π^* Übergang verursacht. Für die Auswertung der XPS-Messungen hat der Shake-up-Peak keine Bedeutung, weshalb auf diesen Flächenanteil in der weiteren Arbeit nicht weiter eingegangen wird.

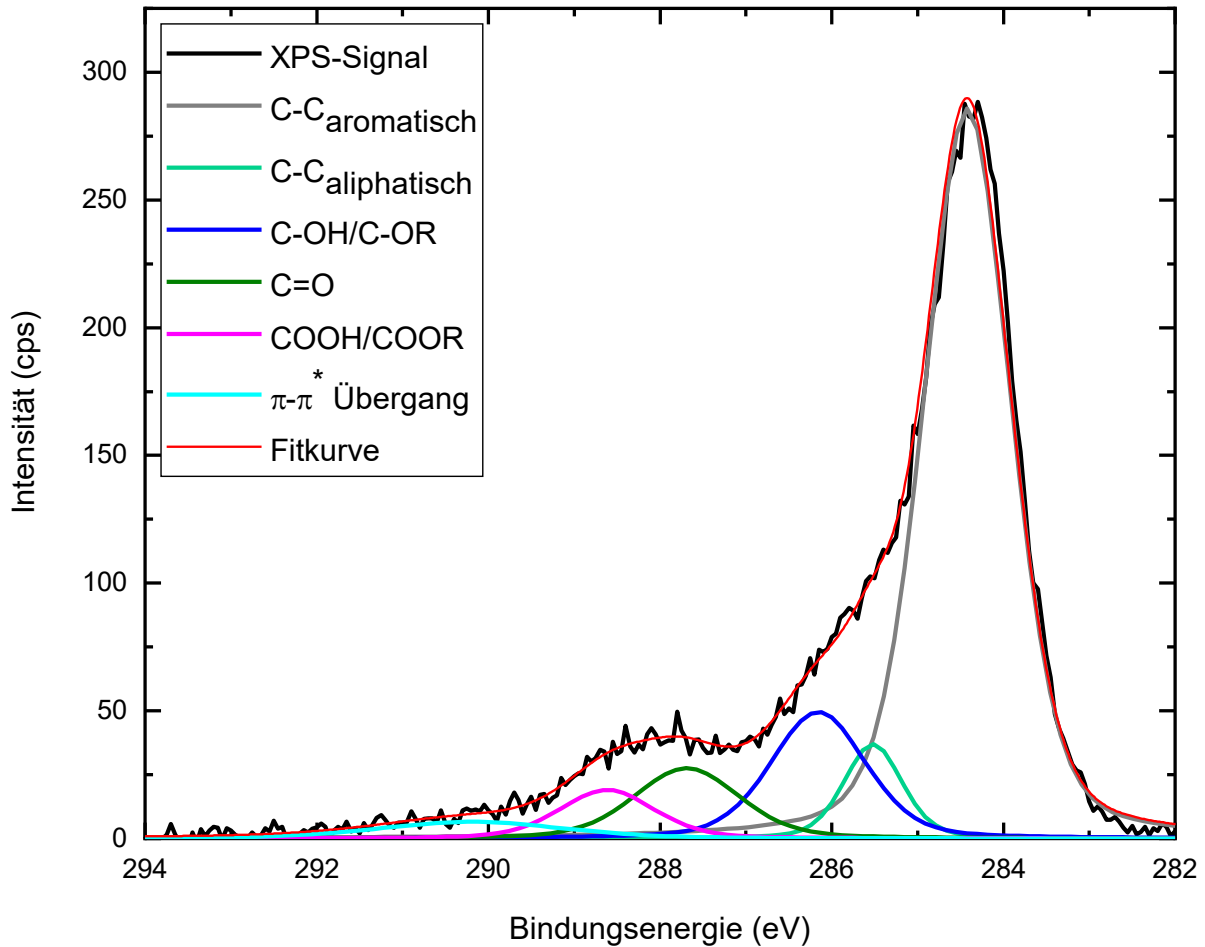


Abbildung 4.2: Beispielhafte Darstellung des C1s-Signals und des zugehörigen Fits mithilfe von Pseudo-Voigt-Profilen zur Bestimmung des Anteils der sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen des Fasertyps HTA-DES-EO2-JK60

4.3 Mikroskopische Untersuchungen

Eine separate Querschliffspräparation der CFK-Grünkörper für die Lichtbildmikroskopie wird nicht benötigt, da der Präparationsprozess für die Durchführung von Einzelfaser-Push-out-Tests alle Anforderungen erfüllt. Dieser Präparationsprozess ist in Kapitel 5.2

dargestellt. Die Mikroskopieaufnahmen an den CFK-Grünkörpern werden mit einem Digitalmikroskop (VHX-600, Keyence Corp.) aufgenommen.

Für die Querschliffspräparation zur Untersuchung der ausgebildeten Struktur des C/C-SiC im Rasterelektronenmikroskop wurden die C/C-SiC-Probenvarianten mit Hochleistungsfasern in einem Harz (Epoxy Resin, Struers) eingebettet. Die zu betrachtende Probenquerschnittsfläche wurde in einem mehrstufigen Schleif- und Polierprozess mit verschiedenen Abrasionsmedien von einer Schleif- und Poliermaschine (Tegramin-25, Struers) bis zum Erreichen einer hohen Oberflächengüte präpariert.

Zur Aufnahme der Schlibfbilder aller C/C-SiC-Proben wurde das Rasterelektronenmikroskop (Merlin Gemini2, Zeiss) bei einem Arbeitsabstand von 8,5 mm, einer Spannung von 15 kV und einem Probenstrom von 1 nA betrieben. Der NTS BSD-Detektor wurde verwendet. Er liefert den besten Kontrast der untersuchten Elemente und Verbindungen.

4.4 Thermoanalytische Verfahren

Für die gezielte Untersuchung der Vorgänge während des Temperns der CF-Probenvariante HTA/JK60 wurden die thermogravimetrische Analyse und die dynamische Differenzkalorimetrie verwendet. Innerhalb beider Messmethoden wurden die Temperaturprofile der Messprogramme so nah wie möglich an die thermische Auslagerung der ausgehärteten CFK-Proben für vier Stunden bei 240 °C angelehnt. Für beide Messmethoden werden Stücke der Probe HTA/JK60 mit Abmessungen von ca. 3 mm auf 3 mm auf 1 mm vorbereitet. Diese Probenstücke werden für die Messungen in kleinen Tiegeln aus Aluminium platziert. Die Masse der Probenstücke und der Tiegel werden vor den entsprechenden Messungen bestimmt. Die thermoanalytischen Verfahren zielen darauf ab zu klären, ob das Matrixpolymer zu degradieren beginnt, ob Reaktionen oder Phasenübergänge im Harz stattfinden und welche Gase unter Umständen frei werden. Die Interpretation aller Ergebnisse soll wichtige Erkenntnisse über die Vorgänge während des Tempervorgangs liefern.

Thermogravimetrische Analyse

Für die thermogravimetrische Analyse wurde eine simultane thermische Analyse-Apparatur (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch) verwendet. Das Gerät misst die Massenreduktion einer eingewogenen Probenmasse in Abhängigkeit der Temperatur. Damit

kann eine Degradation des Matrixpolymers überprüft werden. Das Prüfprogramm wurde so gewählt, dass die Temperatur mit einer Rate von 5 Kmin^{-1} auf 240 °C erhöht wird. Im Anschluss wurde die Temperatur für sechs Stunden bei 240 °C gehalten. Das bildet den Temperprozess ab und hält die Temperatur darüber hinaus zusätzlich um zwei Stunden, um etwaige Langzeiteffekte zu detektieren. In einem zweiten Messprogramm wurde mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} auf 325 °C hochgeheizt, um zu überprüfen, ob sich bis zu diesen Temperaturen eine Massenreduktion und eine damit einhergehende Degradation der Polymermatrix feststellen lässt. Diese Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt, um die Vorgänge im Polymer identifizieren zu können. Da unter Luftatmosphäre getempert wird, wurde eine letzte Messung mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} und der Maximaltemperatur von 325 °C unter Luftatmosphäre durchgeführt. Damit kann auf den Einfluss von Sauerstoff in der Atmosphäre auf das Tempern geschlossen werden. Zudem wurde bei dieser Messung Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie eingesetzt, um flüchtige Gase, die bei den Temperaturen entstehen können, zu identifizieren.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie wird überprüft, ob endotherme oder exotherme Vorgänge in der Probe wie chemische Reaktionen oder Phasenübergänge zu detektieren. Das Prüfprogramm des dynamischen Differenzkalorimeters (DSC 214 Polyma, Netzsch) wurde so festgelegt, dass die CFK-Proben mit einer Heizrate von 5 Kmin^{-1} bis zu 325 °C aufgeheizt werden, da sich isotherme Prüfprogramme schlecht in DSC-Messungen realisieren lassen. Danach wird die Probe bis zu Raumtemperatur abgekühlt und ein zweiter Heizvorgang mit derselben Heizrate und maximalen Temperatur schließt sich an. Dieses Vorgehen überprüft, ob etwaige Reaktionen abgeschlossen sind oder etwaige Phasenübergänge wiederkehrend sind. Eine zweite Messung mit dem Unterschied, dass die Heizrate auf 10 Kmin^{-1} erhöht wurde, wurde durchgeführt, um die Ergebnisse der ersten Messung zu bestätigen und den etwaigen Einfluss der Heizrate zu überprüfen. Beide Messungen werden unter Schutzgas durchgeführt. So können alle detektierten Vorgänge dem Matrixharz zugeordnet werden. In einer dritten Messung wird die CFK-Probe mit einer Heizrate von 10 Kmin^{-1} bis zu 325 °C unter Luftatmosphäre aufgeheizt, um den Einfluss des Sauerstoffs auf das Tempern bestimmen zu können.

5 Charakterisierung der Faser-Matrix-Anbindung mittels des Einzelfaser-Push-out-Experiments

Für ein gezieltes Design der Faser-Matrix-Anbindung in Abhängigkeit des Anforderungsprofils, der eingesetzten Fasern und Matrixmaterialien und für eine Optimierung des Faserverbundwerkstoffs ist eine Methode zur genauen Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften des Komposits essentiell. Die Charakterisierung der Faser-Matrix-Anbindung gibt Aufschluss über die gegenseitige Wechselwirkung zwischen der Oberflächenfunktionalisierung und Beschichtung der Faser und den funktionellen Gruppen des Matrixpolymers. Die Wechselwirkung beinhaltet mechanisches Verzahnen, physikalische Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol-Wechselwirkung und chemische Bindungen zwischen der Faser, der Schlichte und der Matrix. Bisher werden dafür meist makromechanische Untersuchungsmethoden herangezogen, die ihre Vorteile in einem vergleichbar geringen Zeitaufwand bei der Probenpräparation und Durchführung der Prüfungen haben und Informationen über einen großen Probenbereich liefern. Jedoch werden makromechanische Prüfmethoden von der Porosität, dem Faservolumengehalt und dem Lagenaufbau der Komposite beeinflusst. Das führt im Allgemeinen zur Überlagerung von diversen Versagensmechanismen und macht eine direkte Charakterisierung der reinen Faser-Matrix-Anbindung unmöglich. Für eine gezielte Evaluierung der Faser-Matrix-Wechselwirkung werden deshalb mikromechanische Testmethoden wie der Einzelfaser-Pull-out-Test, der Mikrobond-Test, der Einzelfaser-Fragmentierungstest und der Einzelfaser-Push-in- bzw. Einzelfaser-Push-out-Test herangezogen [53, 54, 105–110].

Der Einzelfaser-Push-out-Test bietet die Möglichkeit, eine einzelne Faser individuell zu belasten und die Anbindung dieser Faser zur umgebenden Matrix in mikromechanischer Größenordnung zu untersuchen. Ein großer Vorteil des Einzelfaser-Push-out-Tests gegenüber anderen mikromechanischen Untersuchungsmethoden ist, dass er an realen Faserverbundwerkstoffen durchgeführt werden kann und keine Modellkomposite benötigt werden, wie für den Einzelfaser-Pull-out-Test [105, 106], den Mikrobond-Test [109] und den Einzelfaser-Fragmentierungstest [110]. Der Vorschlag für die Evaluierung der Grenzflächeneigenschaften mittels einer Indentierungsmethode, die eine Druckbelastung auf die Querschnittsfläche einer Faser ausübt und in einer nahezu reinen Scherbelastung der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix resultiert, geht auf Mandel et al. [111] zurück. Ausgehend davon hat sich der Einzelfaser-Push-out-Test und ein energiebasierter Auswertungsansatz für CMC-Werkstoffe etabliert [53, 107, 112–118]. Die Vorgehensweise

und Methodik zur Auswertung der Einzelfaser Push-out-Experimente auf Basis des energiebasierten Auswertungsansatzes wurde auf CFK-Werkstoffe angepasst und übertragen [54, 119–122].

Somit stellt sich der Einzelfaser-Push-out-Test als eine geeignete mikromechanische Untersuchungsmethode für die ausführliche Evaluierung der Faser-Matrix-Anbindung und der Grenzflächeneigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Proben dar. Die Methodik der Probenpräparation, die Prüfung und die Charakterisierung der Proben werden im Folgenden ausführlich behandelt.

5.1 Methodik des Einzelfaser-Push-out-Experiments

Die Vorgehensweise des Einzelfaser-Push-out-Tests sieht vor, eine einzelne Faser in axialer Richtung mittels eines steifen, konischen Nanoindenters mit zunehmender Druckbelastung aus der umgebenden Matrix auszuschieben (siehe Abbildung 5.1). Wird die Faser nur eingedrückt und nicht in ihrer ganzen Länge von der Matrix getrennt, so wird von einem Push-in-Experiment gesprochen. Die verwendeten Nanoindenter haben je nach Durchmesser der untersuchten Fasern einen Spitzendurchmesser von 4,0 - 5,5 μm .

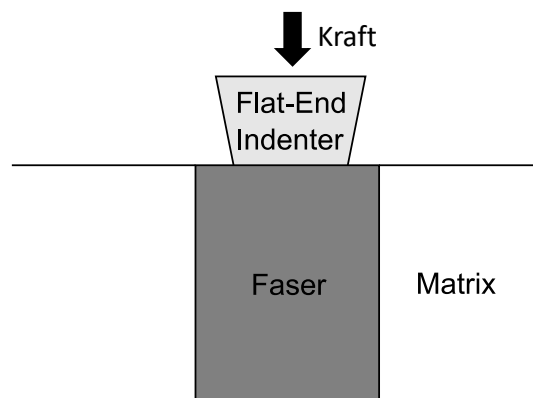


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Einzelfaser-Push-out-Experiments

Zur Durchführung des Einzelfaser-Push-out-Experiments an CFK-Werkstoffen werden Proben mit einer Dicke im Bereich von ca. 20 μm bis 60 μm benötigt. Die Ober- und Unterseite der Probe müssen so beschaffen sein, dass sie planparallel zueinander sind und eine hohe Oberflächengüte aufweisen. Entscheidend ist auch ein geringer Höhenversatz zwischen den Fasern und der umgebenden Matrix nach der Oberflächenpräparation. Mithilfe einer dünnen Quarzwachsschicht wird ein gedünntes Probenplättchen auf einen Glasträger über einer Kerbe, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, aufgeklebt. Die Kerbe im

Glassubstrat sorgt dafür, dass die Fasern am unteren Ende frei und ohne zusätzlichen Widerstand des Glasträgers oder des Wachses herausgeschoben werden können. Die Fasern der Probe sind so ausgerichtet, dass sie senkrecht zur Probenoberfläche orientiert sind.

Ob ein Einzelfaser-Push-out-Test durchführbar ist, hängt von der Stärke der Anbindung zwischen Faser und Matrix und damit letztendlich von der Dicke der Probe ab. Ist die Probe vergleichsweise dick, so ist die Faser-Matrix-Grenzfläche aufgrund der längeren Faser größer. Dieser Umstand führt dazu, dass mehr Energie aufgewandt werden muss, um die Anbindung vollständig zu überwinden. Ab einer bestimmten Probendicke ist die Energie, die nötig ist, um die Faser unter der Druckbelastung zu beschädigen, geringer als die Energie, die aufgewendet werden muss, um die Faser von der Matrix zu lösen und die Grenzflächenwechselwirkung zu überwinden. Die Fasern versagen in diesem Fall vor der Anbindung zwischen Faser und Matrix. Durch die Präparation geeignet dünner Probenplättchen wird dem Versagen der Fasern vorgebeugt und der Push-out der belasteten Fasern ermöglicht.

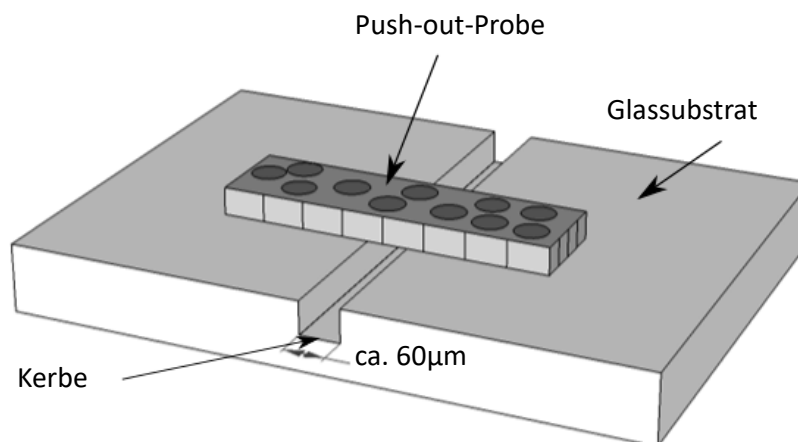


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung einer planparallel präparierten Push-out-Probe nach der Fixierung mit Quarzwachs auf einem eingekerbten Glassubstrat nach [116]

Schematische Beschreibung des Einzelfaser-Push-out-Experiments

Bei einer Probe mit Polymermatrix lässt sich der Verlauf des Push-out-Experiments, wie in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt, beschreiben. Der vergleichsweise steife Nanoindenter setzt auf der Faseroberfläche auf (Abbildung 5.3 a). Er übt eine kontinuierlich größer werdende Druckbelastung in axialer Richtung auf die Faser aus. Die Belastung ruft bei kleinen Kräften zunächst eine elastische Verformung von Faser und umgebender Matrix und gegebenenfalls ein elastisches Durchbiegen der unversehrten

Probe hervor. Mit zunehmender Kraft können plastische Verformungen der Matrix auftreten, die sich über die ganze Probendicke hinweg bis auf die Unterseite der Probe auswirken können (Abbildung 5.3 b) [54, 120, 122]. All das wird in der energiebasierten Auswertung berücksichtigt. Eine plastische Verformung der Faser wird im Normalfall durch einen geeigneten, zur Fasergröße passenden Indenter verhindert. Der Indenterdurchmesser ist so gewählt, dass die Kontaktfläche zwischen Indenter und Faser maximal ist, ohne dass die Spitze während der Messung die Matrix berührt. Der Druck des Indenters auf die Faser wird dadurch minimal gehalten und Faserbrüchen wird entgegengewirkt.

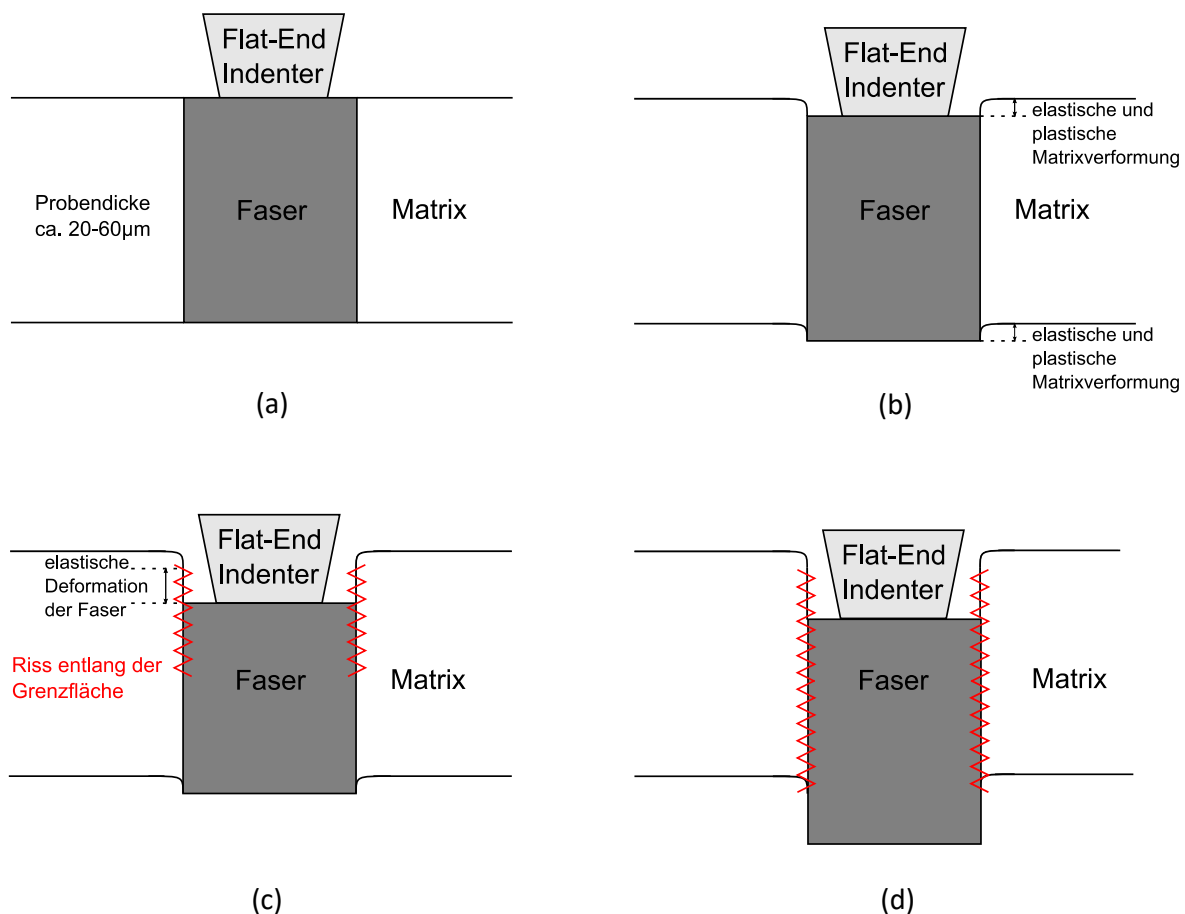


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Einzelfaser-Push-out-Tests an Proben mit Polymermatrix in unterschiedlichen Stadien der Messung: Kontaktaufnahme des Indenters zur Faser und Krafteinleitung (a), Beginn elastischer und plastischer Matrixdeformation aufgrund zunehmender Indenterbelastung (b), Initiierung und Ausbreitung des Risses entlang der Grenzfläche (c), Ende des Push-out-Tests nach kompletter Ablösung und Ausdrücken der Faser (d) nach [120]

Durch das Komprimieren der Faser unter der Indenterbelastung wird eine Schubspannung an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix aufgebaut. Übersteigt das lokale Schubspannungsfeld die Festigkeit der Grenzfläche, kann die Belastung nicht mehr

über elastische und plastische Verformung abgebaut werden und ein Riss wird an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix initiiert (Abbildung 5.3 c). Unter der zunehmenden Belastung des Indenters breitet sich der Riss als Mode II-Versagensverhalten von der Oberseite der Probe zur Unterseite der Probe aus [112, 114, 123]. Bis zu diesem Zeitpunkt wird von einem Einzelfaser Push-in Test gesprochen [107, 112, 124]. Sind die untersuchten Proben hinreichend dünn, kann sich der Riss vollständig bis zur Unterseite der Probe ausbreiten, bevor die Faser unter der Druckbelastung plastisch deformiert wird. Die Faser wird relativ zur Matrix an der Unterseite ausgedrückt (Abbildung 5.3 d). Dieser Vorgang wird als Push-out bezeichnet [53, 54, 125, 126].

In der Literatur wird das Versagensverhalten während der Rissausbreitung in Simulationen modelliert [122, 127–129]. Es wird beschrieben, dass sich der Riss nicht ringförmig von oben nach unten ausbreitet. Er wächst bevorzugt an der Grenzfläche zwischen der getesteten Faser und benachbarten Fasern. Dort entstehen unter der Belastung des Indenters die größten Spannungen. Danach weitet sich der Riss von oben nach unten auf der kompletten Mantelfläche aus [122]. Im Falle von starker Faser-Matrix-Wechselwirkung und/oder Matrixpolymeren mit hoher Steifigkeit baut sich in der Faserregion mit noch intakter Anbindung in der komprimierten Faser elastische Energie auf. Die gespeicherte elastische Energie führt, wenn sie die Festigkeit der verbliebenen Anbindung übersteigt, zur vollständigen Ablösung der Faser. Ruckartig wird die restliche intakte Anbindung überwunden. Das resultiert in einer spontanen Relativbewegung der Faser aus der umgebenden Matrix heraus. Dieses Versagensverhalten wird als abrupter Push-out bezeichnet [120, 121]. Bei vergleichsweise schwacher Faser-Matrix-Wechselwirkung und/oder einer Matrix mit vergleichsweise geringer Steifigkeit wird die elastische Energie in der komprimierten Faser nicht derart aufgebaut, dass es zur spontanen Relativbewegung kommt. Die Faser-Matrix-Anbindung wird sukzessive überwunden und die Faser gleitet entgegen des Reibwiderstands der Matrix aus dieser heraus. Ein Wechsel zwischen Haft- und Gleitreibung kann nach vollständiger Ablösung in der aufgenommenen Kraft-Weg-Kurve gesehen werden. Hier wird in der Literatur von einem sukzessiven Push-out gesprochen [120, 121]. In beiden Fällen ist eine vollständige Ablösung der kompletten Mantelfläche der Faser von der Matrix das Resultat. Die Faser wurde auf der Oberseite der Probe eingedrückt und auf der Unterseite herausgeschoben.

Da die lokale Steifigkeit der Matrix vom Matrixpolymer und weiteren Faktoren wie der Beschaffenheit der Carbonfaser, dem lokalen Faservolumengehalt, aufgrund des Herstellungsprozesses thermisch induzierten Spannungen und der Dicke der Probe

abhängt, können unter Umständen beide Versagensverhalten an einem Probenotyp beobachtet werden [120, 121].

In Abbildung 5.4 sind REM-Aufnahmen von im Push-out-Test belasteten HTA-Fasern, die in eine JK60-Matrix eingebettet sind, dargestellt. Abbildung 5.4 a zeigt die Probenoberseite, auf der die Carbonfaser eingedrückt ist. Die Faser ist so weit abgesenkt, dass sie nicht mehr sichtbar ist. Am oberen Rand der Matrixmantelfläche kann das Negativ der Fibrillenstruktur der Faser gesehen werden. Die Kontur des Eindrucks spiegelt ebenfalls die Fibrillenstruktur wieder. Die graduell zur eingedrückten Faser hin heller werdende Matrix deutet die auftretende plastische Matrixverformung an. Abbildung 5.4 b zeigt die Probenunterseite. Die Carbonfaser ist um einige Mikrometer aus der umgebenden Matrix ausgeschoben. Die Fibrillenstruktur auf der Manteloberfläche der Faser kann deutlich gesehen werden. Es können keine Matrixreste an der Faser beobachtet werden. Das bedeutet, dass die Anbindung lokal begrenzt an der Faser-Matrix-Grenzfläche versagt. In einem sehr kleinen Bereich um die Faser ist die Matrix aufgeworfen. Für das Matrixsystem JK60 ist die plastische Verformung der Matrix nur gering ausgeprägt.

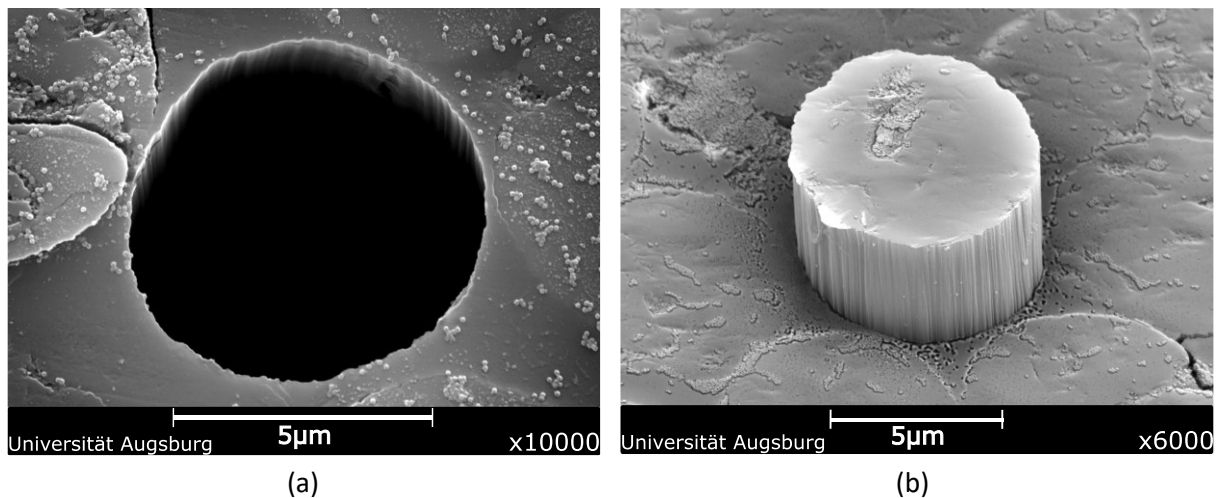


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen einer im Push-out-Test an der Probenoberseite eingedrückten (a) und einer an der Probeunterseite ausgeschobenen (b) HTA-Faser eingebettet in JK60

5.2 Probenpräparation

Zur Durchführung von Einzelfaser-Push-out-Experimenten müssen die Probenkörper bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Eine wesentliche Bedingung ist die Präparation geeignet dünner Probenplättchen. Für CFK-Werkstoffe liegen die Probendicken, die für den Einzelfaser-Push-out-Test geeignet sind, in einem Bereich von ca. 20 bis 60 μm . Die

minimale Probendicke ist zum einen durch den Präparationsprozess selbst limitiert. Wenn die Probe zu dünn wird und während des Präparationsprozesses dem Abrasionsmedium und den Scherkräften nicht mehr genügend Widerstand entgegenbringt, löst sie sich, wird zerrissen oder vollständig abgetragen. Die Handhabung der Proben wird bei geringerer Probendicke erschwert und kann aufgrund der strukturellen Instabilität der Probe zur Zerstörung der Proben führen. Zum anderen ist nach den Modellvorstellungen und theoretischen Betrachtungen des Einzelfaser-Push-out-Tests zudem eine gewisse Mindestdicke Voraussetzung für die Auswertung der Einzelfaser-Push-out-Messungen (vergleiche Kapitel 5.4.2). Die Rissausbreitung an der Faser-Matrix-Grenzfläche setzt sich aus stabilem und instabilem Risswachstum zusammen. Eine gewisse Mindestdicke der Probe verhindert, dass die Faser aufgrund des instabilen Risswachstums direkt zum Zeitpunkt der Rissinitiierung vollständig von der Matrix gelöst wird. Die maximal mögliche Probendicke wird durch die mechanischen Eigenschaften der Faser und die Anbindung zwischen Faser und Matrix festgelegt. Limitiert wird die Obergrenze der Probendicke durch den Widerstand der Faser gegenüber der Druckbelastung durch den Indenter. Je dicker eine Probe ist, desto größer ist die Faser-Matrix-Grenzfläche und damit Faser-Matrix-Anbindung und desto mehr Kraft muss über die Faser in das System eingebracht werden, um die Anbindung zwischen Faser und Matrix vollständig zu lösen. Übersteigt die Druckbelastung, die dafür nötig ist, die Festigkeit der Faser, wird kein Riss initiiert. Es setzt plastische Verformung der belasteten Faser ein und die Faser bricht.

Um die Fasern axial mit dem Indenter durch Druck belasten zu können, müssen die Probenoberflächen, zu denen die Fasern senkrecht orientiert sind, weitere Voraussetzungen nach dem Präparationsprozess erfüllen. Sie sollen planparallel, mit geringem Höhenversatz zwischen Fasern und Matrix, ohne eine Beschädigung der Faser-Matrix-Grenzfläche und mit einer hohen Oberflächengüte präpariert sein. Die Planparallelität senkrecht zur Faserrichtung ist essentiell für das Einleiten der axialen Druckspannung. Mithilfe der Faserlänge wird in einem energiebasierten Auswertungsansatz die Rissfläche bestimmt. Zudem muss ein gleichmäßiger Abtrag von Faser und Matrix gewährleistet sein, so dass die bei CFK-Werkstoffen vergleichsweise weiche Polymermatrix nicht stärker beim Dünnen entfernt wird als die deutlich härteren Fasern. Dadurch wird einem Höhenversatz zwischen Faser und Matrix vorgebeugt und legitimiert die Annahme, dass die maximale Faserlänge der Probendicke entspricht. Der Materialabtrag muss schonend durchgeführt werden, um eine intakte Faser-Matrix-Grenzfläche garantieren zu können. Vorbeschädigungen würden den Zeitpunkt der Rissinitiierung und die in das Wachstum des stabilen Risses dissipierte Energie

beeinflussen (vergleiche Kapitel 5.5.2). Sind die präparierten Querschnittsflächen der Fasern frei von Kratzern oder anderen Beschädigungen, ist das das Qualitätsmerkmal für eine hohe Oberflächengüte. Die Fasern halten so der Druckbeanspruchung durch den Indenter besser stand und eine plastische Deformation der Faser kann verhindert werden.

Im Folgenden wird ein dreistufiger Präparationsprozess dargestellt, der alle genannten Anforderungen erfüllt und ein fein einstellbares, kontrolliertes Dünnen der CFK-Proben gewährleistet.

Zuschneiden kleiner Probenstücke

Der erste Schritt ist das Zuschneiden von Kompositproben mit den Abmessungen von ca. 25 mm Länge und 10 mm Breite. Die Höhe ergibt sich durch die Dicke der CFK-Platten und beträgt üblicherweise 2 mm. Dieser Schritt wurde von den Projektpartnern am DLR in Stuttgart, die die Herstellung der nassgewickelten CFK-Probenkörper im Projekt übernahmen, durchgeführt. Die Carbonfasern sind nach dem Zuschneiden so orientiert, dass sie im Falle der unidirektional verstärkten Proben parallel und im Falle der Kreuzschichtverbunde abwechselnd parallel und senkrecht zur Längsseite der Probe ausgerichtet sind (siehe Abbildung 5.5 a). Danach werden mit einer Präzisionstrennmachine (Isomet-Niedertourensäge, Bühler) mit Diamantsägeblatt Scheiben mit einer Dicke von etwa 700 μm senkrecht zur Längsseite abgetrennt. Eine Dicke von 700 μm ist notwendig, um in den darauffolgenden Präparationsschritten von beiden Seiten einen Mindestabtrag von 300 μm beim Läppvorgang erzielen zu können.

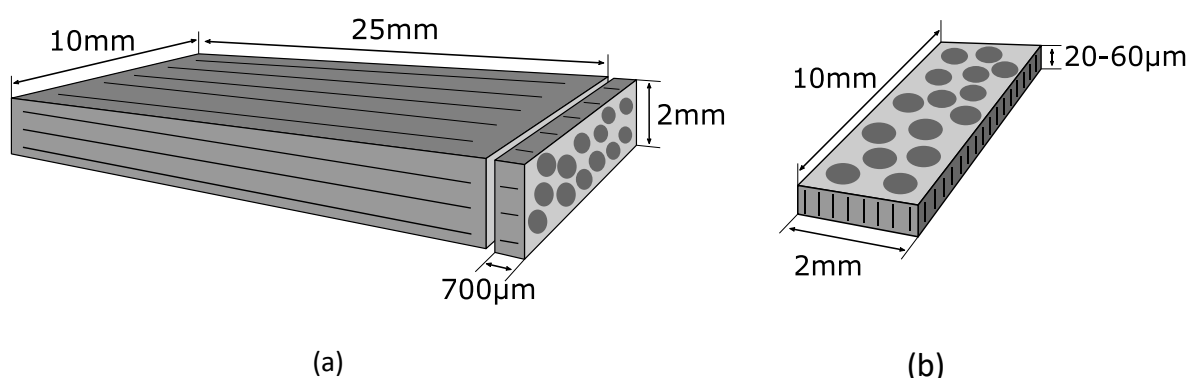


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Probenpräparation: Präzisionstrennen der Kompositprobe zu kleinen Plättchen (a) und finale Probe nach Läpp- und Polierprozess (b) nach [120]

Mit der Präzisionstrennmaschine kann durch die niedrige Rotationsgeschwindigkeit des Diamantsägeblatts eine genaue Schnittflächeneinstellung und ein schonendes Sägen, bei dem die getrennten Flächen minimal beansprucht werden, erzielt werden. Die Probenscheibchen haben nach dem Trennen ein nominelles Maß von 10 mm auf 2 mm auf 0,7 mm.

Läppprozess

Das präzise Dünnen auf die gewünschte Zieldicke und das abschließende Polieren werden mit einer Läpp- und Poliermaschine (PM5, Logitech Ltd.) durchgeführt. Für das Läppen und Polieren wird ein Probenscheibchen auf einem runden, planparallelen Glasträger mithilfe von Quarzwachs (0CON-200, Logitech Ltd.) fixiert. Der Glasträger wird am Läpp- und Polierkopf angebracht und während der Präparation über einen Unterdruck festgehalten. Die auf dem Läpp- und Polierkopf befestigte Probe wird mit der zu präparierenden Seite nach unten auf die Läpp- bzw. Polierscheibe gestellt und kann mit einem beweglichen Arm in Position gehalten oder geschwenkt werden. Der Läpp- und Polierkopf kann sich frei auf der rotierenden Scheibe drehen. Durch die unabhängigen Rotationen von Scheibe und Läpp- und Polierkopf entsteht während der Präparation keine Vorzugsrichtung des Materialabtrags. Das trägt zu einem gleichmäßigen, schonenden Abtrag bei. Für den Läppvorgang werden eine vorkonditionierte, plane Läppscheibe aus Gusseisen und ein wässriges Abrasionsmedium verwendet. Die Parameter, die eingestellt, kontrolliert und angepasst werden können, sind die Rotationsgeschwindigkeit der Läppscheibe, die Kraft, mit der die Probe auf die Gusseisenplatte gedrückt wird, die Tropfgeschwindigkeit und die Körnung des Abrasivs in der Suspension und die Dauer des Läppvorgangs. Die Rotationsgeschwindigkeit wird zu Beginn des Läppvorgangs auf 7rpm (Rotationen pro Minute) eingestellt. Während der Dauer des Materialabtrags eignet sich eine Rotationsgeschwindigkeit von 20rpm. Zum präzisen Läppen kurz vor Erreichen der Zieldicke wird wieder mit 7rpm gearbeitet. Die Anpresskraft kann durch eine Feder am Läpp- und Polierkopf über ein Schraubgewinde eingestellt werden. Für das Läppen werden 2,5N verwendet. Die Tropfgeschwindigkeit der Suspension wird zu jeder Zeit beobachtet und so angepasst, dass die Gusseisenplatte immer mit einem dünnen, wässrigen Film benetzt ist. Die Suspension setzt sich aus einem Massenteil an Abrasionsmittel und neun Massenteilen demineralisiertem Wasser zusammen. Als Partikel stehen SiC und Borcarbid (B_4C) in Pulverform mit jeweils 3 und 9 μm Körnung zur Verfügung. Die vergleichsweise harten Partikel sind aufgrund der Festigkeit der Carbonfasern von Nöten. In dieser Arbeit wurde

ausschließlich mit einer Suspension mit SiC (Silicon Carbide Powder, Logitech Ltd.) mit 3 μm Körnung gearbeitet. Der Materialabtrag lässt sich durch eine Vorrichtung am Läppkopf verfolgen. Auf beiden fasersenkrechten Seiten der Probe soll ein Mindestabtrag von 300 μm erreicht werden. Dieser Materialabtrag ist ausreichend, um mögliche Vorschädigungen der Fasern oder der Faser-Matrix-Anbindung durch den Trennvorgang auszuschließen. Auf der zweiten Seite wird bis zur Zieldicke gedünnt. Der Läppvorgang kann zu jeder Zeit unterbrochen werden, um die Probendicke mit einem Dickenmessgerät (μ -Hite, Tesa) zu überprüfen.

Polierprozess

Der abschließende Schritt der Probenpräparation ist das Polieren der geläppten Oberflächen mit der Läpp- und Poliermaschine (PM5, Logitech Ltd.). Für den Poliervorgang wird eine plane, vorkonditionierte Scheibe aus Polyurethan verwendet. Je nach Festigkeit des Matrixmaterials und der Probendicke wird eine Anpresskraft von 5 bis 9 N eingestellt. Die Poliersuspension ist ein kolloidales Kieselsol (SF1 Polishing Suspension, Logitech Ltd.), dessen maximale Partikelgröße 32 nm beträgt. Bei einer von anfänglichen 7 rpm auf 20 rpm erhöhten Rotationsgeschwindigkeit der Polierscheibe wird die geläppte Flachprobe bei konstanter Suspensionszufuhr für typischerweise vier bis fünf Stunden poliert. Diese Zeit ist ausreichend, um Oberflächendefekte wie kleine Kratzer und die Oberflächenrauheit nach dem Läppvorgang gleichmäßig zu minimieren. Der Materialabtrag während des Polierprozesses beläuft sich auf weniger als ein Mikrometer. Das Polieren der rückwärtigen Seite der Probe ist aufgrund der geringen Probendicke mit dem Risiko verbunden, die Probe unter der Belastung zu verlieren. Je nach Probendicke wird dieser abschließende Polierschritt nur für eine verringerte Zeitdauer angewandt oder es wird komplett darauf verzichtet. Die Skizze einer zu Ende präparierten Probe ist in Abbildung 5.5 b dargestellt.

Fixierung der Probenplättchen

Die gedünnten und polierten Kompositproben werden auf einem Glasträger, auf dem vorher mittig eine Kerbe eingesägt wurde, fixiert. Die ca. 60 μm breite Kerbe wird mit einer Drahtsäge (Ws-22 Wire Saw, K.D. Unipress) in das Glassubstrat eingebracht. Die Kerbe gewährleistet beim Einzelfaser-Push-out-Test, dass die Fasern ohne zusätzlichen Widerstand aus der Matrix ausgeschoben werden können. Die Probe wird quer zur Kerbe mit Quarzwachs aufgeklebt (siehe Abbildung 5.2). Sie muss plan im Quarzwachs auf dem

Glassubstrat angedrückt werden. Die qualitativ hochwertiger polierte Seite ist nach oben orientiert. Um die Proben in die Prüfmaschine (vergleiche Abschnitt 5.3.1) einzubauen, werden sie mit Flüssigkleber (Alleskleber, Uhu) auf einen dafür vorgesehenen Metallzylinder aufgeklebt. Der Metallzylinder wird in der Probenhalterung angebracht und fixiert.

5.3 Experimentelles Setup des Einzelfaser-Push-out-Tests

5.3.1 Universeller Nanomechanischer Tester

Zur experimentellen Durchführung der Einzelfaser-Push-out-Tests wird der Universelle Nanomechanische Tester (UNAT, Asmec GmbH) verwendet. Die Prüfmaschine ist speziell für Nanoindentationsversuche entworfen und besitzt aus diesem Grund eine hohe Positioniergenauigkeit und eine hohe Gerätesteifigkeit [130]. Diese Voraussetzungen sind wichtig für das Durchführen des Einzelfaser-Push-out-Experiments. Die essentiellen Elemente des UNATs sind der Proben Tisch, die optischen Digitalmikroskope und die Normal- und Lateralkrafteinheit, in die die Indenterspitzen eingebaut werden. Im Proben Tisch wird die Probenhalterung angebracht. Der Tisch kann in der xy-Ebene verfahren werden. Die Positioniergenauigkeit des Proben Tisches beträgt $\pm 1 \mu\text{m}$ in x- und y-Richtung. Die beiden optischen Digitalmikroskope haben unterschiedliche Vergrößerungen. Sie können in z-Richtung zur Fokussierung der Probenoberfläche bewegt werden. Mithilfe der optischen Digitalmikroskope werden einzelne Fasern präzise ausgewählt und dann von der Krafteinheit durch den Indenter belastet. Ebenso kann der Faserdurchmesser zur Berechnung des Umfangs ausgemessen werden. Für den Einzelfaser-Push-out-Test ist die Normalkrafteinheit relevant. Sie misst und regelt die Kraft, mit der die Indenterspitze die Probe belastet. Die Normalkrafteinheit wird nur in z-Richtung verfahren. Die Regelgenauigkeit beträgt dabei $\pm 1 \text{ nm}$. Die Normalkrafteinheit ist im Stande Kräfte in flächennormaler Richtung bis 2000 mN aufzubringen, besitzt eine Messgenauigkeit von $\pm 1 \mu\text{N}$ und kann über 200 μm während einer Messung verfahren werden. Die Lateralkrafteinheit ist zum Schutz der Spitze deaktiviert. Die Messungen können sowohl kraft- als auch weggesteuert durchgeführt werden. Durch eine vorherige Kalibrierung der Spitze werden die Flächenfunktion der Spitze und die kombinierte Gerätesteifigkeit der Normalkrafteinheit, der Indenterspitze und des Probenhalters bestimmt. Die Kalibration der Flächenfunktion und der Gerätesteifigkeit ist ein Jahr gültig. Die aufgenommenen Kraft-Weg-Kurven werden in situ durch diese Kalibration korrigiert [131]. Der Universelle Nanomechanische Tester befindet sich

getrennt von anderen mechanischen Prüfmaschinen in einem klimatisierten Raum. Zudem steht die Prüfmaschine in einem Gehäuse mit aktiver Schwingungsdämpfung. So können externe Einflüsse wie thermischer Drift, Schwingungen und Erschütterungen minimiert werden. Mit dem Universellen Nanomechanischen Tester lassen sich einzelne Fasern in Nanoindentationstests präzise mit der Indenterspitze belasten und die dazugehörige Kraft-Weg-Kurve aufnehmen.

5.3.2 Indenterspitzen

Die Indenterspitzen, die für den Einzelfaser-Push-out-Test verwendet werden, sind Spezialanfertigungen aus Diamant auf einem Metallsubstrat. Sie haben die Form eines abgeflachten Kegelstumpfs mit geringem Öffnungswinkel und besitzen annähernd die angestrebte zylindrische Geometrie. Sie werden auch als Flat-End-Indenter bezeichnet. Die für Nanoindentation üblicherweise verwendeten Berkovich- oder Vickersindenter mit einer Spitze in Form einer dreiseitigen bzw. vierseitigen Pyramide mit einem Öffnungswinkel von $142,3^\circ$ [116] bzw. 136° sind durch die Spannungskonzentration an dem annähernd punktförmigen Kontakt zwischen Spitze und Probe darauf ausgelegt, in das belastete Material einzudringen. Das Verwenden einer abgeflachten Spitze für den Einzelfaser-Push-out-Test soll das Eindringen in die Faseroberfläche verhindern. Durch

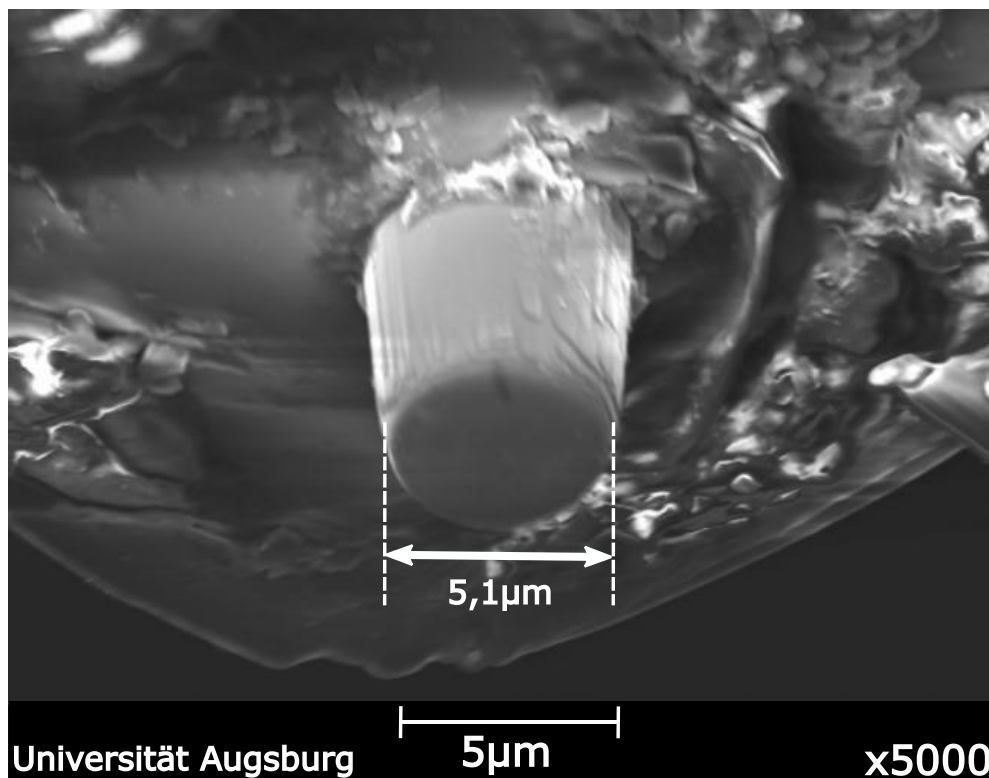


Abbildung 5.6: REM Aufnahme einer Indenterspitze in Form eines Kegelstumpfes

die vergleichsweise große Spitzenfläche wird die Kontaktfläche zwischen Spitze und Faser maximiert und der lokale Druck minimiert [53, 116]. Ein plastischer Eindruck auf der Faser wird so verhindert. Der Durchmesser der Indenterspitzen beträgt zwischen 4,5 und 5,5 μm und wird passend zum Radius der zu testenden Fasern gewählt. Der geringe Öffnungswinkel sorgt dafür, dass während der Messungen der Indenter auf ganzer Länge die die Faser umgebende Matrix nicht berührt. Eine in dieser Arbeit verwendete Spitze ist in Abbildung 5.6 exemplarisch dargestellt. Diese hat eine Länge von ca. 6,5 μm . Das beschränkt die maximale Indenterauslenkung des Einzelfaser-Push-out-Tests auf ca. 6 μm . Der Spitzendurchmesser beträgt 5,1 μm .

5.3.3 Belastungsschemata

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Belastungsschemata werden weggesteuert bis zu einer maximalen Indenterauslenkung von 6 μm durchgeführt.

