

Technische Universität München
Lehrstuhl für Carbon Composites

**Kohlenstofffaser verstärkter Kohlenstoff: Faser Matrix Anbindung
und deren Einfluss auf den Kurzfaserverbund**

Daniel Heim

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen
Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. med. Dr.-Ing. habil.
Erich Wintermantel

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Siegfried R. Horn,
Universität Augsburg

Die Dissertation wurde am 26.11.2013 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen
am 18.07.2014 angenommen.

Danksagung

Mein Dank gilt vor allem meiner Frau für ihre unendliche Geduld. Meinem Bruder für die zahlreichen Diskussionen bei einem Kaffee in der Mittagspause. Meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung.

Ich danke außerdem allen beteiligten Mitarbeitern der SGL. Insbesondere Christian Klotz, der mir bei meiner Doktorarbeit von Anfang an mit seiner Erfahrung im Bereich CFC mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler für das Vertrauen in die Fähigkeiten eines Physikers und die Möglichkeit auf dem Thema CFC meine Doktorarbeit zu verfassen. Ich danke Prof. Dr. rer. nat. Siegfried R. Horn für die Übernahme des 2. Gutachters.

Dank gebührt auch Swen Zaremba, meinem Gruppenleiter, der mich trotz dem ihm fachlichen fremden Thema stets unterstützte.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei meinen LCC Kollegen. Die letzten drei Jahre waren einfach toll. Es hat mir viel Spaß gemacht mit euch zusammen das LCC aufzubauen!

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Optimierung der mechanischen Eigenschaften des keramischen Verbundwerkstoffes Kohlenstofffaser-verstärkter Kohlenstoff (CFC). Es gibt zwei Anforderungen bei dieser Optimierung. Die Erste ist die Maximierung der mechanischen Biegeeigenschaft. Die Zweite ist ein pseudo duktiles Versagen, durch welches der keramische Verbundwerkstoff CFC schadenstolerant wird. Diese beiden Anforderungen werden vor allem vom Faser-Matrix-Interfaces (FMI) beeinflusst. Aus diesem Grund wurden drei Typen von Kohlenstofffasern für unidirektionale (UD) endlosfaserverstärkte Verbunde als auch für quasiisotrope Kurzfaserverbunde untersucht.

Die drei Fasertypen unterscheiden sich neben fasertypischen Eigenschaften vor allem bezüglich der Faseroberfläche und somit bzgl. ihres FMI. Von den drei Typen, sind zwei hochfesten Fasern mit unterschiedlichen Oberflächenaktivierungen (HT1 und HT2) sowie einer hochmoduligen Faser (HM). Die Faseroberflächen wiesen in Röntgenphotoelektronenspektroskopiemessungen unterschiedliche Menge an funktionellen Gruppen, wie z.B. C-OH, C=O und COOH, auf. Dabei besaß die HT1-Faser die größte Menge, gefolgt von der Menge auf der HT2-Faser. Die HM-Faser hatte die kleinste Menge. Diese Reihung wurde ebenfalls mit Hilfe des spezifischen elektrischen Widerstandes nachgewiesen. Mikroskopische Nanoindenter- und makroskopischen Scherfestigkeitsmessungen an UD-CFC-Verbunden zeigen, dass die Oberflächenfunktionalisierung mit der Stärke des FMI korreliert. Je mehr funktionelle Oberflächengruppen vorhanden sind, desto stärker ist das FMI. Im Fall der HT1-Faser ist das FMI so stark, dass im carbonisierten Zustand bei Biegeversuch kein pseudo duktiles Bruchverhalten vorliegt und der HT1-Faser CFC-Verbund bei der Graphitierung delaminiert. Dieser Zusammenhang wurde ebenso bei den quasiisotropen kurzfaserverstärkten HT1-Faser CFC-Verbunden beobachtet. Für die quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbunde wurde die starke Anbindung der HT1-Faser durch eine thermische Vorbehandlung modifiziert und dabei geschwächt. Die Verbunde mit modifizierten Fasern versagten pseudo duktil, es traten keine Delaminationen bei der Graphitierung auf. Die Biegefestigkeit dieser Ver-

bunde wurde um mehr als 60 % im Vergleich zu den nicht modifizierten Fasern gesteigert.

Die Biegeeigenschaften der quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbunde sind sowohl vom Fasertypen bzw. deren FMI als auch vom Faservolumengehalt im CFK-Zustand abhängig. Der Faservolumengehalt muss so gewählt werden, dass keine Dickenzunahme bei der ersten Carbonisierung auftritt. Ansonsten verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften. Die Faserlänge hat im untersuchten Längenbereich von 6 mm bis 18 mm keinen Einfluss auf die Biegeeigenschaften, da die Fasern wie eine Partikelverstärkung wirken.

Die beste Parameterkombination für quasiisotrope kurzfaserverstärkte CFC-Verbunde dieser Arbeit waren die mit 18 mm langen HT2-Fasern verstärkten Platten mit einem Faservolumengehalt in CFK-Zustand von 40 %. Im dreimal mit Pech nachverdichteten und anschließend carbonisierten Zustand (D3) lag die Biegefestigkeit und der Biege-E-Modul dieser Platten bei 98 ± 22 MPa bzw. 32 ± 6 GPa. Zusätzlich wurde ein Teil der Platten bei 2000 °C graphitiert. In diesem Zustand (G3) war die Biegefestigkeit 94 ± 23 MPa und der Biege-E-Modul 32 ± 7 GPa. Im D3- und G3-Zustand versagten die Biegeproben pseudo duktil und wiesen damit die geforderte Schadentoleranz auf.

Abstract

The study presented here addresses the optimization of carbon fiber reinforced carbon (CFRC). There are two principal objectives within the optimization; maximizing mechanical bending properties and damage tolerance via pseudo-ductile fracture. Both properties are dominated by the fiber-matrix-interface (FMI). Therefore three PAN-based carbon fiber types with different FMI were investigated for unidirectional continuous fiber CFRC as well as quasi-isotropic short fiber CFRC.

Two of the studied carbon fibers were high tensile fibers with different surface treatments (HT1 and HT2). The third fiber type was a high modulus fiber (HM). X-ray photoelectron spectroscopy measurements show different amounts of functional surface groups, e.g. C-OH, C=O, and COOH. HT1 exhibits the largest amount and HM the lowest. The same properties were measured via specific electrical resistance determination. HT1 exhibits the largest resistance and HM the lowest. Microscopic nanoindenter filament Push-out-Testing and macroscopic short beam testing revealed a correlation between the amount of functional groups on the surface and the FMI strength. The higher the amount of functional groups, the stronger the interface is. HT1's FMI is so strong that brittle failure occurs and HT1 CFRC delaminates during the graphitization process. The same behavior was observed for quasi-isotropic short fiber CFRC. Flexural properties are related to fiber type, FMI and fiber volume fraction in greenbody state. Thus the fiber volume fraction must be chosen such that no increase of thickness occurs during carbonization. Otherwise mechanical properties will decrease. No influence of fiber length was noticed on bending properties in the fiber length range of 6 mm to 18 mm. This indicates that short fibers act as particle reinforcement.

FMI of HT1 fibers was weakened by thermal pretreatment. Therefore delamination was suppressed during graphitization. CFRC, made of modified HT1, exhibited pseudo-ductile fracture and an increase in the flexural strength of 60 % in comparison to unmodified HT1 CFRC.

CFRC plates made of HT2 with a fiber length of 18 mm and a fiber volume fraction in greenbody state of 40 % exhibited best flexural properties. The three times with pitch densified and carbonized plates had a flexural

strength of 98 ± 22 MPa and a flexural modulus of 32 ± 6 GPa. Final heat treatment at $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ in inert atmosphere changed the properties to 94 ± 23 MPa and 32 ± 7 GPa. In both states, carbonized and graphitized, the CFRC plates showed a pseudo-ductile fracture.

Inhaltsangabe

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Stand der Technik von CFC	5
2.1. Kohlenstofffaser.....	8
2.2. Precursorenmatrix	10
2.3. Faser-Matrix-Interface - FMI.....	11
2.4. Faserlängenabhängige Festigkeit von kurzfaserverstärkten Verbunden.....	13
2.4.1. Unidirektional kurzfaserverstärkte Verbunde	13
2.4.2. Quasiisotrope kurzfaserverstärkte Verbunde	13
3. Herstellungsprozess von CFC	16
3.1. Herstellungsprozess CFK- bzw. Grünkörper.....	16
3.1.1. Endlosfaserverstärkung	17
3.1.2. Kurzfaserverstärkung.....	19
3.2. Herstellungsprozess CFK zu CFC	25
3.2.1. Carbonisierung bzw. Grünbrand.....	25
3.2.2. Nachverdichtungszyklus.....	26
3.2.3. Graphitierung	27
4. Messmethoden	28
4.1. Faser und FMI.....	28
4.1.1. Zugversuche Filament	28
4.1.2. Zugversuche Faserstrang	28
4.1.3. Filamentdurchmesser	29
4.1.4. Dichte.....	29
4.1.5. Metergewicht des Faserrovings	29
4.1.6. Schlichtemassenanteil.....	29
4.1.7. Chemische Zusammensetzung - CHNO.....	30
4.1.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS.....	30
4.1.9. Röntgenbeugung - XRD	31
4.1.10. Spezifischer elektrischer Widerstand	32
4.1.11. Thermo-gravimetrische Analyse - TGA.....	33
4.1.12. Scherfestigkeit des FMI.....	33
4.2. Verbundwerkstoffe CFK und CFC	39

4.2.1.	Zugversuche an unidirektionalen Verbunden.....	39
4.2.2.	Zugversuche an unidirektionalen Doppelüberlappproben	39
4.2.3.	Interlaminare Scherfestigkeit.....	40
4.2.4.	Drei-Punkt-Biegeversuch	41
4.2.5.	Vier-Punkt-Biegeversuch	42
4.2.6.	Rohdichtebestimmung	43
4.2.7.	Schliffanalyse mit Lichtmikroskopie	43
4.2.8.	Prüfung der Quasiisotropie.....	44
5.	Ergebnisse und Diskussion	46
5.1.	Faseruntersuchungen.....	46
5.1.1.	Schliffe.....	47
5.1.2.	Zugfestigkeit und E-Modul	47
5.1.3.	XRD und TGA.....	49
5.1.4.	CHNO	51
5.1.5.	XPS	52
5.1.6.	Spezifischer elektrischer Widerstand	55
5.1.7.	Zusammenfassung	57
5.2.	FMI-Untersuchungen.....	58
5.2.1.	Polarisierte Lichtmikroskopie an Schliffen	58
5.2.2.	Dichteanalyse.....	61
5.2.3.	Interlaminare Scherfestigkeit.....	63
5.2.4.	Scherfestigkeit des FMI.....	65
5.2.5.	Zusammenfassung	66
5.3.	Unidirektionales kurzfaserverstärktes CFC.....	68
5.3.1.	Simulation des Doppelüberlappbereichs	68
5.3.2.	Doppelüberlappprobenexperimente.....	71
5.4.	Quasiisotropes kurzfaserverstärktes CFC.....	75
5.4.1.	Diskussion der Prüfmethodik	77
5.4.2.	Fasertyp und Faserlänge	83
5.4.3.	Faservolumengehalt.....	88
5.4.4.	Faservorbehandlung.....	94
5.4.5.	Optimale quasiisotrope kurzfaserverstärkte CFC- Herstellung.....	99
6.	Zusammenfassung und Ausblick	101

6.1. Zusammenfassung.....	101
6.2. Ausblick.....	103
A. Anhang	105
a. Betreute Studienarbeiten	105
b. Statistische Auswertung	106
c. XPS-Fitparameter	107
d. Vergleich der Herstellungsverfahren von UD endlosfaserverstärkten Verbunden	109
e. Zusammenfassung der Faser und FMI-Untersuchungen	111
f. Kritische Faserlänge l_c	112
B. Literaturverzeichnis	113

Nomenklatur

Formelzeichen	Einheit	Kurzbezeichnung
A	a.u.	Empirische Konstante
$A_{Verbund}$	m ²	Fläche des Verbundes im Schliff
A_{Fasern}	m ²	Fläche der Fasern im Schliff
$A_{Querschnitt}$	m ²	Fläche des stromdurchflossenen Querschnittes
d	mm	Probendicke
$d_{(002)}$	Å	Netzebenenabstand in (002)-Richtung
E_B	eV	Bindungsenergie der Elektronen
E_γ	eV	Energie von monochromatischer Röntgenstrahlung
E_{kin}	eV	Kinetische Energie der XPS-Elektronen
$f(\theta)$	a.u.	Winkelabhängige Funktion
$F_{debonding}$	N	Kraft zum Ablösen des FMI
$FWHM_{(002)}$	°	Halbwertsbreite des (002)-Peaks der XRD-Messung
I	A	Strom
l	mm	Faserlänge
l_c	mm	Kritische Faserlänge
l_{eff}	mm	Effektive Faserlänge

$l_{Abgriff}$	m	Abgriffslänge bei der spezifischen elektrischen Widerstandsmessung
L	mm	Auflagerabstand im Vier-Punkt-Biegeversuch
L_c	Å	Mittlere Kristallgröße in c-Richtung
λ	nm	Wellenlänge
$m_{pro\ Meter}$	g/m	Gewicht pro Meter
ρ	g/cm ³	Dichte
ρ_{spez}	μΩm	Spezifischer elektrischer Widerstand
$\rho_{spez,QI}$	μΩm	Quasiisotroper spezifischer elektrischer Widerstand
S	mm	Auflagerabstand im Drei-Punkt-Biegeversuch
θ	°	Winkel zwischen Faserorientierung und Belastungsrichtung
ϑ	°	Winkel zwischen Einfallrichtung und Netzebenen
$\tau_{debonding}$	N/mm ²	Scherfestigkeit des FMI
U	V	Spannung
U_{Bruch}	mm	Umfang der Bruchlinie beim Nanoindenter Push-Out-Versuch
ϕ	eV	Austrittsarbeit des XPS-Detektors
σ	MPa	Verbundfestigkeit
σ_{max}	MPa	Maximale Verbundfestigkeit

$\sigma(l)$	MPa	Längenabhängige Verbundfestigkeit
$\sigma(\theta)$	MPa	Winkelabhängige Verbundfestigkeit
$\sigma(l, \theta)$	MPa	Längen- und winkelabhängige Verbundfestigkeit
V_F	%	Faser Volumen Gehalt
x	mm	Überlapplänge der Doppelüberlappproben

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
2D	Zwei dimensional
ANOVA	Analysis-of-Variance
C1s	Bindungsenergiebereich der 1s-Elektronen von Kohlenstoffatomen
Carbonisiert	Fasern die thermisch bei 900 °C in inerter Atmosphäre behandelt wurden
CFK	Kohlenstofffaser-verstärkter Kunststoff
CFC	Kohlenstofffaser-verstärkter Kohlenstoff
CFRC	Carbon-Fiber-Reinforced-Carbon
CHNO	Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffanalyse
CMC	Ceramic-Matrix-Composites
CVI	Chemical-Vapor-Infiltration
GC	Gaschromatographie
Graphitiert	Fasern die thermisch bei 2000 °C in inerter Atmosphäre behandelt wurden
Grün	Zustand entspricht dem CFK-Zustand
D0	Zustand nach der ersten Carbonisierung
D1	Carbonisierter Zustand nach der ersten Nachverdichtung
D2	Carbonisierter Zustand nach der zweiten Nachverdichtung

D3	Carbonisierter Zustand nach der dritten Nachverdichtung
FEM	Finite-Elemente Methode
FVG	Faser Volumen Gehalt
FVG _{Grün}	Faser Volumen Gehalt im CFK-Zustand
FVG _{D3}	Faser Volumen Gehalt im D3-Zustand
FVG _{G3}	Faser Volumen Gehalt im G3-Zustand
FMI	Faser-Matrix-Interface
G3	Graphitierter Zustand von D3-Zustand
HT1	Hochfeste Kohlenstofffaser 1
HT2	Hochfeste Kohlenstofffaser 2
HM	Hochmodul Kohlenstofffaser
HT	Hochfeste Kohlenstofffaser
HTT	Endbehandlungstemperatur
N1s	Bindungsenergiebereich der 1s-Elektronen von Stickstoffatomen
O1s	Bindungsenergiebereich der 1s-Elektronen von Sauerstoffatomen
p	Wahrscheinlichkeitswert
PAN	Polyacrylnitril
UD	Unidirektional
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TGA	Thermo-gravimetrische Analyse

virgin	Ausgangszustand der Fasern mit Schlichte
XRD	Röntgenbeugungsanalyse
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
x	Überlapplänge der Doppelüberlappprobe
x_0	Ort auf der Doppelüberlappprobe
x_c	Kritische Überlapplänge

1. Einleitung

Die Kohlenstofffaser-verstärkten Kohlenstoffe (CFC) gehören zu der Werkstoffgruppe der faserverstärkten Keramiken. Der Verbundwerkstoff CFC hat gegenüber den Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffen (CFK) den Vorteil, dass die Matrix beständig gegen chemische und thermische Einflüsse ist [1–6]. Gegenüber den monolithischen Keramiken weist CFC in Bezug auf das Bruchverhalten den Vorteil auf, dass CFC nicht spröde sondern pseudo duktil versagt (siehe Abb. 1.1) [7].

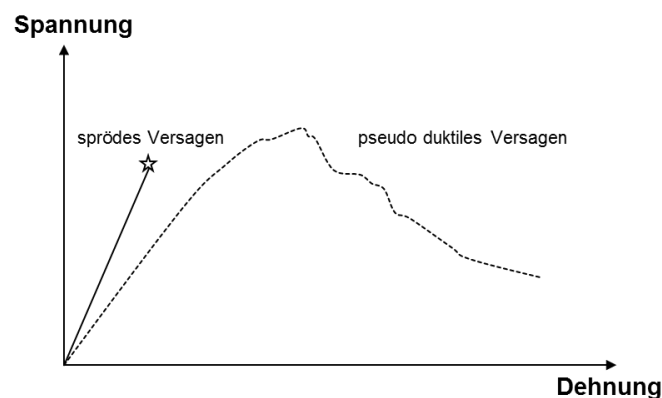


Abb. 1.1: Schematischer Vergleich zwischen sprödem und pseudo duktilem Versagen von keramischen Verbundwerkstoffen.

Diese Schadenstoleranz wird durch das Faser-Matrix-Interface (FMI) hervorgerufen. Am FMI kann eine Rissablenkung und eine Dissipation von Rissenergie stattfinden. Die Kombination aus den mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffasern und der geringen Dichte der Matrix, von kleiner als $2,2 \text{ g/cm}^3$ [8], resultiert in einer hohen spezifischen Festigkeit und Steifigkeit des CFC-Verbundwerkstoffes. Die mechanischen Eigenschaften bleiben bei zunehmender Temperatur erhalten bzw. steigen leicht an (siehe Abb. 1.2) [9,10].

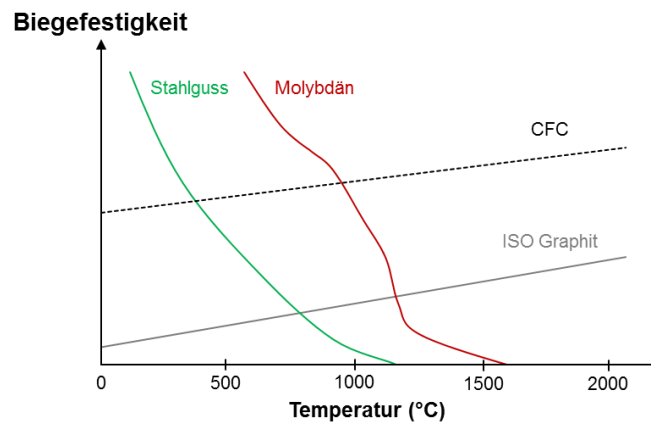


Abb. 1.2: Temperaturabhängige Biegefestigkeit von verschiedenen Werkstoffen (in Anlehnung an [10]).

CFC besitzt eine hohe thermische Leitfähigkeit, eine gute Thermoschockbeständigkeit sowie eine geringe Wärmeausdehnung. Der CFC-Verbundwerkstoff ist elektrisch leitfähig. CFC weist eine hohe chemische Reinheit von bis zu < 10 ppm auf [10].

Aus diesen Eigenschaften leiten sich die Anwendungen von CFC ab. Nach dem Start der Entwicklung und Herstellung von CFC durch die NASA im Jahr 1958 standen Luft- und Raumfahrtanwendungen im Fokus [2,5]. Bis heute sind CFC Flugzeugbrems scheiben (siehe Abb. 1.3) mit einem Marktanteil von etwa 80 % die Hauptanwendung. Weitere CFC-Applikationen sind in chemisch korrosiver Umgebung oder bei Temperaturen von bis zu 2000 °C in Schutzgasatmosphäre im Einsatz. So werden Chargiergestelle für die Metallhärtung, Elemente von Wärmetauschern, Interieur und Heizelemente von Hochtemperaturöfen aus CFC hergestellt. In der Halbleiterindustrie kommen CFC-Stütztiegel für die Si-Einkristallherstellung zum Einsatz [10].

Bei der CFC-Herstellung gibt es eine Reihe an Variationsmöglichkeiten, die entscheidenden Einfluss auf die Mikrostruktur sowie die mechanischen Eigenschaften des CFC haben. Dabei sind die Zusammenhänge zwischen der Herstellung und den Eigenschaften des CFC-Verbundes sehr komplex. Bis heute sind die Wirkungsmechanismen nur zum Teil bekannt bzw. verstanden. Ein limitierender Faktor bei vielen CFC-Anwendungen ist die geringe interlaminare Scherfestigkeit von etwa $12\text{-}25\text{ MPa}$ [3,5,7,35,37]. Mit Hilfe von Kurzfasern ist es möglich diese zu erhöhen und einen quasiisotropen CFC-Verbund herzustellen [3,12].



Abb. 1.3: CFC-Produkte der SGL Group [10,11].

Als Rohstoffquelle von kurzfaserverstärkten CFC-Verbunden können in Zukunft neben neue Kohlenstofffasern auch Verschnitte aus der CFK Herstellung sowie zerkleinerte CFK-Bauteile genutzt werden. Umso erstaunlicher ist es, dass es zum Thema der kurzfaserverstärkten Kohlenstoffverbunde kaum Publikationen gibt [3,5,12,13]. In diesen vorhandenen Veröffentlichungen fehlen die Zusammenhänge zwischen dem Fasertyp, der Faserlänge sowie des Faservolumengehaltes im CFK-Zustandes und den mechanischen Biegeeigenschaften.

Das Ziel der Arbeit ist die Optimierung der mechanischen Eigenschaften von CFC. Die Optimierung erfolgt unter zwei Gesichtspunkten. Zum einen sollen die mechanischen Biegeeigenschaften maximiert werden. Zum anderen muss der CFC-Verbund ein pseudo duktiles Versagen, durch welches der keramische Verbundwerkstoff CFC schadenstolerant wird, aufweisen. Diese beiden Anforderungen werden vor allem vom FMI beeinflusst. Aus diesem Grund werden für drei Typen von Kohlenstofffasern jeweils unidirektionale (UD) endlosfaserverstärkte als auch quasiisotrope kurzfaserverstärkte CFC-Verbunde untersucht.

Die UD-endlosfaserverstärkten CFC-Verbunde werden auf mikroskopischer und makroskopischer Skala charakterisiert, um das Verständnis des FMI auf die mechanischen Biegeeigenschaften von CFC zu erweitern. Die Untersuchungen der Kurzfaserverbunde erfolgt zuerst in Bezug auf die experimentelle Bestimmung der faserlängenabhängigen Eigenschaften von UD-kurzfaserverstärktem CFC-Verbunde an einem Modellsystem. Anschließend werden die Eigenschaften von quasiisotrop kurzfaserverstärkten

CFC-Verbunde untersucht. Dabei wird analysiert welchen Einfluss der Fasertyp, die Faserlänge, der Faservolumengehalt im CFK-Zustand, das FMI und die Endbehandlungstemperatur (HTT) auf die Biegeeigenschaften von quasiisotropen CFC-Kurzfaserverbunden haben.

Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgt eine Zusammenfassung der Herstellungsparameter und der mechanischen Eigenschaften des besten in dieser Arbeit untersuchten CFC-Kurzfaserverbundes. Die erlangten Erkenntnisse bezüglich der Herstellungsparameter werden in einer Handlungsempfehlung für weitere Optimierung von quasiisotropen kurzfaserverstärkten Platten zusammengefasst.

2. Grundlagen und Stand der Technik von CFC

Im Deutschen wird Kohlenstofffaser-verstärkter Kohlenstoff in der Regel mit der Abkürzung CFC bezeichnet. Dabei leitet sich diese Abkürzung vom englischen Begriff Carbon-Fiber-Reinforced-Carbon ab. Im Englischen sind neben CFRC (Carbon-Fiber-Reinforced-Carbon), auch C/C (Carbon/Carbon) und CCC (Carbon-Carbon-Composites) als Kurzbezeichnungen zu finden. Bei CFC handelt es sich um eine faserverstärkte Keramik und ist somit in die Materialklasse der Ceramic-Matrix-Composites (CMC) einzuordnen.

Die Herstellung von CFC kann anhand der Precursorenmatrix in drei Routen eingeteilt werden (siehe Abb. 2.1) [1,2,14]. Die erste Route nützt gasförmigen Precursoren wie z.B. Methan. Diese werden im Chemical-Vapor-Infiltration (CVI) Verfahren verwendet. Dabei wird durch thermische Zersetzung des Precursors-Kohlenstoff auf eine Kohlenstofffaserpreform abgeschieden [15]. Die beiden anderen Routen basieren auf einer festen bzw. flüssigen Precursorenmatrix. Diese Matrix kann entweder aus duroplastischen Harz oder aus thermoplastischem Pech bestehen. Zur Herstellung von CFC werden die Precursorenmatrizen unter Schutzgas carbonisiert.

Die spezifischen Eigenschaften des CFC-Verbundes hängen von vielen Faktoren ab. Die beiden wichtigsten sind zum einen der Typ der verwendeten Precursorenmatrix zum anderen die verwendeten Kohlenstofffasertypen und deren Oberflächenbehandlung. Von diesen Faktoren hängen maßgeblich die Stärke des FMI im Endzustand ab [2,5,6,16–18].

Dies bietet die Möglichkeit den CFC-Verbund bzgl. der Anforderungen der Applikation anzupassen und zu optimieren. Benötigt die Anwendung z. B. eine gute Oxidationsbeständigkeit, so sollte sowohl die HTT erhöht als auch die Dichte des CFC-Verbundes gesteigert werden. Dabei ist zu beachten, dass die maximale Dichte des CFC-Verbundes mit duroplastischen Harz als Precursorenmatrix bei $1,6 \text{ g/cm}^3$ liegt. Im Vergleich dazu hat CFC, welches durch CVI oder thermoplastischer Precursorenmatrix hergestellt wurde, eine maximale Dichte von über $2,0 \text{ g/cm}^3$ [5]. Deshalb wäre in die-

sem Fall der Einsatz einer thermoplastischen Pechprecursorenmatrix zu empfehlen.

Ist das Ziel z. B. die Steifigkeit des CFC-Verbundes zu maximieren, so sollte der Verbund nicht auf Basis einer thermoplastischen Peches, sondern mit Hilfe von duroplastischen Harzen oder dem CVI-Verfahren hergestellt werden. Hier liegen die Steifigkeiten bei 30 GPa bzw. 40 GPa im Vergleich zu Pech basiertem CFC-Verbunden mit 10 GPa [5].

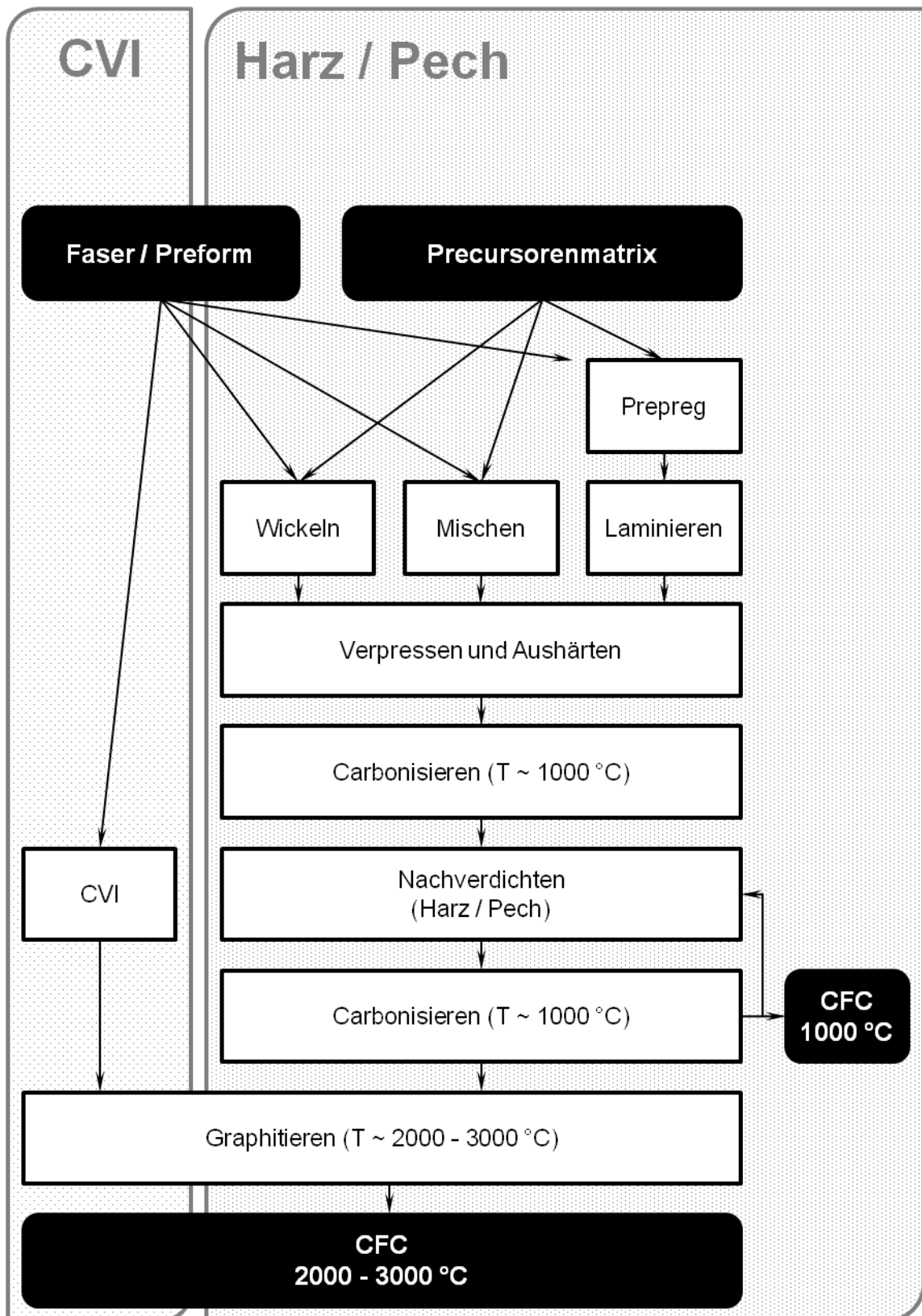


Abb. 2.1: CFC-Herstellungsrouten (in Anlehnung an [1,14]).

2.1. Kohlenstofffaser

Zur Herstellung eines CFC-Verbundes werden Kohlenstofffasern benötigt. Die Fasereigenschaften, wie Zugfestigkeit und Zugmodul, von Polyacrylnitril (PAN) basierten Kohlenstofffasern hängen von mehreren Faktoren ab. Zum einen sind die Kohlenstofffasereigenschaften vom PAN-Precursor selbst, zum anderen von der Stabilisierung des PAN-Precursors und der HTT der Kohlenstofffaser während des Herstellungsprozesses abhängig. So erreicht die Zugfestigkeit ihr Maximum bei einer HTT von etwa 1200 °C bis 1600 °C (siehe Abb. 2.2) [19]. Der Zugmodul der Kohlenstofffaser hingegen steigt monoton mit zunehmender HTT an (siehe Abb. 2.2) [19].

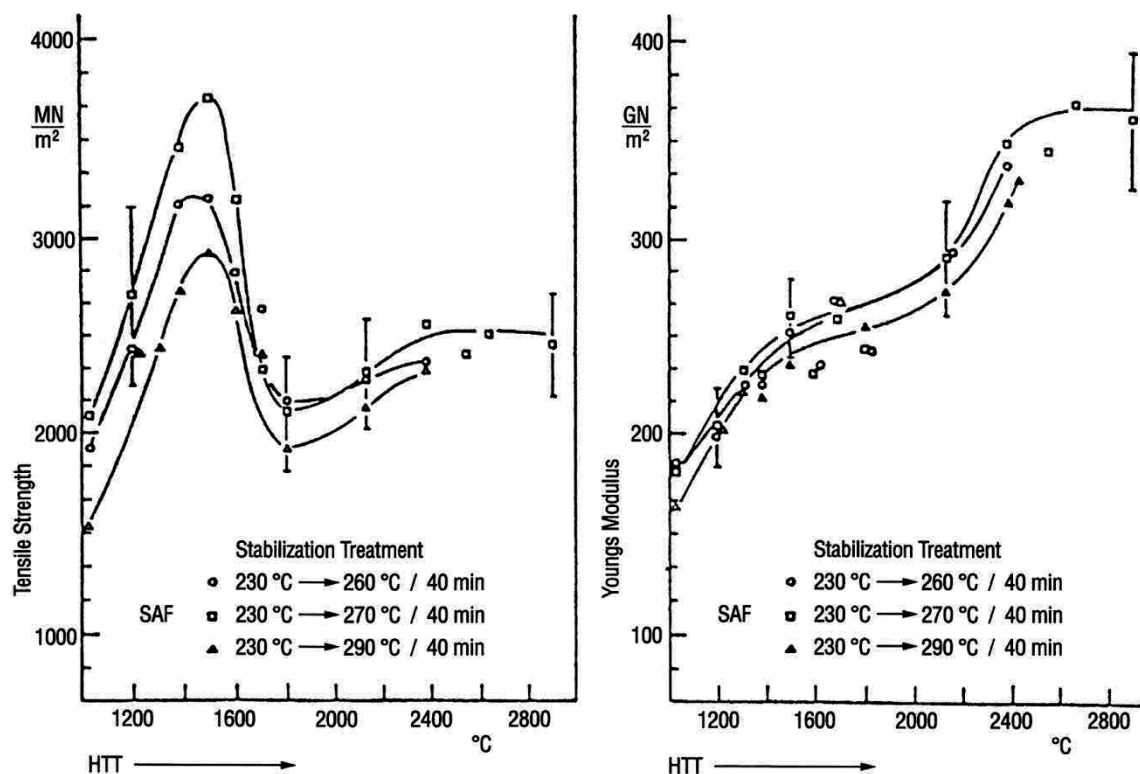


Abb. 2.2: Einfluss der Endbehandlungstemperatur von Kohlenstofffasern auf deren Festigkeit und Steifigkeit [19].

Entsprechend der Fasereigenschaften Zugfestigkeit, Zugmodul und maximale Dehnung werden Kohlenstofffasern klassifiziert. Diese Einteilung ist am Beispiel des Kohlenstofffaserherstellers Toho Tenax in Abb. 2.3 dargestellt.

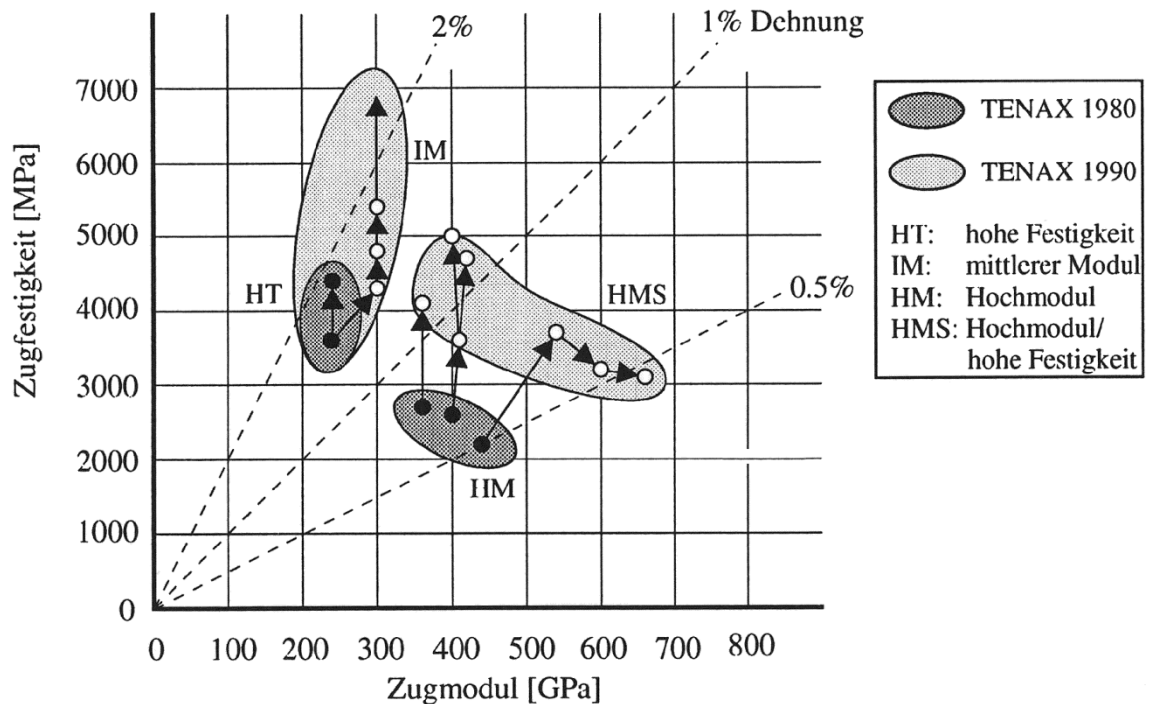


Abb. 2.3: Zugfestigkeit und Zugmodul von verschiedenen Kohlenstofffasern [20].

In dieser Arbeit wurden drei verschiedenen auf PAN-basierte Kohlenstofffasertypen zur Herstellung von CFC verwendet. Alle drei Fasertypen hatten eine Filamentanzahl von etwa 50.000 und besaßen eine Epoxidharzschlichte. Dabei war eine Kohlenstofffaser hochmodulig und zwei Kohlenstofffasern hochfest [21–24]. Im Folgenden werden die hochmodulige Kohlenstofffaser HM sowie die beiden hochfesten Kohlenstofffasern mit HT1 und HT2 bezeichnet. Die beiden hochfesten Fasern unterscheiden sich bzgl. ihrer Oberflächenvorbehandlung. Die HT1-Faser besitzt durch eine Oberflächenbehandlung mehr funktionelle Gruppen auf der Oberfläche als die HT2-Faser.

Im Hinblick auf die Faserarchitektur wurden die drei Fasertypen als UD-Gelege und als Kurzfasern verwendet (siehe Abb. 2.4) [25,26]. Mehr Informationen zu den beiden verwendeten Faserarchitekturen befinden sich in Abs. 3.1.

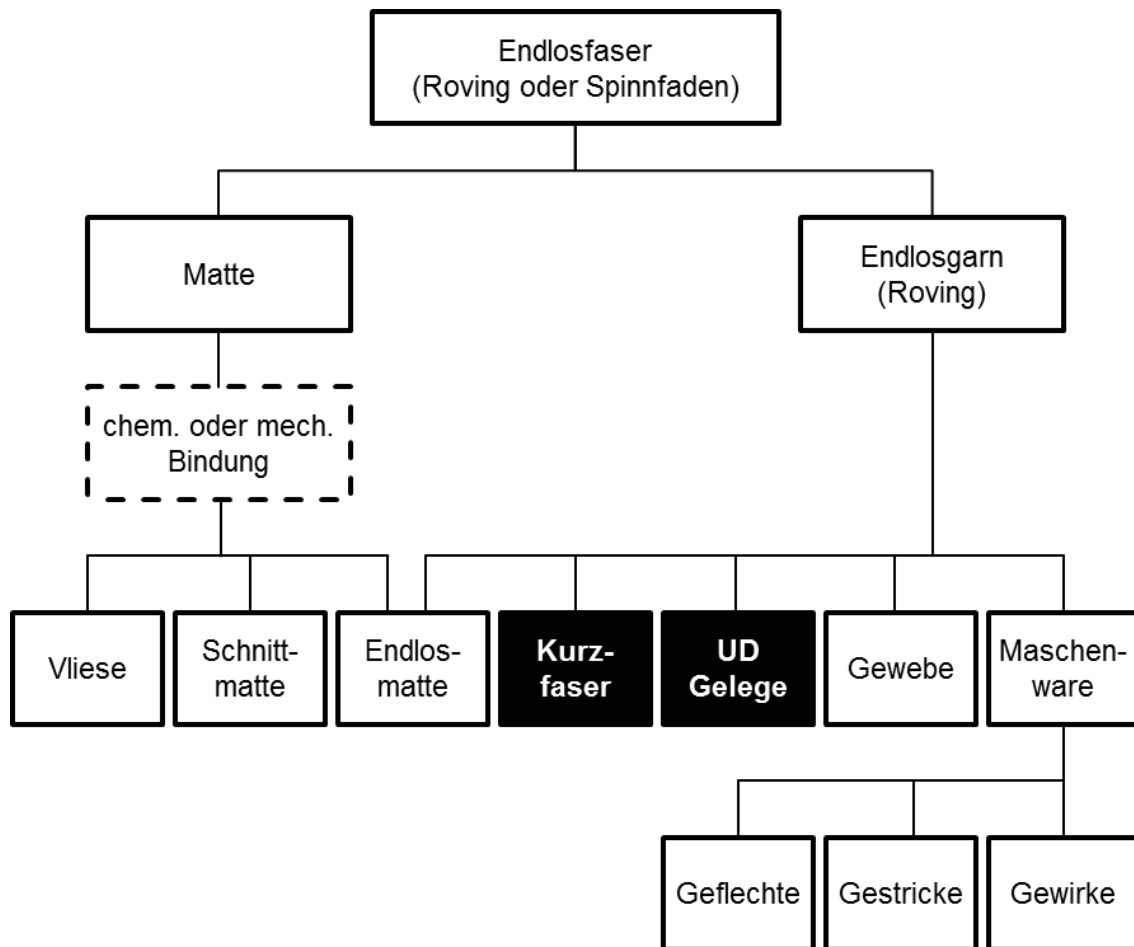


Abb. 2.4: Faserarchitektur bei keramischen Verbundwerkstoffen [25,26].

2.2. Precursorenmatrix

Als Precursorenmatrix wurde in dieser Arbeit ausschließlich Phenolharz verwendet. Phenolharz ist im Vergleich zu anderen duroplastischen Harzen wegen der hohen Restkohlenstoffausbeute von über 50 % nach der Carbonisierung unter Schutzgas (siehe Abb. 2.5) gut zur Herstellung von CFC-Verbunden geeignet.

Die Aushärtung von Phenolharz erfolgt durch Polykondensation, bei welcher Produkte wie z. B. Wasser oder Ammoniak entstehen [28,29]. Diese Produkte liegen während des Aushärtungsprozesses auf Grund der Temperaturen von über 100 °C (unter Normaldruck) gasförmig vor. Diese Gase sind überwiegend für die Porosität im CFK-Zustand verantwortlich. Die Porosität liegt üblicherweise im Bereich von 10 Vol. % bis 15 Vol. %.

