

Einfluss der anodischen Oxidation auf  
die Faser-Matrix-Anbindung und  
Mikrostruktur von  
carbonfaserverstärkten  
Verbundkeramiken entlang der  
Herstellungsrouten mittels  
Flüssigsilizierung

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Augsburg

vorgelegt von Simon Haug

Augsburg, 7. November 2016

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Horn  
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Heine  
Tag der mündlichen Prüfung: 10.03.2017

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Grundlagen der Bruchmechanik . . . . .	4
2.1.1	Spannungskonzentration an Defekten . . . . .	4
2.1.2	Versagenskriterium nach Griffith . . . . .	5
2.1.3	Erweiterungen durch Irwin . . . . .	7
2.2	Herstellung und Eigenschaften von Carbonfasern . . . . .	9
2.2.1	Herstellung von Carbonfasern . . . . .	9
2.2.2	Oberflächenaktivierung mittels anodischer Oxidation . . . . .	12
2.2.3	Eigenschaften von HT-Carbonfasern . . . . .	15
2.3	Faserverstärkte keramische Komposite . . . . .	17
2.3.1	Schadenstolerantes Versagen von keramischen Kompositen . . . . .	17
2.3.2	Überblick über die Herstellungsverfahren von keramischen Kompositen . . . . .	21
2.4	Die Flüssigphasensilizierung zur Herstellung von C/C-SiC Kompositen . . . . .	22
2.4.1	Allgemeiner Ablauf . . . . .	22
2.4.2	Herstellung von kurzfaserverstärktem C/C-SiC . . . . .	23
2.4.3	Stand der Literatur zum Einfluss der Faser-Matrix-Anbindung in den Grünkörpern auf den LSI-Prozess . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>26</b>
3.1	Verwendete Carbonfasern und Faseroberflächenbehandlungen . . . . .	27
3.2	Herstellung von unidirektionalen Grünkörpern und deren Carbonisierung . . . . .	28
3.3	Herstellung von kurzfaserverstärktem C/C-SiC mit eingebetteten Carbosticks . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>34</b>
4.1	Spektroskopische Untersuchung der Faseroberfläche . . . . .	34
4.1.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	34
4.1.2	Augerelektronenspektroskopie . . . . .	37
4.2	Topographische Charakterisierung der Carbonfasern mittels Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	42
4.2.1	Spektrale Betrachtung der Faseroberfläche . . . . .	43
4.2.2	Rauheitsbestimmung mittels adaptivem Untergrund . . . . .	45
4.3	Volumencharakterisierung mittels Röntgencomputertomographie . . . . .	46

4.4	Einzelfaser Push-in und Push-out Untersuchungen . . . . .	51
4.4.1	Präparation von Push-in und Push-out Proben . . . . .	52
4.4.2	Versuchsdurchführung . . . . .	54
4.4.3	Interpretation von Push-out Kurven . . . . .	57
4.4.4	Zyklische Push-out Experimente und deren Auswertung . .	61
4.5	In-situ Untersuchung der Carbonisierung mittels Schallemissions- analyse . . . . .	63
4.5.1	Quellmechanismus und Wellenpropagation . . . . .	63
4.5.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	67
4.5.3	Interpretation der Messergebnisse . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>76</b>
5.1	Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern . . . . .	76
5.1.1	Chemische Zusammensetzung und Funktionalität . . . . .	76
5.1.2	Modifikation des Kohlenstoffs an der Faseroberfläche . . . .	87
5.1.3	Topographische Untersuchung der Faseroberfläche . . . . .	89
5.1.4	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse der Car- bonfaseroberfläche . . . . .	100
5.2	Charakterisierung der Carbostick-Grünkörper . . . . .	102
5.2.1	Strukturelle Eigenschaften der Carbostick-Grünkörper . . .	102
5.2.2	Quantifizierung der Faser-Matrix-Anbindung in Carbostick- Grünkörpern . . . . .	106
5.3	Thermo-physikalische Untersuchung der Carbonisierung von Rein- harzproben . . . . .	110
5.4	Charakterisierung der carbonisierten Carbosticks . . . . .	112
5.4.1	Strukturelle und mikrostrukturelle Untersuchungen . . . . .	112
5.4.2	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften . . . . .	126
5.5	Charakterisierung von reimprägnierten und silizierten Carbosticks	133
5.5.1	Charakterisierung der Struktur von eingebetteten Carbo- sticks . . . . .	133
5.5.2	Quantifizierung der Faser-Matrix-Anbindung in silizierten Proben . . . . .	138
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>147</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>150</b>
	<b>Literatur</b>	<b>152</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>168</b>





# 1 Einleitung

Am 04.07.2016, nach einem fast fünfjährigen Flug, schwenkte die NASA-Sonde „Juno“ in eine polare Umlaufbahn um den Planeten Jupiter ein [1]. Aufgrund der außerordentlichen Gravitation des Gasplaneten erreichte die Raumsonde dabei die höchste Geschwindigkeit, die „jemals ein von Menschenhand gebauter Gegenstand erreicht hat“ [2]. Eines der Missionsziele der Juno-Sonde [3, 4] ist es, das globale magnetische Feld des Jupiters zu kartographieren. Das magnetische Feld des Gasplaneten erlaubt u.a. Rückschlüsse darüber, ob er einen festen Kern besitzt, wie dieser Kern aufgebaut ist und ob im Inneren Jupiters exotische Materialzustände wie z.B. metallischer Wasserstoff vorhanden sind.

Um die Orientierung des Magnetfeldes möglichst akkurat messen zu können, wurden die Magnetometer mit jeweils zwei optischen Kameras, den sog. „Star Cameras“ [5, 6], gepaart [7]. Mit diesem „Star Tracker“-System [8] können Änderungen der Orientierung des Magnetometers, etwa durch mechanische Formänderung des Instrumententrägers, anhand von Sternen, die als Referenzsystem verwendet werden, präzise gemessen werden. Entscheidend ist dabei, dass das Magnetometer und die Kameras während des Verlaufs der Mission auch unter extremen Bedingungen dieselbe Orientierung beibehalten. Um dies gewährleisten zu können, wurde für diese Mission eine optische Bank entwickelt, an der sowohl die Magnetometer als auch die Kameras fixiert sind. Für diese optische Bank „wurde ein nicht-magnetisches Material benötigt, das leicht und zugleich hochfest ist, um den hohen thermischen und mechanischen Belastungen, beim Start und während der über vierjährigen Flugdauer standzuhalten“ [9]. Um diesen anspruchsvollen Materialherausforderungen gerecht zu werden, wurde ein keramischer Verbundwerkstoff, ein sog. CMC<sup>1</sup>-Material aus carbonfaserverstärktem Siliziumcarbid, sog. C/C-SiC<sup>2</sup>, verwendet [9–11]. C/C-SiC vereint „hohe Verschleißfestigkeit, Bruchfestigkeit und die notwendige, extreme Temperatur- und Thermoschockbeständigkeit bei gleichzeitig geringem Gewicht“ [9] und stellt dank dieser Eigenschaften das ideale Materialsystem [12] für die vielfältigen Belastungen während der Juno-Mission dar.

Auf der Erde sind nur in wenigen Anwendungen ähnlich extreme Bedingungen wie im Orbit um Jupiter vorzufinden. Dennoch machen die exzellenten Eigenschaften des C/C-SiC es auch für zivile Anwendungen interessant. Eines dieser Anwendungsfelder, in dem sich die Anforderungen aus der Raumfahrt mit denen der zivilen Nutzung überschneiden [13, 14], stellen Hochleistungsbremssysteme [15–18] dar. Dazu zählen etwa Notbremssysteme [19, 20] in Zügen und Fahrstühlen, sowie Hochleistungsbremsen im Motorsport und Straßenverkehr. So

---

<sup>1</sup>Faserverstärkter keramischer Komposit, engl. *Ceramic Matrix Composite*

<sup>2</sup>Carbonfaserverstärktes Siliziumcarbid, dass über den LSI-Prozess hergestellt wurde

## 1 Einleitung

werden z.B. im Porsche 911 GTS seit 2002 serienmäßig Bremsscheiben aus C/C-SiC verbaut [9–11]. Aufgrund der hohen Temperaturstabilität des C/C-SiC besitzen diese Bremsscheiben einen geringen Bremschwund (engl. Fading), was sie mit einem guten Ansprechverhalten und deutlich geringerem Gewicht als vergleichbare Bremsscheiben aus Grauguss verbinden [21]. Gleichzeitig lässt sich durch die hohe Verschleißfestigkeit die Lebensdauer der Bremsscheibe im Vergleich zu Grauguss deutlich verbessern - im Motorsport liegt sie etwa doppelt so hoch [21]. In der großindustriellen Herstellung dieser Bremsscheiben spielt die Preisbildung der Bauteile eine entscheidende Rolle. Einer der entscheidenden Kostenfaktoren bei der Herstellung von CMC-Werkstoffen stellen die Prozesszeiten und -kosten dar. Bei der Herstellung von C/C-SiC kommt der sog. RMI<sup>3</sup>- bzw LSI<sup>4</sup>-Prozess zum Einsatz, mit dem sich C/C-SiC im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren von CMC-Systemen schnell und preisgünstig herstellen lässt [22–24]. Dabei wird zunächst ein Grünkörper aus CFK<sup>5</sup> hergestellt, der anschließend carbonisiert und schließlich siliziert, also mit flüssigem Silizium infiltriert wird.

Bei den verwendeten Carbonfasern handelt es sich typischerweise um die gleichen Fasern, die auch für die CFK-Produktion im industriellen Maßstab verwendet werden. Bei deren Herstellung kommt in der Regel eine Oberflächenaktivierung der Fasern vor der Kompositherstellung zum Einsatz, üblicherweise mittels elektrolytischer Oxidation. Eine solche Oberflächenbehandlung führt jedoch bei der Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen mittels LSI-Verfahren zu schlechten mechanischen Eigenschaften und Spröbruchverhalten [25–27]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass eine solche Faserbehandlung maßgeblich die Mikrostruktur und Silizierungseigenschaften von C/C-SiC beeinflusst [18, 28–30].

### Zielsetzung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll das bisherige Bild der Auswirkungen der anodischen Oxidation auf die C/C-SiC-Eigenschaften um eine mikroskopische und mikromechanische Betrachtung erweitert werden. Der Einfluss der anodischen Oxidation wird dabei erstmalig über alle Prozessstadien der Flüssigphasensilizierung hinweg verfolgt.

Um Einflüsse der Oberflächeneigenschaften der Fasern eindeutig nachweisen zu können, wurden zwei Extremfälle der Oberflächenbehandlung gewählt, die vollständige anodische Oxidation und ein völliges Ausbleiben der Oberflächenbehandlung.

Um darüber hinaus mikrostrukturelle Unterschiede eindeutig auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung zurückführen zu können, wurde eine Probengeometrie gewählt, die komplexen Spannungssituationen während der Carbonisierung, wie sie in gewobenen Strukturen und Lagenaufbauten vorliegen, vermeidet. Zu diesem Zweck wurde die Geometrie der Probenkörper auf einfache UD<sup>6</sup>-Minikomposite redu-

---

<sup>3</sup>CMC Herstellungsprozess über die reaktive Infiltration aus der Schmelze, engl. **Reactive Melt Infiltration**

<sup>4</sup>Die Flüssigphasensilizierung, engl. **Liquid Silicon Infiltration**

<sup>5</sup>Carbonfaserverstärkter Kunststoff

<sup>6</sup>Unidirektional, Komposite mit ausschließlich einer Faservorzugsrichtung

ziert.

Um weiterhin sicher zu stellen, dass keine makromechanischen Einflüsse bei Prüfung der Komposite die Bewertung der Faser-Matrix-Anbindung beeinflussen, kommen mikromechanische Prüfmethoden, der Einzelfaser Push-in und Push-out Test, zum Einsatz um die Faser-Matrix-Anbindung vor und nach der Carbonisierung zu charakterisieren und ggf. zu quantifizieren.

Des Weiteren wurde das Ergebnis dieser Untersuchung mit der Rissbildung im Verlauf des Carbonisierungsprozesses korreliert und ein Modell zur Rissbildung während der Pyrolyse entwickelt.

Abschließend wurden die Auswirkungen der beobachteten Effekte auf Reimprägnierungs- und Silizierungseigenschaften untersucht. Dazu wurde ein kurzfaserverstärktes Modellsystem gewählt, da dies die weitere Verwendung der UD-Minikomposite und damit eines charakterisierten Systems erlaubt und durch die Quasiisotropie des Systems auch in diesem Materialstadium komplexe Spannungssituationen während der Carbonisierung und Silizierung vermieden werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Bruchmechanik

Im Folgenden werden die Grundlagen der Bruchmechanik dargelegt, die für das Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind. Da der Fokus dieser Arbeit auf Materialien liegt, die in der Regel keine ausgeprägte plastische Verformung zeigen, wird sich hauptsächlich auf die linear-elastische Bruchmechanik beschränkt. Für einen erweiterten Überblick wird auf [31] und [32] verwiesen.

#### 2.1.1 Spannungskonzentration an Defekten

Für Rissausbreitung sind bestehende Defekte im Material, etwa Poren oder Mikrorisse, entscheidend. Inglis [33] konnte aufzeigen, wie an einem solchen Defekt die von außen anliegende Spannung konzentriert wird. Er verwendete dafür ein Modell mit einem elliptischen Riss der Länge  $2l$ , der Höhe  $2h$  und dem Krümmungsradius  $r = \frac{h^2}{l}$ , in einer Platte der Breite  $b$ . Dieses Modell ist in Abbildung 2.1 skizziert. Die bereits getrennten Bereiche des Risses können keine Kraft übertragen. Bei Belastung mit der äußeren Spannung  $\sigma_0$  tritt die maximale

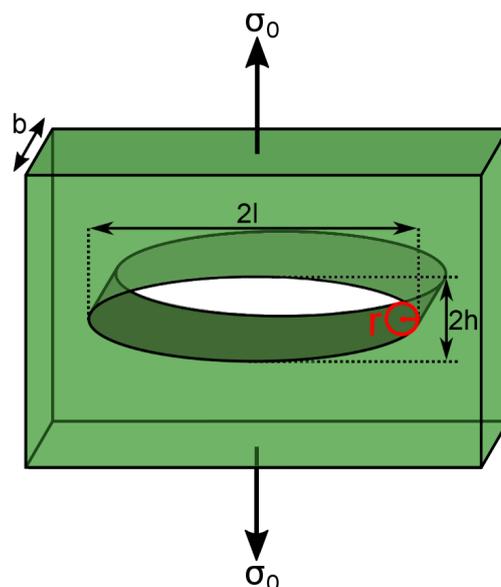


Abbildung 2.1: Modell eines elliptischen Risses in einer Platte (nach [33])

Spannung  $\sigma_{max}$  daher an den Risspitzen auf und lässt sich für genügend große Risse ( $l \gg r$ ) mit der äußeren Spannung nach folgender Relation in Bezug setzen:

$$\sigma_{max} \approx 2\sigma_0 \sqrt{\frac{l}{r}} \quad (2.1)$$

Der Term  $2\sqrt{\frac{l}{r}}$  wird dabei als Spannungskonzentrationsfaktor bezeichnet. Dieser kann im Prinzip für beliebig komplexe Geometrien berechnet werden (siehe [34]), es lässt sich jedoch für alle Konfigurationen der in diesem Modell gezeigte grundlegende Zusammenhang aus Rissgröße und Krümmungsradius feststellen.

### 2.1.2 Versagenskriterium nach Griffith

Für reale Risse in spröden Materialien wie Keramiken ergeben sich sehr scharfe Risspitzen. Nach dem Modell von Inglis würde die Spannungskonzentration an der Risspitze daher nahezu unendlich groß werden und das Material müsste bei jeglicher äußeren Belastung instantan versagen, was so in realen Materialien nicht beobachtet wird. Um diesen Sachverhalt zu erklären, entwickelte Griffith ein thermodynamisches Kriterium für die Rissausbreitung [35] basierend auf dem Modell von Inglis. Er stellte fest, dass durch den Rissfortschritt im Festkörper gespeicherte elastische Energie um den Betrag  $E_{elast}$  abgebaut wird. Da beim Risswachstum zwei neue Oberflächen entstehen, muss im Gegenzug Oberflächenenergie  $E_F$  aufgebracht werden. Für die potentielle Energie des Systems  $E_{pot.}$  folgt daraus [36, 37]:

$$E_{pot} = E_{pot,0} - E_{elast} + E_F \quad (2.2)$$

Wobei  $E_{pot,0}$  die potentielle Energie des Systems vor Einsetzen des Risswachstums bezeichnet.  $E_F$  lässt sich über die freie Oberflächenenergie  $\gamma_F$  und die Fläche  $A$  der Rissflanken berechnen. Für spröde Materialien mit genügend scharfen Risspitzen kann folgende Näherung vorgenommen werden:

$$E_F = \gamma_F A = \gamma_F 2(2lb) \quad (2.3)$$

Für rein elastisches Materialverhalten lässt sich  $E_{pot,0}$  durch die Integration über das Volumen der Platte berechnen zu [36]:

$$E_{pot,0} = \frac{\sigma^2}{2E} V \quad (2.4)$$

Dabei ist  $E$  der E-Modul des Materials und  $V$  das Volumen der Platte. Griffith näherte den Term der freiwerdenden Energie  $E_{elast}$  über das durch den Riss entlastete Volumen [37]. Er nahm dazu als entlastetes Volumen einen den Riss einschließenden Zylinder an. Es folgt die Beziehung:

$$E_{elast} = \frac{\sigma^2}{2E} \pi b l^2 \quad (2.5)$$

## 2 Grundlagen

Damit ergibt sich für Gleichung 2.2:

$$E_{pot} = \frac{\sigma^2}{2E}V - \frac{\sigma^2}{2E}\pi bl^2 + 4\gamma_F lb \quad (2.6)$$

Der sich ergebende Verlauf von  $E_{pot}$  und den zugehörigen Energiekomponenten in Abhängigkeit von der Risslänge  $l$  [37, 38] ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

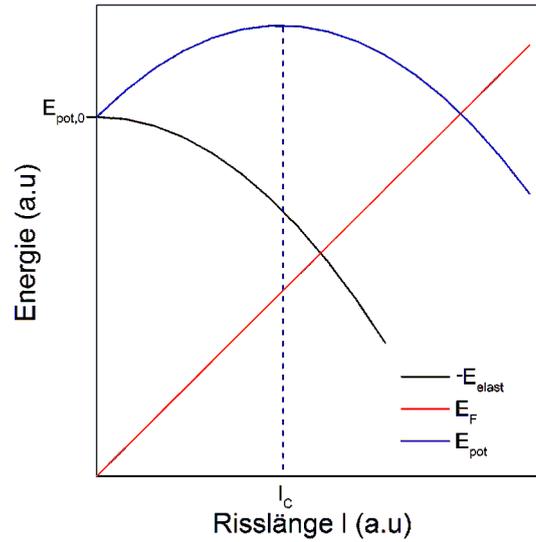


Abbildung 2.2: Verlauf der jeweiligen Energiekomponenten bei Risswachstum in Abhängigkeit der Risslänge, im Rahmen des Modells nach Inglis (nach [37, 38])

Formal beschreibt das Griffith-Kriterium die Initiierung von Rissprozessen [32] an Mikrorissen, nicht deren Ausbreitung. Risswachstum findet dabei an Rissen mit Größen oberhalb der kritischer Rissgröße  $l_c$  statt. Eine weitere Interpretation [36, 37] der Berechnungen von Griffith ist, dass bis zum Erreichen des Maximums von  $E_{pot}$  Energie aufgebracht werden muss um den Riss voranzutreiben. Man spricht von stabilem Risswachstum. Erst bei Überschreiten der kritischen Rissgröße  $l_c$  führt eine weitere Zunahme der Rissgröße zur Abnahme von  $E_{pot}$ , ohne dass zusätzliche Energie eingebracht werden muss. Man spricht dann von instabilem Risswachstum, das zu spontanem Versagen führt. Am Maximum stellt sich ein Gleichgewicht aus der pro Fläche frei werdenden elastischen Energie und der aufgetragenen Oberflächenenergie ein. Es gilt:

$$\left. \frac{dE_{elast}}{dA} \right|_{l_c} = \frac{dE_F}{dA} = 2\gamma_F \quad (2.7)$$

Die flächenspezifische Energiefreisetzung bei Erreichen der kritischen Rissgröße  $\left. \frac{dE_{elast}}{dA} \right|_{l_c}$  ist folglich äquivalent zur Energie, die von außen aufgebracht werden muss um den Riss um eine bestimmte Fläche zu vergrößern. Sie wird in der Literatur als kritische Energiefreisetzungsrates  $G_c$  oder Risswiderstand bzw. Risswiderstandskraft [32] bezeichnet und stellt in erster Näherung eine Materialkon-

stante dar.

### 2.1.3 Erweiterungen durch Irwin

In den Betrachtungen von Griffith wird von rein linear-elastischen Materialeigenschaften ausgegangen. In realen Materialien kommt es jedoch zusätzlich zu Kleinbereichsfließen an der Risspitze. Darüber hinaus müssen noch weitere dissipative Energiebeiträge, vor allem in Form von Wärmeentwicklung und Reibung aufgebracht werden. Gleichung 2.7 wurde daher von Irwin erweitert zu [39]:

$$G_c = 2\gamma_F + G_p \quad (2.8)$$

Dabei beschreibt der Term  $G_p$  eine Zusammenfassung der zusätzlichen dissipativen Energiebeiträge über die Oberflächenenergie hinaus.

Neben dem thermodynamischen Kriterium nach Griffith, ist auch das Spannungsfeld  $\sigma_{ik}$  an der Risspitze entscheidend für die Rissausbreitung. Irwin erweiterte die Arbeiten von Griffith daher weiterhin um die Beschreibung dieses Spannungsfeldes [39] in Polarkoordinaten (vgl. Abbildung 2.3). Er zeigte im Allgemeinen:

$$\sigma_{ik} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} Y_{ik}(\theta) \quad (2.9)$$

Dabei ist  $r$  der Abstand zur Risspitze und  $Y_{ik}(\theta)$  eine geometrieabhängige Winkelfunktion, die unter anderem von der Rissöffnung abhängig ist.  $K$  ist ein Skalierungsfaktor für das Spannungsfeld und wird als Spannungsintensitätsfaktor bezeichnet. Die Rissöffnung kann über drei verschiedene Modi beschrieben werden

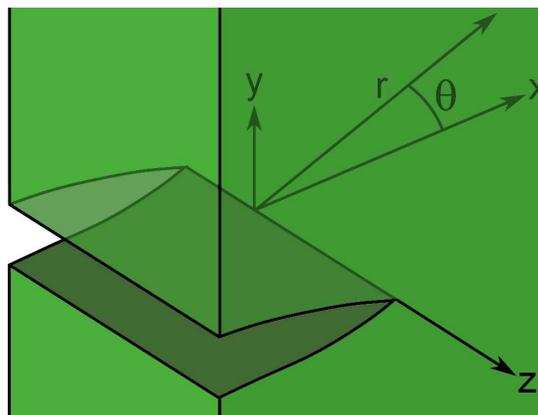


Abbildung 2.3: Skizze des Koordinatensystems für die Beschreibung des Spannungsfeldes an der Risspitze (nach [40])

[32, 36], die in Abbildung 2.4 skizziert sind. Modus I (engl. Mode I; Abbildung 2.4a) beschreibt die Rissöffnung unter Belastungen die senkrecht zu den Rissflanken orientiert sind. Modus II (engl. Mode II, auch „sliding Mode“ genannt; Abbildung 2.4b) beschreibt Scherversagen parallel und Modus III (engl. Mode

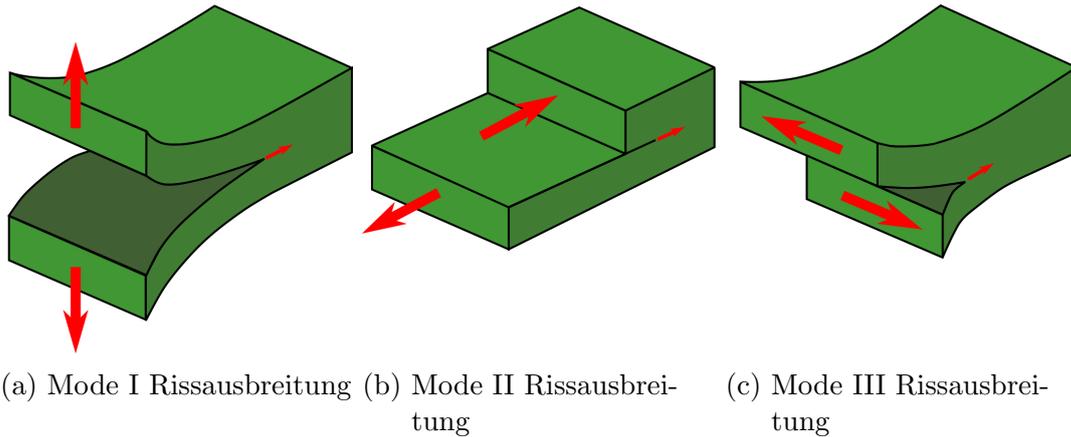


Abbildung 2.4: Darstellung der Rissöffnungsmodi (nach [36])

III, auch „tearing Mode“ genannt; Abbildung 2.4c) quer zur Rissausbreitungsrichtung. Bei realen Rissprozessen treten oft sog. mixed mode Risse auf, also Mischzustände aus den drei Grundmodi. In vielen relevanten Anwendungsfällen können diese über eine Näherung als Mode I Rissöffnung beschrieben werden. Auch in Irwins Beschreibung ergibt sich eine Spannungs-Singularität an der Risspitze, bei  $r = 0$ . Spontanes Risswachstum findet statt, wenn  $K$  den kritischen Wert  $K_c$  erreicht.  $K_c$  wird als Bruchzähigkeit bezeichnet und ist für Mode I Risswachstum mit  $G_c$  über folgende Relation verknüpft [41, 42]:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E'} \quad (2.10)$$

$E'$  ist dabei eine geometrieabhängige Größe [42]. In Proben mit geringer Dicke in  $z$ -Richtung, im Vergleich zur Zone des Kleinbereichfließens, kann das Spannungsfeld an der Risspitze näherungsweise über einen ebenen Spannungszustand ( $\sigma_z = 0$ ) beschrieben werden. In diesem Fall entspricht  $E'$  dem Elastizitätsmodul  $E$  des Materials und es gilt  $E' = E$ . Bei Probengeometrien mit großer Dicke in  $z$ -Richtung lässt sich das Spannungsfeld an der Risspitze über einen ebenen Dehnungs- bzw. Verzerrungszustand ( $\epsilon_z = 0$ ) annähern. In diesem Fall gilt  $E' = \frac{E}{(1-\nu^2)}$ , wobei  $\nu$  die Poissonzahl des Materials ist.  $G_c$  wird aufgrund dieser Beziehung zu  $K_c$  in der Literatur oft äquivalent zu  $K_c$  als Bruchzähigkeit bezeichnet.

## 2.2 Herstellung und Eigenschaften von Carbonfasern

Griffith [35] stellte in seinen Arbeiten bereits fest, dass eine Verkleinerung der Dimensionen eines Prüfkörpers senkrecht zur Zugrichtung unterhalb der kritischen Rissgröße die mechanischen Eigenschaften signifikant verbessert. Er konnte dabei zeigen, dass die sukzessive Querschnittsreduktion eines Glasstabes bis hin zur Glasfaser zu erheblichen Verbesserungen der Festigkeit führt. Weiterhin schlug er vor, dass eine Faser für bestmögliche Eigenschaften eine möglichst hohe molekulare bzw. kristalline Orientierung entlang der Faserachse aufweisen sollte. Ein Fasertyp, der diese Eigenschaft mit einer niedrigen Dichte verbindet, ist die Carbonfaser.

Im Folgenden wird auf die Grundlagen zur Herstellung und Eigenschaften von Carbonfasern eingegangen. Dabei wird insbesondere die Oberflächenaktivierung mittels anodischer Oxidation hervorgehoben, da dieser eine entscheidende Rolle in dieser Arbeit zukommt. Einen Überblick über Herstellung und Eigenschaften von Carbonfasern ist in [43] zu finden.

### 2.2.1 Herstellung von Carbonfasern

Die Herstellung von Carbonfasern basiert im Allgemeinen auf der Carbonisierung einer Faser aus Präkursor-Material. Dabei kann z.B. Pech verwendet werden oder Cellulose. In dieser Arbeit werden Carbonfasern auf PAN<sup>1</sup>-Basis verwendet, was den industriell relevantesten Präkursor für Carbonfasern darstellt [43]. Es lassen sich dabei Fasern mit hoher Festigkeit, sog. HT<sup>2</sup>-Fasern und Fasern mit hohem Elastizitätsmodul, sog. HM<sup>3</sup>-Fasern, herstellen. In dieser Arbeit kommen HT-Fasern zum Einsatz, weshalb sich nachfolgend auf diese beschränkt wird.

Der Prozess der Herstellung von HT-Carbonfasern über PAN-Präkursorfasern ist in Abbildung 2.5 skizziert. Im Folgenden wird auf die einzelnen Schritte der Herstellung detaillierter eingegangen.

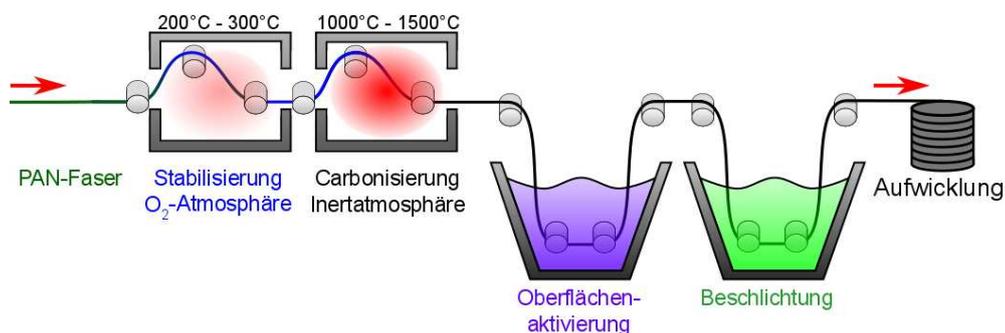


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des PAN-Prozesses zur Herstellung von HT-Fasern

<sup>1</sup>Polyacrylnitril, üblicher Präkursor für technische Carbonfasern

<sup>2</sup>Hochfeste Carbonfasern, engl. *H*igh *T*enacity

<sup>3</sup>Carbonfasern mit hohem Elastizitätsmodul, engl. *H*igh *M*odulus

### PAN-Präkursor

Bei PAN [44] handelt es sich um das thermoplastische Polymer des Acrylnitril [45] (siehe Abbildung 2.6). Bei der Herstellung von technischen PAN-Fasern wer-

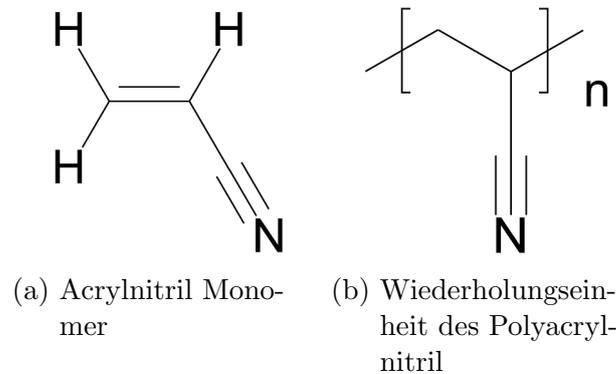


Abbildung 2.6: Acrylnitril Monomer und daraus hergestelltes PAN-Polymer (nach [45])

den zusätzlich Comonomere beigegeben, die die späteren Eigenschaften bei der Herstellung von Carbonfasern optimieren. Die Zusammensetzung und der Herstellungsprozess von PAN-Fasern variiert dabei von Hersteller zu Hersteller und unterliegt zumeist dem Betriebsgeheimnis. PAN-Fasern können über verschiedene Spinnprozesse hergestellt werden, da die Schmelztemperatur von PAN jedoch über dessen Zersetzungstemperatur liegt, werden üblicherweise Nassspinnprozesse verwendet. Dabei entstehen Faserbündel mit mehreren Tausend Einzelfilamenten (typischerweise 3.000, 6.000, 12.000 oder 50.000), sog. Rovings. Nach dem Spinnen werden die Fasern gewaschen um das Lösungsmittel zu entfernen. Während und nach dem Waschprozess werden die Fasern verstreckt. Die Verstreckung der Fasern ist ein wichtiger Prozessschritt, da sich die Polymerketten in Faserrichtung ausrichten und die Defektdichte in den Fasern reduziert wird. Es bildet sich eine teilkristalline Struktur aus, wobei die Kristallite Fibrillen ausbilden [46, 47] die vornehmlich in Faserrichtung orientiert sind. Zum Schutz der Faseroberfläche vor Oxidation und Schädigung während der Weiterverarbeitung wird abschließend eine Schlichte, oft auf Silikonbasis, aufgetragen.

### Stabilisierung und Carbonisierung

Im ersten Umwandlungsschritt hin zur Carbonfaser wird das thermoplastische PAN zunächst unter Zug stabilisiert, also in eine duromere Form überführt. Die PAN-Fasern werden dazu in Sauerstoffatmosphäre mit 200 °C bis 300 °C behandelt [43]. Der Sauerstoff reagiert dabei mit den Polymerketten, was zu einer Quervernetzung und Zyklisierung der Ketten führt [48, 49]. Die oxidierte Form des PAN (sog. PANOX [50]) ist nicht schmelzbar und kann im zweiten Produktionsschritt in inerter Atmosphäre carbonisiert werden. Dafür werden die Fasern auf 1000 °C bis 1500 °C erhitzt, was oft in mehrstufigen Prozessen erfolgt. In diesem Prozess zersetzt sich das Polymer zu Kohlenstoff, wobei Fremdatome wie

Stickstoff und Sauerstoff in Form von niedermolekularen Gasatomen abgeschieden werden [43]. PAN besitzt dabei eine Kohlenstoffausbeute von ca. 50% und der Kohlenstoff entspricht einer gestörten Grafitstruktur, die als turbostratischer Kohlenstoff bezeichnet wird. Durch die Verstreckung während des gesamten Prozesses bildet sich eine hohe Orientierung der Grafit Ebenen entlang der Faserrichtung aus [51].

### **Oberflächenbehandlung**

Eine so hergestellte Carbonfaser besitzt eine Oberfläche mit stark unpolarem Charakter. Die Folge daraus ist, dass sie sich nur sehr schlecht mit polaren Polymeren wie etwa Epoxid- oder Phenolharzen benetzen lässt und die Oberfläche keine chemische Bindung mit den Polymeren eingehen kann. Bei der Herstellung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen hat dies negative Folgen auf die Anbindung der Faser an die Matrix im Verbundwerkstoff. Für die Anwendung in CFK-Werkstoffen hat sich daher die Aktivierung der Oberfläche der Fasern nach der Carbonisierung durch eine Oberflächenbehandlung als unabdingbar erwiesen [52]. Effekte, die die Anbindung der Faser an die Matrix verbessern, umfassen unter anderem die Entfernung einer schwach angebondenen Oberflächenschicht [53] (weak layer, vgl. Kapitel 5.1.2) und die Erhöhung der Oberflächenrauheit. Der Haupteffekt der Oberflächenbehandlung liegt aber in der Aufbringung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen [52, 54]. Diese erhöhen die freie Oberflächenenergie und die Polarität der Faseroberfläche [55] und erlauben so eine physikalische Wechselwirkung mit der Schlichte und dem Matrixharz. Saure sauerstoffhaltige Gruppen können darüber hinaus auch kovalente Bindungen zum Matrixharz ausbilden und verbessern die Anbindung der Fasern an die Matrix erheblich [52, 53, 55, 56].

Für die Oberflächenbehandlung stehen prinzipiell verschiedene Techniken zur Verfügung, im überwiegenden Fall kommen jedoch oxidative Prozesse zum Einsatz. Im industriellen Kontext hat sich hier die elektrolytische Oxidation als Oberflächenbehandlung etabliert, da sie sich gut in einen kontinuierlichen Herstellungsprozess integrieren lässt und die Bedingungen der Oxidation gut kontrollierbar sind. Im folgenden Kapitel wird detaillierter auf die anodische Oxidation als Oberflächenbehandlung für Carbonfasern eingegangen, da es sich bei diesem Prozess um die für diese Arbeit relevante Methode handelt.

### **Beschlichtung**

Nach der Oberflächenbehandlung wird über eine Flüssigphasenabscheidung aus einer meist wasserbasierten Polymerlösung eine Schutzschicht auf die Faser aufgetragen, die als Schlichte oder Beschlichtung bezeichnet wird. Die Beschlichtung hat die Aufgabe die Oberfläche der Faser während der Weiterverarbeitung vor Schädigung zu schützen. Außerdem wird durch die Schlichte die Verarbeitbarkeit der Faserbündel enorm verbessert [43]. Schließlich dient die Beschlichtung im Komposit auch als Haftvermittler, der die Benetzung mit Matrixmaterial bei der Herstellung und die Anbindung von Faser und Matrix im Komposit ver-

bessern soll [57]. Die Zusammensetzung der Schlichte variiert je nach Hersteller und Anwendungsgebiet. Aufgrund der hohen Verbreitung von Epoxidharzen als Matrixmaterialien sind jedoch epoxidbasierte Schichten weit verbreitet. Diese beinhalten im Allgemeinen keinen Härter [57], liegen also im Glaszustand vor. Zudem können Schichten Zusatzstoffe wie Weichmacher, Fungizide oder Trockner enthalten.

## 2.2.2 Oberflächenaktivierung mittels anodischer Oxidation

Abbildung 2.7 zeigt den schematischen Aufbau einer Anlage zur elektrolytischen Oxidation von Carbonfasern [43, 58]. Die Carbonfasern werden dabei nach der

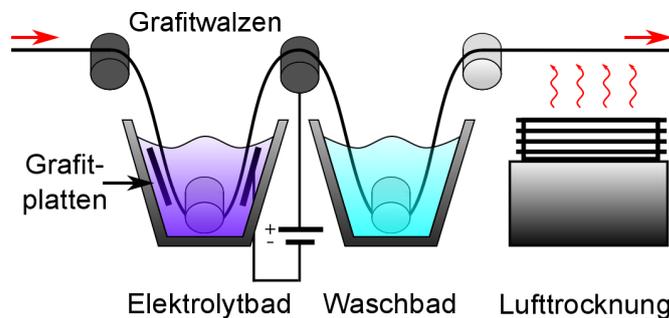


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur anodischen Oxidation von Carbonfasern (nach [43] und [58])

Carbonisierung über Grafitwalzen in ein Elektrolytbad geleitet. Die Grafitwalzen fungieren als elektrischer Kontakt und die leitenden Carbonfasern werden mit der Anode einer Spannungsquelle kontaktiert. Graphitplatten im Elektrolytbad werden mit der Kathode der Spannungsquelle kontaktiert und parallel zu den Fasern ausgerichtet. Die Spannung muss dabei groß genug sein um an der Faser Sauerstoff zu produzieren. Die dabei ablaufende elektrochemische Reaktion kann über die Stromdichte geregelt werden, die entsprechend den Oxidationsbedingungen angepasst werden muss.

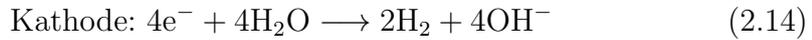
Prinzipiell ist der Einsatz verschiedener Elektrolyte möglich, die Auswahl eines passenden Elektrolyts erfolgt über die Leitfähigkeit, die Handhabung und den Preis. Des Weiteren sollte das Elektrolyt über einen kontinuierlichen Waschprozess gut von der Faser Oberfläche entfernt sein [43]. Häufig verwendete Elektrolyte, die diese Voraussetzungen erfüllen, sind Ammoniumsalze wie z.B.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [43].

Bei der zugrundeliegenden elektrochemischen Reaktion während der anodischen Oxidation handelt es sich um die Elektrolyse des Wassers, die sich wie folgt zusammenfassen lässt [59–61]:



## 2.2 Herstellung und Eigenschaften von Carbonfasern

Die konkret ablaufenden Reaktionen hängen jedoch vom Milieu des Mediums und damit vom verwendeten Elektrolyt ab. Bei Verwendung des häufig genutzten  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  [62, 63] liegt z.B. ein basisches Milieu vor und die elektrochemischen Reaktionen an der Faseroberfläche lassen sich wie folgt beschreiben [43, 59]:



Unabhängig vom Milieu wird der Sauerstoff an der Faseroberfläche als hochreaktives Radikal gebildet [59], das die Faseroberfläche oxidiert. Durch zunehmende Oxidation wird die Oxidationsstufe des Kohlenstoffs fortschreitend erhöht. Zunächst bilden sich Hydroxylgruppen, die progressiv über Carbonyl- zu Carboxylgruppen weiter oxidiert werden [63] (vgl. Abbildung 2.8). Für die Anbindung von Faser und Matrix sind vor allem die reaktiveren sauren Gruppen entscheidend [53]. Im letzten Schritt der Oxidation wird Sauerstoff in Form von  $\text{CO}_2$  abgeschieden, was die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche reduziert und zum Materialabtrag an der Oberfläche führt. Durch den Materialabtrag können unter

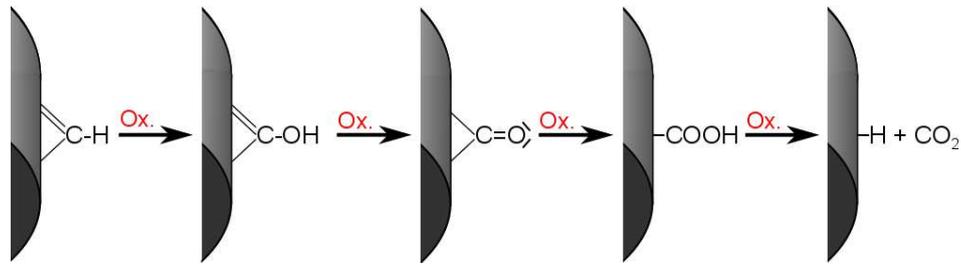


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der progressiven Oxidation einer Carbonfaseroberfläche (nach [63])

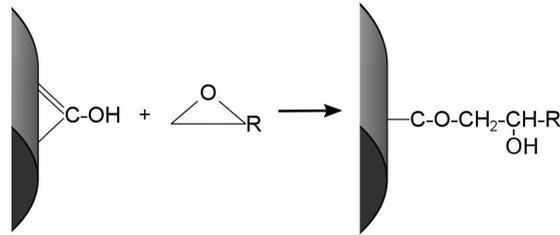
anderem die schwach angebundene Oberflächenschicht der Faser entfernt und die Rauheit der Faser erhöht werden. Zu großer Materialabtrag kann zu einer hohen Defektdichte auf der Oberfläche der Fasern und damit zu negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften führen. Die Oxidationsparameter müssen daher so eingestellt werden, dass vornehmlich saure Gruppen auf der Faseroberfläche gebildet werden und der Abtrag der Faseroberfläche geregelt vonstattengeht. Als Regelungsgrößen für die Oxidation können die angelegte Spannung, die Stromstärke und die Behandlungsdauer dienen. Spannung und Stromstärke bestimmen dabei die Umwandlung des Wassers bzw. der  $\text{OH}^-$ -Ionen und legen damit die Menge des für die Oxidation zur Verfügung stehenden Sauerstoffs fest. In vielen Industrieanlagen wird die angelegte Spannung konstant gehalten und die Stromdichte als Regelungsparameter verwendet [43].

Abschließend wird das Elektrolyt in einem Waschbad mit destilliertem Wasser von der Faser entfernt und die Fasern werden getrocknet.

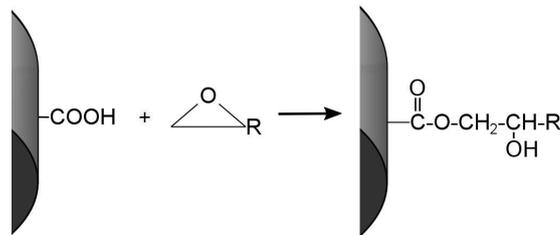
Im Anschluss an die anodische Oxidation wird die Faser beschichtet. Durch die Funktionalisierung der Faseroberfläche können chemische Reaktionen mit der Schichte eingegangen werden. Neben Wasserstoffbrücken- und Van-der-Waals-Bindungen bilden sich somit auch kovalente Bindungen zu den Polymerketten der

## 2 Grundlagen

Schlichte aus. Nach Tang [52] gehen die funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche mit den Epoxidgruppen der Schlichte Ether- und Esterbindungen ein. Die möglichen Reaktionen und die resultierenden Bindungen sind in Abbildung 2.9 skizziert. Phenole weisen eine wesentlich geringere Reaktivität als Epoxide auf,



(a) Reaktion zwischen einer an der Carbonfaseroberfläche gebundenen Hydroxylgruppe und einer Epoxidgruppe eines Schlichtepolymers



(b) Reaktion zwischen einer an der Carbonfaseroberfläche gebundenen Carboxylgruppe und einer Epoxidgruppe eines Schlichtepolymers

Abbildung 2.9: Mögliche chemische Bindungen zwischen funktionellen Gruppen der Carbonfaseroberfläche und Epoxid-Schlichte (nach [52])

dennoch sind während der Kompositherstellung auch chemische Reaktionen der funktionellen Gruppen der Faseroberfläche mit den Bestandteilen des Phenolharzes denkbar. Wang und Sherwood [64] schlagen etwa bei säurekatalysierter Polymerisierung des Phenolharzes eine Acetalbindung zwischen der Faseroberfläche und dem Phenolharz vor (siehe Abbildung 2.10), die sich über eine Reaktion mit dem Aldehyd ausbilden kann das im Phenolharz als Härter fungiert. Daneben sind nach Wang und Sherwood auch Etherbindungen zwischen Phenolen und Hydroxylgruppen auf der Faseroberfläche möglich [65]. Schließlich können Phenole auch Etherbindungen mit Epoxidgruppen ausbilden, falls also eine bi- oder multifunktionelle Epoxidschlichte vorliegt, wäre durchaus eine Bindung zwischen Phenolharz und Faser über chemisch gebundene Epoxide denkbar.

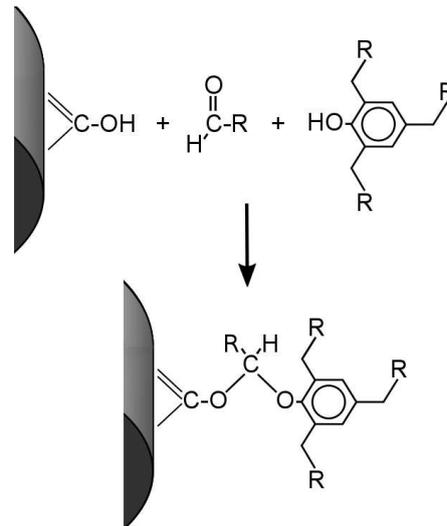


Abbildung 2.10: Mögliche Acetalbindung zwischen Carbonfaseroberfläche und Phenolharz (nach [64])

### 2.2.3 Eigenschaften von HT-Carbonfasern

In Folge der Carbonisierung des PANs bildet sich eine sog. turbostratische Struktur des Kohlenstoff aus. Dabei handelt es sich um eine stark gestörte Form der grafitischen Modifikation des Kohlenstoffs. Abbildung 2.11 zeigt eine Skizze des Aufbaus von turbostratischem Kohlenstoff sowie als Vergleich die Struktur von Grafit [43, 66]. Im grafitischen Allotrop des Kohlenstoffs liegen die C-Atome

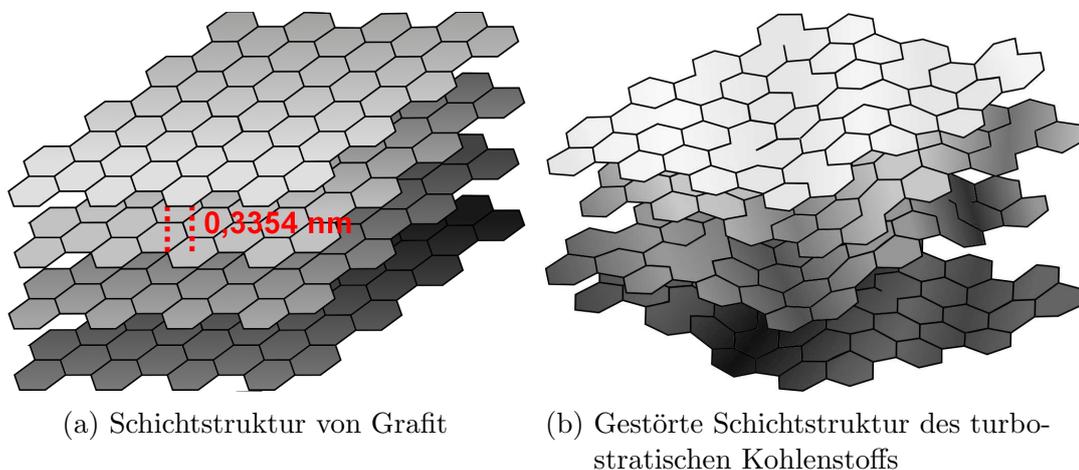


Abbildung 2.11: Vergleich zwischen Grafit und turbostratischem Kohlenstoff (nach [66])

vollständig in  $sp^2$  hybridisierter Form vor. Es bilden sich Basalebenen aus Graphen aus, die parallel zueinander verlaufen und ein hexagonales Kristallgitter bilden. Während innerhalb der Basalebenen kovalente Bindungen vorliegen, sind die jeweiligen Ebenen lediglich über Van-der-Waals Kräfte gebunden, was zu stark anisotropen Eigenschaften des Graphits führt.

## 2 Grundlagen

Auch in turbostratischem Kohlenstoff liegt ein Schichtsystem aus Kohlenstoff-Basalebene vor. Innerhalb der Ebenen dominiert die  $sp^2$  Hybridisierung, allerdings sind die Schichten stark gestört, so dass auch vermehrt  $sp^3$  hybridisierter Kohlenstoff auftritt und eine hohe Defektdichte (Leerstellen, Versetzungen in der Ebene) vorliegt. Dies führt zu einem höheren Basalebeneabstand in turbostratischem Kohlenstoff im Vergleich zu Grafit. Während in Grafit ein Abstand von 0,3354 nm vorliegt, beträgt dieser in typischen HT-Fasern etwa 0,355 nm [43, 67]. Durch die stark anisotrope Struktur des turbostratischen Kohlenstoffs ergeben sich analog dem Grafit auch stark anisotrope mechanische Eigenschaften, wobei in Ebenenrichtung wesentlich bessere Eigenschaften vorliegen als senkrecht dazu. In einer Carbonfaser bildet der turbostratische Kohlenstoff Bänder aus, deren Größe und Ausrichtung von der Carbonisierungstemperatur abhängt. Abbildung 2.12 zeigt eine schematische Skizze der Anordnung dieser Bänder in einer HT-Faser nach Bennett [68]. Bennett beschreibt dabei für Carbonisierungstemperaturen zwischen 1000 °C und 1500 °C eine homogene Struktur der Faser, mit einer äußeren Schicht aus höher geordnetem Kohlenstoff. Diese äußere Schicht weist nach Bennett leicht höhere Kristallinität auf und besitzt Dicken, die sich im Bereich einiger Basalebeneabstände bewegen. Für HT-Fasern ergeben sich

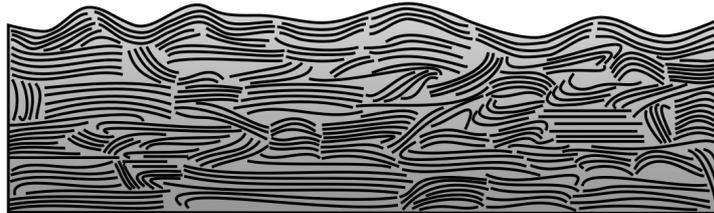


Abbildung 2.12: Schematisches Modell der Struktur und Ausrichtung von Kohlenstoffbändern in einer HT-Carbonfaser (nach [68])

Kristallite mit Stapelgrößen von 0,8 nm bis 1,5 nm, bei Längen und Breiten im Bereich einiger nm. Er berichtet darüber hinaus davon, dass ein Anteil von ca. 60% der Kristallite unter einem Winkel von maximal  $15^\circ$  zur Faserrichtung orientiert sind.

Durch diese hohe Orientierung der Kohlenstoffstruktur in Faserrichtung ergeben sich die guten mechanischen Eigenschaften der Faser. Für die Anwendung in keramischen Kompositen ist dabei die hohe Bruchdehnung der Fasern von bis zu 2,5% [69, 70] von besonderer Bedeutung. Monolithische technische Keramiken besitzen dagegen lediglich Bruchdehnungen unterhalb von 0,1% [71]. Carbonfasern können daher als mechanische Verstärkung von technischen Keramiken verwendet werden, um das Versagenverhalten zu verbessern. Die Grundprinzipien dieser Verstärkung werden im Folgenden näher beschrieben.

## 2.3 Faserverstärkte keramische Komposite

In monolithischen keramischen Werkstoffen liegen kovalente und ionische Bindungen vor. Dies führt zu sehr guten elastischen Eigenschaften und einer sehr hohen Härte. Das hat wiederum eine hohe Verschleißfestigkeit dieser Materialklasse zur Folge. Auch weisen Keramiken wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder SiC gute Hochtemperaturstabilität und hohe Korrosionsbeständigkeit auf, was sie zu idealen Materialien für Hochtemperaturanwendungen macht. Zudem besitzen sie vergleichsweise geringe Dichten, im Bereich von 2 - 6 g/cm<sup>3</sup> [71] was zusätzlich Anwendungen im Leichtbau interessant macht. Die starken Bindungstypen in den Keramiken führen jedoch zu einer geringen Versetzungsbeweglichkeit und damit zu einer geringen plastischen Verformbarkeit. Die während des Risswachstums aufgrund von plastischer Verformung dissipierte Energie ist daher in diesen Materialien vernachlässigbar klein, was zu vergleichsweise geringen Bruchzähigkeiten im Bereich zwischen 1 - 10 MPa $\sqrt{\text{m}}$  [71, 72] führt. Diese geringen Bruchzähigkeiten schränken eine Verwendung von keramischen Materialien in strukturell tragenden Bauteilen stark ein. Um diese Materialklasse dennoch in Anwendungen mit entsprechender mechanischer Belastung zu verwenden, bietet sich die Verstärkung mit keramischen Fasern oder Carbonfasern an. Im Folgenden werden die grundlegenden Mechanismen und Prinzipien erläutert, die zu einer Erhöhung der Schadenstoleranz in keramischen Kompositen im Vergleich zu monolithischen Keramiken führen. Dabei wird hauptsächlich auf [73] Bezug genommen.

### 2.3.1 Schadenstolerantes Versagen von keramischen Kompositen

Prinzipiell kann schadenstolerantes Bruchverhalten durch eine schwache Matrix bei starker Anbindung zur Faser [74] (engl. weak matrix composites, WMC) oder durch eine starke Matrix bei schwacher Anbindung zur Faser (engl. weak interface composites, WIC) bewerkstelligt werden. In dieser Arbeit wird C/C-SiC untersucht, das ein WIC-Material darstellt. Es wird sich daher im Folgenden auf die Beschreibung dieses Komposit-Typs beschränkt.

Entscheidend für diesen Materialtyp ist die Optimierung der Grenzfläche. Diese muss stark genug angebunden sein, um die strukturelle Integrität und genügenden Lastübertrag von der Matrix auf die Fasern zu gewährleisten. Gleichzeitig muss sie schwach genug angebunden sein, um Rissablenkung an der Grenzfläche und darauf folgende energiedissipative Mechanismen zu gewährleisten.

He und Hutchinson berechneten daher ein Kriterium für die Grenze der Anbindungsstärke der Faser an die Matrix, unter der schadenstolerantes Versagensverhalten gewährleistet ist [75, 76]. Entscheidend ist dabei das Verhältnis der Bruchzähigkeit der Grenzfläche  $G_{c,Interface}$  und der Faser  $G_{c,Faser}$ . Dieses Verhältnis muss passend zu der relativen Differenz der E-Moduln von Faser  $E_F$  und Matrix  $E_M$  eingestellt werden, damit an der Grenzfläche Rissverzweigung stattfinden kann. Die Grenze, die den Bereich der Rissverzweigung an der Grenzfläche von dem der Risspenetration durch die Faser trennt, kann im sog. He-

## 2 Grundlagen

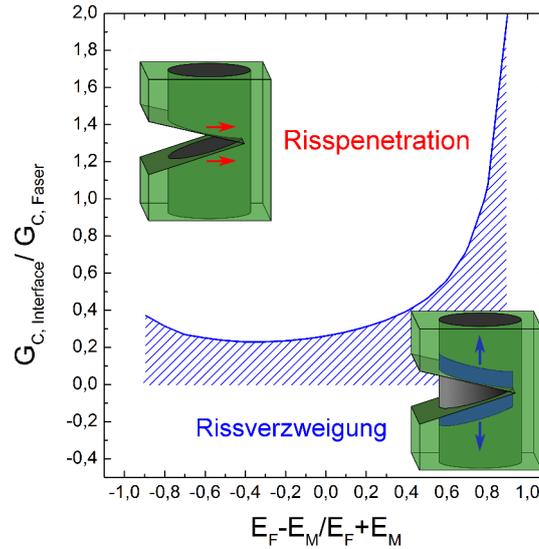


Abbildung 2.13: He-Hutchinson-Plot: Auftragung des Verhältnisses von Grenzflächenbruchzähigkeit zu Faserbruchzähigkeit in Abhängigkeit der relativen Differenz der Elastizitätsmoduln. Unterhalb der Grenzlinie (Blau) findet an der Grenzfläche Rissverzweigung statt (blau schraffierte Fläche), darüber kommt es zur Penetration des Risses durch die Faser (nach [77])

Hutchinson-Plot dargestellt werden, der in Abbildung 2.13 skizziert ist. Ist die Grenzflächenbruchzähigkeit so eingestellt, dass ihr Verhältnis zur Bruchzähigkeit der Faser unterhalb der Linie in Abbildung 2.13 liegt (blau schraffierte Fläche), so findet Rissverzweigung an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix statt und es kommt zum schadenstoleranten Versagensverhalten [77].

Bei WIC-Verbundkeramiken liegen die E-Moduln von Faser und Matrix in der gleichen Größenordnung. Das relative Verhältnis der E-Moduln liegt folglich im Bereich um den Nullpunkt. Liegt beispielsweise eine Materialkombination mit identischen E-Moduln vor, so ergibt sich aus dem He-Hutchinson-Plot als Bedingung für Rissablenkung an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix näherungsweise [76, 77]:

$$\frac{G_{c, \text{Interface}}}{G_{c, \text{Faser}}} \leq \frac{1}{4} \quad (2.15)$$

Für diesen Fall darf die Grenzfläche also maximal ein Viertel der Bruchzähigkeit der Faser besitzen, damit schadenstolerantes Versagensverhalten gewährleistet ist. Für eine Abweichung der jeweiligen E-Moduln muss die Grenzflächenbruchzähigkeit entsprechend angepasst werden.

Ist das He-Hutchinson Kriterium erfüllt, so ergibt sich eine Erhöhung der makroskopischen Bruchzähigkeit des Komposits im Vergleich zur monolithischen Keramik. In Abbildung 2.14 sind die dabei wirkenden energiedissipativen mikromechanischen Mechanismen für das Versagen des Komposits unter Zugbelastung nach

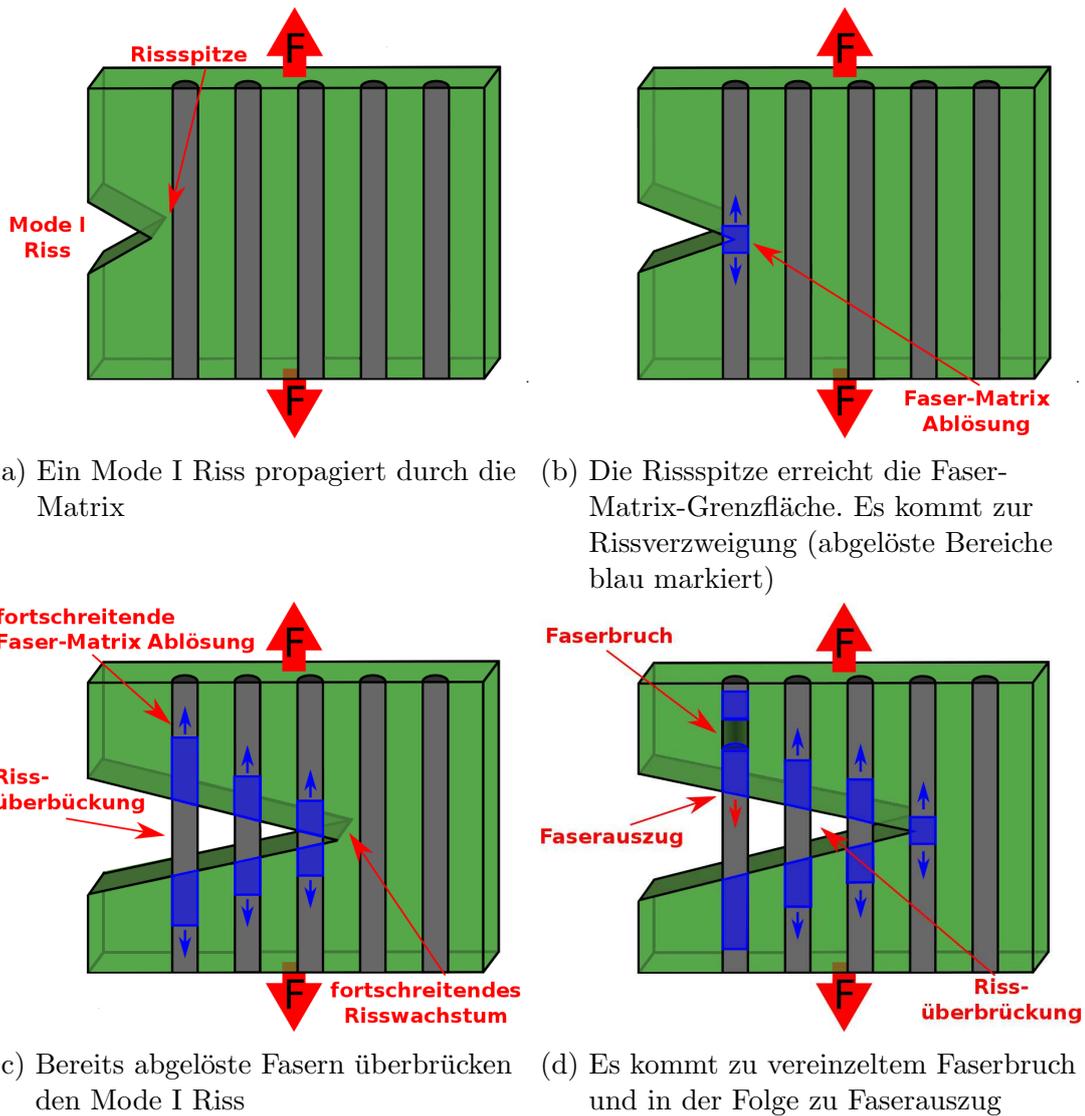


Abbildung 2.14: Schematischer Längsquerschnitt durch keramischen Komposit während des schadenstoleranten Versagens unter Zugbelastung (nach [78])

dem Modell von Dassios [78] im Längsquerschnitt skizziert. Zunächst kommt es an einem Defekt in der Matrix zur Spannungskonzentration und bei Überschreiten der kritischen Spannung zur Rissinitiierung. In der Folge breitet sich ein Mode I Riss aus (Abbildung 2.14a). Wenn die Risspitze die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix erreicht, kommt es zur Ablösung dieser Grenzfläche (blau markierte Bereiche in Abbildung 2.14b). Eine Rissverzweigung ist die Folge und zusätzlich zum Mode I Riss breitet sich ein Mode II Riss entlang der Grenzfläche aus. Durch die Rissverzweigung steigt die beim Risswachstum dissipierte Energie an. Gleichzeitig wird an der bereits abgelösten Grenzfläche Energie durch Reibung dissipiert. Aufgrund der deutlich höheren Bruchdehnung der Faser bleibt diese intakt und kann bei weiterem Risswachstum den Riss überbrücken (Abbildung

## 2 Grundlagen

2.14c). Dadurch wird auch weiterhin ein Kraftübertrag des Komposits über die Fasern gewährleistet, selbst wenn die Matrix bereits versagt. Diese Mechanismen finden bei folgendem Risswachstum auch bei weiteren Fasern auf dem Propagationspfad des Risses statt. Bei weiterer Belastung kommt es schließlich zum Versagen einzelner Fasern (Abbildung 2.14d). Das Versagen der Fasern wird dabei durch die Defektdichte der Faser bestimmt [78]. Bei genügend großer Länge der Ablösungszone zwischen Faser und Matrix, findet der Faserbruch mit großer Wahrscheinlichkeit außerhalb der Öffnung des Mode I Risses statt. Es kommt daher zum Faserauszug (engl. fiber pull-out), wobei zusätzliche Energie durch Reibung dissipiert wird.

Makroskopisch führen diese mikromechanischen Mechanismen zur sog. Quasi-Duktilität. Abbildung 2.15 zeigt einen schematischen Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei quasi-duktilen Verhalten eines keramischen Komposits und bei Spröbruchverhalten einer monolithischen Keramik. Die monolithische

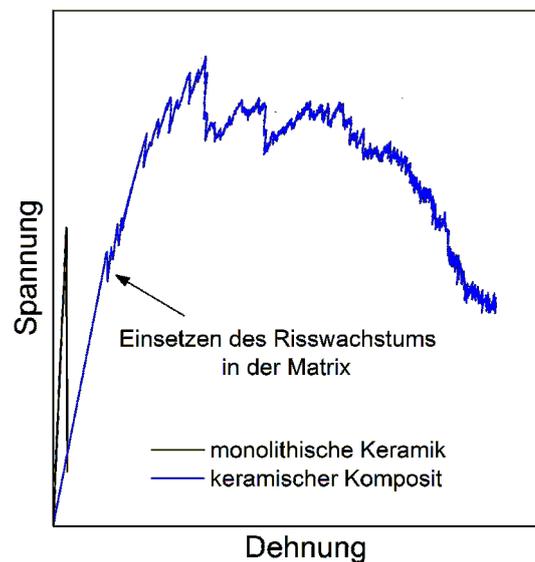


Abbildung 2.15: Schematischer Vergleich von makromechanischen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen einer monolithischen Keramik und eines keramischen Komposits

Keramik versagt vollständig bei Auftreten der ersten Schädigung. Es ergibt sich eine sehr geringe Bruchdehnung im Bereich von 0,03% und 0,05% [71]. Aufgrund der bereits beschriebenen mikromechanischen Mechanismen kommt es beim keramischen Komposit nicht zu vollständigem Versagen bei Auftreten der ersten Schädigung. Stattdessen steigt die Kraft mit abnehmender Steigung weiter, da die Fasern weiterhin zum Kraftübertrag beitragen, auch wenn in der Matrix bereits Risse auftreten. In der Folge kommt es zum progressiven Versagen einzelner Fasern, bis die Festigkeit des Komposits erreicht wird. Auch nachdem alle Fasern gebrochen sind, kommt es nicht zum vollständigen Lastabfall. Durch den Faserauszug und die damit verbundene Reibung wird weiterhin Energie dissipiert, was zur graduellen Abnahme des Kraftübertrags führt.

### 2.3.2 Überblick über die Herstellungsverfahren von keramischen Kompositen

Bei der Herstellung von keramischen Kompositen wird eine fixierte Fasergeometrie mit Matrix infiltriert. Für die Herstellung von nicht-oxidischen Kompositen haben sich verschiedene Methoden etabliert.

Das sog. CVI<sup>4</sup>-Verfahren [79] basiert auf dem in der Dünnschichtphysik bekannten CVD<sup>5</sup>-Verfahren zur Abscheidung von Beschichtungen. Die Infiltration erfolgt dabei aus der Gasphase, wobei das Material durch eine chemische Reaktion direkt auf den Fasern synthetisiert wird. Es handelt sich dabei um einen sehr variablen Prozess, der die Infiltration mit vielen verschiedenen Matrixsystemen sowie die *in-situ* Beschichtung der Faser erlaubt. Komposite, die mittels CVI-Prozess hergestellt werden, besitzen im Allgemeinen geringe Porosität und folglich sehr gute mechanische Eigenschaften. Jedoch ergeben sich je nach Bauteil Prozesszeiten bis zu einigen Wochen und damit verbunden hohe Prozesskosten.

Deutlich schnellere Prozesszeiten lassen sich über die Infiltration mit präkeramischen Polymeren erreichen. Im Rahmen des sog. PIP<sup>6</sup>-Verfahrens [80, 81] werden diese je nach Präkursor und Prozess bei bis zu 1000 °C unter Inertatmosphäre pyrolysiert. Das Polymer zersetzt sich dabei und bildet eine keramische Matrix aus [82, 83]. Die Matrixausbeute und -zusammensetzung hängt von der Wahl des Polymerpräkursors ab. Je nach Präkursor und Prozessstemperatur können auch variable Kristallinitäten der Matrix erreicht werden. Der PIP-Prozess liefert im Allgemeinen stark poröse Matrixsysteme, weshalb diese Komposite über mehrere Reinfiltrationszyklen verdichtet werden müssen. Dabei kann geschlossene Porosität nicht reinfiltriert werden, so dass sich auch nach mehreren Verdichtungszyklen ein gewisser Anteil Restporosität in der Matrix befinden kann, der sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken kann.

Beim RMI-Prozess wird zunächst über einen PIP-Prozess ein CFC<sup>7</sup>-Vorkörper produziert, der anschließend mit geschmolzenem Metall infiltriert wird. Das flüssige Metall reagiert während der Infiltration mit dem Matrixkohlenstoff zu dem entsprechenden Carbid. Einen Spezialfall des RMI Prozesses stellt die Flüssigphasensilizierung, der sog. LSI-Prozess dar. Dieser eignet sich u.a. zur kostengünstigen Herstellung von C/C-SiC-Kompositen [22, 23, 84] auf industriellem Maßstab. Durch die reaktive Infiltration aus der Schmelze können ohne weitere Reinfiltrationsschritte wesentlich dichtere Komposite erreicht werden (im Bereich 3% [85]).

Da dieser Prozess neben der geringen Porosität der Komposite schnell und kostengünstig durchführbar ist, hat er große industrielle Relevanz erlangt. Da der LSI-Prozess im Fokus dieser Arbeit steht, wird er im folgenden Kapitel detaillierter beschrieben.

