

Schriftenreihe  
Kompetenzen in Keramik

Band 34

Publication Series  
Competencies in Ceramics

Alexander Michaelis (Hrsg.)

Steffen Kunze

## **Entwicklung von SiSiC-Strukturkeramiken aus Reaktionsharzbeton**

Fraunhofer-Institut für  
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe  
**Kompetenzen in Keramik**

Publication Series  
**Competencies in Ceramics**

Herausgegeben von  
**Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis**

Band 34

Steffen Kunze

**Entwicklung von  
SiSiC-Strukturkeramiken aus  
Reaktionsharzbeton**

FRAUNHOFER VERLAG

**Kontaktadresse:**

Fraunhofer-Institut für  
Keramische Technologien und Systeme IKTS  
Winterbergstraße 28  
01277 Dresden  
Telefon 03 51 25 53-526  
Telefax 03 51 25 53-606  
E-Mail [info@ikts.fraunhofer.de](mailto:info@ikts.fraunhofer.de)  
URL [www.ikts.fraunhofer.de](http://www.ikts.fraunhofer.de)

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.  
ISBN: 978-3-8396-1029-9

D 14

Zugl.: Dresden, TU, Diss., 2016

Druck: Mediendienstleistungen des  
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2016

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB  
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart  
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart  
Telefon 07 11 9 70-25 00  
Telefax 07 11 9 70-25 08  
E-Mail [verlag@fraunhofer.de](mailto:verlag@fraunhofer.de)  
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

# Entwicklung von SiSiC-Strukturkeramiken aus Reaktionsharzbeton

Der Fakultät Maschinenwesen

der Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Steffen Kunze

geboren am 15.03.1982 in Schlema

Tag der mündlichen Prüfung:

13.01.2016

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Michaelis

Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. Dr. h.c. Werner A. Hufenbach



Ein Pessimist zu sein hat den Vorteil,  
dass man entweder ständig Recht behält  
oder angenehme Überraschungen erlebt.

*George Will*

## Kurzfassung

Die quasi schwindungsfreie Herstellung von siliciuminfiltriertem Siliciumcarbid (SiSiC) prädestiniert diesen Werkstoff für die Produktion komplexer und großvolumiger keramischer Bauteile. In der Praxis scheitert jedoch die Fertigung derartiger Komponenten oftmals, was vor allem auf prozesstechnische Unsicherheiten und hohe gerätetechnische Aufwendungen zurückzuführen ist.

Der Fokus der vorliegenden Forschungsarbeit liegt deshalb auf der Schaffung von wissenschaftlich-technischen Voraussetzungen für die Entwicklung und Herstellung derartiger Strukturkeramiken, die einen hohen Grad an Prozesssicherheit sowie Reproduzierbarkeit aufweisen und auch im ökonomischen Wettbewerb mit anderen Technologien bestehen können. Eine Schlüsselrolle spielt dabei die Adaption von Produktionsprozessen, wie etwa die Fertigung von Reaktionsharzbetonen, an die keramische Formgebung. Hierbei wird ein Reaktionsharzbeton, welcher auf einer Mischung eines polymeren Bindemittelsystems und SiC-Partikeln basiert, drucklos in offene Formen gegossen und gehärtet. Auf diese Weise hergestellte Grünkörper lassen sich anschließend durch einen Pyrolyseschritt und eine Flüssigsilicierung in SiSiC überführen. Diese Gießtechnik gewährleistet die einfache Umsetzung von großen und komplexen Komponenten, die auch Hinterschneidungen und große Wandstärkeunterschiede aufweisen können.

Neben der Entwicklung der Formgebungsmethode werden in dieser Arbeit ebenfalls die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Keramiken diskutiert und mögliche Anwendungen am Beispiel eines Radialpumpenlaufrades demonstriert.

---

The non-shrinking property of silicon-infiltrated silicon carbide (SiSiC) makes it ideal for the production of larger and complex shaped ceramic components. However, its industrial realisation often fails due to the high level of manufacturing expenditure, based on process-related uncertainties and high device-related expenses.

The focus of this thesis is the creation of scientific and technical requirements for the development of innovative manufacturing processes for such structural ceramics. These have to guarantee a high degree of process reliability and reproducibility as well as to hold its ground in the economic competition with other technologies. The crucial issue is the implementation of polymer concrete casting techniques on ceramic moulding during the manufacturing process. Hereby, a polymer concrete formation consisting of a mixture of SiC powders and a special binding agent was developed. This formation can be casted in an open mold without pressure followed by a curing stage. After curing, the polymer concrete can be converted into SiSiC by a pyrolysis and a reaction bonding process with liquid silicon. This casting technique enables the easy production of large and complex shaped components especially with undercuts and wall thickness differences.

In addition to the production method, this work also discusses the mechanical properties of the resulting ceramics and demonstrates possible applications with a realisation of a ceramic radial flow pump impeller.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einführung . . . . .	1
1.2	Motivation . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Stand der Technik</b>	<b>3</b>
2.1	Reaktionsharzbeton . . . . .	3
2.1.1	Verarbeitung von Reaktionsharzbetonen . . . . .	4
2.1.2	Gefügeniveaus . . . . .	6
2.1.3	Sedimentations- und Verdichtungsverhalten . . . . .	6
2.1.4	Füllstoffe . . . . .	8
2.1.5	Defektarten . . . . .	11
2.1.6	Reaktionsharze . . . . .	11
2.1.6.1	Bindemittelsysteme für Reaktionsharzbetone . . . . .	11
2.1.6.2	Charakterisierung der Härtungsvorgänge von Reaktionsharzen . . . . .	13
2.1.6.3	Epoxidharze . . . . .	16
2.1.6.4	Phenolharze . . . . .	17
2.1.6.5	Grundlagen zur Modifikation und Konsolidierung von Novolaken . . . . .	19
2.2	Siliciumcarbid . . . . .	23
2.2.1	Varianten von Siliciumcarbidkeramiken . . . . .	23
2.2.2	Siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid . . . . .	25
2.3	Kriterien für die Auslegung keramischer Bauteile . . . . .	26
2.3.1	Bruchkriterien . . . . .	27
2.3.1.1	GRIFFITH-Kriterium . . . . .	27
2.3.1.2	Bruchzähigkeit . . . . .	28
2.3.1.3	Unterkritisches Risswachstum . . . . .	30
2.3.2	Ausfallwahrscheinlichkeiten und Größeneinfluss . . . . .	31
2.3.2.1	WEIBULL-Verteilung . . . . .	31
2.3.2.2	Einfluss des Bauteilvolumens . . . . .	32
2.3.3	Bauteilauslegung . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>36</b>
3.1	Misch- und Gießtechnik . . . . .	37
3.2	Wärmebehandlungstechnologie . . . . .	37
3.3	Masse, Dichte- und Porositätsbestimmung . . . . .	38
3.4	Viskositäts- und Fließfähigkeitsuntersuchungen . . . . .	39
3.4.1	Viskosität und Gelierung der Reaktionsharze . . . . .	39
3.4.2	Fließ- und Härtungsverhalten der Reaktionsharzbetone . . . . .	39
3.5	Korngrößenverteilungen der Feststoffkomponenten . . . . .	40

3.6	Sedimentationscharakterisierung . . . . .	41
3.7	Härtungs- und Degradationsverhalten der Bindemittel . . . . .	41
3.8	Mechanische Charakterisierung . . . . .	42
3.9	Mikroskopische Untersuchungen . . . . .	42
3.10	Kristallografische Charakterisierung . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>45</b>
4.1	Bindemittelsystem . . . . .	45
4.1.1	Anforderungen an die Bindemittel . . . . .	45
4.1.2	Entwicklung des Bindemittelsystems . . . . .	45
4.1.2.1	Auswahl eines kommerziellen Phenolharzes . . . . .	46
4.1.2.2	Ableitung von Harz-Härter-Modifikationen und experimentelle Grundversuche . . . . .	46
4.1.2.3	Reaktionsmechanismus . . . . .	48
4.1.3	Optimierung des Bindemittelsystems . . . . .	51
4.1.3.1	Verfahrenstechnische Einflüsse auf die Verarbeitungsviskosität . . . . .	51
4.1.3.2	Gelpunkt und -zeit . . . . .	55
4.1.3.3	Härtungs- und Degradationsverhalten . . . . .	57
4.1.4	Diskussion und Zusammenfassung der grundlegenden Parameter des entwickelten Bindemittelsystems . . . . .	62
4.2	Reaktionsharzbeton . . . . .	65
4.2.1	Anforderungen an den Reaktionsharzbeton . . . . .	65
4.2.2	Korngrößenverteilungen der SiC-Füllstoffe . . . . .	65
4.2.3	Verarbeitung der Reaktionsharzbetone . . . . .	68
4.2.3.1	Sedimentationsstabilität . . . . .	68
4.2.3.2	Verarbeitungs- und Härungsverhalten . . . . .	74
4.2.3.3	Fließfähigkeit in Abhängigkeit der SiC-Feststoffanteile . . . . .	76
4.2.4	Werkstoffdefekte im Reaktionsharzbeton . . . . .	77
4.2.4.1	Einfluss der Vibrationsdauer . . . . .	77
4.2.4.2	Einfluss der Korngrößen und Feststoffanteile auf das Werkstoffgefüge . . . . .	79
4.2.5	Zusammenfassende Diskussion der Reaktionsharzbetonentwicklung . . . . .	82
4.3	Überführung der Reaktionsharzbetone in eine SiSiC-Keramik . . . . .	84
4.3.1	Zielstellungen . . . . .	84
4.3.2	Werkstoffverhalten bei der Pyrolyse und Silicierung . . . . .	84
4.3.3	Einfluss der Pyrolyse und Silicierung auf vorhandene Werkstoffdefekte . . . . .	87
4.3.4	Mechanische Charakterisierung . . . . .	88
4.3.4.1	Festigkeit und Steifigkeit . . . . .	88
4.3.4.2	Risszähigkeit . . . . .	89
4.3.4.3	Analyse der bruchauslösenden Faktoren . . . . .	90

4.3.4.4	Einfluss der mit Silicium gefüllten Poren auf die mechanischen Eigenschaften . . . . .	92
4.3.5	Zusammenfassende Diskussion zur Überführung der Reaktionsharzbetone in SiSiC-Keramiken . . . . .	94
<b>5</b>	<b>Verifizierung des Verfahrens anhand eines Demonstrators</b>	<b>97</b>
5.1	Anforderungsprofil und Auslegung . . . . .	98
5.1.1	Analytische Betrachtung und überschlägige Auslegung . . . . .	98
5.1.2	Numerische Betrachtung . . . . .	101
5.2	Bauteiltest . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>104</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
	<b>Verzeichnis der Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes</b>	<b>I</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VIII</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XII</b>
	<b>Anhang</b>	<b>XIII</b>



---

# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Aufgrund ökonomischer Gesichtspunkte, aber auch wegen des ökologischen Umdenkens in den letzten Jahrzehnten, ist die ungebremsste Dynamik des werkstofftechnischen Fortschritts heutzutage überwiegend der allgemeinen Forderung nach Energie- und Materialeinsparungen sowie der Erschließung regenerativer Energieformen geschuldet. Für die Umsetzung der daraus abgeleiteten Zielstellungen besetzen keramische Werkstoffe in vielen Anwendungen, wie zum Beispiel in Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) oder in Absorbern und Rekuperatoren solarthermischer Kraftwerke, Schlüsselpositionen.

Während sich die Forschung und Entwicklung im Bereich der Energietechnik vorwiegend auf die funktionelle Nutzung der Eigenschaften von Keramiken fokussiert, stehen im Maschinen- und Anlagenbau besonders die Entwicklungspotentiale der mechanischen, thermischen und tribologischen Charakteristika dieser Werkstoffgruppe im Mittelpunkt des ingenieurwissenschaftlichen Interesses. So ermöglicht der Einsatz von Strukturkeramiken in tribologisch beanspruchten Anwendungen, wie etwa in Zyklonen, Mahlscheiben, Impellern oder Gleitlagern, die Verlängerung der Maschinenstandzeiten bzw. deren Wartungsintervalle. Analog dazu gestattet auch die Korrosions-, Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit von Keramiken die Umsetzung neuer und/oder optimierter Maschinen- und Anlagenkonzepte.

Im Vergleich mit anderen Werkstoffklassen besitzen keramische Werkstoffe für den Anwendungsfall oftmals eine bessere technische Eignung, werden aber dennoch nicht berücksichtigt. Hierfür sind – neben den prinzipiellen Bedenken von Ingenieuren bezüglich der Verwendung von Werkstoffen mit einem spröden Versagensverhalten – vor allem die, im Vergleich mit Metallen und Kunststoffen, begrenzten Möglichkeiten in der Formgebung sowie die hohen Kosten für die Herstellung und Bearbeitung zu nennen. Die Erweiterung der Einsatzgebiete von Strukturkeramiken setzt daher vor allem die Reduzierung dieser werkstoff- und verfahrenstechnischen Einschränkungen voraus.

## 1.2 Motivation

Unter den Nichtoxidkeramiken gehört Siliciumcarbid (SiC) zu den am häufigsten verwendeten Werkstoffen. Siliciumcarbid zeichnet sich vor allem durch seine extrem hohe Härte sowie chemische und thermische Beständigkeit aus und besitzt mit einer Dichte von  $3,21 \text{ g/cm}^3$  ein hohes Leichtbaupotential. Verfahrensbedingt lassen sich unterschiedliche Arten von SiC-Keramiken herstellen. Zu diesen zählen silikatisch gebundenes SiC, rekristallisiertes (RSiC), nitrid- bzw. oxynitridgebundenes (NSiC), gesintertes (SSiC), heißisostatisch gepresstes (HIPSiC), flüssigphasengesintertes (LPSSiC) und reaktionsgebundenes siliciuminfiltriertes (SiSiC) Siliciumcarbid. Die Werkstoffvarianten werden anhand

ihres Verdichtungsgrades in offenporöses bzw. dichtes SiC oder durch die Art der Beschaffenheit der Bindung in artfremd- bzw. arteigen gebundenes SiC unterteilt.

Im Gegensatz zu den durch Sinterprozesse erzeugten Varianten, findet bei der Herstellung von SiSiC keine signifikante Bauteilschwindung während der Wärmebehandlungen statt. Daher eignet sich diese dichte Keramik insbesondere für die Produktion großer und komplexer Bauteile. Als Urformverfahren für die Herstellung von großvolumigen SiSiC-Keramiken bieten sich sowohl das Schlickergießen als auch die spanende Formgebung aus isostatisch verpressten SiC-Grünkörpern an. Für das Urformen von Grünkörpern mit großen Wandstärkeunterschieden und/oder anspruchsvollen Hinterschneidungen stoßen diese konventionellen Herstellungsvarianten jedoch an ihre verfahrenstechnischen Grenzen. Die Fertigung von Bauteilen mit solchen anspruchsvollen geometrischen Anforderungen ist daher heutzutage nur durch Modulbauweisen und der Verfahrenskombination mit Garnierprozessen möglich, welche mit einem erheblichen kostenintensiven Material-, Maschinen- und Personalaufwand verbunden sind.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Herstellung von SiSiC diskutiert, das zur Erweiterung der konstruktiven Freiheiten in der keramischen Formgebung beiträgt. Als Grundlage wird dafür ein siliciumcarbidhaltiger Reaktionsharzbeton entwickelt, dessen Formgebung mit den bewährten Methoden der Reaktionsharzbetonherstellung und -verarbeitung gießtechnisch realisierbar ist. Die Weiterverarbeitung dieses Werkstoffes in eine siliciuminfiltrierte Siliciumcarbidkeramik erfolgt durch eine Pyrolyse und eine nachfolgende Flüssigsilicierung. Hierbei stellt die Konzeptionierung eines Harzsystems, das für den Formgebungsprozess geeignete Verarbeitungseigenschaften besitzen und gleichzeitig eine hohe Kohlenstoffausbeute bei der Pyrolyse aufweisen soll, eine besondere Herausforderung dar. Beim Pyrolyseprozess liegt diese vorwiegend in der Abstimmung der thermischen Prozessführung unter Berücksichtigung des Degradationsverhaltens des Bindemittels und in der Struktur des Reaktionsharzbetons. Die Umsetzung des Reaktionsharzbetons in einen porösen kohlenstoffgebundenen SiC-Grünkörper bildet die Voraussetzung für den anschließenden LSI-Prozess, bei dem durch die Einleitung von flüssigem Silicium in den Formkörper ein dichter, reaktionsgebundener siliciuminfiltrierter Siliciumcarbidwerkstoff entsteht.

Neben der Diskussion der technologischen Adaptierbarkeit des Formgebungsverfahrens werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die mechanischen Eigenschaften der entwickelten SiSiC-Keramiken untersucht und bewertet. Die erarbeiteten verfahrenstechnischen und werkstoffspezifischen Grundlagen dienen abschließend zur Auslegung und Fertigung eines Demonstratorbauteils, konkret eines Kreiselpumpenlaufrades, welches analytisch ausgelegt und unter Nutzung der Finite-Elemente-Methode (FEM) rechnerisch überprüft wird. Anschließend erfolgt durch praxisrelevante Bauteilversuche eine Verifikation der gewählten konstruktiven Gestaltung.

