

# Vergleich von Messmethoden zur Quantifizierung des Faserabbrands an kurzfaserverstärkten C/SiC-Bauteilen

G. Obermeier, C. Reiter, R. Lebmeier, M.G.R. Sause, S. Horn, Universität Augsburg

## Zusammenfassung

Kohlenstofffaserverstärkte Keramiken unterliegen im Einsatz bei hohen Temperaturen an Luft einer Degradation ihrer mechanischen Kennwerte aufgrund fortlaufenden Faserschwunds durch Oxidation des Kohlenstoffs. An kurzfaserverstärkten LSI-C/SiC-Bauteilen wurden variierende Grade des Faserabbrands durch Oxidation bei 800°C an Luft eingestellt. Als Maß für den Abbrand wurde der damit verbundene Massenverlust herangezogen. Der Fortschritt des Abbrands wurde räumlich mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Verbindung mit Elementanalyse (EDX) aufgelöst. Die mikroskopische Analyse belegt, dass die Oxidation der Fasern mit einer von den Außenflächen der Proben ausgehenden fortschreitenden scharfen Front erfolgt. Die Auswirkungen des Abbrands auf die physikalischen Eigenschaften wurden mittels Messungen des elektrischen AC-Widerstands und Ultraschallmessungen im Frequenzbereich zwischen 20 kHz und 2 MHz untersucht. Der elektrische Widerstand wächst mit zunehmendem Massenverlust aufgrund des zunehmenden Schwunds der leitfähigen Kohlenstofffasern. Änderungen des Widerstands für Massenverluste von kleiner als 3% liegen im Bereich des statistischen Fehlers. Im Gegensatz dazu ergibt sich in diesem Bereich ein systematischer Zusammenhang zwischen Änderungen der Schallgeschwindigkeit, der akustischen Dämpfung und dem Massenverlust. Mit zunehmendem Massenverlust nimmt die akustische Dämpfung zu und die Schallgeschwindigkeit ab. Aufgrund der engen Verbindung von akustischen und mechanischen Eigenschaften ergibt sich damit die Möglichkeit die Degradation der mechanischen Eigenschaften bereits bei geringem Abbrand zerstörungsfrei zu evaluieren.

**Stichwörter:** LSI-C/SiC; faserverstärkte Keramik; Oxidation; zerstörungsfreie Werkstoffprüfung; Akustische Dämpfung; Schallgeschwindigkeit; Elektrischer Widerstand

## 1 Einleitung

Nach aktuellem Stand der Technik wird der oxidative Einfluss auf kohlenstofffaserverstärkte Keramik bereits zerstörungsfrei untersucht, jedoch sind die zumeist eingesetzten Verfahren wie Ermittlung des Massenverlust oder Sichtprüfung nicht immer in der Lage die wirtschaftlichen und technischen Anforderungen in der Praxis zu erfüllen. Eine Bestimmung des Abbrands über Massenverlust setzt zum einen die (De-)Montage des Bauteils voraus, zum anderen, dass eine Gewichtsänderung ausschließlich auf die Oxidation der Fasern zurückzuführen ist und nicht durch Umwelteinflüsse beeinträchtigt wird. Zum selben Zweck angewandte Sichtprüfungen werden subjektiv durchgeführt und können dadurch große Toleranzen in der Bewertung aufweisen. Es bestehen klare Zusammenhänge zwischen relativ geringen Massenverlusten durch Oxidation der Faserverstärkung und einhergehender Abnahme der Bruchfestigkeiten sowie der Schadenstoleranzen [1][2]. Ziel ist es, ein nicht mit den o.g. Einschränkungen behaftetes zerstörungsfreies Messverfahren zu etablieren, das empfindlich auf den festigkeitsrelevanten Faseranteil ist. Nach Bestimmung des Zusammenhangs der mechanischen Kennwerte mit der Messgröße dieses Verfahrens ließe sich dann die Einsatzfähigkeit thermisch belasteter Bauteile konkreter beurteilen. Im Folgenden werden als Methoden die Messung des elektrischen Widerstands und akustischer Kenngrößen untersucht.