Kontinuierliches Belastungsschema

Das kontinuierliche Belastungsschema entspricht einer konventionellen Indentierung mit lediglich einem Belastungssegment, einer etwaigen Haltezeit und einem Entlastungssegment. Das kontinuierliche Belastungsschema wird für eine schnelle Charakterisierung des Versagensverhaltens der Proben angewandt. Der Einfluss der Belastungsrate kann damit ermittelt werden. Eine zu langsame Belastungsrate gibt dem Faser-Matrix-System viel Zeit, Spannungen im gesamten Probenkörper abzubauen und viskoelastisch zu reagieren. Bei einer zu hohen Belastungsrate wird das System zu schnell belastet und der Push-out tritt gerade bei geringen Probendicken sehr früh ein. Aufgrund der Aufnahmezeit des Messsystems können pro Zeitintervall nur eine limitierte Menge an Messpunkten aufgenommen werden. Wenn zu schnell belastet wird, werden zu wenige Messpunkte erhoben. Unter Beachtung der oben genannten Gründe und aufgrund der empirischen Erfahrung wird mit einer Belastungs- und Entlastungsrate von 100 nm/s in allen Messungen gearbeitet [54]. Die Indenterauslenkung des hier vorgestellten, kontinuierlichen Belastungsschemas ist in Abhängigkeit der Zeit in Abbildung 5.7 a gezeigt. Das kontinuierliche Prüfprogramm hält nach Erreichen der maximalen Auslenkung diese für eine Zeit von 5 s konstant und entlastet daraufhin mit einer Geschwindigkeit von 100 nm/s. Dieser Teil des Prüfprogramms hat keinerlei Relevanz für den Einzelfaser-Push-out-Test und ist deshalb willkürlich so gewählt. Mit dem

kontinuierlichen Belastungsschema kann zeitsparend überprüft werden, ob die Proben eine Dicke im geforderten Bereich haben.

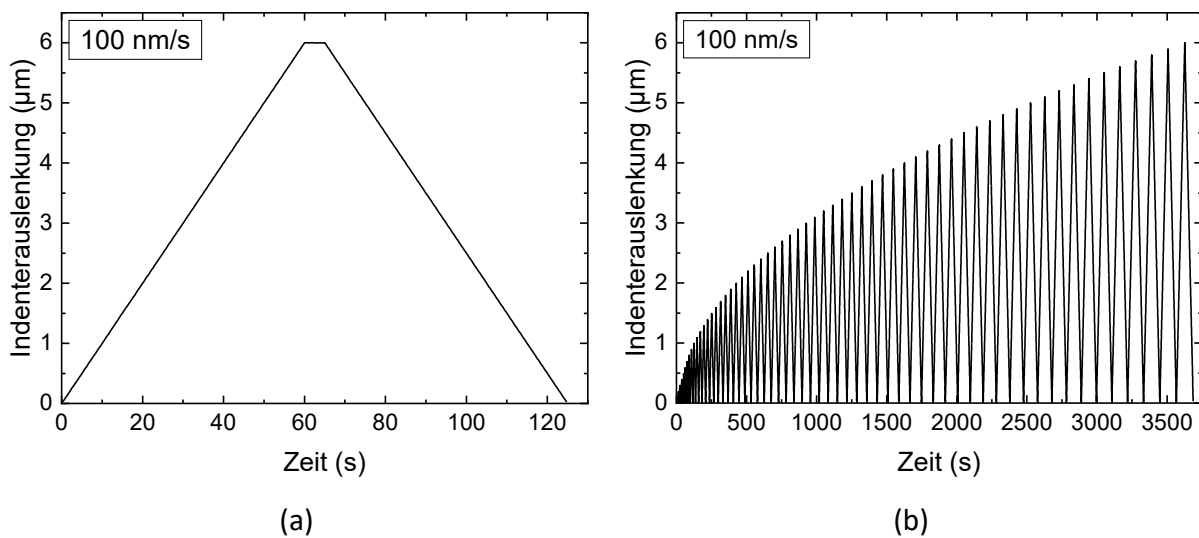


Abbildung 5.7: Belastungsschema des kontinuierlichen Einzelfaser-Push-out-Experiments (a) und des zyklischen Einzelfaser-Push-out-Experiments (b)

Zyklisches Belastungsschema

Das Verwenden eines zyklischen Belastungsschemas ermöglicht die Aufschlüsselung und Berechnung der dissipativen und nicht-dissipativen Energiebeiträge wie in Abschnitt 5.5.1 gezeigt [54, 117, 122]. Das zyklische Belastungsschema stellt die Erweiterung der an CMCs entwickelten Messprozedur für die Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit dar [53]. Dabei wurden bei bestimmten Auslenkungen Entlastungs- und Belastungszyklen in das kontinuierliche Schema integriert. Der nun durchgehende Wechsel von Belastungs- und Entlastungszyklen führt zwanglos zum zyklischen Belastungsschema [54] und ermöglicht die Bestimmung aller relevanten Energiebeiträge in Abhängigkeit der Indenterauslenkung für CFK-Werkstoffe. Die Belastungs- und Entlastungsrate beträgt für den ersten Zyklus 25 nm/s und bei den nächsten drei Zyklen 50 nm/s , um mehr Messpunkte aufnehmen zu können. Da der Riss innerhalb der ersten vier Zyklen noch nicht initiiert ist, wird die spätere Auswertung von der abweichenden Belastungsrate nicht beeinflusst. Die restlichen Zyklen haben bei allen Messungen eine Belastungsrate von 100 nm/s . Alle Experimente werden weggesteuert bis zu einer maximalen Auslenkung von $6 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die Indenterauslenkung wird in Schritten von 100 nm pro Zyklus sukzessive bis zum Versagen der Faser-Matrix-Wechselwirkung erhöht. Die Indenterauslenkung des zyklischen Belastungsschema in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 5.7 b gezeigt.

Vergleich von Messungen mit kontinuierlichem und zyklischem Belastungsschema

Um zu gewährleisten, dass das zyklische Belastungsschema im Vergleich zum kontinuierlichen Belastungsschema keinen zusätzlichen Einfluss auf das Versagensverhalten während des Einzelfaser-Push-out-Tests hat, werden Messungen, die mit kontinuierlichem Belastungsschema durchgeführt wurden, mit den Messungen, die mit zyklischem Belastungsschema durchgeführt wurden, verglichen. Ein gemeinsamer Auftrag ist beispielhaft in Abbildung 5.8 gezeigt. In schwarzer Farbe ist die Messkurve mit kontinuierlichem Belastungsschema und in hellgrauer Farbe die Messkurve mit zyklischem Belastungsschema gezeigt. Zudem ist in einem dunkleren Grauton die Hüllkurve der zyklischen Messung dargestellt. Die Messungen wurden an der Probe HTA/JK60 an zwei unterschiedlichen Fasern aufgenommen. Alle Kurven sind bis zum Push-out der Fasern gezeigt. Die Hüllkurve entspricht im Rahmen des Fehlers dem Verlauf der Kraft-Weg-Kurve, wenn die Messung nicht zyklisch, sondern mit konventionellem, kontinuierlichem Belastungsschema durchgeführt wurde. Die Hüllkurve

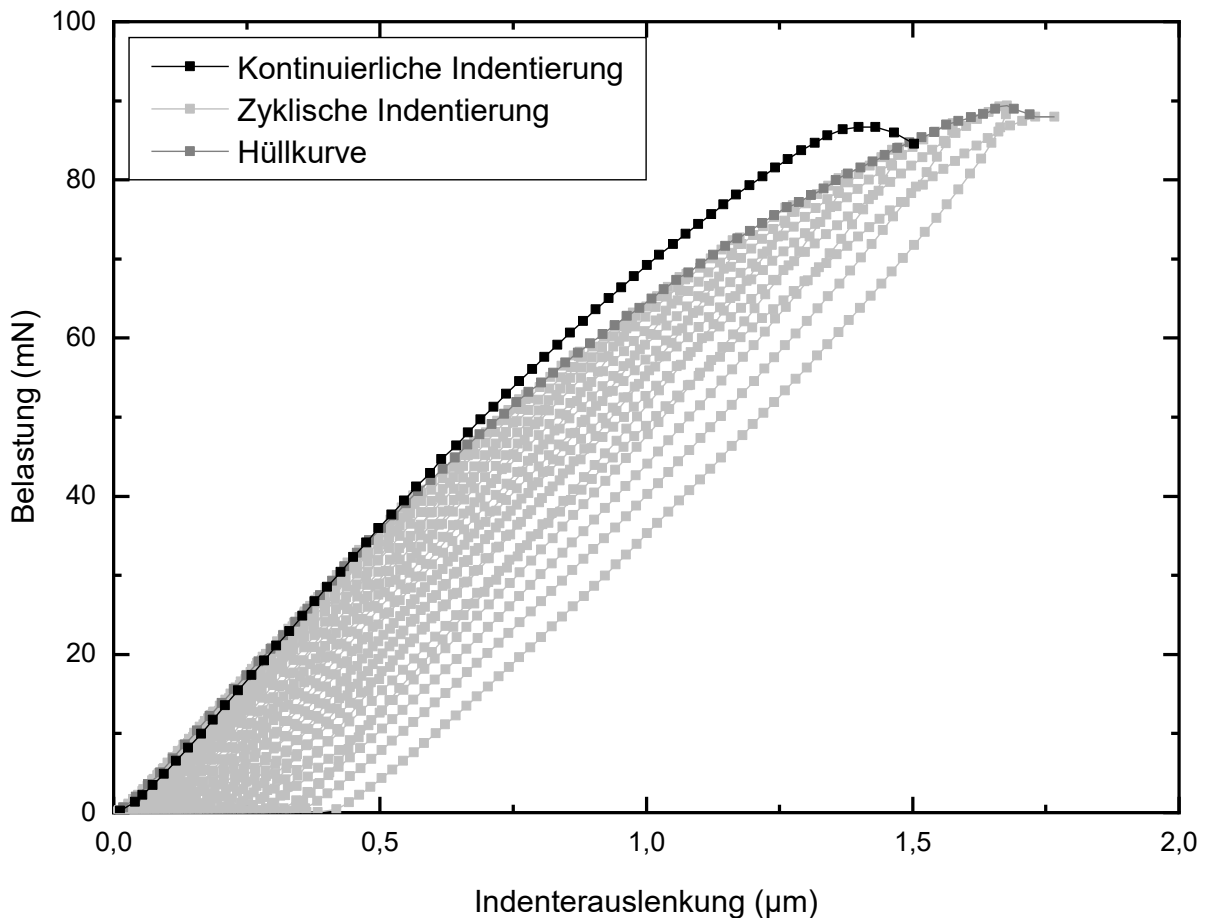


Abbildung 5.8: Vergleich des Kurvenverlaufs einer Messung, die mit kontinuierlichem Belastungsschema durchgeführt wurde (Schwarz) mit einer Messung, die mit zyklischem Belastungsschema durchgeführt wurde (Hellgrau), und der dazugehörigen Hüllkurve (Dunkelgrau)

wird durch Interpolation der Kraftmaxima der einzelnen Belastungssegmente berechnet. Sie dient einem besseren Vergleich der Kurvenverläufe. Wie man sehen kann, nehmen die Kurve der kontinuierlichen Messung und die Hüllkurve einen identischen Verlauf im linear elastischen Bereich. Ab einer Indenterauslenkung von $0,6\ \mu\text{m}$ weichen die Kurven voneinander ab. Der Verlauf bleibt aber sehr ähnlich. Die maximalen Kraftwerte für beide Kurven betragen ungefähr $90\ \text{mN}$. Die Indenterauslenkung zum Zeitpunkt des Push-outs der kontinuierlich belasteten Faser liegt bei ca. $1,5\ \mu\text{m}$ und die der zyklisch belasteten Faser bei ca. $1,7\ \mu\text{m}$. Es wird nicht erwartet, dass die Kurven identische Verläufe nehmen. Durch äußere Einflüsse wie der näheren Umgebung der Faser, des Faserradius und allgemein der Inhomogenität eines Faserverbundwerkstoffs ist auch ein exakter Vergleich zwischen zwei mit kontinuierlichem Belastungsschema getesteten Fasern nicht möglich und nicht sinnvoll. Es lassen sich aber die Tendenzen beobachten und bewerten. Der Vergleich der beiden Kurvenverläufe zeigt, dass sich das Versagen der Faser-Matrix-Anbindung unabhängig vom angewandten Belastungsschema analog verhält. Der zusätzliche Wechsel zwischen Be- und Entlasten der Faser des zyklischen Belastungsschemas beeinflusst die Messungen und die für die Auswertung relevanten Vorgänge nicht negativ.

5.4 Interpretation des Einzelfaser-Push-out-Experiments

Die ersten Betrachtungen einer Indentierungsmethode zur Untersuchung der Faser-Matrix-Wechselwirkung gehen auf Mandell et al. zurück [111]. Basierend auf seiner Arbeit sind die Methodik und Interpretation des Push-in- und Push-out-Experiments bis heute verbessert worden. Der energiebasierte Auswertungsansatz des Einzelfaser-Push-out-Tests wurde zunächst für keramische Faserverbundwerkstoffe etabliert [53, 107, 112–117] und darauffolgend für die Anwendung an CFK-Materialien modifiziert und erweitert [54, 119–122].

5.4.1 Analytische Modelle zur Darstellung des Einzelfaser-Push-out-Experiments

Im Jahr 1984 schlug Marshall für die Auswertung von Indentierungsmessungen einen simplen, kraftbasierten Ansatz vor [107]. Er verwendet die Reibspannung τ , die als der Quotient der angelegten Kraft zum Zeitpunkt totaler Faserablösung von der Matrix und der Mantelfläche der untersuchten Faser definiert ist. Zur Berechnung der Reibspannung

τ müssen lediglich der Faserradius R , die Probendicke t und die Kraft zum Zeitpunkt kompletter Faserablösung F bestimmt werden [12, 107].

$$\tau = \frac{F}{2\pi Rt} \quad (4)$$

Dieses Modell berücksichtigt lediglich den Anteil der Reibkraft zwischen Faser und Matrix und vernachlässigt jegliche physikalischen und chemischen Bindungen zwischen Faser und Matrix, die bei der Rissausbreitung überwunden werden müssen [116]. Ein vertieftes, detailliertes Verständnis der auftretenden, mikromechanischen Prozesse während des Push-out-Tests ist nötig, um eine fundierte Interpretation und die Evaluierung charakteristischer Kennwerte der Grenzflächenwechselwirkung zu ermöglichen. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit ein energiebasierter Auswertungsansatz herangezogen. Ein von Marshall und Oliver 1987 entwickeltes analytisches Modell bildet den Grundstein für die Untersuchung der Rissausbreitung zwischen Faser und Matrix in keramischen Faserverbundwerkstoffen [112]. Mithilfe dieses Ansatzes können die entstandene Risslänge, die Reibspannung und die Ablösungsenergie bei Push-in-Untersuchungen bestimmt werden. Marshall und Oliver nehmen an, dass sich die gesamte Änderung der Energie des FVW dU unter der Indenterbelastung in einzelne Energiebeiträge aufteilen lässt. Sie unterscheiden in die Änderung der elastischen Deformationsenergie der Faser dU_E , die Änderung der potenziellen Energie des Prüfsystems dU_L , die Änderung der Reibungsenergie der abgelösten Faser gegen die Matrix dU_F und die aufgewendete Energie dU_I , die nötig ist, die Rissfläche entstehen zu lassen.

$$dU = dU_E + dU_L + dU_F + dU_I \quad (5)$$

Für das analytische Modell treffen Marshall und Oliver weitere Annahmen. Sie gehen davon aus, dass die Matrix sich komplett steif verhält und sich nicht elastisch und plastisch verformen lässt und dass die Poisson-Dehnung der Faser vernachlässigbar ist. Sie setzten weiterhin eine konstante Rissausbreitung und eine „*shear-lag*“-Näherung voraus. Die „*shear-lag*“-Näherung besagt, dass in der Faser nur Normalspannungen auftreten und die Scherspannungen im Grenzbereich zwischen Fasern und Matrix konzentriert sind. Bei einem Push-out-Versuch ist die Risspropagation der relevante Vorgang, in den der größte Anteil an Energie während der Indentierung dissipiert wird.

Die geeignete Kenngröße zur Charakterisierung der Stärke der Faser-Matrix-Wechselwirkung ist aus diesem Grund die Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$. Kerans und

Parthasarathy erweitern 1991 das analytische Modell von Marshall und Oliver und berücksichtigen beim Einzelfaser-Push-out-Test den Poisson-Effekt, den Einfluss chemischer Bindungen zwischen Faser und Matrix und die Oberflächenrauheit der Faser [123]. Kalinka et al. stellen ein erweitertes Modell nach Marshall und Oliver vor, dass auf FFW mit Polymermatrix angewendet werden kann [132]. Im Gegensatz zu keramischen Matrixmaterialien werden Polymermatrizen unter der Belastung des Indenters elastisch deformiert. Die Energiebilanz wird deshalb um einen Term, der das elastische Matrixverhalten beschreibt, ergänzt. Die Nachteile dieser analytischen Modelle sind, dass die plastische Verformung von Faser und Matrix bisher nicht betrachtet wird. Auch die Vereinfachung des Spannungsfelds um die be- und entlastete Faser aufgrund der „*shear-lag*“-Näherung beschreibt die Spannungsverteilung an der Rissspitze zu ungenau.

5.4.2 Anpassung des Einzelfaser-Push-out-Experiments

In seinen Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe erstellte Müller et al. einen neuen energiebasierten Ansatz zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit [53, 116, 117]. Er stellt ein analytisches Modell vor, das sich allgemein auf Faserverbundwerkstoffe anwenden lässt. Er führte Einzelfaser-Push-out-Messungen an siliziumcarbidfaserverstärktem Siliziumcarbid (SiC/SiC) mit einem Berkovich- und einem Flat-End-Indenter mit einer Spitzengeometrie in Form einer abgeflachten, vierseitigen Pyramide durch. Die Experimente wurden in verschiedenen Stadien abgebrochen und die Proben mikroskopisch an der Ober- und Unterseite untersucht. Auf Basis der Beobachtungen wurde eine detaillierte Interpretation des Einzelfaser-Push-out-Tests entwickelt. Durch das Anpassen des Belastungsschemas mit zusätzlichen Be- und Entlastungszyklen lassen sich die dissipativen und nicht-dissipativen Energiebeiträge voneinander trennen und quantitativ bestimmen. Die Arbeit, die vom Indenter verrichtet wird, entspricht der Summe dieser beiden Energiebeiträge.

$$W_{Indenter} = \Delta E_{dissipativ} + \Delta E_{nicht-dissipativ} \quad (6)$$

$\Delta E_{dissipativ}$ setzt sich hierbei aus dem Beitrag der zur Mode-II Rissausbreitung nötigen Energie ΔE_{Riss} , der plastischen Verformungsenergie der Matrix und Faser $\Delta E_{plastisch}$ und der Reibungsenergie $\Delta E_{Reibung}$ zusammen. $\Delta E_{Reibung}$ kommt durch das Gleiten des gelösten Teils der Faser an der entstehenden Grenzfläche zustande. $\Delta E_{nicht-dissipativ}$ kann mit dem Energiebeitrag der elastischen Verformung von Faser und Matrix $\Delta E_{elastisch}$ gleichgesetzt werden.

$$\Delta E_{dissipativ} = \Delta E_{Riss} + \Delta E_{plastisch} + \Delta E_{Reibung} \quad (7)$$

$$\Delta E_{nicht-dissipativ} = \Delta E_{elastisch} \quad (8)$$

Nach Einsetzen in Gleichung (6) und Umstellen von Gleichung (6) nach ΔE_{Riss} erhält man:

$$\Delta E_{Riss} = W_{Indenter} - \Delta E_{plastisch} - \Delta E_{Reibung} - \Delta E_{elastisch} \quad (9)$$

Die gesuchte Kenngröße zur Beschreibung der Faser-Matrix-Wechselwirkung, die Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$, ist über die Energiefreisetzungsrate G definiert. G ist die pro Rissabschnitt freiwerdende Energie ∂U normiert auf die neu entstehende Fläche ∂A .

$$G = - \frac{\partial U}{\partial A} \quad (10)$$

Wird G über den Bereich des stabilen Risswachstums gemittelt, kann die Grenzflächenbruchzähigkeit berechnet werden.

$$\langle G \rangle = - \frac{\Delta E_{Riss}}{\Delta A_{Riss}} \quad (11)$$

ΔE_{Riss} ist die in die Ausbreitung eines Mode-II Risses dissipierte Energie und ΔA_{Riss} die dabei neu entstehende Rissfläche.

Gemäß aktueller Literatur tritt während des Push-out-Experiments nicht ausschließlich stabiles Risswachstum auf [53, 54, 123]. In den häufigsten Fällen tritt neben stabilem Risswachstum instabiles Risswachstum auf, was in Abbildung 5.9 dargestellt wird. Die Risspropagation wird somit entweder von vollständig stabilem Risswachstum dominiert (a) oder entspricht einer Kombination aus stabilem und instabilem Risswachstum (b). Der Energieanteil, der in instabiles Risswachstum dissipiert wird, kann nicht aus dem Auswertungsansatz des Einzelfaser-Push-out-Experiments bestimmt werden. Für die Berechnung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ darf deshalb lediglich die Rissfläche einbezogen werden, die infolge des stabilen Risswachstums entstanden ist.

$$\langle G \rangle = - \frac{\Delta E_{Riss\ stabil}}{\Delta A_{Riss\ stabil}} \quad (12)$$

Unter der Annahme, dass der Faserquerschnitt über die gesamte Länge der Faser konstant ist und der Riss sich ausschließlich entlang der Mantelfläche der Faser ausbreitet, kann die Gleichung wie folgt umgeschrieben werden:

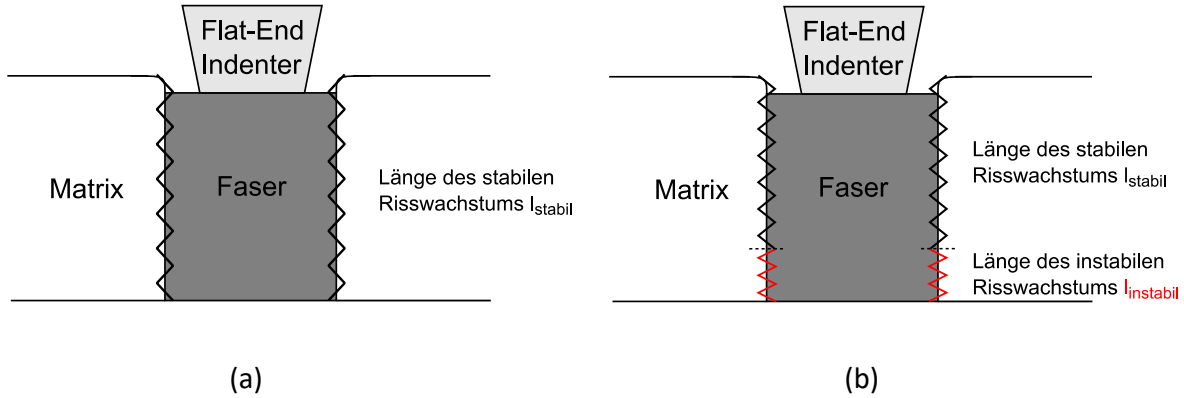


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Rissausbreitung: ausschließlich stabiles Risswachstum (a) und Kombination aus stabilem und instabilem Risswachstum (b) nach [116, 117]

$$\langle G \rangle = - \frac{\Delta E_{Riss\ stabil}}{U_F l_{stabil}} \quad (13)$$

U_F steht für den Umfang der Faser und l_{stabil} beschreibt den Anteil der durch stabiles Risswachstum entstandenen Risslänge. Geht man von ausschließlich stabilem Risswachstum aus, so erhält man den folgenden Zusammenhang für die Grenzflächenbruchzähigkeit:

$$\langle G \rangle = - \frac{\Delta E_{Riss\ stabil}}{U_F l_{stabil}} = - \frac{\Delta E_{Riss\ stabil}}{U_F l} \quad (14)$$

Da die Länge des stabilen Risswachstums in diesem Fall die gesamte Länge der belasteten Faser umfasst, kann sie mit der Probendicke l gleichgesetzt werden. Für den Regelfall von kombiniertem stabilem und instabilem Risswachstums ergibt sich die Gleichung wie folgt:

$$\langle G \rangle = - \frac{\Delta E_{Riss\ stabil}}{U_F l_{stabil}} = - \frac{\Delta E_{Riss\ stabil}}{U_F (l - l_{instabil})} \quad (15)$$

Es wird der vereinfachte Zusammenhang, dass die Summe aus stabiler und instabiler Risslänge ($l_{instabil}$) der Probendicke l entspricht, vorausgesetzt. Im Falle kombinierter stabiler und instabiler Rissausbreitung enthält die Gleichung zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ zusätzlich die unbekanntene instabile Risslänge $l_{instabil}$. Gleichung (15) kann so umgestellt werden, dass sie als Geradengleichung interpretiert werden kann, bei der die auf den Umfang der getesteten Faser normierte Rissenergie über der Probendicke l aufgetragen ist.

$$-\frac{\Delta E_{Riss\ stabil}}{U_F} = \langle G \rangle \cdot (l - l_{instabil}) \quad (16)$$

Die Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ entspricht in Gleichung (16) der Steigung der Geraden und $l_{instabil}$ ist die Verschiebung der Geraden aus dem Ursprung auf der Achse der Probendicke. Mithilfe des Einzelfaser-Push-out-Tests lässt sich die Energie $\Delta E_{Riss\ stabil}$, die in die Ausbreitung eines stabilen Mode-II Riss dissipiert wird, bestimmen. Über die Auftragung der auf den Faserumfang normierten Rissenergie über der dazugehörigen Probendicke lassen sich über einen linearen Fit die Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ und die instabile bzw. stabile Risslänge $l_{instabil}$ und l_{stabil} ermitteln, was in Abschnitt 5.6 ausführlich erläutert wird. Aus diesem Grund sind für die Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit mithilfe des Einzelfaser-Push-out-Experiments mehrere Proben unterschiedlicher Dicke eines Faserverbundwerkstoffs nötig.

5.5 Quantitative Energieauswertung

Wird das zyklische Belastungsschema wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben für Push-out-Versuche eingesetzt, können die Energien in die einzelnen dissipativen und nicht-dissipativen Beiträge während des Einzelfaser-Push-out-Tests getrennt werden. Eine Analyse basierend auf der Separation der Energiebeiträge kann auf alle Faserverbundwerkstoffe angewendet werden [54, 119]. Unterschiede im Verformungsverhalten des Matrixmaterials sind durch den analytischen Ansatz berücksichtigt. Die Energieauswertung der zyklischen Messungen kann sowohl für spröde keramische und vergleichsweise duktile polymere Matrixsysteme angewendet werden.

5.5.1 Bestimmung der dissipativen und nicht-dissipativen Energiebeiträge

Das Trennen der dissipativen und nicht-dissipativen Energiebeiträge während des Einzelfaser-Push-out-Experiments wird durch das zyklische Be- und Entlasten bei sukzessive erhöhter Indenterauslenkung ermöglicht. Der in unserer Arbeitsgruppe von Greisel et al. [54, 120, 122] weiterentwickelte Ansatz zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit wird im Folgenden dargestellt. Er ist das Ergebnis des

Übertrags von Müllers analytischem Modell für keramische Faserverbundwerkstoffe auf CFK-Werkstoffe mit Polymermatrix [116].

In Abbildung 5.10 ist exemplarisch eine zyklische Kraft-Weg-Kurve eines Einzelfaser-Push-out-Tests zur Veranschaulichung dargestellt. In grau sieht man die komplette Messung der zyklischen Indentierung. In schwarzen Vierecken ist die Hüllkurve gezeigt. Mit den rot umrandeten Symbolen ist ein Set von aufeinanderfolgendem Belastungssegment (Kreise), Entlastungssegment (Dreiecke) und Wiederbelastungssegment (Rauten) gezeigt. Die Messung wurde an der Probe HTA/JK60 durchgeführt.

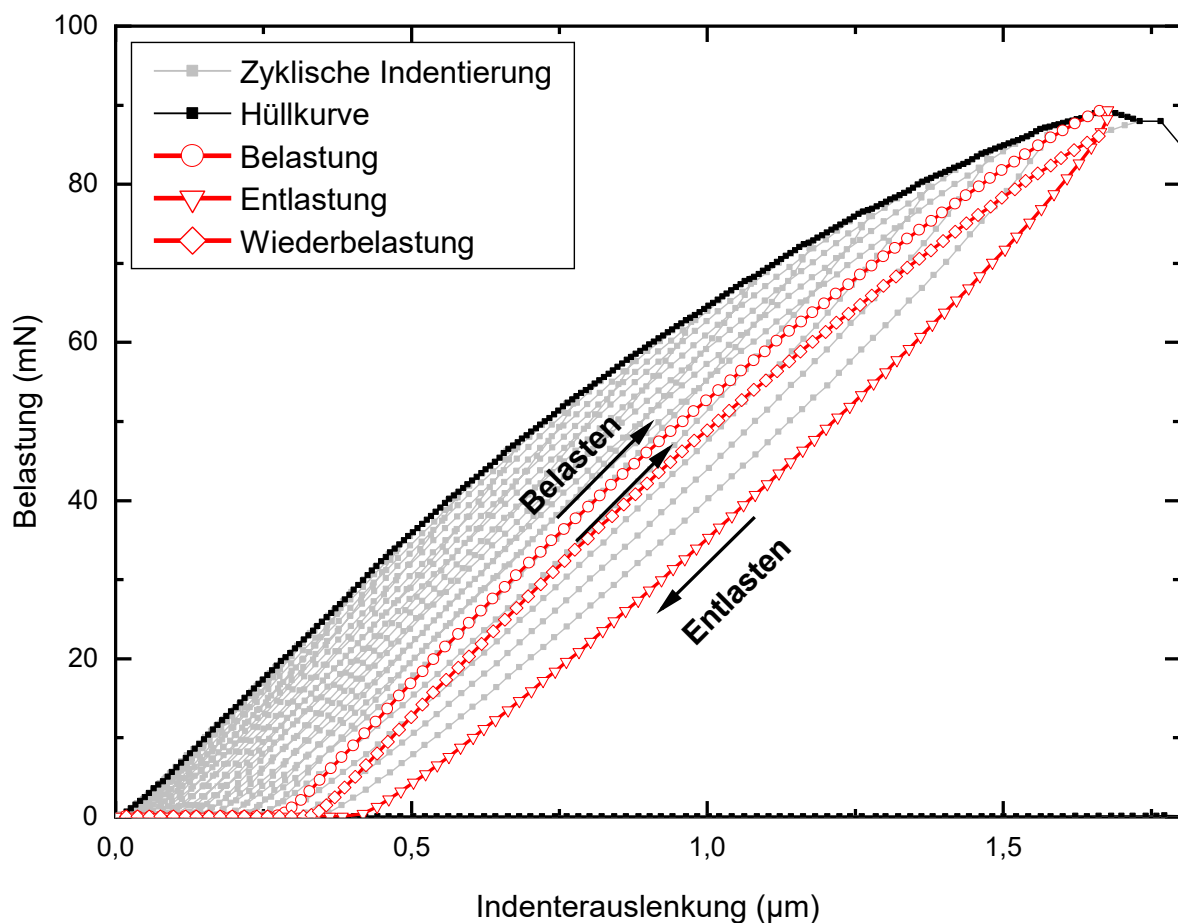


Abbildung 5.10: Exemplarische Darstellung einer Einzelfaser-Push-out-Messung mit zyklischem Belastungsschema (graue Vierecke), der umgebenden Hüllkurve (schwarze Vierecke) und eines Sets von aufeinanderfolgendem Belastungssegment (rot umrandete Kreise), Entlastungssegment (rot umrandete Dreiecke) und Wiederbelastungssegment (rot umrandete Rauten)

Betrachtet man die einzelnen Flächen unter bzw. zwischen den Kurvenabschnitten, die durch die aufeinanderfolgenden Belastungs-, Entlastungs- und Wiederbelastungssegmente eingeschlossen werden, können diese den verschiedenen dissipativen und nicht-dissipativen Energien zugeordnet werden. In Abbildung 5.11 sind die Flächen der

jeweiligen Energiebeiträge farblich hervorgehoben. Es kann jeweils in die Anteile an plastischer Deformationsenergie $\Delta E_{\text{plastisch}}$ (grau, schwarz schraffiert) der Reibarbeit $\Delta E_{\text{Reibung}}$ (grün) und elastischer Verformungsenergie $\Delta E_{\text{elastisch}}$ (blau) unterschieden werden. Durch das Aufsummieren der Einzelbeiträge der plastischen Verformungsenergie pro Zyklus kann der Beitrag der gesamten plastischen Verformungsenergie $E_{\text{plastisch total}}$ (grau) berechnet werden.

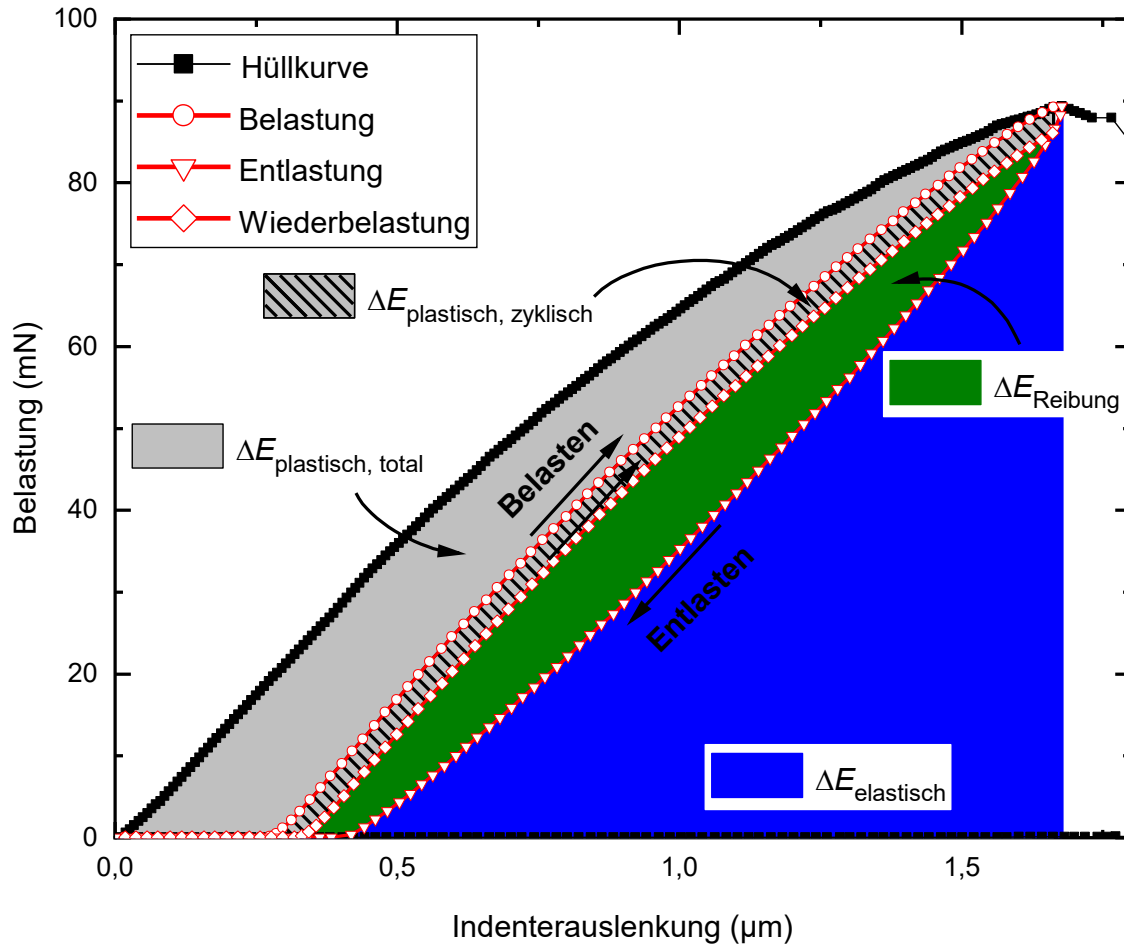


Abbildung 5.11: Darstellung der relevanten dissipativen und nicht-dissipativen Energiebeiträge zur Auswertung eines zyklischen Einzelfaser-Push-out-Tests nach [54]

Anteil der plastischen Verformungsenergie $\Delta E_{\text{plastisch}}$

Der Flächenanteil, der in Abbildung 5.11 von Belastungs- und darauffolgendem Wiederbelastungssegment eingeschlossen ist, liefert durch Integration den Anteil pro Zyklus eingebrachter plastischer Verformungsenergie $\Delta E_{\text{plastisch}}$ (schwarze Streifen auf grauem Hintergrund). Dieser Beitrag setzt sich zum einen aus der plastischen Verformung der Matrix zusammen. Diese Verformung kann an der Ober- und Unterseite

der Probe nach der Belastung der Faser durch den Indenter beobachtet werden (siehe Abbildung 5.4). Eine mögliche plastische Verformung der Faser wird vernachlässigt, da der abgeflachte Flat-End-Indenter keinen sichtbaren Abdruck auf der belasteten Faserfläche hinterlässt. Die Kraft-Weg-Kurven von Messungen, bei denen die Fasern unter der Last brechen, werden nicht zur Auswertung herangezogen. Zum anderen dominiert die gesuchte Energie $\Delta E_{Riss\ stabil}$ nach der Rissinitiierung den Beitrag der plastischen Verformungsenergie $\Delta E_{plastisch}$. Ab dem Zeitpunkt der Rissinitiierung ist das stabile Risswachstum der relevante energiedissipative Vorgang während des Einzelfaser-Push-out-Tests, in den die gesamte Verformungsarbeit dissipiert wird.

Anteil der gesamten plastischen Verformungsenergie $E_{plastisch\ total}$

Durch Aufsummieren der Einzelbeiträge der plastischen Verformungsenergie $\Delta E_{plastisch}$ pro Zyklus kann die gesamte plastische Verformungsenergie $E_{plastisch\ total}$, die bis zum entsprechenden Zyklus durch die Druckbelastung in die Probe eingebracht worden ist, berechnet werden. In Abbildung 5.11 ist die totale plastische Verformungsenergie $E_{plastisch\ total}$ in Form der grauen Fläche, die sich unterhalb der Hüllkurve befindet und vom aktuellen Belastungssegment begrenzt ist, dargestellt. Aus den akkumulierten Beiträgen der plastischen Verformungsenergie $\Delta E_{plastisch}$ kann $\Delta E_{Riss\ stabil}$ ermittelt werden. Die explizite Bestimmung von $\Delta E_{Riss\ stabil}$ aus $E_{plastisch\ total}$ wird in Abschnitt 5.5.2 genauer erläutert.

Anteil der Reibenergie $\Delta E_{Reibung}$

Der Anteil der Reibarbeit $\Delta E_{Reibung}$ (siehe Abbildung 5.11, grün) kann berechnet werden, indem die Fläche zwischen dem Entlastungssegment und dem Wiederbelastungssegment integriert wird. Den größten Beitrag zu diesem Energieanteil liefert die Reibung der Faser an der Matrix im gelösten Bereich der Faser-Matrix-Grenzfläche. Reibung zwischen Faser und Matrix kann erst ab dem Zeitpunkt der Rissinitiierung gemessen werden. In dem Bereich der Fasermantelfläche, bei dem unter der Belastung des Indenters die Faser-Matrix-Grenzfläche abgelöst ist, kann nach der Rissinitiierung die Faser während des Be- und Entlastens an der umgebenden Matrix entlang reiben. Die rückstellende Kraft der Faser im Entlastungssegment ist die elastische Stauchung unter der Indenterbelastung. Mit zunehmender Belastung erhöht sich der Beitrag der Reibenergie $\Delta E_{Reibung}$ durch die

sich weiter vergrößernde abgelöste Fläche und die zunehmende Querausdehnung der Faser. Die Poissondehnung der Faser führt dazu, dass die Grenzflächen von Faser und Matrix zusammengedrückt werden und die Reibung erhöhen. Ein weiterer Anteil an der grünen Fläche entspringt der viskoelastischen Verformungsenergie der Polymermatrix während der Zeit, in der die Faser unbelastet ist. Im Laufe einer zyklischen Push-out-Messung nimmt die Zeitspanne, in der die Faser vom zurückfahrenden Indenter unbelastet ist, zu, da die verbleibende Push-in Tiefe der Faser sukzessive erhöht wird. Der Matrix wird damit mehr Zeit zur Relaxation gegeben. Betrachtet man ein Entlastungssegment und den folgenden Belastungskurvenabschnitt kann man feststellen, dass die Aufnahme des Kontakts des Indenters mit der Faser bei der erneuten Belastung bei niedrigerer Indenterauslenkung startet als der Indenter vorher den Kontakt zur Faser verlassen hat.

Anteil der elastischen Verformungsenergie $\Delta E_{elastisch}$

Der in der Probe gespeicherte nicht-dissipative Anteil der Energien entspricht der elastischen Verformungsenergie $\Delta E_{elastisch}$. Dieser Beitrag zur Gesamtenergie wird während des Entlastens der Faser vollständig von der Probe freigesetzt. Die elastische Verformungsenergie $\Delta E_{elastisch}$ entspricht der Fläche unter der Entlastungskurve (siehe Abbildung 5.11, blau). Durch Integration des zugehörigen Entlastungssegments lässt sie sich berechnen. Die elastische Verformungsenergie $\Delta E_{elastisch}$ setzt sich aus der elastischen Deformation von Faser und Matrix zusammen. Zudem kann ein Anteil aufgrund des eventuellen Durchbiegens der gedünnten Flachprobe über der Kerbe des Glasträgers unter der Druckbelastung des Indenters entstehen. Dieser Anteil ist nicht bei jeder Messung gegeben und hängt von der Steifigkeit der Probe, der Fixierung im Quarzwachs, der Breite der Kerbe und der Position der belasteten Faser über der Kerbe ab.

5.5.2 Ermittlung von $\Delta E_{Riss\ stabil}$ aus zyklischen Push-out-Messungen

Wie aus Arbeiten unserer Arbeitsgruppe bekannt ist [120, 121], können für CFK-Werkstoffe zwei charakteristische Versagensverhalten beobachtet werden. Bei dem sogenannte abrupten Versagensverhalten ist das Ende der Rissausbreitung in der Kraft-Weg-Kurve klar gekennzeichnet (siehe Abbildung 5.12 a). Wird die Faser-Matrix-Anbindung vollständig überwunden, so wird die Faser abrupt ausgeschoben, was sich in einem signifikanten Kraftabfall äußert. Im Gegensatz dazu nimmt beim sukzessiven

Versagensverhalten, das allein aufgrund der Messkurve keine Rückschlüsse auf die Indenterauslenkung des Endes der Rissausbreitung zulässt, die Kraft kontinuierlich ab (siehe Abbildung 5.12 b). Diese Messungen werden manuell beendet. Die Auswertung der Energie stabilen Risswachstums $\Delta E_{Riss\ stabil}$ ist für diesen Fall um die Bestimmung des Endes des Risswachstums erweitert worden [120].

Bei den zyklischen Push-out Messungen der in dieser Arbeit untersuchten Proben treten beide Versagensverhalten auf. Dabei stellte sich heraus, dass bei Proben, die mit der HTA-Faser verstärkt sind, zumeist der abrupte Push-out und bei Proben, die mit der T1000-Faser verstärkt sind, in den meisten Fällen der sukzessive Push-out auftrat.

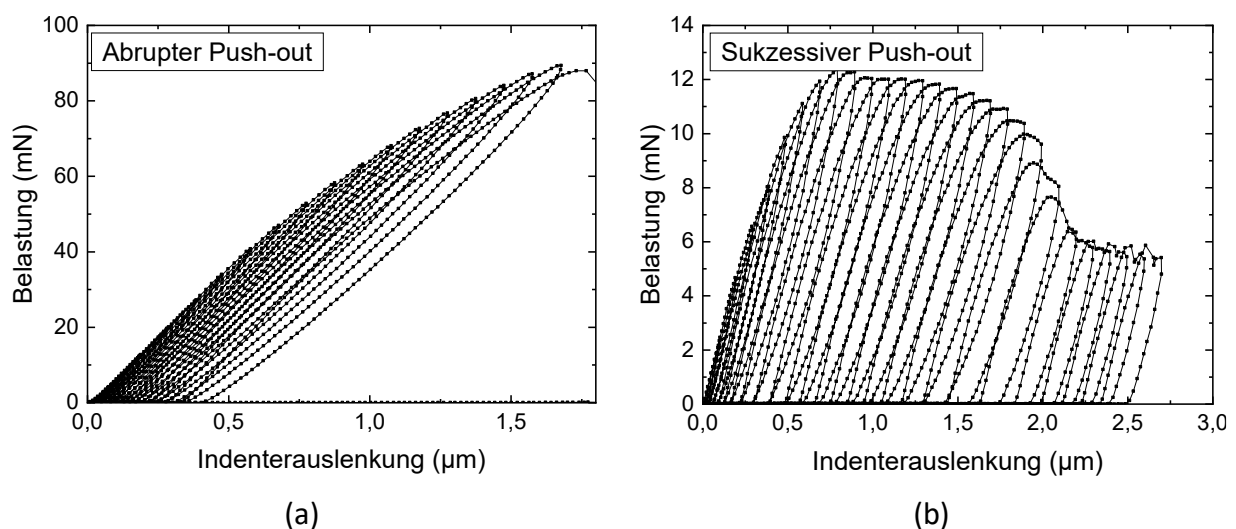


Abbildung 5.12: Exemplarische Darstellung einer Messung mit abruptem Push-out (a) und einer Messung mit sukzessivem Push-out (b)

Bestimmung von $\Delta E_{Riss\ stabil}$ für abruptes Versagensverhalten

Für die Auswertung der Energie $\Delta E_{Riss\ stabil}$, die in das stabile Risswachstum dissipiert wird, werden die Indenterauslenkung für die Rissinitiierung und die vollständige Ablösung der Faser benötigt. Das abrupte Versagensverhalten den Vorteil, dass sich das Ende der Risspropagation und die vollständige Ablösung der Faser von der Matrix durch ein eindeutiges Signal in der Kraft-Weg-Kurve herauslesen lässt. Der signifikante Kraftabfall kann in Abbildung 5.12 a bei einer Auslenkung von ca. 1,7 μm gesehen werden. Im Folgenden wird gezeigt, wie sich der Indenterauslenkung der Rissinitiierung mithilfe der einzelnen Energiebeiträge pro Zyklus bestimmen lässt. In Abschnitt 5.5.1 wurde gezeigt, wie durch Integration der entsprechenden Flächen die dissipativen und nicht-dissipativen Energien für die einzelnen Zyklen berechnet werden können. Werden

diese über der dazugehörigen Indenterauslenkung aufgetragen, kann mithilfe der Kurvenverläufe auf den Zeitpunkt der Rissinitiierung geschlossen werden. In Abbildung 5.13 sind exemplarisch die Werte der einzelnen dissipativen und nicht-dissipativen Energiebeiträge über der zugehörigen Indenterauslenkung aufgetragen.

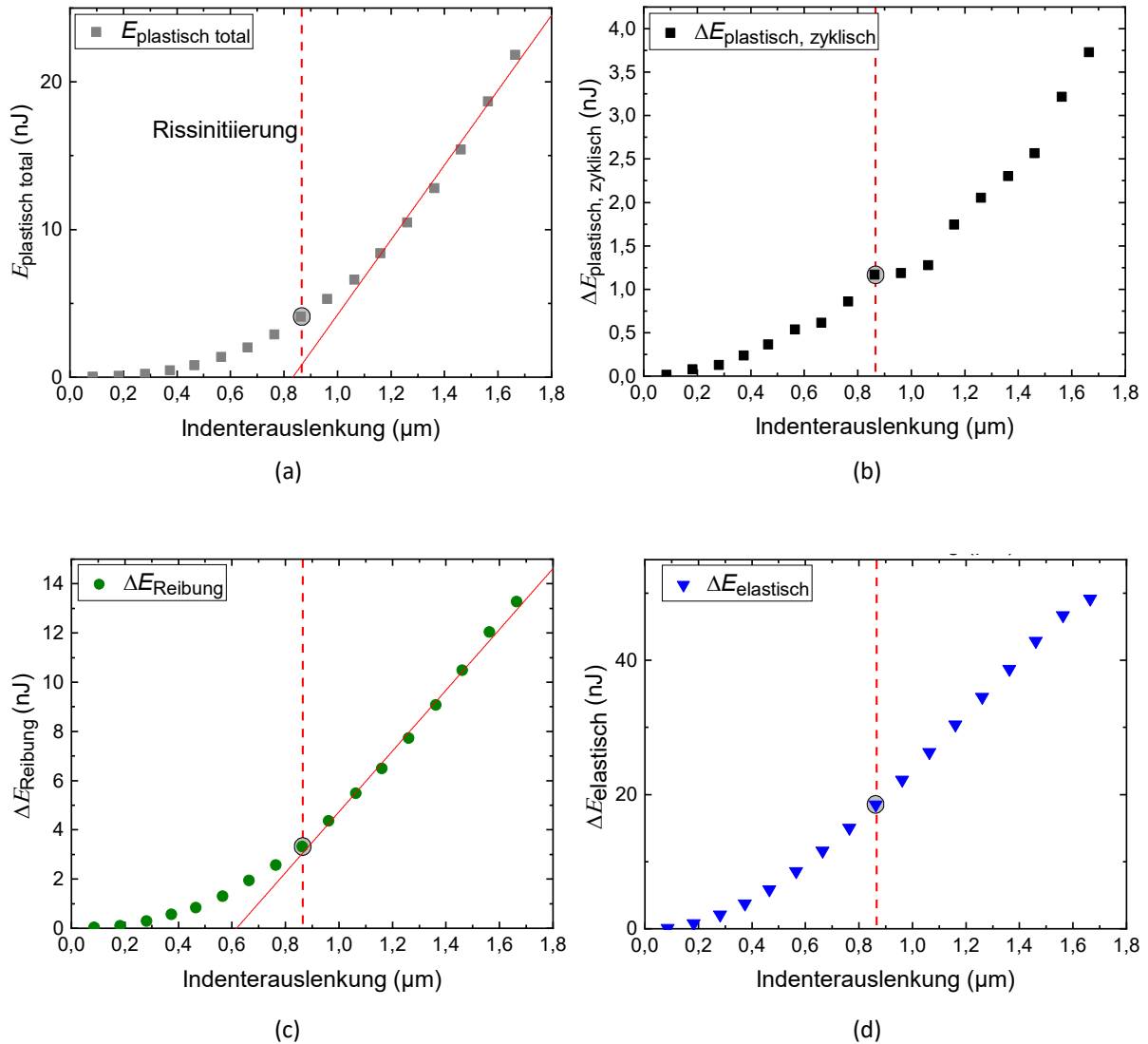


Abbildung 5.13: Verlauf der dissipativen und nicht-dissipativen Energiewerte einer Push-out-Messung mit abruptem Push-out in Abhängigkeit der Indenterauslenkung und Hervorhebung der Rissinitiierung: totale plastische Deformationsenergie (a), plastische Deformationsenergie (b), Reibenergie (c) und elastische Deformationsenergie (d) nach [54]

Das ausschlaggebende Merkmal ist ein linearer Anstieg der totalen plastischen Deformationsenergie $E_{\text{plastisch total}}$ nach der Rissinitiierung (siehe Abbildung 5.13 a). In diesem Bereich wächst der Riss stabil unter der zunehmenden Belastung des Indenters.