<sup>4</sup>Chemische Gasphaseninfiltration, in Anlehnung an die chemische Gasphasen-Abscheidung von Beschichtungen als **C**hemical **V**apor **I**nfiltration bezeichnet

<sup>5</sup>Chemische Gasphasenabscheidung, **C**hemical **V**apor **D**eposition

<sup>6</sup>Herstellung von keramischen Kompositen über die Infiltration mit präkeramischen Polymerpräkursoren, engl. **P**olymer **I**nfiltration and **P**yrolysis

<sup>7</sup>Carbonfaserverstärktes Carbon

## 2.4 Die Flüssigphasensilizierung zur Herstellung von C/C-SiC Kompositen

### 2.4.1 Allgemeiner Ablauf

Das LSI-Verfahren [85] gliedert sich in drei Prozessschritte. Abbildung 2.16 zeigt den schematischen Ablauf dieser Schritte. Zunächst wird analog dem PIP-Verfahren

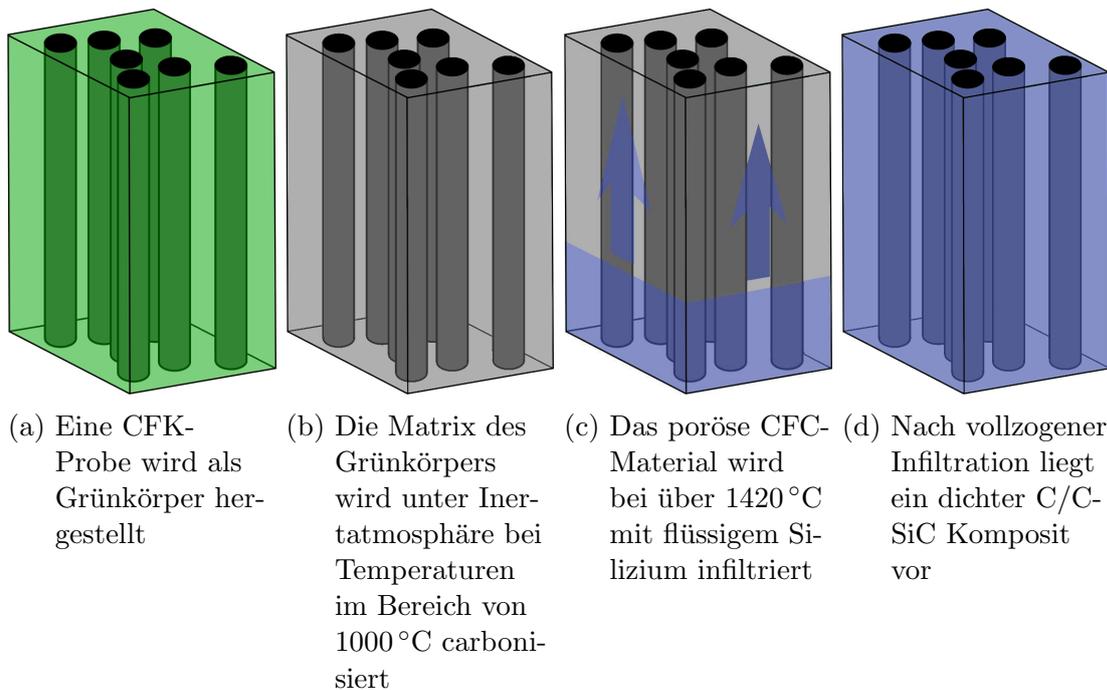
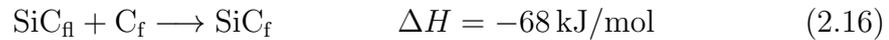


Abbildung 2.16: Schematischer Ablauf der Herstellung eines C/C-SiC Komposits mittels Flüssigphasensilizierung

eine Faservorform mit einem Polymer infiltriert und ein CFK-Grünkörper hergestellt (Abbildung 2.16a). Dabei können alle gängigen Herstellungsverfahren für die CFK-Produktion, wie z. B. Spritzpressen, Wickelverfahren oder Autoklavprozesse, zum Einsatz kommen. Für den LSI-Prozess muss als Matrixharz ein Präkursor mit hoher Kohlenstoffausbeute verwendet werden. Aufgrund seiner guten Infiltrationseigenschaften und Handhabbarkeit ist hierfür Phenolharz ein oft verwendetes Polymer [25], das auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Im zweiten Produktionsschritt wird die Phenolharz-Matrix unter Inertatmosphäre bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1200 °C carbonisiert. Das Phenolharz zersetzt sich dabei und es bildet sich eine Matrix aus amorphem Kohlenstoff aus (Abbildung 2.16b). Bei der Zersetzung werden Fremdatome in Form von flüchtigen Gasmolekülen abgeschieden, was zu einem Massenverlust und zur Volumenschrumpfung führt (vgl. Kapitel 5.3). Durch diese Schrumpfungseffekte ergibt sich je nach Präkursor eine charakteristische Porenstruktur der Matrix und es bildet sich ein charakteristisches Rissnetzwerk aus. Im LSI-Prozess wird eine reaktive Infiltration mit einem flüssigem Metall aus der Schmelze durchgeführt

## 2.4 Die Flüssigphasensilizierung zur Herstellung von C/C-SiC Kompositen

(Abbildung 2.16c). Um eine SiC-Matrix zu erhalten wird dafür elementares Silizium verwendet. Das Silizium wird zu diesem Zweck unter Inertatmosphäre bei Temperaturen über 1420 °C geschmolzen. Die flüssige Siliziumschmelze dringt aufgrund von Kapillarkräften über das Riss- und Porennetzwerk in das CFC ein und reagiert mit der Kohlenstoffmatrix zu SiC [85]:



Es handelt sich dabei um eine exotherme Reaktion, so dass es lokal zu Temperaturerhöhungen um einige 100 K kommen kann [23].

Die Silizierung kann dabei prinzipiell so durchgeführt werden, dass die komplette Kohlenstoffmatrix umgesetzt wird und sich eine reine SiC-Matrix ergibt. Allerdings müssen dafür die Fasern vor der Reaktion mit dem flüssigen Silizium geschützt werden, was eine Faserbeschichtung notwendig macht. Für viele Anwendungen, in denen keine Langzeit-Hochtemperaturbelastung vorliegt, wie etwa bei keramischen Bremsscheiben, ist eine vollständige Umsetzung der Kohlenstoffmatrix nicht nötig. In diesem Fall kann auf eine zeitaufwändige Faserbeschichtung verzichtet werden. Der Herstellungsprozess wird dabei so angepasst, dass die Kohlenstoffmatrix nicht vollständig umgesetzt wird und man erhält Segmente aus carbonfaserverstärktem Carbon, die von Siliziumcarbid ummantelt sind. Diese Komposite werden daher als C/C-SiC bezeichnet [22].

### 2.4.2 Herstellung von kurzfaserverstärktem C/C-SiC

In vielen Anwendungen sind zudem quasiisotrope Eigenschaften wichtig. So muss etwa für einen konstanten Reibungskoeffizienten in keramischen Bremsscheiben eine möglichst gute Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Reibfläche gewährleistet sein, was sich mit den anisotropen Eigenschaften einer uni- oder bidirektional orientierten Fasergeometrie nur bedingt erreichen lässt [16, 17, 86].

Quasiisotrope Eigenschaften können durch die Verwendung von kurzfaserverstärktem C/C-SiC bewerkstelligt werden, das auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird. Zur Herstellung dieser Komposite findet vor der Silizierung ein zweiter Carbonisierungszyklus statt [87]. Im ersten Zyklus wird UD Grünkörpermaterial hergestellt. Dieses wird vor der Carbonisierung durch Stanz- oder Schneidprozesse in kleinere Probenstücke mit Längen im Bereich von ca. 5 mm, sog. Chips, zerkleinert, die anschließend carbonisiert werden. Im zweiten Zyklus werden die carbonisierten Chips mit flüssigem Phenolharz vermischt und eine Schüttmasse produziert. Während des Aushärtens dieser Schüttmasse wird über formgebende Pressverfahren die Endform des Bauteils festgelegt. Das sekundäre Phenolharz wird anschließend carbonisiert und das so entstandene kurzfaserverstärkte CFC kann mit Silizium infiltriert werden (vgl. Kapitel 3.3). Abbildung 2.17 zeigt ein Lichtmikroskopie-Bild eines Querschliffs von kurzfaserverstärktem C/C-SiC. Man erkennt dabei die CFC-Chips (Dunkelgrau), die von SiC (Hellgrau) umgeben sind. Des Weiteren ist auch freies Silizium (Weiß) erkennbar, das nicht vollständig abreagiert hat und Poren, die im Material verbleiben (Schwarz). Auch ist ein Rissnetzwerk zu erkennen, das sich über den kompletten Probenquerschnitt erstreckt.

Dieses entsteht nach der Silizierung aufgrund von thermischen Spannungen bei der Abkühlung der Komposite von der Silizierungstemperatur.

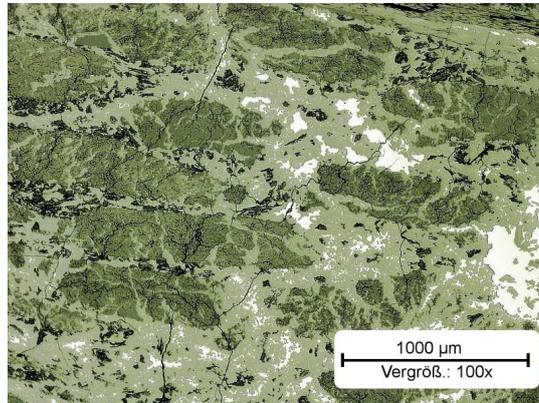


Abbildung 2.17: Querschnitt durch kurzfaserverstärktes C/C-SiC

### 2.4.3 Stand der Literatur zum Einfluss der Faser-Matrix-Anbindung in den Grünkörpern auf den LSI-Prozess

In der CFK Produktion wird die Oberflächenaktivierung genutzt um die Faser-Matrix-Anbindung zu modifizieren. Dabei soll die Anbindung maximiert werden, um möglichst guten Lastübertrag von der Matrix auf die Faser zu erreichen. Im Gegensatz dazu muss die Anbindung in CMC-Werkstoffen optimiert werden, eine möglichst gute Anbindung ist hier nicht erwünscht. Daher wurde bereits in frühen Entwicklungsstadien der polymerbasierten Produktion von CMCs der Einfluss der Oberflächenbehandlung von Carbonfasern auf die Eigenschaften von daraus hergestellten CFC- und C/C-SiC Kompositen untersucht.

Fitzer [25, 88] verglich in einer der ersten Forschungsarbeiten zum Einfluss von Faseroberflächenbehandlungen carbonisierte Komposite aus oberflächenoxidierten und nicht oxidierten Carbonfasern, wobei die Oxidation mit kochender Salpetersäure durchgeführt wurde. Er stellte fest, dass CFC-Komposite aus Fasern mit Oberflächenbehandlung Spröbruchverhalten und niedrige mechanische Kennwerte zeigen, während Komposite aus Fasern ohne Behandlung schadenstolerantes Bruchverhalten zeigen und deutlich erhöhte mechanische Kennwerte liefern. Manocha [26, 27] behandelte Carbonfasern ebenfalls mit Salpetersäure und untersuchte den Einfluss der Behandlungsdauer mit verschiedenen Matrixpräkursoren. Er stellte fest, dass sich unabhängig vom Präkursormaterial bei langer Behandlungsdauer der Faser Spröbruchversagen einstellt. Zudem konnte er aufzeigen, dass sich die Mikrostruktur der carbonisierten Komposite neben dem Präkursormaterial auch direkt mit der Behandlungsdauer der Fasern in Verbindung bringen lässt. Werden die Fasern keiner Behandlung unterzogen, ergeben sich eine hohe Anzahl von Faser-Matrix-Ablösungen und eine hohe Rissdichte. Mit zunehmender Behandlungsdauer der Fasern verdichtet sich die Mikrostruktur zunehmend,

## 2.4 Die Flüssigphasensilizierung zur Herstellung von C/C-SiC Kompositen

die Anzahl an Ablösungseffekten und die Rissdichte nehmen ab.

Gao [89] untersuchte die sich ausbildenden Rissstrukturen detaillierter an gewobenen Faserstrukturen. Er identifizierte dabei neben sich ausbildenden Poren verschiedene Rissstrukturen, die er in Delaminationen zwischen den Gewebelagen, Rissstrukturen, die ein einzelnes Faserbündel in Teilsegmente unterteilen und Zwischenfaserbrüche unterteilt.

Schulte-Fischedick [28–30] stellte *in-situ* Untersuchungen zur Entwicklung des Rissmusters in CFC mit gewobener Faserarchitektur und deren Einfluss auf die Herstellung von C/C-SiC an. Zunächst untersuchte er dabei mittels Dilatometrie das Schrumpfungverhalten von CFK-Proben während der Carbonisierung. Er konnte dabei feststellen, dass die makroskopische Schrumpfung des Matrixharzes durch die Fasern gehindert wird. Je nach Faserorientierung sind bei der Carbonisierung von CFK-Proben deutlich geringere Dimensionsänderungen zu beobachten, als in Reinharzproben. Darüber hinaus untersuchte er die Entwicklung der Mikrostruktur während der Carbonisierung *in-situ* mittels Thermomikroskopie und konnte das Einsetzen der Rissbildung während der Carbonisierung mit dem Einsetzen der Matrixschrumpfung verknüpfen. Durch thermische Behandlung der anodisch oxidierten Fasern vor der Kompositherstellung konnte Schulte-Fischedick die Oberflächenzusammensetzung, insbesondere den Sauerstoffanteil der Faseroberfläche, einstellen. Er zeigte auf, dass bei Fasern mit niedrigem Sauerstoffanteil an der Oberfläche die Bedeutung von Faser-Matrix-Ablösungen und Zwischenfaserbrüchen zunimmt, während bei Faseroberflächen mit hohem Sauerstoffgehalt mesoskopische Rissstrukturen, wie die von Gao beschriebenen Segmentierungsrisse und Delaminationen das Rissbild dominieren. Die Segmentierungs- und Zwischenfaserrisse stellen während der Silizierung Infiltrationskanäle für das flüssige Silizium dar. Die Mikrostruktur vor und nach der Silizierung kann also über die entsprechende Einstellung der Faseroberflächeneigenschaften kontrolliert werden, was dazu genutzt werden kann, gezielt günstige Eigenschaften des C/C-SiC zu erzeugen [18].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Oberflächenfunktionalität der verwendeten Carbonfasern einen starken Einfluss auf Mikrostruktur und Anbindung der Fasern an die Matrix in CFC und C/C-SiC zur Folge hat. Die Mikrostruktur nach der Carbonisierung und darauf folgend nach der Silizierung wird dabei maßgeblich von Volumenschrumpfung der Matrix geprägt. Entscheidend ist dabei die Wechselwirkung zwischen der Anhaftung der Faser an die Matrix vor der Carbonisierung und die Volumenabnahme während der Carbonisierung.

### 3 Probenpräparation

Der LSI-Prozess wird wie beschrieben in jedem einzelnen Produktionsschritt gezielt auf den Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Carbonfasern untersucht. Zudem werden Verbindungen zwischen Eigenschaften in verschiedenen Zuständen ermittelt. Die untersuchten Zwischenzustände gliedern sich in die Carbonfasern vor der Kompositherstellung, die daraus hergestellten CFK-Proben (Carbostick-Grünkörper), die CFC-Proben, die nach der Pyrolyse daraus entstehen (Carbosticks) und schließlich ein kurzfaserverstärktes C/C-SiC-System, das durch die Einbettung der CFC-Proben in ein kurzfaserverstärktes Modellsystem und dessen anschließende Silizierung entsteht. Abbildung 3.1 zeigt einen Überblick über die Prozessierung. Im Folgenden wird auf die Präparation der jeweiligen Proben-typen im Einzelnen eingegangen.

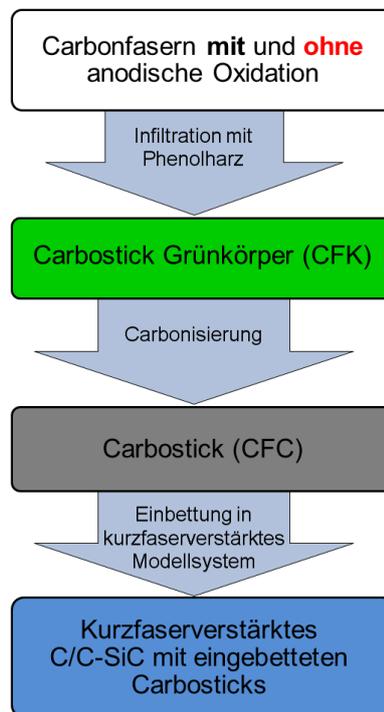


Abbildung 3.1: Überblick über die verschiedenen Zwischenzustände der Probenherstellung

### 3.1 Verwendete Carbonfasern und Faseroberflächenbehandlungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei unterschiedlich behandelte Carbonfasern desselben Typs verwendet. Bei der Faser handelt es sich um handelsübliche HT-Carbonfasern (Sigrafil C30 T050 Epy, SGL-Group) auf PAN-Basis. Abbildung 3.2 zeigt den Querschnitt durch ein eingebettetes Faserbündel dieses Typs. Man

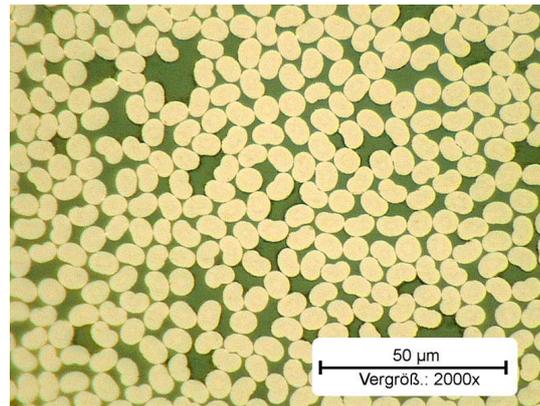


Abbildung 3.2: Lichtmikroskopie-Bild eines Querschnitts durch ein eingebettetes Bündel des verwendeten Fasertyps (2000fache Vergrößerung)

erkennt eine Verteilung aus verschiedenen Querschnittformen, wobei der dominante Querschnitt nierenförmig ist. Die Länge der Nieren liegt dabei im Bereich von  $8\ \mu\text{m}$ , während die Breite im Bereich von  $5\ \mu\text{m}$  liegt. Der mittlere Umfang der Fasern wurde durch eine grafische Auswertung der Mikroskopie-Bilder bestimmt und beträgt  $(22,1 \pm 0,8)\ \mu\text{m}$ .

Die beiden Modifikationen dieses Fasertyps bestehen darin, dass in einem Fall eine Oberflächenbehandlung der Faser mittels anodischer Oxidation durchgeführt wurde (Bezeichnung im Folgenden: **OX**-Faser), während im anderen Fall auf diese Oberflächenbehandlung verzichtet wurde (Bezeichnung im Folgenden: **NOX**-Faser). Darüber hinaus wurden die Fasern in beiden Fällen mit einer Standardschicht auf Epoxid-Basis beschichtet. Die genaue Zusammensetzung dieser Schicht unterliegt dem Betriebsgeheimnis des Herstellers und ist nicht bekannt. Um den Einfluss der anodischen Oxidation auf die Eigenschaften der Carbonfaseroberfläche detailliert zu untersuchen, sind Faseroberflächen von unbeschichteten Carbonfasern von großem Interesse. Diese waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erhältlich. Daher wird bei einem Teil der Faserproben die Schicht durch einen chemischen Lösungsprozess entfernt, um die Eigenschaften von unbeschichteten Fasern anzunähern.

Die Entschichtung der Carbonfasern findet im Ultraschallbad mit Butanon als Lösungsmittel statt. Die gesamte Behandlungsdauer beträgt 90 min, wobei die Lösung nach 45 min ausgetauscht wird.

Um den Einfluss der Temperaturen während der Pyrolyse auf die Eigenschaften der Carbonfaseroberfläche zu untersuchen, wurden sowohl be- als auch ent-

Oberflächenbehandlung	Beschlichtung	Temperaturbehandlung
OX	Beschlichtet	keine Behandlung
		180 °C
		550 °C
		900 °C
	Chem. entschlichtet	keine Behandlung
		180 °C
		550 °C
		900 °C
NOX	Beschlichtet	keine Behandlung
		180 °C
		550 °C
		900 °C
	Chem. entschlichtet	keine Behandlung
		180 °C
		550 °C
		900 °C

Tabelle 3.1: Übersicht der untersuchten Faserproben

schlichtete Fasern bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre behandelt. Als Temperaturschritte wurden diejenigen Temperaturen gewählt, bei denen während des verwendeten Pyrolyseprozesses (vgl. Kapitel 3.2, Seite 28) Änderungen in der Heizrate auftreten (neben Raumtemperatur 180 °C, 550 °C und 900 °C). Tabelle 3.1 zeigt einen Überblick über die sich ergebenden Proben.

## 3.2 Herstellung von unidirektionalen Grünkörpern und deren Carbonisierung

Im zweiten Herstellungsschritt wurden aus den Fasern Minikomposite, d.h. Komposite aus einem einzelnen Faserbündel, hergestellt. Für die Produktion dieser UD-Komposite (Bezeichnung im Folgenden: Carbostick-Grünkörper), wurden Rovings aus 50.000 beschlichteten Einzelfilamenten, jeweils **OX** und **NOX**, manuell mit handelsüblichem Phenolharz infiltriert. Die so infiltrierten Faserbündel wurden anschließend in einer Pressform abgelegt. Dabei handelt es sich um eine 60 cm lange Aluminiumplatte, in die zehn 5 mm breite Rillen geätzt wurden, sowie das entsprechende Negativ, das als Pressstempel dient. Die Aushärtung des Matrixharzes fand in einer Heizpresse bei 170 °C und einer Pressdauer von 25 min statt. Für eine Annäherung an verschiedene Herstellungsbedingungen der Carbostick-Grünkörper wurden drei unterschiedliche Probentypen hergestellt. Die Proben des ersten und zweiten Typs wurden in den 5 mm breiten Pressformen verpresst.

### 3.2 Herstellung von unidirektionalen Grünkörpern und deren Carbonisierung

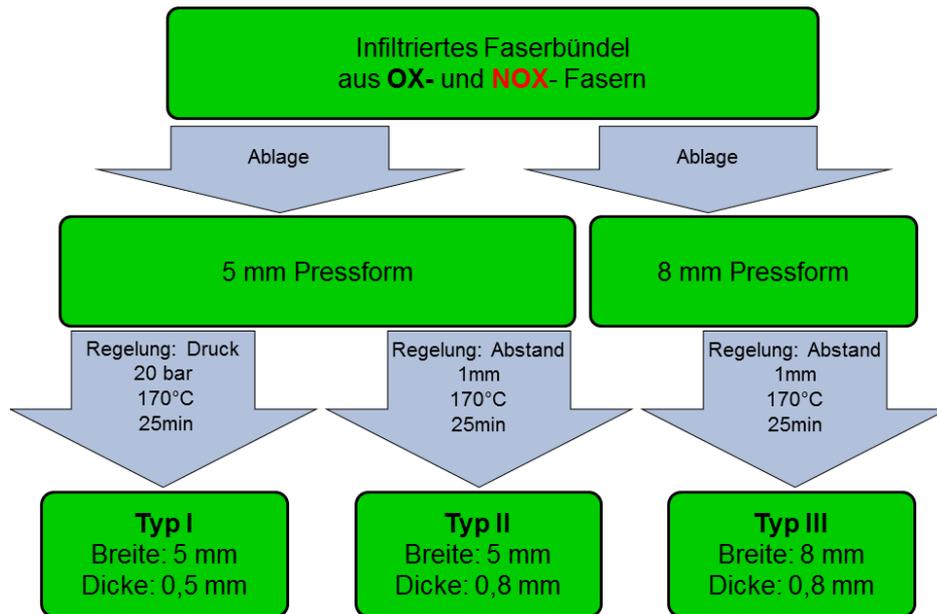


Abbildung 3.3: Zusammenfassung der vorgenommenen Grünkörper Herstellung

Der erste Probenotyp wurde bei 20 bar druckgeregelt hergestellt und erreicht Enddicken von 0,5 mm. Bei der Herstellung des zweiten Probenotyps wurden vier 1 mm dicke Abstandshalter mit in die Pressform eingebaut. Diese Proben wurden damit abstandsgeregelt hergestellt. Die Abstandshalter verformen sich während des Pressvorgangs elastisch, die tatsächliche Probendicke beträgt daher 0,8 mm. Darüber hinaus wurde das Negativ der verwendeten Pressform genutzt, um auf die gleiche Art abstandsgeregelt Proben in 8 mm breiten Pressformen herzustellen. Abbildung 3.3 zeigt einen Überblick über die Herstellungsprozesse der unterschiedlichen Carbostick-Grünkörper. Um aus den CFK-Grünkörpern CFC-Proben (Bezeichnung im Folgenden: Carbosticks) herzustellen, müssen diese carbonisiert werden. Dies fand in einem Carbonisierungs-ofen (Lora 1800-32-600-1, HTM Reetz GmbH) unter Stickstofffluss statt. Das verwendete Temperaturprofil orientiert sich am industriellen Prozess und ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

Bis 180 °C beträgt die Heizrate dabei 10 K/min, bis 550 °C 0,6 K/min und bis 900 °C 2 K/min. Nach Erreichen von 900 °C schließt sich eine Haltezeit von einer Stunde an. Die anschließende Abkühlung des Ofens findet ungeregelt statt.

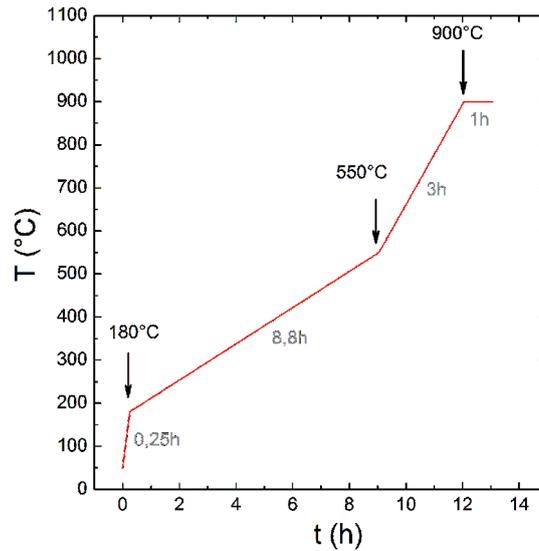


Abbildung 3.4: Verwendetes Pyrolyseprogramm zur Carbonisierung von Carbo-sticks

### 3.3 Herstellung von kurzfaserverstärktem C/C-SiC mit eingebetteten Carbo-sticks

Im letzten Schritt der Probenprozessierung wird die Silizierung der Proben, d.h. die Infiltration mit flüssigem Silizium, untersucht. Der Carbo-stick dient dabei als Modellsystem, um in einem kurzfaserverstärkten C/C-SiC-System die Eigenschaften eines CFC-Chips zu untersuchen. Deshalb wurden sie in ein kurzfaserverstärktes System eingebettet. Dadurch bleibt der UD-Charakter der Proben erhalten und die Reinfiltration und Silizierung kann an einer bekannten Struktur nachvollzogen werden. In Abbildung 3.5 ist der Ablauf des Herstellungsprozesses dieses Modellsystems in Form eines Flussdiagramms skizziert. Für die Herstellung des Modellsystems wurde eine Schüttmasse aus 5 mm langen CFC-Chips (48%), flüssigem Phenolharz (28%) und diversen Füllstoffen (24%; Koks- und Grafitpulver, gemahlene Cellulosefasern) verwendet. Insgesamt wurde so viel Schüttmasse verwendet, dass etwa 10 mm dicke Platten entstehen. Die Hälfte dieser empirisch bestimmten Menge wird gleichmäßig in einer quadratischen Pressform mit 250 mm Kantenlänge verteilt. Bereits carbonisierte Carbo-sticks der Typen I und II (auf Typ III wurde hier verzichtet) wurden äquidistant mit jeweils 5 mm Abstand darauf abgelegt. Die zweite Hälfte der Schüttmasse wurde anschließend gleichmäßig auf den Carbo-sticks verteilt. Das Phenolharz wurde mit einem Pressvorgang ausgehärtet, der analog der Herstellung der Carbo-stick-Grünkörper bei 170 °C und 20 bar für 25 min durchgeführt wurde. Abbildung 3.6 zeigt Fotos der jeweiligen Zwischenstufen der Herstellung. Wie in Abbildung 3.6c zu sehen, wurden die so hergestellten Platten anschließend in drei Teile geteilt. Der erste Teil wurde dem Prozess direkt nach der Reinfiltration mit sekundärer Phenolharzmatrix entnommen und weiterführend untersucht (im Folgenden als reinfiltriert

### 3.3 Herstellung von kurzfaserverstärktem C/C-SiC mit eingebetteten Carbosticks

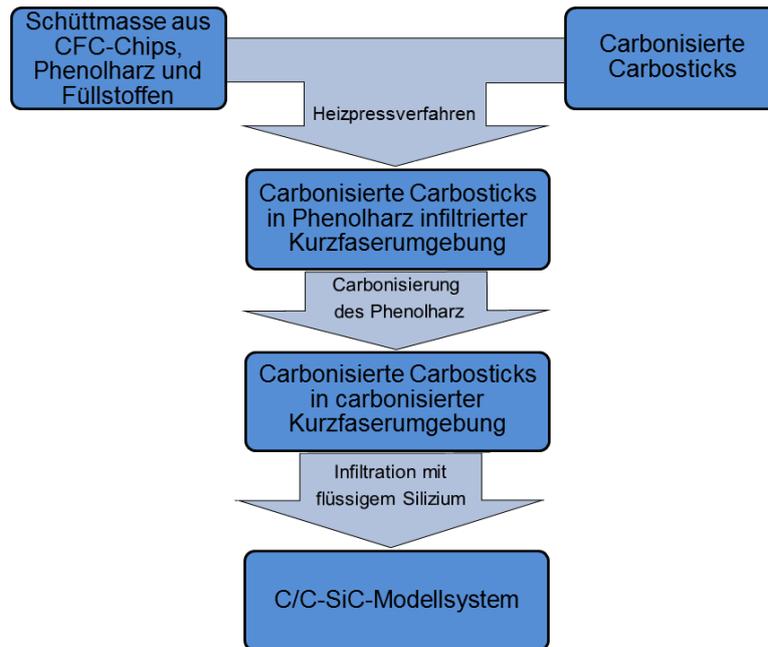
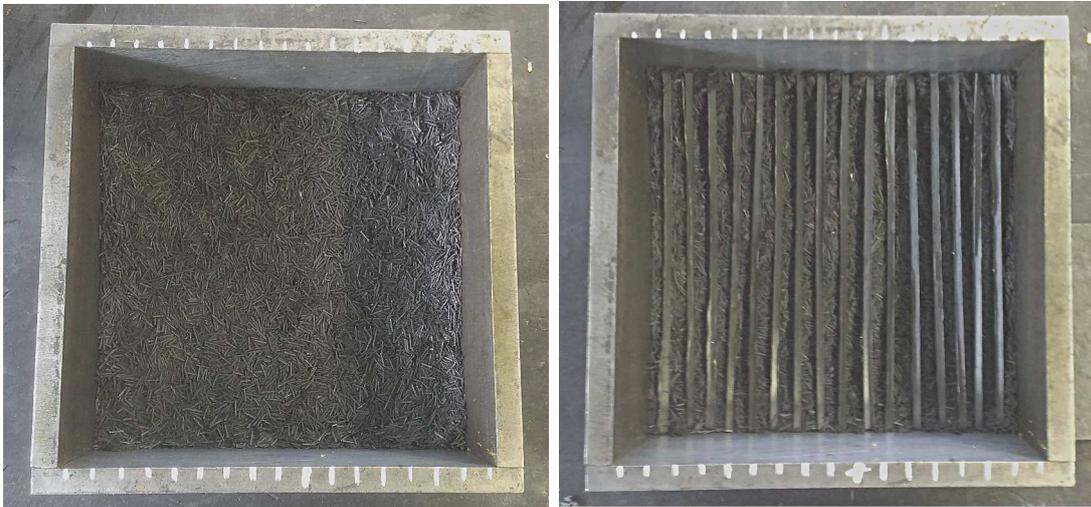


Abbildung 3.5: Übersicht über die Herstellung des C/C-SiC Modellsystems

bezeichnet). Der zweite und dritte Teil wurde carbonisiert, wobei der gleiche Carbonisierungsprozess wie bei der Carbostick-Herstellung verwendet wurde (vgl. Abbildung 3.4 auf Seite 30). Der zweite Teil der Platten wurde nach der Carbonisierung für weitere Untersuchungen dem Prozess entnommen (im Folgenden als carbonisiert bezeichnet). Der dritte Teil der Platten wurde abschließend siliziert (im Folgenden als siliziert bezeichnet). Abbildung 3.7 zeigt Fotos von den Vorbereitungen der Silizierung. Die Plattenteile werden per Dreipunkt-Lagerung auf porösen Kohlenstoffdochten in einem Kohlenstofftiegel gelagert. Der Kohlenstofftiegel ist mit Bornitrid-Suspension imprägniert und mit Kohlenstoffolie ausgelegt. Er wird mit einer empirisch bestimmten Menge Siliziumgranulat ausgefüllt, bevor die Platten auf die Keile gelegt werden. Der so vorbereitete Tiegel wird dann in einen Silizierungs-ofen unter Stickstoffatmosphäre auf 1500 °C geheizt. Bei 1420 °C schmilzt das Silizium und wird über die Poren und Risse der Keile durch Kapillarkräfte zu den Probenplatten transportiert. Dort reagiert es mit dem Matrixkohlenstoff zu Siliziumcarbid.

### 3 Probenpräparation



(a) Die Pressform wird zunächst mit der Hälfte der benötigten Schüttmasse gefüllt

(b) Die carbonisierten Carbosticks werden äquidistant auf der Schüttmasse ausgelegt



(c) Nach dem Pressvorgang wird die entstandene Platte in drei Teile aufgeteilt, um alle Produktionsschritte bis zur Silizierung untersuchen zu können

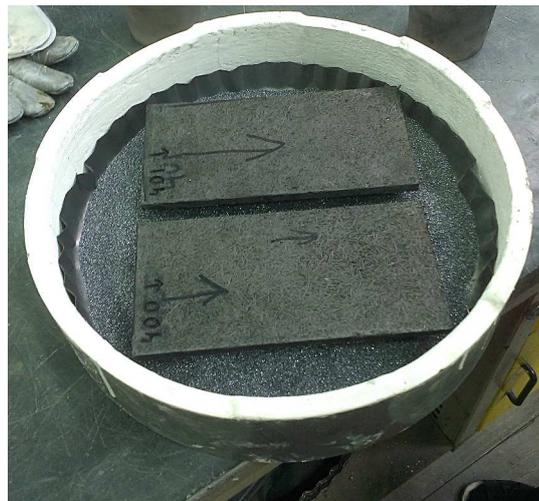
Abbildung 3.6: Herstellung von Platten mit eingebetteten Carbosticks

### 3.3 Herstellung von kurzfaserverstärktem C/C-SiC mit eingebetteten Carbesticks



(a) Tiegel mit Kohlenstoffdochten für Dreipunkt-Lagerung

(b) Der Zwischenraum zwischen den Dochten wird mit Siliziumgranulat aufgefüllt



(c) Die carbonisierten Platten werden auf den Dochten abgelegt. Der komplette Tiegel wird anschließend für die Silizierung in einem Silizierungs-ofen unter Inertatmosphäre auf 1500 °C erhitzt

Abbildung 3.7: Vorbereitungen für den Silizierungsprozess im Überblick

# 4 Experimentelle Methoden

## 4.1 Spektroskopische Untersuchung der Faseroberfläche

Die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix ist das entscheidende Bindeglied in CMC-Werkstoffen. Die Eigenschaften dieser Grenzfläche werden maßgeblich von den Oberflächeneigenschaften der Faser bestimmt. Zwischen **OX**- und **NOX**-Carbonfasern sind Unterschiede in der Oberflächenzusammensetzung und chemischen Funktionalität zu erwarten, die wiederum die Grenzflächeneigenschaften stark beeinflussen. Um die Oberflächeneigenschaften quantifizieren zu können, kommen in dieser Arbeit die beiden oberflächensensitiven (Informationstiefe: einige Å) spektroskopischen Methoden XPS<sup>1</sup> und AES<sup>2</sup> zur Anwendung. In den folgenden beiden Kapiteln werden diese beiden Methoden detaillierter vorgestellt. Für einen umfassenderen Überblick sei auf [90] verwiesen.

### 4.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XPS basiert auf dem photoelektrischen Effekt [91–93]. In Abbildung 4.1 ist ein vereinfachtes Energieschema für die Photoionisation mittels Röntgenstrahlen gezeigt für den Fall, dass die Probe leitend mit einem Spektrometer verbunden ist. Durch die äußere Anregung mit Röntgenphotonen der Energie  $E_\gamma = h\nu$ , wobei  $\nu$  die Frequenz der anregenden Strahlung und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist, kommt es zur Emission von Sekundärelektronen. Aus der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der detektierten Elektronen kann auf die ursprüngliche Bindungsenergie des Elektrons  $E_B$  zurückgeschlossen werden. Es gilt:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi_{Spektrometer} - E_B \quad (4.1)$$

Es wird dabei implizit eine sog. „frozen orbital approximation“ oder „sudden approximation“ angewendet, d.h. es wird nach Koopman [95] davon ausgegangen, dass die Ionisierung des Ausgangsatoms die energetische Lage der Orbitale und damit die detektierte Bindungsenergie nicht verändert.  $\Phi_{Spektrometer}$  ist die geräteabhängige Austrittsarbeit und damit nicht materialbedingt. Sie kann an bekannten Standardproben kalibriert werden.  $E_B$  ist elementspezifisch und abhängig vom Ursprung orbital des detektierten Elektrons. Mit Röntgenstrahlen können dabei neben Bandstrukturen auch Rumpfelektronen, Elektronen aus energetisch

---

<sup>1</sup>Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. **X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy

<sup>2</sup>Augerelektronenspektroskopie

## 4.1 Spektroskopische Untersuchung der Faseroberfläche

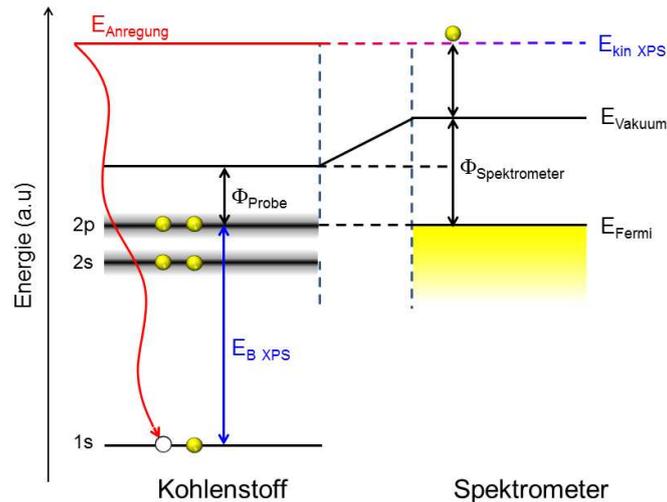


Abbildung 4.1: Energieschema bei Analyse einer Kohlenstoffprobe mittels XPS (nach [94])

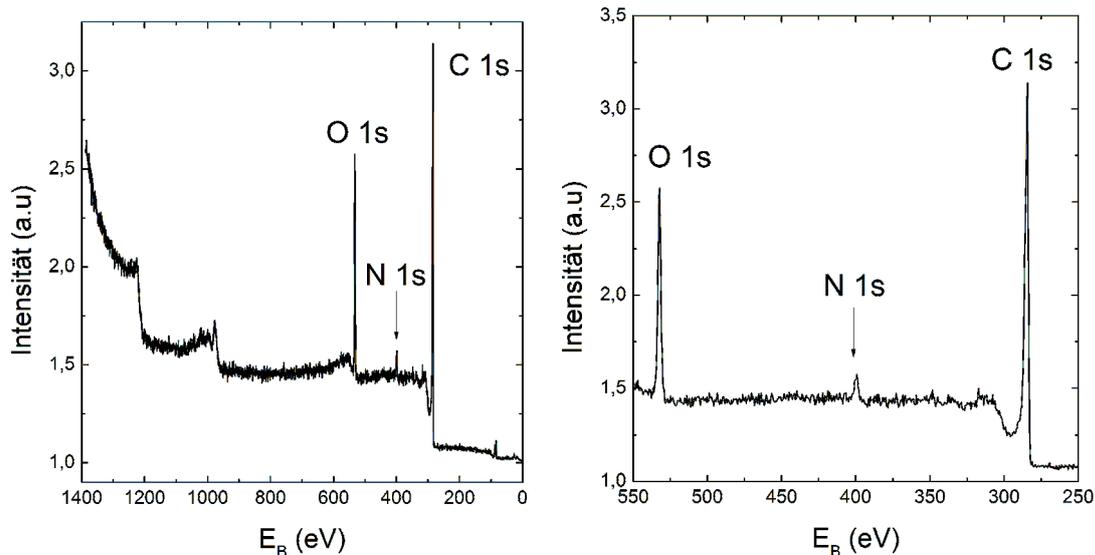
tiefer liegenden Orbitalen, untersucht werden. In dieser Arbeit werden ausschließlich diese Rumpfelektronen untersucht, da sie keinen Delokalisationseffekten unterliegen und daher scharfe, klar zu unterscheidende Peaks liefern. Sie stammen dabei aufgrund der niedrigen Ordnungszahl der hier untersuchten Elemente aus den 1s Orbitalen.

Die kinetische Energie des detektierten Elektrons hängt maßgeblich von der Energie der eingestrahlten Photonen und damit von der Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlung ab. Um scharfe Peaks zu erhalten, wird monochromatische Strahlung verwendet. Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit eine Röntgenröhre mit Aluminiumkathode (XM 1000, Omicron Nano Technology GmbH) verwendet und als Strahlung die Aluminium  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Die Energie eines Röntgenphotons dieser spektralen Linie beträgt 1486,6 eV. Die Detektion der Elektronen erfolgt mit einem Halbkugeldetektor, der die kinetische Energie der detektierten Elektronen auflösen kann und die Aufzeichnung eines Spektrums erlaubt. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität werden die XPS-Untersuchungen im UHV<sup>3</sup> durchgeführt.

### Untersuchung der elementaren Zusammensetzung von Carbonfaseroberflächen mittels XPS

Abbildung 4.2a zeigt ein Übersichtsspektrum der Oberfläche einer chemisch entschichteten Carbonfaser. Abbildung 4.2b zeigt daraus vergrößert den Ausschnitt, der die Signale infolge der Ionisation von Rumpfelektronen beinhaltet. Es lassen sich dabei neben dem Kohlenstoffpeak auch ein Sauerstoff- und Stickstoffsignal erkennen. Für die Untergrundkorrektur wird ein Untergrund nach Shirley [96] verwendet. Die Auswertung der relativen Zusammensetzung der Faser erfolgt über die Flächen der jeweiligen Rumpfelektronen-Peaks nach Untergrundkorrektur, die

<sup>3</sup>Ultrahochvakuum, Drücke im Bereich und unterhalb von  $10^{-9}$  mbar



(a) Übersichtsspektrum der Carbonfaser-oberfläche (b) Vergrößerung des Bereichs, der das Signal der Rumpfelektronen beinhaltet

Abbildung 4.2: Typisches XPS-Spektrum für eine chemisch entschichtete Carbonfaser. Die erkennbaren Peaks enthalten den Kohlenstoff 1s Peak (284,7 eV), den Stickstoff 1s Peak (400,2 eV) und den Sauerstoff 1s Peak (531,7 eV). Zwischen 900 eV und 1300 eV sind die Augerkanten von Kohlenstoff und Sauerstoff zu erkennen

über sog. relative Sensitivitätsfaktoren gewichtet werden. Die relativen Sensitivitätsfaktoren tragen dabei der Tatsache Rechnung, dass jedes Element einen individuellen Ionisationsquerschnitt besitzt. Die so bestimmten Flächenanteile entsprechen dem relativen Anteil dieses Elements an der untersuchten Oberfläche.

### Untersuchung der Oberflächenfunktionalität von Carbonfasern mittels XPS

Neben der Ermittlung der relativen Elementkonzentration an der Oberfläche erlaubt XPS auch Aussagen über den Bindungszustand der untersuchten Elemente. Geht ein Atom eine Bindung mit einem anderen Atom ein, so verschiebt sich die Elektronendichte der Valenzelektronen je nach Bindungstyp und Elektronegativität des Bindungspartners [97]. Dies führt zu einer Änderung der effektiven Ladung, was wiederum eine Verschiebung des Coulomb-Potenzials und damit auch der energetischen Lage des untersuchten Orbitals nach sich zieht. Somit können auch bei Rumpfelektronen Verschiebungen des Peaks beobachtet werden, die als „chemical shift“ bezeichnet werden.

Um die Auswirkungen der anodischen Oxidation zu untersuchen, sind kovalente Bindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff von besonderem Interesse. Die Analyse der chemischen Verschiebung des C 1s-Peaks bietet die Möglichkeit diese Bindungen zu charakterisieren. Abbildung 4.3 zeigt die genauere Betrachtung des C 1s-Peaks einer Carbonfaser mit höherer Energieauflösung. Es lassen sich neben

## 4.1 Spektroskopische Untersuchung der Faseroberfläche

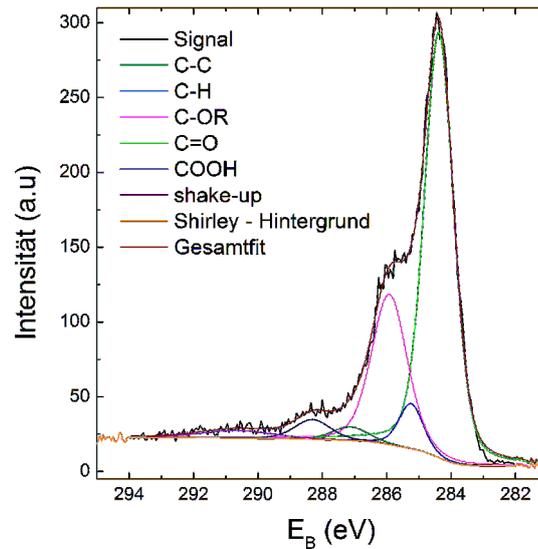


Abbildung 4.3: Detailansicht des C 1s-Peaks einer Carbonfaser mit höherer Energieauflösung. Mehrere Schultern zu höheren Energien sind deutlich erkennbar. Diese lassen sich über Pseudo-Voigt-Profile anfitten

dem Hauptpeak (C-C-Bindung) weitere Schultern zu höheren Energien erkennen. Aus der energetischen Verschiebung des zugrunde liegenden Peaks kann auf den Bindungszustand zurückgeschlossen werden [98]. Analog dem Vorgehen zur Bestimmung der Zusammensetzung der Probenoberfläche können zudem aus dem jeweiligen Flächenanteil die relativen Anteile dieses Bindungszustandes ermittelt werden. Für die quantitative Analyse der Bindungszustände des Kohlenstoffs wird ein Fit-Verfahren mittels Pseudo-Voigt-Profilen, einer Linearkombination aus Gauß- und Lorentzfunktion, verwendet. Die Lorentzfunktion beschreibt die Linienverbreiterung, die sich aus der Energie-Zeit-Unschärferelation  $\Delta E \Delta t \geq h$  ergibt. Die Gaußfunktion beschreibt die gerätebedingte Linienverbreiterung und Phononen-Wechselwirkungen [99]. Über den Flächenanteil der gefitteten Peaks lässt sich auf die relativen Anteile der jeweiligen Bindungspartner zurückschließen. Tabelle 4.1 zeigt einen Überblick über die Lage der einzelnen Bindungspeaks. Der C-C-Bindungspeak zeigt dabei Asymmetrien zu hohen Energien, die sich aus Wechselwirkungen mit dem Leitungsband des Kohlenstoffs ergeben [101][98]. Der C-H-Peak spiegelt folglich neben der Detektion von Kohlenwasserstoffbindungen auch die Asymmetrie des C-C-Peaks wider. Die beiden Peaks werden daher im Folgenden separat gefittet, ihre jeweiligen Anteile werden jedoch in Summe betrachtet.

### 4.1.2 Augerelektronenspektroskopie

Im Anschluss an die Emission eines Elektrons, wie etwa beim Photoeffekt, kommt es zu Rekombinationsprozessen mit Elektronen aus höheren Energieniveaus. Dabei kommt es entweder zur Emission von Röntgenstrahlung oder als Konkur-

#### 4 Experimentelle Methoden

Peakposition (eV)	Bindungstyp	Bezeichnung
284,1 - 284,4	C-C	Kohlenstoffbindung
284,0 - 285,3	C-H	Kohlenwasserstoffbindung
285,7 - 286,3	C-OH/C-O-R	Hydroxylgruppe/Etherbindung
287,0 - 287,2	C=O	Carbonylgruppe
288,0 - 288,3	COOH/COOR	Carboxylgruppe/Esterbindung
289,0 - 293,0	Doppelionisation/CO <sub>3</sub>	Shake-up/Carbonate

Tabelle 4.1: Zuordnung der einzelnen Schultern des C 1s-Peaks zu bestimmten funktionellen Gruppen (Werte orientieren sich an [98] und [100])

renzprozess zum Auger-Meitner Effekt [102, 103]. Dieser Effekt beschreibt, dass es im Anschluss an den Rekombinationsprozess zu einem strahlungslosen Energieübertrag kommt, wodurch ein zweites Sekundärelektron emittiert wird. Diese Elektronen werden Augerelektronen genannt und können ebenfalls zu spektroskopischen Zwecken genutzt werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten AES-Gerät (NanoSAM, Omicron Nano Technology GmbH) werden sie mittels Elektronenstoßionisation angeregt.

Ein zu Abbildung 4.1 analoges vereinfachtes Energieschema für den Augereffekt ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Die kinetische Energie des detektierten Augerelektrons ist unabhängig von der Energie der äußeren Anregung. Bei der Anregung mit Elektronen ändert sich jedoch der Ionisationsquerschnitt der angeregten Elemente [104] mit der Anregungsenergie, d.h. der angelegten Beschleunigungsspannung. Dies hat Auswirkungen auf die Anzahl der angeregten Augerelektronen und damit auch auf die Intensität des gemessenen Spektrums. Für die kineti-

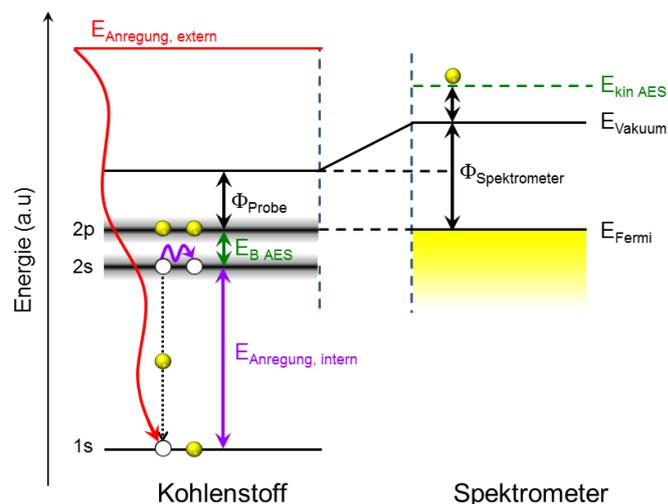


Abbildung 4.4: Energieschema bei Analyse einer Kohlenstoffprobe mittels AES

## 4.1 Spektroskopische Untersuchung der Faseroberfläche

sche Energie des Augerelektrons ist die vakante energetische Lage nach der ersten Elektronenemission, die Bindungsenergie des rekombinierenden Elektrons und des zweiten emittierten Elektrons entscheidend. Im Fall von Kohlenstoff handelt es sich bei letzteren beiden um Valenzelektronen, sie liegen damit im Festkörper delokalisiert vor. Dies führt zu einer erheblichen Verbreiterung der entstehenden AES-Peaks im Vergleich zu XPS. Regt man Augerelektronen mittels Elektronenbestrahlung an, so können zudem auch in erheblichem Maße zurück gestreute Elektronen und andere Sekundärelektronen detektiert werden, was zusätzlich zu einem stark ausgeprägten Untergrund führt. Man kann daher für viele Materialien im Festkörper nicht zwischen den unterschiedlichen Valenzelektronen, im Falle von Kohlenstoff etwa den 2s- und 2p-Orbitalen unterscheiden, sondern lediglich zwischen den angeregten Schalen bzw. Hauptquantenzahlen. Bei Kohlenstoff handelt es sich dabei um die K- und L-Schale. Daneben führt dies auch zu einer geringeren quantitativen Genauigkeit von AES im Vergleich zu XPS. Es ergibt sich somit für Augerelektronenspektroskopie an dem Beispiel Kohlenstoff:

$$E_{kin}(KLL) = E_K - E_{L1} - E_{L2} - \Phi_{Spektrometer} \quad (4.2)$$

Der so entstehende Peak wird  $KL_1L_2$ - oder, falls keine Unterscheidung möglich ist, nur KLL-Peak - nach den jeweils beteiligten Schalen - genannt. Bei der in dieser Arbeit verwendeten AES-Anlage erfolgt die Detektion der Augerelektronen ebenfalls mit einem Halbkugeldetektor. Ebenso wie bei XPS werden die AES-Untersuchungen im UHV durchgeführt.

### **Untersuchung der elementaren Zusammensetzung von Carbonfaseroberflächen mittels AES**

Abbildung 4.5 zeigt ein AES-Spektrum einer chemisch entschlichteten Carbonfaser. Qualitativ sind ähnliche Ergebnisse messbar wie bei der XPS-Untersuchung. Da XPS schärfere Peaks und einen weniger ausgeprägten Untergrund besitzt, eignet es sich gut für eine quantitative Auswertung der Elementanteile. Die AES-Spektren werden im Folgenden ergänzend dazu verwendet, um die XPS Ergebnisse qualitativ zu stützen. Ihre Hauptanwendung finden sie darüber hinaus in der Untersuchung der Kohlenstoffmodifikation der Faseroberfläche.

### **Untersuchung der Kohlenstoffmodifikation von Carbonfaseroberflächen mittels AES**

Auch Auger-Spektren enthalten Informationen über den Bindungszustand des untersuchten Materials. So konnte etwa Rye [105, 106] mittels Gasphasen-Augerspektroskopie zeigen, dass der Kohlenstoff KLL-Peak von Methan, Ethen und Ethin ausgeprägte Unterschiede in der Unterstruktur des Peaks, der sog. „line-shape“, aufweist. Man kann diese, von Rye als Fingerabdruck bezeichneten Unterschiede, auf die energetische Lage der Molekülorbitale der Kohlenstoffbindung zurückführen, die sich im Grundzustand auch über  $sp^3$ -,  $sp^2$ - und  $sp$ -Hybridisierung beschreiben lassen. In der Gasphase bilden diese Molekülorbitale diskrete

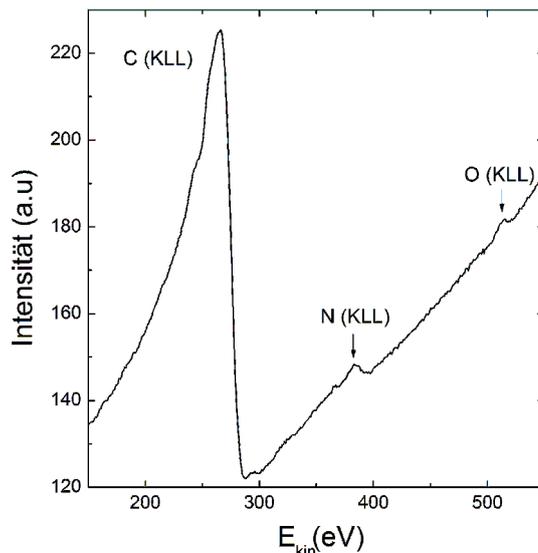
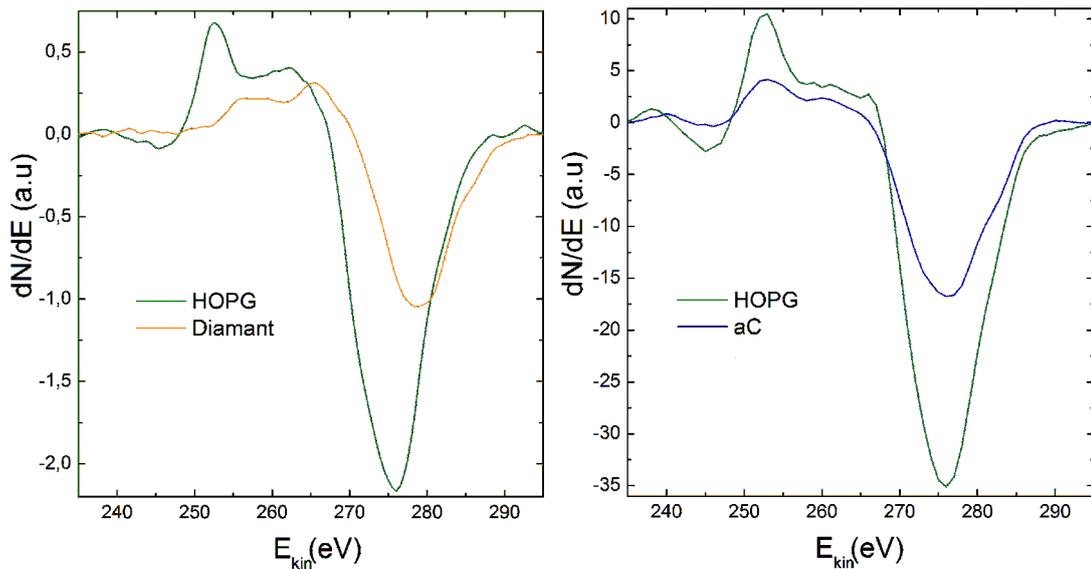


Abbildung 4.5: Typisches AES-Spektrum einer chemisch entschichteten Carbonfaser, aufgenommen bei 3 kV Beschleunigungsspannung und 3 nA Strahlstrom.

Energieniveaus und der KLL-Übergang wird dadurch orbitalspezifisch, wodurch man verschiedene Bindungsarten des Kohlenstoffs unterscheiden kann. Durch die bereits beschriebenen Untergrund- und Delocalisationsprozesse wird dieser Fingerabdruck für Festkörper wesentlich schwieriger zu identifizieren. Ramaker [107, 108] und Steffen [109] konnten Unterschiede in der KLL-Peakform von differenzierten Peaks unterschiedlicher Kohlenstoff-Allotrope aufzeigen. Abbildung 4.6 zeigt den Kohlenstoff KLL-Peak von verschiedenen Referenz-Proben (einzelner Kristallit einer polykristallinen Diamant-Probe, HOPG<sup>4</sup> als Grafit - und der amorphe Kohlenstoff-Film eines TEM-Grids als aC<sup>5</sup>-Referenz) in differenzieller Form. Die Messungen orientieren sich dabei an Steffens Ergebnissen. Die Unterscheidung zwischen Grafit (hier Einstrahlung immer senkrecht zur Basalebene) und Diamant kann dabei bereits mit einer Messung auch bei höheren Beschleunigungsspannungen (hier 3 kV) sichtbar gemacht werden. Für die subtilere Unterscheidung zwischen Grafit und aC wurde die Spannung auf 1 kV reduziert, bei der Kohlenstoff den maximalen Ionisationsquerschnitt aufweist [110]. Außerdem wurden jeweils zehn Spektren gemessen, die anschließend gemittelt wurden. Neben den unterschiedlichen Verhältnissen von Peak zu Dip, erkennt man im Vergleich zwischen Grafit und Diamant eine deutlich andere Doppel-Peak-Struktur im Bereich zwischen 245 eV und 270 eV, die diese beiden Kohlenstoffmodifikationen eindeutig unterscheidbar macht. Die Peakformen von Grafit und aC sind sich dagegen deutlich ähnlicher, wobei sich im selben Energiefenster ebenfalls Unterschiede in der Intensitätsverteilung der Doppel-Peak-Struktur zeigen. Daneben zeigt Grafit eine kleine Schulter bei 266 eV und einen ausgeprägten Dip, während der Dip bei aC nicht so stark ausgeprägt ist und eine Stufe bei 281 eV zeigt.

<sup>4</sup>Engl. **H**ighly **O**riented **P**yrolytic **G**raphite, eine hochgeordnete Form des Graphits

<sup>5</sup>amorpher Kohlenstoff



(a) Vergleich zwischen Grafit und Diamant (3 kV, 3 nA)

(b) Vergleich zwischen Grafit und amorphem Kohlenstoff (1 kV, 3 nA)

Abbildung 4.6: Ausschnitt des AES-Spektrums im Bereich des Kohlenstoff KLL-Peaks in differenzieller Darstellung

Man kann über diese Unterschiede mittels AES verschiedene Kohlenstoff-Modifikationen oberflächensensitiv und lokal unterscheiden [110–113]. Somit bildet AES eine Möglichkeit, die Kohlenstoff-Modifikation der Oberfläche von **OX**- und **NOX**-Carbonfasern zu untersuchen und aufzuzeigen, welche Veränderungen während der anodischen Oxidation stattfinden.

### Auswahl der Faserproben und Messpositionen für die AES-Messungen

Für den Vergleich des C KLL-Peaks der Faseroberflächen wurden chemisch entschichtete Fasern herangezogen, die vor der Untersuchung mit 900 °C behandelt wurden, um den Einfluss von Fremdatomen zu minimieren. Aus den spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Abbildung 5.6b auf Seite 81) ist hervorgegangen, dass der Sauerstoff- und Stickstoffanteil für diese Proben deutlich geringer ist als für unbehandelte Fasern. Außerdem ist der Unterschied im Sauerstoffgehalt zwischen **OX** und **NOX** hier am geringsten (vgl. Abbildung 5.4 auf Seite 79).

Im Gegensatz zu den vorgestellten Referenzmaterialien besitzen die ausgewählten Carbonfasern eine gekrümmte Faseroberfläche mit einer ausgeprägten Topographie. Diese führt zu Verschattungs- und Überstrahlungseffekten in der Sekundärelektronenemission an den fibrillaren Strukturen der Faseroberfläche. Daher wurden aus dem REM<sup>6</sup>-Bild der Faser Messpunkte auf der Oberfläche ausgewählt, die als günstig erachtet wurden. Dabei wurden möglichst flache Stellen auf der Faser ausgewählt, in den überwiegenden Fällen handelt es sich dabei um breite Fibrillenstrukturen. Analog dem Vorgehen bei Messung der Referenzspektren

<sup>6</sup>Rasterelektronenmikroskop

## 4 Experimentelle Methoden

wurden zehn Messpunkte ausgewählt und ein gemitteltetes Spektrum erstellt. Abbildung 4.7 zeigt einen Ausschnitt aus einem REM-Bild von einer Carbonfaser mit markierten Messpunkten.

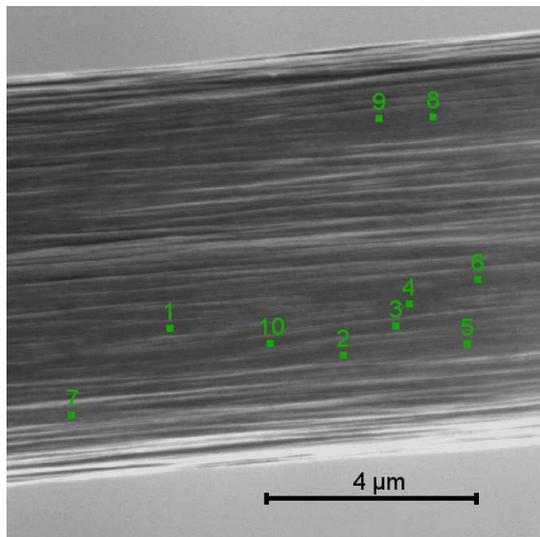


Abbildung 4.7: REM-Bild der Carbonfaseroberfläche mit markierten Messpunkten für die Untersuchung des C KLL-Peaks

## 4.2 Topographische Charakterisierung der Carbonfasern mittels Rasterkraftmikroskopie

Neben der spektroskopischen Untersuchung der Carbonfaseroberfläche wird auch eine topographische Analyse durchgeführt. Ziel ist es dabei, mögliche Rauheitsunterschiede sowie die Beschichtung der beiden Fasertypen zu untersuchen. Zu diesem Zweck kommt ein AFM<sup>7</sup> (Dimension 3100, Bruker Corporation) zum Einsatz. Die AFM-Bilder werden dabei im Tappingmodus aufgenommen, mit einem Bildausschnitt von 5 µm auf 5 µm bei einer Auflösung von 512 auf 512 Datenpunkten und einer Scanrate von 0,5 Hz. Bei Carbonfasern ergibt sich im Vergleich zu flachen Oberflächen die Herausforderung, dass die Krümmung der Faser in der Betrachtung der Rauheit mitberücksichtigt werden muss. Eine einfache Betrachtung der Rauheit der Fasern ist ohne weiteres nicht möglich, da diese von dem Faserradius dominiert wird. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit zwei Ansätze verfolgt, um die Rauheit der Fasern auf verschiedenen Größenordnungen zu erfassen. Zum einen wird ein spektraler Ansatz nach Persson [114–116] verfolgt, zum anderen kommt in dieser Arbeit die Auswertung der sog. Fibrillen- bzw. Mikrorauheit und der Nanorauheit der Faser über eine adaptive Untergrundkorrektur zum Einsatz, die Jäger [54, 117] in einer Vorgängerarbeit entwickelt hat. Im Folgenden sollen diese beiden Ansätze näher erläutert werden.

<sup>7</sup>Rasterkraftmikroskop, engl. *A*tomic *F*orce *M*icroscope

### 4.2.1 Spektrale Betrachtung der Faseroberfläche

Persson definiert ein sog. „surface roughness power spectrum“ [114], welches sich an einem PSD<sup>8</sup> in der Signalverarbeitung orientiert, um die Beschaffenheit einer Oberfläche zu bewerten. Analog einem PSD handelt es sich dabei um das Amplitudenquadrat der Fourier-Transformation des Höhensignals. Im eindimensionalen Fall lässt sich dies nach Feninat [118] berechnen zu:

$$C(k) = \frac{1}{L} \left( \int_0^L z(x) e^{-i2\pi xk} dx \right)^2 \quad (4.3)$$

$C(k)$  repräsentiert dabei das PSD,  $L$  ist die Gesamtlänge der betrachteten Strecke,  $z(x)$  das gemessene Höhenprofil und  $k$  den Wellenvektor bzw. die Wellenzahl, also die reziproke Wellenlänge der betrachteten Strukturgröße.

Das PSD von vielen natürlichen Oberflächen, wie etwa Bruchflächen [114] oder menschliches Dentin [118], lässt sich durch eine Potenzfunktion  $C(k) \sim k^m$  mit dem Exponenten  $m$ , beschreiben [114]. Um alle Größenordnungen der Oberflächenstruktur gleichwertig abbilden zu können wird dieses PSD doppelt-logarithmisch skaliert aufgetragen, woraus sich der in Abbildung 4.8 skizzierte Verlauf ergibt. Die reziproke Länge  $L$  des betrachteten Höhenprofils stellt dabei den

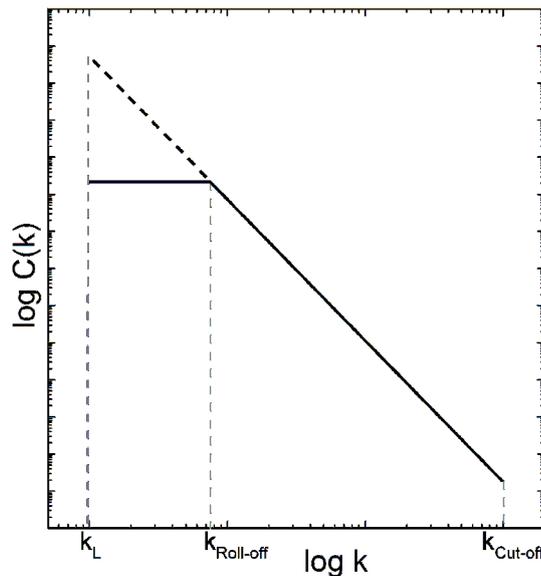


Abbildung 4.8: Typischer Verlauf eines PSD für natürliche Oberflächen (nach [114])

kleinstmöglichen Wellenvektor  $k_L$  dar. Die kleinstmögliche abbildbare Strukturgröße und damit die größte Wellenzahl  $k_{Cut-off}$  wird üblicherweise als „Cut-off Frequenz“ oder auch „high-frequency Cut-off“ bezeichnet. Sofern keine atomaren Größenordnungen erreicht werden, ergibt sich dieser aus der Auflösung der verwendeten Daten. Gemäß dem Nyquist-Shannon-Abtasttheorem [119] entspricht

<sup>8</sup>Spektrale Leistungsdichte, engl. *Power Spectral Density*

die Cut-off Frequenz dabei der halben Abtastrate.

In doppelt logarithmischer Skalierung ergibt sich ein lineares Verhalten des PSD zwischen den Grenzfrequenzen  $k_L$  und  $k_{Cut-off}$ . Bei der Analyse von realen Oberflächen können zusätzlich sog. „Roll-off Frequenzen“  $k_{Roll-off}$ , auch „long-distance Roll-off“ genannt [114], auftreten. Bei  $k_{Roll-off}$  knickt das PSD ab und es ergeben sich Bereiche unterschiedlicher Steigung. Dieser Effekt lässt sich auf unterschiedliche Oberflächenstrukturen bei verschiedenen Größenordnungen zurückführen. Persson führt als ein Beispiel eine Oberfläche an, die sich aus gesinterten Korund-Partikeln zusammensetzt [114]. Bei der Strukturgröße der Partikel ergibt sich eine Roll-off Frequenz, unterhalb davon spiegelt der Verlauf des PSD vor allem die Periodizität der Oberfläche mit der mittleren Partikelgröße wider, während es oberhalb der Roll-off Frequenz die Oberflächeneigenschaften der Partikel abbildet. Mittels PSD lassen sich also Unterschiede der Oberfläche auf verschiedenen Größenordnungen abbilden und relevante Strukturgrößen, hier etwa die mittlere Größe der Korund-Partikel, bestimmen.

Darüber hinaus bietet das PSD auch die Möglichkeit der Rauheitsbestimmung. Die RMS-Rauheit  $R_q$  ist im eindimensionalen Fall definiert über die mittlere quadratische Abweichung der aufgenommenen Höhenwerte  $z_i$  von einem Untergrund  $z'_i$ :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z'_i)^2} \quad (4.4)$$

Für ebene Profile bietet sich eine Bestimmung des Untergrundes über den Mittelwert der  $N$  aufgezeichneten Höhenwerte an. Für die Bestimmung der Rauheit der Carbonfaseroberfläche ist dieses Vorgehen jedoch nicht sinnvoll, da die Rauheit in diesem Fall hauptsächlich die Faserkrümmung widerspiegelt.  $R_q$  ist jedoch weiterhin über folgende Relation mit dem PSD verknüpft [118]:

$$R_q^2 = \int_{k_0}^{k_1} C(k) dk \quad (4.5)$$

Über eine geeignete Wahl von  $k_0$  und  $k_1$  kann also die Rauheit der Faseroberfläche auf verschiedenen Größenordnungen und somit unabhängig von der Faserkrümmung ermittelt werden.

Im Kontext der topographischen Analyse von Carbonfasern bietet das PSD folglich die Möglichkeit der Bestimmung von relevanten Größenordnungen über die Roll-off-Frequenz. Zusätzlich kann die Rauheit der Carbonfaser auf diesen Größenordnungen und somit unabhängig von der Faserkrümmung ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Untergrundkorrektur der AFM-Daten mit einem Untergrund erster Ordnung durchgeführt. Analog zu dem Vorgehen von Feninat [118] wurden sie anschließend gemäß der Messauflösung in 512 Höhenprofile unterteilt. Für jedes Höhenprofil wurde mit der Software Origin 8.6 eine FFT<sup>9</sup>

---

<sup>9</sup>Schnelle Fourier-Transformation, engl. **F**ast **F**ourier **T**ransform

durchgeführt. Als Fensterfunktion kommt dabei ein Von-Hann-Fenster [120], oft auch als Hanning-Fenster bezeichnet, zum Einsatz. Die Amplitudenfunktionen der 512 FFTs werden anschließend gemittelt und entsprechend Formel 4.3 in ein PSD umgerechnet. Dieses Verfahren wurde sowohl parallel zu Faserrichtung als auch senkrecht dazu durchgeführt, eine Betrachtung der Höhenprofile in senkrechter Richtung hat sich jedoch für Carbonfasern als wesentlich aussagekräftiger herausgestellt. Daher wird sich im Kontext dieser Arbeit auf diese PSD beschränkt.