## 2 Proben

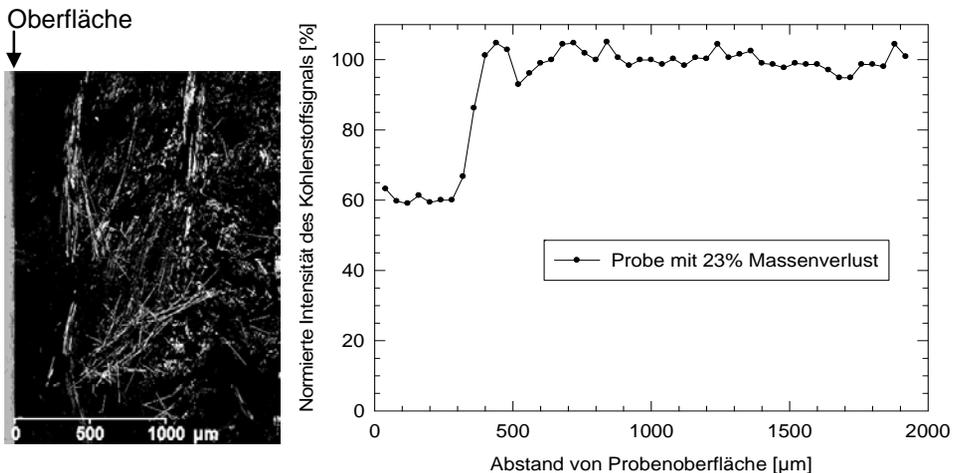
Gegenstand der Untersuchungen sind mittels Flüssigsilizierung industriell hergestellte kurzfaserverstärkte C/SiC Elemente (LSI-C/SiC). Dabei handelt es sich um Rundproben, deren maximale Abmessungen von 26 mm Durchmesser und 3 mm Dicke durch die Geometrie der Serienbauteile festgelegt sind, denen sie entnommen wurden.

## 3 Oxidation

Zur Einstellung unterschiedlicher Oxidationsstufen wurden die Proben in einem Rohröfen bei 800°C in einem Luft/N<sub>2</sub>-Gemisch bei konstantem Durchfluss und definiert einstellbaren Sauerstoffanteilen für unterschiedliche Zeiten ausgelagert. Unterschiedliche Abbrandstufen wurden jeweils an einer Probe durch sukzessive Auslagerungsschritte mit zwischenzeitlichen Messvorgängen eingestellt.

## 4 Räumliche Abbrandanalyse mittels REM / EDX

Zur Untersuchung der Oxidationsgebiete sowie deren Fortschritt wurden von einzelnen Proben Querschnitte präpariert und mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Verbindung mit Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. **Bild 1** links zeigt exemplarisch die Kohlenstoffverteilung (helle Bereiche: hoher C-Anteil) in einer stark oxidierten Probe (23% Massenverlust), bei der nur noch im Inneren der Probe die Faserverstärkungen erhalten sind. Dabei ist der Grenzverlauf der oberflächennahen Oxidation klar zu erkennen.



**Bild 1** Räumliche Kohlenstoffverteilung mittels EDX eines Querschnitts einer C/SiC-Rundprobe mit 23% Massenverlust (links) und Verlauf des gemittelten und normierten Kohlenstoffanteils vom Probenrand nach innen (rechts). Der Nullpunkt der Längenskala bezeichnet den Probenrand.

Zur quantitativen Erfassung des Verlaufs des Kohlenstoffanteils vom Rand zum Inneren der Probe wurde, um die Inhomogenität des Werkstoffs auszumitteln, der Querschnitt in etwa 50 parallel zur Oberfläche verlaufende Streifen mit einer Breite von 40 µm eingeteilt. Die Intensität des Kohlenstoffsignals wurde innerhalb jedes Streifens integriert, auf den Mittelwert der nahezu konstanten Werte im Inneren der Probe (tiefer als 600 µm vom Rand entfernt) normiert und als Funktion des Abstands vom Rand der Probe aufgetragen (**Bild 1** rechts). Der Kohlenstoffgehalt fällt etwa 300 µm von der Oberfläche entfernt drastisch innerhalb etwa

100  $\mu\text{m}$  vom Wert im Innern um nahezu 40% ab. Bei Proben mit Massenverlusten unterhalb 10% konnte eine sprunghafte Konzentrationsänderung nicht mehr eindeutig aufgelöst werden.