---

## 2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Reaktionsharzbeton

Als Reaktionsharzbeton (RHB) bezeichnet man einen aus Füllstoffen mit abgestufter Kornzusammensetzung angereicherten und ausschließlich mit Reaktionsharzen gebundenen Werkstoff. In der Literatur und Technik wird dieser Verbundwerkstoff häufig auch als Mineralguss, seltener als Polymerbeton oder als Polymer Concrete (PC) bezeichnet [1, 2]. Erstmalig fanden Reaktionsharzbetone in den 50er Jahren als Werkstoff für die Fundamentierung von Mess- und Werkzeugmaschinen Verwendung. Mit Hilfe dieses Verbundwerkstoffes konnten neben der Erzielung ökonomischer Effekte auch ausgewählte mechanische Charakteristika – etwa von Maschinengestellen – verbessert werden. Vor allem die hervorragenden schwingungsdämpfenden Eigenschaften prädestinierten diese Werkstoffgruppe für Maschinen- und Anlagenfundamente. Die Dämpfungswerte von Reaktionsharzbetonen sind gegenüber Stahl und metallischen Gusswerkstoffen um den Faktor 7 bis 20 größer [3, 4]. Im Vergleich mit Grauguss, der bei über 1000 °C vergossen wird, beträgt beim Verarbeiten von Reaktionsharzbeton die Primärenergieeinsparung bis zu 30 % [5]. Die Betrachtung der Herstellungskosten von Maschinengestellen zeigt ebenfalls, dass eine Ersparnis von ca. 30 % gegenüber konventionellem Grauguss erzielt werden kann [2].

Seit den 70er Jahren wurden zahlreiche Forschungsvorhaben durchgeführt, die die Einsatzmöglichkeiten von Reaktionsharzbeton in der Bautechnik zum Inhalt hatten. Durch die Modifizierung oder Substitution von Zementbindemitteln durch Reaktionsharze gelang es, die Eigenschaften von Betonen anwendungsorientiert anzupassen [6]. So haben sich auch im Bauwesen polymermodifizierte Betone in vielen Anwendungen etabliert. Diese reichen von Platten- und Formwaren wie Fensterbänken, Duschwannen oder Treppenstufen über Ausgleichs-, Gieß- und Spachtelmassen bis hin zu Entwässerungssystemen.

Reaktionsharzgebundene Betone zeichnen sich, im Vergleich mit Zementbeton, auch durch ihre hohe Medienbeständigkeit aus. Vor allem epoxidharzbasierte Betone zeigen unter dem Einfluss sehr aggressiver Säuren, wie z. B. Schwefel- oder Salzsäure, auch bei längerer Exposition keine signifikanten Verluste der mechanischen Eigenschaften [7]. Daher kommen auch in der chemischen Industrie und in der Energiewirtschaft vermehrt kunststoffmodifizierte Mörtel oder Reaktionsharzbetone zum Einsatz. In den letzten Jahrzehnten haben sich selbst in mechanisch, chemisch und tribologisch hoch beanspruchten Maschinenbauteilen, wie z. B. in Kreiselpumpenlaufrädern für die Rauchgasentschwefelung, Reaktionsharzbetone etabliert.

Die Tabelle 2.1 vergleicht ausgewählte physikalische und mechanische Eigenschaften von Reaktionsharzbeton mit Stahl, Grauguss und zementgebundenem Beton. Reaktionsharzbeton besitzt verhältnismäßig niedrige maximale Einsatztemperaturen, zeigt aber gegenüber zementgebundenem Beton bessere Biege- und Druckfestigkeiten. Im Vergleich mit den Metallen haben beide Betone sehr niedrige mechanische Eigenschaften. Auch die physikalischen Charakteristika unterscheiden sich zwischen diesen beiden Werkstoffgrup-

pen signifikant. So sind beispielsweise die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit von den zement- bzw. reaktionsharzgebundenen Betonen im Vergleich mit Stahl und Grauguss wesentlich niedriger.

**Tabelle 2.1:** Vergleich ausgewählter Materialeigenschaften von Reaktionsharzbeton (epoxidharzgebundene Silikate) mit Stahl, Grauguss und Zementbeton [8–12]

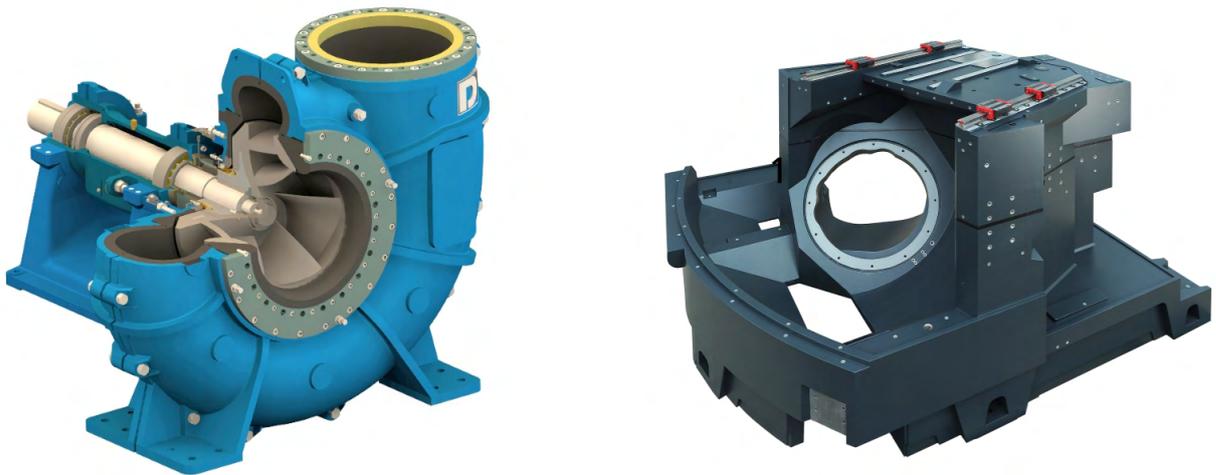
Eigenschaft	Zeichen	RHB	Stahl (S 235 JR)	Grauguss (EN G.JL 200)	Beton (C 50/60)
Rohdichte	$\rho_b$ / $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	2,3 - 2,4	7,8	7,2	2 - 2,8
Harzgehalt	H / $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	125 - 190	-	-	-
Ausdehnungskoeffizient	$\alpha_t$ / $\frac{10^{-6}}{\text{K}}$	12 - 20	11 - 12	10,8	5 - 14
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda$ / $\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}}$	1,8 - 2,1	54 - 58	50	1,6 - 2,1
spez. Wärmekapazität	c / $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$	0,8 - 1,0	0,4 - 0,5	0,4 - 0,5	1
Elastizitätsmodul	E / GPa	30 - 50	210	90 - 110	37
Zugfestigkeit	$R_m$ / MPa	15 - 20	340 - 470	200	4,1
Druckfestigkeit	$\sigma_{dB}$ / MPa	120 - 180	-	720	50
Biegefestigkeit	$\sigma_{bB}$ / MPa	30 - 35	-	290	7,5
Bruchdehnung	$\epsilon_b$ / %	1 - 2	180 - 250	3 - 8	0,35 <sup>1</sup>
max. Einsatztemp.	$T_{max}$ / °C	100 - 150	300	400	500

Schon klassische silikatische Reaktionsharzbetone besitzen mit einer Dichte von ungefähr  $2,4 \text{ g/cm}^3$  ein hohes Leichtbaupotential. In speziellen Leichtbau-Reaktionsharzbetonen, die etwa auf Epoxidharz-Hohlkugel-Kompositen (HKK) basieren, konnten Dichten von  $0,5$  bis  $1,2 \text{ g/cm}^3$  realisiert werden. Diese besitzen hohe spezifische Festigkeiten und eignen sich vor allem für dynamisch beanspruchte Anwendungen, wie z. B. für Zerspannungsmaschinen und Handlingsysteme [4, 13]. Im Bild 2.1 werden ausgewählte Anwendungen dieser Werkstoffgruppe aus dem Maschinen- und Anlagenbau dargestellt.

### 2.1.1 Verarbeitung von Reaktionsharzbetonen

Die gießtechnische Verarbeitung von Reaktionsharzbetonen erfolgt in der Praxis überwiegend unter Verwendung offener Formen, die für den Dauergebrauch für große und mittlere Serien i. d. R. aus Aluminium oder Stahl gefertigt sind. Für alle komplexen Gießformen ist zur Gewährleistung der Entformbarkeit charakteristisch, dass Einbauten aus dehnbaren Elastomeren oder ausschmelzbaren Wachsen verwendet werden. Dies stellt vor

<sup>1</sup> bzgl. Stauchung



**Bild 2.1:** Anwendungsbeispiele (*links*: Radialpumpe mit einem Laufrad und Auskleidungselementen aus Reaktionsharzbeton; *rechts*: Fräsmaschinenbett) [14, 15]

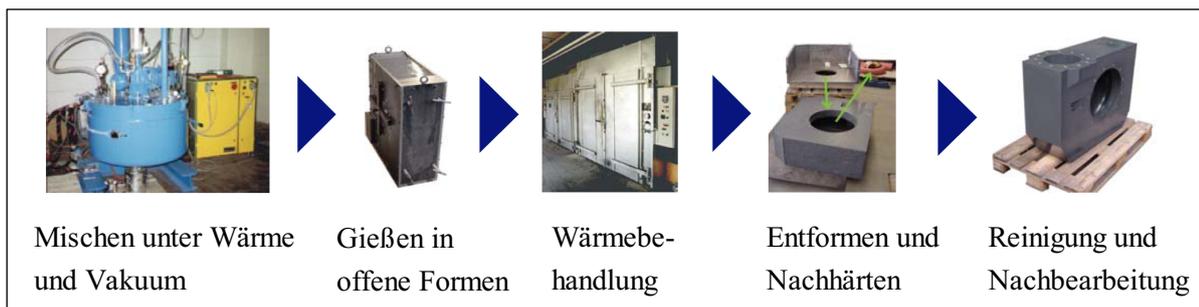
allem aus thermischer Sicht besondere Anforderungen an die zur Anwendung kommenden Harzsysteme.

Die Herstellung der Vergussmassen erfolgt z. B. durch die Verwendung von Extrudern oder Zwangsmischern, in denen die getrockneten und temperierten Zuschlagstoffe sowie die aktivierten Harzkomponenten gemischt und homogenisiert werden. Um den Eintrag von Luftporen so gering wie möglich zu halten, finden diese Prozesse oftmals unter Vakuum statt. Je nach der Verarbeitungsart, Versatzgröße und der Formulierung der Bestandteile kann der Mischprozess einen Zeitraum von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden in Anspruch nehmen.

Zur Verringerung der Wahrscheinlichkeit einer unvollständigen Formfüllung und zur Verminderung des Einschlusses von Luftblasen werden die Formen während des Gießvorgangs i. d. R. durch die Verwendung eines Rütteltisches oder durch Außenrüttler einer Vibration ausgesetzt. Deren Verarbeitungsparameter (Erregerfrequenz und Amplitude) determinieren sich durch die Gieß- und Bauteilform und die anzuregende Masse [2].

Je nach der Art des verwendeten Harz-Härter-Systems erfolgt die Konsolidierung des Reaktionsharzbetons warm- oder kalthärtend. Die bei Raumtemperatur ablaufende Kalthärtung ist durch eine Topfzeit des Harzes charakterisiert, die auch die Verarbeitungszeit des Reaktionsharzbetons limitiert. Weniger zeitkritisch ist die Verwendung warmhärtender Systeme, bei denen die Vernetzungsreaktion durch eine Temperaturerhöhung von außen initiiert und gesteuert wird.

Die Entformung des Bauteils erfolgt im Anschluss an die Konsolidierung, die mehrere Stunden dauern kann. Oftmals schließt sich daran noch ein Temperprozess an, bei dem durch eine thermische Nachvernetzung der Aushärtgrad des polymeren Bindemittels gesteigert wird. Im Bild 2.2 sind die wichtigsten Verarbeitungsschritte zur Herstellung von warmhärtendem Reaktionsharzbeton schematisch dargestellt.



**Bild 2.2:** Verfahrensschritte zur Herstellung von warmhärtendem Reaktionsharzbeton [16]

### 2.1.2 Gefügeniveaus

Aufgrund der Heterogenität der Struktur von Reaktionsharzbeton ist sowohl eine Charakterisierung des Werkstoffes als auch die Bestimmung der Einflussgrößen auf das Werkstoffverhalten sehr diffizil. Für die Vereinfachung der komplexen Zusammenhänge des Werkstoffverbundes ist es daher sinnvoll, Reaktionsharzbetone in drei unterschiedliche Abbildungsmaßstäbe (Gefügeniveaus) aufzuteilen und diese gesondert zu betrachten.

Im ersten, als Makroniveau bezeichneten Abbildungsmaßstab, wird die Struktur des Reaktionsharzbetons sehr stark vereinfacht und als quasihomogen betrachtet. Das Makroniveau eignet sich zur Bestimmung und Beschreibung phänomenologischer Werkstoffeigenschaften, wie der Festigkeit oder der Längenausdehnung des Verbundes.

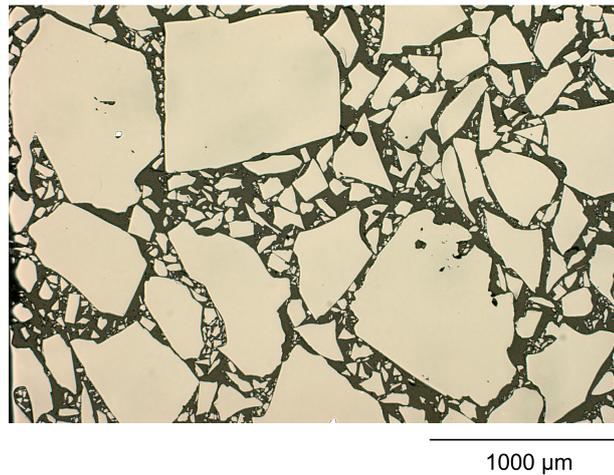
Als Mesoniveau wird das nächst kleinere Gefügeniveau bezeichnet. Auf diesem Betrachtungsmaßstab basieren werkstoffwissenschaftliche Modelle von Zwei- bzw. Mehrstoffsystemen, in denen Zuschläge, Bindemittel und Fehlstellen (Poren, Risse) Beachtung finden (vgl. Bild 2.3). Erst die Charakterisierung des Mesoniveaus ermöglicht die Erklärung der im Makroniveau ermittelten Werkstoffeigenschaften [17].

Die Betrachtung der strukturellen Parameter der einzelnen Stoffsysteme findet vor allem im Bereich des Mikroniveaus statt. In Reaktionsharzbetonen ist in diesem Abbildungsmaßstab vorwiegend die Charakterisierung des Bindemittels und dessen Interaktion mit den gegebenen Randbedingungen (z. B. Temperatureinfluss, Feuchtigkeit) von Bedeutung [18].

In Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften der einzelnen Komponenten, existiert für die analytische Betrachtung von Mehrstoffsystemen eine Vielzahl von Modellen, auf deren Basis Rückschlüsse auf die Eigenschaften (z. B. Elastizitätsmodul, thermischer Längenausdehnungskoeffizient) des Verbundwerkstoffes gezogen werden können [19–21].

### 2.1.3 Sedimentations- und Verdichtungsverhalten

Die eingesetzten Harze besitzen üblicherweise niedrigere Dichten als die verwendeten Feststoffe. Dementsprechend besteht die Möglichkeit, dass zwischen dem Füllvorgang in die



**Bild 2.3:** Auflichtmikroskopische Darstellung des Mesoniveaus eines Reaktionsharzbetons aus epoxidharzgebundenen SiC-Körnern (Die hellen Bereiche kennzeichnen den Zuschlag und die dunklen Zonen das polymere Bindemittel)

Gießformen und dem Gelieren des Bindemittels Sedimentationsprozesse auftreten. Dabei lassen sich unterschiedliche Typen der Sedimentation unterscheiden.

Bei der Schwarmsedimentation, die auch als freie Sedimentation bezeichnet wird, sinkt jedes Einzelpartikel entsprechend seiner Größe, Form und Dichte mit seiner individuellen Geschwindigkeit. Die breite Verteilung der Sinkgeschwindigkeiten führt zu Segregations-effekten, die sich in inhomogenen Werkstoffgefügen und daraus resultierenden divergierenden Werkstoffeigenschaften äußern.

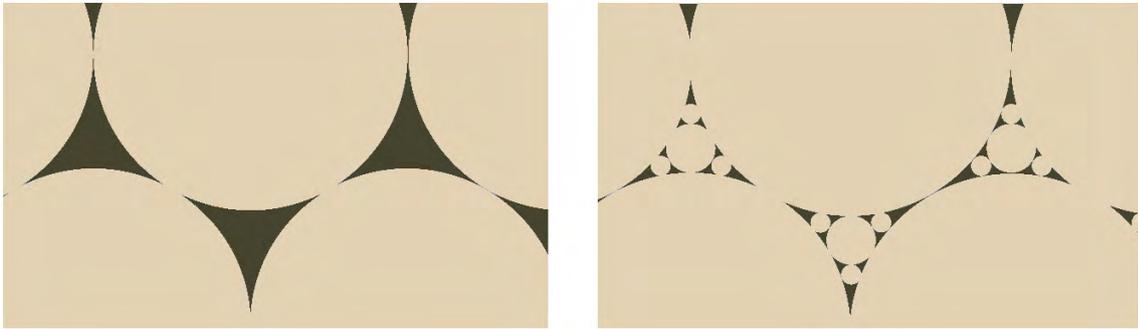
Zonensedimentation tritt vor allem bei sehr hohen Partikelkonzentrationen auf. Durch die geringen Partikelabstände kommt es sowohl zu einer starken sterischen Hinderung der Partikelmigration als auch zu einer Begünstigung der Agglomeratbildung, was sich darin äußert, dass alle Partikel mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit sedimentieren. Segregationen werden dabei weitestgehend ausgeschlossen. Oftmals bildet sich eine scharfe Trennschicht (Sedimentationsfront) zwischen dem Überstand des quasi partikelfreien Dispergiermediums und der partikelhaltigen Phase aus. Im Verlauf der Zonensedimentation nimmt der Agglomerations- bzw. Vernetzungsgrad durch die stetig sinkenden Partikelabstände weiter zu. Das entstehende Feststoffgerüst ist plastisch verformbar und verdichtet sich unter seinem Eigengewicht weiter, während der steigende Strömungswiderstand in den Poren des Netzwerks die Absetzgeschwindigkeit stetig verringert. Dieses Phänomen wird als Kompression bezeichnet [22, 23].