### 4.2.2 Rauheitsbestimmung mittels adaptivem Untergrund

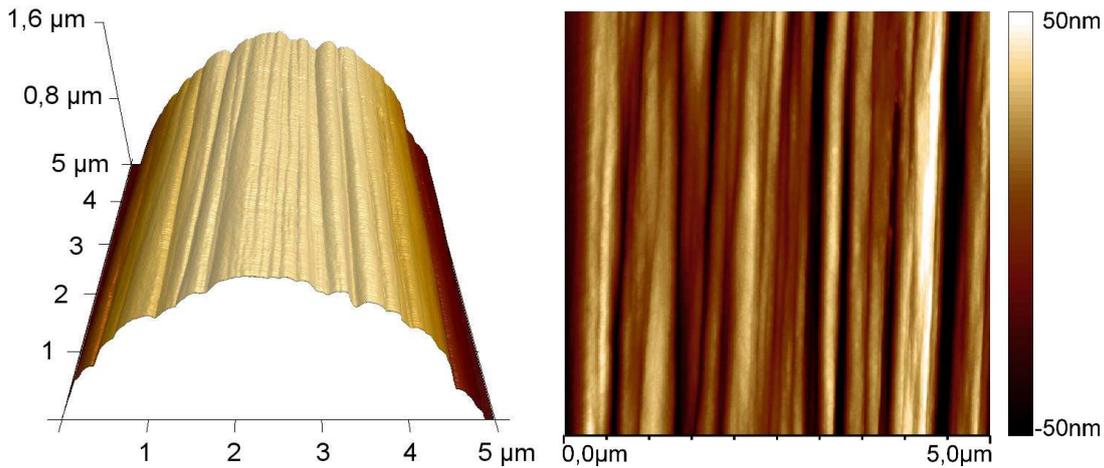
Neben einem Vergleich zum PSD bietet die Bestimmung der Mikro- und Nanorauheit nach Jäger [117] die Möglichkeit, die Rauheit der Faser auf verschiedenen Größenordnungen bildgebend sichtbar zu machen. Im Rahmen dieser Arbeit wird sie zudem für eine statistische Auswertung der Faseroberflächen angewandt.

Jäger verwendet einen adaptiven Untergrund nach Eilers [121, 122] um Substrukturen auf der Faser von der Faserkrümmung zu trennen. Die Anpassung des Untergrunds  $z'$  an die gemessenen Daten  $z$  erfolgt dabei durch die Minimierung folgenden Terms:

$$S = \sum_i w_i (z_i - z'_i)^2 + \lambda \sum_i (\Delta^2 z'_i)^2 \quad (4.6)$$

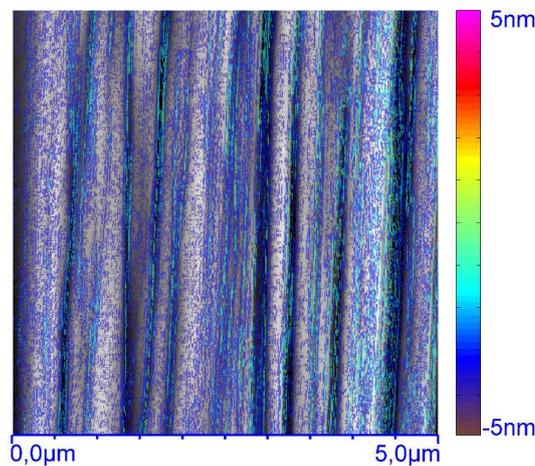
$$\Delta^2 z'_i = (z'_i - z'_{i-1}) - (z'_{i-1} - z'_{i-2}) \quad (4.7)$$

Dabei stellt  $z_i$  die gemessenen Datenpunkte und  $z'_i$  die Koordinaten des Untergrundes dar.  $w_i$  ist ein Gewichtungsfaktor, der die Möglichkeit eines symmetrischen oder asymmetrischen Fits bietet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde er so eingestellt, dass sich ausschließlich ein symmetrischer Untergrund ergibt. Entscheidend für die Auswertung der Rauheit der Carbonfasern ist der Faktor  $\lambda$ . Mit ihm lässt sich der mittlere Abstand des Untergrunds zu den Messpunkten einstellen, wobei der Abstand umso kleiner wird, je kleiner  $\lambda$  gewählt wird. Jäger [54] nutzt diesen Faktor, um Strukturen mit verschiedenen Größenordnungen auf der Faser zu erfassen. Dazu werden zwei Werte für  $\lambda$  ausgewählt, die verschiedene Größenordnungen auf der Faser abbilden. Nach dem Untergrundabzug mit  $\lambda = 10^5$  verbleibt die fibrillare Struktur der Faseroberfläche mit Größenordnungen im Bereich 100 nm. Jäger bezeichnet die so ermittelte Rauheit als Fibrillen- oder Mikrorauheit. Für einen Wert von  $\lambda = 10^0$  wird auch die Fibrillenstruktur der Faser angefitet, die ermittelte Rauheit spiegelt folglich Nanostrukturen auf den Fibrillen wider, weshalb sie als Nanorauheit bezeichnet wird. Abbildung 4.9 zeigt die AFM-Aufnahme einer Carbonfaser und die entsprechenden Bilder nach Untergrundkorrektur zur Bestimmung der Mikro- und Nanorauheit. Aus diesen Bildern wird die mittlere Rauheit  $R_a$ , gemittelt über das komplette jeweilige Bild, bestimmt. Für eine statistische Auswertung werden jeweils drei Bilder an drei verschiedenen Fasern derselben Modifikation aufgenommen.



(a) Ausgangsdaten: AFM-Bild der Oberfläche einer Carbonfaser in 3D-Darstellung

(b) Darstellung der Mikrorauheit durch Untergrundkorrektur mit  $\lambda = 10^5$  aus Daten in Abbildung 4.9a extrahiert



(c) Darstellung der Nanorauheit (Farbskala) durch Untergrundkorrektur mit  $\lambda = 10^0$  aus Daten in Abbildung 4.9a extrahiert. In Graustufen ist die Mikrorauheit hinterlegt

Abbildung 4.9: Darstellung der Rauheit auf verschiedenen Größenskalen nach entsprechendem Untergrundabzug (nach Jäger [54][117])

### 4.3 Volumencharakterisierung mittels Röntgencomputertomographie

Röntgen-CT<sup>10</sup> zählt zu den zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden. Für die Untersuchung von Faserverbundwerkstoffen bietet sich die Verwendung von Röntgen-NanoCT an, um u.a. Defekte, Poren und Faserverteilungen im Komposit [123, 124] auf Mikro- und Nanoskala sichtbar zu machen. Damit liefert Röntgen-CT

<sup>10</sup>Computertomographie

### 4.3 Volumencharakterisierung mittels Röntgencomputertomographie

eine Alternative zu mikroskopischen Untersuchungen an Schliiffbildern [125], für die die Proben aufwändig präpariert werden müssen. Neuere Ansätze verwenden Röntgen-CT in Kombination mit integrierter thermischer oder mechanischer Belastung, so dass die Schädigung des Materials *in-situ* während des Versuchsablaufs beobachtet werden kann [126].

#### Aufbau und Messprinzip

Der prinzipielle Aufbau des verwendeten Röntgen-Computertomographen (Phoenix nanotom m, General Electric Company Coporation) ist in Abbildung 4.10a gezeigt. Es handelt sich dabei um einen Kegelstrahl Röntgen-Computertomographen [127]. Mit Hilfe einer Röntgenquelle wird die Probe mit Röntgenstrahlen bestrahlt

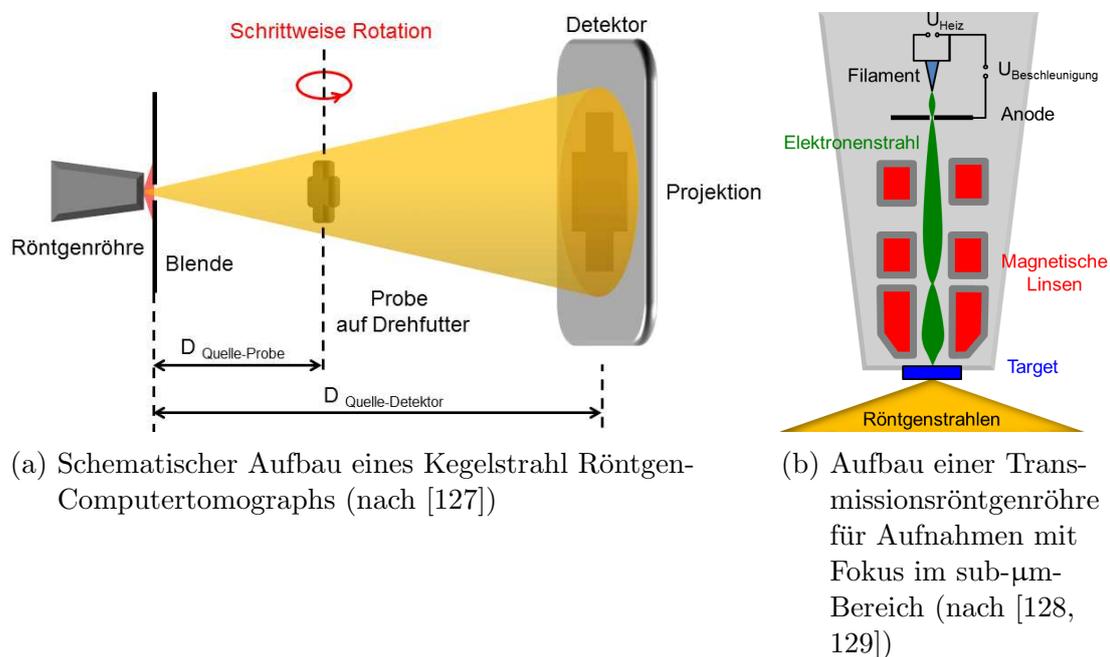


Abbildung 4.10: Aufbau des verwendeten Röntgen-Computertomographen

und entsprechende Röntgenbilder an einem Detektor aufgenommen. Bei dem hier verwendeten Computertomographen handelt es sich um einen Diodenfeld-Detektor. Die Probe wird anschließend automatisiert um einen bestimmten Winkelabschnitt rotiert und erneut ein Bild aufgenommen. Das Winkelsegment ergibt sich aus dem Quotienten der  $360^\circ$ -Rotation und der - vom Nutzer festgelegten - Anzahl an Projektionen. Dieser Prozess wird so oft wiederholt, bis die Probe um  $360^\circ$  rotiert ist.

Als Röntgenquelle dient eine Transmissions-Röntgenröhre (vgl. Abbildung 4.10b), die durch ihre Geometrie höhere erreichbare Vergrößerungen liefert als eine vergleichbare Reflexionsröhre wie man sie z.B. aus der Röntgendiffraktometrie kennt. Als Targetmaterial wird in dieser Arbeit Diamant verwendet. Die Größe des Brennpunktes auf dem Target limitiert maßgeblich die mögliche Auflösung des späteren Röntgenbildes, weshalb hier eine spezielle Fokussierung des Elektronen-

## 4 Experimentelle Methoden

strahls verwendet wird, so dass sich Brennpunktgrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich und darunter ergeben.

Der Materialkontrast in der Probe kommt durch Absorption gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes zustande:

$$I_T = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (4.8)$$

$I_0$  ist dabei die eingestrahlte und  $I_T$  die transmittierte Intensität der Röntgenstrahlung,  $d$  die Dicke des bestrahlten Materials und  $\alpha$  der materialabhängige Absorptionskoeffizient. In dem Energiebereich, der auf Labormaßstab verwendet wird, sind die relevanten Absorptionsmechanismen dabei Photoeffekt und Comptoneffekt [130]. Der Absorptionskoeffizient ist direkt proportional zur Dichte  $\rho$ . Des Weiteren ergibt sich die Abhängigkeit  $\alpha \propto Z^4 \lambda^3$  zur Kernladungszahl  $Z$  des untersuchten Materials und Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Strahlung [130]. Analog dem Schattenwurf ergibt sich ein Röntgenbild, wobei verschiedene Materialien anhand ihrer Röntgenabsorption unterschieden werden können.

Im Kontext von CT-Anwendungen auf Labormaßstab ist die Bremsstrahlung entscheidend für die Bildgebung. Der Stromfluss auf das Target legt den  $\gamma$ -Photonenfluss und daraus folgend die Intensität der Röntgenstrahlung fest, während die angelegte Spannung  $U$  gemäß der Formel  $\lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U}$  die minimale Wellenlänge des Röntgenspektrums bestimmt. Da sich Röntgenstrahlen nicht fokussieren lassen, ist der Vergrößerungsfaktor des Bildes analog dem Schattenwurf über den Strahlensatz gegeben und ergibt sich zu  $\frac{D_{Quelle-Detektor}}{D_{Quelle-Probe}}$  (vgl. Abbildung 4.10a). Der Vergrößerungsfaktor legt zusammen mit der Auflösung des Detektors die sog. Voxelgröße, die Größe eines dreidimensionalen Pixels, fest. Darüber hinaus ist die Belichtungszeit ein wichtiger Einflussfaktor für die Bildqualität, der maßgeblich das Hintergrundrauschen beeinflusst. Tabelle 4.2 zeigt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Parametersätze. Für die Messungen an silizierten Proben wurde zusätzlich ein Silizium-Filter verwendet, der an der Röntgenquelle befestigt wurde. Dieser verringert Artefakte aufgrund von Strahlaufhärtungseffekten [131, 132], die bei Untersuchung von Materialien mit hohem Absorptionskoeffizienten verstärkt auftreten.

### Rekonstruktion der Dichtefunktion

Bei einfachen Röntgenbildern ergibt sich das Problem, dass auch die Schichtdicke gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes zum Intensitätsabfall beiträgt. Es kann aus einer einfachen Projektion im Allgemeinen nicht unterschieden werden, ob sich ein Kontrast zwischen zwei Bereichen des Bildes aufgrund von dichterem Material oder einer höheren Schichtdicke ergibt. In der CT wird das Objekt jedoch schrittweise rotiert und nach jedem Winkelschritt eine Röntgenprojektion aufgenommen. Diese Röntgenbilder werden dann bei der Rekonstruktion verschiedenen Filtern unterzogen und invertiert. Aus den Projektionen wird dann mittels Feldkamp-Algorithmus (für mehr Informationen siehe:[133–135]) eine dreidimensionale Dichtefunktion berechnet.

Im Gegensatz zur einfachen Projektion kann aus der Rekonstruktion zwischen

### 4.3 Volumencharakterisierung mittels Röntgencomputertomographie

Proben	Spannung (kV)	Stromstärke ( $\mu\text{A}$ )	Voxelgröße ( $\mu\text{m}$ )
CFK	50	140	1,3
CFC	50	200	2,5
Kurzfaserverstärktes Modellsystem vor Silizierung	35	200	3
Kurzfaserverstärktes Modellsystem nach Silizierung	140	40	3

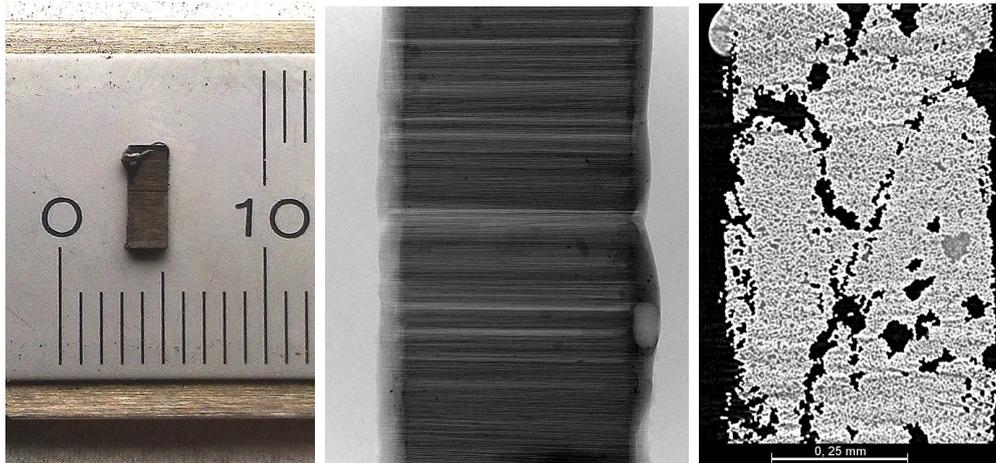
Proben	Anzahl an Projektionen	Belichtungszeit(ms)
CFK	1500	1500
CFC	1000	1500
Kurzfaserverstärktes Modellsystem vor Silizierung	1000	1500
Kurzfaserverstärktes Modellsystem nach Silizierung	1000	1500

Tabelle 4.2: Überblick über die verwendeten Parameter der Röntgen NanoCT-Aufnahmen

Schichtdicke und Materialbeschaffenheit unterschieden werden. Aufgrund der Inversion der Projektionen besitzen im rekonstruierten Volumen Materialien aus Elementen mit höheren Kernladungszahlen und höherer Dichte einen helleren Grauwert. Dies kann in sog. virtuellen Querschnitten durch die Probe visualisiert werden. Daraus kann die laterale Zusammensetzung der Probe mit beliebiger Orientierung untersucht werden. Abbildung 4.11 zeigt an einer beispielhaft gewählten CFK-Probe (Abbildung 4.11a) eine Projektion bei einer Winkelposition (Abbildung 4.11b) und einen virtuellen Querschnitt nach der Rekonstruktion (Abbildung 4.11c).

#### Quantitative Auswertung von CT-Daten

Neben der qualitativen Betrachtung virtueller Querschnitte zur zerstörungsfreien Untersuchung der Probe, kann die rekonstruierte Dichtefunktion auch genutzt werden, um Probeneigenschaften quantitativ zu erfassen. Dazu wird in dieser Arbeit das Programm "Image J" [136, 137] verwendet. Das rekonstruierte Volumen wird zu diesem Zweck als Bildstapel exportiert und die Bilder unter Anwendung des Thresholding-Verfahrens nach Otsu [138] in Binärbilder überführt. Mit dem Plugin Voxelcounter [139] können dann reproduzierbar relative Volumenanteile



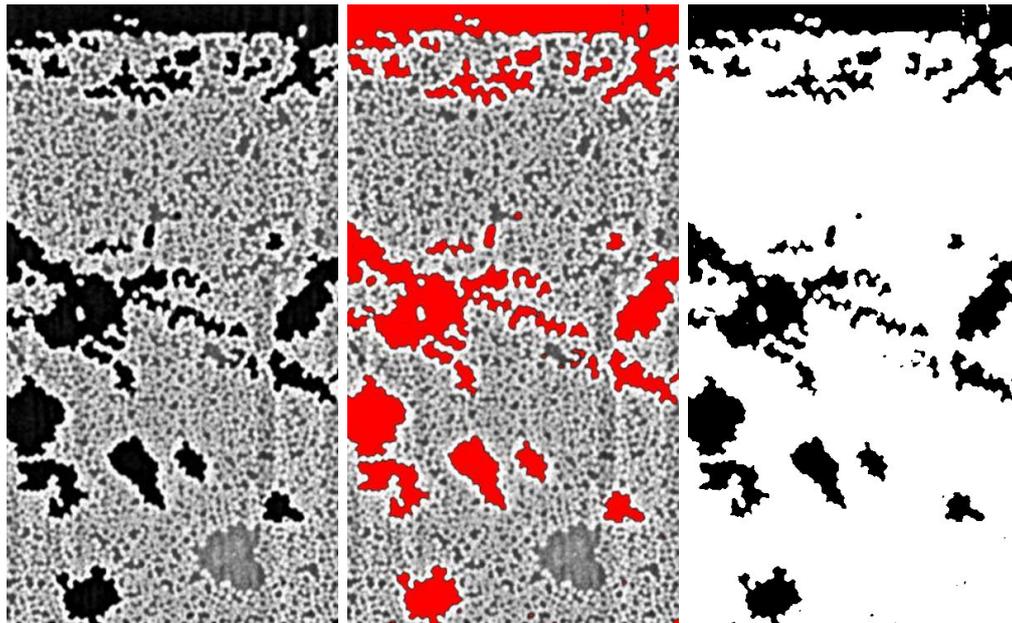
(a) Fotografie einer untersuchten CFK-Beispielprobe

(b) Eine der Projektionen der Probe, die während der Messung bei verschiedenen Winkelpositionen aufgenommen werden

(c) Virtueller Längsquerschnitt durch die Probe nach abgeschlossener Rekonstruktion.

Abbildung 4.11: Projektion und virtueller Querschnitt an Hand einer beispielhaft gewählte CFK-Probe

le bestimmt werden, je nachdem welche Materialanteile mit dem Thresholding-Verfahren markiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die CT-Daten dazu genutzt, die Porosität der Komposite zu bestimmen. Abbildung 4.12 zeigt den Ablauf dieses Verfahrens. Es ist dabei ein virtueller Querschnitt durch eine CFK-Probe zu sehen (Abbildung 4.12a), wobei in Schwarz Lufteinschlüsse, in Hellgrau Harznester und in Weiß Fasern zu erkennen sind. Mittels Thresholding-Verfahren werden die Lufteinschlüsse markiert (Abbildung 4.12b) und das Bild in ein Binärbild überführt (Abbildung 4.12c). Die Grauwerte "Schwarz" und "Weiß" sind nun klar definiert und der Anteil der schwarzen Pixel an den Gesamtpixeln kann ausgezählt werden. Wendet man dieses Verfahren auf Bildstapel mit mehreren tausend Bildern an, so kann man die relative Porosität des Probenkörpers im betrachteten Volumen bestimmen.



(a) Bildausschnitt aus einem virtuellen Querschnitt durch eine CFK-Probe (b) Markierung über Tresholding-Verfahren nach Otsu (c) Erzeugtes Binärbild

Abbildung 4.12: Ablauf des verwendeten Tresholding-Verfahrens zur Bestimmung der Porosität. Eine Auszählung der schwarzen Pixel des so entstandenen Binärbildes ergibt in diesem Beispiel eine Porosität von 18,2%

## 4.4 Einzelfaser Push-in und Push-out Untersuchungen

Makromechanische Eigenschaften in faserverstärkten Kompositen werden, neben der Anbindung zwischen Faser und Matrix, durch eine Vielzahl verschiedener mikroskopischer Einflussfaktoren bestimmt. Dabei spielen z.B. mikro- und nanoskopische Defekte in Matrix und Fasern eine Rolle oder mesoskopische Prozessierungsfehler während der Herstellung, wie Poren, Delaminationen, Ablagefehler bei Laminaten und Unregelmäßigkeiten im lokalen Faservolumengehalt. Selbst bei ausgereiften Herstellungsverfahren sind diese Defekte nie völlig zu verhindern. Mikromechanische Testverfahren, die ausschließlich die Faser-Matrix-Anbindung charakterisieren, stellen daher wichtige Untersuchungsmöglichkeiten in der Faserverbundforschung dar. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Verfahren entwickelt, wie z.B. der Einzelfaser-Pull-out Versuch [140], der Einzelfaser-Fragmentierungsversuch [141] oder der Microbond-Test [142].

Im Rahmen dieser Arbeit kommt der Einzelfaser-Push-in bzw. Push-out Test zum Einsatz, ein im Jahre 1984 von Marshall [143] erstmals vorgestelltes mikromechanisches Testverfahren. Dabei erfolgt die Krafteinleitung auf eine einzelne Faser an der Oberfläche eines Querschliffs über die Belastung mit einem Nanoindenter.

Der Push-in/Push-out Test bietet im Vergleich zu den oben erwähnten Methoden den Vorteil, dass Proben aus makroskopischen Bauteilen präpariert werden können und keine Modellsysteme vonnöten sind. Damit können Effekte wie etwa der Einfluss von Nachbarfasern oder thermische Restspannungen [144] auf die Faser-Matrix-Anbindung erfasst werden.

Dieses Verfahren wird in dieser Arbeit in allen Prozessierungsstadien der Flüssigsilizierung (CFK-Grünkörper, CFC und C/C-SiC) eingesetzt, um die Faser-Matrix-Anbindung zu charakterisieren. In den folgenden Abschnitten wird daher näher auf die Probenpräparation für Push-out Versuche und die Interpretation der Kraft-Weg-Kurven eingegangen. Des Weiteren wird der Ablauf von zyklischen Push-out Experimenten geschildert, die für eine energetische Auswertung nötig sind. Für eine detaillierte Beschreibung des Push-out Experiments sei auf [145] verwiesen.

### 4.4.1 Präparation von Push-in und Push-out Proben

#### Anforderungen an Push-out Proben

Um die Fasern präzise belasten zu können, benötigt man für den Push-in und Push-out Test polierte Querschnitte der zu betrachtenden Probe. Der Poliervorgang dient zusätzlich dazu, Defekte an der Probenoberfläche und damit Störeinflüsse auf das Ergebnis des Push-in/Push-out Tests zu minimieren. Um ideale Krafteinleitung auf die Faser zu gewährleisten, soll die Orientierung des Indenters bei Belastung senkrecht zum Faserquerschnitt sein. Daher müssen diese Querschnitte planparallel und senkrecht zu einer bekannten Faserorientierung präpariert werden. Beim Push-in Versuch sind die Proben beliebig dick. Für Push-out Untersuchungen werden die Proben zusätzlich gedünnt und rückseitig poliert. Die Dünnung hängt dabei vom Probentyp und der Faser-Matrix-Anbindung ab und muss individuell bestimmt werden.

#### Präparationsprozedur für Carbostick Grünkörper

Für die Präparation der Push-Out Proben kamen Typ I Carbosticks (vgl. Kapitel 3.2) zum Einsatz. Diese wurden mit einem Einbettharz (Epofix, Struers GmbH) verstärkt. Die so entstandenen Proben wurden mit einer Schleif- und Poliermaschine (Tegraforce1, Struers GmbH) quer zur Faserrichtung poliert. Anschließend wurden parallel zur polierten Probenseite mit einer wassergekühlten Diamant-Scheibensäge (Low-Speed Diamond Saw, Isomet, Buehler GmbH) etwa 500  $\mu\text{m}$  dicke Probenplättchen abgesägt. Die Dünnung der Probe erfolgte durch einen Lappprozess [146], d.h. den abrasiven Materialabtrag mit losem Korn. Dafür wurde die Rückseite der Probe an einer Lapp- und Poliermaschine (PM5, Logitech Ltd.) planparallel zur Vorderseite geläppt bis zum Erreichen der gewünschten Dicke. Aufgrund der Porosität der Proben war ein rückseitiges Polieren der Probe nicht möglich. Dadurch kann es bei der Auswertung der Push-out Messungen zur Überschätzung der instabilen Risslänge kommen. Die Grenzflächenbruchzähigkeit ist als Materialparameter unabhängig von der Beschaffenheit der Probenrückseite

#### 4.4 Einzelfaser Push-in und Push-out Untersuchungen

und auch an diesen Proben bestimmbar. Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht über die Prozessierungsparameter für Proben im CFK-Zustand.

Prozess	verwendete Platte	Abrasiv	Körnung ( $\mu\text{m}$ )
Schleifen, Polieren	Poliervlies	Diamant	9-1
Läppen	Guß Eisen	SiC	2,5
Prozess	Anpresskraft (N)	Rotationsgeschwindigkeit (rpm)	Dauer (min)
Schleifen, Polieren	40-25	150-90	60
Läppen	6	7	60

Tabelle 4.3: Übersicht über Prozessparameter für die Präparation von Push-out Proben aus Carbostick-Grünkörpern

#### Präparationsprozedur für carbonisierte Carbosticks

Auch für die Präparation der CFC-Proben kamen mit einem Einbettharz (Durocit, Struers GmbH) verstärkte Typ I Carbosticks zum Einsatz. Während der Carbonisierung steigt die Porosität im Vergleich zu den CFK-Proben. Dies führt dazu, dass die mechanische Stabilität der Proben abnimmt, wodurch eine Dünnung der CFC-Proben in den für Push-out Tests benötigten Dickenbereich nicht möglich war. Für dieses Prozessstadium kommen daher Push-in Versuche zur Charakterisierung der mikromechanischen Eigenschaften zum Einsatz. Von den eingebetteten CFC-Proben wurde mit einer Fadensäge (Wire Saw Type WS-22, K.D.unipress) ca. 2 mm dicke Probenplättchen senkrecht zur Faserrichtung abgesägt. Die Vorderseite dieses Plättchens wurde zunächst plan geläppt und anschließend am selben Gerät mit kolloidaler Kieselsäure (Syton, Logitech Ltd.) poliert. Die Rückseite der Probe wurde abschließend parallel zur Vorderseite geläppt. Eine weitere Dünnung der Probe fand nicht statt. Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht über die Prozessierungsparameter für Proben im CFC-Zustand.

Prozess	verwendete Platte	Abrasiv	Körnung ( $\mu\text{m}$ )
Läppen	Gusseisen	SiC	3
Polieren	Polyurethan	Syton	0,032
Prozess	Anpresskraft (N)	Rotationsgeschwindigkeit (rpm)	Dauer (min)
Läppen	9	7	60
Polieren	12	20	240

Tabelle 4.4: Übersicht über Prozessparameter für die Präparation von Push-in Proben aus carbonisierten Carbosticks

### Präparationsprozedur für C/C-SiC-Proben

C/C-SiC-Proben mit eingebetteten Typ I Carbosticks wurden an der Läppmaschine beidseitig mit einer Borcarbid-Suspension mit 9 µm Körnung gedünnt. Für den Polierprozess kamen zwei verschiedene Diamantsuspensionen zum Einsatz. Zunächst kam eine Körnung von 1 µm (DiaPro NapB1, Struers GmbH) zum Einsatz, anschließend wurde eine Körnung von 250 nm (DP-SuspensionP, Struers GmbH) für die Endbearbeitung des Schliffs verwendet. Tabelle 4.5 zeigt eine Übersicht über die Prozessparameter für Proben im C/C-SiC-Zustand.

Prozess	verwendete Platte	Abrasiv	Körnung (µm)
Läppen	Gusseisen	B <sub>4</sub> C	9
Polieren	Gusseisen	Diamant	1/0,25
Prozess	Anpresskraft (N)	Rotationsgeschwindigkeit (rpm)	Dauer (min)
Läppen	9	7	60
Polieren	15	15	20/10

Tabelle 4.5: Übersicht über Prozessparameter für die Präparation von Push-out Proben aus silizierten Carbosticks

### Fixierung auf dem Probenhalter

Abschließend müssen die fertig präparierten Proben für die Indentierung der Fasern fixiert werden. Dazu wurden Glassubstrate verwendet. In die Glassubstrate wurde mit einer Drahtsäge eine ca. 60 µm breite Kerbe gesägt. Die Proben wurden quer auf dieser Kerbe mit Quarzwachs (0CON-200, Logitech Ltd.) befestigt (vgl. Abbildung 4.13). Push-out Versuche werden an den Fasern durchgeführt, die sich über der Kerbe befinden. Dadurch wird beim Versagen der Faser-Matrix-Anbindung Widerstand durch das Substrat vermieden. Für Push-in Proben ist dies nicht nötig. Die Glasträger wurden abschließend mit Sekundenkleber auf einem Edelstahlzylinder befestigt, der als Probenträger dient.

#### 4.4.2 Versuchsdurchführung

Die Push-in und -out Proben werden am sog. Universellen Nanomechanischen Tester (UNAT, Asmec GmbH) untersucht. Der UNAT bietet die Möglichkeit, über ein Digitalmikroskop und einen Präzisions-Positioniertisch die Indentationsposition auf der Probe mit einer Genauigkeit von ±1 µm festzulegen. Die Kraft-Weg-Kurven der Nanoindentation können auf Größenordnungen im µN- bzw. nm-Bereich aufgelöst werden.

Für den Push-out Versuch werden Diamantspitzen verwendet, die die Form von Kegelstümpfen (engl. Flat-end-Cone oder Flat-Punch) besitzen. Die Form der

#### 4.4 Einzelfaser Push-in und Push-out Untersuchungen

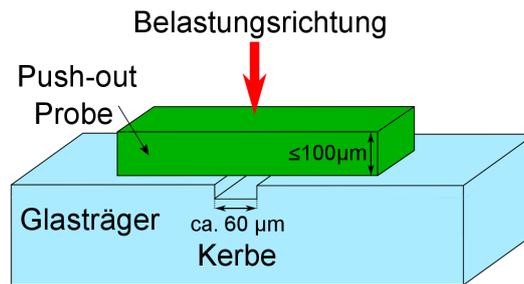
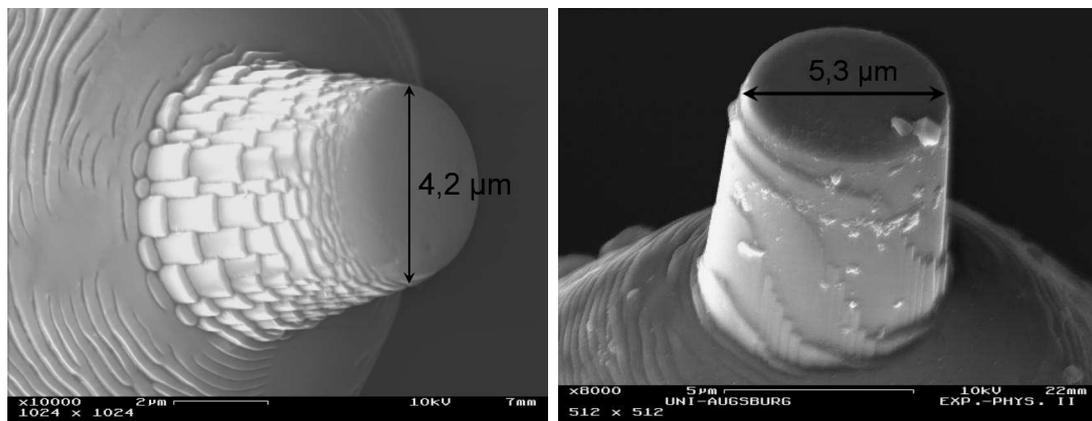


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Befestigung einer Push-out Probe auf einem eingekerbten Glasträger

Spitze wird gewählt, um Matrixkontakt während des Push-in/-out Tests zu vermeiden. Diamant als Spitzenmaterial gewährleistet eine möglichst große Steifigkeit der Spitze. Darüber hinaus wird die Gerätesteifigkeit für die jeweiligen Spitzen kalibriert, so dass die Nachgiebigkeit des Aufbaus bei der Messung berücksichtigt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Indentertypen verwendet, die im Folgenden FC4 (vgl. Abbildung 4.14a) und FC5 (vgl. Abbildung 4.14b) genannt werden. Der Durchmesser der Stirnfläche bei FC4-Indenterspitzen ent-



(a) REM-Bild einer FC4-Spitze

(b) REM-Bild einer FC5-Spitze

Abbildung 4.14: Vergleich der beiden verwendeten Spitzentypen

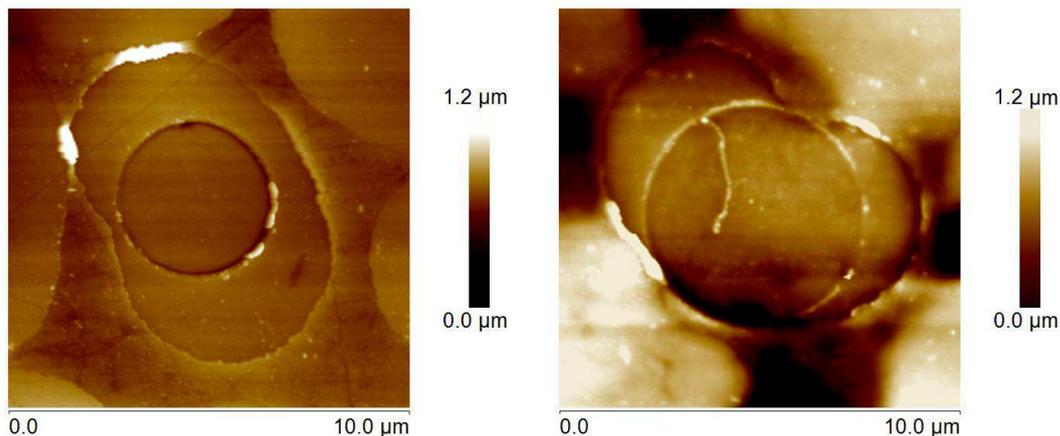
spricht  $4,2\mu\text{m}$ , während er bei FC5-Indenterspitzen  $5,3\mu\text{m}$  beträgt. Die Länge beider Spitzentypen entspricht dabei zwischen  $4\mu\text{m}$  und  $6\mu\text{m}$ . Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, liegt bei den in dieser Arbeit verwendeten Fasern eine Verteilung aus verschiedenen Querschnittstypen vor, mit vorwiegend nierenförmigen Fasern. Die FC4-Indenter lassen sich im Rahmen der Positioniergenauigkeit an allen vorliegenden Fasern verwenden, während bei der Verwendung von FC5-Indentern eine Auswahl getroffen werden muss und besonders große nierenförmige oder ovale Fasern für die Versuche verwendet werden. Durch die kleinere Querschnittsfläche

#### 4 Experimentelle Methoden

der FC4-Indenter ergeben sich jedoch deutlich höhere Druckspannungen an der Kontaktfläche zwischen Spitze und Faser. Diese Druckspannungen sind indirekt proportional zur Kontaktfläche. Dadurch ergibt sich bei gleicher äußerer Kraft folgendes Verhältnis der Druckspannung von dem Spitzendurchmesser:

$$\frac{\sigma_{FC4}}{\sigma_{FC5}} = \frac{d_{FC5}^2}{d_{FC4}^2} \quad (4.9)$$

Dies bedeutet, dass die Druckspannung an der Kontaktfläche zwischen Indenter und Faser bei gleicher Kraft für FC4-Spitzen um 60% erhöht ist im Vergleich zu FC5-Spitzen. Dieser Sachverhalt kann zur signifikanten plastischen Verformung der Faser-Stirnfläche bei Push-out Versuchen mit FC4-Spitzen führen (siehe Abbildung 4.15a). Bei der energetischen Auswertung zyklischer Push-out Tests kann die aufgebrachte plastische Energie zur Verformung der Faser nicht von der Rissenergie getrennt werden. Daher werden für diese Versuche FC5-Spitzen verwendet. Bei Push-in Untersuchungen sind die Risslängen im Gegensatz zu Push-out Untersuchungen unbekannt, daher kann bei diesen Tests keine Grenzflächenbruchzähigkeit ermittelt werden. Für diese Versuche wurde die bessere Positionierbarkeit der FC4-Spitzen als vorteilhaft erachtet, weshalb sie für die Push-in Versuche zum Einsatz kamen. Um den Unterschied zwischen dem Einsatz der beiden Spitzentypen zu zeigen, sind in Abbildung 4.15 AFM-Bilder von geprüften Fasern der vorherrschenden Querschnittsform in CFK-Proben gezeigt, wobei der Versuch vor dem vollständigen Versagen der Faser-Matrix-Grenzfläche abgebrochen wurde (FC4: bei 1200 nm Indenterauslenkung, FC5: bei 2000 nm Indenterauslenkung). Obwohl der Versuch mit dem FC4 Indenter bei geringerer Indenterauslenkung abgebrochen wurde, ist eine deutlich ausgeprägtere plastische Verformung der Faser erkennbar.



(a) AFM-Bild eines Abdrucks eines FC4-Indenters auf einer nierenförmigen Faser. (b) AFM-Bild eines Abdrucks eines FC5-Indenters auf einer nierenförmigen Faser.

Abbildung 4.15: Vergleich der plastischen Abdrücke der beiden Spitzentypen auf nierenförmigen Fasern

Die Push-out Experimente in dieser Arbeit wurden alle weggesteuert durchgeführt. Bei Messung von Push-out Kurven mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung mit der Versuchsgeschwindigkeit festgestellt werden. Der Einfluss von viskoelastischen Effekten in den CFK Proben kann somit vernachlässigt werden. Die Auslenkungsrate wurde für alle Probenzustände auf 50 nm/s festgelegt.

### 4.4.3 Interpretation von Push-out Kurven

Anhand von Abbildung 4.16 wird zunächst der Ablauf eines klassischen kontinuierlichen Push-out Versuchs nach Kerans [147], Parthasarathy [148] und Müller [149] erläutert. Die Krafteinleitung auf die Faser erfolgt über eine Indenterspitze. Zunächst kommt es zur Ausbildung einer Kontaktfläche zwischen Spitze und zu prüfender Faser (4.16a). Bei weiterer Belastung kommt es zu einer elastischen Verformung von Faser und Matrix. Für CMC-Proben kann die plastische Verformung der Matrix als vernachlässigbar angenommen werden. Jäger konnte zeigen, dass bei Push-out Experimenten an CFK-Proben auch die plastische Verformung der Matrix eine wichtige Rolle spielen kann [150] und hier nicht in jedem Fall vernachlässigt werden darf.

Mit zunehmender Belastung bilden sich Scherspannungen entlang der Faser-Matrix-Grenzfläche aus. Ab einer gewissen, bei genügend hoher Probensteifigkeit dickenunabhängigen Grenzspannung, kommt es zur Rissinitiierung eines Mode II Risses an der Probenvorderseite (4.16b). Die Rissinitiierung wird von einer elastischen und plastischen Kompression der Faser begleitet. Sie wird dabei unter die Probenoberfläche eingedrückt. Bei Push-out Untersuchungen an CMC-Proben mit genügend hoher Anbindung kann es bei Rissinitiierung zu einem instabilen Risswachstum kommen, das sich in der Kraft-Weg-Kurve als Last-Abfall bemerkbar macht. Bei niedrigen Anbindungskräften ergibt sich dagegen ein kontinuierlicher Verlauf [151]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten bis auf wenige Einzelfälle an dieser Stelle keine Lastabfälle oder andere Signaturen in den Kraft-Weg-Kurven beobachtet werden.

Nach der Rissinitiierung setzt stabiles Risswachstum ein (4.16c) und es wird kontinuierlich Energie dissipiert. Reibung zwischen den bereits abgelösten Flächen kann sich dabei stabilisierend auf das Risswachstum auswirken [147]. Ein Push-in Versuch wird in diesem Versuchsfortschritt abgebrochen, da die Rissfront bei Proben mit mesoskopischen Dicken nicht die Probenrückseite erreicht bevor die Faser versagt.

Ist die Probe jedoch gedünnt, so wandert die Risspitze zur Probenunterseite. Bei genügend kleinem Abstand der Risspitze zur Probenunterseite (nach Kerans [147] in der Größenordnung einiger Faserdurchmesser) werden die Scherkräfte an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix so hoch, dass es zu instabilem Risswachstum und einer spontanen Ablösung der restlichen angebondenen Fläche kommt (4.16d). Wie Müller experimentell aufzeigen konnte [145, 149] ist die Länge des instabilen Risswachstums (4.16d) dabei unabhängig von der Probendicke. Bei diesem Versagen relaxiert die in der gestauchten Faser gespeicherte elastische

Energie. Die Faser tritt an der Probenrückseite heraus. Diese Bewegung ist so schnell, dass die Regelung des Indenters nicht folgen kann.

Aus diesen mikromechanischen Prozessen ergeben sich Kraft-Weg-Kurven wie in Abbildung 4.17 dargestellt. Zunächst bildet sich die Kontaktfläche zwischen Indenter und Faser aus **(A)**. Hat diese sich vollständig ausgebildet, folgt der linear-elastische Bereich. Ab einer gewissen Belastung weicht die Kurve vom linear-elastischen Verhalten ab **(B)**, dies kann je nach untersuchtem Materialtyp verschiedene Ursachen haben. Bei Kompositen mit duktiler Polymer-Matrix kann es zur plastischen Verformung der Matrix vor der Rissinitiierung kommen, was dann die Abweichung vom linear-elastischen Verhalten erzeugt. In solchen Kompositen kann die Rissinitiierung nicht eindeutig aus dem Kraft-Weg-Diagramm abgelesen werden. Für Komposite mit spröder keramischer Matrix lässt sich die Nichtlinearität in der Kraft-Weg-Kurve direkt auf Rissinitiierung zurückführen [151]. Bei einem solchen Verhalten folgt dann ein Bereich des stabilen Risswachstums **(C)**, während für CFK-Proben hier der Übergang zwischen plastischer Verformung und stabilem Risswachstum stattfindet. Da die Nachgiebigkeit des Systems für beide möglichen Mechanismen mit weiterer Auslenkung zunimmt, steigt die Kraft mit abnehmender Steigung bis zum Kraftmaximum. Schließlich kommt es hier zum instabilen Risswachstum und dem damit verbundenen Versagen der Anbindung **(D)**. Bei duktiler Anbindung der Faser kann vor dem Versagen noch ein Bereich abnehmender Kraft beobachtet werden, bei spröden Systemen findet es dagegen am oder kurz nach dem Kraft-Maximum statt [144]. Bei Versagen der Grenzfläche kommt es zur Auslenkung der Faser mit hoher Geschwindigkeit. Die Indenterspitze kann dieser schnellen Bewegung nicht folgen und es kommt zum Auftreten von Regelungssignaturen **(E)**. Anhand von Grafik 4.17 wird ersichtlich, dass signifikante Punkte der Kurve nicht immer eindeutig einem bestimmten Prozess zuzuordnen sind. Zur Aufklärung des vorliegenden Versagensmechanismus kann eine begleitende mikroskopische Betrachtung, etwa mittels REM oder AFM, verwendet werden. Dabei wird der Versuch an signifikanten Zwischenstufen abgebrochenen und mikroskopisch betrachtet [150, 152].

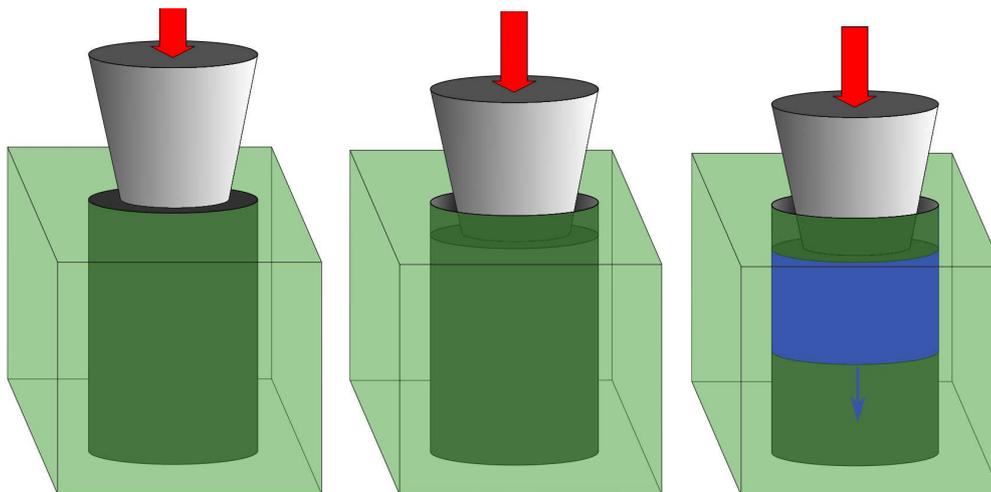
Klassischerweise wird nach Marshall [143] als Kennwert aus diesen Kraft-Weg-Diagrammen die Grenzflächenscherfestigkeit  $\tau_{ISS}$  extrahiert:

$$\tau_{ISS} = \frac{F_{Push-out}}{A_{Grenz}} = \frac{F_{Push-out}}{U_{CF} \cdot d_{Probe}} \quad (4.10)$$

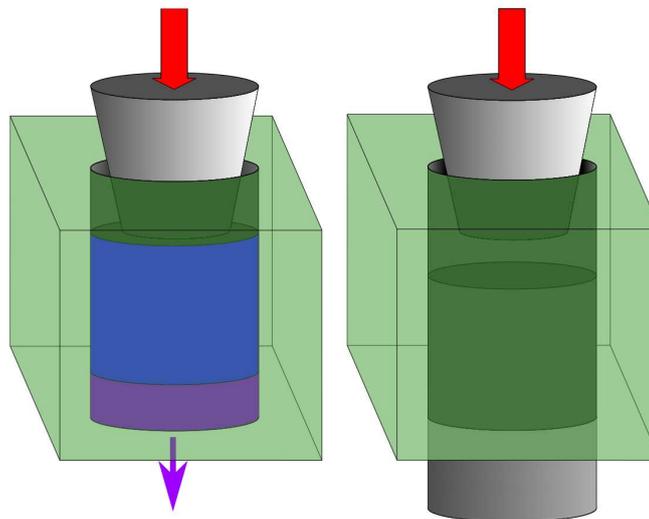
Wobei  $F_{Push-out}$  die Kraft bei Versagen der Grenzfläche und  $A_{Grenz}$  die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix bezeichnet. Diese lässt sich über die Mantelfläche der Faser nähern. Die Mantelfläche kann aus dem Umfang der Faser  $U_{CF}$  und der Dicke der Probe  $d_{Probe}$  berechnet werden.

Wie Kerans [147] aufzeigen konnte, unterliegt die Berechnung von  $\tau_{ISS}$  einigen stark vereinfachten Annahmen. So wird etwa eine homogene Spannungsverteilung entlang der Grenzfläche angenommen, nach den Grundprinzipien der Bruchmechanik wandert jedoch eine Spannungskonzentration an der Ablösungsfront entlang der Grenzfläche. Bei der Berechnung von  $\tau_{ISS}$  wird zudem das instabile Risswachstum vernachlässigt. Darüber hinaus wird die Poisson-Verbreiterung

#### 4.4 Einzelfaser Push-in und Push-out Untersuchungen



- (a) Ausbildung der Kontaktfläche, elastische und ggf. plastische Verformung von Faser und Matrix
- (b) Rissinitiierung eines Mode II Risses an der Probenvorderseite, elastische und/oder plastische Verformung der Faser
- (c) Stabiles Risswachstum (blaue Fläche) Richtung Probenrückseite



- (d) Instabiles Risswachstum (violette Fläche) und vollständige Ablösung der Faser
- (e) Austreten der Faser an der Probenrückseite

Abbildung 4.16: Schematische Darstellung des Ablaufs eines Push-out Versuchs (nach Kerans [147], Parthasarathy [148] und Müller [149])

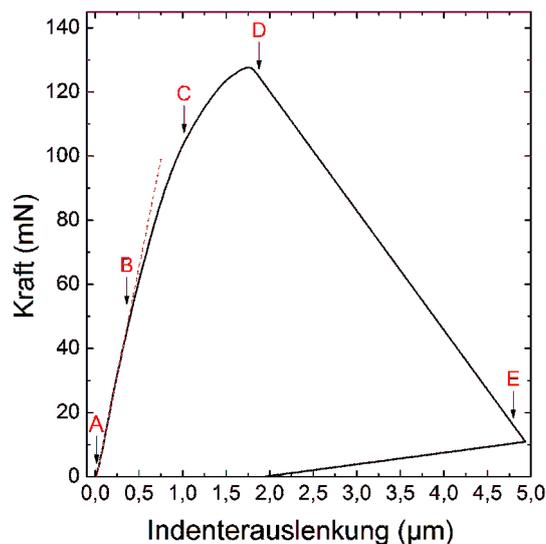


Abbildung 4.17: Beispielhaft gewählte Push-out Messkurve: **A**: Kontaktfläche bildet sich aus und linear-elastische Verformung setzt ein. **B**: Nichtlinearität; CMC: Rissinitiierung, CFK: Rissinitiierung oder plastische Verformung der Matrix. **C**: CMC: stabiles Risswachstum, CFK: Übergangsbereich plastischer Deformation zu stabilem Risswachstum. **D**: Versagen der Grenzfläche **E**: Regelungssignatur

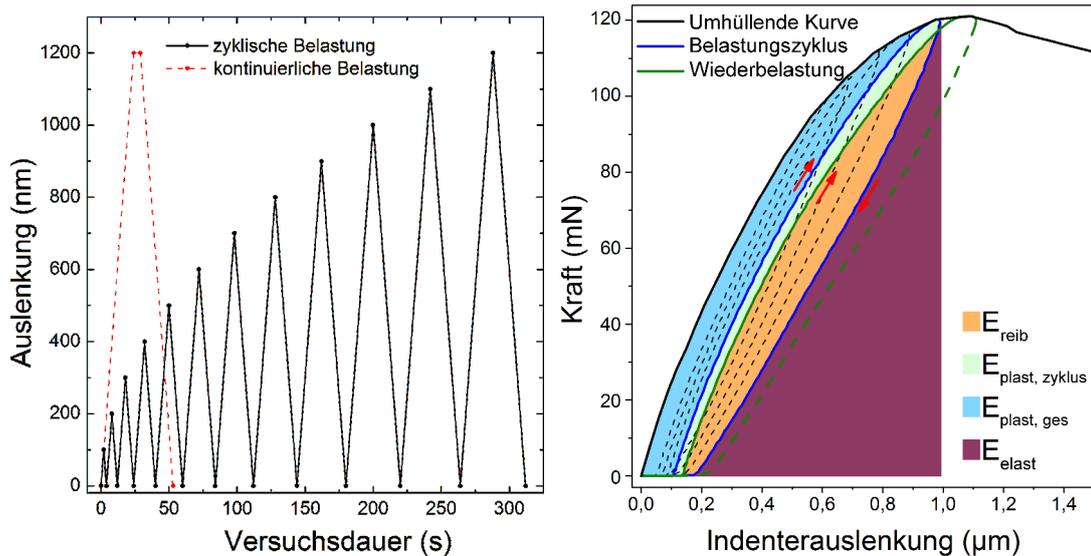
der Faser ignoriert, die die Reibungskomponenten der Faser-Matrix-Anbindung erhöht. Schließlich kann sich bei gedünnten Proben auch die Probensteifigkeit auf die ermittelte Kraft-Weg-Kurve auswirken und damit einen Einfluss auf die Auswertung der Grenzflächenscherfestigkeit besitzen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Grenzflächenscherfestigkeit daher als erste Näherung verwendet, um Proben mit gleicher Dicke und unterschiedlicher Fasermodifikation miteinander zu vergleichen.

Kerans schlägt als alternativen Kennwert die Mode II Bruchzähigkeit  $K_{II,c}$  bzw.  $G_{II,c}$  vor. Sie stellt aus bruchmechanischer Sicht die bestimmende Größe der Grenzflächenanbindung dar. In Vorgängerarbeiten wurden daher Methoden entwickelt, um die Grenzflächenbruchzähigkeit verschiedener Kompositklassen mit Einzelfaser Push-out Experimenten zu ermitteln. Müller [145] entwickelte ein zyklisches Belastungsschema für die Messung von  $G_{II,c}$  [152] und der instabilen Risslänge [149] mittels Push-out, das er für die Untersuchung von SiC/SiC<sup>11</sup> einsetzte. Jäger [54, 150] und Greisel [153] erweiterten dieses Schema, um es auf CFK Proben anwendbar zu machen. Mit ihrem Belastungsschema kann die plastische Energiekomponente durch Verformung der Matrix von der Rissenergie während des stabilen Risswachstums unterschieden werden. Da das zyklische Belastungsschema nach Jäger und Greisel in dieser Arbeit genutzt wird, um die Anbindung zwischen Faser und Matrix zu quantifizieren, wird es im folgenden Kapitel vorgestellt.

<sup>11</sup>Siliziumcarbidfaserverstärktes Siliziumcarbid

#### 4.4.4 Zyklische Push-out Experimente und deren Auswertung

Abbildung 4.18a zeigt den Vergleich zwischen dem konventionellen kontinuierlichen Belastungsschema und dem Belastungsschema für ein zyklisches Push-out Experiment. In beiden Fällen beträgt die Prüfgeschwindigkeit 50 nm/s. Bei zyklischer Belastung wird die Auslenkung in regelmäßigen Abständen wieder zurückgefahren. Dabei steigt die maximale Auslenkung der Indenterspitze pro Zyklus um jeweils 100 nm an. Eine Kraft-Weg-Kurve, die sich aus zyklischer Be-



(a) Vergleich zwischen zyklischem und kontinuierlichem Belastungsschema

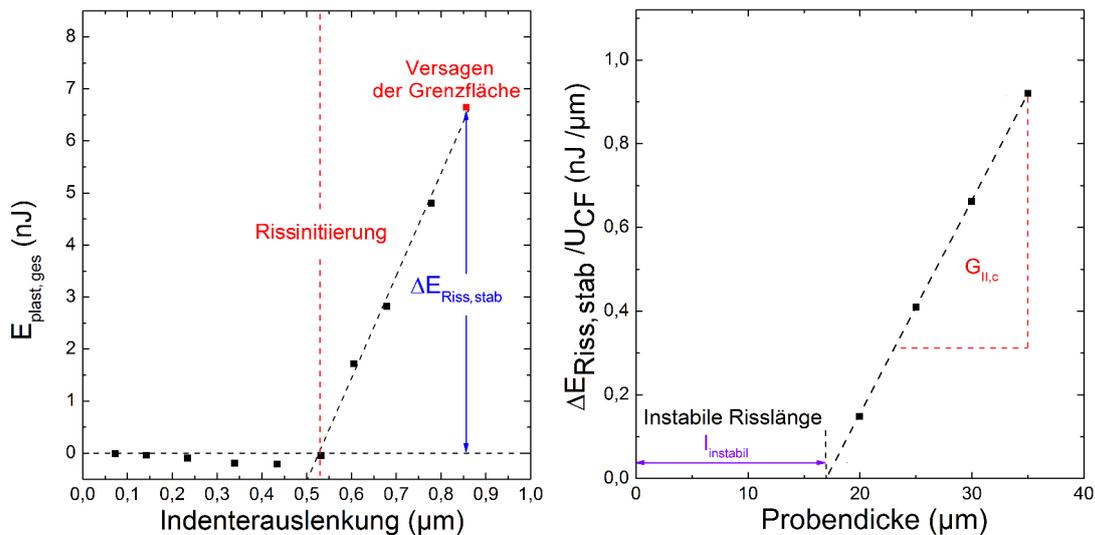
(b) Kraft-Weg-Kurve, die sich aus zyklischem Belastungsschema ergibt

Abbildung 4.18: Auslenkung und resultierende Kraft-Weg-Kurve bei zyklischem Push-out (nach [153])

lastung ergibt, ist in Abbildung 4.18b skizziert. Dabei ist ein Belastungszyklus sowie eine Wiederbelastungskurve hervorgehoben. Die Fläche unter der Entlastungskurve des Zyklus stellt die elastisch zurückgewonnene Energie  $E_{elast}$  dar. Die Fläche im Belastungszyklus entspricht der gesamten dissipierten Energie während des Zyklus. Durch die Wiederbelastungskurve kann diese unterteilt werden in eine Komponente die pro Zyklus aufgebracht werden muss, die Reibungsenergie  $E_{reib}$  und in eine Energiekomponente, die im System verbleibt. Da das vorliegende System nicht homogen ist und Bruchprozesse entlang der Grenzfläche stattfinden, handelt es sich hierbei um eine Kombination aus der plastischen Energie  $E_{plast,zyklus}$  und der Rissenergie. Dabei wird bei noch vollständiger Anbindung zwischen Faser und Matrix zunächst plastische Energie durch Verformung der Matrix dissipiert. Sobald Rissinitiierung stattgefunden hat, verändert sich der dominierende energiedissipierende Mechanismus zu Risswachstum und weitere plastische Verformung der Matrix wird als vernachlässigbar angenommen. Die Fläche zwischen der umhüllenden Kurve und der Belastungskurve des jeweiligen Zyklus stellt dann die Summe dieser Energiekomponente über die gesamte bis dahin ausgeführte Auslenkung  $E_{plast,ges}$  dar. Für spröde Systeme wie keramische

#### 4 Experimentelle Methoden

Komposite kann die plastische Komponente vernachlässigt werden und  $E_{plast,ges}$  stellt direkt die Rissenergie des stabilen Risswachstums  $E_{Riss,stab}$  dar. Im Allgemeinen muss die Rissenergie allerdings noch aus dem Verlauf dieser Energiekomponente, in Abhängigkeit von der Indenterauslenkung, extrahiert werden. Anhand von Abbildung 4.19a wird der Verlauf dieser Energiekomponente diskutiert. Sie zeigt den empirisch beobachteten Verlauf von  $E_{plast,ges}$  für einen beispielhaft ausgewählten Push-out Test an einer in dieser Arbeit untersuchten CFK-Probe. Die Größe „Indenterauslenkung“ bezeichnet hier die maximale Auslenkung der Indenterspitze während des jeweiligen Zyklus. Man kann feststellen, dass  $E_{plast,ges}$



- (a) Energiekomponente  $E_{plast,ge.}$  für CFK-System mit Phenolharz-Matrix (Interpretation nach Jäger [150] und Greisel [153])
- (b) Schematische Darstellung der Rissenergie in Abhängigkeit von der Probendicke (nach Müller [149])

Abbildung 4.19: Verlauf der plastischen Gesamtenergie mit extrahierter Rissenergie und Bestimmung der Bruchzähigkeit aus der Dickenabhängigkeit der Rissenergie

ab einer gewissen Grenzauslenkung linear ansteigt. Der lineare Anstieg der Energie spricht dabei für eine konstante flächenspezifische Energiefreisetzung, wie für stabiles Risswachstum zu erwarten. Über eine Extrapolation des linearen Verhaltens bis zur Nullstelle der Geraden lässt sich der Punkt ermitteln, ab dem sich der dominierende energiedissipierende Mechanismus verändert. Jäger und Greisel interpretieren dieses Abknicken als den Punkt, bei dem Rissinitiation einsetzt. Die dissipierte Rissenergie  $\Delta E_{Riss,stab}$  lässt sich damit aus der Energiedifferenz zwischen der Energie des letzten Zyklus und der Energie bei Rissinitiation ermitteln. Die vor dem Punkt der Rissinitiation dissipierte Energie stellt dann die Energie der plastischen Verformung der Matrix dar und kann von der Gesamtenergie abgezogen werden um sie von der Rissenergie zu trennen. Für das in dieser Arbeit untersuchte Grünkörper-System aus Carbonfasern und Phenolharz stellte sich dabei, im Gegensatz zu den von Jäger und Greisel untersuchten Material-

## 4.5 In-situ Untersuchung der Carbonisierung mittels Schallemissionsanalyse

kombinationen, die plastische Energie vor der Rissinitiierung als vernachlässigbar heraus. Die Rissenergie entspricht damit der Energie des letzten Zyklus vor dem Push-out.

Nach Müller [145, 149] gilt:

$$\frac{\Delta E_{Riss,stab}}{U_{CF}} = G_{II,c} \cdot (d_{Probe} - l_{instabil}) \quad (4.11)$$

Normiert man die aus dem Verlauf  $E_{plast,ges}$  ermittelte Rissenergie  $\Delta E_{Riss,stab}$  mit dem Faserumfang  $U_{CF}$  und trägt sie über der Probendicke  $d_{Probe}$  auf, so erhält man unter der Annahme einer konstanten instabilen Risslänge  $l_{instabil}$  eine Gerade. Die Nullstelle der Geraden stellt eine Näherung für  $l_{instabil}$  dar und aus der Steigung der Geraden kann die Grenzflächenbruchzähigkeit  $G_{II,c}$  ermittelt werden, was in Abbildung 4.19b schematisch dargestellt ist.

## 4.5 In-situ Untersuchung der Carbonisierung mittels Schallemissionsanalyse

Mikroskopische Methoden erlauben eine *ex-situ* Betrachtung des Rissbildes von carbonisierten Carbosticks und bieten nur eingeschränkt die Möglichkeit der Quantifizierung. Bei der Untersuchung von CMC-Materialien unter mechanischer Belastung kann die Schallemissionsanalyse für eine *in-situ*-Quantifizierung der Schädigung verwendet werden [154–156]. Dabei werden Signale im Ultraschallbereich detektiert, die in der Folge von Rissprozessen emittiert werden. Die Schallemissionsanalyse wird daher in dieser Arbeit verwendet, um die während der Carbonisierung stattfindende Rissbildung in den Carbosticks zu quantifizieren und einen *in-situ* Einblick in den Pyrolyseablauf zu bekommen. Dabei kommt zusätzlich ein akustischer Wellenleiter als Hilfsmittel zum Einsatz [29, 30, 157, 158]. Im folgenden Kapitel werden zunächst Grundlagen über das Zustandekommen von akustischen Signalen während Rissprozessen erörtert. Anschließend wird der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau und dessen Besonderheiten vorgestellt. Abschließend wird die Interpretation der gemessenen akustischen Signale erläutert. Für einen detaillierteren Überblick zu den Grundlagen der Schallemissionsanalyse im Allgemeinen und im Speziellen für Komposite sei auf [41], [159] und [160] verwiesen.

### 4.5.1 Quellmechanismus und Wellenpropagation

#### Risspropagation als Quellmechanismus

Beim Rissvorgang wird die im Festkörper gespeicherte elastische Energie zugunsten der Oberflächenenergie der Rissflächen abgebaut. Darüber hinaus greifen weitere Mechanismen der Energiedissipation. Ein solcher Mechanismus ist die Emission von elastischen Wellen, wobei die Energiefreisetzungsrate während der akustischen Emission  $\frac{\delta E_{AE}}{\delta t}$  in erster Näherung direkt proportional zur mikro-

#### 4 Experimentelle Methoden

mechanischen Energiefreisetzung während des stabilen Rissfortschritts  $\frac{\delta E_{MM}}{\delta t}$  ist [161]:

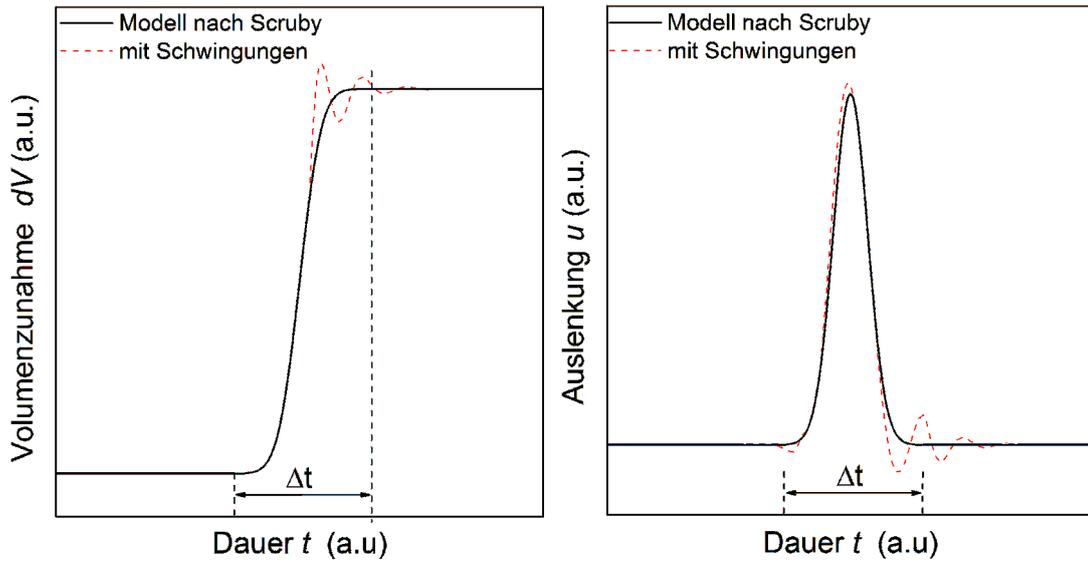
$$\frac{\delta E_{MM}}{\delta t} = \alpha \cdot \frac{\delta E_{AE}}{\delta t} \quad (4.12)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  ist dabei von Material und Schädigungsmechanismus abhängig.

In der mikromechanischen Betrachtung fällt das Spannungsfeld an der Rissspitze von der Spannungskonzentration  $\sigma_{Riss}$  im Zeitintervall  $\Delta t$  auf Null zurück, was zu einer Oszillation der Rissflanken um die neue Gleichgewichtslage führt [162, 163].  $\Delta t$  ist charakteristisch für das Material und den vorliegenden Schädigungsmechanismus, es wird maßgeblich von der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Risses und damit von den mechanischen Eigenschaften des Mediums bestimmt. Je spröder ein Material ist, d.h. je geringer die Bruchzähigkeit und je höher die Ausbreitungsgeschwindigkeit, desto kürzer wird das Zeitintervall  $\Delta t$ .  $\Delta t$  legt über eine reziproke Abhängigkeit auch die Frequenz der Oszillation und damit der emittierten elastischen Welle fest. Typische Zeitintervalle liegen in der Größenordnung von  $10^{-8}$  s bis zu  $10^{-4}$  s, was Frequenzen im Bereich von 10 kHz bis 100 MHz - im Ultraschallbereich - entspricht [160].

Die ursprüngliche Auslenkung, die der Welle zugrunde liegt, kann dabei als Delta-Puls beschrieben werden. Prinzipiell gibt es in der Literatur viele verschiedene, sowohl analytische [164–166] als auch numerische [163, 167, 168] Modelle, die den Quellmechanismus beschreiben. In Abbildung 4.20 wurde die Darstellung eines einfachen Modells nach Scruby [169] gewählt, das einen Riss beschreibt, der zunächst beschleunigt wächst und dann abgebremst wird. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass diese Betrachtung eine erste Näherung ist, die nur für ein isotropes und defektfreies Medium gilt. Für reale Systeme und insbesondere für Komposite mit verschiedenen Bestandteilen und Defekten können sich erhebliche Abweichungen von dieser idealisierten Betrachtung ergeben. Scruby beschreibt die Volumenzunahme des Risses mit Hilfe einer Stufenfunktion. Diese steigt zu Beginn beschleunigt an und wird zum Maximum hin abgebremst. Die daraus folgende Auslenkung ist die Ableitung dieser Stufenfunktion. Es ergibt sich ein Gaußpuls. Die Breite des Pulses  $\Delta t$  und seine Fläche sind bei gegebener Ausbreitungsgeschwindigkeit proportional zur Volumenzunahme. Diese beiden Größen entsprechen der reziproken Frequenz und der Energie der emittierten elastischen Welle. Die Frequenz und Energie der später detektierten Welle erlauben in dieser Näherung Rückschlüsse auf die zugrundeliegende Rissgröße. Die Pulshöhe und damit die Amplitude der Welle entspricht der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Risses. Auch aus der Amplitude lassen sich folglich Rückschlüsse auf den Quellmechanismus ziehen. Daneben wird die Frequenz der späteren Welle zusätzlich von der lokalen Spannungssituation während des Risswachstums beeinflusst, wobei dieser Zusammenhang sich nicht intuitiv aus dem Quellmechanismus ableiten lässt. Empirisch lässt sich feststellen, dass eine höhere lokale Spannung die Hauptfrequenz der Welle nach oben verschiebt [160].