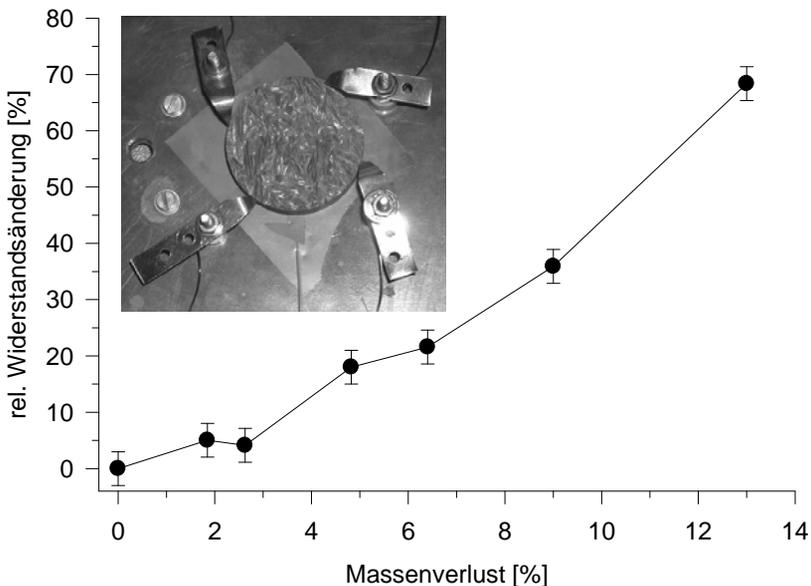
## 5 Messmethoden

### 5.1 Elektrische Widerstandsmessung

Der elektrische Widerstand der Proben wird im Wesentlichen von den Kohlenstofffasern aufgrund ihres geringeren spezifischen Widerstands (1,5 bis 2,4  $\text{m}\Omega\text{cm}$  [3]) im Vergleich zur polykristallinen SiC-Matrix (100  $\text{m}\Omega\text{cm}$  [4]) bestimmt. Der Abbrand von Kohlenstofffasern lässt somit einen Zusammenhang zwischen einer Zunahme des Widerstands und einem Faserabbrand erwarten.

Der elektrische Widerstand wurde mittels Vierpunktcontactierung zur Eliminierung von Zuleitungs- und Kontaktwiderständen und einer AC- Lock-in-Technik zur Eliminierung von möglichen Offsets gemessen. Aufgrund der speziellen Anordnung der Kontakte (Inset von **Bild 2**) und der vorliegenden Probengeometrie liegt die Anwendung der van-der-Pauw-Methode zur Bestimmung des spezifischen Widerstands nahe [5], obwohl die Voraussetzung der Homogenität der Probe im vorliegenden Fall nicht notwendigerweise erfüllt ist. Der spezifische Widerstand von thermisch unbelasteten Proben variiert zwischen 5.8 und 6.2  $\text{m}\Omega\text{cm}$ .

In **Bild 2** ist die relative Änderung des Widerstands, bezogen auf den unbelasteten Ausgangswert, dargestellt.



**Bild 2** Relative elektrische Widerstandsänderung als Funktion des Massenverlusts. Der Inset zeigt den Messaufbau nach der van-der-Pauw-Methode.

Es ist eine signifikante Zunahme des Widerstands zu beobachten, insbesondere für größere Massenverluste. Jedoch erschwert der oberflächennahe Bereich, der gemäß REM-Analyse einen deutlich geringeren Faseranteil aufweist, eine zuverlässig reproduzierbare Kontaktierung. Bei zu schwach angepressten Kontakten wird die Messung durch den nur gering leitfähigen Oberflächenbereich dominiert, bei zu starker Anpressung können die