Üblicherweise findet bei Reaktionsharzbetonen durch die Vibrationsbeaufschlagung beim Verfüllvorgang eine Zonensedimentation, gekoppelt mit einer Kompression, statt. Die Ausbildung von Sedimentationsfronten lässt sich jedoch durch die Anpassung der Harzviskosität, die Verwendung von Thixotropierhilfsmitteln und/oder mittels einer gezielten Anpassung des Härtingsverlaufs des Bindemittels verringern bzw. gänzlich vermeiden.

### 2.1.4 Füllstoffe

Als Füllstoffe bzw. Zuschläge werden alle festen Stoffe im Reaktionsharzbeton bezeichnet, die mit den Harzkomponenten gemischt ein Mehrphasensystem bilden. In erster Linie kommen hierfür anorganische Materialien zum Einsatz. Die Wahl der Zuschläge hat einen hohen Einfluss auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes, wobei neben der Art des Füllstoffes (z. B. Quarz, Basalt, Granit, Feldspat, Glimmer, Siliciumcarbid) auch dessen Form (Kugeln, Splitter, Fasern, Plättchen, Whisker), Volumen- bzw. Massenanteil und Korngrößenverteilung von Bedeutung ist.

Die Korngrößenverteilung der verwendeten Füllstoffe beeinflusst hierbei auch in einem sehr hohen Maß das Fließverhalten und die resultierende Packungsdichte von Reaktionsharzbetonen (vgl. Bild 2.4).



**Bild 2.4:** Schematische Darstellung möglicher Packungsdichten bei der Verwendung einer Kornverteilung ohne (*links*) und mit Schlupf- bzw. Feinkornanteil (*rechts*) (vgl. [24])

Es wird prinzipiell zwischen stetigen und unstetigen Korngrößenverteilungen unterschieden. In stetigen Korngrößenverteilungen sind im Bereich zwischen dem kleinsten und dem größten Partikel des Füllstoffes alle Partikelgrößen vorhanden. Demgegenüber sind in unstetigen Korngrößenverteilungen, den sogenannten Ausfallkörnungen, eine oder mehrere Korngruppen des Füllstoffes unbesetzt.

CHONG formulierte für den Zusammenhang zwischen dem Feststoffgehalt und der Viskosität einer, auf einem monomodalen Feststoff basierten Suspension, folgende Beziehung [25]:

$$\eta = \eta_F \cdot g\left(\frac{\Phi}{\Phi^*}\right) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\eta_F$  die Viskosität des Fluids der Suspension und  $g\left(\frac{\Phi}{\Phi^*}\right)$  eine Funktion der relativen Packungsdichte, die vom volumetrischen Feststoffgehalt  $\Phi$  und der maximalen möglichen volumetrischen Packungsdichte des Feststoffes  $\Phi^*$  determiniert wird.  $\Phi^*$  ist hierbei als die Packungsdichte definiert, bei der die Viskosität der Suspension gegen unendlich geht ( $\Phi \rightarrow \Phi^*$  wenn  $\eta \rightarrow \infty$ ) [26]. Je nach den gewählten Annahmen und Modellen ist

dieser Wert in der Literatur sehr unterschiedlich festgelegt. Allein für das Modell einer Suspension mit monomodalen Feststoffen werden die maximalen möglichen Packungsdichten zwischen 0,74 (vgl. [27]) und 0,52 (vgl. [28]) angegeben. Dies entspricht den Annahmen hexagonaler bzw. kubischer Kugelpackungen. Auf empirischen Untersuchungen aufbauend werden von einigen Autoren auch Werte für  $\Phi^*$  verwendet, die zwischen diesen beiden Extremen liegen. Zum Beispiel benutzt CHONG für das Modell einer Suspension mit sphärischen Feststoffen  $\Phi^* = 0,61$ . Dieser Wert liegt im Bereich der mathematischen Lösung der ungeordneten Kugelpackung einer Schüttung, die zwischen  $\Phi = 0,55$  für die lockerste zufällige Packung bzw.  $\Phi = 0,64$  für die dichteste Zufallspackung liegt [29]. Diese Annahme stimmt auch sehr gut mit der in der Praxis für Kugeln sehr häufig verwendeten volumetrischen Packungsdichte für Schüttungen von  $\Phi = 0,63$  überein [30].

CHONG formuliert des Weiteren für  $g\left(\frac{\Phi}{\Phi^*}\right)$  folgende Beziehung [25]:

$$\eta = \eta_F \cdot \left[ 1 + 0,75 \cdot \left( \frac{\frac{\Phi}{\Phi^*}}{1 - \frac{\Phi}{\Phi^*}} \right) \right]^2 \quad (2.2)$$

FERRARIS und DE LARRARD [31] zeigten, dass die Gleichung 2.1 auch für Betone anwendbar ist. Sie beschreiben folgenden empirisch ermittelten Zusammenhang:

$$\eta = e^{(J \cdot (\frac{\Phi}{\Phi^*} - U))} \quad (2.3)$$

Dabei verwenden sie für  $\Phi^*$  die Packungsdichte eines unter einem Druck von 10 kPa für eine Minute durch Vibration komprimierten Pulvers.

Die aufgeführten Beziehungen sind nicht ohne Weiteres auf komplexe Reaktionsharzbetone übertragbar. Aus ihnen lässt sich jedoch ableiten, dass sich der Feststoffgehalt auch ohne die Steigerung der Viskosität einer Suspension erhöhen lässt, wenn man die Korngrößenverteilung der Feststoffe so anpasst, dass deren maximale Packungsdichte  $\Phi^*$  steigt. In dieser Arbeit werden dafür für  $\Phi^*$ , in Anlehnung an die Arbeiten von CHONG, die Packungsdichten von Schüttungen der SiC-Füllstoffe verwendet.

Zur Gewährleistung einer möglichst optimalen Verarbeitbarkeit von Betonen und zur Erzielung hoher Packungsdichten, existieren unterschiedliche Ansätze zur Gestaltung geeigneter Korngrößenverteilungen. Die bekannteste Verteilungsfunktion, die so genannte FULLER-Verteilung, wurde im Jahr 1907 von FULLER und THOMPSON eingeführt [32]. Praxisrelevante Verdichtungsmethoden vorausgesetzt, bietet dieser Ansatz, der auf einem stetigen Verlauf der Korngrößenverteilung sphärischer Körner (Kugeln) basiert, die Grundlage für die Erzielung optimaler Packungsdichten [24]:

$$\Theta_F(d) = 100 \cdot \left( \frac{d}{d_{max}} \right)^{n_{KF}} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\Theta_F(d)$  der prozentuale massebezogene Anteil der Partikel mit den Korndurchmessern kleiner gleich  $d$ , wobei  $d$  zwischen  $0 < d < d_{max}$  variiert. Der Exponent  $n_{KF}$

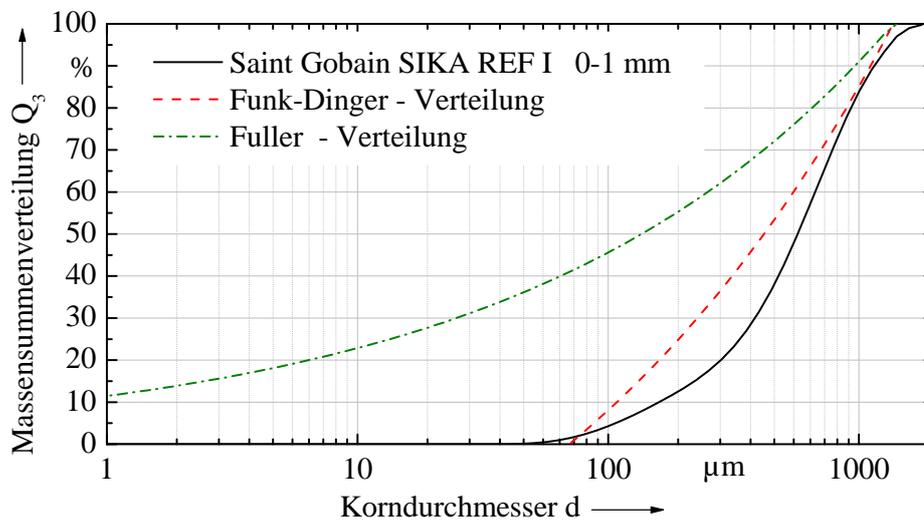
berücksichtigt die Kornform. Ideale sphärische Partikel erzielen die größte Packungsdichte bei  $n_{KF} = 0,5$ . Für splittrige Kornformen wird diese mit einem Exponenten  $n_{KF} \approx 0,3$  erreicht [33].

Die FULLER-Verteilung findet oft für klassische Betone und Reaktionsharzbetone mit einem groben Kornzuschlag Verwendung. Empirische Untersuchungen zeigen aber, dass diese Verteilung für die Erzielung hoher Packungsdichten im Bereich von Feinstoffen keine idealen Ergebnisse liefert, weshalb in diesen Fällen meist die Kornverteilungsfunktion nach FUNK und DINGER zur Anwendung kommt [34, 35].

$$\Theta_{FD}(d) = 100 \cdot \left( \frac{d^q - d_{min}^q}{d_{max}^q - d_{min}^q} \right) \quad (2.5)$$

Die FUNK-DINGER Funktion wird durch die Einführung des Verteilungsmoduls  $q$  sowie einer minimalen Korngröße  $d_{min}$  charakterisiert, wobei der Verteilungsmodul für die höchste Packungsdichte theoretisch den Wert von  $q = 0,28$  besitzt. Experimentelle Untersuchungen zeigen ebenfalls, dass sich sehr hohe Packungsdichten mit einem Verteilungsmodul zwischen  $0,25 < q < 0,35$  erzielen lassen [36].

In der Darstellung 2.5 sind die Verteilungsfunktionen von FULLER und FUNK-DINGER mit der Kornverteilung eines typischen kommerziellen Siliciumcarbidpulvers<sup>2</sup> verglichen, das in Bezug auf die Verwendung in Reaktionsharzbetonen eine feine Kornverteilung besitzt.



**Bild 2.5:** Vergleich der Kornverteilungsfunktionen von FULLER und FUNK-DINGER mit der Verteilung eines kommerziellen SiC-Pulvers

Das Größtkorn für die Verteilungsfunktionen wurde mit  $d_{max} = 1400 \mu\text{m}$  gewählt und entspricht der Partikelgröße (Äquivalentdurchmesser) bei einer Massensummenverteilung von

<sup>2</sup> Saint Gobain SIKA REF I 0-1 mm; stetige Kornverteilung; Die Korngrößenverteilung wurde mit dem Mastersizer 2000 der Fa. Malvern gemessen.

97 % des kommerziellen Pulvers. Als minimale Korngröße  $d_{\min}$  ist für die FUNK-DINGER Verteilung ein Wert von  $70 \mu\text{m}$  angenommen worden. Diese entspricht einer Partikelgröße bei 3 % der Massensummenverteilung des SiC-Pulvers. Die Exponenten wurden für die FULLER- als auch für die FUNK-DINGER-Funktion mit 0,3 gewählt. Es ist zu erkennen, dass die Verteilung des kommerziellen Pulvers in erster Näherung der FUNK-DINGER-Funktion folgt. Die FULLER-Verteilung unterscheidet sich dagegen erheblich von den beiden anderen und besitzt einen höheren Anteil an feinkörnigen Partikeln.

### 2.1.5 Defektarten

Für eine Bewertung von Reaktionsharzbetonen ist eine Klassifizierung der in den Bauteilen auftretenden Defekte zweckmäßig. Hierfür sind neben den Ursachen der Fehlstellen auch deren Form, Lage und Größe wichtige Unterscheidungskriterien. Zu den hauptsächlichen Defekten zählen:

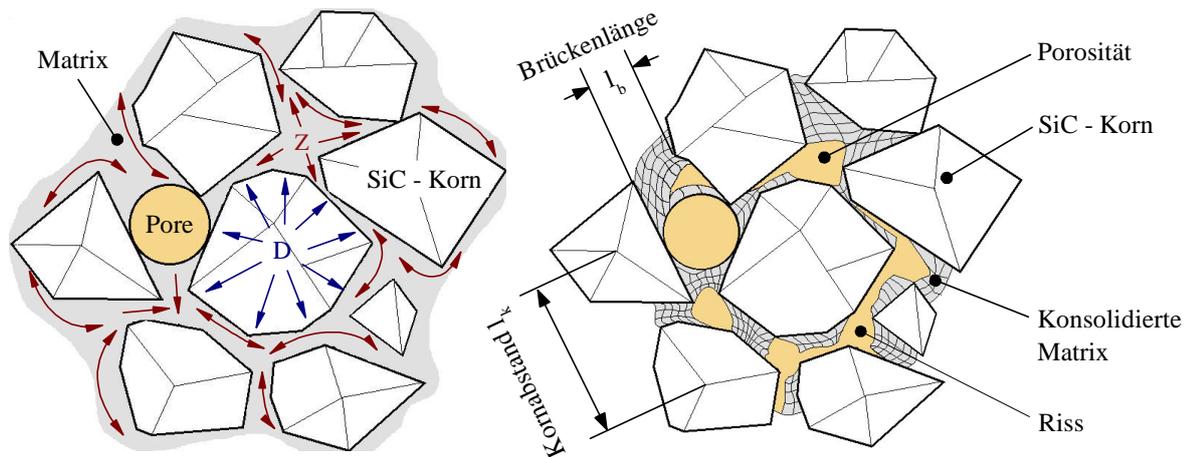
- Eine unvollständige Verfüllung der Gießform, die oftmals aufgrund einer zu geringen Fließfähigkeit des verwendeten Reaktionsharzbetons, durch unzureichende Formschrägen oder zu dünne abzubildende Wandstärken hervorgerufen wird.
- Sphärische Luftporen, die hauptsächlich aufgrund der Misch- und Gießprozesse in den flüssigen Reaktionsharzbeton eingetragen werden.
- Erstarrungsporosität im Mikroniveau aufgrund einer Volumenkontraktion des Bindemittels beim Härtungsvorgang.
- Risse im Meso- und Makroniveau aufgrund hoher thermisch induzierter Spannungen und/oder der Volumenkontraktion während der Bindemittelkonsolidierung.
- Einschlüsse von Fremdstoffen durch verunreinigte Rohstoffe oder Kontaminationen während des Aufbereitungs- und Gießprozesses.

Neben dem Einschluss von Luftporen in Reaktionsharzbetonen ist für Bindemittel wie z. B. UP- oder PF-Harze, deren Härtung durch eine hohe Volumenkontraktion gekennzeichnet ist, die Bildung der Erstarrungsporosität und die damit verbundene Entstehung möglicher makroskopischer Risse von besonderem Interesse. Das Bild 2.6 verdeutlicht daher die Struktur dieser möglichen Fehlstellen im Gefüge.

### 2.1.6 Reaktionsharze

#### 2.1.6.1 Bindemittelsysteme für Reaktionsharzbetone

Reaktionsharze sind nach DIN 16945 flüssige oder verflüssigbare Polymere, die für sich oder mit Reaktionsmitteln (Härter, Beschleuniger u. a.) ohne die Abspaltung flüchtiger Komponenten durch Polyaddition bzw. Polymerisation härten [37]. Als Härter werden alle Stoffe oder Stoffgemische bezeichnet, die die Polymerisation bzw. die Polyaddition auslösen. Beschleuniger sind Substanzen, die i. d. R. einen katalytischen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Aushärtungsreaktion nehmen. Reaktionsharze werden auch als Gieß-,



**Bild 2.6:** Schema der Entstehung charakteristischer Fehlstellen im Gefüge von Reaktionsharzbetonen (*links*: eingeschlossene Luftpore und auftretende Spannungen in der Matrix während des Härtungsvorgangs; *rechts*: Fehlstellen nach der Bindemittelkonsolidierung)

Laminier-, Imprägnier- oder Tränklarze bezeichnet. Im Bereich der Urformgebung haben sich vor allem die zu Duroplasten aushärtenden Epoxid-, Vinylester- und ungesättigte Polyesterharze als Matrixwerkstoffe für die Herstellung von Faserverbundmaterialien und Reaktionsharzbetonen etabliert. Zu einem Thermoplast aushärtende Polymere kommen in Verbundwerkstoffen wesentlich seltener zum Einsatz. Einzig Methacrylharze werden als Matrixmaterialien häufiger verwendet. Diese auf Methacrylsäuremethylestern aufgebauten Bindemittel lassen sich durch eine peroxidisch initiierte Polymerisation zu Polymethylmetacrylat (PMMA) konsolidieren.