#### 4.5 In-situ Untersuchung der Carbonisierung mittels Schallemissionsanalyse



(a) Volumenzunahme des Risses  $dV$  pro Zeit während des Rissfortschritts (b) korrespondierende Ursprungsauslenkung der emittierten elastischen Welle

Abbildung 4.20: Beschreibung des Quellmechanismus der akustischen Emission (nach [169])

### Wellenpropagation

Die Propagation der Welle kann durch Lösen der allgemeinen Wellengleichung beschrieben werden:

$$\rho \frac{\delta^2 u_i}{\delta t^2} = \frac{\delta \sigma_{ik}}{\delta r_k} \quad (4.13)$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte des Mediums.  $u_i$  ist der Auslenkungsvektor, was der Amplitude der Welle entspricht.  $\sigma$  ist der Spannungstensor und  $r_k$  entspricht der Raumkoordinate. Für elastische Körper kann das Hook'sche Gesetzes in tensorieller Form angewandt werden:

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (4.14)$$

Mit dem Elastizitätstensor  $E_{ijkl}$  und dem Verzerrungstensor

$$\epsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\delta u_k}{\delta r_l} + \frac{\delta u_l}{\delta r_k} \right) \quad (4.15)$$

lässt sich Gleichung 4.13 umformen zu einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\rho \frac{\delta u_i}{\delta t} - E_{ijkl} \frac{\delta^2 u_k}{\delta r_k \delta r_l} = 0 \quad (4.16)$$

## 4 Experimentelle Methoden

Für isotrope Medien bieten sich als Lösung ebene elastische Wellen an:

$$u_i = A e^{i(k_i r_i - \omega t)} \quad (4.17)$$

$A$  ist dabei die Amplitude der Welle,  $k_i$  ist die entsprechende Komponente des Wellenvektors und  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Welle.

Die elastische Welle wird darüber hinaus während der Propagation gedämpft. Die Dämpfung zeigt dabei im Allgemeinen eine quadratische Frequenzabhängigkeit [41], die Frequenzanteile der Welle werden folglich nicht gleichmäßig gedämpft. Des Weiteren gilt diese Betrachtung nur für unendlich ausgedehnte Körper. In realen Prüfkörpern ergeben sich immer Randbedingungen, die sich auf die Wellenpropagation auswirken. Man spricht in diesem Zusammenhang von geführten Wellen. Diese besitzen eine andere Dispersion als Volumenwellen. In realen Proben ergibt sich dabei mindestens die Probenoberfläche als Randbedingung, da die akustischen Signale an der Oberfläche detektiert werden. Diese sog. "akustischen Oberflächenwellen" werden auch Rayleigh-Wellen genannt [170]. Für Platten mit Dicke in der Größenordnung der Wellenlänge folgen weitere Randbedingungen. Eine solche elastische Welle lässt sich als Plattenwelle oder Lamb-Welle [171] beschreiben. Im Kontext der Nutzung von zylindrischen Wellenleitern besitzt die Dispersionsrelation von Zylinderwellen hohe Relevanz. Diese lässt sich sowohl für Zylinder [172, 173] als auch Hohlzylinder [174, 175], sowohl analytisch als auch numerisch berechnen. Die Dispersionsrelation von Probe und Wellenleiter fließen in die Betrachtung der Übertragungsfunktion des Messaufbaus ein, auf den im Folgenden näher eingegangen wird.

### Übertragungsfunktion

Aus der Dispersionsrelation der Proben und des Aufbaus, aber auch maßgeblich aus den Eigenschaften des verwendeten Messequipments, ergibt sich eine Transferfunktion  $\theta$  [160]. Für das aufgezeichnete Messsignal  $U_{AE}(t)$  ergibt sich in der Zeitdomäne eine Faltung aus Quellsignal  $u_{Quell}(t)$  und Transferfunktion [160]:

$$U_{AE}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} u_{Quell}(t) \cdot \theta(t' - t) dt' \quad (4.18)$$

Im Frequenzraum folgt entsprechend:

$$U_{AE}(f) = \tilde{u}_{Quell}(f) \cdot \tilde{\theta}(f) \quad (4.19)$$

Die Übertragungsfunktion selbst setzt sich aus verschiedenen Einzelkomponenten zusammen, wie der Dämpfung des jeweiligen Mediums  $\theta_{Medium}$ , der Geometrie und Dispersion der Probe  $\theta_{Probe}$  und des Aufbaus  $\theta_{Aufbau}$ , sowie den Eigenschaften von Equipment  $\theta_{Equipment}$  und Sensor  $\theta_{Sensor}$ . Es folgt:

$$\tilde{\theta}_{ges}(f) = \tilde{\theta}_{Medium}(f) \cdot \tilde{\theta}_{Probe}(f) \cdot \tilde{\theta}_{Aufbau}(f) \cdot \tilde{\theta}_{Equipment}(f) \cdot \tilde{\theta}_{Sensor}(f) \quad (4.20)$$

## 4.5 In-situ Untersuchung der Carbonisierung mittels Schallemissionsanalyse

Während man die Übertragungsfunktion des Aufbaus, Equipments und des Sensors z.B. mit einem Netzwerkanalysator messen kann, ist es im Allgemeinen nicht ohne weiteres möglich, den Einfluss von Material und Probengeometrie zu bestimmen. Hier spielen neben der Probenform auch Winkelposition und Distanz der Schallquelle zum Detektor eine entscheidende Rolle [160]. Die detektierte elastische Welle ist demnach maßgeblich vom experimentellen Messsystem abhängig. Dieses wird daher nun näher vorgestellt.

### 4.5.2 Experimenteller Aufbau

#### Equipment

Die Schallemissionsanalyse erfolgt über ein USB-System (USB AE Node 1283, Mitras Group, Inc. [176] ) und einen Laptop mit entsprechender Messsoftware (AEwin for USB, Mitras Group Inc.; Einstellungen der Detektionsparameter siehe Tabelle 4.6, für Definition der jeweiligen Parameter siehe [177]). Zusätzlich kommt ein 26 dB Vorverstärker zum Einsatz. Zur Detektion der akustischen Si-

Schwellwert (dB)	Vorverstärkung (dB)	Samplingrate (MSP/s)	Pretrigger ( $\mu$ s)
39	26	10	2000
PDT ( $\mu$ s)	HDT ( $\mu$ s)	HLT ( $\mu$ s)	
10	80	2000	

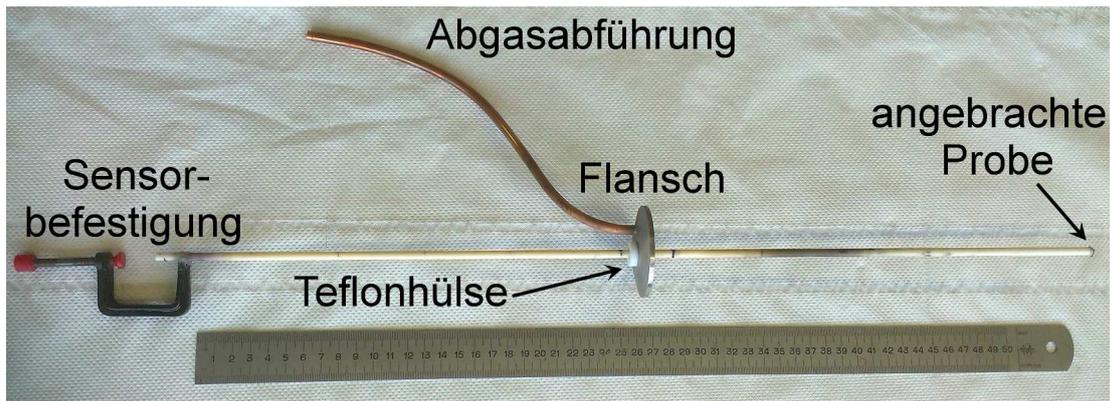
Tabelle 4.6: Verwendete Messeinstellungen für die Schallemissionsanalyse im Rahmen dieser Arbeit

gnale wurde ein multiresonanter piezoelektrischer Sensor (WD, Mistras Group, Inc. [178]) auf Basis von Bleizirkontitanat verwendet. Dieser weist eine Hauptresonanz bei 450 kHz und eine Bandbreite von 125 kHz bis 1000 kHz auf und deckt damit den benötigten Frequenzbereich ab. Die maximale Arbeitstemperatur eines solchen WD-Sensors liegt bei 177 °C, für eine direkte Messung während der Pyrolyse bei bis zu 900 °C ist er damit nicht geeignet.

Um piezoelektrische Sensoren vor dem Einfluss hoher Temperaturen oder korrosiver Medien zu schützen, bietet sich die Verwendung von akustischen Wellenleitern an [30, 157, 158].

#### Ofenanbau und Wellenleiter

Die Pyrolyse der Carbostick-Probenstücke wird analog dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Vorgehen der Probenpräparation am selben Carbonisierungs-ofen (Lora 1800-32-600-1, HTM Reetz GmbH) durchgeführt. Für diesen Ofen musste ein Anbau mit Wellenleiter konstruiert werden. Abbildung 4.21 zeigt Fotografien dieses Anbaus. Nach den Berechnungen aus [179], bietet sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Material für den Wellenleiter an, da es eine hohe Schalleitfähigkeit aufweist bei gleichzeitig niedriger Wärmeleitfähigkeit. Es weist darüber hinaus eine Temperaturstabilität



(a) Gesamter Aufbau vor Anbau an den Carbonisierungsöfen. Das Bild zeigt die Sensorbefestigung mittels Schraubzwinde und den speziell angefertigten Flansch zur Ofenanbringung des Wellenleiters. Am Flansch angebracht ist die Abgasabführung (Kupferrohr) und die Durchführung des Wellenleiters mit Teflonhülse



(b) An den Ofen angeschlossener Aufbau während des Messbetriebs

Abbildung 4.21: Fotografien des Ofenanbaus zur *in-situ* Schallemissionsanalyse während der Pyrolyse

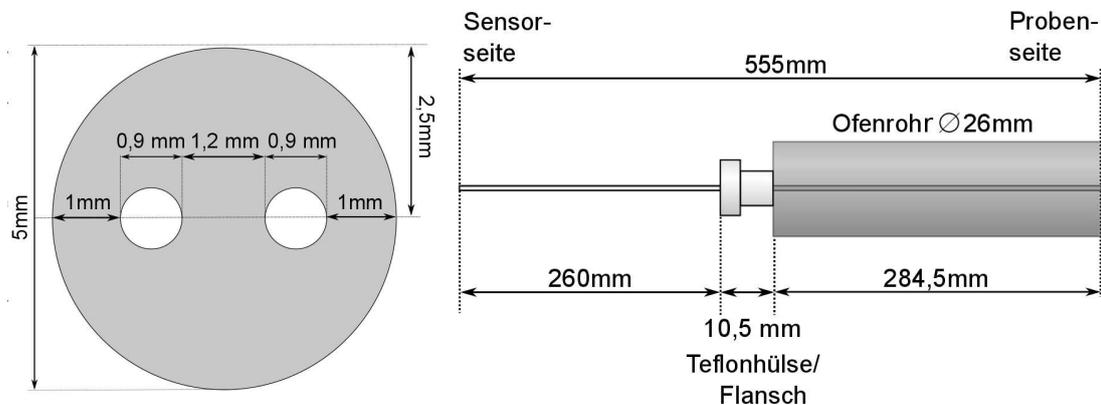
weit über der hier erreichten Maximaltemperatur von  $900^{\circ}\text{C}$  auf. Für die Anwendung als Wellenleiter sind sowohl massive Zylinder als auch Hohlzylinder geeignet [157]. Daher wurde eine zylindrische Führung für Temperatursensoren in Hochtemperaturöfen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Der Durchmesser des ausgewählten Aluminiumoxidstabes beträgt 5 mm, die Länge 555 mm. Er besitzt darüber hinaus zwei Kanäle im Inneren mit ca. 0,9 mm Durchmesser, die für die folgenden Experimente ohne weitere Bedeutung sind.

Für den Anbau an den Ofen wurde ein passender Flansch angefertigt. Dieser besitzt eine mittige Durchführung für den Wellenleiter. Eine Teflonhülse wird als Auflage für den Wellenleiter verwendet. Sie dient als Schallisolierung und soll den Wellenleiter akustisch vom Ofen entkoppeln. Diese Schallisolierung verhindert dabei zum einen, dass Störsignale von außen über den Ofen und den Wellenleiter zum Detektor transportiert werden. Zum anderen wird auch verhindert, dass

#### 4.5 In-situ Untersuchung der Carbonisierung mittels Schallemissionsanalyse

Messsignale über den Kontakt zum Pyrolyseofen abgeleitet werden und dadurch an Intensität verlieren.

Eine Skizze des Aufbaus und des Querschnitts des Wellenleiters mit Maßen findet sich in Abbildung 4.22. Für die Pyrolyse kommt dasselbe Temperaturprofil



(a) Skizze des Querschnitts des verwendeten Wellenleiters

(b) Skizze des Anbaus mit Maßen

Abbildung 4.22: Skizze und Abmaße des verwendeten Ofenanbaus

zum Einsatz, das bereits in Kapitel 3.2 beschrieben wurde (vgl. Abbildung 3.4 auf Seite 30). Dies bedeutet, dass die Pyrolyse insgesamt über 13 h in Anspruch nimmt. Zur Sensorbefestigung während dieser Zeit wurde mittels Sekundenkleber eine Schraubzwinde an der Sensorseite des Wellenleiters befestigt. Die Ankopplung des Sensors an den Wellenleiter erfolgt mit einem mittelviskosen Silikonfett (Baysilone-Paste, GE Bayer Silicones). Die Probenbefestigung erfolgt mit einem Aluminiumoxidkleber (Fire-Cem-Adhesive type FCA1500, Firetek Norderstedt). Das Ankleben der Probe fand bei Raumtemperatur statt, die Probe wurde folglich keiner weiteren Temperaturbehandlung vor der Messung ausgesetzt. Außerdem ist der Kleber bis zu 1500 °C temperaturstabil und besitzt im ausgehärteten Zustand eine ähnliche Zusammensetzung wie das Material des Wellenleiters. Er bietet sich daher als Fixierung der Proben am Wellenleiter über die Dauer der Pyrolyse an. Es wurden Typ II Carbosticks (vgl. Abbildung 3.3 auf Seite 29) für die Schalluntersuchung verwendet, da diese auch bei den mikroskopischen *ex-situ* Untersuchungen zum Einsatz kamen. Um mechanischen Kontakt mit der Innenseite des Ofenrohrs zu vermeiden, wurden Probendimensionen in der gleichen Größenordnung wie der Durchmesser des Wellenleiters gewählt. Es wurden daher aus den Typ II Carbosticks 5 mm lange Stücke mit der bereits beschriebenen Fadensäge (Wire Saw type WS-22, K.D.unipress) abgesägt. Diese Probenstücke wurden derart befestigt, dass die Faserorientierung senkrecht zur Längsachse des Wellenleiters steht. Um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten und Varianzen abschätzen zu können, wurden jeweils fünf Proben von **OX**- und **NOX**-Carbosticks verwendet.

Um Störsignale von außen und durch die Verwendung des Klebers abschätzen zu können, wurde eine akustisch inaktive Referenzprobe verwendet. Dazu kam

zusätzlich zu den aktiven Proben ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen mit ca. 5 mm Länge und Breite und 1 mm Dicke zum Einsatz. Im Vergleich zu den aktiven CarboStick-Proben bietet diese Referenzprobe die Möglichkeit, Signale durch Rissprozesse in der Probe von Störsignalen zu trennen, da Aluminiumoxid im gegebenen Temperaturbereich stabil ist und von einer Referenzprobe aus diesem Material keine von der Probe stammenden Schallsignale erwartet werden.

### 4.5.3 Interpretation der Messergebnisse

Im Kontext der Carbonisierung von CFK-Proben mit Phenolharzmatrix, liefert die Anzahl der gemessenen Signale eine gute Möglichkeit, die Rissbildung während der Carbonisierung im Rahmen der Messsensitivität zu quantifizieren. In einem ersten Ansatz kann zusätzlich der Verlauf der zeit-integrierten Anzahl an Signalen (Hits) Informationen über den Ablauf der Pyrolyse liefern. So kann z.B. der Zeitpunkt des ersten Anstiegs in der Signalzahl und damit die Onset-Temperatur der Rissbildung oder Temperaturen, bei denen andere Änderungen der Aktivität vorliegen, *in-situ* bestimmt werden (vgl. Abb. 4.23). Neben der rei-

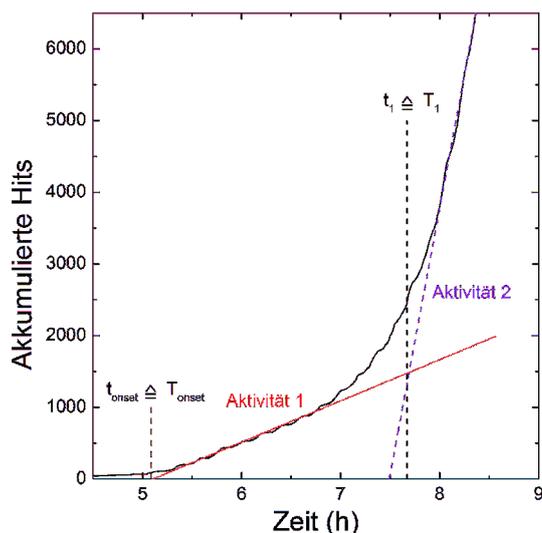


Abbildung 4.23: Akkumulierte Hits und Bestimmung von Bereichen unterschiedlicher akustischer Aktivität

nen Quantisierung über die Anzahl der Signale, können auch charakteristische Merkmale der jeweiligen elastischen Wellen extrahiert werden. Diese dienen u.a. dazu, die Wellen in Signalklassen zu unterteilen und damit eine Auskunft über die ablaufenden Schädigungsmechanismen zu erhalten. In faserverstärkten Kompositen kann es u.a. zu Matrixrissen, Faserrissen, Faser-Matrix-Ablösungen oder Delamination kommen. Jede dieser Schädigungsarten hat charakteristische Eigenschaften wie z.B. die Größenordnung des Risses, seine Ausbreitungsgeschwindigkeit und die elastischen Eigenschaften des Mediums (E-Modul, Poissonzahl, Dichte). Dies führt zu grundsätzlichen Unterschieden in der Auslenkung  $u$  bei Entstehung des akustischen Signals und der Fortpflanzung des Schallsignals. Nach-

folgend wird zunächst auf die Extraktion von diskreten Merkmalen aus den transienten Wellen eingegangen. Anschließend wird ein Mustererkennungsverfahren nach Sause [180] vorgestellt, mit dem eine Klassifizierung der detektierten Signale anhand dieser Merkmale durchgeführt wird.

### Extraktion von charakteristischen Wellenmerkmalen

Um charakteristische Merkmale der detektierten elastischen Wellen, sog. „Features“, extrahieren zu können, müssen zunächst Zeit- und Frequenz-Parameter aus der Welle und ihrer Fourier-Transformation definiert werden. Abbildung 4.24 zeigt eine Auswahl von Parametern, die sich bei einem akustischen Signal im Kontext der Schallemissionsanalyse definieren lassen. Die charakteristischen Zeitpa-

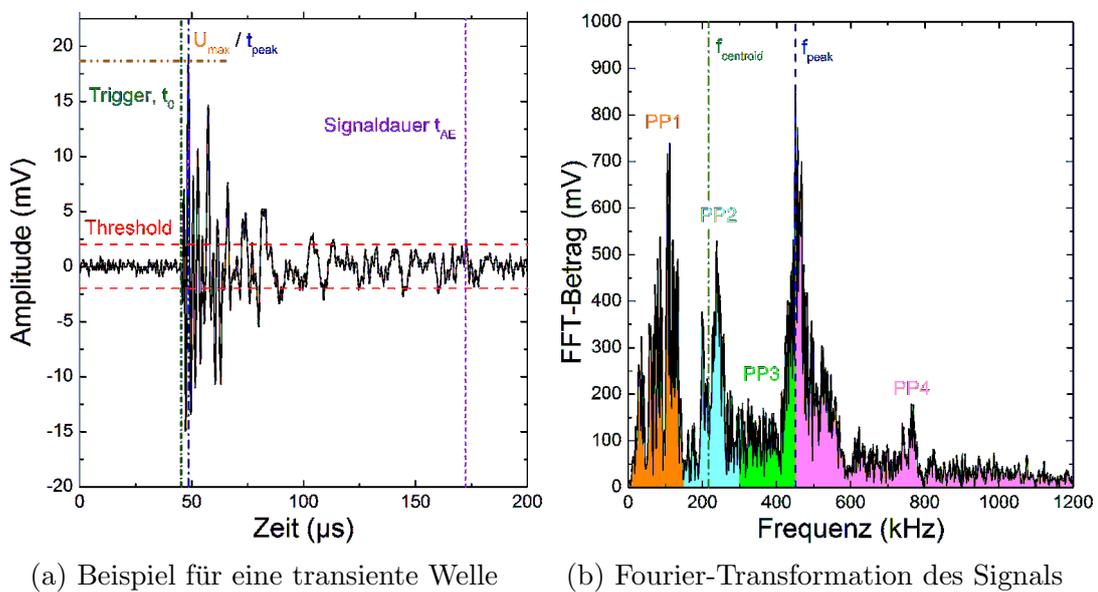


Abbildung 4.24: Beispiel für die Definition von charakteristischen Zeit- und Frequenz-Parametern (nach [41])

parameter werden dabei relativ zum sog. „Trigger“  $t_0$  bestimmt. Dieser wird durch den voreingestellten Schwellwert (engl. Threshold oder Threshold level) definiert und markiert das erste Überschreiten des Schwellwertes.  $t_{peak}$  ist die Zeit bis zur maximalen Amplitude  $U_{max}$ , während die Signaldauer  $t_{AE}$  durch das letztmalige Überschreiten des Schwellwertes definiert ist. Über die Zeitintervalle  $t_{peak}$  und  $t_{AE}$  lassen sich zudem die Anzahl an „Counts“  $N_{AE}$  und „Counts to peak“  $N_{peak}$  definieren. Diese entsprechen der Anzahl an Schwellwertüberschreitungen im gegebenen Zeitraum. Aus der Fourier-Transformation der Welle können ihre Frequenzanteile aufgeschlüsselt werden. Aus diesem Spektrum lässt sich die sog. „Peak frequency“  $f_{peak}$  definieren, d.h. die Frequenz mit maximaler Amplitude. Darüber hinaus kann der Schwerpunkt des Spektrums, der sog. „frequency centroid“  $f_{centroid}$ , bestimmt werden. Durch Integration des Schallsignals in der Zeitdomäne kann die akustische Energie  $E_{AE}$  bestimmt werden, während über eine Integration im Frequenzraum die Leistung bestimmt wird. Dies wird in be-

## 4 Experimentelle Methoden

stimmten Frequenzintervallen durchgeführt, um die Leistung in Teilleistungen, die sog. „Partial Powers“  $PP_i$ , zu unterteilen. Um eine Vergleichbarkeit der Signale unabhängig von deren individueller Amplitude gewährleisten zu können, werden diese Teilleistungen auf die Gesamtleistung normiert. Aus diesen Grundfeatures können weitere Features definiert werden. Dabei sind die gemittelte Frequenz („average frequency“)  $f_{av}$ , die Initiierungsfrequenz („initiation frequency“)  $f_{init}$  und die Nachhallfrequenz („reverberation frequency“)  $f_{rev}$  eng miteinander verknüpft. Sie stellen die mittlere Frequenz der gesamten Welle sowie vor und nach Erreichen des Maximums dar. In Kombination bieten sie ein Maß für die Symmetrie der Welle. Bei der Berechnung der „weighted peak frequency“  $f_{weightedPF}$  wird die Peakfrequenz  $f_{peak}$  über eine Gewichtung mit dem Frequenzschwerpunkt  $f_{centroid}$  verknüpft. Tabelle 4.7 fasst die für diese Arbeit relevanten Features und ihre Berechnung zusammen und gibt die entsprechenden Einheiten an. Da die detektierten elastische Wellen einer dispersiven Dämpfung unterliegen, wird nicht die komplette Signaldauer  $t_{AE}$  berücksichtigt. In Übereinstimmung mit [160] werden jeweils die ersten 100  $\mu\text{s}$  ab dem Trigger  $t_0$  für die Auswertung der Features verwendet, da in diesem Zeitfenster die höherfrequenten Anteile der Welle nicht maßgeblich gedämpft sind.

Der Rückschluss von einem einzelnen Feature auf den Quellmechanismus ist aufgrund der Transferfunktion, dem das gemessene Signal unterliegt, nicht in allen Fällen ohne weiteres möglich. Zur Klassifizierung der Signale wird daher auf ein Mustererkennungsverfahren nach Sause [180] zurückgegriffen, das mehrere Features gleichzeitig berücksichtigt. Dadurch wird im Vergleich zur Auswertung von Einzelfeatures ein wesentlich belastbareres Ergebnis erzielt. Im Folgenden wird auf die Grundprinzipien dieses Mustererkennungsverfahrens eingegangen.

#### 4.5 In-situ Untersuchung der Carbonisierung mittels Schallemissionsanalyse

(engl.) Bezeichnung	Berechnung	Einheit
Amplitude	$A = 20 \log\left(\frac{U_{max}}{1 \mu V}\right) - \text{dB}_{Vorverstärker}$	dB
Average frequency	$f_{av} = \frac{N_{AE}}{t_{AE}}$	Hz
Initiation frequency	$f_{init} = \frac{N_{peak}}{t_{peak}}$	Hz
Reverberation frequency	$f_{rev} = \frac{N_{AE} - N_{peak}}{t_{AE} - t_{peak}}$	Hz
Energie	$E_{AE} = \int_{t_0}^{t_{AE}} \frac{U(t)^2}{Z} dt$ mit der Eingangsimpedanz $Z$	pJ
Peak frequency	$f_{peak}$	Hz
Frequency centroid	$f_{centroid} = \frac{\int f \cdot \tilde{U}(f) df}{\int \tilde{U}(f) df}$	Hz
Weighted peak frequency	$f_{weightedPF} = \sqrt{f_{peak} \cdot f_{centroid}}$	Hz
Partial Power	$PP_i = \frac{\int_{f_1}^{f_2} \tilde{U}^2(f) df}{\int_{f_{start}}^{f_{end}} \tilde{U}^2(f) df}$ $PP_1: f_1 = 0; f_2 = 150$ $PP_2: f_1 = 150; f_2 = 300$ $PP_3: f_1 = 300; f_2 = 450$ $PP_4: f_1 = 450; f_2 = 1200$	%

Tabelle 4.7: Auswahl an Features zur Bewertung von akustischen Signalen (nach [41])

### Mustererkennung nach Sause

Bei der Mustererkennung nach Sause [180] handelt es sich um einen heuristischen Ansatz. Sie wird in dieser Arbeit mit der Software „Matlab“ durchgeführt und ist prinzipiell für eine beliebige Anzahl extrahierter Features anwendbar. Der Ablauf der Mustererkennung ist in Abbildung 4.25 skizziert. Frequenzbasier-

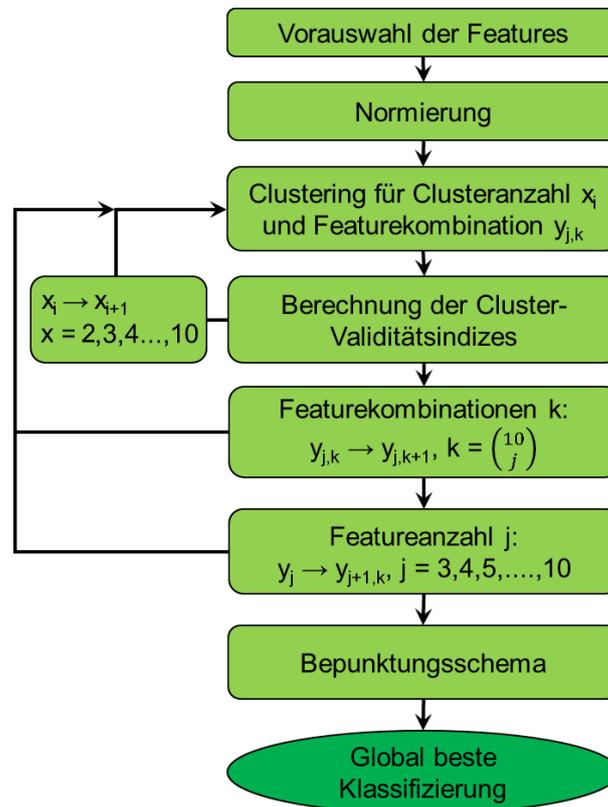


Abbildung 4.25: Flussdiagramm zum Ablauf der Mustererkennung (nach [180] und [41])

te Parameter haben sich empirisch als stabiler gegenüber der Transferfunktion herausgestellt, als amplituden- bzw. energiebasierte Parameter [41]. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit zehn frequenzbasierte Features ausgewählt:  $f_{av}$ ,  $f_{init}$ ,  $f_{rev}$ ,  $f_{peak}$ ,  $f_{centroid}$ ,  $f_{weightedPF}$  und  $PP_{1-4}$ . Diese werden im ersten Schritt mit ihrer jeweiligen Varianz normiert. Zur Unterteilung der Signale in Cluster wird der k-means-Algorithmus verwendet [181–183]. Dabei handelt es sich um ein Verfahren mit vergleichsweise geringem Rechenaufwand und es ist kein Vorwissen über die Signalklassen nötig. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem „uninformierten“ Verfahren (engl. „unsupervised method“). Die Anzahl der möglichen Cluster wird auf zwei bis zehn eingegrenzt. In einem „brute force“-Ansatz werden alle möglichen Kombinationen aus Features und Clusteranzahl berechnet. Für jede einzelne Kombination wird die Güte der Separation, also die „Gleichheit“ der Signale innerhalb eines Clusters und die Unterscheidbarkeit der Signale eines Clusters im Vergleich zu Signalen eines anderen, mit

#### 4.5 In-situ Untersuchung der Carbonisierung mittels Schallemissionsanalyse

Hilfe von vier Cluster-Validitäts-Indizes bewertet. Dafür sind prinzipiell verschiedene Alternativen denkbar. Aufgrund des niedrigen Rechenaufwandes werden im Ansatz nach Sause der Tou-index  $\tau$ , der Davies-Bouldin-Index  $R$ , der Rousseeuv Silhouettenkoeffizient  $S$  und die Hubert-Gamma-Statistik  $\Gamma$  verwendet (für eine ausführliche Beschreibung dieser Indizes siehe:  $\tau$ : [184],  $R$ : [185],  $S$ : [186] und  $\Gamma$ : [187]). Die beste Separation der Cluster liegt für maximales  $\tau$ ,  $S$  und  $\Gamma$ , sowie für minimales  $R$ , vor. Da nicht alle vier Indizes notwendigerweise ihr Maximum bzw. Minimum bei derselben Partition zeigen, verwendet Sause ein Bepunktungssystem nach Günter und Bunke [188] um die jeweiligen Indizes zu gewichten. Der Separation mit dem jeweiligen Maximum/Minimum werden pro Index 25 Punkte zugeteilt. In absteigender Reihenfolge wird jeweils ein Punkt abgezogen bis null Punkte erreicht werden. Jede schlechtere Separation wird darüber hinaus ebenfalls mit null Punkten bewertet. Eine ideale Separation würde demnach exakt 100 Punkte erhalten. Wenn nicht alle Indizes das gleiche Ergebnis liefern, so kann über die Gewichtung dennoch das global beste Ergebnis ermittelt werden. Dieses Vorgehen liefert damit ein wesentlich stabileres Ergebnis, als die Bewertung lediglich eines Index.

Um die Cluster einem Quellmechanismus zuordnen zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein phänomenologisches Vorgehen verwendet. Dabei werden die Ergebnisse der Schallemissionsanalyse mit den vorangegangenen *ex-situ* Untersuchungen der carbonisierten Proben verglichen. Des Weiteren werden auch die Proben, die für die Schallemissionsanalyse verwendet wurden, ebenfalls nach der Pyrolyse *ex-situ* mittels mikroskopischen Methoden verglichen.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

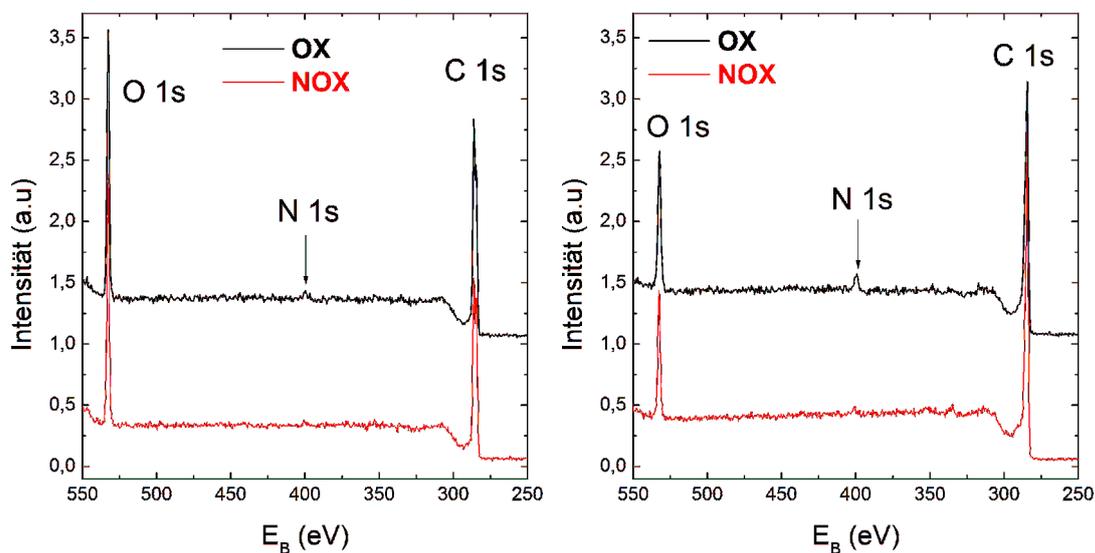
## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

Im ersten Abschnitt des Ergebnisteils wird die Carbonfaseroberfläche eingehend charakterisiert. Die sich ergebenden Unterschiede zwischen **OX**- und **NOX**-Fasern stellen die Grundlage für die darauf folgenden Untersuchungen der Kompositproben dar.

### 5.1.1 Chemische Zusammensetzung und Funktionalität

#### Chemische Zusammensetzung von be- und entschlichteten Fasern vor der Temperaturbehandlung

Im ersten Schritt der Charakterisierung der Carbonfaseroberflächen wurden die Ausgangsfasern im be- und entschlichteten Zustand mittels XPS untersucht (Abbildung 5.1). Dabei erfolgte noch keine Temperaturbehandlung der Fasern.



(a) XPS Spektren von beschichteten **OX**- und **NOX**-Carbonfasern

(b) XPS Spektren von chemisch entschlichteten **OX**- und **NOX**-Carbonfasern

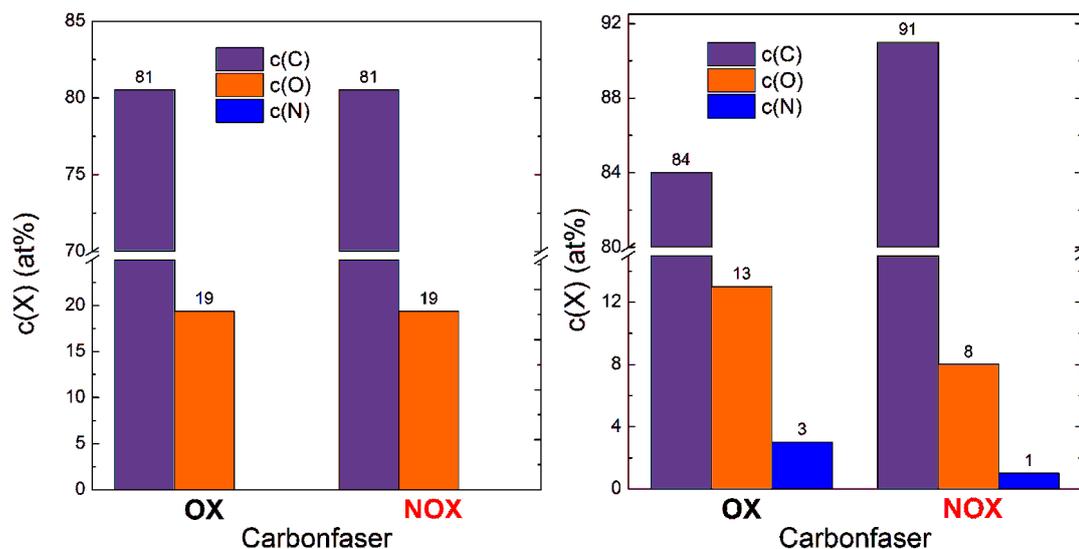
Abbildung 5.1: XPS Spektren der verwendeten be- und entschlichteten Carbonfasern

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

Die Spektren der beschichteten Fasern (Abbildung 5.1a) zeigen neben dem Kohlenstoffpeak für beide Fasertypen ein ausgeprägtes Sauerstoffsignal. Ein Stickstoffpeak kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht vom Hintergrundrauschen separiert werden. Im Vergleich zu den beschichteten Fasern zeigt sich bei den Spektren von entschichteten Fasern (Abbildung 5.1b) v.a. für **OX**-Fasern ein deutlich erkennbarer Stickstoffpeak. Der Sauerstoffpeak ist zwar in Relation zum Stickstoffpeak auch hier deutlich markanter ausgeprägt, im Vergleich zu den Spektren von beschichteten Fasern aber weniger dominant.

Bei Betrachtung der extrahierten elementaren Zusammensetzung der Oberfläche von beschichteten **OX**- und **NOX**-Carbonfasern (Abbildung 5.2a) ist festzustellen, dass die beiden Faservarianten im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidbar sind. Beide Fasern zeigen im beschichteten Zustand einen Kohlenstoffanteil von 81 at% und einen Sauerstoffanteil von 19 at%.

Bei Vergleich der Oberflächenzusammensetzung der beiden Faservarianten im entschichteten Zustand (Abbildung 5.2b) zeigt sich, dass die anodische Oxidation den Sauerstoffanteil um mehr als 50% erhöht (von 8 at% auf 13 at%). Der Stickstoffanteil wurde verdreifacht (von 1 at% auf 3 at%), was sich vermutlich auf die Verwendung eines ammoniumhaltigen Elektrolyts während der anodischen Oxidation zurückführen lässt.



(a) Elementare Zusammensetzung für beschichtete Carbonfasern

(b) Elementare Zusammensetzung für entschichtete Carbonfasern

Abbildung 5.2: Aus XPS-Untersuchung extrahierte elementare Zusammensetzungen für be- und entschichtete Carbonfasern unterschiedlicher Modifikation

Mit AES können nur elektrisch leitende Oberflächen untersucht werden. Da die Oberfläche von beschichteten Fasern nichtleitend ist, wurde auf eine Untersuchung dieser Fasern mit AES verzichtet. Für entschichtete Fasern (Abbildung 5.3) lässt sich ein ähnlicher Trend wie bei der XPS-Untersuchung beobachten,

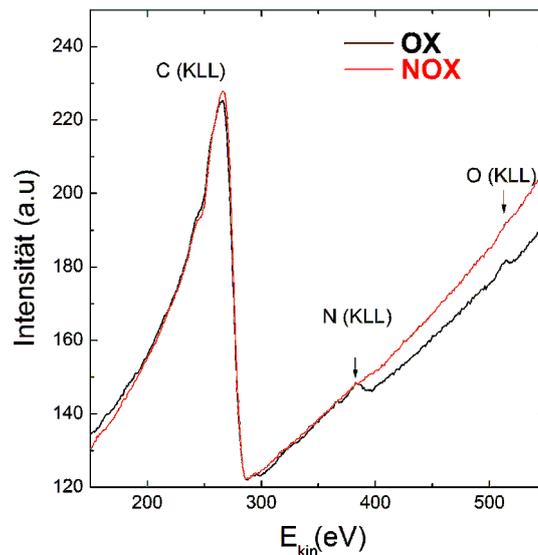


Abbildung 5.3: AES-Spektren von entschlichteten **OX**- und **NOX**-Carbonfasern

wobei das Stickstoff- und Sauerstoffsignal für **NOX**-Fasern unterhalb der Auflösgrenze liegen und in den Spektren nicht beobachtet werden können.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen lässt sich zusammenfassend ableiten, dass die anodische Oxidation den Stickstoff- und Sauerstoffanteil der Carbonfaseroberfläche signifikant erhöht. Die Tatsache, dass sich hier kein Unterschied bei den beschichteten Fasern auffinden lässt, legt den Schluss nahe, dass die Schlichte die Faseroberfläche komplett bedeckt.

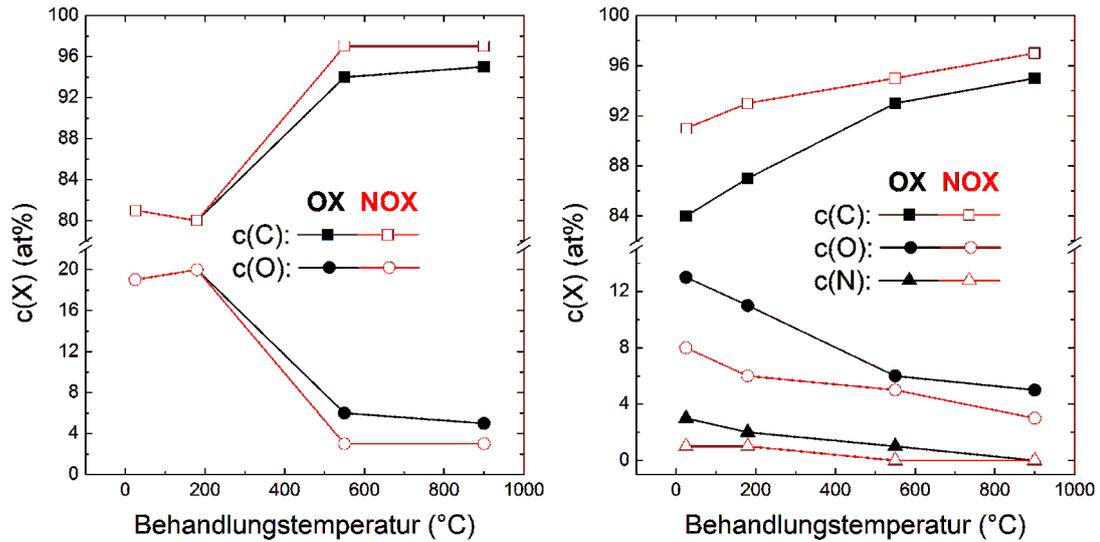
### Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von der Temperaturbehandlung

Die Fasern wurden nach den entsprechenden Temperaturbehandlungen mittels XPS untersucht und die elementaren Anteile ausgewertet. Abbildung 5.4a zeigt den Temperaturverlauf der jeweiligen Anteile für beschichtete Fasern, während Abbildung 5.4b ihn für entschlichtete Fasern zeigt.

Sowohl für **OX**- als auch **NOX**-Fasern im beschichteten Zustand bleibt bei 180 °C der hohe Sauerstoffgehalt erhalten. Werden die Fasern mit 550 °C behandelt, geht er weitestgehend verloren. Für **OX**-Fasern stellt sich mit 5 at% im Vergleich zu 3 at% bei **NOX**-Fasern ein höherer Restgehalt an Sauerstoff ein. Dieser Restgehalt bleibt weitestgehend erhalten, wenn die Fasern bis 900 °C erhitzt werden. Bei keiner der untersuchten Proben mit beschichteten Ausgangsfasern konnte Stickstoff nachgewiesen werden.

Im Gegensatz dazu finden sich bei entschlichteten Fasern im Ausgangszustand die bereits beschriebenen deutlichen Unterschiede sowohl im Sauerstoff- als auch im Stickstoffgehalt. Mit zunehmender Behandlungstemperatur nehmen für beide Fasermodifikationen sowohl der Sauerstoff- als auch der Stickstoffgehalt kontinuierlich ab. Weiterhin nimmt auch der Unterschied der jeweiligen Elementanteile

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern



(a) T-Abhängigkeit der jeweiligen Elementanteile für beschichtete **OX**- und **NOX**-Carbonfasern

(b) T-Abhängigkeit der jeweiligen Elementanteile für entschlichtete **OX**- und **NOX**-Carbonfasern

Abbildung 5.4: Aus XPS-Untersuchung extrahierte elementare Zusammensetzungen der Carbonfaseroberflächen nach verschiedenen Temperaturbehandlungen

zwischen **OX**- und **NOX**-Fasern kontinuierlich ab. Die beiden entschlichteten Fasermodifikationen sind auch im Endzustand im Sauerstoffanteil unterscheidbar. Auffällig ist hier, dass bei 900 °C die gleiche Differenz in der jeweiligen elementaren Zusammensetzung vorliegt, wie bei beschichteten Fasern nach der gleichen Temperaturbehandlung. Auch lässt sich kein Stickstoff mehr nachweisen. Die Faseroberflächen im Endzustand, nach Temperaturbehandlung bei 900 °C, besitzen eine vergleichbare Oberflächenzusammensetzung, unabhängig davon, ob die Ausgangsfaser ursprünglich be- oder entschlichtet vorlag.

Um die Ursache für die Sauerstoffabnahme bei beschichteten Fasern zwischen 180 °C und 550 °C zu bestimmen, wurden sie mittels TGA<sup>1</sup> untersucht (STA Jupiter 449, Erich Netzsch GmbH&Co. Holding KG). Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Es zeigt sich dabei für beide Fasermodifikationen bei 400 °C ein Abfall der Masse um ca. 1%. Dieser kann mit der Zersetzung der Schlichte in Verbindung gebracht werden. Auffällig ist an dieser Stelle, dass sich für **NOX**-Carbonfasern ein geringfügig höherer Masseverlust ergibt. Dies könnte mit einer höheren mittleren Schichtdicke der Beschichtung von **NOX**-Fasern erklärt werden, etwa durch Unterschiede in der Benetzung der Faser mit der Schlichte (siehe Kapitel 5.1.3). Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass die Beschichtung bei beiden Faservarianten die gleiche Dicke besitzt, jedoch auf der Oberfläche der **OX**-Fasern mehr Restmaterial verbleibt, etwa aufgrund von chemischen Bindungen zwischen Schlichtemolekülen und Faseroberfläche, die im

<sup>1</sup>Thermogravimetrische Analyse

## 5 Ergebnisse und Diskussion

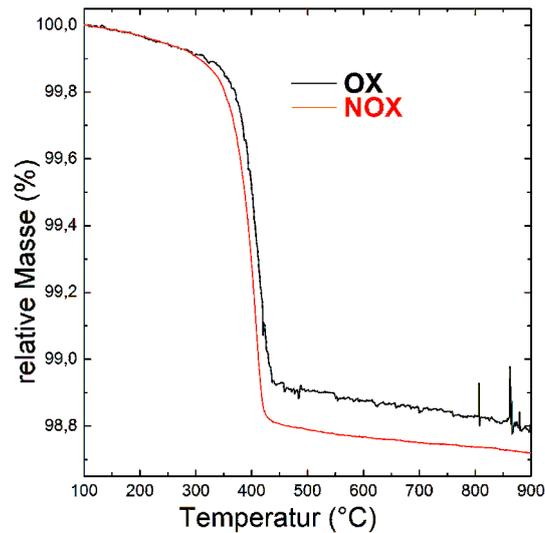
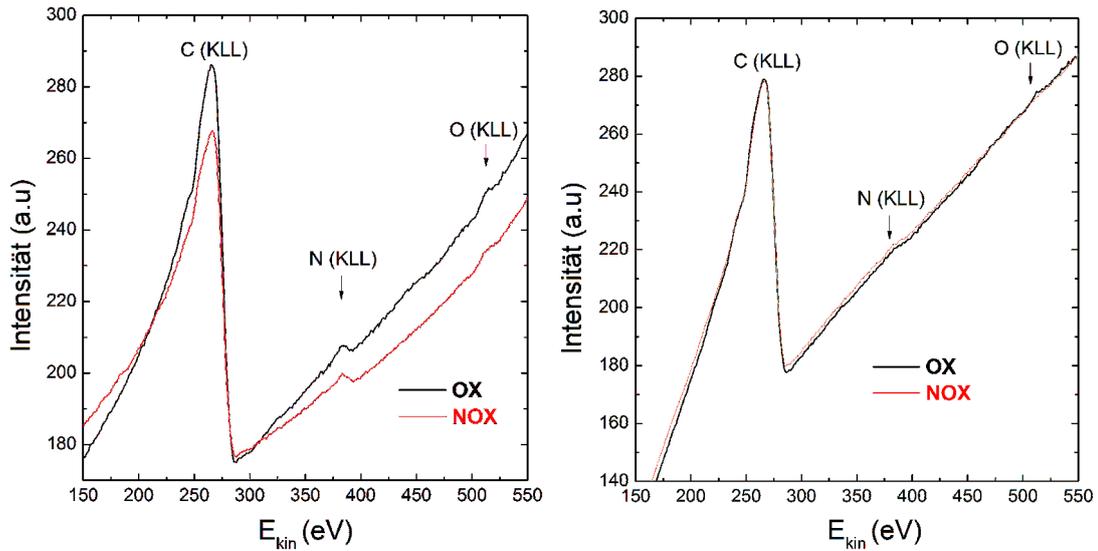


Abbildung 5.5: Thermogravimetrische Untersuchung von beschichteten Carbonfasern

gegebenen Temperaturbereich nicht thermisch gespalten werden können.

Ab 550 °C liegt die Faser thermisch entschlichtet vor, weshalb sich wahrscheinlich sowohl bei be- als auch entschlichteten Fasern nach der Temperaturbehandlung bei 900 °C ähnlich bis gleiche Eigenschaften ergeben. Die gemessene elementare Zusammensetzung ist hier nicht mehr maßgeblich abhängig von der Beschichtung.

Ergänzend zu den XPS-Untersuchungen wurden die be- und entschlichteten Fasern nach der Temperaturbehandlung bei 900 °C mittels AES untersucht (Abbildung 5.6). Die jeweiligen Carbonfaseroberflächen können in dieser Betrachtung qualitativ nicht unterschieden werden. Die Sauerstoff- und Stickstoffpeaks sind ausgeprägter für beschichtete und temperaturbehandelte Fasern. Für entschlichtete und temperaturbehandelte Fasern liegen sie im Bereich der Auflösungsgrenze bzw. teilweise darunter. Eine Abnahme des Sauerstoff- und Stickstoffanteils kann für entschlichtete Fasern qualitativ bestätigt werden.



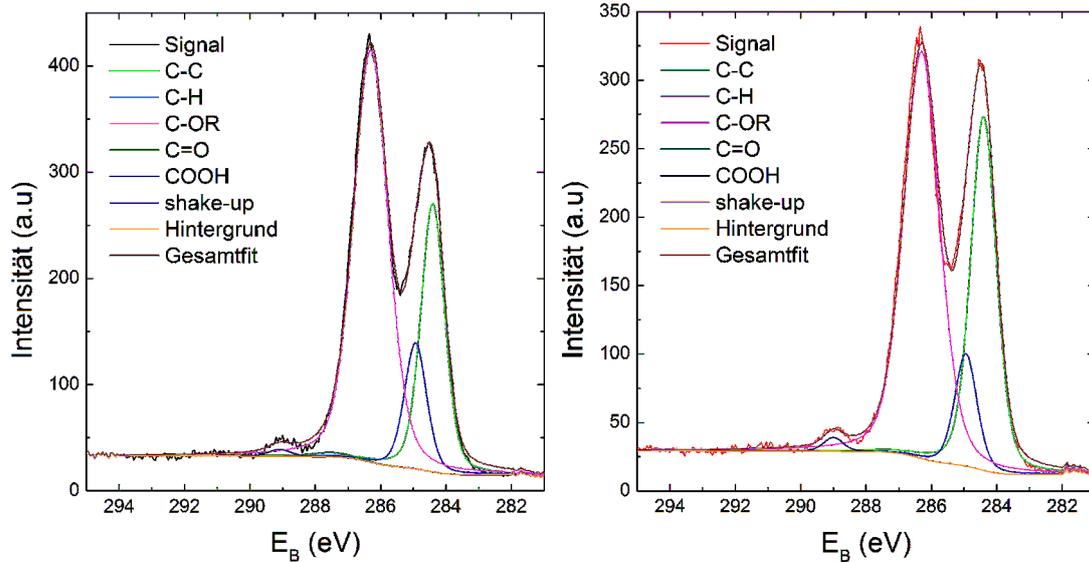
(a) AES-Spektren von beschichteten **OX**- und **NOX**-Carbonfasern nach der Temperaturbehandlung bei 900 °C  
 (b) AES-Spektren von entschichteten **OX**- und **NOX**-Carbonfasern nach der Temperaturbehandlung bei 900 °C

Abbildung 5.6: AES-Spektren von **OX**- und **NOX**-Carbonfasern nach der Temperaturbehandlung bei 900 °C

### Funktionalität der Oberfläche von beschichteten Fasern

Im Folgenden wird die Funktionalität der Carbonfaseroberflächen anhand des Kohlenstoff 1s-Peaks der XPS-Spektren detaillierter diskutiert. Dabei wird zunächst das Augenmerk auf beschichtete Fasern gerichtet. Abbildung 5.7 zeigt die C 1s-Peaks von beschichteten **OX**- und **NOX**-Fasern im Ausgangszustand, ohne Temperaturbehandlung. Zusätzlich sind die Pseudo-Voigt-Profile der jeweiligen Bindungszustände und der daraus folgende Gesamtfit abgebildet. Der C 1s-Peak ist dabei von dem Peak dominiert, der C-O-Einfachbindungen zuzuordnen ist. Für beschichtete **OX**-Fasern ist dieser stärker ausgeprägt als für **NOX**-Carbonfasern. Freie Epoxidgruppen in der Schlichte machen sich im C-O-Peak bemerkbar [189]. Die Unterschiede zwischen **OX**- und **NOX**-Carbonfasern im Verhältnis von C-C- zu C-O-Peak deuten auf einen höheren Anteil freier Epoxidgruppen an der Oberfläche der Schlichte für **OX**-Fasern hin. Denkbar wäre hierbei etwa, dass die Oberflächenbehandlung zu einer besseren Benetzung der Schlichte (vgl. Kapitel 5.1.3) und in der Folge bei **OX**-Fasern im Vergleich **NOX**-Fasern zu einer günstigeren Anordnung der epoxidhaltigen Moleküle führt. Daneben ist auch ein Auftreten von Hydroxylgruppen und Etherbindungen möglich. Da die exakte Zusammensetzung der Schlichte über das Vorhandensein von unausgehärtetem Epoxidharz jedoch nicht bekannt ist, kann an dieser Stelle darüber keine Aussage gemacht werden.

Neben der C-O-Einfachbindung lässt sich auch ein kleinerer, aber deutlich erkennbarer Peak, der Carboxylgruppen oder Esterbindungen zuzuordnen ist, er-



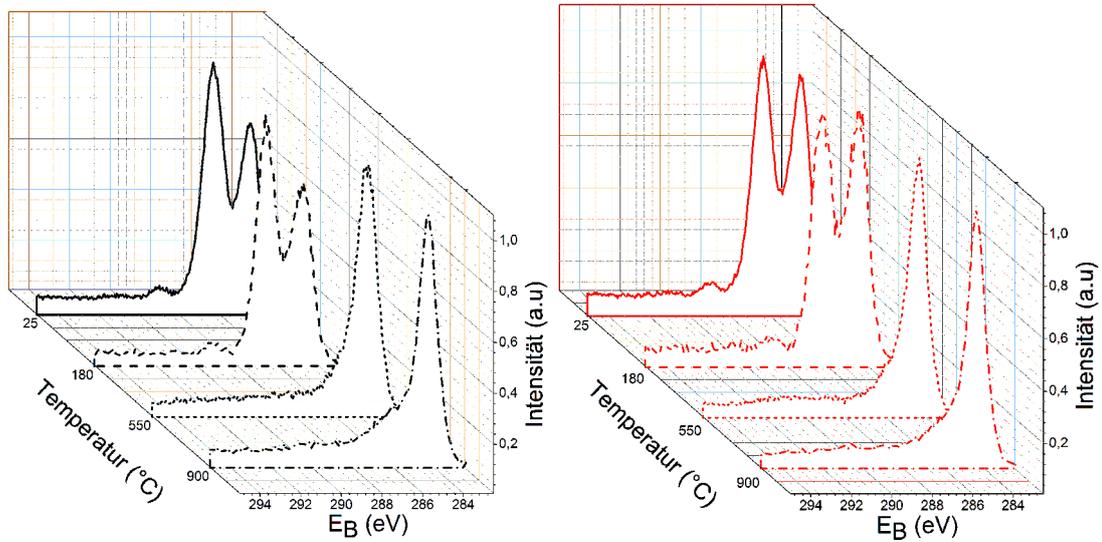
(a) C 1s-Peak von beschichteter **OX**-Carbonfaser

(b) C 1s-Peaks von beschichteter **NOX**-Carbonfaser

Abbildung 5.7: C 1s-Peaks der XPS-Spektren für beschichtete Carbonfasern vor Temperaturbehandlung

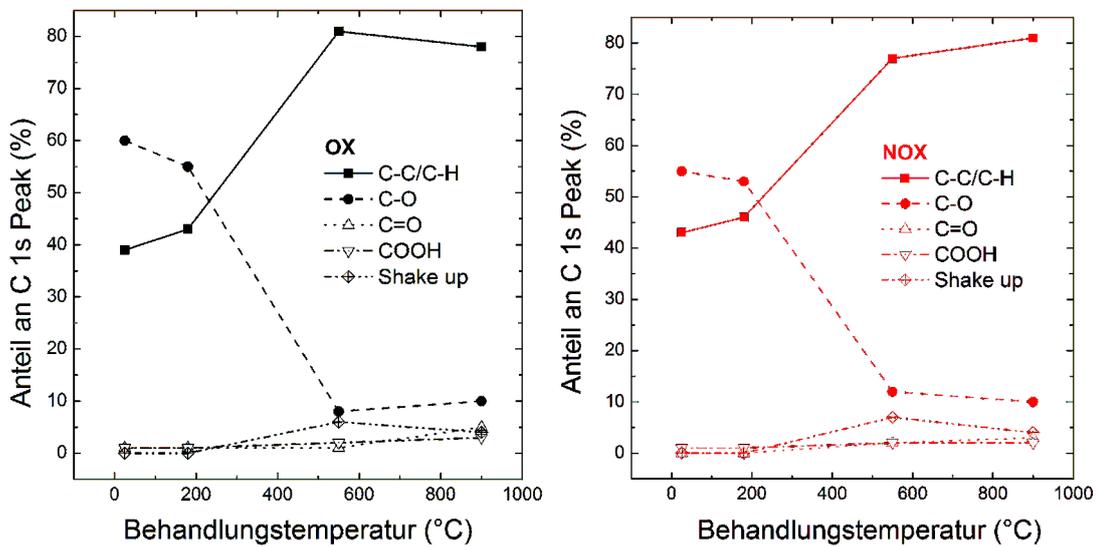
kennen. Dabei kann es sich um Reaktionsprodukte der Epoxidgruppen handeln. C=O-Doppelbindungen sind nicht in maßgeblicher Konzentration vorhanden. Abbildung 5.8 zeigt zwei Wasserfalldiagramme, die den C 1s-Peak von beschichteten **OX**- und **NOX**-Fasern in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur darstellen. Die Intensität der Peaks wurde dabei auf das jeweilige Maximum normiert, um eine Vergleichbarkeit der jeweiligen Peaks zu gewährleisten. Nach der Temperaturbehandlung mit 180 °C lassen sich für beide Faservarianten keine relevanten Änderungen in der Kontur des C 1s-Peaks beobachten. Wie aus der Betrachtung der elementaren Zusammensetzung der beschichteten Fasern erwartet, gehen die Peaks für alle Bindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff nach einer Behandlung mit Temperaturen oberhalb von 400 °C stark zurück. Es lassen sich dabei qualitativ keine Unterschiede zwischen den beiden Faservariationen erkennen. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der C 1s-Peaks nach verschiedenen Temperaturbehandlungen sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Die Temperaturbehandlung wirkt sich vor allem auf den Anteil der C-O-Einfachbindung aus. Wie schon aus der qualitativen Betrachtung der C 1s-Peaks zu erkennen, ist er ohne vorherige Temperaturbehandlung bei **OX**-Fasern größer, um etwa 5 Prozentpunkte. Für beide Modifikationen bleibt er, analog dem Sauerstoffgehalt der Faser, bis 180 °C weitestgehend stabil und fällt mit der thermischen Entfernung der Schichte bei Temperaturen über 400 °C stark ab. Es tritt kein signifikanter Anteil an höheren Oxidationsstufen des Kohlenstoffs auf.

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern



- (a) C 1s Peaks von beschichteten **OX**-Carbonfasern nach jeweiligen Temperaturbehandlungen
- (b) C 1s Peaks von beschichteten **NOX**-Carbonfasern nach jeweiligen Temperaturbehandlungen

Abbildung 5.8: C 1s-Peaks der XPS-Spektren für beschichtete Carbonfasern in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung und der Temperaturbehandlung

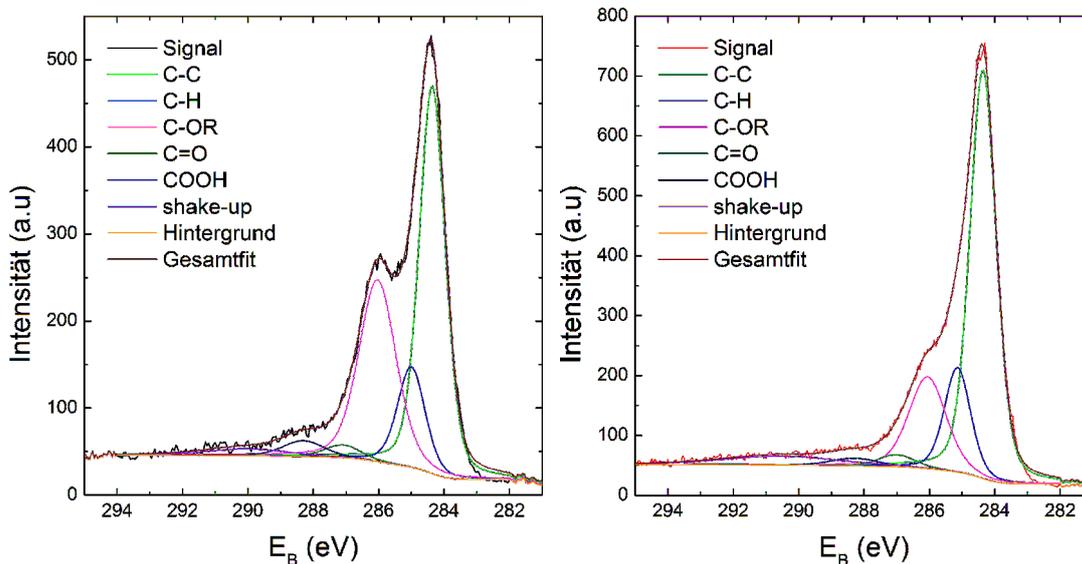


- (a) Anteile der jeweiligen Bindungstypen am C 1s-Peaks von beschichteten **OX**-Carbonfasern
- (b) Anteile der jeweiligen Bindungstypen am C 1s-Peaks von beschichteten **NOX**-Carbonfasern

Abbildung 5.9: Quantitative Auswertung der Anteile des C 1s-Peaks für beschichtete Carbonfasern, in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung und der Temperaturbehandlung

### Funktionalität der Oberfläche von entschlichteten Fasern

Analog der Betrachtung der beschichteten Fasern wird auch bei entschlichteten **OX**- und **NOX**-Fasern zunächst der C 1s-Peak im Ausgangszustand, ohne Temperaturbehandlung (Abbildung 5.10), betrachtet. Neben dem C-C-Bindungspeak



(a) C 1s-Peak von entschlichteter **OX**-Carbonfaser

(b) C 1s-Peaks von entschlichteter **NOX**-Carbonfaser

Abbildung 5.10: C 1s-Peaks der XPS-Spektren für entschlichtete Carbonfasern vor Temperaturbehandlung

kann auch hier ein deutlicher C-O-Peak erkannt werden, der jedoch nicht so stark ausgeprägt ist wie bei beschichteten Fasern. Ferner kann man erkennen, dass dieser Peak für **OX**-Fasern im Vergleich zum C-C-Peak deutlich höhere Intensität besitzt, als das für **NOX**-Carbonfasern der Fall ist. Der Hauptteil des gebundenen Sauerstoffs liegt folglich in Form von Einfachbindungen vor, darüber hinaus lassen sich für **OX**-Fasern aber auch Bindungspeaks von höheren Oxidationsstufen erkennen, die bei **NOX**-Fasern nicht zu erkennen sind.

Diese höheren Oxidationsstufen können ein Ergebnis der anodischen Oxidation sein, bei deren Verlauf die Kohlenstoffoberfläche progressiv oxidiert wird. Daneben ist zusätzlich denkbar, dass auf der Oberfläche von **OX**-Fasern noch Rückstände der Beschichtung detektiert werden, die so bei **NOX**-Carbonfasern nicht auftreten können. Um dies zu verdeutlichen zeigt Abbildung 5.11 ein einfaches Modell der Faseroberfläche in verschiedenen Behandlungsstadien. Zunächst liegt eine unbehandelte Faser (Abbildung 5.11a) mit geringem Anteil funktioneller Gruppen an ihrer Oberfläche vor. Durch die anodische Oxidation werden auf der Faseroberfläche sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen erzeugt (Abbildung 5.11b). Diese funktionellen Gruppen auf der **OX**-Faseroberfläche können chemische Bindungen mit der Schlichte eingehen (Abbildung 5.11c), die durch den Lösungsprozess während der Entschlichtung nicht gelöst werden. Die chemisch

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

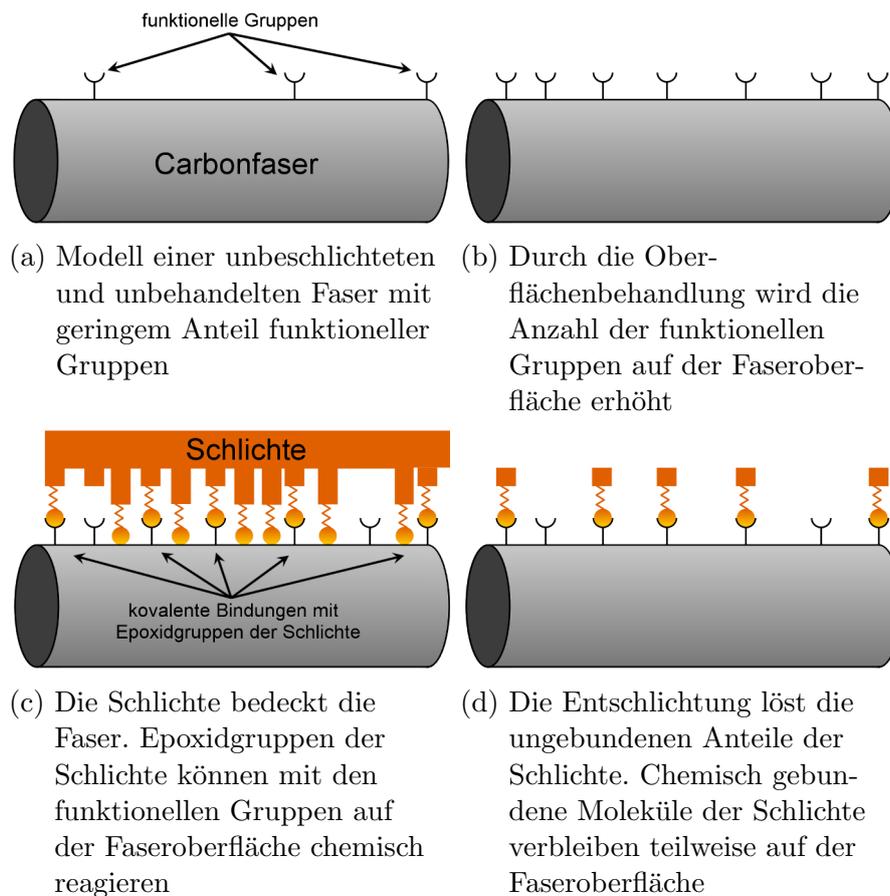


Abbildung 5.11: Einfaches Modell zur Beschreibung der Unterschiede von unbeschichteten und entschichteten Carbonfaseroberflächen

gebundenen Moleküle verbleiben teilweise nach der Entschichtung auf der Faser (Abbildung 5.11d) und werden neben freigelegten Oberflächenfunktionalitäten in der XPS-Untersuchung detektiert. Da auf der Oberfläche von **NOX**-Carbonfasern funktionelle Gruppen in deutlich geringerem Maße vorhanden sind (Abbildung 5.11a) können auch nur in geringerem Umfang chemische Bindungen mit der Schicht eingegangen werden. In der XPS-Analyse werden daher auch weniger Rückstände detektiert, was zu der geringeren Intensität des C-O-Peaks führt. Die Tatsache, dass für beide Faservarianten im entschichteten Zustand Stickstoff detektiert wird, der bei beschichteten Fasern nicht nachgewiesen werden kann, spricht dafür, dass in erheblichem Maße Eigenschaften der Carbonfaseroberfläche vor der Beschichtung abgebildet werden. Beide Interpretationen lassen jedoch auf eine höhere Oberflächenfunktionalität der **OX**-Carbonfasern schließen, was neben dem höheren Sauerstoffgehalt als Hauptauswirkung der anodischen Oxidation betrachtet werden kann.