Die Bestimmung der Indenterauslenkung zum Zeitpunkt der Rissinitiierung anhand der totalen plastischen Deformationsenergie wird durch die anderen Kurvenverläufe unterstützt. Bei allen vier Energiebeiträgen unterscheidet sich der Kurvenverlauf vor und nach der Rissinitiierung. Im Folgenden werden die weiteren Kriterien, die in dieser Arbeit zur Bestimmung der stabilen Rissenergie $\Delta E_{Riss\ stabil}$ verwendet worden sind, beschrieben. Die Kurve der totalen plastischen Verformungsenergie $E_{plastisch\ total}$ nimmt im Bereich von $0\ \mu\text{m}$ bis etwa $1,0\ \mu\text{m}$ einen linksgekrümmten Verlauf. Die Beiträge der plastischen Deformationsenergie pro Zyklus $\Delta E_{plastisch}$ sind hier niedrig, weshalb die Kurve erst sehr flach und dann zunehmend steiler ansteigt. Ab der Indenterauslenkung von ca. $1\ \mu\text{m}$ geht der gekrümmte Kurvenverlauf $E_{plastisch\ total}$ in einen linearen Verlauf über. Dieser gerade Anstieg wird als der Bereich des stabilen Risswachstums interpretiert [54, 120, 121]. Wie bereits erwähnt wird der Beitrag der totalen plastischen Deformationsenergie $E_{plastisch\ total}$ im Bereich stabilen Risswachstums mit einer Gerade angepasst. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Achse der Indenterauslenkung liefert die Indenterauslenkung zum Zeitpunkt der Rissinitiierung. Dafür wird die Indenterauslenkung des nächstgelegenen Messpunktes gewählt. Aus Abbildung 5.13 a geht hervor, dass die gesuchte Indenterauslenkung in diesem Fall bei ca. $0,9\ \mu\text{m}$ liegt.

Im Vergleich zu den Beiträgen der elastischen Deformationsenergie $\Delta E_{elastisch}$ und der Reibenergie $\Delta E_{Reibung}$ sind die Werte an plastischer Deformationsenergie $\Delta E_{plastisch}$ sehr gering (vergleiche Abbildung 5.13 b). Im anfänglichen Stadium der Messung, das heißt während der ersten drei Zyklen, wird nahezu keine plastische Deformation in Faser und Matrix eingebracht. Im Bereich bis $0,9\ \mu\text{m}$ steigen die Energiewerte langsam aber stetig wachsend an. Die plastischen Deformationen bis zu diesem Zeitpunkt können der plastischen Verformung der Matrix in der Faserumgebung an der Ober- und unter Umständen an der Unterseite der Probe zugeordnet werden. Ab der Indenterauslenkung von ca. $0,9\ \mu\text{m}$ ändert sich der Kurvenverlauf. Die Zunahme der Beiträge der plastischen Deformationsenergie $\Delta E_{plastisch}$ ist pro Zyklus zunächst sehr gering und nimmt dann immer stärker zu. Der Verlauf der Werte gleicht ab der Indenterauslenkung von $0,9\ \mu\text{m}$ dem einer stetig wachsenden Kurve. Diese Änderung im Kurvenverlauf der plastischen Deformationsenergie $\Delta E_{plastisch}$ wird ebenfalls als der Zeitpunkt der Rissinitiierung interpretiert.

In den ersten Zyklen wird keine Reibenergie $\Delta E_{Reibung}$ in das intakte System aus Faser und Matrix eingebracht (siehe Abbildung 5.13 c). Solange der Riss nicht initiiert ist, gibt es keine partielle Ablösung der Faser und folglich kann die Faser zu Beginn der Messung

nicht an der Matrixwand reiben. Die detektierten, kleineren Energiebeiträge haben vermutlich ihren Ursprung im viskoelastischen Verhalten der Polymermatrix. Weitere Ursachen können Beiträge des Quarzwachses, mit dem die Probe befestigt ist, des Ausbildens der Kontaktfläche zwischen Indenter und belasteter Faser oder der internen Gerätereibung der Normalkrafteinheit sein [120]. Die Werte der Reibungsenergie $\Delta E_{Reibung}$ nehmen bis zu einer Indenterauslenkung von ca. $0,9\mu\text{m}$ allmählich zu. Ab dieser Indenterauslenkung stellt sich ein linearer Kurvenverlauf ein, der sich durch die pro Zyklus vergrößerte Grenzfläche und den damit verbundenen größeren Beitrag zur Reibenergie $\Delta E_{Reibung}$ erklären lässt. Die kontinuierlich steigenden Reibenergiewerte sprechen dagegen, dass ein starker Abrieb der Matrix, der durch die partiell abgelöste Faser verursacht werden kann, vorliegt. Die Kurve unterstützt die Annahme, dass die Rissinitiierung bei der Indenterauslenkung von ca. $0,9\mu\text{m}$ stattfindet, was dem ersten Punkt des linearen Kurvenverlaufs entspricht.

Die ersten detektierbaren und durchgehend die größten Energiebeiträge pro Zyklus können für die elastische Deformationsenergie $\Delta E_{elastisch}$ beobachtet werden (vergleiche Abbildung 5.13 d). Gleich ab Beginn der Messung wird das intakte System aus Faser und Matrix elastisch verformt. Ab der Rissinitiierung kann der größte Anteil der elastischen Deformationsenergie $\Delta E_{elastisch}$ durch den Indenter der elastischen Verformung der Faser und deren Querkontraktion zugeordnet werden. Die Werte von $\Delta E_{elastisch}$ nehmen bis zu einer Indenterauslenkung von ca. $0,6\mu\text{m}$ erst gering zu. Im Bereich von $0,0$ – $0,9\mu\text{m}$ verläuft die Kurve der elastischen Deformationsenergie $\Delta E_{elastisch}$ schwach linksgekrümmt und hat einen Wendepunkt bei ca. $0,9\mu\text{m}$ (Markierung in Abbildung 5.13 d). Danach ist der Kurvenverlauf rechtsgekrümmt und die Energiewerte wachsen mit verringerter Zunahme pro Zyklus weiter bis zum Push-out-Event an. Der Wendepunkt wird als Anzeichen für die Rissinitiierung interpretiert. Die nach dem Wendepunkt beobachtete kontinuierlich fallende Steigung der Kurve kann als das Abnehmen der Steifigkeit des Faser-Matrix-Verbundes interpretiert werden. Je weiter der Riss fortschreitet und die Anbindung zwischen Faser und Matrix löst, desto stärker ist der Verbundwerkstoff geschwächt. Die Steifigkeit der Probe nimmt mit jedem Zyklus graduell ab.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Rissinitiierung in einer Änderung des Kurvenverlaufs aller vier aufgetragenen Energien bemerkbar macht. In der in Abbildung 5.13 gezeigten Auftragung lässt sich der Zeitpunkt der Rissinitiierung in allen Energien mit der Indenterauslenkung von $0,9\mu\text{m}$ korrelieren (Markierungen).

Der relevante Vorgang der Energiedissipation durch plastische Deformation beim Einzelfaser-Push-out-Test während der fortschreitenden Belastung durch den Indenter ist das stabile Risswachstum [53, 54, 117, 119, 121–123]. Es kann angenommen werden, dass das stabile Wachstum des Risses der einzige Beitrag zur plastischen Deformationsenergie $\Delta E_{\text{plastisch}}$ nach der Rissinitiierung bis zur vollständigen Ablösung der Faser von der Matrix ist. Damit lässt sich die Energie des stabilen Risswachstums $\Delta E_{\text{Riss stabil}}$ aus der Differenz der Werte der totalen plastischen Deformationsenergie $E_{\text{plastisch total}}$ zum Zeitpunkt der kompletten Faserablösung und zum Zeitpunkt der Rissinitiierung berechnen. Diese Energiedifferenz wird in Abbildung 5.14 durch den senkrechten, schwarzen Pfeil am rechten Bildrand verdeutlicht.

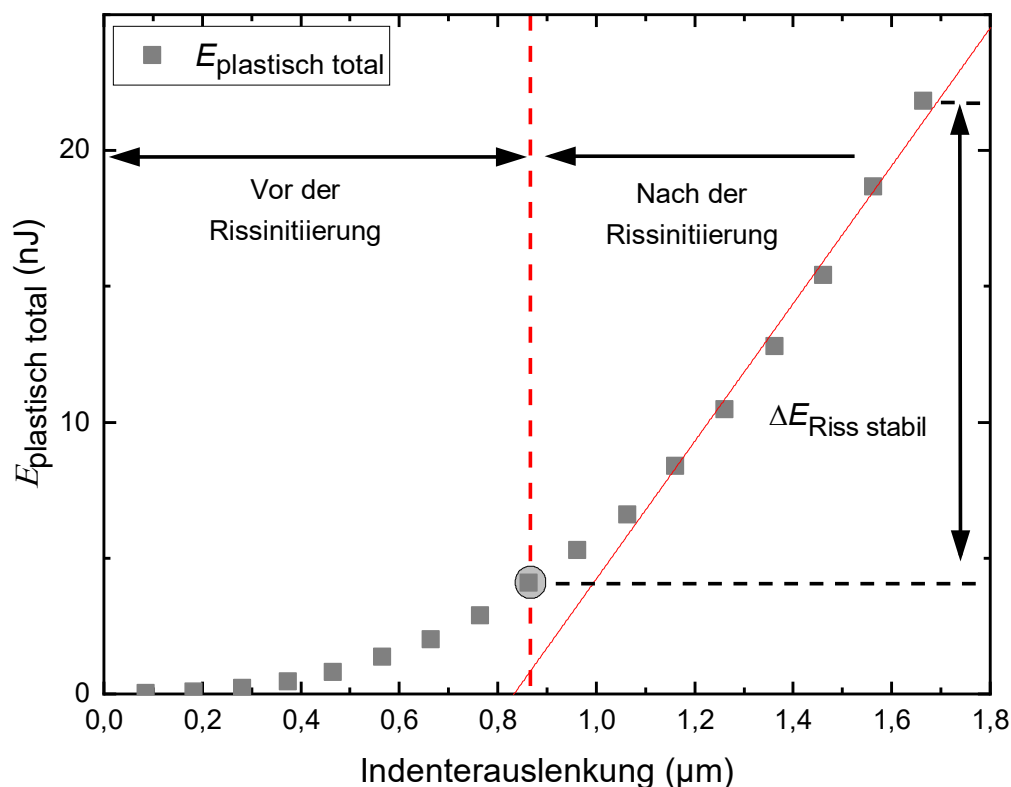


Abbildung 5.14: Entwicklung der totalen plastischen Energie und Verdeutlichung des Energiebeitrags des stabilen Risswachstums

Bestimmung von $\Delta E_{\text{Riss stabil}}$ für sukzessives Versagensverhalten

Die Analyse der Messdaten von Einzelfaser-Push-out-Messungen mit sukzessivem Versagensverhalten beinhaltet eine zusätzliche Problemstellung. Nachdem das Kraft-Weg-Signal der Messkurve kein eindeutig interpretierbares Ereignis am Ende der Risspropagation zeigt, muss der Moment der vollständigen Ablösung der Faser unter

Einbeziehung der dissipativen und nicht-dissipativen Energien ermittelt werden. Die Auswertung des sukzessiven Versagensverhaltens ist eingehend innerhalb unserer Arbeitsgruppe untersucht worden und um die Bestimmung des Endes des Risswachstums erweitert worden [120, 121, 133]. Ein repräsentativer Auftrag der relevanten Energien über der Indenterauslenkung ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

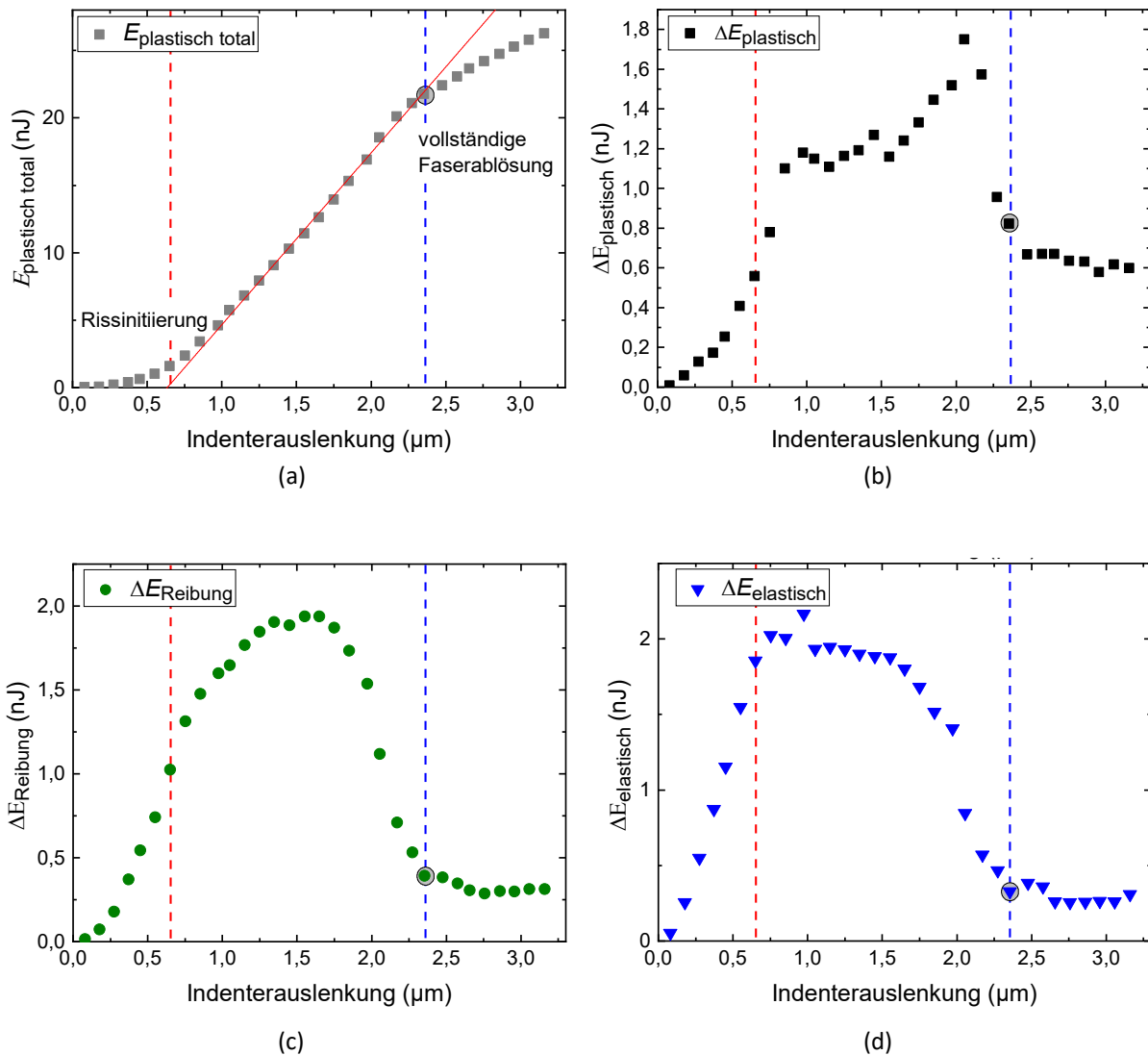


Abbildung 5.15: Repräsentative Darstellung der dissipativen und nicht-dissipativen Energiewerte einer Push-out-Messung mit sukzessiven Push-out in Abhängigkeit der Indenterauslenkung und Hervorhebung des Endes des Risswachstums: plastische Deformationsenergie (a), Reibenergie (b), totale plastische Deformationsenergie (c) und elastische Deformationsenergie (d) nach [120]

Die Analyse und Berechnung der einzelnen Energiebeiträge erfolgt wie bereits für das abrupte Versagensverhalten beschrieben. Das Vorgehen zur Evaluation der Rissinitiation lässt sich analog durchführen.

Ein wichtiges Kriterium bei der Bestimmung des Endes der Rissausbreitung ist der lineare Zusammenhang zwischen der gesamten plastischen Deformationsenergie $E_{\text{plastisch total}}$ und der Indenterauslenkung. Der lineare Anstieg der totalen Deformationsenergie wird in der Literatur als der Bereich stabilen Risswachstums interpretiert [54, 120, 121, 133]. Eine auffällige Gemeinsamkeit aller Messungen mit sukzessivem Versagensverhalten ist, dass die Kurve der totalen plastischen Energie $E_{\text{plastisch total}}$ ab einer bestimmten Indenterauslenkung von ihrem linearen Verlauf abweicht und sich mit geringerer Steigung fortsetzt (siehe blaue Markierung in Abbildung 5.15 a). In den Graphen der plastischen Deformationsenergie $\Delta E_{\text{plastisch}}$, der Reibenergie $\Delta E_{\text{Reibung}}$ und der elastischen Deformationsenergie $\Delta E_{\text{elastisch}}$ kann ab dieser Indenterauslenkung meist ein flach fallender Kurvenverlauf bei deutlich kleineren Energiewerten beobachtet werden (vergleiche Abbildung 5.15 b, c und d). Die Indenterauslenkungen, ab denen der veränderte Kurvenverlauf auftritt, stimmen in der Regel überein. In diesem Fall liegt die Indenterauslenkung, ab der sich eine signifikante Änderung im Kurvenverlauf ergibt, bei allen Energiebeiträgen bei ca. 2,3 μm .

Weitere Indizien für die vollständige Ablösung der Faser lassen sich aus der Kraft-Weg-Kurve herauslesen. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass ab dem Zeitpunkt, an dem die Faser vollständig von der Matrix gelöst ist, die Faser gegen den Reibwiderstand der Matrix an der Grenzfläche ausgeschoben wird [134–137]. Dabei schiebt der Indenter bei einer zyklisch durchgeführten Messung die Faser sukzessive weiter. Durch mechanisches Verhaken von Faser und Matrix kommt es dabei zu einem Haft-Gleitreibungsverhalten. Im Signal der Kraft-Weg-Kurve äußert sich das Haft-Gleitreibungsverhalten mit mehreren Kraftspitzen pro Zyklus. In Abbildung 5.16 a ist das einsetzende Haft-Gleitreibungsverhalten gegen Ende einer Push-out-Messung dargestellt. In der Kraft-Weg-Kurve ist der Zyklus, nach dem das Haft-Gleitreibungsverhalten einsetzt, in roter Farbe hervorgehoben. Die folgenden Zyklen zeigen die angesprochenen Kraftspitzen mit anschließendem Kraftabfall. In der Literatur wurde mittels Push-back-Untersuchungen bestätigt, dass dieser Verlauf in der Kraft-Weg-Kurve charakteristisch für eine vollständig gelöste Faser ist [120, 121, 133]. Eine Push-back-Messung ist das erneute axiale Belasten einer bereits im Einzelfaser-Push-out-Test geprüften Faser [134–139]. Es wurde gezeigt, dass für alle mittels Push-back-Test untersuchten Fasern von Anfang an das Haft-Gleitreibungsverhalten das Erscheinungsbild der Kraft-Weg-Kurve dominierte [120, 133]. Das validiert die Interpretation des einsetzenden Haft-Gleitreibungsverhalten als gültiges Kriterium für die vollständige

Ablösung der Faser von der Matrix während einer Push-out Messung ohne abrupten Push-out.

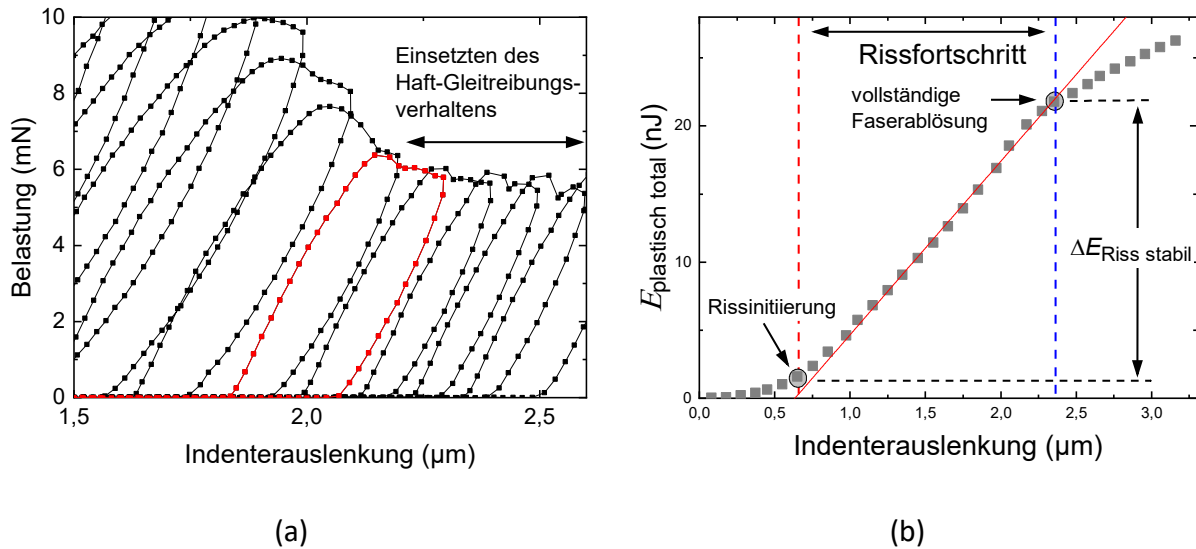


Abbildung 5.16: Darstellung zur Bestimmung des Endes der Risspropagation: Einsetzen des Haft-Gleitreibungsverhaltens nach dem rot hervorgehobenen Zyklus (a), Summe der Energiebeiträge der plastischen Deformationsenergie mit markiertem Bereich des stabilen Risswachstum (b) nach [120]

Werden die beiden Beobachtungen, nämlich des Haft-Gleitreibungsverhaltens und des linearen Anstiegs der Kurve der akkumulierten plastischen Deformation, miteinander korreliert, kann das Ende der Risspropagation für Einzelfaser-Push-out-Messungen, die das sukzessive Versagensverhalten zeigen, verlässlich bestimmt werden [120]. Abbildung 5.16 b zeigt den Verlauf der totalen plastischen Deformationsenergie $E_{\text{plastisch total}}$ über der Indenterauslenkung. Der lineare Kurvenverlauf kann als Bereich des stabilen Risswachstums interpretiert werden. Das Abweichen vom linearen Kurvenverlauf bei hohen Indenterauslenkungen wird als Ende des stabilen Risswachstums und die vollständige Ablösung der Faser entlang der Grenzfläche angesehen. Der Bereich stabilen Risswachstums ist gekennzeichnet und die Rissinitiierung und das Ende des Risswachstums sind hervorgehoben. Anhand dieser beiden Kriterien werden in der vorliegenden Arbeit das Ende der stabilen Risspropagation für Push-out-Messungen mit sukzessivem Versagensverhalten und damit die Energie stabilen Risswachstums $\Delta E_{\text{Riss stabil}}$ ermittelt.

5.6 Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit

Nachdem die Energie $\Delta E_{Riss\ stabil}$, die während des Einzelfaser-Push-out-Experiments in stabiles Risswachstum dissipiert wird, bestimmt werden kann, kann nach Gleichung (16) die Grenzflächenbruchzähigkeit berechnet werden.

Es werden pro Kompositprobenvariante mehrere Messungen an jeweils unterschiedlichen Probendicken durchgeführt. Auf diese Weise können die ermittelten Werte der auf den Umfang der Faser normierten stabilen Rissenergie über den entsprechenden Faserlängen bzw. Probendicken aufgetragen werden. Dafür werden in der Literatur typischerweise der Mittelwert und die Standardabweichung der berechneten, normierten Energien für mindestens drei Proben unterschiedlicher Dicke gebildet und über dieser aufgetragen [53, 54, 116, 120]. Im Regelfall werden für die verschiedenen Probendicken jeweils mindestens 20 Einzelfaser-Push-out-Messungen durchgeführt, um dem inhomogenen Charakter eines FVW über eine geeignet große Statistik Rechnung zu tragen. Das bedeutet, dass die Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ im Normalfall auf einer Statistik mit mindestens 60 gültigen Messungen beruht.

In Abbildung 5.17 a ist repräsentativ eine solche Auftragung gezeigt. Durch die ermittelten Kurvenpunkte wird eine Gerade gefittet, deren Steigung die gesuchte

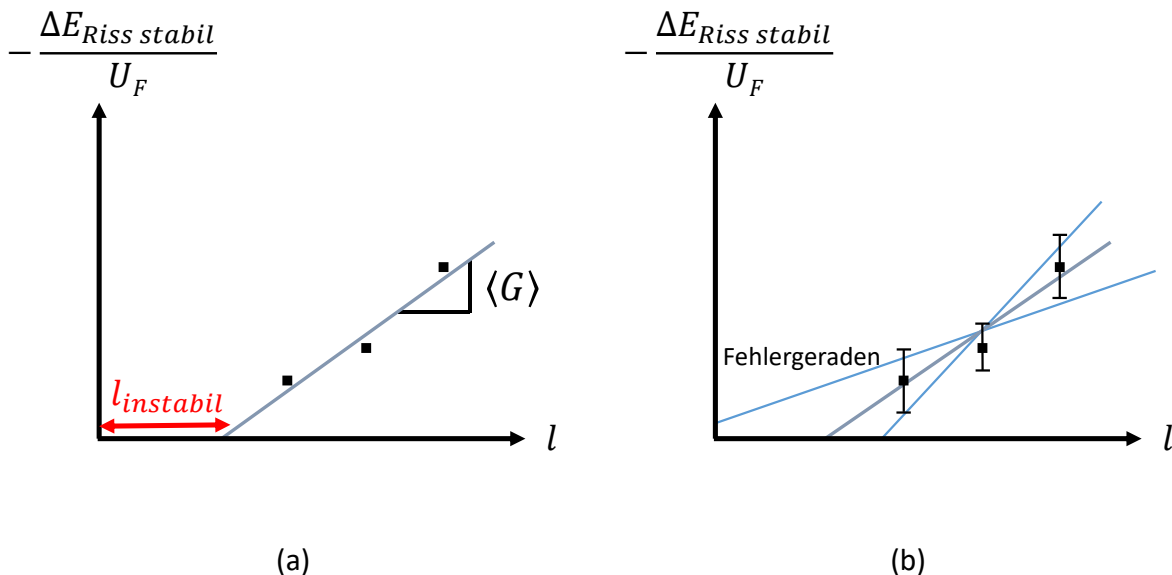


Abbildung 5.17: Darstellung des linearen Zusammenhangs zwischen Probendicke der untersuchten Probe bzw. der Faserlänge der jeweils getesteten Faser und der auf den Umfang der Faser normierten Energie stabilen Risswachstums zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit und Länge des instabilen Risswachstums (a) und Darstellung der Bestimmung der Fehlergeraden aus den Standardabweichungen der Mittelwerte (b)

Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ ist und deren x-Achsenabschnitt die instabile Risslänge $l_{instabil}$ darstellt.

Die Fehlerabschätzung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ wird über die Einbeziehung der Standardabweichung der Mittelwerte realisiert. Dafür werden wie in Abbildung 5.17 b gezeigt zwei weitere Geraden innerhalb des Bereichs der Standardabweichungen angefügt. Die Steigungen der Geraden liefern jeweils die obere bzw. die untere Grenze der Fehlerabschätzung. Die Vorgehensweise, die Mittelwerte der auf den Faserumfang normierten, stabilen Rissenergien für den Geradenfit über der Probendicke aufzutragen, birgt Nachteile in ihrer Methodik, welche im Folgenden genauer behandelt werden. Durch eine Modifikation der Geradenanpassung können die Nachteile umgangen werden.

5.7 Modifizierung des Geradenfits

Der Geradenfit wird dadurch modifiziert, dass die auf den Umfang der Faser normierten, stabilen Rissenergien aller Messungen über der entsprechenden Probendicke aufgetragen und zusammen linear angepasst werden [121]. Der Vorteil gegenüber der bisherigen Vorgehensweise ist, dass ein reproduzierbarer Fehler des Fits der Geraden und damit eine einfache Fehlerwertabschätzung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ auf Grundlage aller Messungen ermittelt werden. Es stellt eine schnellere und einfachere Variante dar die Grenzflächenbruchzähigkeit zu ermitteln. Zudem liefert der Fit der Geraden, die Grenzflächenbruchzähigkeit und die Fehlerabschätzung in einem Schritt.

Ein solcher Fit, der alle Messungen individuell für die Auswertung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ berücksichtigt, ist repräsentativ am Probensystem HTA/JK60 aus der as received HTA-Faser in Kombination mit dem Matrixpolymer JK60 in Abbildung 5.18 gezeigt.

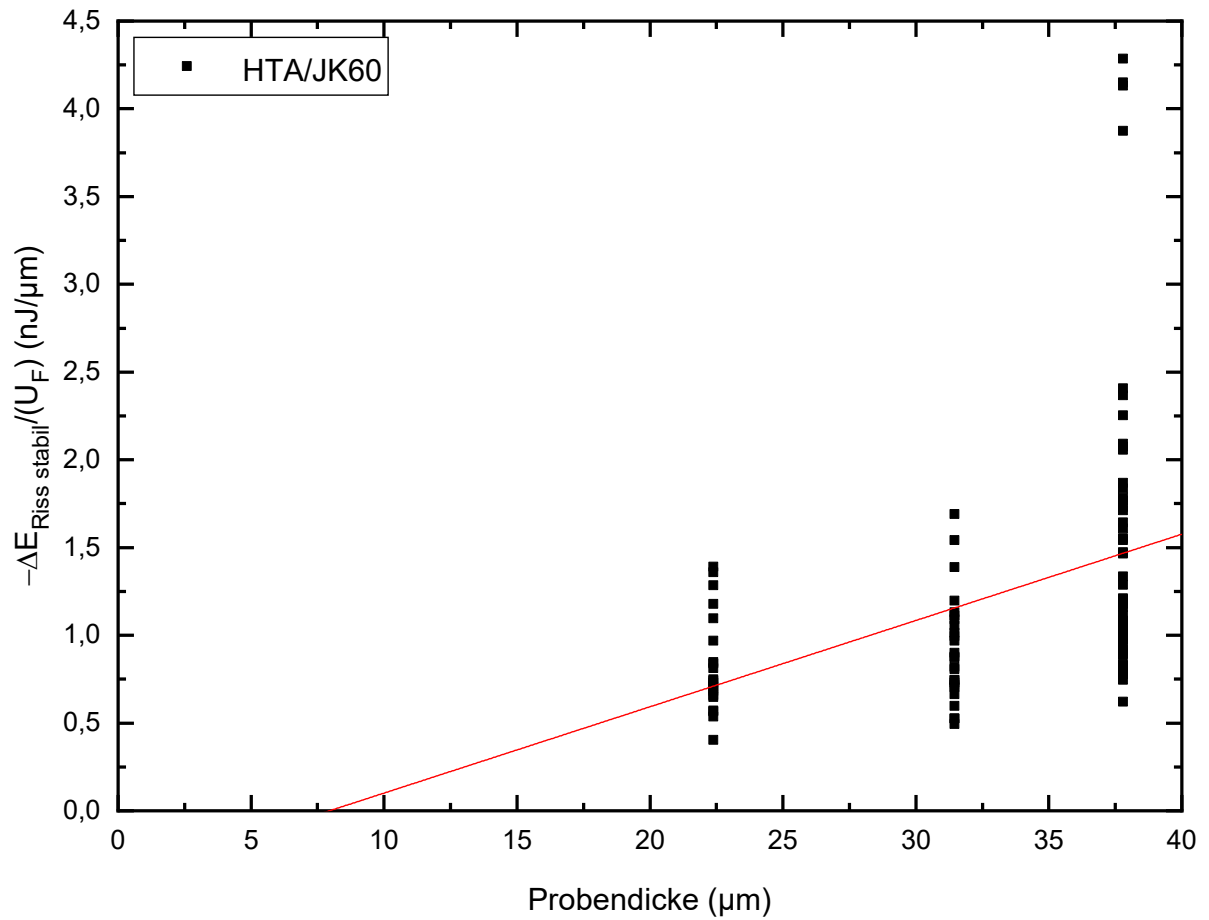


Abbildung 5.18: Repräsentative Darstellung des Geradenfits unter Einbeziehung der individuellen Messwerte der auf den Faserumfang normierten Energien stabilen Risswachstums

6 Ergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Analysemethoden dargestellt und miteinander korreliert und interpretiert. Zunächst wird die Oberflächentopographie der untersuchten Carbonfasern qualitativ beschrieben und die quantitativ bestimmte Oberflächenrauheit diskutiert. Es folgt die Evaluierung der Oberflächenchemie der CF-Typen. Die Anteile der unterschiedlichen chemischen Elemente und der funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche werden dargestellt und verglichen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden die Auswirkungen der Oberflächenmodifikationen der Carbonfasern diskutiert und interpretiert. Anschließend wird auf die Faser-Matrix-Anbindung der CFK-Probenvarianten eingegangen. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der Probenvarianten mit Standardfasern und Hochleistungsfasern wird in Abhängigkeit der Carbonfaseroberflächenbehandlungen und der Matrixpolymere dargestellt. Zudem wird der Einfluss der Temperung auf die Faser-Matrix-Anbindung erörtert. Es folgt eine gemeinsame Interpretation der Erkenntnisse aus der Oberflächenanalyse der Carbonfasern und der Faser-Matrix-Anbindung. Es wird aufgezeigt wie sich die Oberflächentopographie und die Oberflächenfunktionalisierung der Carbonfasern auf die Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Probenvarianten auswirken. Es folgt eine mikroskopische Untersuchung der Strukturen der CFK- und C/C-SiC-Werkstoffvarianten. An den CFK-Proben wird die Rissstruktur, die nach dem Aushärten in der Kunststoffmatrix entstand, beschrieben. An den C/C-SiC-Proben wird qualitativ analysiert, wie sich die Struktur bestehend aus C/C-Blöcken, Siliziumcarbid und überschüssigem Silizium nach der Pyrolyse und Flüssigphasensilizierung entwickelte. Die Strukturen werden miteinander verglichen und diskutiert. Abschließend werden die Erkenntnisse über die Stärke der Faser-Matrix-Anbindung mit der Struktur der C/C-SiC-Proben korreliert und es wird beschrieben wie die ausgebildete C/C-SiC-Struktur über die Faser-Matrix-Wechselwirkung beeinflusst werden kann.

6.1 Oberflächentopographie der Carbonfasern

Die formschlüssige Verklammerung zwischen zwei Grenzflächen und das mechanische Verzahnen sind beitragende Faktoren zur Faser-Matrix-Wechselwirkung. Dieser mechanische Anteil der Faser-Matrix-Anbindung ist vor allem durch die Oberflächentopographie bzw. Oberflächenrauheit der Carbonfasern dominiert. Eine

vergrößerte und rauere Oberfläche begünstigt mechanisches Verzahnen und bietet zugleich mehr Platz für funktionelle Gruppen, die physikalische und chemische Bindungen zwischen Faser und Matrix ausbilden können. Deshalb steigert eine vergrößerte Oberfläche und eine erhöhte Oberflächenrauheit die Adhäsion an der Grenzfläche.

Oberflächentopographie der HTA-Faser im Ausgangszustand und nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten der Faser Oberfläche

Für einen übersichtlichen Vergleich sind die ermittelten Werte der Mikrorauheit und Nanorauheit der HTA-Faservarianten in Tabelle 6.1 abschließend an diesen Abschnitt aufgeführt.

In Abbildung 6.1 sind zwei repräsentative AFM Aufnahmen der HTA-Faser im as received Zustand gezeigt. Darauf ist der gemessene $5\mu\text{m}$ auf $5\mu\text{m}$ Ausschnitt der Messungen dargestellt. Die Faserachse verläuft in allen folgenden Aufnahmen von oben nach unten (weißer Pfeil). Auf beiden Höhenbildern lässt sich die für PAN-basierte Carbonfasern typische Fibrillenstruktur erkennen. Das Wort Fibrille bedeutet kleine Faser. Damit sind die länglichen Strukturen von Carbonfasern bezeichnet, die in Faserrichtung orientiert sind. Die Fibrillen bilden sich während des Nassspinnens der Carbonfasern aus. Die Vorzugsrichtung der Fibrillen entlang der Faserachse entsteht beim Strecken der Fasern im Laufe des Herstellungsprozesses [140–144]. Die Breite der Fibrillen kann dabei stark variieren. Die linke Aufnahme zeigt repräsentativ den am häufigsten beobachteten Oberflächenzustand der unbehandelten HTA-Faser (Abbildung 6.1 a). Die Fibrillenstruktur dominiert das Erscheinungsbild der HTA-Faser auf mikroskopischer Ebene. Abgesehen von den Fibrillen wirkt die Carbonfaseroberfläche glatt. Das liefert einen Hinweis darauf, dass die kommerzielle Schlichte gleichmäßig ohne Schlieren oder andere Verunreinigungen aufgebracht wurde. In der rechten AFM-Messung sind zusätzlich zu den bisher beschriebenen Oberflächenmerkmalen am linken Bildrand kleine Partikel zu erkennen (Abbildung 6.1 b). Diese können vereinzelt und selten auf der Oberfläche der unbehandelten HTA-Fasern detektiert werden. Dabei handelt es sich mutmaßlich um verklumpte Reste der Schlichte oder um von außen eingebrachte Verunreinigungen wie kleinste Staubpartikel. Sie haben eine Größe von bis zu ungefähr 250 nm . Die Mikrorauheit der as received HTA-Fasern liegt bei $17,7\pm 5,2\text{ nm}$ und die Nanorauheit liegt bei $0,5\pm 0,1\text{ nm}$. Die Mikrorauheit wird von der Durchschnittsgröße der Fibrillen dominiert. Die niedrige Nanorauheit bestärkt die Vermutung, dass die kommerzielle Schlichte glatt und gleichmäßig aufgetragen ist.

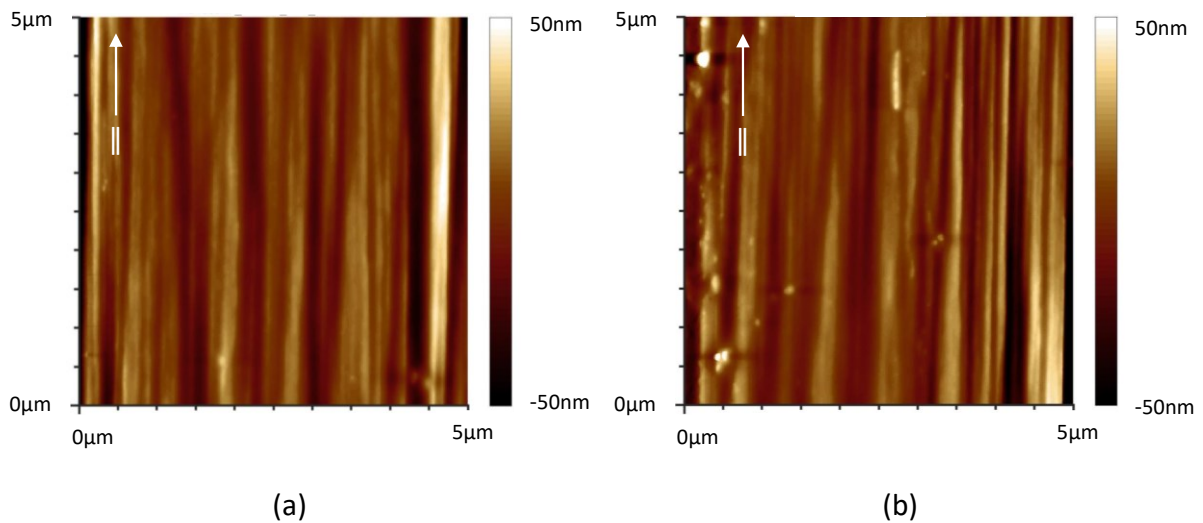


Abbildung 6.1: AFM-Höhenbilder der HTA-Faser im as received Zustand mit der für PAN-basierte Carbonfasern typischen Fibrillenstruktur (a) und zusätzlichen Oberflächenstrukturen (b)

Das thermische Entschichten verändert die Oberflächentopographie der HTA-Faser nicht merklich. Die Fibrillenstruktur ist weiterhin gut erkennbar entlang der Faserachse ausgeprägt. Das wird durch den vergleichbaren Wert der Mikrorauheit von $18,0 \pm 2,6$ nm bestätigt. Wie auch bei der HTA-Faser im as received Zustand lassen sich gelegentlich vereinzelte Partikel und Verunreinigungen mit einer Größe von ca. 250 nm finden. Die Nanorauheit ist mit $0,6 \pm 0,5$ nm vergleichbar zum Wert der as received HTA-Faser und ist kleiner als für eine entschlichtete Faser zu erwartende Rauheit. Die deutlich größere Standardabweichung spricht dafür, dass die Faser partiell entschlichtet wurde und nach dem thermischen Entschichten Strukturen unterhalb der Schlichte freigelegt wurden.

Die Auswirkungen der verschiedenen Oberflächenaktivierungen der Faser werden in diesem Absatz beschrieben. AFM-Messungen an den Carbonfasern nach der mit mittleren Stromstärken durchgeführten elektrolytischen Oxidation und nach der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu sind in Abbildung 6.2 exemplarisch dargestellt. Die elektrolytische Aktivierung zeigt für alle drei Probenvarianten keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächentopographie der Fasern (Abbildung 6.2 a). Die Fibrillenstruktur ist gut zu erkennen und gelegentlich lassen sich Partikel mit einer ungefähren Größe von 250 nm auf der Oberfläche finden. Die Mikrorauheit belegt die qualitativen Erkenntnisse der AFM-Aufnahmen. Sie beträgt $20,0 \pm 3,7$ nm für die Faservariante, die mit der niedrigsten Stromdichte behandelt wurde, $18,3 \pm 4,8$ nm für die Faservariante, die mit mittlerer Stromdichte behandelt wurde, und $19,4 \pm 5,6$ nm für die Faservariante, die mit der höchsten Stromdichte behandelt wurde. Im Rahmen des

Fehlers sind die Mikrorauheitswerte unabhängig von den Behandlungsparametern identisch und sind in guter Übereinstimmung mit der Rauheit der as received HTA-Faser. Die Nanorauheit hingegen steigt nach der elektrolytischen Oxidation für alle drei Faservarianten deutlich an. Sie beträgt $1,1\pm 0,1$ nm, $1,0\pm 0,2$ nm bzw. $1,1\pm 0,2$ nm für die Fasertypen HTA-DES-EO1, HTA-DES-EO2 bzw. HTA-DES-EO3. Ein vergleichbares Bild ergibt sich, wenn die Faseroberfläche der plasmabehandelten HTA-Fasern untersucht wird. Die Oberflächentopographie ähnelt der der elektrolytisch oxidierten HTA-Fasern. Es können keine bedeutsamen Veränderungen der Fasertopographie durch Plasmabehandlung festgestellt werden. Das wird durch die Werte der Mikro- und Nanorauheit bestätigt. Für die Faser HTA-DES-PL1 betragen sie $19,8\pm 5,4$ nm und $1,1\pm 0,1$ nm. Nach der längeren Plasmabehandlung zeigen sich vergleichbare Ergebnisse an der Faser HTA-DES-PL5. Die Rauheit beläuft sich auf $18,9\pm 3,3$ nm und $1,1\pm 0,1$ nm. Es kann festgehalten werden, dass die Oberflächenstruktur der Carbonfasern in der Größenordnung der Fibrillen nicht beeinflusst wird. Im Bereich der Nanostrukturen führen sowohl die elektrolytische Oxidation als auch die Plasmabehandlung zu einer Aufrauung der Oberfläche. Diese Beobachtung wird so interpretiert, dass diese Oberflächenmodifikationen einen säubernden Effekt auf die Faseroberfläche haben und noch vorhandene Rückstände der kommerziellen Schlichte entfernen. So werden mehr nanoskalige Strukturmerkmale der Faser freigelegt. Es lassen sich im Rahmen der Standardabweichung keine Unterschiede der Nanorauheit in Zusammenhang mit den Behandlungsparametern der elektrolytischen Oxidation bzw. der Plasmabehandlung erkennen. Die erste sichtbare Veränderung der Oberflächentopographie lässt sich bei der in saurem Milieu nasschemisch aktivierten HTA-Faser beobachten (Abbildung 6.2 b). Die Fibrillenstruktur der Faser nach dieser Behandlung ist stark angegriffen und nahezu vollständig entfernt. Dabei attackiert die Säure aufgrund der großen Oberfläche der Fibrillen gezielt diese Erhebungen auf der Faseroberfläche und trägt sie über die Dauer der Behandlung ab. Das spiegelt sich im Wert der Mikrorauheit wider. Sie beträgt nur noch $9,9\pm 3,1$ nm. Der im Vergleich signifikant kleinere Rauheitswert belegt, dass die Fibrillenstruktur zum Großteil abgetragen wurde und die Oberfläche nun von kleineren Reststrukturen dominiert wird. Die Vorzugsrichtung der Oberflächenstrukturen entlang der Faserachse kann weiterhin erahnt werden. Die Oberflächentopographie wurde so verändert, dass die Faseroberfläche eben und glatt und nahezu ohne Fibrillen ist und keine besonderen Oberflächenmerkmale aufweist. Die Nanorauheit beträgt $0,8\pm 0,2$ nm und ist die kleinste gemessene Nanorauheit aller oberflächenaktivierten Faservarianten. Die Oberfläche ist in dieser Größenordnung rauer als die as received HTA-Faser und die entschlichtete Faservariante HTA-DES.

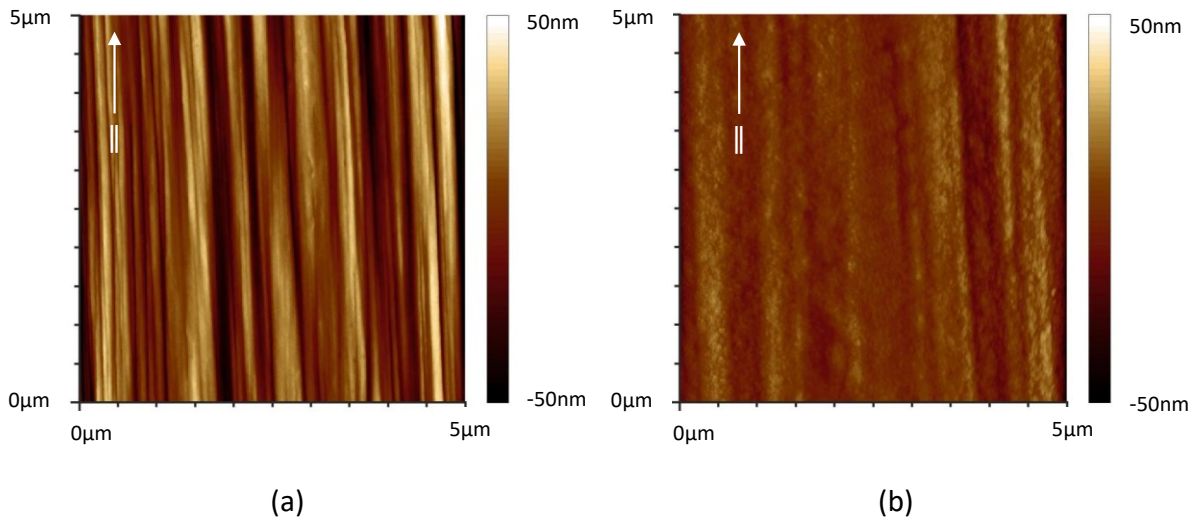


Abbildung 6.2: AFM-Höhenbilder der HTA-Faser nach der elektrolytischen Oxidation (a) und nach der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu (b)

Die Oberflächentopographie nach dem erneuten Beschichten der Fasern mit dem verdünnten Matrixpolymer zeigt keine bedeutenden Veränderungen zum jeweiligen vorausgegangenen Bearbeitungsschritt. Im Falle der nasschemischen Aktivierung ist die Oberfläche nach dem Beschichten glatt und eben. Es können keine Fibrillen auf der Oberfläche der HTA-DES-HNO₃-SIZ erkannt werden. Das spiegelt sich im Wert der Mikrorauheit von $11,9 \pm 8,5$ nm wider. Er ist der kleinste Rauheitswert aller beschichteten Faservarianten. Vereinzelt lassen sich Partikel auf der Oberfläche detektieren. Die Nanorauheit beträgt $0,3 \pm 0,1$ nm und ist gesunken im Vergleich zum vorangegangenen unbeschichteten Zustand. Daraus lässt sich auf einen gleichmäßigen Schichtefilm schließen, der die kleineren Rauheiten überdeckt. In den Fällen aller anderen Behandlungsvarianten lässt sich auf den Höhenaufnahmen die Fibrillenstruktur gut erkennen. Teilweise lassen sich ebenfalls kleine Partikel aus verklumptem Matrixpolymer, Verunreinigungen und Staubteilchen auf der Oberfläche finden. Die Mikrorauheiten der Faservarianten HTA-DES-JK60, HTA-DES-EO1-JK60, HTA-DES-EO2-JK60 und HTA-DES-EO3-JK60 liegen in einem Bereich von 16,8 bis 19,6 nm. Die Standardabweichungen liegen zwischen 2,9 und 3,9 nm [35]. Im Rahmen der Standardabweichungen können die Werte der Mikrorauheit nach dem Beschichten der Carbonfasern als identisch angesehen werden. Die Nanorauheiten liegen zwischen 0,5 und 0,9 nm. Sie liegen jeweils unterhalb der Nanorauheit der entsprechenden vorangegangenen Faservariante. Die Schichte überdeckt kleinere Strukturen und schafft eine glattere, gleichmäßigere Oberfläche. Der Beschichtungsvorgang bedeckt folglich die

Carbonfasern auf der ganzen Oberfläche in einem zusammenhängenden, dünnen Schichtefilm.

Tabelle 6.1: Aus Rasterkraftmikroskopiemessungen bestimmte Oberflächenrauheit auf Mikro- und Nanogrößenordnung der unterschiedlich oberflächenbehandelten HTA-Carbonfaservarianten

Probenbezeichnung	Letzte Oberflächenbehandlung	Oberflächenrauheit (nm)	
		Mikrorauheit	Nanorauheit
HTA	As received	17,7±5,2	0,5±0,1
HTA-DES	Thermische Entschlichtung	18,0±2,6	0,6±0,5
HTA-DES-EO1	el. Oxidation mit $J = 1,3 \text{ A m}^{-2}$	20,0±3,7	1,1±0,1
HTA-DES-EO2	el. Oxidation mit $J = 4,4 \text{ A m}^{-2}$	18,3±4,8	1,0±0,2
HTA-DES-EO3	el. Oxidation mit $J = 7,4 \text{ A m}^{-2}$	19,4±5,6	1,1±0,2
HTA-DES-PL1	Einminütige Plasmabehandlung	19,8±5,4	1,1±0,1
HTA-DES-PL5	Fünfminütige Plasmabehandlung	18,9±3,3	1,1±0,1
HTA-DES-HNO ₃	Säurebehandlung mit HNO ₃	9,9±3,1	0,8±0,2
HTA-DES-JK60	Neubeschlichtung mit JK60	19,6±3,3	0,9±0,3
HTA-DES-EO1-JK60	Neubeschlichtung mit JK60	17,5±3,9	0,9±0,4
HTA-DES-EO2-JK60	Neubeschlichtung mit JK60	19,4±3,0	0,8±0,3
HTA-DES-EO3-JK60	Neubeschlichtung mit JK60	16,8±2,9	0,5±0,3
HTA-DES-HNO ₃ -JK60	Neubeschlichtung mit JK60	11,9±8,5	0,3±0,1

Schematische Darstellung der beobachteten Veränderungen an der Faseroberfläche nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten

Für ein besseres Verständnis der Vorgänge, die während der verschiedenen Oberflächenmodifikationsschritte ablaufen, ist die Oberfläche einer Carbonfasern im as received Zustand und nach den einzelnen Behandlungsschritten in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. As received Carbonfasern sind typischerweise mit einer Schichte vom Hersteller beschichtet. Wie in Abbildung 6.3 a gesehen werden kann, ist die Schichte in einem dünnem Film auf der Faser aufgetragen, der die Oberflächenstruktur der Faser in der Größenordnung der Fibrillen nachbildet. Die Mikrorauheit der Faser bleibt in der Regel von der Schichte unbeeinflusst. Kleinere Strukturen der Carbonfasern können von der Schichte überdeckt werden (siehe Abbildung 6.3 b). Das spiegelt sich in einer geringen Nanorauheit wider. Das thermische Entschlichten dient der Entfernung der as received Schichte von der Faseroberfläche (siehe Abbildung 6.3 c). Dabei werden die Nanostrukturen der Faser freigelegt, was zu einem Anstieg in der Nanorauheit führt (siehe Abbildung 6.3 d).