Neben Systemen, die durch Polyadditions- bzw. Polymerisationsreaktionen vernetzen, existieren auch Harze, die mittels einer Polykondensation härten. Bei diesen Reaktionen spalten sich während des Härtungsvorgangs ein oder mehrere, teils flüchtige, niedermolekulare Nebenprodukte (z. B. Wasser oder Ammoniak) ab. In der Fachliteratur und auch in dieser Arbeit werden, abweichend von der in der DIN 16945 formulierten Definition, auch durch diese Reaktionsart aushärtende Polymere, wie etwa Phenol-, Melamin-, oder Furanharze, als Reaktionsharze betrachtet [8, 38, 39].

In der Tabelle 2.2 erfolgt dazu ein Vergleich grundlegender Kennwerte des Verarbeitungsverhaltens und der Gebrauchseigenschaften ausgewählter Bindemitteltypen.

**Tabelle 2.2:** Vergleich typischer Eigenschaften reaktiver Polymerbindemittel vor- bzw. nach der Härtung (vgl. [40–42])

technische Eigenschaften	Epoxid-	Methacrylat-	Polyester-	Phenolharz
<i>Verarbeitungseigenschaften</i>				
Viskosität in Pa · s	0,01 - 20	0,001 - 0,17	0,03 - 1,7	> 0,1
Topfzeit in min	5 - 240	1 - 40	4 - 120	2 - 120
Volumenschwindung in %	0,5 - 5	8 - 21	8 - 12	bis 60
Aushärtungsmechanismus	Polyaddition	Polymerisation	Polymerisation	Polykondensation
<i>Gebrauchseigenschaften</i>				
Dichte in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1,1 - 1,8	0,9 - 1,7	1,0 - 1,8	1,3 - 1,45
Elastizitätsmodul in GPa	2,0 - 4,2	2,8 - 4,5	3,0 - 5,0	5,0 - 6,0
Zugfestigkeit in MPa	27 - 92	20 - 100	20 - 70	50 - 100
Druckfestigkeit in MPa	60 - 270	50 - 200	20 - 115	200
Bruchdehnung in %	2 - 3	1,5 - 4	1,5 - 10	1 - 2

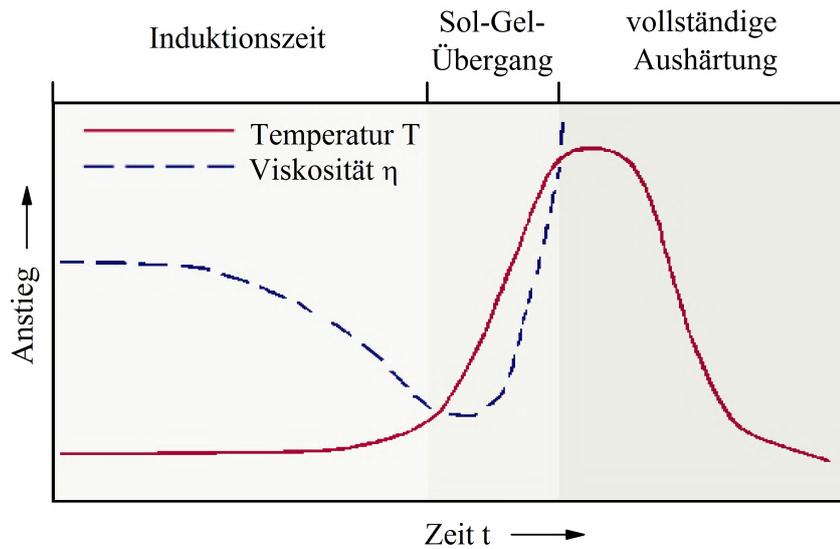
### 2.1.6.2 Charakterisierung der Härtungsvorgänge von Reaktionsharzen

Aus technischen Gesichtspunkten wird der Ablauf der Härtung von vernetzenden Polymeren in mehrere, aufeinander folgende Phasen unterteilt (vgl. Bild 2.7):

#### **Induktionszeit**

Die Induktionszeit, auch als Topfzeit bezeichnet, ist ein Maßstab für die Verarbeitungszeit der Reaktionsharze. Sie beginnt mit dem Vermischen von Harz- und Härterkomponenten, also dem Beginn der Härtungsreaktion, und endet beim Erreichen einer Grenzviskosität, nach deren Überschreitung sich die Aushärtungsreaktionen beschleunigen und eine gießtechnische Verarbeitung nicht mehr möglich ist. Dabei zeigen alle relevanten Bindemittelsysteme, je nach Harztyp und Reaktionsmechanismus, ein mehr oder weniger starkes exothermes Aushärtungsverhalten, wodurch ein Temperaturanstieg in den Polymeren zu verzeichnen ist. Dieser bewirkt wiederum eine temporäre Verringerung der Viskosität und eine Beschleunigung der Vernetzungsreaktionen.

Das Absinken der Viskosität ist vor allem für warm- und heißhärtende Reaktionsharze charakteristisch, deren Vernetzungsreaktionen durch eine Erhöhung der Temperatur initiiert werden. Dabei ist die Kenntnis des Viskositätsverlaufs vor allem dann notwendig, wenn hohe zeit- und temperaturkritische Anforderungen an die Verarbeitungseigenschaften des Bindemittels gestellt werden. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit und



**Bild 2.7:** Phasen der Härtung von Reaktionsharzen und schematische Darstellung des Viskositäts- und Temperaturverlaufs [43, 44]

der Temperatur lässt sich experimentell durch rheologische Messungen bestimmen. Weiterhin ist es auch möglich, den Reaktionsverlauf mit Hilfe mathematischer Modelle zu beschreiben [45–47].

### **Sol-Gel-Übergang**

Das Ende der Induktionszeit zeichnet sich durch einen starken Anstieg der Viskosität des Harzes bis hin zu dessen Gelierung ab. Der Übergang von der strukturviskosen Phase des Polymers zum Gel wird als Sol-Gel-Übergang bezeichnet und die Phasenumwandlung selbst als Gelierung [48–50]. Dabei definiert HERMANS ein Gel als ein kohärentes System aus mindestens zwei Komponenten, das die charakteristischen mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers zeigt, wobei sich sowohl die dispergierte Komponente als auch das Dispersionsmedium kontinuierlich über das gesamte System erstrecken [51].

Der Sol-Gel-Übergang, auch als Gelpunkt bezeichnet, lässt sich mit Hilfe einer dynamisch-mechanischen Analyse entsprechend der ASTM D4473 ermitteln [52, 53]. Dabei wird der Verlustmodul  $G''$ , welcher als Maß für den irreversiblen Energieeintrag das viskose Verhalten des Harzes widerspiegelt, als auch der Speichermodul  $G'$ , welcher das elastische Materialverhalten repräsentiert und ein Maß für die gespeicherte Deformationsenergie darstellt, in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Der Schnittpunkt, in dem sich der Speicher- und der Verlustmodul schneiden ( $G' = G''$ ), wird als Sol-Gel-Übergang definiert:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = 1 \quad (2.6)$$

Dabei kennzeichnet der  $\tan(\delta)$  den Verlustfaktor, der für einen ideal elastischen Körper den Wert 0 annimmt. Für eine NEWTON'sche Flüssigkeit (ideal viskoser Körper) geht er gegen unendlich.

WINTER und CHAMBON zeigten in ihren experimentellen Arbeiten, dass die Bestimmung des Gelpunktes auf diesem Weg nur für Stufenwachstumsreaktionen, deren Reaktanten im stöchiometrischen Verhältnis vorliegen, exakte Ergebnisse liefert [54, 55]. Sie schlugen stattdessen folgenden Zusammenhang für die Beschreibung des Gelpunktes vor:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{\hat{n} \cdot \pi}{2}\right). \quad (2.7)$$

Dabei stellt der viskoelastische Faktor<sup>3</sup>  $\hat{n}$  einen vom Harz-Härter-System abhängigen Wert dar, der experimentell zu ermitteln ist. Im Rahmen weiterer Analysen sind für verschiedene duromere Harzsysteme die viskoelastischen Faktoren ermittelt worden [56–58]. Dabei konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass sich mit Hilfe der Beziehung 2.7 der Sol-Gel-Übergang ausreichend genau beschreiben lässt.

In diesem Zusammenhang sind in der DIN 16945 ebenfalls Prüfvorschriften zur Messung des Zeitraums bis zum Gelieren von Reaktionsharzen (Gelierzzeit) beschrieben [37]. Für eine wissenschaftliche Diskussion des Gelierverhaltens von Reaktionsharzen eignet sich die Gelierzzeit jedoch nur bedingt. Sie ist aber eine belastbare Kontrollgröße und stellt bei der Übertragung der rheometrisch ermittelten Kennwerte auf praxisbezogene Anwendungen einen wichtigen Richtwert dar.

### ***Vollständige Aushärtung***

Nach dem Überschreiten des Gelpunktes bzw. der Gelzeit härtet das Harz weiter bis zum Ende der Reaktion aus, welches theoretisch dann erreicht ist, wenn alle vorhandenen reaktiven Gruppen des Reaktionsharzes verknüpft sind. Da die Messung der Vernetzungsstellen und der noch freien reaktiven Gruppen in der Praxis nicht möglich ist, wird der Reaktionsfortschritt häufig durch den Aushärtegrad  $\alpha$  quantifiziert [59].

Die Ermittlung des Aushärtegrades erfolgt i. d. R. mittels Differenz-Thermoanalysen (DSC). Dabei wird die Gesamtreaktionsenthalpie für die vollständige Umsetzung der Reaktionspartner  $Q_T$  durch eine separate dynamische DSC-Untersuchung ermittelt. Die Aushärtegeschwindigkeit, die auch als Reaktionsrate bezeichnet wird, verhält sich hierbei proportional zum auftretenden Wärmestrom [60]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_T} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{\dot{Q}}{Q_T} \quad (2.8)$$

<sup>3</sup> Die Gleichung 2.7 leitet sich von einem Potenzgesetz ab. Aus diesem Grund wird der Faktor  $\hat{n}$  oftmals auch als viskoelastischer Exponent bezeichnet.

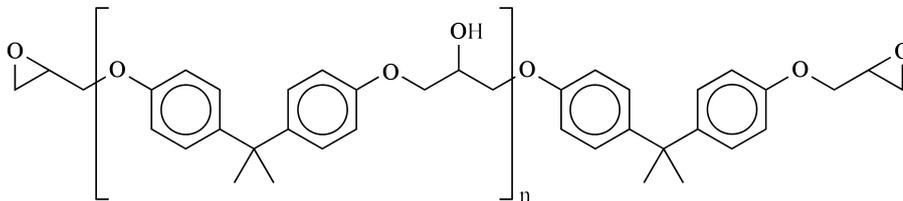
Die Bestimmung des Aushärtegrades  $\alpha$  ist durch eine partielle Integration der Beziehung 2.8 möglich:

$$\alpha = \frac{1}{Q_T} \int_0^t \frac{dQ}{dt} = \frac{Q}{Q_T} \quad (2.9)$$

Da der Aushärtegrad  $\alpha$  einen Bezug der frei werdenden Reaktionsenthalpie auf die Gesamtreaktionsenthalpie darstellt, kann er einen Wert zwischen 0 (Ausgangszustand) und 1 (vollständig konsolidiertes Harz) annehmen und wird in der Praxis meist in Prozent angegeben.

### 2.1.6.3 Epoxidharze

Neben den UP-Harzen gelten Epoxidharze zu den wichtigsten polymeren Bindemitteln für Reaktionsharzbeton. Epoxidharze besitzen hervorragende mechanische sowie chemische Eigenschaften und schwinden beim Aushärten nur in sehr geringem Umfang. Je nach den verwendeten Ausgangsprodukten existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Epoxidharzsysteme. Den größten Marktanteil, mit ca. 75 % der weltweiten Produktion, besitzen die aus Bisphenol A und Epichlorhydrin unter basischen Bedingungen kondensierten Bisphenol-A-Diglycidylether (DGEBA) [61]. Diese bestehen im Wesentlichen aus Molekülen, deren Struktur im Bild 2.8 dargestellt ist.



**Bild 2.8:** Struktur von DGEBA-Epoxidharz [62]

Aufgrund des chemischen Aufbaus kann die Härtung von Epoxidharzen durch zwei unterschiedliche Reaktionsarten erfolgen. Zum einen ist es durch die Verwendung eines anhydridischen Härterers möglich, die im Harz befindlichen Hydroxygruppen und Oxirangruppen miteinander zu vernetzen. Hierfür werden vor allem Polycarbonsäure-Anhydride (z. B. Trimellitsäureanhydrid-Addukte, Hexahydrophthalsäureanhydrid usw.) verwendet [63]. Zum anderen ist die Härtung von Epoxidharzen mit Polyaminen (z. B. Ethylendiamin, Dipropylentriamin usw.) durch eine Polyaddition der Aminogruppe mit der Oxirangruppe des Epoxidharzes zu nennen. Die Vernetzung mit Aminen kann kalthärtend durchgeführt werden. Eine anhydridische Härtung ist i. d. R. nur bei Temperaturen über 100 °C möglich. Mit Hilfe von Katalysatoren (diverse saure oder basische Verbindungen) und über die Steuerung der Temperatur lassen sich die Aushärtungsreaktionen von Epoxidharzen in einem sehr breiten Spektrum variieren [64].

Da die Härter von Epoxidharzen nicht katalytisch, sondern als Reaktionspartner fungieren, ist eine exakte Einhaltung des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses zwischen Harz und Härter für eine vollständige Aushärtung notwendig. Epoxidharze werden daher durch folgende Kennzahlen charakterisiert [65]:

- Die Epoxidäquivalentmasse (EP-Äquivalent) gibt an, wieviel Gramm des Harzes ein Mol Oxirangruppen enthalten.
- Der Epoxidwert (EP-Wert) gibt an, wieviel Mol Epoxidgruppen in 100 g Epoxidharz enthalten sind.
- Die Hydroxyäquivalentmasse (OH-Äquivalentmasse), welche angibt, wieviel Gramm des Epoxidharzes ein Mol Hydroxygruppen enthalten.

#### 2.1.6.4 Phenolharze

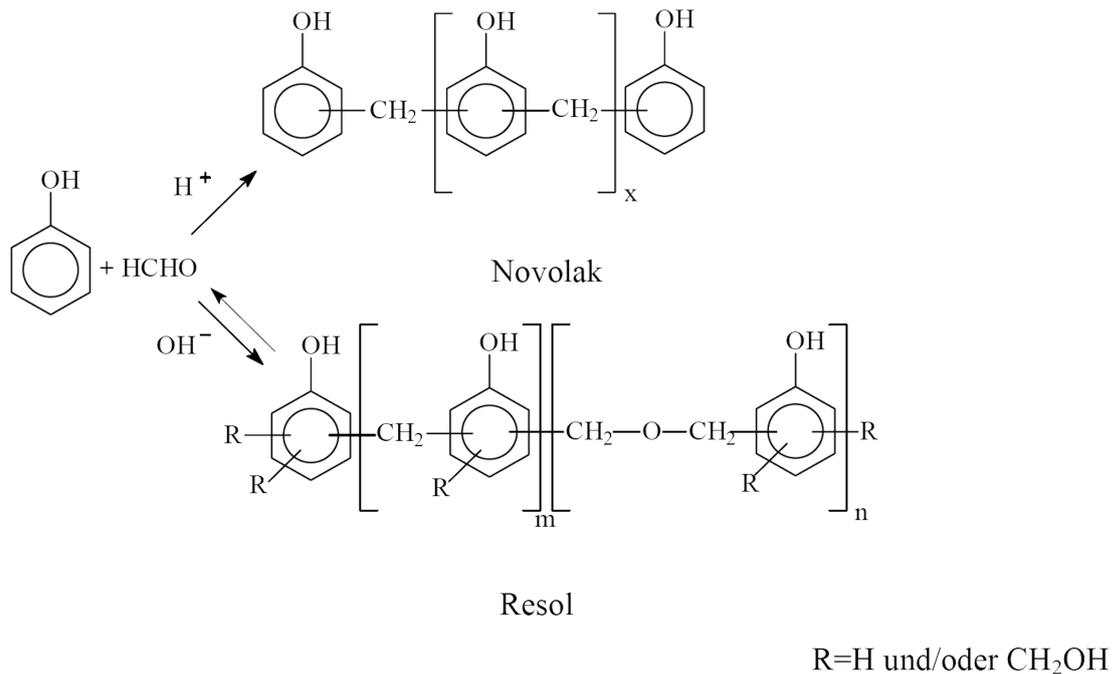
Phenolharze sind nach DIN EN ISO 472 bzw. DIN EN ISO 10082 als Kondensationsprodukte von Phenol und/oder seinen Homologen bzw. Derivaten (Kresolen) mit Aldehyden oder Ketonen definiert [66]. Sie gehören zu den ältesten Kunststoffen und werden bis heute in einer Vielzahl technischer Anwendungen eingesetzt. Phenoplaste sind sehr temperaturstabil, schwer entflammbar und besitzen einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand. Daher finden sie in der Elektroindustrie, z. B. als Batterieseparator oder Leiterplattenwerkstoff, Verwendung. Die guten thermischen Eigenschaften prädestinieren Phenolharze auch als Matrixmaterial für tribologische Anwendungen im Hochtemperaturbereich. Als Binder für diverse Schleifmittel und Reibbeläge gelten Phenolharze als Standardwerkstoff. Die hohe Kohlenstoffausbeute bei der Pyrolyse sowie die, im Verhältnis mit anderen Kunststoffen, sehr langsam verlaufende oxidative Degradation, ermöglicht den Phenoplasten auch eine große Anwendungsbreite in der Feuerfest- und Gießereiindustrie.