Abbildung 5.12 zeigt für entschlichtete Fasern die Entwicklung des C 1s-Peaks mit der Behandlungstemperatur für beide Fasermodifikationen. Nach Ausheizen bei 550 °C nimmt für beide Fasertypen der Anteil der funktionellen Gruppen

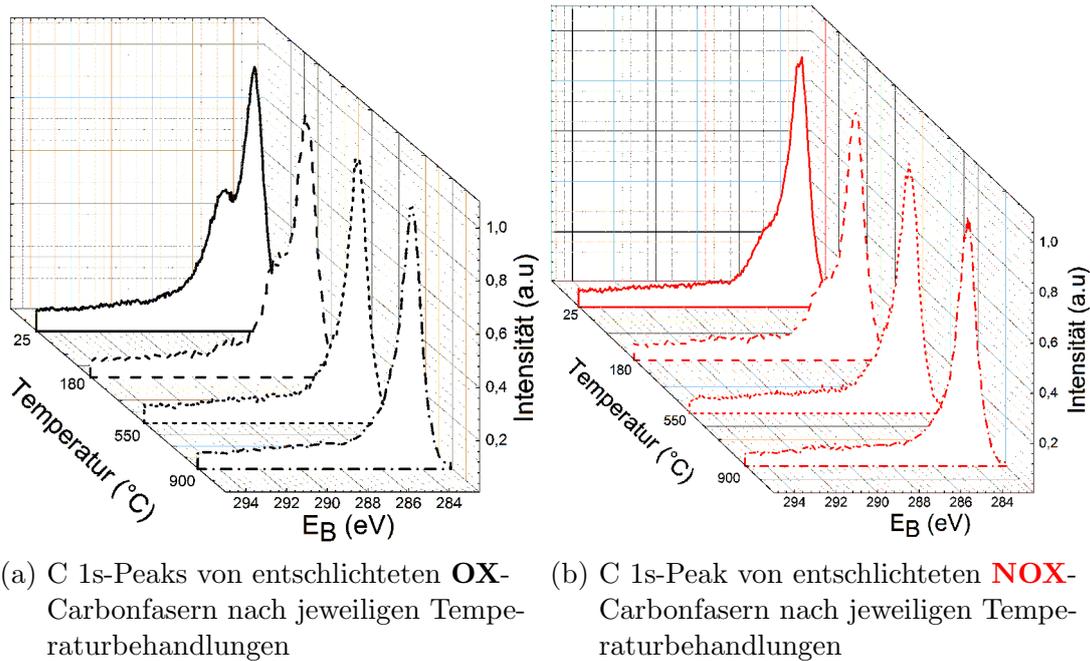
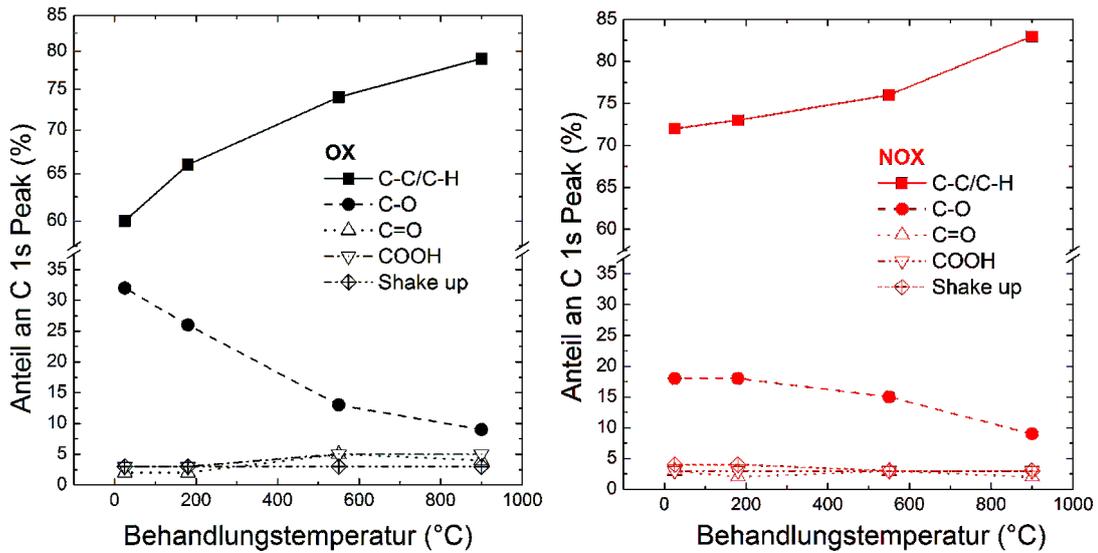


Abbildung 5.12: C 1s-Peaks der XPS-Spektren für entschlichtete Carbonfasern in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung und der Temperaturbehandlung

am C 1s-Peak stark ab. Man erreicht einen Endzustand, der vergleichbare Eigenschaften zu dem der beschichteten Fasern aufweist. Abbildung 5.13 zeigt die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der C 1s-Peaks nach verschiedenen Temperaturbehandlungen. Bei beiden Fasermodifikationen ist der Anteil an C-O-Einfachbindungen dominierend, wobei für **OX**-Carbonfasern ein etwa doppelt so hohes Ausgangsniveau festgestellt wird. Bei beiden Fasermodifikationen sinkt dieser Anteil kontinuierlich mit zunehmender Temperaturbehandlung. Ab 550 °C treten bei **OX**-Carbonfasern vermehrt auch Bindungstypen mit höheren Oxidationsstufen des Kohlenstoffs auf, die so bei **NOX**-Fasern nicht vorzufinden sind. Diese besitzen vermutlich eine höhere Temperaturstabilität als C-O-Einfachbindungen, weshalb sie mit zunehmender Desorption der C-O-Bindungen an relativem Anteil an der Oberfläche gewinnen. Im Endzustand bei 900 °C ist der Anteil an C-O-Einfachbindungen für beide Faservarianten gleich, jedoch ist der Anteil an C=O- und COOR-Bindungen für **OX**-Fasern höher, was insgesamt einem höheren Sauerstoffanteil entspricht.

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

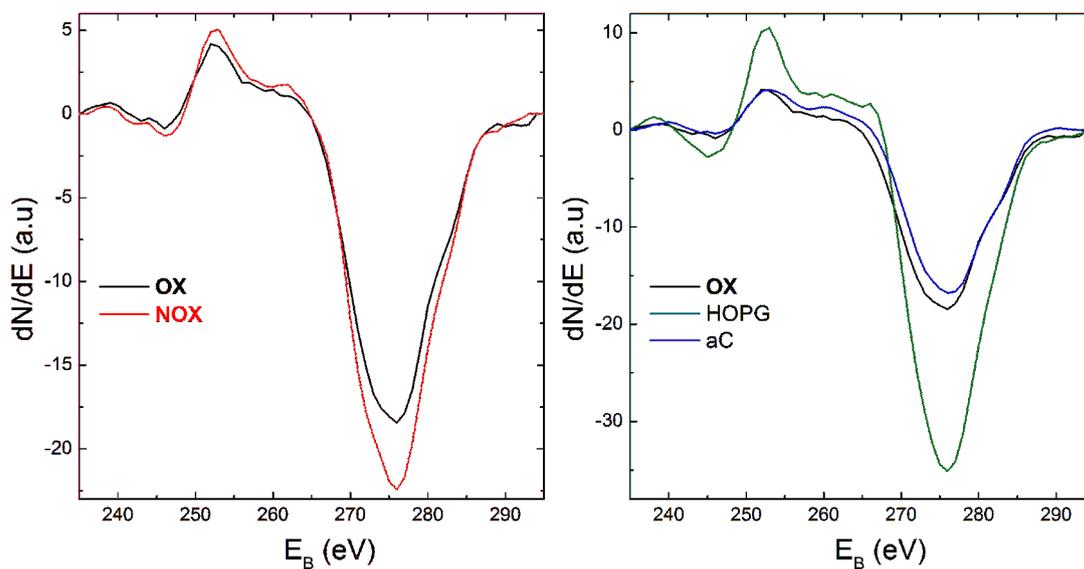


(a) Anteile der jeweiligen Bindungstypen am C 1s-Peak von entschlichteten **OX**-Carbonfasern (b) Anteile der jeweiligen Bindungstypen am C 1s-Peak von entschlichteten **NOX**-Carbonfasern

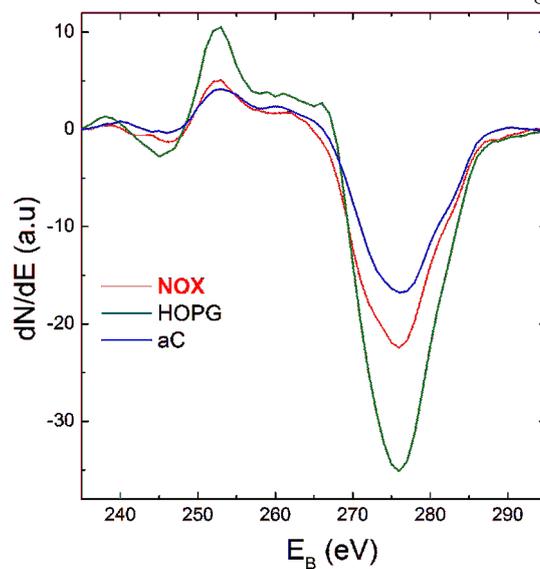
Abbildung 5.13: Quantitative Auswertung der Anteile des C 1s-Peaks für entschlichtete Carbonfasern, in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung und der Temperaturbehandlung

### 5.1.2 Modifikation des Kohlenstoffs an der Faseroberfläche

Abbildung 5.14 zeigt die C KLL-Peaks der bei 900 °C behandelten **OX**- und **NOX**-Carbonfasern in differenzierter Form. In Abbildung 5.14a werden die beiden Spektren miteinander und in Abbildung 5.14b und 5.14c jeweils getrennt mit den Referenzspektren von grafitischem und amorphem Kohlenstoff verglichen. Im Vergleich der Faserspektren untereinander fällt ein größeres Verhältnis von Peak zu Dip für **NOX**-Fasern auf. Beide Fasern zeigen eine ähnliche Doppelppeakstruktur im Energiebereich zwischen 245 eV und 270 eV. Bei **OX**-Fasern zeigt sich daneben deutlicher die Stufe bei 281 eV, die typisch für aC ist. Im Vergleich zu den Referenzspektren ist die Peakform von **OX**-Fasern auch der Peakform der aC-Referenz deutlich ähnlicher, während **NOX**-Fasern erkennbar „grafitischeren“ Charakter zeigen. Für beide Fasern kann eine turbostratische Kohlenstoffmodifikation angenommen werden, mit Hilfe der AES konnten jedoch Hinweise gesammelt werden, die nahe legen, dass der turbostratische Kohlenstoff an der Oberfläche von **NOX**-Fasern in einer stärker geordneten Form vorliegt. Dieses Ergebnis kann als Hinweis auf eine sog. „weak layer“ [53, 190, 191] gedeutet werden, die während der Carbonisierung der Faser an deren Oberfläche entsteht. Eine Oberflächenschicht mit grafitischerer Kohlenstoffmodifikation bedeutet, dass der Kohlenstoff hier zu einem größeren Anteil in der  $sp^2$  Hybridisierung vorliegt und sich in einer dem Grafit ähnlichen Schichtstruktur anordnet. Diese Struktur erlaubt bei Scherbelastung das Abscheren von äußeren Schichten, was im Komposit zusätzlich zur geringeren chemischen Funktionalität die



(a) Vergleich zwischen dem C KLL-Peak von **OX**- und **NOX**-Carbonfasern  
 (b) Vergleich zwischen C KLL-Peaks von **OX**-Carbonfasern und Kohlenstoff Referenzmessungen



(c) Vergleich zwischen C KLL-Peaks von **NOX**-Carbonfasern und Kohlenstoff Referenzmessungen

Abbildung 5.14: Analyse des C KLL-Peaks der AES-Spektren von **OX**- und **NOX**-Carbonfasern

Faser-Matrix-Anbindung verringert [53, 190]. Durch die anodische Oxidation wird die grafitischere Oberflächenschicht abgetragen. Die verbleibende Oberfläche mit amorphem Charakter besitzt einen höheren Anteil an  $sp^3$  gebundenem Kohlenstoff und damit kovalenten Bindungen ins Faserinnere. Diese Oberflächenschicht ist daher deutlich stärker an die Faser angebunden und kann nicht ohne weiteres abgeschert werden.

### 5.1.3 Topographische Untersuchung der Faseroberfläche

Abbildung 5.15 zeigt jeweils eine ausgewählte AFM-Beispielmessung in der 3D-Darstellung, die die jeweilige Faservariante repräsentiert. Es kann dabei die fibrillare Struktur der Faseroberfläche erkannt werden. Die Fibrillenbreite bewegt sich dabei in der Größenordnung von einigen 100 nm.

Im Folgenden werden die relevanten Größenordnungen der Oberflächenstrukturen

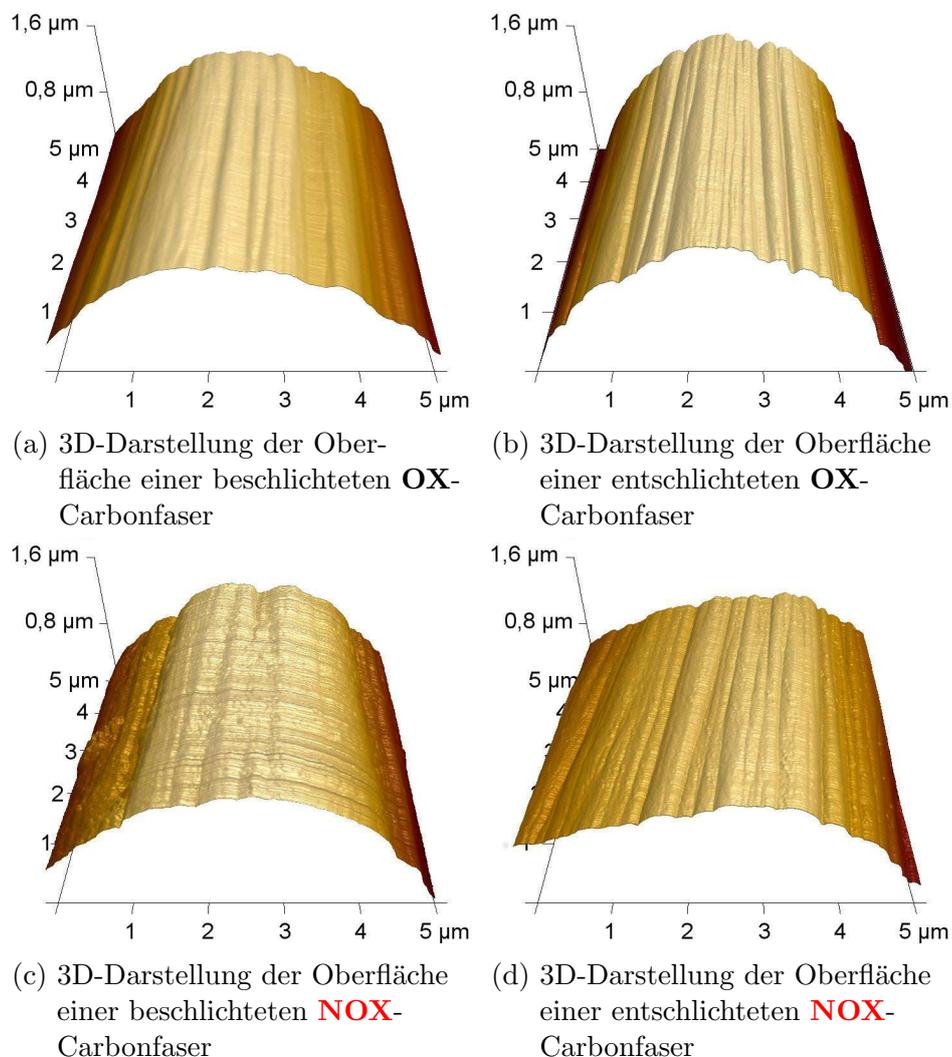
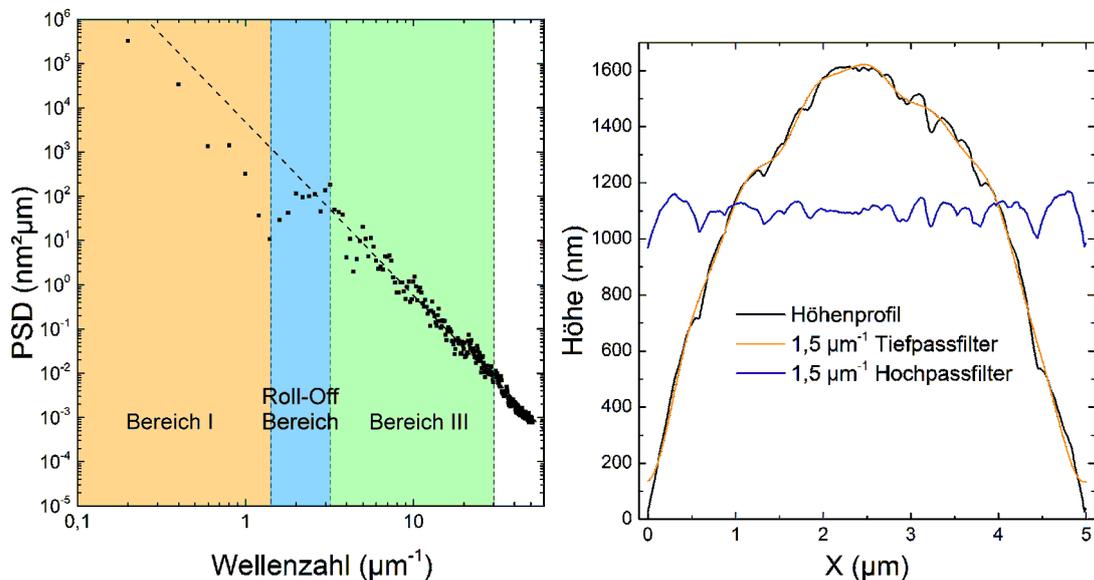


Abbildung 5.15: Mittels AFM gemessene 3D-Darstellung der Oberflächentopographie von **OX**- und **NOX**-Carbonfasern

dieser Beispielmessungen charakterisiert. Darüber hinaus wird die statistische Auswertung der Mikro- und Nanorauheiten (vgl. Kapitel 4.2.2) dazu verwendet, die jeweiligen topographischen Strukturen auf verschiedenen Größenordnungen zu quantifizieren.

### Spektrale Analyse der Oberflächenstruktur von Carbonfasern

Als Referenz wird zunächst das PSD der Beispielmessung der entschlichteten **OX**-Carbonfaser betrachtet (Abbildung 5.16a). Anhand dieser Referenzmessung werden für die Analyse der Carbonfaseroberfläche relevante Größenordnungen ausgelesen, die im Folgenden mit den PSD der weiteren Beispielmessungen verglichen werden. Es lassen sich drei signifikante Bereiche dieses PSD feststellen. Der erste Bereich erstreckt sich zwischen  $0,2 \mu\text{m}^{-1}$ , also der Wellenzahl die der größtmöglichen Strukturgröße bzw. Wellenlänge von  $\lambda = 5 \mu\text{m}$  entspricht und ca.  $1,5 \mu\text{m}^{-1}$  ( $\lambda = 670 \text{ nm}$ ). Zwischen  $1,5 \mu\text{m}^{-1}$  und ca.  $3 \mu\text{m}^{-1}$  ( $\lambda = 330 \text{ nm}$ ) ergibt sich ein Roll-off Bereich. Der dritte Bereich erstreckt sich  $3 \mu\text{m}^{-1}$  bis ca.  $30 \mu\text{m}^{-1}$  ( $\lambda = 33 \text{ nm}$ ) und besitzt eine steilere Steigung als der erste Bereich. Um dies zu verdeutlichen wurde Bereich III über eine Potenzfunktion gefittet, die in doppelt-logarithmischer Skalierung die Gestalt einer Regressionsgerade (gestrichelte Linie) annimmt. Man erkennt hier, dass dieser Fit das PSD nur im



(a) PSD der entschlichteten **OX**-Carbonfaser Beispielmessung

(b) Ein Höhenprofil der entschlichteten **OX**-Carbonfaser Beispielmessung und die jeweiligen Profile nach Anwendung eines Hoch- und Tiefpass FFT-Filters mit der Grenze von  $1,5 \mu\text{m}^{-1}$

Abbildung 5.16: Analyse der relevanten topographischen Strukturen von entschlichteten Carbonfasern

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

Bereich III gut beschreibt, in Bereich I liegt er dagegen etwa eine Größenordnung über den tatsächlich gemessenen Messpunkten. Theoretisch lässt sich das PSD bis  $50 \mu\text{m}^{-1}$  (entspricht für die gegebene Abtastrate der maximalen Frequenz nach dem Nyquist-Shannon-Abtasttheorem [119]) auswerten, allerdings lassen sich oberhalb von  $30 \mu\text{m}^{-1}$  Unregelmäßigkeiten im Verlauf des PSD feststellen, die mit großer Wahrscheinlichkeit dem Alias-Effekt [192] zugeordnet werden können. Dieser kann auch bei Beachtung des Nyquist-Shannon-Abtasttheorems auftreten, sofern Messsignale mit höheren Frequenzen als dem Cut-off vorhanden sind oder die Messsignale mit entsprechend hochfrequentem Rauschen behaftet sind. Zudem besitzt die AFM-Spitze einen endlichen Spitzendurchmesser, was unabhängig vom Abtasttheorem zusätzliche zum Alias-Effekt beiträgt. Deshalb werden die PSD im Folgenden nur bis  $30 \mu\text{m}^{-1}$  ausgewertet.

Um die Ursache des Roll-off Bereichs zu identifizieren, wurde ein einzelnes Linienprofil aus dem AFM-Bild entnommen. Auf dieses Linienprofil wurde sowohl ein Hochpass- als auch ein Tiefpass-Fourierfilter mit  $1,5 \mu\text{m}^{-1}$  Grenzfrequenz angewandt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist Abbildung 5.16b zu entnehmen. Das Tiefpass gefilterte Profil bildet die Faserkrümmung, sowie größere Substrukturen auf der Faser ab. Das Hochpass gefilterte Profil bildet wiederum die Fibrillenstruktur und Substrukturen der Fibrillen ab. Der Roll-off-Bereich ergibt sich folglich aus dem Übergang von der Faserkrümmung zur Fibrillenstruktur und die Ausprägung des Roll-off-Bereichs spiegelt die Breiten- und Höhenverteilung der Fibrillen wider.

Zusammenfassend kann Bereich I des PSD der Faserkrümmung zugeordnet werden, während der Roll-off Bereich die Fibrillenstruktur widerspiegelt. Bereich III beinhaltet wahrscheinlich Substrukturen auf der Oberfläche der Fibrillen.

Um die Reproduzierbarkeit der spektralen Analyse der Oberflächenstruktur von Carbonfasern zu erfassen, ist in Abbildung 5.17 die bisher untersuchte Beispielmessung zusammen mit weiteren Vergleichsmessungen des gleichen Fasertyps dargestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich eine gute Übereinstimmung der jeweiligen Messkurven. Insbesondere Bereich III der Messkurven zeigt eine hohe Reproduzierbarkeit. Wie erwartet kann oberhalb von  $30 \mu\text{m}^{-1}$  eine Abweichung der Messkurven beobachtet werden, die mit der individuellen Ausprägung des Alias-Effekt der jeweiligen Messung erklärt werden kann. Diese kann sich zum Beispiel aufgrund unterschiedlicher Abnutzung der jeweils verwendeten AFM-Messspitze ergeben. Darüber hinaus zeigen sich Abweichungen der jeweiligen Messkurven in der Ausprägung des Roll-off Bereichs. Diese Streuung spiegelt die individuellen Verteilungen der Breite und Höhe der Fibrillen wider, je nach individuell untersuchter Faser und dem Messausschnitt auf dieser Faser.

Unter Berücksichtigung dieser Streuung werden im Folgenden der Roll-off Bereich und Bereich III von verschiedenen Fasertypen untersucht und miteinander verglichen.

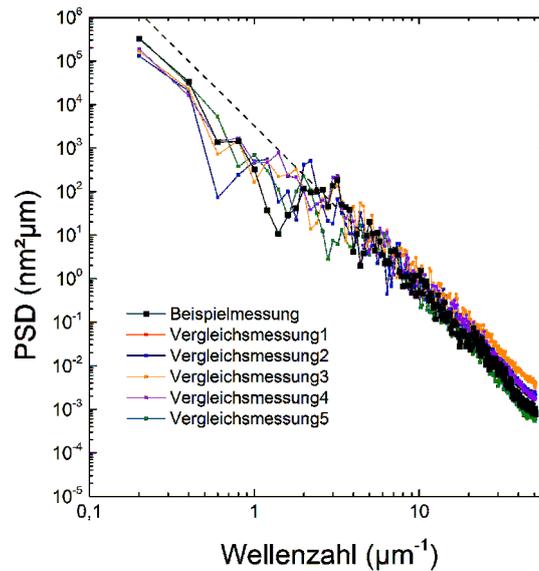


Abbildung 5.17: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der PSD von entschlichteten **OX**-Carbonfasern (zur besseren Unterscheidbarkeit der jeweiligen Messungen wurden die Messpunkte mit Linien verbunden)

### Vergleich der Faseroberflächen unterschiedlicher Fasertypen

In Abbildung 5.18 werden die PSD der Beispielmessungen der entschlichteten **OX**- und **NOX**-Faseroberflächen verglichen. Im Rahmen der bereits beschriebe-

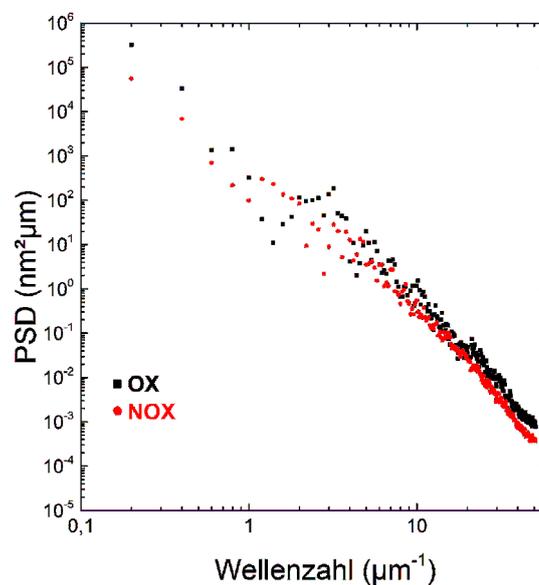


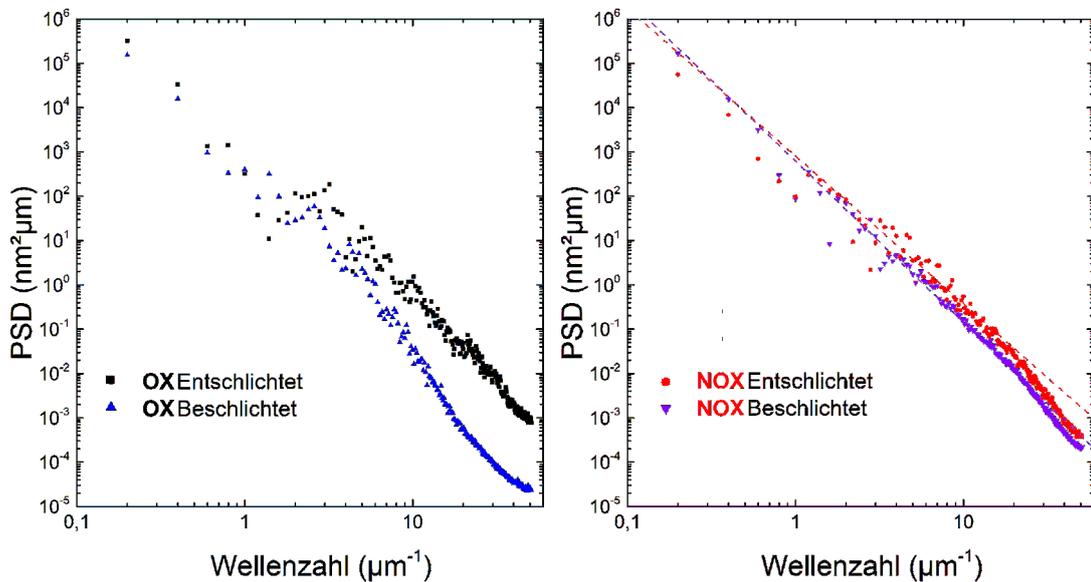
Abbildung 5.18: Vergleich der PSD der Beispielmessungen von entschlichteten **OX**- und **NOX**-Carbonfasern

nen Streuungen können die Verläufe der beiden PSD als ununterscheidbar angesehen werden. Entschlichtete Fasern zeigen in dieser Betrachtung also eine ver-

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

gleichbare Oberflächenstruktur, unabhängig davon ob eine anodische Oxidation vorliegt oder nicht.

Um darüber hinaus die Oberflächenbeschaffenheit von beschichteten Fasern zu bewerten, werden diese in Abbildung 5.19 jeweils mit ihren entschlichteten Entsprechungen verglichen. Die beiden Beispielmessungen der **OX**-Fasern zeigen im



(a) Vergleich der PSD der Beispielmessungen von **OX**-Carbonfasern im be- und entschlichteten Zustand

(b) Vergleich der PSDs der Beispielmessungen von **NOX**-Carbonfasern im be- und entschlichteten Zustand

Abbildung 5.19: Vergleich der topographischen Struktur von be- und entschlichteten Carbonfasern

Bereich I und im Roll-off Bereich starke Ähnlichkeiten. Nach dem Roll-off ergeben sich im Bereich III der Beispielfaser mit Beschichtung ein deutlich steilerer Verlauf. Die Differenz der Kurven wird also zu kleineren Strukturen hin immer größer und die Kurven laufen ab einer Wellenzahl von ca.  $6 \mu\text{m}^{-1}$  deutlich auseinander. Während die Fibrillenstruktur auch mit Bedeckung durch die Schlichte erhalten bleibt, werden kleinere topographische Strukturen offensichtlich durch sie überdeckt. Eine stärkere Abnahme der Rauheit zu kleineren Strukturgrößen ist die Folge.

Im Vergleich zu den **OX**-Fasern zeigen die Verläufe der be- und entschlichteten **NOX**-Faser kein abweichendes Verhalten im Bereich III. Im Gegensatz zu der Beispielmessung der beschichteten **OX**-Faser, zeigt das PSD der beschichteten **NOX**-Faser in diesem Bereich keinen steileren Abfall als ihre entschlichtete Entsprechung. Um dies zu unterstreichen wurde für beide Kurven der Bereich III über eine Potenzfunktion angefitet. Im Rahmen der Streuung sind die Steigungen dieser beiden Fits in der doppelt logarithmischen Skalierung als identisch anzusehen. Auf den Fibrillen der beschichteten **NOX**-Faser sind also im Bereich III Substrukturen auf der Oberfläche der Fibrillen vorhanden, die bei der beschichteten **OX**-Faser nicht beobachtet werden können.

Fasertyp	$R_{q, Roll-off}$ (nm)	$R_{q, III}$ (nm)	$m_{III}$
<b>OX</b> , entschlichtet	12	8	-4,0
<b>NOX</b> , entschlichtet	10	6	-3,3
<b>OX</b> , beschlichtet	10	3	-5,2
<b>NOX</b> , beschlichtet	8	3	-3,6

Tabelle 5.1: Quantitative Auswertung von Strukturparametern der ausgewählten Beispielmessungen

Für alle vier Beispielmessungen wurden die RMS-Rauheiten  $R_q$  ab dem Roll-off Bereich und von Bereich III ausgewertet. Über die Ermittlung der Steigung des linearen Fits in Bereich III, wurde der Exponent  $m_{III}$  der Potenzfunktion in diesem Bereich ausgewertet. Die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Tabelle 5.1. Über die quantitative Auswertung der PSD lässt sich der qualitativ beobachtete Trend im Rahmen der erwartbaren Schwankungen bestätigen. Lediglich die Unterscheidung von  $R_{q, III}$  für die beiden beschlichteten Beispielfasern ist nicht eindeutig möglich. Hier dominiert jeweils die Rauheit der größten Größenordnung, die PSD der beschlichteten Fasern lassen sich jedoch erst ab ca.  $6 \mu\text{m}^{-1}$  eindeutig voneinander unterscheiden. Die Berechnung der Rauheit im Bereich III liefert daher kein eindeutiges Unterscheidungskriterium für diese Fasern. Aus dem Verlauf der PSD ist keine natürliche Grenze ersichtlich, die sich für eine Beschreibung der Rauheit auf kleineren Größenordnungen anbieten würde. Auch ist der Einfluss eines konstanten Offsets, der die Werte der Rauheit verfälschen könnte, nicht vollständig auszuschließen.

Für eine aussagekräftige statistische Auswertung der Oberflächenrauheit auf zwei ausgewählten Größenordnungen wird daher im Folgenden das Verfahren nach Jäger angewandt. Dies bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die Natur der hier beobachteten Strukturen auf verschiedenen Größenordnungen bildgebend sichtbar zu machen.

### Mikro- bzw. Fibrillenrauheiten der untersuchten Carbonfasern

Die Bilder nach entsprechendem Untergrundabzug zur Bestimmung der Mikrorauheit (vgl. Kapitel 4.2) befinden sich in Abbildung 5.20. Während man die entschlichteten **OX**- und **NOX**-Fasern (Abbildung 5.20b und 5.20d) qualitativ nicht unterscheiden kann, stechen bei den Messungen von beschlichteten Faserproben auffällige Unterschiede ins Auge. Bei der **OX**-Faserprobe (Abbildung 5.20a) ist die Faser gleichmäßig von der Schlichte bedeckt und die Fibrillenstruktur ist auch auf der beschlichteten Faser gut zu erkennen. Die Oberflächenstruktur von **NOX**-Faser (Abbildung 5.20c) wird auf dieser Größenskala ebenfalls von der Fibril-

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

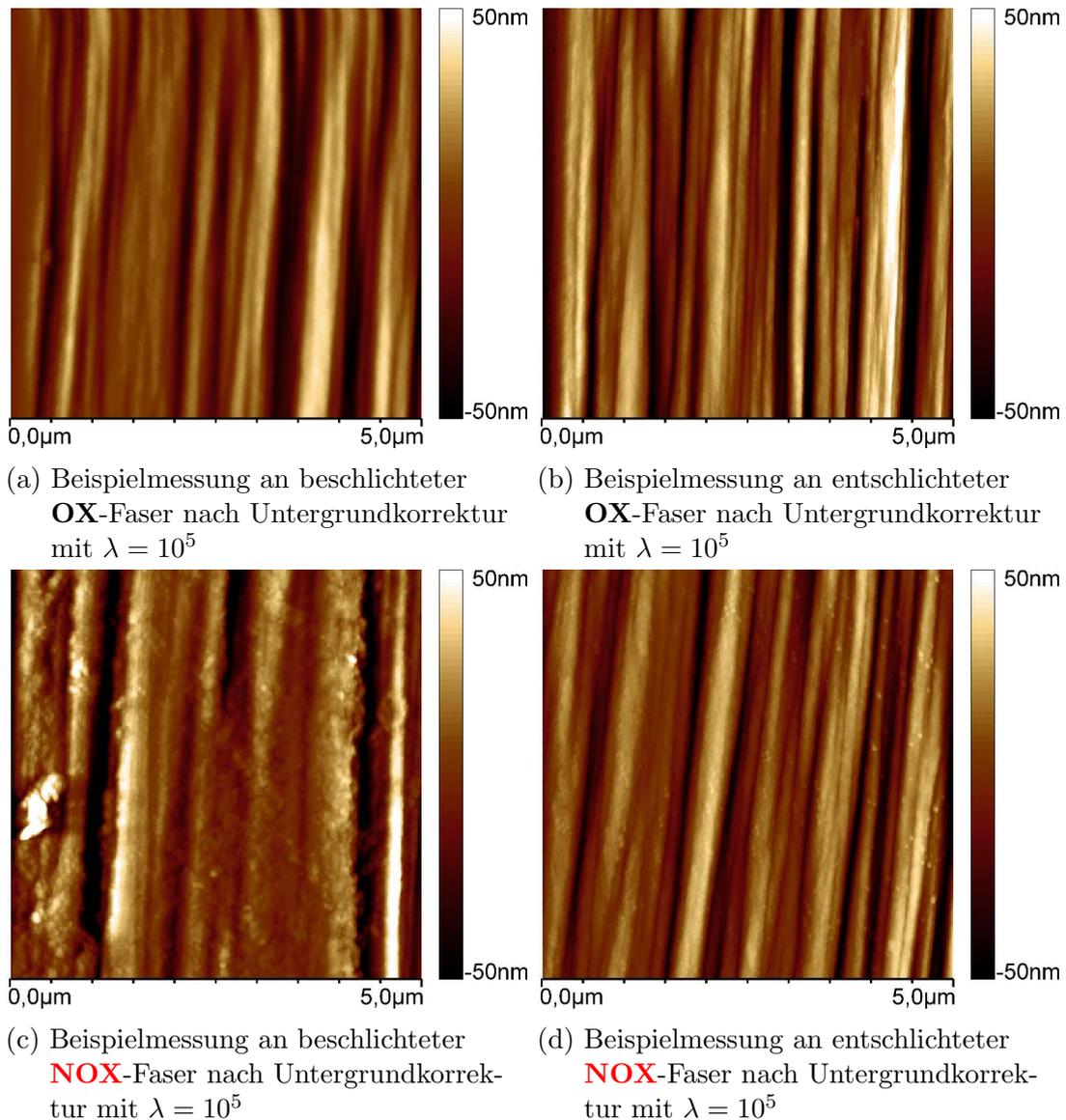


Abbildung 5.20: Höhengsignal von ausgewählten Beispielmessungen nach Untergrundkorrektur zur Bestimmung der Mikrorauheiten

lenstruktur der Faser bestimmt, es treten jedoch zusätzlich deutlich erkennbare Schlichte-Agglomerate auf. Diese Agglomerate erklären die festgestellten Unterschiede im Bereich III der PSD dieser Fasern. Abbildung 5.21 zeigt die statistische Auswertung der Mikrorauheit. Mit Ausnahme der Mikrorauheit der entschichteten **OX**-Fasern sind die Rauheiten der Fasern in dieser Größenordnung auch mit der Auswertemethode nach Jäger nicht unterscheidbar. Die beobachteten Agglomerationsseffekte bei beschichteten **NOX**-Fasern wirken sich, wie aus der Analyse der PSD erwartet, erst auf kleineren Größenordnungen aus. Die Mikrorauheit der entschichteten **OX**-Faser kann im Rahmen der Standardabweichung als leicht erhöht im Vergleich zu den den anderen Werten angesehen werden. Die anodische Oxidation scheint auf diesen Größenordnungen geringfügige

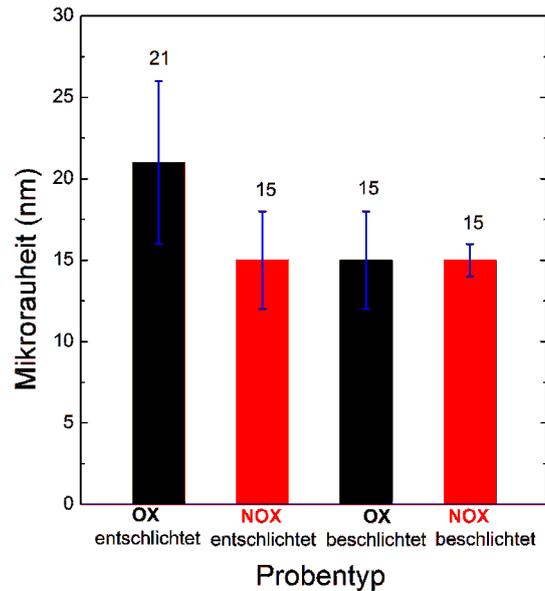


Abbildung 5.21: Statistische Auswertung der Mikrorauheit für be- und entschlichtete **OX**- und **NOX**-Faser

Auswirkungen auf die Rauheit zu haben. Mit Hilfe der AES-Messungen (vgl. Kapitel 5.1.2) konnten Hinweise dafür gesammelt werden, dass durch die anodische Oxidation eine Oberflächenstruktur mit anderem strukturellen Aufbau als dem Inneren der Faser entfernt wird. Dies kann unter Umständen mit dem hier beobachteten leichten Anstieg der Rauheit in Verbindung gebracht werden.

### Nanorauheiten der untersuchten Carbonfasern

In Abbildung 5.22 ist die Nanostruktur der jeweiligen Beispielmessungen dargestellt. Die Messungen der **OX**-Fasern zeigen bei der entschlichteten Faserprobe (Abbildung 5.22b) eine ausgeprägte Nanorauheit auf der Fibrillenstruktur. Bei der beschichteten Faserprobe (Abbildung 5.22a) überlagert die Schlichte diese Nanorauheit und es ergibt sich auf dieser Größenordnung eine wesentlich glattere Oberfläche, ein Effekt, der auch von Jäger berichtet wurde [54, 117]. Die entschlichtete **NOX**-Faser (Abbildung 5.22d) zeigt qualitativ eine ähnliche Oberflächenstruktur, auch hier lässt sich eine ausgeprägte Nanorauheit auf der Fibrillenstruktur erkennen. Wie bereits bei der Analyse der PSD beobachtet, zeigt die beschichtete **NOX**-Faser (Abbildung 5.22c) im Gegensatz zur beschichteten **OX**-Faser eine ausgeprägte Nanorauheit. Diese spiegelt jedoch anders als bei den entschlichteten Fasern nicht Substrukturen auf den Fibrillen wider, sondern stammt von der Beschichtung und kann mit den bereits beobachteten Agglomeraten der Schlichte in Verbindung gebracht werden. Diese Beobachtung lässt sich auch mit der statistischen Auswertung der Nanorauheit bestätigen, die in Abbildung 5.23 gezeigt ist. Entschlichtete Fasern beider Typen zeigen im Rahmen der Standardabweichung vergleichbare Nanorauheiten. Es lässt sich auf dieser Größenskala kein Unterschied für entschlichtete Fasern auffinden.

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

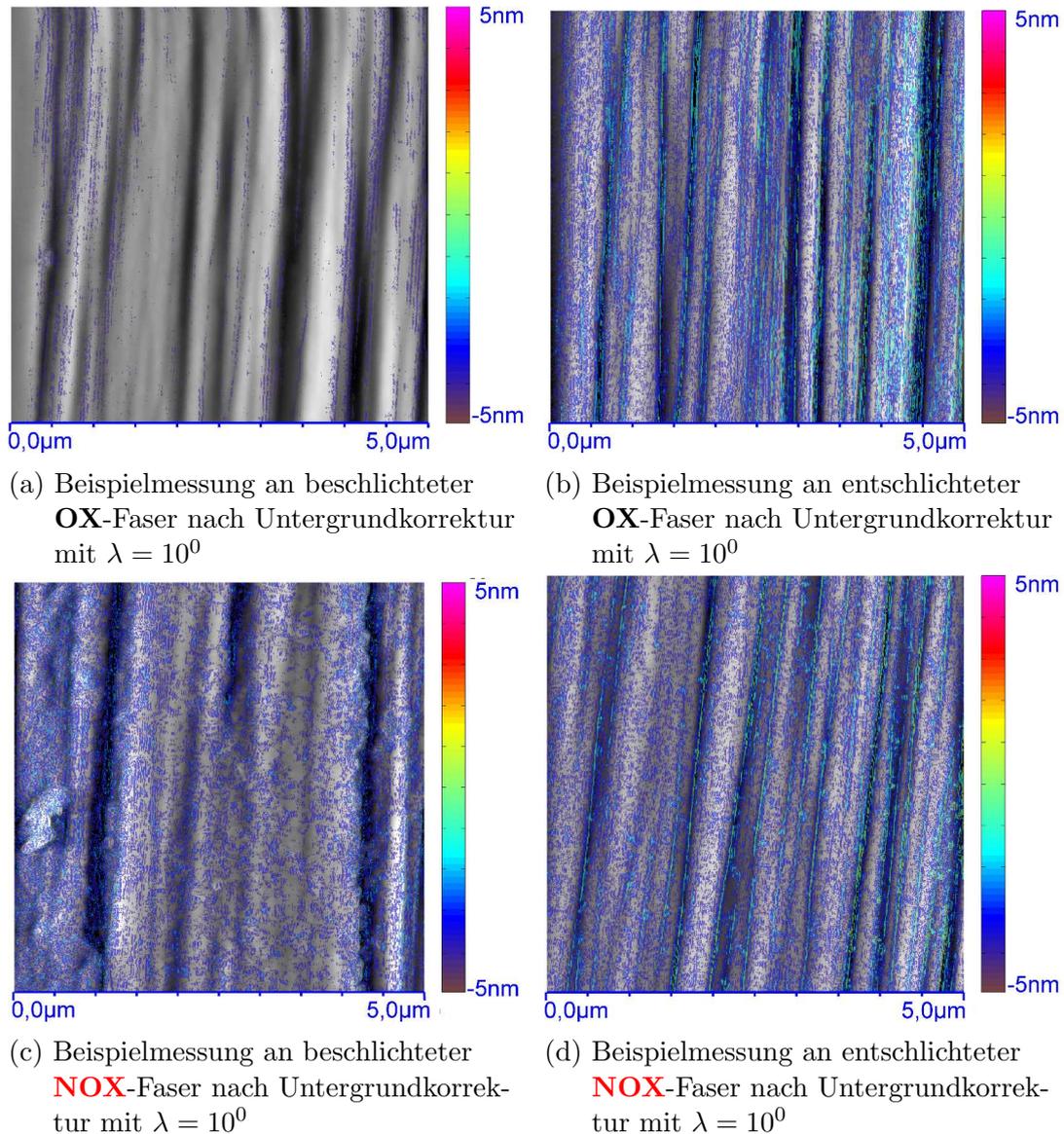


Abbildung 5.22: Hörsignal von ausgewählten Beispielmessungen nach Untergrundkorrektur zur Bestimmung der Nanorauheiten

Dagegen lassen sich die Unterschiede in der Oberflächenstruktur der Beschichtung anhand der Werte der Nanorauheit ablesen. Diese ist im Rahmen der Standardabweichung für beschichtete **NOX**-Fasern doppelt so hoch wie die der beschichteten **OX**-Fasern (0,4 nm im Vergleich zu 0,2 nm).

Eine mögliche Interpretation dieser Beobachtung ergibt sich aus dem Beschichtungsprozess. Dieser findet über eine Flüssigphasen-Beschichtung statt, wobei die Schichte chemisch gelöst vorliegt. Die geringere Oberflächenfunktionalität der **NOX**-Fasern lässt eine Auswirkung auf die freie Oberflächenenergie und Polarität der Faseroberfläche erwarten. Dieser Effekt kann wiederum zu einer schlechteren Benetzung der Faseroberfläche mit der Schichtelösung führen. Bei Überschreiten einer kritischen Auszugsgeschwindigkeit können auch bei partieller

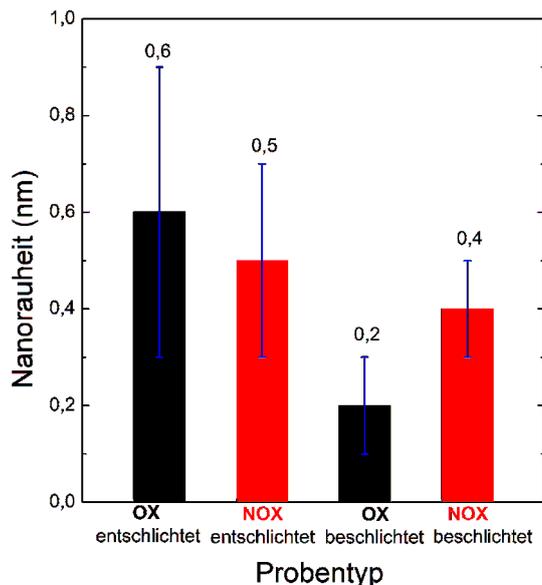


Abbildung 5.23: Statistische Auswertung der Nanorauheit für be- und entschlichtete **OX**- und **NOX**-Fasern

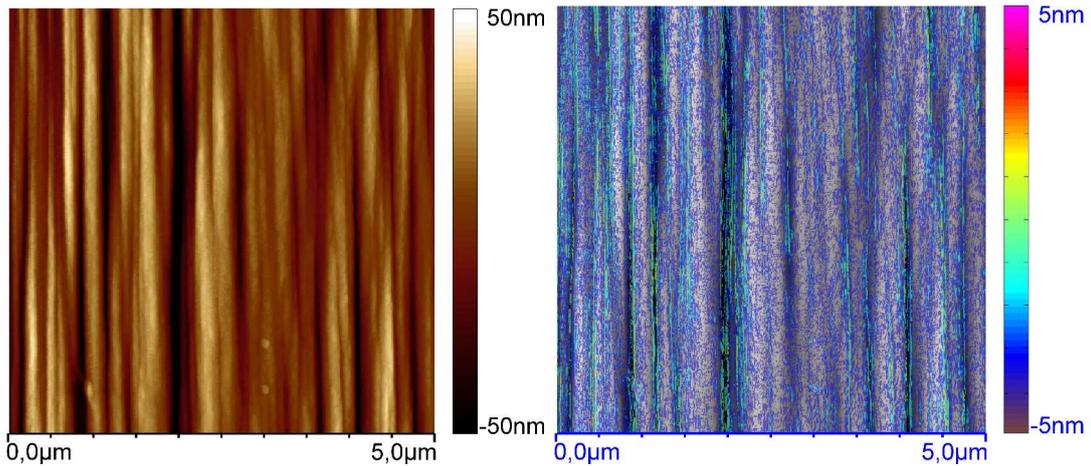
Benetzung Flüssigkeitsfilme auf den Fasern abgeschieden werden [193]. Darauf folgend ist eine Entnetzung der Flüssigkeit zu erwarten, während sich gleichzeitig das Lösungsmittel der Schlichte verflüchtigt und die Beschlichtung in einen glasartigen Zustand übergeht. Vollzieht sich dieser Übergang schneller als die Entnetzung der Schlichte, können die beobachteten Unterschiede der Oberflächenstrukturen der beschichteten Fasern erklärt werden.

Über die Betrachtung der Oberflächenstruktur der Beschlichtung auf nanoskopischer Größenordnung lassen sich also Hinweise auf mögliche Auswirkungen der anodischen Oxidation auf physikalische Eigenschaften wie die freie Oberflächenenergie und Polarität der jeweiligen Faseroberfläche ableiten. Diese lassen sich auch mit der Faser-Matrix-Anbindung im CFK in Verbindung bringen [55]. Die Unterschiede in der Benetzung der Fasern können des Weiteren auch mit den Unterschieden der XPS-Untersuchung des C 1s-Peaks der beschichteten Fasern (vgl. Abbildung 5.7 auf Seite 82) in Verbindung gebracht werden. Durch die schlechtere Benetzung der Schlichte bei **NOX**-Fasern könnte es zu einer weniger günstigen Ausrichtung der Epoxidmoleküle auf der Oberfläche kommen, was als Erklärungsansatz für die Unterschiede in der Intensität des C-O-Bindungspeaks dienen kann. Die Ausscheidungseffekte der Beschlichtung bei **NOX**-Fasern lässt sich auch mit den Ergebnissen der TGA-Untersuchung korrelieren (vgl. Abbildung 5.5 auf Seite 80). Die XPS-Untersuchungen der beschichteten Fasern legen nahe, dass beide Faservarianten vollständig mit Schlichte bedeckt sind. Durch die zusätzlichen Schlichteansammlungen auf der Oberfläche von **NOX**-Fasern, ergibt sich eine höhere mittlere Schichtdicke der Schlichte auf der Faser und damit auch eine höhere Masse. In den TGA-Messungen äußert sich dies durch einen höheren relativen Masseverlust bei Zersetzung der Schlichte.

### Mikro und Nanorauheiten von beschichteten und temperaturbehandelten Carbonfasern

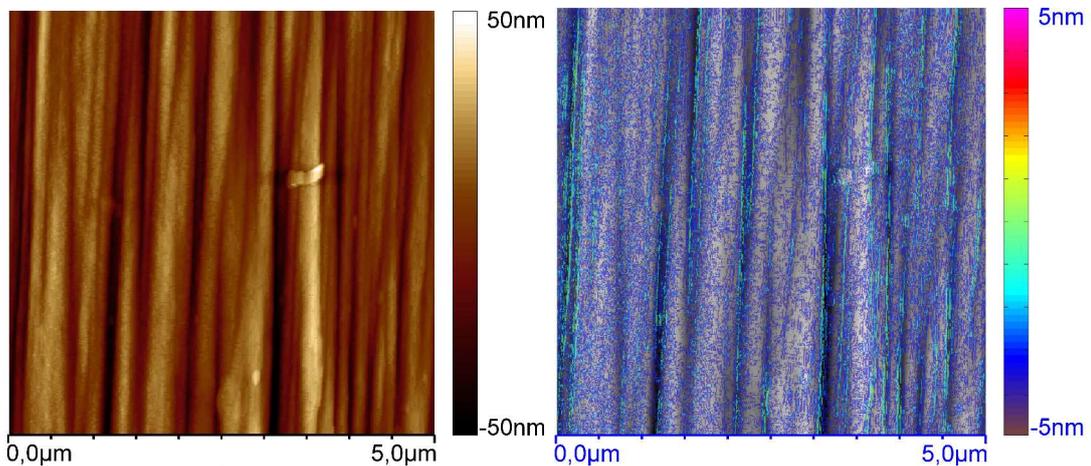
Neben den chemisch entschlichteten Fasern wurden mit dem Untergrundabzug nach Jäger auch beschichtete Fasern nach Temperaturbehandlung mit 900 °C untersucht. Abbildung 5.24 zeigt die AFM-Messungen nach jeweiligem Untergrundabzug zur Darstellung der Mikro- und Nanorauheiten.

Vereinzelt können zwar Strukturen erkannt werden, die sich unter Umständen auf Rückstände der Schlichte zurück führen lassen, vor allem in der Nanorauheit



(a) Beispielmessung an beschichteter **OX**-Faser, nach Temperaturbehandlung mit 900 °C. Untergrundkorrektur mit  $\lambda = 10^5$

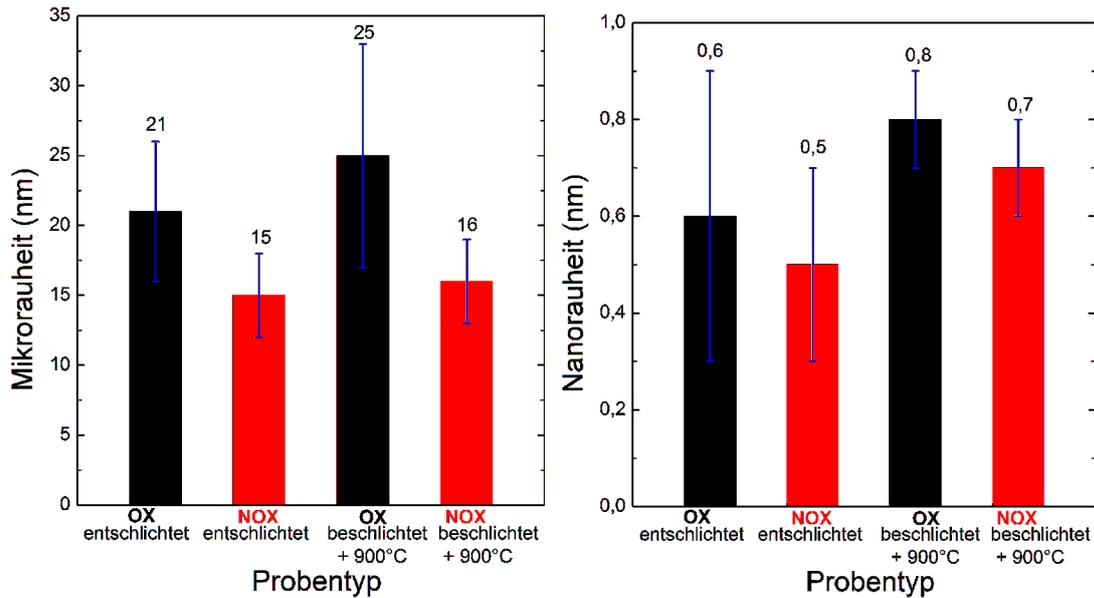
(b) Beispielmessung an beschichteter **OX**-Faser, nach Temperaturbehandlung mit 900 °C. Untergrundkorrektur mit  $\lambda = 10^0$



(c) Beispielmessung an beschichteter **NOX**-Faser, nach Temperaturbehandlung mit 900 °C. Untergrundkorrektur mit  $\lambda = 10^5$

(d) Beispielmessung an beschichteter **NOX**-Faser, nach Temperaturbehandlung mit 900 °C. Untergrundkorrektur mit  $\lambda = 10^0$

Abbildung 5.24: Hörsignal von ausgewählten Beispielmessungen an thermisch behandelten Fasern nach Untergrundkorrektur zur Bestimmung der Mikro- und Nanorauheiten



(a) Vergleich der statistischen Auswertung der Mikrorauheit für chemisch entschlichtete und mit 900 °C temperaturbehandelte Fasern

(b) Vergleich der statistischen Auswertung der Nanorauheit für chemisch entschlichtete und mit 900 °C temperaturbehandelte Fasern

Abbildung 5.25: Statistische Auswertung der Mikro- und Nanorauheiten für beschichtete und temperaturbehandelte Carbonfasern

lassen sich jedoch starke Ähnlichkeiten zu den chemisch entschlichteten Fasern erkennen. Um dies zu unterstreichen werden in Abbildung 5.25 die Mikro- und Nanorauheiten aus den statistischen Auswertungen von chemisch entschlichteten und thermisch behandelten Fasern miteinander verglichen. Es zeigt sich für beschichtete und mit 900 °C behandelte Fasern der gleiche Trend wie für chemisch entschlichtete Fasern. Es ergeben sich sogar leicht erhöhte Rauheiten, die jeweiligen Werte sind jedoch im Rahmen des Fehlers als ununterscheidbar anzusehen. Die thermische Entschlichtung der Faser kann auch in diesen Messungen bestätigt werden.

#### 5.1.4 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse der Carbonfaseroberfläche

Abschließend werden die Ergebnisse und Zusammenhänge der Untersuchung der Faser Oberfläche zusammengefasst. Abbildung 5.26 zeigt ein vereinfachtes Modell der beiden verschiedenen Faserquerschnitte in Oberflächennähe, basierend auf den Ergebnissen der vorgestellten Untersuchungen. Durch die AES-Untersuchungen konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass die unbehandelten **NOX**-Fasern eine äußere Schicht mit besser geordnetem turbostratischen Kohlenstoff besitzen, die bei **OX**-Fasern durch die anodische Oxidation entfernt wurde. Dies kann als Erklärungsansatz dienen, um die leicht höhere Fibrillenrauheit dieser Fasern zu

## 5.1 Oberflächeneigenschaften der untersuchten Carbonfasern

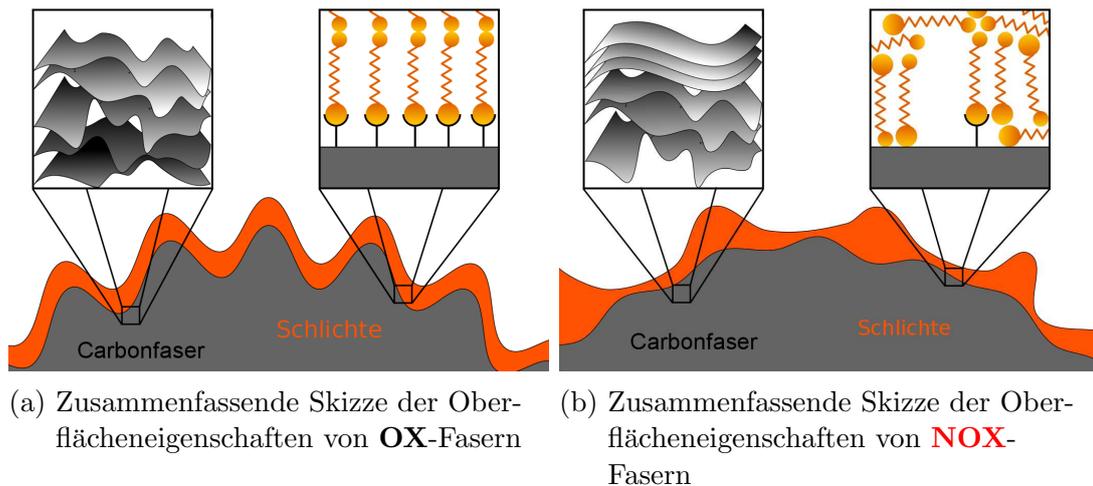


Abbildung 5.26: Zusammenfassende Skizze der Eigenschaften und Unterschiede der beiden untersuchten Carbonfaser Varianten

erklären, die im Rahmen der AFM-Untersuchung ermittelt wurde. Weiterhin zeigten die XPS-Untersuchungen, dass die Konzentration an funktionellen Gruppen an der Oberfläche, vermutlich hauptsächlich in der Form von Hydroxylgruppen, durch die anodische Oxidation deutlich erhöht wird. Dies beeinflusst wiederum die freie Oberflächenenergie der Fasern, was anhand der Wechselwirkung mit der Beschichtung verdeutlicht werden kann (siehe AFM-Messungen). Während **OX**-Fasern bei der Beschichtung aus der Flüssigphase gut benetzt werden und die Schlichte eine gleichverteilte Schichtdicke ausbildet, zeigt sich an **NOX**-Fasern eine unregelmäßige Verteilung der Schichtdicke mit zahlreichen Agglomeraten, die auf Entzettingseffekte bei der Schlichteabscheidung zurück schließen lassen. Schließlich lassen sich über die Analyse des C 1s-Peaks der beschichteten Fasern Hinweise darauf finden, dass sich aufgrund der unterschiedlichen Benetzung der Faser Oberfläche auch Unterschiede in der molekularen Orientierung der Schlichte ergeben, wobei an der Oberfläche von beschichteten **OX**-Fasern auf eine höhere Konzentration an Epoxidgruppen zurück geschlossen werden kann.

## 5.2 Charakterisierung der Carbostick-Grünkörper

Im zweiten Abschnitt des Ergebnisteils werden die Auswirkung der im vorangegangenen Kapitel festgestellten Unterschiede der Carbonfaseroberfläche auf die Eigenschaften der Carbostick-Grünkörper diskutiert. Zunächst wird dabei auf strukturelle Eigenschaften eingegangen.

### 5.2.1 Strukturelle Eigenschaften der Carbostick-Grünkörper

Um die strukturellen Eigenschaften der Grünkörper zu erfassen, wurden Röntgen-CT-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.27 zeigt virtuelle Querschnitte von **OX**- und **NOX**-Carbosticks, jeweils in den drei Herstellungsvarianten Typ I, Typ II und Typ III (vgl. Kapitel 3.2 auf Seite 28). Während Typ I Carbo-

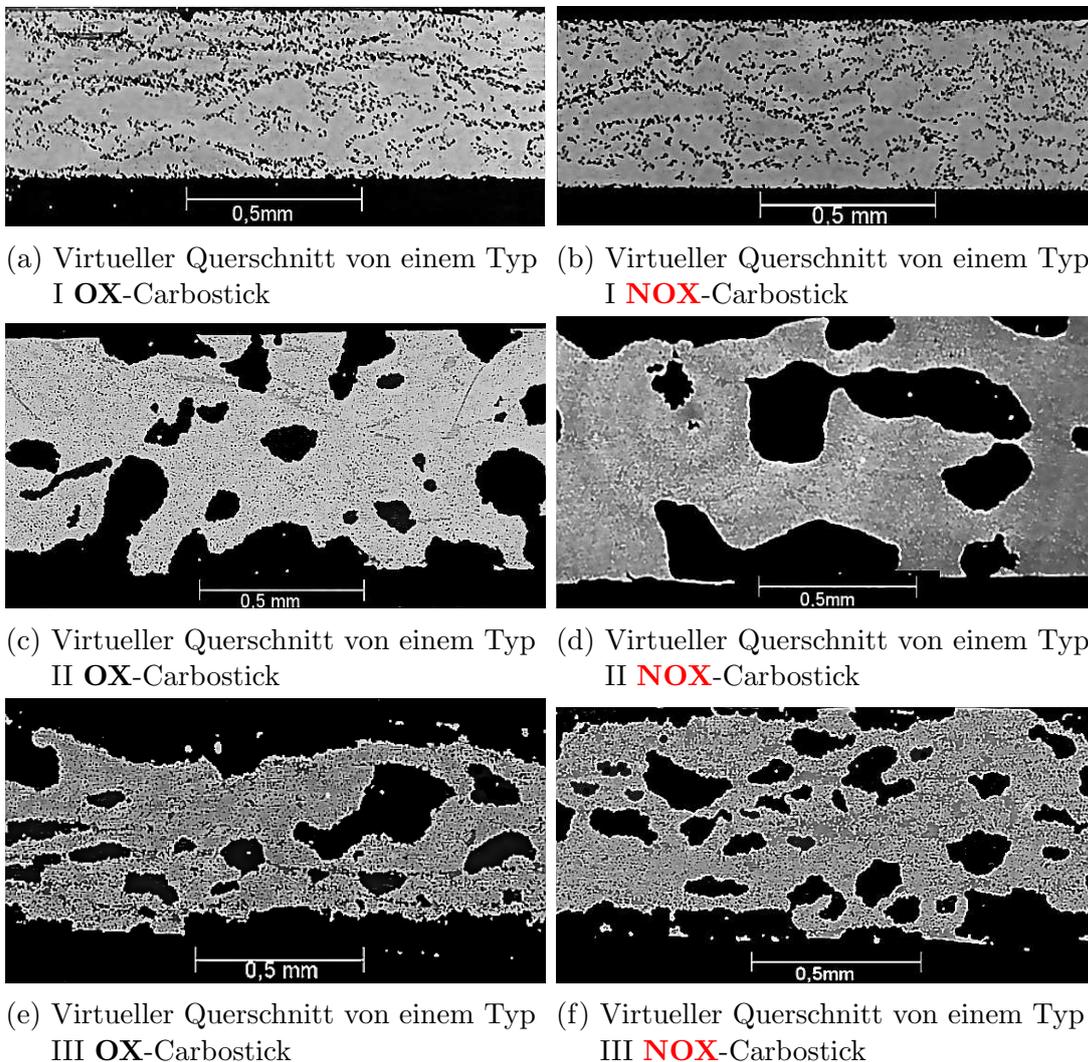


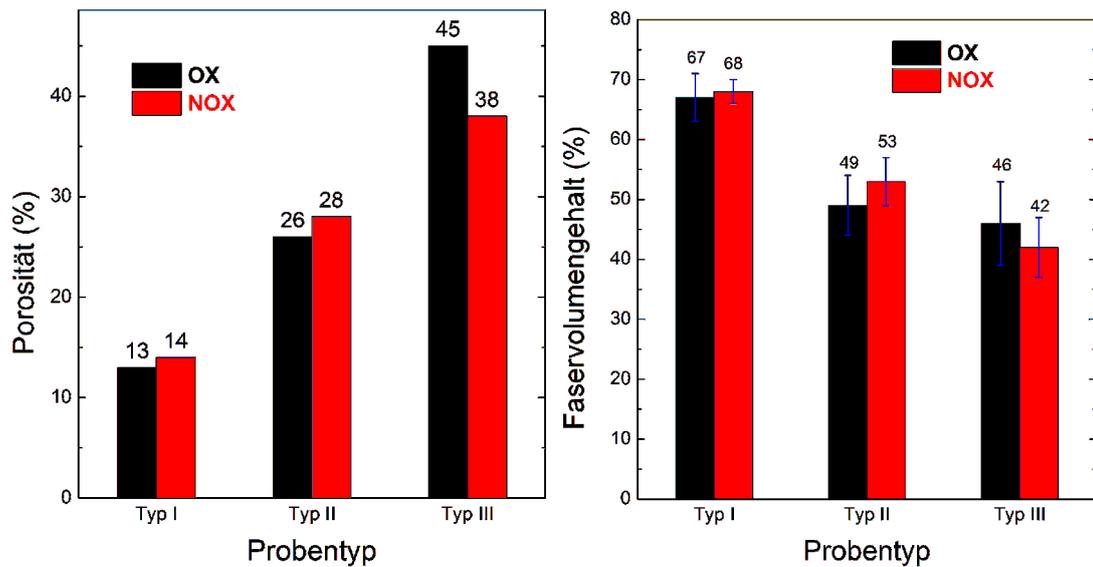
Abbildung 5.27: Mittels Röntgen-CT aufgenommene virtuelle Querschnitte der unterschiedlichen Grünkörper-Proben

sticks (Abbildung 5.27a und 5.27b) eine feinporige Struktur aufweisen, zeigen

## 5.2 Charakterisierung der Carbostick-Grünkörper

Typ II Carbosticks (Abbildung 5.27c und 5.27d) zusätzlich mesoskopische Poren in Größenordnungen von einigen 100  $\mu\text{m}$ . Typ III Carbosticks (Abbildung 5.27e und 5.27f) zeigen eine ähnliche Porenstruktur, allerdings mit einer deutlich größeren Porendichte.

Ein signifikanter Einfluss der Eigenschaften der Faseroberfläche kann darüber hinaus nicht beobachtet werden. Um diese Beobachtungen zu quantifizieren wurden aus den zugehörigen Bildstapeln die Porositäten des Probenvolumens ermittelt (vgl. Kapitel 4.3 auf Seite 49). Abbildung 5.28a zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Dabei kann der bereits qualitativ festgestellte Trend erhärtet werden.



(a) Aus der Röntgen-CT Untersuchung ermittelte Porositäten der jeweiligen Carbostickproben

(b) Aus der lichtmikroskopischen Untersuchung ermittelten Faservolumengehalt der jeweiligen Carbostick-Proben

Abbildung 5.28: Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Struktur von Grünkörper-Proben

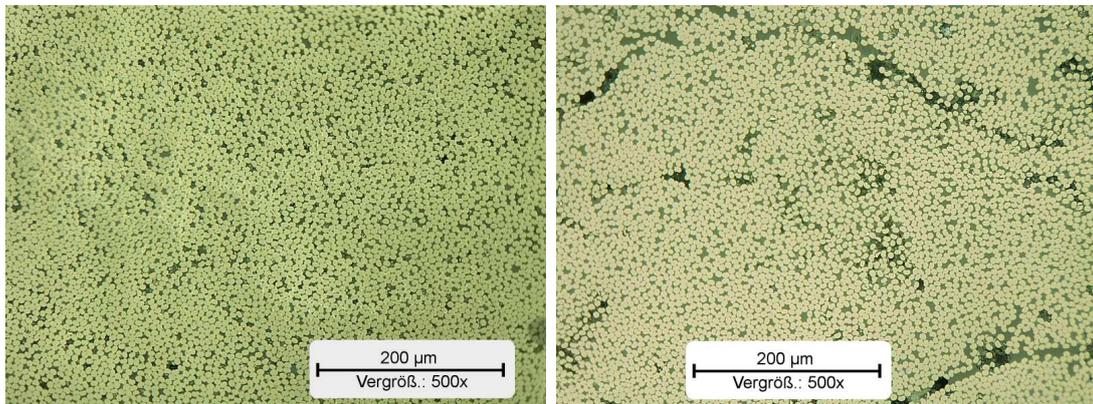
Es ist ein großer Einfluss des Herstellungsverfahrens festzustellen, während kein signifikanter Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Faser feststellbar ist.

Um über die Porosität hinaus Aussagen über die Struktur der Proben tätigen zu können, wurden Querschliffe hergestellt (Präparation analog dem in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Verfahren für Grünkörper Push-out Proben). Die mikroskopische Betrachtung dieser Schliffe liefert Informationen in Größenordnungen, die sich im Rahmen der Bildauflösung aus den hier getätigten CT-Messungen nicht erschließen lassen, wie etwa die Faserverteilung oder der Faservolumengehalt. Abbildung 5.29 zeigt repräsentative Beispielbilder der jeweiligen Proben. Unter Berücksichtigung des lokalen Charakters der mikroskopischen Untersuchung kann auch hier kein expliziter Einfluss der Faservorbehandlung auf den Faseranteil- bzw. die Faserverteilung festgestellt werden. Es lässt sich jedoch auch hier ein nennenswerter Einfluss der Probenherstellung erkennen, der sich insbe-

sondere in der Häufigkeit von matrixreichen Bereichen äußert. Während Typ I Proben eine sehr hohe Faserdichte zeigen, kann insbesondere bei Typ II Proben ein höherer Matrixanteil sowie Harznester und Fasern ohne direkte Nachbarfasern, die lediglich von Matrix umgeben sind, erkannt werden. Um den Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Struktur in diesen Größenordnungen zu quantifizieren, wurde aus den Lichtmikroskopie-Aufnahmen der Faservolumengehalt bestimmt. Für UD-Proben kann dieser aus den Schlibfbildern mithilfe des Flächenanteils der Fasern angenähert werden. Dieser Flächenanteil wurde mit dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Thresholding-Verfahren ermittelt. Es wurden jeweils drei möglichst repräsentative Mikroskopie-Bilder von jeweils drei Schliffen pro Probentyp ausgewertet. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 5.28b dargestellt. Auch hier muss festgestellt werden, dass die unterschiedlichen Prozessparameter der verschiedenen Probenserien einen möglichen Einfluss der Oberflächenbehandlung der Fasern deutlich überlagern.