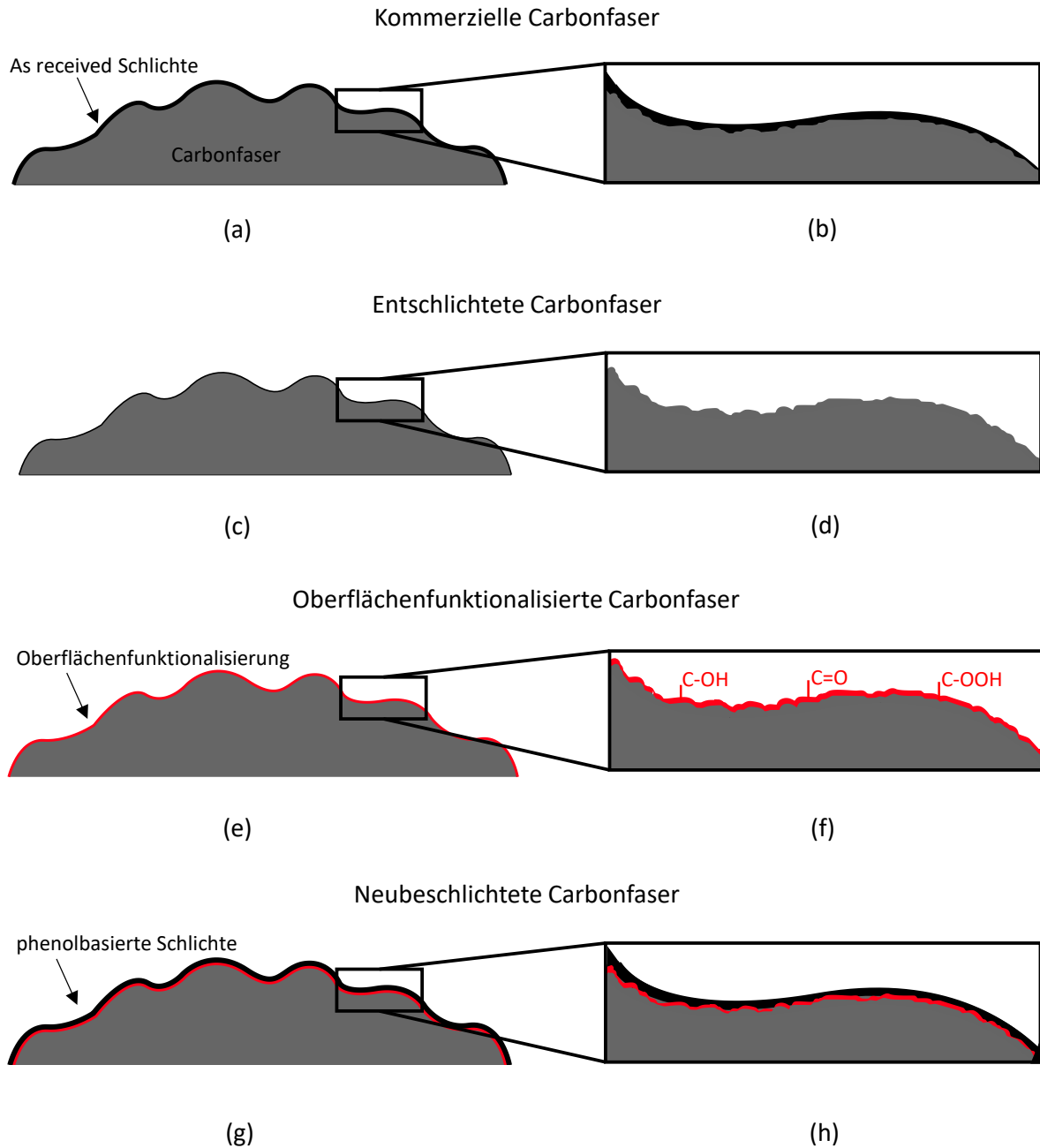


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Oberfläche einer as received Carbonfaser (a und b), einer entschlichteten Carbonfasern (c und d), einer oberflächenfunktionalisierten Carbonfaser (e und f) und einer erneut beschichteten Carbonfaser (g und h)

Eine Behandlung zur Oberflächenfunktionalisierung hat typischerweise keinen Einfluss auf die Fibrillenstruktur der Faser. Das ist auch bei den durch anodische Oxidation oder Plasma behandelten Fasern der Fall (siehe Abbildung 6.3 e). Die nasschemische Behandlung in saurem Milieu zeigt ein abweichendes Ergebnis, da hier die Fibrillenstruktur nahezu vollständig entfernt wurde. Falls das thermische Entschlichten die Schlichte nicht vollständig entfernt hat, so wird die Faseroberfläche während der Oberflächenfunktionalisierung weiter davon befreit. Der säubernde Effekt spiegelt sich in

der Erhöhung der Nanorauheit wider. Der angestrebte Effekt der Oberflächenfunktionalisierung ist jedoch das Aufbringen reaktiver, sauerstoffhaltiger Gruppen, was in Abbildung 6.3 f schematisch angedeutet ist. Abschließend werden die Fasern mit dem verdünnten Matrixprecursor erneut beschichtet. Der dünne Schichtefilm verändert die Mikrorauheit der Faser nicht und bildet die Fibrillenstruktur nach (Abbildung 6.3 g). Nanostrukturen der Carbonfasern, die in den vorangegangenen Modifikationsschritten freigelegt wurden, werden nun wieder von der Schichte überdeckt und führen zu einer Senkung der Nanorauheit (siehe Abbildung 6.3 h).

Oberflächentopographie der T1000-Faser im Ausgangszustand und nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten der Faseroberfläche

Die ermittelte Mikro- und Nanorauheit der T1000 Faservarianten sind in Tabelle 6.2 am Ende des Abschnitts angegeben.

Ein beispielhaft ausgewähltes AFM-Höhenbild der Faseroberfläche der T1000 Faser ist in Abbildung 6.4 a gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass diese Faser keine Fibrillen oder ähnliche, auffällige Oberflächenmerkmale aufweist. Die Oberfläche auf dieser Skala ist glatt. Dieser Umstand wird von der im Vergleich zur HTA-Faser niedrigen Mikrorauheit von $8,0 \pm 2,8$ nm unterstützt. Die Mikrorauheit ist ähnlich zu der mit Säure behandelten Carbonfaservariante HTA-DES-HNO₃, bei der die Fibrillenstruktur entfernt wurde. Die Nanorauheit beträgt $0,2 \pm 0,1$ nm und deutet an, dass die Carbonfaseroberfläche mit einem ebenmäßigen Schichtefilm bedeckt ist und Faserstrukturen überdeckt. Vereinzelt befinden sich Partikel auf der Oberfläche und können in den AFM-Messungen detektiert werden. Die Faser T1000 hat keine Fibrillenstruktur und damit eine stark unterschiedliche Oberflächentopographie im Vergleich zur HTA-Faser.

Keine der an der T1000-Faser durchgeführten thermischen Entschlichtungen und Oberflächenaktivierungen hat einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächentopographie auf Mikroskala. Nach jedem Behandlungsschritt bleibt die glatte und ebenmäßige Oberfläche erhalten. Unterschiede in der Rauheit sind qualitativ nicht festzustellen. Diese Beobachtung wird durch die Werte der Mikrorauheit bestätigt. Sie liegen im Bereich zwischen 7,2 und 9,9 nm. Diese Werte können im Rahmen der Standardabweichungen von 1,3 bis 2,0 nm als identisch angesehen werden. Auf wenigen AFM-Aufnahmen lassen sich Partikel finden. Das thermische Entschlichten und die Oberflächenaktivierung führt bei den T1000-Faservarianten wie bei den oberflächenaktivierten HTA-Probenvarianten zu einer größeren Nanorauheit. Sie beträgt

für alle oberflächenaktivierten T1000-Faservarianten $0,5\pm 0,1$ nm. Das Entschlichten und Funktionalisieren der T1000-Faser führt zu einer Säuberung der Carbonfaseroberfläche von Resten der kommerziellen Schlichte und legt nanoskalige Strukturen der Faseroberfläche frei. Das erneute Beschichten der thermisch entschlichteten T1000-Faser zeigt keine sichtbaren Veränderungen an der Oberfläche (siehe Abbildung 6.4 b), was die Mikrorauheit von $8,2\pm 3,1$ nm bestätigt. Aus der Mikrorauheit kann man schließen, dass ein dünner, gleichmäßiger Schichtefilm auf der gesamten Fasermantelfläche aufgetragen wurde. Die Nanorauheit von $0,4\pm 0,1$ nm der Faservariante T1000-DES-JK60 wird durch das Aufbringen der Schlichte nicht signifikant verändert.

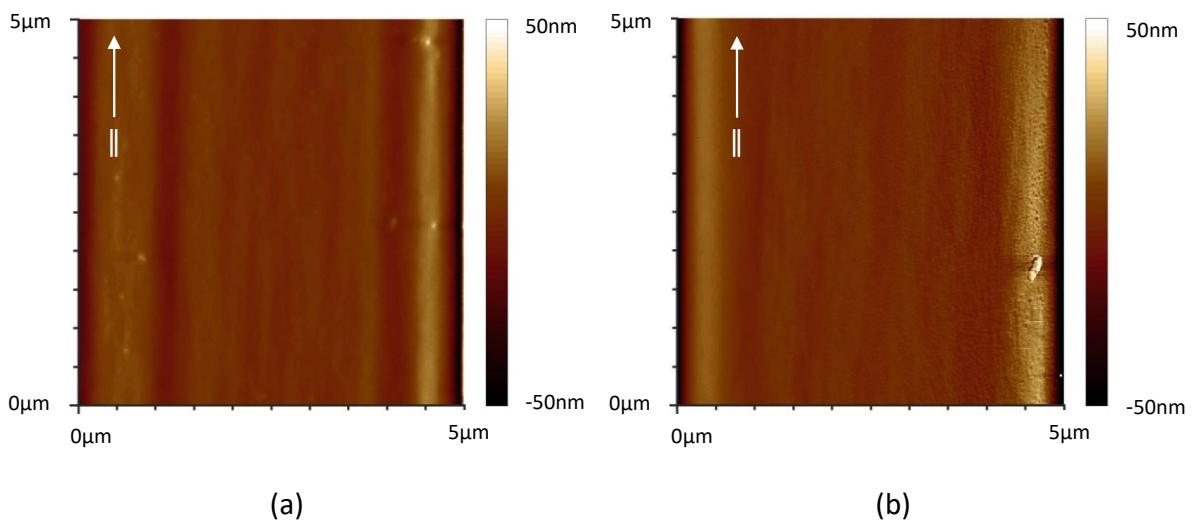


Abbildung 6.4: AFM-Höhenbilder der T1000-Faser im as received Zustand (a) und der T1000-Faser nach Entschlichten und erneutem Beschichten (b)

Tabelle 6.2: Aus Rasterkraftmikroskopiemessungen bestimmte Oberflächenrauheit auf Mikro- und Nanogrößenordnung der unterschiedlich oberflächenbehandelten T1000-Carbonfaservarianten

Probenbezeichnung	Letzte Oberflächenbehandlung	Oberflächenrauheit (nm)	
		Mikrorauheit	Nanorauheit
T1000	As received	$8,0\pm 2,8$	$0,2\pm 0,1$
T1000-DES	Thermische Entschlichtung	$8,2\pm 3,1$	$0,4\pm 0,1$
T1000-DES-EO1	el. Oxidation mit $J = 1,3 \text{ A m}^{-2}$	$8,1\pm 1,8$	$0,5\pm 0,1$
T1000-DES-EO2	el. Oxidation mit $J = 4,4 \text{ A m}^{-2}$	$8,1\pm 1,8$	$0,5\pm 0,1$
T1000-DES-EO3	el. Oxidation mit $J = 7,4 \text{ A m}^{-2}$	$9,1\pm 2,4$	$0,5\pm 0,1$
T1000-DES-HNO ₃	Säurebehandlung mit HNO ₃	$7,2\pm 1,3$	$0,5\pm 0,1$
T1000-DES-JK60	Neubeschichtung mit JK60	$9,9\pm 2,0$	$0,4\pm 0,1$

Oberflächentopographie der YS-Faser im Ausgangszustand und nach der thermischen Entschlichtung

Die ermittelten Werte der Mikrorauheit und Nanorauheit der beiden YS-Faservarianten sind in Tabelle 6.3 abschließend an diesen Abschnitt aufgeführt.

Die pechbasierten YS-Fasern zeigen sichtbare Unterschiede zur Oberflächentopographie der HTA-Fasern und T1000-Fasern. In Abbildung 6.5 a ist beispielhaft ein repräsentatives AFM-Höhenbild der YS-Carbonfaser im Ausgangszustand dargestellt. Es ist zu sehen, dass die YS-Faser ebenfalls eine Fibrillenstruktur auf der Faseroberfläche aufweist. Die Fibrillen sind entlang der Faserachse orientiert und im Vergleich zu denen der HTA-Faser schmaler, mit geringerem Durchmesser und stärker gestreut. Auffällig ist, dass sich mehr und verhältnismäßig größere Partikel von ca. 300nm auf der Faseroberfläche im Vergleich zur Oberfläche der HTA-Faser finden lassen. Die Mikrorauheit beträgt $12,0 \pm 2,4 \text{ nm}$ und liegt zwischen der Mikrorauheit der HTA- und der T1000-Faser. Sie bestätigt die Beobachtung schmalere Fibrillen im Vergleich zur HTA-Faser. Die Nanorauheit liegt bei $0,4 \pm 0,1 \text{ nm}$ und deutet eine gleichmäßige Bedeckung der Faseroberfläche mit der as received Schlichte an.

Nach der thermischen Entschlichtung der YS-Fasern ist die Oberfläche übersät von größeren, ovalen oder halbkugelförmigen Partikeln und Strukturen, die auch ineinander übergehen können (Abbildung 6.5 b). Die ovalen Strukturen sind bis zu ca. $1 \mu\text{m}$ lang und weisen eine Vorzugrichtung auf. Sowohl die lange Seite der ovalen Strukturen als auch die Anordnung der Partikel zueinander sind entlang der Fibrillen und der Faserachse orientiert. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei den Partikeln und Strukturen um

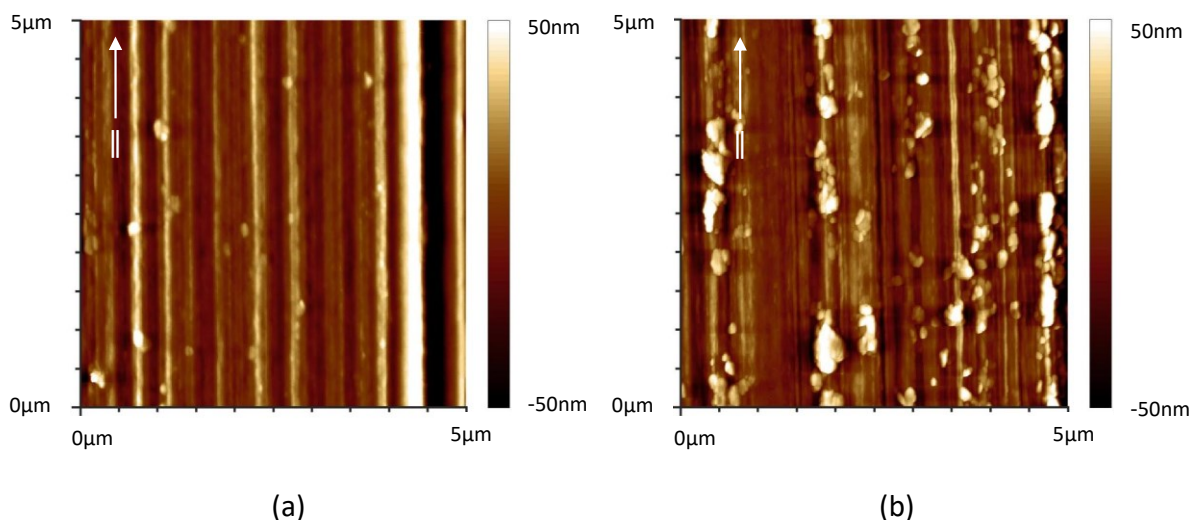


Abbildung 6.5: AFM-Höhenbilder der YS-Faser im as received Zustand (a) und der YS-Faser nach dem thermischen Entschlichten (b)

Rückstände der Schlichte handelt. Die Mikrorauheit ist nach dem thermischen Entschlichten deutlich erhöht. Sie beträgt $16,2\pm 3,0$ nm und spiegelt die größeren Partikel und Strukturen wider, die auf der Faseroberfläche entstehen. Die Nanorauheit der entschlichteten YS-Carbonfaser steigt auf $1,1\pm 0,2$ nm. Diese Erhöhung der Rauheit ist ebenfalls in der Entstehung der Partikel auf der Carbonfaseroberfläche begründet. Zudem wird die eigentliche Faseroberfläche freigelegt. Das thermische Entschlichten erhöht die Oberflächenrauheit der YS-Faser in beiden Größenordnungen.

Tabelle 6.3: Aus Rasterkraftmikroskopiemessungen bestimmte Oberflächenrauheit auf Mikro- und Nanogrößenordnung der YS-Faser im as received Zustand und nach der thermischen Entschlichtung

Probenbezeichnung	Letzte Oberflächenbehandlung	Oberflächenrauheit (nm)	
		Mikrorauheit	Nanorauheit
YS	As received	$12,0\pm 2,4$	$0,4\pm 0,1$
YS-DES	Thermische Entschlichtung	$16,2\pm 3,0$	$1,1\pm 0,2$

Oberflächentopographie der Grafil-Faser im Ausgangszustand und nach unterschiedlichen Behandlungsschritten der Faseroberfläche

Die ermittelten Mikro- und Nanorauheitswerte der Grafil-Faservarianten werden in Tabelle 6.4 gezeigt.

Die Grafil-Fasern weisen eine ähnliche Oberflächentopographie wie die HTA-Fasern auf. In Abbildung 6.6 a ist eine AFM-Messung der Grafil-Faser beispielhaft dargestellt. Wie

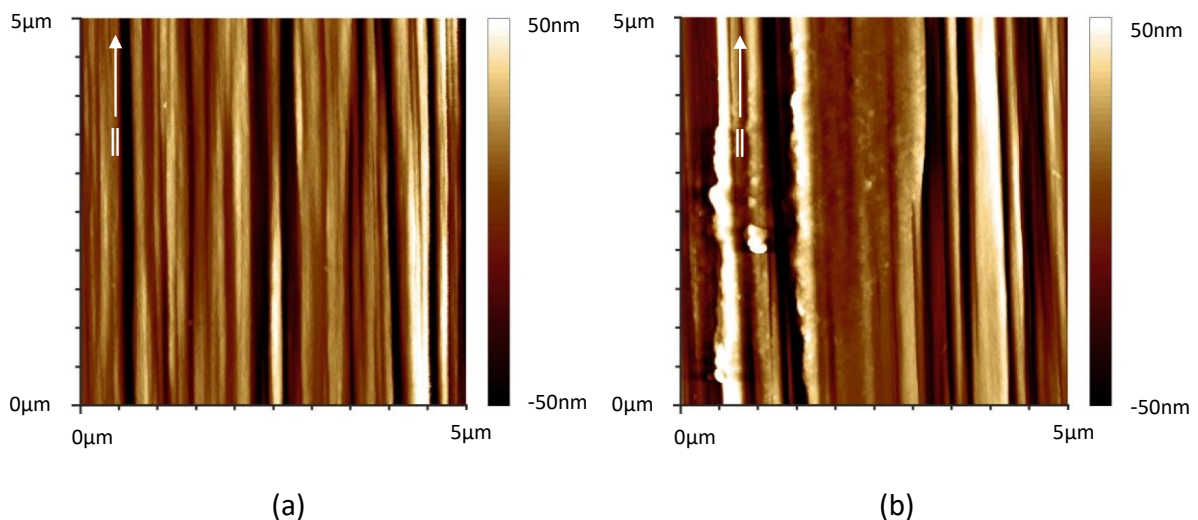


Abbildung 6.6: AFM-Höhenbilder der Grafil-Faser im Ausgangszustand ohne Schlichte (a) und nach der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu (b)

die HTA-Faser besitzt die Grafil-Faser eine vergleichsweise feine Fibrillenstruktur. Diese ist entlang der Faserachse ausgerichtet. Die Mikrorauheit der Grafil-Fasern liegt mit $23,7 \pm 5,1$ nm über der Mikrorauheit der as received HTA-Fasern. Die Nanorauheit beträgt $0,8 \pm 0,3$ nm und ist rauer als die anderen as received Fasern. Diese vergleichsweise hohe Nanorauheit lässt sich dadurch erklären, dass die Grafil-Faser im as received Zustand nicht beschlichtet ist. Durch das Fehlen der Schlichte konnten die Faserrovings der Grafil-Faser direkt oberflächenaktiviert oder beschlichtet werden.

Die nasschemische Aktivierung der Faser in saurem Milieu zeigt bei der Grafil-Faser deutlich unterschiedliche Ergebnisse zur HTA-Faser. Eine nasschemisch aktivierte Grafil-Faser ist in Abbildung 6.6 b dargestellt. Es kann eindeutig erkannt werden, dass die Fibrillenstruktur nach der Behandlung noch nahezu unangetastet und zu großen Teilen intakt ist. In der Mitte der Aufnahme lassen sich angegriffene und entfernte Fibrillen erkennen. Dort bleibt eine vergleichsweise ebene Fläche ohne die Erhöhungen und Vertiefungen durch die Fibrillen zurück. Eine großflächige Veränderung der Oberflächentopographie kann nicht beobachtet werden. Das könnte an einem größeren graphitischen Anteil der Grafil-Faser im Vergleich zur HTA-Faser liegen. Die Mikrorauheit ist entgegen der bisherigen Beobachtungen nach der Säurebehandlung nicht gesunken, sondern auf $26,5 \pm 2,9$ nm gestiegen. Das lässt sich durch den vereinzelt Angriff der Fibrillen erklären. So verbreitern sich die detektierten Strukturen an der Faseroberfläche. Die Nanorauheit der Grafil-Faser beträgt $1,0 \pm 0,2$ nm und ist im Vergleich zum as received Zustand leicht erhöht.

Bei der Grafil-Faser zeigen die AFM-Messungen nach der Beschlichtung keine signifikanten Unterschiede auf der Mikroskala zu dem vorangegangenen Behandlungsschritt. Die vorherrschenden Strukturen der Fibrillen bleiben erhalten und vereinzelte, runde Oberflächenstrukturen mit einer Größe von ca. 250 nm können detektiert werden. Die Mikrorauheit der Grafil-MF43 beträgt $20,9 \pm 5,5$ und ist im Rahmen des Fehlers identisch mit der Grafil-Carbonfaser im as received Zustand. Die Oberflächentopographie auf Mikroskala der Grafil-Faser wird durch den Beschlichtungsvorgang nicht signifikant verändert. Wie zu erwarten, sinkt die Nanorauheit nach dem Beschlichten auf $0,5 \pm 0,3$ und belegt, dass ein dünner Schlichtefilm die Nanostrukturen der Faseroberfläche überdeckt und die Oberfläche glättet.

Tabelle 6.4: Aus Rasterkraftmikroskopiemessungen bestimmte Oberflächenrauheit auf Mikro- und Nanogrößenordnung der unterschiedlich oberflächenbehandelten Grafil-Carbonfaservarianten

Probenbezeichnung	Letzte Oberflächenbehandlung	Oberflächenrauheit (nm)	
		Mikrorauheit	Nanorauheit
Grafil	As received	12,0±2,4	0,8±0,3
Grafil-HNO ₃	Säurebehandlung mit HNO ₃	26,5±2,9	1,0±0,2
Grafil-MF43	Neubeschichtung mit MF43	20,9±5,5	0,5±0,3

Zusammenfassung der Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie

Die Ergebnisse der Rauheitsuntersuchungen spiegeln gut die qualitativ gewonnenen Ergebnisse der Beschreibung der AFM-Höhenbilder wider. Die Rauheitsbestimmung belegt quantitativ, dass die hier betrachteten Schritte der Oberflächenmodifikationen keine Veränderung der Rauheit auf der Mikroskala zur Folge haben. Die einzige Ausnahme bildet die nasschemische Aktivierung in saurem Milieu. Die Säurebehandlung verändert die vorherrschende Fibrillenstruktur und greift die Fibrillen gezielt an und trägt diese ab. Die Entfernung der Fibrillenstruktur lässt sich bei der HTA-Faser beobachten und teilweise auch an der Grafil-Faser, obwohl hier lediglich einzelne Fibrillen entfernt werden und nicht die Fibrillenstruktur im Ganzen angegriffen wird. Über die Nanorauheit lässt sich sagen, dass das Entschichten in den meisten Fällen die Oberfläche durch das Freilegen von Faserstrukturen beim das Entfernen der Schlichte aufräut. Die Oberflächenfunktionalisierungen führen zu einer Erhöhung der Nanorauheit. Vermutlich haben die Oberflächenaktivierungen einen zusätzlichen säubernden Effekt. Das abschließende Beschichten führt durch das Überdecken der nanoskaligen Strukturen mit einem dünnen, polymeren Schlichtefilm im Normalfall zu einer Verringerung der Nanorauheit. Das belegt, dass die Schlichte gleichmäßig und dünn auf der Faseroberfläche aufgebracht wurde.

6.2 Oberflächenfunktionalisierung der Carbonfasern

Die Adhäsion zwischen Faser und Matrix an der Grenzfläche wird im Regelfall von der Chemie der Faseroberfläche, der Schlichte und des Matrixpolymers dominiert. Die funktionellen Gruppen bestimmen die Art und Stärke der Wechselwirkung. Die Bandbreite der Wechselwirkungen, die durch die Oberflächenchemie beeinflusst werden, reicht von vergleichsweise schwachen physikalischen Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol-Wechselwirkung bis hin zu starken chemischen Wechselwirkungen wie kovalenten

Bindungen. Die Oberflächenfunktionalisierung der Carbonfasern dient zur Einstellung der Stärke der Wechselwirkung an der Faser-Matrix-Grenzfläche. Je besser die Oberflächenchemie der Fasern an die Beschichtung bzw. die Matrix angepasst ist, desto stärker wird die daraus resultierende Faser-Matrix-Anbindung. Die Oberflächenfunktionalisierung in Kombination mit einer geeigneten Schlichte ist der Schlüssel zu einer optimal angepassten Faser-Matrix-Wechselwirkung im Faserverbundwerkstoff.

Die Auswirkungen der verschiedenen Oberflächenmodifikationen auf die Elementkonzentration von C, O und N an der Faseroberfläche und die Konzentrationen an funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen stehen im Fokus. Aus Gründen der Übersicht wird in dieser Arbeit nicht auf andere, in geringen Mengen detektierte Elemente wie Si oder Na eingegangen. Deren Konzentration liegt meist unterhalb eines at%. Ebenso wird nicht in aromatische und aliphatische Kohlenstoffbindungen unterschieden. Die Anteile beider Bindungen werden in einer kombinierten C-C-Bindungssumme angegeben.

Chemische Analyse der Oberfläche der HTA-Faser im Ausgangszustand und nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten der Faseroberfläche

Ein Überblick über die untersuchten HTA-Faservarianten und die dazugehörigen wesentlichen auf der Oberfläche detektierten chemischen Elemente wird in Tabelle 6.5 gegeben.

Wird die HTA-Faser im as received Zustand betrachtet, so lässt sich erkennen, dass die Schlichte keinerlei Stickstoffanteile aufweist. Der Sauerstoffgehalt beträgt ca. 16 at% und liegt damit im typischen Bereich für epoxidbasierte Schichten. Den größten Anteil nimmt, wie für eine CF zu erwarten, C mit ca. 82 at% ein [65].

Eine deutliche Veränderung zeigt die Elementzusammensetzung der Faseroberfläche der entschlichteten Faser HTA-DES. Der Sauerstoffgehalt sinkt durch das Entfernen der Schlichte auf verbleibende 10 at% zu Gunsten des Kohlenstoffgehalts, der auf 90 at% ansteigt.

Nach der Aktivierung der entschlichteten Faser lassen sich erhöhte Sauerstoffanteile bei allen Varianten der Oberflächenfunktionalisierung feststellen. Darauf zielte die Aktivierung der Oberfläche hauptsächlich ab. Der Sauerstoffgehalt steigt auf Werte in einem Bereich von ca. 13-19 at% an. Dabei erzielt die Plasmaaktivierung den niedrigsten Sauerstoffgehalt von ungefähr 13 at% und zeigt auch keine Veränderung durch eine längere Behandlungsdauer (siehe HTA-DES-PL1 und HTA-DES-PL5). Das deutet darauf hin, dass auf der Faseroberfläche bereits nach der kürzeren Behandlungszeit von

einer Minute der durch die Plasmaaktivierung maximal mögliche O-Gehalt erzeugt wird. Bei der elektrolytischen Oxidation bewegen sich die Sauerstoffanteile zwischen 14 und 15 at%. Durch die Ähnlichkeit der detektierten Sauerstoffgehalte im Rahmen der Messgenauigkeit wird ebenfalls davon ausgegangen, dass der Sauerstoffgehalt auf der Faseroberfläche für alle drei angewandten Parametersätze der elektrolytischen Oxidation, das heißt HTA-DES-EO1-3, gesättigt ist. Der höchste Sauerstoffgehalt mit 19 at% wird für die nasschemische Aktivierung gemessen. Bei allen aktivierten Fasern kann zusätzlich zu O auch N in Mengen von über 1 at% bis hin zu ca. 4 at% auf der Faseroberfläche detektiert werden. Dieser Anteil an Stickstoff kann Rückständen des Elektrolyten zugeordnet werden oder von der Faser selbst stammen. Im Vergleich zum Sauerstoff ist dieser Anteil jedoch gering. Der Kohlenstoffgehalt aller aktivierten Fasern ist entsprechend des Anstiegs der Sauerstoff- und Stickstoffanteile auf 78-86 at% gesunken.

Tabelle 6.5: Übersicht über den prozentualen Anteil der detektierten Elemente aller HTA-Faservarianten

Probenbezeichnung	Anteil C (at%)	Anteil O (at%)	Anteil N (at%)
HTA	81,6	15,9	0
HTA-DES	90,0	9,8	0,2
HTA-DES-EO1	83,4	14,7	1,6
HTA-DES-EO2	82,1	13,5	4,2
HTA-DES-EO3	82,0	14,5	3,5
HTA-DES-HNO3	78,3	18,8	2,2
HTA-DES-PL1	84,6	13,1	2,3
HTA-DES-PL5	86,0	12,6	1,4
HTA-DES-JK60	84,1	15,7	0
HTA-DES-EO1-JK60	81,4	16,4	1,2
HTA-DES-EO2-JK60	81,5	18,1	0,5
HTA-DES-EO3-JK60	83,0	16,1	0,9
HTA-DES-HNO3-JK60	83,6	16,4	0,1

Werden die erneut beschichteten Fasern untersucht, zeichnet sich unabhängig von der vorausgegangenen Oberflächenmodifikation ein sehr homogenes Bild ab. Das deutet auf einen gleichmäßigen und großflächigen Auftrag der neuen Schichte auf den Rovings aller HTA-Faservarianten hin. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Analyse der Nanorauheit der AFM-Messungen. Der Kohlenstoffgehalt liegt in Bereichen von 81-84 at%. Der Sauerstoffanteil beträgt 16-18 at%. Es werden vernachlässigbare Mengen an N von ca. 1 at% oder weniger detektiert. Da die Schichte aus verdünntem

Matrixpolymer JK60 keinen Stickstoff enthält, belegt der niedrige Stickstoffanteil ebenfalls das Abdecken der Faseroberfläche durch einen dünnen Schlichtefilm.

Die Ausprägung der unterschiedlichen funktionellen Gruppen an der Faseroberfläche kann Tabelle 6.6 entnommen werden.

Tabelle 6.6: Übersicht über die detektierten, funktionellen Gruppen der Probenvarianten der HTA-Faser

Probenbezeichnung	C-C (%)	C-OR (%)	C=O (%)	COOR (%)
HTA	69,8	30,0	0	0
HTA-DES	81,1	10,8	2,8	3,8
HTA-DES-EO1	76,7	14,0	4,1	4,2
HTA-DES-EO2	75,5	11,9	5,8	5,3
HTA-DES-EO3	74,1	12,6	5,1	6,9
HTA-DES-HNO ₃	75,6	11,0	4,3	8,3
HTA-DES-PL1	76,3	11,7	4,3	3,8
HTA-DES-PL5	76,2	11,6	4,4	3,7
HTA-DES-JK60	79,3	18,0	0	0,9
HTA-DES-EO1-JK60	76,4	16,9	2,5	2,0
HTA-DES-EO2-JK60	75,2	20,9	1,0	1,4
HTA-DES-EO3-JK60	75,5	20,9	0	1,2
HTA-DES-HNO ₃ -JK60	73,2	23,9	0,3	1,2

Auf allen Faservarianten lassen sich zum Großteil C-C-Bindungen feststellen. Die Werte der unterschiedlichen Proben bewegen sich zwischen 70-80%, wobei die as received HTA-Faser den niedrigsten und die entschlichtete Faser HTA-DES den größten Anteil aufweisen. Die kommerzielle Schlichte der as received HTA-Faser zeigt neben den C-C-Bindungen nur Alkohol- und Ethergruppen an der Faseroberfläche. Diese sind hier mit 30% am stärksten ausgeprägt im Vergleich mit den oberflächenmodifizierten HTA-Fasern. Das entspricht den Erwartungen für Schlichten auf Epoxidbasis [145, 146]. Der hohe Anteil an C-OR-Gruppen ist charakteristisch für die Epoxidringe.

Bei der thermisch entschlichteten Faser HTA-DES zeigen sich C-OR-Gruppen mit ca. 11%, C=O mit ca. 3% und COOR mit ca. 4%. Dies belegt eine klare Veränderung der Oberflächenchemie zum as received Zustand und belegt zumindest das teilweise Entfernen der Schlichte [147]. Durch die anschließenden Varianten der Oberflächenaktivierung der Fasern wird erwartet, dass die Anteile der sauerstoffhaltigen Gruppen ansteigen.

Vergleicht man die elektrolytisch oxidierten Fasern untereinander sind die Prozentwerte der funktionellen Gruppen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr ähnlich. Dennoch lassen sich Trends zu Unterschieden des Grads der Oxidation aus den prozentualen Anteilen herauslesen. Die Faserprobe HTA-DES-EO1 mit dem niedrigsten Oxidationsgrad weist mit ca. 14% den größten Anteil an C-OR-Gruppen und die niedrigsten Anteile an C=O- und COOR-Gruppen auf. Die Faservariante HTA-DES-EO2 mit mittlerem Oxidationsgrad zeigt die stärkste Ausprägung an Carbonylgruppen mit ca. 6%. Ein niedrigerer Anteil an Alkohol- oder Ethergruppen und höherer Anteil an Carboxyl- und Estergruppen im Vergleich zur HTA-DES-EO1 kann festgestellt werden. Bei der Probe HTA-DES-EO3, bei der die größte Stromdichte zur Oxidation verwendet worden ist, kann der größte Anteil an COOR-Gruppen von ungefähr 7% gemessen werden. Es wurde bereits erwähnt, dass der gesamte Sauerstoffanteil nicht von der Stärke der Prozessparameter beeinflusst wird. Diese Beobachtungen lassen sich durch ein Aufoxidieren der bereits vorhandenen sauerstoffhaltigen Gruppen erklären. Je größer die angewandte Stromdichte ist, desto eher werden auf der Faseroberfläche C-OR-Gruppen zunächst zu C=O-Gruppen und abschließend zu COOR-Gruppen aufoxidiert [148–150]. Die Faser HTA-DES-HNO₃, die nasschemisch in saurem Milieu aktiviert worden ist, zeigt unter allen aktivierten HTA-Faservarianten den größten COOR-Anteil. Er beträgt über 8%. Die Anteile der C-OR- und C=O-Gruppen sind im Vergleich mit den elektrolytisch oxidierten Fasern als niedrig einzustufen. Bei den plasmabehandelten Fasern HTA-DES-PL1 und -PL5 können im Rahmen der Genauigkeit der Messmethode keine Abweichung untereinander in der Ausprägung der funktionellen Gruppen detektiert werden. Verglichen mit den anderen Aktivierungsmethoden sind die Anteile der sauerstoffhaltigen Gruppen gering ausgeprägt.

Wie auch schon zuvor bei der Elementanalyse zeigen sich lediglich kleine Unterschiede bei allen mit JK60 beschichteten Faservarianten. Der Anteil der C-OR-Gruppen liegt im Bereich von 17-24%. Die Anteile der C=O-Gruppen und der COOR-Gruppen liegen bei knapp 1% oder darunter. Die Ausnahme bildet die Probe HTA-DES-EO1-JK60. Dort wurden 3% bzw. 2% an C=O- bzw. COOR-Gruppen gemessen.

Der vergleichsweise hohe Gehalt an C-OR-Gruppen liegt in der phenolbasierten Struktur des verdünnten Matrixharzes JK60 begründet. Der Anteil der C-OR-Gruppen setzt sich aus den Etherbrücken zwischen den Phenolringen und den reaktiven Methylolgruppen, die eine weitere Vernetzung ermöglichen, zusammen.

Chemische Analyse der T1000-Faser im Ausgangszustand und nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten der Faseroberfläche

Die untersuchten Probenvarianten der T1000-Faser und die an der Faseroberfläche detektierten prozentualen Anteile der Elemente sind in Tabelle 6.7 aufgelistet.

Tabelle 6.7: Auflistung der prozentualen Anteile der an der Faseroberfläche detektierten Elemente der T1000-Probenvarianten

Probenbezeichnung	Anteil C (at%)	Anteil O (at%)	Anteil N (at%)
T1000	78,2	18,6	2,4
T1000-DES	92,6	6,1	1,3
T1000-DES-EO1	85,2	10,9	3,6
T1000-DES-EO2	83,1	13,0	3,5
T1000-DES-EO3	79,9	16,1	3,6
T1000-DES-HNO ₃	81,3	16,5	2,1
T1000-DES-JK60	85,2	14,5	0

Die Standardschlichte der T1000-Faser weist einen vergleichsweise hohen Anteil an O von ca. 19at% und einen Anteil von 2at% an N auf. Der detektierte Anteil an N ist für eine epoxidbasierte Schlichte ungewöhnlich. Der Kohlenstoffgehalt von 78at% ist der niedrigste im Vergleich aller T1000-Faserproben.

Nach der Entschlichtung der T1000-Faser steigt der Anteil an C auf ca. 93at% an. Der Sauerstoffgehalt sinkt auf 6at%. Der Gehalt an N fällt auf ungefähr 1at%.

Werden die Faservarianten betrachtet, die elektrolytisch oxidiert sind, zeigt sich, dass der Sauerstoffgehalt mit steigendem Oxidationsgrad ansteigt. Das konnte für die entsprechenden Faservarianten HTA-DES-EO1-3 der HTA-Faser nicht beobachtet werden. Während der Sauerstoffgehalt mit ansteigenden Oxidationsparametern von 11at% bei T1000-DES-EO1 über 13at% bei T1000-DES-EO2 bis zu 16% T1000-DES-EO3 ansteigt, bleibt der Anteil an N bei allen drei elektrolytisch oxidierten Varianten unverändert bei ca. 4at%. Der Kohlenstoffgehalt nimmt dementsprechend von T1000-DES-EO1 bis zu -EO3 sukzessive ab. Die Probe HTA-DES-EO3 weist neben der as received T1000-Faser den geringsten Kohlenstoffgehalt auf. Unter den oberflächenaktivierten Faservarianten erzielt die nasschemische Aktivierung in saurem Milieu mit etwa 17% den höchsten Anteil an O. Der Gehalt an C und N liegt bei 81at% respektive 2at%.

Nach dem Beschichten mit JK60 sind der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt der Probe T1000-DES-JK60 mit 85 at% bzw. 15 at% vergleichbar mit allen mit JK60 beschichteten Faservarianten der HTA-Faser.

In Tabelle 6.8 ist die Analyse der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen der Probenvarianten der T1000-Faser gezeigt.

Tabelle 6.8: Darstellung der detektierten, funktionellen Gruppen der Probenvarianten der T1000-Faser

Probenbezeichnung	C-C (%)	C-OR (%)	C=O (%)	COOR (%)
T1000	58,7	35,5	1,2	4,0
T1000-DES	85,4	8,6	1,9	2,4
T1000-DES-EO1	81,1	9,7	3,5	4,3
T1000-DES-EO2	79,4	9,8	4,8	4,7
T1000-DES-EO3	75,5	11,3	5,7	6,1
T1000-DES-HNO ₃	75,6	12,3	4,5	6,2
T1000-DES-JK60	76,8	20,9	0	0,6

Die Schlichte der as received T1000-Faser hat im Vergleich aller T1000-Faservarianten mit ca. 59% den niedrigsten Anteil an C-C-Bindungen. Im Gegenzug dazu wird der höchste Wert an C-OR-Gruppen mit etwa 36% festgestellt. Das ist ein erwartetes Ergebnis für die epoxidbasierte Schlichte der as received T1000-Fasern. Die Anteile der C=O- und COOR-Gruppen betragen 1% bzw. 4%.

Ähnlich wie bei der Probe HTA-DES steigt bei der entschlichteten T1000-Probenvariante T1000-DES der prozentuale Anteil an C-C-Bindungen auf 85% an. Die Anteile der sauerstoffhaltigen Gruppen sind in Summe die niedrigsten aller T1000-Faservarianten und liegen bei 9% für die C-OR-Gruppen, bei ca. 2% für die C=O-Gruppen und bei knapp 2% für die COOR-Gruppen.

Bei den elektrolytisch oxidierten Faservarianten der Faser T1000 zeigt sich für die sauerstoffhaltigen Gruppen der gleiche Trend wie beim prozentualen Anteil des Sauerstoffs selbst. Mit steigender elektrischer Stromdichte während der Oxidation steigen die Anteile der C-OR-, C=O- und COOR-Gruppen an. Für die Probe T1000-DES-EO1 betragen sie 10%, 4% und 4% respektive, wachsen bei der Probe T1000-DES-EO2 auf 10%, 5% und 5% an und erreichen bei der Probe T1000-DES-EO3 11%, 6% und 6%. Das deutet daraufhin, dass der Sauerstoffgehalt der T1000-Faser durch diese Behandlung noch nicht gesättigt ist und die untersuchten, sauerstoffhaltigen Gruppen sich weiter

ausbilden, unter Umständen auch noch bei stärkeren elektrischen Stromdichten. Die nasschemisch aktivierte Faser T1000-DES-HNO₃ zeigt eine vergleichbare Ausprägung der sauerstoffhaltigen Gruppen wie die Probe T1000-DES-EO₃. Der Anteil an C-OR-Gruppen ist geringfügig größer, während der Anteil an C=O-Gruppen geringfügig kleiner ist.

Bei der Variante T1000-DES-JK60 werden analoge Werte bei der Analyse der reaktiven Gruppen gemessen wie bei den mit JK60 beschichteten Proben der HTA Faser. Dieses Ergebnis ist so zu erwarten.

Chemische Analyse der YS-Faser im Ausgangszustand und nach der thermischen Entschlichtung

Die Ergebnisse der Elementanalyse der beiden Probenvarianten YS und YS-DES sind in Tabelle 6.9 aufgeführt.

Tabelle 6.9: Mittels XPS detektierte Elemente an der Faseroberfläche der YS-Probenvarianten

Probenbezeichnung	Anteil C (at%)	Anteil O (at%)	Anteil N (at%)
YS	85,6	11,7	0
YS-DES	93,2	6,6	0

Es lässt sich erkennen, dass der prozentuale Anteil an O der as received YS-Faser mit knapp 12 at% deutlich unter denen der anderen as received Fasern liegt. Dementsprechend ist der Kohlenstoffgehalt mit ca. 86 at% vergleichsweise hoch für die vom Hersteller aufgebrauchte Schlichte. Da hier keine Informationen über Schlichte vorliegen, ist eine Einordnung der Messdaten nicht möglich.

Durch das Entschlichten steigt der Anteil an C auf der Faseroberfläche auf 93 at%, während der Sauerstoffgehalt auf ca. 7 at% fällt. Wie bereits erwähnt, sind die YS-Fasern nach der thermischen Entschlichtung so brüchig, dass keine weiteren Oberflächenmodifikationsschritte mit dieser Faser durchgeführt werden konnten.

Die Ergebnisse der Analyse der Ausprägung der sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen der YS-Faservarianten sind in der folgenden Tabelle 6.10 gezeigt.

Wie auch bei den beschichteten, kommerziellen HTA-Fasern werden auf der Oberfläche der YS-Fasern lediglich C-OR-Gruppen mit knapp 18 % detektiert. Den restlichen Anteil

nehmen mit fast 82% die C-C-Bindungen ein. Der geringe Anteil an COOR-Gruppen kann vernachlässigt werden. Deshalb kann vermutet werden, dass die Schlichte der as received YS-Fasern ebenfalls epoxidbasiert ist.

Tabelle 6.10: Listung der prozentualen Anteile der funktionellen sauerstoffhaltigen Gruppen der YS-Probenvarianten

Probenbezeichnung	C-C (%)	C-OR (%)	C=O (%)	COOR (%)
YS	81,6	17,8	0	0,3
YS-DES	88,4	7,5	1,7	1,0

Das Entschlichten führt zu einer deutlichen Senkung der Anteile der C-OR-Gruppen auf ca. 8%. Bereits vorhandene an der Faseroberfläche vorhandene C=O- und COOR-Gruppen in marginalen Mengen mit Anteilen von 2% bzw. 1% werden freigelegt.

Chemische Analyse der Grafil-Faser im Ausgangszustand und nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten der Faseroberfläche

Ein Überblick über die untersuchten Probenvarianten der Grafil-Faser und die wesentlichen auf der Faseroberfläche detektierten chemischen Elemente wird in Tabelle 6.11 gegeben.

Die Grafil-Faser ist im as received Zustand unbeschlichtet und hat einen Anteil von C von 82at%. Der Sauerstoffgehalt beträgt knapp 12at%. N kann mit einem Gehalt von ca. 6at% detektiert werden. Diese Werte sind sehr untypisch für eine Carbonfaser nach der Carbonisierung. Der hohe Anteil an Sauerstoff und Stickstoff legt die Vermutung nahe, dass die Grafil-Faser bereits eine Oberflächenfunktionalisierung nach der Carbonisierung der Faser erfahren hat oder bei geringen Temperaturen carbonisiert wurde.

Nach der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu steigt der Anteil an C und O auf ungefähr 85at% und 13at%. Der Stickstoffgehalt fällt zu Gunsten des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalts auf knapp 2at%.

Tabelle 6.11: Übersicht über den prozentualen Anteil der detektierten Elemente aller Grafil-Faservarianten

Probenbezeichnung	Anteil C (at%)	Anteil O (at%)	Anteil N (at%)
Grafil	81,9	11,9	5,8
Grafil-HNO ₃ .2	84,6	13,2	2,2
Grafil-MF43	80,1	16,7	0

Beschlichtet mit MF43 lassen sich 80at% an C und ca. 17at% an O auf der Faseroberfläche messen. Im Vergleich zu JK60 ist der Gehalt an Kohlenstoff niedriger und es konnte kein N festgestellt werden. Das deckt sich gut mit den Erwartungen an das phenolbasierte Matrixpolymer MF43.

Die Ausprägung der unterschiedlichen funktionellen Gruppen an der Faseroberfläche der Grafil-Faser kann Tabelle 6.12 entnommen werden.

Im as received Zustand weist die Grafil-Faser 13% an Alkohol- oder Ethergruppen, knapp 3% Carbonylgruppen und 5% Carboxyl- oder Estergruppen auf. Es liegt nahe, dass die Faser eine Oberflächenaktivierung vom Hersteller erfahren hat. Der Anteil an C-C-Bindungen liegt bei ca. 78%.

Tabelle 6.12: Darstellung der detektierten, funktionellen Gruppen der Probenvarianten der Grafil-Faser

Probenbezeichnung	C-C (%)	C-OR (%)	C=O (%)	COOR (%)
Grafil	77,5	13,0	2,8	5,2
Grafil-HNO ₃ .2	64,3	22,2	3,7	7,6
Grafil-MF43	79,1	17,3	1,0	0,9

Durch die nasschemische Aktivierung kann der Anteil aller sauerstoffhaltigen Gruppen erhöht werden. C-OR- und COOR-Gruppen steigen signifikant auf 22% bzw. 8%. C=O-Gruppen nehmen geringfügig auf 4% zu. Der Anteil an C-C-Bindungen sinkt auf Kosten dieses Anstiegs der funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen.

Nach der Beschlichtung mit MF43 kann ein C-C-Bindungsanteil von ca. 79% gemessen werden. Der Anteil an C-OR-Gruppen sinkt auf 17%. C=O- und COOR-Gruppen können nur marginal mit jeweils 1% detektiert werden. Der hohe Anteil an C-OR-Gruppen setzt sich aus den Etherbrücken zwischen den Phenolringen und den reaktiven Methylolgruppen zusammen. Die Ergebnisse werden so für ein phenolbasiertes Matrixpolymer erwartet.

6.3 Auswirkung der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen auf die Carbonfasern

Durch die Korrelation der Ergebnisse der topographischen Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie und der chemischen Analyse mittels Röntgenelektronenspektroskopie können tiefergehende Erkenntnisse über die Machbarkeit, Qualität und Auswirkungen der Faserfunktionalisierung und Beschichtung der einzelnen Fasermodifikationsschritte gewonnen werden. Anhand dieser Untersuchungen und der Ergebnisinterpretation lassen sich gezielt vielversprechende Faservarianten bestimmen, die für die Herstellung von Faserverbundwerkstoffproben in eine Matrix eingebettet werden. So kann das Zusammenspiel zwischen den einzelnen Oberflächenmodifikationen und den mechanischen Eigenschaften des CFKs oder CMCs untersucht werden.

Die Oberflächenmodifikationen der Standardfaser HTA wurden als erste realisiert und die meisten Varianten für die Entschlichtung und die Oberflächenmodifikationen wurden untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Machbarkeit, Qualität der Oberflächenbehandlungen und die resultierenden Veränderungen der Faseroberfläche sind darauffolgend genutzt worden, um die Modifikationen nach Möglichkeit auf die Hochleistungsfasern T1000 und YS zu übertragen. Die Grafil-Faser dient als zusätzliche Referenz zur Überprüfung der Erkenntnisse.