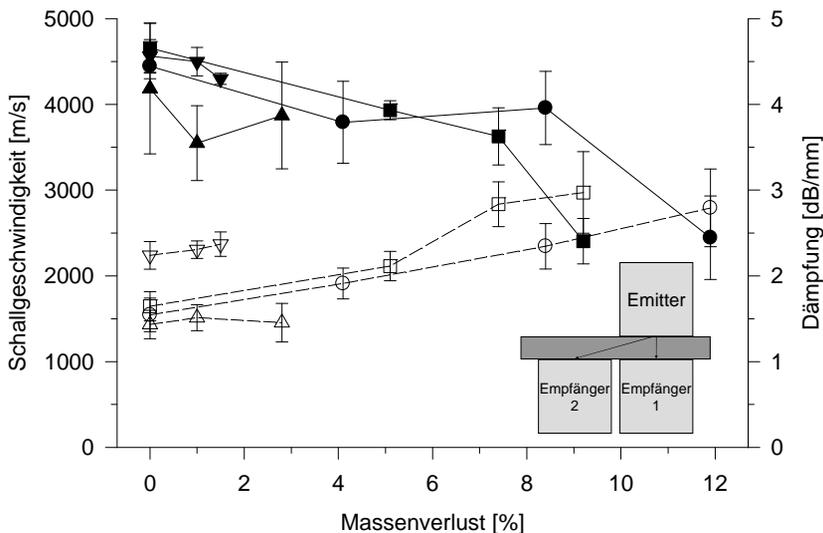
Kontakte relativ leicht durch die oxidierte Schicht hindurch Kontakt zu nahezu vollständig intakten Werkstoffschichten erlangen. Vor allem in Bereichen geringen Abbrands (kleiner 3%), die bereits einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben können, liegen die Widerstandsänderungen im Bereich des statistischen Fehlers.

## 5.2 Schallgeschwindigkeit und Dämpfung

Die elastischen Eigenschaften und damit die akustischen Eigenschaften der Proben werden durch das Vorhandensein der Fasern beeinflusst, obwohl diese eine ähnlich hohe longitudinale Schallgeschwindigkeit (ca. 11000 m/s [6]) wie polykristallines SiC (zwischen 12000 und 13000 m/s [7]) aufweisen. Der Verlust der C-Faseranteile erhöht den Porenvolumenanteil und verursacht somit in den vorliegenden Proben eine effektive Verringerung der mittleren Schallgeschwindigkeit. Darüber hinaus tritt aufgrund der Bildung von Hohlräumen und der Degradation der Grenzfläche zwischen Fasern und SiC eine zunehmende Schallschwächung (Dämpfung) auf.

Um diese akustischen Eigenschaften zu bestimmen wurden Messungen in verschiedenen Probenaltern mit unterschiedlichen Sensoren durchgeführt. Die im Vergleich zur Sensorgröße und Wellenlänge geringe Probengröße führt dabei zu erheblichen Geometrieeffekten [8][9]. Durch die geringe Probengröße kommt es zu einer Interferenz der longitudinalen und transversalen Schallwellen, was zu einer Ausbildung von Plattenwellen führt [8]. Es ist daher beim gewählten Aufbau korrekterweise nicht von der eigentlichen (longitudinalen) Schallgeschwindigkeit des Werkstoffs zu sprechen, sondern von einer stark geometriegeprägten Messzeit zwischen gesendetem Impuls und Ankunft eines messbaren Signals. Die Bestimmung des Zeitpunkts des Ersteinsatzes einer Welle am Empfangssensor erfolgte mittels eines automatisierten schwellwertunabhängigen Verfahrens basierend auf dem Akaike-Informations-Kriterium (engl. AIC) [10], das nach Maeda [11] direkt auf die vorliegenden transienten Signale angewandt werden kann.