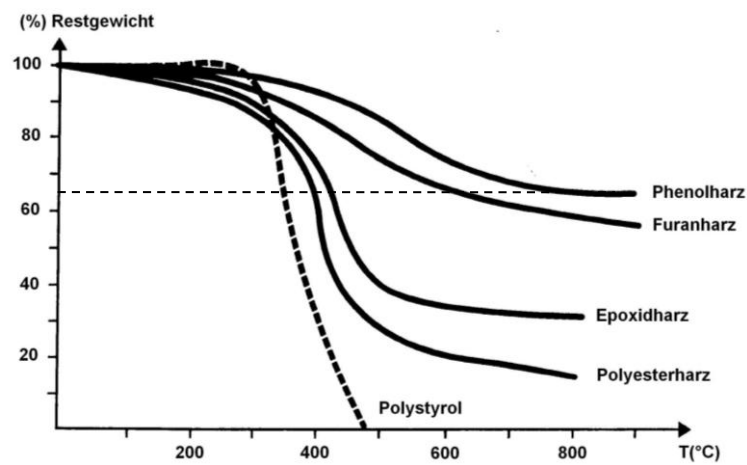


Abb. 2.5: Restkohlenstoff von Thermo- und Duroplasten [27]

2.3. Faser-Matrix-Interface - FMI

Die Anbindung der Faser an die Matrix ist für CFC von entscheidender Bedeutung. Die Stärke des FMI ist dafür verantwortlich, ob das Versagen unter Belastung spröde oder pseudo duktil ist (siehe Abb. 2.6) [7,16,30–43].

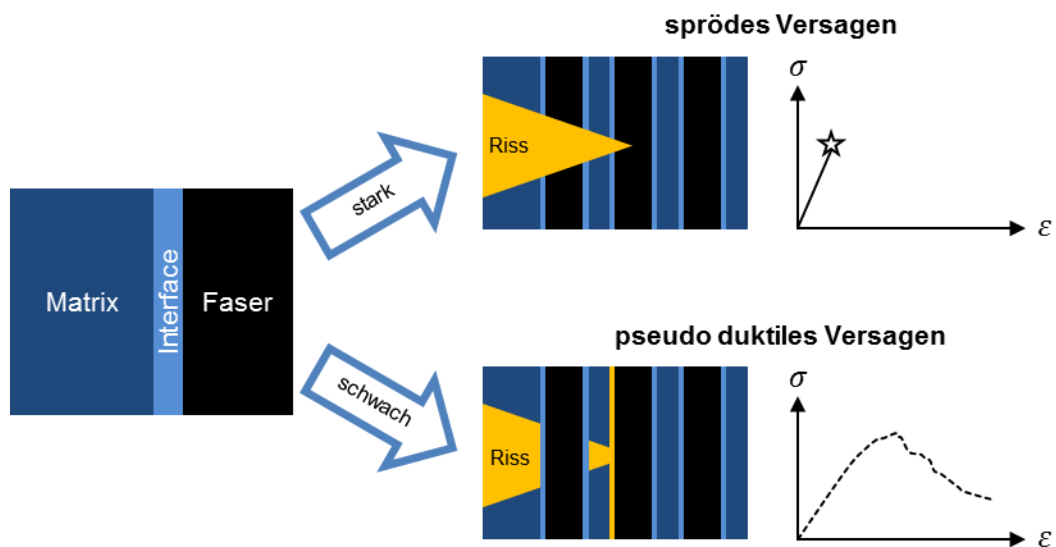


Abb. 2.6: Faser-Matrix-Interface und Bruchversagen (in Anlehnung an [33])

Ist das FMI stark, so kann ein Riss ungehindert die Grenzfläche zwischen Matrix und Faser penetrieren. Dadurch kommt es zu einem makroskopischen Sprödbruch. Ist das FMI schwach, werden Risse am FMI abgelenkt, da die Rissausbreitung entlang des FMI weniger Energie benötigt als durch die Faser. Die Rissausbreitung entlang des FMI dissipiert Bruchenergie. Zusätzlich kommt es bei bereits gebrochen Fasern zum Faserauszug. Dabei wird weitere Bruchenergie durch Reibung verbraucht. Die genannten Mechanismen führen zu einem pseudo duktilen Bruchverhalten.

Um für einen CFC-Verbund das maximale Leichtbaupotential bei gleichzeitiger Schadenstoleranz zu realisieren, muss das FMI so stark wie möglich und so schwach wie nötig sein. Dies kann zum Beispiel mit einer gezielten Anpassung der Oberflächenvorbehandlung und durch die Auswahl des Fasertyps erfolgen. Die mechanischen Eigenschaften des Interfaces beruhen auf chemischen Anbindung und Topographie der Faseroberfläche [7,16,30,35,37,44–50]. Die chemische Anbindung wird vor allem durch die Oberflächenfunktionalisierung und die Schlichte der verwendeten Faser sowie durch die verwendete Matrix bestimmt. Die Topographie wird maßgeblich durch den Faserprecursor und der Oberflächenbehandlung zur Bildung funktioneller Gruppen bestimmt. Die Topographie der Faseroberfläche beeinflusst die formschlüssigen Anbindungen von Faser und Matrix und damit die Entstehung von Eigenspannungen. Die Eigenspannungen des CFC-Verbundes werden durch das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten der Fasern (anisotrop) und der Matrix (isotrop) verursacht [51–53].

Die Stärke des FMI hängt auch von der Art und Struktur des Matrix-Kohlenstoffes sowie von weiteren Prozessparametern bei der Herstellung ab. Zum Beispiel hat die HTT des CFC-Verbundes einen entscheidenden Einfluss auf das FMI. So resultiert aus einer höheren HTT eine niedrigere interlaminare Scherfestigkeit. Dies liegt u.a. an der Graphitierung der Kohlenstoffmatrix um die Faser herum, welche durch gleichzeitige Einwirkung von Eigenspannungen und Temperatur hervorgerufen wird [34,37,46,47,49,52–61].

2.4. Faserlängenabhängige Festigkeit von kurzfaserverstärkten Verbunden

Die Faserlänge hat einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Verbunden mit Kurzfaserverstärkung (siehe Abb. 2.7) [62–69].

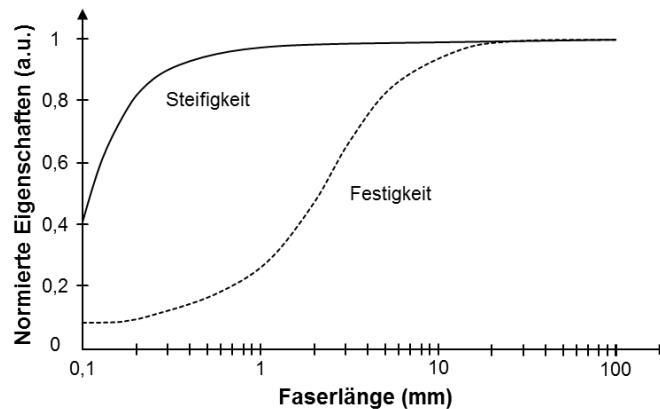


Abb. 2.7: Faserlängenabhängige Steifigkeit und Festigkeit von Glasfaser-verstärktem Polypropylen (in Anlehnung an [67]).

2.4.1. Unidirektional kurzfaserverstärkte Verbunde

Für UD-kurzfaserverstärkte Verbunde (siehe Abb. 2.8 a) ist die maximale Zugfestigkeit von der Faserlänge l abhängig (siehe auch Anhang f). Die Abhängigkeit wird durch Gleichung (1) beschrieben.

$$\begin{aligned} l < l_c: \sigma(l) &< \sigma_{max} \\ l \geq l_c: \sigma(l) &= \sigma_{max} \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei ist $\sigma(l)$ die faserlängenabhängige Zugfestigkeit des Verbundes, σ_{max} die maximale Faserzugfestigkeit, l die Faserlänge und l_c die kritische Faserlänge. Nach Gleichung (1) wird die maximale Faserzugfestigkeit $\sigma(l) = \sigma_{max}$ erreicht, wenn die Faserlänge größer oder gleich der kritischen Faserlänge l_c ist.

2.4.2. Quasiisotrope kurzfaserverstärkte Verbunde

Für alle nicht UD-kurzfaserverstärkten Verbunde, wie z.B. den quasiisotropen kurzfaserverstärkten Verbunden, ist die maximale Zugfestigkeit von

der Faserlänge l und vom Winkel θ zwischen dem Fasern und der Belastungsrichtung (siehe Abb. 2.8 b) abhängig [70,71].

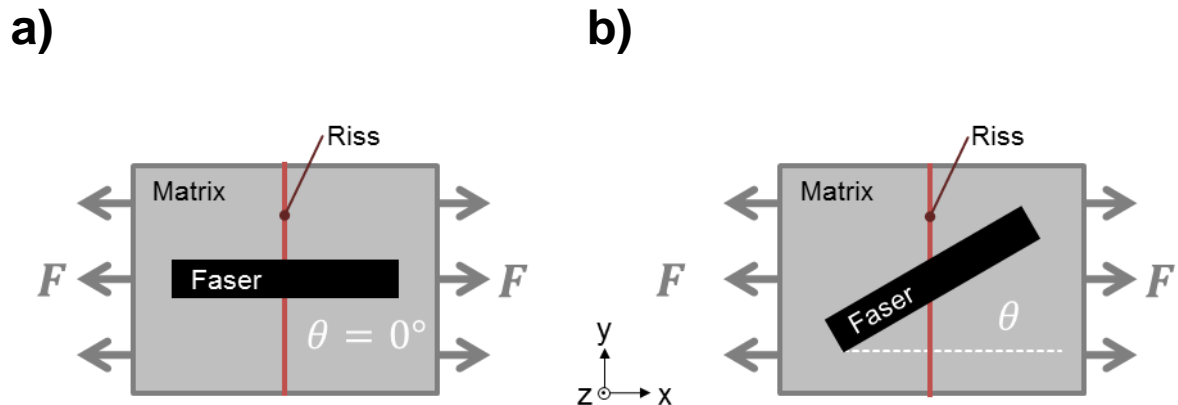


Abb. 2.8: Winkelabhängigkeit der Zugfestigkeit von kurzfaserverstärkten Verbunden mit Riss (in Anlehnung an [72]).

Die faserlängen- und winkelabhängige Zugfestigkeit des Verbundes $\sigma(l, \theta)$ wird durch Gleichung (2) beschrieben [70,71].

$$\sigma(l, \theta) = \sigma(l) \cdot f(\theta) = \sigma(l) \cdot \{1 - A \cdot \tan[\theta]\} \quad (2)$$

Dabei ist $\sigma(l)$ die faserlängenabhängige Zugfestigkeit des Verbundes (siehe Gleichung (1)). Die winkelabhängige Funktion $f(\theta)$ besitzt Werte im Bereich von 0 bis 1 (siehe Abb. 2.9). Die empirische Konstante A muss für jedes Faser-Matrix-System bestimmt werden. Die Werte von A liegen zwischen 0 und 1. Der Winkel θ ist zwischen Faserorientierung und Belastungsrichtung definiert (siehe Abb. 2.8 b).

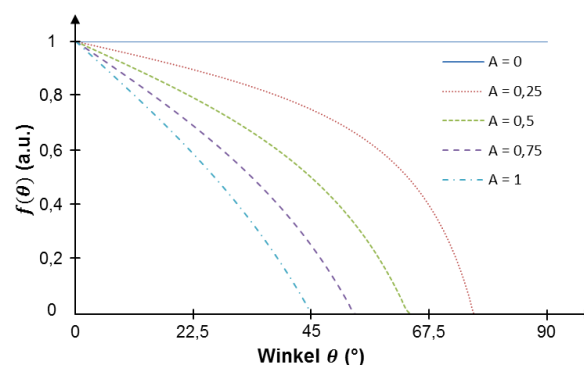


Abb. 2.9: Winkelabhängige Funktion $f(\theta)$ für verschiedene Werte der Konstanten A .

Die maximale Zugfestigkeit des Verbundes $\sigma(l, \theta) = \sigma_{max}$ wird erreicht, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind. Zum einen muss die maximale Faserzugfestigkeit σ_{max} ausgenutzt werden. Dazu ist es notwendig, dass die Faserlängen größer gleich der kritischen Faserlänge l_c sind (siehe Gleichung (1) und Anhang f). Zum anderen müssen die Fasern in Belastungsrichtung orientiert sein, d.h. $\theta = 0^\circ$ (siehe Abb. 2.8 a). Die winkelabhängige Funktion $f(\theta)$ hat in diesem Fall den Wert 1. Für alle anderen Faserorientierungen, $\theta \neq 0$, ist $f(\theta) < 1$. Somit ist bei quasiisotroper Faserorientierung und einer Faserlänge größer gleich der kritischen Faserlänge, die effektive Verstärkungslänge der Faser l_{eff} , welche im Verbund ausgenutzt wird, kleiner als die Faserlänge l ($l_{eff} < l$) [72].

3. Herstellungsprozess von CFC

Der Herstellungsprozess von CFC gliedert sich in zwei wesentliche Teile. Der erste Teil ist die Fertigung eines CFK-Probekörpers. Der zweite Teil beinhaltet Hochtemperatur- sowie Nachverdichtungsprozesse.

3.1. Herstellungsprozess CFK- bzw. Grünkörper

Die CFK-Fertigung ist bei der Herstellung von CFC ein Zwischenschritt. Dabei wird in Anlehnung an die Keramikherstellung bei der CFK-Fertigung von der Grünkörperherstellung gesprochen. Der CFK-Zustand trägt dabei die Nomenklatur „Grün“ (siehe Abb. 3.6). In dieser Arbeit wurden sowohl endlosfaserverstärkte sowie kurzfaserverstärkte Verbunde hergestellt. Dabei unterscheiden sich die Endlosverstärkung von der Kurzfaserverstärkung dadurch, dass bei der Kurzfaserverstärkung die Fasern innerhalb des Bauteils bzw. der Probe unterbrochen sind (siehe Prinzipskizze in Abb. 3.1) [26].

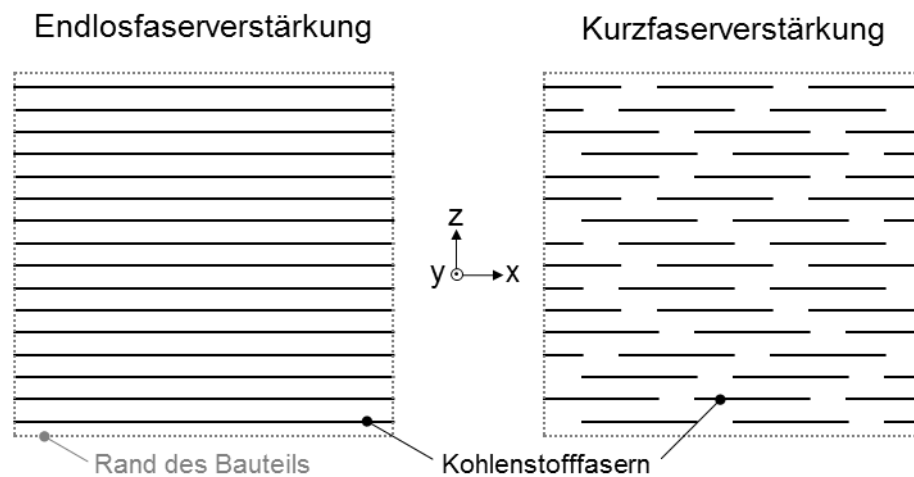


Abb. 3.1: Schematischer Unterschied zwischen Endlosfaserverstärkung und Kurzfaserverstärkung.

3.1.1. Endlosfaserverstärkung

Zur Herstellung von endlosfaserverstärkten Verbunden wurden das Wickelverfahren und das Prepregverfahren benutzt. Im Folgenden wird die CFK-Probenherstellung mittels der beiden Verfahren beschrieben.

3.1.1.1. Wickelverfahren

Im Wickelverfahren wurden Proben mit einem rechteckigen Querschnitt mit Hilfe eines sogenannten T-H-T Werkzeuges (siehe Abb. 3.2) hergestellt.

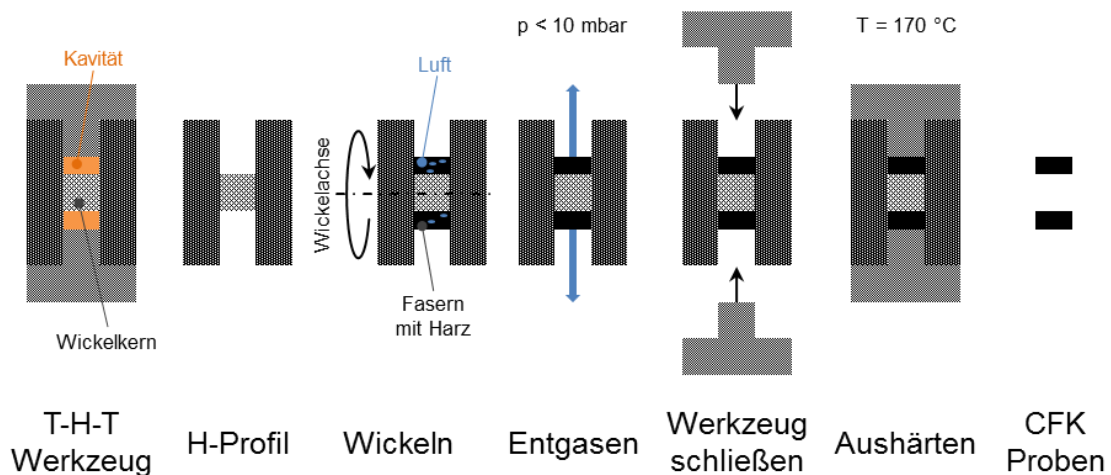


Abb. 3.2: CFK Wickelprobenherstellung mit Hilfe des T-H-T Werkzeuges.

Über die Anzahl der Wicklungen bei konstanter Kavität kann der Faservolumengehalt eingestellt werden. Der angestrebte Faservolumengehalt war 55 %. Die vorliegende Kavität hatte einen Querschnitt von 3 mm x 10 mm. Für die drei Fasertypen mit jeweils 50.000 Filamenten und einem Filamentdurchmesser von etwa 7 μm sind somit neun Wicklungen nötig, um mindestens den angestrebten Faservolumengehalt zu erreichen.

Die Wickelproben wurden mit Hilfe einer Laborwickelanlage gefertigt. Dabei wurde der Faserroving durch ein Harzbad geführt und auf diese Weise imprägniert. Anschließend wurde der imprägnierte Roving durch Rotation des H-Profiles um die Wickelachse auf dem Wickelkern abgelegt. Im nächsten Herstellungsschritt erfolgte eine Entgasung im Vakuum bei kleiner 10 mbar für fünf Minuten, um die beim Wickeln eingeschlossene Luft zu entfernen. Im Anschluss wurden die T-Profile mit dem H-Profil ver-

schraubt. Danach erfolgte die Aushärtung des Harzes bei 170 °C in einem Heißluftofen. Nach der Entformung lagen die CFK-Proben mit rechteckigem Querschnitt vor [73].

3.1.1.2. Prepregverfahren

Es wurde für jeden der drei Fasertypen Prepreg auf einer Laborprepreganlage hergestellt. Das Gesamtflächengewicht des Prepregs betrug circa 430 g/m². Das Flächengewicht der Kohlenstofffasern betrug circa 230 g/m². Damit hatten die Kohlenstofffasern einen Gewichtsanteil des Prepregs von 54 %. Das Prepreg wurde nach dem Zuschnitt per Hand in 0°-Richtung laminiert. Die Anzahl der Lagen wurde so gewählt, dass bei einer Plattendicke von 3 mm ein Faservolumengehalt von etwa 55 % vorliegt. Das Prepreglaminat wurde im Anschluss in einem Gesenk mit Hilfe einer Heizpresse bei 170 °C auf eine Dicke von 3 mm verpresst und ausgehärtet [74].

3.1.2. Kurzfaserverstärkung

Die Herstellung der quasiisotropen kurzfaserverstärkten Platten mit einer Faserlänge von 6 mm, 9 mm, 12 mm und 18 mm erfolgte im Wesentlichen in vier Schritten:

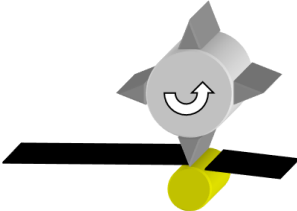
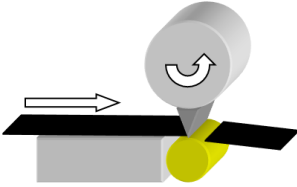
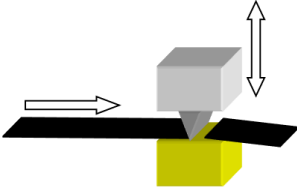
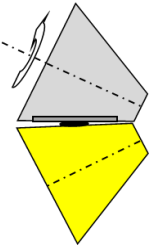
1. Faserschneiden
2. Mischen
3. Einfüllen ins Gesenk
4. Verpressen in der Heißpresse

Diese sind im Folgenden detailliert beschrieben.

3.1.2.1. Faserschneiden

Die Kurzfasern wurden durch das Schneiden eines Kohlenstofffaserrovings hergestellt. Die angestrebte Faserlängengenauigkeit war kleiner als 0,5 mm. Der Durchsatz pro Stunde sollte mindestens 1 kg/h betragen. Auf Grund dieser Anforderungen wurde das manuelle Schneiden ausgeschlossen. Daher wurden verschiedene automatisierbare Schneidkonzepte evaluiert (siehe Tab. 1). Das Schneidprinzip „Messerwalze mit festem Abstand“ stellt dabei die beste Option dar. Im Vergleich zu den restlichen Schneidprinzipien hat dies den Nachteil, dass nur diskrete Faserlängen hergestellt werden können. Dieses Prinzip bietet die Vorteile eines hohen Durchsatzes, einer drehzahlunabhängigen Schnittlänge der Fasern sowie einer langen Standzeit zwischen den Messerwechselln.

Tab. 1: Vergleich verschiedener Schneidprinzipien mit Vor- und Nachteilen (in Anlehnung an [75]).

Schneidprinzip	Skizze	Vorteile	Nachteile
Messerwalze mit festem Abstand		<ul style="list-style-type: none"> + Keine Regelung nötig + Hoher Durchsatz + Drehzahlabhängige Faserlänge + Lange Messerstandzeit 	<ul style="list-style-type: none"> - Diskrete Faserlängen
Messerwalze mit relativer Geschwindigkeit zum Roving		<ul style="list-style-type: none"> + Hoher Durchsatz + Stufenlose Faserlänge 	<ul style="list-style-type: none"> - Regelung nötig - Regelungsabhängig Faserlänge - Kurze Messerstandzeit
Guillotine		<ul style="list-style-type: none"> + Stufenlose Faserlänge 	<ul style="list-style-type: none"> - Regelung nötig - Geringer Durchsatz - Regelungsabhängig Faserlänge - Kurze Messerstandzeit
Kegelmesserwalze		<ul style="list-style-type: none"> + Hoher Durchsatz + Stufenlose Faserlänge 	<ul style="list-style-type: none"> - Regelung nötig - Regelungsabhängig Faserlänge - Schräge Schnittkante - Kurze Messerstandzeit

Zudem benötigt dieses Schneidprinzip keine Regelung. Nur die Messerwalze wird angetrieben und fördert dadurch den Roving.

Im Rahmen der Semesterarbeit von Maximilian Welter wurde eine Faserschneidmaschine auf Basis des Prinzips der „Messerwalze mit festem Abstand“ konstruiert und in Betrieb genommen (siehe Abb. 3.3) [75]. Die Herstellungskosten inklusiver aller Anbauteile betragen weniger als

5000 €. Die Faserschneidmaschine verfügt über einen elektrischen Antrieb in Form einer handelsüblichen Bohrmaschine.

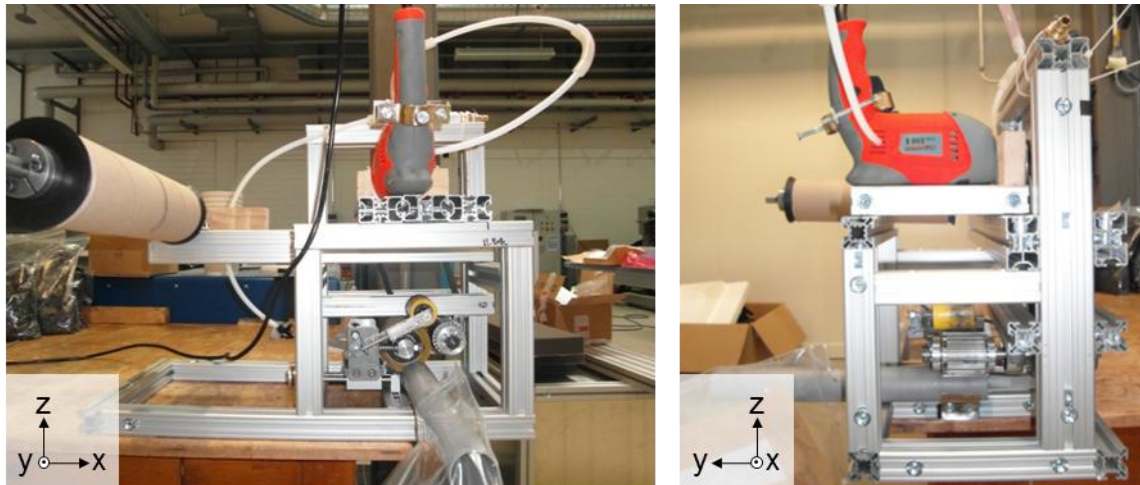


Abb. 3.3: Faserschneidmaschine mit einer Messerwalze mit festem Abstand [75].

Diese wurde durch einen Überdruck mit Pressluft vor elektrischen Kurzschluss in Form von Kohlenstofffasern geschützt. Als Messer wurden INOX Industrieklingen vom Hersteller Mozart [76] genutzt. Die Gegenrolle bestand aus einem Polyurethan mit einer Shore-Härte 92 A.

Die Faserschneidmaschine kann Kohlenstofffasern in Längen von 3 mm bis 144 mm schneiden. Die Messerwalzen sind so ausgelegt, dass die in dieser Arbeit verwendeten Faserlängen von 6 mm, 9 mm, 12 mm und 18 mm hergestellt werden können. Die Genauigkeit der Faserlängen wurde durch eine Vermessung optischer Flachbettscanneraufnahmen ermittelt. Für eine Faserlänge von 6 mm ist die Faserlängenverteilung in Abb. 3.4 dargestellt. In diesem Fall beträgt die mittlere Faserlänge 5,8 mm. Die Standardabweichung liegt bei 0,4 mm. Für die weiteren verwendeten Faserlängen liegt die Standardabweichung ebenfalls unterhalb von 0,5 mm. Der Durchsatz pro Stunde beträgt für Kohlenstofffaserrovings mit 50.000 Filamenten etwa 3 kg/h. Somit erfüllt die Faserschneidmaschine alle Anforderungen, die zur Herstellung von kurzfaserverstärkten CFC-Platten in dieser Arbeit notwendig sind.

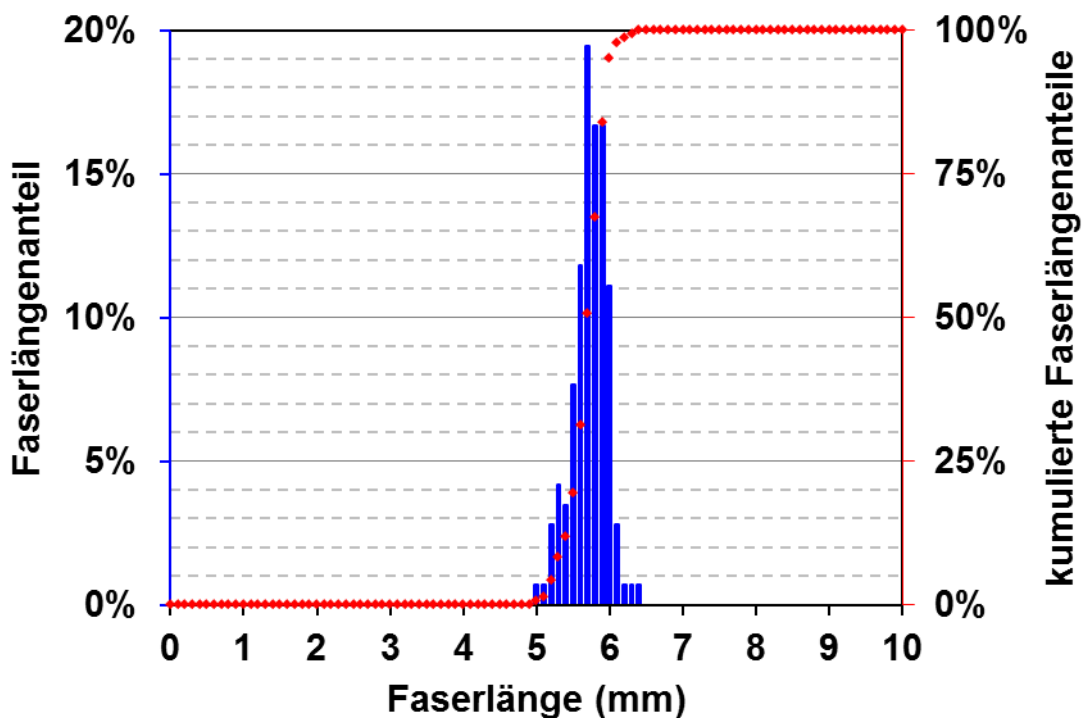


Abb. 3.4: Faserlängenverteilung für 6 mm Schnittlänge.

3.1.2.2. Mischen

Der Mischprozess erfüllt zwei Funktionen. Die erste Aufgabe ist die Vermengung von Kohlenstofffasern mit der Phenolharzmatrix, so dass sich ein homogenes Gemisch ergibt. Die zweite Aufgabe liegt im Aufspießen der Faserovingstücke. Ziel ist es die Trennung zu maximieren [13,68,77]. Im Extremfall, der maximalen Trennung, liegen nur einzelne Filamente im Gemisch vor.

Bei dem für die Herstellung der Probepplatten verwendeten Mischprozess werden die Fasern mit der Matrix homogen vermischt, jedoch die Rovingstücke nur teilweise getrennt. Zudem entstehen durch das Mischen Mesostrukturen aus Fasern und Matrix. Diese ähneln einem Knäuel aus Fasern, welches mit der Matrix benetzt ist. Je nach Faserlänge und Fasertyp liegt bei gleichen Mischparametern, wie Mischintensität, Mischdauer und Mischgutmasse, eine unterschiedliche Mesostruktur vor [78]. Dabei unterscheiden sich die Mesostrukturen hinsichtlich der Größe und der haptischen Kompressibilität. Beide Eigenschaften können mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht objektiv vermessen werden [79].

Die Anzahl der Mischgänge für eine quasiisotrope kurzfaserverstärkte Platte hängt auf Grund des verwendeten Mischers von der Faserlänge ab. Für die Faserlängen von 6 mm, 9 mm und 12 mm wurde das Gemisch für eine Platte in zwei separaten Mischgängen hergestellt. Für die Faserlänge 18 mm wurden vier separate Mischgänge durchgeführt.

3.1.2.3. Einfüllen ins Gesenk

Zur Plattenherstellung wurde ein Gesenk mit einer Kantenlänge von 226 mm verwendet (siehe Abb. 3.5 a). Zum Einfüllen des Gemisches wurde ein Einfüllrahmen benutzt (siehe Abb. 3.5 b). Das Einfüllen in zwei Teilschritten sowie die Vorkomprimierung erfolgten per Hand (siehe Abb. 3.5 c-f). Untersuchungen der Plattendichte zeigten, dass an den Ecken und an den Plattenrändern andere Dichten vorliegen, als in der Plattenmitte. Durch Benutzung des Einfüllrahmens konnte die Streuung der Dichteschwankung auf unter zehn Prozent begrenzt werden.

3.1.2.4. Verpressen in der Heißpresse

Das Verpressen des Gemisches erfolgte in einer Heißpresse. Dazu wurde der Einfüllrahmen entfernt und die obere Gesenkplatte, der Stempel sowie die Abstandshalter eingelegt (siehe Abb. 3.5 g). Über die Dicke der Abstandshalter wurde die Plattendicke eingestellt (siehe Abb. 3.5 h). Der Pressvorgang hatte eine maximale Temperatur von 170 °C und eine Dauer von etwa 90 min. Davon entfiel mehr als 80 % der Zeit auf das Aufheizen sowie das Abkühlen der Anordnung in Abb. 3.5 h. Die formstabile CFK-Kurzfaserverplatte wurde nach dem Pressvorgang aus dem Gesenk entnommen (siehe Abb. 3.5 i) [80,81].

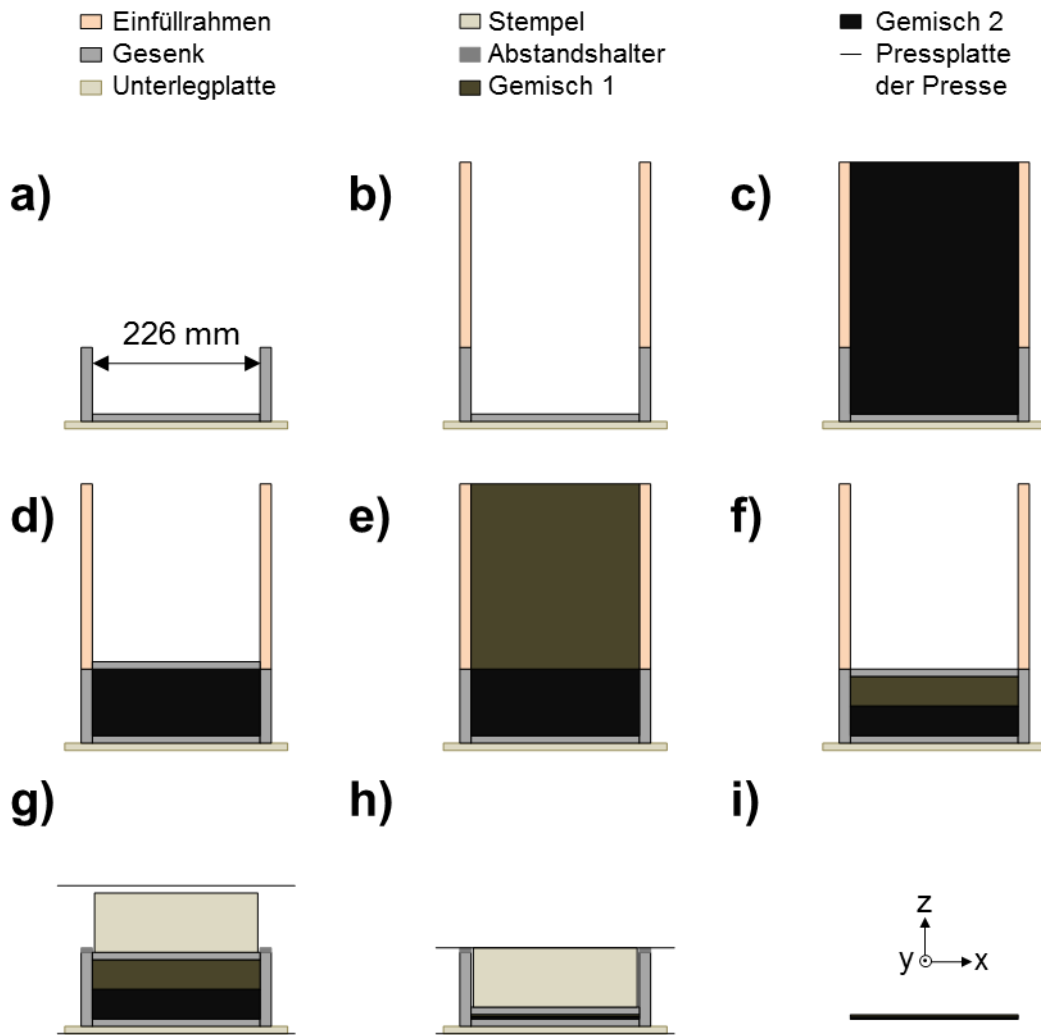


Abb. 3.5: CFC-Herstellungsprozess mit Einfüllen in zwei Teilschritten und Verpressen [78].

3.2. Herstellungsprozess CFK zu CFC

Im zweiten Schritt nach der CFK bzw. Grünkörperherstellung folgen Hochtemperatur- und Nachverdichtungsprozesse (siehe Abb. 3.6).

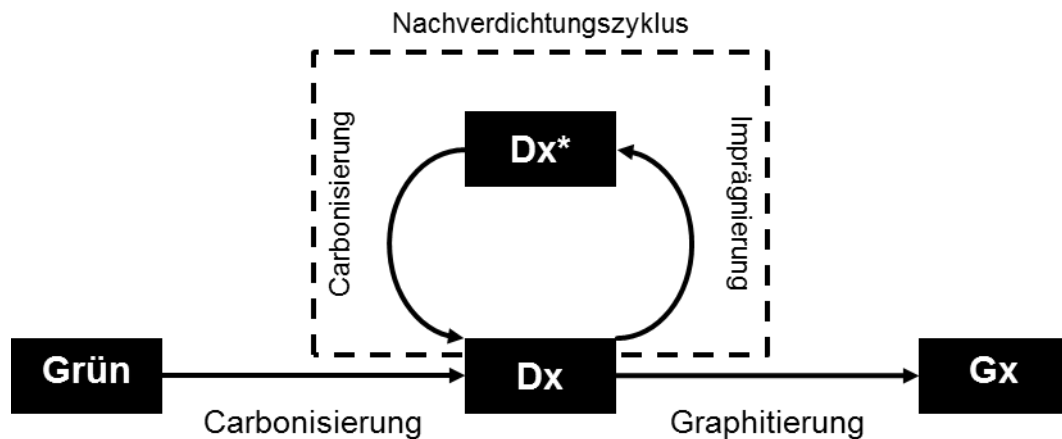


Abb. 3.6: Herstellungsprozess von CFC (in Anlehnung an [78]).

3.2.1. Carbonisierung bzw. Grünbrand

Die erste Carbonisierung des CFK zu CFC wird Grünbrand genannt. Dabei wird das CFK bei etwa 900 °C in inerter Atmosphäre carbonisiert. Dadurch findet eine thermische Zersetzung der Duromermatrix statt. Das Entweichen der Duromerbestandteile, welche nicht Kohlenstoff sind, geht mit einer Reduzierung der Matrixmasse von rund 40 % einher. Das Ergebnis der Carbonisierung ist eine poröse Matrix, die aus über 95 % Kohlenstoff besteht. Nach diesem ersten Hochtemperaturschritt liegt ein CFC vor, welches auf Grund der hohen Porosität geringe mechanische Eigenschaften im Vergleich zum Endprodukt aufweist [1,16,46,82]. Zudem wird während des ersten Hochtemperaturschrittes durch den Matrixschrumpf die Faser geschädigt. Der Grad der Schädigung hängt von der Stärke des FMI im CFK- bzw. Grün-Zustand ab. So kann eine starke Anbindung, z.B. von oberflächenbehandelten Fasern, zu Faserbrüchen bei der Carbonisierung [83]. Der Zustand nach der Carbonisierung bzw. dem Grünbrand wird mit D0 bezeichnet.

3.2.2. Nachverdichtungszyklus

Um die mechanischen Eigenschaften, wie die Biegefestigkeit und die Biegesteifigkeit von D0, zu verbessern ist es erforderlich die Poren, welche bei der Carbonisierung entstanden sind, mit Kohlenstoff aufzufüllen [5,40,45,84–90]. Die Reduzierung der Porosität erfolgt durch Nachverdichtungszyklen. In dieser Arbeit besteht ein Nachverdichtungszyklus aus einer Imprägnierung mit Pech sowie der anschließenden Carbonisierung (siehe Abb. 3.6). Dabei sind die Prozessparameter, wie die Temperaturrampen, die Haltezeiten sowie die maximale Temperatur bei der Carbonisierung mit denen im Grünbrand identisch. Die Dichte des CFC-Verbundes steigt durch jeden Imprägnierzyklus an (siehe Abb. 3.7 und Abs. 5.2.2).

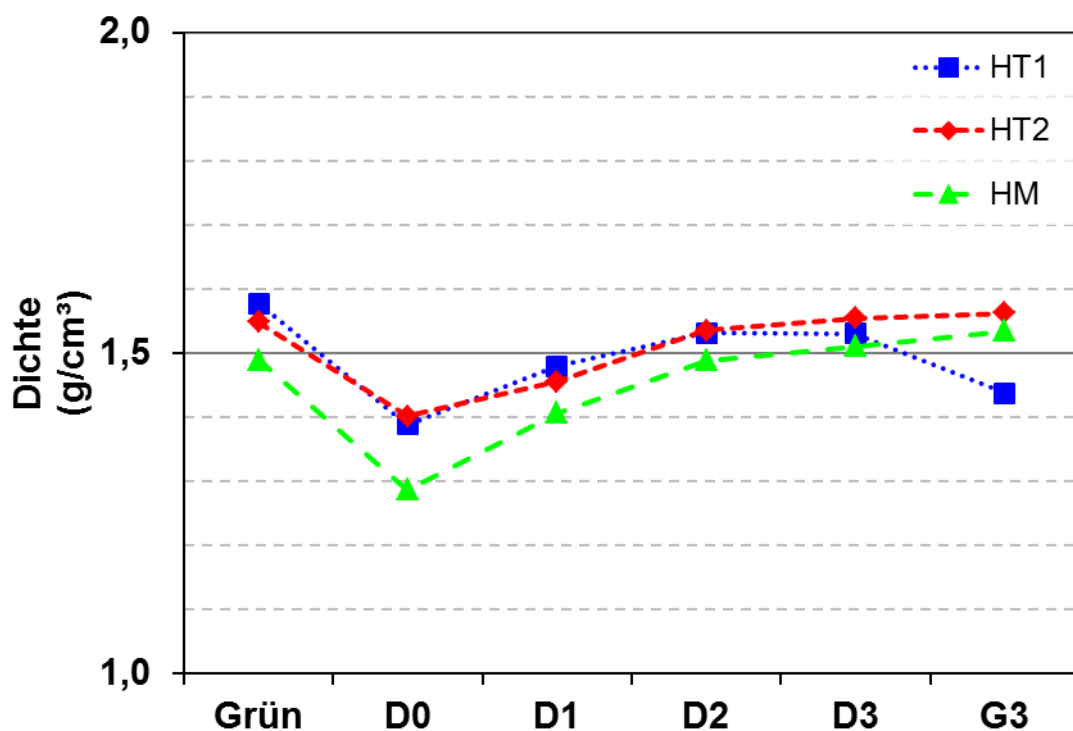


Abb. 3.7: Dichte nach den Prozessschritten der CFC Herstellung.

Der Zustand nach dem Carbonisieren wird mit D bezeichnet. Dabei steht in der Bezeichnung des Zustandes die Zahl hinter dem Buchstaben D für die Anzahl der abgeschlossenen Nachverdichtungszyklen. So bedeutet zum Beispiel der Zustand „D3“, dass das CFC dreimal nachverdichtet und carbonisiert wurde.

3.2.3. Graphitierung

Die Graphitierung des CFC stellt den letzten Herstellungsprozessschritt dar. In dieser Arbeit wurde die Graphitierung bei einer Temperatur von circa 2000 °C in Schutzgas für mehrere Stunden durchgeführt.

Durch die Graphitierung erfolgt eine mikrostrukturelle Veränderung des CFC. Diese Veränderung nimmt mit steigender HTT zu. Dabei verändern sich die Fasern, die Matrix und das FMI [18,32,34,37,45,55–57,83,91,92]. Diese Veränderung geht mit einer makroskopischen Geometrieänderung des CFC einher [93]. So tritt in einem UD-CFC eine Schrumpfung des Querschnittes in Abhängigkeit des Fasertyps, der Matrix und der Stärke des FMI auf. Zudem hat die HTT entscheidenden Einfluss auf die Stärke des FMIs. Wird die HTT erhöht, so nimmt die interlaminaire Scherfestigkeit ab. Die Ursache ist u.a. eine stressinduzierte Graphitierung der Kohlenstoffmatrix am FMI. Bei der stressinduzierten Graphitierung werden graphitische Kohlenstoffstrukturen gebildet, welche parallel zur Faserachse ausgerichtet sind [34,37,46–48,52–61].

Der Zustand nach der Graphitierung wird mit der Abkürzung G bezeichnet. Dabei steht die Zahl hinter dem Buchstaben G für die Anzahl der abgeschlossenen Nachverdichtungszyklen. Zum Beispiel bedeutet „G3“, dass das CFC dreimal nachverdichtet, carbonisiert und anschließend bei 2000 °C graphitiert wurde.