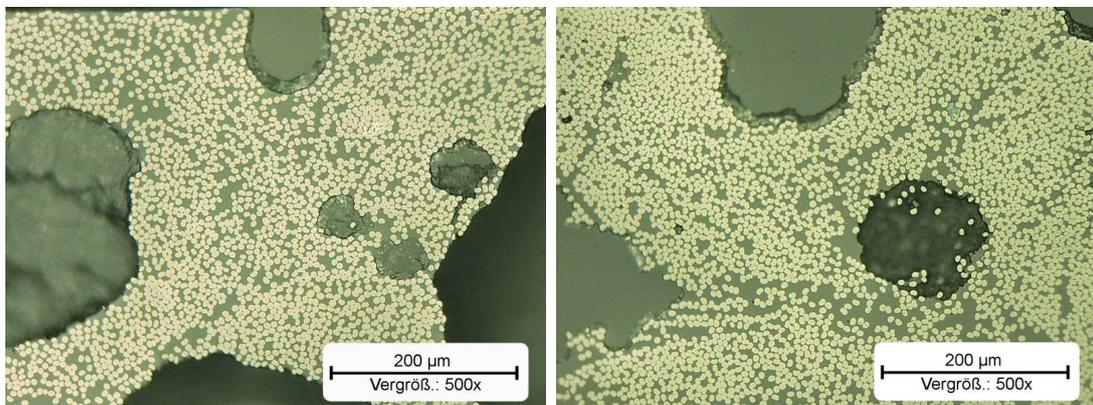
Die infiltrationsbedingte Porosität eines Faserbündels zeigt eine universelle Abhängigkeit zur Kapillarzahl  $Ca = \frac{\mu v}{\gamma}$  [194, 195], wobei  $\mu$  die Viskosität des Harzes,  $v$  die Infiltrationsgeschwindigkeit und  $\gamma$  die Oberflächenspannung zwischen Faser und Harz beschreibt. Ein Einfluss möglicher Unterschiede der Oberflächenspannungen der beiden Faservarianten (vgl. Kapitel 5.1.3 auf Seite 89) auf die Mikrostruktur der Grünkörperproben wäre also durchaus zu erwarten, kann aber nicht beobachtet werden. Der geringe Einfluss der Oberflächenbehandlung der Faser lässt sich vermutlich durch die vollständige Bedeckung der Faseroberfläche mit Schlichte und den sich daraus ergebenden geringen Unterschieden in der chemische Zusammensetzung der Oberfläche erklären. Da die Viskosität des Harzes während des Prozessverlaufs für alle drei verschiedenen Herstellungsprozesse im Rahmen der Prozessgenauigkeit als identisch angesehen werden kann, stellt die Infiltrationsgeschwindigkeit des Bündels den entscheidenden Faktor dar, der die Unterschiede in der Mikrostruktur der Grünkörperproben festlegt. Im Rahmen des hier verwendeten Herstellungsverfahrens kann sie mit der manuellen Infiltration, dem aufgetragenen Pressdruck und der Regelung (Druck, Abstand) korreliert werden, was die strukturellen Unterschiede in Abhängigkeit der Probenprozessierung erklärt. Vermutlich wird dabei während der manuellen Infiltration der Anteil an Hohlräumen im Bündel festgelegt, der abhängig von den Prozessbedingungen durch das Heizpressverfahren wieder reduziert wird.

## 5.2 Charakterisierung der Carbostick-Grünkörper



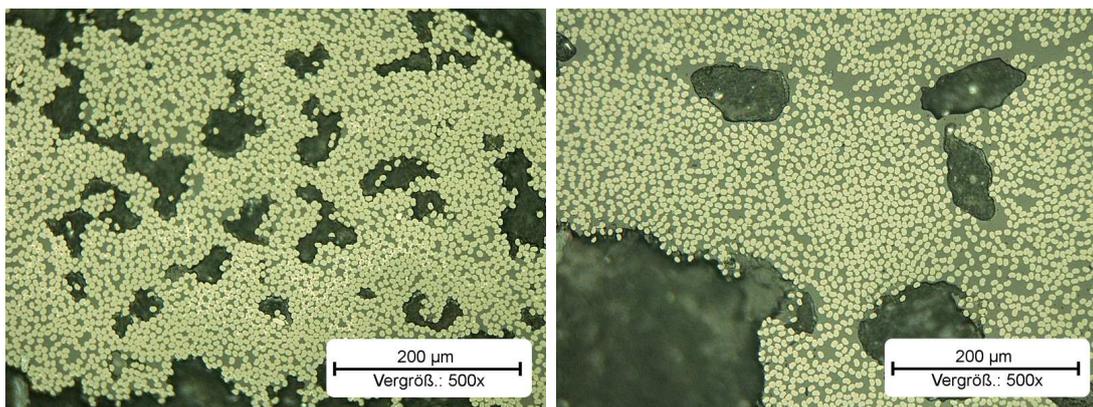
(a) Querschliff von einem Typ I **OX**-Carbostick

(b) Querschliff von einem Typ I **NOX**-Carbostick



(c) Querschliff von einem Typ II **OX**-Carbostick

(d) Querschliff von einem Typ II **NOX**-Carbostick



(e) Querschliff von einem Typ III **OX**-Carbostick

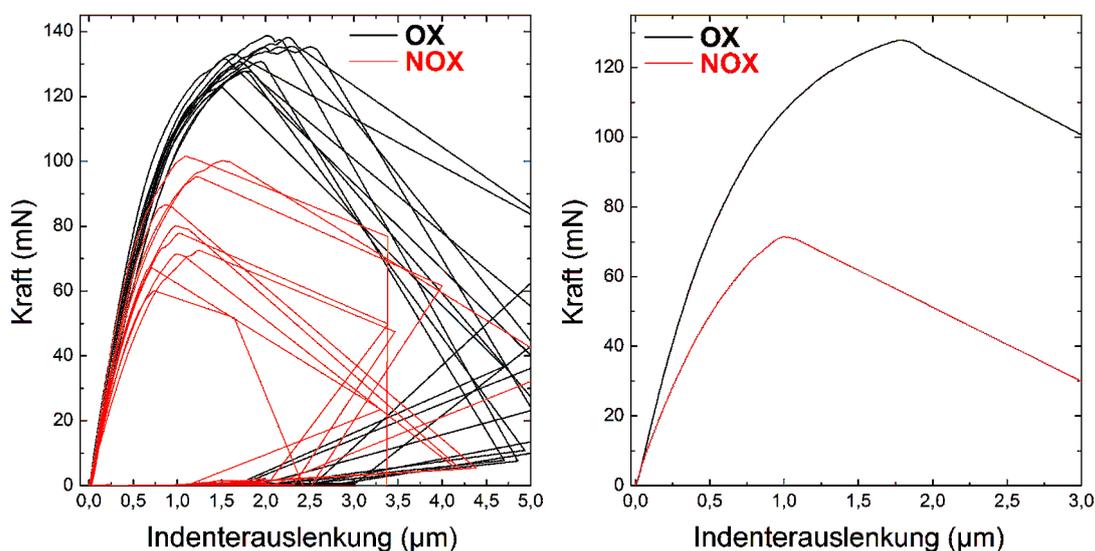
(f) Querschliff von einem Typ III **NOX**-Carbostick

Abbildung 5.29: Lichtmikroskopie-Aufnahmen von Querschliffen der unterschiedlichen Grünkörper-Proben (500fache Vergrößerung)

## 5.2.2 Quantifizierung der Faser-Matrix-Anbindung in CarboStick-Grünkörpern

### Push-out Untersuchungen mit kontinuierlicher Belastung

Um einen ersten Vergleich der Faser-Matrix-Anbindung in **OX** und **NOX** CarboStick-Proben zu erhalten, werden zunächst zwei Push-out Proben gleicher Dicke miteinander verglichen. Für diese Betrachtung wurden die jeweils dicksten Proben in dieser Untersuchung ausgewählt, mit einer Dicke von  $60\ \mu\text{m}$ . Da beide Proben im Rahmen der Präparationspräzision die gleiche Dicke besitzen und die Querschnittsform der Fasern vergleichbar ist, lassen sich die erreichten Maximalkräfte und die daraus berechneten Grenzflächenscherfestigkeiten in einem ersten Betrachtungsansatz gut miteinander vergleichen. Abbildung 5.30a zeigt Kurvenscharen mit jeweils zehn Kurven, während Abbildung 5.30b ausgewählte Einzelkurven zur besseren Veranschaulichung herausgreift. Aus den jeweiligen



(a) Kurvenscharen von Push-out Tests an **OX**- und **NOX** CarboStick-Proben (jeweils 10 Kurven) (b) Vergrößerte Ansicht auf zwei ausgewählte Beispielkurven aus diesen Scharen.

Abbildung 5.30: Kraft-Weg Kurven von Push-out Untersuchungen an Grünkörper-Proben mit  $60\ \mu\text{m}$  Dicke

Kurven wurde die Maximalkraft extrahiert und die Grenzflächenscherfestigkeit  $\tau_{ISS}$  berechnet. Die jeweiligen Ergebnisse können Tabelle 5.2 entnommen werden. Die im Mittel erreichte Maximalkraft ( $130\ \text{mN}$  im Vergleich zu  $79\ \text{mN}$ ) und in Konsequenz die Grenzflächenscherfestigkeit ( $98\ \text{MPa}$  im Vergleich zu  $60\ \text{MPa}$ ) von **OX**-Proben ist mehr als 60% höher als die von **NOX**-Proben. Die erreichte Indenterauslenkung bei Versagen der Anbindung ist im Vergleich nahezu doppelt so groß für die **OX** Fasermodifikation. Diese erste Betrachtung zeigt bereits signifikante Auswirkungen auf die Faser-Matrix-Anbindung durch die anodische Oxidation. Für eine genauere Analyse wird im Folgenden auf die Ergebnisse der zyklischen Messungen eingegangen.

## 5.2 Charakterisierung der Carbostick-Grünkörper

Faser	$F_{max}$ (mN)	$\tau_{ISS}$ (MPa)
<b>OX</b>	$130 \pm 6$	$98 \pm 13$
<b>NOX</b>	$79 \pm 13$	$60 \pm 15$

Tabelle 5.2: Detektierte Maximalkraft  $F_{max}$  und daraus errechnete Grenzflächenscherfestigkeit  $\tau_{ISS}$  beim Push-out an Grünkörper-Proben (Faserumfang  $U = 22,1 \pm 0,8 \mu\text{m}$ , Probendicke  $d = 60 \pm 3 \mu\text{m}$ )

### Push-out Untersuchungen mit zyklischer Belastung

Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wird hier auf Kurvenscharen verzichtet. Abbildung 5.31a zeigt zwei Beispielkurven für zyklische Push-out Tests an **OX**- und **NOX**-Proben mit jeweils  $60 \mu\text{m}$  Dicke. Abbildung 5.31b zeigt die Mittelwertkurve von  $E_{plast.ges}$  aus jeweils zwölf Messungen. Aus dem jeweils letzten

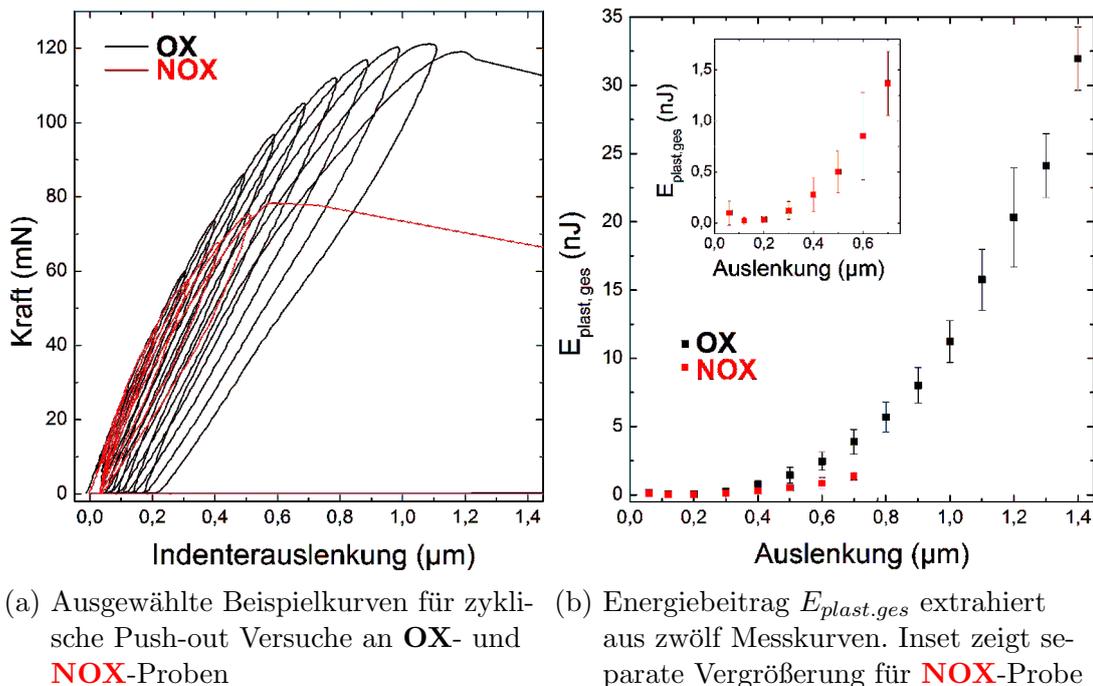


Abbildung 5.31: Zyklische Push-out Untersuchung an Carbostick-Grünkörpern, hier am Beispiel einer  $60 \mu\text{m}$  dicken Probe

Zyklus von  $E_{plast.ges}$  wurde die Rissenergie extrahiert. Abbildung 5.32 zeigt die mit dem Faserumfang normierte Rissenergie in Abhängigkeit der Probendicke. Für die lineare Anpassung der Messwerte wurde die Fitmethode nach York [196, 197] gewählt, die die jeweiligen Fehlerbalken der Messpunkte berücksichtigt und damit die Ausgabe von Fehlerwerten der Steigung und Nullstelle erlaubt. Die so ermittelten Bruchzähigkeiten und instabilen Risslängen finden sich in Tabelle 5.3. Die Fitmethode nach York liefert einen sehr großen Fehlerbereich, dennoch

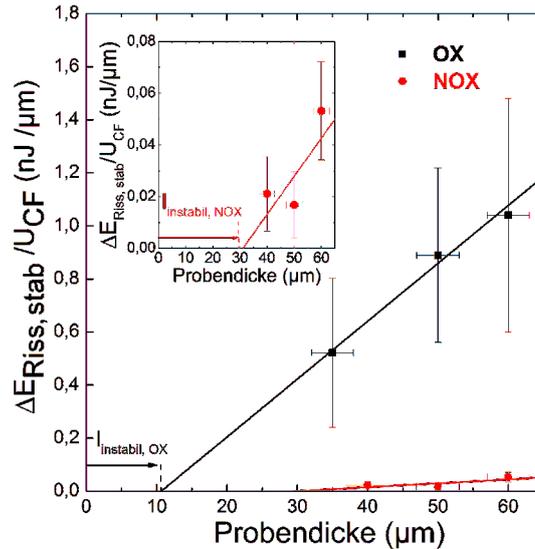


Abbildung 5.32: Abhängigkeit der normierten Rissenergie von **OX** und **NOX** Grünkörper-Proben von der Probendicke. Inset zeigt separate Vergrößerung für **NOX**-Probe

Fasertyp	$G_{II,c}$ (J/m <sup>2</sup> )	$l_{instabil}$ (µm)
<b>OX</b>	21,8 ± 15,7	11 ± 9
<b>NOX</b>	1,5 ± 1,2	30 ± 26

Tabelle 5.3: Bruchzähigkeit und instabile Risslänge für **OX** und **NOX** Grünkörper-Proben

sind die ermittelten Werte im Rahmen dieses Fehlers klar unterscheidbar. Mit Bezug auf den Mittelwert kann festgestellt werden, dass die Bruchzähigkeit für **OX**-Carbosticks eine Größenordnung größer ist als die für **NOX**-Carbosticks. Die instabile Risslänge ist dagegen im Vergleich gedrittelt. Es lässt sich hier eine signifikante Erhöhung der Faser-Matrix-Anbindung in Grünkörperproben mit der anodischen Oxidation feststellen.

Die hier verwendete Methode kam bereits in Vorgängerarbeiten von Müller [145, 149], Greisel [153] und Jäger [54] zum Einsatz. Müller untersuchte dabei SiC/SiC Komposite, Greisel CFK mit thermoplastischer PPS<sup>2</sup>-Matrix und Jäger CFK mit dem duromeren Epoxidharz RTM6 [198] als Matrix. Zudem verwendet Jäger ebenfalls mittels anodischer Oxidation behandelte HT-Carbonfasern. Das von Jäger verwendete System weist damit die größte Vergleichbarkeit zu dem in dieser Arbeit untersuchten CFK-System mit HT-Fasern und duromerer Matrix aus Phenolharz auf, weshalb die hier ermittelten Werte mit den Ergebnissen von Jäger verglichen werden.

<sup>2</sup>Polyphenylensulfid

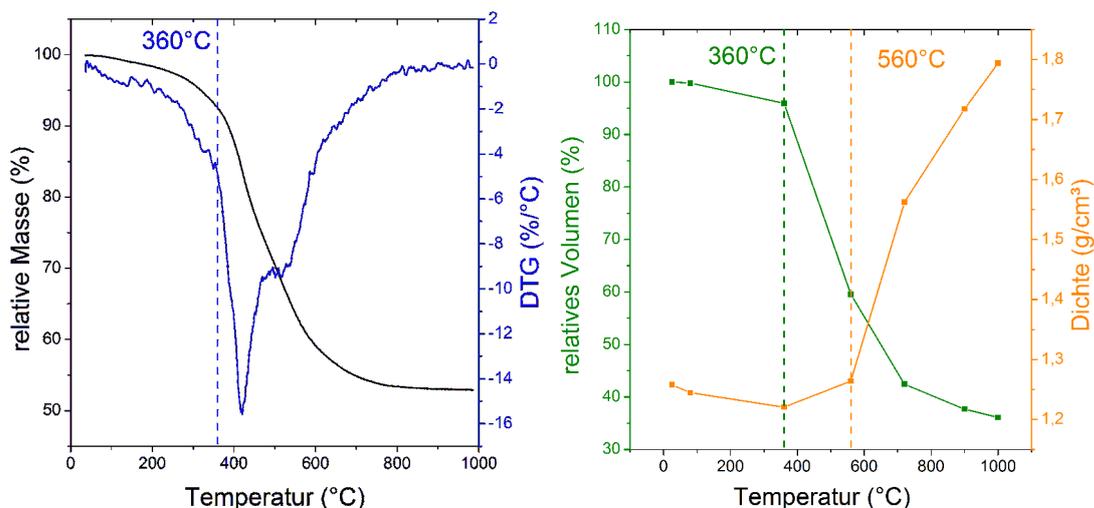
## 5.2 Charakterisierung der Carbostick-Grünkörper

Jäger ermittelte Werte der Grenzflächenbruchzähigkeit, die im Bereich von  $90 \text{ J/m}^2$  liegen. Die hier ermittelten  $22 \text{ J/m}^2$  für **OX**-Carbosticks liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die Ergebnisse Jägers. Dass sie geringer ausfallen überrascht nicht, da in Jägers Arbeit mit RTM6 ein Hochleistungsepoxydharz für die Flugzeugindustrie verwendet wird, während in dieser Arbeit das Phenolharz primär aufgrund seiner Kohlenstoffausbeute und nur sekundär seiner mechanischen Eigenschaften wegen ausgewählt wurde. In Jägers Arbeit wurden mittels Push-out Tests ausschließlich Fasern mit anodischer Oxidation untersucht, es kann daher an dieser Stelle kein direkter Vergleich mit den Ergebnisse der Untersuchung von **NOX**-Carbosticks angestellt werden. Die ermittelten  $1,5 \text{ J/m}^2$  können jedoch vergleichsweise als niedriger Wert eingestuft werden, in diesem System liegt also eine schwache Anbindung vor.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften der verwendeten Faservarianten sich deutlich auf die Faser-Matrix-Anbindung der beiden untersuchten Grünkörper-Systeme auswirken. Diese gravierenden Unterschiede machen die beiden Systeme daher ausgezeichnet dafür geeignet, den Einfluss der Faser-Matrix-Anbindung auf die nachfolgenden Prozessstadien zu charakterisieren.

### 5.3 Thermo-physikalische Untersuchung der Carbonisierung von Reinharzproben

Für das Verständnis der Eigenschaften von Carbesticks nach der Carbonisierung spielt die Umwandlungsreaktion des Matrixharzes eine entscheidende Rolle. Das Schrumpfungsverhalten der Matrix ist hierbei ein entscheidender Faktor [25, 30], der das Rissbild von carbonisierten Kompositen bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Masseverlust des Matrixharzes *in-situ* mittels TGA gemessen. Die Volumenschrumpfung wurde *ex-situ* mit einem Helium-Pyknometer (AccuPyc II 1340, Micromeritics GmbH) bestimmt. Die Messpunkte dieser Untersuchung orientieren sich dabei an der TGA-Messung. Während dem in dieser Arbeit verwendeten Carbonisierungsprozess zur CFC Herstellung treten Heizraten zwischen 0,6 K/min und 10 K/min auf. Eine Untersuchung der Pyrolysereaktion bei unterschiedlichen Heizraten in diesem Bereich zeigte keine signifikante Abhängigkeit der Ergebnisse der TGA-Messung von der Heizrate. Die thermischen Untersuchungen an den Reinharzproben wurden daher mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Abbildung 5.33a zeigt den Verlauf der relativen Masse und des DTG<sup>3</sup>-Signals des Reinharzes in Abhängigkeit von der Temperatur, während Abbildung 5.33b die relative Volumenabnahme sowie die Dichtezunahme zeigt. Diese



(a) TGA- und DTG-Signal der Pyrolyse von Reinharzproben

(b) Volumenabnahme und Dichtezunahme des Reinharzes während der Pyrolyse

Abbildung 5.33: Untersuchung des thermo-physikalischen Verhaltens von reinem Matrixharz während des Pyrolyseprozesses

wurde dabei aus der Probenmasse und den Messwerten des Heliumpyknometers bestimmt.

Insgesamt lässt sich ein Masseverlust von 45% und eine Volumenschrumpfung

<sup>3</sup>Differentielle Thermogravimetrie. Erste Ableitung des TGA-Signals, entspricht bei konstanter Heizrate der Abnahmegeschwindigkeit der Masse

### 5.3 Thermo-physikalische Untersuchung der Carbonisierung von Reinharzproben

von 65% feststellen. Da das Heliumpyknometer lediglich offene Porosität erfassen kann, können darüber hinaus zusätzliche Beiträge zur Volumenschrumpfung durch die Entwicklung von geschlossener Porosität entstehen. Mittels Röntgen-CT-Messungen konnte im Rahmen der Messauflösung jedoch keine wesentliche Porenentwicklung in Reinharzproben festgestellt werden, dieser Beitrag kann daher als vernachlässigbar betrachtet werden.

Bis 360 °C nimmt die Masse weniger als 10% ab, was u.a. auf die Desorption von hygroskopisch gebundenem Wasser zurückgeführt werden kann. Ab 360 °C setzt ein hoher Masseverlust ein, der seine maximale Abnahmegeschwindigkeit bei 420 °C besitzt. Zwischen 530 °C und 560 °C setzt ein Bereich mit konstanter Abnahmegeschwindigkeit ein, bevor sich ein Sättigungsverhalten einstellt und die endgültige Masse erreicht wird. Mit dem Einsetzen des Masseverlustes ist auch eine starke Volumenschrumpfung verknüpft, diese setzt ebenfalls bei 360 °C ein. Ab 560 °C nimmt die Abnahmegeschwindigkeit der Masse schneller ab als die des Volumens und es kommt zu einer Verdichtung des Materials auf 1,8 g/cm<sup>3</sup> (Literaturwert für amorphen Kohlenstoff: je nach Herstellungsverfahren 1,4 g/cm<sup>3</sup> bis 2,7 g/cm<sup>3</sup>, aus [199]). Diese ist bei 1000 °C noch nicht abgeschlossen, da die Dichte hier noch nicht vollständig in Sättigung gegangen ist. Eine weitere Verdichtung des Materials bei höheren Temperaturen wäre durchaus denkbar.

In Bezug auf die Pyrolyse von Carbostick-Grünkörpern zu carbonisierten Carbosticks können an dieser Stelle das Einsetzen der Volumenschrumpfung bei 360 °C und die maximale Schrumpfrate bei 420 °C als wichtige Prozesstemperaturen festgehalten werden.

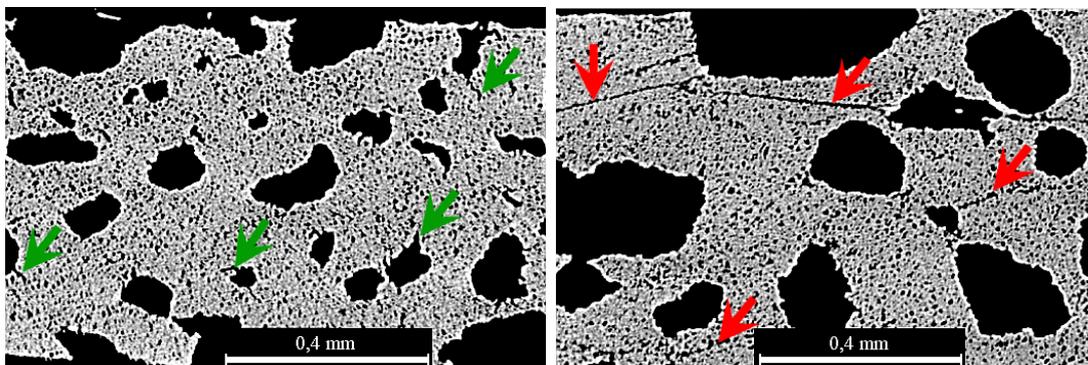
## 5.4 Charakterisierung der carbonisierten Carbosticks

### 5.4.1 Strukturelle und mikrostrukturelle Untersuchungen

In den vorangegangenen beiden Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die anodische Oxidation einen großen Einfluss auf die Faser-Matrix-Anbindung in den Grünkörperproben hat und dass das verwendete Matrixharz ein ausgeprägtes Schrumpfungsverhalten besitzt. Im folgenden Kapitel wird die Wechselwirkung dieser beiden Ergebnisse näher untersucht. Dazu wird zunächst die Mikrostruktur analysiert, die sich infolge der Carbonisierung ausbildet [200].

#### Ex-situ Betrachtung des Rissbildes von carbonisierten Proben

Für die *ex-situ* Untersuchung der carbonisierten Proben wurden Typ II Carbosticks ausgewählt. Wie in Kapitel 5.2.1 dargelegt, besitzen diese neben faserreichen Bereichen auch Bereiche mit höherem Matrixanteil. In diesen Bereichen kann die Faser-Matrix-Grenzfläche an Fasern untersucht werden, die keinen direkten Kontakt zu Nachbarfasern besitzen, weshalb sich dieses System für strukturelle Untersuchungen auf verschiedensten Größenordnungen anbietet. Zunächst wurden carbonisierte Proben diesen Typs mittels Röntgen-CT untersucht. Abbildung 5.34 zeigt entsprechende virtuelle Querschnitte.



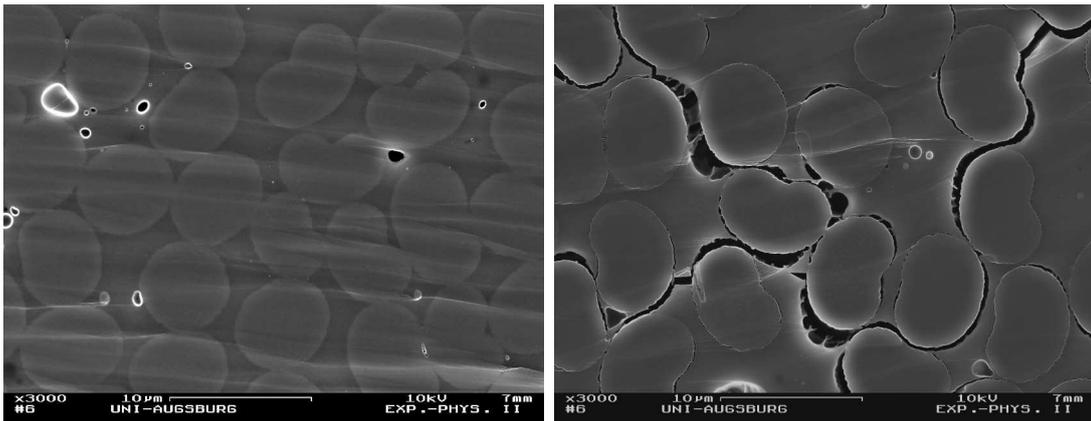
(a) Virtueller Querschnitt durch carbonisierten Typ II OX-Carbostick

(b) Virtueller Querschnitt durch carbonisierten Typ II NOX-Carbostick

Abbildung 5.34: Röntgen-CT-Untersuchung an carbonisierten Carbosticks

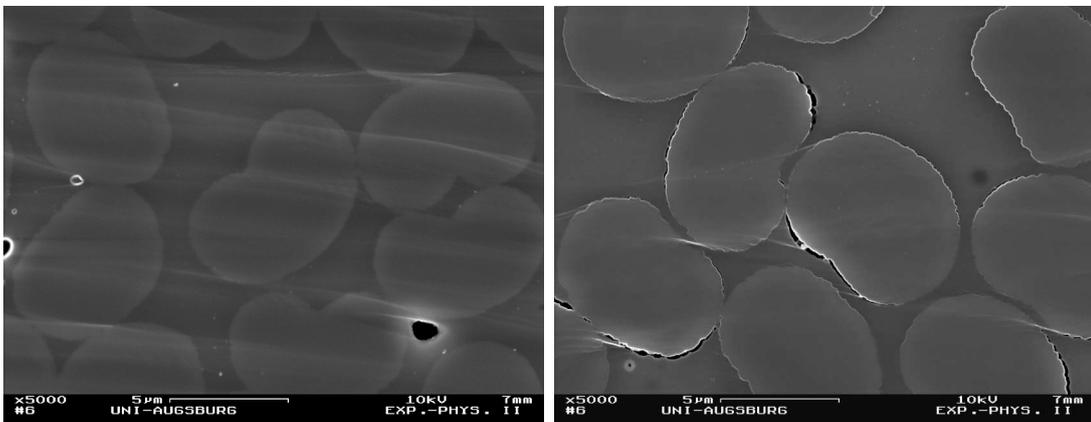
Für beide Proben kann man die bei den entsprechenden Grünkörpern beobachtete mesoskopische Porenstruktur wiedererkennen (vgl. Kapitel 5.2.1 auf Seite 102). Für OX-Proben lassen sich in der Umgebung dieser Proben kurze Rissstrukturen erkennen (markiert mit grünen Pfeilen), mit Risslängen im Bereich von 50  $\mu\text{m}$ . Ähnliche Rissstrukturen lassen sich bei NOX-Proben nicht beobachten, stattdessen erkennt man längliche, scheinbar gerade Strukturen mit Risslängen im Bereich mehrerer 100  $\mu\text{m}$  (markiert mit roten Pfeilen). Für eine genauere Analyse dieser Rissstrukturen wurden an denselben Proben Schlifffbilder präpariert.

#### 5.4 Charakterisierung der carbonisierten Carbesticks



(a) REM-Aufnahme an Querschliff von carbonisiertem Typ II **OX**-Carbestick (3000fache Vergrößerung)

(b) REM-Aufnahme an Querschliff von carbonisiertem Typ II **NOX**-Carbestick (3000fache Vergrößerung)



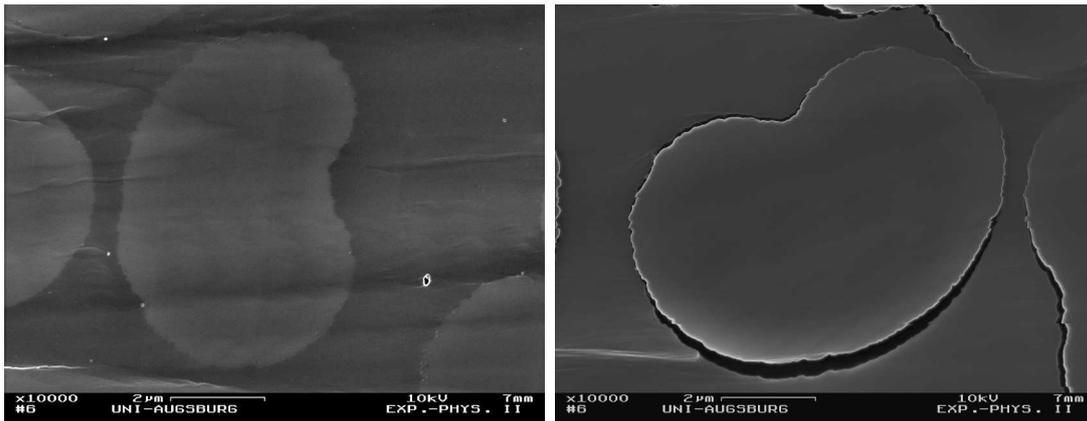
(c) REM-Aufnahme an Querschliff von carbonisiertem Typ II **OX**-Carbestick (5000fache Vergrößerung)

(d) REM-Aufnahme an Querschliff von carbonisiertem Typ II **NOX**-Carbestick (5000fache Vergrößerung)

Abbildung 5.35: REM-Untersuchung an carbonisierten Carbesticks

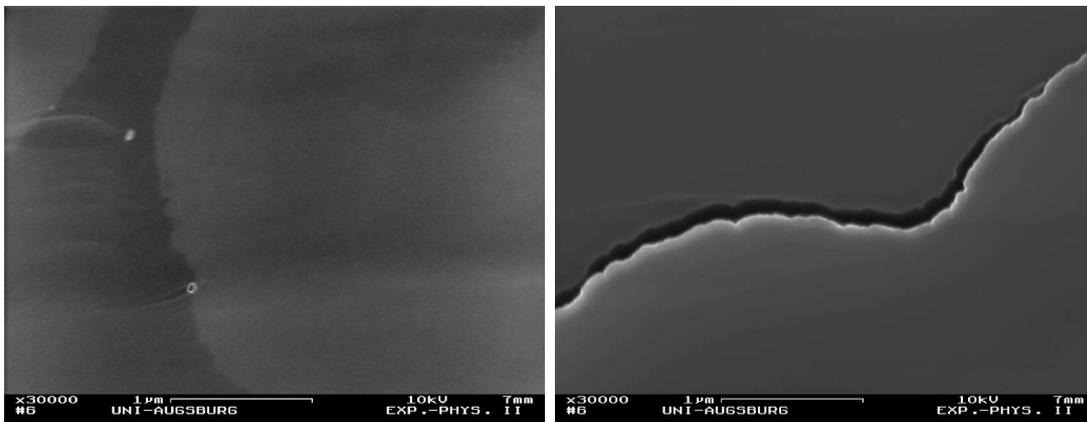
Um die mechanische Belastung der Proben zu minimieren, wurde auf ein mechanisches Schleif- und Polierverfahren verzichtet. Stattdessen wurde ein Ionenpolierer verwendet (SM-09010 Cross Section Polisher, Jeol Ltd.). Abbildung 5.35 zeigt REM-Bilder, die von diesen Schliffen aufgenommen wurden. An dem REM-Bild der **OX**-Probe (Abbildung 5.35a) sind neben der Mikroporosität in diesem Ausschnitt der Probe kaum Auswirkungen der Carbonisierung zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung (Abbildung 5.35c) ist zu erkennen, dass eine intakte, zusammenhängende Faser-Matrix-Grenzfläche vorliegt. Im Gegensatz dazu können für die **NOX**-Probe (Abbildung 5.35b) prägnante Rissstrukturen erkannt werden. Es handelt sich dabei um Zwischenfaserrisse, die sich über die Faser-Matrix-Grenzflächen benachbarter Fasern ausbreiten. Auch ist zu erkennen, dass der Riss kürzere Matrixbrücken durchläuft, es handelt sich nicht um einen reinen Grenz-

## 5 Ergebnisse und Diskussion



(a) Einzelne Faser aus Querschliff von carbonisiertem Typ II **OX**-Carbostick (10.000fache Vergrößerung)

(b) Einzelne Faser aus Querschliff von carbonisiertem Typ II **NOX**-Carbostick (10.000fache Vergrößerung)



(c) Detaillierte Teilaufnahme aus Abbildung 5.36a (30.000fache Vergrößerung)

(d) Detaillierte Teilaufnahme aus Abbildung 5.36b (30.000fache Vergrößerung)

Abbildung 5.36: Detailliertere REM-Bilder der Faser-Matrix-Grenzfläche in carbonisierten Typ II Carbosticks

flächenriss. Bei den in Abbildung 5.34b an der Röntgen-CT beobachteten Rissstrukturen handelt es sich um diese Zwischenfaserrisse, die aus Verkettungen von Grenzflächenablösungen aufgebaut sind. Unabhängig von diesen Rissstrukturen lassen sich bei Betrachtung der Querschliffe von **NOX**-Proben Ablösungseffekte zwischen Faser und Matrix beobachten, was z.B. in Abbildung 5.35d deutlich wird. Hier wurde ein Abschnitt des Querschliffs ohne Rissstruktur mit höherer Vergrößerung betrachtet und man kann zwischen den Fasern und der Matrix die bereits beschriebenen Ablösungseffekte beobachten. Um diese Effekte detaillierter zu untersuchen, wurden Fasern ausgewählt, an denen die Grenzfläche unabhängig von Nachbarfasern untersucht werden kann. Von diesen Fasern wurden REM-Bilder mit höheren Vergrößerungen angefertigt, die in Abbildung 5.36 zu finden sind. Für **OX**-Proben kann dabei die zusammenhängende, intakte Grenzfläche

auch bei großen Vergrößerungen bestätigt werden. Für **NOX**-Proben kann an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix die Rissöffnung einer Faser-Matrix-Ablösung mit unregelmäßiger Breite beobachtet werden. Die Breitenverteilung der Rissöffnung liegt dabei zwischen 100 nm und 500 nm.

Wie in Kapitel 2.4.3 dargelegt, stellt die Wechselwirkung aus Volumenschrumpfung der Matrix und der Faser-Matrix-Anbindung die Ursache für diese prägnanten Unterschiede in der Mikrostruktur von **OX**- und **NOX**-Proben dar. Aufgrund der chemischen Umwandlungen während der Carbonisierung schrumpft die Matrix drastisch (vgl. Kapitel 5.3). Die thermische Ausdehnung der Faser ist dagegen eng mit der Kristallinität der Faser verknüpft [43], und variiert je nach Grad der Grafitisierung. Zudem zeigen Carbonfasern aufgrund ihrer hohen Anisotropie stark unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten in Faserrichtung und senkrecht dazu. Für die hier verwendeten HT-Fasern, die bei der Herstellung keine Grafitisierung durchlaufen, ergeben sich in Faserrichtung thermische Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von  $-10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei Raumtemperatur [43] und  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [29], sowie  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [43][29] senkrecht zur Faser. Während der Carbonisierung ergeben sich folglich wesentlich schnellere und ausgeprägtere Dimensionsänderungen der Matrix als der Fasern, was zu einer Hinderung der Relativbewegung der Matrix führt [30].

Die Hinderung führt zur Ausbildung eines Spannungsfeldes um die Faser. Dieses Spannungsfeld ist in Abbildung 5.37 (nach Fitzer [25]) skizziert und umfasst Spannungskomponenten die parallel zur Faserrichtung verlaufen  $\sigma_{\parallel}$ , radiale Komponenten  $\sigma_R$  und Komponenten, die entlang des Faserumfangs verlaufen  $\tau_{circ}$ . Für

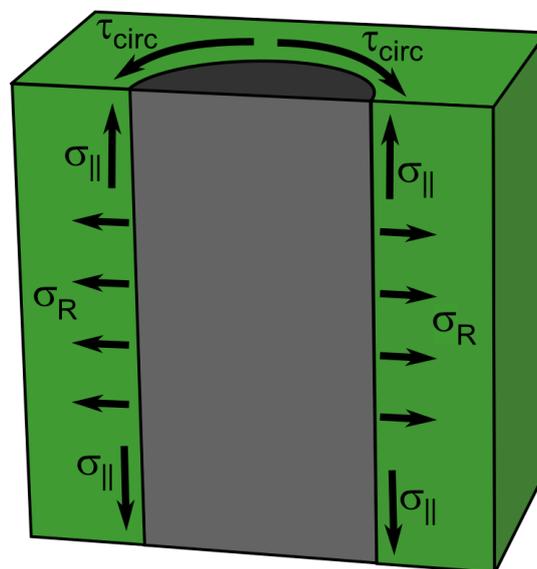


Abbildung 5.37: Spannungsfeld, das sich infolge der Volumenschrumpfung während der Carbonisierung um eine Carbonfaser bildet.  $\sigma_{\parallel}$ : zur Faserrichtung parallele Spannungskomponente,  $\tau_R$ : Radiale Spannungskomponente,  $\tau_{circ}$ : Spannungskomponente entlang des Faserumfangs (nach [25])

die beiden hier betrachteten Materialsysteme liegen zusätzlich große Unterschiede in der Faser-Matrix-Anbindung der zugrunde liegenden Grünkörper vor. Für **NOX**-Carbosticks vor der Carbonisierung liegt eine schwache Anbindung zwischen Faser und Matrix vor. Sobald sich genügend hohe Schrumpfspannungen aufbauen, können diese über eine Faser-Matrix-Ablösung abgebaut werden. Die Ablösung der Grenzfläche ist dabei energetisch günstiger als Rissfortschritt in der Matrix. Für **OX**-Proben liegt eine starke Faser-Matrix-Wechselwirkung vor. Für diese Komposite sind Matrixrisse gegenüber der Faser-Matrix-Ablösung energetisch begünstigt. Diese treten dann an den größten Spannungskonzentratoren, den prozessbedingten mesoskopischen Poren, auf (vgl. Abbildung 5.34).

### **In-situ Untersuchung der Rissbildung während der Pyrolyse mittels Schallemissionsanalyse**

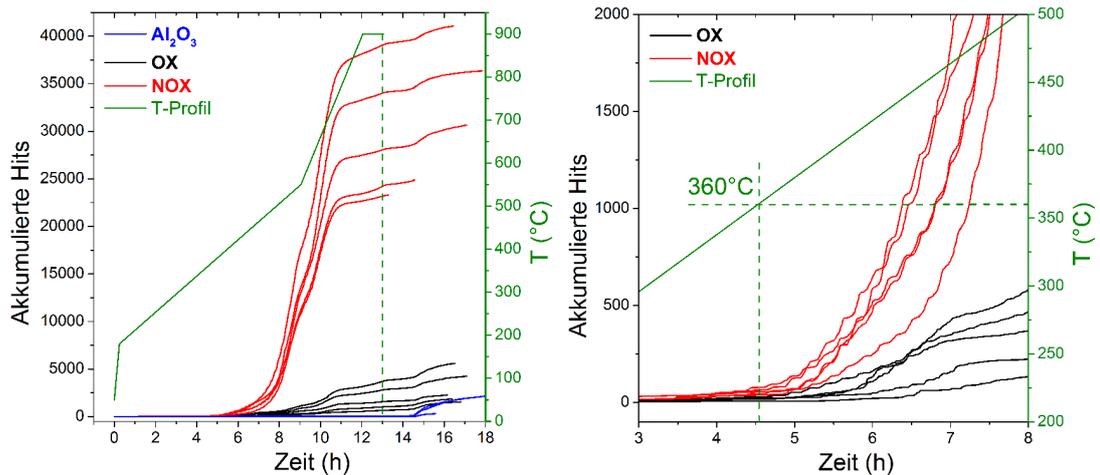
#### **Temperaturabhängige Untersuchung der Rissbildung während der Pyrolyse**

Mit der mikroskopischen *ex-situ* Beobachtung lässt sich das Rissbild in **OX**- und **NOX**-Proben qualitativ unterscheiden. Um dieses weiterführend zu quantifizieren werden in erster Betrachtung die akkumulierten Signale (Hits) während der Carbonisierung herangezogen. Aus der absoluten Signalanzahl lässt sich auf die während der Pyrolyse entstandene Schädigung zurückschließen und aus dem Verlauf der akkumulierten Hits die Entwicklung des Rissbildes nachvollziehen.

Abbildung 5.38a zeigt die akkumulierten Hits der jeweils fünf **OX**- und **NOX**-Proben während des Verlaufs der Carbonisierung. Zusätzlich wurden drei Kurven für die Referenzprobe aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgenommen, wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen nach jeder Messung entfernt und für jede neue Messung erneut an dem Wellenleiter befestigt wurde. In Grün ist zudem das Temperaturprofil (Soll-Werte) der Pyrolyse unterlegt, das zur Zuordnung der Temperaturen dienen soll. Abbildung 5.38b zeigt eine Vergrößerung des Onsets der Aktivität, wobei die Temperatur von  $360^\circ\text{C}$ , die Onsettemperatur des Masseverlusts und der Volumenschrumpfung, im Pyrolyseprofil markiert wurde.

Zunächst wird der Verlauf der akkumulierten Hits der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe diskutiert. Bis zum Abschluss des Heizprozesses nach 13 h lässt sich eine Anzahl im Bereich von zehn bis zwanzig Hits detektieren. Im Vergleich zu den akkumulierten Signalen der aktiven Proben wird deutlich, dass diese Signalanzahl vernachlässigbar klein ist. In diesem Zeitfenster der Carbonisierung zeigen sich folglich keine signifikanten Auswirkungen durch Störsignale. Diese Messungen zeigen erst nach über 14 h einen Aktivitätsanstieg, während der Abkühlung des Ofens. Da die Abkühlung nicht geregelt stattfindet, ergeben sich insbesondere zu Beginn der Abkühlung hohe Abkühlraten. Es kommt wahrscheinlich zur Ausbildung von thermischen Spannungen in der Kleberschicht. Dadurch entstehen etwa 1000 bis 2000 Signale. Ein ähnlicher Anstieg kann bei gleichem Prozessfortschritt ebenfalls bei den Kompositproben beobachtet werden. Auch hier steigt die Aktivität im Bereich von 14 h um etwa 1000 bis 2000 Signale an. Dies legt nahe, dass es sich hierbei auch bei diesen Proben um die Signale der Kleberschicht handelt. Im Folgenden werden daher nur die Signale bis zum Erreichen der Maximaltemperatur nach

## 5.4 Charakterisierung der carbonisierten Carbesticks



(a) Temperaturabhängiger Verlauf der akkumulierten Hits von OX- und NOX-Proben und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe (b) Vergrößerte Ansicht des Schallemissions-Onset

Abbildung 5.38: Akkumulierte Signale in Abhängigkeit der Temperatur zur Untersuchung der Rissbildung während der Carbonisierung von Carbestick-Proben

13 h berücksichtigt. Vergleicht man in diesem Bereich die beiden aktiven Probentypen miteinander, so stellt man fest, dass die Gesamtanzahl der detektierten Hits (vgl. Abbildung 5.39) für NOX-Proben im Mittel bei ca. 30.000 und somit mehr als eine Größenordnung größer ist als für OX-Proben. Hier liegt die gesamte Signalanzahl im Mittel lediglich bei ca. 2000. Unter der Annahme, dass jedes

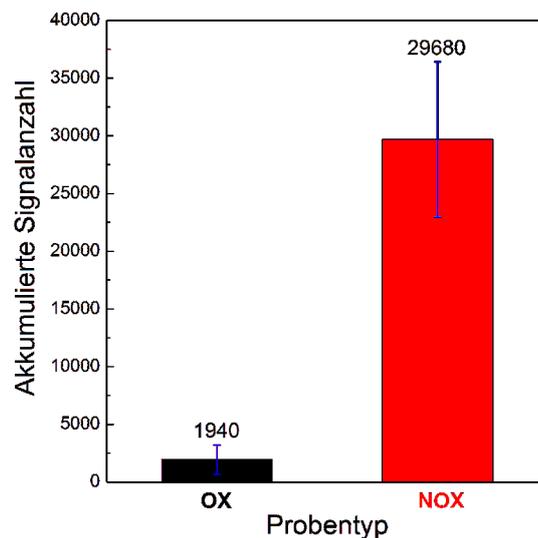


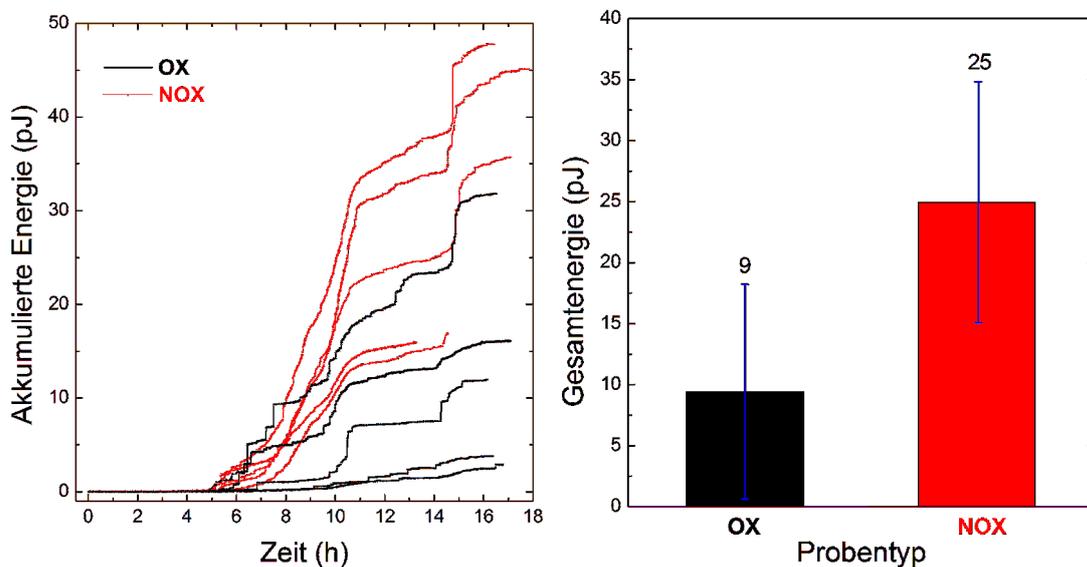
Abbildung 5.39: Mittlere akkumulierten Signalanzahl von OX- und NOX-Proben nach 13 h Pyrolysedauer

detektierte Signal die Bildung eines einzelnen Risses zur Ursache hat, tritt Rissbildung in NOX-Kompositen also zehnfach häufiger auf als in OX-Kompositen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Darüber hinaus lässt sich der erste Anstieg in der Signalanzahl der aktiven Proben mit der Temperatur korrelieren, bei der die Volumenschrumpfung einsetzt (360 °C, vgl. Abbildung 5.33a auf Seite 110). Im Temperaturbereich in dem die maximale Abnahmegeschwindigkeit der Masse vorliegt, 400 °C bis 420 °C, kann insbesondere für **NOX**-Proben eine starke Zunahme der akustischen Aktivität beobachtet werden. Der Zusammenhang zwischen Rissbild und Volumenschrumpfung der Matrix kann folglich durch Betrachtung des Verlaufs der akkumulierten Signale belegt werden.

Aus der Anzahl der Signale kann zwar auf die Häufigkeit der Rissbildung zurück geschlossen werden, nicht aber auf das Ausmaß der jeweiligen Schädigung. Daher wird in einer weiterführenden Betrachtung die akkumulierte akustische Energie der jeweiligen Proben untersucht (siehe Abbildung 5.40). Es kann festgestellt wer-



- (a) Temperaturabhängiger Verlauf der akkumulierten akustischen Energie für **OX**- und **NOX**-Carbo stickproben
- (b) Mittlere akkumulierte akustische Gesamtenergie von **OX**- und **NOX**-Proben nach 13 h Pyrolysedauer

Abbildung 5.40: Akkumulierte akustische Energie für **OX**- und **NOX**-Proben

den, dass trotz der zehnfach höheren Anzahl an Hits die akkumulierte akustische Gesamtenergie von **NOX**-Proben im Mittel lediglich um einen Faktor von ca. drei höher ist als die von **OX**-Proben (vgl. Abbildung 5.40b). Zusätzlich kann festgestellt werden dass sich für **NOX**-Proben ein kontinuierlicher Kurvenverlauf ergibt, während der Verlauf für **OX**-Proben stärker von Einzelprozessen dominiert wird, die sich als Stufen im Verlauf bemerkbar machen. Die akustische Energie pro Signal ist folglich bei **OX**-Proben größer, was auf eine stärkere mikromechanische Schädigung pro auftretendem Rissprozess hindeutet. Bei **NOX**-Proben finden deutlich mehr Rissprozesse statt, die aber weniger mikromechanische Schädigung erzeugen. Dies entspricht den Erwartungen, die sich aus der *ex-situ* Betrachtung ergeben. Für **NOX**-Komposite kann die elastisch aufgestaute Energie über Faser-Matrix-Ablösungen abgebaut werden. Pro Ablösung wird dabei nur ein geringer

Energiebetrag frei. Vorstellbar ist auch, dass sich die Zwischenfaserrisse, die am REM beobachtet werden konnten, ähnlich einem Reißverschluss in vielen kleinen Schritten öffnen, bei denen jeweils ein geringer Energiebetrag frei wird. Bei **OX**-Kompositen kann die elastische Energie nicht über Ablösungseffekte abgebaut werden. Wenn der Rissprozess an Spannungskonzentratoren, wie etwa Poren einsetzt, entlädt sich die aufgestaute Spannung schlagartig und es entsteht ein höherenergetisches akustisches Signal.

### Klassifizierung der Signale

Um das Ergebnis der Mustererkennung abbilden zu können, muss eine Projektion in eine zweidimensionale Feature-Ebene ausgewählt werden. In der Literatur [41, 160] wird dafür die Auftragung der „partial power 2“ über die „weighted peak frequency“ verwendet. Abbildung 5.41 zeigt diese Auftragung nach der Signalklassifizierung gemäß der Mustererkennung. Hier kann festgestellt werden, dass

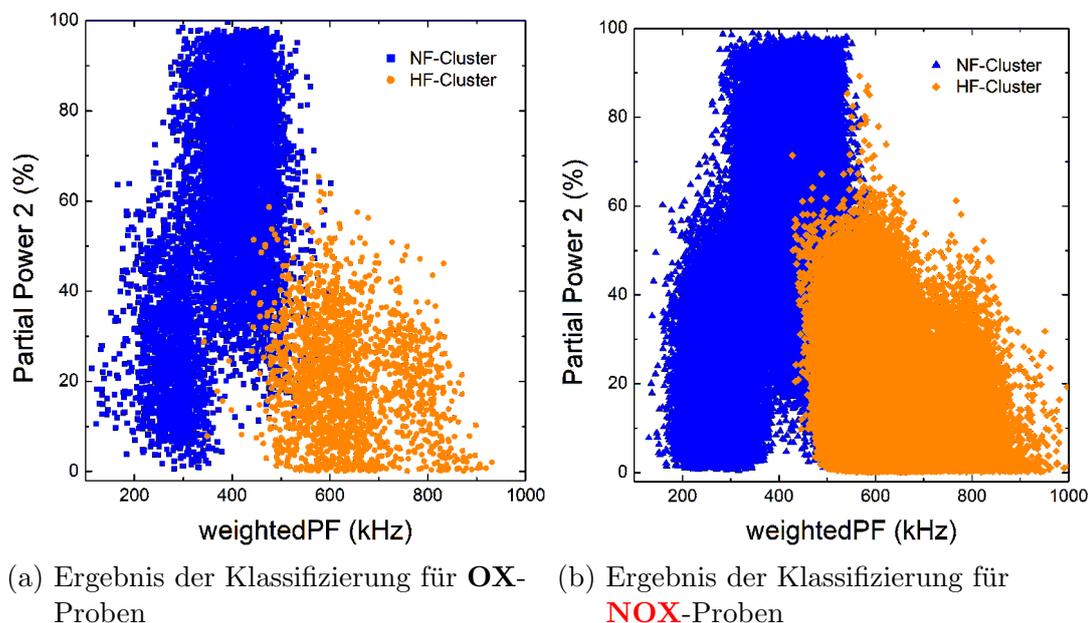


Abbildung 5.41: Ergebnis der Mustererkennung in der Auftragung der partial power 2 über die weighted peakfrequency

für beide Probentypen die gleichen Frequenzlagen vorliegen, wobei die absolute Signalzahl für **NOX**-Proben zehnmal höher ist. Aus der Mustererkennung für beide Probentypen ergeben sich zwei Cluster, die sich teilweise überlagern, einen niederfrequenten (NF, Blau) und einen hochfrequenten (HF, Orange). Abbildung 5.42 zeigt die prozentualen Anteile des jeweiligen Clusters an der gesamten Signalanzahl. Es ist dabei zu erkennen, dass nicht nur die Gesamtzahl an Signalen für **NOX**-Proben deutlich höher ist, zusätzlich nimmt der mittlere Anteil der hochfrequenten Signale von  $(23\pm 9)\%$  für **OX**- auf  $(42\pm 17)\%$  für **NOX**-Proben zu.

Als mögliche Signalquellen kommen eine Vielzahl von verschiedenen Schädigungsmechanismen in Frage, wie etwa Faserrisse, Matrixrisse, Faser-Matrix-Ablösungen

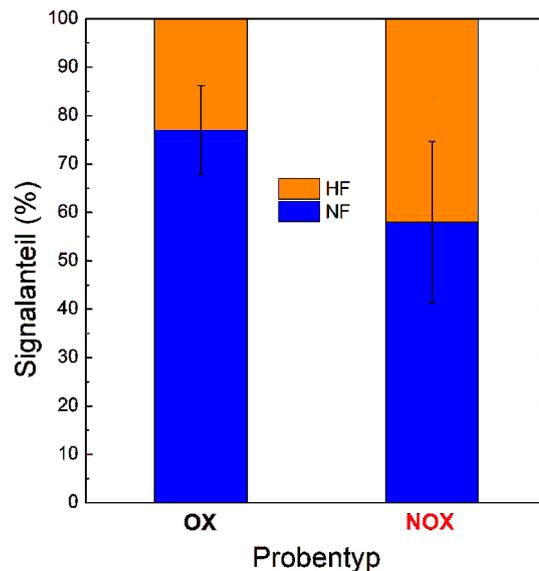


Abbildung 5.42: Prozentuale Anteile der jeweiligen Cluster an der Gesamtanzahl der detektierten Schallsignale

oder die Bildung von Mikroporosität. Da in der *ex-situ* Betrachtung Faserrisse nicht in signifikantem Umfang beobachtet werden konnten, spielen diese als möglicher Schädigungsmechanismus vermutlich keine übergeordnete Rolle. Mikroporosität kann zwar beobachtet werden, Signale von diesen sehr kleinen Quellen besitzen aber wahrscheinlich nur sehr geringe Amplituden. Ein Überschreiten des Schwellwertes und die damit verbundene Signaldetektion findet vermutlich nur für die lautesten dieser Signale statt, weshalb auch diese Signalquelle mit hoher Wahrscheinlichkeit keine übergeordnete Signifikanz besitzt. Sowohl Matrixrisse als auch Faser-Matrix-Ablösungen konnten *ex-situ* in signifikantem Umfang beobachtet werden. Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei den beiden Signalclustern um diese beiden Schädigungsmechanismen handelt.

Die charakteristische Rissgröße der zugrundeliegenden Schädigung trägt maßgeblich zum Frequenzinhalt des Quellsignals bei. Für diese charakteristische Größe ist dabei der vorliegende Schädigungsmechanismus ausschlaggebend. Falls sich die beobachteten Zwischenfaserrisse tatsächlich ähnlich einem Reißverschluss in kleinen Schritten entlang der Grenzflächen benachbarter Fasern ausbreiten, würde dies dafür sprechen, dass diese Rissstrukturen einen höheren Frequenzinhalt besitzen.

Daneben spielt die Rissausbreitungsgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle für die Frequenzen der detektierten akustischen Signale. Die maximale Rissausbreitungsgeschwindigkeit eines Mediums ist durch dessen Rayleigh-Geschwindigkeit festgelegt [201–203]. Die Arbeitsgruppe um Liu, Lambros und Rosakis [203–205] konnte aufzeigen, dass bei der Propagation eines Risses an der Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Rayleigh-Geschwindigkeiten, Rissausbreitungsgeschwindigkeiten erreicht werden, die die Rayleigh-Geschwindigkeit des Mediums mit dem geringeren Wert überschreiten. In Kontext dieser Arbeit kann

davon ausgegangen werden, dass die Carbonfasern wesentlich höhere elastische Kennwerte besitzen als die Matrix und folglich an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix die Matrix die geringere Rissausbreitungsgeschwindigkeit aufweist. Ein Riss, der an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix propagiert, breitet sich demnach schneller aus, als ein Riss der ausschließlich durch die Matrix propagiert. Wie u.a. in [41, 160, 162] gezeigt, führt dies in carbonfaserverstärkten Kompositen dazu, dass Schallsignale, die von Faser-Matrix-Ablösungen stammen, einen höheren Frequenzinhalt besitzen, als Signale, die von Matrixrissen stammen.

Es ist daher anzunehmen, dass es sich bei dem niederfrequenten Signalcluster um Matrixrisse handelt, während der hochfrequente Signalcluster Faser-Matrix-Ablösungen bzw. Zwischenfaserrisse darstellt. Dies erklärt die Zunahme des Signalanteils dieses Clusters für **NOX**-Proben im Vergleich zu **OX**-Proben. Da bei diesen Kompositen die Faser-Matrix-Ablösung einfacher vonstatten geht, tritt sie relativ betrachtet häufiger auf. Für eine Fortführung dieser Überlegungen werden nun *ex-situ* Betrachtungen der jeweiligen Schallproben durchgeführt.

### **Ex-situ Betrachtung der Schallproben**

Aus den in der Schallemissionsanalyse verwendeten Carbostick-Proben wurden im Anschluss an ihre Carbonisierung mittels Schleif- und Polierverfahren Querschliffe hergestellt. Diese sollen sowohl mit den Ergebnissen der *in-situ*-Untersuchung als auch mit den Ergebnissen der vorangegangenen *ex-situ* Untersuchung verglichen werden. Da der Polierprozess mittels Ionenpolierer nur einen sehr kleinen Ausschnitt des Querschnitts poliert, kam hier ein mechanisches Polierverfahren zum Einsatz. Dadurch können Proben anhand des kompletten Querschnitts verglichen werden. Die Präparation verlief dabei analog dem für die Grünkörper verwendeten Verfahren, wobei die Prozessparameter angepasst wurden, um die Proben so weit wie möglich vor mechanischer Schädigung zu schützen. Zunächst werden Lichtmikroskopie-Bilder verwendet, um einen Überblick über die Querschnitte zu gewinnen. Diese Bilder sind in Abbildung 5.43 gezeigt. Die **NOX**-Proben zeigen dabei, wie aus der *in-situ* Betrachtung erwartet, eine deutlich höhere Rissdichte. Es lässt sich in dieser Betrachtung keine Rissstruktur erkennen, die ausschließlich in der Matrix oder an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix propagiert. Insbesondere bei 2000facher Vergrößerung (Abbildung 5.43c und 5.43d) lässt sich jedoch erkennen, dass bei **NOX**-Proben vermehrt Risspropagation entlang der Grenzflächen stattfindet. Dagegen können bei **OX**-Proben nur vereinzelt Faser-Matrix-Ablösungen beobachtet werden. Stattdessen lassen sich einige prägnante Matrixrisse erkennen, die Start- und Endpunkt an Faser-Matrix-Grenzflächen haben und durch Harznester propagieren. Auch für das Entstehen dieser Risse ist damit die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix entscheidend.

Es können in dieser Betrachtung nicht eindeutig Grenzflächenablösung und Matrixrisse voneinander getrennt werden, für die Frequenzlage ist der dominante Propagationspfad des Risses ausschlaggebend. Ein grenzflächendominanter Riss erzeugt dabei ein höherfrequentes Signal, während ein matrixdominierter Riss ein niederfrequentes erzeugt. Diese beiden Risstypen wurden detaillierter mittels

## 5 Ergebnisse und Diskussion

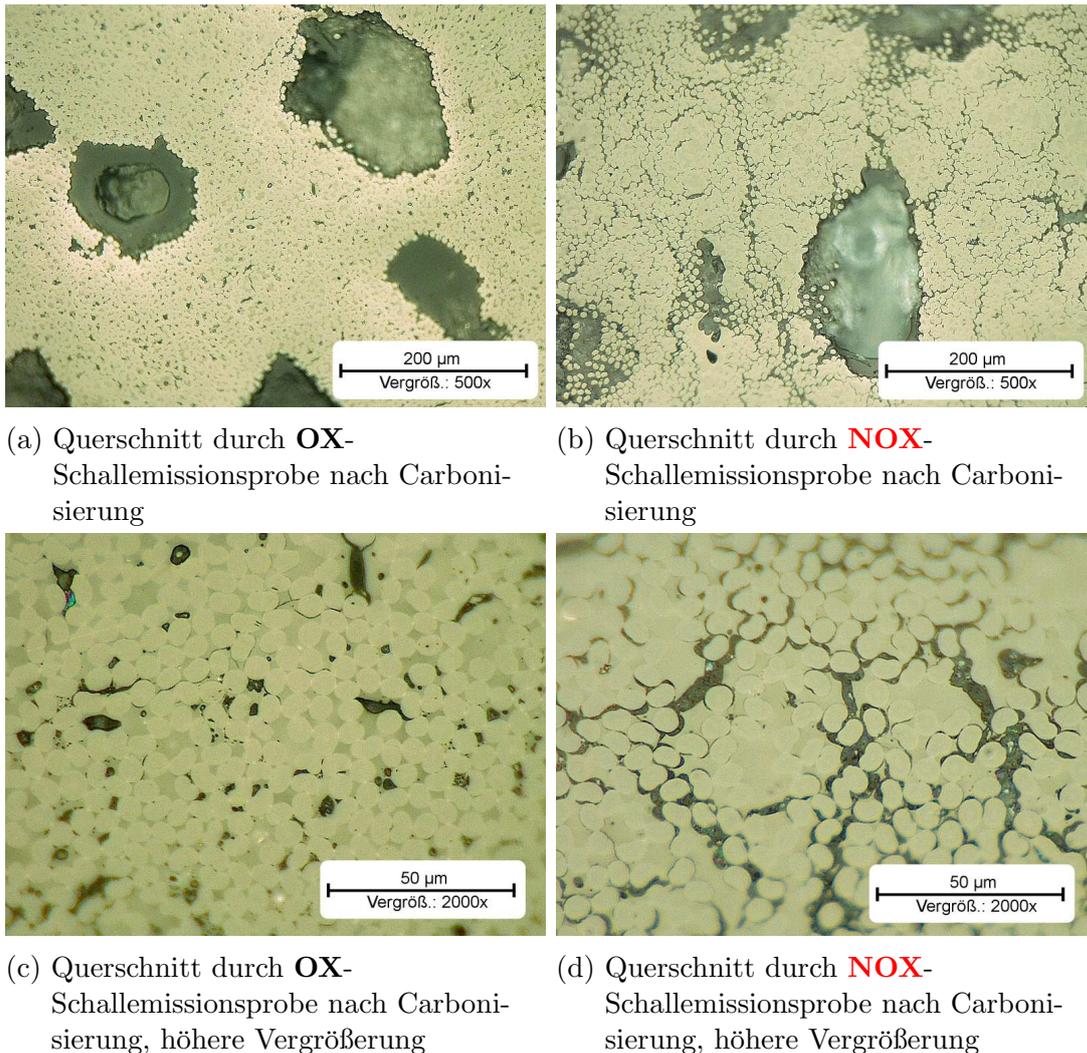
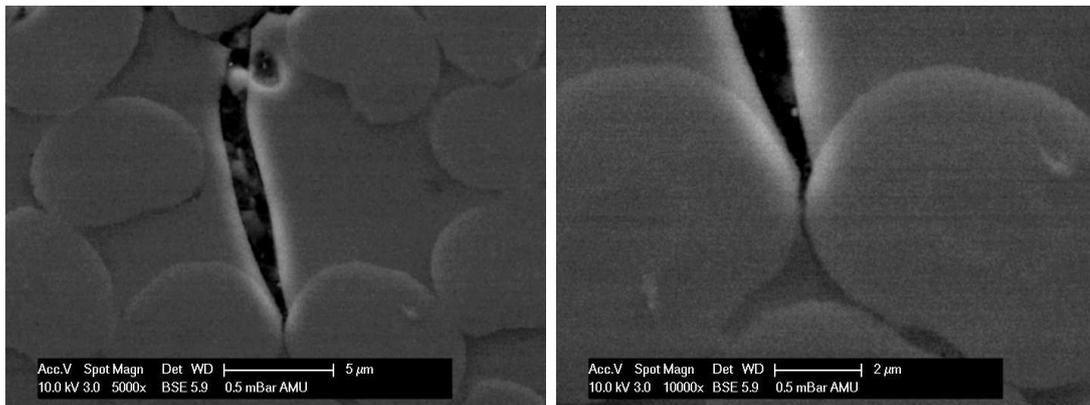


Abbildung 5.43: Lichtmikroskopie-Bilder der Schallemissionsproben nach der Carbonisierung, im Querschnitt

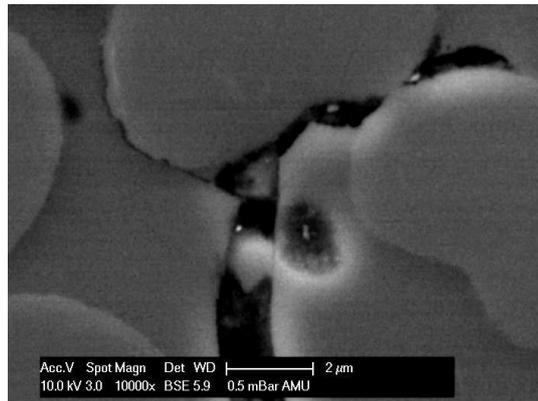
REM betrachtet. Abbildung 5.44 zeigt dabei Detailaufnahmen eines matrixdominierten Risses, während Abbildung 5.45 Details eines grenzflächendominierten Risses zeigt. Da in **NOX**-Proben aufgrund der hohen Rissdichte nur eine bedingte Übersichtlichkeit vorhanden ist, wurden beide Rissstrukturen an einer **OX**-Probe untersucht.