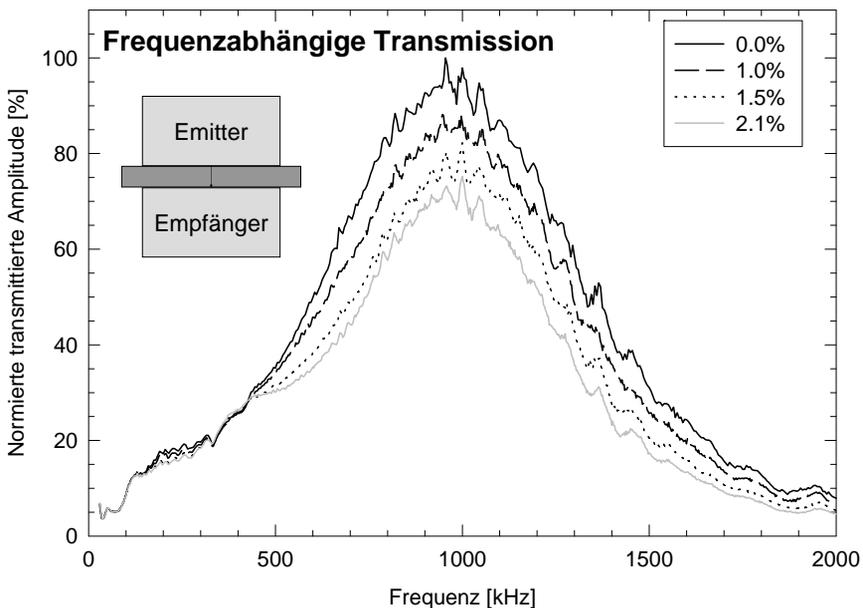
Im Probenaufbau zur Schallgeschwindigkeitsmessung (Inset von **Bild 3**) wurden drei Sensoren mit Silikonpaste als Koppelmittel mit einem definierten Anpressdruck auf die Probe aufgebracht.



**Bild 3** Schallgeschwindigkeit (geschlossene Symbole) und zugehörige Dämpfung der Maximalamplitude (offene Symbole) von vier Proben in unterschiedlichen Abbrandstufen. Der Inset zeigt schematisch die Versuchsanordnung unter Berücksichtigung der Größenverhältnisse.

Der Emitter wurde mittels eines Nadelpulses mit 20 ns Breite angeregt und die entsprechenden Eingangssignale durch baugleiche Empfängersensoren aufgezeichnet. Die Schallgeschwindigkeit wurde aus dem Verhältnis des Wegunterschieds der Mittelpunkte der Sensorflächen und dem Unterschied der Ersteinsatzzeitpunkte berechnet. Die dargestellten Dämpfungsergebnisse resultieren aus dem Verhältnis der Maximalamplituden von Empfänger 1 und Empfänger 2. Für jede Messung wurden etwa 100 Pulse ausgewertet. Je Abbrandstufe wurden zehn Messungen mit wiederholtem Ein- und Ausbau (und damit erneut vorgenommener Ankopplung) durchgeführt. Mit zunehmendem Massenverlust nehmen die Schallgeschwindigkeit ab und die Dämpfung zu (**Bild 3**). Die aufgetragenen Fehlerbereiche werden von den statistischen Abweichungen der mehrfach wiederholten Messungen bestimmt, die größer sind als die statistischen Fehler der Pulsfolgen einer Einzelmessung. Dieser aufbaubedingte Effekt ist vermutlich auf eine variierende Ankopplung zurückzuführen, die stark vom verwendeten Koppelmittel abhängt und zusätzlich von der Porosität der Probe beeinflusst wird, die mit fortschreitendem Faserabbrand zunimmt.

Zusätzlich zu der breitbandigen Anregung wurde die frequenzabhängige Transmission in einem entsprechend angepassten Aufbau mit breitbandigen Sensoren, deren Empfindlichkeit sich über einen größeren Frequenzbereich erstreckt (20 kHz bis 2 MHz), untersucht (Inset von **Bild 4**), da die Möglichkeit besteht, dass einzelne Frequenzbereiche empfindlicher auf die Auswirkungen des Faserabbrands reagieren. Hier wurde der Emitter mittels eines Wellenpaketes mit der aufgetragenen Mittenfrequenz angeregt, der Probekörper in Dickenrichtung durchschallt und auf der Empfängerseite aufgezeichnet.



**Bild 4** Frequenzabhängigkeit der Amplitude einer Probe in unterschiedlichen Abbrandstufen, normiert auf den Maximalwert der Amplitude im unbelasteten Ausgangszustand. Der Inset zeigt schematisch die Versuchsanordnung unter Berücksichtigung der Größenverhältnisse.