4. Messmethoden

Im Folgenden werden die verwendeten Messmethoden vorgestellt. Dabei enthält der erste Abschnitt die Messmethoden zur Charakterisierung der Faser und des FMI. Im Zweiten werden die Messverfahren zur Bestimmung der Verbundeigenschaften im CFK- und CFC-Zustand vorgestellt. Wenn nicht genauer spezifiziert, erfolgen die Bestimmung der Eigenschaften bei Raumtemperatur.

4.1. Faser und FMI

In Bezug auf die Fasern wurden die mechanischen Zugeigenschaften durch Versuche an Filamenten und Fasersträngen bestimmt. Weitere physikalische und chemische Kenngrößen der Filamente und Rovinge wurden z.B. mit XPS, XRD und der CHNO-Elementaranalyse erhoben. Die Stärke des FMI wurde mit Nanoindenter-Filament-Push-Out-Versuchen ermittelt.

4.1.1. Zugversuche Filament

Die Zugeigenschaften von einzelnen Filamenten wurden durch Zugversuche in Anlehnung an DIN EN 1007-4 [94] und DIN EN ISO 5079 [95] bestimmt. Für die Charakterisierung wurde jeweils ein Filament mit einer Pinzette aus dem zu messenden Rovingstück entnommen. Durch die Benutzung eines speziellen Zugprüfgerätes waren für den Ablauf des Versuchs keine Hilfsmittel wie ein Kartonspannrahmen oder Klebstoff zum Fixieren der Fasereenden notwendig. Die Messlänge betrug 25 mm. Die Vorkraft von 44 mN/tex wurde mit 1 mm/min angelegt. Die Prüfgeschwindigkeit war 1 mm/min. Der Pseudo-Zug-E-Modul wurde mit Hilfe der Sekantenmethode zwischen einer Belastung von 10 mN und 45 mN und den entsprechenden Dehnungen ermittelt. Die Zugfestigkeit und der Pseudo-Zug-E-Modul des zu messenden Rovingstückes wurden nach DIN EN 1007-4 an mindestens 30 gültigen Proben bestimmt.

4.1.2. Zugversuche Faserstrang

Die Fasereigenschaften auf Zugbelastung wurden an harzprägnierten Rovingen in Anlehnung an ISO 10618 [96] und ASTM D 4018 [97] untersucht. Dabei wurden die Rovinge automatisiert mit Harz imprägniert und

anschließend in einem Wärmeschrank ausgehärtet. Die Probekörper hatten eine Länge von 450 mm und besaßen keine Lasteinleitungselemente. Die Messlänge war 50 mm. Die Vorkraft von 20 N wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min aufgebracht. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 25 mm/min. Mit Hilfe der Sekantenmethode wurde der Pseudo-Zug-Modul bei 10 % und 60 % der maximalen Dehnung ermittelt. Alle Fasereigenschaften wurden auf Basis von mindestens zehn gültigen Proben bestimmt.

4.1.3. Filamentdurchmesser

Der Filamentdurchmesser bzw. -radius wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 1973 [98] über das Vibroskop-Verfahren für Einzelfasern bestimmt. Der Faserdurchmesser wurde auf Basis von mindestens 30 Filamenten bestimmt.

4.1.4. Dichte

Die Dichte der Kohlenstofffasern wurde in Anlehnung an DIN 65569-1 [99] im Schwebeverfahren ermittelt. Die Proben wurden gemäß der Norm getrocknet. Im Anschluss wurde das Schwebeverfahren mit Dibrompropan und Petroleum als Messflüssigkeiten durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte jeweils an zwei Proben.

4.1.5. Metergewicht des Faserrovings

Das Metergewicht des Faserrovings wurde nach DIN EN ISO 1889 [100] gemessen. Dabei wurde ein 1 m langes Faserrovingstück abgeschnitten. Im Exsikkator wurde die Feuchtigkeit im dem Rovingstück auf die geforderten Normbedingungen von 25 ± 3 °C und 65 % rel. Feuchtigkeit gebracht. Anschließend wurde das Gewicht des Rovingstückes gemessen. Das Metergewicht wurde jeweils an mindestens zwei Proben ermittelt.

4.1.6. Schlichtemassenanteil

Der Schlichtemassenanteil wurde gemäß DIN EN ISO 10548 [101] und DIN EN ISO 10548 Ber1 [102] im Verfahren A bestimmt. Dazu wurden die Proben in einem Exsikkator für mehrere Stunden getrocknet und anschließend gewogen. Nach Verfahren A wurde die Schlichte durch ein Lösemittel extrahiert. Die Extraktion wurde im Soxhletverfahren mit

Methylethylketon durchgeführt. Nach dem Entfernen der Schlichte wurden die Proben in einem Exsikkator für mehrere Stunden getrocknet und anschließend gewogen. Der Schlichtemassenanteil wurde als Massenunterschied vor und nach der Extraktion bestimmt. Der Schlichtemassenanteil wurde als Mittelwert von jeweils zwei Proben berechnet.

4.1.7. Chemische Zusammensetzung - CHNO

Die Bestimmung der chemischen Elementarzusammensetzung von Fasern mit Schlichte bezüglich Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff (CHNO) erfolgte in Anlehnung an DIN 51732 [103] sowie DIN V 65579 [104]. Die Einwaage bei den Bestimmungen war in 2 bis 3 mg.

Der Anteil an CHN wurde über eine Verbrennung in reiner Sauerstoffatmosphäre bestimmt. Die Verbrennungsprodukte wurden in einer Gaschromatographie (GC) gepackten Säule getrennt. Die Elementanteile wurden durch einen zeitabhängigen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) gemessen.

Für Sauerstoff wurde eine Pyrolyse in Heliumatmosphäre durchgeführt. Die Produkte wurden mit einer GC-Säule separiert und die Anteile per zeitabhängigen TCD ermittelt.

In beiden Analysen wurde eine Doppelbestimmung je Fasertyp durchgeführt.

4.1.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS

Die Oberflächenchemie der Kohlenstofffasern wurde mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB in Stuttgart untersucht. Es wurden je Kohlenstofffaser zwei Rovingstücke an zwei Messflecken, die jeweils eine Fläche von 2,1 mm² hatten, mit einer Passenergie von 40 eV vermessen. Die Messungen wurden mit einer Aluminiumanode durchgeführt.

Bei XPS wird die Oberfläche mit monochromatischer Röntgenstrahlung bekannter Energie E_γ bestrahlt. Dadurch lösen sich Elektronen aus den Atomschalen. Diese werden Photoelektronen genannt. Die Photoelektronen treten aus einer maximalen Tiefe von 10 nm hervor und besitzen die kinetische Energie E_{kin} . Mit einem Detektor werden die Anzahl und die entsprechenden kinetischen Energien der Photoelektronen gemessen. Ist die Aus-

trittsarbeit des Detektors ϕ und die Energie der Röntgenstrahlung E_γ bekannt, kann die Bindungsenergie E_B nach Gleichung (3) berechnet werden.

$$E_B = E_\gamma - E_{kin} - \phi \quad (3)$$

Die Bindungsenergie ist für jedes chemische Element sowie die chemischen Bindungszustände, aus welchem das Photoelektron stammt, charakteristisch. Die Auswertung der Messkurven, Anzahl der Elektronen über deren kinetische Energie, erfolgt mit Hilfe von simulationsgestütztem Fitting (siehe Abb. 4.1). Das Fitting des C1s-Peaks erfolgte mit in der Dissertation von Zschoerper [105] beschriebenen Fitparametern (vgl. Anhang A Tab. 5). Zur Auswertung des O1s- und N1s-Peaks wurden die im Anhang A unter Tab. 6 zusammengefassten Parameter benutzt.

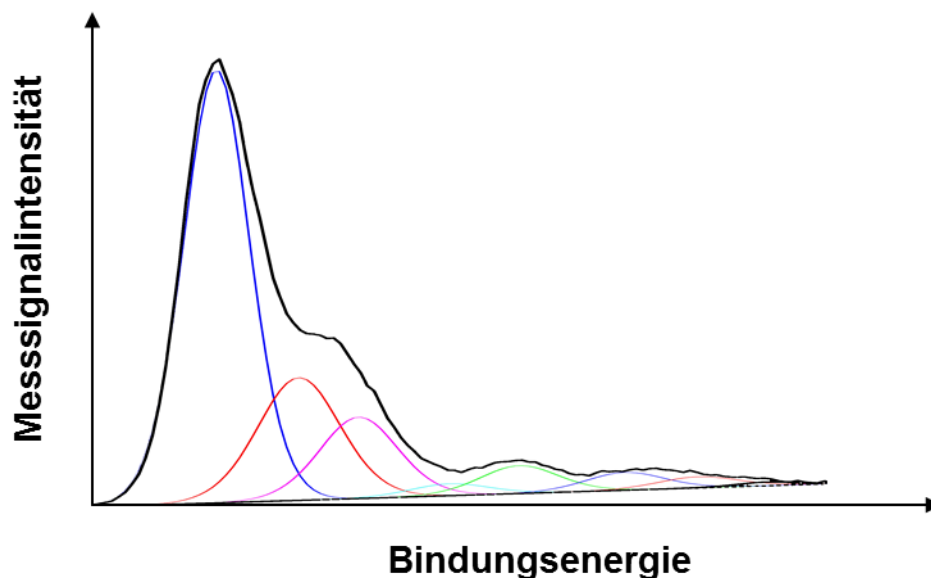


Abb. 4.1: XPS-Messung des C1s-Peak in schwarz mit farbigen Fittings.

4.1.9. Röntgenbeugung - XRD

Die kristalline Kohlenstofffaserstruktur wurde durch Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert. Dabei wurde im Transmissionsverfahren der Netzebenenabstand $d_{(002)}$ sowie die mittlere Kristallgröße L_c in $d_{(002)}$ Richtung vermessen (siehe Abb. 4.2). Dadurch ist es möglich die Kristallstruktur der Kohlenstofffasern mit der eines ideal graphitischen Kohlenstoffes zu vergleichen. Für jeden Fasertyp wurde jeweils eine Messung durchgeführt.

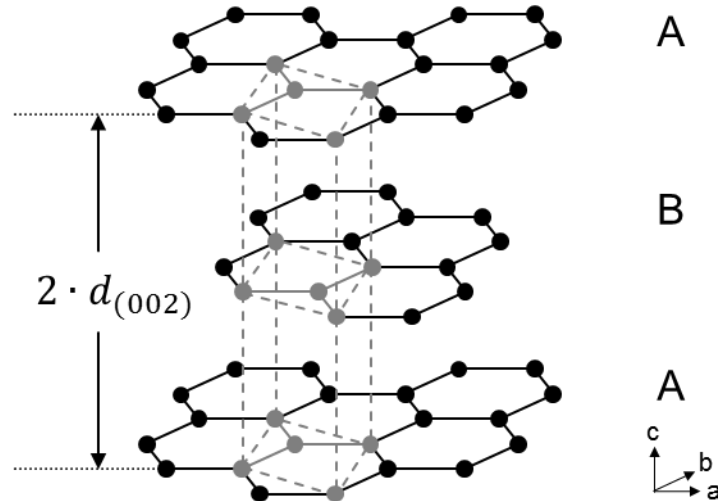


Abb. 4.2: Graphitkristallstruktur mit Netzebenenabstand $d_{(002)}$ [106–108].

Bei XRD wird mit Hilfe von monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ , hier $\lambda = 15,41 \text{ nm}$, durchgeführt. Die Röntgenstrahlung wird dabei am dreidimensionalen Atomgitter des Kohlenstoffs gebeugt. Je nach Winkel ϑ zur Netzebene tritt auf Grund der Wellennatur der Röntgenstrahlung konstruktive und destruktive Interferenz auf. Auf Basis der Bragg-Gleichung für die 1. Ordnung des Reflexes wird der Netzebenenabstand $d_{(002)}$ mit Hilfe von Gleichung (4) berechnet.

$$d_{(002)} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \vartheta} \quad (4)$$

Wird die Halbwertsbreite des (002)-Peaks $FWHM_{(002)}$ bestimmt, kann die mittlere Kristallgröße L_c in $d_{(002)}$ Richtung nach der Scherrerformel (siehe Gleichung (5)) errechnet werden [109–111].

$$L_c = \frac{0,89 \cdot \lambda}{FWHM_{(002)} \cdot \cos \vartheta} \quad (5)$$

4.1.10. Spezifischer elektrischer Widerstand

Die Messung und die Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes von Kohlenstofffaserroving erfolgt in Anlehnung an DIN 51911 [112]. Dabei wurde der Roving mit zwei Spannungsabgreifern aus Kupfer, welche

voneinander einen Abstand $l_{Abgriff}$ von 50 mm hatten, kontaktiert. Der stromleitende Querschnitt $A_{Querschnitt}$ wurde nach Gleichung (6) berechnet. Hier ist $m_{pro\ Meter}$ das Gewicht der Rovings pro Meter sowie ρ die Dichte der Faser. Aus dem Spannungsabfall U bei konstantem Gleichstrom I von 1,0 A wird der spezifische Widerstand ρ_{spez} nach Gleichung (7) berechnet.

$$A_{Querschnitt} = \frac{m_{pro\ Meter}}{\rho} \quad (6)$$

$$\rho_{spez} = \frac{U \cdot A_{Querschnitt}}{I \cdot l_{Abgriff}} \quad (7)$$

Zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes wurden mindestens 45 Rovingstücke vermessen.

4.1.11. Thermo-gravimetrische Analyse - TGA

Die thermo-gravimetrische Analyse (TGA) wurde in Anlehnung an DIN 51006 [113] durchgeführt. Die TGA wurde an Umgebungsluft mit einer Heizrate von 1 K/min bis 1000°C und einer Einwaage von mindestens 10 mg ausgeführt. Neben der relativen Massenabnahme wurde der Massenverlust pro Grad Celsius bestimmt. Durch die TGA-Messung kann die Oxidationsbeständigkeit der Kohlenstofffasern an Luft bestimmt werden. Es wurden jeweils zwei Proben pro Fasertyp geprüft.

4.1.12. Scherfestigkeit des FMI

Die Scherfestigkeit des FMI wurde mit Hilfe von Nanoindenter-Filament-Push-Out-Versuchen an Dünnschliffen untersucht. Die Proben wurden mit einer Dicke von 3 mm aus UD-CFC-Verbundplatten mit einer wassergekühlten Diamantblattsäge entnommen. Mittels Präparationswachs wurden die Proben auf die Stirnfläche eines Aluzylinders aufgeklebt. Mit Hilfe eines Ringprobenhalters (siehe Abb. 4.3) und einer TegraForce-5 Schleifmaschine (siehe Abb. 4.4) der Firma Struers [114] wurden die aufgeklebten Proben planparallel dünn geschliffen.

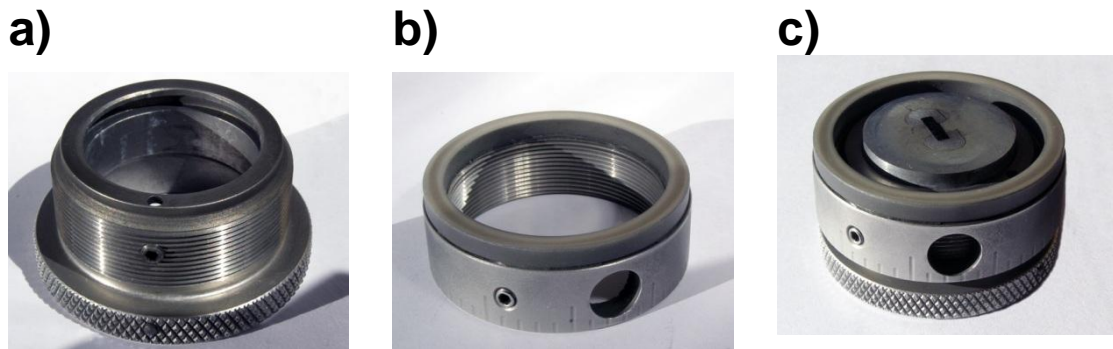


Abb. 4.3: a), b) Einzelteile des Ringprobenhalter c) Ringprobenhalter mit Probe [115].



Abb. 4.4: Schleifmaschine TeraForce-5 mit eingesetztem Ringprobenhalter.

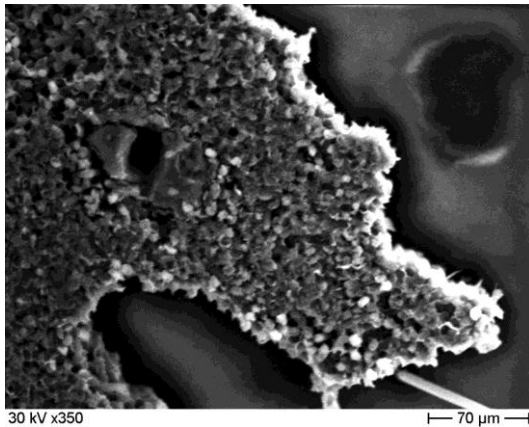
Dazu wurden SiC Schleifpapiere mit einer Körnung von # 500 bis # 4000 verwendet. Die verwendeten Körnungen mit den entsprechenden mittleren Korngrößendurchmessern sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Körnung und mittlerer Korndurchmesser der verwendeten SiC Schleifpapiere.

Körnung	Ø Korndurchmesser (μm)
# 500	30,0
# 1200	15,2
# 2400	10,0
# 4000	5,0

Im Rahmen der Semesterarbeit von Quirin Tyroller [115] wurde der Schleifprozess evaluiert. So führt z. B. ein Schliff mit einer Körnung von # 2400 zu Faserausbrüche auf der Oberfläche (siehe Abb. 4.5 a). Ist die Korngröße kleiner als der Faserdurchmesser, wie im Fall von # 4000, können Faserausbrüche verhindert werden (siehe Abb. 4.5 b).

a)



b)

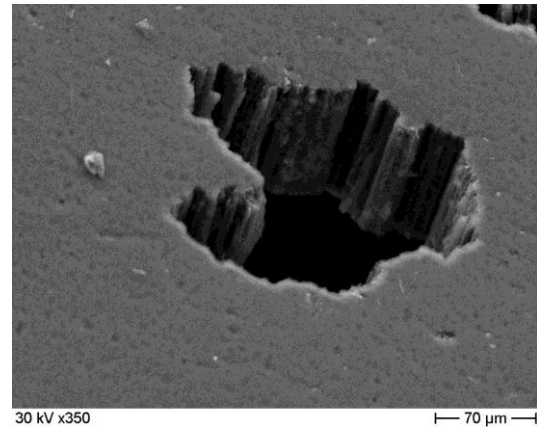


Abb. 4.5: REM-Aufnahmen der Oberflächen nach Schliff mit a) # 2400, b) # 4000 Körnung [115].

Der optimierte Schleifprozess für Dünnschliffproben ist in Abb. 4.6 dargestellt. Weitere Details zur Dünnschliffherstellung sind der Semesterarbeit von Quirin Tyroller [115] zu entnehmen.

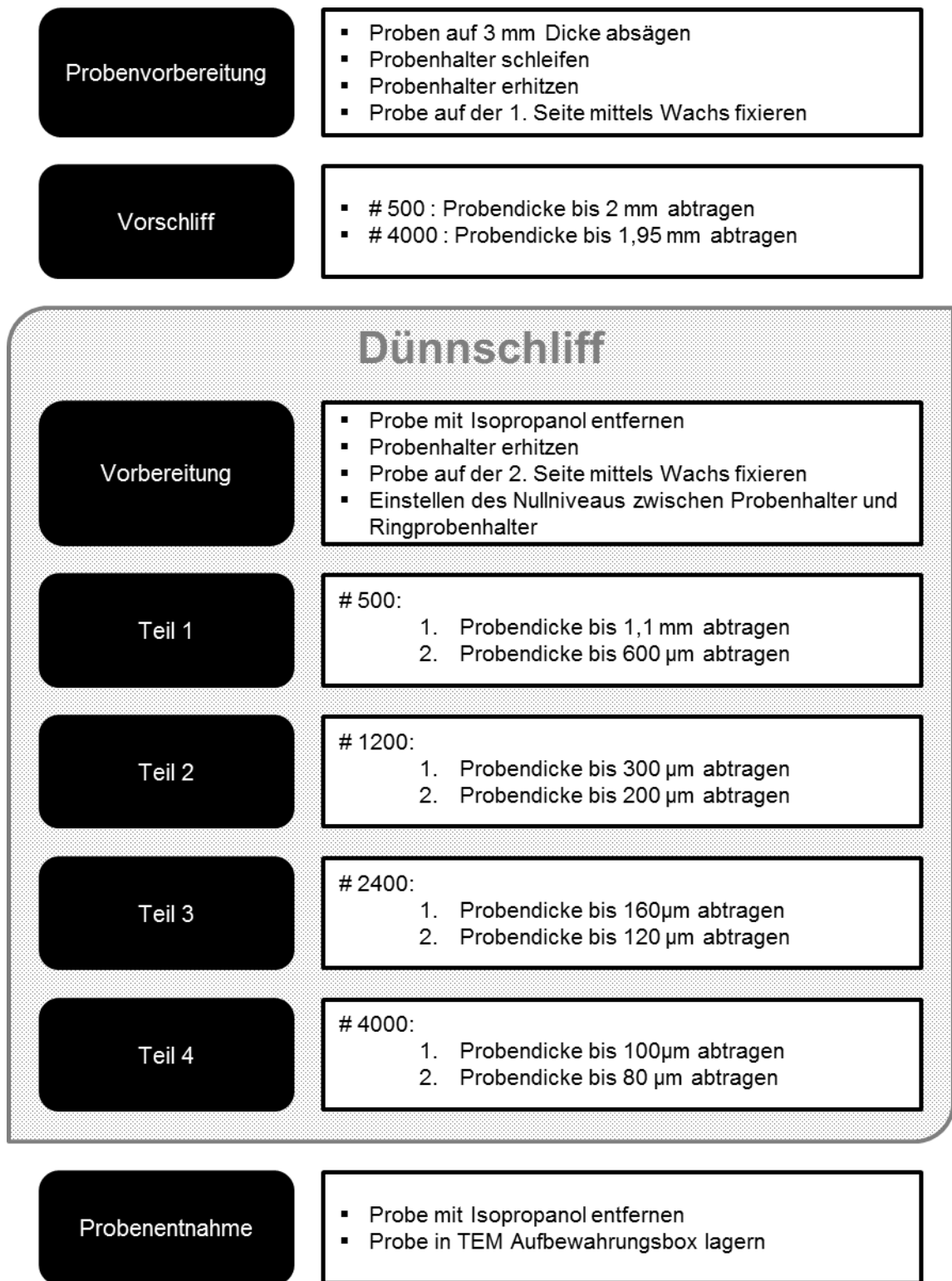


Abb. 4.6: Schleifprozess der Dünnschliffproben (in Anlehnung an[115]).

Vor dem mechanischen Test wurde die Dicke der Probe vermessen. Die Probendicke d wurde mit Hilfe des Auflichtmikroskops BX41M-LED, einer 3 Megapixelkamera der Firma Olympus [116] sowie der Software Olympus Stream Motion 1.6.1 [117] bestimmt. Dabei war die Messgenauigkeit durch die Tiefenschärfe des Objektivs beschränkt. Im durchgeführten Fall war die Bestimmung der Probendicke auf $\pm 4 \mu\text{m}$ möglich. Die Dickenmessung des Auflichtmikroskops wurde mittels REM-Aufnahmen (siehe Abb. 4.7) verifiziert.

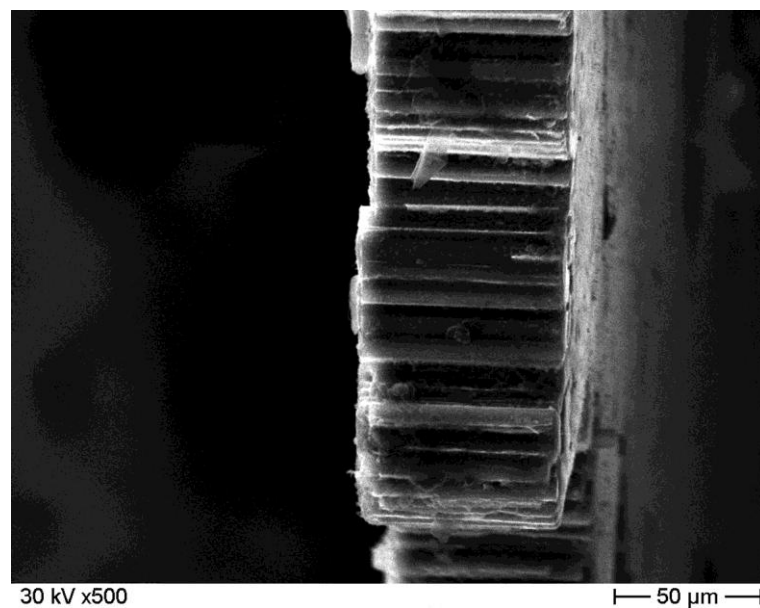


Abb. 4.7: Überprüfung der Dicke des Dünnschliffes mittels REM-Aufnahmen [115].

Die mechanischen Filament-Push-Out-Versuche wurden an der Universität Augsburg am Lehrstuhl für Experimental Physik II durchgeführt. Dabei wurde der Nanoindenter UNAT der Firma Asmec [118] mit einem Diamantpyramidenstumpf als Spitze benutzt (siehe Abb. 4.8 a). Die Kantenlänge des Pyramidenstumpfes betrug $4 \mu\text{m}$. Die Dünnschliffe wurden für den Push-Out-Test auf einen Glasträger mit Präparationswachs aufgeklebt. Die Messung wurde mit konstanter Prüfgeschwindigkeit von 50 nm/s durchgeführt. Aus der Kraft-Weg-Kurve wurde die Maximalkraft zum Ablösen des Interfaces $F_{debonding}$ bestimmt (siehe Abb. 4.8 b) [119–121].

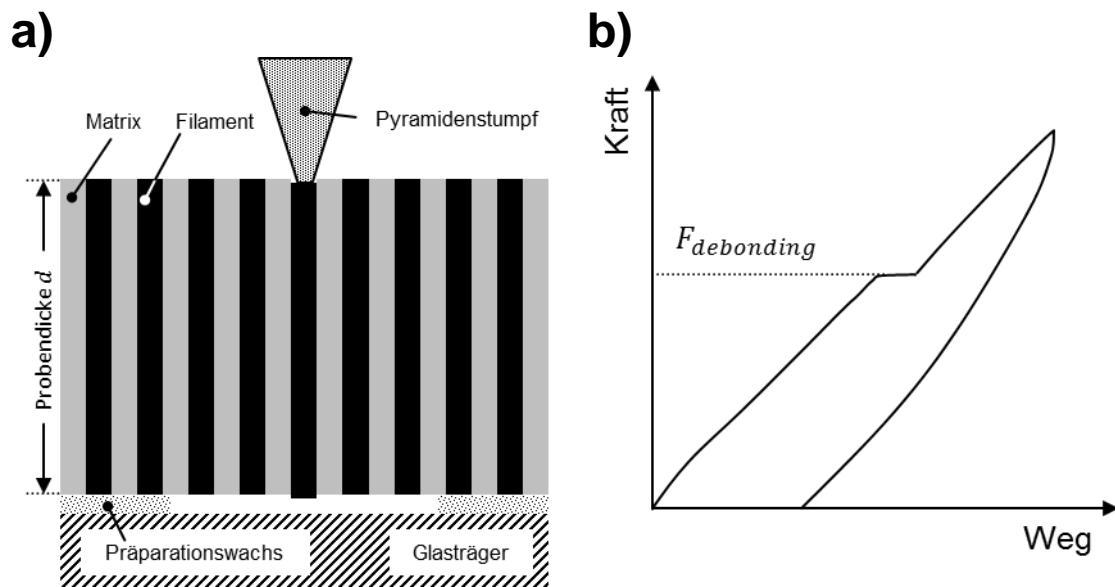


Abb. 4.8: a) Schematischer Aufbau des Filament Push-Out und
b) Kraft-Weg-Kurve einer Push-Out-Messung [119].

Im Anschluss an die Prüfung wurde der Umfang der Bruchlinie U_{Bruch} jedes ausgedrückten Filaments mit dem Auflichtmikroskop auf der Oberfläche vermessen. Nach Gleichung (8) kann die Scherfestigkeit des FMI $\tau_{debonding}$ berechnet werden.

$$\tau_{debonding} = \frac{F_{debonding}}{d \cdot U_{Bruch}} \quad (8)$$

Die Scherfestigkeit wurde an mindestens 15 Filamenten je Fasertyp bestimmt.

4.2. Verbundwerkstoffe CFK und CFC

4.2.1. Zugversuche an unidirektionalen Verbunden

Die Zugprüfungen der UD-CFK- und UD-CFC-Proben wurde in Anlehnung an DIN EN 2561 [122] durchgeführt. Die Probenabmessungen waren 300 mm x 25 mm x ca. 1 mm (Länge x Breite x unbearbeitete Dicke). Die Proben wurden aus drei Lagen Prepregmaterial hergestellt. Die Aufleimer hatten eine Länge von 75 mm. Im Fall von CFK waren diese aus glasfaserverstärktem Kunststoff. Bei CFC wurden aus Kartonaufleimer verwendet. Die Vorkraft betrug 200 N. Die Prüfgeschwindigkeit war 2 mm/min. Der E-Modul wurde als Sehne zwischen 10 % und 50 % der Maximallast im Spannungs-Dehnungsdiagramm bestimmt. Es wurden 30 CFK- und 15 CFC-Proben getestet.

4.2.2. Zugversuche an unidirektionalen Doppelüberlappproben

Die Zugprüfungen wurden analog zu Abs. 4.2.1 durchgeführt. Der Unterschied lag im Aufbau der Proben. In Abs. 4.2.1 waren alle drei Lagen durchgängig und besaßen keinen Schnitt quer zur Faserrichtung. Die Doppelüberlappproben wiesen in jeder Lage einen Schnitt quer zur Faserrichtung auf (siehe Abb. 4.9).

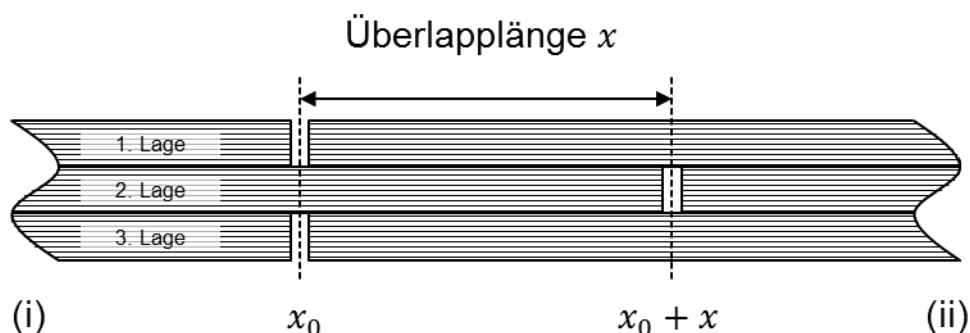


Abb. 4.9: Doppelüberlappprobe mit Überlapplänge x .

In den äußeren Lagen (1. und 3.) befand sich der Schnitt an dem Ort x_0 . Im Vergleich zu den äußeren Lagen, war der Schnitt in der zweiten Lage um die Überlapplänge x verschoben. Somit befand sich der Schnitt an der Stelle $x_0 + x$.

Zusätzlich zum Spannungs-Dehnungsverlauf wurde bei den Doppelüberlappproben das Versagensverhalten visuell beurteilt. Dabei fand eine Klassifizierung des Versagens in zwei Arten

1. Faser-Auszug (vgl. Abb. 4.10 a)
2. Faser-Bruch (vgl. Abb. 4.10 b)

statt.

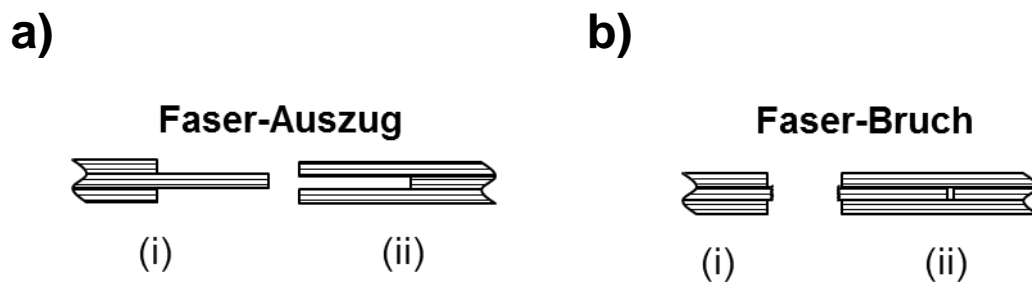


Abb. 4.10: Skizze der Versagensverhalten a) Faser-Auszug und b) Faser-Bruch.

4.2.3. Interlaminare Scherfestigkeit

Die Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit im Drei-Punkt-Biegeversuch mit kurzem Auflagerabstand wurde nach Norm DIN EN 658-5 [123] durchgeführt.

Die Probenabmessungen waren 25 mm x 10 mm x ca. 3 mm (Länge x Breite x unbearbeitete Dicke). Der Radius der Auflager war 3 mm. Die Vorkraft betrug 5 N. Die Prüfung wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Es wurden pro Fasertyp im D3- und G3-Zustand jeweils 30 und 40 Probekörper, die über das Wickel- bzw. Prepregverfahren hergestellt wurden, getestet.

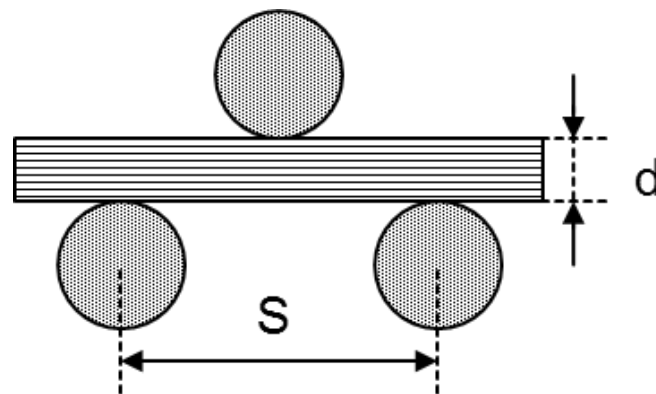


Abb. 4.11: Drei-Punkt-Biegeversuch mit Auflagerabstand S und Probendicke d .

Bei der Prüfung nach DIN EN 658-5 ist anzumerken, dass es zu einer Überlagerung von Scher- und Druckspannungen kommt [9]. Den Anteil der Druckspannung kann nicht quantitativ ermittelt werden. Der Anteil der Druckspannung ist bei einer festgelegten Prüfgeometrie als konstant anzunehmen. Dies bedeutet, dass die ermittelten Scherfestigkeiten keine Materialkennwerte im klassischen Sinn, z. B. zur Bauteilauslegung, sind. Jedoch ist es zulässig die mit dieser Anordnung bei festgelegter Prüfgeometrie gemessenen Scherfestigkeiten untereinander, z. B. von verschiedenen Fasertypen, zu vergleichen.

4.2.4. Drei-Punkt-Biegeversuch

Im Drei-Punkt-Biegeversuch wurde der Pseudo-Biege-E-Modul von kurzfaserverstärktem CFC in Abhängigkeit des Auflagerabstandes zu Probendicken Verhältnisses S/d (vgl. Abb. 4.11) von 5 bis 27 bestimmt. Die Messungen wurden in Anlehnung an die Normen DIN EN 658-3, DIN EN 658-5, DIN EN 843-1, DIN EN 843-2 und ASTM C 1341 [123–127] durchgeführt. Die untersuchten Probenabmessungen sind in Tab. 3 zusammengefasst. Der Auflagerradius sowie der Radius des Biegestempels waren 3 mm. Die Vorkraft betrug 5 N. Die Prüfung wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Mit Hilfe der Sekantenmethode wurde der Pseudo-Biege-E-Modul bei 10 % und 50 % der Maximallast im Spannungs-Dehnungsdiagramm bei mindestens 18 Proben je S/d Verhältnis ermittelt.

Tab. 3: Probenabmessungen der Drei-Punkt-Biegeversuche.

Verhältnis S/d (a.u.)	Auflagerabstand S (mm)	Länge l (mm)	Breite b (mm)	unbearbeitete Dicke d (mm)
5	30	50	30	6
7,5	45	65	30	6
13	78	105	30	6
27	162	200	30	6

4.2.5. Vier-Punkt-Biegeversuch

Die Biegefestigkeit und der Pseudo-Biege-E-Modul wurden mit Hilfe einer Vier-Punkt-Biegeanordnung in Anlehnung an ASTM C 1161, DIN EN 843-1 und DIN EN 843-2 [125–127] untersucht. Die Geometrie der Versuchsanordnung ist in Abb. 4.12 zu sehen.

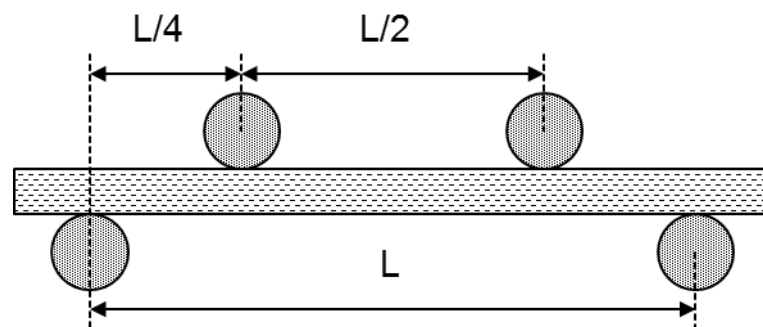


Abb. 4.12: Vier-Punkt-Biegeversuch mit Auflagerabstand L und oberen Auflagerabstand $L/2$.

Der Auflagerabstand L betrug 80 mm. Die Auflager hatten einen Radius von 10 mm. Die Probengeometrie war 100 mm x 30 mm x ca. 6 mm (Länge x Breite x unbearbeitete Dicke). Die Vorkraft betrug 10 N. Sowohl das Aufbringen der Vorkraft als auch die Prüfung wurden mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Der Pseudo-Biege-E-Modul wurde als Sehne zwischen 10 % und 50 % der Maximallast im Spannungs-Dehnungsdiagramm bestimmt. Zur Ermittlung der Biegefestigkeit und dem Pseudo-Biege-E-Modul wurden mindestens zwölf Proben verwendet.

4.2.6. Rohdichtebestimmung

Die Rohdichtebestimmung der Verbundproben wurde gemäß der DIN ISO 12985-1 [128] durchgeführt. Dabei wurde das Gewicht gravimetrisch bestimmt. Die Probengeometrie ist mit Hilfe eines Messschiebers und einer Bügelmessschraube erfasst worden. Die Rohdichte wurde als Quotient aus dem Gewicht und dem Probenvolumen errechnet.

4.2.7. Schliffanalyse mit Lichtmikroskopie

Zur Schliffanalyse wurden Proben aus den Verbunden mit einer wassergekühlten Diamantblattsäge entnommen. Nach dem Einbetten in Epoxidharz wurden die Proben mit Hilfe eines Tegra-System der Firma Struers [114] geschliffen und poliert.

Zur Bestimmung des Faservolumengehaltes (FVG) wurde ein Auflichtmikroskop BX41M-LED, eine 3 Megapixelkamera der Firma Olympus [116] sowie die Software Olympus Stream Motion 1.6.1 [117] verwendet. Der FVG V_F in Prozent werden entsprechend der Formel (9) berechnet.

$$V_F = \frac{A_{Fasern}}{A_{Verbund}} \quad (9)$$

Dabei sind A_{Fasern} und $A_{Verbund}$ die optisch bestimmten Flächen der Fasern und des Verbundmaterials.

Die Schliffanalyse mit polarisiertem Licht wurde mit einem Zeiss Axioplan 2 Imaging und einer 4 Megapixelkamera der Firma Zeiss [129] durchgeführt. Dabei verfügte das Zeiss Axioplan 2 Imaging über eine Polarisationsfiltereinheit, bei welcher die Winkel zwischen den beiden Polarisationsfiltern per Hand variiert werden konnten. Die Schliffbilder wurden mit der Software ProgRes CapturePro 2.8.0 [130] aufgenommen.

4.2.8. Prüfung der Quasiisotropie

Die Überprüfung der Quasiisotropie der kurzfaserverstärkten CFC-Platten erfolgte durch die richtungsabhängige Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Dabei wurde der in Abb. 4.13 dargestellte Spannungsabgreifer verwendet.

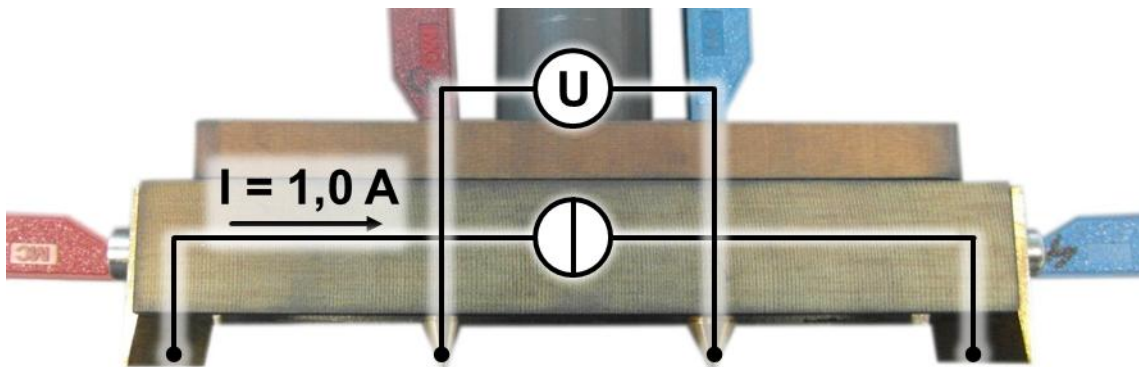


Abb. 4.13: Spannungsabgreifer zur spezifischen elektrischen Widerstandsmessung (in Anlehnung an [79]).

Unter der Annahme einer dünnen, unendlich ausgedehnten Platte mit isotropen, linearem und homogenen Widerstandsverhalten kann der spezifische elektrische Widerstand $\rho_{spez,QI}$ der quasiisotropen CFC-Platten nach Gleichung (10) berechnet [131] werden.

$$\rho_{spez,QI} = \frac{U \cdot d \cdot \pi}{I \cdot \ln(2)} \quad (10)$$

Dabei ist U der gemessene Spannungsabfall bei konstantem Gleichstrom I von 1,0 A und d die Proben bzw. Plattendicke. Der spezifische elektrische Widerstand $\rho_{spez,QI}$ wurde richtungsabhängig gemessen. Dabei wurde ein Winkelintervall von 15° gewählt. Somit werden 24 Messungen für 360° benötigt. Die entsprechenden Richtungen sind in Abb. 4.14 auf der Platte zu erkennen.

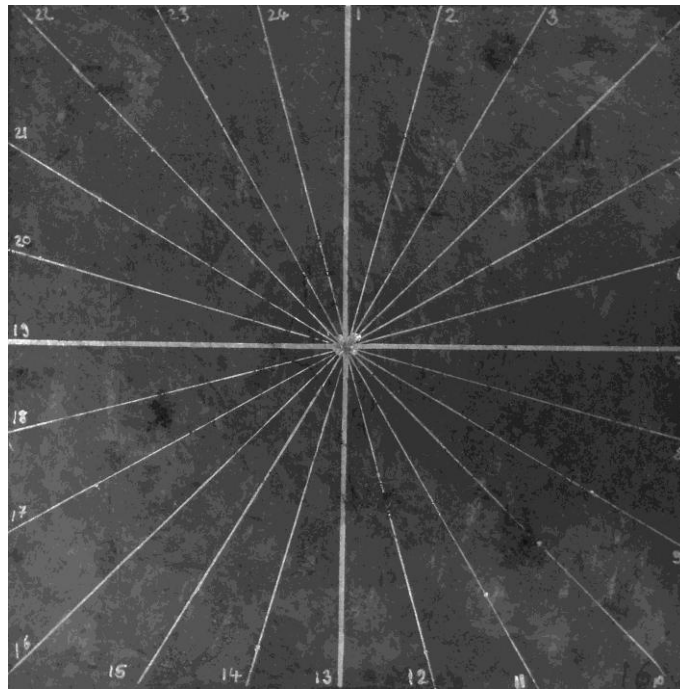


Abb. 4.14: Richtungsabhängige Widerstandsmessung auf einer kurzfaserverstärkten CFC-Platte (in Anlehnung an [79]).

Zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes wurden jeweils 2 Messungen pro Richtung durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden in diesem Kapitel vorgestellt. Dabei sind die Fasertypen durch die Verwendung von verschiedenen Farben zu unterscheiden. Die Ergebnisse der HT1-Faser werden in rot, die der HT2-Faser in blau und die der HM-Faser in grün dargestellt. Des Weiteren werden die Mittelwerte der Ergebnisse mit Hilfe von statistischen Auswerteverfahren auf signifikante Unterschiede geprüft (siehe Anhang A b). Die auf diese Weise gewonnen Aussagen werden anschließend diskutiert und mit vorangestellten Ergebnissen verknüpft.

Zuerst werden die drei Fasertypen HT1, HT2 und HM bezüglich ihrer Fasereigenschaften untersucht. Danach erfolgt die Charakterisierung der FMI. Im Anschluss werden Ergebnisse zur faserlängenabhängigen Zugfestigkeit von Kurzfaserverbunden mittels Zugversuchen an UD-Doppelüberlappproben dargelegt. An quasiisotropen kurzfaserverstärkten Proben werden neben dem Einfluss der Faserlänge auch Parameter wie Fasertyp, Faservolumengehalt im CFC-Zustand und Faservorbehandlung untersucht. Die gewonnen Erkenntnisse werden am Ende in Form von Empfehlungen zur Herstellung von quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC mit optimalen Eigenschaften zusammengefasst. Zudem werden die mechanischen Biegeigenschaften der besten getesteten Parameterkonfiguration dargelegt.

5.1. Faseruntersuchungen

Die Fasern der drei Fasertypen HT1, HT2 und HM wurden untersucht. Dabei wurde zunächst die Konturen der Fasern in Schliffen beschrieben. Im Anschluss wurden die Zugeigenschaften von Filamenten sowie Rovingen in axialer Richtung durch die Zugfestigkeit und den E-Modul bestimmt. Die Faserstruktur und die Oxidationsbeständigkeit werden durch XRD- und TGA-Messungen untersucht. Die chemische Zusammensetzung der Faser und der Faseroberflächen erfolgte durch eine Elementaranalyse und XPS. Zum Abschluss wurden die spezifischen elektrischen Widerstände der drei Fasertypen bestimmt. Dieser Kennwert ist von der Faserstruktur und der Faseroberfläche abhängig [19,21,133].

5.1.1. Schliffe

In Abb. 5.1 sind Schliffe der drei Fasertypen in der Polymermatrix des CFK-Zustandes zu sehen.

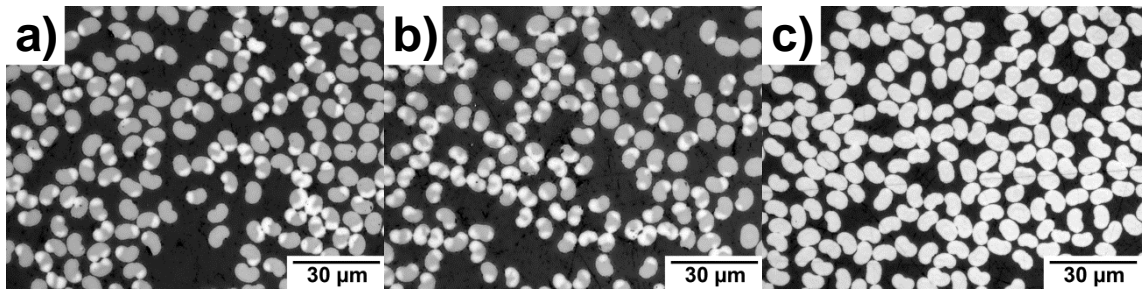


Abb. 5.1: Schliffe der Fasertypen a) HT1 b) HT2 c) HM im CFK-Zustand.

Die Fasern sind nicht kreisrund, sondern weisen einen elliptischen bzw. nierenförmigen Querschnitt auf. Zudem sind in den Schliffen der HT1- und HT2-Fasern (siehe Abb. 5.1 a und b) Helligkeitsunterschiede innerhalb der Fasern zu erkennen. Diese sind Höhenunterschieden in den Schliffen. Die Höhenunterschiede weisen auf unterschiedliche lokale Strukturen bzw. Härten hin. Diese Unterschiede in Querschnitt und Struktur rühren von der PAN-Precursorherstellung. Der Schliff der HM-Faser zeigt keine Helligkeitsunterschiede auf, somit ist die interne Struktur der Faser homogener als bei den HT1- und HT2-Fasern.

5.1.2. Zugfestigkeit und E-Modul

Die mechanischen Eigenschaften in axialer Faserrichtung wurden durch Zugversuche an einzelnen Filamenten sowie am Faserstrang durchgeführt. Dabei wurde sowohl die Festigkeit als auch der E-Modul ermittelt (siehe Abb. 5.2 und Abb. 5.3).

Bei der Bestimmung der Festigkeit weisen die Messungen an Filamenten eine deutlich höhere Streuung von bis zu 18 % auf als die Messungen an Fasersträngen mit bis zu 3 % (siehe Abb. 5.2). Die Mittelwerte der Filament- und Strangmessungen sind für die HT-Fasern gleich. Bei der HM-Faser unterscheiden sich die beiden Messmethoden ($p = 0,009$). Die Unterscheidung der Mittelwerte wurde mit Hilfe von ANOVA durchgeführt (siehe Anhang A.b). Die Zugfestigkeit der Stränge ist größer als die der Filamente. Eine mögliche Ursache ist, dass die getesteten Filamente

nicht repräsentativ für die Grundgesamtheit waren. Insgesamt zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Zugfestigkeiten der drei Fasertypen.

Die E-Moduli der beiden Messmethoden unterscheiden sich für alle Fasertypen (siehe Abb. 5.3). Die Messungen der Stränge liefern größere Werte. Innerhalb einer Messmethodik, Filament oder Strang, ist die Aussage gleich. Die HT1- und HT2-Fasern haben etwa denselben E-Modul. Der E-Modul der HM-Faser ist größer als von den HT-Fasern. Somit zeigen die Messungen einen systematischen Unterschied zwischen der Filament- und Strangprüfung für den E-Modul auf.

Weitere Fasereigenschaften, wie z.B. Filamentdurchmesser, Faserdichte, Metergewicht, sind in Tab. 8 im Anhang A.e zusammengefasst. Diese weisen für alle drei Fasern keine signifikanten Unterschiede auf.

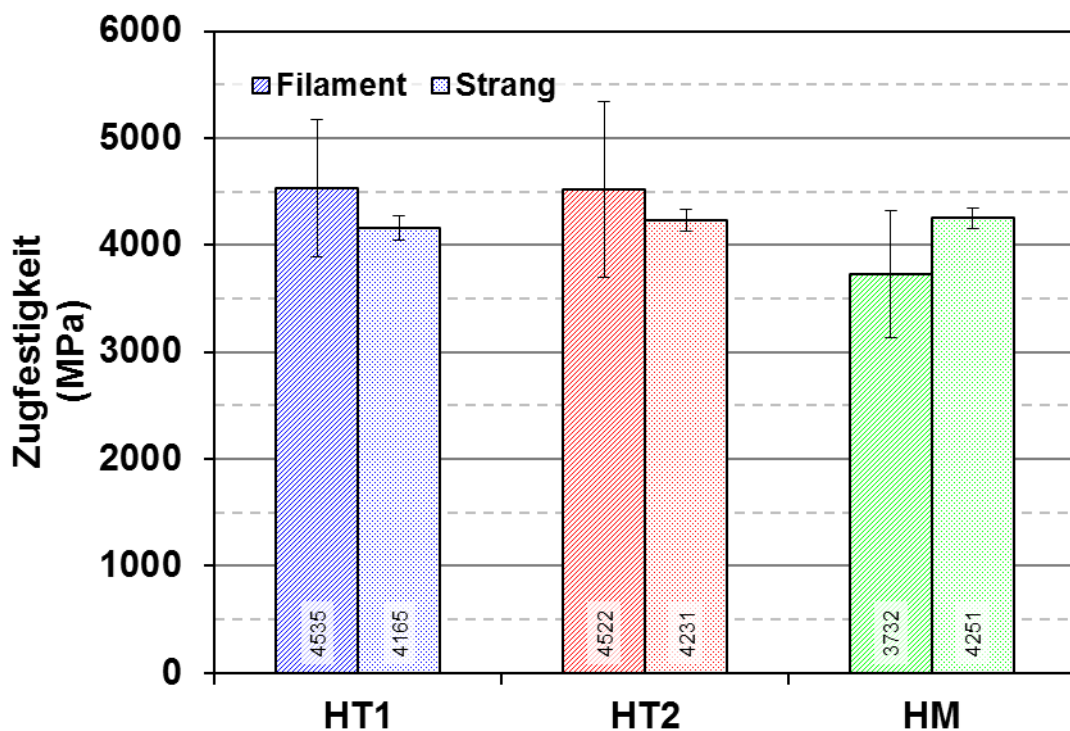


Abb. 5.2: Zugfestigkeit von Filament- und Strangversuchen der Fasertypen.

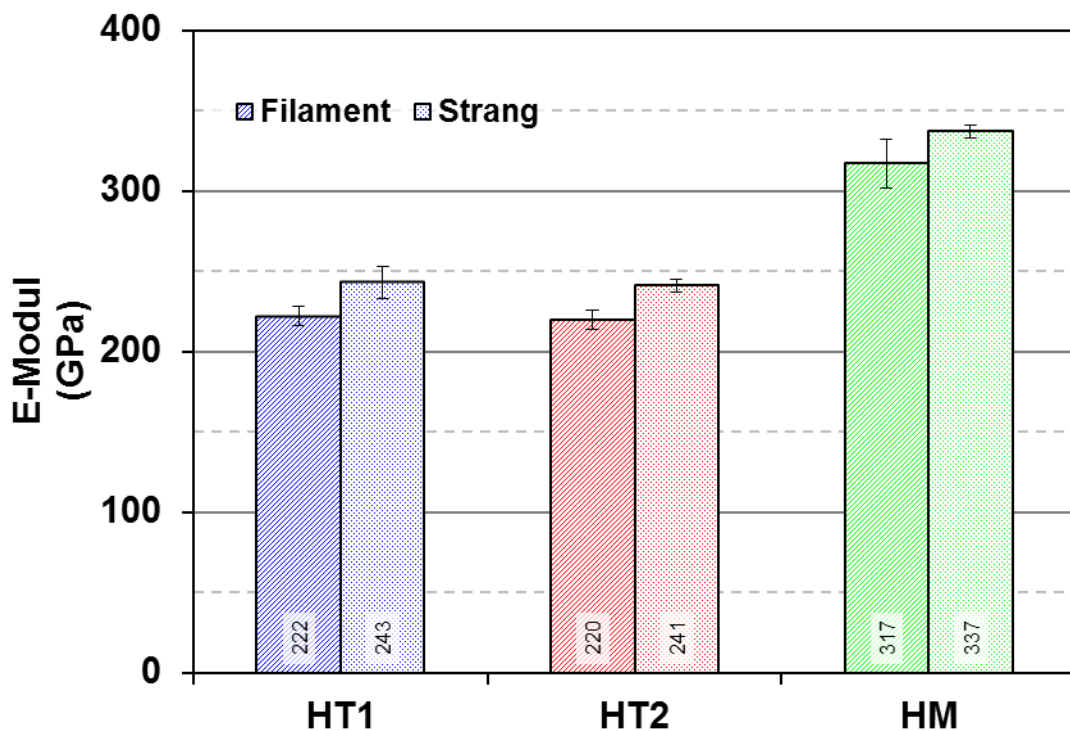


Abb. 5.3: E-Modul von Filament- und Strangversuchen der Fasertypen.

5.1.3. XRD und TGA

Die Kristallstrukturen der Fasern wurden mit Hilfe XRD vermessen. Die mittlere Kristallgröße L_c sowie der Netzebenenabstand $d_{(002)}$ zeigen Unterschiede zwischen HT- und HM-Fasern auf (siehe Abb. 5.4). Dabei ist die HM-Faser graphitischer als die HT-Fasern. Dies zeigt sich dadurch, dass L_c größer als bei den HT-Fasern ist, als auch $d_{(002)}$ der HM-Faser mit $3,45 \text{ \AA}$ näher an $3,35 \text{ \AA}$, dem Netzebenenabstand der perfekten Graphitstruktur, liegt als die HT-Fasern [35,49,93].

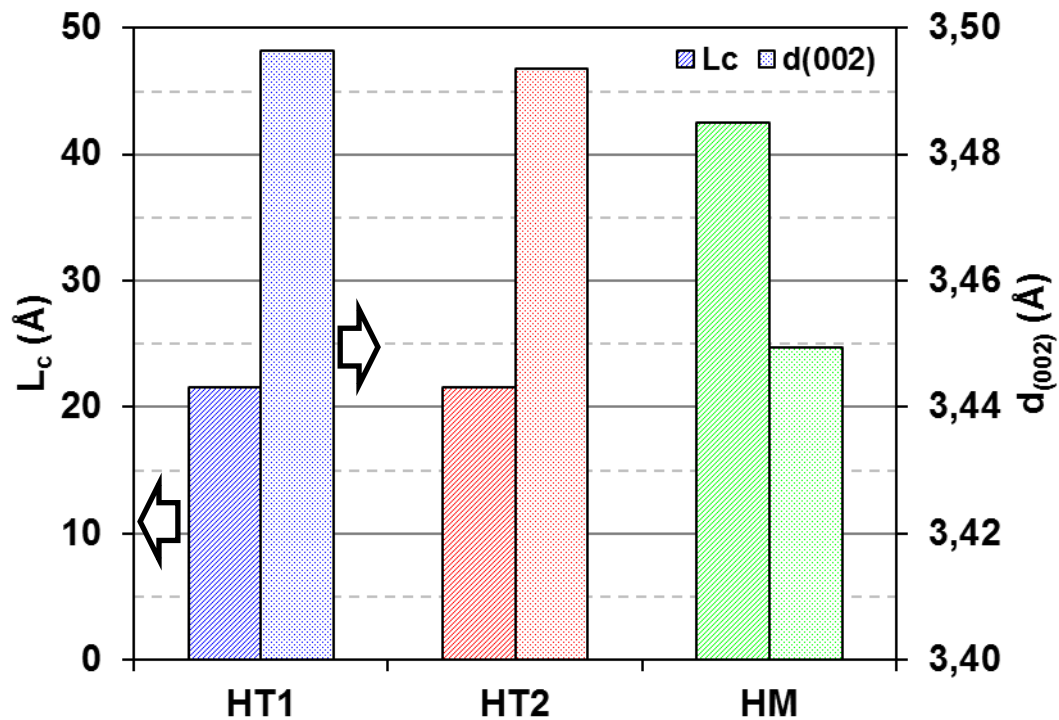


Abb. 5.4: Mittlere Kristallgröße L_c und Netzebenenabstand $d_{(002)}$ der Fasertypen.

Weitere Hinweise, dass die HM-Faser graphitischer als die HT-Fasern ist, liefern die Ergebnisse der Oxidationsbeständigkeit (siehe Abb. 5.5). Die Oxidationsbeständigkeit wurde mit Hilfe einer TGA-Messung bestimmt. Dabei werden Faserproben mit einer konstanten Heizrate an Luft aufgeheizt. Der Gewichtsverlust wird kontinuierlich in Bezug auf die aktuelle Temperatur gemessen. Die drei Fasertypen werden an Hand der Temperatur, bei welcher der maximale Gewichtsverlust pro Grad Celsius erfolgte, verglichen. Diese Temperatur liegt für die beiden HT-Fasern bei etwa 660 °C. Die HM-Faser hat den maximalen Gewichtsverlust bei etwa 720 °C. Der Grund für die erhöhte Oxidationsbeständigkeit von etwa 60 °C, liegt u.a. in der erhöhten mittleren Kristallgröße L_c der HM-Faser. Dadurch gibt es weniger Kohlenstoffatome, welche nicht ausschließlich andere Kohlenstoffatome als Bindungspartner haben. Diese Kohlenstoffatome sind anfälliger für Oxidation [57,59,132]. Eine hohe Oxidationsbeständigkeit ist vor allem bei CFC-Applikationen an Umgebungsluft wünschenswert.

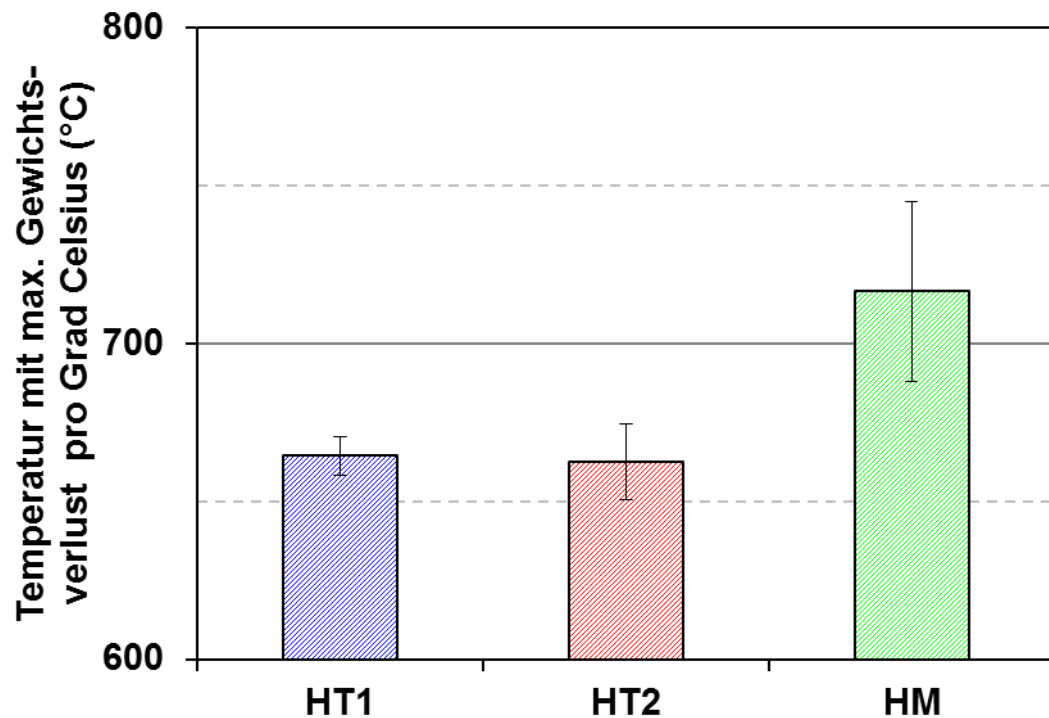


Abb. 5.5: Temperatur mit dem maximalen Massenverlust pro Grad Celsius der Fasertypen.

5.1.4. CHNO

Die chemischen Elementarzusammensetzung der Fasern bzgl. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff ist in Abb. 5.6 gezeigt. Die beiden Hauptbestandteile sind Kohlenstoff und Stickstoff. Der Stickstoffanteil des PAN-Precursors wird durch die maximale Herstellungstemperatur von etwa 1200 °C bis 1600 °C bei HT-Fasern von 26 % auf 5 % reduziert [19]. Die HT-Fasern bestehen neben 5 % Stickstoff aus 94 % Kohlenstoff und 1 % sonstige Elemente bzw. Verbindungen. Durch die höhere Prozesstemperatur bei HM-Fasern von 2000 °C bis 3000 °C verflüchtigt sich der Stickstoff. Damit besteht die HM-Faser aus über 99 % Kohlenstoff [4,19,24]. Die chemische Reinheit in Bezug auf das Element Kohlenstoff ist für die CFC-Anwendungen in der Halbleiterindustrie essenziell.

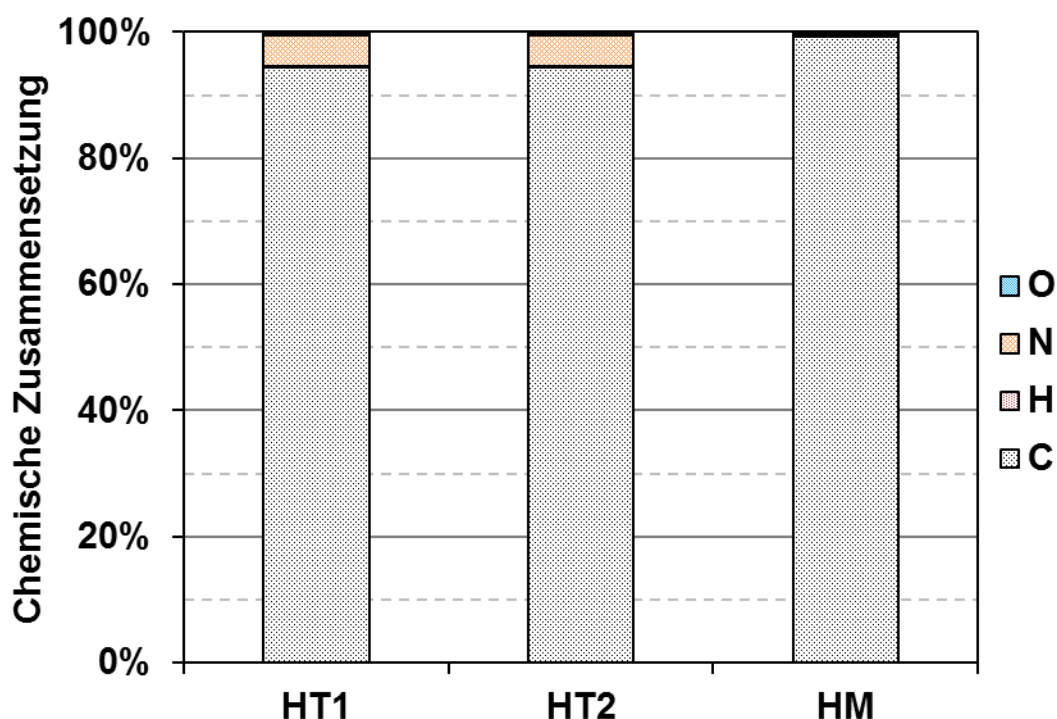


Abb. 5.6: Chemische Elementarzusammensetzung CHNO der Fasertypen.

5.1.5. XPS

Die Faseroberflächen wurden durch XPS auf ihre chemische Zusammensetzung hin analysiert. XPS charakterisiert nur die obersten 10 nm der gemessenen Oberfläche. Somit ist es notwendig, die Schlichte vor der XPS-Messung zu entfernen. Dazu gibt es u.a. folgende zwei Möglichkeiten: Bei der Ersten wird die Schlichte thermisch in inerter Atmosphäre zersetzt. Der Vorteil hierbei ist, dass bei der Zersetzung nur wenige Oxide auf Grund des fehlenden Sauerstoffs in der Umgebung gebildet werden. Der Nachteil ist, dass zur Vollständigen Degradierung der Schlichte hohe Temperaturen von über 600 °C notwendig sind. Die zweite Möglichkeit ist die thermische Entfernung der Schlichte an Luft. Dies hat die Bildung von Oxiden zur Folge. Die Schlichte zersetzt sich an Luft jedoch bei 500° C. Wie bei Zielke [111] berichtet, findet eine beschleunigte Thermodesorption der funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche mit steigender Temperatur statt. Deshalb wurde die zweite Variante an Luft bei 500 °C durchgeführt.

An den entschlichteten Fasern der drei Fasertypen wurden Messungen in den Bindungsenergiebereichen von Kohlenstoff (C1s), Sauerstoff (O1s) und Stickstoff (N1s) durchgeführt (siehe Abb. 5.7) [37,111]. Der Anteil bei allen drei Fasern an Kohlenstoff auf der Oberfläche ist kleiner als der Anteil des elementaren Kohlenstoffs in der Faser. Derselbe Trend zeigte sich für den Stickstoff. Konträr verhält sich der Sauerstoffanteil. In den Fasern liegt kein Sauerstoff vor, jedoch sind auf der Oberfläche zwischen 8 at% bis 13 at% vorhanden. Dieser Unterschied weist auf Oxide aus der thermischen Zersetzung bzw. eine funktionalisierte Faseroberfläche hin. Der gemessene O1s setzt sich bei allen drei Fasertypen aus dem Messsignal der Oxide, welche bei der thermischen Entschlichtung entstehen, und dem Messsignal der funktionellen Oberflächengruppen (siehe auch Anhang A.c) zusammen.

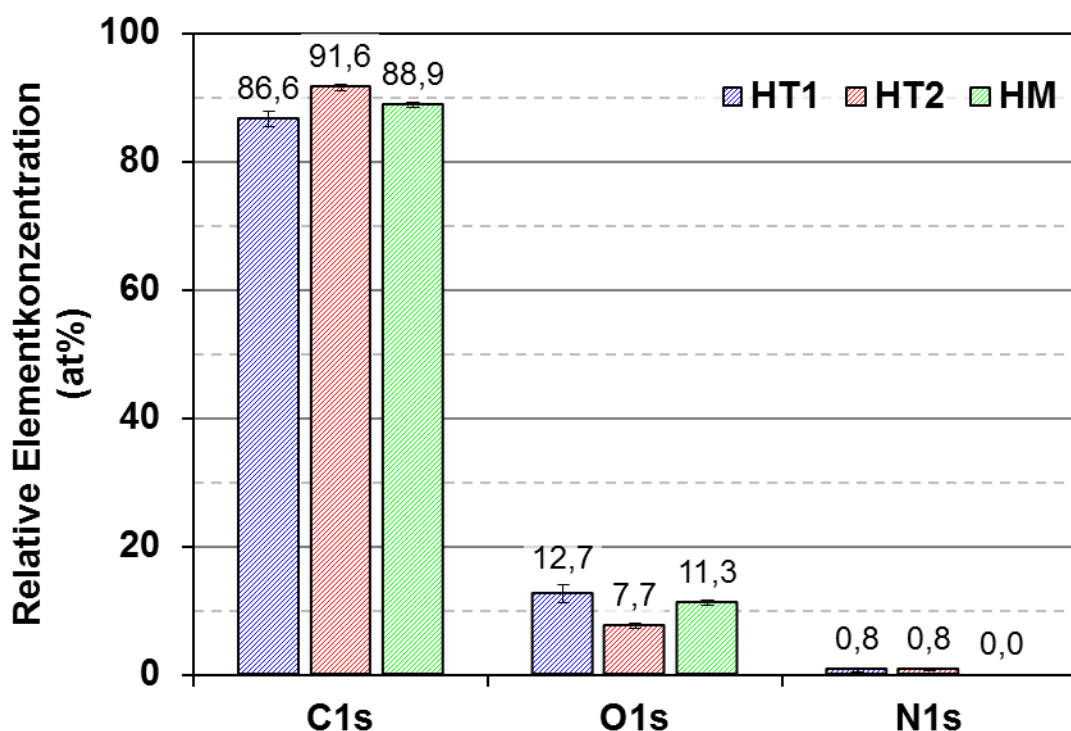


Abb. 5.7: Relative Elementkonzentration von C1s, O1s und N1s der Fasertypen im thermisch entschlichteten Zustand.

Die drei Fasertypen unterscheiden sich hinsichtlich der Anteile an C1s und O1s signifikant. Da die HT1- und HT2-Fasern einen in etwa gleichen Schlichtemassenanteil von 1 % aufweisen (siehe Tab. 8 im Anhang A.e) ist der Messsignalanteil der Oxide aus der thermischen Entschlichtung gleich groß. Somit ist die Ursache des Unterschiedes in O1s die Anzahl der funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche. Damit zeigen die XPS-Messungen, dass die HT1-Faser mehr funktionale Gruppen an der Oberfläche besitzt als die HT2-Faser. Entsprechend weist die HT1-Faser weniger C1s als die HT2-Faser auf.

Der Schlichtemassenanteil der HM-Faser ist um rund 0,5 % höher als bei den HT-Fasern (siehe Tab. 8 im Anhang A.e). Dadurch befinden sich mehr Oxide, welche bei der thermischen Zersetzung der Schlichte an Luft entstehen, auf der Oberfläche der HM-Faser. Deshalb ist kein direkter Vergleich der HT-Fasern und HM-Fasern in Bezug auf die funktionellen Gruppen möglich.

Prozessbedingt konnte der Schlichtemassenanteil der HM-Faser nicht auf 1 % gesenkt werden. Jedoch standen HT1-Fasern und HM-Fasern ohne Schlichte zur Verfügung. Aus den Messungen der unbeschichteten HT1-Fasern wurde der Einfluss von 1 % Schlichtemassenanteil bestimmt. Für den C1s-Anteil war dieser -4,3 % und für den O1s-Anteil 4,3 %. Dieser Einfluss wurde zu den C1s- und O1s-Messwerten der HM-Faser ohne Schlichte addiert. Die auf diese Weise errechneten Werte für die HM-Faser mit einem Schlichtemassenanteil von 1 % sind in Abb. 5.8 zusammen mit den HT1- und HT2-Fasern dargestellt.

Auf Basis der in Abb. 5.8 abgebildeten Daten können alle drei Fasertypen direkt miteinander verglichen werden. Die HT1-Faser besitzt den geringsten Anteil an C1s und den größten Anteil an O1s. Damit ist die Oberfläche der HT1-Faser mit den meisten funktionellen Gruppen besetzt. Die HT2-Faser besitzt weniger funktionelle Gruppen, da der C1s-Anteil zunimmt und O1s-Anteil abnimmt. Den größten C1s-Anteil besitzt die errechnete HM-Faser. Zugleich weist diese den kleinsten O1s-Anteil auf. Somit befinden sich weniger funktionelle Gruppen auf der Oberfläche der HM-Faser als auf beiden HT-Fasern.

Zusammenfassend ergibt sich auf Basis der XPS-Messungen in Bezug auf die Oberflächenfunktionalisierung folgende Reihung $HT1 > HT2 > HM$.

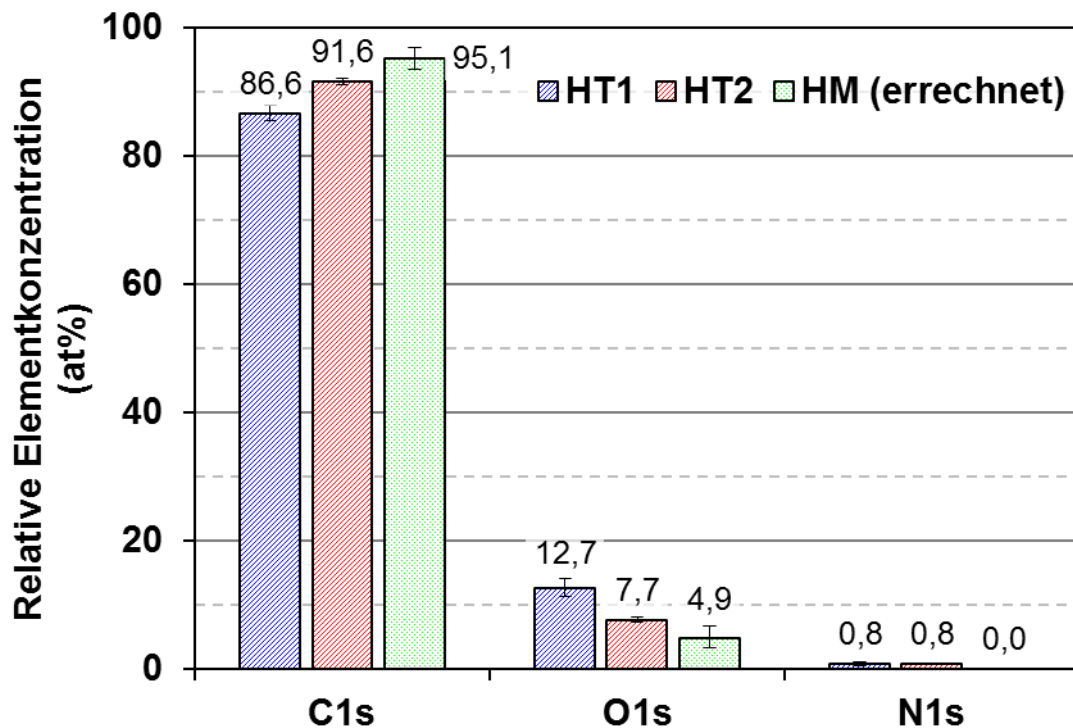


Abb. 5.8: XPS Relative Elementkonzentration von C1s, O1s und N1s der thermisch entschichteten Fasertypen. Die Werte der HM-Faser wurden für 1% Schlichtemassenanteil errechnet.

5.1.6. Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand charakterisiert die elektrische Leitfähigkeit der Fasern sowie den Widerstand der Faseroberfläche, welcher sich aus den funktionalisierten Gruppen und der Schlichte ergibt [19,21,133]. Dabei zeigt sich ein signifikanter Unterschied zwischen den drei Fasertypen (siehe Abb. 5.9).

Die beiden HT-Fasern weisen die gleiche Faserstruktur, Oxidationsbeständigkeit, chemische Zusammensetzung, Schlichtemassenanteil und Zugeigenschaften auf. Der Unterschied zwischen den beiden Fasern liegt in der Oberflächenfunktionalisierung. Die XPS-Messungen zeigen, dass die HT1-Faser mehr funktionalisierte Gruppen auf der Faseroberfläche besitzt als die HT2-Faser. Die höhere Funktionalisierung stört die Kristallstruktur auf der Faseroberfläche. Dadurch wird der Elektronentransport behindert und als Konsequenz nimmt der spezifische elektrische Widerstand zu. Dadurch ist zu erwarten, dass der spezifische elektrische Widerstand der HT1-Faser größer ist als der HT2-Faser. Diese Erwartung wird durch die Messungen

bestätigt. Zudem weist die größere Streuung des spezifischen elektrischen Widerstandes der HT1-Faser im Vergleich zur HT2-Faser auf eine Schwankung bei der Funktionalisierung der Oberfläche der HT1-Faser hin.

Der spezifische elektrische Widerstand der HM-Fasern ist von den drei Fasertypen am kleinsten. Die Ursachen liegen dabei in der Faserstruktur und der Funktionalisierung der Faseroberfläche. So zeigen die XRD-Messungen, dass der L_c -Wert für die HM-Faser im Vergleich zu den HT-Fasern größer ist. Ein größerer L_c -Wert bedeutet, dass die Kristallstruktur in der Faser ungestörter als bei kleinen L_c -Werten ist. Diese ungestörten Bereiche beeinflussen den Elektronentransport innerhalb der Faser positiv und erniedrigen somit den spezifischen elektrischen Widerstand. Des Weiteren weisen die HM-Fasern in XPS-Messungen einen geringeren Anteil an funktionellen Oberflächengruppen im Vergleich zu den HT-Fasern auf. Dadurch ist die Faseroberfläche ungestörter. Somit kann in der HM-Faser der Elektronentransport ungehinderter ablaufen, welches ebenfalls zu einer Erniedrigung des spezifischen elektrischen Widerstandes führt.

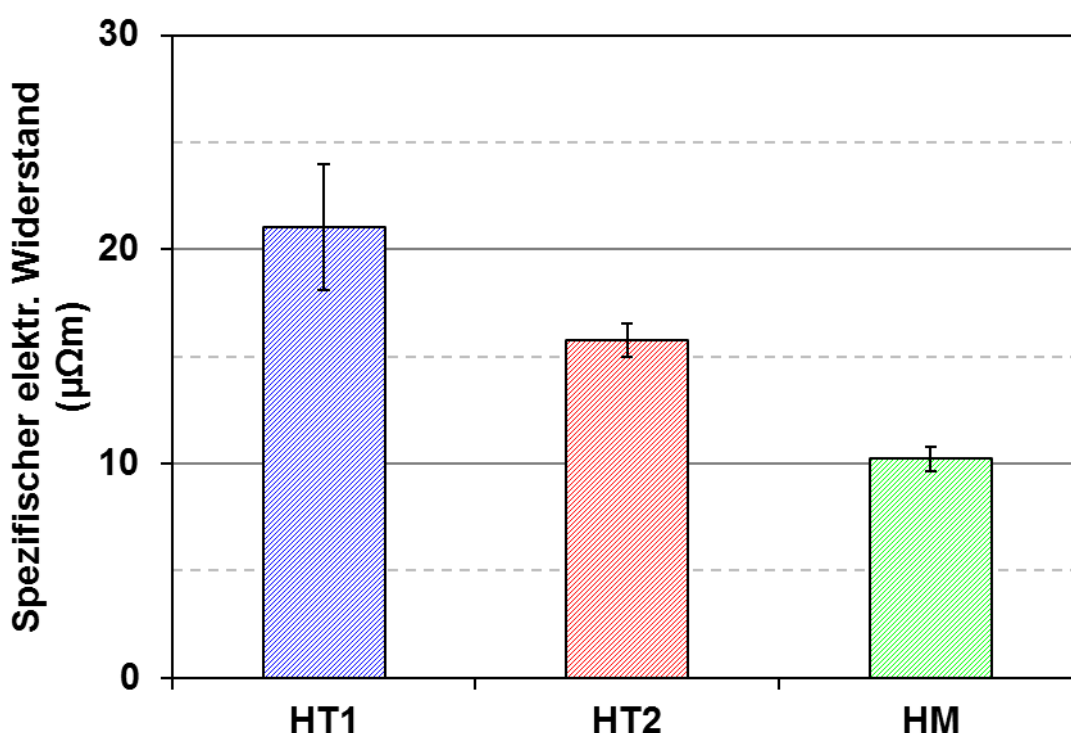


Abb. 5.9: Spezifischer elektrischer Widerstand der Fasertypen mit Schlichte.

5.1.7. Zusammenfassung

Die Zugfestigkeit und der E-Modul der HT-Fasern betragen 4,2 GPa bzw. 240 GPa. Die Fasern bestehen aus etwa 94 % Kohlenstoff und 5 % Stickstoff. Die innere Struktur wurde mit Hilfe von XRD charakterisiert. Die Strukturparameter sind $d_{(002)} = 3,50 \text{ \AA}$ und $L_c = 22 \text{ \AA}$. Die Oberflächen der HT-Fasern sind mit funktionellen Gruppen besetzt. Der Anteil der funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche ist direktproportional zum Anteil der Fläche des O1s-Peaks an der Gesamtfläche des XPS-Spektrums. Die XPS-Messungen zeigen, dass sich mehr funktionelle Gruppen auf der HT1-Faser befinden als auf der HT2-Faser. Des Weiteren kann die Funktionalisierung durch die Messung des spezifischen Widerstandes der Fasern mit Schlichte ermittelt werden. Die HT1-Faser und die HT2-Faser besitzen den spezifischen elektrischen Widerstand von $25 \mu\Omega\text{m}$ bzw. $16 \mu\Omega\text{m}$. Die größte Oxidationsrate bzgl. der Masse pro Grad Celsius liegt für beide Fasern bei etwa $660 \text{ }^\circ\text{C}$.

Insgesamt weisen die beiden verwendeten HT-Fasern typische Eigenschaften von hochfesten Kohlenstofffasern auf [4,19,21–24]. Die HT1-Faser unterscheidet sich von der HT2-Faser für die untersuchten Verfahren nur in Bezug auf die Oberflächeneigenschaften.

Die HM-Faser besteht zu 99 % aus Kohlenstoff und weist nur Spuren von Stickstoff auf. Die Struktur der Faser ist graphitischer als die der HT-Faser. Dies ist an dem kleineren Netzebenenabstand $d_{(002)} = 3,45 \text{ \AA}$ und der Kristallgröße $L_c = 43 \text{ \AA}$ zu erkennen. Die Zugfestigkeit ist mit 4,3 GPa fast mit der von den HT-Fasern identisch. Der E-Modul hingegen ist mit 320 GPa deutlich höher. Die Zugeigenschaften liegen im erwarteten Bereich von HM-Fasern. Die XPS-Messungen zeigen, dass die Oberflächenfunktionalisierung geringer ist als die der HT-Fasern. Die spezifische elektrische Widerstandsmessung ergibt einen niedrigeren Wert von $10 \mu\Omega\text{m}$ als für die HT-Fasern. Die Oxidationsbeständigkeit der HM-Fasern ist erhöht. Die maximale Oxidationsrate liegt bei $720 \text{ }^\circ\text{C}$.

Insgesamt besitzt die HM-Faser eine unterschiedliche Faserstruktur und eine unterschiedliche Faseroberfläche im Vergleich zu den HT-Fasern.

5.2. FMI-Untersuchungen

Zur Untersuchung der Verbundwerkstoffeigenschaften wurde ein UD Modellsystem untersucht. Dabei wurden aus den beiden HT-Fasern und der HM-Faser per Wickelverfahren und Prepregverfahren UD-CFK-Platten hergestellt, um das beste Herstellungsverfahren zu finden. Diese wurden im Anschluss zu CFC in D3 und G3 weiterprozessiert. Im Folgenden werden zuerst die Eigenschaften der im Prepregverfahren hergestellten Proben gezeigt und diskutiert. Im Anschluss wird ein Vergleich zwischen dem Wickelverfahren und Prepregverfahren durchgeführt.

5.2.1. Polarisierter Lichtmikroskopie an Schliften

In Abb. 5.10 sind Schliffe aller Herstellungsprozessschritte für die drei Fasertypen mit gekreuzten Polarisationsfiltern gezeigt. Dabei sind die Unterschiede im Matrixschrumpfverhalten von Grün zu D0 (vgl. Abs.3.2) zu erkennen. In der Literatur [16,48,93] ist der Zusammenhang zwischen Oberflächenfunktionalisierung und Ablösung im Bereich des FMI dargelegt. Ist das FMI durch eine hohe Oberflächenfunktionalisierung stark kommt es zu keiner Ablösung. Wird die Oberflächenfunktionalisierung verringert treten Ablösungen auf. Im Fall der HT1-Faser sind keine Rissstrukturen bzw. Ablösungen am FMI zu erkennen. Die HT2-Faser weist Ablösungen am FMI auf. Somit decken sich die Beobachtungen der Schliffe mit den Ergebnissen der XPS-Messung und der spezifischen elektrischen Widerstandsmessung. Danach besitzt die HT1-Faser eine höhere Oberflächenfunktionalisierung als die HT2-Faser. Die Schliffe der HM-Faser weisen noch mehr Ablösungen auf als die Schliffe der HT2-Fasern. Dies stimmt ebenfalls mit den errechneten XPS-Werten für die HM-Fasern und den Ergebnissen der spezifischen elektrischen Widerstandsmessung überein.