#### 5.4 Charakterisierung der carbonisierten Carbesticks



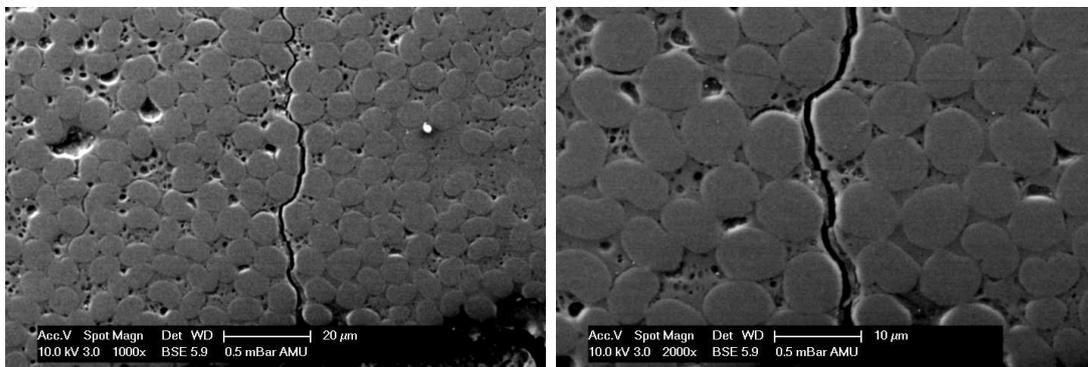
(a) Matrixdominierter Riss in Schallemissionsprobe nach Carbonisierung

(b) Vergrößerte Ansicht eines Rissendes an einer Faser-Matrix-Grenzfläche



(c) Vergrößerte Ansicht des zu Abbildung 5.44b entgegengesetzten Rissendes an einer Faser-Matrix-Grenzfläche

Abbildung 5.44: Detaillierte REM-Aufnahmen eines matrixdominierten Risses in einer **OX**-Schallemissionsprobe nach der Carbonisierung



(a) Grenzflächendominierter Riss in Schallemissionsprobe nach Carbonisierung

(b) Detailliertere Ansicht eines Abschnitts des Risses. Der Propagationpfad verläuft vorrangig entlang der Grenzfläche

Abbildung 5.45: Detaillierte REM-Aufnahmen eines grenzflächendominierten Risses in einer **OX**-Schallemissionsprobe nach der Carbonisierung

### Modell der Mikrostrukturentwicklung während der Carbonisierung

In Abbildung 5.44 wird noch einmal deutlich, dass auch der Start- und Endpunkt (Abbildung 5.44b und 5.44c) eines Matrixrisses in carbonisierten Kompositen an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix liegt. Aus der Feststellung, dass auch für Matrixrisse in diesen Kompositen die Faser-Matrix-Grenzfläche entscheidend ist und den weiteren getätigten *in-situ* und *ex-situ* Betrachtungen kann ein Modell der Entwicklung der Mikrostruktur während der Carbonisierung, in Abhängigkeit von der Faser-Matrix-Wechselwirkung, formuliert werden (siehe auch [206]). Dieses Modell soll in diesem Abschnitt vorgestellt werden:

Während der Carbonisierung der carbonfaserverstärkten Phenolharz Komposite kommt es aufgrund der Spannungen durch die Schrumpfung der Matrix während der Pyrolyse zu Ablösungen zwischen Faser und Matrix. Diese Ablösungen an der Grenzfläche wirken als Spannungskonzentratoren und somit als Startpunkt für weiteres Risswachstum. Das weitere Risswachstum kann entweder durch die Matrix stattfinden und es bildet sich ein Matrixriss oder entlang der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix und es bildet sich ein Zwischenfaserriss. Der Zwischenfaserriss pflanzt sich dann an Kontaktpunkten über die Grenzflächen benachbarter Fasern oder kurze Matrixabschnitte zwischen den Fasern fort. Das Wachstum dieser Risse findet höchstwahrscheinlich in kurzen Teilabschnitten statt und kann mit der Öffnung eines Reißverschlusses verglichen werden. Die Rissdichte und das bevorzugt stattfindende Risswachstum während der Carbonisierung werden durch die Anbindung von Faser und Matrix bestimmt.

In Kompositen mit schwacher Faser-Matrix-Anbindung im Grünkörper, im Rahmen dieser Arbeit repräsentiert durch **NOX**-Proben, treten Ablösungen zwischen Faser und Matrix mit einer hohen Häufigkeit während der Carbonisierung auf. Damit sind auch viele Ausgangspunkte für Rissinitiierung vorhanden, was zu einer sehr hohen Rissdichte in diesen Kompositen führt. Gleichzeitig ist das Wachstum entlang der Grenzfläche energetisch vorteilhaft, weshalb Zwischenfaserrisse in diesen Kompositen in vergleichbarem Umfang wie das Auftreten von Matrixrissen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu müssen in Kompositen mit starker Anbindung, in dieser Arbeit repräsentiert durch **OX**-Proben, hohe Energien bzw. Spannungen aufgebracht werden, um Ablösungen zwischen Faser und Matrix zu erzeugen. Dies führt zu einer geringen Dichte an Ablösungseffekten und dadurch zu einer geringen Rissdichte nach der Carbonisierung. Da durch die hohe Anbindung Risspropagation entlang der Grenzfläche energetisch ungünstig ist, findet in diesen Kompositen das Risswachstum vornehmlich durch Matrixabschnitte statt und Zwischenfaserrisse können nur in geringem Umfang beobachtet werden. Da für Rissinitiierung deutlich mehr mikromechanische Energie aufgebracht werden muss, findet sie vorzugsweise an den größten Spannungskonzentratoren, den mesoskopischen Poren, auf und die freiwerdende elastische Energie wird auf einen Schlag abgebaut. Pro Riss wird daher in diesen Kompositen mehr Schädigung erzeugt.

## 5.4.2 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Im folgenden Kapitel werden die mechanischen Eigenschaften der carbonisierten Proben untersucht. Dabei werden die mikromechanischen Auswirkungen der mikrostrukturellen Unterschiede untersucht und deren Einfluss auf das makromechanische Verhalten. Zunächst wird die Faser-Matrix-Wechselwirkung in carbonisierten Carbosticks mittels Einzelfaser Push-in Versuchen untersucht.

### Push-in Untersuchungen

Die Push-in Experimente wurden bis zu einer Auslenkung von  $1,5\ \mu\text{m}$  durchgeführt. Abbildung 5.46 zeigt ein Lichtmikroskopie-Bild von **OX**-Fasern nach abgeschlossener Push-in Untersuchung bis  $1,5\ \mu\text{m}$  Auslenkung. Es kann bei der

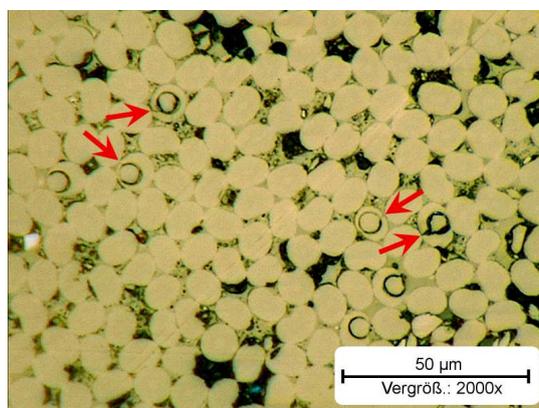
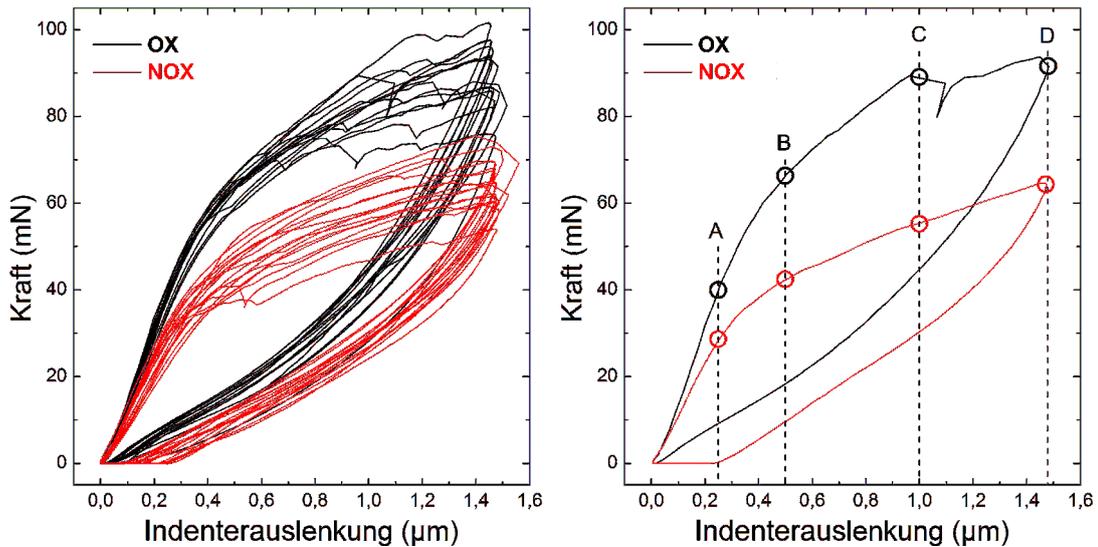


Abbildung 5.46: Lichtmikroskopie-Aufnahme der carbonisierten **OX**-Probe nach Abschluss der Push-in Untersuchung. Rote Pfeile markieren Faserbrüche

Mehrheit der getesteten Fasern ein Faserversagen festgestellt werden. Die entsprechenden Risse wurden im Lichtmikroskopie-Bild mit roten Pfeilen markiert. Eine weitere Auslenkung über  $1,5\ \mu\text{m}$  hinaus macht daher keinen Sinn.

Abbildung 5.47a zeigt Kurvenscharen mit jeweils fünfzehn Push-in-Kurven pro Probentyp, während Abbildung 5.47b jeweils eine ausgewählte Beispielkurve pro Typ zur besseren Veranschaulichung zeigt. Aus den Kraft-Weg-Kurven lässt sich im Mittel eine größere Steigung im linear elastischen Bereich der **OX**-Probe ablesen. Die Steifigkeit dieses Systems ist also höher als die der **NOX**-Proben. Außerdem werden bei Untersuchung der **OX**-Proben auch jenseits des linear-elastischen Bereichs größere Kräfte erreicht. Bei Erreichen des Kraftmaximums bei  $1,5\ \mu\text{m}$  ergibt sich für die **OX**-Probe  $91 \pm 7\ \text{mN}$  und für die **NOX**-Probe  $65 \pm 5\ \text{mN}$ . Betrachtet man zudem die Entlastungskurven, so fällt auf, dass die Kraft-Weg-Kurven der Untersuchung von **OX**-Fasern wieder komplett bis zum Nullpunkt entlastet werden. Für **NOX**-Fasern stellt sich bei vollständiger Entlastung hingegen eine Indenterauslenkung von bis zu  $0,3\ \mu\text{m}$  ein. Aus den Kraft-Weg-Kurven lässt sich also bereits eine bleibende Kompression der **NOX**-Fasern ablesen, die für **OX**-Fasern nicht in diesem Umfang stattfindet.



(a) Kraft-Weg-Kurvenscharen für Push-in Untersuchung an carbonisierten Carbesticks  
 (b) Ausgewählte Beispielkurven für beide Probentypen

Abbildung 5.47: Push-in Untersuchung an carbonisierten Carbesticks

Zur detaillierteren Untersuchung des Versagensverhalten der beiden Probentypen, wurden Push-in Versuche bei unterschiedlichem Versuchsfortschritt abgebrochen und mittels AFM untersucht. An den Beispielkurven in Abbildung 5.47b wurden vier Punkte hervorgehoben, die die ausgewählten Versuchsstadien markieren. Punkt A liegt bei  $0,25\ \mu\text{m}$ , im linear-elastischen Bereich kurz vor Erreichen der Nichtlinearität. Punkt B liegt bei  $0,5\ \mu\text{m}$ , kurz nach Überschreiten der Nichtlinearität. Punkt C wurde bei  $1,0\ \mu\text{m}$  gewählt. An dieser Stelle wurde die Nichtlinearität weiter überschritten, es tritt aber im Allgemeinen noch kein Lastabfall bei der Prüfung von **OX**-Fasern auf. Punkt D markiert das Ende des Push-in Versuchs bei  $1,5\ \mu\text{m}$ . Hier ist für den überwiegenden Anteil der Versuche an **OX**-Fasern das Faserversagen bereits aufgetreten. Abbildung 5.48 zeigt zunächst die AFM-Bilder der **OX**-Probe. Wie für eine Belastung im linear-elastischen Bereich zu erwarten, lassen sich bei Position **A** (Abbildung 5.48a) keine Anzeichen einer plastischen Verformung erkennen. Bei Position **B** (Abbildung 5.48b) können dagegen erste Hinweise auf eine plastische Verformung der Faser-Stirnfläche erkannt werden (grüner Pfeil). An Position **C** (Abbildung 5.48c) wird diese plastische Verformung, in Form eines ausgeprägten Abdrucks der Indenterspitze, sehr deutlich sichtbar. Gleichzeitig kann keine bleibende Kompression der betrachteten Faser im Vergleich zur Faserumgebung festgestellt werden. An Position **D** (Abbildung 5.48d) ist die plastische Verformung weiter gewachsen und die Faser hat infolge der Druckbelastung versagt. Auch hier ist keinerlei bleibende Kompression der Faser sichtbar. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der Nichtlinearität in den Kraft-Weg-Kurven um das Einsetzen von plastischer Verformung der Faser handelt. Die Anbindung der Faser an die Matrix ist so stark, dass während des Push-in Experiments das Versagen der Faser vor dem der Grenzfläche auftritt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

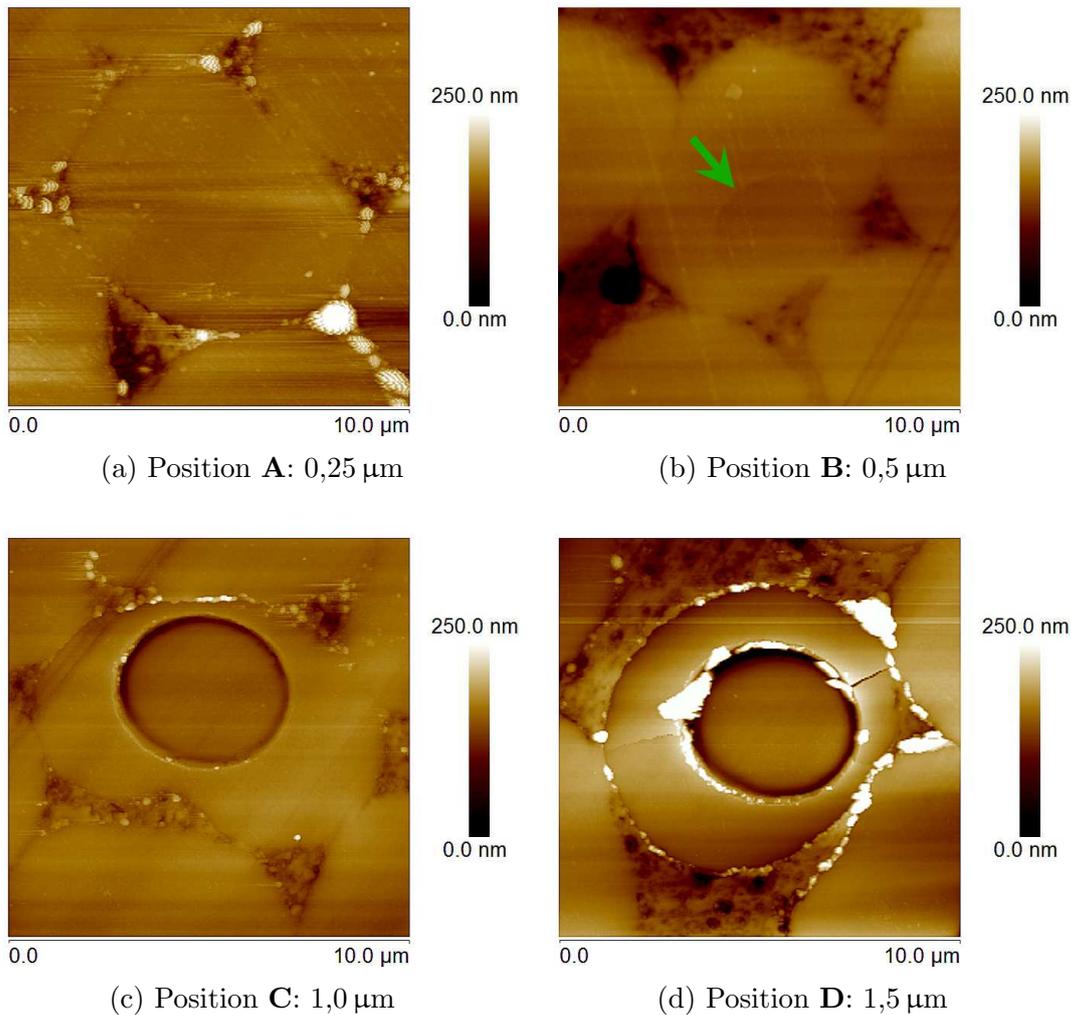


Abbildung 5.48: AFM-Bilder von abgebrochenen Push-in Tests an carbonisiertem **OX**-Carbostick

Abbildung 5.49 zeigt die AFM-Bilder der **NOX**-Probe. Es kann dabei für kein Bild signifikante plastische Verformung der Faser-Stirnfläche beobachtet werden. Bei Position **A** (Abbildung 5.49a) und **B** (Abbildung 5.49b) kann des Weiteren auch keine bleibende Komprimierung der Faser, im Vergleich zur Faserumgebung beobachtet werden. Diese tritt erstmalig bei Position **C** (Abbildung 5.49c) auf. An Position **D** (Abbildung 5.49d) kann diese bleibende Auslenkung der Faser deutlich festgestellt werden, wobei die Faser-Stirnfläche im Vergleich zur Faserumgebung über 1  $\mu\text{m}$  (in der hier gewählten Skala nicht mehr sichtbar) ausgelenkt ist. Im Gegensatz zur **OX**-Probe kann bei der **NOX**-Probe eine bleibende Komprimierung der Faser beobachtet werden. Da diese bei Vernachlässigung von plastischer Verformung der Matrix nur ab Einsetzen der Ablösung von Faser und Matrix möglich ist, kann auf eine Mode II Rissinitiierung zurück geschlossen werden. Die Nichtlinearität in der Kraft-Weg-Kurve dieser Proben ist einer Rissinitiierung an der Grenzfläche zuzuordnen und nicht dem Faserversagen. Im Gegensatz zur **OX**-

#### 5.4 Charakterisierung der carbonisierten Carbesticks

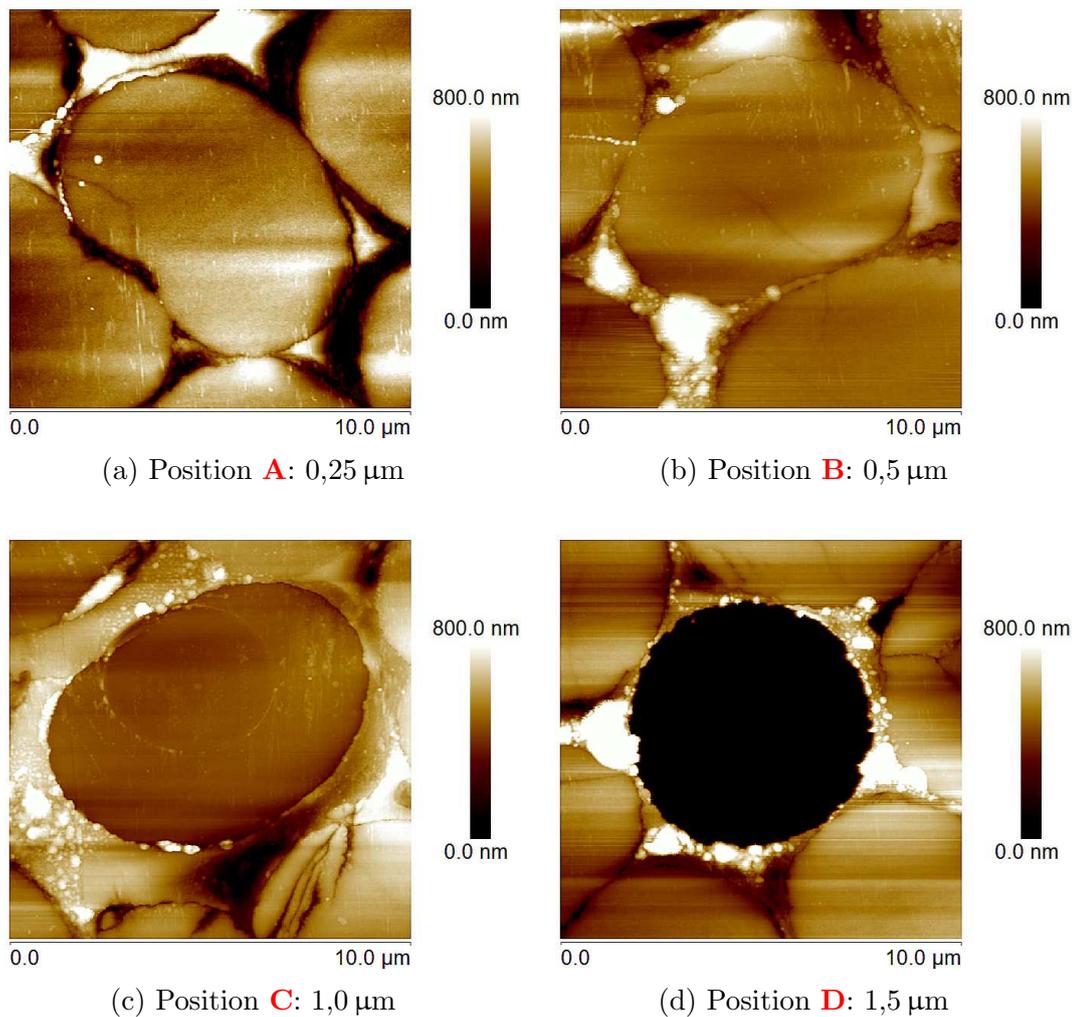


Abbildung 5.49: AFM-Bilder von abgebrochenen Push-in Tests an carbonisiertem **NOX**-Carbestick

Probe handelt es sich bei dem mikromechanischen Versagensverhalten während des Push-in Versuchs um das Versagen der Grenzfläche.

Bereits vor der Belastung vorhandene Faser-Matrix-Ablösungen können dabei während der äußeren Belastung durch die Indenterspitze als Spannungskonzentratoren wirken und zur einer schwächeren Faser-Matrix-Anbindung im Vergleich zu **OX**-Kompositen führen. Die gravierenden beobachteten Unterschiede in der Faser-Matrix-Wechselwirkung der carbonisierten Komposite können durch diesen Effekt alleine jedoch wahrscheinlich nicht vollständig erklärt werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit führen Unterschiede in der chemischen Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix in **OX**- und **NOX**-Kompositen, die mutmaßlich nach der Carbonisierung erhalten bleiben, zu den hier beobachteten deutlichen Unterschieden.

In der folgenden Untersuchung wird gezeigt, wie diese Unterschiede in der Faser-

Matrix-Anbindung und dem mikromechanischen Versagensverhalten sich auf das makromechanische Versagen der Carbostick-Proben auswirken.

### Betrachtung der Bruchflächen nach makromechanischem Versagen

Zu diesem Zweck wurden Drei-Punkt-Biegeversuche an den Carbostick-Proben durchgeführt (Auflagerabstand: 11 mm, Auflager-/Stempelradius: 1,5 mm). Aufgrund der Inhomogenität der Carbosticks bezüglich ihrer lokalen Porosität ergaben sich keine reproduzierbaren Kraft-Weg-Kurven. Auf eine quantitative Auswertung von z.B. Biegemodul oder Biegefestigkeit muss daher verzichtet werden. Stattdessen wurden die Bruchflächen der Proben nach dem Drei-Punkt-Biegeversuch im REM untersucht. Dafür wurde die Bruchkante an der Seite der Probe verwendet, die dem Druckstempel entgegengesetzt ist. An dieser Seite wirken bei der Drei-Punkt-Biegung Zugkräfte und es kommt zur Mode I Risspropagation. Abbildung 5.50 zeigt repräsentative REM-Bilder der Bruchflächen. Für **OX**-Proben ergeben sich ebene Bruchflächen ohne Faser Pull-Out. Die Bruchflächen werden lediglich von Poren unterbrochen, an denen sich Stufen ausbilden. Dieses Bruchbild ist ein Indikator für Sprödbbruchverhalten. Für **NOX**-Proben ergibt sich dagegen eine deutlich unebenere Bruchfläche. Es kann sowohl Einzelfaser Pull-out als auch Faserbündel Pull-out beobachtet werden. Diese Bruchfläche kann als Indikator für ein schadenstolerantes Versagensverhalten gewertet werden.

Um zu verdeutlichen wie das mikromechanische Versagensverhalten das makromechanische Versagen und damit die Bruchfläche beeinflusst, ist in Abbildung 5.51 ein einfaches Modell skizziert, das den Einfluss der Faser-Matrix-Grenzfläche bei Mode I Versagen unter Zugbelastung erläutern soll.

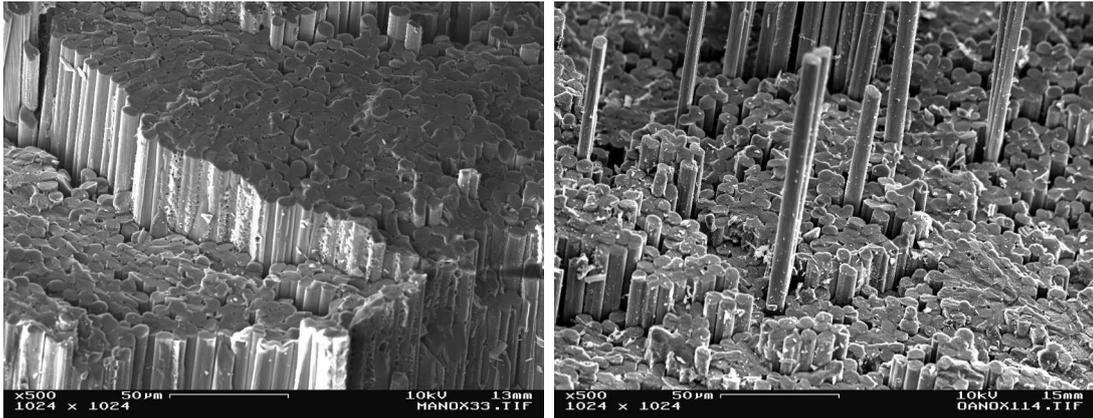
Aus dem mikromechanischen Versagensverhalten der Push-in Untersuchungen ist eine starke Faser-Matrix-Grenzfläche für **OX**-Proben zu erwarten. Dies führt dazu, dass das He-Hutchinson Kriterium (vgl. Abbildung 2.13 auf Seite 18) für diese Komposite nicht erfüllt ist. Propagiert ein Riss auf diese Grenzfläche zu (vgl. Abbildung 5.51a), so findet ein vollständiger Lastübertrag von Matrix auf Faser statt und Rissumlenkung ist nicht möglich. Es kommt zur Risspenetration und der Riss propagiert durch die Faser hindurch (vgl. Abbildung 5.51b). Sprödbbruch ist die Folge, was durch eine ebene Bruchfläche der **OX**-Proben sichtbar wird.

Bei **NOX**-Kompositen liegt eine schwache Faser-Matrix-Anbindung vor, mit einer bereits teil-abgelösten Grenzfläche. Das He-Hutchinson Kriterium ist für diese Grenzfläche erfüllt. An der Faser-Matrix-Grenzfläche kann Rissablenkung und -verzweigung stattfinden (vgl. Abbildung 5.51c) und die in Kapitel 2.3.1 dargelegten energiedissipativen Mechanismen (vgl. Abbildung 2.14 auf Seite 19) kommen zum Tragen. Diese können vor allem anhand des Pull-out der Fasern erkannt werden.

Die makro- und mikromechanischen Versagensmechanismen korrelieren folglich sehr gut miteinander. Zusätzlich wurden auch an den Bruchflächen einzelne Fasern detaillierter untersucht. Abbildung 5.52 zeigt jeweils eine ausgewählte Faser pro Probentyp.

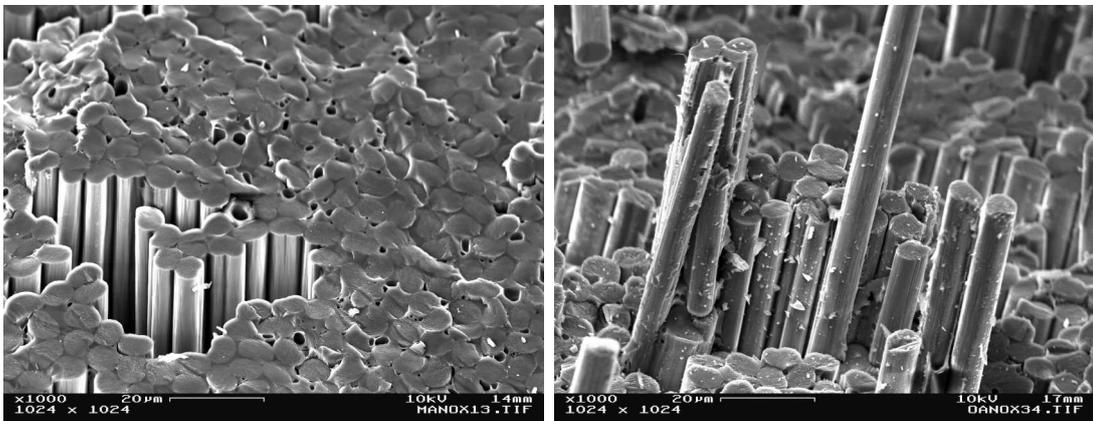
Man kann am Bruchbild die bereits an Schlibbildern beschriebenen Grenzflächen

#### 5.4 Charakterisierung der carbonisierten Carbesticks



(a) Bruchfläche einer **OX**-Probe im Überblick (500fache Vergrößerung)

(b) Bruchfläche einer **NOX**-Probe im Überblick (500fache Vergrößerung)



(c) Vergrößerte Ansicht der Bruchfläche einer **OX**-Probe (1000fache Vergrößerung)

(d) Vergrößerte Ansicht der Bruchfläche einer **NOX**-Probe (1000fache Vergrößerung)

Abbildung 5.50: Repräsentative REM-Aufnahmen der Bruchfläche von carbonisierten **OX**- und **NOX**-Proben auf der zugbelasteten Probenseite

wiederfinden. Für **OX**-Proben zeigt sich eine zusammenhängende, intakte Grenzfläche zwischen Faser und Matrix. Für **NOX**-Proben ist hier wiederum die Ablösungszone zwischen Faser und Matrix zu beobachten.

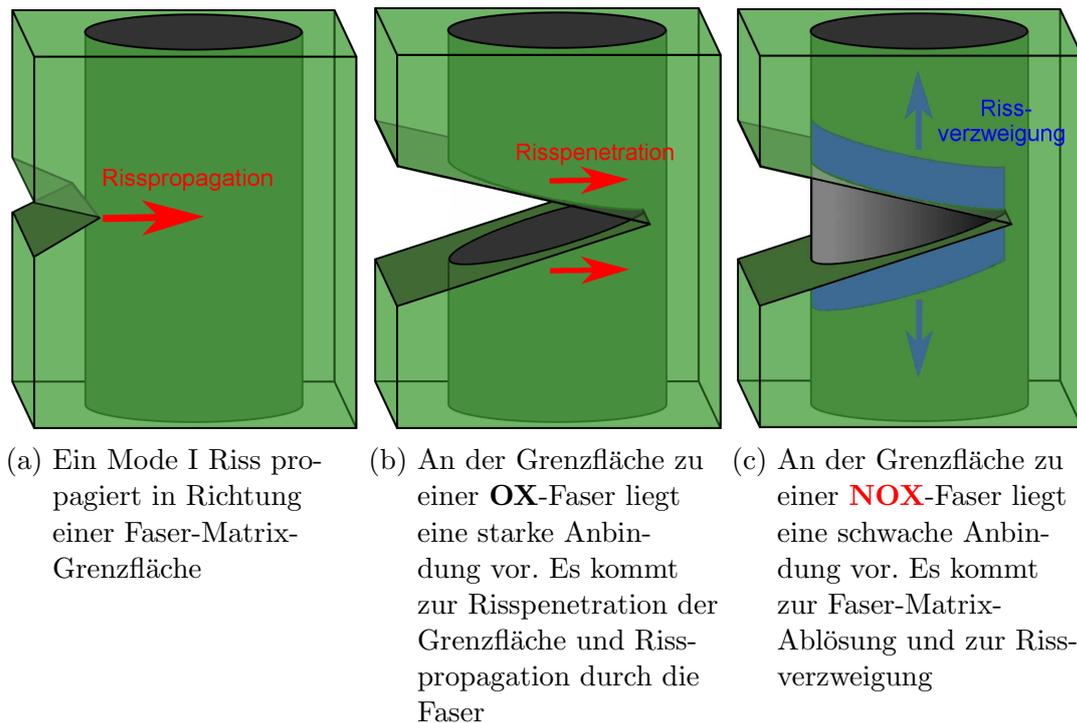


Abbildung 5.51: Skizze des mikromechanischen Versagens der beiden unterschiedlichen Faser-Matrix-Grenzflächen bei Mode I Versagen unter Zugbelastung

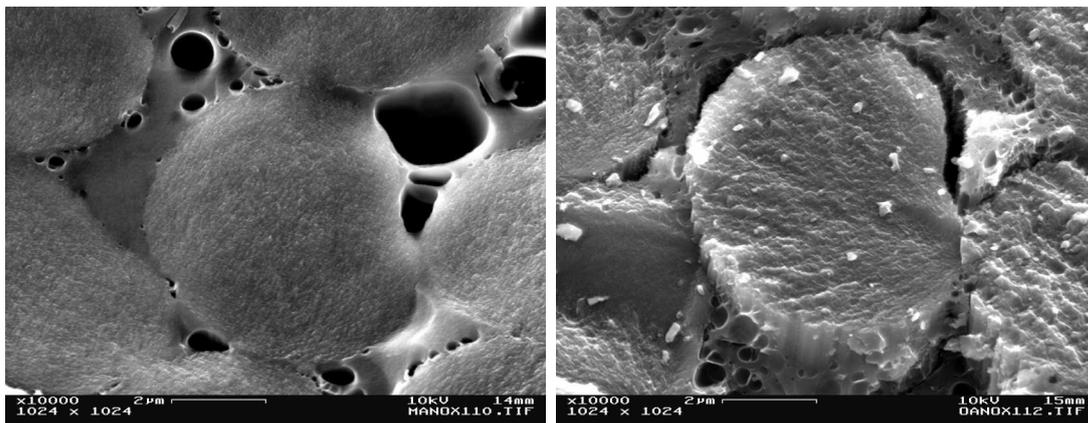


Abbildung 5.52: REM-Bilder von einzelnen Beispielfasern des Bruchbildes von carbonisierten **OX**- und **NOX**-Proben

## 5.5 Charakterisierung von reimprägnierten und silizierten Carbosticks

Es konnte im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden, dass sich mikrostrukturelle Unterschiede und Unterschiede in der Faser-Matrix-Anbindung in carbonisierten Carbosticks ausbilden, je nachdem ob **OX**- oder **NOX**- Fasern verwendet wurden. Im letzten Abschnitt des Ergebnisteils sollen die beiden unterschiedlichen Carbostick-Proben nun als Modellsystem verwendet werden, um die Eigenschaften eines CFC-Chips in einem kurzfaserverstärkten C/C-SiC-Komposit anzunähern (vgl. Kapitel 3.3). Dabei wird zunächst untersucht, wie sich die bis zur ersten Carbonisierung der Carbosticks beobachteten Eigenschaften auf die Struktur des Modellsystems auf mesoskopischer Ebene vor- und nach der zweiten Carbonisierung, sowie nach der Silizierung auswirken.

### 5.5.1 Charakterisierung der Struktur von eingebetteten Carbosticks

#### Mesoskopische strukturelle Charakterisierung

Im Rahmen der strukturellen Analyse der eingebetteten Carbosticks wurden diese mittels Röntgen-CT untersucht. Abbildung 5.53 zeigt die virtuellen Querschnitte durch Typ I Proben (vgl. Kapitel 3.2 auf Seite 28) in verschiedenen Zuständen. Nach der Reimprägnierung mit sekundärer Phenolharzmatrix ist für die betrachtete **OX**-Probe (Abbildung 5.53a) bereits ein Rissmuster mit unregelmäßiger Verteilung der Rissgröße und -orientierung zu erkennen. Bei der entsprechenden **NOX**-Probe (Abbildung 5.53b) zeigt sich dagegen kein auffälliges Rissmuster. Nach der Carbonisierung der Sekundärmatrix dehnt sich bei **OX**-Proben das unregelmäßige Rissmuster weiter aus (Abbildung 5.53c). Für die entsprechende **NOX**-Probe (Abbildung 5.53d) können in diesem Prozessstadium dagegen in regelmäßigen Abständen Rissstrukturen mit gleichmäßiger Größe erkannt werden (markiert durch rote Pfeile).

Die unregelmäßige Verteilung der Größe und Orientierung der Risse bei **OX**-Proben vor der Silizierung führt wiederum zu einer unregelmäßigen Verteilung des SiC bzw. Silizium in diesen Proben (Abbildung 5.53e). Der **NOX**-Carbostick wird hingegen während der Silizierung in CFC-Segmente mit vergleichbarer Größe unterteilt, wobei die Segmente durch SiC-Brücken voneinander getrennt sind (Abbildung 5.53f).

Während der Aushärtung des Phenolharzes im ersten Prozessschritt der Plattenherstellung, wird das kurzfaserverstärkte System in der Heizpresse unter 20 bar Druck gesetzt. Dies führt, zusammen mit den Spannungen aufgrund der erneuten Carbonisierung der Proben, in den Carbosticks zur Weiterentwicklung des in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Rissbildes. Die bisher beobachteten Eigenschaften der carbonisierten **NOX**-Carbosticks scheinen hier zu einem regelmäßigen Segmentierungsmuster nach der Silizierung zu führen, das in dieser Form bei **OX**-Carbosticks nicht beobachtet werden kann.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

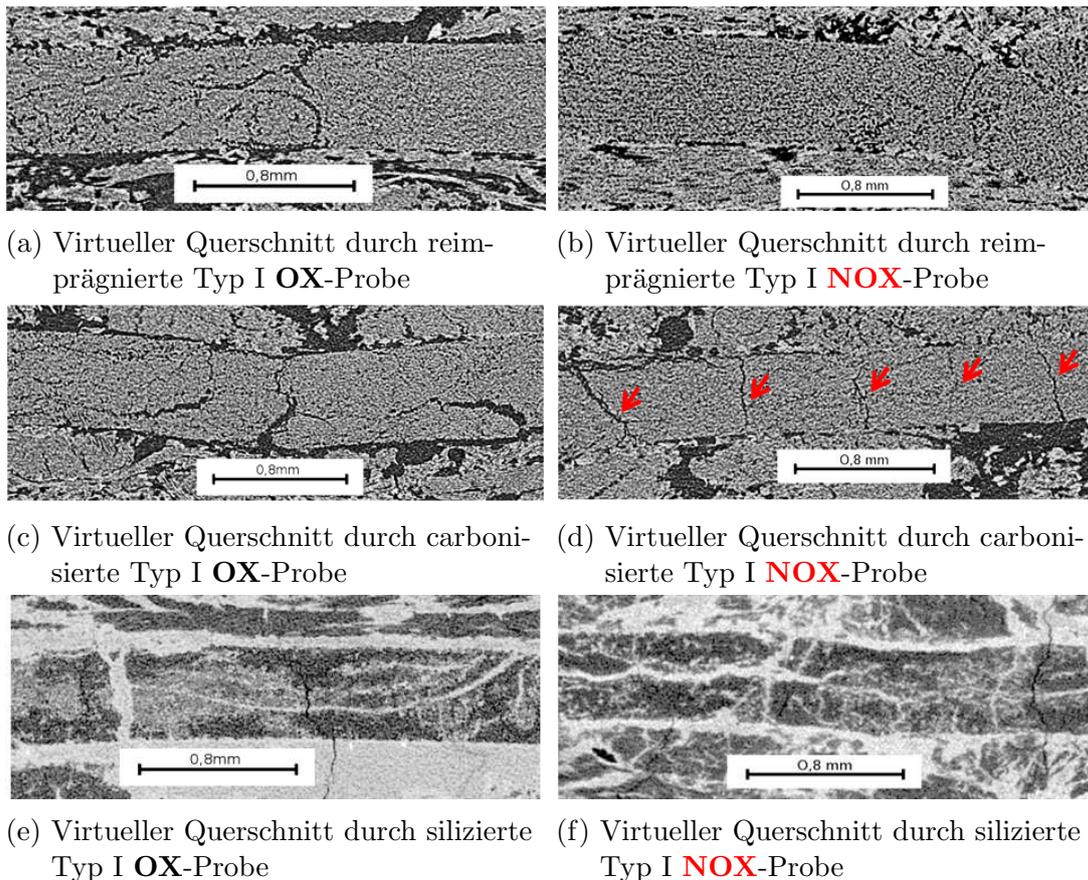


Abbildung 5.53: Mittels Röntgen-CT aufgenommene virtuelle Querschnitte durch kurzfaserverstärktes C/C-SiC-System mit eingebetteten Typ I Carbosticks

In Abbildung 5.54 sind die entsprechenden virtuellen Querschnitte für Typ II Carbosticks abgebildet. Im reimprägnierten Zustand (Abbildung 5.54a und 5.54b) sind keine auffälligen Unterschiede der **OX**- und **NOX**-Proben sichtbar. Die in Kapitel 5.4.1 bei **NOX**-Carbosticks beobachteten geraden Rissstrukturen (vgl. Abbildung 5.34b auf Seite 112) lassen sich in diesen Zuständen nicht eindeutig wieder erkennen, was ein Hinweis auf die Infiltration dieser Strukturen mit sekundärem Phenolharz während der Reimprägnierung sein könnte.

Nach der Carbonisierung der sekundären Phenolharzmatrix sind bei der **NOX**-Probe (Abbildung 5.54d) vereinzelt Rissstrukturen zu erkennen, die an diese Risse erinnern, es kann jedoch nicht zweifelsfrei festgestellt werden, ob diese vor der Reimprägnierung vorhanden waren oder durch den erneuten Carbonisierungsprozess entstanden sind. Bei der Betrachtung der **OX**-Probe (Abbildung 5.54c) kann auch nach der Carbonisierung der Sekundärmatrix keine auffällige Schädigung erkannt werden.

Im silizierten Zustand lassen sich bei **OX**-Proben jedoch deutlich ausgeprägte silizierte Rissstrukturen erkennen, die die Probe durchziehen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Matrixrisse, die als Silizierungskanäle dienen. Infolge der

## 5.5 Charakterisierung von reimprägnierten und silizierten Carbosticks

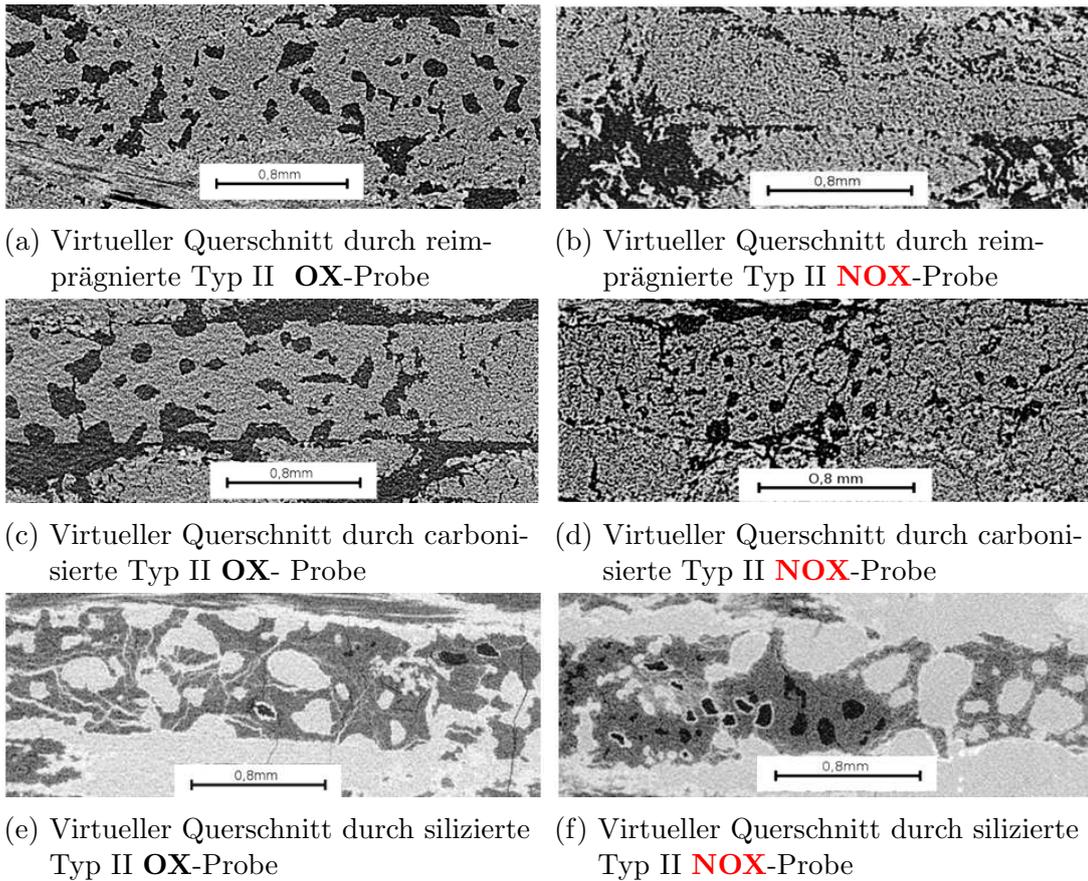


Abbildung 5.54: Mittels Röntgen-CT aufgenommene virtuelle Querschnitte durch kurzfaserverstärktes C/C-SiC-System mit eingebetteten Typ II Carbosticks

Druckbelastung bei der Plattenherstellung wachsen diese wahrscheinlich aus den Rissansätzen um die mesoskopischen Poren, die in der Röntgen-CT Untersuchung im Kapitel 5.4 beobachtet werden konnten (vgl. Abbildung 5.34a auf Seite 112). Für **NOX** Typ II Proben lassen sich diese Strukturen nicht erkennen, da diese Rissansätze hier nicht vorhanden sind. Darüber hinaus ist an diesen Proben auffällig, dass keine silizierten Strukturen erkannt werden können, die vergleichbares Aussehen zu den in Kapitel 5.4 beobachteten länglichen Rissstrukturen besitzen. Dies kann als erneuter Hinweis gedeutet werden, dass diese Rissstrukturen in den vorherigen Prozessschritten reimprägniert wurden und daher während der Silizierung nicht für die Infiltration mit Silizium zur Verfügung stehen.

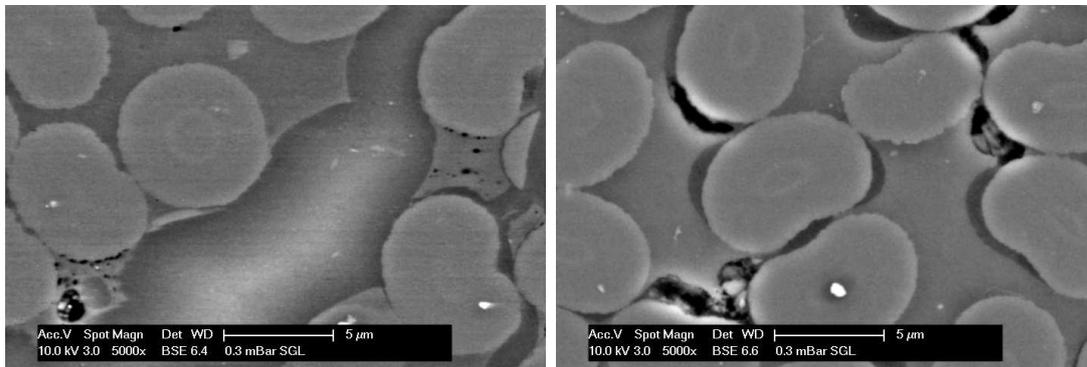
### Charakterisierung der Mikrostruktur der eingebetten Carbosticks

Im zweiten Schritt der strukturellen Charakterisierung wurden Schiffe der im kurzfaserverstärkten System eingebetteten Carbosticks mittels ESEM<sup>4</sup> unter-

<sup>4</sup>Engl. *E*nvironmental *S*canning *E*lectron *M*icroscope, Variante des Rasterelektronenmikroskops zur Untersuchung von nichtleitenden Proben

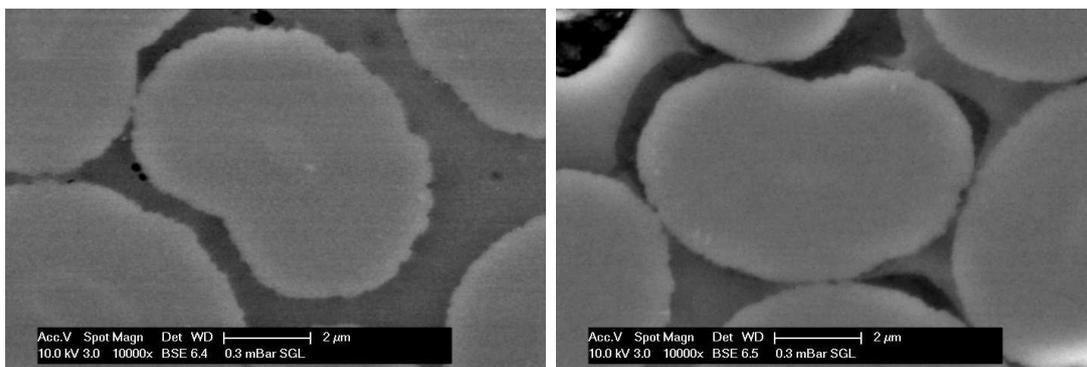
## 5 Ergebnisse und Diskussion

sucht. Für diese Untersuchung wurden, analog den bisherigen strukturellen Untersuchungen, Typ II Carbosticks ausgewählt. Abbildung 5.55 zeigt ESEM Bilder von reimprägnierten Carbosticks, jeweils in der **OX**- und **NOX**-Variante. Abbil-



(a) Querschliff durch Typ II **OX**-Carbostick nach Reimprägnierung mit Phenolharz (5000fache Vergrößerung)

(b) Querschliff durch Typ II **NOX**-Carbostick nach Reimprägnierung mit Phenolharz (5000fache Vergrößerung)



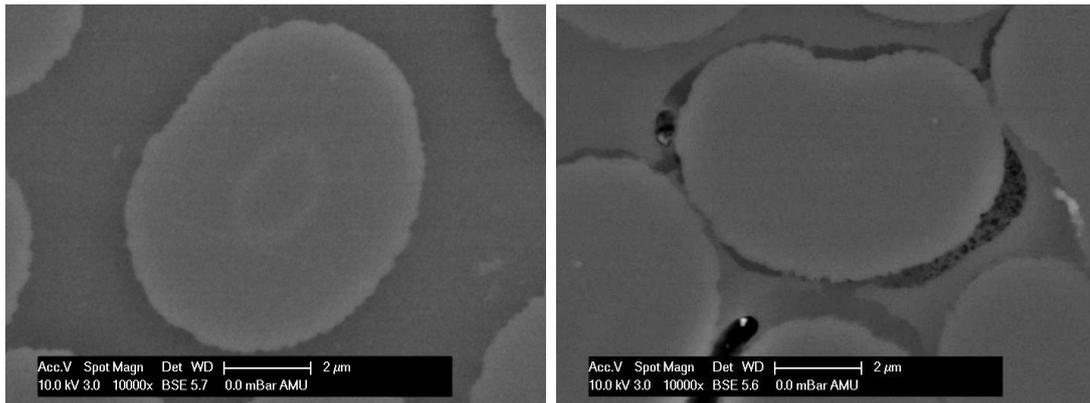
(c) Querschliff durch Typ II **OX**-Carbostick nach Reimprägnierung mit Phenolharz (10.000fache Vergrößerung)

(d) Querschliff durch Typ II **NOX**-Carbostick nach Reimprägnierung mit Phenolharz (10.000fache Vergrößerung)

Abbildung 5.55: ESEM-Aufnahmen von Querschliffen durch eingebettete Typ II Carbosticks vor der 2. Carbonisierung

Abbildung 5.55a zeigt eine bestehende Rissstruktur in einem **OX**-Carbostick. Der Riss wurde während der Reimprägnierung mit Phenolharz gefüllt. An Schädigungen um den Riss (rechte Rissflanke) kann das Phenolharz in den Komposit eindringen. Wenn keine solche Schädigungen auftreten (linke Rissflanke), kann das Phenolharz nicht in die Kompositstruktur eindringen. Abbildung 5.55c zeigt eine Faser aus diesem Bereich in höherer Vergrößerung. Bei der hier vorliegenden Matrix handelt es sich um die primäre Kohlenstoffmatrix aus der ersten Carbonisierung, es können keine weiteren Phasen erkannt werden. Im Gegensatz dazu kann man für **NOX**-Proben (Abbildung 5.55b) klar erkennen, dass das Phenolharz in die Kompositstruktur eindringen kann. Die Zwischenfaserrisse, die sich entlang der Faser-Matrix-Grenzflächen ausgebildet haben, dienen dabei als Infiltrations-

## 5.5 Charakterisierung von reimprägnierten und silizierten Carbosticks



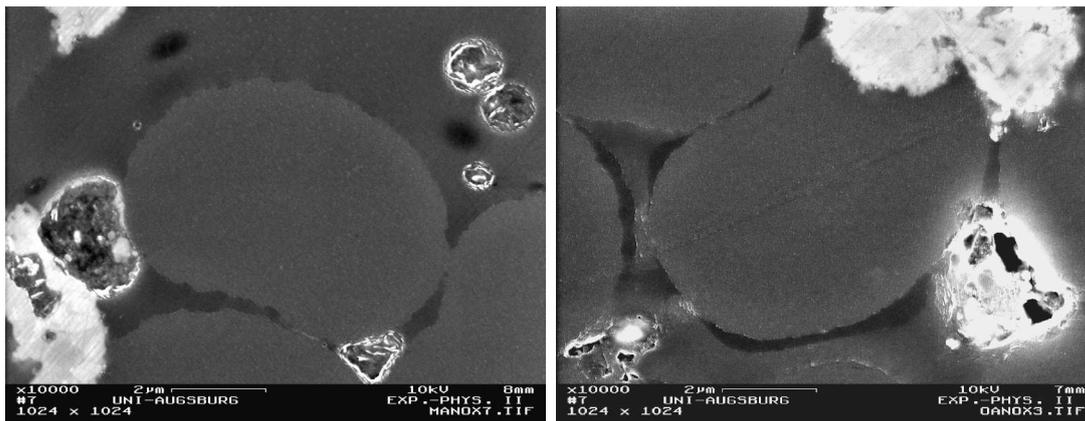
(a) Querschliff durch Typ II **OX**-Carbostick nach 2. Carbonisierung (10.000fache Vergrößerung)

(b) Querschliff durch Typ II **NOX**-Carbostick nach 2. Carbonisierung (10.000fache Vergrößerung)

Abbildung 5.56: ESEM-Aufnahmen von Querschliffen durch eingebettete Typ II Carbosticks nach der 2. Carbonisierung

kanäle. Eine einzelne Faser aus diesem Bereich, in Abbildung 5.55d dargestellt, ist nicht nur von Primärkohlenstoff umgeben, sondern auch von Sekundärarmatrix aus Phenolharz. In Abbildung 5.56 sind in gleicher Weise einzelne Fasern aus eingebetteten Carbosticks nach der zweiten Carbonisierung dargestellt. Das infiltrierte Phenolharz bildet während der Carbonisierung sekundären Kohlenstoff, der im ESEM vom primären Kohlenstoff unterschieden werden kann. Für **OX**-Carbosticks kann um die Faser kein sekundärer Kohlenstoff entdeckt werden. Für **NOX**-Carbosticks kann eine Schicht Sekundärkohlenstoff mit unregelmäßiger Dicke um die Faser erkannt werden. Für diese Proben liegt eine neue Grenzfläche vor, die sich von der in **OX**-Proben unterscheidet. Diese Schicht kann auch an silizierten Proben erkannt werden, wie in Abbildung 5.57 zu sehen. Die Faserumgebung in **OX**-Proben setzt sich auch in diesem Prozessstadium vor allem aus Primärkohlenstoff zusammen. In **NOX**-Proben liegt dagegen zusätzlich zum Primärkohlenstoff, um die Faser ein Bereich mit Sekundärkohlenstoff vor. Darüber hinaus kann in beiden Systemen je nach betrachteter Faser auch SiC in der direkten Faserumgebung vorliegen. Im **NOX**-System ergeben sich also drei mögliche Phasen in direkter Faserumgebung.

Die Unterschiede in der Mikrostruktur nach der ersten Carbonisierung haben strukturelle Auswirkungen, die sich bis hin zur Silizierung verfolgen lassen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass zwar beide Proben nach der Silizierung eine intakte, zusammenhängende Grenzfläche besitzen, in **NOX**-Proben bildet sich jedoch eine Interphase aus Sekundärkohlenstoff mit unregelmäßiger Dicke, die in **OX**-Proben nicht vorliegt.



(a) Querschliff durch Typ II **OX**-Carbostick nach Silizierung (10.000fache Vergrößerung)

(b) Querschliff durch Typ II **NOX**-Carbostick nach Silizierung (10.000fache Vergrößerung)

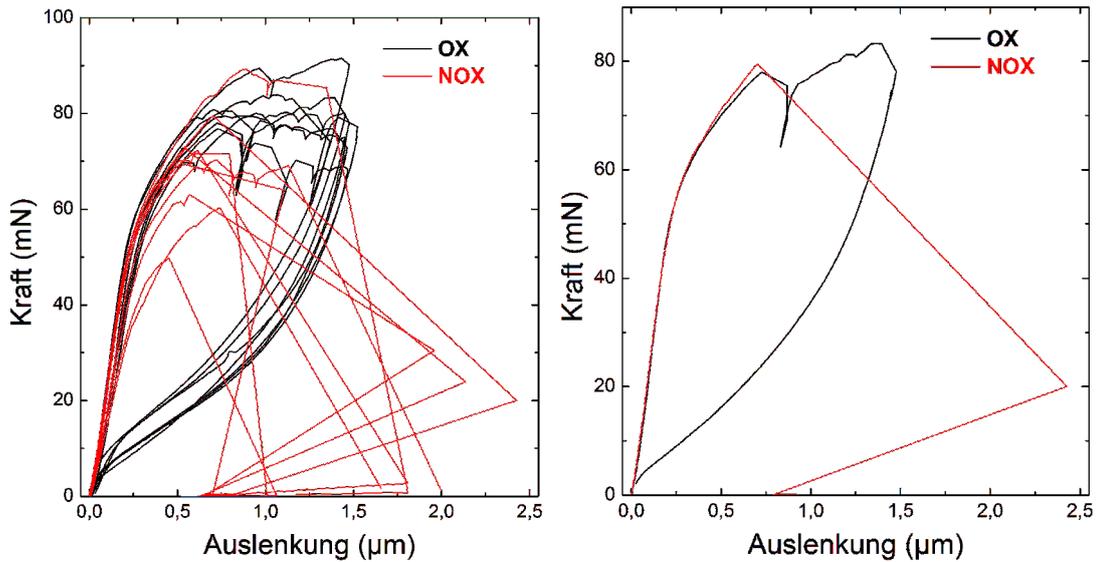
Abbildung 5.57: REM-Aufnahmen von Querschliffen durch eingebettete Typ II Carbosticks nach Silizierung

## 5.5.2 Quantifizierung der Faser-Matrix-Anbindung in silizierten Proben

### Push-out Untersuchungen mit kontinuierlicher Belastung

Im letzten Schritt der Probencharakterisierung wird die Anbindung der Faser an die Matrix in silizierten Proben, dem Endprodukt des LSI-Prozesses, untersucht. Dafür wurden Einzelfaser Push-out Messungen an diesen Proben durchgeführt. Abbildung 5.58 zeigt Kurvenscharen aus jeweils zehn Kurven sowie Beispielkurven für silizierte **OX**- und **NOX**-Proben. Hierbei werden zunächst gleich dicke Proben (100 µm) mit kontinuierlicher Belastung miteinander verglichen. Für die **NOX**-Probe können die Regulationssignaturen beobachtet werden, die das spontane Versagen der Grenzfläche bei Einsetzen von instabilem Risswachstum kennzeichnen. Bei einigen Kurven zeigen sich zwar kleinere Lastabfälle vor dem finalen Versagen, für alle untersuchten Fasern findet jedoch eine vollständige Ablösung der Grenzfläche statt. An dieser Probe kann nach Entlastung eine bleibende Auslenkung der Faserstirnfläche auf der Vorderseite und ein Austreten der Faser auf der Rückseite mikroskopisch bestätigt werden. Abbildung 5.59 zeigt REM-Bilder der entsprechenden Proben Vorder- und Rückseite. Bei Untersuchung der **OX**-Probe ergeben sich dagegen deutlich stärker ausgeprägte Lastabfälle. Bei Entlastung lässt sich in den Kraft-Weg-Kurven keine detektierbare bleibende Auslenkung feststellen. Es kommt hier zum Faserversagen und nicht zu einer Faser-Matrix-Ablösung. Um die Auswirkungen der Probendicke zu evaluieren, wurde diese sukzessiv bis auf 65 µm reduziert. Eine weitere Dünnung war für dieses Materialsystem präparatorisch nicht möglich. Abbildung 5.60 zeigt die entsprechenden Kraft-Weg-Kurven. Die erreichten Maximalkräfte sind dabei unabhängig von der Dicke der Proben. Selbst bei 65 µm Probendicke treten Lastabfälle auf und es kommt zu Faserversagen anstatt zur Faser-Matrix-Ablösung. Von dieser

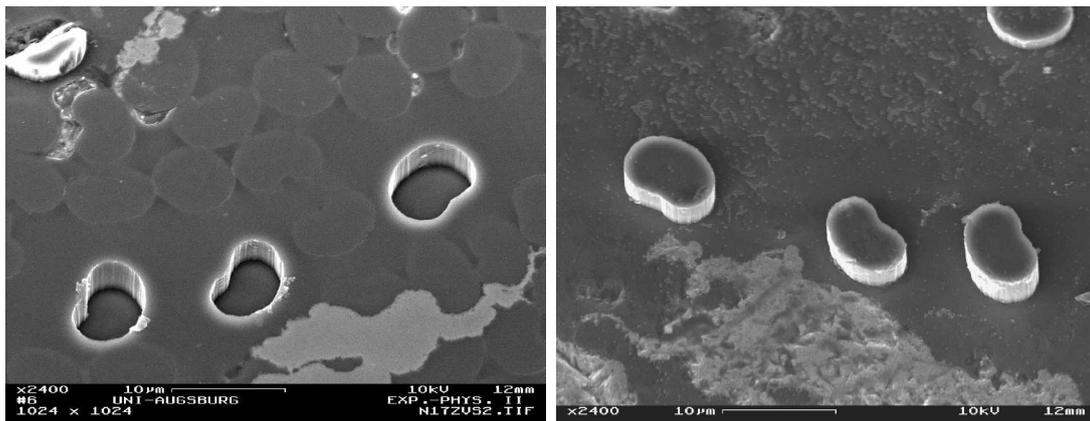
## 5.5 Charakterisierung von reimprägnierten und silizierten Carbosticks



(a) Kurvenscharen für Push-out an silizierten **OX**- und **NOX**-Proben

(b) Zwei ausgewählte Beispielpkurven aus diesen Scharen.

Abbildung 5.58: Kraft-Weg-Kurven für Push-out Untersuchung an eingebetteten und silizierten Carbostick-Proben mit 100 µm Dicke



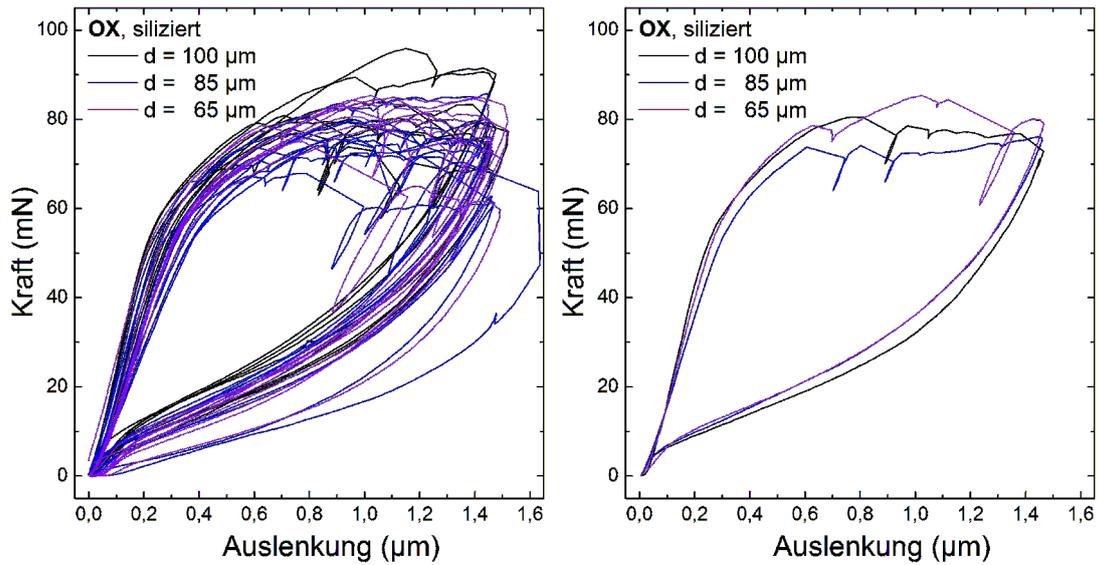
(a) Probenvorderseite von siliziertem **NOX**-Carbostick, nach Push-out

(b) Probenrückseite von siliziertem **NOX**-Carbostick, nach Push-out

Abbildung 5.59: REM-Betrachtung von Fasern einer silizierten **NOX**-Probe mit 100 µm Dicke, die mittels Push-out untersucht wurden

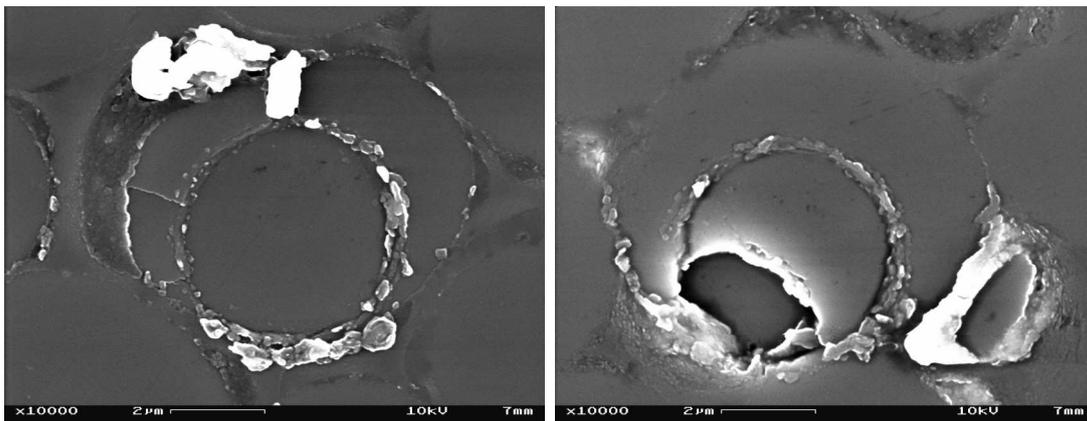
Probe wurde die Vorderseite nach der Push-out Prüfung detaillierter betrachtet. Abbildung 5.61 zeigt exemplarische REM-Aufnahmen von zwei untersuchten Fasern dieser Probe. Man kann dabei erkennen, dass es nicht zum Versagen der Grenzfläche kommt. Stattdessen kommt es zu Schädigungen der Fasern. Die bereits nach der ersten Carbonisierung beobachtete, starke Anbindung bleibt bis zur Silizierung erhalten. Auch hier ist das Verhältnis aus Anbindung der Faser an die Matrix zu Faserfestigkeit so hoch, dass Versagen der Faser vor Versagen der Grenzfläche eintritt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion



- (a) Kurvenscharen für Push-out an silizierten **OX**-Proben mit verschiedenen Dicken  
 (b) Ausgewählte Beispielkurven aus diesen Scharen.

Abbildung 5.60: Kraft-Weg-Kurven für Push-out Untersuchung an eingebetteten und silizierten **OX**-Proben mit verschiedenen Dicken



- (a) Faser eines silizierten **OX**-Carbostick, nach Push-out Untersuchung. Infolge der Druckbelastung haben sich Mikrorisse in der Faser ausgebreitet  
 (b) Faser eines silizierten **OX**-Carbostick, nach Push-out Untersuchung. Infolge der Druckbelastung ist ein Teil der Faser gebrochen

Abbildung 5.61: REM-Aufnahmen von getesteten Fasern einer silizierten **OX**-Probe mit 65 µm Dicke

Für die **NOX**-Probe kann im Mittel eine Maximalkraft von  $70 \pm 10$  mN bestimmt werden, was einer Grenzflächenscherfestigkeit von  $\tau_{NOX} = 32 \pm 7$  MPa entspricht. Anhand der erreichten Maximalkräfte der Kraft-Weg-Kurven der getesteten 100 µm dicken **OX**-Probe kann die Aussage getroffen werden, dass für die Grenzflächenscherfestigkeit in dieser Push-out-Probe  $\tau_{OX} > 37$  MPa gelten muss. Die erreichte

Maximalkraft bei Versagen der **OX**-Faser ist unabhängig von der Dicke der Probe. Bei Auswertung der 65  $\mu\text{m}$  dicken Probe kann folglich abgeschätzt werden, dass die Grenzflächenscherfestigkeit sogar 55 MPa übersteigt. Die Anbindungsstärke zwischen Faser und Matrix in **OX**-Kompositen ist folglich wahrscheinlich wesentlich höher als in **NOX**-Verbunden.