Nachdem die thermische Entschlichtung keine wesentlichen Veränderungen in der Oberflächentopographie der HTA-Faser zur Folge hat, lässt sich eine erfolgreiche Entfernung der Schlichte lediglich anhand der XPS-Ergebnisse beurteilen. Der deutlich erhöhte prozentuale Anteil an C auf Kosten des Sauerstoffgehalts und die signifikant veränderte Oberflächenchemie sprechen für einen großflächigen Schlichteabtrag. Die Qualität der verschiedenen Aktivierungen lässt sich vorrangig anhand der XPS-Ergebnisse vergleichen. Bei der elektrolytischen Oxidation konnte festgestellt werden, dass der prozentuale Anteil an O von der Stromdichte der Behandlung im betrachteten Wertebereich unabhängig ist und bereits bei der niedrigsten angewandten Stromdichte sättigt. Mit steigender Stromstärke werden sukzessive mehr sauerstoffhaltige Gruppen mit höherer Oxidationsstufe erzeugt. Die sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen werden hin zu Carboxyl- oder Estergruppen aufoxidiert. Die Mikrorauheit bleibt vergleichbar zu derjenigen der as received Faser und der entschlichteten Faser. Die Nanorauheit nach der elektrolytischen Oxidation ist höher als die der entschlichteten Faservariante. Daraus kann geschlossen werden, dass die vom Hersteller aufgebrachte Schlichte spätestens nach der elektrolytischen Oxidation vollständig entfernt wurde. Vor allem Alkohol- und Carbonylgruppen sind für die anschließende Beschichtung mit den

phenolbasierten Matrixprecursoren sehr interessant, da erwartet wird, dass diese Gruppen chemisch an die Schlichte anbinden können. Diese Fasertypen mit elektrolytischer Oxidation sind vielversprechende Faservarianten für Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung in den CFK-Probenvarianten. Im Vergleich dazu werden weniger aussichtsreiche Ergebnisse mit der Plasmabehandlung erzielt. Der prozentuale Anteil an O und die Ausprägung der funktionellen Gruppen liegen deutlich unter den entsprechenden Ergebnissen der elektrolytischen Oxidation. Auch eine Verlängerung der Behandlungszeit der Plasmaaktivierung erwirkt keine Steigerungen. Aufgrund der erzielten Messwerte und der Tatsache, dass die Plasmabehandlung nicht kontinuierlich an Endlosfasern durchgeführt werden kann, wurde auf eine Plasmabehandlung der Hochleistungsfasern verzichtet. Es wurden keine CFK-Probenvarianten mit plasmabehandelten Fasern im Einzelfaser-Push-out-Test untersucht. Interessante Ergebnisse zeichnen sich bei der nasschemisch in saurem Milieu aktivierten Faservariante ab. Anhand der AFM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Behandlung mit HNO_3 die Fibrillenstruktur angreift und entfernt. Damit kann die Oberflächentopographie maßgeblich geändert werden. Die im Vergleich mit den anderen Faservarianten niedrige Mikrorauheit bestätigt die qualitativen Beobachtungen aus den Höhenaufnahmen. Die Ergebnisse der XPS-Messungen zeigen, dass diese Faservariante den höchsten Sauerstoffanteil aller aktivierten Fasern und vergleichsweise ausgeprägte funktionelle Gruppen hat. Diese Faservariante ist für die Untersuchung der Faser-Matrix-Wechselwirkung deshalb interessant, weil sie es ermöglicht den Einfluss der Oberflächentopographie auf die Faser-Matrix-Anbindung zu untersuchen. Es wird erwartet, dass diese Faseroberflächenmodifikation im CFK eine geringere Anbindung zur Folge als die von der Oberflächenchemie vergleichbaren elektrolytisch oxidierten Faservarianten. Das Beschichten liefert bei allen Faservarianten laut AFM-Messungen geschlossene, dünne Filme, die die Mikrostrukturen erhalten und lediglich auf Ebene der Nanostrukturen zu einer Senkung der Rauheit führen. Die XPS-Analyse zeigt auf, dass unabhängig von der Aktivierung der Faservarianten die Chemie der beschichteten Oberfläche gleich ist. Die Anteile an C und O und die funktionellen Gruppen sind, wenn die gleiche Schlichte verwendet wird, sehr ähnlich. Dieses Resultat ist zu erwarten, wenn in allen Fällen ein geschlossener, dünner Schichtefilm auf der Faseroberfläche aufgetragen werden konnte. Die Dicke des Schichtefilms ist größer als die Informationstiefe der XPS-Messungen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Beschichtung der HTA-Fasern mit JK60 kontinuierlich durchgeführt werden kann und die Fasern vollständig mit dem verdünnten Matrixpolymer benetzt und beschichtet werden. Als vielversprechendste Oberflächenmodifikation, um die Faser-Matrix-

Anbindung zu verbessern, wird die elektrolytische Oxidation angesehen. Die Oberflächen der elektrolytisch oxidierten Faservarianten zeigen vor dem Beschichten eine hohe Mikro- und Nanorauheit in Kombination mit einer einem hohen Sauerstoffgehalt und ausgeprägten sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Durch die Änderung der Stromstärke können zudem die funktionellen Gruppen beeinflusst und eingestellt werden.

Aufgrund der fehlenden Fibrillenstruktur und des deutlich kleineren Faserdurchmessers von $5\ \mu\text{m}$ unterscheidet sich die T1000-Faser bereits eindeutig von den anderen untersuchten Fasertypen. Die AFM-Aufnahmen zeigen eine glatte, ebenmäßige Faseroberfläche, die keinerlei regelmäßige Strukturen auf Mikroebene aufweist. Die Mikrorauheit ist deutlich kleiner im Vergleich zu der Mikrorauheit der as received HTA-Faser. Durch die glatte Oberfläche, die sich durch die einzelnen Oberflächenmodifikationen nicht sichtbar ändert, werden die Machbarkeit und Qualität der Fasermodifikationen nur anhand der bestimmten Nanorauheit und der chemischen Analyse der XPS-Messungen beurteilt. Eine thermische Entschlichtung der T1000-Faser lässt sich wie bei der HTA-Faser problemlos kontinuierlich durchführen und führt zu einem deutlich höheren Gehalt an C auf der Faseroberfläche auf Kosten des Anteils von O. Die Nanorauheit nimmt durch das Entschlichten zu. Die elektrolytische Oxidation mit unterschiedlich großen Stromdichten konnte erfolgreich von der HTA-Faser auf die T1000-Faser übertragen werden. Es zeigt sich, dass die Oberfläche der T1000-Faser anders als die HTA-Faser bis zur größten Stromdichte noch nicht oder gerade erst mit Sauerstoff gesättigt ist. Der Anteil an O auf der Faseroberfläche sowie der Anteil jeder einzelnen sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppe nimmt mit steigenden Parametern der elektrolytischen Oxidation sukzessive zu. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter der elektrolytischen Behandlung der T1000-Faser kann der Sauerstoffgehalt und die Ausprägung der reaktiven Gruppen feinjustiert werden. Die elektrolytische Oxidation führt zu einer Erhöhung der Nanorauheit. Die nasschemische Aktivierung in saurem Milieu hat aufgrund des Fehlens einer Fibrillenstruktur keinen signifikanten Abtrag von Oberflächenstrukturen zur Folge. Die Aktivierung generiert alle Arten sauerstoffhaltiger Gruppen und erzielt den größten Anteil an Carboxyl- oder Estergruppen. Die Nanorauheit nimmt durch die Oberflächenfunktionalisierung im Vergleich zum entschlichteten Zustand geringfügig zu. Die chemische Analyse der mit JK60 beschichteten T1000-Faser ergibt ähnliche Ergebnisse verglichen mit den entsprechend beschichteten Fasern der HTA-Probenvarianten. Das deutet an, dass während der Neubeschichtung die Fasern gut benetzt werden und sich ein dünner, flächendeckender Schichtefilm an der Faseroberfläche bildet. Die deutlichen Änderungen der Elementzusammensetzung und Ausprägung der funktionellen Gruppen nach dem

jeweiligen Modifikationsschritt bestätigt eine erfolgreiche Umsetzung der gewünschten Oberflächenmodifikationen an der T1000-Faser. Eine Übertragbarkeit der Oberflächenmodifikationen der HTA- auf die T1000-Faser ist gegeben. Wie bei den Faservarianten der HTA-Fasern wird die Oberflächenmodifikation mittels elektrolytischer Oxidation als sehr vielversprechend angesehen, um die Faser-Matrix-Anbindung im CFK zu steigern. Bei der Bestimmung der Faser-Matrix-Anbindung der CFK-Varianten mit T1000-Fasern mittels Einzelfaser-Push-out-Test werden ähnliche Trends zu den vergleichbaren CFK-Varianten mit HTA-Fasern erwartet.

Das kann für die UHM-Faser YS nicht bestätigt werden. Die Fasern lassen sich thermisch entschlichten und anhand der Rauheitsbestimmung und der XPS-Analyse kann festgehalten werden, dass die kommerzielle Schlichte großflächig entfernt werden kann. Es bilden sich jedoch viele kleinere Partikel, bei denen es sich vermutlich um Schlichtereste oder andere kohlenstoffreiche Rückstände handelt. Die thermische Behandlung führt aber auch dazu, dass die Fasern brüchig und spröde werden. Aufgrund dieser unerwünschten Nebeneffekte der Entschlichtung weisen die YS-Fasern nicht die nötige strukturelle Stabilität auf, um weiter verarbeitet zu werden. Dementsprechend wird diese Faser innerhalb dieser Arbeit nicht weiter betrachtet, da sie durch die bisher vorgestellten Prozessrouten nicht oberflächenaktiviert und erneut beschlichtet werden kann. Ein Lösungsansatz für dieses Problem könnte ein Mehrschichtenansatz sein, bei dem eine Neubeschlichtung über der kommerziellen Schlichte der as received Fasern durchgeführt wird. Das wurde aber im Rahmen des Projektes KeraFaM bisher nicht umgesetzt.

Die im as received Zustand unbeschlichtete Grafil-Faser bietet die optimalen Voraussetzungen, um die abrasive Wirkung der nasschemischen Aktivierung mit HNO_3 an einer Referenzfaser neben der HTA-Faser zu überprüfen und sie mit dem alternativ ausgewählten Matrixpolymer MF43 zu beschlichten. Die XPS-Messungen zeigen eine Steigerung des Sauerstoffgehalts und der Anteile der sauerstoffhaltigen Gruppen nach der Aktivierung. Die AFM-Messungen zeigen keine Anzeichen eines Abtrags der Fibrillenstruktur. Die Säurebehandlung hat keinen vergleichbar signifikanten Einfluss auf die Oberflächentopographie der Grafil-Faser wie bei der HTA-Faser. Vereinzelt können entfernte oder angegriffene Fibrillen beobachtet werden. Die Fibrillenstruktur in ihrer Gesamtheit bleibt jedoch nach der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu erhalten. Das kann daran liegen, dass diese Faser aufgrund eines höheren graphitischen Anteils chemisch inerte ist als die HTA-Faser. Eine weitere Vermutung ist, dass die Kristallinität der Grafil-Faser größer ist als die der HTA-Faser. Die Rauheit der

Oberfläche nimmt durch die Säurebehandlung auf Mikro- und Nanoebene zu. Den XPS- und AFM-Ergebnissen an der Probenvariante Grafil-MF43 kann entnommen werden, dass sich das verdünnte Matrixpolymer MF43 ebenfalls als Schlichte eignet und in einem kontinuierlichen Prozess auf Endlosfasern aufgebracht werden kann. In verdünntem Zustand benetzt es die Faser bei der Neubeschichtung und ein dünner, ebenmäßiger Schlichtefilm entsteht. Damit stellt sich das wasserbasierte Polymerharz MF43 als geeignete Alternative zum in Aceton gelösten Polymerharz JK60 dar. Es werden keine CFK-Varianten mit der Grafil-Faser mittels Einzelfaser-Push-out-Test untersucht, da kein zusätzlicher Informationsgewinn im Vergleich zur HTA-Faser erwartet wird.

6.4 Faser-Matrix-Anbindung der CFK-Probenvarianten

Die Faser-Matrix-Anbindung bestimmt das Versagensverhalten und die strukturelle Festigkeit faserverstärkter Verbundwerkstoffe entscheidend mit und steht deshalb unentwegt im Fokus von Forschung und Entwicklung. Eine gezielte Überprüfung der Veränderung der Adhäsion zwischen Fasern und Matrix durch geeignete Methoden ist dabei essentiell. Der Einzelfaser-Push-out-Test ist die etablierte mikromechanische Analysemethode zur Charakterisierung der Faser-Matrix-Wechselwirkung. Mittels des Einzelfaser-Push-out-Tests können die Auswirkungen der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen der Carbonfasern und der Auswahl der beiden Matrixpolymere auf die Faser-Matrix-Anbindung aufgezeigt werden. Im Folgenden wird dargestellt, wie sich die Grenzflächenbruchzähigkeit in Abhängigkeit der Faserbehandlung verändert und welche Oberflächenmodifikationen sich als vielversprechend erweisen, um die Faser-Matrix-Anbindung zu verbessern.

Die gedünnten Flachproben wurden im dreistufigen Präparationsprozess mit Läpp- und Poliervorgang für den Einzelfaser-Push-out-Test vorbereitet. Pro Probentyp wurden dabei im Regelfall drei unterschiedliche Probendicken präpariert. Es wurden mikroskopische Aufnahmen der polierten Proben zur Untersuchung der Struktur der CFK-Vorkörper gemacht. Zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ wurden alle ermittelten Werte der auf den Faserumfang normierten stabilen Rissenergie über der zugehörigen Probendicke aufgetragen und linear angepasst. Die untersuchten Proben und deren ermittelte Grenzflächenbruchzähigkeiten werden im Folgenden aufgeführt und interpretiert.

6.4.1 Mittels Einzelfaser-Push-out-Test untersuchte Proben

In Tabelle 6.13 sind die im Einzelfaser-Push-out-Experiment getesteten CFK-Proben und die zugehörigen Probendicken aufgelistet. Für zwei Probentypen wurden die CFK-Platten nach dem Aushärten zusätzlich bei erhöhter Temperatur getempert. Der Einfluss des Tempervorgangs auf die Faser-Matrix-Anbindung der CFK-Grünkörper soll damit quantitativ untersucht werden.

Es wurden drei Probenkörper pro Probentyp hergestellt. Ausnahmen sind die Proben HTA/MF43, T1000/JK60, T1000/MF43, T1000-DES-EO2-SIZ/MF43, YS/MF43. Bei der Probe T1000/JK60 stellte sich die Probenpräparation aufgrund der hohen Porosität des CFK-Grünkörpers als sehr schwierig heraus. Die Proben weisen meist nicht die strukturelle Festigkeit auf, um zuverlässig bis zur gewünschten Zieldicke präpariert zu werden. Im Falle der restlichen Proben ist wegen des hohen Zeitaufwandes der Präparation, Durchführung und Auswertung der Messungen auf eine dritte Probendicke verzichtet worden. Eine Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ und ein Vergleich zu den anderen Probentypen mit drei Probendicken kann dennoch vorgenommen werden.

Tabelle 6.13: Auflistung der im Einzelfaser-Push-out-Test untersuchten Probentypen und der untersuchten Probendicken

Probenbezeichnung	Probe 1 (μm)	Probe 2 (μm)	Probe 3 (μm)
HTA/JK60	22,4 \pm 1,5	31,5 \pm 1,1	37,8 \pm 1,8
HTA/JK60 getempert	23,8 \pm 1,0	31,0 \pm 0,8	41,0 \pm 1,4
HTA-DES-SIZ/JK60	30,6 \pm 1,9	41,1 \pm 1,2	58,6 \pm 1,6
HTA-DES-EO1-SIZ/JK60	19,8 \pm 1,4	30,2 \pm 1,6	40,5 \pm 1,7
HTA-DES-EO2-SIZ/JK60	24,4 \pm 3,0	33,9 \pm 1,5	40,4 \pm 1,2
HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 getempert	25,5 \pm 1,1	32,2 \pm 2,7	36,0 \pm 1,0
HTA-DES-EO3-SIZ/JK60	21,4 \pm 2,0	35,2 \pm 1,1	41,6 \pm 1,5
HTA-DES-HNO ₃ -SIZ/JK60	23,7 \pm 2,2	30,1 \pm 1,0	39,3 \pm 2,2
HTA/MF43	20,1 \pm 1,2	46,0 \pm 1,7	-
T1000/JK60	22,4 \pm 1,5	39,7 \pm 2,0	-
T1000/MF43	28,6 \pm 1,9	36,0 \pm 1,2	-
T1000-DES-EO2-SIZ/MF43	16,1 \pm 2,4	29,7 \pm 2,6	-
YS/MF43	24,2 \pm 2,4	38,6 \pm 1,2	-

6.4.2 Vergleich der Ergebnisse der Fitverfahren

Im Laufe dieser Arbeit wurde das Fitverfahren zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ modifiziert. Im direkten Vergleich der beiden Fitvorgehensweisen konnte gezeigt werden, dass die Werte der Grenzflächenbruchzähigkeit identisch sind. Es können keine Unterschiede festgestellt werden abhängig davon, ob die Mittelwerte oder alle individuellen Werte der auf den Faserumfang normierten Rissenergie für den Geradenfit verwendet werden. Seine Vorteile zeigt das Fitverfahren unter Einbezug aller individuellen Energiewerte in der Fehlerabschätzung. Diese erfolgt zeitsparend und ohne weiteren Aufwand innerhalb des Geradenfits. Auf das Festlegen von Fehlergeraden kann verzichtet werden. Zudem ist die Fehlerabschätzung reproduzierbar und unterliegt nicht den geringen Schwankungen, die das Erstellen der Fehlergeraden über die Fehlerbalken der Mittelwerte mit sich bringt. Die Ergebnisse beider Verfahren sind vergleichbar.

6.4.3 Einfluss des Temperns auf die Faser-Matrix-Anbindung

Für Materialklassen wie Metalle [151–157] oder Glas [158–160] ist das Tempern oder ein thermisches Nachbehandeln im Allgemeinen gut erforscht, dokumentiert und wichtiger Bestandteil der Fertigungsprozesse. Im Falle von Polymeren und Kunststoffen wird aufgrund deren thermischer Degradation bei hohen Temperaturen im Regelfall auf eine thermische Nachbehandlung verzichtet. Ausnahme bilden dabei sogenannte Thermoplasten. Diese können unter erhöhten Temperaturen neu verarbeitet und geformt werden. In der Literatur ist beschrieben wie prozessinduzierte Spannungen bei Thermoplasten [161–163] durch geeignetes Tempern abgebaut werden können [54]. Auf diese Weise lassen sich die mechanischen Eigenschaften des thermoplastischen Komposits positiv beeinflussen. Ähnliche Einflüsse sind für FVW mit phenolharzbasierter Matrix nach Wissen des Autors wenig untersucht, verstanden und interpretiert [164, 165].

Aus verschiedenen bruchmechanischen Versuchen des DLR an nassgewickelten CFKs konnte empirisch festgestellt werden, dass ein Tempern nach dem Aushärten der Proben im Autoklaven einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des CFK-Probenkörpers hat. In dieser Arbeit wird der Einfluss des Temperns bei maximal 240°C auf die Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ phenolharzbasierter Faserverbundwerkstoffe untersucht. Dafür wurden vier Probenkörper hergestellt und im Einzelfaser-Push-out-Test geprüft. Bei den Proben handelt es sich um CFKs aus den kommerziellen Fasern HTA eingebettet in JK60 in ungetempertem Zustand (HTA/JK60) und in getempertem Zustand (HTA/JK60 get.). Die beiden anderen Probenvarianten sind CFKs, die mit

mittlerem Parametersatz elektrolytisch oxidierten, neu beschichteten und in JK60 eingebetteten Carbonfasern hergestellt wurden. Die ermittelten Werte der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ sind in Abbildung 6.7 in Form eines Balkendiagramms samt Fehlerbalken dargestellt. Vergleicht man die Proben HTA/JK60 und HTA/JK60 get., die mit den as received HTA-Fasern hergestellt wurden, so kann ein Zuwachs der Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ von ursprünglich $49 \pm 11 \text{ Jm}^{-2}$ im ungetemperten Zustand auf $84 \pm 9 \text{ Jm}^{-2}$ allein durch den Tempersschritt festgestellt werden. Das Tempern der Proben nach dem Aushärten führt hier zu einer signifikanten Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit. Die Zunahme befindet sich in gleicher Größenordnung wie der Anstieg der Grenzflächenbruchzähigkeit, der durch eine Oberflächenmodifikation der HTA-Faser mittels elektrolytischer Oxidation und anschließender Neubeschichtung mit dem verdünnten Matrixpolymer erreicht wird. Die Grenzflächenbruchzähigkeit dieser Probe HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 beträgt $80 \pm 12 \text{ Jm}^{-2}$. Durch die beiden Modifikationen des CFKs wird die Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ jeweils um ca. 65% erhöht. Wie der

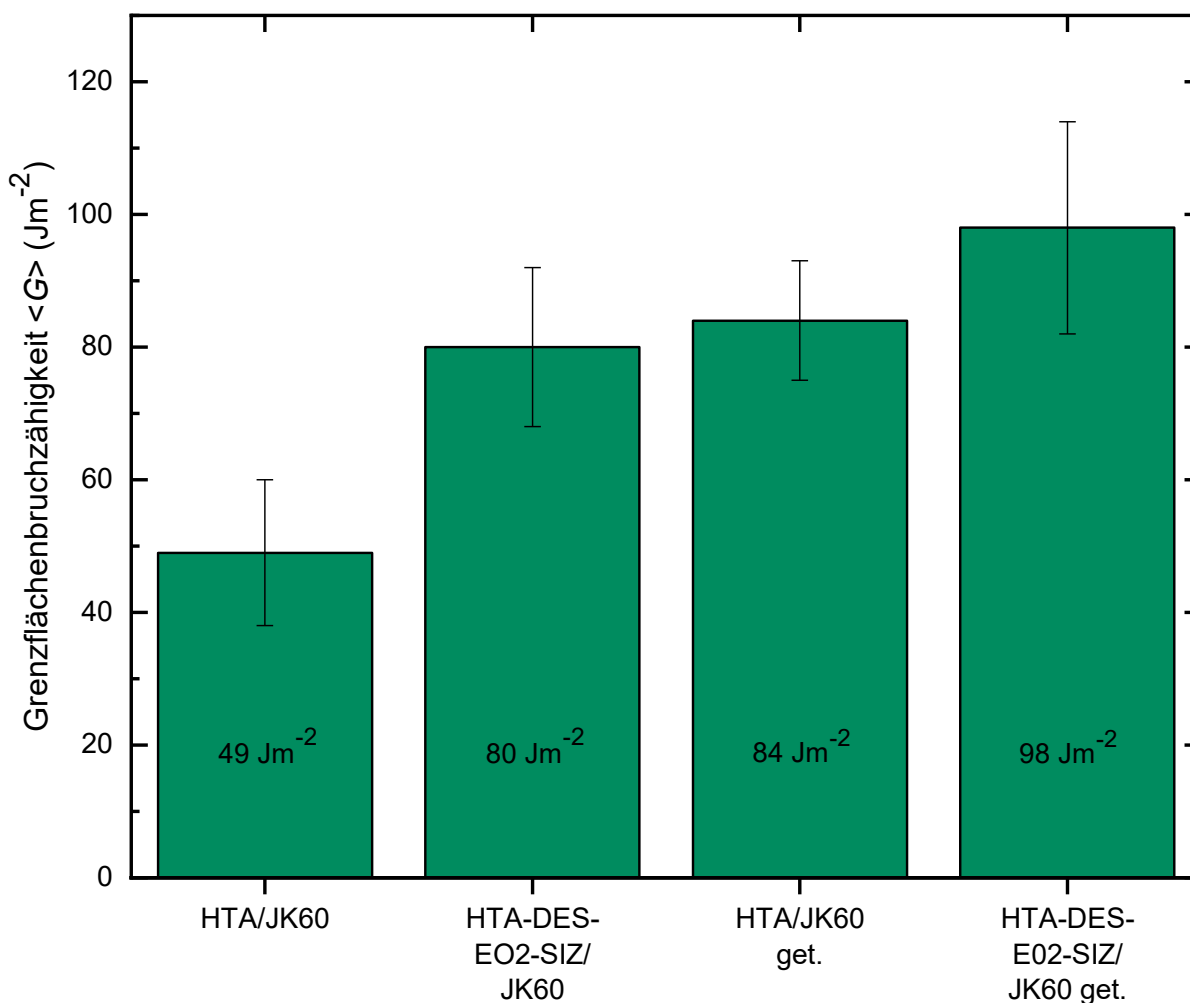


Abbildung 6.7: Vergleich der Grenzflächenbruchzähigkeiten zwei verschiedener Probenvariationen jeweils ohne und mit Temperbehandlung nach der Aushärtung

letzte Probentyp HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 get. zeigt, lässt sich durch eine Kombination beider Behandlungen die Grenzflächenbruchzähigkeit nochmals auf $98 \pm 16 \text{ Jm}^{-2}$ steigern. Durch die Kombination aus geeigneter Fasermodifikation und Tempern lässt sich die Grenzflächenbruchzähigkeit im Vergleich zur unbehandelten Probe HTA/JK60 verdoppeln.

In der vorliegenden Arbeit konnte damit gezeigt werden, dass der Tempervorgang einen wesentlichen Einfluss auf die Grenzflächenbruchzähigkeit hat. Durch das Tempern nach dem Aushärten kann diese deutlich gesteigert werden. Die Ursachen für eine solche signifikante Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit können durch verschiedene Ansätze erklärt werden. Zunächst muss jedoch eine Degradation des Matrixpolymers während der Pyrolyse ausgeschlossen werden. Eine beginnende Degradation der Polymermatrix kann die Verbesserungen der Faser-Matrix-Wechselwirkung durch das Tempern deutlich abmildern [164]. Um eine verfrühte Degradation des Matrixpolymers auszuschließen, wurden zwei TGA-Messungen unter Schutzgasatmosphäre und eine TGA-Messung unter Luft an der Probenvariante HTA/JK60 durchgeführt. Bei beiden Messungen unter Schutzgasatmosphäre konnten Massenabnahmen von lediglich 0,7 wt% und bei der Messung unter Luft von knapp 1,1 wt% detektiert werden. Da eine der Messungen die Probe bis 325°C aufheizte und keine signifikante Massenänderung festgestellt wurde, kann eine thermische Zersetzung der Matrix unter Schutzgas ausgeschlossen werden. Im Vergleich dazu zeigt die Messung unter Luftatmosphäre eine leichte Erhöhung der Massenreduktion. Der Unterschied in der Massenreduktion deutet eine schwache beginnende Degradation der Matrix an. Mittels FTIR können ab ca. 200°C bis zum Ende der Messung viel Wasser und ein geringer Anteil CO_2 detektiert werden. Beide Anteile nehmen mit erhöhter Temperatur weiter zu. Der Anteil an Wasser kann der Polykondensationsreaktion der phenolbasierten Matrix zugeordnet werden. Der Kohlenstoffdioxidanteil unterstützt, dass der Sauerstoff die Matrix degradiert und dabei CO_2 freigesetzt wird. Es wird vermutet, dass der positive Effekt des Temperns darin begründet ist, dass die Reaktion des Matrixharzes vor dem Tempern noch nicht vollständig abgeschlossen sein könnte [165]. Anhand der DSC-Messungen konnte das überprüft werden. In beiden Messungen an Schutzgasatmosphäre konnte beim ersten Heizvorgang ein beginnender exothermer Peak ab ca. 223°C beobachtet werden. Das deutet auf ein weiteres Aushärten des Matrixharzes bzw. ein weiteres Reagieren der aktiven Gruppen auf der Faserschichte mit dem Matrixpolymer während des Temperns hin. Es ist denkbar, dass die unterschiedlichen, reaktiven Gruppen auf der Faseroberfläche abhängig von der Temperatur reagieren. Die erhöhte Temperatur während der Temperung kann eine weiterführende Reaktion der aktiven Gruppen auf

der Schlichte der Faser mit denen des Matrixpolymers und ein weiteres Aushärten des Matrixpolymers ermöglichen. Der exotherme Peak wird beim zweiten Aufheizen nach dem Abkühlen der Proben nicht wieder detektiert, was die Vermutung einer weiterführenden Reaktion zwischen Faser und Matrix und ein weiteres Aushärten des Matrixpolymers untermauert. Unter Luftatmosphäre wird ein exothermer Peak ab ca. 217°C detektiert, der während der Messung langsam aber stetig zunimmt. Da der Massenanteil an freiwerdendem Wasser deutlich größer ist als der des freiwerdenden CO₂ kann gefolgert werden, dass der beobachtete exotherme Anstieg hauptsächlich in der Weiterreaktion des Matrixpolymers begründet ist. Die Ergebnisse erklären die Zunahme der Grenzflächenbruchzähigkeit nach dem Tempern. Da die Degradation der Matrix mit der Temperatur weiter zunimmt und die TGA-Messungen bis 325°C geführt wurden, kann für den Tempervorgang gefolgert werden, dass bis zu den Temperaturen von 240°C während des Temperns nur ein sehr geringer Anteil der Polymermatrix degradiert. Dieser nachteilige Effekt wird durch die Weiterreaktion des Matrixpolymers überkompensiert. Das Matrixpolymer härtet während des Temperns weiter aus und infolgedessen steigt die Grenzflächenbruchzähigkeit. Eine weitere Interpretation der erhöhten Grenzflächenbruchzähigkeit durch die Temperbehandlung der CFK-Proben ist, dass thermische Spannungen im Faserverbundwerkstoff abgebaut werden. Die thermischen Spannungen entstehen in carbonfaserverstärkten Kunststoffen durch den Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten CF und Matrixpolymere. Kühlt der Faserverbundwerkstoff nach dem Aushärten im Autoklaven ab, ziehen sich die Fasern und die umgebende Matrix unterschiedlich stark zusammen, was zu Spannungen im Werkstoff führt [128, 166]. Bei der erhöhten Temperatur während des Temperns könnten sich die Polymerketten des phenolbasierten Harzes in den Bereichen schwacher Vernetzung umlagern, so dass die Spannungen im Vergleich zu vor dem Tempern reduziert sind. Reduzierte thermische Spannungen erhöhen letztendlich die Faser-Matrix-Anbindung [54]. Wie in Abschnitt 6.6.1 im Folgenden noch beschrieben wird, lassen sich Vorstufen der Blockstrukturrisse bereits im CFK sehen. Es ist denkbar, dass die internen Spannungen des CFKs dadurch abgebaut werden können, dass sich die Spannungskonzentrationen während der Temperbehandlung verändert. Es wird vermutet, dass das Spannungsfeld innerhalb der Matrixbereiche abgebaut wird, indem die aus den Spannungsfeldern resultierende Energie in die bestehenden Blockstrukturrisse dissipiert wird und dort zu einer Ausweitung der Rissstruktur führt. So könnten lokale Spannungsfelder um die Fasern herum abgebaut und die Grenzflächenbruchzähigkeit erhöht werden.

6.4.4 Einfluss der Oberflächenbehandlungen der Carbonfasern sowie der Matrixpolymere auf die Faser-Matrix-Anbindung

Ein großer Anteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den direkten Auswirkungen der Oberflächenmodifikationen der Carbonfasern auf die Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Vorkörper. Zusätzlich wurde der Einfluss der phenolbasierten Matrixharze JK60 und MF43 auf die Grenzflächenbruchzähigkeit untersucht.

Einfluss der Oberflächenbehandlung der HTA-Faser

Für ein detailliertes Verständnis der Auswirkungen der Oberflächenmodifikationen der HTA-Fasern auf die Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Proben mit JK60 Harz wurden die Proben HTA/JK60, HTA-DES-SIZ/JK60, HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 HTA-DES-EO2-SIZ/JK60, HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 und HTA-DES-HNO3-SIZ/JK60 getestet. Als Matrixpolymer ist stets JK60 gewählt worden, um allein den Einfluss der Oberflächenmodifikationen zu untersuchen. Mithilfe dieser Probenzusammenstellung wird der Einfluss der elektrolytischen Oxidation bei verschiedenen Prozessparametern, der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu und des verdünnten Matrixharzes als Schlichte auf die Grenzflächenbruchzähigkeit ermittelt. In Abbildung 6.8 sind die Grenzflächenbruchzähigkeiten und deren Fehlerabschätzung für die verschiedenen mit HTA-Fasern verstärkten CFK-Probenvarianten als Balkendiagramm dargestellt.

Die niedrigste Grenzflächenbruchzähigkeit $\langle G \rangle$ hat das Materialsystem aus as received HTA-Fasern mit $49 \pm 11 \text{ Jm}^{-2}$. Diese Grenzflächenbruchzähigkeit ist relativ niedrig verglichen mit anderen an unserem Lehrstuhl untersuchten CFK-Proben [54, 120, 121]. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der Probe HTA-DES-SIZ/JK60 übersteigt diese bereits geringfügig und beläuft sich auf $55 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$. Im Rahmen des Fehlers können die beiden Grenzflächenbruchzähigkeiten als identisch angesehen werden. Es zeichnet sich dennoch der Trend einer Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung allein durch das Verwenden des verdünnten Matrixpolymers als Schlichte ab. Der Grund dafür ist die bessere chemische Kompatibilität von Schlichte und Matrix der Probe HTA-DES-SIZ/JK60.

Eine deutliche Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit wird durch eine Oberflächenbehandlung mit elektrolytischer Oxidation und anschließender Neubeschlichtung erreicht. Dabei zeigt sich, dass die Fasern, die mit den niedrigen und den hohen Stromstärken oxidiert wurden (HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 und HTA-DES-EO3-SIZ/JK60, eine identische Grenzflächenbruchzähigkeit von $61 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$ aufweisen.

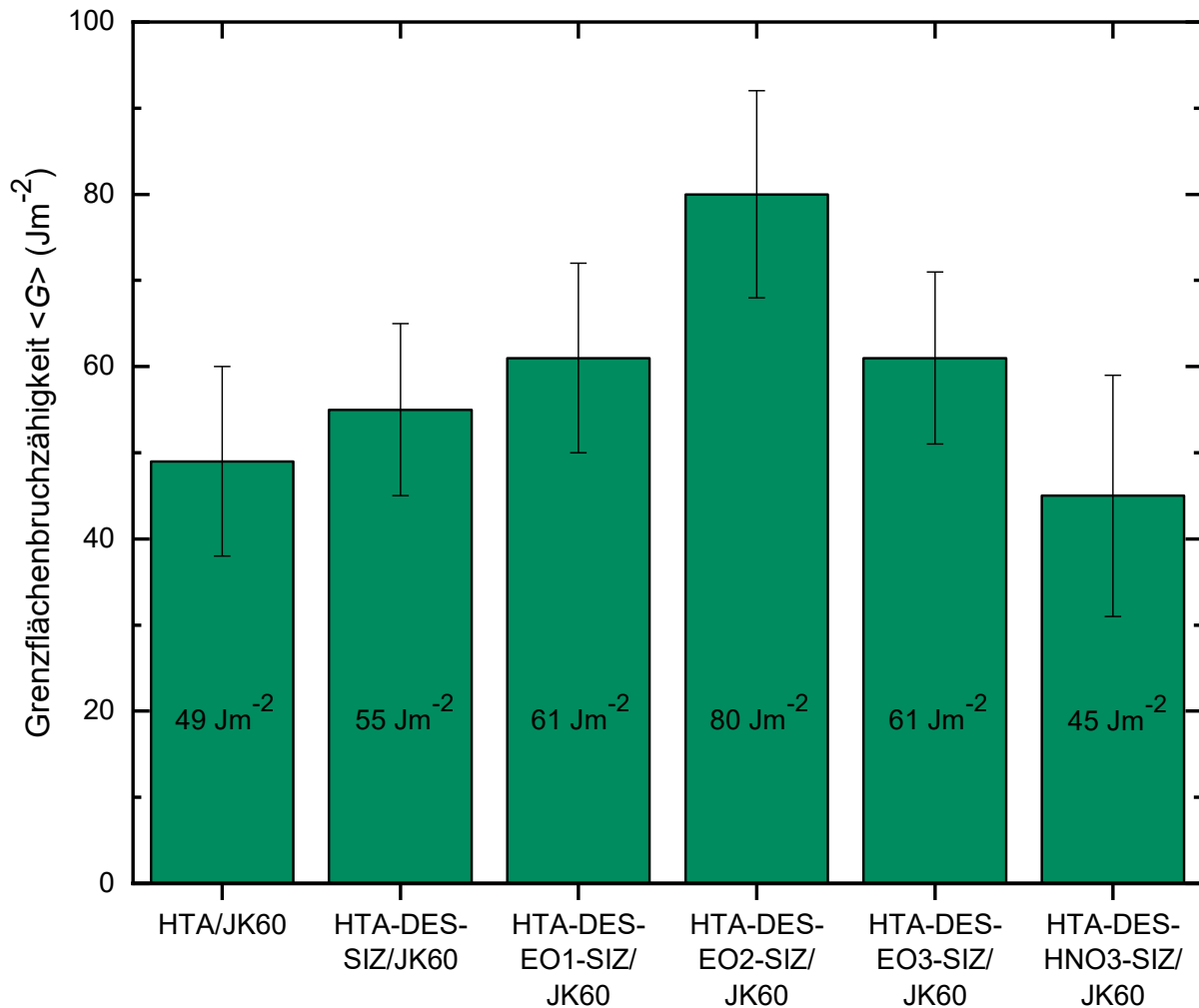


Abbildung 6.8: Graphische Darstellung der Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Vorkörper mit unterschiedlich oberflächenmodifizierten Faservarianten der Standardfaser HTA nach [35]

Die Grenzflächenbruchzähigkeit kann durch diese elektrolytischen Oxidationen und Neubeschichtung um ca. 24% gesteigert werden. Bei der Probenvariante HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 mit Fasern, die mit mittlerer Stromstärke elektrolytisch oxidiert und neu beschichtet wurden, konnte die höchste Grenzflächenbruchzähigkeit dieser Reihe von $80 \pm 12 \text{ Jm}^{-2}$ gemessen werden. Die erzielte Steigerung im Vergleich zur Referenzprobe HTA/JK60 beträgt dabei 63%. Diese Grenzflächenbruchzähigkeit wird von allen in dieser Arbeit getesteten Proben nur von den beiden getemperten Probenvarianten übertroffen. Am schlechtesten schneidet die Probenvariante HTA-DES-HNO3-SIZ/JK60 ab. Die Grenzflächenbruchzähigkeit beträgt lediglich $45 \pm 14 \text{ Jm}^{-2}$ und kann im Rahmen des Fehlers im Vergleich zur Probe HTA/JK60, die mit as received Fasern verstärkt wurde, als identisch gesehen werden. Dieser interessante Umstand wird in Abschnitt 6.5 genauer betrachtet. Der Trend, dass die Grenzflächenbruchzähigkeit durch eine nasschemische Aktivierung der Carbonfasern in saurem Milieu verschlechtert wird, ist der Grund dafür,

dass diese Faseraktivierung keine Berücksichtigung bei der Fertigung von CFK-Vorkörpern mit Hochleistungsfasern innerhalb des Projektes KeraFaM fand. Unter dem Aspekt, dass die Faser-Matrix-Wechselwirkung verbessert werden soll, ist der Ansatz einer nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu nicht zielführend.

In dieser Arbeit konnte die direkte Auswirkung der Faseroberflächenmodifikationen der Standardfasern HTA auf die Grenzflächenbruchzähigkeit ermittelt werden. Es zeigt sich, dass eine Neubeschichtung der Faser mit dem verdünnten Matrixpolymer bereits die Faser-Matrix-Anbindung verbessert. Eine Kombination dieser Maßnahme mit geeigneter Faseraktivierung führt zu noch größeren Werten der Grenzflächenbruchzähigkeit. Die elektrolytische Oxidation stellte sich dabei als probates Mittel für eine Verbesserung der Anbindung heraus. Die nasschemische Aktivierung in saurem Milieu wurde als wenig vielversprechend eingeordnet und nicht weiter berücksichtigt. Zur Analyse wie sich die Faser-Matrix-Anbindung auf Ausbildung der Struktur der C/C-SiC-Probenvarianten auswirkt, werden im Rahmen dieser Arbeit CMC Probenvarianten mit den Fasertypen HTA, HTA-DES-SIZ, HTA-DES-EO1-SIZ, HTA-DES-EO2-SIZ, HTA-DES-EO3-SIZ und HTA-DES-HNO3-SIZ mikroskopisch untersucht.

Einfluss des Matrixharzes auf die Grenzflächenbruchzähigkeit und Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit für Probenvarianten mit Hochleistungsfasern

Mit Hilfe von Einzelfaser-Push-out-Messungen an CFK-Proben mit denselben Fasern und unterschiedlichen Matrixharzen wird der Einfluss des Matrixharzes auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung bestimmt. Dafür wird die Grenzflächenbruchzähigkeit der Proben HTA/JK60 und HTA/MF43, die mit as received HTA-Fasern verstärkt sind, und der Probenvarianten T1000/JK60 und T1000/MF43, die mit as received T1000-Fasern verstärkt sind, ermittelt und verglichen. Des Weiteren wurden eine CFK-Variante mit elektrolytisch oxidierten und neubeschichteten T1000-Fasern und MF43-Matrix und eine mit as received YS-Fasern, die in MF43 eingebettet sind, im Einzelfaser-Push-out-Versuch getestet. Proben, die aus as received Hochleistungsfasern mit JK60 hergestellt waren, zeigten in bruchmechanischen Tests am DLR keine guten Ergebnisse und sind deshalb nicht für eine Analyse mittels Einzelfaser-Push-out-Test herangezogen worden. Abbildung 6.9 zeigt die graphische Darstellung der Grenzflächenbruchzähigkeit der in diesem Abschnitt untersuchten Proben mit Ausnahme der Probenvariante YS/MF43. Diese konnte durch ein abweichendes Versagensverhalten im Einzelfaser-Push-out-Test nicht konventionell ausgewertet werden. Vergleicht man den Einfluss der beiden

Harzsysteme auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung, kann für die Proben HTA/JK60 mit einer Grenzflächenbruchzähigkeit von $49 \pm 11 \text{ Jm}^{-2}$ und HTA/MF43 mit einer Grenzflächenbruchzähigkeit von $46 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$ kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die beiden Grenzflächenbruchzähigkeiten sind sehr ähnlich und können im Rahmen des Fehlers als identisch angesehen werden. Der Einfluss der untersuchten Matrixpolymere auf die Faser-Matrix-Anbindung der Standardfaser HTA ist damit marginal. Ein anderes Bild ergibt sich für den Vergleich der Faser-Matrix-Wechselwirkung dieser beiden Matrixharze mit den as received T1000-Fasern. Für die Probe T1000/JK60 zeigte sich die kleinste Grenzflächenbruchzähigkeit aller in dieser Arbeit untersuchten CFK-Proben mit $17 \pm 4 \text{ Jm}^{-2}$. Allein der Wechsel des Matrixpolymers von JK60 zu MF43 führt zu einer deutlichen Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit von 140% auf $41 \pm 21 \text{ Jm}^{-2}$ und zu einer Übereinstimmung mit der Probe HTA/JK60. Die Grenzflächenbruchzähigkeit kann durch eine zusätzliche Oberflächenbehandlung der

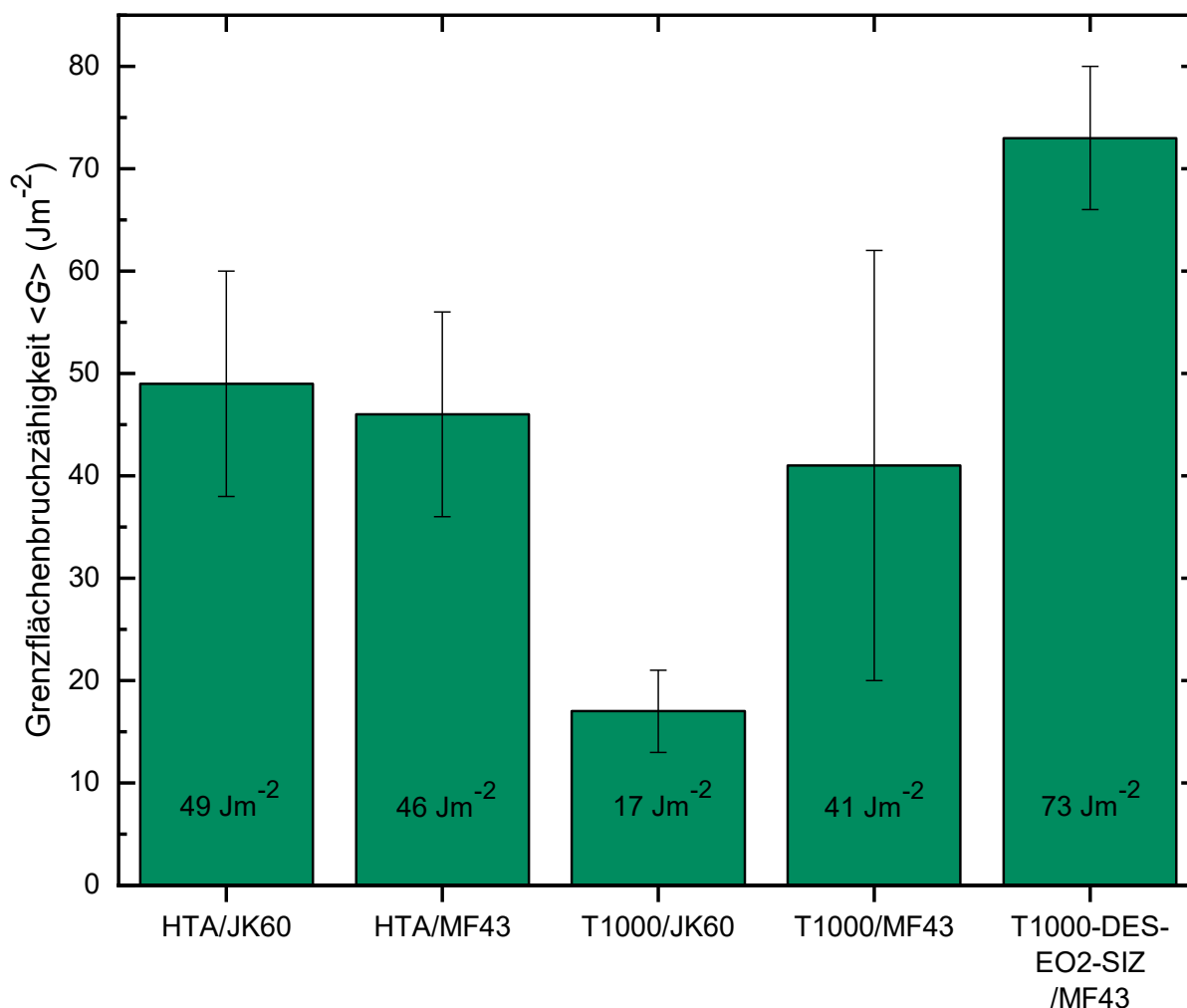


Abbildung 6.9: Graphische Darstellung der Grenzflächenbruchzähigkeit von CFK-Probenvarianten mit der Standardfaser HTA und der Hochleistungsfaser T1000 mit unterschiedlichen Matrixharzen

Faser weiter erhöht werden. Die Probenvariation T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 mit elektrolytisch oxidiert und neubeschichteter T1000-Faser in Kombination mit MF43 erzielt eine Grenzflächenbruchzähigkeit $73 \pm 7 \text{ Jm}^{-2}$. Diese kann somit signifikant durch eine geeignete Faseroberflächenbehandlung der T1000-Faser um 78% im Vergleich zur Probe T1000/MF43 gesteigert werden. Dieses Ergebnis zeigt gute Übereinstimmung mit der CFK-Probenvariante mit HTA und gleicher Oberflächenmodifikation mit JK60. Die T1000-Faser kann folglich mit dem Matrixharz MF43 die gleiche Performance erzielen wie die HTA-Fasern mit dem Matrixharz JK60. Das entspricht der höchsten Grenzflächenbruchzähigkeit aller Probenvariationen mit T1000-Fasern. Bei der Probe YS/MF43 ergibt sich ein deutliches Abweichen im Versagensverhalten während des Einzelfaser-Push-out-Tests. Die Fasern lassen sich von Anfang an unter vergleichsweise sehr geringen Kräften ohne merklichen Widerstand aus der Matrix herauschieben. Das markante Signal des abrupten Push-outs kann nicht beobachtet werden. Es wird vermutet, dass die Faser einen internen Push-out vollzieht. Dabei könnte der Faserkern gegen die äußersten Graphenschichten der Faser abgleiten und so das beobachtete Versagensverhalten bedingen. Die Faser-Matrix-Anbindung würde jedoch bei dieser Art des Versagens intakt bleiben. Eine Auswertung der Grenzflächenbruchzähigkeit ist somit durch die mikromechanische Testmethode des Einzelfaser-Push-out-Tests, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wird, nicht möglich. Die Hypothese eines faserinternen Push-out wird zurzeit durch weitere Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie überprüft.

In dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass das gewählte Harzsystem, je nachdem mit welcher Faser es verwendet wird, einen Einfluss auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung hat. Für die Standardfaser HTA konnte im Rahmen des Fehlers kein Unterschied der Grenzflächenbruchzähigkeit in Abhängigkeit vom eingesetzten Matrixharz festgestellt werden. Bei der Hochleistungsfaser T1000 zeigt sich, dass die Verwendung des Matrixharzes MF43 zu einer deutlichen Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung führt und einen signifikanten Einfluss hat. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich die Verbesserung der Grenzflächenbruchzähigkeit durch die elektrolytische Oxidation und die Neubeschichtung mit verdünntem Matrixpolymer von der HTA- auf die T1000-Faser übertragen lässt. Die Oberflächenmodifikation der Standardfaser erzielt ebenfalls bei der HT-Faser T1000 die erhoffte Steigerung des mechanischen Materialkennwerts. Die T1000-Faser erreicht mit dem Matrixharz MF43 eine vergleichbare Performance wie die vergleichbaren CFK-Probenvarianten mit HTA-Fasern und JK60-Matrix. Die UHM-Faser YS lässt sich bisher nicht weiter prozessieren und an der Faseroberfläche modifizieren. Ebenso führt das ungewöhnliche Versagensverhalten dieser Fasern im

Komposit dazu, dass der etablierte Ansatz zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit nicht angewandt werden kann.

6.5 Korrelation der Oberflächenanalyse und der Faser-Matrix-Anbindung

Für ein besseres Verständnis, wie sich die Oberflächenmodifikationen auf die Faser-Matrix-Anbindung auswirken, werden die bisherigen Ergebnisse miteinander korreliert. Die Erkenntnisse aus der topographischen und chemischen Analyse der Faseroberfläche der verschiedenen Faservarianten, die für die Herstellung der CFK-Proben eingesetzt wurden, und die Erkenntnisse aus der mikromechanischen Charakterisierung der Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Probenvarianten, die mittels Einzelfaser-Push-out-Test ermittelt wurden, werden dafür miteinander verknüpft. Eine Interpretation der gemessenen Eigenschaften und Kennwerte wird anhand der ausführlichen Untersuchung der HTA-Probenvarianten gegeben.