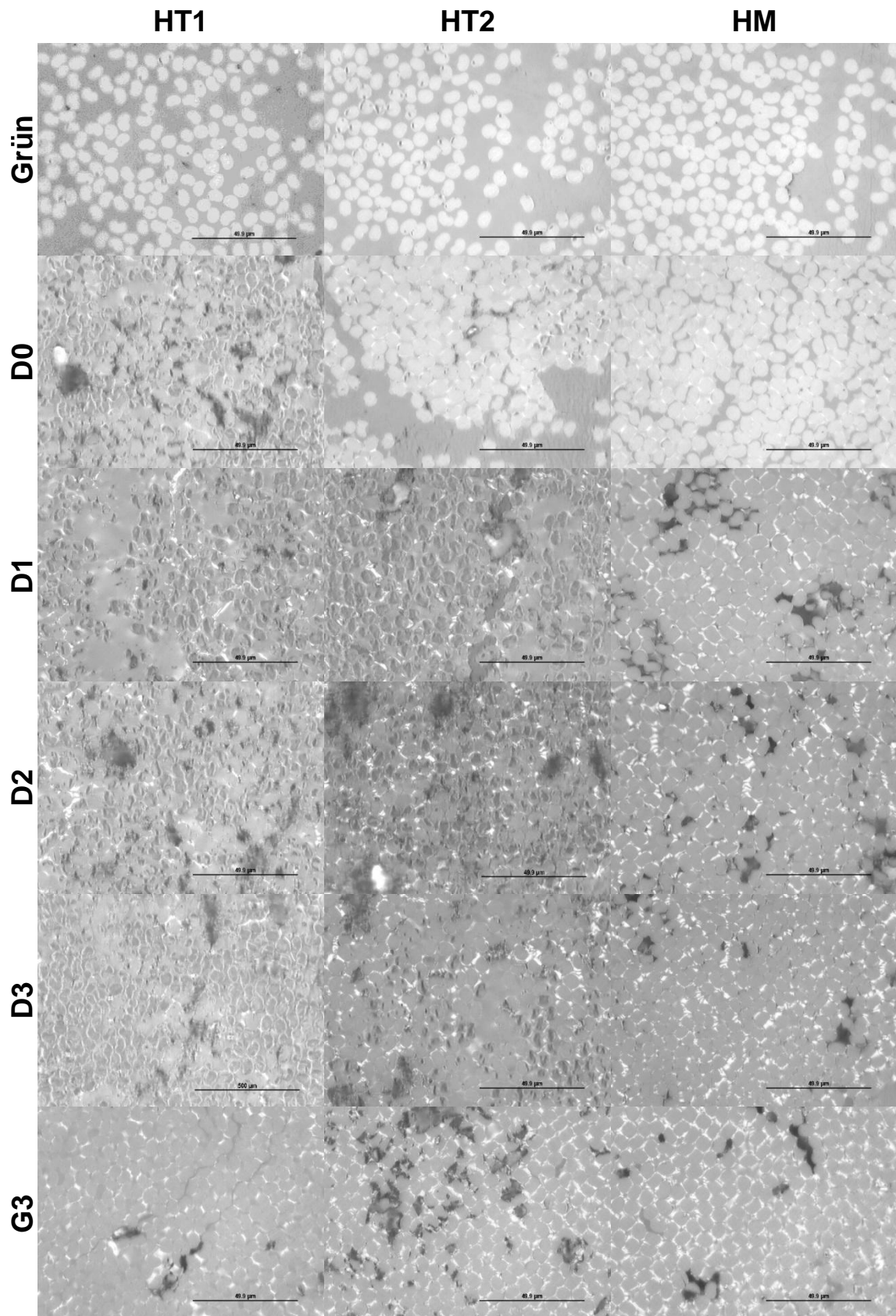


Abb. 5.10: Schiffe der Fasertypen und des Herstellungsprozesses mit gekreuzten Polarisationsfiltern.

Neben der Rissstruktur bzw. den Ablösungen am FMI sind in Abb. 5.10 ab dem D0-Zustand helle Bereiche zwischen Fasern und rund um die Fasern zu erkennen. Diese hellen Bereiche entsprechen graphitischen Bereichen in der Matrix [37,48,55,57,59]. Im Vergleich dazu erscheinen die Carbonfasern und die restliche Matrix dunkler. Dies liegt zum einen daran, dass PAN-basierte Carbonfasern nicht graphitierbar sind [19]. Zum anderen ist der Kohlenstoff der Matrix, welcher bei der Carbonisierung der duroplastischen Matrix entsteht, glasartig. Dieser Kohlenstofftyp wird harter Kohlenstoff genannt. Dieser ist nur unter dem Einfluss von mechanischen Spannungszuständen und Temperatur graphitierbar [34,51,53,93].

In den Schliffen des D0-Zustandes sind schmale helle Bereiche rund um die Fasern zu beobachten. Eine mögliche Ursache ist eine spannungsinduzierte Graphitierung. Die dazu benötigten Spannungszustände sind durch den Matrixschumpf während der Carbonisierung vorhanden. Die Temperatur bei der Carbonisierung zu D0 beträgt rund 900 °C. In der Literatur [34,55–57] wird erst ab einer Temperatur von 1000 °C von einer stressinduzierten Graphitierung berichtet. Somit ist unklar, ob eine stressinduzierte Graphitierung der Matrix vorliegt. Eine weitere Möglichkeit für das Entstehen der graphitischen Bereiche ist die Anlagerung von Carbonisierungsprodukten der Polymermatrix am FMI.

Die hellen, graphitischen Gebiete nehmen von D0 zu D3 kontinuierlich für alle drei Fasertypen zu. Dies ist auf die erfolgreiche Nachverdichtung durch Pech zurückzuführen. Der Kohlenstoff, welcher aus Pech entsteht, kann ohne mechanische Spannungszustände durch Temperatureinfluss graphitiert werden [134]. Dieser Kohlenstofftyp wird als weicher Kohlenstoff bezeichnet. Die Zunahme der graphitischen Bereiche ist für HT1-Faser am kleinsten und für die HM-Faser am größten. Diese Zunahme zeigt optisch, dass die Nachverdichtung des HM-Faser Verbundes am effektivsten ist. Die optischen Ergebnisse stimmen mit der gemessenen Dichtezunahme von D0 zu D3 überein. Für die HT1-Faser und die HT2-Faser liegt die Dichtezunahme bei 10 % bzw. 11 %. Der HM-Faser Verbund weist eine Zunahme von 17 % auf (vgl. Abb. 3.7).

Je mehr weicher Kohlenstoff durch die Nachverdichtung im Verbund vorhanden ist, desto mehr graphitische Bereiche entstehen während der Temperaturbehandlung von D3 zu G3. Des Weiteren erfolgt bei dieser Tempe-

raturbehandlung eine stressinduzierte Graphitierung von glasartigem Kohlenstoff [34,46,48,49,51,57]. Die mechanischen Spannungen werden durch Eigenspannungen am FMI hervorgerufen. Die Eigenspannungen resultieren aus dem unterschiedlichen Wärmeausdehnungsverhalten zwischen Fasern (anisotropes Verhalten) und der Matrix (isotropes Verhalten) [51–53]. Je stärker das FMI ist, desto größer sind die Eigenspannungen im Verbund. Im G3-Zustand hängt die Größe der graphitischen Bereiche somit von der Effektivität der Nachverdichtung und von der Stärke des FMI ab.

5.2.2. Dichteanalyse

Die Dichte der Verbundproben variiert bei jedem Herstellungsprozessschritt (siehe Abb. 3.7). Die Verbundplattendichten der drei Fasertypen sind für D3 und G3 in Abb. 5.11 für die Prepregroute dargestellt.

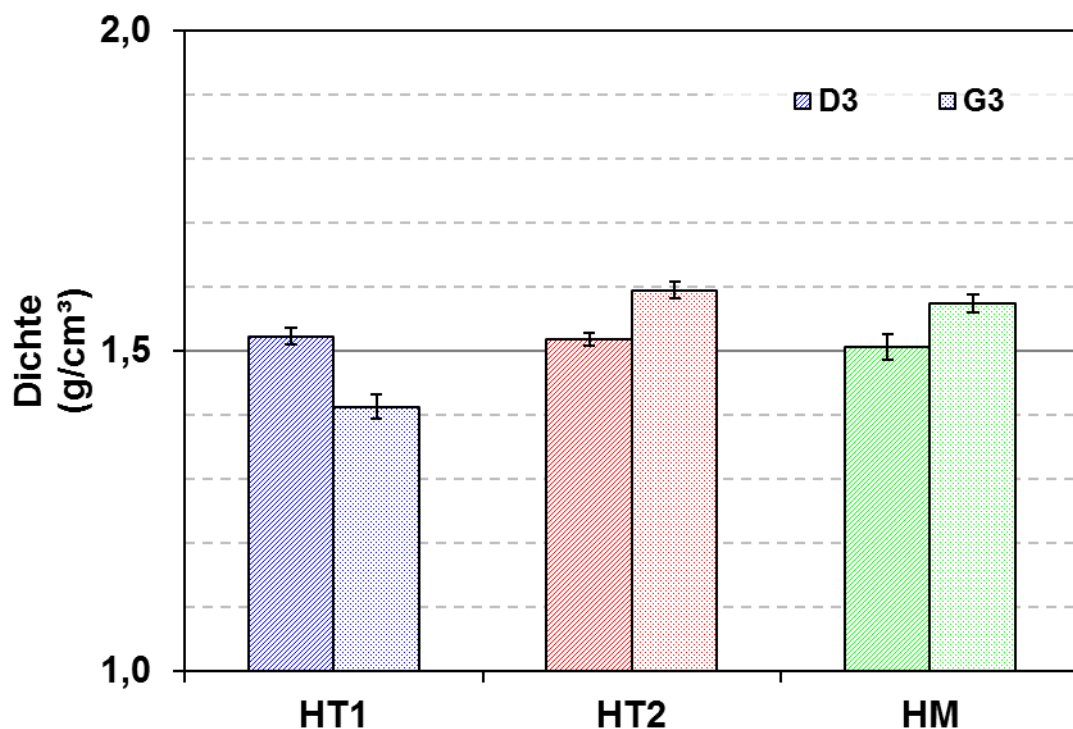


Abb. 5.11: Dichte in Abhängigkeit der Fasertypen in D3 und G3.

Im Allgemeinen besitzen CFC-Platten, die mit duroplastischer Matrix hergestellt sowie durch Polymere bzw. Peche nachverdichtet wurden, typischer Weise eine Dichte im Bereich zwischen 1,5 g/cm³ und 1,6 g/cm³ [1,5,8]. Somit weisen alle Fasertypen eine erwartungsgemäße Dichte in D3

auf. Durch die Graphitierung von D3 zu G3 verändert sich die Dichte abhängig von der Stärke des FMI [16,30,46,48,57,93].

Im Fall der HT1-Fasern bilden sich bei der Graphitierung multiple Delamination in den CFC-Platten (siehe Abb. 5.12). Durch die Delaminationen sind die Platten aus HT1-Fasern im G3-Zustand unbrauchbar. Ein Hinweis auf die Entstehung der Delaminationen gibt die Dichteabnahme um etwa $0,1 \text{ g/cm}^3$ von D3 zu G3. Die Ursache für die Delaminationen liegt in der starken Anbindung der HT1-Fasern an die Matrix. Dadurch schrumpft bei der Graphitierung die Matrix auf die die Faser auf [16,45]. In Folge dessen bilden sich Risse in der Matrix aus, welche in den HT1 CFC-Platten als makroskopisches Rissnetzwerk zu erkennen ist (siehe Abb. 5.12).

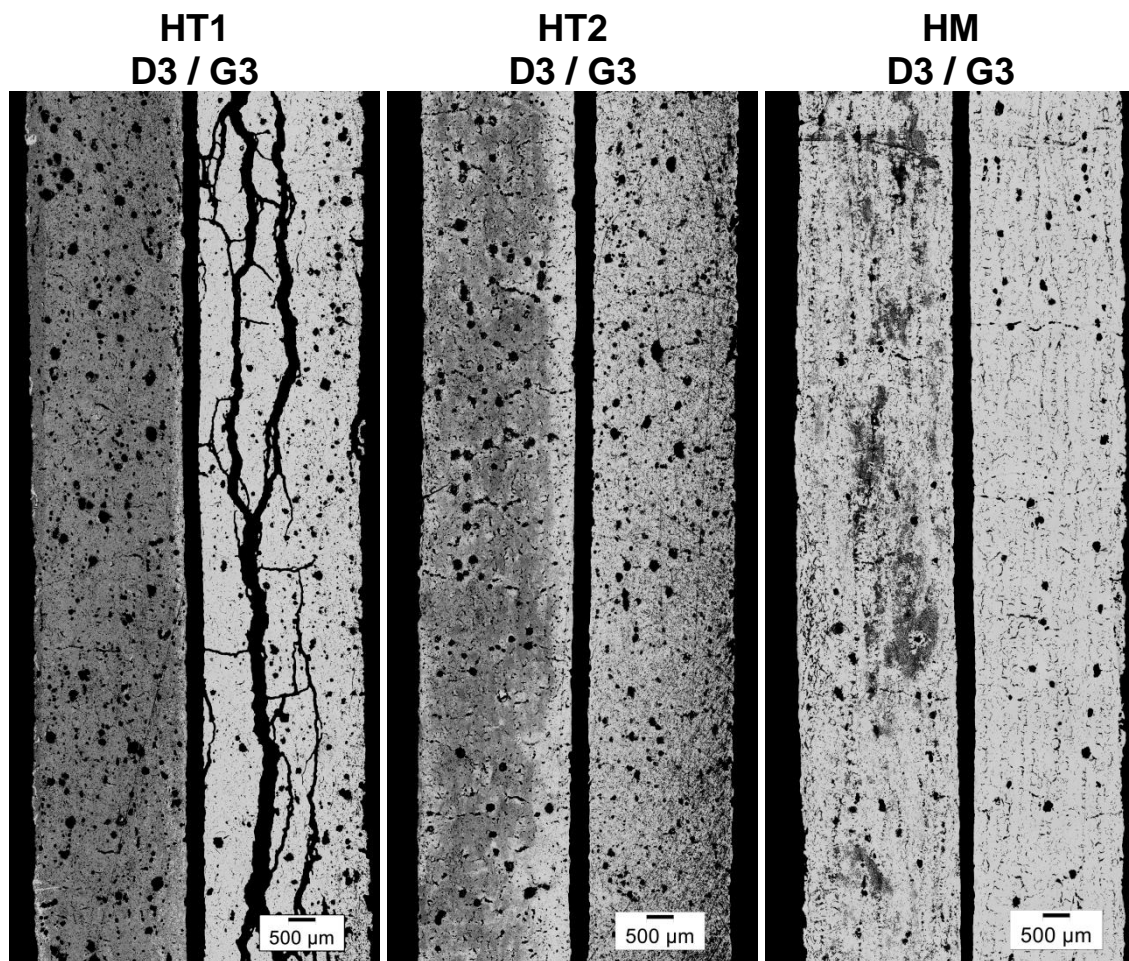


Abb. 5.12: Schliffen der Fasertypen in D3 und G3 mit parallelen Polarisationsfiltern.

Die Verbunde aus der HT2-Faser sowie den HM-Faser nehmen durch die Graphitierung an Dichte zu. Dies erfolgt auf Grund einer Schrumpfung der Plattendicke. Im Mittel gewinnen die Verbunde $0,1 \text{ g/cm}^3$ an Dichte von D3 zu G3. Die HT2- und HM-Verbunde liegen mit einer Dichte von etwa $1,6 \text{ g/cm}^3$ in G3 vor.

5.2.3. Interlaminare Scherfestigkeit

Zur makroskopischen Charakterisierung des FMI wurden die interlaminare Scherfestigkeit mit Hilfe des Drei-Punkt-Biegeversuchs mit kurzem Auflagerabstand in D3 und G3 bestimmt. Dabei ist das Auflagerabstand zu Probendicken Verhältnis S/d gleich fünf. Dadurch treten in der Probe vor allem Scherbelastungen auf. In Abb. 5.13 sind die interlaminaren Scherfestigkeiten der drei Fasertypen für die im Prepregverfahren hergestellten Verbunde in D3 und G3 dargestellt. Diese liegen in einem für CFC typischen Bereich von 12 MPa bis 25 MPa [3,5,7,35,37].

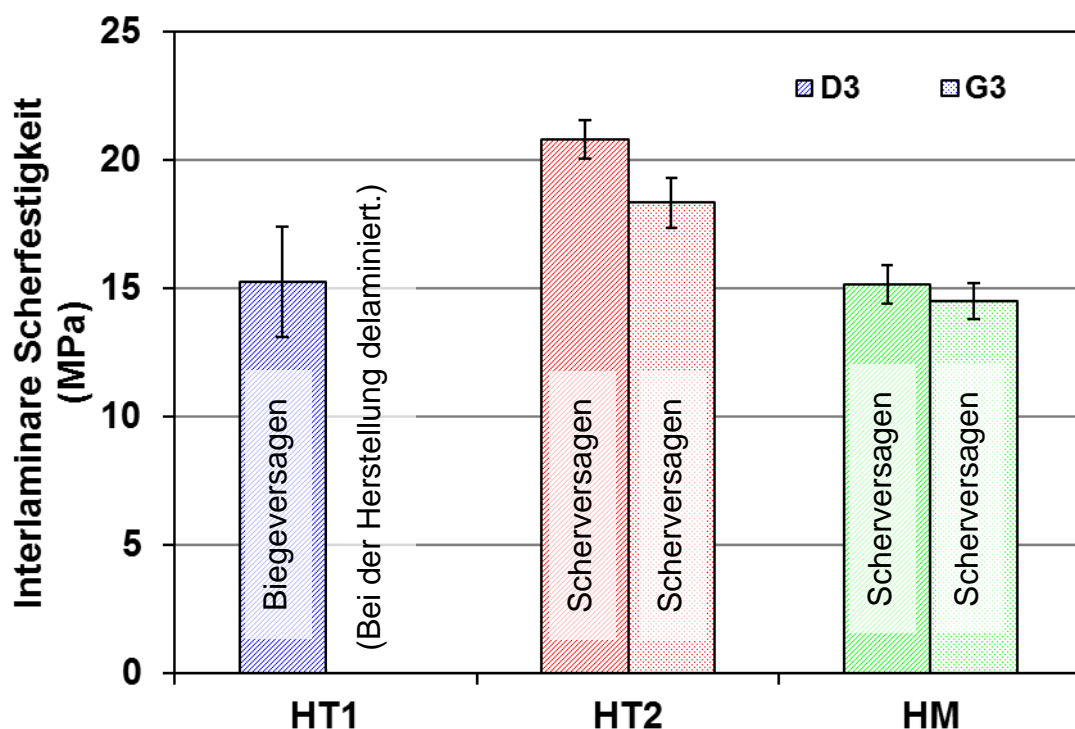


Abb. 5.13: Interlaminare Scherfestigkeit der Fasertypen in D3 und G3.

Anzumerken ist, dass die Proben der HT1-Faser in D3 auf Biegung versagt haben. Die Proben der HT1-Faser in G3 wurden nicht getestet, da diese im

Prozessschritt D3 zu G3 delaminiert sind (siehe Abb. 5.12). Die HT2-Faser und HM-Faser versagten in D3 und G3 auf Scherung. Dabei besitzt die HT2-Faser im Vergleich zur HM-Faser größer interlaminare Scherfestigkeiten in D3 und G3. Durch die stressinduzierte Graphitierung am FMI nehmen die Werte bei beiden Fasern von D3 zu G3 ab. Dabei ist die Abnahme bei der HT2-Faser größer. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass in D3 bei der HT2-Faser der Anteil des FMI der graphitische Strukturen aufweist geringer ist als bei der HM-Faser (siehe Abb. 5.10). Dies liegt an dem unterschiedlichen Matrixschumpf in D0 und dem unterschiedlichen Nachverdichtungsverhalten. So liegt das FMI der HM-Faser bereits in D3 zum großen Teil in graphitischer Struktur vor (siehe Abb. 5.10). Im Fall der HM-Faser sind keine großen Veränderungen des FMI durch die Graphitierung von D3 zu G3 zu beobachten. Es wird vor allem die Struktur der Matrix durch die Graphitierung umgewandelt. Dadurch kommt es zu einer kleinen Absenkung der interlaminaren Scherfestigkeit. Im Fall der HT2-Faser verändert sich teilweise die Struktur der Matrix, aber vor allem werden die Faser und das FMI graphitischer. Diese Umwandlung des FMI bedingt die Abnahme der interlaminaren Scherfestigkeit.

Zusammenfassend zeigt sich im D3-Zustand, dass das FMI der HT1-Faser am größten ist, da bei der Drei-Punkt-Biegeversuchsanordnung mit kurzem Auflager zu Probendicken Verhältnis kein Scherversagen am FMI induziert werden konnte, sondern sprödes Versagen auf Biegung auftrat. Die HT2-Faser weist die zweitgrößte Stärke des FMI auf. Das FMI der HM-Faser ist am schwächsten. Im G3-Zustand ist dieselbe Reihung der FMI anzunehmen, jedoch konnte dies für die HT1-Faser nicht gezeigt werden.

Die im Wickelverfahren hergestellten Proben weisen dieselben Charakteristika, wie die über das Prepreg produzierten Proben auf (siehe Abb. A.d.1 und Abb. A.d.2 im Anhang A.d). Die mittlere Dichte der Wickelproben ist geringer als die der Prepregproben. Dies ist auf eine höhere Porosität bei den Wickelproben zurück zu führen. Dadurch besitzen die Wickelproben bei der Bestimmung der Dichte und der interlaminaren Scherfestigkeit eine höhere Streuung als die Prepregproben. Bei den Messungen der interlaminaren Scherfestigkeit versagen die HT1-Proben für beide Herstellverfahren auf Biegung. Die HT2- und HM-Wickelproben versagen wie die Prepregproben auf Scherung. Die interlaminare Scherfestigkeit der HT2-

Proben ist höher als die der HM-Proben. Damit ist bei den Wickelproben in D3 die Reihung bzgl. der FMI Stärke dieselbe wie beim Prepregverfahren: $HT1 > HT2 > HM$. Die HT1-Wickelproben delaminieren ebenfalls im Graphitierungsprozess von D3 zu G3. Alle Werte für D3 und G3 beider Herstellverfahren sind der Tab. 7 im Anhang A.d zusammengefasst.

5.2.4. Scherfestigkeit des FMI

Zur mikroskopischen Charakterisierung des FMI wurde die Scherfestigkeit mit Hilfe von Nanoindenter-Filament-Push-Out-Versuchen an Dünnschliffen in G3 untersucht. Bei den durchgeführten Nanoindenter-Filament-Push-Out-Versuchen wird die Scherfestigkeit des FMI als Interface-Debonding-Festigkeit definiert. Dabei ist die Interface-Debonding-Festigkeit erreicht, wenn die Faser komplett von der Matrix gelöst ist [119,135,136]. In der Kraft-Weg-Kurve des Nanoindenters entspricht dies dem Plateau (siehe Abb. 4.8 b). Die Interface-Debonding-Festigkeit für die drei Fasertypen in G3 ist in Abb. 5.14 dargestellt.

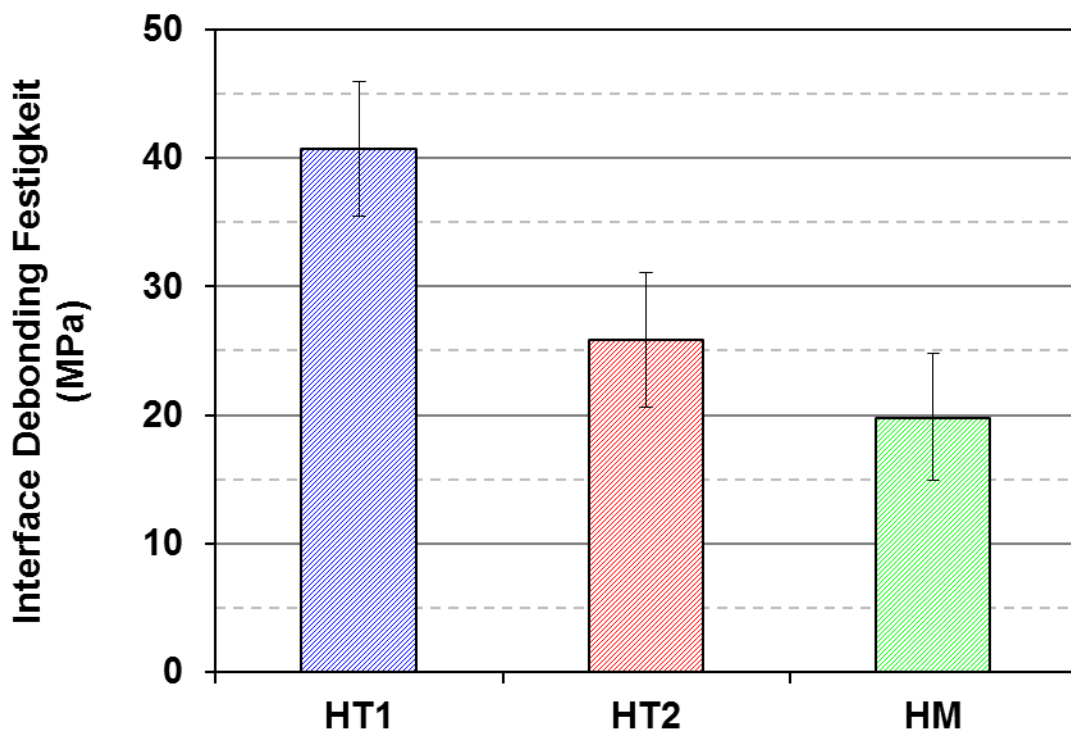


Abb. 5.14: Interface-Debonding-Festigkeit der Fasertypen in G3.

Dabei unterscheiden sich die drei Fasertypen signifikant ($p < 0,001$). Die HT1-Faser besitzt die höchste Interface-Debonding-Festigkeit, gefolgt von der HT2-Faser. Die HM-Faser hat die niedrigste Interface-Debonding-Festigkeit. Die Reihung der Interface-Debonding-Festigkeit $HT1 > HT2 > HM$ ist identisch mit der Reihung der interlaminaeren Scherfestigkeit. Ein direkter Vergleich der G3 Werte der HT2-Faser und HM-Faser zeigen Unterschiede von etwa 30 % bzw. 28 %. Dabei sind die mikroskopisch ermittelten Werte immer größer als die makroskopischen Werte. Eine mögliche Ursache ist ein verschiedenes Versagen auf den unterschiedlichen Skalen. Auf der mikroskopischen Skala wird das ideale FMI angenommen. Bei den Nanoindenterversuchen werden deshalb Messungen als „ungültig“ eingestuft, wenn Unregelmäßigkeiten im Kraft-Weg-Diagramm auftreten. Diese Unregelmäßigkeiten können von Poren entlang des FMI, Vorschädigung des FMI und Faserirregularitäten her rühren oder unbekannter Natur sein. Damit erfolgt eine künstliche Aussortierung zu Gunsten des idealen FMI. Bei den makroskopischen Biegeprüfungen werden diese Unregelmäßigkeiten nicht aussortiert, sondern überlagern sich. Diese Überlagerungen führen zu einer Absenkung der durchschnittlichen interlaminaeren Scherfestigkeit.

5.2.5. Zusammenfassung

Die Scherfestigkeit des FMI kann per Nanoindenter direkt auf mikroskopischer Filamentskala bestimmt werden. Auf der makroskopischen Verbundskala korreliert die Stärke des FMI mit der interlaminaeren Scherfestigkeit des Verbundes. Bei den Untersuchungen des Anbindungsverhaltenes insbesondere der Stärke des FMI tritt bei den drei Fasertypen wiederholt die Reihung $HT1 > HT2 > HM$ auf. Diese Reihung tritt auch in Bezug der Oberflächenfunktionalisierung auf (vgl. Abs. 5.1). Dies lässt den Schluss zu, dass die Oberflächenfunktionalisierung direkt mit der Stärke des FMI zusammen hängt.

Bei der HT1-Faser ist die Oberflächenaktivierung so groß, dass interne Spannungen, welche durch die Graphitierung der anisotropen Fasern und der isotropen Matrix entstehen, nicht lokal am FMI abgebaut werden. Die Spannungen addieren sich solange auf bis die Matrix versagt und es zu makroskopischen Delaminationen kommt. Im Fall der HT2-Faser und der HM-Faser wirkt das FMI als ausgleichendes Element. So kommt es bei

beiden Fasern während der Graphitierung nicht zu einer makroskopischen Schädigung des Verbundes. Die HT2-Faser weist im Vergleich zur HM-Faser bessere Biegefestigkeiten auf. Dies liegt an der höheren Oberflächenfunktionalisierung der HT2-Faser im Vergleich zur HM-Faser.

5.3. Unidirektionales kurzfaserverstärktes CFC

Die faserlängenabhängige Zugfestigkeit $\sigma(l)$ (siehe Gleichung (1)) von CFK-Verbunden wurde in der Literatur untersucht [67,69]. Für CFC-Verbunde fehlen diese Untersuchungen. Ein Modellsystem für UD kurzfaserverstärkte Verbunde ist eine Doppelüberlappprobe (siehe Abb. 5.15).

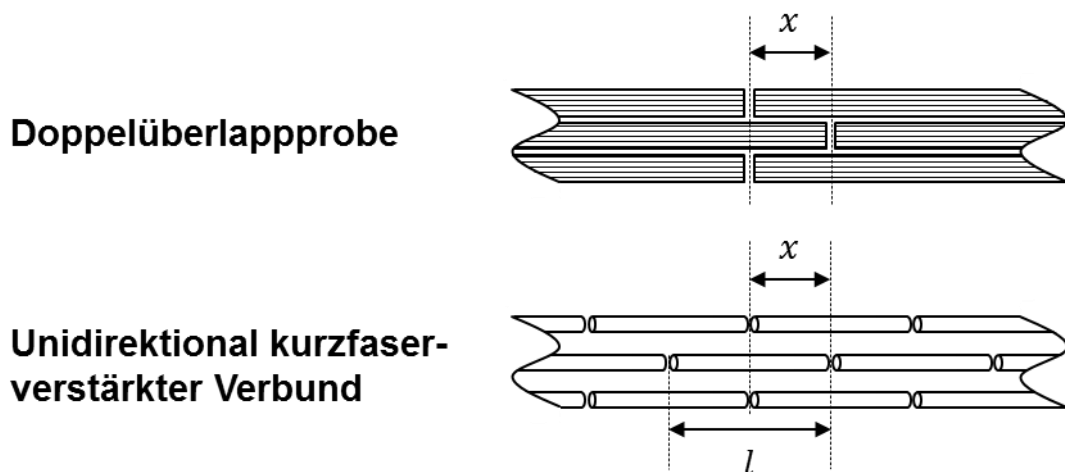


Abb. 5.15: Zusammenhang zwischen einer Doppelüberlappprobe und einem UD kurzfaserverstärktem Verbund

Im Fall einer Doppelüberlappprobe gibt es den Überlappbereich x , in welchen die Zugkraft von einer Faserlage in die andere Faserlage transferiert wird. Dieser Überlappbereich x entspricht dem Transfer der Zugkraft von einer Kurzfaser auf eine Andere.

5.3.1. Simulation des Doppelüberlappbereichs

Ziel der Simulation ist die auftretenden Spannungen im Überlappbereich von Doppelüberlappproben zu verstehen und daraus Versagensmodi abzuleiten. Die Idee ist in der Simulation den Verbund aus Faser und Matrix als Klebung zu betrachten. Dabei entsprechen die Fasern den zu fügenden Bauteilen und die Matrix dem Kleber. In der Software Abaqus [137] wurde ein entsprechendes 2D FEM Modell mit drei Lagen und einer Überlapplänge von 6 mm aufgebaut (siehe Abb. 5.16). Die Flächenanteile von etwa 50 : 50 im Modell entsprechen den Volumenanteilen in den Doppelüberlappproben. Für die Fasern und die Matrix wurden Volumenelemente des Typs CPE8 benutzt. Die Elemente hatten eine Kantenlänge von 20 μm . Die

Volumenelemente wurden mit einem ebenen Dehnungszustand und einer Ansatzfunktion 2. Ordnung modelliert. Die Volumenelemente der Fasern hatten anisotrope und die der Matrix isotrope Eigenschaften. Die genauen Materialkennwerte der Fasern und der Matrix sind für den graphitierten Zustand des CFC-Verbundes nicht verfügbar. Deshalb wurden im Modell exemplarisch Kennwerte von hochfesten Fasern aus ESAComp [138] genutzt. Diese Fasereigenschaften aus ESAComp beziehen sich auf den CFK- bzw. Grün-Zustand und nicht auf den graphitierten Zustand (siehe für Zugfestigkeit Abb. 5.19). Des Weiteren wurden Kennwerte von monolithischem Graphit anstelle der fehlenden mechanischen Eigenschaften der porösen Kohlenstoffmatrix genutzt. Am linken Rand des Modells wurde eine Einspannung durch Randbedingungen simuliert. Am rechten Rand wurde eine konstante Kraft an die drei Faserlagen in X-Richtung angelegt, um die Zugbelastung zu simulieren.

Auf Grund der fehlenden Materialeigenschaften für graphitierte Faser und poröse Kohlenstoffmatrix sowie des nicht vorhandenen Wissens bzgl. der Modellierung von CFC Doppelüberlappproben liefert die Simulation keine quantitativen Ergebnisse. Somit ist nur eine qualitative Aussage möglich. In Abb. 5.16 ist die Antwort des Systems qualitativ dargestellt.

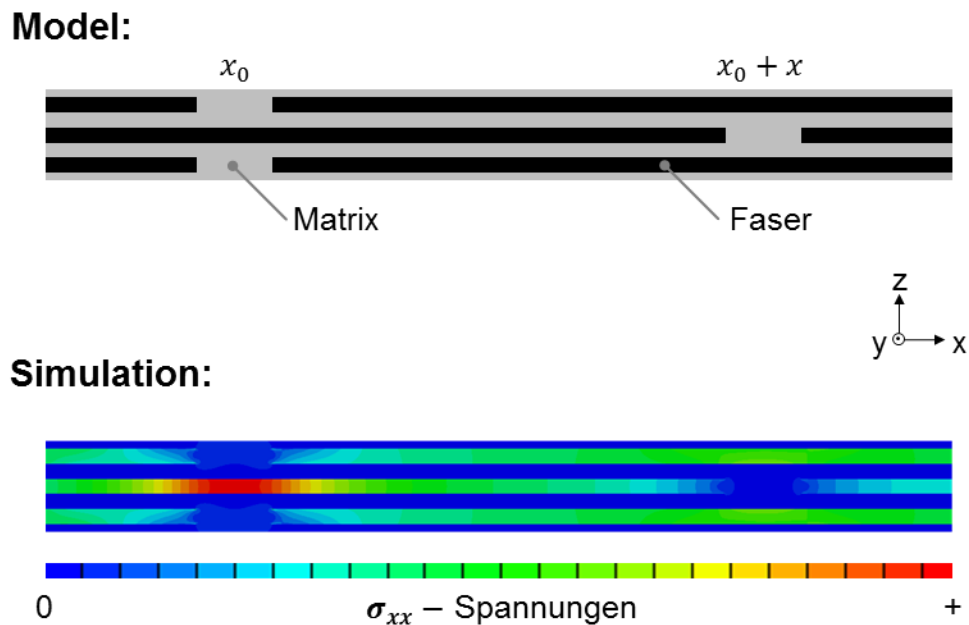


Abb. 5.16: Qualitative Spannungsanalyse σ_{xx} durch FEM Simulation.

Die Simulation zeigt, dass es bei Zugbelastung in X-Richtung zu einer Spannungskonzentration in der mittleren Lage am Ort x_0 kommt.

Für die Doppelüberlappproben sind damit zwei Versagensarten möglich:

- Die erste Versagensart ist Matrixversagen. Dabei kommt es zum Faser-Auszug der mittleren Lage (siehe Abb. 4.10 a). In diesem Fall überträgt die Matrix weniger Kraft von der mittleren Faserlage auf die äußeren Faserlagen im Überlappbereich zwischen x_0 und $x_0 + x$ als nötig ist, um die Bruchlast der mittleren Faserlage zu überschreiten. Auf Basis der Klebtheorie von Volkersen [139] ist zu erwarten, dass es bei kleinen Überlappängen zu Spannungsüberhöhungen in der Matrix kommt. Diese führen zu einer Reduzierung der übertragbaren Kraft zwischen den Faserlagen. Durch eine Vergrößerung der Überlapplänge nehmen die Spannungsüberhöhungen ab und somit die übertragbare Kraft zu. So ist zu erwarten, dass die gemessene Kraft beim Versagen mit Faser-Auszug mit steigender Überlapplänge zunimmt.
- Die zweite Versagensart ist Faserversagen. Der Faser-Bruch liegt vor, wenn die Bruchlast der mittleren Faserlage überschritten wurde. Dabei werden die Faser am Ort x_0 zerrissen (siehe Abb. 4.10 b). Bei diesem Versagen ist die übertragene Kraft von der Überlapplänge unabhängig und somit konstant.

Ändert sich die Versagensart der Doppelüberlappprobe von Faser-Auszug zu Faser-Bruch bedeutet dies, dass eine kritische Überlapplänge x_c erreicht ist. Der Zusammenhang dieser kritische Überlapplänge x_c mit der kritischen Faserlänge l_c ist in Abb. 5.17 dargestellt.

In der ersten kritischen Überlappungslänge x_c wird so viel Kraft in die Faser eingeleitet, dass die maximale Zugfestigkeit der Faser σ_{max} erreicht wird. In der zweiten kritischen Überlappungslänge x_c wird die Kraft aus der Faser ausgeleitet. Somit ist die kritische Faserlänge l_c doppelt so groß wie die kritische Überlappungslänge x_c .

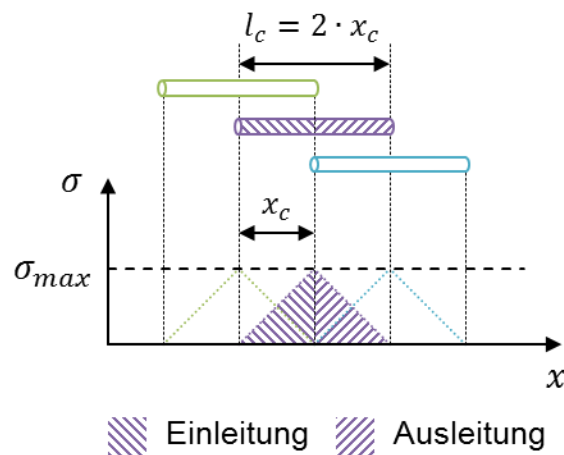


Abb. 5.17: Einleitung und Ausleitung der Zugspannung bei Fasern mit kritischer Faserlänge l_c nach Cox (in Anlehnung an [25,65,151,153]).

5.3.2. Doppelüberlappprobenexperimente

Es konnten auf Grund von Budgetrestriktionen nur die HT2-Fasern untersucht werden. In den Experimenten wird die gemessene Kraft beim Versagen der Probe auf die gesamte Probenquerschnittsfläche der drei Faserlagen bezogen. Hierfür wird im Folgenden der Begriff normierte Bruchlast benutzt.

Im Fall der dreilagigen UD-Proben (siehe Abb. 5.18 a) ist der kraftleitende Querschnitt gleich der Probenquerschnittsfläche. Somit ist hier die normierte Bruchlast gleich der Zugfestigkeit der Fasern.

Im Fall der Doppelüberlappproben (siehe Abb. 5.18 b) liegt der kleinste kraftleitende Querschnitt am Ort x_0 vor. Hier steht nur ein Drittel der Probenquerschnittsfläche zur Kraftleitung zu Verfügung. Damit reduziert sich die normierte Bruchlast der Doppelüberlappproben auf ein Drittel des Wertes der dreilagigen UD-Proben.

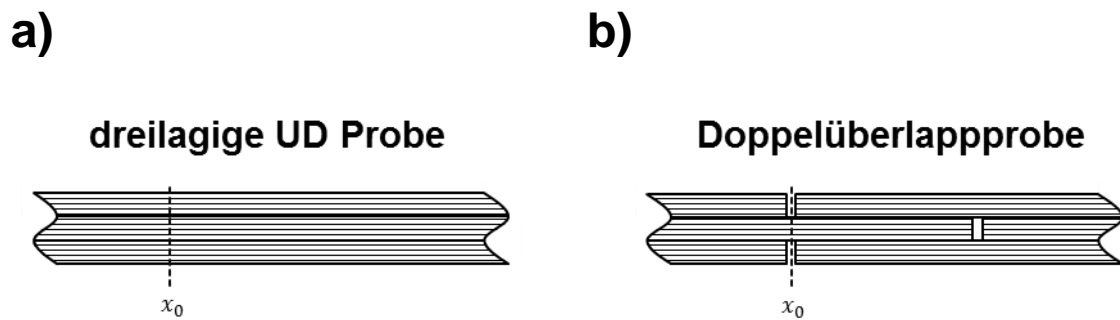


Abb. 5.18: Vergleich des kraftleitenden Querschnitts am Ort x_0 bei einer dreilagigen UD Probe und einer Doppelüberlappprobe.

Der Einfluss des Herstellungsprozess auf die Zugfestigkeit der HT2-Fasern wurde an dreilagigen UD-Proben untersucht. In der Literatur [83,91,92] wird von einem Zugfestigkeitsverlust, welcher vor allem durch Faserschädigung während der ersten Carbonisierung hervorgerufen wird, berichtet. Um dies zu verifizieren wurde die normierte Bruchlast im Grün- bzw. CFK-Zustand und G3-Zustand bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.19 dargestellt.

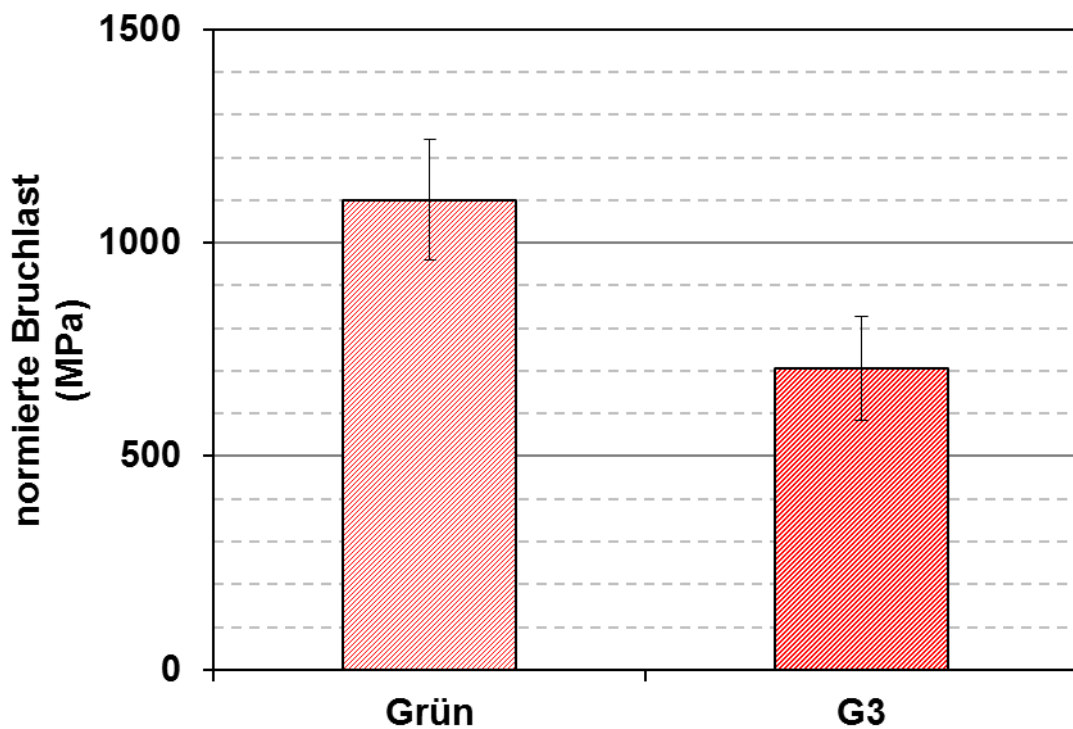


Abb. 5.19: Normierte Bruchlast, welche der Kraft durch Probenquerschnittsfläche entspricht, von UD-Verbunden mit HT2-Fasern in Grün und G3.

Wie erwartet reduziert sich die normierte Bruchlast der HT2-Faser von 1100 ± 142 MPa auf 705 ± 122 MPa durch den Herstellungsprozess von Grün zu G3.

Die kritische Faserlänge der HT2-Faser wurde mit Hilfe von Doppelüberlappproben bestimmt. Dabei wurde die Überlapplänge x der Proben im Bereich von 4 mm bis 100 mm variiert. In Abb. 5.20 ist die normierte Bruchlast als Funktion der Überlapplänge x dargestellt. In grüner Farbe sind die Überlappungslängen abgebildet, welche als Versagen Faser-Auszug aufweisen (siehe Abb. 4.10 a und Abb. 5.21 b). Die Doppelüberlappproben, die auf Faser-Bruch versagt haben sind in roter Farbe dargestellt (siehe Abb. 4.10 b und Abb. 5.21 c). Zusätzlich ist ein Drittel der normierten Bruchlast des dreilagigen UD-Proben im G3-Zustand als gestrichelte graue Linie eingezeichnet.