### Push-out Untersuchungen mit zyklischer Belastung

Abbildung 5.62 zeigt eine Beispielkurve einer zyklischen Push-out Untersuchung (vgl. Kapitel 4.4.4) an einer **NOX**-Probe mit 120  $\mu\text{m}$  Dicke, sowie die daraus extrahierte Energiekomponente  $E_{plast,ges}$ . Am Ende des 6. Zyklus (in Violett hervorgehoben) dieses Push-out Versuchs zeigt sich ein Sprung in der Kraft-Weg-Kurve. Der Verlauf von  $E_{plast,ges}$  zeigt an dieser Stelle eine Stufe, wobei diese mit dem 6. Zyklus korreliert. Danach stellt sich in erster Näherung der für stabiles Risswachstum erwartete lineare Anstieg der Energie ein. Auffällig ist an dieser Stelle, dass sich bei Entlastung aus der Kraft-Weg-Kurve keine bleibende Auslenkung ablesen lässt. Abbildung 5.63 zeigt das AFM-Bild einer untersuchten Faser. Der Versuchsablauf des Push-out wurde nach dem Auftreten einer solchen Stufe abgebrochen (hier bei 0,8  $\mu\text{m}$  Indenterauslenkung). Es fällt auf, dass sich keine signifikante bleibende Auslenkung der Faserstirnfläche mit Bezug auf die Faserumgebung ergibt. Der Grund warum sich keine bleibende Kompression der Faser zeigt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Eine mögliche Interpretation für dieses Verhalten könnte in den verschiedenen Phasen (Primärkohlenstoff, Sekundärkohlenstoff, SiC) liegen, die die Faser umgeben. Wenn sich diese nicht

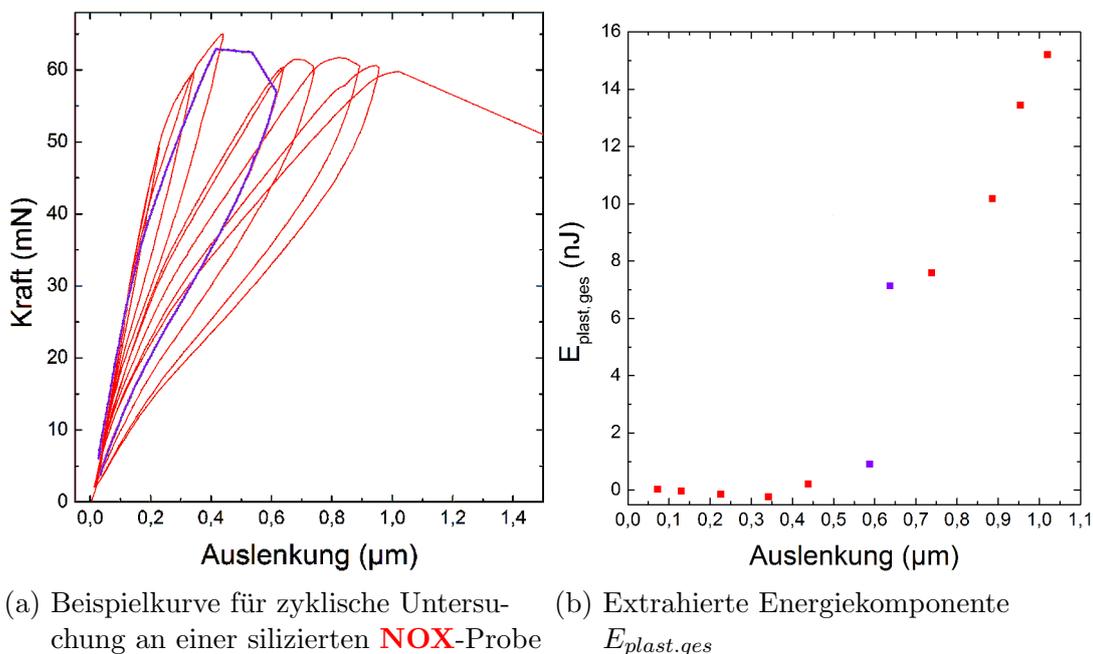


Abbildung 5.62: Zyklische Push-out Untersuchung an silizierter **NOX**-Probe mit 120  $\mu\text{m}$  Dicke

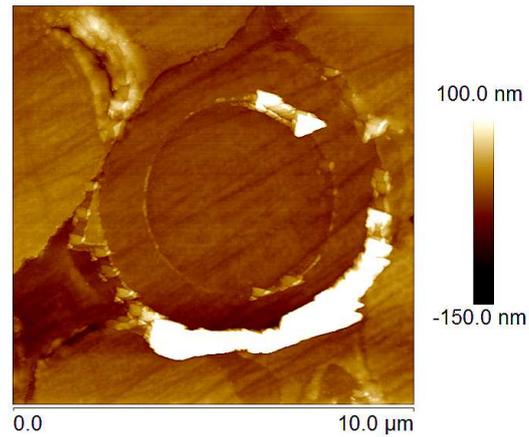
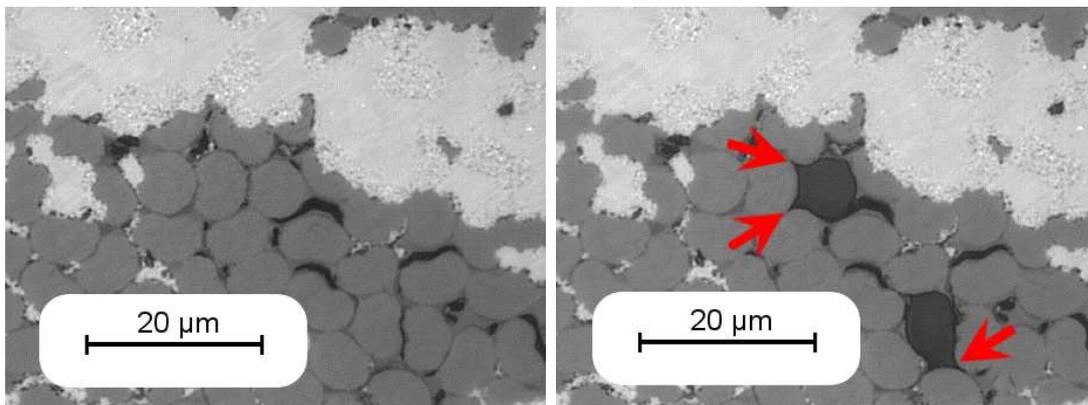


Abbildung 5.63: AFM-Bild eines bei  $0,8\ \mu\text{m}$  Indenterauslenkung abgebrochenen Push-out Tests, an einer silizierten **NOX**-Probe mit  $100\ \mu\text{m}$  Dicke



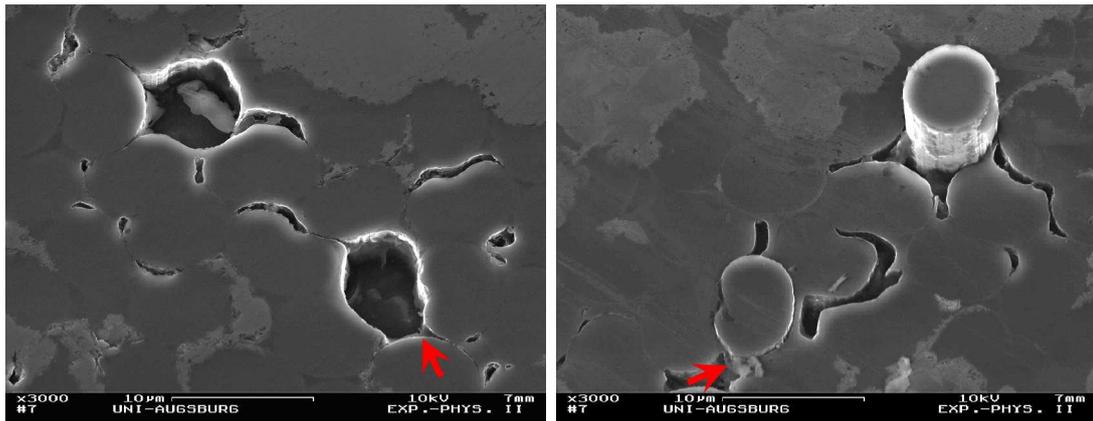
(a) Probenvorderseite von siliziertem **NOX**-Carbostick vor der Push-out Untersuchung.

(b) Probenvorderseite von siliziertem **NOX**-Carbostick nach der Push-out Untersuchung. Bei den getesteten Fasern wurde umgebende Matrix teilweise mit eingedrückt (markiert mit roten Pfeilen)

Abbildung 5.64: Lichtmikroskopie-Aufnahmen der Vorderseite einer silizierten **NOX**-Probe mit  $100\ \mu\text{m}$  Dicke vor und nach durchgeführter Push-Out Untersuchung

gleichzeitig lösen sondern zeitlich versetzt nacheinander, können sie eine bleibende Auslenkung der Faser verhindern. Die erste stufenförmige Zunahme der Rissenergie stellt dann die Rissinitiierung der ersten sich ablösenden Phase dar. Da sich nicht alle die Faser umliegenden Phasen gleichzeitig ablösen, stellt sich keine bleibende Auslenkung der Faser ein. Indizien dafür lassen sich auch bei genauerer Betrachtung der Vorder- und Rückseite der Push-out Proben finden. Abbildung 5.64 zeigt Lichtmikroskopie-Bilder von der Vorderseite einer Push-out Probe, vor und nach der abgeschlossenen Push-out Untersuchung. Es ist

## 5.5 Charakterisierung von reimprägnierten und silizierten Carbosticks



- (a) Probenvorderseite von siliziertem **NOX**-Carbostick nach der abgeschlossenen Push-out Untersuchung. Das Matrix-Teilstück, das mit der Faser zusammen eingedrückt wurde, wurde mit einem roten Pfeil markiert.
- (b) Probenrückseite von siliziertem **NOX**-Carbostick nach abgeschlossener Push-out Untersuchung. Bei derselben Faser kann im Vergleich zur weiteren im Bild befindlichen Faser nur ein geringer Faseraustritt festgestellt werden.

Abbildung 5.65: REM-Betrachtung der Probenvorder- und -rückseite einer silizierten **NOX**-Probe mit 100 µm Dicke

dabei zu erkennen, dass Teile der Matrix, die die beiden getesteten Fasern umgeben, mit eingedrückt werden (markiert durch rote Pfeile). Vermutlich handelt es sich dabei um Primärkohlenstoff, der noch an der Faser haftet, während der Sekundärkohlenstoff sich bereits gelöst hat. Abbildung 5.65 zeigt REM-Bilder der Probenvorder- und rückseite dieser beiden getesteten Fasern, nach abgeschlossener Push-out Untersuchung. Auf den Bildern der Probenvorderseite können die eingedrückten Matrixbereiche erkannt werden. Für eine der beiden untersuchten Fasern wurde dieser mit einem rotem Pfeil markiert. Auf der Rückseite fällt auf, dass der ausgetretene Teil dieser Faser wesentlich kürzer ist als der der zweiten geprüften Faser. Zudem scheint der Faseraustritt an der Stelle gehindert worden zu sein, an der auf der Vorderseite der Matrixbereich mit eingedrückt wurde. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Relativbewegung der Faser durch noch anhaftende Teile der Matrix gehindert wurde. Ähnliche Effekte könnten dazu führen, dass sich keine bleibende Auslenkung der Faserstirnfläche vor dem finalen Versagen der Anbindung einstellt.

Abbildung 5.66 zeigt die normierte Rissenergie der **NOX**-Proben in Abhängigkeit der Probendicke. Für die Berechnung der Rissenergie wurde auch hier der letzte Zyklus der Indentierung verwendet. Aus dieser Betrachtung wurde die Grenzflächenbruchzähigkeit berechnet. Sie ergibt sich zu  $6 \pm 3 \text{ J/m}^2$  bei einer instabilen Risslänge von  $51 \pm 30 \text{ µm}$ . Die ermittelte Grenzflächenbruchzähigkeit der silizierten **NOX**-Proben liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Grenzflächenbruchzähigkeit, die für **NOX**-Grünkörper ermittelt wurde ( $1,5 \pm 1,2 \text{ J/m}^2$ , vgl. Kapitel 5.2.2). Die im CFK-Stadium ermittelte schwache Faser-

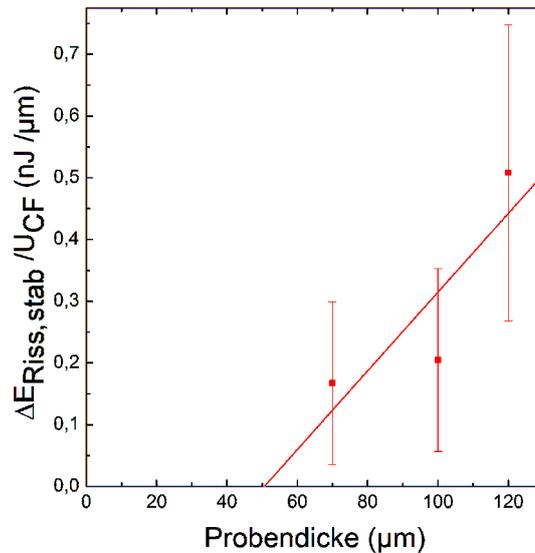


Abbildung 5.66: Abhängigkeit der normierten Rissenergie von silizierten **NOX**-Proben von der Probendicke

Matrix-Anbindung in den Carbostick-Proben bleibt also über das CFC-Stadium bis hin zu den silizierten C/C-SiC-Proben erhalten.

Von den bisher mittels zyklischen Push-out Tests untersuchten Materialsystemen stellt das von Müller [145, 149, 152] untersuchte SiC/SiC das einzige keramische dar. Müller hat für dieses System Grenzflächenbruchzähigkeiten zwischen  $80 \text{ J/m}^2$  und über  $300 \text{ J/m}^2$  [145, 149] bestimmt und damit mehrere Größenordnungen über den hier detektierten  $6 \text{ J/m}^2$ . Es handelt sich bei den SiC/SiC-Kompositen jedoch um ein deutlich anderes Materialsystem, als dem in dieser Arbeit untersuchten C/C-SiC. Neben der Verwendung von SiC-Fasern anstelle von Carbonfasern fand die Matrixinfiltration bei der Herstellung der SiC/SiC-Komposite mittels CVI-Verfahren statt. Es lag also eine Matrix vor, die ausschließlich aus SiC besteht und nicht, wie in dieser Arbeit, aus den beiden Komponenten SiC und Carbon. Zudem wurde auf die SiC-Fasern vor der Infiltration mit Matrix eine Pyrocarbon-Beschichtung abgeschieden. Es liegen also nur bedingt vergleichbare Verbundwerkstoffe vor, die zudem eine deutlich unterschiedliche Grenzfläche zwischen Faser und Matrix vorweisen. Die deutlichen Unterschiede in den ermittelten Bruchzähigkeiten entsprechen also durchaus den Erwartungen.

### Betrachtung der Bruchflächen von silizierten Proben nach makromechanischem Versagen

Um die Auswirkung der Unterschiede in der Faser-Matrix-Anbindung von **OX**- und **NOX**-Proben zu untersuchen, wurden auch an diesen Proben Drei-Punkt-Biegeversuche durchgeführt (Auflagerabstand: 40 mm, Auflager-/Stempelradius: 1,5 mm). Da die Carbosticks nur einen Bruchteil der Gesamtprobe darstellen, spiegeln die gewonnenen Kraft-Weg-Kurven nicht wesentlich die Eigenschaften

## 5.5 Charakterisierung von reimprägnierten und silizierten Carbosticks

der Carbosticks wider. Daher wird auch an dieser Stelle auf eine Auswertung der makromechanischen Kennwerte wie Biegefestigkeit oder -modul verzichtet. Stattdessen wurden auch an diesen Proben die jeweiligen Bruchflächen bzw. Bruchkanten untersucht, um auf das Versagensverhalten der Carbosticks im silizierten Zustand rückschließen zu können. Abbildung 5.67 zeigt die entsprechenden Lichtmikroskopie-Bilder. Neben den Pull-out Effekten, die von den umge-

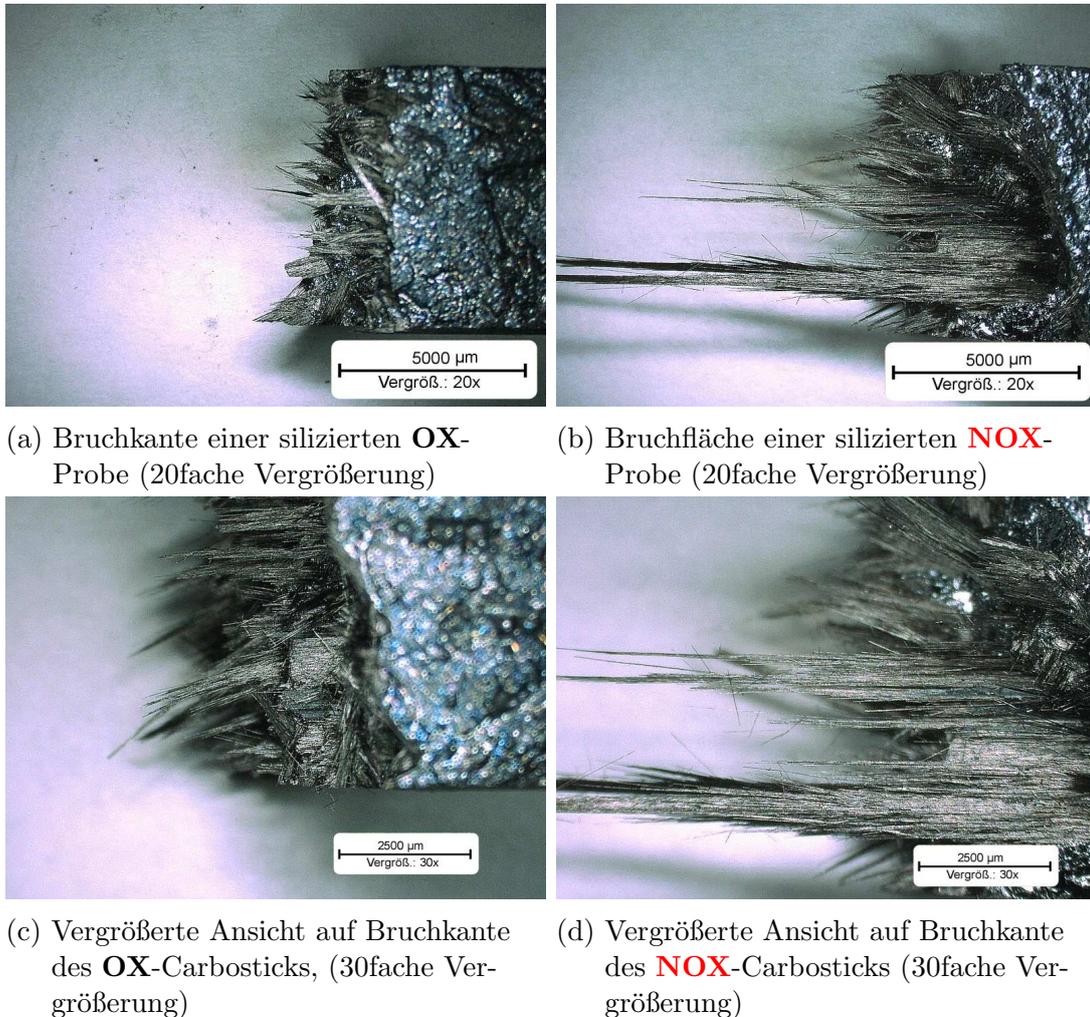


Abbildung 5.67: Repräsentative Lichtmikroskopie-Aufnahmen der Bruchkanten von silizierten **OX**- und **NOX**-Proben

benden CFC-Chips des kurzfaserverstärkten Systems stammen, kann für **NOX**-Carbosticks ein deutlich erkennbarer Faser Pull-Out in der Größenordnung einiger mm Länge erkannt werden. Dieser zeigt sich bei **OX**-Carbosticks nicht. Die Identifizierung der **OX**-Carbosticks an der Bruchkante fällt wesentlich schwerer als die der **NOX**-Carbosticks, da die Bruchkante im Mikroskop nicht eindeutig dem Carbostick zuzuordnen ist. In Abbildung 5.67c wurde die vermeintliche Bruchfläche eines **OX**-Carbosticks vergrößert. Hier kann ein Abschnitt mit einer Bruchkante ohne Faser Pull-out erkannt werden, der auf Sprödbbruch hindeuten könnte. Dennoch muss hier festgestellt werden, dass das Versagensverhalten der

## 5 Ergebnisse und Diskussion

**OX**-Carbosticks in dieser Betrachtung nicht eindeutig bestimmt werden kann. Da keine derart ausgeprägten Pull-out-Effekte wie bei **NOX**-Carbosticks festgestellt werden können, können die beiden Proben dennoch eindeutig in ihrem Versagensverhalten unterschieden werden. **NOX**-Carbosticks zeigen dabei schadenstolerantes Verhalten mit ausgeprägtem Faser Pull-Out, der bei **OX**-Carbosticks nicht vorliegt.

## 6 Zusammenfassung und Fazit

Ziel dieser Arbeit war es, die Verknüpfung zwischen den Oberflächeneigenschaften der verwendeten Carbonfasern und den mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften daraus hergestellter C/C-SiC-Komposite mikrostrukturell und mikromechanisch zu untersuchen.

Dazu wurden Minikomposite aus Fasern **mit** und **ohne** anodischer Oxidation hergestellt und die Entwicklung der Mikrostruktur und Faser-Matrix-Wechselwirkung dieser Proben über den kompletten Herstellungsprozess verfolgt.

Im ersten Betrachtungsschritt wurde die Faseroberfläche der beiden Fasermodifikationen untersucht. Mittels XPS konnte als Hauptauswirkung der anodischen Oxidation die Erhöhung des Sauerstoffanteils auf der Carbonfaseroberfläche, vor allem in Form von einfach gebundenem Sauerstoff, festgestellt werden. Darüber hinaus lässt sich mittels AFM eine leichte Erhöhung der Rauheit der Fibrillenstruktur durch die anodische Oxidation feststellen. Dies kann wiederum mit Hinweisen auf Unterschiede in der Kohlenstoffmodifikation der Faseroberfläche in Verbindung gebracht werden, die die AES-Untersuchung der Fasern ergeben haben. Diese legen nahe, dass durch die anodische Oxidation eine Oberflächenschicht mit besser geordnetem Kohlenstoff abgetragen wird. Die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften der Carbonfasern haben eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Faseroberfläche und Beschichtung zur Folge. Dies wirkt sich auf die Benetzung der Faser mit Schlichte aus, was sich in unterschiedlichen Oberflächenstrukturen der Beschichtung äußert.

In CT-Untersuchungen zur Struktur der Carbostick-Grünkörper konnten keine Auswirkungen der anodischen Oxidation ermittelt werden. Als wesentlich entscheidenderer Einflussfaktor auf die Struktur der Grünkörper stellten sich die Herstellungsbedingungen, wie z.B. die gewählte Regelung während des Pressverfahrens (druck- oder abstandsgeregelt), heraus. Diese bestimmen maßgeblich die Porosität und den Faservolumengehalt der Komposite. Im Rahmen von Push-out Experimenten konnte im CFK-Stadium jedoch ein sehr großer Einfluss der anodischen Oxidation auf die Faser-Matrix-Anbindung in diesen Kompositen aufgezeigt werden. Die Grenzflächenbruchzähigkeit der Faser-Matrix-Grenzfläche wird durch die anodische Oxidation um mehr als eine Größenordnung erhöht.

Die Faser-Matrix-Anbindung bestimmt in Verbindung mit der Volumenschrumpfung des Matrixharzes während der Carbonisierung maßgeblich die Mikrostruktur der carbonisierten Carbosticks. Bei Verwendung von Fasern **ohne** anodische Oxidation liegt im Grünkörper eine schwache Faser-Matrix-Anbindung vor. In diesem System kann während der Carbonisierung elastische Energie über die Ablösung der Faser-Matrix-Grenzfläche abgebaut werden und es bildet sich eine Ablösungszone um die Faser aus. Bei Verwendung von Fasern **mit** anodischer

Oxidation liegt im Grünkörper hingegen eine starke Anbindung vor. In diesen Kompositen treten Faser-Matrix-Ablösungen in wesentlich geringerem Umfang auf und es zeigt sich nach der Carbonisierung überwiegend eine intakte Grenzfläche zwischen Faser und Matrix.

Durch die Kombination aus *in-situ* Schallemissionsanalyse der Carbostick-Proben während der Carbonisierung und mikroskopischen *ex-situ* Untersuchungen an carbonisierten Carbostick-Proben konnte ein Modell für die Rissbildung während der Carbonisierung entwickelt werden. Die Ablösungen zwischen Faser und Matrix fungieren in diesem Modell als Ausgangspunkt für weiteres Risswachstum. Dies führt in Kompositen aus Fasern **ohne** anodische Oxidation zu einer um mehr als eine Größenordnung höheren Zahl an Rissbildungen. Da Risspropagation entlang der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix in diesen Kompositen energetisch günstig ist, nimmt im Vergleich zu Kompositen aus Fasern **mit** anodischer Oxidation der Anteil an Zwischenfaserbrüchen deutlich zu. Der dominante Risspfad dieser Risse verläuft dabei entlang der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix mehrerer benachbarter Fasern. Darüber hinaus konnte über die Abhängigkeit der Rissbildung zur den für die Carbonisierung relevanten Temperaturen der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur in carbonisierten Carbosticks und der Volumenschumpfung des Matrixharzes bestätigt werden.

Für diese carbonisierten Verbunde zeigten sich im Rahmen von Push-in Untersuchungen weiterhin Unterschiede in der Faser-Matrix-Wechselwirkung. Carbosticks aus Fasern **mit** anodischer Oxidation zeigten dabei eine starke Faser-Matrix-Anbindung, die in diesen Kompositen über die Carbonisierung hinaus erhalten bleibt. Die Anbindung zwischen Faser und Matrix ist dabei so stark, dass es zum Versagen der Faser kommt, bevor Rissinitiierung an der Grenzfläche einsetzen kann. Makromechanisch führt dies zum Spröbruchverhalten. Bei mikro-mechanischem Versagen von Kompositen aus Fasern **ohne** anodische Oxidation kommt es dagegen zur Rissinitiierung und Propagation eines Mode II Risses an der Grenzfläche. Dadurch wird bei makromechanischem Versagen Rissablenkung und -verzweigung an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix möglich und es stellt sich schadenstolerantes Versagensverhalten ein.

Die Mikrostruktur nach der Carbonisierung der Carbosticks bestimmt maßgeblich die Struktur der Faserumgebung in den weiteren Prozessschritten. Bei Reimprägnierung der Komposite aus Fasern **ohne** anodische Oxidation findet eine Infiltration der Ablösungszone um die Faser statt, die in den folgenden Prozessschritten zur Ausbildung einer Interphase aus Sekundärkohlenstoff führt. Bei Kompositen aus Fasern **mit** anodischer Oxidation tritt dies dagegen nicht auf.

Im silizierten Zustand kann anhand von Röntgen-CT-Aufnahmen eine gleichmäßige Segmentierung der Carbosticks aus Fasern **ohne** anodische Oxidation gezeigt werden, wobei die CFC-Segmente durch SiC-Brücken voneinander getrennt sind. In Carbosticks aus Fasern **mit** anodischer Oxidation zeigen die silizierten Bereiche dagegen keine regelmäßige Verteilung.

Das mikromechanische Versagensverhalten des carbonisierten Materials bleibt auch nach der Silizierung erhalten. Auch in silizierten Kompositen aus Fasern **mit** anodischer Oxidation zeigt sich eine starke Faser-Matrix-Anbindung. Auch

in diesem Stadium findet bei Push-out Experimenten ein Versagen der Faser vor dem Versagen der Grenzfläche statt. Makromechanisch können Hinweise auf Spröbruchverhalten festgestellt werden. In Kompositen aus Fasern **ohne** anodische Oxidation stellt sich dagegen auch im silizierten Zustand eine schwache Faser-Matrix-Anbindung ein, die bei Push-out Versuchen die Propagation eines Mode II Risses erlaubt und damit makroskopisch schadenstolerantes Versagenverhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig der vollständige Prozessablauf der Flüssigphasensilizierung zur Herstellung von C/C-SiC-Verbundkeramiken - von den Oberflächeneigenschaften der verwendeten Carbonfasern bis hin zu den Eigenschaften der daraus hergestellten silizierten Komposite - im Hinblick auf den Einfluss der anodischen Oxidation analysiert.

Dabei kam erstmals eine ausführliche mikromechanische Analyse der Faser-Matrix-Anbindung in den verschiedenen Prozessstadien zum Einsatz. Mit dieser Analyse konnte ein eindeutiger Beleg des Einflusses der Faser-Matrix-Anbindung auf die Mikrostruktur carbonisierter und silizierter Komposite erbracht werden. Zudem konnte erstmalig gezeigt werden, dass die Faser-Matrix-Wechselwirkung im Grünkörper-Zustand bis über die Silizierung hinaus erhalten bleibt.

Des Weiteren konnte die Rissbildung während der Carbonisierung über die qualitative mikroskopische Betrachtung hinaus mittels Schallemissionsanalyse quantifiziert werden. Die Klassifizierung unterschiedlicher Rissstrukturen wurde dabei im Rahmen dieser Arbeit erstmalig nicht qualitativ vorgenommen, sondern anhand objektiv unterschiedlicher Charakteristika in der Schallemission.

Schließlich leistet die vorliegende Arbeit einen wertvollen Beitrag für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen den Oberflächeneigenschaften der Carbonfasern und der sich entlang der Herstellungsrouten entwickelnden Mikrostruktur und Faser-Matrix-Wechselwirkung. Diese Erkenntnisse können in Zukunft dazu beitragen, durch gezielte Faseroberflächenmodifikation die Ausbildung von vorteilhaften Mikrostrukturen und Grenzflächeneigenschaften zu begünstigen und damit die Eigenschaften von C/C-SiC Verbundkeramiken gezielt weiterzuentwickeln.

# Abkürzungsverzeichnis

aC	amorpher Kohlenstoff
AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop, engl. <b>A</b> tomic <b>F</b> orce <b>M</b> icroscope
C/C-SiC	Carbonfaserverstärktes Siliziumcarbid, dass über den LSI-Prozess hergestellt wurde
CFC	Carbonfaserverstärktes Carbon
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
CMC	Faserverstärkter keramischer Komposit, engl. <b>C</b> eramic <b>M</b> atrix <b>C</b> omposite
CT	Computertomographie
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung, <b>C</b> hemical <b>V</b> apor <b>D</b> eposition
CVI	Chemische Gasphaseninfiltration, in Anlehnung an die chemische Gasphasen-Abscheidung von Beschichtungen als <b>C</b> hemical <b>V</b> apor <b>I</b> nfiltration bezeichnet
DTG	Differentielle Thermogravimetrie. Erste Ableitung des TGA-Signals, entspricht bei konstanter Heizrate der Abnahmegeschwindigkeit der Masse
ESEM	Engl. <b>E</b> nvironmental <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscope, Variante des Rasterelektronenmikroskops zur Untersuchung von nichtleitenden Proben
FFT	Schnelle Fourier-Transformation, engl. <b>F</b> ast <b>F</b> ourier <b>T</b> ransform
HOPG	Engl. <b>H</b> ighly <b>O</b> riented <b>P</b> yrolytic <b>G</b> raphite, eine hochgeordnete Form des Grafit
HM	Carbonfasern mit hohem Elastizitätsmodul, engl. <b>H</b> igh <b>M</b> odulus
HT	Hochfeste Carbonfasern, engl. <b>H</b> igh <b>T</b> enacity
LSI	Die Flüssigphasensilizierung, engl. <b>L</b> iquid <b>S</b> ilicon <b>I</b> nfiltration
PAN	Polyacrylnitril, üblicher Präkursor für technische Carbonfasern

<b>PIP</b>	Herstellung von keramischen Kompositen über die Infiltration mit präkeramischen Polymerpräkursoren, engl. <b>P</b> olymer <b>I</b> nfiltration and <b>P</b> yrolysis
<b>PPS</b>	Polyphenylensulfid
<b>PSD</b>	Spektrale Leistungsdichte, engl. <b>P</b> ower <b>S</b> pectral <b>D</b> ensity
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RMI</b>	CMC Herstellungsprozess über die reaktive Infiltration aus der Schmelze, engl. <b>R</b> eactive <b>M</b> elt <b>I</b> nfiltration
<b>SiC/SiC</b>	Siliziumcarbidfaserverstärktes Siliziumcarbid
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>UD</b>	Unidirektional, Komposite mit ausschließlich einer Faservorzugsrichtung
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum, Drücke im Bereich und unterhalb von $10^{-9}$ mbar
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. <b>X</b> -Ray <b>P</b> hotoelectron <b>S</b> pectroscopy

# Literatur

- [1] D. Clery. *Jupiter, meet Juno: NASA spacecraft settles in to begin its mission*. <http://www.sciencemag.org/news/2016/07/jupiter-meet-juno-nasa-spacecraft-settles-begin-its-mission> (Stand: 27. Januar 2017). 2016.
- [2] S. Schmitt. *Die Hingabe der Juno*. <http://www.zeit.de/2016/26/raumsonde-juno-nasa-planet-jupiter-astronomie-mission>, (Stand: 27. Januar 2017). 2016.
- [3] S. J. Bolton. „The Juno mission“. In: *Proceedings of the International Astronomical Union* 6.S269 (2010), S. 92–100.
- [4] R. S. Grammier. „A look inside the Juno Mission to Jupiter“. In: *2009 IEEE Aerospace conference*. IEEE. 2009, S. 1–10.
- [5] J. L Jorgensen. *Star camera may revolutionize navigation in space*. <http://www.dtu.dk/english/news/2015/04/star-camera-may-revolutionize-navigation-in-space?id=58d2f46c-4c2d-4045-a9dd-6118e0f3fc9b> (Stand: 27. Januar 2017). 2015.
- [6] J. L Jorgensen. *New NASA mission with DTU star cameras*. <http://www.dtu.dk/english/news/2015/03/new-nasa-mission-with-dtu-star-cameras?id=4121b1d0-6578-4070-a9b2-1f301cc16f26> (Stand: 27. Januar 2017). 2015.
- [7] S. Schlieder. *NASA's Juno Peers Inside a Giant*. <http://www.nasa.gov/feature/goddard/2016/nasas-juno-peers-inside-a-giant> (Stand: 27. Januar 2017). 2016.
- [8] J. L Jorgensen, T. Riis und M. Betto. „Star tracker and vision systems performance in a high radiation environment“. In: *Aerospace Conference, 1999. Proceedings. 1999 IEEE*. Bd. 2. IEEE. 1999, S. 95–103.
- [9] SGL Group. *Keramikbauteil auf dem Weg zum Jupiter*. [http://www.sglgroup.com/cms/de/Presse/news/2012/04/04262012\\_p.-html?\\_locale=de](http://www.sglgroup.com/cms/de/Presse/news/2012/04/04262012_p.-html?_locale=de), (Stand: 27. Januar 2017). 2012.
- [10] SGL Group. *SGL Group ceramic component on board Juno spacecraft*. <http://www.compositesworld.com/news/sgl-group-ceramic-component-on-board-juno-spacecraft->, (Stand: 27. Januar 2017). 2016.

- [11] SGL Group. *Keramik-Bauteil der SGL Group erreicht mit Raumsonde Juno den Jupiter-Orbit*. <http://www.sglnewsroom.com/de/meldungen/meldungen-detailseite.18240.php>, (Stand: 27. Januar 2017). 2016.
- [12] A. R. Thryft. *All Systems Go for Composites' Trip to Jupiter*. [http://www.designnews.com/author.asp?section\\_id=1392&doc\\_id=244386&pidl\\_msgpage=2#msgs](http://www.designnews.com/author.asp?section_id=1392&doc_id=244386&pidl_msgpage=2#msgs), (Stand: 27. Januar 2017). 2012.
- [13] W Krenkel und F Berndt. „C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems“. In: *Materials Science and Engineering: A* 412.1 (2005), S. 177–181.
- [14] R Kochendörfer. „CERAMIC MATRIX COMPOSITES—FROM SPACE TO EARTH: THE MOVE FROM PROTOTYPE TO SERIAL PRODUCTION“. In: *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 22*. 3. John Wiley & Sons. 2009, S. 11.
- [15] W. Krenkel und R. Renz. In: *Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*. Hrsg. von W. Krenkel. John Wiley & Sons, 2008. Kap. 16: CMCs for Friction Applications, S. 113–141.
- [16] R. Renz, G. Seifert und W. Krenkel. „Integration of CMC brake disks in automotive brake systems“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 9.4 (2012), S. 712–724.
- [17] W. Krenkel, B. Heidenreich und R. Renz. „C/C–SiC Composites for Advanced Friction Systems“. In: *Advanced Engineering Materials* 4.7 (2002), S. 427–436.
- [18] W. Krenkel. „Carbon Fiber Reinforced CMC for High-Performance Structures“. In: *International Journal of applied ceramic technology* 1.2 (2004), S. 188–200.
- [19] R Renz und W. Krenkel. „C/C–SiC composites for high performance emergency brake systems“. In: *Proceeding of the 9th European Conference on Composite Materials, Brighton, UK*. 2000.
- [20] H. Abu El-Hija, W. Krenkel und S. Hugel. „Development of C/C–SiC Brake Pads for High-Performance Elevators“. In: *International Journal of applied ceramic technology* 2.2 (2005), S. 105–113.
- [21] P.Hartmann. *Keramik-Bremsscheibe ist so bissig und teuer wie keine andere*. <http://www.derwesten.de/auto/keramik-bremsscheibe-ist-so-bissig-und-teuer-wie-keine-andere-id4403436.html> (Stand: 27. Januar 2017). 2011.
- [22] W. Krenkel. „Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus keramischen Verbundwerkstoffen“. Dissertation. Universität Stuttgart, 2000.

- [23] W. Krenkel. „Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-process)“. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2009, S. 443–454.
- [24] K. L. Luthra und G. S. Corman. „Melt infiltrated (MI) SiC/SiC composites for gas turbine applications“. In: *DER Peer Review for Microturbine and Industrial Gas Turbines Programs, Fairfax, VA, Mar* (2002), S. 12–14.
- [25] E. Fitzer und L. M. Manocha. *Carbon reinforcements and carbon/carbon composites*. Springer Science+Business Media, 2012.
- [26] L. M. Manocha, O. P. Bahl und Y. K. Singh. „Mechanical behaviour of carbon-carbon composites made with surface treated carbon fibers“. In: *Carbon* 27.3 (1989), S. 381–387.
- [27] L. M. Manocha u. a. „Effect of carbon fiber surface-treatment on mechanical properties of C/C composites“. In: *Carbon* 26.3 (1988), S. 333–337.
- [28] J. Schulte-Fischedick u. a. „The crack evolution on the atomistic scale during the pyrolysis of carbon fibre reinforced plastics to carbon/carbon composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38.10 (2007), S. 2237–2244.
- [29] J. Schulte-Fischedick u. a. „Crack microstructure during the carbonization of carbon fiber reinforced plastics to carbon/carbon composites“. In: *Proceedings of the 12th International Conference on Composite Materials, Paris, France*. 1999.
- [30] J. Schulte-Fischedick. „Die Entstehung des Rissmusters während der Pyrolyse von CFK zur Herstellung von C/C-Werkstoffen“. Dissertation. Universität Stuttgart, 2006.
- [31] R. W. Hertzberg. *Deformation and fracture mechanics of engineering Materials*. John Wiley und Sons, Inc., 1996.
- [32] D. Gross und T. Seelig. *Bruchmechanik*. Springer Science+Business Media, 2011.
- [33] C. E. Inglis. „Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners“. In: *Spie Milestone series MS 137* (1997), S. 3–17.
- [34] W. D. Pilkey und D. F. Pilkey. *Peterson's stress concentration factors*. John Wiley und Sons, Inc., 2008.
- [35] A. A. Griffith. „The phenomena of rupture and flow in solids“. In: *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character* 221 (1921), S. 163–198.
- [36] N. Perez. *Fracture Mechanics*. Springer US, 2004.

- [37] B. McGinty. *Griffith's Energy Release Rate*.  
<http://www.fracturemechanics.org/griffith.html>, (Stand: 27. Januar 2017).
- [38] A. C. Fischer-Cripps. *Introduction to Contact Mechanics*. Springer Science+Business Media, 2007.
- [39] G. R. Irwin. „Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate“. In: *J. Appl. Mech.* 24 (1957).
- [40] L. P. Pook. „A 50-year retrospective review of three-dimensional effects at cracks and sharp notches“. In: *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* 36.8 (2013), S. 699–723.
- [41] M. G. R. Sause. *Identification of failure mechanisms in hybrid materials utilizing pattern recognition techniques applied to acoustic emission signals*. mbv-Verlag, 2010. ISBN: 978-3-86664-889-0.
- [42] Xian-Kui Zhu und James A Joyce. „Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization“. In: *Engineering Fracture Mechanics* 85 (2012), S. 1–46.
- [43] P. Morgan. *Carbon fibers and their composites*. Boca Raton, Fla. USA, ISBN : 0-8247-0983-7. 2005.
- [44] J. C. Simitzis und S. K. Soulis. In: *Handbook of Thermoplastics*. Hrsg. von O. Olabisi und K. Adewale. 2. Aufl. CRC Press, 2016. Kap. 4: Polyacrylonitrile, S. 139–169.
- [45] Freie Universität Berlin. *Kunststoffe zum Kennenlernen: Polyacrylnitril*.  
<http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/acryl.htm>,  
 (Stand: 27. Januar 2017). 2000.
- [46] C. Kunzmann, J. Moosburger-Will und S. Horn. „Microscopic investigation of the micro-structure of fibrils of technical polyacrylonitrile fibers seperated by ultrasonic etching“. In: *Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, Denmark*. 2015.
- [47] Q. Wang u. a. „Fibrils separated from polyacrylonitrile fiber by ultrasonic etching in dimethylsulphoxide solution“. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 48.5 (2010), S. 617–619.
- [48] Z. Bashir. „A critical review of the stabilisation of polyacrylonitrile“. In: *Carbon* 29.8 (1991), S. 1081–1090.
- [49] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail und A. Mustafa. „A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber“. In: *Polymer Degradation and Stability* 92.8 (2007), S. 1421–1432.
- [50] SGL Group. *PANOX, Oxidierte PAN-Fasern*.  
[http://www.sglgroup.com/cms/\\_common/downloads/products/product-groups/cf/oxidized-fiber/PANOX\\_Die\\_thermisch\\_stabilisierte\\_Textilfaser\\_d.pdf](http://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/products/product-groups/cf/oxidized-fiber/PANOX_Die_thermisch_stabilisierte_Textilfaser_d.pdf), (Stand: 27. Januar 2017). Datenblatt. 2016.

## Literatur

- [51] J. W. Johnson, J. R. Marjoram und P. G. Rose. „Stress graphitization of polyacrylonitrile based carbon fibre“. In: *Nature* 221 (1969), S. 357–358.
- [52] L. Tang und J. L. Kardos. „A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix“. In: *Polymer composites* 18.1 (1997), S. 100–113.
- [53] L. T. Drzal, M. J. Rich und P. F. Lloyd. „Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: I. The role of fiber surface treatment“. In: *The Journal of Adhesion* 16.1 (1983), S. 1–30.
- [54] J. Jäger. „Aspekte der Faser-Matrix-Wechselwirkung in carbonfaserverstärkten Polymeren“. Dissertation. Universität Augsburg, 2014.
- [55] K. Tsutsumi, S. Ishida und K. Shibata. „Determination of the surface free energy of modified carbon fibers and its relation to the work of adhesion“. In: *Colloid and Polymer Science* 268.1 (1990), S. 31–37.
- [56] Erich Fitzer, Nadja Popovska und Hans-Peter Rensch. „Anodic oxidation of carbon fibres in diammonium hydrogen phosphate solution“. In: *The Journal of Adhesion* 36.2-3 (1991), S. 139–149.
- [57] L.T. Drzal. „The role of the fiber-matrix interphase on composite properties“. In: *Vacuum* 41.7 (1990), S. 1615 –1618.
- [58] Z. Li u. a. „Influence of surface properties on the interfacial adhesion in carbon fiber/epoxy composites“. In: *Surface and Interface Analysis* 46.1 (2014), S. 16–23.
- [59] A. Bismarck u. a. „Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems“. In: *Applied Surface Science* 143.1 (1999), S. 45–55.
- [60] DJ Schiffrin. „The electrochemistry of oxygen“. In: *Electrochemistry* 8 (1983), S. 126–170.
- [61] James Patrick Hoare. „Electrochemistry of oxygen“. In: (1968).
- [62] A Fukunaga, S Ueda und M Nagumo. „Anodic surface oxidation mechanisms of PAN-based and pitch-based carbon fibres“. In: *Journal of materials science* 34.12 (1999), S. 2851–2854.
- [63] X. Qian u. a. „Effect of ammonium-salt solutions on the surface properties of carbon fibers in electrochemical anodic oxidation“. In: *Applied Surface Science* 259 (2012), S. 238–244.
- [64] Tiejun Wang und Peter MA Sherwood. „X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 17. Interfacial interactions between phenolic resin and carbon fibers electrochemically oxidized in nitric acid and phosphoric acid solutions, and their effect on oxidation behavior“. In: *Chemistry of materials* 6.6 (1994), S. 788–795.

- [65] Tiejun Wang und Peter MA Sherwood. „X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 18. Interfacial Interactions between Phenolic Resin and Carbon Fiber Electrochemically Oxidized in Ammonium Carbonate Solution and Their Effect on Oxidation Behavior“. In: *Chemistry of materials* 7.5 (1995), S. 1020–1030.
- [66] W. P. Hoffman u. a. „The surface topography of non-shear treated pitch and PAN carbon fibers as viewed by the STM“. In: *Journal of Materials Research* 6.08 (1991), S. 1685–1694.
- [67] E. Fitzer. „Pan-based carbon fibers—present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters“. In: *Carbon* 27.5 (1989), S. 621–645.
- [68] S. C. Bennett. „Strength-structure relationships in carbon fibers“. Dissertation. University of Leeds, 1976.
- [69] S. Chand. „Review carbon fibers for composites“. In: *Journal of Materials Science* 35.6 (2000), S. 1303–1313.
- [70] R. Weiß. In: *Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*. Hrsg. von W. Krenkel. John Wiley & Sons, 2008. Kap. 4: Carbon/Carbons and Their Industrial Applications, S. 69–113.
- [71] R. Steinhilper und F. Rieg. *Handbuch Konstruktion*. Carl Hanser Verlag GmbH Co. KG, 2012.
- [72] R. Danzer u. a. „Fracture of ceramics“. In: *Advanced engineering materials* 10.4 (2008), S. 275–298.
- [73] W. Krenkel, Hrsg. *Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [74] W. Tu, F. F. Lange und A. G. Evans. „Concept for a Damage-Tolerant Ceramic Composite with “Strong” Interfaces“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79.2 (1996), S. 417–424.
- [75] M. He, A. G. Evans und J. W. Hutchinson. „Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: role of residual stresses“. In: *International Journal of Solids and Structures* 31.24 (1994), S. 3443–3455.
- [76] M. He und J. W. Hutchinson. „Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials“. In: *International Journal of Solids and Structures* 25.9 (1989), S. 1053–1067.
- [77] D. Koch. In: *Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*. Hrsg. von W. Krenkel. John Wiley & Sons, 2008. Kap. 10: Microstructural Modeling and Thermomechanical Properties, S. 231–261.

- [78] K. G. Dassios. „A review of the pull-out mechanism in the fracture of brittle-matrix fibre-reinforced composites“. In: *Advanced Composites Letters* 16.1 (2007), S. 17–24.
- [79] R. Naslain, F. Langlais und R. Fedou. „The CVI-processing of ceramic matrix composites“. In: *Le Journal de Physique Colloques* 50.C5 (1989), S. C5–191.
- [80] G. Ziegler, I. Richter und D. Suttor. „Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 30.4 (1999), S. 411–417.
- [81] R. Riedel u. a. „Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis properties and applications-a review dedicated to Prof. Dr. Fritz Aldinger on the occasion of his 65th birthday“. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114.1330 (2006), S. 425–444.
- [82] P. Colombo u. a. „Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 93.7 (2010), S. 1805–1837.
- [83] P. Greil. „Polymer derived engineering ceramics“. In: *Advanced engineering materials* 2.6 (2000), S. 339–348.
- [84] M. Patel u. a. „High temperature C/C-SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review“. In: *Bulletin of Materials Science* 35.1 (2012), S. 63–73.
- [85] B. Heidenreich. In: *Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications*. Hrsg. von W. Krenkel. John Wiley & Sons, 2008. Kap. 5: Melt Infiltration Process, S. 113–141.
- [86] W. Krenkel. „Design of ceramic Brake Pads and Disks“. In: *Proceedings of the 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures-A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. Bd. 23. 2009, S. 319.
- [87] B. Heidenreich. „Carbon fibre reinforced SiC materials based on melt infiltration“. In: *Proceedings of the 6th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites HTCMC 6, New Delhi, India*. 2007.
- [88] E. Fitzer, K. H. Geigl und W. Hüttner. „The influence of carbon fibre surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites“. In: *Carbon* 18.4 (1980), S. 265–270.
- [89] F. Gao, J. W. Patrick und A. Walker. „The characterisation of cracks and voids in two-dimensional carbon-carbon composites“. In: *Carbon* 31.1 (1993), S. 103–108.
- [90] D. Briggs und J. T. Grant. *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications und SurfaceSpectra Limited, 2003.

- [91] H. Hertz. „Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung“. In: *Annalen der Physik* 267.8 (1887), S. 983–1000.
- [92] W. Hallwachs. „Über den Einfluss des Lichts auf elektrostatisch geladene Körper“. In: *Annalen der Physik* 269.2 (1888), S. 301–312.
- [93] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In: *Annalen der Physik* 322.17 (1905).
- [94] B. J. Zimmermann. „Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)“. Dissertation. Universität Osnabrück, 2010.
- [95] T. Koopman. „Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms“. In: *Physica* 1.1-6 (1934), S. 104–113.
- [96] D. A. Shirley. „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold“. In: *Physical Review B* 5.2 (1972).
- [97] M. Räkers. „An x-ray spectroscopic study of novel materials for electronic applications“. Dissertation. Universität Osnabrück, 2009.
- [98] R.I.R Blyth u. a. „XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries“. In: *Applied Surface Science* 167.1–2 (2000), S. 99–106.
- [99] R. Haerle u. a. „sp 2/s p 3 hybridization ratio in amorphous carbon from C 1 s core-level shifts: X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation“. In: *Physical Review B* 65.4 (2001), S. 045101.
- [100] A. V. Naumkin u. a. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>, (Stand: 27. Januar 2017). 2012.
- [101] A. Proctor und P. M. A. Sherwood. „X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces. I. carbon fibre spectra and the effects of heat treatment“. In: *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* 27.1 (1982), S. 39–56.
- [102] P. Auger. *Sur les rayons beta secondaires produits dans un gaz par des rayons x*. Gauthier-Villars, 1925.
- [103] L. Meitner. „Die  $\gamma$ -Strahlung der Actiniumreihe und der Nachweis, daß die  $\gamma$ -Strahlen erst nach erfolgtem Atomzerfall emittiert werden“. In: *Zeitschrift für Physik* 34.1 (1925).
- [104] C. J. Powell. „Cross sections for ionization of inner-shell electrons by electrons“. In: *Reviews of Modern Physics* 48.1 (1976), S. 33.
- [105] R. R. Rye u. a. „Chemical-state effects in Auger electron spectroscopy“. In: *J. Chem. Phys.* 69.4 (1978), S. 1504–1512.
- [106] R. R. Rye u. a. „Chemical Information in Auger Spectroscopy“. In: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* 18.1 (1979).

## Literatur

- [107] D. E. Ramaker. „Bonding information from Auger spectroscopy“. In: *Applications of Surface Science* 21.1 (1985), S. 243–267.
- [108] D. E. Ramaker. „Chemical effects in the carbon KVV Auger line shapes“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 7.3 (1989), S. 1614–1622.
- [109] H. J. Steffen, C. D. Roux und J. W. Rabalais D. Marton. „Auger-electron-spectroscopy analysis of chemical states in ion-beam-deposited carbon layers on graphite“. In: *Physical Review B* 44.8 (1991).
- [110] B. Lesiak u. a. „Analysis of the Auger KLL spectra of carbon by the pattern recognition method“. In: *Surface and Interface Analysis* 8.3 (1986), S. 121–126.
- [111] M. Schreck u. a. „Diamond nucleation on iridium: Local variations of structure and density within the BEN layer“. In: *Diamond and Related Materials* 18.2 (2009), S. 107–112.
- [112] S. Craig, G. L. Harding und R. Payling. „Auger lineshape analysis of carbon bonding in sputtered metal-carbon thin films“. In: *Surface Science* 124.2-3 (1983), S. 591–601.
- [113] A. A. Galuska, H. H. Madden und R. E. Allred. „Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon“. In: *Applied Surface Science* 32.3 (1988), S. 253–272.
- [114] B. N. J. Persson u. a. „On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.1 (2005), R1.
- [115] B. N. J. Persson und E. Tosatti. „The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids“. In: *The Journal of Chemical Physics* 115.12 (2001), S. 5597–5610.
- [116] B. N. J. Persson. „Elastoplastic contact between randomly rough surfaces“. In: *Physical Review Letters* 87.11 (2001), S. 116101.
- [117] J. Jäger, J. Moosburger-Will und S. Horn. „Determination of nano-roughness of carbon fibers by atomic force microscopy“. In: *Journal of Materials Science* 48.19 (2013), S. 6803–6810.
- [118] F. El Feninat u. a. „Quantitative assessment of surface roughness as measured by AFM: application to polished human dentin“. In: *Applied surface science* 183.3 (2001), S. 205–215.
- [119] C. E. Shannon. „Communication in the presence of noise“. In: *Proceedings of the IRE* 37.1 (1949), S. 10–21.
- [120] R. B. Blackman und J. W. Tukey. „The measurement of power spectra from the point of view of communications engineering—Part II“. In: *Bell System Technical Journal, The* 37.2 (1958), S. 485–569.

- [121] P. H. C. Eilers. „Parametric time warping“. In: *Analytical chemistry* 76.2 (2004), S. 404–411.
- [122] P. H. C. Eilers und H. F. M. Boelens. „Baseline correction with asymmetric least squares smoothing“. In: *Leiden University Medical Centre Report* (2005).
- [123] P. Wright u. a. „Ultra High Resolution Computed Tomography of Damage in Notched Carbon Fiber—Epoxy Composites“. In: *Journal of Composite Materials* 42.19 (2008), S. 1993–2002.
- [124] A. E. Scott, M. Mavrogordato und P. Wright. „In situ fibre fracture measurement in carbon–epoxy laminates using high resolution computed tomography“. In: *Composites Science and Technology* 71.12 (2011), S. 1471–1477.
- [125] J. M. Hausherr u. a. „Material characterisation of C/SiC: Comparison of computed-tomography and scanning electron microscopy“. In: *Proceedings of the Conference on Damage in Composite Materials*. 2006.
- [126] S. Kalafat, A. Zelenyak und M. G. R. Sause. „In-situ monitoring of composite failure by computing tomography and acoustic Emission“. In: *Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, Denmark*. 2015.
- [127] W. C. Scarfe, A. G. Farman und P. Sukovic. „Clinical applications of cone-beam computed tomography in dental practice“. In: *Journal-Canadian Dental Association* 72.1 (2006), S. 75.
- [128] A. Reinhold. *Nanofocus x-ray tube*. <https://www.google.com/patents/US20080089484> (Stand: 27. Januar 2017). US Patent App. 11/593,636. 2008.
- [129] General Electric Company. *Nanofocus X-ray tube*. <http://www.gemcs.com/en/online-learning-center/nanofocus-x-ray-tube.html>, (Stand: 27. Januar 2017).
- [130] W. Demtröder. *Experimentalphysik III*. Springer-Verlag Berlin, 2005.
- [131] H. S. Park, Y. E. Chung und J. K. Seo. „Computed tomographic beam-hardening artefacts: mathematical characterization and analysis“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 373.2043 (2015), S. 20140388.
- [132] R. A. Brooks und G. Di Chiro. „Beam hardening in x-ray reconstructive tomography“. In: *Physics in medicine and biology* 21.3 (1976), S. 390.
- [133] L. A. Feldkamp, L. C. Davis und J. W. Kress. „Practical cone-beam algorithm“. In: *J. Opt. Soc. Am. A* 1.6 (1984), S. 612–619.
- [134] J. Radon. „Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte langs gewisse Mannigfaltigkeiten, Ber“. In: *Verh. Sachs. Akad. Wiss. Leipzig, Math. Phys. Klass* 69 (1917).

## Literatur

- [135] R. N. Bracewell. „Strip integration in radio astronomy“. In: *Australian Journal of Physics* 9.2 (1956), S. 198–217.
- [136] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri u. a. „NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis“. In: *Nat methods* 9.7 (2012), S. 671–675.
- [137] Michael D Abràmoff, Paulo J Magalhães und Sunanda J Ram. „Image processing with ImageJ“. In: *Biophotonics international* 11.7 (2004), S. 36–42.
- [138] N. Otsu. „A threshold selection method from gray-level histograms“. In: *Automatica* 11.285-296 (1975), S. 23–27.
- [139] W. Rasband. *Voxel Counter*.  
<http://rsb.info.nih.gov/ij/plugins/voxel-counter.html>, (Stand: 27. Januar 2017).
- [140] C. DiFrancia, T. C. Ward und R. O. Claus. „The single-fibre pull-out test. 1: Review and interpretation“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27.8 (1996), S. 597 –612.
- [141] B. Yavin u. a. „Continuous monitoring of the fragmentation phenomenon in single fiber composite materials“. In: *Polymer Composites* 12.6 (1991), S. 436–446.
- [142] B. Miller, P. Muri und L. Rebenfeld. „A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface“. In: *Composites Science and Technology* 28.1 (1987), S. 17 –32.
- [143] D. B Marshall. „An Indentation Method for Measuring Matrix-Fiber Frictional Stresses in Ceramic Composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 67.12 (1984), S. C–259.
- [144] M. Greisel u. a. „Influence of residual thermal stress in carbon fiber reinforced thermoplastic composites on the fiber-matrix interaction evaluated by single-fiber push-out tests“. In: *Proceeding of the 16th European Conference on Composite Materials, Seville, Spain*. 2014.
- [145] W. M. Müller. „Faser-Matrix-Anbindung in keramischen Faserverbundwerkstoffen: Einzelfaser-Push-out-Untersuchungen und Entwicklung einer Siliziumoxycarbid-Faserbeschichtung“. Dissertation. Universität Augsburg, 2014.
- [146] H. H. Finkelnburg. *Läppen*. Springer Berlin Heidelberg, 1951. ISBN: 978-3-642-87265-5.
- [147] R. J. Kerans und T. A. Parthasarathy. „Theoretical analysis of the fiber pullout and pushout tests“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74.7 (1991), S. 1585–1596.
- [148] T. A. Parthasarathy, P. D. Jero und R. J. Kerans. „Extraction of interface properties from a fiber push-out test“. In: *Scripta metallurgica et materialia* 25.11 (1991), S. 2457–2462.

- [149] W.M. Mueller u. a. „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“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 35.11 (2015), S. 2981–2989.
- [150] J. Jaeger u. a. „Influence of plastic deformation on single-fiber push-out tests of carbon fiber reinforced epoxy resin“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 71 (2015), S. 157–167.
- [151] M. Kuntz und G. Grathwohl. „Advanced Evaluation of Push-In Data for the Assessment of Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites“. In: *Advanced Engineering Materials* 3.6 (2001), S. 371–379.
- [152] W. M. Mueller u. a. „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“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 33.2 (2013), S. 441–451.
- [153] M. Greisel u. a. „Influence of residual thermal stress in carbon fiber-reinforced thermoplastic composites on interfacial fracture toughness evaluated by cyclic single-fiber push-out tests“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 66 (2014), S. 117–127.
- [154] G. N. Morscher, J. Martinez-Fernandez und M. J. Purdy. „Determination of Interfacial Properties Using a Single-Fiber Microcomposite Test“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79.4 (1996), S. 1083–1091.
- [155] G. N. Morscher und A. L. Gyekenyesi. „The velocity and attenuation of acoustic emission waves in SiC/SiC composites loaded in tension“. In: *Composites Science and Technology* 62.9 (2002), S. 1171–1180.
- [156] G. N. Morscher, H. M. Yun und J. A. DiCarlo. „In-Plane Cracking Behavior and Ultimate Strength for 2D Woven and Braided Melt-Infiltrated SiC/SiC Composites Tensile Loaded in Off-Axis Fiber Directions“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 90.10 (2007), S. 3185–3193.
- [157] A. M. Zelenyak, M. A. Hamstad und M. G. R Sause. „Finite Element Modeling of Acoustic Emission Signal Propagation with Various Shaped Waveguides“. In: *Proceedings of the 31st Conference of the European Working Group on Acoustic Emission (EWGAE), Dresden, Germany*. 2014, S. 3–5.
- [158] B. R. Tittmann und C. E. Yen. „Acoustic emission technique for monitoring the pyrolysis of composites for process control“. In: *Ultrasonics* 48.6 (2008), S. 621–630.
- [159] J. L. Rose. *Ultrasonic Waves in Solid Media*. United Kingdom, ISBN: 0521548896. 1999.
- [160] M. G. R. Sause. *Fiber reinforced composites: In-situ monitoring*. Springer Science+Business Media, 2016. ISBN: 978-3-319-30953-8.

- [161] M. G. R. Sause, F. Haider und S. Horn. „Quantification of metallic coating failure on carbon fiber reinforced plastics using acoustic emission“. In: *Surface and Coatings Technology* 204.3 (2009), S. 300–308.
- [162] M. G. R. Sause und S. Horn. „Simulation of acoustic emission in planar carbon fiber reinforced plastic specimens“. In: *Journal of Nondestructive Evaluation* 29.2 (2010), S. 123–142.
- [163] M. G. R. Sause und S. Richler. „Finite Element Modelling of Cracks as Acoustic Emission Sources“. In: *Journal of Nondestructive Evaluation* 34.1 (2015), S. 1–13.
- [164] M. Ohtsu und K. Ono. „The generalized theory and source representations of acoustic emission“. In: *Journal of acoustic emission* 5 (1986), S. 124–133.
- [165] M. V. Lysak. „Development of the theory of acoustic emission by propagating cracks in terms of fracture mechanics“. In: *Engineering fracture mechanics* 55.3 (1996), S. 443–452.
- [166] P. D. Wilcox u. a. „Progress towards a forward model of the complete acoustic emission process“. In: *Advanced Materials Research*. Bd. 13. Trans Tech Publ. 2006, S. 69–76.
- [167] M. A. Hamstad, A. O’Gallagher und J. Gary. „Modeling of buried monopole and dipole sources of acoustic emission with a finite element technique“. In: *Journal of acoustic emission* 17.3-4 (1999), S. 97–110.
- [168] P. Hora und O. Červená. „Acoustic emission source modeling“. In: *Applied and Computational Mechanics* 4.1 (2010), S. 25–36.
- [169] C. B. Scruby. „Quantitative acoustic emission techniques“. In: *Nondestructive Testing* 8 (1984).
- [170] L. J. W. S. Rayleigh. „On waves propagated along the plane surface of an elastic solid“. In: *Proceedings of the London Mathematical Society* 17.4 (1885), S. 4–11.
- [171] H. Lamb. „On waves in an elastic plate“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character* (1917), S. 114–128.
- [172] F. Honarvar u. a. „Wave propagation in transversely isotropic cylinders“. In: *International journal of solids and structures* 44.16 (2007), S. 5236–5246.
- [173] A. Marzani. „Time–transient response for ultrasonic guided waves propagating in damped cylinders“. In: *International Journal of Solids and Structures* 45.25 (2008), S. 6347–6368.
- [174] J. N. Barshinger und J. L. Rose. „Guided wave propagation in an elastic hollow cylinder coated with a viscoelastic material“. In: *Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, IEEE Transactions on* 51.11 (2004), S. 1547–1556.

- [175] H. Nishino u. a. „Modal analysis of hollow cylindrical guided waves and applications“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 40.1R (2001), S. 364.
- [176] MISTRAS Group Inc. *USB AE Node, Product Bulletin*.  
[http://www.mistrasgroup.com/products/company/Publications/-2\\$Acoustic\\_Emission/USB\\_AE\\_Node.pdf](http://www.mistrasgroup.com/products/company/Publications/-2$Acoustic_Emission/USB_AE_Node.pdf), (Stand: 27. Januar 2017).  
 Datenblatt. 2013.
- [177] R. Unnthórsson. *Hit Detection and Determination in AE Bursts*.  
 INTECH Open Access Publisher, 2013.
- [178] MISTRAS Group Inc. *WD sensor: Wideband differential sensor, Product Data Sheet*.  
[http://www.physicalacoustics.com/content/literature/sensors/Model\\_WD.pdf](http://www.physicalacoustics.com/content/literature/sensors/Model_WD.pdf),  
 (Stand: 27. Januar 2017). Datenblatt. 2011.
- [179] A. M. Zelenyak, M. A. Hamstad und M. G. R. Sause. „Modeling of Acoustic Emission Signal Propagation in Waveguides“. In: *Sensors* 15.5 (2015), S. 11805–11822.
- [180] M. G. R. Sause u. a. „Pattern recognition approach to identify natural clusters of acoustic emission signals“. In: *Pattern Recognition Letters* 33.1 (2012), S. 17–23.
- [181] J. MacQueen u. a. „Some methods for classification and analysis of multivariate observations“. In: *Proceedings of the fifth Berkeley symposium on mathematical statistics and probability*. Bd. 1. Oakland, CA, USA. 1967, S. 281–297.
- [182] S. P Lloyd. „Least squares quantization in PCM“. In: *Information Theory, IEEE Transactions on* 28.2 (1982), S. 129–137.
- [183] E. W. Forgy. „Cluster analysis of multivariate data: efficiency versus interpretability of classifications“. In: *Biometrics* 21 (1965), S. 768–769.
- [184] J. T Tou. „DYNOC—A dynamic optimal cluster-seeking technique“. In: *International Journal of Computer & Information Sciences* 8.6 (1979), S. 541–547.
- [185] D. L. Davies und D. W Bouldin. „A cluster separation measure“. In: *Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on PAMI-1.2* (1979), S. 224–227.
- [186] P. J. Rousseeuw. „Silhouettes: a graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis“. In: *Journal of computational and applied mathematics* 20 (1987), S. 53–65.
- [187] L. Hubert und P. Arabie. „Comparing partitions“. In: *Journal of classification* 2.1 (1985), S. 193–218.
- [188] S. Günter und H. Bunke. „Validation indices for graph clustering“. In: *Pattern Recognition Letters* 24.8 (2003), S. 1107–1113.

## Literatur

- [189] C. Nietzold u. a. „Functional group quantification on epoxy surfaces by chemical derivatization (CD)-XPS“. In: *Surface and Interface Analysis* 46.10-11 (2014), S. 668–672.
- [190] F. Tuinstra und J. L. Koenig. „Characterization of graphite fiber surfaces with Raman spectroscopy“. In: *Journal of Composite Materials* 4.4 (1970), S. 492–499.
- [191] Y. Huang und R. J. Young. „Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN-and pitch-based carbon fibres“. In: *Carbon* 33.2 (1995), S. 97–107.
- [192] J. W. Kirchner. „Aliasing in  $1/f$  noise spectra: Origins, consequences, and remedies“. In: *Physical Review E* 71.6 (2005), S. 066110.
- [193] E. Shim, J. O. Park und M. Srinivasarao. „Forced coating of polypropylene fibers with non-wetting fluids: The scaling of the film thickness“. In: *Modern Physics Letters B* 22.22 (2008), S. 2043–2053.
- [194] C. H. Park und L. Woo. „Modeling void formation and unsaturated flow in liquid composite molding processes: a survey and review“. In: *Journal of reinforced plastics and composites* 30.11 (2011), S. 957–977.
- [195] V. Rohatgi, N. Patel und L. J. Lee. „Experimental investigation of flow-induced microvoids during impregnation of unidirectional stitched fiberglass mat“. In: *Polymer Composites* 17.2 (1996), S. 161–170.
- [196] D. York. „Least-squares fitting of a straight line“. In: *Canadian Journal of Physics* 44.5 (1966), S. 1079–1086.
- [197] D. York u. a. „Unified equations for the slope, intercept, and standard errors of the best straight line“. In: *American Journal of Physics* 72.3 (2004), S. 367–375.
- [198] Hexcel. *HexFlow RTM-6 Product Data*.  
<http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/RTM-Data-Sheets/RTM6-global.pdf>, (Stand: 27. Januar 2017).  
Datenblatt.
- [199] J. Robertson. „Amorphous carbon“. In: *Advances in Physics* 35.4 (1986), S. 317–374.
- [200] S. J. A. Haug, W. M. Mueller und S. Horn. „Influence of carbon-fiber surface treatment on the properties of CFRC Materials“. In: *Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, Denmark*. 2015.
- [201] K. B. Broberg. *Cracks and Fracture*. San Diego USA, ISBN: 978-0-12-134130-5. 1999.
- [202] K. B. Broberg. „Constant velocity crack propagation—dependence on remote load“. In: *International Journal of Solids and Structures* 39.26 (2002), S. 6403–6410.

- [203] J. Lambros und A. J. Rosakis. „Shear dominated transonic interfacial crack growth in a bimaterial-I. Experimental observations“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 43.2 (1995), S. 169–188.
- [204] C. Liu, J. Lambros und A. J. Rosakis. „Highly transient elastodynamic crack growth in a bimaterial interface: higher order asymptotic analysis and optical experiments“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 41.12 (1993), S. 1887–1954.
- [205] C. Liu, Y. Huang und A. J. Rosakis. „Shear dominated transonic interfacial crack growth in a bimaterial I-II. Asymptotic fields and favorable velocity regimes“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 43.2 (1995), S. 189–206.
- [206] S. J. A. Haug u. a. „Fiber-Matrix Adhesion in CFRC Greenbodies and its Influence on Microcrack Formation during the Carbonization Process“. In: *Proceedings of the 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Toronto, Canada*. 2016.

# Danksagungen

Zum Abschluss meiner Dissertation möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. S. Horn, der mir die Promotion am Lehrstuhl für Experimentalphysik II ermöglicht und durch zahlreiche anregende Vorschläge die Arbeit stets vorangetrieben hat. Die intensiven wissenschaftlichen Diskussionen haben wichtige Impulse für das Vorankommen der vorliegenden Arbeit geliefert.
- Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meinem Betreuer Dr. Wolfgang Müller für die engagierte und umfassende Unterstützung während des gesamten Verlaufs meiner Promotion. Insbesondere möchte ich mich bei Wolfgang dafür bedanken, dass er mir stets geholfen hat fokussiert zu bleiben und das Ziel dieser Arbeit nicht aus den Augen zu verlieren.
- Bei Herrn Prof. Dr. M. Heine möchte ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens bedanken.
- Dem Projektpartner SGL Carbon GmbH möchte ich für die Finanzierung des Projekts, in dessen Rahmen die vorliegende Arbeit entstanden ist, bedanken. Insbesondere danke ich Herrn Dr. A. Kienzle für die angeregten wissenschaftlichen Diskussionen der Ergebnisse während zahlreicher Meetings und Frau I. Krätschmer für die Unterstützung bei der Herstellung des Probenmaterials.
- Bei Prof. Dr. Markus Sause möchte ich mich für die umfangreiche Unterstützung bei allen Fragestellungen und Problemen rund um die Schallemissionsanalyse und darüber hinaus bedanken. Ohne seine wertvollen Ratschläge und Hilfestellungen wären die Ergebnisse dieser Analyse in dieser Form nicht entstanden.
- Bei Dr. Aladin Ullrich möchte ich mich für die Hilfestellung bei zahlreichen technischen Fragen im Bezug auf die Augersonde bedanken, insbesondere für die unkomplizierte Hilfe in der ein oder anderen technischen Notlage.
- Thomas Guglhör möchte ich für seine Hilfe bei der spektralen Auswertung der Faseroberflächenrauheit danken. Ohne seine umfangreiche Vorarbeit in diesem Themengebiet und seine Hilfe bei der Umsetzung der Auswertemethode mittels Origin wäre eine Anwendung auf die Faseroberfläche nicht ohne Weiteres möglich gewesen.

- Auch Sinan Kalafat möchte ich für seine Hilfe bei der spektralen Auswertung der Faseroberflächenrauheit danken. Zusätzlich möchte ich ihm für zahlreiche interessante Einblicke in die Schallemissionsanalyse danken, die mir sehr bei der Umsetzung dieser Untersuchungen geholfen haben. Auch möchte ich mich für seiner Hilfe im Bezug auf die CT-Messungen bedanken. Darüber hinaus möchte ich ihm für viele anregende, unterhaltsame und gesellige Gespräche - buchstäblich über „Gott und die Welt“ - danken.
- Bei den Kollegen des Lehrstuhls für Experimentalphysik 2 möchte ich mich für ein angenehmes Arbeitsklima, viele erhellende und belustigende Gespräche, den ein oder anderen Spieleabend und im Allgemeinen sehr schönen 4 Jahre bedanken.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern dafür bedanken, dass sie mich mein ganzes Leben in allem was ich getan habe stets unterstützt haben und insbesondere bei meinem Vater, für seine Geduld bei der Rechtschreibkorrektur dieser Arbeit. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Frau Patricia dafür bedanken, dass sie während der Promotion immer für mich da war, egal wie schwer mein Tag oder realitätsfern meine Probleme auch waren.