Korrelation der Analysen an HTA-Faservarianten und HTA-CFK-Proben

Da sich die Oberflächentopographie nicht signifikant ändert, werden hauptsächlich die chemischen Auswirkungen der Oberflächenmodifikationen der Carbonfasern auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung betrachtet. Die einzige Ausnahme bildet die nasschemisch aktivierte Faser, bei der die Fibrillenstruktur entfernt wurde. Eine Feststellung ist, dass das Aufbringen des verdünnten Matrixpolymers als Schichte zu einer Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit führt. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der Probenvariante HTA-DES-SIZ/JK60 konnte gegenüber der Probe HTA/JK60 um knapp 12% von $49 \pm 11 \text{ Jm}^{-2}$ auf $55 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$ gesteigert werden. Der Grund dafür ist die bessere chemische Kompatibilität zwischen Faserschichte und Matrixpolymer.

Eine vorangegangene elektrolytische Aktivierung der Faseroberfläche erhöht die Grenzflächenbruchzähigkeit zusätzlich. Die Probenvarianten HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 und HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 zeigen eine Grenzflächenbruchzähigkeit von $61 \pm 11 \text{ Jm}^{-2}$ bzw. $61 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$. Im Falle der CFK-Variante HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 wurde mit $80 \pm 12 \text{ Jm}^{-2}$ die größte Grenzflächenbruchzähigkeit der elektrolytisch oxidierten Fasern gemessen. Die Erhöhung der Grenzflächenbruchzähigkeit durch die elektrolytisch oxidierten Faservarianten im Vergleich zur Probenvariante mit der as received Faser

liegt im Bereich von 24-63%. Diese Steigerung kann allgemein mit der Erhöhung des Sauerstoffgehalts und der damit verbundenen Erzeugung funktioneller Gruppen auf der Faseroberfläche erklärt werden. Die per XPS gemessenen Sauerstoffanteile der Faserproben HTA-DES-EO1, HTA-DES-EO2 und HTA-DES-EO3 betragen respektive 14,7at%, 13,5at% und 14,5at%. Die Ergebnisse sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Der kumulierte Anteil der einzelnen, sauerstoffhaltigen Gruppen liegt im Bereich von ca. 23% und ist ebenfalls vergleichbar ausgeprägt. Das legt die Vermutung nahe, dass die Faserproben unabhängig von der Stärke der angewandten Parameter der elektrolytischen Oxidation mit Sauerstoff gesättigt sind. Der logische Schluss daraus ist, dass die Unterschiede der Grenzflächenbruchzähigkeit in der Art und Menge der sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen begründet sind.

Der auffälligste Unterschied der drei Faservarianten zeigt sich darin, dass der maximal gemessene Wert einer funktionellen Gruppe jeweils einer anderen Faservariante zugeordnet werden kann. Die Faser HTA-DES-EO1 hat mit den 14% den größten Anteil an Alkohol- und Ethergruppen. Der größte Anteil an Carbonylgruppen mit ca. 6% lässt sich auf der Faser HTA-DES-SIZ-EO2 finden. Die Faser HTA-DES-SIZ-EO3 zeigt den höchsten Anteil an Carboxyl- bzw. Estergruppen mit knapp 7%. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Ausbildung von C=O-Gruppen sich, wie bereits vermutet, besonders positiv auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung auswirkt. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass Aldehyde als Härterkomponente von phenolbasierten Harzen eingesetzt werden. Eine freistehende Carbonylgruppe kann die Funktion des Aldehyds übernehmen und so bis zu zwei Phenolringe an die Faseroberfläche binden. Ebenfalls kann ein Phenolring durch eine Alkoholgruppe angebunden werden. Ein weiterer Aspekt, warum die Probenvariante HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 die höchste Grenzflächenbruchzähigkeit zeigt, könnte sein, dass sich durch die elektrolytische Oxidation mit der mittleren Stromdichte im Verhältnis mehr C-OH- als C-OR-Gruppen bilden. Die Alkoholgruppen können durch eine chemische Reaktion mit der aufgetragenen Schichte Etherverbindungen ausbilden, was letztendlich zu einer besseren Faser-Matrix-Wechselwirkung führt. CO-R-Gruppen können nicht durch chemische Bindungen an die Schichte ankoppeln. Dieser Aspekt ist lediglich eine Vermutung, da C-OH- und C-OR-Gruppen bzw. COOH- und COOR-Gruppen sich nicht anhand der chemischen Verschiebung im XPS-Signal voneinander unterscheiden lassen. Obwohl die genauen Zusammenhänge zwischen der Stärke der Stromdichte während der elektrolytischen Oxidation und der Stärke der Grenzflächenbruchzähigkeit noch nicht im Detail verstanden sind, kann innerhalb dieser Arbeit empirisch gezeigt werden, dass sich die

Grenzflächenbruchzähigkeit über die Einstellung geeigneter Parameter bei der elektrolytischen Oxidation feinjustieren lässt.

Zu den Ergebnissen der elektrolytischen Oxidation bildet die nasschemisch in saurem Milieu aktivierte Faser eine interessante Alternative. Sie unterscheidet sich von den elektrolytisch oxidierten Fasern drastisch in der Oberflächentopographie. Wie den AFM-Aufnahmen entnommen werden kann, wurde durch die Säurebehandlung mit HNO_3 die Fibrillenstruktur angegriffen und großflächig entfernt. Die Faser hat damit im Vergleich zu den anderen HTA-Faservarianten eine deutlich kleinere und auf Mikrogrößenordnung glattere Oberfläche. Der Sauerstoffgehalt und die Ausprägung der funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen ist vergleichbar mit den elektrolytisch oxidierten Faservarianten. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Probe HTA-DES- HNO_3 -SIZ/JK60 beträgt $45 \pm 14 \text{ Jm}^{-2}$. Das ist die niedrigste Grenzflächenbruchzähigkeit aller CFK-Probenvarianten mit HTA-Fasern und unterbietet damit die Probenvariante HTA/JK60 mit as received HTA-Fasern. Das zeigt, dass die mechanische Komponente, das mechanische Verzahnen und die formschlüssige Verklammerung zwischen Faser und Matrix, der Faser-Matrix-Anbindung einen deutlichen Einfluss hat. Diese Beobachtung wird durch den Umstand relativiert, dass die Säure ebenfalls die strukturelle Festigkeit der Faseroberfläche angegriffen haben kann, was zu einer schwachen Faser-Matrix-Anbindung führt. Der Einfluss des mechanischen Verzahnens und der formschlüssigen Verklammerung der Grenzoberflächen kann dennoch festgehalten werden. Es kann bestätigt werden, dass sich eine größere Faseroberfläche mit regelmäßigen Oberflächenstrukturen wie Fibrillen positiv auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung auswirkt.

Die CFK-Probenvariante HTA/MF43 bestehend aus der as received HTA-Faser und dem Matrixpolymer MF43 erzielt mit $46 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$ eine vergleichbare Grenzflächenbruchzähigkeit wie die Probe HTA/JK60. Ein Einfluss des gewählten Matrixpolymers auf die CFK-Grünkörper konnte für HTA-Probenvarianten nicht festgestellt werden.

Korrelation der Analysen an Hochleistungsfasern- und deren CFK-Probenvarianten

Wie durch die AFM- und XPS-Messungen bestätigt werden konnte, können die vielversprechendsten Oberflächenmodifikationen, die bei der HTA-Faser angewandt wurden, auf die T1000-Faser übertragen werden. Aus den modifizierten Carbonfasern ist eine Auswahl getroffen worden, die für die Herstellung der CFK-Grünkörper in

Kombination mit beiden Matrixpolymeren genutzt wurden. Die Probenvariante T1000/JK60 zeigt mit $17 \pm 4 \text{ Jm}^{-2}$ die geringste Grenzflächenbruchzähigkeit aller in dieser Arbeit untersuchten CFK-Proben. Der Grund dafür könnte die augenscheinlich glatte Oberfläche der T1000-Faser ohne erkennbare Fibrillenstruktur sein. Der Wechsel des Matrixpolymers von JK60 auf MF43 bewirkt eine Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit auf $41 \pm 21 \text{ Jm}^{-2}$. Diese Beobachtung wird so interpretiert, dass die Herstellerschichte der as received T1000-Faser chemisch kompatibler zum Phenolharz MF43 ist. Durch eine Aktivierung der Faser mittels elektrolytischer Oxidation und einer Neubeschichtung kann die Grenzflächenbruchzähigkeit weiter auf $73 \pm 7 \text{ Jm}^{-2}$ erhöht werden. Das entspricht einer Steigerung von 73 %. Wie bereits bei der HTA-Faser zeigt eine geeignete Oberflächenaktivierung eine signifikante Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung bei CFK-Proben mit T1000-Carbonfasern. Da die chemische Analyse mittels XPS aufzeigt, dass die elektrolytische Oxidation nicht zu einer Sättigung des Sauerstoffgehalts der T1000-Faser führt, besteht Potenzial die Faser-Matrix-Wechselwirkung über eine geeignete elektrolytische Oxidation optimal für die Herstellung von CMCs über das LSI-Verfahren einzustellen.

Die Aussagekraft der Proben mit YS-Carbonfasern hält sich an dieser Stelle in Grenzen. Die Fasern konnten nicht wie die anderen drei Fasertypen oberflächenmodifiziert werden. Damit beschränken sich die Untersuchungen auf die Probenvariante YS/MF43. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Variante konnte nicht klassisch im Einzelfaser-Push-out-Test bestimmt werden, da dieser Verbundwerkstoff ein neuartiges Versagensverhalten zeigt. Das Versagensverhalten, das durch den Indenter ohne merklichen Kraftaufwand herbeigeführt werden kann, legt die Vermutung nahe, dass nicht die Faser-Matrix-Grenzfläche durch die Belastung zerstört wird. Da die YS-Carbonfaser pechbasiert ist und dementsprechend viele orientierte graphitische Strukturen hat, ist denkbar, dass die äußeren Graphenschichten der YS-Faser gegeneinander abgleiten.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Einsatz des verdünnten Matrixpolymers als Schichte zu einer Verbesserung der Adhäsion zwischen Faser und Matrix führt. Der Grund dafür ist die bessere chemische Kompatibilität zwischen Schichte und Matrix. Der Einfluss des mechanischen Verzahnens und der formschlüssigen Verklammerung auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung konnte gezeigt werden. Eine glattere Faseroberfläche wirkt sich negativ auf die Faser-Matrix-Anbindung aus. Geordnete Strukturen auf der Carbonfaseroberfläche wie die Fibrillenstruktur erhöhen die Rauheit auf Mikroskala und bieten zudem mehr Platz für funktionelle

Gruppen. Die elektrolytische Oxidation hat sich als geeignete Oberflächenmodifikationsmethode herausgestellt. Auf der Carbonfaseroberfläche kann ein hoher Anteil an Sauerstoff erzeugt werden. Durch das Verändern der Stromstärke lassen sich die sauerstoffhaltigen Gruppen beeinflussen. Wie bereits vermutet, wirkt sich eine Oberflächenfunktionalisierung mit hohem Anteil an Alkohol- und Carbonylgruppen positiv auf die Faser-Matrix-Anbindung aus. Diese Gruppen sind in der Lage chemische Bindungen zu Phenol auszubilden.

Es wird erwartet, dass sich die Veränderung der Faser-Matrix-Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Faseroberflächenmodifikation in der Struktur der C/C-SiC-Probenvarianten widerspiegelt. Je größer die Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Vorkörper ist, desto geordneter sollten sich Blockstrukturrisse ausbilden und desto weniger Faser-Matrix-Delaminationen sollten auftreten.

6.6 Mikroskopische Struktur der Faserverbundproben

Die Beeinflussung der Rissstruktur der C/C-Probenkörper, die sich hauptsächlich während der Pyrolyse ausbildet, ist eine Schlüsselherausforderung bei der Herstellung qualitativ hochwertiger C/C-SiC-Werkstoffe im Flüssigsilizierverfahren. Eine Untersuchung der Mikrorissstruktur in den CFK- und C/C-SiC-Werkstoffvarianten dokumentiert die Veränderungen. Auf eine Betrachtung der C/C-Probenvarianten wird wegen des erheblichen Präparationsaufwands aufgrund der hohen Porosität der C-Matrix verzichtet. Anhand der mikroskopischen Analyse der C/C-SiC-Proben kann auf die Art und Ausprägung der Mikrorisse in den C/C-Vorstufen geschlossen werden. Zudem werden Informationen darüber gewonnen, ob und in welchem Grad die Blockstrukturrisse und die Faser-Matrix-Delaminationen mit flüssigem Silizium infiltriert wurden. Es kann beurteilt werden, ob eine Konvertierung der Carbonfasern zu Silizium verhindert werden konnte.

Zur qualitativen Beschreibung der Strukturen wurden Querschliffe der CFK-Grünkörper und C/C-SiC-Probenvarianten mikroskopisch untersucht. Die Analyse der Schliffe wurde mit einem Digitalmikroskop im Falle der CFK-Proben bzw. mit einem Rasterelektronenmikroskop im Falle der CMC-Proben untersucht. Die Ausbildung und Ausprägung der Mikrorissstruktur in diesen Stadien der Fertigung wird qualitativ beschrieben und soll später mit der Faser-Matrix-Anbindung korreliert werden.

6.6.1 Mikrorissstruktur der CFK-Grünkörper

Das Ausbilden einer Rissstruktur während der Pyrolyse des CFK-Vorkörpers ist essenziell für die Weiterverarbeitung des entstehenden C/C-Vorkörpers. Die vorhandenen Risse dienen bei der Infiltrierung mit Silizium als Kanäle, durch die das flüssige Silizium die poröse C-Matrix durchfließt und mit dem vorhandenen C zu SiC reagiert [10, 27, 30]. In der Literatur wird beschrieben, dass sich die Rissstruktur hauptsächlich während der Carbonisierung des CFKs bedingt durch den Schrumpf der Matrix ausbildet. Gelegentlich entstehen auch Risse aufgrund der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Phenolmatrix und der Carbonfasern [11]. An den CFK-Vorkörpern, die im Rahmen dieser Arbeit mittels Einzelfaser-Push-out-Test untersucht wurden, wird beobachtet, dass sich eine Vorstufe der Rissstruktur bereits im CFK nach dem Aushärten im Autoklaven gebildet hat. Es können Unterschiede in der Ausbildung des Rissmusters zwischen den unidirektional verstärkten Proben und den Kreuzschichtverbundproben festgestellt werden. In Abbildung 6.10 sind repräsentative, mikroskopische Aufnahmen der Rissstrukturen der unidirektional verstärkten CFK-Proben der Probe HTA/JK60 dargestellt. Die hellen, runden Strukturen sind die Querschnitte der polierten CF. Die Orientierung der Fasern ist senkrecht zur Bildebene. Die Fasern reflektieren das Licht stark und erscheinen deshalb hell. In einem leicht dunkleren Farbton kann das Matrixharz JK60 erkannt werden. Die Risse sind als dunkle, längliche Strukturen zu sehen, die durch die Matrix verlaufen. In beiden Bildern sind rote Linien eingezeichnet, die die Grenze zwischen zwei Faserlagen markieren.

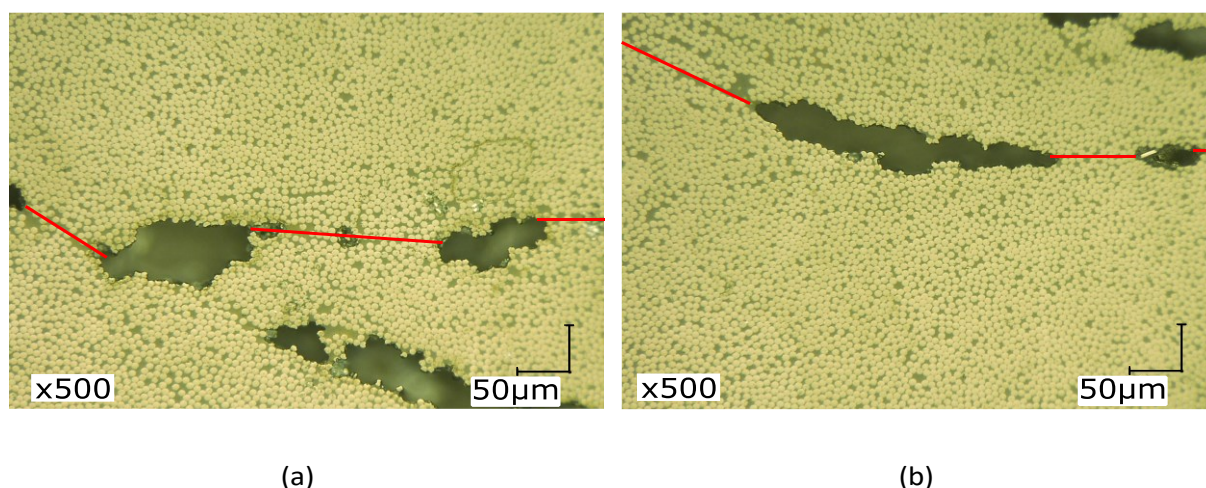


Abbildung 6.10: Mikroskopische Aufnahmen der Rissstrukturen an Schlibfbildern der unidirektionalen CFK-Probe HTA/JK60 (a und b) bei 500-facher Vergrößerung mit Kennzeichnung der Grenze zwischen zwei Faserlagen (rote Linien)

Die Risse der beiden unidirektionalen verstärkten Proben HTA/JK60 und T1000/JK60 (hier nicht gezeigt) sind meist länglich geformt. Sie sind auf den Mikroskopieaufnahmen

in schwarzem bzw. dunklem Farbton zu erkennen. Über einen größeren Bereich hinweg sind die Risse bevorzugt zwischen den Faserlagen angesiedelt und verlaufen an den Grenzen der Lagen entlang. Die Grenzen zwischen den Lagen sind für einen besseren Überblick durch die roten Linien angedeutet. Zudem können größere, rundlichere Risse in den CFK-Grünkörpern gesehen werden. Es handelt sich dabei um schlecht mit Matrixharz infiltrierte Bereiche. Es kann von keiner regelmäßigen Anordnung oder Struktur der Risse in den unidirektional verstärkten Proben gesprochen werden. Eine ähnliche Art von Rissstruktur, bei der die Risse großen Poren gleichen, wurde in der Literatur in unidirektional verstärkten Proben beobachtet [167]. Unidirektional verstärkte CFK-Proben eignen sich nicht zur Herstellung von CMCs im Flüssigsilizierverfahren und wurden nicht pyrolysiert und mit flüssigem Silizium infiltriert.

Abbildung 6.11 zeigt repräsentative Mikroskopieaufnahmen der Schlibfbilder der CFK-Proben, die als Kreuzschichtverbund gefertigt wurden, mit Rissstrukturen an den Probensystemen HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 (a, b und c) und HTA-DES-SIZ/JK60 (d, e und f). Die Schlibfbilder zeigen im mittleren Bereich die 0° Lagen, in denen die Fasern senkrecht zur Bildebene verlaufen. Die hellen, runden Strukturen in diesem Bereich zeigen die Querschnitte der polierten Fasern. Ober- und unterhalb der 0° -Lagen schließen sich die 90° -Lagen an. In diesen Lagen sind die Fasern von links nach rechts orientiert und sind als elliptische, lange Formen zu erkennen. Das Matrixmaterial JK60 lässt sich in allen Aufnahmen an dem etwas dunkleren Grauton erkennen. Gerade an den Grenzen der Lagen können größere Matrixbereiche gesehen werden (vergleiche Abbildung 6.11 b und c). Die Risse sind in Schwarz zu erkennen. Die durchscheinenden und teilweise reflektierenden Partien, die vor allem in den Rissen und um die Risse der Proben gesehen werden, können den verbliebenen Resten des Quarzwaxes zugeschrieben werden. Die Push-out-Proben werden nach der Präparation aus dem Quarzwachs gelöst und in Isopropanol gesäubert. Durch die geringe strukturelle Stabilität der Flachproben muss dabei auf mechanisches Wischen über die Probenoberfläche verzichtet werden, was zu diesen Rückständen führt. Gerade in den Rissen lässt sich das Quarzwachs nur schwer entfernen. Im Falle der Kreuzschichtverbundproben kann beobachtet werden, dass die Risse sich bei allen untersuchten Proben auf bestimmte Art und Weise ausbilden. In den meisten Fällen verlaufen die Risse in den 0° -Lagen senkrecht von einer zur nächsten 90° -Lage (vergleiche Abbildung 6.11 a-f). Die Risse breiten sich in die Tiefe parallel zu den sich in dieser Lage befindlichen Fasern aus. Neben den senkrechten Rissen können ebenfalls Delaminationen entlang der Grenzfläche zwischen einer 0° - und einer 90° -Lage beobachtet werden (siehe Abbildung 6.11 d oben links und f Mitte).

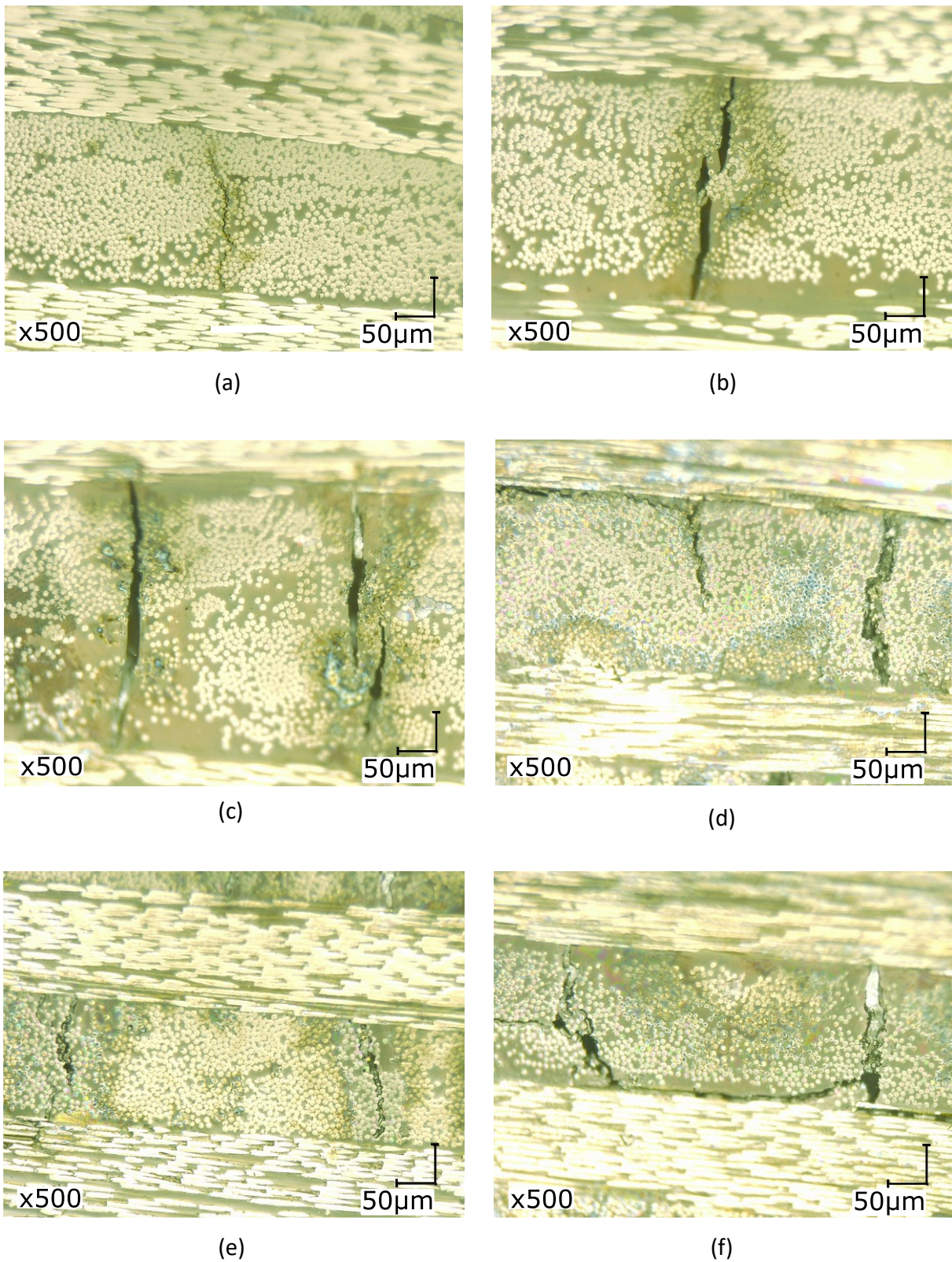


Abbildung 6.11: Repräsentative, mikroskopische Aufnahmen der Rissstrukturen an Schlifffbildern der Kreuzschichtverbund-CFK-Proben HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 (a, b und c) und HTA-DES-SIZ/JK60 (d, e und f) bei 500-facher Vergrößerung

Im Vergleich zu den größtenteils ungeordneten Rissen der unidirektional verstärkten Proben sind die Risse der Kreuzschichtverbunde geordnet und weniger breit und aufgeweitet. Es lässt sich beobachten, dass die Risse sich in unterschiedlichen Stadien befinden. Teilweise sind sie nur sehr fein und schmal (siehe Abbildung 6.11 a). Manche Risse sind bereits verbreitert und klaffen deutlich auf (vergleiche Abbildung 6.11 d rechts). In diesem Fall kann von den typischen Blockstrukturrissen gesprochen werden. Die Risse sind zum Teil nicht vollständig von oben nach unten in der 0° Lage ausgebildet (siehe Abbildung 6.11 a und e). Teilweise wachsen die Risse auch von beiden Seiten von den 90° -Lagen in Richtung der Mitte der 0° -Lage zusammen, bevor sie sich zu einem Riss vereinigen (vergleiche Abbildung 6.11 b und c rechts). Die Rissstrukturen verteilen sich zumeist weitläufig über die ganze Probe hinweg. An einigen Stellen lassen sich die Blockstrukturen, wie man sie im C/C-Probenkörper üblicherweise nach der Pyrolyse findet und wie sie nach der Flüssigphasensilizierung die dichten C/C-SiC Blöcke bilden, bereits im CFK erahnen (siehe Abbildung 6.11 c und f). Vergleicht man großflächig die vorhandenen Rissstrukturen der unidirektional verstärkten Grünkörper und der Kreuzschichtverbunde im CFK-Zustand mit den Rissstrukturen von carbonisierten C/C-Proben aus der Literatur, erkennt man, dass die Strukturen im CFK nicht vollständig ausgebildet sind [10, 11]. Während der Pyrolyse verbreitern sich die Risse noch und wachsen im Normalfall die komplette Strecke zwischen den begrenzenden Lagen. Sie bilden sich engmaschiger aus, was vergleichbar zu den beiden Rissen in Abbildung 6.11 c ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte damit gezeigt werden, dass sich die ausgeprägte und prägnante Rissstruktur, die nach der Carbonisierung im C/C-Werkstoff vorgefunden wird und die für die Flüssigphasensilizierung später essenziell ist, bereits im Ansatz im CFK-Grünkörper gebildet wird. An allen untersuchten CFK-Vorkörpern, die in dieser Arbeit mittels Einzelfaser-Push-out-Experiment getestet worden sind, konnte eine Vorstufe der Rissstruktur erkannt werden. Diese entstehen durch Spannungen, die beim Abkühlen des CFKs nach dem Aushärten aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der CF und des Matrixpolymers auftreten. Wenn die lokalen Spannungsfelder die Festigkeit der Matrix übersteigen, werden Risse im CFK ausgebildet. Es wird erwartet, dass die Blockstrukturrisse noch nicht vollständig ausgeprägt sind. Während der Pyrolyse schrumpft die Matrix, die Risse weiten sich auf und deutlich mehr Risse werden gebildet. Nach der Untersuchung der Struktur aller CFK-Grünkörper kann noch kein Zusammenhang zwischen der beobachteten Rissstruktur und der Faser-Matrix-Anbindung gesehen werden.

6.6.2 Mikrorisstruktur der C/C-SiC-Probenvarianten

Die Kreuzschichtverbundproben (siehe Tabelle 6.14) wurden innerhalb des Projekts KeraFaM pyrolysiert und siliziert und zur Untersuchung zur Verfügung gestellt. Die entstandene Struktur der C/C-SiC-Probenvarianten wurden an Probenquerschliffen mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die beobachtete Struktur resultiert aus der Rissstruktur des C/C-Werkstoffs, die sich während der Pyrolyse ausbildet. Die Schliffbilder dokumentieren qualitativ den Einfluss der Oberflächenbehandlung der Fasern und der Faser-Matrix-Anbindung auf die Ausbildung der Mikrorisstruktur. Die Rissstruktur bestimmt unter anderem den Grad der Konvertierung der Carbonfasern zu SiC. Je mehr Faser-Matrix-Delaminationen während der Pyrolyse auftreten, desto mehr CF können von flüssigem Si angegriffen werden. Ein größerer Konvertierungsgrad der Fasern wirkt sich negativ auf die allgemeine Performance des C/C-SiC-Werkstoffs aus.

Zum Vergleich der Strukturen auf übergeordneter Größenordnung wurden REM-Aufnahmen bei einer 50-fachen Vergrößerung aufgenommen und werden im Folgenden miteinander verglichen. Für einen zusätzlichen Informationsgewinn werden zudem kleinere Ausschnitte der C/C-SiC-Proben bei einer 300-fachen Vergrößerung betrachtet. Tabelle 6.14 gibt Auskunft über alle untersuchten C/C-SiC-Proben. Da die Probenvarianten HTA/JK60 und T1000/JK60 unidirektional verstärkt sind, wurden diese nicht pyrolysiert und siliziert.

Tabelle 6.14: Übersicht über die mittels Rasterelektronenmikroskop untersuchten C/C-SiC-Probenvarianten

Probenbezeichnung	Faser	Matrixsystem des CFK-Grünkörpers
HTA-DES-SIZ/JK60	HTA	JK60
HTA-DES-EO1-SIZ/JK60	HTA	JK60
HTA-DES-EO2-SIZ/JK60	HTA	JK60
HTA-DES-EO3-SIZ/JK60	HTA	JK60
HTA-DES-HNO3-SIZ/JK60	HTA	JK60
HTA/MF43	HTA	MF43
T1000/MF43	T1000	MF43
T1000-DES-EO2-SIZ/MF43	T1000	MF43
YS/MF43	YS	MF43

Rasterelektronenmikroskopie an Probenvarianten mit HTA-Fasern

In Abbildung 6.12 und Abbildung 6.13 sind Schlifffbilder der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-SIZ/JK60 gezeigt. Abbildung 6.12 zeigt eine Übersicht der Struktur. Die Carbonfasern und die Carbonmatrix sind in dunklem Grau, das Siliziumcarbid in hellem Grau, das Silizium in Weiß und nach der Infiltration eventuell verbliebene Risse in Schwarz dargestellt. Im Folgenden werden die nun mit SiC oder Si aufgefüllten Blockstrukturrisse aus Gründen der Einfachheit teilweise als Risse bezeichnet und es wird weiterhin von einer Mikrorissstruktur gesprochen. Der abwechselnde Lagenaufbau zwischen 0°- und 90°-Lagen ist gut zu erkennen. In den 0°-Lagen laufen die Fasern auf den Betrachter zu und in den 90°-Lagen sind sie von links nach rechts orientiert. Die Blockstruktur wird in den 90°-Lagen sehr wahrscheinlich vergleichbar ausgeprägt sein. Jedoch lässt sich das den Aufnahmen nicht entnehmen. Ein ehemaliger Riss durch die 90°-Lage lässt sich im rechten oberen Bildbereich sehen. Innerhalb der 0°-Lagen lässt sich erkennen, dass die Blockstruktur zu großen Teilen in der Probe HTA-DES-SIZ/JK60 ausgebildet ist. Wenn die infiltrierte Risse vergleichsweise breit sind, kann im Kern des Siliziumcarbids das überschüssige Silizium gesehen werden. In der gesamten Probe lässt sich viel Silizium und vergleichsweise wenig SiC erkennen. Die innerhalb der C/C-Blöcke fein verteilten SiC-Einschlüsse belegen, dass in der C/C-Vorstruktur einige Faser-Matrix-Delaminationen vorlagen, die durch Silizium infiltrierte werden konnten. Dadurch wurden

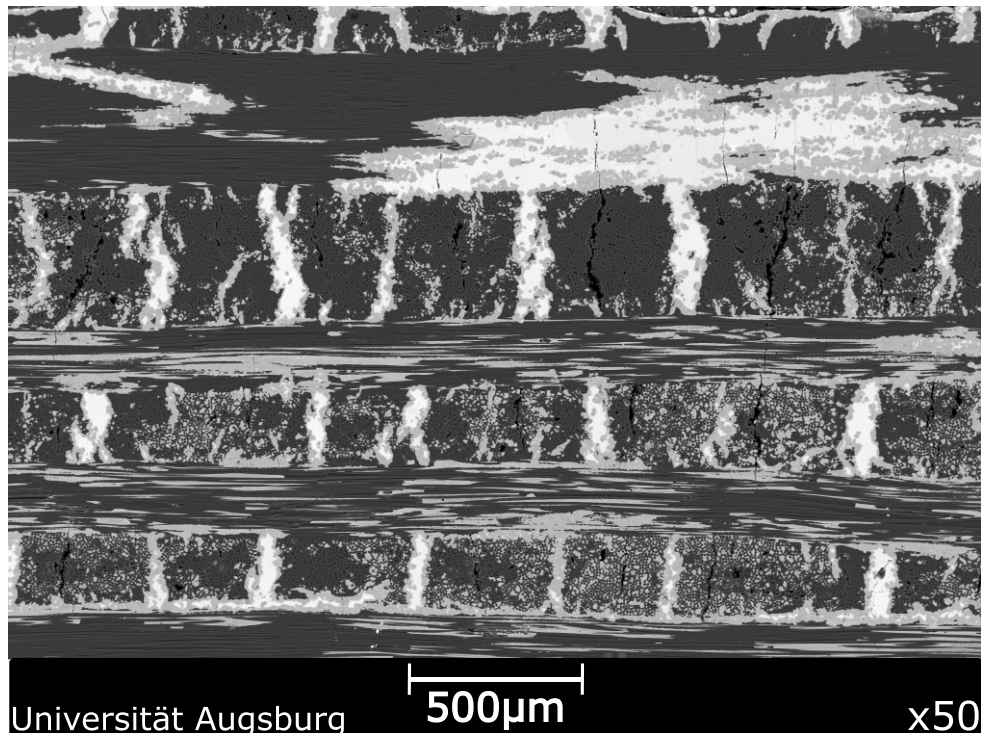


Abbildung 6.12: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-SIZ/JK60

über die gesamte Probe verteilt die Carbonfasern angegriffen und ebenfalls zu Siliziumcarbid umgewandelt, was die mechanische Festigkeit der angegriffenen Fasern deutlich schwächt und zu einer Versprödung der Grenzfläche und damit des gesamten Komposits führt.

In Abbildung 6.13 kann in einem vergrößerten Ausschnitt zudem beobachtet werden, dass teilweise kleinere Faser-Matrix-Delaminationen wie in der linken oberen Ecke des C/C-Blocks nicht infiltriert worden sind. In den vergleichsweise breiten Bereichen aus SiC lassen sich runde Strukturen beobachten, die aufgrund der umgewandelten Fasern im SiC entstehen. Sehr wahrscheinlich enthalten alle ausgedehnten SiC-Bereiche konvertierte Carbonfasern. Die Blockstruktur ist bei der Probe HTA-DES-SIZ/JK60 großflächig ausgebildet. Es befindet sich Si in der Probe und es können über die gesamte Probe verteilt Silizierungen der Fasern in den C/C-Blöcken beobachtet werden.

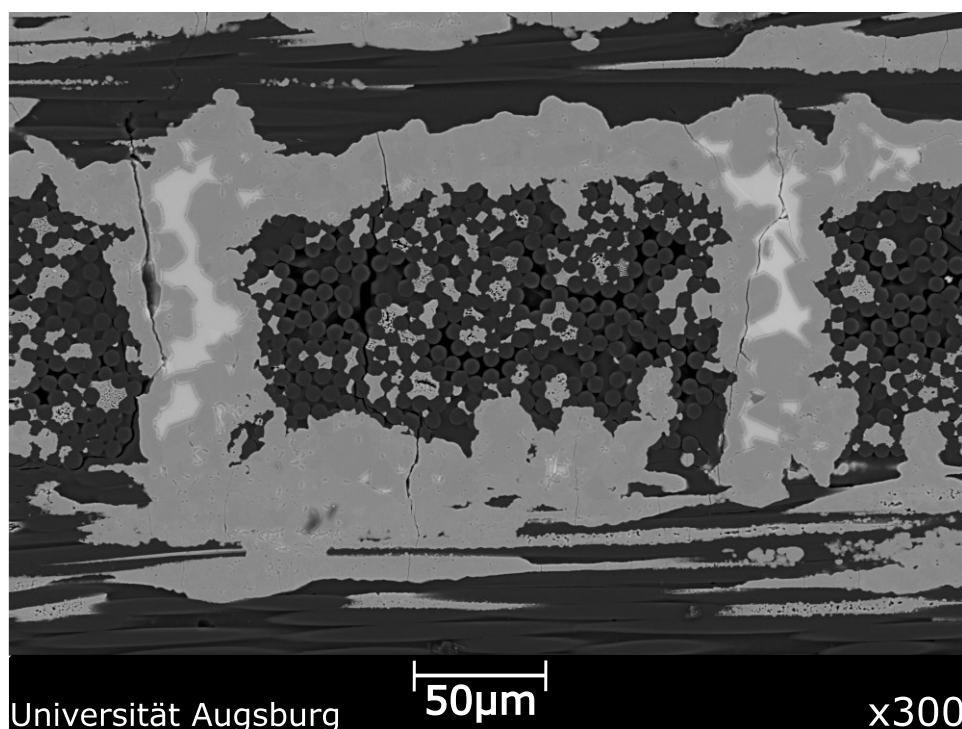


Abbildung 6.13: Darstellung der mikroskopischen Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-SIZ/JK60

Ein Schliffbild der Probenvariante HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Die angestrebte Blockstruktur ist in großen Teilen der Probe ausgebildet. In den breiten Blockstrukturrisen kann überschüssiges Si beobachtet werden. In dieser Probe ist der Anteil an SiC viel stärker ausgeprägt und es sind nur geringe Mengen an Si vorhanden. Es lassen sich ebenfalls überall verteilte, punktuelle Bereiche von SiC innerhalb der C/C-Blöcke sehen. Rechts unten in der Aufnahme sind diese besonders

stark ausgeprägt. Es kann in diesem Bereich davon ausgegangen werden, dass nahezu jede Carbonfaser während der Flüssigsilizierung angegriffen wurde. Zudem lassen sich einige größere Risse erkennen, die nicht mit SiC gefüllt sind. Diese waren dem flüssigen Si während der Infiltration nicht zugänglich. Abgesehen von den Rissen und den hohen Anteilen an SiC und geringen Anteilen an Si, ist die Struktur vergleichbar mit der der HTA-DES-SIZ/JK60.

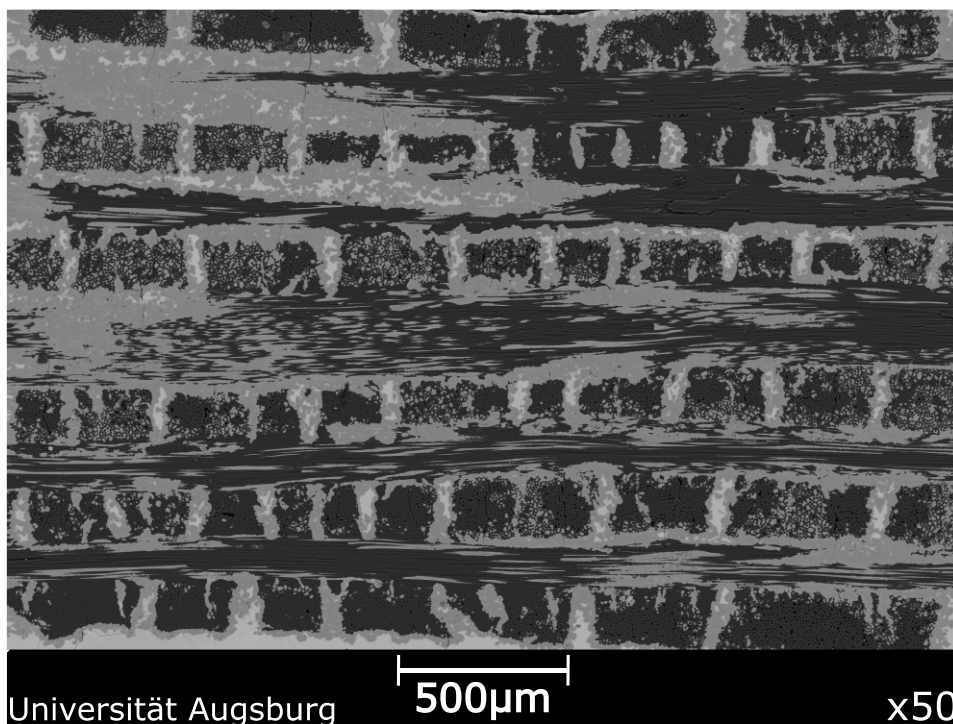


Abbildung 6.14: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-EO1-SIZ/JK60

Ein deutlich anderes Bild zeigt die Probenvariante HTA-DES-EO2-SIZ/JK60, die in Abbildung 6.15 gezeigt ist. Die Blockstruktur kann gut erkannt werden und nur vereinzelt ist überschüssiges Si zu sehen. Zudem sind für den Großteil der Probe die Bereiche, in denen Siliziumcarbid zu sehen ist, auf die Blockstrukturrisse beschränkt. Das bedeutet, dass Faser-Matrix-Delaminationen und damit die Silizierung von Fasern für einen sehr großen Teil der Probenvariante HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 verhindert werden konnte. Im Vergleich zu den Probenvarianten HTA-DES-SIZ/JK60 und HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 sind die Blockstrukturrisse schmaler und es konnte deutlich weniger flüssiges Silizium in die C/C-Blöcke eindringen. Die C/C-Blöcke sind kompakt ausgebildet und die Fasern innerhalb der Blöcke haben die Flüssigsilizierung zumeist unversehrt überstanden. Es ist vergleichsweise viel C, wenig SiC und noch weniger Si zu sehen. Der

Konvertierungsgrad der Fasern ist sehr niedrig. Dies entspricht nahezu der favorisierten, idealen Blockstruktur für C/C-SiC-Werkstoffe.

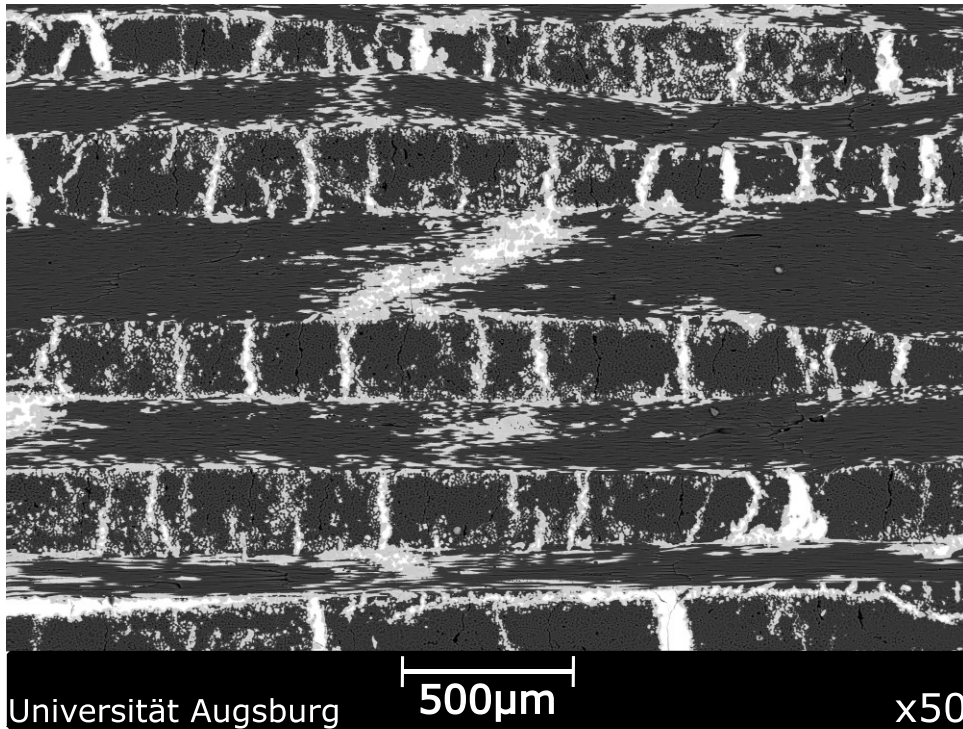


Abbildung 6.15: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-EO2-SIZ/JK60

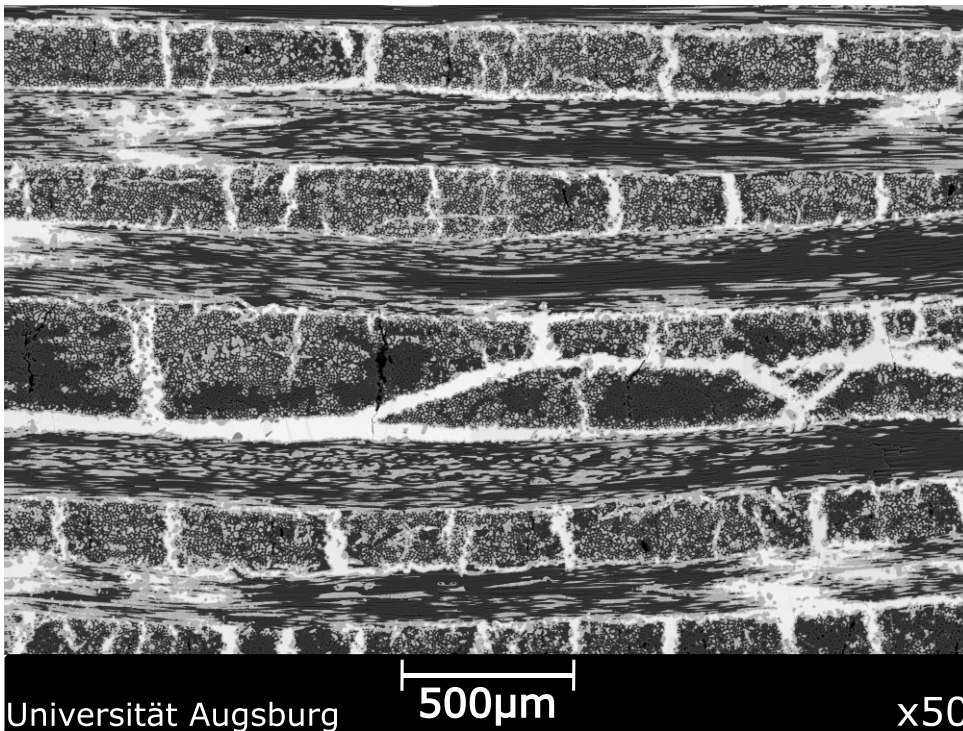


Abbildung 6.16: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-EO3-SIZ/JK60

Abbildung 6.16 zeigt eine REM-Aufnahme der Probenvariante HTA-DES-EO3-SIZ/JK60. Es sind breite Blockstrukturrisse, die mit SiC und Si gefüllt und über die gesamte Probe verteilt sind, zu sehen. Wie bei den Probenvarianten HTA-DES-SIZ/JK60 und HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 sind größere Bereiche der Probe in den C/C-Blöcken punktuell siliziert. Der Gehalt an überschüssigem Si ist in dieser Probe sehr hoch. Ein hoher Anteil an Carbonfasern kam mit Silizium in Kontakt und konvertierte zumindest teilweise zu Siliziumcarbid. Die Fasern konnten nicht ausreichend geschützt werden. Ähnlich wie bei der Probe HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 zeigen sich hier ebenfalls größere Blockstrukturrisse, die nicht infiltriert wurden.

In Abbildung 6.17 ist ein Schlibbild der Probenvariante HTA-DES-HNO3-SIZ/JK60 gezeigt. Die makroskopische Struktur lässt sich gut mit denen der Varianten HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 und HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 vergleichen. Die Blockstrukturrisse sind sehr breit und zu einem sehr großen Anteil mit Silizium gefüllt. An den Randbereichen zu den C/C-Blöcken kann Siliziumcarbid beobachtet werden. Die C/C-Blöcke sind durchzogen von vereinzelt SiC-Bereichen, die durch das Eindringen von Silizium in Faser-Matrix-Delaminationen entstanden, und der Konvertierungsgrad der Fasern innerhalb der Blöcke ist hoch. Es sind ebenfalls größere Risse und Faser-Matrix-Delaminationen zu sehen, die während der Infiltration mit Silizium nicht gefüllt wurden.

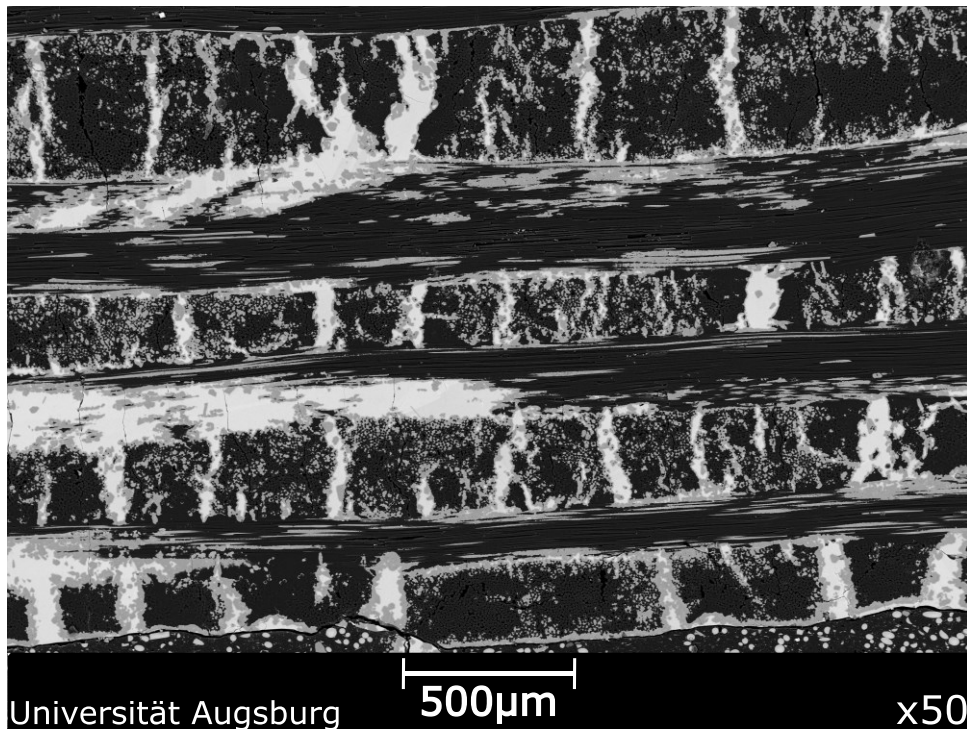


Abbildung 6.17: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvvariante HTA-DES-HNO3-SIZ/JK60

Eine deutlich unterschiedliche Struktur kann bei der Probe HTA/MF43 beobachtet werden. Diese ist in Abbildung 6.18 gezeigt. Im Gegensatz zu allen anderen Probenvarianten kann hier nicht die typische Blockstruktur beobachtet werden. Die Risse sind zufällig in der Probe verteilt. Sie sind teilweise rund und großflächig ausgebildet und haben Dimensionen von 100 μm und mehr im Durchmesser. Das spricht dafür, dass diese Struktur hier aus einer schlechten Imprägnierung der Carbonfasern mit Phenolharz bei der Fertigung des CFK-Vorkörpers resultiert. Es könnten so große Poren bereits im CFK vorhanden gewesen sein. Am Rand dieser sehr großen Risse bzw. Poren befindet sich nun SiC. Sehr große Mengen an überschüssigem Silizium sind innerhalb der runden Porenstrukturen eingeschlossen. Die länglicheren Risse bildeten sich vermutlich während der Pyrolyse groß und breit und nicht so orientiert aus wie in den anderen Probenvarianten. Alle Beobachtungen deuten auf eine schlechte Qualität der CFK-Probe HTA/MF43 aufgrund einer unvollständigen Imprägnierung mit Phenolharz bei der Herstellung hin. Große Mengen an Silizium konnten in die Risse bzw. Poren eindringen. Daraus resultieren die großen Mengen an überschüssigem Silizium und ein hoher Faserkonvertierungsgrad und die ungünstige Struktur für die HTA/MF43-Probe. Diese ungeordnete Struktur ist nicht für C/C-SiC-Werkstoffe favorisiert.