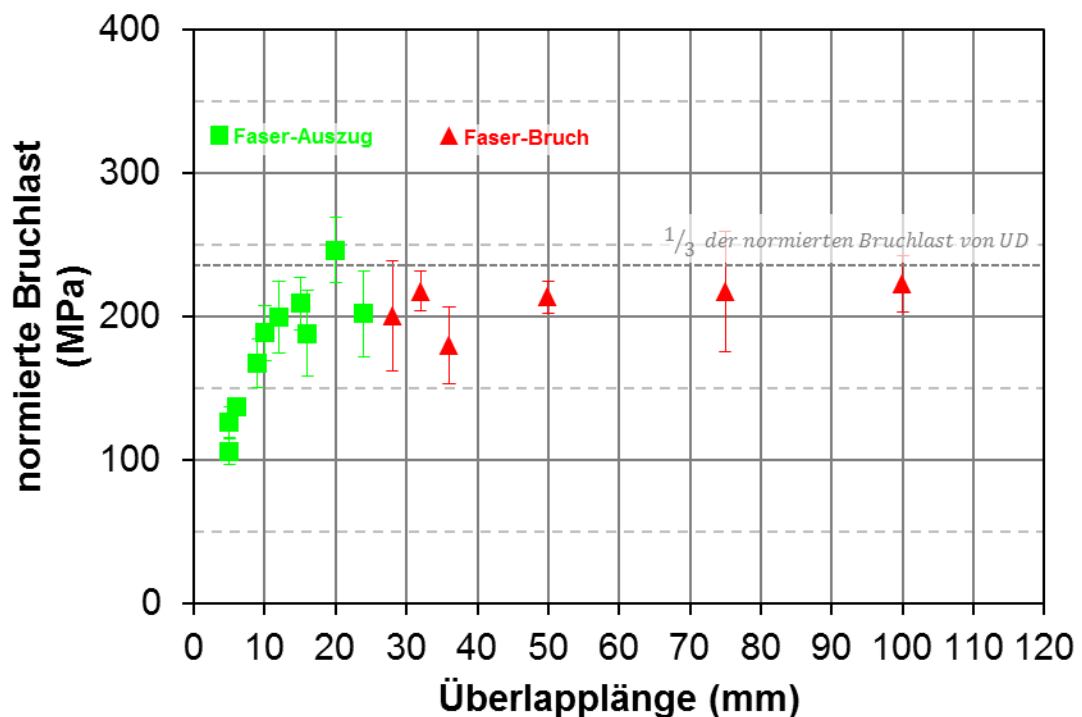


Abb. 5.20: Normierte Bruchlast über Überlapplänge für die HT2-Faser in G3.

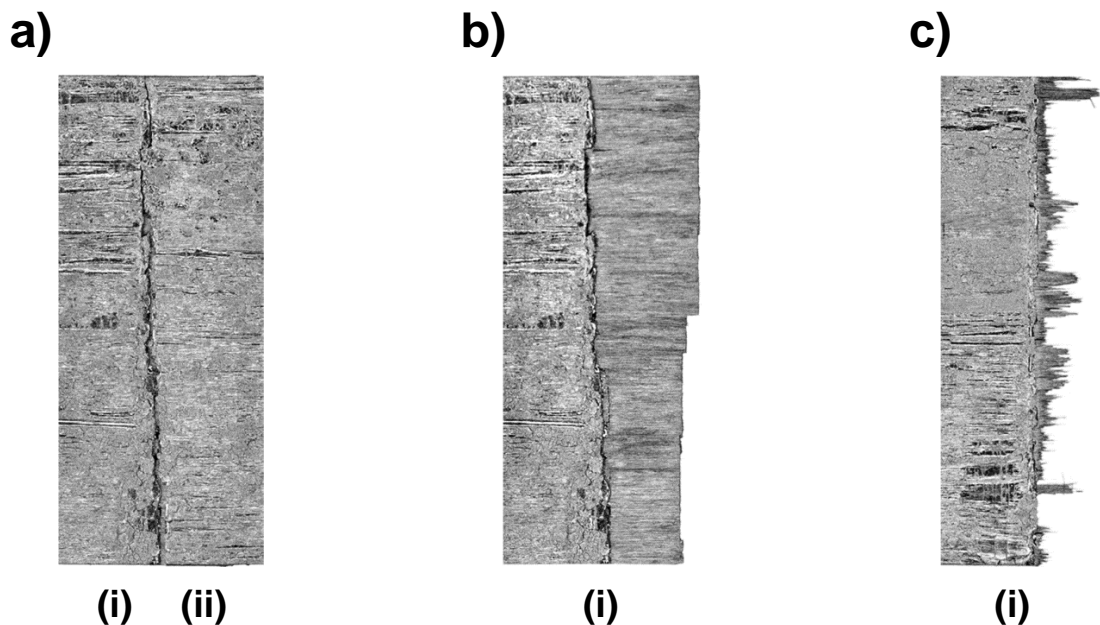


Abb. 5.21: CFC Doppelüberlappprobe a) vor, b) & c) nach dem Zugversuch. b) weist Faser-Auszug und c) Faser-Bruch als Versagen auf.

Bei den Überlappungslängen zwischen 4 mm und 24 mm tritt Faser-Auszug auf. Zudem nimmt mit steigender Überlappungslänge die normierte Bruchlast bis zu dem Niveau von etwa ein Drittel der normierten Bruchlast von den dreilagigen UD-Proben im G3-Zustand zu. Bei den Doppelüberlappproben mit Überlappplängen größer als 28 mm tritt ausschließlich Faser-Bruch auf. Die normierte Bruchlast liegt auf dem Niveau von einem Drittel der normierten Bruchlast der dreilagigen UD-Proben im G3-Zustand. Der Wechsel des Versagensmodus von Faser-Auszug zu Faser-Bruch findet bei einer kritischen Überlappungslänge x_c von 26 ± 2 mm statt. Somit ergibt sich für die HT2-Faser in G3 eine kritische Faserlänge l_c von 52 ± 4 mm.

5.4. Quasiisotropes kurzfaserverstärktes CFC

Die quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbund wurden, wie in Abs. 3.1.2 und Abs. 3.2 beschrieben, hergestellt. Neben Platten mit temperaturvorbehandelten HT1-Fasern wurden für alle drei Fasertypen HT1, HT2 und HM jeweils Platten mit vier unterschiedlichen Faserlängen bei einem Faservolumengehalt gefertigt. Des Weiteren wurde für die HT2-Faser der Faservolumengehalt von 56 % auf 40 % im CFK-Zustand ($FVG_{\text{grün}}$) variiert. In Abb. 5.22 sind die untersuchten Parameterkonfigurationen zusammengefasst.

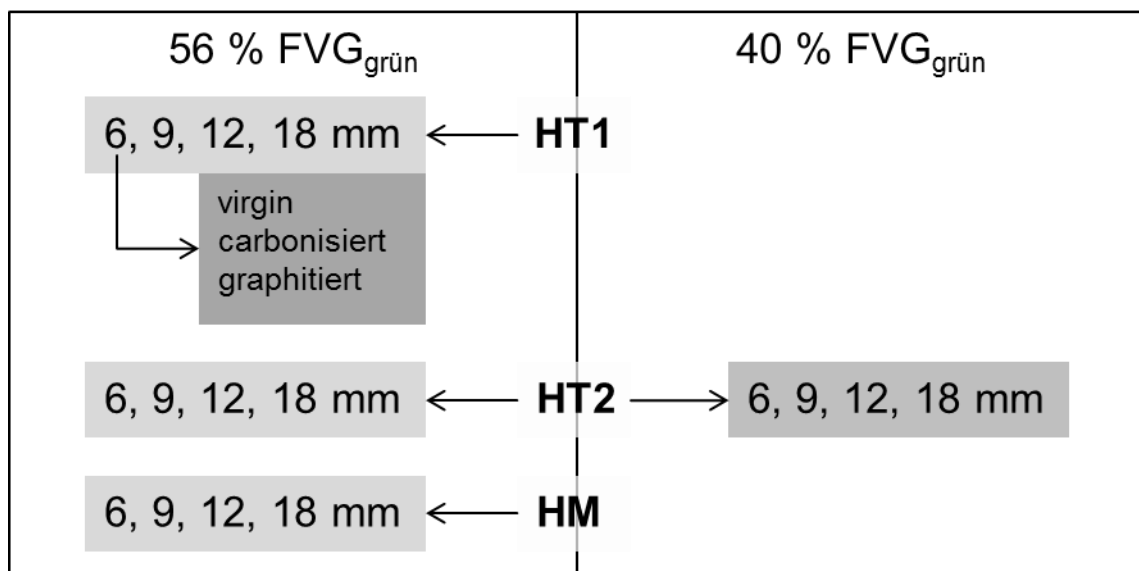


Abb. 5.22: Übersicht der untersuchten Parameterkonfigurationen von quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Platten.

Für jede Parameterkonfiguration wurden mindestens vier kurzfaserverstärkte Platten als Grünkörper hergestellt. Diese Platten wurden bis D3 prozessiert und danach in der Mitte geteilt. Im Anschluss wurde eine der Hälften graphitiert und somit von D3 zu G3 weiter prozessiert. Die mechanischen Kennwerte, Biegefestigkeit und Pseudo-Biege-E-Modul, wurden für jede Parameterkonfiguration aus den entsprechenden vier Plattenhälften in D3 und G3 bestimmt.

Bei den Plattenhälften aus HT1-Fasern sind im Herstellungsprozessschritt von D3 zu G3 Delaminationen aufgetreten. Das Delaminieren während des Graphitierung bei 2000 °C ist auch bei UD-Proben aus der HT1-Faser beo-

bachtet worden (siehe Abs. 5.1). Der Grund liegt in der starken Anbindung der HT1-Faser an die Matrix. Die Matrix schrumpft in diesem Fall auf die Faser auf [16,45]. Die dadurch entstehenden Risse in der Matrix führen zu makroskopischen Delaminationen. Die kurzfaserverstärkten Platten aus HT1-Fasern wurde aus diesem Grund nicht in G3 getestet. Im Folgenden findet sich dies bezüglich der entsprechende Hinweis „Bei der Herstellung delaminiert.“ in den Graphen.

Wie in Abb. 5.22 zu sehen ist, wurden zwei FVG untersucht. Der Faservolumengehalt ändert sich als Funktion des Herstellungsprozesses (siehe Abs. 5.1). Im Grün-Zustand gibt es zwei Methoden um den Faservolumengehalt zu bestimmen:

Bei der ersten Methode wird der Verbund gewogen. Im Anschluss wird die Polymermatrix durch chemisches Auskochen aus dem Verbund entfernt. Danach wird der Verbund erneut gewogen. Aus der Differenz der beiden Massen, sowie der Dichte der Fasern und der entfernten Matrix lässt sich der Faservolumengehalt berechnen.

Bei der zweiten Methode wird die Geometrie der Verbundplatte vermessen. Die rechnerische Bestimmung erfolgte auf Basis des gemessenen Volumens, der Dichte der Fasern sowie der Einwaage der Fasern bei der Plattenherstellung.

Die beiden Methoden lieferten innerhalb der ersten Standardabweichung dieselben Faservolumengehälter im Grün-Zustand. Für die Zustände D3 und G3 kann nur die zweite Methode angewendet werden, da die Kohlenstoffmatrix nicht chemisch von den Kohlenstofffasern trennbar ist. In D3 und G3 gibt es Dickenschwankungen innerhalb einer Verbundplatte und zwischen den Verbundplatten. Wegen der daraus resultierenden großen Ungenauigkeit bei der Faservolumengehaltsbestimmung wird im Folgenden die Diskussion der Ergebnisse auf Basis der Faservolumengehälter im D3- und G3-Zustand verzichtet. Die Diskussionen erfolgen nur auf Basis des Faservolumengehaltes im Grün- bzw. CFK-Zustand.

5.4.1. Diskussion der Prüfmethodik

Die Prüfmethodik von kurzfaserverstärktem CFC wurde untersucht, da Knowhow bzw. Normen nur für endlosfaserverstärktes CFC verfügbar sind. Zunächst wurde durch eine richtungsabhängige Widerstandsmessung sichergestellt, dass die Platten quasiisotrop sind. Danach wurde das Bruchverhalten bzw. die Scher- und Schubbelastungen durch Variation des Auflagerabstandes zu Probendicken Verhältnisses geprüft. Im Anschluss wurde der Einfluss der Probenbreite auf die Biegefestigkeit und den Pseudo-Biege-E-Modul analysiert. Des Weiteren ist von endlosfaserverstärktem CFC bekannt, dass sich mit steigender Temperatur die mechanische Eigenschaften verbessern sofern keine Oxidation stattfindet. Diese temperaturabhängigen Eigenschaften werden als letzter Punkt in Bezug auf die Prüfmethodik untersucht.

5.4.1.1. Prüfung der Quasiisotropie

Vor der Prüfung der mechanischen Biegeeigenschaften der quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Platten wurde die Quasiisotropie sichergestellt. Dies erfolgte durch die richtungsabhängige Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Wenn eine kurzfaserverstärkte CFC-Platte quasiisotrop ist, muss der gemessene spezifische elektrische Widerstand von der Richtung unabhängig sein. In Abb. 5.23 ist der spezifische elektrische Widerstand von kurzfaserverstärktem CFC dargestellt.

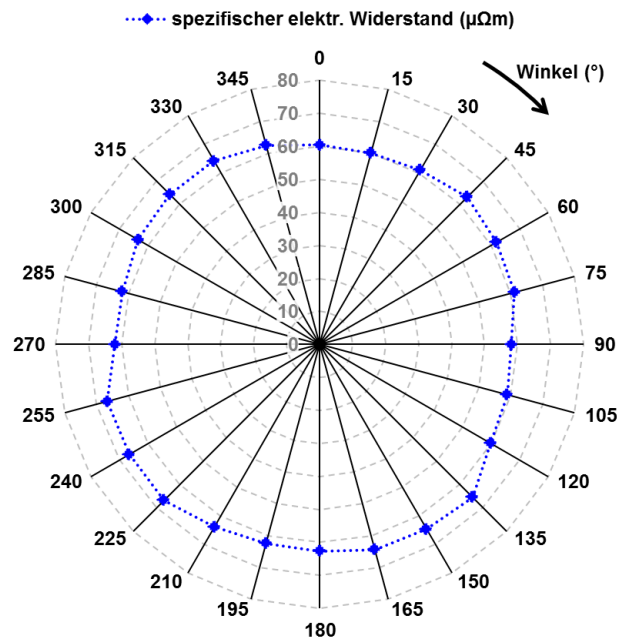


Abb. 5.23: Richtungsabhängige spezifische elektrische Widerstandsmessung von kurzfaserverstärktem CFC (in Anlehnung an [79]).

Der gemessene spezifische elektrische Widerstand ist in erster Näherung kreisförmig. Damit liegt ein richtungsunabhängiger spezifischer elektrischer Widerstand vor und die Kurzfasern sind quasiisotropen in den CFC-Platten verteilt.

5.4.1.2. Auflagerabstand zu Probendicken Verhältnis

In den Normen, nach welchen endlosfaserverstärktes CFC getestet werden DIN EN 843-2 und ASTM C 1341, ist ein Verhältnis $S/d = 40/3 \approx 13,3$ gefordert. Ab diesem Verhältnis ist der Anteil der Scherbelastung klein und der gemessene Wert entspricht in erster Näherung dem Pseudo-Biege-E-Modul. Für die quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbunde wurde der Einfluss des Auflagerabstandes zu Probendicken Verhältnisses S/d exemplarisch an der HT1-Faser mit 6 mm Faserlänge und einem $FVG_{\text{Grün}}$ von 56 % in D3 untersucht. Das Verhältnis wurde dabei zwischen 5 und 27 variiert. Das Verhältnis $S/d = 5$ entspricht der interlaminaren Scherfestigkeitsprüfung, welche in Abs. 4.2.3 beschrieben ist. In diesem Fall dominiert die Scherbelastung. Je größer das Verhältnis S/d ist, desto kleiner ist die Scherbelastung. Mit steigendem S/d nimmt die Biegebeanspruchung zu. Da sich der Wert des Schermoduls vom Wert des Biegemoduls unterscheidet

ist der gemessene Wert des Pseudo-Biege-E-Modul vom S/d Verhältnis abhängig (siehe Abb. 5.24) [48,83,140].

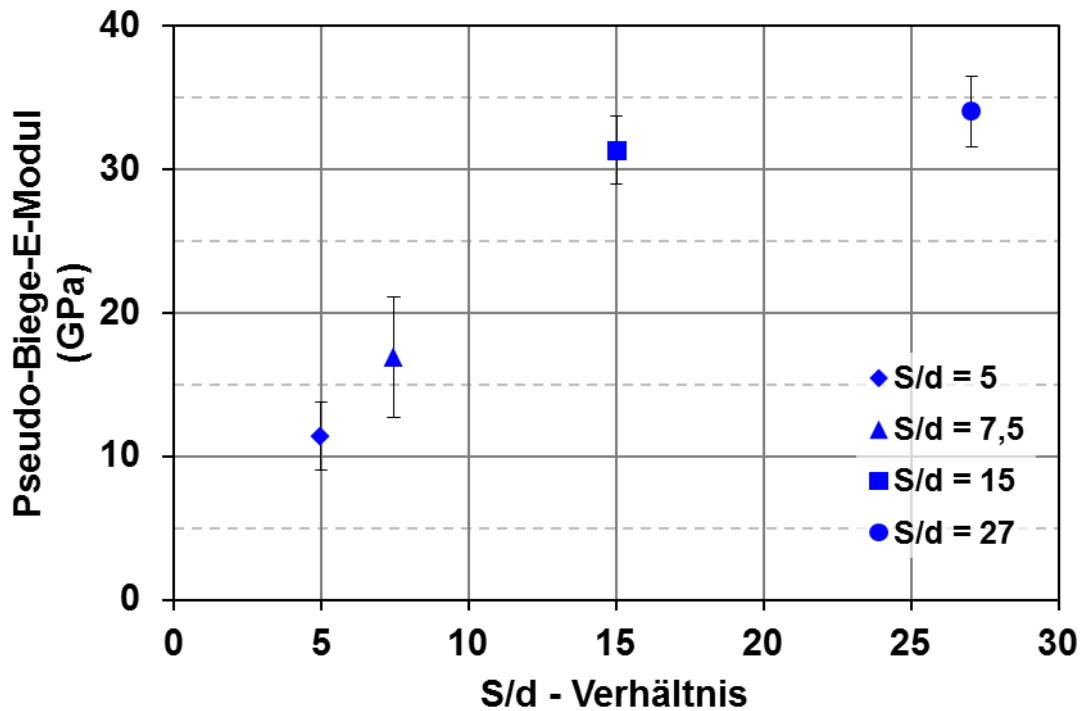


Abb. 5.24: Pseudo-Biege-E-Modul für unterschiedliche S/d -Verhältnisse mit 6 mm HT1-Faser und FVG_{Grün} von 56 % in D3.

Für die durchgeführten Versuche ist im Fall des Verhältnisses von $S/d = 27$ die Biegebelastung im Vergleich zu der Scherbelastung am größten. Um die Veränderung der gemessenen Pseudo-Biege-E-Moduli als Funktion der S/d -Verhältnisse zu bewerten, sind in Tab. 4 die gemessenen Pseudo-Biege-E-Moduli der anderen S/d -Verhältnisse zum Verhältnis von $S/d = 27$ in Relation gesetzt.

Tab. 4: Relation zwischen gemessenen Pseudo-Biege-E-Modul und Pseudo-Biege-E-Modul mit $S/d = 27$.

<i>S/D – Verhältnis</i>	5	7,5	15	27
$\frac{\text{gemessener Modul}}{\text{Modul } (S/d = 27)}$	33 %	50 %	92 %	100 %

Die gemessenen Werte des Pseudo-Biege-E-Modul unterscheiden sich zwischen allen S/d-Verhältnissen signifikant. Die Veränderung zwischen S/d = 5 und S/d = 15 ist groß. Zwischen S/d = 15 und S/d = 27 ist die Veränderung kleiner, jedoch immer noch signifikant ($p < 0,001$). In Anlehnung an die Normen von endlosfaserverstärktem CFC sollte deshalb für quasiisotropes kurzfaserverstärktes CFC zum direkten Vergleich der Pseudo-Biege-E-Moduli zwischen Proben ein konstantes S/d Verhältnis größer als 13,3 gewählt werden.

5.4.1.3. Probenbreite

Die Biegefestigkeit und der Pseudo-Biege-E-Modul kann bei CMC probenbreitenabhängig sein [141]. Deshalb wurde die Probenbreite von kurzfaserverstärktem CFC für zwei Probenbreiten, 14 mm und 30 mm, untersucht (siehe Abb. 5.25). Sowohl bei der Biegefestigkeit und als auch beim Pseudo-Biege-E-Modul ist kein Unterschied ($p = 0,277$ bzw. $p = 0,122$) zwischen den beiden Probenbreiten feststellbar.

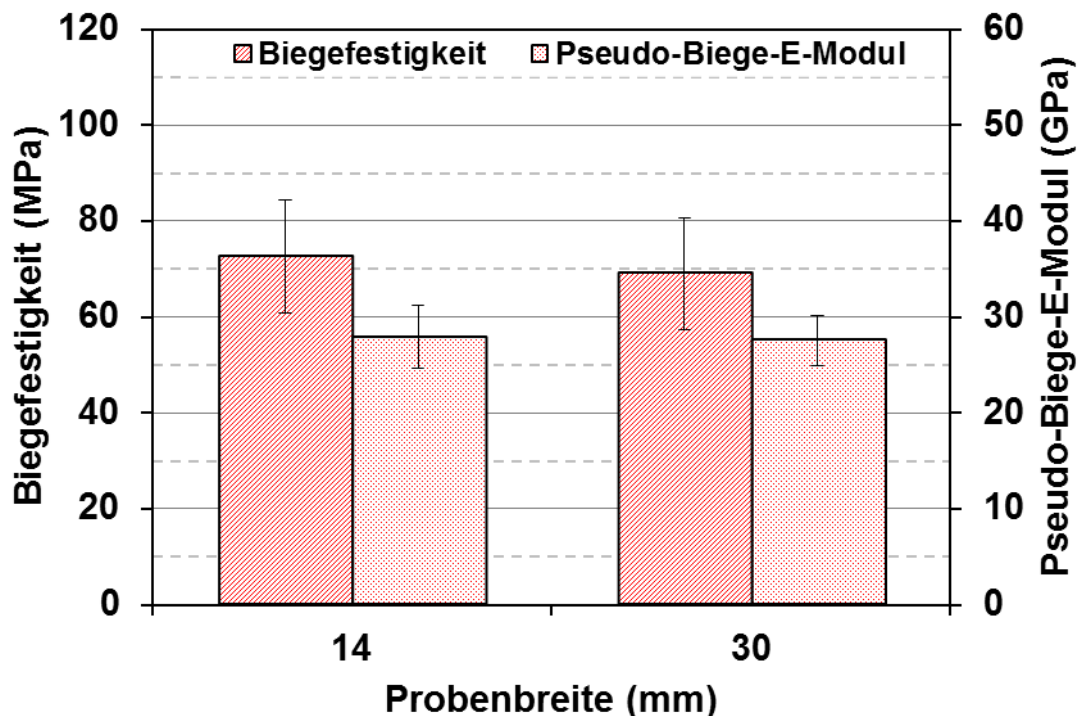


Abb. 5.25: Biegefestigkeit und Pseudo-Biege-E-Modul als Funktion der Probenbreite mit 6 mm HT2-Fasern und FVG_{Grün} von 40 % in G3.

5.4.1.4. Prüftemperatur

Die Prüftemperatur hat bei endlosfaserverstärkten CFC einen Einfluss auf die Festigkeit des Verbundes [9,142]. Die Festigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Wirkmechanismen, die zu diesem Anstieg führen, sind nicht geklärt. Zwei Ursachen sind wahrscheinlich [9]. Zum einen führt die Erweichung der Matrix und ein damit verbundener Abbau von Spannungsüberhöhungen an der Rissspitze zu besseren mechanischen Eigenschaften. Zum anderen werden die Eigenspannungen im CFC durch die erhöhte Temperatur verringert. Diese Eigenspannungen entstehen beim Herstellungsprozess auf Grund der unterschiedlichen Ausdehnungsverhalten und -koeffizienten zwischen Fasern und Matrix [51–53].

Um den Einfluss der Prüftemperatur bei kurzfaserverstärktem CFC zu bestimmen, wurden Proben bei 25 °C Raumtemperatur an Luft und bei erhöhter Temperatur von 1000°C in Schutzgasatmosphäre getestet. Die Ergebnisse für die Biegefestigkeit sowie den Pseudo-Biege-E-Modul sind in Abb. 5.26 dargestellt.

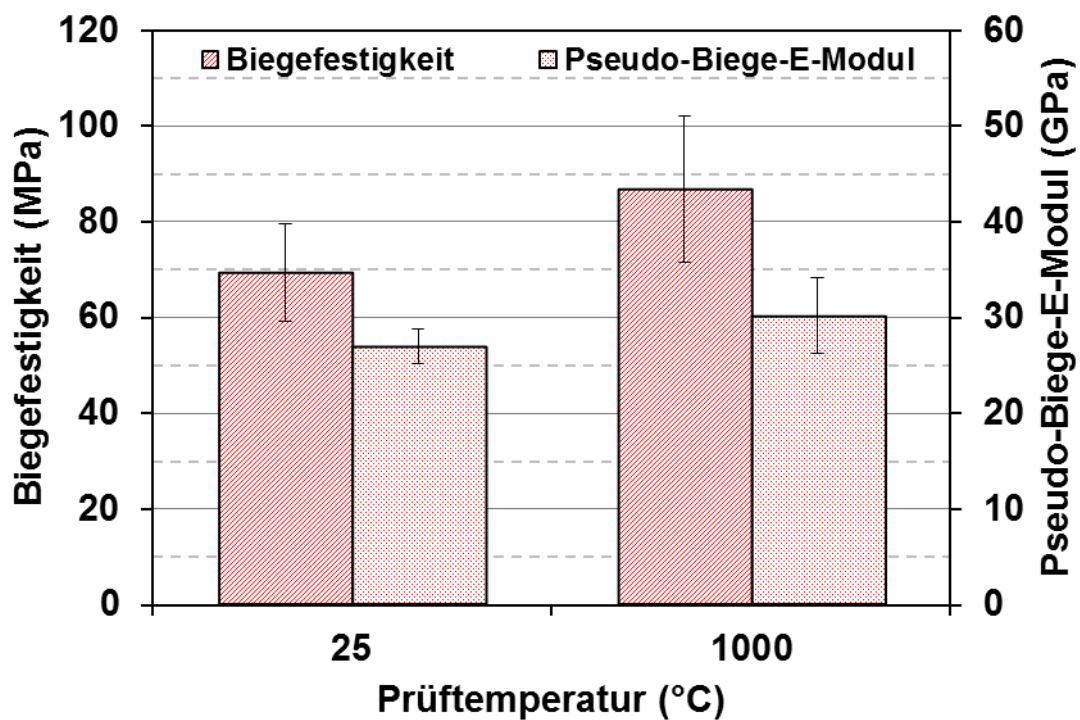


Abb. 5.26: Biegefestigkeit und Pseudo-Biege-E-Modul als Funktion der Prüftemperatur mit 6 mm HT2-Faser und FVG_{Grün} von 40 % in G3.

Wie erwartet gibt es einen signifikanten Unterschied zwischen 25 °C und 1000 °C sowohl für die Biegefestigkeit ($p = 0,002$) als auch für den Pseudo-Biege-E-Modul ($p = 0,015$). Beide mechanischen Kennwerte sind bei 1000 °C größer als bei 25 °C. Somit zeigen das kurzfaserverstärkte CFC-Verbunde dasselbe Verhalten wie endlosfaserverstärkte CFC.

5.4.2. Fasertyp und Faserlänge

Der Einfluss des Fasertyps und der Faserlänge wurde an quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbunden untersucht. Dazu wurden für jeden Fasertyp (HT1, HT2 und HM) jeweils die Faserlängen 6 mm, 9 mm, 12 mm und 18 mm untersucht. Dabei waren größere Faserlängen als 18 mm auf Grund einer Limitierung beim Mischvorgang im Herstellungsprozess nicht realisierbar. In G3 konnten keine Werte für die HT1-Faser bestimmt werden, da herstellungsprozessbedingte Delamination aufgetreten sind.

Das Versagensverhalten der drei Fasertypen ist bei den Biegeversuchen unterschiedlich (siehe Abb. 5.27).

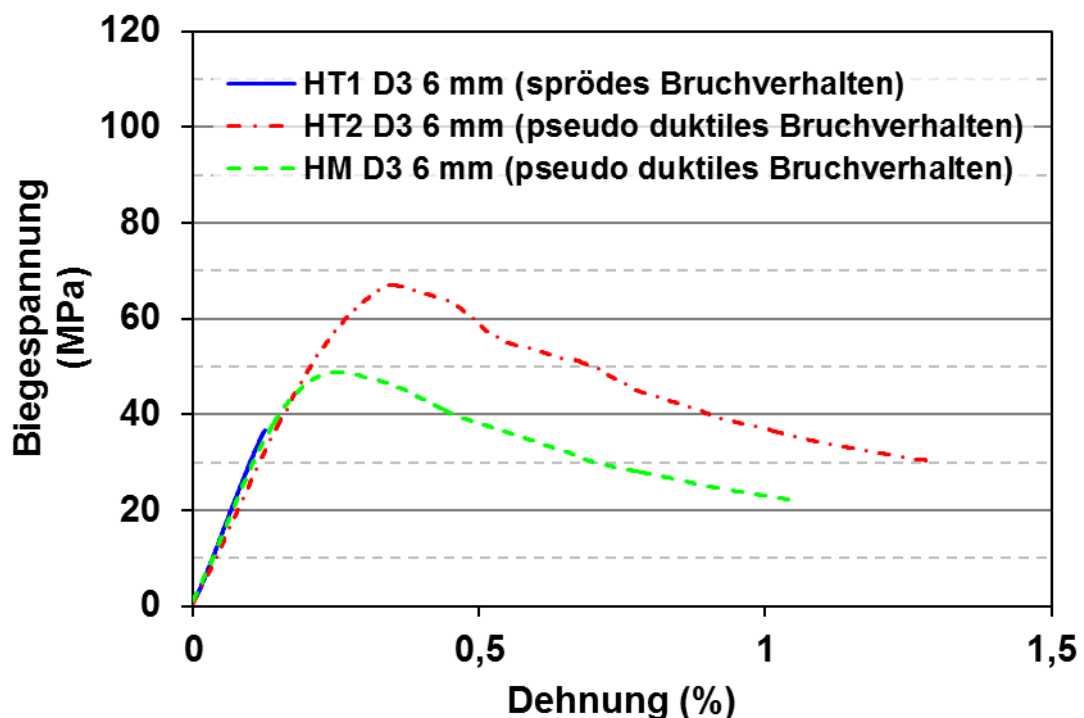


Abb. 5.27: Versagensverhalten der drei Fasertypen.

Die HT1-Faser weist ein sprödes Bruchverhalten auf. Die HT2-Faser und HM-Faser zeigen ein pseudo duktiler Bruchverhalten. Die Unterschiede sind auf das FMI zurückzuführen (vgl. Abs. 2.3). Bei der HT1-Faser ist das FMI so stark, dass die Rissspitze nicht am FMI abgelenkt wird. Das pseudo duktile Bruchverhalten der HT2-Faser und der HM-Faser wird durch das

im Vergleich zur HT1-Faser schwächere FMI hervorgerufen. Das FMI der beiden anderen Fasertypen lässt eine Rissablenkung zu. Die Rissausbreitung entlang des FMI verbraucht Bruchenergie. Zusätzlich kommt es zum Faserauszug. Dabei wird weitere Bruchenergie durch Reibung verbraucht. Dadurch fällt die Biegespannung nach dem Erreichen des Maximums nicht plötzlich ab und der CFC-Verbund weist eine Restfestigkeit auf.

5.4.2.1. Biegefestigkeit

In Abb. 5.28 ist die Biegefestigkeit als Funktion der drei Fasertypen sowie der vier Faserlängen in D3 und G3 dargestellt.

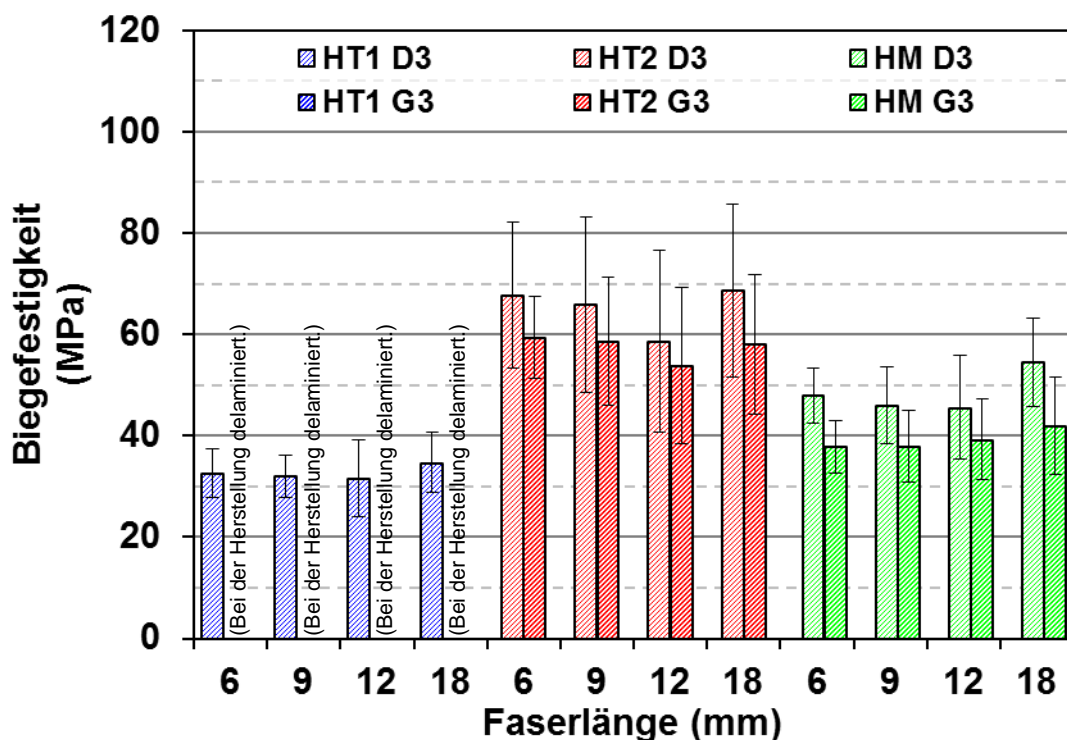


Abb. 5.28: Biegefestigkeit als Funktion von Fasertyp und Faserlänge mit $FVG_{\text{Grün}}$ von 56 % in D3 und G3.

Das Verhalten der Biegefestigkeitswerte in Bezug auf den Fasertyp und der Faserlänge ist für D3 und G3 gleich. Die anschließenden Aussagen bzgl. der HT2-Faser und der HM-Faser sind somit für D3 und G3 gültig.

Wird die Biegefestigkeit der einzelnen Faserlängen für die unterschiedlichen Fasertypen verglichen, ergibt sich jeweils dieselbe Reihung. Die schlechtesten Werte besitzt die HT1-Faser gefolgt von der HM-Faser. Die

besten Werte erzielt die HT2-Faser. Dies kann wie folgt erklärt werden. Prinzipiell besitzt ein Verbund mit einem stärkeren FMI eine größere Biegefestigkeit als ein Verbund mit einem schwachen FMI [3,7,16]. Dieser Modelvorstellung nach sollte die Reihung der Biegefestigkeiten $HT1 > HT2 > HM$ sein. Dies stimmt mit den gemessenen Werten der HT2-Faser und der HM-Faser überein. Die HT1-Faser verhält sich auf Grund des „zu starken“ FMI anders. Hier liegt ein anderes Bruchverhalten als bei der HT2-Faser und der HM-Faser vor (siehe Abb. 5.27). Zudem erfolgt eine spannungsinduzierte Schädigung der Fasern bei der ersten Carbonisierung durch den Schrumpf der Matrix auf die Faser [83]. Beide Effekte führen dazu, dass die Biegefestigkeit Verbunde aus HT1-Fasern niedriger ist als bei den HT2-Fasern und HM-Fasern.

Die Biegefestigkeit ist für die HT1-Faser und die HT2-Faser unabhängig von der Faserlänge. Die HM-Faser weist einen Unterschied in D3 zwischen den Faserlängen 6 mm bis 12 mm und 18 mm auf ($p = 0,001$). Eine mögliche Ursache für den Unterschied könnte das unterschiedliche Mischen der Fasern mit der Matrix sein. Prozessbedingt werden die 18 mm langen Fasern in vier Teilschritten die restlichen Faserlängen in zwei Teilschritten gemischt (vgl. Abs. 3.1.2.2). Dadurch ist es möglich, dass eine unterschiedliche Mesostruktur bei den 18 mm Fasern entsteht als bei den anderen Faserlängen. In diesem Fall müssten die anderen Plattenhälften, welche bis G3 weiterprozessiert wurden, einen Unterschied aufweisen. Jedoch ist kein Unterschied bei der HM-Faser in G3 zwischen den Faserlängen 6 mm bis 12 mm und 18 mm festzustellen. Deshalb ist diese Möglichkeit unwahrscheinlich. Des Weiteren kann der Unterschied ein statistischer Ausreißer sein. Um dies zu bestätigen bzw. zu widerlegen ist es notwendig neue Probenplatten zu fertigen und zu testen. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Insgesamt wurde die Unabhängigkeit der Biegefestigkeit von der Faserlänge nicht erwartet. Zum Beispiel weisen die Veröffentlichungen [66–69] auf Längenabhängigkeiten in Verbundwerkstoffen hin. Diese Abhängigkeiten konnten nicht für kurzfaserverstärktes CFC bestätigt werden. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass der untersuchte Faserlängenbereich von 12 % bis 35 % der kritischen Faserlänge (vgl. Abs. 5.3.2) nicht ausgereicht hat. Eine Steigerung der Faserlänge über 18 mm hinaus ist auf Grund des

Mischvorgangs nicht realisierbar. Zudem ist die effektive Verstärkungslänge l_{eff} kleiner als die vorliegende Faserlänge l , wenn die Faserorientierung berücksichtigt wird (vgl. Abs. 2.4.2) [72]. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die Fasern eher als Partikelverstärkung in Bezug auf die Biegefestigkeit wirken [143–145].

5.4.2.2. Pseudo-Biege-E-Modul

Der Pseudo-Biege-E-Modul für die verschiedenen Fasertypen und Faserlängen ist in Abb. 5.29 für D3 und G3 abgebildet.

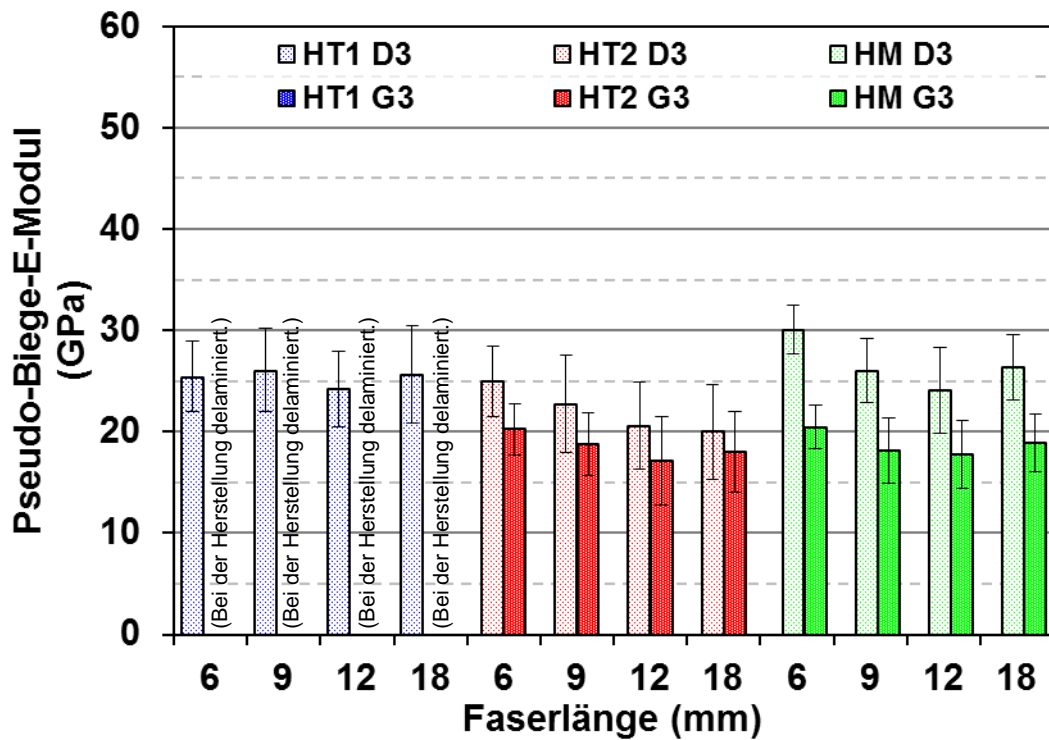


Abb. 5.29: Pseudo-Biege-E-Modul als Funktion des Fasertyps und der Faserlänge mit $FVG_{Grün}$ von 56 % in D3 und G3.

Der Pseudo-Biege-E-Modul weist das gleiche Verhalten in Bezug auf den Fasertyp und die Faserlänge in D3 und G3 auf. Die folgenden Aussagen besitzen daher für die HT2-Faser und die HM-Faser in D3 und G3 Gültigkeit.

Die HT2-Faser ist bezüglich des Fasertyps für die jeweiligen Faserlängen die Schlechteste. Die HT1-Faser und die HM-Faser haben bessere Pseudo-Biege-E-Module, die in etwa gleich sind. Von D3 nach G3 sinken die Wer-

te der HT2-Faser und der HM-Faser. Dabei liegen die Werte der beiden Fasertypen in G3 auf dem gleichen Niveau. Für den Fasertyp HT1 ist in D3 der Pseudo-Biege-E-Modul von der Faserlänge unabhängig. Die Unabhängigkeit wurde nicht erwartet und kann nicht erklärt werden. Für die HT2-Faser und die HM-Faser hat der Pseudo-Biege-E-Modul in D3 und G3 seinen höchsten Wert bei einer Faserlänge von 6 mm. Für die restlichen Faserlängen von 9 mm bis 18 mm befinden sich die Werte auf einem niedrigeren Niveau und unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen den 6 mm Fasern und den anderen Faserlängen ist in der Arbeit von Trapeznikov [13] zu finden. Trapeznikov beschreibt einen „stocking effect“, bei welchem die Fasern innerhalb eines Rovingbündels aneinander abgleiten können. Dieser Effekt führt zu einer Reduzierung des E-Moduls des Verbundes. Je mehr Filamente sich innerhalb eines Rovingbündels befinden desto niedriger ist der E-Modul des Verbundes. Die Anzahl der Filamente innerhalb eines Rovingbündels ist von der Schnittlänge abhängig [68]. Werden beide Erkenntnisse verknüpft kann die Abnahme des Pseudo-Biege-E-Moduls mit steigender Faserlänge erklärt werden.