Unsubstituiertes Phenol und Formaldehyd<sup>4</sup> sind die Hauptrohstoffe zur Herstellung von Phenolharzen. Phenol wird heutzutage vorwiegend nach dem Cumol-Verfahren aus Benzol produziert. Die Erzeugung von Formaldehyd erfolgt durch katalytische Dehydrierung von Methanol. In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen entstehen entweder Novolake oder Resole (vgl. Bild 2.9).

Novolake bilden sich bei der Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd mit einem Molverhältnis von 1 zu kleiner 1 unter dem Zusatz von Mineralsäuren oder starken organischen Säuren als Katalysator. Sie sind lagerstabil, nicht selbsthärtend, löslich und schmelzbar. Novolake lassen sich nur mit Hilfe von Härtern weiter zu Duroplasten vernetzen. Die Novolakisomere von Standardharzen haben im Allgemeinen eine Molekülmasse von kleiner 1000 und besitzen eine durchschnittliche Verknüpfung von 3 bis 9 Phenolkernen. Sie sind bei Raumtemperatur i. d. R. fest und schmelzen bei Temperaturen zwischen 50 – 160 °C. Resole sind flüssige oder feste und schmelzbare Phenolharze, die im Gegensatz zu Novolaken reaktive Methylolgruppen, Methylenether- und gegebenenfalls Methylenaminbrücken

---

<sup>4</sup> Formaldehyd ist die Trivialbezeichnung von Metanal, dem einfachsten Aldehyd.



**Bild 2.9:** Herstellung von Phenolharz [41]

enthalten. Sie entstehen während der alkalischen Reaktion von Phenol und Formaldehyd bei einem Molverhältnis von 1 zu größer 1. Resole sind selbsthärtend und vernetzen ohne den Zusatz von weiteren Reaktionskomponenten durch Beschleuniger und/oder Wärme zu unlöslichen Duroplasten [67]. Sie sind aufgrund ihrer Reaktivität nur begrenzt lagerfähig. Die Struktur der Phenolharze hat einen großen Einfluss auf deren Reaktivität und auf die Eigenschaften der resultierenden Endprodukte. Insgesamt bestimmen folgende Faktoren den Verlauf der strukturbildenden Phenol-Aldehyd-Kondensation [68]:

- Funktionalität und Reaktivität des Phenols bzw. seiner Homologe oder Derivate
- Molverhältnis der Reaktionspartner Phenol und Formaldehyd
- Konzentration der Reaktionspartner
- pH-Wert bei der Reaktion
- Reaktionstemperatur
- Reaktionsdauer

### **Pyrolyse von Phenolharzen**

Die Überführung in einen Kohlenstoff erfolgt durch eine thermo-chemische Spaltung der Phenolharze bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffabschluss. Entsprechend der dabei ablaufenden dominanten Spaltungsreaktionen kann die Phenolharzpyrolyse in drei Temperaturbereiche unterschieden werden [69, 70].

Im Bereich von 300 – 550 °C bildet sich, aufgrund der Kondensationsreaktion von phenolischen Hydroxygruppen mit Methylengruppen, vorwiegend Wasser. Durch das Aufbrechen einzelner aliphatischer Bindeglieder entstehen außerdem Kresol und Phenol. Zwischen 400 – 800 °C erfolgt eine Überlagerung weiterer Prozesse, die dadurch gekennzeichnet sind, dass Hydroxygruppen miteinander reagieren, wobei unter der Ausbildung von Etherbrücken erneut Wasser entsteht. Teile dieses Wassers reagieren anschließend mit funktionellen Methylengruppen zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Der Wasserstoff reagiert mit vorhandenen Methylenbrücken und bildet Methan. Im letzten Temperaturbereich zwischen 560 – 900 °C findet vorwiegend eine Abspaltung des an den Benzolringen verbliebenen Wasserstoffs statt.

Als Produkt der Pyrolyse von Phenolharz entsteht ein dichter amorpher Kohlenstoff, der selbst bei hohen Temperaturen von über 2500 °C nicht grafitisierbar ist [71]. Der Massenanteil der Kohlenstoffausbeute liegt i. d. R. zwischen 40 – 60 % und ist hauptsächlich von der Art des Harzes und des gebildeten polymeren Netzwerkes abhängig [72].

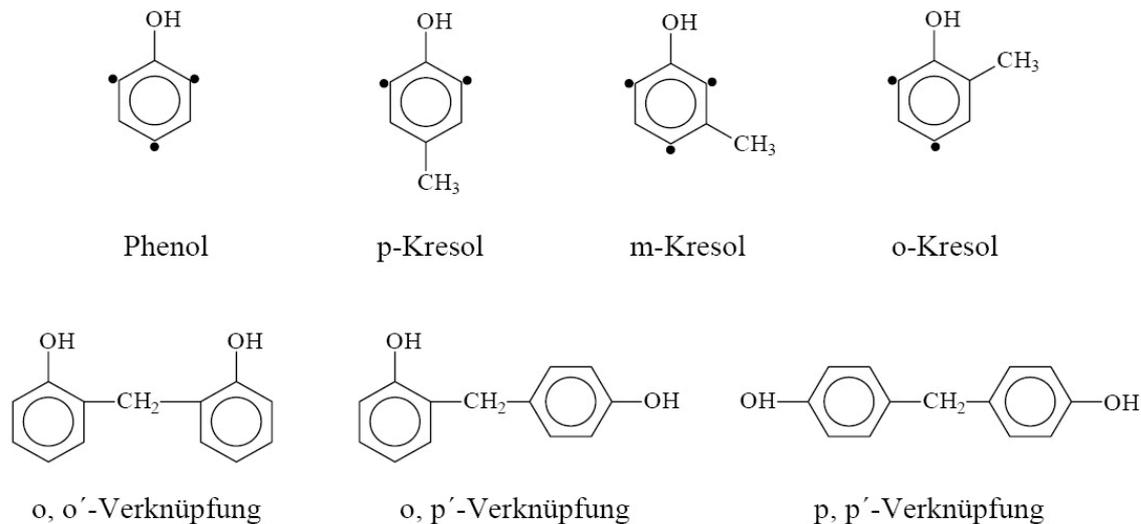
Die Größe der inneren Spannungen im Phenolharz hängt während des Pyrolyseprozesses hauptsächlich von den Gas- bzw. Dampfdrücken der entstehenden Reaktionsprodukte sowie von der Bauteilform und den daraus bedingten Schwindungen ab. Diese mechanischen Belastungen bei der Herstellung von Glaskohlenstoff können sehr leicht zu Gefügedefekten (z. B. zu Rissen) führen. Für die Defektminimierung ist sowohl das thermogravimetrische als auch das dilatometrische Verhalten des Harzes während der Pyrolyse von großer Bedeutung und determiniert die Wahl eines geeigneten Heizregimes. Im Allgemeinen finden sehr niedrige Aufheizraten im Bereich zwischen 1 – 5 K/h Anwendung [8].

### **2.1.6.5 Grundlagen zur Modifikation und Konsolidierung von Novolaken**

#### ***Modifikation von Novolaken***

In Abhängigkeit von den gewählten Verfahrensparametern entstehen bei der Kondensationsreaktion von Formaldehyd mit Phenol und/oder Kresol verschiedene Novolakisomere. Aufgrund der dreifachen Funktionalität von Phenol können sich bei der Reaktion mit Formaldehyd 3 verschiedene Zweikernverbindungen, 7 verschiedene Dreikernverbindungen, 28 Vierkernverbindungen usw. bilden.

Bei der Reaktion von einem Mol Phenol mit weniger als einem Mol Formaldehyd und sauren Bedingungen entsteht ein Gemisch verschiedener o- und p-substituierter Polymethylenphenole. Novolake mit einem hohen Anteil an ortho-Stellungen besitzen eine besondere technische Bedeutung, da sie im Vergleich eine höhere Vernetzungsgeschwindigkeit und eine niedrigere Schmelzviskosität besitzen. Die Kondensationsrichtung lässt sich hierbei durch die Wahl geeigneter Katalysatoren steuern. Übliche Katalysatoren, die bei einem pH-Wert von 3 – 5 die ortho-Kondensation begünstigen, sind vor allem Metallsalze organischer Säuren wie z. B. Zinkacetat, Magnesiumacetat oder Manganoctoat [8]. Eine para-Kondensation kann durch die Einstellung sehr niedriger pH-Werte, beispielsweise durch die Verwendung von Oxalsäure als Katalysator, begünstigt werden.



**Bild 2.10:** Darstellung der Funktionalitäten des Phenols und mögliche Zweikernverbindungen [41, 73, 74]

Es existieren noch eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten, die Verarbeitungscharakteristika sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Endprodukte zu beeinflussen. Zu diesen zählen [8, 41]:

- Der Einsatz von Phenolderivaten (Alkylphenole, Bisphenol A u. ä.),
- die Veresterung der Methylolgruppe oder der phenolischen OH-Gruppe,
- die Umsetzung mit ungesättigten Verbindungen (z. B. Verkochung mit Naturölen),
- die Umsetzung mit anorganischen Säuren oder anderen anorganischen Verbindungen,
- die Inkorporation von Kunststoff- oder Kautschukpartikeln
- sowie die Modifikation mit Epoxidverbindungen oder Polyisocyanaten (Polyether, Polyurethane).

### **Copolymerisation zwischen Novolaken und Epoxiden**

Mit Hilfe hoher Temperaturen oder geeigneter Katalysatoren ist es möglich, Novolake mit Epoxiden zu vernetzen. Neben der basisch katalysierten Härtung wird in der Literatur auch berichtet, dass sich durch Amine (Benzoldimethylamin) oder Imidazol die Härtungsreaktionen auslösen lassen [75, 76]. Im technischen Gebrauch findet jedoch Triphenylphosphin (TPP) am häufigsten Verwendung. Die bei der Verwendung dieses Katalysators zwischen Glycidylverbindungen und phenolischen Hydroxygruppen auftretenden Vernetzungsvorgänge sind im Bild 2.11 dargestellt<sup>5</sup>. Die Reaktion beginnt durch die Aufspaltung

<sup>5</sup> [!]: Im Bild der Vernetzungsreaktionen von Phenolharz und Epoxidharz mit TPP, aus der Quelle [77], ist die Glycidylgruppe des Epoxidharzes in der vereinfachten Form, aufgrund einer fehlenden CH<sub>2</sub>-Gruppe, unpräzise dargestellt.

des Epoxidrings unter Bildung eines Zwitterions mit dem TPP (A). Das gebildete Zwitterion vollzieht anschließend einen Protonentransfer mit einer Hydroxygruppe des Novolaks (B). Es entsteht ein Phenolatanion, das sich anschließend mit der Glycidylgruppe des Epoxidharzes vernetzt (D). Das durch das Aufbrechen der Epoxidgruppe entstandene Ion führt erneut einen Protonentransfer mit einer Hydroxygruppe durch.

Die Härtung von di- und trifunktionellen Epoxidharzen mit geeigneten Polyphenolen ergibt ein regelmäßiges Netzwerk aus aromatischen und aliphatischen Molekülabschnitten, die über Etherbrücken miteinander gekoppelt sind. Durch die Einbindung der Polyphenole erreicht man eine, im Verhältnis zur Amin- bzw. Anhydridhärtung von Epoxidharzen, höhere Hydrolyse- und Oxidationsbeständigkeit nach der Härtung im Temperaturbereich von 130 – 180 °C [78].

### ***Vernetzung von Novolaken mit Hexamethylentetramin***

Für die Vernetzung von Novolaken wird im Allgemeinen als Härterkomponente Hexamethylentetramin (HMTA) verwendet. Das Bild 2.12 zeigt schematisch die dabei ablaufenden Prozesse. Bei Temperaturen von 90 – 170 °C entstehen zunächst unter der Abspaltung von Ammoniak miteinander vernetzte Hydroxybenzylamine und Benzoxazine sowie in geringen Mengen Triazine, Diamine und Ether. Dieser Zwischenzustand wird als B-Zustand oder Resitolzustand bezeichnet. Im B-Zustand besitzen die Phenoplaste sehr niedrige mechanische Festigkeiten und sind noch quellbar, jedoch nicht mehr löslich. Erst bei Temperaturen von über 170 °C lagern sich die Aminbrücken der Zwischenprodukte in Methylenbrücken unter der Abspaltung von weiterem Ammoniak um und es bildet sich ein hochmolekulares Resitgitter.

ZHANG und SOLOMON haben in einer Reihe von Arbeiten die wichtigsten auftretenden Grundreaktionen bei der Härtung von Novolaken untersucht und die Zusammenhänge der ablaufenden Härtungsreaktionen charakterisiert [82–86]. Bei der Härtung von Novolaken mit HMTA spielt neben dem Härteranteil das Verhältnis der para- und ortho-Reaktive im Isomerengemisch des Harzes eine entscheidende Rolle [82]. Je nach Harz/Härter-Verhältnis und Isomerengemisch entstehen bei der Vernetzung unterschiedliche Mengenanteile der Zwischenprodukte. Die dabei ablaufenden Reaktionen nehmen einen bedeutenden Einfluss auf das Aushärtungsverhalten und auf die Form des sich bildenden Polymernetzwerkes.

Überwiegend ortho-gebundene Novolake härten mit einem relativ niedrigen Hexamethylentetraminanteil bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen [84,85]. An Modellreaktionen wurde gezeigt, dass Benzoaxazin mit 2,4-Xylenol bei Temperaturen ab 90 °C vernetzt, während die Polymerisation von 2,6-Xylenol mit Benzoaxazin erst bei 135 °C startet. Bei der Härtung von ortho-gebundenen Phenolisomeren entstehen auch vergleichsweise wenige instabile Zwischen- und Nebenprodukte [87].

Trotz der sehr guten Kenntnis bezüglich der Reaktionsmechanismen während der Novolak-HMTA-Härtung, existieren fast keine Ansätze bezüglich der Absenkung der für die Initiierung der Vernetzungsreaktion notwendigen Temperatur. Einzig ILIEV und seine Kol-

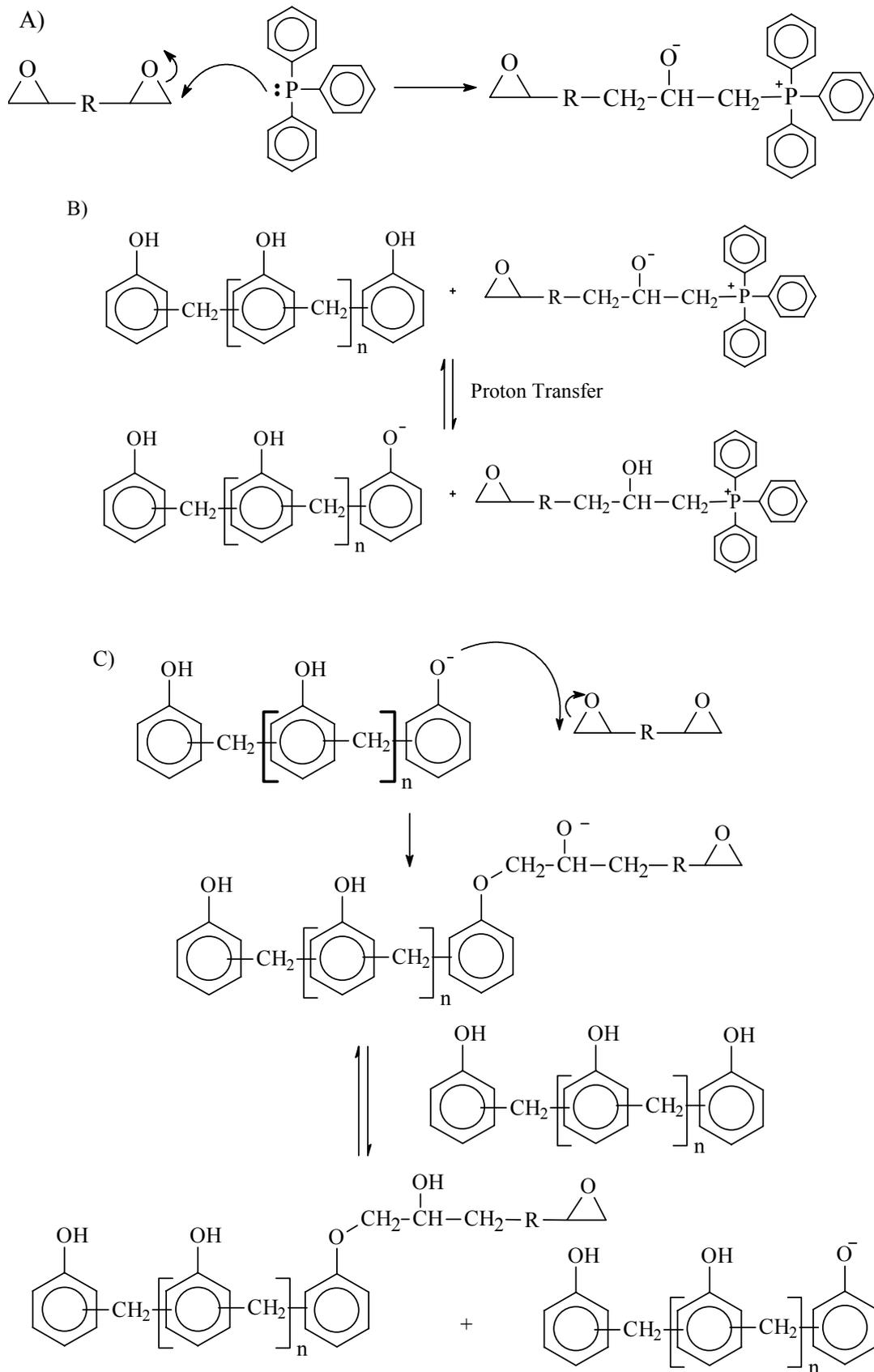


Bild 2.11: Härtung von Novolak-Epoxidharz-Systemen mit dem Katalysator TPP [77]