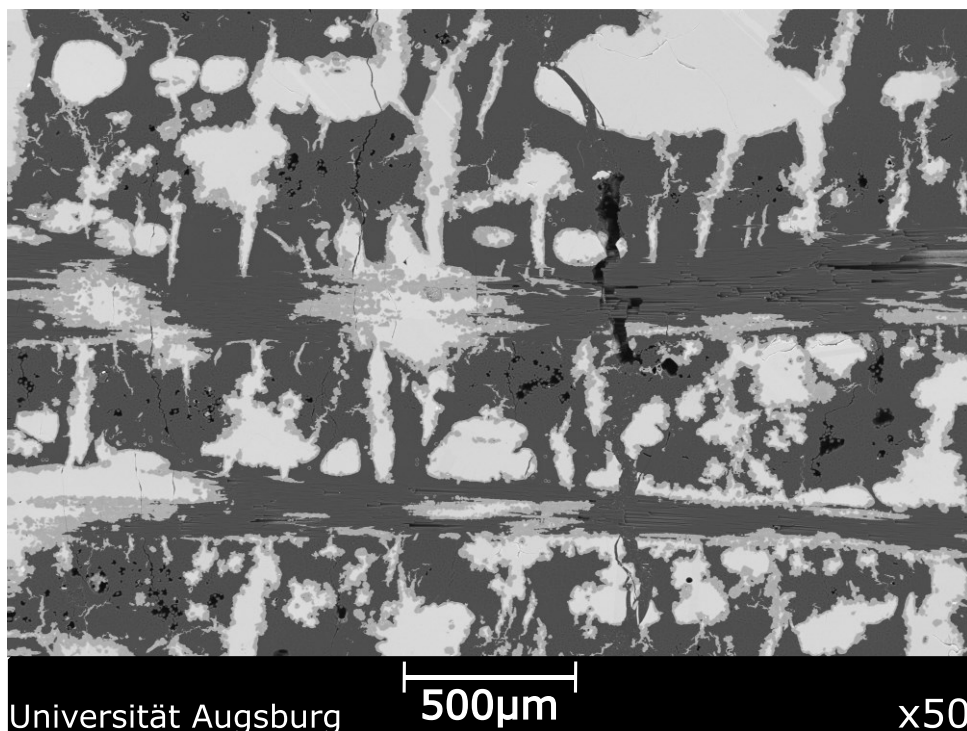


Abbildung 6.18: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA/MF43

REM-Aufnahmen an C/C-SiC-Probenvarianten mit Hochleistungsfasern

Abbildung 6.19 zeigt eine REM-Aufnahme der Probenvariante T1000/MF43. Bei dieser Probe ist auffällig, dass sowohl die Blockstruktur ausgebildet ist, als auch Bereiche vorhanden sind, die vergleichbar mit der Probe HTA/MF43 sind und in denen größere, flächige Bereiche mit überschüssigem Silizium beobachtet werden können. Im linken oberen Bildbereich können Beschädigungen gesehen werden, die vermutlich nicht von der Silizierung der Probe stammen, sondern beim Anschnitt der Schlieffläche entstanden sind. In der Mitte verläuft waagrecht ein breiter, mit viel überschüssigem Silizium gefüllter Riss zwischen zwei Lagen des Kreuzschichtverbundes. Es kann beobachtet werden, dass innerhalb der gut ausgebildeten C/C-Blöcke sehr viele Faser-Matrix-Delaminationen vorhanden sind. Diese wurden jedoch nicht mit Silizium gefüllt.

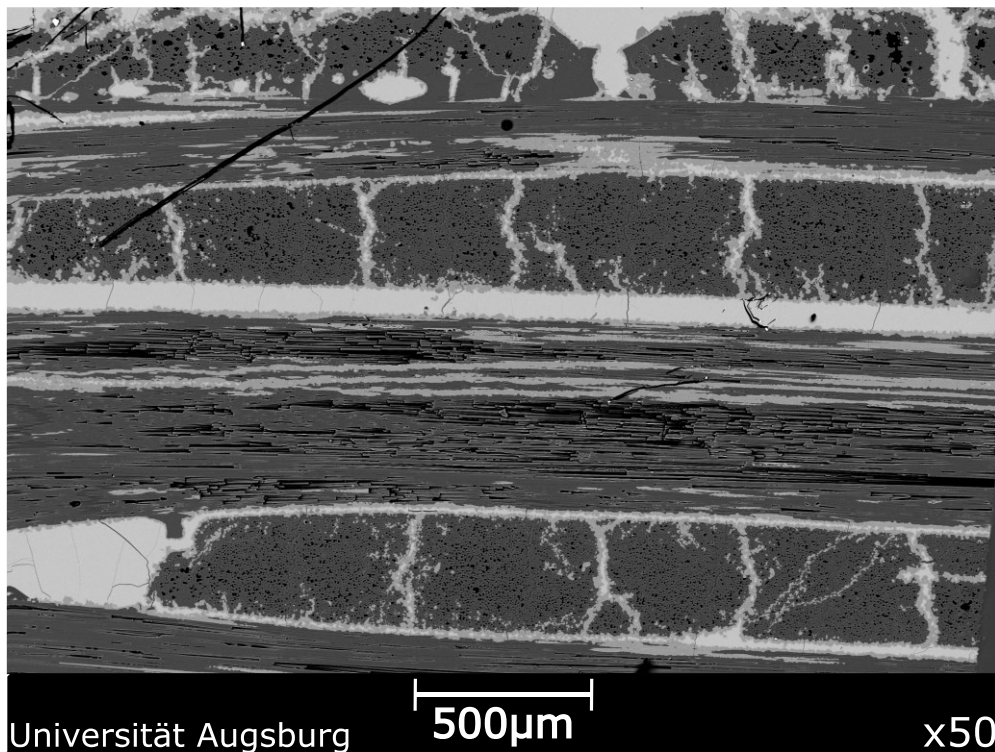


Abbildung 6.19: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante T1000/MF43

In Abbildung 6.20 ist eine REM-Aufnahme der Probenvariante T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 gezeigt. Die Blockstruktur ist deutlich ausgeprägt. Die vergleichsweise schmalen und definierten Blockstrukturrisse sind mit SiC gefüllt. Auffällig ist, dass breitere Risse nicht komplett gefüllt sind und kein überschüssiges Silizium detektiert werden kann. Das ist ein eindeutiges Zeichen dafür, dass zu wenig Silizium während der Silizierung bereitgestellt wurde oder die Infiltrationskanäle frühzeitig geschlossen wurden, was eher unwahrscheinlich ist, da dies bei den anderen Proben ebenfalls nicht passierte.

Teilweise sind die verbliebenen Hohlräume der Blockstrukturrisse mit dem Einbettharz zur Präparation der Schliiffproben gefüllt. Die C/C-Blöcke weisen wie die der Probe T1000/MF43 Faser-Matrix-Delaminationen auf. Die Anzahl dieser ist geringer. Vereinzelt konnte Silizium in die Blöcke eindringen und hat Fasern zu SiC konvertiert. Es könnten mehr Fasern siliziert sein, wenn genügend Silizium zur Verfügung gestanden wäre. Es wird dennoch vermutet, dass keine ausgeprägte Silizierung der Fasern aufgetreten wäre, da die großen Risse einen viel besseren Zugang bieten und bei der C/C-SiC-Probe T1000/MF43 einige Faser-Matrix-Delaminationen nicht gefüllt sind.

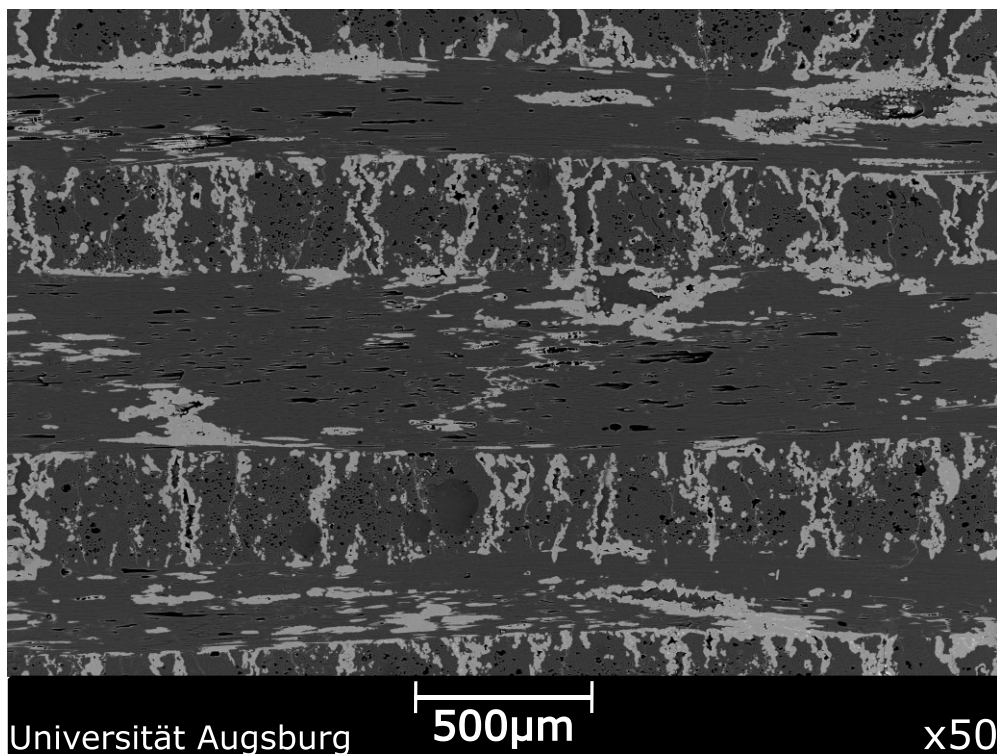


Abbildung 6.20: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante T1000-DES-EO2-SIZ/MF43

Die Struktur der Probe YS/MF43 ist in Abbildung 6.21 gezeigt. Sie ist vergleichbar zur Struktur der Probe T1000-DES-EO2-SIZ/MF43. Die Blockstruktur ist gut sichtbar ausgebildet. Innerhalb der C/C-Blöcke können wenige Faser-Matrix-Delaminationen erkannt werden, die zum größten Teil nicht infiltrierte sind. In den breiteren Blockstrukturrisse befindet sich überschüssiges Silizium.

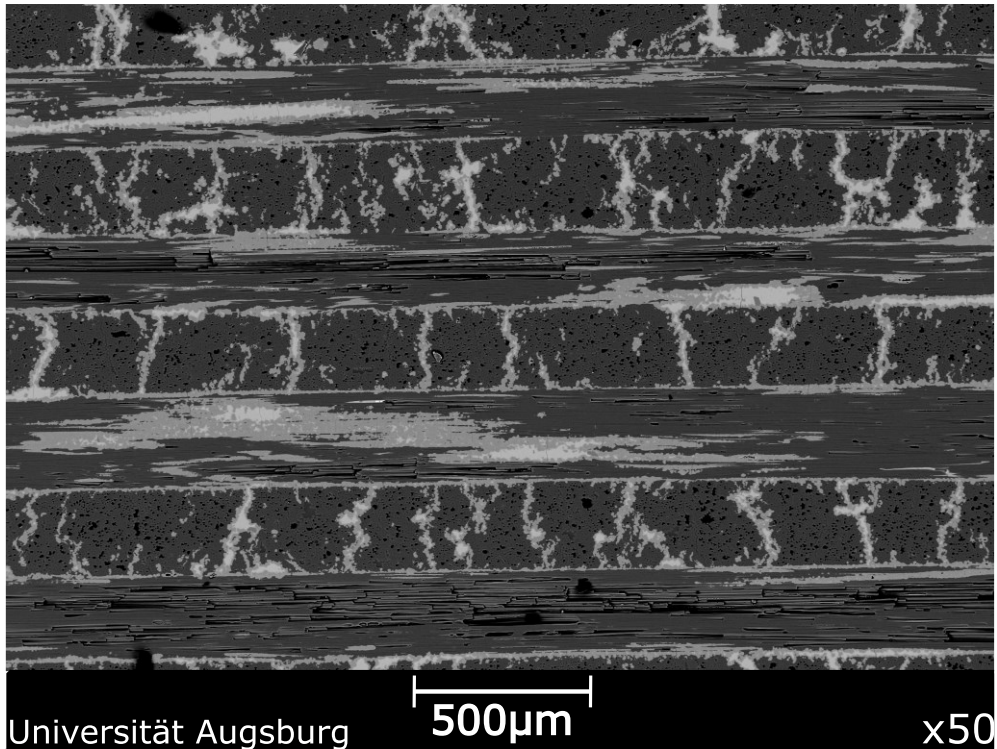


Abbildung 6.21: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante YS/MF43

Qualitative Einordnung der Rissstrukturen

In Tabelle 6.15 ist eine Einordnung der C/C-SiC-Strukturen anhand qualitativer Kriterien dargestellt. Die Blockstruktur wird beurteilt und es wird qualitativ eingeordnet wie viele Faser-Matrix-Delaminationen nach der Silizierung noch vorhanden sind. Ebenso wird darauf eingegangen wie viele Einzelfasersilizierungen beobachtet werden können. Das spiegelt den Anteil angegriffener Faser innerhalb der C/C-Blöcke wider. Zudem wird der Anteil an überschüssigem Silizium eingeordnet. Eine gut ausgebildete Blockstruktur mit schmalen Rissen, wenige Faser-Matrix-Delaminationen und Einzel-fasersilizierungen und ein niedriger Anteil an überschüssigem Silizium sprechen für eine hochwertige Struktur im C/C-SiC-Werkstoff.

Tabelle 6.15: Einordnung der C/C-SiC-Strukturen anhand qualitativer Kriterien

Proben- bezeichnung	Blockstruktur	Faser-Matrix- Delaminationen	Einzelfaser- silizierungen	Si-Anteil
HTA-DES- SIZ/JK60	Ausgebildet Breite Risse	Einige	Viele	Hoch
HTA-DES-EO1- SIZ/JK60	Ausgebildet Breite Risse	Einige	Viele	Gering
HTA-DES-EO2- SIZ/JK60	Ausgebildet Schmale Risse	Wenige	Wenige	Gering
HTA-DES-EO3- SIZ/JK60	Ausgebildet Breite Risse	Wenige	Sehr viele	Hoch
HTA-DES- HNO3-SIZ/JK60	Ausgebildet Breite Risse	Einige	Viele	Hoch
HTA/MF43	Nicht ausgebildet	Wenige	Sehr viele	Sehr hoch
T1000/MF43	Ausgebildet Breite Risse	Viele	Wenige	Hoch
T1000-DES- EO2-SIZ/MF43	Ausgebildet Schmale Risse	Wenige	Wenige	Keine Angabe*
YS/MF43	Ausgebildet Schmale Risse	Wenige	Wenige	Gering

*Kein Silizium enthalten, da vermutlich zu wenig Silizium während der Flüssigsilizierung zugeführt wurde

Es kann festgehalten werden, dass sich die beobachteten Strukturen grob in drei Qualitätsstufen einteilen lassen. Bei der Struktur mit dem niedrigsten Grad an Ordnung bilden sich die Risse ungerichtet und großflächig aus. Die typische Blockstruktur kann nicht beobachtet werden. Diese Art der Ausprägung der Mikrorissstruktur konnte bei der Probe HTA/MF43 gesehen werden. Es wird vermutet, dass diese Struktur durch eine schlechte Imprägnierung der Carbonfasern mit Matrixharz bei der Herstellung des CFK-Grünkörpers bedingt ist. In Abbildung 6.22 ist die Probenvariante HTA/MF43 bei 300-facher Vergrößerung gezeigt. Der Anteil an überschüssigem Silizium ist sehr groß im Vergleich zu den anderen Probenvarianten, ebenso wie der Anteil an SiC. Der Konvertierungsgrad der Carbonfasern in den C/C-Bereichen ist am höchsten. Es wird davon ausgegangen, dass sich diese Struktur in einem drastischen Verlust an mechanischer Festigkeit eines C/C-SiC-Bauteils auswirkt.

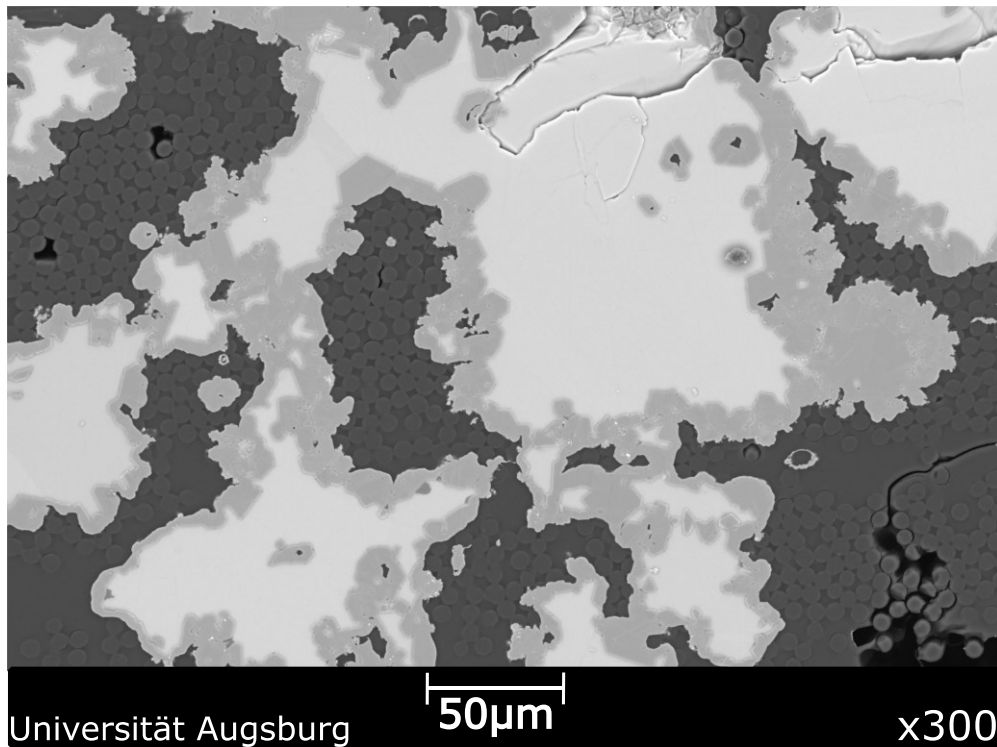


Abbildung 6.22: Darstellung der mikroskopischen Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA/MF43

Eine C/C-SiC-Struktur mit deutlich ausgebildeter Blockstruktur spricht für eine bessere Qualität. Das kann an den Proben HTA-DES-SIZ/JK60, HTA-DES-EO1-SIZ/JK60, HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 und HTA-DES-HNO3-SIZ/JK60 gesehen werden. Repräsentative Strukturaufnahmen mit 300-facher Vergrößerung sind in Abbildung 6.13 und Abbildung 6.23 a gezeigt. Die Blockstrukturrisse sind mit SiC gefüllt. Es können Reste von überschüssigem Silizium detektiert werden. Jedoch sind an vielen Stellen Faser-Matrix-Delaminationen aufgetreten, so dass teilweise die Carbonfasern in den C/C-Blöcken mit Si in Kontakt gekommen sind. Der Faserkonvertierungsgrad innerhalb der C/C-Blöcke variiert, ist aber teilweise hoch.

Die qualitativ hochwertigste Struktur aller untersuchten Probenvarianten kann bei den Proben HTA-DES-EO2-SIZ/JK60, T1000/MF43, T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 und YS/MF43 gesehen werden. Die Strukturen der Proben HTA-DES-EO2-SIZ/JK60, HTA/MF43 und T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 sind mit 300-facher Vergrößerung in Abbildung 6.23 b, Abbildung 6.23 c bzw. Abbildung 6.23 d dargestellt. Wie zuvor ist die Blockstruktur deutlich ausgebildet. In den Rissen ist vergleichsweise wenig überschüssiges Silizium zu finden. Im Falle der Probe T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 wird davon ausgegangen, dass die Risse komplett gefüllt sind und sich überschüssiges Silizium finden ließe, wenn während der Infiltration genügend Silizium zur Verfügung gestellt

worden wäre. Es wird vermutet, dass mehr Einzelfasersilizierungen beobachtet werden, wenn während der Silizierung genügend Silizium zur Verfügung gestellt worden wäre. Ein frühzeitiges Schließen der Infiltrationskanäle dieser Probe wird als eher unwahrscheinlich erachtet. Faser-Matrix-Delaminationen und infolgedessen Silizierungen innerhalb der Blöcke aller vier Probenvarianten konnten nicht komplett verhindert werden. Es sind jedoch deutlich weniger punktuelle SiC-Bereiche oder Faser-Matrix-Delaminationen zu sehen. Eine Ausnahme bildet die Probe T1000/MF43. Bei dieser sind innerhalb der C/C-Blöcke vergleichsweise viele Faser-Matrix-Delaminationen zu sehen, die jedoch nicht mit flüssigem Silizium infiltriert werden konnten. Bei allen vier Probenvarianten wurde der Kern der C/C-Blöcke nicht infiltriert, obwohl teilweise kleinere Risse und vereinzelte Faser-Matrix-Delaminationen vorhanden sind. Einzelfasersilizierungen konnten großflächig verhindert werden. Diese Struktur wird idealerweise für C/C-SiC-Werkstoffe angestrebt.

Abbildung 6.23 zeigt eine Zusammenstellung der Strukturen der Probenvarianten HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 (a), HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 (b), T1000/MF43 (c) und T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 (d) bei 300-facher Vergrößerung. Werden jeweils die beiden REM-Aufnahmen mit gleichem Carbonfasertyp und Matrixpolymer verglichen, kann gesehen werden, dass die Qualität der Struktur innerhalb der C/C-Blöcke von HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 zu HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 bzw. von T1000/MF43 zu T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 zunimmt. Im Falle der Proben mit HTA-Carbonfasern und JK60-Matrix zeigt sich das an der Anzahl an Silizierungen innerhalb der Blöcke. Diese sind für die Probe HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 signifikant reduziert. Im Falle der Proben mit T1000-Carbonfasern und MF43-Matrix ist die Anzahl an Faser-Matrix-Delaminationen innerhalb der C/C-Blöcke deutlich geringer für die Probe T1000-DES-EO2-SIZ/MF43. Der qualitative Unterschied in der Struktur zwischen den vergleichbaren C/C-SiC-Proben hat seinen Ursprung vermutlich jeweils in der unterschiedlichen Faserausrüstung und damit in der Stärke der Faser-Matrix-Wechselwirkung. Auf den Zusammenhang zwischen der Faser-Matrix-Anbindung und der Ausbildung der mikroporösen Struktur und Mikrorisstruktur wird im Folgenden weiter eingegangen.

Weiterhin kann festgehalten werden, dass im Allgemeinen die Anzahl an Silizierungen innerhalb der C/C-Blöcke viel geringer in allen Probensystemen mit dem Matrixpolymer MF43 ist. Eine Ausnahme hierbei bildet die Probe HTA/MF43, die eine qualitativ minderwertige C/C-SiC-Struktur hat. Als Grund dafür, dass das Matrixpolymer MF43 im Vergleich zum Matrixpolymer JK60 trotz ebenso vorhandener Faser-Matrix-Delaminationen nicht innerhalb der nicht komplett dichten C/C-Blöcke mit flüssigem Silizium infiltriert wurde, wird der erhöhte Phenolgehalt des Matrixharzes MF43

angesehen. Der Unterschied im Lösemittel zwischen Wasser bei MF43 und Aceton bei JK60 könnte auch Einfluss nehmen. Als wahrscheinlicher wird der höhere Phenolgehalt angesehen.

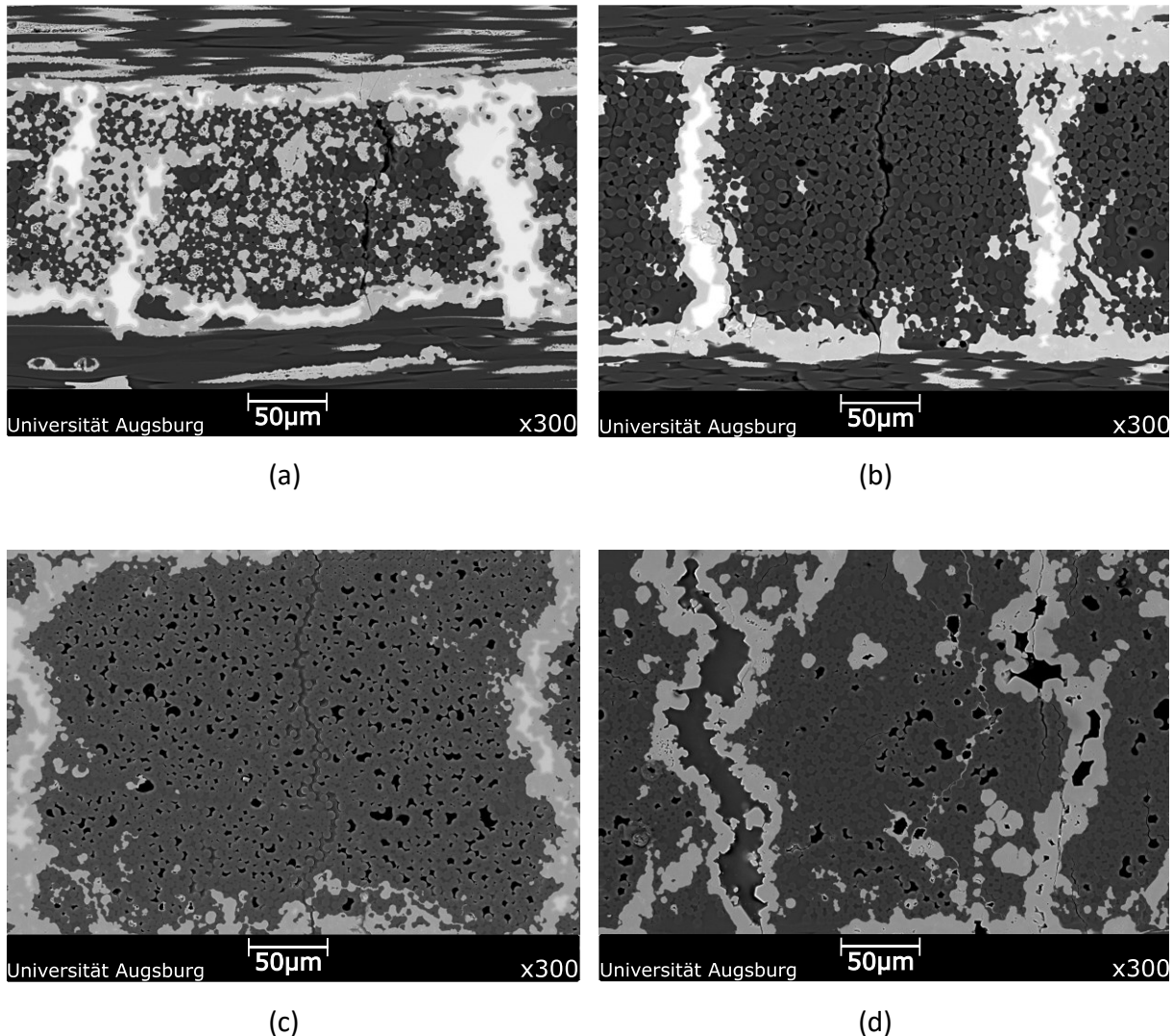


Abbildung 6.23: Darstellung der mikroskopischen Struktur der C/C-SiC-Probenvarianten HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 (a), HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 (b), T1000/MF43 (c) und T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 (d)

6.7 Korrelation der Faser-Matrix-Anbindung im CFK und der Struktur der C/C-SiC-Proben

Neben der Faserarchitektur und den chemischen Eigenschaften des Matrixprecursors ist die Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Grünkörper ein entscheidender Einflussfaktor auf die Mikrorisstrukturausbildung während der Pyrolyse. Die Korrelation der Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Proben, deren Unterschiede aus den verschiedenen Oberflächenmodifikationen der Fasern resultieren, mit den Mikrorisstrukturen der

entsprechenden C/C-SiC-Werkstoffvarianten, die im Flüssigsilizierverfahren pyrolysiert und mit Si infiltriert wurden, ist ein wesentlicher Kernaspekt dieser Arbeit.

Korrelation der Faser-Matrix-Anbindung und der C/C-SiC-Struktur an HTA-Probenvarianten

Die Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Probenvariante HTA-DES-SIZ/JK60 beträgt $55 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$. An der C/C-SiC-Werkstoffvariante dieser Probe kann die typische Blockstruktur gesehen werden. Der Faserkonvertierungsgrad im C/C-Block ist dennoch hoch. Es dringt viel überschüssiges Silizium ein. Das deutet an, dass die Faser-Matrix-Anbindung noch vergleichsweise schwach ist und Faser-Matrix-Delaminationen während der Pyrolyse entstehen. Die CFK-Probenvarianten HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 und HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 zeigen eine im Vergleich dazu leicht erhöhte Grenzflächenbruchzähigkeit von $61 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$. Die REM-Aufnahmen an den CMC-Varianten dieser Proben zeigen eine vergleichbare Struktur zu der Probe HTA-DES-SIZ/JK60. Die C/C-Blöcke sind gut ausgebildet. Trotz der erhöhten Anbindung zwischen Faser und Matrix, lässt sich noch eine deutliche Zahl Faser-Matrix-Delaminationen feststellen, die sich an den Silizierungen und verbliebenen Faser-Matrix-Delaminationen innerhalb der C/C-Blöcke erkennen lassen. Die Grenzflächenbruchzähigkeiten der CFK-Probenvarianten HTA-DES-SIZ/JK60, HTA-DES-EO1-SIZ/JK60 und HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 liegen sehr nah aneinander. Die beobachtete Struktur der entsprechenden C/C-SiC-Probenvarianten spiegelt das wider. Die Probe HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 weist zudem eine auffällig hohe Anzahl an Silizierungen innerhalb der C/C-Blöcke auf. Die Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit 55 Jm^{-2} auf 61 Jm^{-2} war in diesen Fällen nicht signifikant genug, um die entstandene Mikrorissstruktur entscheidend zu beeinflussen. Im Falle der CFK-Variante HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 wurde mit $80 \pm 12 \text{ Jm}^{-2}$ die größte Grenzflächenbruchzähigkeit der elektrolytisch oxidierten Fasern gemessen. Das korreliert mit den Erkenntnissen aus der Analyse der Schliffbilder der CMC-Variante dieser Probe. Unter allen CFK-Proben mit HTA-Carbonfasern hat diese eine ausgeprägte Blockstruktur mit schmalen Rissen. Besonders auffällig ist, dass nahezu keine Silizierungen innerhalb der dichten C/C-Blöcke und zudem lediglich ein sehr geringer Anteil an verbliebenen Faser-Matrix-Delaminationen, die dem flüssigen Silizium nicht zugänglich waren, beobachtet werden können. Die hohe Faser-Matrix-Anbindung führt zu dieser deutlichen Optimierung in der Struktur des Keramikkomposits HTA-DES-EO2-SIZ/JK60. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Probe HTA-DES-HNO3-SIZ/JK60

beträgt hingegen nur $45 \pm 14 \text{ Jm}^{-2}$. Dem Schlibbild kann entnommen werden, dass die Blockstruktur mit breiten, zum Großteil mit Silizium gefüllten Rissen ausgebildet ist. Die vielen Faser-Matrix-Delaminationen innerhalb der C/C-Blöcke wurden infiltriert. Das führt zu einer vergleichsweise hohen Silizierung und die Fasern werden zu SiC konvertiert. Die Grenzflächenbruchzähigkeit und die beobachtete Rissstruktur korrelieren gut miteinander und mit den Ergebnissen der anderen HTA-Faservarianten.

Die CFK-Probenvariante HTA/MF43 bestehend aus der as received HTA-Faser und dem Matrixpolymer MF43 erzielt mit $46 \pm 10 \text{ Jm}^{-2}$ eine vergleichbare Grenzflächenbruchzähigkeit wie die Probe HTA/JK60. Lediglich die Struktur nach der Silizierung passt nicht zu den restlichen Erkenntnissen aus den Schlibbildern. Die Struktur zeigt keine geordneten Blockstrukturrisse und besitzt viele großflächige Bereiche in denen sich Silizium angesammelt hat. Die Struktur hat sich damit komplett anders ausgebildet als bei allen anderen CMC-Proben. Sie steht vor allem in Kontrast zu den Beobachtungen an anderen C/C-SiC-Probenvarianten mit einer Matrix ausgehend von MF43. Das wird so interpretiert, dass die CFK-Probe große Poren aufgrund einer unvollständigen Imprägnierung der Fasern mit Matrixharz bei der CFK-Herstellung aufweist. Diese groß angelegten Poren verhindern vermutlich das Ausbilden der signifikanten Blockstruktur während der Pyrolyse und führen zu der qualitativ minderwertigen Struktur im C/C-SiC-Probenkörper. Aus diesem Grund wird die Probe HTA/MF43 bei der Bewertung der Struktur aller C/C-SiC-Probenvarianten basierend auf dem Matrixpolymer MF43 außer Acht gelassen.

Korrelation der Faser-Matrix-Anbindung und der C/C-SiC-Struktur an Probenvarianten mit Hochleistungsfasern

Die C/C-SiC-Proben mit Hochleistungsfasern basieren alle auf dem Matrixprecursor MF43. Einen interessanten Vergleich bieten die beiden Proben T1000/MF43 und T1000-DES-EO2-SIZ/MF43. Durch die Oberflächenfunktionalisierung und Neubeschichtung der T1000-Fasern konnte die Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Probe T1000/MF43 von $41 \pm 21 \text{ Jm}^{-2}$ auf $73 \pm 7 \text{ Jm}^{-2}$ der CFK-Probe T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 erhöht werden. Das entspricht einer Steigerung von 73%. Der Vergleich der beiden C/C-SiC-Strukturen ist ein wenig problematisch, da die C/C-SiC-Probe T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 aufgrund von zu wenig bereitgestelltem flüssigem Silizium während der Infiltrierung nicht vollständig gefüllt wurde. Dennoch lassen sich die Blockstruktur und die Anzahl von Faser-Matrix-Delaminationen der beiden Proben direkt vergleichen. Die

Blockstruktur der beiden C/C-SiC-Varianten ist gut ausgebildet. Bei der Probe T1000/MF43 zeigen sich breite Delaminationen zwischen den Faserlagen. An den Faser-Matrix-Delaminationen der CMC-Probenvarianten T1000/MF43 und T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 zeigt sich deutlich der Einfluss einer optimierten Faser-Matrix-Wechselwirkung. Bei der C/C-SiC-Probe T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 kann im Vergleich zu der C/C-SiC-Probe T1000/MF43 beobachtet werden, dass die Faser-Matrix-Delaminationen in den C/C-Blöcken minimiert werden. Das deckt sich mit dem beobachteten Zusammenhang zwischen Grenzflächenbruchzähigkeit und Mikrorissstruktur bei den HTA-Probenvarianten. Die Ergebnisse sind vielversprechend für die Applikation von modifizierten Hochleistungsfasern in C/C-SiC-Werkstoffen. Hochleistungsfasern können bisher nicht in technisch relevantem Maßstab eingesetzt werden [168]. Da die chemische Analyse mittels XPS aufzeigt, dass die elektrolytische Oxidation innerhalb der betrachteten Stromdichten nicht zu einer Sättigung des Sauerstoffgehalts der T1000-Faser führt, besteht Potenzial die Faser-Matrix-Anbindung über geeignete, gesteigerte Prozessparameter optimal für die Herstellung von CMCs über das LSI-Verfahren einzustellen.

Die Aussagekraft über die Proben mit YS-Carbonfasern hält sich an dieser Stelle in Grenzen. Die Fasern konnten nicht wie die anderen drei Fasertypen oberflächenmodifiziert werden. Damit beschränken sich die Untersuchungen auf die Probenvariante YS/MF43. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Variante konnte nicht klassisch im Einzelfaser-Push-out-Test bestimmt werden, da dieser Verbundwerkstoff ein bislang nicht beschriebenes Versagensverhalten zeigt. Das Versagensverhalten, das durch den Indenter ohne merklichen Kraftaufwand herbeigeführt werden kann, legt die Vermutung nahe, dass nicht die Faser-Matrix-Grenzfläche durch die Belastung zerstört wird. Da die YS-Carbonfaser pechbasiert ist und dementsprechend viele orientierte graphitische Strukturen hat, ist denkbar, dass die äußeren Graphenschichten der YS-Faser gegeneinander abgleiten. Die CMC-Variante YS/MF43 zeigt bereits eine vielversprechende Mikrorissstruktur mit ausgeprägten, schmalen Blockstrukturrisen und wenigen Faser-Matrix-Delaminationen innerhalb der C/C-Blöcke. Die C/C-Blöcke sind dicht und wurden nicht mit Silizium infiltriert. Diese Komposite könnten sich als vielversprechend erweisen, da die erforderliche Struktur aufweisen und durch den faserinternen Pull-out schadenstolerantes, quasiduktiles Versagensverhalten zeigen können.

Erklärung des Mechanismus der Ausbildung der Mikrorissstruktur in Abhängigkeit der Faser-Matrix-Anbindung

An den C/C-SiC-Proben HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 und T1000-DES-EO2-SIZ/MF43, deren CFK-Vorkörper mit Ausnahme der getemperten Varianten die jeweils höchste Grenzflächenbruchzähigkeit pro Fasertyp aufweisen, kann gut beobachtet werden, wie sich eine Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung auf die Struktur auswirkt. Die Blockstruktur bildet sich mit schmalen Rissen in der gesamten Probe aus. Besonders auffällig ist, dass dichte C/C-Blöcke mit nur vereinzelt Einzelfasersilizierungen und wenigen Faser-Matrix-Delaminationen ausgebildet werden. Die meisten Faser-Matrix-Delaminationen in den dichten C/C-Blöcken sind dem flüssigen Silizium während der Infiltration nicht zugänglich. Um diese Beobachtungen zu erklären, muss die Entstehung der Risse genauer betrachtet werden. Eine Vorstufe der Rissstruktur kann in den CFK-Grünkörpern beobachtet werden. Ein Einfluss der Stärke der Faser-Matrix-Wechselwirkung auf die Risse in den CFK-Proben konnte innerhalb dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Hauptsächlich bilden sich die Risse während der Pyrolyse weiter aus, um Spannungsfelder abzubauen. Die Spannungen entstehen aufgrund des Schrumpfs der Phenolharzmatrix während die Fasern ihre Länge nahezu nicht ändern und die Form und Struktur der Probe halten [35]. Die sich anstauende Energie wird dabei in die Rissbildung und das Risswachstum des energetisch günstigsten Versagensverhalten der Probe dissipiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Ausbildung der Mikrorissstruktur über die Stärke der Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Grünkörper eingestellt werden kann (siehe Abbildung 6.24 a). Bei einer schwachen Faser-Matrix-Wechselwirkung delaminiert die Faser vergleichsweise leicht von der Matrix. Infolgedessen wird mehr Energie in Faser-Matrix-Delamination dissipiert und es bilden sich mehr Faser-Matrix-Delaminationen während der Pyrolyse im C/C-Werkstoff aus (siehe Abbildung 6.24 b). Wird dieser anschließend mit flüssigem Silizium infiltriert, dringt Si nahe der Fasern ein und konvertiert neben der amorphen Carbonmatrix auch die Carbonfasern zu SiC (vergleiche Abbildung 6.23 a). Das beeinflusst signifikant die mechanische Belastbarkeit des C/C-SiC-Probenkörpers. Die angegriffenen, silizierten Fasern verlieren ihre ursprüngliche Festigkeit und können wie die SiC-Matrix spröde versagen. Das führt dazu, dass der Werkstoff einen schlechten Widerstand gegenüber mechanischer Beanspruchung aufweist und das essentielle quasi-duktilen Versagensverhalten, das mit der Faserverstärkung in CMCs erreicht werden soll, verliert. Ein CMC von minderer Qualität ist das Resultat.

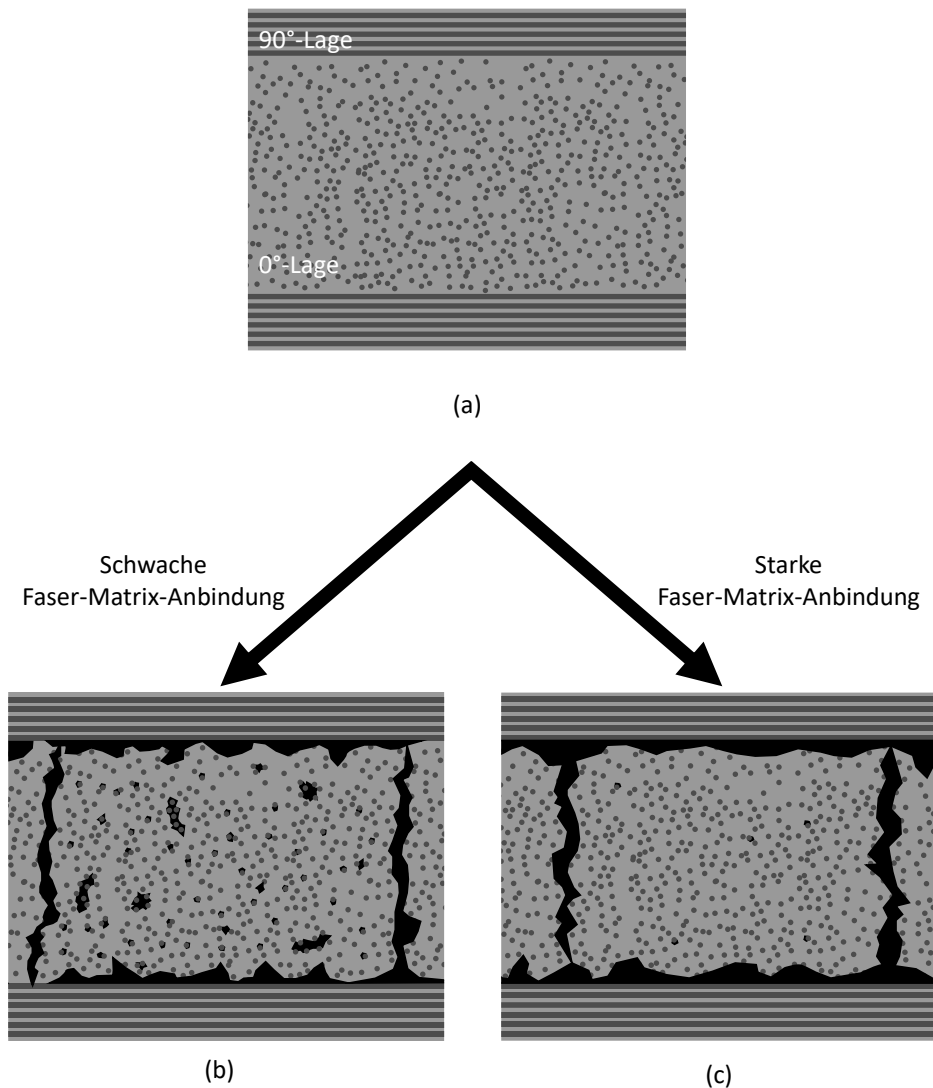


Abbildung 6.24: Schematische Darstellung eines CFK-Grünkörpers vor der Pyrolyse (a) und der resultierenden C/C-Strukturen aufgrund einer schwachen (b) bzw. starken (c) Faser-Matrix-Anbindung nach der Pyrolyse

Setzt man eine starke Bindung zwischen Faser und Matrix voraus, so dass die Festigkeit der Faser-Matrix-Anbindung die Festigkeit der Phenolharzmatrix übersteigt, werden hauptsächlich Blockstrukturrisse gebildet, um die internen Spannungsfelder abzubauen. Faser-Matrix-Delaminationen werden kaum beobachtet. Das führt im C/C-Vorkörper zu einem ausgedehnten Netz an typischerweise senkrecht zueinanderstehenden Rissen. Die Risse begrenzen Segmente aus intaktem C/C. Es bildet sich hauptsächlich die charakteristische Blockstruktur aus (siehe Abbildung 6.24 c). Während der Flüssigsilizierung dringt das Si hauptsächlich in die Blockstrukturrisse und wandelt nahezu ausschließlich die angrenzende amorphe Carbonmatrix in SiC um. Das SiC umschließt im fertigen C/C-SiC-Werkstoff die C/C-Blöcke und schützt sie vor Umwelteinflüssen (vergleiche

Abbildung 6.23 b). In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich durch eine geeignete Auswahl und Modifikation von Fasern und Matrixharz die Ausbildung der mikroporösen Struktur und Mikrorissstruktur über die Faser-Matrix-Anbindung beeinflussen lässt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss der Oberflächenmodifikationen von Carbonfasern und der daraus resultierenden Stärke der Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Vorkörper auf die Ausbildung der Mikrorissstruktur während des Fertigungsprozesses und die finale Struktur der C/C-SiC-Werkstoffe.

Innerhalb dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Faser-Matrix-Anbindung direkten Einfluss auf die Ausbildung der Mikrorissstruktur hat. Eine Erhöhung der Faser-Matrix-Wechselwirkung führt zu weniger Faser-Matrix-Delaminationen im C/C-Vorkörper. Aufgrund der hohen Faser-Matrix-Anbindung bilden sich hauptsächlich Blockstrukturrisse aus. Innerhalb der dichten C/C-Blöcke entstehen nur wenige Faser-Matrix-Delaminationen. Infolgedessen kann nur wenig bis kein Silizium in die C/C-Blöcke während der Infiltration eindringen und die Fasern werden besser vor einer Konvertierung zu SiC während der Flüssigsilizierung geschützt. Diese Veränderung in der Struktur konnte an den C/C-SiC-Probenvarianten HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 und T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 und somit an Probenotypen mit Standard- und mit Hochleistungsfasern beobachtet werden. Die beiden Probenvarianten zeigen im CFK-Vorkörper die höchsten Grenzflächenbruchzähigkeiten mit 80 Jm^{-2} bzw. 73 Jm^{-2} in der Gegenüberstellung mit vergleichbaren Probenvarianten. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass die Faser-Matrix-Anbindung durch geeignete Oberflächenmodifikation der Carbonfasern auf die gewünschten Anforderungen angepasst werden können. Die entstehende Rissstruktur des finalen CMC-Bauteils kann somit über die Stärke der Faser-Matrix-Wechselwirkung eingestellt werden. Zudem wurde beobachtet, dass sich die charakteristischen Blockstrukturrisse nicht erst im Pyrolyseschritt ausbilden, sondern schon Vorstufen der Rissstruktur im CFK-Vorkörper nach dem Aushärten entstehen können.

Im Rahmen der Arbeit konnte weiter gezeigt werden, dass die Auswirkung der vielversprechendsten Oberflächenmodifikationen der HTA-Faser und deren Einfluss auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung in den CFK-Grünkörpern auf die Hochleistungsfaser T1000 und deren CFK-Probenvarianten übertragen werden können. Die Qualität und Quantität der Ergebnisse an T1000-Fasern sind mit den Probenvarianten mit den Standardfasern HTA vergleichbar.

Zur gezielten Einstellung der Faser-Matrix-Anbindung hat sich die elektrolytische Oxidation als geeignete Methode zur Oberflächenfunktionalisierung herauskristallisiert. Mit dieser Methode lässt sich ein hoher Sauerstoffgehalt auf der Carbonfaseroberfläche

generieren. Es konnte gezeigt werden, dass vor Allem Alkohol- und Carbonylgruppen zu einer signifikanten Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit in den CFK-Grünkörpern führen, da diese beiden Gruppen mit dem phenolbasierten Matrixharz kovalente Bindungen ausbilden können. Wird zudem das verdünnte Matrixharz als Schlichte auf der Faser aufgebracht, kann die Faser-Matrix-Anbindung noch einmal verbessert werden. Mithilfe der elektrolytischen Oxidation in Kombination mit einer Neubeschichtung mit verdünntem Matrixharz konnte die Grenzflächenbruchzähigkeit an CFK-Grünkörpern mit HTA-Fasern um bis zu 63% und an CFK-Grünkörpern mit T1000-Fasern um bis zu 78% im Vergleich zu Probenvarianten mit den entsprechenden as received Fasern gesteigert werden. Der große Vorteil der elektrolytischen Oxidation gegenüber anderen Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung liegt darin, dass über die Wahl der verschiedenen Behandlungsparameter wie beispielsweise der Stromdichte gezielt die Art und Ausprägung der sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche eingestellt werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung von vergleichsweise kleinen Stromdichten mehr Alkohol- und Ethergruppen entstehen und bei der Verwendung von hohen Stromdichten mehr Carboxyl- und Estergruppen gebildet werden. Auf diese Weise kann die Faser-Matrix-Anbindung im CFK-Vorkörper und die Struktur im C/C-SiC-Probenkörper feinjustiert werden.

Mittels des Einzelfaser-Push-out-Tests konnte ein positiver Einfluss des Temperns der CFK-Proben nach der Aushärtung auf die Faser-Matrix-Anbindung belegt werden. Die Steigerung der Grenzflächenbruchzähigkeit allein durch die thermische Nachbehandlung auf $84 \pm 9 \text{ Jm}^{-2}$ beträgt ca. 70% und ist mit der größten durch Oberflächenmodifikation erzielten Erhöhung vergleichbar. Werden beide Maßnahmen kombiniert, kann die Faser-Matrix-Wechselwirkung weiter verbessert werden. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der Probe HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 get. hat den höchsten in dieser Arbeit gemessenen Wert und beträgt $98 \pm 16 \text{ Jm}^{-2}$. Mittels der TGA-, DSC- und FTIR-Untersuchungen können erstmals die Vorgänge, die während der Temperbehandlung im CFK-Grünkörper stattfinden, erklärt werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass eine weiterführende Reaktion zwischen Faser und Matrix und ein weiteres Aushärten des Matrixpolymers stattfinden und zu der beobachteten Verbesserung der Faser-Matrix-Anbindung führt. Der positive Effekt der weiteren Reaktion des Matrixharzes kompensiert zudem die negativen Effekte einer beginnenden Degradation des Matrixpolymers an Luftatmosphäre unter den erhöhten Temperaturen von 240°C . Ein weiterer Grund für die Zunahme der Grenzflächenbruchzähigkeit ist vermutlich der interne Spannungsabbau während der thermischen Behandlung.