5.4.2.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend ergeben sich für den Einfluss des Fasertyps und der Faserlänge auf die Biegefestigkeit und den Pseudo-Biege-E-Modul folgende Ergebnisse. Die Biegefestigkeit hängt von der Stärke des FMI und somit vom Fasertyp ab. Die größte Biegefestigkeit weist die HT2-Faser mit 67 MPa auf. Die HT2-Faser hat im Mittel eine um 48 % und 97 % größere Biegefestigkeit als die HM-Faser bzw. die HT1-Faser. Die Biegefestigkeit ist im untersuchten Bereich faserlängenunabhängig. Daher wirken die Fasern wahrscheinlich als Partikelverstärkung. Trotz der partikelverstärkenden Wirkung in Bezug auf die Biegefestigkeit, erzeugen die Fasern ein pseudo duktilen Bruchverhalten. Der Pseudo-Biege-E-Modul ist in D3 für die HT1-Faser längenunabhängig. Für die HT2-Faser und HM-Faser ist in D3 und G3 eine Abnahme des Moduls mit steigender Faserlänge zu beobachten. Dies kann auf die schnittlängenabhängige Anzahl der Filamente innerhalb eines Rovingbündels und den sogenannten „stocking effect“ zurückgeführt werden.

5.4.3. Faservolumengehalt

Der Einfluss des Faservolumengehaltes auf die mechanischen Eigenschaften wurde an HT2-Fasern untersucht, da diese die höchste Biegefestigkeit aller drei Fasertypen aufweist (vgl. Abs. 5.4.2). Der Faservolumengehalt ist während des Herstellungsprozesses und den damit einhergehenden Dickenänderungen nicht konstant. Ausschlaggebend ist die Dickenänderung während der ersten Carbonisierung, d.h. der Prozessschritt von Grün zu D0. In diesem Prozessschritt ändert sich die Dicke je nach Faservolumengehalt in Grün bzw. im CFK-Zustand (siehe Abb. 5.30).

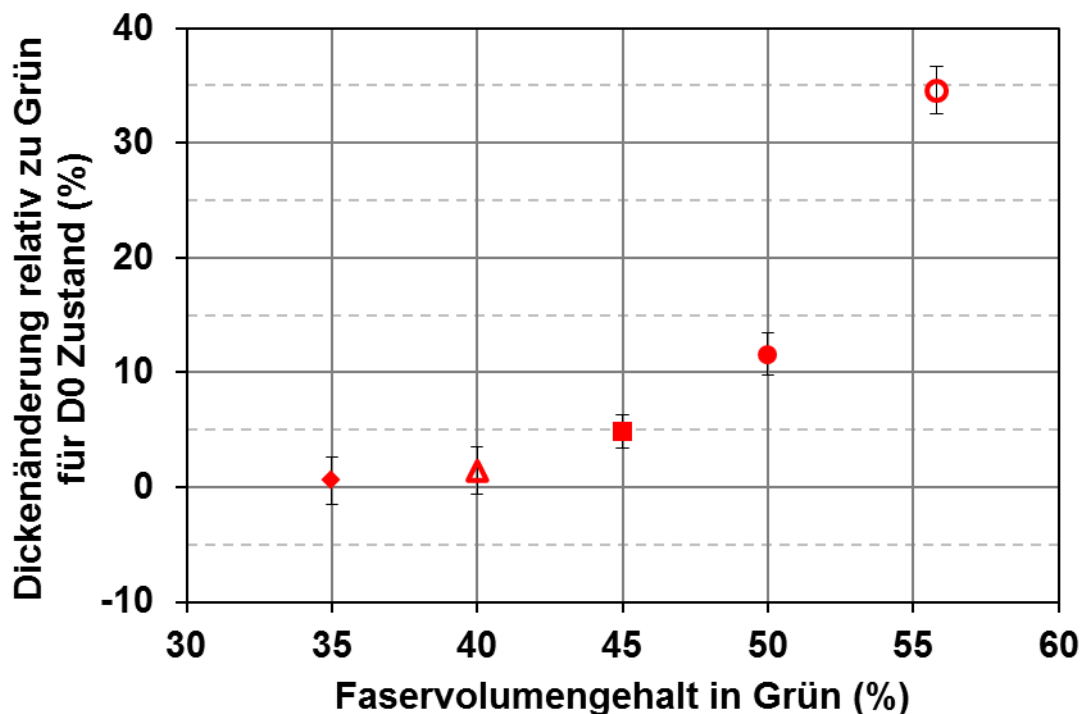


Abb. 5.30: Dickenänderung von Grün zu D0 als Funktion des Faservolumengehalts in Grün für 12 mm HT2-Fasern.

Es ist eine exponentielle Zunahme der Dicke von Grün zu D0 mit steigendem Faservolumengehalt zu beobachten. In Abs. 5.4.1 bis Abs. 5.4.2 wurden kurzfaserverstärkte Platten mit einem Faservolumengehalt in Grün von 56 % analysiert. Bei diesem Ausgangsfaservolumengehalt nimmt die Dicke in D0 um etwa 35 % der Dicke in Grün zu. Um den Einfluss der Dickenzunahme genauer zu untersuchen, wurde der Faservolumengehalt von 40 % ausgewählt. Dieser Faservolumengehalt weist eine Dickenänderung von weniger als 3 % bei einem möglichst hohen Faservolumengehalt auf.

In Abb. 5.31 ist die Dickenänderung aller Prozessschritte von Grün bis G3 für Platten mit 12 mm langen HT2-Fasern und 40 % bzw. 56 % Faservolumengehalt in Grün relativ zur Ausgangsdicke in Grün aufgetragen.

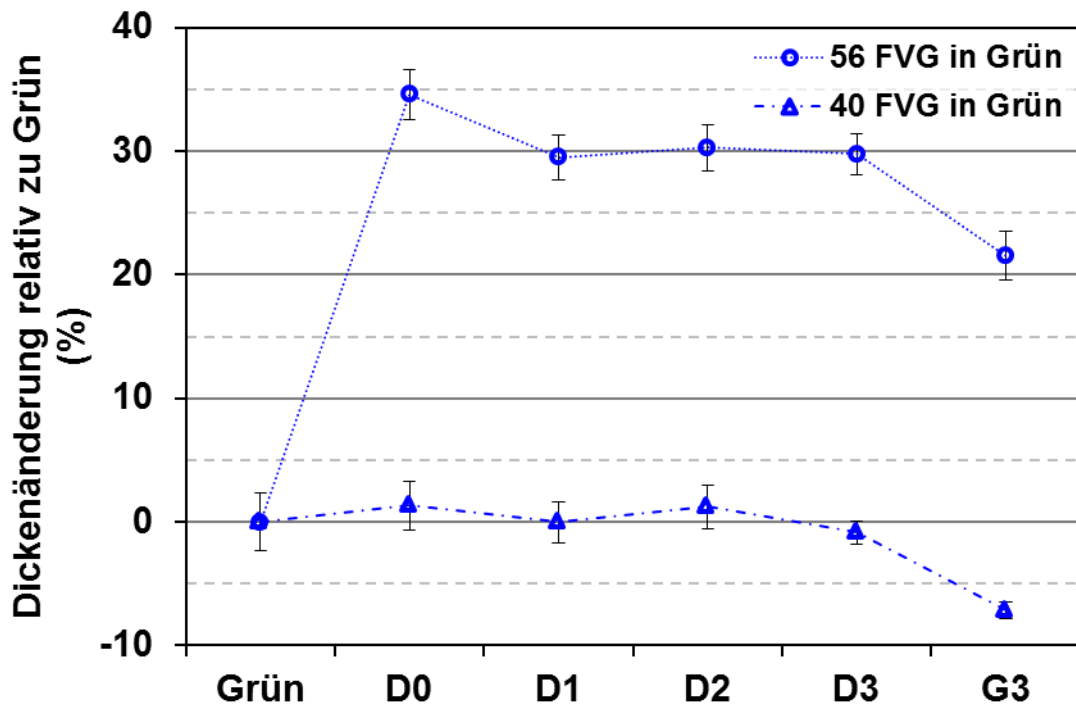


Abb. 5.31: Dickenänderung relativ zu Grün als Funktion des Herstellungsprozesses für 12 mm HT2-Fasern mit $FVG_{\text{Grün}}$ von 40 % und 56 %.

Wie bereits in Abb. 5.30 gezeigt, nimmt für die 56 % Platten die Dicke von Grün nach D0 um 35 % zu. Durch den ersten Nachverdichtungszyklus nimmt die Dicke der 56 % Platten um 5 % Dicke ab. Die beiden weiteren Nachverdichtungszyklen ändern die Dicke nicht. Nach der Graphitierung ist eine weitere Abnahme der Dicke um 8 % zu beobachten. Insgesamt sind die Platten in G3 22 % dicker als in Grün.

Die 40 % Platten bleiben von Grün bis D3 etwa auf dem gleichen Dickeniveau. Durch die Graphitierung nimmt die Dicke um 7 % ab, d.h. in G3 sind die Platten um 7 % dünner als in Grün.

Dies bedeutet, dass der Faservolumengehalt im Grün- bzw. CFK-Zustand ein starker Einfluss auf die Dickenänderung während des Herstellungsprozesses hat. Die 56 % Platten werden im Herstellungsprozess dicker und die

40 % Platten dünner. Die Dickenänderungen der 56 % Platten und die 40 % Platten unterscheiden sich in D3 und G3 um etwa 30 % voneinander.

Zur Untersuchung des Einflusses des Faservolumengehaltes in Grün auf die Biegefestigkeit und den Pseudo-Biege-E-Modul in D3 und G3 wurden weitere Platten aus HT2-Fasern mit den vier Faserlängen 6 mm, 9 mm, 12 mm und 18 mm und einem Faservolumengehalt von 40 % in Grün hergestellt. Diese kurzfaserverstärkten Platten wurden analog zu den Platten aus Abs. 5.4.1 bis Abs. 5.4.2 bis D3 und G3 prozessiert.

5.4.3.1. Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeiten der Platten mit 56 % und 40 % Faservolumengehalt in Grün sind in Abb. 5.32 für D3 und G3 gegenübergestellt.

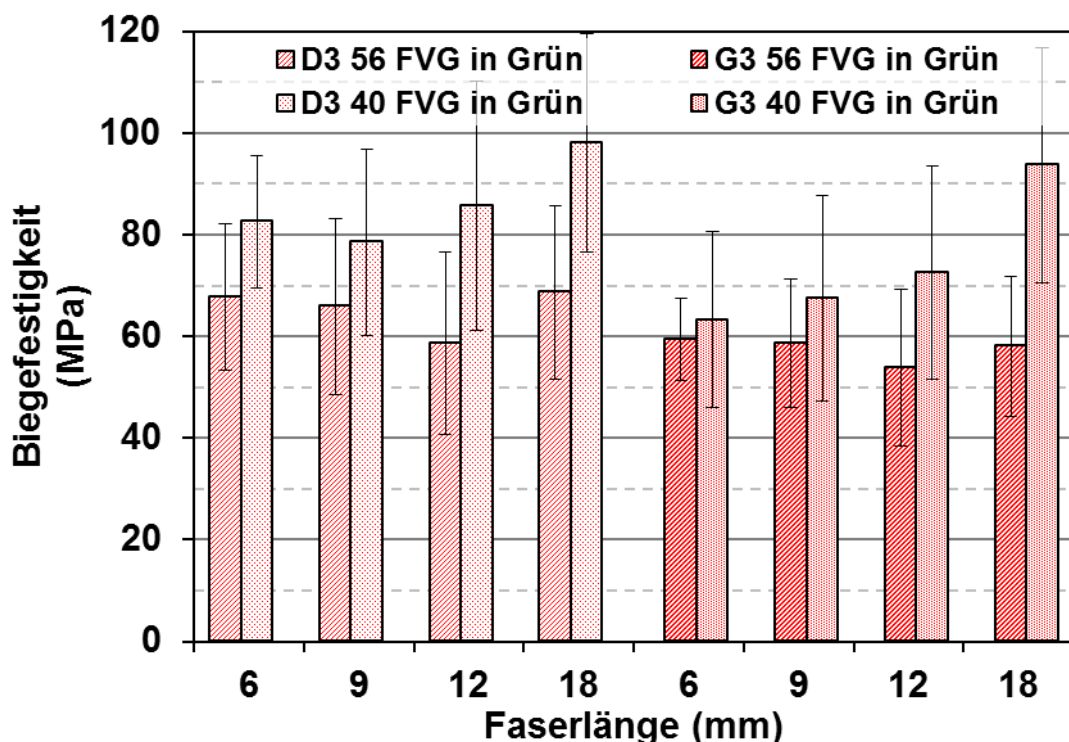


Abb. 5.32: Biegefestigkeit als Funktion der Faserlänge für HT2-Fasern mit $FVG_{\text{Grün}}$ von 56 % sowie 40 % in D3 und G3.

Wie in Abs. 5.4.2 diskutiert ist die Biegefestigkeit der 56 % Platten in D3 und G3 faserlängenunabhängig. Von D3 nach G3 nehmen die Werte der Biegefestigkeit ab.

Die 40 % Platten besitzen eine faserlängenabhängige Biegefestigkeit. Die Platten mit 6 mm, 9 mm und 12 mm Faserlänge weisen in D3 und G3 die gleichen Werte auf. Die Faserlänge von 18 mm hat eine signifikant höhere Biegefestigkeit in D3 und G3 im Vergleich zu den anderen drei Faserlängen ($p = 0,008$ bzw. $p < 0,001$). Dies kann, wie in Abs. 5.4.2 bereits bei der HM-Faser diskutiert, mehrere Ursachen haben. Eine Möglichkeit ist, dass es sich um einen statistischen Ausreißer handelt. Jedoch sind die p Werte sehr klein und somit ist dies unwahrscheinlich. Eine weitere Möglichkeit ist der Unterschied im Mischprozess. Die 18 mm Faserlänge wird in vier Teilschritten und die restlichen Faserlängen in zwei Teilschritten gemischt (vgl. Abs. 3.1.2.2). Dadurch ist es möglich, dass eine andere Mesostruktur bei den 18 mm Fasern entsteht. Da der Unterschied bei den 40 % Platten zwischen den Faserlängen in D3 und G3 beobachtet wird, ist die Ursache wahrscheinlich auf Änderung der Mesostruktur beim Mischen zurückzuführen.

Insgesamt besitzen die 56 % Platten im Vergleich zu den 40 % Platten für alle untersuchten Faserlängen niedrigere Biegefestigkeitswerte in D3. Für G3 weisen die 56 % Platten ebenfalls niedrigere oder gleiche Biegefestigkeiten im Vergleich zu den 40 % Platten auf. Somit ist die Biegefestigkeit vom Faservolumengehalt in Grün bzw. dem CFK-Zustand abhängig ist.

5.4.3.2. Pseudo-Biege-E-Modul

In Abb. 5.33 ist der Pseudo-Biege-E-Modul für die 56 % Platten und 40 % Platten mit den vier Faserlängen in D3 und G3 dargestellt.

Die 56 % Platten weisen den höchsten Pseudo-Biege-E-Modul für eine Faserlänge von 6 mm in D3 und G3 auf. Die Werte für 9 mm bis 18 mm befinden sich auf einem niedrigeren Niveau und unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Wie in Abs. 5.4.2 bereits diskutiert ist die Ursache der sogenannte „stocking effect“ und die schnittlängenabhängige Anzahl der Filamente innerhalb eines Rovingbündels. Der Pseudo-Biege-E-Modul nimmt von D3 nach G3 ab.

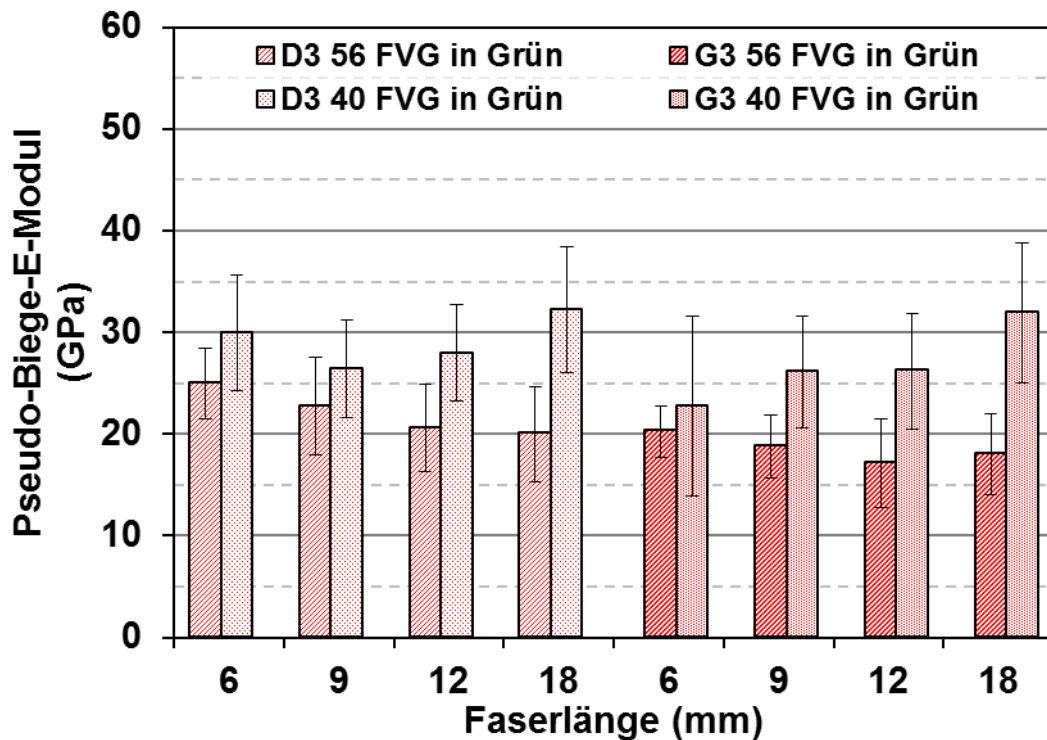


Abb. 5.33: Pseudo-Biege-E-Modul als Funktion der Faserlänge für HT2-Fasern mit $FVG_{Grün}$ von 56 % sowie 40 % in D3 und G3.

Im Fall der 40 % Platten weist die Faserlängen von 18 mm die besten Pseudo-Biege-E-Moduli in D3 und G3 auf. Die Faserlängen von 6 mm bis 12 mm liegen auf einem niedrigeren Niveau und besitzen in etwa die gleichen Pseudo-Biege-E-Moduli. Möglicherweise hängt dieses Verhalten mit dem unterschiedlichen Mischprozess bei der Grünkörperherstellung zusammen (vgl. 3.1.2.2 und 5.4.3.1).

In D3 ist der Pseudo-Biege-E-Modul der 56 % Platten niedriger als bei den 40 % Platten. In G3 sind die Mittelwerte des Pseudo-Biege-E-Moduls der 6 mm Faserlänge für 56 % und 40 % in etwa gleich. Die restlichen drei Faserlängen der 56 % Platten besitzen in G3, analog zu D3, einen niedrigeren Pseudo-Biege-E-Modul im Vergleich zu den 40 % Platten. Damit zeigt sich, dass in den meisten Fällen eine Abhängigkeit des Pseudo-Biege-E-Moduls vom Faservolumengehalt in Grün besteht.

5.4.3.3. Zusammenfassung

Der Faservolumengehalt in Grün bzw. dem CFK-Zustand hat einen Einfluss auf die Dickenänderung der kurzfaserverstärkten Platten während der erste Carbonisierung. Bei etwa 40 % Faservolumengehalt in Grün ist die Dickenänderung vernachlässigbar. Mit steigendem Faservolumengehalt steigt die Dickenänderung exponentiell an. So beträgt für die quasiisotrope kurzfaserverstärkte CFC-Platten mit einem Faservolumengehalt von 56 % die Dickenzunahme in D0 37 % im Vergleich zur Ausgangsdicke in Grün. Die Graphitierung der Platten führt zu einer Reduzierung der Dicke. Die faservolumenabhängigen Dickenänderungen während des Herstellprozesses sind entscheidend für die mechanischen Eigenschaften. So besitzen in D3 und G3 die 40 % Platten im Vergleich zu denen mit 56 % Faservolumengehalt in Grün eine höhere Biegefestigkeit sowie einen höheren Pseudo-Biege-E-Modul. Die Zunahme beträgt im Fall der Biegefestigkeit 32 % in D3 und 29 % in G3. Der Pseudo-Biege-E-Modul steigt um 32 % und 44 % in D3 bzw. G3. Dies zeigt die starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Faservolumengehalt in Grün auf.

5.4.4. Faservorbehandlung

Der Einfluss des FMI ist entscheidend für die mechanischen Eigenschaften des Verbundes (vgl. Abs. 2.3). Die HT1-Faser weist das stärkste FMI von allen drei Fasertypen auf (vgl. Abs. 5.2). Trotzdem ist es mit den HT1-Fasern nicht möglich einen Verbund ohne Delaminationen in G3 herzustellen. Ein möglicher Grund liegt in der starken Anbindung der Faser an die Matrix.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde das FMI der HT1-Faser mit einer Faserlänge von 6 mm durch Modifikation geschwächt. Die zwei Modifikationen der HT1-Faser wurden vor der Grünkörperherstellung durchgeführt. Die Veränderung der HT1-Faser erfolgte durch Temperaturvorbehandlungen in inerter Atmosphäre (siehe Abb. 5.34).

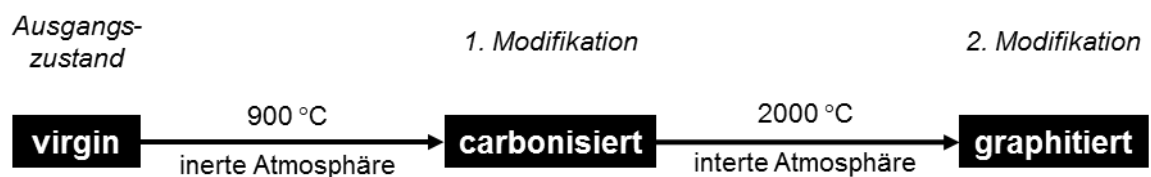


Abb. 5.34: Modifikationen der HT1-Faser durch Temperaturvorbehandlung in inerter Atmosphäre.

Die erste Temperaturvorbehandlung wurde bei 900 °C ausgeführt. Das Ziel dieser Vorbehandlung ist es die Faser thermisch zu entschlichten sowie die funktionellen Gruppen auf der Faseroberfläche durch thermische Desorption zu entfernen. Dabei bleibt das Innere der Faser weitestgehend unverändert, da HT-Fasern im Herstellungsprozess mit einer Endbehandlungstemperatur von 1200 °C bis 1600 °C prozessiert [4,19,24]. Diese erste Modifikation wird mit „carbonisiert“ bezeichnet.

Die zweite Temperaturvorbehandlung erfolgte bei etwa 2000 °C und wurde mit den carbonisierten HT1-Fasern durchgeführt. Neben der thermischen Entschlichtung und der Thermodesorption der funktionellen Gruppen wurde durch die Temperaturbehandlung bei 2000 °C die Faserstruktur im Inneren verändert. Diese zweite Modifikation wird mit „graphitiert“ bezeichnet.

Aus den beiden Modifikationen und dem Ausgangszustand der HT1-Faser wurden quasiisotrope kurzfaserverstärkte Verbunde hergestellt. Dabei wird der Ausgangszustand der HT1-Faser mit „virgin“ bezeichnet.

5.4.4.1. Biegefestigkeit

Es wird für die Biegefestigkeit der Verbunde aus modifizierten Fasern erwartet, dass diese größer ist als für die Verbunde aus virgin Fasern. Diese Erwartungshaltung basiert auf der Annahme, dass weniger spannungsinduzierte Schädigungen bei der ersten Carbonisierung für die modifizierten Fasern auftreten [83].

Die Biegefestigkeit der HT1-Faser mit einer Faserlänge von 6 mm als virgin und in den beiden Modifikationen ist in Abb. 5.35 für quasiisotrope kurzfaserverstärkte Verbunde in D3 und G3 dargestellt.

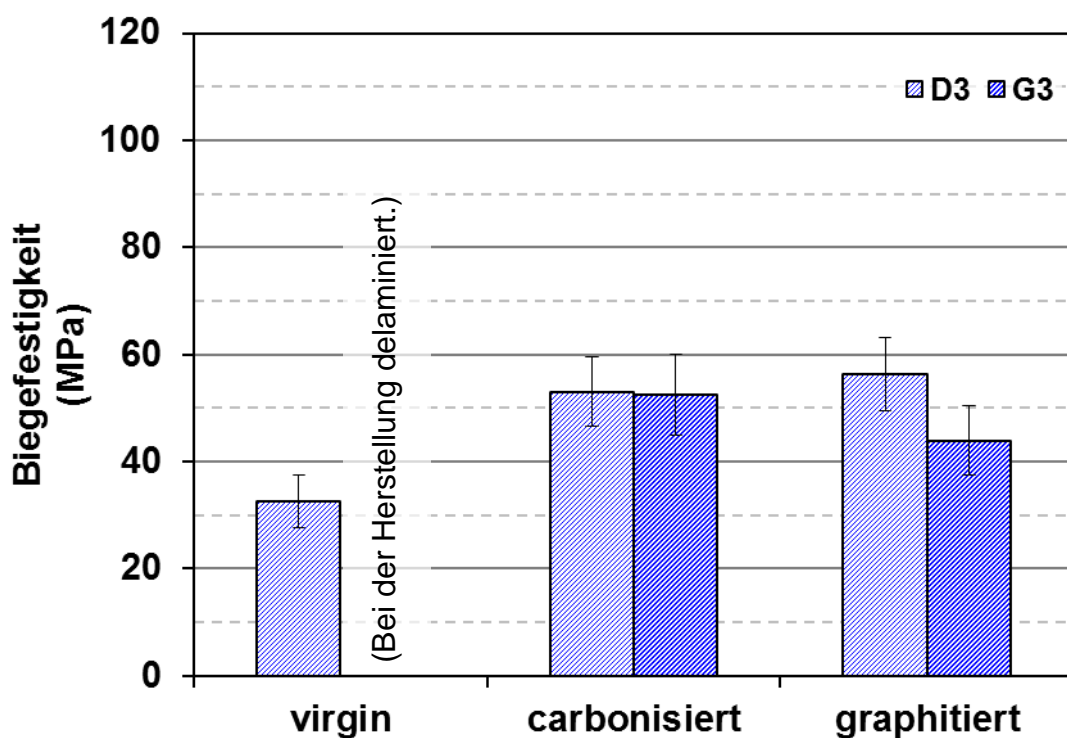


Abb. 5.35: Biegefestigkeit von 6 mm HT1-Faser mit $FVG_{\text{Grün}}$ von 56 % mit und ohne Temperaturvorbehandlung.

Die Biegefestigkeit in D3 unterscheidet sich signifikant zwischen virgin und den Modifikationen. Die quasiisotropen kurzfaserverstärkten Verbunde aus virgin Fasern weisen eine niedrigere Biegefestigkeit als die aus den

modifizierten Fasern auf. Die Biegefestigkeiten der carbonisierten und graphitierten Fasern sind in etwa gleich. Damit decken sich die Ergebnisse mit den Erwartungen.

In G3 konnten keine Werte für die virgin Faser ermittelt werden, da herstellungsprozessbedingte Delamination aufgetreten sind. Die Verbunde aus modifizierten Fasern weisen nach der Graphitierung keine Delaminationen auf. Die aus carbonisierten Fasern bestehenden Verbunde besitzen in D3 und G3 dieselbe Biegefestigkeit. Die Biegefestigkeit der Verbunde aus graphitierten Fasern nimmt von D3-Zu G3 ab. Dabei ist unklar, warum die Biegefestigkeit für die carbonisierten Fasern gleich bleibt und für die graphitierten Fasern abnimmt. Insgesamt wird die Hypothese bestätigt, dass durch Schwächung des FMI der HT1-Faser die Delaminationen der Verbunde während der Graphitierung verhindert werden können.

5.4.4.2. Pseudo-Biege-E-Modul

Für den Pseudo-Biege-E-Modul wird für den D3-Zustand folgendes erwartet. Der Pseudo-Biege-E-Modul der Verbunde aus carbonisierten Fasern sollte kleiner sein als von der aus virgin Fasern. Der Grund für die Erwartungshaltung ist, dass die carbonisierten Fasern durch die thermisch zerstörte Schlichte ein schwächeres FMI als die virgin Fasern haben. Des Weiteren sollten die Verbunde aus carbonisierten Fasern einen kleineren Pseudo-Biege-E-Modul als die aus graphitierten Fasern aufweisen. Diese Vermutung basiert darauf, dass die carbonisierten Fasern einen niedrigeren E-Modul als die graphitierten Fasern besitzen, da sie bei einer niedrigeren Endbehandlungstemperatur prozessiert wurden [19].

In Abb. 5.36 ist der Pseudo-Biege-E-Modul der kurzfaserverstärkten Verbunden aus 6 mm HT1-Fasern im Ausgangszustand sowie den beiden Modifikationen in D3 und G3 zu sehen.

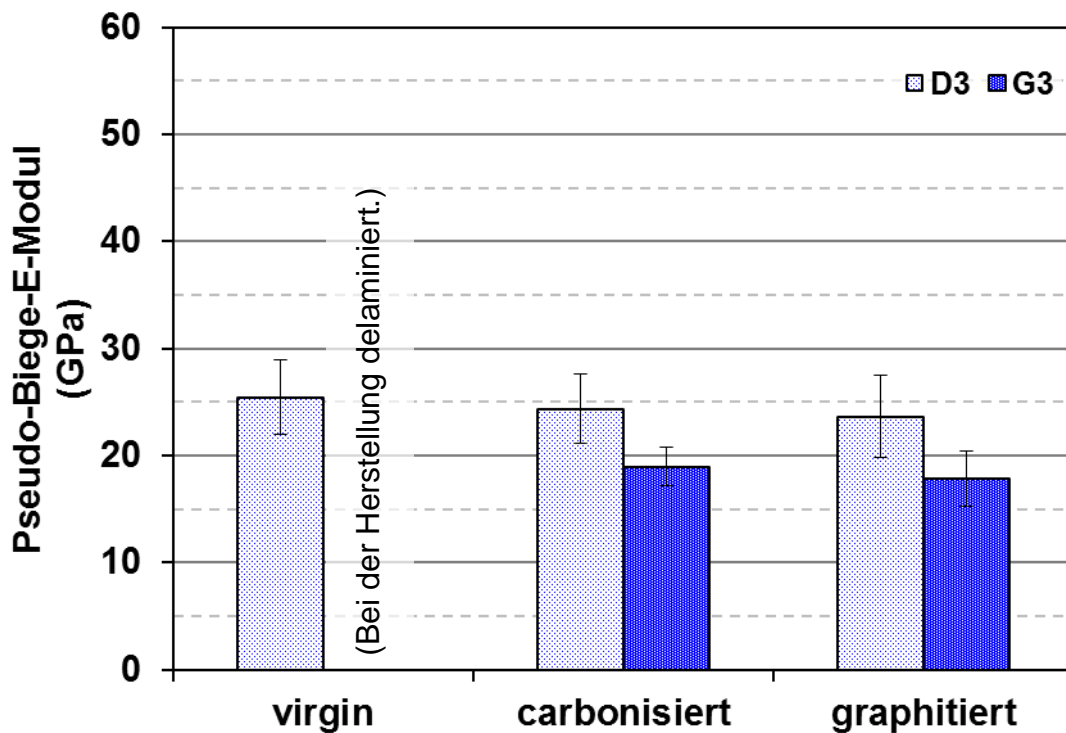


Abb. 5.36: Pseudo-Biege-E-Modul von 6 mm HT1-Fasern mit FVG_{Grün} von 56 % mit und ohne Temperaturvorbehandlung.

In D3 sind die carbonisierten Fasern mit den virgin Fasern und den graphitierten Fasern gleich. Somit wurden beide Erwartungen nicht bestätigt. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt.

Für den G3-Zustand wurde erwartet, dass die temperaturbedingten Umwandlungsprozesse in der Faser und an der Faseroberfläche für die drei Faserzustände unterschiedlich verlaufen. Diese Erwartung basiert auf den Arbeiten von Ekenhorst [91,92]. Dabei stellte Ekenhorst einen Unterschied bei der Umwandlung fest je nachdem, ob die Umwandlungen im Verbund (in situ) oder außerhalb des Verbundes (ex situ) ablaufen. Im vorliegenden Fall entsprechen die carbonisierten Fasern der in situ Umwandlung und die graphitierten Fasern der ex situ Umwandlung.

Wie in Abb. 5.36 dargestellt konnten keine Werte für die virgin Faser in G3 ermittelt werden, da herstellungsprozessbedingte Delamination aufgetreten sind. Für die carbonisierte Faser und graphitierte Faser ist jeweils eine Abnahme des Pseudo-Biege-E-Moduls von D3 zu G3 zu beobachten. Diese Abnahme ist für beide Fasern gleich groß. Damit decken sich die Beobachtungen nicht mit den Erwartungen. Der Grund dafür ist unbekannt.

5.4.4.3. Zusammenfassung

Das Ziel einen Verbund ohne Delaminationen aus HT1-Fasern in G3 herzustellen ist durch die Modifikation bzw. Schwächung des FMI gelungen. Die Erwartungen bezüglich der mechanischen Eigenschaften wurden für die Biegefestigkeit erfüllt. Für den Pseudo-Biege-E-Modul werden die Erwartungen nicht durch die Ergebnisse bestätigt. Die exakten Wirkmechanismen für kurzfaserverstärkte Verbunde bzgl. des Pseudo-Biege-E-Moduls sind nicht ausreichend bekannt. Jedoch ist die Temperaturvorbehandlung der HT1-Fasern vielversprechend, da die Biegefestigkeit CFC-Verbunde aus den carbonisierten und graphitierten Fasern im Vergleich zu virgin HT1-Fasern um etwa 60 % bzw. 70 % für den D3-Zustand erhöht wurden.

5.4.5. Optimale quasiisotrope kurzfaserverstärkte CFC-Herstellung

Zur Herstellung von kurzfaserverstärktem CFC können auf Basis der Ergebnisse folgende Handlungsempfehlungen für die Optimierung von quasiisotropen kurzfaserverstärkten Platten formuliert werden.

- Der Fasertyp bzw. das FMI ist entscheidend für die mechanischen Eigenschaften des Verbundes. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Stärke des FMI angepasst ist. Ist das FMI zu stark, kommt es zu einem spröden Versagensverhalten sowie zu Delaminationen im Herstellungsprozess.
- Die Faserlänge spielt im untersuchten Faserlängenbereich von 6 mm bis 18 mm bei quasiisotroper Verteilung in der Plattenebene und einem Faservolumengehalt von 56 % in Grün eine untergeordnete Rolle. Die Fasern wirken im quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC wie eine Partikelverstärkung.
- In Bezug auf den Faservolumengehalt ist die Faustformel, je mehr Fasern desto besser die mechanischen Kennwerte, nicht gültig. Der Faservolumengehalt muss angepasst sein, da ansonsten eine Zunahme der Dicke während der ersten Carbonisierung erfolgt. Diese Dickenzunahme wirkt sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften aus. Somit ist bei der Optimierung darauf zu achten, dass der höchste Faservolumengehalt, bei welchem keine Dickenzunahme während der ersten Carbonisierung stattfindet, ausgewählt wird.
- Die Fasern müssen maximal filamentisiert werden, damit die quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbunde den maximalen Pseudo-Biege-E-Modul erreichen. Durch die maximale Filamentisierung wird ebenfalls eine optimale Homogenisierung des Verbundes sichergestellt. Die Homogenität ist Voraussetzung für eine bestmögliche Biegefestigkeit sowie Bruchzähigkeit.
- Die homogene Verteilung des Mischgutes im Gesenk muss sichergestellt sein. Eine heterogene Verteilung führt zu lokale Dichteschwankungen. Diese haben eine Absenkung der globalen mechanischen

Eigenschaften der quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Platte zur Folge.

In dieser Arbeit besaßen die mit 18 mm langen HT2-Fasern verstärkten Platten, welche einen Faservolumengehalt in Grün von 40 % hatten, die besten mechanischen Eigenschaften. Die Biegefestigkeit dieser Platten lag bei 98 ± 22 MPa und 94 ± 23 MPa in D3 bzw. G3. Die entsprechenden Pseudo-Biege-E-Moduli für D3 und G3 lagen bei 32 ± 6 GPa bzw. 32 ± 7 GPa. In beiden Zuständen wiesen die Verbundproben eine Schadenz-toleranz auf, indem diese pseudo duktil versagten.

Die Biegefestigkeit von endlosfaserverstärktes CFC liegt etwa bei 150 MPa bis 300 MPa [10]. Isostatisch gepresster Feinkorngraphit hat eine Biegefestigkeit von etwa 85 MPa [10]. Somit liegt die Biegefestigkeit von quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC unterhalb von endlosfaserverstärktem CFC und ist mit der von Feinkorngraphit vergleichbar. Der Feinkorngraphit weist ein sprödes Versagen auf. Damit ist das quasiisotrope kurzfaserverstärkte CFC dem Feinkorngraphit im Bezug auf das Versagensverhalten überlegen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Optimierung der mechanischen Eigenschaften von CFC. Diese Optimierung erfolgte in Bezug auf schadenstolerantes Verhalten durch pseudo duktilen Versagen sowie die Maximierung der mechanischen Biegeeigenschaft. Dazu wurde für drei Typen von Kohlenstofffasern das FMI untersucht. Zudem wurden die Biegeeigenschaften von UD endlosfaserverstärkten Verbunden als auch von quasiisotropen Kurzfaserverbunden für drei Kohlenstofffasertypen ermittelt und optimiert.

Von den drei Fasertypen, sind zwei unterschiedliche HT-Fasern (HT1 und HT2) sowie eine HM-Faser. Die beiden HT-Fasern unterscheiden sich bzgl. der Zugfestigkeit und des E-Modul nicht. Die HM-Faser besitzt die gleiche Zugfestigkeit und einen höheren E-Modul als die HT-Fasern. Die chemische Zusammensetzung sowie die Kohlenstoffstruktur entsprechen PAN-basierten HT-Fasern bzw. HM-Fasern. Die drei Faseroberflächen weisen in XPS-Messungen unterschiedliche Menge an funktionellen Gruppen, wie z.B. C-OH, C=O und COOH, auf. Dabei befindet sich auf der Faseroberfläche der HT1-Faser die größte Menge an funktionellen Gruppen, gefolgt von der Menge auf der HT2-Faser. Die HM-Faser hat die kleinste Menge. Dieselbe Reihung, $HT1 > HT2 > HM$, zeigen die Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes sowie die Messung des FMI auf mikroskopische Skala durch Nanoindenter-Filament-Push-Out-Versuche. Die makroskopischen Messungen der interlaminaren Scherfestigkeit ergeben für die HT1-Faser UD-CFC-Verbunde, dass diese spröde auf Biegung versagen. In diesem Fall konnte keine Scherversagen induziert werden, da das FMI der HT1-Faser dafür zu stark ist. Die HT2-Faser und HM-Faser UD-CFC-Verbunde versagen pseudo duktil auf Scherung. Die interlaminare Scherfestigkeit der HT2-Faser ist größer als die der HM-Faser. Damit ergibt sich auf makroskopischer Skala für die interlaminare Scherfestigkeit die Reihung $HT1 > HT2 > HM$.

Die untersuchten Messmethoden zeigen, dass die Oberflächenfunktionalisierung mit der Stärke des FMI korreliert. Je mehr funktionelle Oberflächengruppen vorhanden sind, desto stärker ist das FMI.

Für die HT1-Fasern treten nach den Graphitierung Delaminationen sowohl bei den UD endlosfaserverstärkten als auch bei den quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbunden auf. Die Ursache hierfür ist das starke FMI der HT1-Faser. Wird das FMI der HT1-Faser durch thermische Modifikation geschwächt, treten keine Delamination während der Graphitierung bei quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbunden auf. Zudem verbessert sich durch die Modifikation des FMI der HT1-Faser die Biegefestigkeit im D3-Zustand um 60 % im Vergleich zu den nicht modifizierten HT1-Fasern.

Dies zeigt den großen Einfluss des Fasertyps bzw. der Stärke des FMI auf die mechanischen Biegeeigenschaften. Die besten Eigenschaften der drei Kohlenstofffasertypen weist die HT2-Faser auf. Die Faserlänge hat im untersuchten Bereich von 6 mm bis 18 mm keinen signifikanten Einfluss. Die Fasern wirken somit wie eine Partikelverstärkung in den quasiisotropen CFC-Kurzfaserverbunden. Der Faservolumengehalt im CFK-Zustand hat großen Einfluss auf die Eigenschaften des quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbundes. Der Faservolumengehalt bei der Grünkörperherstellung darf nicht zu hoch gewählt werden, da ansonsten eine Zunahme der Dicke während der ersten Carbonisierung erfolgt. Diese Dickenzunahme wirkt sich negativ auf die mechanischen Biegeeigenschaften aus. Somit resultiert aus einer Steigerung des Faservolumengehaltes nicht zwangsläufig eine Verbesserung der mechanischen Biegeeigenschaften.

Die beste untersuchte Parameterkombination für quasiisotrope kurzfaserverstärkte CFC-Verbunde dieser Arbeit haben die mit 18 mm langen HT2-Fasern verstärkten Platten mit einem Faservolumengehalt im CFK-Zustand von 40 %. Die Biegefestigkeit dieser Platten lag bei 98 ± 22 MPa und 94 ± 23 MPa in D3 bzw. G3. Die entsprechenden Pseudo-Biege-E-Moduli für D3 und G3 lagen bei 32 ± 6 GPa bzw. 32 ± 7 GPa. In beiden Zuständen wiesen die Verbundproben eine gute Schadentoleranz auf, indem diese pseudo duktil versagten.

6.2. Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass für eine optimale Ausnutzung der Eigenschaften im CFC-Verbund das FMI optimiert werden muss. Grundsätzlich sollte das FMI so stark wie möglich und so schwach wie nötig sein, um zum einen die Faserausnutzung zu maximieren und zum anderen ein pseudo duktilen Versagen zu erhalten. Die Modifikation des FMI kann entweder durch Änderungen der elektrochemischen Oxidation bei der Faserherstellung oder durch Anpassung der Schlichte erfolgen. Eine qualitative Optimierung und eine Klassifizierung des Bruchverhaltens sollten auf makroskopischer Skala mittels Drei-Punkt-Biegeversuch mit kurzem Auflagerabstand erfolgen. Eine quantitative Optimierung der Scherfestigkeit des FMI sollte mit Hilfe von Nanoindenter-Filament-Push-Out-Versuchen durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Oberflächenfunktionalisierung von beschichteten Fasern über den spezifischen elektrischen Widerstand unterschieden werden kann. Die Weiterentwicklung dieses Messverfahrens sollte die Kalibrierung des spezifischen elektrischen Widerstandes auf die Anzahl der funktionellen Oberflächengruppen zum Ziel haben. Die faserlängen- und winkelabhängige Festigkeit sowie Steifigkeit wurde für den vorliegenden kurzfaserverstärkten CFC-Verbund bestimmt. Dabei ist die Aufteilung der Abhängigkeit auf die Faserlänge und den Winkel nicht untersucht worden. Hier sind weitere Untersuchungen sinnvoll, um die empirische Konstante A und/oder die Winkelverteilung der Fasern $f(\theta)$ zu (siehe Gleichung (2)) zu bestimmen. Sobald diese beiden Variablen bekannt sind, können die Eigenschaften von kurzfaserverstärkten CFC-Verbunden simuliert werden.

Des Weiteren sollte das Herstellverfahren der quasiisotropen kurzfaserverstärkten CFC-Verbunde industrialisiert werden. Dabei ist vor allem auf die Homogenität innerhalb der CFC-Verbunde zu achten. Diese wird maßgeblich durch den Mischvorgang und die daraus resultierende Mesostruktur sowie das Einfüllen des Mischgutes in das Gesenk beeinflusst.

Eine Herstellung der kurzfaserverstärkten CFC-Verbunde aus recyceltem Material sollte untersucht werden. Als Materialquellen sind trockene Faserhalbzeugabfälle, Prepregabfälle und CFK-Bauteile denkbar. Dabei

sollte neben den mechanischen Eigenschaften auch der Herstellungsprozess für die verschiedenen Materialquellen analysiert werden.