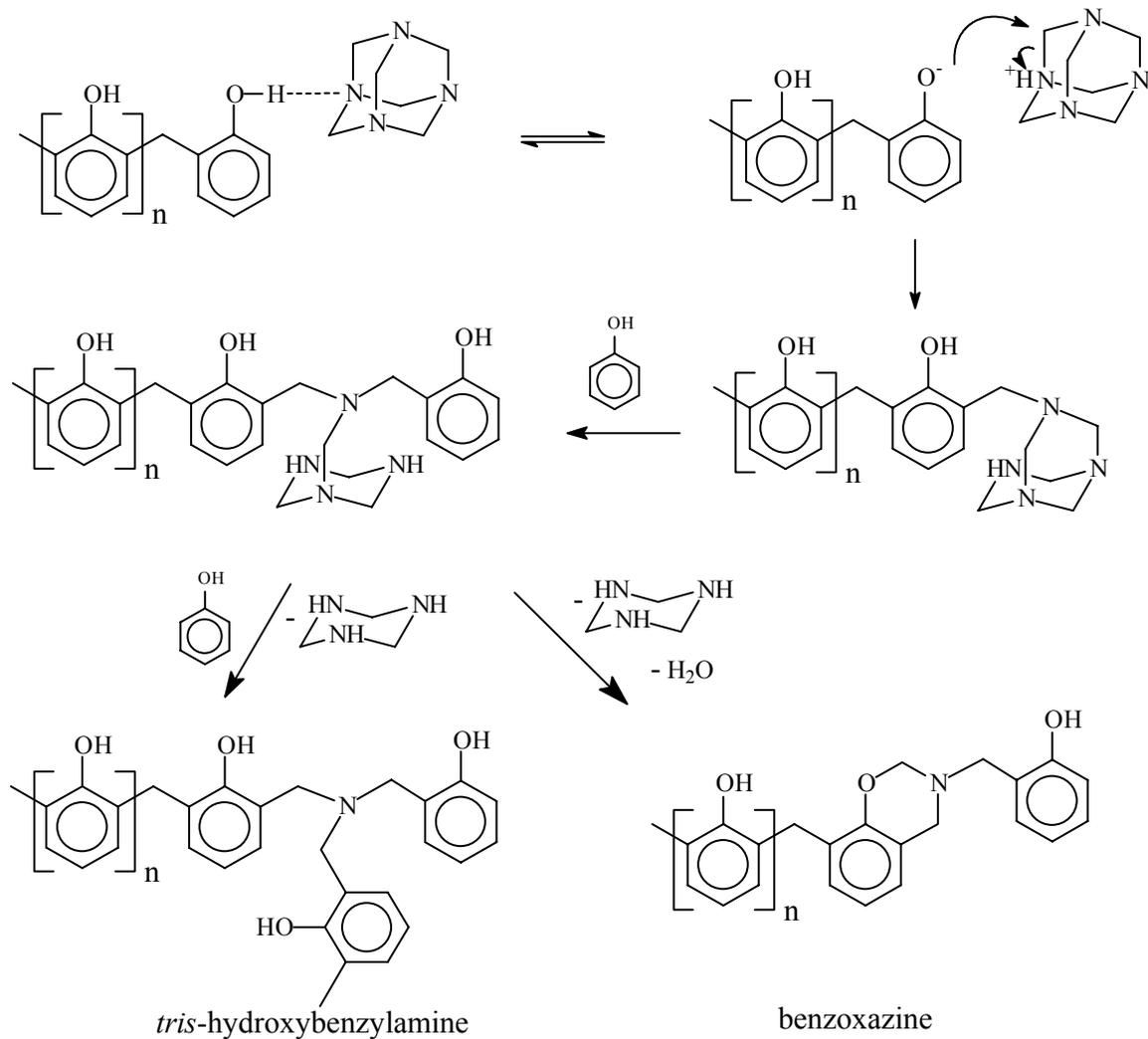


Bild 2.12: Härtung von Novolak mit Hexamethylentetramin [41, 73, 77, 79–81]

legen berichten über die Herabsetzung der Härtungstemperatur bei der Reaktion eines in Ethanol bzw. Ethylglycol gelösten Novolaks mit HMTA durch die Modifizierung mit para-tert-Butylphenol [88].

## 2.2 Siliciumcarbid

### 2.2.1 Varianten von Siliciumcarbidkeramiken

Siliciumcarbid besitzt mehr als 170 bekannte Kristallmodifikationen, wobei nur eine dieser ein kubisches Gitter enthält. Dieses sogenannte  $\beta$ -SiC bildet sich bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 1800 °C und wird daher oft als Tieftemperaturmodifikation bezeichnet. Alle anderen Polytypen besitzen entweder eine hexagonale oder eine rhomboedrische Einheitszelle und werden als  $\alpha$ -SiC zusammengefasst [89, 90].

Seit der erstmaligen Synthese durch ACHESON, dessen Methode auch heute noch das Standardverfahren für die Produktion von  $\alpha$ -SiC darstellt, haben sich auch unterschiedliche industrielle Techniken zur Herstellung von Werkstoffvarianten auf der Basis von SiC etabliert. Die dementsprechend verschiedenen Siliciumcarbidkeramiken unterscheiden sich in ihren Eigenschaftsprofilen teils deutlich voneinander und lassen sich gemäß der Bindungsart in artfremdgebundenes bzw. arteigen gebundenes oder bezüglich spezifischer Eigenschaften, beispielsweise in offenporöses oder dichtes Siliciumcarbid, einteilen (vgl. Tabelle 2.3).

Trotz der teils signifikanten Unterschiede, zeichnen sich alle Siliciumcarbidvarianten durch ihre guten tribologischen Eigenschaften sowie ihre hohen chemischen, oxidativen und thermischen Beständigkeiten aus. Vor allem wegen ihrer hohen Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit zählen SiC-Werkstoffe zu den wichtigsten Struktur- und Konstruktionskeramiken im gesamten Maschinen- und Anlagenbau.

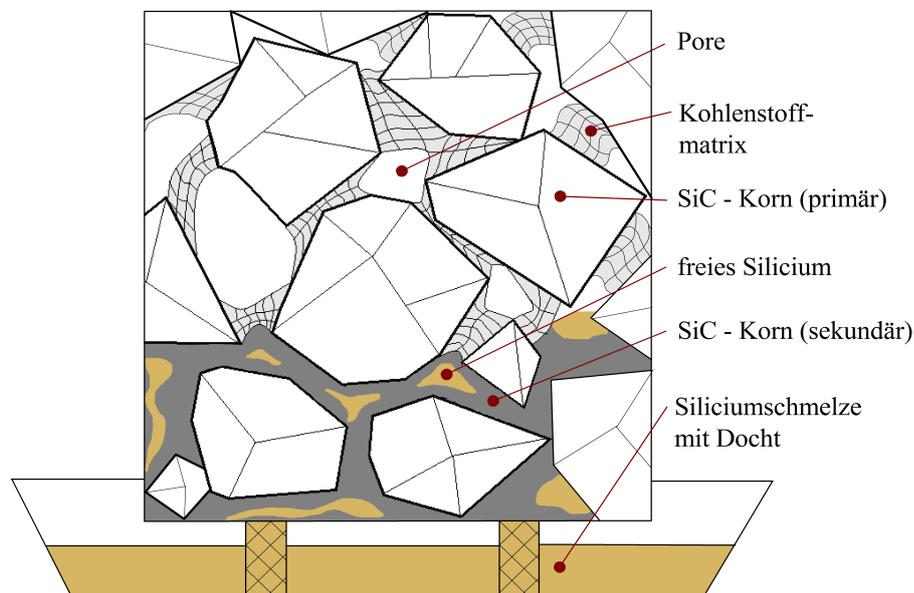
Für großdimensionierte Bauteile eignet sich SiSiC besonders, da im Herstellungsprozess während der Flüssig- bzw. Gasphasensilicierung keine bzw. nur minimale Bauteilschwindungen auftreten. Aufgrund dieser Charakteristik ist – im Zusammenhang mit der eingangs formulierten Aufgabenstellung – siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid als Werkstoff für die Herstellung komplexer großdimensionierter, mechanisch, thermisch und medial hochbeanspruchter Bauteile prädestiniert.

**Tabelle 2.3:** Vergleich der Eigenschaften unterschiedlicher Siliciumcarbidarten [91]

Eigenschaften	dichtes SiC			offenporiges SiC	
	LPSSiC	SSiC	SiSiC	RSiC	NSiC
Offene Porosität in %	< 1	0	0	10 - 15	10 - 15
Dichte in $\text{g/cm}^3$	3,2 - 3,24	3,08 - 3,15	3,05 - 3,12	2,6 - 2,8	2,7 - 2,82
Biegefestigkeit in MPa	600	260 - 500	180 - 450	80 - 120	180 - 200
Elastizitätsmodul in GPa	420	350 - 450	270 - 400	230 - 280	150 - 240
Härte (HV) in GPa	22	23 - 26	14 - 25	25	-
Spannungsintensitätsfaktor in $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	6	3 - 4,8	3 - 5	3 - 4	-
WEIBULL-Modul	10 - 15	9 - 19	14 - 16	10 - 12	10 - 12
spez. Wärmeleitfähigkeit in $\frac{\text{W}}{\text{K}\cdot\text{m}}$	100	40 - 120	100 - 160	18 - 20	14 - 15
Längenausdehnungskoeffizient in $\frac{10^{-6}}{\text{K}}$	4,1	4,0 - 4,8	4,0 - 4,8	4,0 - 4,8	4,5

### 2.2.2 Siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid

Die Herstellung von reaktionsgebundenem, siliciuminfiltriertem SiC (SiSiC) erfolgt gewöhnlich durch einen Infiltrationsprozess von flüssigem Silicium in einen porösen Grünkörper aus zumeist kohlenstoffgebundenem Siliciumcarbid (C-SiC). Das Bild 2.13 verdeutlicht den Prozess der Flüssigsilicierung (LSI), der i. d. R. bei Temperaturen zwischen 1450 – 1700 °C durchgeführt wird. Dabei strömt das flüssige Silicium aufgrund der Kapillarkräfte in den porösen Körper und reagiert über Lösungsausscheidungsreaktionen mit dem vorhandenen freien Kohlenstoff zu einer sekundären SiC-Phase. Die Umsetzung des Kohlenstoffs erfolgt nach folgender Gleichung:



**Bild 2.13:** Schematische Darstellung der Infiltration poröser C-SiC Grünkörper mit flüssigem Silicium

Die Reaktion ist aufgrund der unterschiedlichen molaren Volumen (vgl. Tabelle 2.4) durch eine Volumenexpansion gekennzeichnet. Für die Infiltrier- und Silicierfähigkeit ist daher die Rohdichte der Binderphase, die durch den Kohlenstoff (Grafit, Glaskohlenstoff o. ä.) und Poren bestimmt wird, von entscheidender Bedeutung. Vorausgesetzt, dass sich bei der Reaktion von Silicium und Kohlenstoff in der Binderphase das Volumen des Formkörpers nicht ändert, beträgt deren theoretisch optimale Rohdichte 0,96 g/cm<sup>3</sup>. Insofern diese einen höheren Wert annimmt, kann es zur Ausbildung einer dichten SiC-Schicht an der Reaktionsfront kommen, die ein weiteres Einströmen des flüssigen Siliciums in den Grünkörper verhindert. In der Praxis werden daher Rohdichten der Binderphase von ≈ 0,9 g/cm<sup>3</sup> angestrebt.

Mit der Annahme, dass der im Grünkörper vorliegende Kohlenstoff beim LSI-Prozess vollständig umgesetzt wird, sich die verbleibende Porosität mit Silicium füllt und keine Volumenänderung des zu infiltrierenden Körpers auftritt, kann die Dichte der resultierenden SiSiC-Keramik durch die Kenntnis der Grundichte  $\rho_{SiC-C}$  und des Massenanteils des Kohlenstoffs im Grünling  $\omega_C$  durch folgende Beziehung berechnet werden (vgl. [92]):

$$\rho_{SiSiC} = \rho_{SiC-C} \cdot (0,645 \cdot (\omega_C/100 \%) + 0,276) + 2,33 \text{ g/cm}^3 \quad (2.11)$$

Die Volumenanteile der einzelnen Phasen im SiSiC lassen sich mit der Annahme eines porfreien Werkstoffes durch die Verhältnisse der Rohdichte des SiSiC wie folgt abschätzen:

$$\varphi_{Si} = \frac{\rho_{SiSiC} - \rho_{SiC}}{\rho_{Si} - \rho_{SiC}} \cdot 100 \% \quad (2.12)$$

$$\varphi_{SiC} = \frac{\rho_{SiSiC} - \rho_{Si}}{\rho_{SiC} - \rho_{Si}} \cdot 100 \% \quad (2.13)$$

Derzeitig kommerziell erhältliche SiSiC Werkstoffe erreichen Dichten zwischen  $3,0 - 3,1 \text{ g/cm}^3$  und besitzen damit einen Volumenanteil von  $12 - 24 \%$  an freiem Silicium.

**Tabelle 2.4:** Ausgewählte Eigenschaften von Silicium, Grafit und SiC

Werkstoff	Dichte in $\text{g/cm}^3$	Molares Volumen in $\text{cm}^3/\text{mol}$	Molare Masse in $\text{g/mol}$
Silicium	2,33	12,06	28,09
Grafit	2,26 <sup>6</sup>	5,31	12,01
Siliciumcarbid	3,21	12,49	40,10

## 2.3 Kriterien für die Auslegung keramischer Bauteile

In Festkörpern, die dem HOOKEschen Gesetz (Gleichung 2.14) entsprechen, besteht bis zur Grenze des elastischen Werkstoffverhaltens ein linearer Zusammenhang zwischen eingetragener mechanischer Spannung und der resultierenden Dehnung, dessen Anstieg durch den Elastizitätsmodul  $E$  als Proportionalitätsfaktor gekennzeichnet ist:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.14)$$

<sup>6</sup> beim idealen Einkristall

Beim Überschreiten einer Grenzspannung (Fließgrenze) verlassen duktile Werkstoffe den linear-elastischen Werkstoffbereich und reagieren mit plastischen oder viskoelastischen Formänderungen. Keramische Materialien hingegen besitzen, zumindest bei Temperaturen weit unter deren Schmelzpunkt, nicht die Möglichkeiten sich derart zu verformen und brechen spröde. Dabei ist die Vorhersage des Werkstoffverhaltens von Keramiken nicht ausschließlich durch die Gegenüberstellung der Festigkeit mit der durch einen Lasteintrag induzierten Spannung möglich, sondern wird von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren beeinflusst. Zu diesen zählen vor allem

- die Werkstoffeigenschaften (Festigkeit, Steifigkeit, Zähigkeit, WEIBULL-Modul usw.),
- die Art der Belastung (zyklisch/statisch, Belastungsdauer, Medien- und Temperatureinfluss usw.)
- und geometrische Einflüsse (belastetes Bauteilvolumen, Kerben, Oberflächenrauigkeit usw.).

Hersteller und Anwender beurteilen die mechanische Belastbarkeit keramischer Bauteile daher derzeit auf vier Wegen [91]:

- Entsprechend der Erfahrung (intuitives Wissen),
- mit analytischen Berechnungen und/oder
- numerischen Ermittlung der Spannungsverteilungen sowie
- der anschließenden Berechnung der Ausfallwahrscheinlichkeiten mittels statistischer Methoden.

Im Folgenden wird daher eine Übersicht über die grundlegenden Modelle für die Beschreibung der Werkstoffeigenschaften sowie zur Auslegung keramischer Bauteile gegeben.

## 2.3.1 Bruchkriterien

### 2.3.1.1 GRIFFITH-Kriterium

Durch energetische Betrachtungen ist es GRIFFITH gelungen, eine Beziehung herzuleiten, die die Abhängigkeit der für die Rissausbreitung erforderliche Spannung  $\sigma$  von der Größe  $a$  einer Fehlstelle in einem spröden Material wiedergibt:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}} \quad (2.15)$$

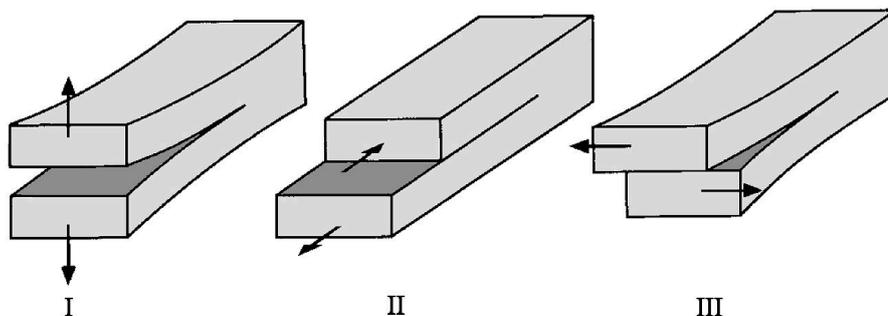
Im Falle eines idealisierten keramischen Werkstoffes entspräche die Fehlstellengröße  $a$  dem Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen. Demnach können theoretische Festigkeiten in der Größenordnung von  $1/10$  bis  $1/15$  des E-Moduls abgeleitet werden. Die in Keramiken reell erreichbaren Festigkeiten liegen jedoch mehrere Größenordnungen niedriger als die theoretisch berechneten. Dies ist Gefügeinhomogenitäten (Mikrorisse, Poren, Fremdstoffeinschlüsse usw.) geschuldet, die als Fehlstellen zählen.