In **Bild 4** ist die transmittierte Amplitude, normiert auf den Maximalwert der Amplitude im unbelasteten Anfangszustand, dargestellt. Bereits bei relativ geringen Massenverlusten ist eine signifikante Abnahme der transmittierten Amplitude zu beobachten. Der Grund dafür ist, wie schon beim Aufbau aus **Bild 3** nachgewiesen werden konnte, die stärkere Dämpfung mit zunehmendem Faserschwund. Im Vergleich zur Dämpfungsmessung mit zwei

empfangenden Sensoren ergeben sich hier stärkere relative Änderungen des Messsignals als Funktion des Massenverlusts.

Um sicherzustellen, dass eine Verringerung der Schalltransmission auf Dämpfung durch Faserschwund zurückzuführen ist und nicht auf apparative Effekte, ist eine reproduzierbare Ankopplung entscheidend. Bei den hier vorgestellten Messungen war der Fehler durch wiederholte Neuankopplung (in **Bild 4** nicht eingezeichnet der besseren Übersichtlichkeit wegen) geringer als die Abschwächung der Amplitude als Folge des Abbrands.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Es wurden Messungen des elektrischen Widerstands, der Schallgeschwindigkeit und der akustischen Dämpfung an C/SiC-Proben unterschiedlicher Abbrandstufen durchgeführt. Bei allen untersuchten Messgrößen konnte eine systematische Änderung mit fortschreitendem Faserabbrand aufgezeigt werden. Eine eindeutige Zuordnung bei Massenverlusten kleiner 1% ist zum derzeitigen Stand bei keinem der Messverfahren möglich, wodurch zumindest in einigen heutigen Einsatzbereichen keine für die Praxis notwendigen Genauigkeiten erreicht werden.

Obwohl Widerstandsmessungen aufgrund von Problemen bei der Reproduzierbarkeit der Kontaktierung schwierig sind, konnte in Bereichen größerer Massenverluste eine signifikante Korrelation mit dem Abbrand festgestellt werden. Allerdings liegt die Widerstandsänderung für Massenverluste kleiner als 3% im Bereich des statistischen Fehlers. Die Messungen der Schallgeschwindigkeit und der akustischen Dämpfung dagegen sind für ähnlich geringen Faserschwund sensitiver und mit deutlich kleinerem Fehler behaftet. Der erheblich einfachere Aufbau der Schallgeschwindigkeitsmessung kann im Bereich der Kopplung Sensor/Probe deutlich verbessert werden um eine bessere Korrelation von Messsignal zu Massenverlust zu erreichen. Aus heutiger Sicht liegt im Bereich der Dämpfungsmessungen das größte Potential um signifikante und reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen. Die frequenzabhängige Messung der Schalltransmission zeigt, dass im Frequenzbereich oberhalb 500 kHz ein größerer Effekt des Abbrands auf die relativen akustischen Eigenschaften der Probe zu erwarten ist. Im Fall der Messbarkeit einer eindeutigen Korrelation zwischen den akustischen und elastischen Eigenschaften, d.h. einer zerstörungsfreien Prüfung des Faserabbrands, besteht die Chance die Akzeptanz der Werkstoffgruppe im Alltagseinsatz wesentlich zu steigern.

## 7 Literatur

- [1] Halbig, M.C.; Brewer, D.N.; Eckel, A.J. and Cawley, J.D.: NASA Tech. Memo. 107457 (1997).
- [2] Lamouroux, F. and Camus, G.: J. Eur. Ceram. Soc., 14 (1994), 177.
- [3] Ullmann, F.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, elektronische Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [4] Harper, C.: Handbook of ceramics, glasses, and diamonds, McGraw-Hill, N.Y., 2001.
- [5] van der Pauw, L.J.: Philips Res. Rep., 13 (1958), 1.
- [6] Morgan, P.: Carbon fibers and their composites, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- [7] Gulden, T.D.: J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969), 585.
- [8] Krautkrämer, J.; Krautkrämer H.: Werkstoffprüfung mit Ultraschall, Springer, Berlin, 1986.
- [9] Cremer, L.; Heckl, M: Körperschall, Springer, Berlin, 1996.
- [10] Akaike, H.: IEEE Trans. Automat. Control, 19 (1974), 716.
- [11] Maeda, N.: Jishin, 38 (1985), 365.