Der Herstellungsprozess des Kurzfaserverbundes vom CFK zum CFC bietet weitere Möglichkeiten zur Optimierung. Diese Optimierungen könnten unterschiedliche Ziele verfolgen. Zum einen die Herstellungsprozesskosten zu minimieren, wie z.B. durch Verkürzung der Prozesskette oder Reduzierung der Prozesstemperaturen. Zum anderen die bestmögliche Mechanik des CFC-Verbundes zu erzielen. Dies wäre z.B. durch die Variation des Nachverdichtungsmediums sowie der Anzahl der Nachverdichtungen und Veränderung der Carbonisierungstemperaturen möglich [5].

A. Anhang

a. Betreute Studienarbeiten

Arbeit	Bezeichnung	Name	Titel der Arbeit
Semester	2011-0009	Maximilian Welter	Konstruktion einer Faserschneidmaschine
Semester	2012-0002	Quirin Tyroller	Charakterisierung des Faser-Matrix-Interface
Semester	2012-0018	Ömer Ahmet-Tsaous	Spannungsanalyse von UD-Laminaten mit Überlapp aus CFK und CFC mittels FEM
Bachelor	2012-0005	Alexander Matschinski	Untersuchung von kurzfaserverstärktem CFC
Bachelor	2012-0006	Thomas Kandler	Optimierung des Herstellungsprozesses von Kurzfasern CFC
Diplom	2012-0007	Ludwig Eberl	Erarbeitung eines Messverfahrens zur Untersuchung und Qualifizierung der Eigenschaften von Rovingmaterial für die Verarbeitbarkeit in Spreizverfahren

b. Statistische Auswertung

Die Festigkeiten von faserverstärkten Keramiken können durch statistische Verteilungen beschrieben werden [146]. Dabei ist unklar, ob die Normal- oder die Weibull-Verteilung die Eigenschaften besser beschreiben [147,148]. In der Arbeit von Matschinski [78] wurden beide Verteilungen in Bezug auf kurzfaserverstärktes CFC untersucht. Ergebnis ist, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Verteilungen bei der Beschreibung der experimentellen Daten gibt. In dieser Arbeit wird deshalb eine Normalverteilung für die Auswertung angenommen.

In allen Tabellen mit Messwerten sind diese in der Form, Mittelwert \pm eine Standardabweichung (Anzahl der Proben), gegeben. Hierbei ist die in Klammern angegeben Anzahl der Proben, die Berechnungsgrundlage für die Kennzahlen Mittelwert und Standardabweichung.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit Hilfe der statistischen Varianzanalyse ANOVA und dem Tukey-Test (vgl. [146,149]). Die ANOVAs sowie die Tukey-Tests wurden mit einem Konfidenzniveau von 95 % durchgeführt. Somit liegt ein signifikanter Unterschied zwischen zwei Mittelwerten vor, wenn der Wahrscheinlichkeitswert p der ANOVA kleiner als 5 %. Dies entspricht $p < 0,05$. Die ANOVAs wurden mit der Software Minitab 16.2.1 [150] ausgeführt.

c. XPS-Fitparameter

Die Auswertung der XPS-Messkurven erfolgt mittels Fitting der C1s, O1s- und N1s-Peaks. Dabei wurden die in Tab. 5 und Tab. 6 zusammengefassten Parameter benutzt.

Tab. 5: C1s Fitparameter der XPS-Auswertung [105].

Num- mer	Zuordnung	Bindungs- energie	Kurven- form	FWHM
(1)	C_{sp^2}	283,0-285,0 eV	GL(60)	(frei)
(2)	C_2	285,0-286,0 eV	GL(30)	0,80-1,45
(3)	C_{epoxy} , $C-O-C$, $C-OH$	286,1-286,8 eV	GL(30)	0,80-1,45
(4)	$C=O$	286,4-288,1 eV	GL(30)	0,80-1,45
(5)	$COOC$, $COOH$	288,6-289,4 eV	GL(30)	0,80-1,45
(6)	$C_{shakeup1}$	289,5-291,5 eV	GL(30)	0,80-1,45
(7)	$C_{shakeup2}$	291,5-293,5 eV	GL(30)	0,80-2,00
(8)	$C_{shakeup3}$	293,5-295,0 eV	GL(30)	0,80-2,00

Tab. 6: O1s und N1s Fitparameter der XPS-Auswertung.

Num- mer	Zuordnung	Bindungs- energie	Kurven- form	FWHM
(9)	O_{oxide1}	530,6-536,2 eV	GL(30)	(frei)
(10)	O_{oxide2}	530,6-536,2 eV	GL(30)	(frei)
(11)	O_{oxide3}	530,6-536,2 eV	GL(30)	(frei)
(12)	N_2	399,1-402,1 eV	GL(30)	(frei)

d. Vergleich der Herstellungsverfahren von UD endlosfaserverstärkten Verbunden

Die UD endlosfaserverstärkten Verbunde wurden in der Grünfertigung mittels eines Wickelverfahrens sowie über ein Prepregverfahren hergestellt (vgl. Abs. 3.1.1). Die Dichte sowie die interlaminare Scherfestigkeit sind in Tab. 7 für die beiden Herstellungsverfahren, die drei verschiedenen Fasertypen und den Herstellungsprozessschritten D3 und G3 zusammengefasst.

Tab. 7: Dichte und interlaminare Scherfestigkeit von UD-Composites.

Verfahren (a.u.)	Fasertyp (a.u.)	Zustand (a.u.)	Dichte (g/cm ³)	Interlaminare Scherfestigkeit (MPa)	Versagen (a.u.)
Prepreg	HT1	D3	1,52 ± 0,01 (40)	15,3 ± 2,1 (40)	Biegung
Prepreg	HT1	G3	1,41 ± 0,02 (40)	(delaminiert)	–
Prepreg	HT2	D3	1,52 ± 0,01 (40)	20,8 ± 0,7 (40)	Scherung
Prepreg	HT2	G3	1,59 ± 0,01 (40)	18,3 ± 1,0 (40)	Scherung
Prepreg	HM	D3	1,51 ± 0,02 (40)	15,1 ± 0,8 (40)	Scherung
Prepreg	HM	G3	1,57 ± 0,01 (40)	14,5 ± 0,7 (40)	Scherung
Wickeln	HT1	D3	1,40 ± 0,06 (30)	10,6 ± 3,8 (30)	Biegung
Wickeln	HT1	G3	1,30 ± 0,05 (30)	(delaminiert)	–
Wickeln	HT2	D3	1,33 ± 0,07 (30)	20,5 ± 1,8 (30)	Scherung
Wickeln	HT2	G3	1,41 ± 0,09 (30)	17,4 ± 2,1 (30)	Scherung
Wickeln	HM	D3	1,37 ± 0,05 (30)	12,1 ± 1,0 (30)	Scherung
Wickeln	HM	G3	1,38 ± 0,07 (30)	10,2 ± 0,9 (30)	Scherung

In Abb. A.d.1 ist die Dichte und in Abb. A.d.2 ist die interlaminare Scherfestigkeit exemplarisch für den D3-Zustand der durch das Wickelverfahren und durch das Prepregverfahren hergestellten UD endlosfaserverstärkten CFC-Verbunden zu sehen.

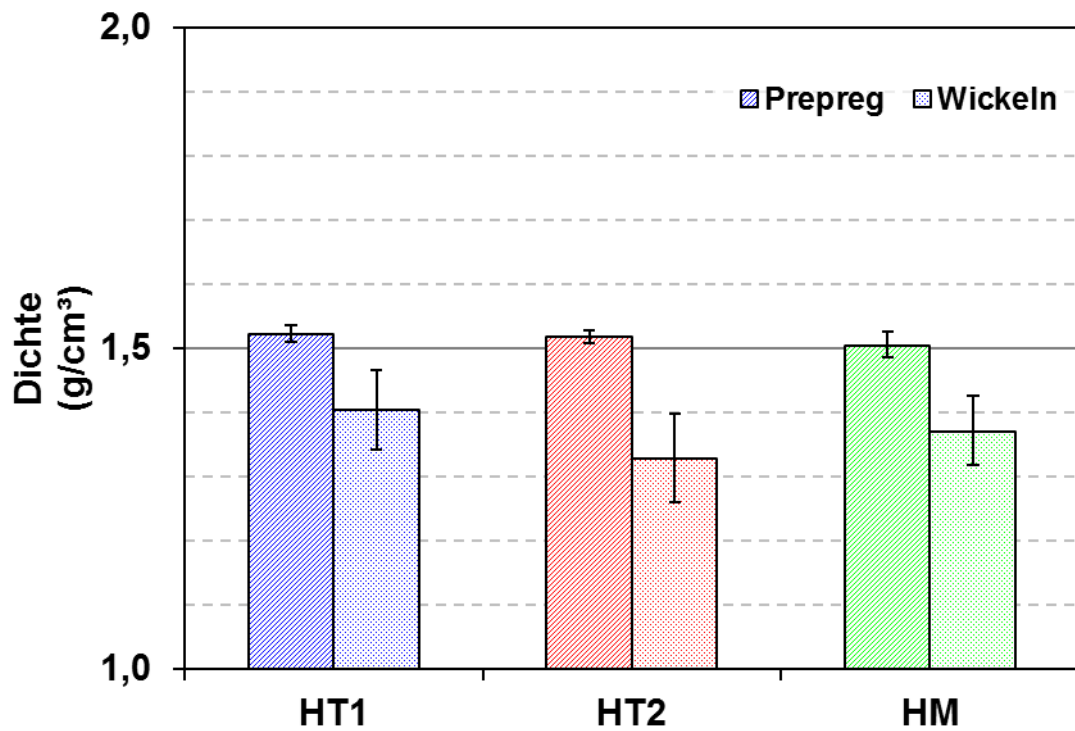


Abb. A.d.1: Vergleich der Dichte von gewickelten und per Prepreg hergestellten Proben in D3.

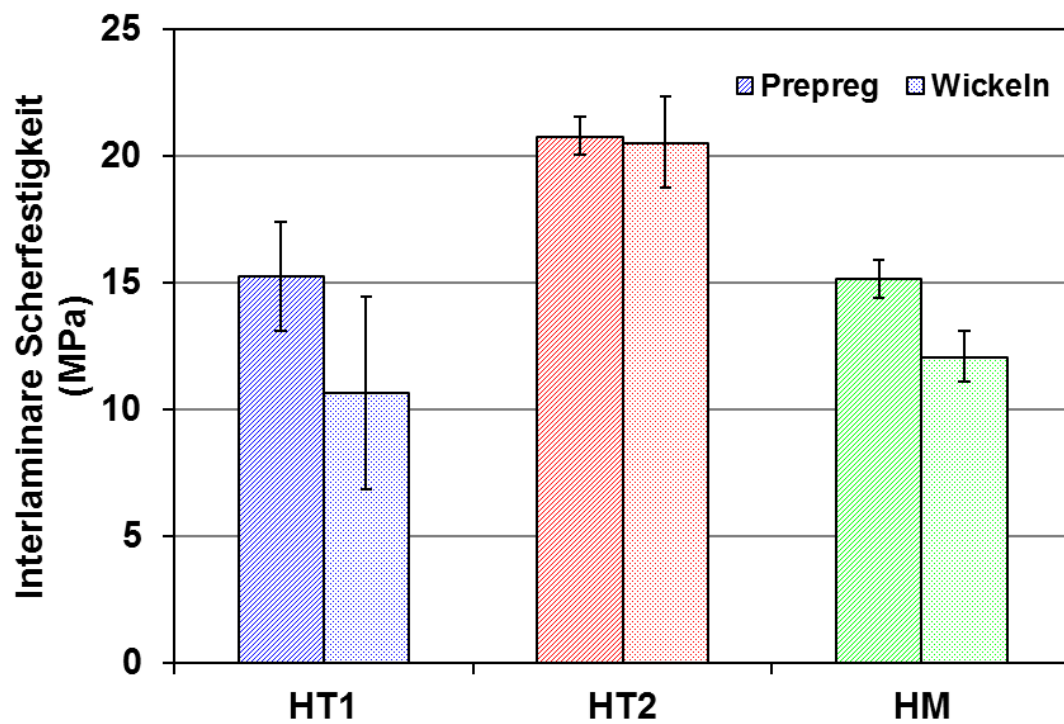


Abb. A.d.2: Vergleich der interlaminaren Scherfestigkeit von gewickelten und per Prepreg hergestellten Proben in D3.

e. Zusammenfassung der Faser und FMI-Untersuchungen

In der folgenden Tabelle werden die Fasereigenschaften sowie die Eigenschaften des FMI aus Abs. 5.1 bzw. Abs. 5.2 zusammen gefasst.

Tab. 8: Zusammenfassung der Faser und FMI-Untersuchungen.

Analyse		Kennwert	Einheit	HT1	HT2	HM
Zählen	Filament	Anzahl	Stk.	~ 50 k	~ 50 k	~ 50 k
UD-Zugprüfung	Filament	Festigkeit	MPa	4535 ± 645 (30)	4522 ± 821 (30)	3732 ± 592 (30)
	Strang	Festigkeit	MPa	4165 ± 113 (10)	4231 ± 100 (10)	4251 ± 99 (10)
	Filament	E-Modul	GPa	222 ± 6 (30)	220 ± 6 (30)	317 ± 15 (30)
	Strang	E-Modul	GPa	243 ± 10 (10)	241 ± 4 (10)	337 ± 4 (10)
	Filament	Bruchdehnung	%	1,89 ± 0,27 (30)	1,91 ± 0,32 (30)	1,13 ± 0,16 (30)
	Strang	Bruchdehnung	%	1,64 ± 0,06 (10)	1,67 ± 0,07 (10)	1,27 ± 0,03 (10)
Durchmesser	Filament	Durchmesser	µm	6,8 ± 0,3 (30)	6,7 ± 0,5 (30)	6,5 ± 0,3 (30)
Dichte	Strang	Masse pro Volumen	g/cm ³	1,80 ± 0,01 (2)	1,80 ± 0,01 (2)	1,79 ± 0,00 (2)
Metergewicht	Strang	Masse pro Länge	g/m	3,34 ± 0,00 (2)	3,32 ± 0,01 (2)	3,14 ± 0,00 (2)
Schlichteanteil	Strang	Massenanteil	%	1,07 ± 0,01 (2)	0,96 ± 0,01 (2)	1,67 ± 0,03 (2)
CHNO	C	rel. Konzentration	at%	94,4 (1)	94,2 (1)	99,4 (1)
	H	rel. Konzentration	at%	0,2 (1)	0,2 (1)	0,1 (1)
	N	rel. Konzentration	at%	4,9 (1)	5,0 (1)	0,0 (1)
	O	rel. Konzentration	at%	0,4 (1)	0,3 (1)	0,5 (1)
XPS	C1s	rel. Konzentration	at%	86,6 ± 1,2 (4)	91,6 ± 0,6 (4)	88,9 ± 0,3 (4)
	O1s	rel. Konzentration	at%	12,7 ± 1,4 (4)	7,7 ± 0,4 (4)	11,3 ± 0,4 (4)
	N1s	rel. Konzentration	at%	0,8 ± 0,2 (4)	0,8 ± 0,1 (4)	0,0 ± 0,0 (4)
XRD	L _c	mittlere Größe	Å	3,50 (1)	3,49 (1)	3,45 (1)
	d ₍₀₀₂₎	Abstand	Å	21,54 (1)	21,52 (1)	42,55 (1)
Spez. elektrischer Widerstand	Strang	Widerstand pro Länge	µΩm	21,0 ± 2,9 (45)	15,8 ± 0,8 (45)	10,2 ± 0,6 (45)
TGA	Strang	Temperatur mit max. Masseverlust pro Grad Celsius	°C	664 ± 6 (2)	663 ± 12 (2)	717 ± 29 (2)
Nanoindenter	FMI G3	Interface Debonding Scherfestigkeit	MPa	41 ± 5 (16)	26 ± 5 (12)	20 ± 5 (19)
UD-Kurzstab-Biegeprüfung	Prepreg CFC D3	Interlaminare Scherfestigkeit	MPa	15,3 ± 2,1 (40)	20,8 ± 0,7 (40)	15,1 ± 0,8 (40)
				<i>Biegung</i>	<i>Scherung</i>	<i>Scherung</i>
	Prepreg CFCG3	Interlaminare Scherfestigkeit	MPa	–	18,3 ± 1,0 (40)	14,5 ± 0,7 (40)
				<i>(delaminiert)</i>	<i>Scherung</i>	<i>Scherung</i>

f. Kritische Faserlänge l_c

Die kritische Faserlänge l_c wird als die Faserlänge definiert, bei welcher durch die Anbindung der Faser an die Matrix die maximale Zugfestigkeit der Faser erreicht ist. Im idealen elastischen Fall entspricht der Zugspannungsverlauf der von Cox beschriebene Shear-Lag-Theorie [151]. Für den ideal elastisch-plastischen Fall an der Grenzschicht kann der Verlauf der Zugspannung mit Hilfe der Theorie von Kelly und Tyson beschrieben werden [152].

unbelasteter Zustand:



belasteter Zustand:

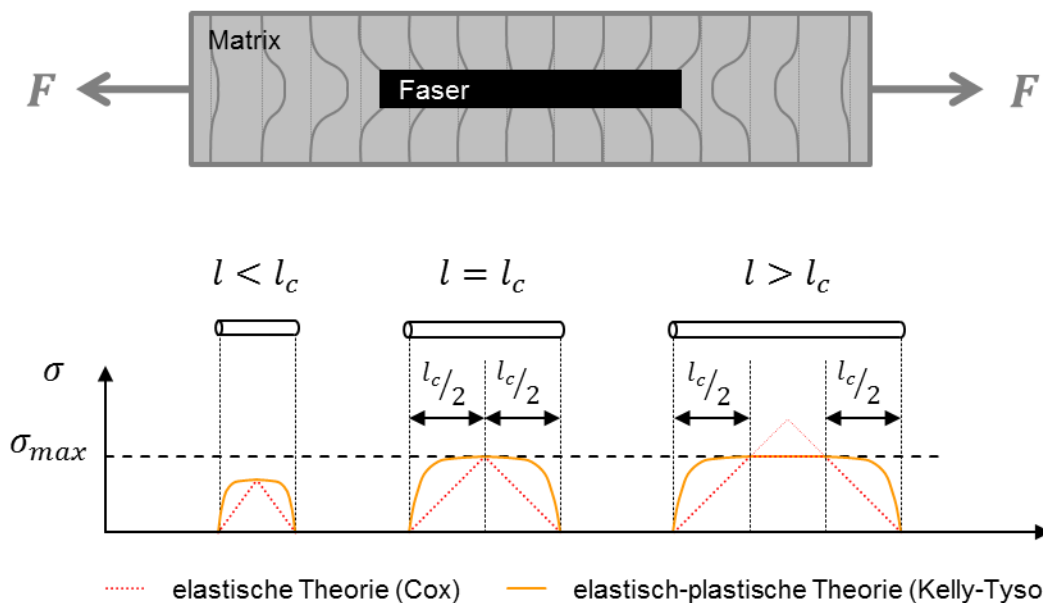


Abb. 6.1: Zugspannungsverlauf in der Faser für elastische und elastisch-plastische Theorie (in Anlehnung an [25,65,153]).

B. Literaturverzeichnis

- [1] Fitzer E. The future of carbon-carbon composites. *Carbon* 1987;25(2):163–90.
- [2] Savage G. *Carbon-carbon composites*. 1st ed. London ; New York: Chapman & Hall; 1993.
- [3] Walker EJ. The Importance of Fibre Type and Fibre Surface in Controlling Composite Properties: Chapter 2. In: Thomas C, editor. *Essentials of carbon-carbon composites*. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry; 1993, p. 37–66.
- [4] Flemming M, Ziegmann G, Roth S. *Faserverbundbauweisen: Fasern und Matrices*. Berlin [u.a.]: Springer; 1995.
- [5] Fitzer E, Manocha LM. *Carbon reinforcements and carbon /carbon composites*. Berlin ; New York: Springer-Verlag; 1998.
- [6] Krenkel W. *Ceramic matrix composites: Fiber reinforced ceramics and their applications*. Weinheim: Wiley-VCH; 2008.
- [7] Fitzer E, Geigl KH, Hüttner W. The influence of carbon fibre surface treatment on the mechanical properties of carbon/carbon composites. *Carbon* 1980;18(4):265–70.
- [8] Fitzer E, Hüttner W, Manocha LM. Influence of process parameters on the mechanical properties of carbon/carbon-composites with pitch as matrix precursor. *Carbon* 1980;18(4):291–5.
- [9] Thielicke B. *Die Ermittlung der Interlaminaren Scherfestigkeit von Kohlenstofffaser-verstärkten Kohlenstoffen mit dem Druck-Scherversuch im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 2000°C*. Dissertation. Karlsruhe; 1997.
- [10] SGL Carbon GmbH. Datenblatt - SIGRABOND Carbonfaserverstärkter Kohlenstoff und Graphit: High-Temperature Applications; 2011.
- [11] SGL Carbon SE; Available from: <http://www.sglgroup.com/>.
- [12] Buckley JD, Edie DD. *Carbon-carbon materials and composites*. Park Ridge, N.J., U.S.A: Noyes Publications; 1993.

-
- [13] Trapeznikov DA, Toropov AI, Loskutov OD. Modelling approach to optimization of mechanical properties of discontinuous fibre-reinforced C/C composites. *Composites* 1992;23(3):174–82.
- [14] Weiss R. CMC and C/C-SiC-Fabrication. *Advances in Science and Technology* 2006;50:130–40.
- [15] Pierson HO, Northrop DA. Carbon-Felt, Carbon-Matrix Composites: Dependence of Thermal and Mechanical Properties on Fiber Precursor and Matrix Structure. *Journal of Composite Materials* 1975;9(2):118–37.
- [16] Manocha LM. Changes in physical and mechanical properties of carbon fibre-reinforced polyfurfuryl alcohol composites during their pyrolysis to carbon/carbon composites. *Composites* 1988;19(4):311–9.
- [17] Turner KR, Speck JS, Evans AG. Mechanisms of Deformation and Failure in Carbon-Matrix Composites Subject to Tensile and Shear Loading. *Journal of the American Ceramic Society* 1995;78(7):1841–8.
- [18] Tzeng S, Lin W. Mechanical behavior of two-dimensional carbon/carbon composites with interfacial carbon layers. *Carbon* 1999;37(12):2011–9.
- [19] Fitzer E, Frohs W, Heine M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. *Carbon* 1986;24(4):387–95.
- [20] Lin SS. Recent Development of Carbon Fiber in Japan. *Sampe Journal* 1992;28(4).
- [21] Guigon M, Oberlin A, Desarmot G. Microtexture and structure of some high-modulus, PAN-base carbon fibres. *Fibre Science and Technology* 1984;20(3):177–98.
- [22] Guigon M, Oberlin A, Desarmot G. Microtexture and structure of some high tensile strength, PAN-base carbon fibres. *Fibre Science and Technology* 1984;20(1):55–72.
- [23] Bunsell AR. *Fibre reinforcements for composite materials*. Amsterdam ; New York: Elsevier; 1988.

-
- [24] Ullmann F. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2009.
- [25] Ehrenstein GW. Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften. 2nd ed. München: Hanser; 2006.
- [26] Ko FK. Preform Fiber Architecture for Ceramic-Matrix Composites. American Ceramic Society Bulletin 1989;68(2):401–14.
- [27] Suren J. Feuerfeste Massen, eine moderne Anwendung von Phenolharzen als Binde- und Imprägniermittel; 1990.
- [28] Knop A, Scheib W. Chemistry and application of phenolic resins. Berlin ; New York: Springer-Verlag; 1979.
- [29] Adam W, Becker GW, Wuebcken W. Duroplaste: Mit 256 Tabellen. 2nd ed. München [u.a.]: Hanser; 1988.
- [30] Kowbel W, Shan CH. The mechanism of fiber-matrix interactions in carbon-carbon composites. Carbon 1990;28(2–3):287–99.
- [31] Seh-Min O, Jai-Young L. Fracture behavior of two-dimensional carbon/carbon composites. Carbon 1989;27(3):423–30.
- [32] Manocha LM, Bahl OP, Singh YK. Mechanical behaviour of carbon-carbon composites made with surface treated carbon fibers. Carbon 1989;27(3):381–7.
- [33] Sakai M, Miyajima T, Inagaki M. Fracture toughness and fiber bridging of carbon fiber reinforced carbon composites. Composites Science and Technology 1991;40(3):231–50.
- [34] Rellick GS, Chang DJ, Zaldivar RJ. Mechanisms of orientation and graphitization of hard-carbon matrices in carbon/carbon composites. J. Mater. Res. 1992;7(10):2798–809.
- [35] Beinborn K. Herstellung verbesserter kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoffe mit Hochfest (HT)-Kohlenstoffasern und Phenolharzen durch Steuerung der Faser-Matrix-Haftung. Düsseldorf: VDI Verlag; 1997.
- [36] Antonarulrajah A, Appleyard SP, Akatsu T, Rand B. Effect on Fracture Behaviour of Combining Fibres of Different Surface Treatment in Discontinuous Fibre C/C Composites. In: Deutsche Keramische

-
- Gesellschaft, editor. Eurocarbon 2000: Proceedings of 1st World Conference on Carbon; 2000, p. 273–4.
- [37] Dhakate SR, Bahl OP. Effect of carbon fiber surface functional groups on the mechanical properties of carbon–carbon composites with HTT. *Carbon* 2003;41(6):1193–203.
- [38] Goto K, Hatta H, Katsu D, Machida T. Tensile fatigue of a laminated carbon-carbon composite at room temperature. *Carbon* 2003;41(6):1249–55.
- [39] Hatta H, Aoi T, Kawahara I, Kogo Y, Shiota I. Tensile strength of carbon-carbon composites: I - Effect of c-C density. *Journal of Composite Materials* 2004;38(19):1667–84.
- [40] Hatta H, Goto K, Ikegaki S, Kawahara I, Aly-Hassan MS, Hamada H. Tensile strength and fiber/matrix interfacial properties of 2D- and 3D-carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society* 2005;25(4):535–42.
- [41] Hatta H, Goto K, Aoki T. Strengths of C/C composites under tensile, shear, and compressive loading: Role of interfacial shear strength: 20th Anniversary Special Issue. *Composites Science and Technology* 2005;65(15-16):2550–62.
- [42] Koch D, Tushtev K, Horcath J, Knoche R, Grathwohl G. Evaluation of Mechanical Properties and Comprehensive Modeling of CMC with Stiff and Weak Matrices. *Advances in Science and Technology* 2006;45:1435–43.
- [43] Koch D, Tushtev K, Grathwohl G. Ceramic fiber composites: Experimental analysis and modeling of mechanical properties: Recent Advances in Experimental and Applied Research of Composite Materials, 19th International Workshop "Research in Mechanics of Composites" (WRMC). *Composites Science and Technology* 2008;68(5):1165–72.
- [44] Chandra N, Ghonem H. Interfacial mechanics of Push-out-Tests: theory and experiments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2001;32(3-4, Sp. Iss. SI):575–84.

-
- [45] Fitzer E, Terwiesch B. Carbon-carbon composites unidirectionally reinforced with carbon and graphite fibers. *Carbon* 1972;10(4):383–90.
- [46] Manocha LM, Yasuda E, Tanabe Y, Kimura S. Effect of carbon fiber surface-treatment on mechanical properties of C/C composites. *Carbon* 1988;26(3):333–7.
- [47] Zaldivar RJ, Rellick GS, Yang JM. Fiber strength utilization in carbon/carbon composites. *Journal of Materials Research* 1993;8(3):501–11.
- [48] Pardini LC, McEnaney B. Effects of fibre surface treatment on fracture and acoustic emission from single and hybrid CFRC. *Carbon* 1994;32(5):815–24.
- [49] Pleger HR, Gladbach B. Vom monolithischen Kohlenstoff zum Verbundwerkstoff: Analyse der Strukturvariation und Gefügeentwicklung mittels hochauflösender Durchstrahlungselektronenmikroskopie. Düsseldorf: VDI Verlag; 1994.
- [50] Kogo Y, Sumiya R, Hatta H, Sawada Y. Examination of strength-controlling factors in C/C composites using bundle composites. *Advanced Composite Materials* 2003;12(2/3):139–54.
- [51] Inagaki M, Meyer RA. Stress Graphitization (Chapter 2): Stress Graphitization in Carbon/Carbon Composites. In: Thrower PA, Radovic LR, editors. *Chemistry and Physics of Carbon*. New York: Dekker; 1999, p. 149–244.
- [52] Wanner A. Gefüge und mechanische Eigenschaften des Kohlenstoffaser/Kohlenstoffmatrix-Verbundwerkstoffs CF222. Dissertation. Stuttgart; 1991.
- [53] Zaldivar RJ, Rellick GS. Some observations on stress graphitization in carbon-carbon composites. *Carbon* 1991;29(8):1155–63.
- [54] Newling D, Walker EJ. High-Performance "Graphitized" Carbon-Carbon Composites. *International Conference on Carbon Fibres, Their Composites and Applications*, *Plastics Inst.* 1971(Paper 37):142.

-
- [55] Hishiyama Y, Inagaki M, Kimura S, Yamada s. Graphitization of carbon fibre/ glassy carbon composites. *Carbon* 1974;12(3):249–58.
- [56] Rellick GS, Adams PM. TEM studies of resin-based matrix microstructure in carbon/carbon composites. *Carbon* 1994;32(1):127–44.
- [57] Manocha LM. The effect of heat treatment temperature on the properties of polyfurfuryl alcohol based carbon-carbon composites. *Carbon* 1994;32(2):213–23.
- [58] Domnanovich A, Peterlik H, Wanner A, Kromp K. Elastic moduli and interlaminar shear strength of a bidirectional carbon/carbon composite after heat treatment. *Composites Science and Technology* 1995;53(1):7–12.
- [59] Dhakate SR, Bahl P, Sahare PD. Oxidation behavior of PAN-based carbon fiber reinforced phenolic resin matrix composites. *Journal of Materials Science Letters* 2000;19:1959–61.
- [60] Hatta H, Aoi T, Kawahara I, Kogo Y. Tensile strength of carbon-carbon composites: II - Effect of heat treatment temperature. *Journal of Composite Materials* 2004;38(19):1685–99.
- [61] Dwivedi H, Mathur RB, Dhami TL, Bahl OP, Monthieux M, Sharma SP. Evidence for the benefit of adding a carbon interphase in an all-carbon composite. *Carbon* 2006;44(4):699–709.
- [62] Sanadi AR, Piggott MR. Interfacial effects in carbon-epoxies Part 1. *J Mater Sci* 1985;20(2):421-430.
- [63] Sanadi AR, Piggott MR. Interfacial effects in carbon-epoxies Part 2. *J Mater Sci* 1985;20(2):431-437.
- [64] Sanadi AR, Piggott MR. Interfacial effects in carbon-epoxies Part 3. *J Mater Sci* 1986;21(5):1642-1646.
- [65] Monette L, Anderson MP, Ling S, Grest GS. Effect of modulus and cohesive energy on critical fibre length in fibre-reinforced composites: *Journal of Materials Science* 1992;27(16):4393-4405.
- [66] Thomason JL, Vlugg MA. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile

- and flexural modulus. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 1996;27(6):477–84.
- [67] Thomason JL, Vlug MA. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 1997;28(3):277–88.
- [68] Harper LT, Turner TA, Warrior NA, Rudd CD. Characterisation of random carbon fibre composites from a directed fibre preforming process: The effect of fibre length. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006;37(11):1863–78.
- [69] Harper LT, Turner TA, Warrior NA, Dahl JS, Rudd CD. Characterisation of random carbon fibre composites from a directed fibre preforming process: Analysis of microstructural parameters. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006;37(11):2136–47.
- [70] Piggott MR. Toughness in obliquely-stressed fibrous composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1974;22(6):457–8.
- [71] Piggott MR. Short Fibre Polymer Composites: a Fracture-Based Theory of Fibre Reinforcement. *Journal of Composite Materials* 1994;28(7):588–606.
- [72] Fu SY, Lauke B. Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology* 1996;56(10):1179–90.
- [73] Heim D. Fertigungsprotokolle - UD Proben aus Wickelverfahren: H-12-25 bis H-12-30. Meitingen; 2012.
- [74] Heim D. Fertigungsprotokolle - UD Proben aus Prepregverfahren: H-12-60 bis H-12-65; 2012.
- [75] Welter M. Konstruktion einer Faserschneidmaschine. Semesterarbeit. München; 2011.
- [76] Mozart AG; Available from: <http://www.mozart-blades.de/de/produktdetail/nr/80451001-industrieklingen/back/50/>.
- [77] Harper LT, Turner TA, Warrior NA, Rudd CD. Characterisation of random carbon fibre composites from a directed fibre preforming

-
- process: The effect of tow filamentisation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2007;38(3):755–70.
- [78] Matschinski A. Untersuchung von kurzfaserverstärktem CFC. Bachelor Thesis. München; 2012.
- [79] Kandler T. Optimierung des Herstellungsprozesses von Kurzfaserverstärktem CFC. Bachelor Thesis. München; 2012.
- [80] Heim D. Fertigungsprotokolle - Kurzfaserverstärktes CFC: H-11-69 bis H-11-184; 2011.
- [81] Heim D. Fertigungsprotokolle - Kurzfaserverstärktes CFC: H-12-01 bis H-12-54; 2012.
- [82] Fitzer E, Burger A. International Conference on Carbon Fibres, Their Composites and Applications, *Plastics Inst.* 1971(36):134.
- [83] Peters PWM, Lüdenbach G, Pleger R, Weiss R. Influence of matrix and interface on the mechanical properties of unidirectional carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society* 1994;13(6):561–9.
- [84] Ford AR. Densified carbon and graphite. *The Engineer* 1967;224:454–6.
- [85] Kotlensky WV. Deposition of Pyrolytic Carbon in Porous Solids. In: Walker PL, Thrower PA, editors. *Chemistry and physics of carbon: A series of advances*. New York: Dekker; 1973, p. 187.
- [86] Rellick G. Densification efficiency of carbon-carbon composites. *Carbon* 1990;28(4):589–94.
- [87] Gao F, Patrick JW, Walker A. Towards the optimisation of the densification of pan-based carbon-fibre-reinforced carbon laminates. *Composites Science and Technology* 1997;57(4):483–90.
- [88] Gajiwala Hm, Vaidya UK, Sodah SA, Jeelani S. Hybridized resin matrix approach applied for development of carbon/carbon composites—I. *Carbon* 1998;36(7–8):903–12.
- [89] Hatta H, Suzuki K, Shigei T, Somiya S, Sawada Y. Strength improvement by densification of C/C composites. *Carbon* 2001;39(1):83–90.

-
- [90] Li W, Chen Z, Li J, Chen X, Xuan H, Wang X. Preparation of PAN/phenolic-based carbon/carbon composites with flexible towpreg carbon fiber. *Materials Science and Engineering: A* 2008;485(1–2):481–6.
- [91] Ekenhorst DW, Müller BR, Brzezinka MP, Hentschel MP. Faserinduziertes Versagen von CFC Werkstoffen. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin. In: *Werkstoffwoche 98*; 1998, p. 619–24.
- [92] Ekenhorst DW. Zum Versagensverhalten von CFC-Verbundwerkstoffen und Berücksichtigung des Einflusses der Kohlenstofffaser. Dissertation. Berlin; 1999.
- [93] Appleyard SP, Rand B. The effect of fibre-matrix interactions on structure and property changes during the fabrication of unidirectional carbon/carbon composites. *Carbon* 2002;40(6):817–34.
- [94] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Hochleistungskeramik - Keramische Verbundwerkstoffe - Verfahren zur Prüfung der Faserverstärkungen - Teil 4: Bestimmung der Zugeigenschaften von Fasern bei Raumtemperatur (1007-4); 2004.
- [95] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Textilien - Fasern - Bestimmung der Höchstzugkraft und Höchstzugkraftdehnung an Spinnfasern (5079); 1996.
- [96] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Kohlenstofffasern - Bestimmung des Zugverhaltens von harzimprägnierten Garnen (10618); 2004.
- [97] ASTM International Standards Worldwide. Standard Test Methods for Properties of Continuous Filament Carbon and Graphite Fiber Tows (D 4018); 2011.
- [98] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Textilien - Fasern - Bestimmung der Feinheit Gravimetrisches Verfahren und Schwingungsverfahren (1973); 1995.
- [99] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Luft- und Raumfahrt - Verstärkungsfasern - Bestimmung der Dichte von Filamentgarnen Schwebeverfahren (65569); 1992.

-
- [100] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Verstärkungsgarne - Bestimmung der Feinheit (1889); 2009.
- [101] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Kohlenstofffasern - Bestimmung des Präparationsmassenanteils (10548); 2003.
- [102] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Kohlenstofffasern - Bestimmung des Präparationsmassenanteils - Berichtigung 1 (10548 Ber 1); 2009.
- [103] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelle Methoden (51732); 2007.
- [104] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Luft- und Raumfahrt - Kohlenstofffasern - Chemische Analyse - Bestimmung der nichtmetallischen Elemente (65579); 1991.
- [105] Zschoerper PN. Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotube mittels technischer Niederdruckplasmen. Dissertation. Stuttgart; 2010.
- [106] Bernal JD. The Structure of Graphite. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 1924;106(740):749–73.
- [107] Mauguin C. Structure du graphite. Bull. Soc. Fr. Mineral. 1926;49:32.
- [108] Robert MC, Oberlin M, Mering J. Lamellar Reactions in Graphitizable Carbon. In: Walker PL, Thrower PA, editors. Chemistry and physics of carbon: A series of advances. New York: Dekker; 1973, p. 141–212.
- [109] Segal L, Creely J, Martin A, Conrad C. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. Textile Research Journal 1959;29(10):786–94.
- [110] Dresselhaus MS. Graphite fibers and filaments. Berlin ; New York: Springer-Verlag; 1988.

-
- [111] Zielke U, Hüttinger KJ, Hoffman WP. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 1996;34(8):983–98.
- [112] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Prüfung von Kohlenstoffmaterialien - Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes nach dem Strom-Spannungsverfahren – Feststoffe (51911); 1997.
- [113] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Thermische Analyse (TA) - Thermogravimetrie (TG) – Grundlagen (51006); 2005.
- [114] STRUERS GmbH; Available from: <http://www.struers.de>.
- [115] Tyroller Q. Charakterisierung des Faser-Matrix-Interface. Semesterarbeit. München; 2012.
- [116] Olympus Deutschland GmbH; Available from: <http://www.olympus.de/microscopy/>.
- [117] OLYMPUS Stream Motion: Olypmus Corporation.
- [118] ASMEC GmbH; Available from: <http://advanced-surface-mechanics.de/cms/index.php?id=16&L=1>.
- [119] Goto K, Kawahara I, Hatta H, Kogo Y, Shiota I. Measurement of fiber/matrix interface properties of C/C composites by single fiber and fiber bundle push-out methods. *Composite Interfaces* 2005;12:603–16.
- [120] Rollin M, Jouannigot S, Lamon J, Pailler R. Characterization of fibre/matrix interfaces in carbon/carbon composites: Special Issue on the 12th European Conference on Composite Materials (ECCM12), organized by the European Society for Composite Materials (ESCM). *Composites Science and Technology* 2009;69(9):1442–6.
- [121] Mueller WM, Moosburger-Will J, Sause MGR, Horn S. Microscopic analysis of single-fiber Push-out-Tests on ceramic matrix composites performed with Berkovich and flat-end indenter and evaluation of interfacial fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society* 2013;33(2):441–51.
- [122] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Luft- und Raumfahrt - Kohlenstoffaserverstärkte Kunststoffe - Unidirektionale Laminate Zugprüfung parallel zur Faserrichtung (2561); 1995.

-
- [123] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Teil 5: Bestimmung der Scherfestigkeit im Drei-Punkt-Biegeversuch mit kurzem Auflagerabstand (658-5); 2003.
- [124] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Teil 3: Bestimmung der Biegefestigkeit (658-3); 2002.
- [125] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit (843-1); 2008.
- [126] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl (843-2); 2007.
- [127] ASTM International Standards Worldwide. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature (C 1161); 1994.
- [128] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Prüfung von Kohlenstoffmaterialien - Bestimmung der Rohdichte - Teil 1: Dimensionsverfahren (12985-1); 2000.
- [129] Carl Zeiss AG; Available from: <http://www.zeiss.de/mikroskopie>.
- [130] ProgRes CapturePro: Jenioptik AG.
- [131] Schroder DK. Semiconductor material and device characterization. 3rd ed. [Piscataway, NJ], Hoboken, N.J: IEEE Press; Wiley; 2006.
- [132] Fitzer E, Weiss R. Effect of Surface Treatment and Sizing of C-fibres on the Mechanical Properties of CFR Thermosetting and Thermoplastic Polymers. Carbon 1987;25(4):455–67.
- [133] Bismarck A, Tahhan R, Springer J, Schulz A, Klapötke TM, Zeil H et al. Influence of fluorination on the properties of carbon fibres. Journal of Fluorine Chemistry 1997;84(2):127–34.

-
- [134] Oberlin A. Carbonization and graphitization. *Carbon* 1984;22(6):521–41.
- [135] Furukawa Y, Hatta H, Kogo Y. Interfacial shear strength of C/C composites. *Carbon* 2003;41(9):1819–26.
- [136] Sha J. Characterization of Fiber Matrix Bonding Strength during the Pyrolysis of CFRP to CC Composites: T8-4-IF0945. In: The Korean Society for Composite Materials, editor. *International Conference on Composite Materials: Proceedings of 18th Conference*; 2011.
- [137] Dassault Systems. Abaqus FEA.
- [138] Compoengineering Inc. ESAComp: The Software for Analysis and Design of Composites.
- [139] Volkersen O. Die Nietkraftverteilung in zugbeanspruchten Nietverbindungen mit konstanten Laschenquerschnitten. *Luftfahrtforschung* 1938;15(15):41–7.
- [140] Öttinger O. Herstellung, Mikrostruktur und Eigenschaften von kohlenstofflangfaserverstärkten Magnesiumlegierungen. Düsseldorf: VDI Verlag; 1996.
- [141] Henrich M, Regener D, Weiss R. Querschnittseinfluss beim Zugversuch von siliziertem kohlenstoffkurzfaserverstärktem Kohlenstoff (C/C-SiC). *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2004;35(1):45–54.
- [142] Goto K, Hatta H, Oe M, Koizumi T. Tensile Strength and Deformation of a Two-Dimensional Carbon-Carbon Composite at Elevated Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society* 2003;86(12):2129–35.
- [143] Faber KT, Evans AG. Crack deflection processes I. Theory. *Acta Metallurgica* 1983;31(4):565–76.
- [144] Becher PF, Fuller ER, Angelini P. Journal. Matrix-Grain-Bridging Contributions to the Toughness of Whisker-Reinforced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 1991;74(9):2131–5.
- [145] MITOMO M. 4.16 - In Situ Reinforced Ceramics. In: Editors-in-Chief: Anthony Kelly, Carl Zweben, editors. *Comprehensive Composite Materials*. Oxford: Pergamon; 2000, p. 471–87.

-
- [146] Kesel AB, Nachtigall W, Junge MM. Einführung in die angewandte Statistik für Biowissenschaftler. Basel [u.a.]: Birkhäuser; 1999.
- [147] Lu C, Danzer R, Fischer F. Fracture statistics of brittle materials: Weibull or normal distribution. *Phys. Rev. E* 2002;65(6).
- [148] Basu B, Tiwari D, Kundu D, Prasad R. Is Weibull distribution the most appropriate statistical strength distribution for brittle materials? *Ceramics International* 2009;35(1):237–46.
- [149] Montgomery DC. Design and analysis of experiments: 7th ed. 7th ed.: Wiley-Blackwell; 2009.
- [150] Minitab: Minitab Inc.
- [151] Cox HL. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics* 1952;3(3):72.
- [152] Kelly A, Tyson WR. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1965;13(6):329-338, in1-in2, 339-350.
- [153] Stelzer G. Zum Faser- und Eigenschaftsabbau bei Verarbeitung und Recycling diskontinuierlich faserverstärkter Kunststoffe. Dissertation. Kaiserslautern; 2002.