Neben den Inhomogenitäten und Fehlern beeinflussen auch die Korngrößen im Gefüge die Festigkeit. Wenn man den Korndurchmesser als bruchauslösende Fehlstellengröße  $a$  im Sinne der GRIFFITH-Gleichung auffasst, entspricht demnach die für die Rissausbreitung erforderliche Spannung  $\sigma \propto \sqrt{\frac{1}{a}}$ . Mit steigender Korngröße nimmt somit, theoretisch betrachtet, die Festigkeit ab. Experimentelle Beobachtungen bestätigen dies prinzipiell, zeigen aber teils deutliche Abweichungen zum Modell nach GRIFFITH. Aufbauend auf empirischen Daten unterschiedlicher Keramiken haben aus diesem Grund eine Vielzahl von Autoren die GRIFFITH-Gleichung angepasst, um bessere Ergebnisse bei der Abschätzung der Abhängigkeit zwischen Korngröße und Festigkeit im keramischen Gefüge zu erzielen [93]. Eine der bekanntesten Gleichungen hierfür liefert KNUDSEN, wobei die Faktoren  $w$  und  $o$  empirisch ermittelte Konstanten darstellen [94]:

$$\sigma = w \cdot a^{-o} \quad (2.16)$$

### 2.3.1.2 Bruchzähigkeit

In Anlehnung an das GRIFFITH-Kriterium erfolgt die Auslegung von keramischen Bauteilen vorwiegend auf der Basis der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM), die die Spannungsüberhöhung an Fehlstellen bzw. Gefügedefekten und den Typ der dadurch induzierten Rissausbreitung diskutiert. Das Bild 2.14 zeigt die Arten möglicher Rissausbreitungen, die abhängig von unterschiedlichen Belastungsarten entstehen können. Für spröde Werkstoffe stellt die Belastungsart I, bei der sich die Rissebene senkrecht zu einer Zugspannung ausbreitet, die kritische Beanspruchung dar.



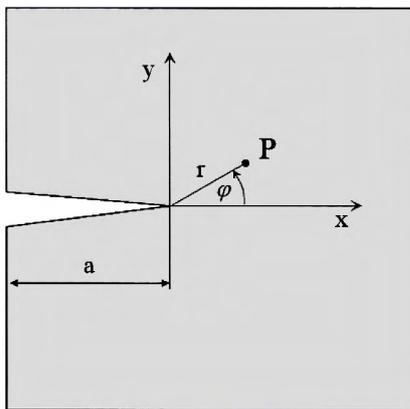
**Bild 2.14:** Mögliche Rissausbreitungen aufgrund unterschiedlicher Belastungsarten (I = Normalbeanspruchung, II = Scher- und III = Torsionsbeanspruchung) [95]

Die Beanspruchung nach dieser Belastungsart wird durch den Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  charakterisiert, der wie folgt bestimmt wird:

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y \quad (2.17)$$

Y ist hierbei ein dimensionsloser Geometriefaktor, der den Beanspruchungsmodus (Bauteilgeometrie und Lasteinleitung) sowie die Lage und die Form des Risses berücksichtigt. Er ist über numerische und empirische Methoden für viele verschiedene Grundbelastungsarten berechnet und in Tabellenbüchern zusammengestellt [96, 97]. Für einen kreisförmigen Riss in einem unendlich ausgedehnten Körper unter Zugbelastung beträgt  $Y = 2/\pi = 0,637$ . Diese Rissform stellt eine Basislösung für alle räumlichen Rissprobleme dar [98]. Für Kantenrisse beträgt  $Y = 0,76$ . Der Geometriefaktor für Oberflächenrisse ist vorwiegend von der Risslänge und Risttiefe sowie dem Verhältnis der Risttiefe zur Bauteiltiefe abhängig. Für halb elliptische Oberflächenrisse, deren Risttiefe zur Bauteiltiefe vernachlässigbar klein ist, besitzt Y einen Wert von ca. 0,75.

Der Spannungsintensitätsfaktor ermöglicht eine Aussage über die Intensität und die Verteilung eines Spannungsfeldes, das an einem gegebenen Defekt entsteht. Dieses ist auch vom Abstand  $r$  von der Risspitze sowie vom Winkel  $\varphi$  abhängig (vgl. Bild 2.15) [97].



$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix}_P = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\frac{\varphi}{2}) \left[ 1 - \sin(\frac{\varphi}{2}) \sin(\frac{3\varphi}{2}) \right] \\ \cos(\frac{\varphi}{2}) \left[ 1 + \sin(\frac{\varphi}{2}) \sin(\frac{3\varphi}{2}) \right] \\ \sin(\frac{\varphi}{2}) \cos(\frac{\varphi}{2}) \cos(\frac{3\varphi}{2}) \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

**Bild 2.15:** Spannungsverteilung in der Nähe eines Kerbes an der Oberfläche [97]

Spröde Werkstoffe besitzen einen kritischen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$ , der ein Maß für deren Risszähigkeit darstellt und bei dem ein instabiles bzw. überkritisches Risswachstum eintritt. In einem statisch belasteten Werkstoff beginnt dies unter folgender Voraussetzung:

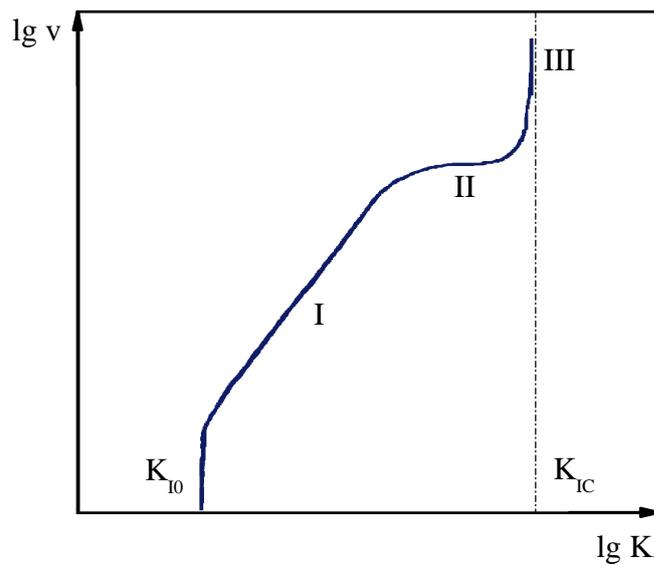
$$K_I \geq K_{IC} \quad (2.19)$$

Ein Vergleich der an den hochbeanspruchten Stellen im Bauteil berechneten  $K_I$ -Werte mit dem experimentell ermittelten kritischen Spannungsintensitätsfaktor bietet somit für die werkstoffseitige und konstruktive Auslegung die Möglichkeit der Vorhersage eines spröden Bauteilversagens. Ebenfalls bietet sich der kritische Spannungsintensitätsfaktor als Werkstoffkennwert an, mit dem sich der Widerstand unterschiedlicher Materialien gegen kritisches Risswachstum miteinander vergleichen lässt.

### 2.3.1.3 Unterkritisches Risswachstum

Als unterkritisches Risswachstum bezeichnet man das durch äußere und innere Faktoren bedingte zeitabhängige Wachstum eines Risses in einem spröden Werkstoff. Technische Bedeutung besitzt insbesondere die Spannungsrissskorrosion unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, die vor allem bei polykristallinen Keramiken mit glashaltiger Korngrenzenphase beobachtet wird. Das atomare Netzwerk der Glasphase wird hierbei in Gegenwart von Wassermolekülen durch die Anlagerung von Hydroxidionen geschwächt. In Verbindung mit mechanischen Spannungen kann dieser Effekt zu einer langsam ablaufenden Vergrößerung von Fehlstellen unterhalb des kritischen Spannungsintensitätsfaktors führen, bis diese selbst eine kritische Größe erreichen und ein instabiles Risswachstum einsetzt [97].

Das Phänomen des unterkritischen Risswachstums kann durch den Zusammenhang zwischen der Risswachstumsgeschwindigkeit und dem Spannungsintensitätsfaktor beschrieben und charakterisiert werden. Der typische Verlauf einer solchen  $v - K_I$ -Kurve ist im Bild 2.16 dargestellt.



**Bild 2.16:** Typischer Verlauf der Risswachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor beim Auftreten von unterkritischem Risswachstum [99]

Unterhalb der Spannungsintensität  $K_{I0}$ , die auch als „Fatigue limit“ bezeichnet wird, findet kein unterkritisches Risswachstum statt. Erst beim Überschreiten dieses Wertes beginnt in der Zone I eine langsame Vergrößerung der Fehlstelle. Bei einigen Werkstoffen schließt sich bei höherer Belastung der Bereich II an, in dem die Risswachstumsgeschwindigkeit nicht mehr weiter ansteigt. Wenn die Spannungsintensität schließlich die Risszähigkeit  $K_{IC}$  erreicht (Zone III) erfolgt der Sprödbruch der Keramik. Für die physikalisch-mathematischen Beschreibungen des Risswachstums sei an dieser Stelle auf die Übersichtsliteratur verwiesen [100].

Auch in mechanisch belasteten SiSiC-Keramiken kann unterkritisches Risswachstum auftreten. Im Vergleich mit anderen Keramiken ist der Einfluss des unterkritischen Risswachstums jedoch sehr gering ausgeprägt. So wurde festgestellt, dass die Dauerfestigkeit von SiSiC nicht unter einer Spannung entsprechend 80 % der Kurzzeitfestigkeit liegt [101–103]. Ebenfalls konnte in unterschiedlichen Untersuchungen gezeigt werden, dass sowohl in gesintertem SiC als auch in siliciuminfiltriertem SiC keine Werkstoffermüdung durch zyklische Beanspruchung auftritt [104, 105].

## 2.3.2 Ausfallwahrscheinlichkeiten und Größeneinfluss

### 2.3.2.1 WEIBULL-Verteilung

Benutzt man als Festigkeitsäquivalent die mittlere Bruchspannung des Werkstoffes, betragen die Standardabweichungen der tatsächlichen Festigkeit bei duktilen Werkstoffen nur ungefähr  $\pm 4 - 8 \%$ . Bei Keramiken betragen diese Abweichungen bis zu  $\pm 80 \%$  [100]. Die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften wird daher mit Hilfe der WEIBULL-Statistik durchgeführt [106]. Ausgehend von der Verteilungsdichtefunktion für die Streuung der Festigkeit eines Werkstoffes kann die Überlebenswahrscheinlichkeit  $1-F$  eines Bauteils mit dem Volumen  $V_i$ , das mit der Spannung  $\sigma_i$  beaufschlagt ist, wie folgt berechnet werden [97]:

$$1 - F(\sigma_i) = \exp \left[ -\frac{V_i}{V_0} \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.20)$$

Der Wert  $V_0$  entspricht hierbei einem Normierungs- bzw. Einheitsvolumen. Die WEIBULL-Festigkeit  $\sigma_0$  gleicht jener Spannung, bei der ein Normvolumenelement eine Bruchwahrscheinlichkeit von  $F = (1 - 1/e) \approx 0,632$  besitzt. Der WEIBULL-Modul  $m$  ist eine wichtige Kenngröße der Bruchmechanik und charakterisiert die Streuung der Festigkeiten. Die Bestimmung der WEIBULL-Parameter  $\sigma_0$  und  $m$  kann entsprechend der DIN EN 843 durch 4-Punkt-Biegebruchversuche erfolgen [107].

Die Auswertung ist auf grafischem Weg mit dem sogenannten WEIBULL-Diagramm möglich. Dazu wird die Gleichung 2.20 in folgende logarithmische Form überführt:

$$\ln \ln \frac{1}{1 - F_i} = m \cdot \ln(\sigma_i) - m \cdot \ln(\sigma_0) = 0 \quad (2.21)$$

Bei der Auftragung von  $\ln \ln \frac{1}{1 - F}$  gegen  $\ln(\sigma_i)$  ordnen sich die Messwerte der Biegebruchproben so an, dass sie in die Form einer Regressionsgeraden interpoliert werden können. Der WEIBULL-Parameter  $m$  entspricht dann der Steigung der Geraden und die WEIBULL-Festigkeit  $\sigma_0$  dem Wert der Spannung in deren Nullstelle.

Für eine möglichst genaue Schätzung der WEIBULL-Parameter wird in der Norm ein, auf der Maximum-Likelihood-Methode basierender, Algorithmus empfohlen. Die Likelihood-Funktion  $L$  für eine Fehlerverteilung ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$L = \prod_{i=1}^n \left( \frac{m}{\sigma_0} \right) \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^{m-1} \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.22)$$

Der Wert  $n$  steht hierbei für die Anzahl der einzelnen Bruchfestigkeitswerte. Um die WEIBULL-Schätzwerte  $\hat{m}$  und  $\hat{\sigma}_0$  zu berechnen, ist das Maximum der Likelihood-Funktion zu bestimmen. Durch Differenzieren von  $\ln(L)$  nach  $m$  und  $\sigma_0$  und Gleichsetzen der resultierenden Funktion mit Null, ergibt sich eine Gleichung, mit der der Schätzwert des WEIBULL-Moduls  $\hat{m}$  numerisch ermittelt werden kann:

$$0 = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i^{\hat{m}} \ln(\sigma_i)}{\sum_{i=1}^n \sigma_i^{\hat{m}}} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln(\sigma_i) - \frac{1}{\hat{m}} \quad (2.23)$$

Mit  $\hat{m}$  lässt sich danach  $\hat{\sigma}_0$  wie folgt berechnen:

$$\hat{\sigma}_0 = \left[ \left( \sum_{i=1}^n \sigma_i^{\hat{m}} \right) \frac{1}{n} \right]^{\frac{1}{\hat{m}}} \quad (2.24)$$

Der durch diese Methode erhaltene Schätzwert  $\hat{m}$  besitzt eine von der Probenanzahl abhängige systematische Abweichung, die eine Überbewertung des wahren WEIBULL-Moduls zur Folge hat. Es ist deshalb noch erforderlich, den Schätzwert des WEIBULL-Moduls mit einem, von der Probenanzahl abhängigen, Faktor  $b_{\text{korr.}}$  zu berichtigen,

$$\hat{m}_{\text{korr.}} = \hat{m} \cdot b_{\text{korr.}} \quad (2.25)$$

wobei  $b_{\text{korr.}}$  für  $5 \leq n \leq 120$  wie folgt approximiert werden kann:

$$b_{\text{korr.}} = 1 - 1.593145 \cdot n^{-1.046958} \quad (2.26)$$

### 2.3.2.2 Einfluss des Bauteilvolumens

Aufgrund der statistischen Verteilung von Fehlstellen ist für spröde Werkstoffe auch die Größe des belasteten Volumens ein Parameter, der die Festigkeit beeinflusst. Die Angabe der WEIBULL-Festigkeit ist daher nur sinnvoll wenn auch auf die Prüfnorm bzw. das verwendete effektive belastete Prüfvolumen  $V_{\text{eff}}$  verwiesen wird.

Für 4-Punkt-Biegebruchproben mit der Breite  $b$ , der Höhe  $h$  sowie den Auflageabständen der Prüfmaschine  $l_1$  und  $l_2$  mit  $l_2 > l_1$  berechnet sich  $V_{\text{eff}}$  wie folgt [108, 109]:

$$V_{\text{eff}} = \frac{b \cdot h \cdot l_2 \left( \frac{l_1}{l_2} \cdot m + 1 \right)}{2(m+1)^2} \quad (2.27)$$

Aufgrund des Volumeneffektes wird die WEIBULL-Festigkeit oftmals auf ein Volumen von  $V_0 = 1 \text{ mm}^3$  bezogen. Die diesem Einheitsvolumen zugehörige WEIBULL-Festigkeit  $\sigma_{0V}$  berechnet sich zu:

$$\sigma_{0V} = \sigma_0 \left( \frac{V_{\text{eff}}}{1 \text{ mm}^3} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2.28)$$

Mit Hilfe der so normierten WEIBULL-Festigkeit kann auf sehr einfache Weise der Volumeneinfluss, beispielsweise bei großen zugspannungsbelasteten Bauteilen, berechnet werden:

$$\sigma_{BT} = \sigma_{0V} \left( \frac{1 \text{ mm}^3}{V_{BT\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2.29)$$

Diese Abschätzung unterliegt jedoch den Einschränkungen, dass die auftretenden Belastungen im Bauteil mit denen der Biegebruchtests, aus denen  $\sigma_{0V}$  berechnet wurde, vergleichbar sind. Insofern ein inhomogener oder ein mehrachsiger Spannungszustand im Bauteilvolumen vorliegt, liefert die Gleichung 2.29 keine exakten Ergebnisse mehr [97, 100, 110].