In dieser Arbeit wird eine Anpassung der Fitprozedur zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit mittels Einzelfaser-Push-out-Test vorgestellt, die zeitsparend und reproduzierbar die Fehlerabschätzung in den linearen Fit integriert. Das Aufstellen von Fehlergeraden, die mithilfe der Schwerpunkte und der Fehlerbalken der gemittelten auf den Umfang normierten Rissenergien bestimmt werden, entfällt.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit können in Zukunft C/C-SiC-Werkstoffe mit einer optimierten Mikrorissstruktur im Flüssigsilizierverfahren hergestellt werden. Eine feinere Einstellung der Grenzflächenbruchzähigkeit kann über die elektrolytische Oxidation vorgenommen werden. Der Einfluss der Veränderung in der Struktur der C/C-SiC-Proben auf die mechanische Performance kann anhand von makromechanischen Prüfmethoden untersucht und korreliert werden. Für CMCs wird im Allgemeinen eine schwache Faser-Matrix-Wechselwirkung bevorzugt, um die energiedissipativen Mechanismen im Schädigungsfall zu gewährleisten und schadenstolerantes Versagenverhalten zu ermöglichen. Dementsprechend muss die Faser-Matrix-Anbindung derart angepasst werden, dass sie so stark wie nötig ist, um dichte C/C-Blöcke während der Pyrolyse zu erzeugen, und so schwach wie möglich damit der finale C/C-SiC-Werkstoff quasi-duktil versagen kann. Diese Arbeit zeigt auf, wie die Grenzflächenbruchzähigkeit gezielt für die Herstellung von C/C-SiC-Werkstoffen im Flüssigsilizierverfahren eingestellt werden kann. Diese Arbeit zeigt weiter auf, dass anhand von geschicktem Werkstoffdesign mittels elektrolytischer Oxidation und Neubeschichtung der Carbonfasern und eventueller Temperung im CFK-Grünkörper C/C-SiC-Bauteile so gefertigt werden können, dass sie den Anforderungen in thermisch und mechanisch hochbeanspruchten Applikationen standhalten.

Nach heutigem Stand der Technik können die überlegenen Eigenschaften von Hochleistungsfasern in C/C-SiC-Werkstoffen, die im Flüssigsilizierverfahren hergestellt wurden, nicht voll ausgeschöpft werden. Die hier erzielten Ergebnisse an CFK- und C/C-SiC-Probenvarianten mit T1000-Fasern zeigen auf, dass sich ebenfalls eine Verbesserung der Struktur durch die Optimierung der Faser-Matrix-Anbindung einstellen lässt. Eine Silizierung der Fasern während der Flüssigphaseninfiltrierung kann verhindert werden. Diese Ergebnisse sind vielversprechend für den zukünftigen Einsatz in C/C-SiC-Werkstoffen.

Auf Grundlage dieser Arbeit ergeben sich weiterführende Ansätze zur Optimierung der Herstellung von CMCs im Flüssigsilizierverfahren, die sich mit der Variation des Phenolgehalts des Matrixpolymers befassen. Es könnte ein Zusammenhang zwischen dem Phenolgehalt des Matrixpolymers und der Mikrorissstruktur bestehen, da das Matrixharz

MF43 mit höherem Phenolanteil eine von Natur aus dichtere C/C-Blockstruktur bildet, die zum großen Teil innerhalb der Blöcke nicht mit flüssigem Silizium infiltriert wird. Um eine Oberflächenmodifikation der YS-Fasern zu ermöglichen, bietet sich ein Zweischichteansatz an, bei dem die as received Schlichte der YS-Faser mit einer weiteren Schlichte überzogen wird.

Literaturverzeichnis

1. Unbekannter Autor (2017) Klimawandel – eine Faktenliste: Faktenliste zum Stand der Forschung | Pressekonferenz in Hamburg | 6. Juli 2017
2. Cook J, Nuccitelli D, Green SA, Richardson M, Winkler B, Painting R, Way R, Jacobs P, Skuce A (2013) Quantifying the consensus on anthropogenic global warming in the scientific literature. *Environmental Research Letters* 8(2):1–8. Doi:10.1088/1748-9326/8/2/024024
3. Stocker T (ed) (2014) Climate change 2013: The physical science basis Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, New York
4. Europäische Kommission (2011) Flightpath 2050: Europe's vision for aviation ; maintaining global leadership and serving society's needs ; report of the High-Level Group on Aviation Research. Policy / European Commission. Publ. Off. of the Europ. Union, Luxembourg
5. Krenkel W. (2004) Carbon Fiber Reinforced CMC for High-Performance Structures. *Int. J. Appl. Ceram. Technol*:188–200
6. Clauß B (2008) In: Krenkel W (ed) Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH, Weinheim, pp 1–20
7. Hornbogen E, Jost N, Thumann M (2008) Werkstoffe, 9th edn. Springer, Berlin u.a
8. Motz G, Schmidt S, Beyer S (2008) In: Krenkel W (ed) Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH, Weinheim, pp 165–186
9. Heidenreich B (2008) In: Krenkel W (ed) Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH, Weinheim, pp 113–140
10. Schulte-Fischedick J, Frieß M, Krenkel W, Kochendörfer R, König M (1999) Crack Microstructur During The Carbonization Of Carbon Fibre Reinforced Plastics To Carbon/Carbon Composites
11. Schulte-Fischedick J, Seiz S, Lützenburger N, Wanner A, Voggenreiter H (2007) The crack development on the micro- and mesoscopic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38(10):2171–2181. Doi:10.1016/j.compositesa.2007.06.013
12. Sha J, Hausherr J-M, Krenkel W (2009) In: Krenkel W (ed) Verbundwerkstoffe. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 202–209

13. Gross D, Seelig T (2011) Bruchmechanik. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
14. Kollenberg W (ed) (2009) Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik, 2nd edn. Vulkan-Verl., Essen
15. Krenkel W (ed) (2003) Keramische Verbundwerkstoffe
16. Krenkel W (ed) (2006) Keramische Verbundwerkstoffe: DGM-Seminar "Keramische Verbundwerkstoffe", veranstaltet am 19. und 20.11.2002 in Stuttgart. Wiley-VCH, Weinheim
17. Leuchs M (2008) In: Krenkel W (ed) Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH, Weinheim, pp 141–164
18. Special Metals Corporation, Huntington, West Virginia, USA (2007) Inconel alloy 718, Publication Number SMC-045
19. Schäfer W, Vogel WD (2006) In: Krenkel W (ed) Keramische Verbundwerkstoffe: DGM-Seminar "Keramische Verbundwerkstoffe", veranstaltet am 19. und 20.11.2002 in Stuttgart. Wiley-VCH, Weinheim, pp 76–94
20. Jefferson G, Keller KA, Hay RS, Kerans RJ (2008) In: Krenkel W (ed) Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH, Weinheim, pp 187–204
21. Schmücker M, Mechnich P (2008) In: Krenkel W (ed) Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH, Weinheim, pp 205–229
22. Morgan P (2005) Practical guide to carbon fibers and their composites. Dekker/CRC Press, New York
23. Produktinformation, Teijin Carbon Europe GmbH (2018) Filament-Produktprogramm EU
24. Produktinformation, Mitsubishi Rayon Carbon Fiber & Composites (2010) Fiber Properties Grafil 34-700
25. Dassios KG (2011) Energy Dissipation In Ceramic Matrix Composites. *Journal of Engineering Technology* (1(3)):44–56
26. Evans AG, Zok FW, Mackin TJ (2010) In: Nair SV, Jakus K (eds) High temperature mechanical behavior of ceramic composites. Butterworth-Heinemann, Boston, pp 3–84

-
27. J. Schulte-Fischedick J, Zern A, Mayer J, Rühle M, Frieß M, Krenkel W (2001) The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites. *Materials Science and Engineering: A* (332):146–152
 28. Weiß R (2008) In: Krenkel W (ed) Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH, Weinheim, pp 69–111
 29. Leuchs M, Mühratzer A (2006) In: Krenkel W (ed) Keramische Verbundwerkstoffe: DGM-Seminar "Keramische Verbundwerkstoffe", veranstaltet am 19. und 20.11.2002 in Stuttgart. Wiley-VCH, Weinheim, pp 95–121
 30. Krenkel W (ed) (2008) Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH, Weinheim
 31. Bakumov V, Blugan G, Roos S, Graule T, Fakhfour V, Grossenbacher J, Gullo M, Kiefer T, Brugger J, Parlinska M, Kuebler J (2012) Mechanical and tribological properties of polymer-derived Si/C/N sub-millimetre thick miniaturized components fabricated by direct casting. *Journal of the European Ceramic Society* 32(8):1759–1767. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.007
 32. Klatt E, Frass A, Frieß M, Koch D, Voggenreiter H (2012) Mechanical and microstructural characterisation of SiC- and SiBNC-fibre reinforced CMCs manufactured via PIP method before and after exposure to air. *Journal of the European Ceramic Society* 32(14):3861–3874. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.028
 33. Heidenreich B (2003) In: Krenkel W (ed) Keramische Verbundwerkstoffe, pp 48–75
 34. Wittel FK, Schulte-Fischedick J, Kun F, Kroeplin B-H, Friess M Discrete Element Simulation of Transverse Cracking During the Pyrolysis of Carbon Fibre Reinforced Plastics to Carbon/Carbon Composites
 35. Schneck TK, Brück B, Schulz M, Spörl JM, Hermanutz F, Clauß B, Mueller WM, Heidenreich B, Koch D, Horn S, Buchmeiser MR (2019) Carbon fiber surface modification for tailored fiber-matrix adhesion in the manufacture of C/C-SiC composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 120:64–72. Doi:10.1016/j.compositesa.2019.02.021
 36. Jain N, Kosin M, Shi Y, Koch D (2019) Characterization and modeling of transverse micro-cracking during pyrolysis process of carbon fiber reinforced plastics. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 16(5):1734–1743. Doi:10.1111/ijac.13312

37. Schulte-Fischedick J (2006) Die Entstehung des Rissmusters während der Pyrolyse von CFK zur Herstellung von C/C-Werkstoffen, Dissertation an der Universität Stuttgart
38. Jesson D, Watts J (2012) The Interface and Interphase in Polymer Matrix Composites: Effect on Mechanical Properties and Methods for Identification. *Polymer Reviews* 52(3):321–354. Doi:10.1080/15583724.2012.710288
39. Fitzer E, Weiss R (1987) Effect of surface treatment and sizing of c-fibres on the mechanical properties of cfr thermosetting and thermoplastic polymers. *Carbon* 25:455–467. Doi:10.1016/0008-6223(87)90186-2
40. Jones FR (2010) A Review of Interphase Formation and Design in Fibre-Reinforced Composites. *Journal of Adhesion Science and Technology* 24(1):171–202. Doi:10.1163/016942409X12579497420609
41. Pethrick RA (ed) (2007) Polymer Structure Characterization. Royal Society of Chemistry, Cambridge
42. Dai Z, Shi F, Zhang B, Li M, Zhang Z (2011) Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Applied Surface Science* 257(15):6980–6985. Doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.047
43. Drzal LT, Rich MJ, Lloyd PF (1983) Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment. *The Journal of Adhesion* 16(1):1–30. Doi:10.1080/00218468308074901
44. Drzal L (1990) The role of the fiber-matrix interphase on composite properties. *Vacuum* 41(7-9):1615–1618. Doi:10.1016/0042-207X(90)94034-N
45. Yang F, Pitchumani R (2003) A kinetics model for interphase formation in thermosetting matrix composites. *Journal of Applied Polymer Science* 89(12):3220–3236. Doi:10.1002/app.12437
46. Moosburger-Will J, Jäger J, Strauch J, Bauer M, Strobl S, Linscheid FF, Horn S (2017) Interphase formation and fiber matrix adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin: influence of carbon fiber surface chemistry. *Composite Interfaces* 24(7):691–710. Doi:10.1080/09276440.2017.1267513
47. Ageorges C, Friedrich K, Ye L (1999) Experiments to relate carbon-fibre surface treatments to composite mechanical properties. *Composites Science and Technology* 59(14):2101–2113. Doi:10.1016/S0266-3538(99)00067-6

-
48. Paiva M, Bernardo C, Nardin M (2000) Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibres. *Carbon* 38(9):1323–1337. Doi:10.1016/S0008-6223(99)00266-3
 49. Hughes J (1991) The carbon fibre/epoxy interface—A review. *Composites Science and Technology* 41(1):13–45. Doi:10.1016/0266-3538(91)90050-Y
 50. Wright W (1990) The carbon fibre/epoxy resin interphase a review-Part I. *Comp Polym (now called Polymers and Polym Comp)* (3(4)):231–257
 51. Rosen M (1995) Characterization of fibre-matrix interphases in composites. *Ultrasonics* 33(5):349. Doi:10.1016/0041-624X(95)99309-8
 52. Huang W, Rokhlin S, Wang Y (1995) Effect of fibre—matrix interphase on wave propagation along, and scattering from, multilayered fibres in composites. Transfer matrix approach. *Ultrasonics* 33(5):365–375. Doi:10.1016/0041-624X(95)00042-2
 53. Mueller W, Moosburger-Will J, Sause M, Horn S (2013) Microscopic analysis of single-fiber push-out tests on ceramic matrix composites performed with Berkovich and flat-end indenter and evaluation of interfacial fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society* 33(2):441–451. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.009
 54. Greisel M, Jäger J, Moosburger-Will J, Sause M, Mueller W, Horn S (2014) Influence of residual thermal stress in carbon fiber-reinforced thermoplastic composites on interfacial fracture toughness evaluated by cyclic single-fiber push-out tests. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 66:117–127. Doi:10.1016/j.compositesa.2014.07.010
 55. Haug SJ (2017) Einfluss der anodischen Oxidation auf die Faser-Matrix-Anbindung und Mikrostruktur von carbonfaserverstärkten Verbundkeramiken entlang der Herstellungsrouten mittels Flüssigsilizierung, Dissertation an der Universität Augsburg
 56. Peebles LH (1995) Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties. CRC Press
 57. Pierson HO (1993) Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. Noyes Publications
 58. Huang X (2009) Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials* 2(4):2369–2403. Doi:10.3390/ma2042369
 59. Diefendorf RJ, Tokarsky E (1975) High-performance carbon fibers. *Polymer Engineering and Science* (15):150–159
 60. Kunzmann C Strukturanalyse der Oberfläche und des Volumens von Polyacrylnitril-basierten Fasern, Dissertation an der Universität Augsburg

61. Pittman CU, He G-R, Wu B, Gardner SD (1996) Chemical Modification of Carbon Fiber Surfaces By Nitric Acid Oxidation Followed By Reaction With Tetraethylenepentamine
62. Dai Z, Zhang B, Shi F, Li M, Zhang Z, Gu Y (2012) Chemical interaction between carbon fibers and surface sizing. *Journal of Applied Polymer Science* 124(3):2127–2132. Doi:10.1002/app.35226
63. Jones C (1991) The chemistry of carbon fibre surfaces and its effect on interfacial phenomena in fibre/epoxy composites. *Compos. Part A-Appl. S.* 42(1-3):275–298. Doi:10.1016/0266-3538(91)90021-G
64. Liu J, Tian Y, Chen Y, Liang J (2010) Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution. *Applied Surface Science* 256(21):6199–6204. Doi:10.1016/j.apsusc.2010.03.141
65. Moosburger-Will J, Bauer M, Laukmanis E, Horny R, Wetjen D, Manske T, Schmidt-Stein F, Töpker J, Horn S (2018) Interaction between carbon fibers and polymer sizing: Influence of fiber surface chemistry and sizing reactivity. *Applied Surface Science* 439:305–312. Doi:10.1016/j.apsusc.2017.12.251
66. Bauer M, Beratz S, Ruhland K, Horn S, Moosburger-Will J (2020) Anodic oxidation of carbon fibers in alkaline and acidic electrolyte: Quantification of surface functional groups by gas-phase derivatization. *Applied Surface Science* 506:144947. Doi:10.1016/j.apsusc.2019.144947
67. Jiang J, Yao X, Xu C, Su Y, Zhou L, Deng C (2017) Influence of electrochemical oxidation of carbon fiber on the mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 95:248–256. Doi:10.1016/j.compositesa.2017.02.004
68. Peng Q, Li Y, He X, Lv H, Hu P, Shang Y, Wang C, Wang R, Sritharan T, Du S (2013) Interfacial enhancement of carbon fiber composites by poly(amido amine) functionalization. *Composites Science and Technology* 74:37–42. Doi:10.1016/j.compscitech.2012.10.005
69. Yuan H, Wang C, Zhang S, Lin X (2012) Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite. *Applied Surface Science* 259:288–293. Doi:10.1016/j.apsusc.2012.07.034

-
70. Zhihong W, Pittman, Charles U., JR., Gardner SD (1994) Nitric Acid Oxidation Of Carbon Fibers And The Effects Of Subsequent Treatment In Refluxing Aqueous NaOH
71. Tiwari S, Bijwe J (2014) Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia Technology* 14:505–512. Doi:10.1016/j.protecy.2014.08.064
72. Dilsiz N (2000) Plasma surface modification of carbon fibers: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology* 14(7):975–987. Doi:10.1163/156856100743013
73. Lachner E Behandlung von Carbonfasern mit Ammoniakplasma zur Oberflächenaktivierung, Dissertation an der Universität Augsburg
74. Moosburger-Will J, Lachner E, Löffler M, Kunzmann C, Greisel M, Ruhland K, Horn S (2018) Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers. *Applied Surface Science* 453:141–152. Doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.057
75. Bismarck, A., et al. (1998) Influence of Oxygen Plasma Treatment of PAN-Based Carbon Fibers on Their Electrokinetic and Wetting Properties. *Journal of Colloid and Interface Science* (210):60–72
76. Boudou J, Paredes J, Cuesta A, Martínez-Alonso A, Tascón J (2003) Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres. *Carbon* 41(1):41–56. Doi:10.1016/S0008-6223(02)00270-1
77. Yuan X, Zhu B, Cai X, Liu J, Qiao K, Yu J (2017) Optimization of interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites via a modified polyacrylate emulsion sizing. *Applied Surface Science* 401:414–423. Doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.234
78. Hultsch K (1950) Chemie der Phenolharze. Organische Chemie in Einzeldarstellungen 3. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l.
79. Mortimer CE, Müller U (2007) Chemie: Das Basiswissen der Chemie, 9th edn. Thieme, Stuttgart
80. Produktinformation TCM (2018) T1000G
81. Produktinformation, Nippon Graphite Fiber Corp. Granoc Yarn YS-A Series
82. Produktinformation, Hexion Specialty Chemicals GmbH (2006) Sicherheitsdatenblatt BAKELITE® PF 6220 FL
83. Produktinformation, Momentive Specialty Chemicals GmbH (2011) Sicherheitsdatenblatt BAKELITE® PF 0433 SW 01

84. Xie Y, Sherwood PMA (1990) X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 11. Differences in the surface chemistry and bulk structure of different carbon fibers based on poly(acrylonitrile) and pitch and comparison with various graphite samples. *Chemistry of Materials* 2(3):293–299. Doi:10.1021/cm00009a020
85. Desimoni E, Casella GI, Morone A, Salvi AM (1990) XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces. *Surface and Interface Analysis* 15(10):627–634. Doi:10.1002/sia.740151011
86. Kowatsch S (2010) In: Pilato L (ed) Phenolic Resins: A Century of Progress, pp 25–40
87. Pilato L (2010) In: Pilato L (ed) Phenolic Resins: A Century of Progress, 41-91
88. Binnig G, Quate CF, Gerber C (1986) Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Letters* (56)
89. Albrecht TR, Quate CF (1987) Atomic resolution imaging of a nonconductor by atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics* 62(7):2599–2602. Doi:10.1063/1.339435
90. Meyer E (1992) Atomic Force Microscopy. *Progress in Surface Science* (41):3–49
91. Jäger J, Moosburger-Will J, Horn S (2013) Determination of nano-roughness of carbon fibers by atomic force microscopy. *Journal of Materials Science* 48(19):6803–6810. Doi:10.1007/s10853-013-7485-4
92. Brück B, Guglhoer T, Haug S, Kunzmann C, Schulz M, Schneck T, Spoerl J, Buchmeiser MR, Horn SR, Mueller WM (2017) Surface Characterization of Carbon Fibers by Atomic Force Microscopy: Roughness Quantification by Power Spectral Density. *Key Engineering Materials* 742:447–456. Doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.742.447
93. Eilers PHC (2003) A perfect smoother. *Analytical chemistry* 75(14):3631–3636. Doi:10.1021/ac034173t
94. Briggs D, Seah MP (1996) Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, 2nd edn. Practical surface analysis / ed. by D. Briggs and M. P. Seah ; Vol. 1. Wiley, Chichester
95. Hertz H (1887) Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik* ((14)):983–1000
96. Hallwachs W (1888) Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik* (269(2)):301–312

-
97. Einstein A (1905) Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* (322(6)):132–148
98. Alexander MR, Jones FR (1994) Effect of electrolytic oxidation on the surface chemistry of type a carbon fibres—Part I, X-ray photoelectron spectroscopy. *Carbon* 32(5):785–794. Doi:10.1016/0008-6223(94)90034-5
99. Watts JF, Wolstenholme J (2005) An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. Wiley [Imprint]; John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken
100. Bauer M (2018) Oberflächenaktivierung von Carbonfasern mittels anodischer Oxidation - Quantitative Untersuchung der Elementzusammensetzung und der funktionellen Gruppen
101. Shirley DA (1972) High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* 5(12):4709–4714. Doi:10.1103/PhysRevB.5.4709
102. Fairley N, Casa Software Ltd (2009) CasaXPS Manual 2.3.15: Introduction to XPS and AES: Casa Software
103. Briggs D (1981) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. *Surface and Interface Analysis* 3(4):v. Doi:10.1002/sia.740030412
104. Gelius U (1974) Binding Energies and Chemical shifts in ESCA. *Physica Scripta* (Vol. 9):133–147
105. Liu H (1999) On steady-state fibre pull-out - II - Computer simulation. *Composites Science and Technology* 59(15):2191–2199. Doi:10.1016/S0266-3538(99)00060-3
106. Fu S, Yue C, Hu X, Mai Y (2000) Analyses of the micromechanics of stress transfer in single- and multi-fiber pull-out tests. *Composites Science and Technology* 60(4):569–579. Doi:10.1016/S0266-3538(99)00157-8
107. Marshall D (1984) An Indentation Method for Measuring Matrix-Fiber Frictional Stresses in Ceramic Composites:259–260
108. Pisanova E, ZHANDAROV S, Mäder E, Ahmad I, Young R (2001) Three techniques of interfacial bond strength estimation from direct observation of crack initiation and propagation in polymer-fibre systems. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32(3-4):435–443. Doi:10.1016/S1359-835X(00)00054-3

109. Zhandarov S, Mäder E (2005) Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters. *Composites Science and Technology* 65(1):149–160. Doi:10.1016/j.compscitech.2004.07.003
110. Zhou X, Wagner H, Nutt S (2001) Interfacial properties of polymer composites measured by push-out and fragmentation tests. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32(11):1543–1551. Doi:10.1016/S1359-835X(01)00018-5
111. Mandell JF, Chen JH, McGarry FJ (1980) A microdebonding test for in situ assessment of fibre/matrix bond strength in composite materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 1(1):40–44. Doi:10.1016/0143-7496(80)90033-0
112. Marshall D, Oliver W (1987) Measurement of Interfacial Mechanical Properties in Fiber-Reinforced Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society* 70(8):542–548
113. Shetty DK (1988) Shear-Lag Analysis of Fiber Push-Out (Indentation) Tests for Estimating Interfacial Friction Stress in Ceramic-Matrix Composites. *Journal of the American Ceramic Society* (71):107–109
114. Marshall DB, Oliver WC (1990) An indentation method for measuring residual stresses in fiber-reinforced ceramics. *Materials Science and Engineering: A* 126(1-2):95–103. Doi:10.1016/0921-5093(90)90115-J
115. Chandra N, Ghonem H (2001) Interfacial mechanics of push-out tests: theory and experiments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32(3-4):575–584. Doi:10.1016/S1359-835X(00)00051-8
116. Müller W (2014) Faser-Matrix-Anbindung in keramischen Faserverbundwerkstoffen: Einzelfaser-Push-out-Untersuchungen und Entwicklung einer Siliziumoxycarbid-Faserbeschichtung, Dissertation an der Universität Augsburg. Physics. mbv, Mensch-und-Buch-Verl., Berlin
117. Mueller WM, Moosburger-Will J, Sause M, Greisel M, Horn S (2015) Quantification of crack area in ceramic matrix composites at single-fiber push-out testing and influence of pyrocarbon fiber coating thickness on interfacial fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society* 35(11):2981–2989. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.033
118. Wang S, Zheng Y (2013) Effect of different thickness h-BN coatings on interface shear strength of quartz fiber reinforced SiOCN composite. *Applied Surface Science* 292:876–879. Doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.067

-
119. Battisti A, Esqué-de los Ojos D, Ghisleni R, Brunner A (2014) Single fiber push-out characterization of interfacial properties of hierarchical CNT-carbon fiber composites prepared by electrophoretic deposition. *Composites Science and Technology* 95:121–127. Doi:10.1016/j.compscitech.2014.02.017
120. Greisel M (2017) Faser-Matrix-Anbindung in carbonfaserverstärkten thermoplastischen Polymeren: Charakterisierung mittels Einzelfaser-Push-out Untersuchungen und intralaminarer Schubbeanspruchung, Dissertation an der Universität Augsburg. Mensch und Buch Verlag, Berlin
121. Moosburger-Will J, Greisel M, Schulz M, Löffler M, Mueller WM, Horn S (2019) Investigation of the fiber-matrix interaction in carbon fiber-reinforced polyether ether ketone by cyclic single fiber push-out and push-back tests. *Composite Interfaces* 42(15):1–21. Doi:10.1080/09276440.2019.1620542
122. Jäger J, Sause M, Burkert F, Moosburger-Will J, Greisel M, Horn S (2015) Influence of plastic deformation on single-fiber push-out tests of carbon fiber reinforced epoxy resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 71:157–167. Doi:10.1016/j.compositesa.2015.01.011
123. Kerans RJ, Parthasarathy TA (1991) Theoretical Analysis of the Fiber Pullout and Pushout Tests. *Journal of the American Ceramic Society* 74(7):1585–1596. Doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb07144.x
124. Ramanathan T, Bismarck A, Schulz E, Subramanian K (2001) Investigation of the influence of surface-activated carbon fibres on debonding energy and frictional stress in polymer-matrix composites by the micro-indentation technique. *Composites Science and Technology* 61(16):2511–2518. Doi:10.1016/S0266-3538(01)00169-5
125. Liang C, Hutchinson JW (1993) Mechanics of the fiber push out test. *Mechanics of Materials* (14):207–221
126. Luethi B, Reber R, Mayer J, Wintermantel E, Janczak-Rusch J, Rohr L (1998) An energy-based analytical push-out model applied to characterise the interfacial properties of knitted glass fibre reinforced PET. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29(12):1553–1562. Doi:10.1016/S1359-835X(98)00068-2
127. Ananth CR, Chandra N Numerical Modeling of Fiber Push-Out Test in Metallic and Intermetallic Matrix Composites-Mechanics of the Failure Process
128. Rodríguez M, Molina-Aldareguía J, González C, LLorca J (2012) A methodology to measure the interface shear strength by means of the fiber push-in test. *Composites Science and Technology* 72(15):1924–1932. Doi:10.1016/j.compscitech.2012.08.011

129. Zang H, Cao X-Q, He C-H, Huang Z-S, Li Y-H (2018) Evaluation of interfacial properties in SiC composites using an improved cohesive element method. *Nuclear Science and Techniques* 29(2):328. Doi:10.1007/s41365-018-0365-5
130. Asmec Advanced Surface Mechanics GmbH, Zwick-Roell, Radeberg, Deutschland (2011) Product Information UNAT-Universal Nanomechanical Tester
131. Asmec Advanced Surface Mechanics GmbH, Zwick-Roell, Radeberg, Deutschland (2016) Bedienungsanleitung ZHN Software Inspector X Version 4
132. Kalinka G, Leistner A, Hampe A (1997) Characterisation of the fibre/matrix interface in reinforced polymers by the push-in technique. *Composites Science and Technology* 57(8):845–851. Doi:10.1016/S0266-3538(96)00159-5
133. Greisel M, Schulz M, Mueller, Wolfgang M., Moosburger-Will, Judith, Horn S (2015, Kopenhagen, Dänemark) Evaluation of the interfacial fracture toughness of a carbon fiber reinforced thermoplastic composite by cyclic single-fiber push-out tests. *Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials ICCM-20*
134. Jero P, Kerans RJ, Parthasarathy T (1991) Effect of Interfacial Roughness on the Frictional Stress Measured Using Pushout Tests. *Journal of the American Ceramic Society* 74(11):2793–2801. Doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb06845.x
135. Eldridge J, Ebihara B (1994) Fiber push-out testing apparatus for elevated temperatures. *Journal of Materials Research* 9(04):1035–1042. Doi:10.1557/JMR.1994.1035
136. Tandon GP, Pagano NJ (1997) Micromechanical Analysis of the Fiber Push-out and Re-Push Test. *Composites Science and Technology*:1709–1725
137. Cherouali H, Fantozzi G, Reynaud P, Rouby D (1998) Analysis of interfacial sliding in brittle-matrix composites during push-out and push-back tests. *Materials Science and Engineering: A* 250(2):169–177. Doi:10.1016/S0921-5093(98)00589-9
138. Rebillat F, Lamon J, Naslain R, Lara-Curzio E, Ferber M, Besmann T (1998) Interfacial Bond Strength in SiC/C/SiC Composite Materials, As Studied by Single-Fiber Push-Out Tests. *Journal of the American Ceramic Society* 81(4):965–978. Doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02434.x
139. Rebillat F, Lamon J, Naslain R, Lara-Curzio E, Ferber M, Besmann T (1998) Properties of Multilayered Interphases in SiC/SiC Chemical-Vapor-Infiltrated Composites with “Weak” and “Strong” Interfaces. *Journal of the American Ceramic Society* 81(9):2315–2326. Doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02627.x

-
140. Craig JP, Knudsen JP, Holland VF (1962) Characterization of Acrylic Fiber Structure. *Textile Research Journal* 32(6):435–448. Doi:10.1177/004051756203200601
141. Knudsen JP (1963) The Influence of Coagulation Variables on the Structure and Physical Properties of an Acrylic Fiber. *Textile Research Journal* 33(1):13–20. Doi:10.1177/004051756303300103
142. Warner SB, Peebles LH, Uhlmann DR (1979) Oxidative stabilization of acrylic fibres. *Journal of Materials Science* 14(3):565–572. Doi:10.1007/BF00772715
143. Arbab S, Noorpanah P, Mohammadi N, Soleimani M (2008) Designing index of void structure and tensile properties in wet-spun polyacrylonitrile (PAN) fiber. I. Effect of dope polymer or nonsolvent concentration. *Journal of Applied Polymer Science* 109(6):3461–3469. Doi:10.1002/app.28458
144. Kunzmann C, Schmidt-Bilkenroth G, Moosburger-Will J, Horn S (2018) Microscopic investigation of polyacrylonitrile fiber fibrils separated by ultrasonic etching. *Journal of Materials Science* 53(6):4693–4704. Doi:10.1007/s10853-017-1858-z
145. Zhang Q, Liu L, Jiang D, Yan X, Huang Y, Guo Z (2015) Home-made epoxy emulsion sizing agent for treating carbon fibers: Thermal stability and mechanical properties. *Journal of Composite Materials* 49(23):2877–2886. Doi:10.1177/0021998314557298
146. Ma Q, Gu Y, Li M, Wang S, Zhang Z (2016) Effects of surface treating methods of high-strength carbon fibers on interfacial properties of epoxy resin matrix composite. *Applied Surface Science* 379:199–205. Doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.075
147. Weitzsacker CL, Bellamy M, Sherwood PMA (1994) Studies of the effect of size on carbon fiber surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 12(4):2392–2397. Doi:10.1116/1.579220
148. Yue ZR, Jiang W, Wang L, Gardner SD, Pittman CU (1999) Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* 37(11):1785–1796. Doi:10.1016/S0008-6223(99)00047-0
149. Qian X, Chen L, Huang J, Wang W, Guan J (2013) Effect of carbon fiber surface chemistry on the interfacial properties of carbon fibers/epoxy resin composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 32(6):393–401. Doi:10.1177/0731684412468369

150. Li Z, Wu S, Zhao Z, Xu L (2014) Influence of surface properties on the interfacial adhesion in carbon fiber/epoxy composites. *Surface and Interface Analysis* 46(1):16–23. Doi:10.1002/sia.5340
151. Vitek JM, Klueh RL (1983) Precipitation Reactions during the Heat Treatment of Ferritic Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* (14):1047–1055
152. Hegge HJ, Beurs H de, Noordhuis, J. and De Hosson, J. Th. M. (1990) Tempering of steel during laser treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A* (21):987–995
153. Nakatani Y, Higashi, T. and Yamada, K. (1999) Effect of tempering treatment on hydrogen-induced cracking in high-strength steel. *Fatigue Fract Engng Mater Struct* (22):393–398
154. Candelaria AF, Pinedo CE (2003) Influence of the heat treatment on the corrosion resistance of the martensitic stainless steel type AISI 420. *Journal of Materials Science*:1151–1153
155. Naderi M, Abbasi M, Saeed-Akbari A (2013) Enhanced Mechanical Properties of a Hot-Stamped Advanced High-Strength Steel via Tempering Treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A* 44(4):1852–1861. Doi:10.1007/s11661-012-1546-1
156. Gavriljuk VG, Sirosh VA, Petrov YN, Tyshchenko AI, Theisen W, Kortmann A (2014) Carbide Precipitation During Tempering of a Tool Steel Subjected to Deep Cryogenic Treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A* 45(5):2453–2465. Doi:10.1007/s11661-014-2202-8
157. Vignal V, Ringeval S, Thiébaud S, Tabalaiev K, Dessolin C, Heintz O, Herbst F, Chassagnon R (2014) Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of low-carbon martensitic stainless steel after tempering treatment. *Corrosion Science* 85:42–51. Doi:10.1016/j.corsci.2014.03.036
158. Narayanaswamy OS (1977) Stress and Structural Relaxation in Tempering Glass. *Journal of the American Ceramic Society* (61):146–152
159. Gordon R (1988) Tempering Glass with Modulated Cooling Schedules. *Journal of the American Ceramic Society* (71):876–878
160. Daudeville L, Carré H (1998) Thermal Tempering Simulation of Glass Plates: Inner and Edge Residual Stresses. *Journal of Thermal Stresses* 21(6):667–689. Doi:10.1080/01495739808956168

-
161. Barnes JA (1993) Thermal expansion behaviour of thermoplastic composites Part II. *Journal of Materials Science* (28):4974–4982
162. Offringa AR (1996) Thermoplastic composites—rapid processing applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (27):329–336
163. Parlevliet PP, Bersee HE, Beukers A (2006) Residual stresses in thermoplastic composites—A study of the literature—Part I: Formation of residual stresses. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37(11):1847–1857. Doi:10.1016/j.compositesa.2005.12.025
164. Kuzak SG, Hiltz JA, Waitkus PA (1998) Impact performance of phenolic composites following thermal exposure. *Journal of Applied Polymer Science*:349–361
165. Ma CM, Lee C, Wu H (1998) Mechanical properties, thermal stability, and flame retardance of pultruded fiber-reinforced poly(ethylene oxide)-toughened novolak-type phenolic resin. *Journal of Applied Polymer Science*:1129–1136
166. Parlevliet P, Bersee H, Beukers A (2007) Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part III: Effects of thermal residual stresses. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38(6):1581–1596. Doi:10.1016/j.compositesa.2006.12.005
167. Haug SJ, Mueller, Wolfgang M., Horn Siegfried (2015) Influence of Carbon Fiber Surface Treatment on the Properties of CFRC Materials, Beitrag der 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, July 2015
168. Reimer T, Petkow I, Koch D, Dellin C (2014) Fabrication and Characterization of C/C-SiC Material Made with Pitch-Based Carbon Fibers. *Material Science and Technology*

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Darstellung des Risswachstums in einem unidirektional verstärkten, keramischen Verbundwerkstoffs unter Zugbelastung und der energiedissipativen Schädigungsmechanismen.....	10
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der relevanten Rissarten, die während der Pyrolyse im C/C-Vorkörper entstehen: Mikrodelaaminationen und Segmentierungsrisse (a) und Faser-Matrix-Delamination (b)	18
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der weiterreichenden (a) und lokalen Spannungen (b) während der Pyrolyse.....	19
Abbildung 2.4: Skelettformel von Phenol und einem beispielhaften Resol.....	27
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Polykondensationsreaktion von Phenol und Formaldehyd unter Freisetzung von Wasser.....	28
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der kontinuierlich durchgeführten, elektrolytischen Oxidation	33
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der kontinuierlichen Beschlichtung.....	36
Abbildung 3.3: Exemplarische Darstellung eines C/C-SiC-Werkstoffs bestehend aus Carbonfasern und Carbonmatrix (dunkles Grau), SiC (helles Grau) und überschüssigem Si (Weiß).....	39
Abbildung 4.1: Repräsentatives Spektrum der kommerziellen, beschlichteten Carbonfaser T1000.....	46
Abbildung 4.2: Beispielhafte Darstellung des C1s-Signals und des zugehörigen Fits mithilfe von Pseudo-Voigt-Profilen zur Bestimmung des Anteils der sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen des Fasertyps HTA-DES-EO2-JK60	49
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Einzelfaser-Push-out-Experiments.....	54
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung einer planparallel präparierten Push-out-Probe nach der Fixierung mit Quarzwachs auf einem eingekerbten Glassubstrat.....	55
Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Einzelfaser-Push-out-Tests an Proben mit Polymermatrix in unterschiedlichen Stadien der Messung: Kontaktaufnahme des Indenters zur Faser und Krafteinleitung (a), Beginn elastischer und plastischer Matrixdeformation aufgrund zunehmender Indenterbelastung (b), Initiierung und	

Ausbreitung des Risses entlang der Grenzfläche (c), Ende des Push-out-Tests nach kompletter Ablösung und Ausdrücken der Faser (d).....	56
Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen einer im Push-out-Test an der Probenoberseite eingedrückten (a) und einer an der Probeunterseite ausgeschobenen (b) HTA-Faser eingebettet in JK60	58
Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Probenpräparation: Präzisionstrennen der Kompositprobe zu kleinen Plättchen (a) und finale Probe nach Läpp- und Polierprozess (b).....	60
Abbildung 5.6: REM Aufnahme einer Indenterspitze in Form eines Kegelstumpfes	64
Abbildung 5.7: Belastungsschema des kontinuierlichen Einzelfaser-Push-out-Experiments (a) und des zyklischen Einzelfaser-Push-out-Experiments (b)	66
Abbildung 5.8: Vergleich des Kurvenverlaufs einer Messung, die mit kontinuierlichem Belastungsschema durchgeführt wurde (Schwarz) mit einer Messung, die mit zyklischem Belastungsschema durchgeführt wurde (Hellgrau), und der dazugehörigen Hüllkurve (Dunkelgrau).....	67
Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Rissausbreitung: ausschließlich stabiles Risswachstum (a) und Kombination aus stabilem und instabilem Risswachstum (b)	72
Abbildung 5.10: Exemplarische Darstellung einer Einzelfaser-Push-out-Messung mit zyklischem Belastungsschema (graue Vierecke), der umgebenden Hüllkurve (schwarze Vierecke) und eines Sets von aufeinanderfolgendem Belastungssegment (rot umrandete Kreise), Entlastungssegment (rot umrandete Dreiecke) und Wiederbelastungssegment (rot umrandete Rauten)	74
Abbildung 5.11: Darstellung der relevanten dissipativen und nicht-dissipativen Energiebeiträge zur Auswertung eines zyklischen Einzelfaser-Push-out-Tests.....	75
Abbildung 5.12: Exemplarische Darstellung einer Messung mit abruptem Push-out (a) und einer Messung mit sukzessivem Push-out (b).....	78
Abbildung 5.13: Verlauf der dissipativen und nicht-dissipativen Energiewerte einer Push-out-Messung mit abruptem Push-out in Abhängigkeit der Indenterauslenkung und Hervorhebung der Rissinitiierung: totale plastische Deformationsenergie (a), plastische Deformationsenergie (b), Reibenergie (c) und elastische Deformationsenergie (d)	79
Abbildung 5.14: Entwicklung der totalen plastischen Energie und Verdeutlichung des Energiebeitrags des stabilen Risswachstums	82

Abbildung 5.15: Repräsentative Darstellung der dissipativen und nicht-dissipativen Energiewerte einer Push-out-Messung mit sukzessiven Push-out in Abhängigkeit der Indenterauslenkung und Hervorhebung des Endes des Risswachstums: plastische Deformationsenergie (a), Reibenergie (b), totale plastische Deformationsenergie (c) und elastische Deformationsenergie (d).....	83
Abbildung 5.16: Darstellung zur Bestimmung des Endes der Risspropagation: Einsetzen des Haft-Gleitreibungsverhaltens nach dem rot hervorgehobenen Zyklus (a), Summe der Energiebeiträge der plastischen Deformationsenergie mit markiertem Bereich des stabilen Risswachstum (b)	85
Abbildung 5.17: Darstellung des linearen Zusammenhangs zwischen Probendicke der untersuchten Probe bzw. der Faserlänge der jeweils getesteten Faser und der auf den Umfang der Faser normierten Energie stabilen Risswachstums zur Bestimmung der Grenzflächenbruchzähigkeit und Länge des instabilen Risswachstums (a) und Darstellung der Bestimmung der Fehlergeraden aus den Standardabweichungen der Mittelwerte (b)	86
Abbildung 5.18: Repräsentative Darstellung des Geradenfits unter Einbeziehung der individuellen Messwerte der auf den Faserumfang normierten Energien stabilen Risswachstums.....	88
Abbildung 6.1: AFM-Höhenbilder der HTA-Faser im as received Zustand mit der für PAN-basierte Carbonfasern typischen Fibrillenstruktur (a) und zusätzlichen Oberflächenstrukturen (b).....	91
Abbildung 6.2: AFM-Höhenbilder der HTA-Faser nach der elektrolytischen Oxidation (a) und nach der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu (b).....	93
Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Oberfläche einer as received Carbonfaser (a und b) , einer entschlichteten Carbonfasern (c und d), einer oberflächenfunktionalisierten Carbonfaser (e und f) und einer erneut beschlichteten Carbonfaser (g und h)	95
Abbildung 6.4: AFM-Höhenbilder der T1000-Faser im as received Zustand (a) und der T1000-Faser nach Entschlichten und erneutem Beschlichten (b).....	97
Abbildung 6.5: AFM-Höhenbilder der YS-Faser im as received Zustand (a) und der YS-Faser nach dem thermischen Entschlichten (b)	98
Abbildung 6.6: AFM-Höhenbilder der Grafil-Faser im Ausgangszustand ohne Schlichte (a) und nach der nasschemischen Aktivierung in saurem Milieu (b).....	99

Abbildung 6.7: Vergleich der Grenzflächenbruchzähigkeiten zwei verschiedener Probenvariationen jeweils ohne und mit Temperbehandlung nach der Aushärtung ..118	
Abbildung 6.8: Graphische Darstellung der Grenzflächenbruchzähigkeit der CFK-Vorkörper mit unterschiedlich oberflächenmodifizierten Faservarianten der Standardfaser HTA.....122	122
Abbildung 6.9: Graphische Darstellung der Grenzflächenbruchzähigkeit von CFK-Probenvarianten mit der Standardfaser HTA und der Hochleistungsfaser T1000 mit unterschiedlichen Matrixharzen.....124	124
Abbildung 6.10: Mikroskopische Aufnahmen der Rissstrukturen an Schliffbildern der unidirektionalen CFK-Probe HTA/JK60 (a und b) bei 500-facher Vergrößerung mit Kennzeichnung der Grenze zwischen zwei Faserlagen (rote Linien)131	131
Abbildung 6.11: Repräsentative, mikroskopische Aufnahmen der Rissstrukturen an Schliffbildern der Kreuzschichtverbund-CFK-Proben HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 (a, b und c) und HTA-DES-SIZ/JK60 (d, e und f) bei 500-facher Vergrößerung133	133
Abbildung 6.12: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-SIZ/JK60.....136	136
Abbildung 6.13: Darstellung der mikroskopischen Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-SIZ/JK60.....137	137
Abbildung 6.14: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-EO1-SIZ/JK60138	138
Abbildung 6.15: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-EO2-SIZ/JK60139	139
Abbildung 6.16: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-EO3-SIZ/JK60139	139
Abbildung 6.17: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA-DES-HNO3-SIZ/JK60140	140
Abbildung 6.18: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante HTA/MF43.....141	141
Abbildung 6.19: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante T1000/MF43.....142	142
Abbildung 6.20: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC-Probenvariante T1000-DES-EO2-SIZ/MF43.....143	143

Abbildung 6.21: Darstellung der übergeordneten Struktur der C/C-SiC- Probenvariante YS/MF43	144
Abbildung 6.22: Darstellung der mikroskopischen Struktur der C/C-SiC- Probenvariante HTA/MF43.....	146
Abbildung 6.23: Darstellung der mikroskopischen Struktur der C/C-SiC- Probenvarianten HTA-DES-EO3-SIZ/JK60 (a), HTA-DES-EO2-SIZ/JK60 (b), T1000/MF43 (c) und T1000-DES-EO2-SIZ/MF43 (d).....	148
Abbildung 6.24: Schematische Darstellung eines CFK-Grünkörpers vor der Pyrolyse (a) und der resultierenden C/C-Strukturen aufgrund einer schwachen (b) bzw. starken (c) Faser-Matrix-Anbindung nach der Pyrolyse.....	153

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Darstellung wichtiger Materialkennwerte der in dieser Arbeit untersuchten Carbonfasern.....	30
Tabelle 3.2: Probenübersicht und Nomenklatur der untersuchten Carbonfasern.....	37
Tabelle 6.1: Aus Rasterkraftmikroskopiemessungen bestimmte Oberflächenrauheit auf Mikro- und Nanogrößenordnung der unterschiedlich oberflächenbehandelten HTA-Carbonfaservarianten	94
Tabelle 6.2: Aus Rasterkraftmikroskopiemessungen bestimmte Oberflächenrauheit auf Mikro- und Nanogrößenordnung der unterschiedlich oberflächenbehandelten T1000-Carbonfaservarianten.....	97
Tabelle 6.3: Aus Rasterkraftmikroskopiemessungen bestimmte Oberflächenrauheit auf Mikro- und Nanogrößenordnung der YS-Faser im as received Zustand und nach der thermischen Entschlichtung	99
Tabelle 6.4: Aus Rasterkraftmikroskopiemessungen bestimmte Oberflächenrauheit auf Mikro- und Nanogrößenordnung der unterschiedlich oberflächenbehandelten Grafil-Carbonfaservarianten	101
Tabelle 6.5: Übersicht über den prozentualen Anteil der detektierten Elemente aller HTA-Faservarianten.....	103
Tabelle 6.6: Übersicht über die detektierten, funktionellen Gruppen der Probenvarianten der HTA-Faser.....	104
Tabelle 6.7: Auflistung der prozentualen Anteile der an der Faseroberfläche detektierten Elemente der T1000-Probenvarianten.....	106
Tabelle 6.8: Darstellung der detektierten, funktionellen Gruppen der Probenvarianten der T1000-Faser.....	107
Tabelle 6.9: Mittels XPS detektierte Elemente an der Faseroberfläche der YS-Probenvarianten	108
Tabelle 6.10: Listung der prozentualen Anteile der funktionellen sauerstoffhaltigen Gruppen der YS-Probenvarianten.....	109
Tabelle 6.11: Übersicht über den prozentualen Anteil der detektierten Elemente aller Grafil-Faservarianten.....	110
Tabelle 6.12: Darstellung der detektierten, funktionellen Gruppen der Probenvarianten der Grafil-Faser.....	110

Tabelle 6.13: Auflistung der im Einzelfaser-Push-out-Test untersuchten Probentypen und der untersuchten Probendicken.....	116
Tabelle 6.14: Übersicht über die mittels Rasterelektronenmikroskop untersuchten C/C-SiC-Probenvarianten	135
Tabelle 6.15: Einordnung der C/C-SiC-Strukturen anhand qualitativer Kriterien.....	145

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen meinen Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Unterstützung, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, bedanken. Mein besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. Siegfried Horn, der mir die Promotion an seinem Lehrstuhl auf dem Gebiet der Faserverbundwerkstoffe ermöglicht hat. Seine kreativen Denkanstöße und guten Ratschläge waren immer eine Bereicherung für diese Arbeit. Danke für das entgegengebrachte Vertrauen.
- Herrn Prof. Dr. Dietmar Koch für die Erstellung des Zweitgutachtens. Ebenso bedanke ich mich besonders für die Aufnahme und Weiterbeschäftigung an seinem Lehrstuhl Materials Engineering.
- Frau Dr. Judith Moosburger-Will und Herrn Dr. Wolfgang Müller für die vielen fachlichen und anregenden Gespräche und Diskussionen. Ihr kompetenter Rat, die engagierte Unterstützung, die guten Ideen und die Weitergabe von Erfahrungswerten brachte diese Arbeit stetig voran. Zudem bedanke ich mich für das Korrekturlesen der Arbeit.
- meinen Bürokolleginnen und -kollegen Frau Dr. Christina Kunzmann, Frau Dr. Anna Schneller, Frau Eva Laukmanis, Herrn Dr. Patrick Gutmann, Herrn Tobias Schneider und Herrn Jonas Riesner für die angenehme Büroatmosphäre die abwechslungsreichen und interessanten Gespräche, die Weitergabe von Wissen und Erfahrungswerten und die vielen Stunden, in denen sie mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Im speziellen Danke ich Herrn Bastian Brück, der eng mit mir innerhalb des Projektes KeraFaM zusammengearbeitet hat, Frau Nora Schorer und Herrn Philipp Potstada für diese ereignisreiche Zeit und die Freundschaft, die währenddessen erwachsen ist.
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung und Finanzierung des Projektes KeraFaM.
- den Kooperationspartnern und Kollegen der Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung in Denkendorf und des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart für die fruchtbare Zusammenarbeit, die konstruktiven Projekttreffen und die Bereitstellung der unterschiedlichen Probenmaterialien im Rahmen des Projektes KeraFaM.
- Herrn Tobias Schneider für die Hilfe beim Erstellen der REM-Aufnahmen und Herrn Dr. Robert Horny für die Unterstützung bei der Durchführung und Interpretation von TGA- und DSC- Messungen.

-
- allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Experimentalphysik II bzw. des MRMs für den freundlichen Umgang, die Hilfsbereitschaft und die guten, erheiternden Gespräche. Die Zusammenarbeit war stets unkompliziert und die Hilfe und Ratschläge kompetent.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie, die mir in allen Lebenslagen beisteht. Ich bedanke mich bei meinen Eltern, die mich während meines Studiums und meiner Promotion immer bestmöglich unterstützten und damit die Basis für diese Arbeit bildeten. Ich danke ebenso meiner Freundin Juli für ihr offenes Interesse an meiner Arbeit, und die Geduld und das Verständnis, die sie mir entgegengebracht hat. Mein Dank gilt allen Menschen, die dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit gelingt.