### 2.3.3 Bauteilauslegung

Aufbauend auf den, in den vorherigen Abschnitten skizzierten, statistischen und physikalischen Beschreibungen der Versagensmechanismen von keramischen Werkstoffen, existiert für die ingenieurtechnische Auslegung die Forderung nach einem Modell, mit dem ein rechnerischer Nachweis der Festigkeit, Zuverlässigkeit und der Lebensdauer von keramischen Bauteilen geführt werden kann. Zum derzeitigen Stand der Forschung existiert ein solches universell anwendbares Berechnungsverfahren jedoch noch nicht. Zum einen sind nur wenige anwendungsnahe Kennwerte veröffentlicht, die beispielsweise das Ermüdungsverhalten oder die Schwingfestigkeit der einzelnen keramischen Werkstoffe umfassend charakterisieren [96, 111]. Zum anderen besitzen auch die vielfältigen Produktionsschritte und -verfahren einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften und ihre Streuung, so dass selbst die Kennwerte bei sehr gut charakterisierten Keramiken hohe Unsicherheiten bezüglich der jeweiligen Anwendungsfelder aufweisen. Ein Beispiel hierfür sind die, durch die Einflüsse der thermischen Prozesse und der Bauteilgeometrie entstehenden kaum quantifizierbaren, Eigenspannungen.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Festsetzung eines allgemeingültigen Auslegungsverfahrens, wurden von mehreren Autoren Vorschläge zur Bemessung von keramischen Bau-

teilen aufgestellt. Neben Herangehensweisen, die auf einer sehr komplexen physikalischen Beschreibung von Risswachstumsprozessen fußen (vgl. [100]), existieren ebenfalls Auslegungsrichtlinien, die vorwiegend auf Erfahrungswissen basieren [112, 113]. Diese beruhen zum überwiegenden Teil auf dem Ansatz, die zulässigen Spannungen mit entsprechenden Abminderungsfaktoren und einem Sicherheitsfaktor zu multiplizieren und mit einer geeigneten Vergleichsspannung (max. Hauptspannung) zu vergleichen. Die Herleitung der Sicherheitsfaktoren erfolgt hierbei zumeist semi-empirisch und beinhaltet die Sicherheitsrelevanz der Anwendung sowie die dominierenden Beanspruchungen und Parameter des verwendeten Werkstoffes [96].

Eine sehr praxisnahe Bemessungsgrundlage zur Auslegung keramischer Bauteile bieten RENTZSCH und WILLMANN [114]. Die Autoren führen einen Sicherheitsbeiwert  $\Sigma$  ein, der vom WEIBULL-Modul und von der Ausfallwahrscheinlichkeit abhängt:

$$\Sigma(F, m) = \frac{\Gamma(1 + \frac{1}{m})}{\left[\ln\left(\frac{1}{1-F}\right)\right]^{\frac{1}{m}}} \quad (2.30)$$

In der Tabelle 2.5 sind entsprechend dieser Gleichung Sicherheitsbeiwerte für entsprechende WEIBULL-Moduln und Ausfallwahrscheinlichkeiten aufgelistet. Die Tabelle verdeutlicht, dass gerade bei Keramiken mit einem WEIBULL-Modul kleiner 10 aufgrund der Streuung der Festigkeit sehr hohe Sicherheitsbeiwerte verwendet werden müssen, um entsprechende Überlebenswahrscheinlichkeiten zu gewährleisten.

**Tabelle 2.5:** Sicherheitsbeiwerte für verschiedene WEIBULL-Moduln und Ausfallwahrscheinlichkeiten nach RENTZSCH [114]

m	F = 10 <sup>-2</sup>	F = 10 <sup>-3</sup>	F = 10 <sup>-4</sup>	F = 10 <sup>-5</sup>	F = 10 <sup>-6</sup>
5	2,3	3,65	5,78	9,16	14,52
10	1,51	1,90	2,39	3,01	3,78
13	1,37	1,63	1,95	2,33	2,78
15	1,31	1,53	1,78	2,08	2,42
20	1,22	1,37	1,54	1,73	1,94
25	1,18	1,29	1,41	1,55	1,70
30	1,14	1,24	1,33	1,44	1,56

Unter Zuhilfenahme des WEIBULL-Ansatzes, durch den der Volumeneinfluss Berücksichtigung findet, kann anschließend die im Bauteil maximal zulässige Spannung  $\sigma$  wie folgt abgeschätzt werden:

$$\sigma = \frac{1}{\Sigma(F, m)} \cdot \sigma_{0V} \cdot \Gamma(1 + \frac{1}{m}) \cdot \left(\frac{1 \text{ mm}^3}{V_{B\text{eff}}}\right)^{\frac{1}{m}} \quad (2.31)$$

Neben der Beurteilung der Ausfallwahrscheinlichkeit ist weiterhin eine bruchmechanische Überprüfung gegen unterkritisches Risswachstum durchzuführen. Hierfür ist es notwendig, die höchste im Bauteil vorhandene Spannungsintensität  $K_I$  zu ermitteln. Entsprechend der Gleichung 2.17 erreicht der Spannungsintensitätsfaktor hierbei i. d. R. an der Stelle der höchsten Hauptspannung im Bauteil ein Maximum. Um ein unterkritisches Risswachstum auszuschließen, muss die höchste im Bauteil vorhandene Spannungsintensität unterhalb des Schwellwertes  $K_{I0}$  liegen. Insofern  $K_{I0}$  nicht bekannt ist, kann in erster Näherung auch eine Abschätzung gegen den kritischen Spannungsintensitätsfaktor wie folgt vorgenommen werden:

$$K_I \leq K_{I0} \approx \frac{1}{4} K_{IC} \quad (2.32)$$

### 3 Methoden

Das Flussdiagramm 3.1 verdeutlicht die für die Herstellung von SiSiC-Keramik aus Reaktionsharzbeton notwendigen Verfahrensschritte. Diesen sind Untersuchungsmethoden bzw. entsprechende Größen zugeordnet, welche für die technische Umsetzung und Bewertung des Verfahrens und des resultierenden Werkstoffs von wesentlicher Bedeutung sind und auf die im Verlauf dieser Arbeit eingegangen wird.

Der Ausgangspunkt der durchgeführten Untersuchungen ist die Auswahl und Beurteilung geeigneter Grundstoffe. Eine besondere Herausforderung stellt dabei das polymere Bindemittel dar, da derzeit kein kommerzielles Reaktionsharz existiert, welches sich für die Herstellung von Reaktionsharzbeton eignet und gleichzeitig den Anforderungen der sich anschließenden thermischen Prozesse gerecht wird. Die folglich notwendige Entwicklung eines geeigneten Bindemittelversatzes wurde mittels rheologischer, thermogravimetrischer, kalorimetrischer und dilatometrischer Analysen unterstützt. Da sich die verwendeten Feststoffe vorwiegend bezüglich ihrer Korngrößen unterscheiden, sind Analysen zu deren Verteilungen durchgeführt worden.

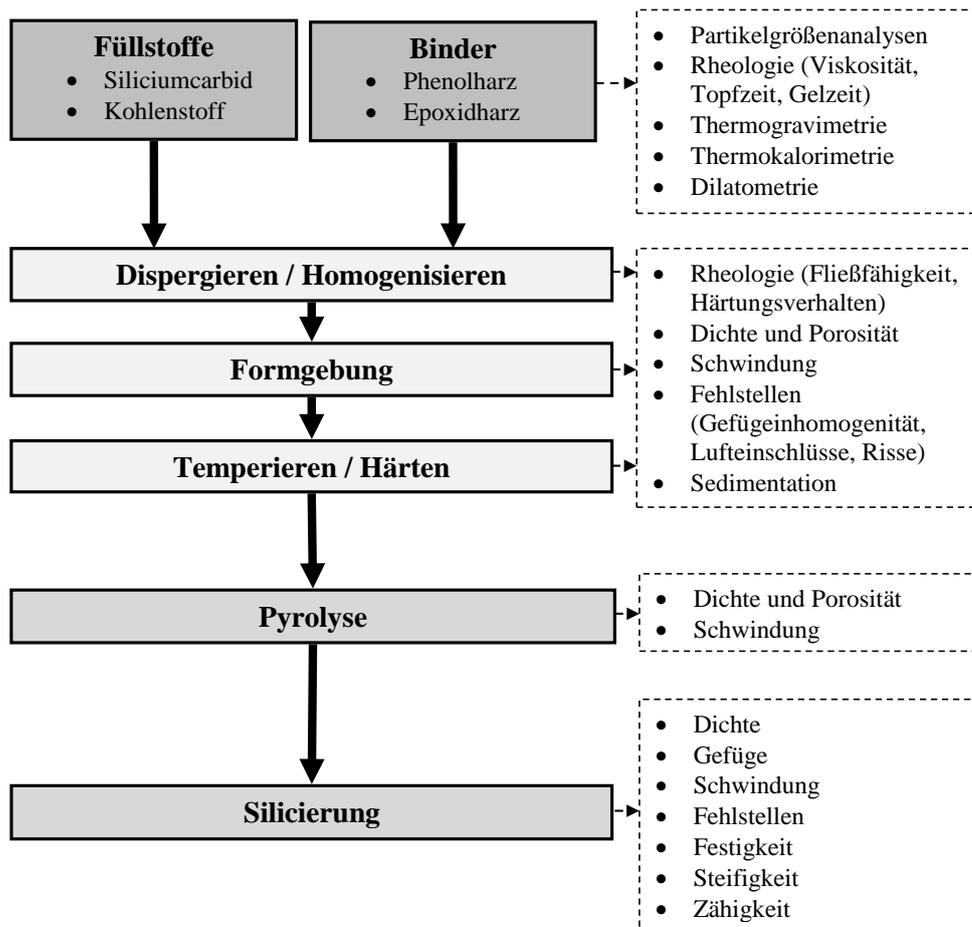


Bild 3.1: Verfahrensschritte versus experimentelle und analytische Methoden

Im Anschluss an die Entwicklung und Charakterisierung der Grundstoffe stellt die Formgebung den ersten Verfahrenskomplex dar. In diesem wird zum einen die Verarbeitbarkeit des gießbaren Reaktionsharzbetons in Abhängigkeit der verwendeten Grundstoffe charakterisiert. Dafür ist neben der Konsistenz bzw. Fließfähigkeit auch das Härungsverhalten im Zusammenhang mit der Zeit und Temperatur von Belang. Zum anderen ist auch die Güte der hergestellten Reaktionsharzbetone entscheidend. Diese wird durch mikroskopische Untersuchungen des Gefüges im Makro- und Mesoniveau beurteilt. Von besonderem Interesse sind hierbei Gefügefehler wie Risse und Poren sowie deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Keramik.

Die sich an die Formgebung anschließenden thermischen Prozesse stellen den zweiten Verfahrenskomplex dar. Während der Pyrolyse findet die Überführung des polymeren Binders in einen Kohlenstoff statt. Für die Bewertung der entstandenen C-SiC-Grünkörper sind vorwiegend deren geometrische und strukturelle Eigenschaften, wie z. B. die Porosität, der Kohlenstoffanteil und die Schwindung, von Bedeutung. Die Infiltration des pyrolysierten Reaktionsharzbetons mit flüssigem Silicium ist der abschließende Arbeitsschritt. Nach der Silicierung findet eine Diskussion der charakteristischen mechanischen Eigenschaften der hergestellten SiSiC-Keramiken statt.

### 3.1 Misch- und Gießtechnik

Das Vermischen der Bestandteile der Reaktionsharzbetone erfolgte für alle Ansätze auf die gleiche Weise und in zwei Schritten. Zunächst wurden alle Harz- und Härterbestandteile sowie die verwendeten Hilfsstoffe miteinander in einer Planetenrührmaschine<sup>7</sup> bei Raumtemperatur vermenget. Die Homogenisierung der zwischen 60 – 75 °C vortemperierten SiC-Pulver mit den Bindemitteln erfolgte anschließend in der Misch- und Infiltrationsanlage IP 600/IV S der Fa. Meier Prozesstechnik<sup>8</sup> unter Vakuum bei einer Temperatur von 50 – 55 °C. Das Vermengen der Rohstoffe findet in dieser Anlage je nach Ansatzgröße in einem Edelstahlmischbehälter (Innendurchmesser 215 mm, Höhe 300 mm) unter Verwendung eines Schrägblattrührers (Durchmesser 205 mm) oder eines Beton- und Mörtelrührers (Durchmesser 160 mm) statt.

### 3.2 Wärmebehandlungstechnologie

Die An- und Aushärtungen der Reaktionsharzbetone bis 180 °C erfolgten im Wärmeschrank des Typs APT line FED 720 der Fa. Binder<sup>9</sup>. Im Ofen FSW 1500/800-3-1150-AH<sup>10</sup> der Fa. FCT sind Umwandlungen der gehärteten Reaktionsharzbetone in einen

<sup>7</sup> vgl. [http://www.kitchenaid.com/shop/-\[5BKP26M1XWH\]-400093/KP26M1XWH/](http://www.kitchenaid.com/shop/-[5BKP26M1XWH]-400093/KP26M1XWH/) (18.09.2013)

<sup>8</sup> vgl. <http://www.meier-prozesstechnik.de/verfahren/impraegnung.html> (18.09.2013)

<sup>9</sup> vgl. <http://www.binder-world.com/de/trockenschrank-waermeschrank> (18.09.2013)

<sup>10</sup> vgl. <http://www.fct-systeme.de/de/content/5/ñm.12ñc.29/Typ-FS-W.html> (18.09.2013)

kohlenstoffgebundenen SiC-Körper durchgeführt worden. Der Ofen besitzt ein Fassungsvermögen von 550 l auf einer Nutzfläche von 1000 x 1000 mm<sup>2</sup> und ist somit auch für die Pyrolyse großformatiger Bauteile geeignet.

Die Silicierungen erfolgten je nach Bauteilgröße in unterschiedlichen Anlagen. Kleinere Geometrien wurden im Silicierofen Centorr-20256 der Fa. CENTORR<sup>11</sup>, welcher ein Nutzvolumen von 320 x 320 x 600 mm<sup>3</sup> besitzt, infiltriert. Zur Silicierung großformatiger Bauteile ist der Ofen FHW 100/200/1000-2200<sup>12</sup> der Fa. FCT mit einem Fassungsvermögen von 880 x 880 x 220 mm<sup>3</sup> zum Einsatz gekommen.

### 3.3 Masse, Dichte- und Porositätsbestimmung

Für die Bestimmungen der Massen sowie die Dichtenmessungen sind entsprechend der Bauteilmassen unterschiedliche Waagen verwendet worden. Für Probenmassen bis 220 g kam die Analysewaage XS204<sup>13</sup> der Fa. Mettler Toledo (Ablesbarkeit 0,1 mg) zum Einsatz. Bauteile mit einem Gewicht zwischen 220 – 3200 g wurden mit der Waage Sartorius LC3201D (Ablesbarkeit 1 mg) vermessen. Alle Proben mit einer höheren Masse als 3200 g sind mit der Industriewaage FBG-16-EDE-H<sup>14</sup> der Fa. Sartorius (Ablesbarkeit 0,1 g) gewogen worden.

Die Dichte und Porositätsbestimmung der Reaktionsharzbetone, Grünkörper und SiSiC-Keramiken wurde nach DIN 623-2 durch ein Immersionsverfahren durchgeführt [115]. Bei diesem Verfahren ist zunächst die Masse der getrockneten Probe  $m_t$  zu bestimmen. Anschließend wird der Prüfkörper durch ein Vakuum-Infiltrationsverfahren mit einer Immersionsflüssigkeit (i. d. R. deionisiertes Wasser) infiltriert und die Masse der Probe in dem Immersionsmedium  $m_s$  gemessen. Die noch mit der Flüssigkeit penetrierte, aber von anhaftender Oberflächenflüssigkeit befreite, Probe ist anschließend an Luft zu wiegen ( $m_f$ ). Mit der Kenntnis der Dichte des Mediums sowie der ermittelten Massen kann die Rohdichte der Proben wie folgt berechnet werden:

$$\rho_b = \frac{m_t}{m_f - m_s} \cdot \rho_L \quad (3.1)$$

Die Rohdichte spiegelt das Verhältnis der Trockenmasse eines porösen Körpers zu seinem Rohvolumen wieder. Unter dem Begriff Rohvolumen wird die Summe der Feststoffvolumina sowie der offenen und geschlossenen Poren eines Körpers verstanden. Das Verhältnis der Trockenmasse eines Prüfkörpers zu der Summe des vom Feststoff belegten Volumens inklusive geschlossener Porosität wird als scheinbare Feststoffdichte bzw. scheinbare Dichte bezeichnet.

<sup>11</sup> vgl. <http://www.vacuum-furnaces.com/production/mim-vac.htm> (18.09.2013)

<sup>12</sup> vgl. <http://www.fct-systeme.de/de/content/Download/ñm67ñc68.html> (18.09.2013)

<sup>13</sup> vgl. <http://de.mt.com/de/de/home/products.html?smartRedirectEvent=true> (18.09.2013)

<sup>14</sup> vgl. <http://sartorius.dataweigh.com/service/product/> (18.09.2013)

Diese ergibt sich zu:

$$\rho_s = \frac{m_t}{m_t - m_s} \cdot \rho_L \quad (3.2)$$

Die scheinbare Porosität ist das Verhältnis des Gesamtvolumens der offenen Porosität eines porösen Körpers zu seinem Rohvolumen und wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\Pi_a = \frac{m_f - m_t}{m_f - m_s} \cdot 100 \quad (3.3)$$

## 3.4 Viskositäts- und Fließfähigkeitsuntersuchungen

### 3.4.1 Viskosität und Gelierung der Reaktionsharze

Die Bestimmung der Viskositäten sowie des Gelierverhaltens der Reaktionsharze erfolgte mit dem Rheometer Physica MCR 301<sup>15</sup> der Fa. Anton Paar unter Verwendung eines koaxialen Zylinder-Messsystems (CC27) gemäß ISO 3219 [116]. Entsprechend der angestrebten Messwerte und Ergebnisse wurden neben Rotations- auch Oszillationsuntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Die Gelzeiten sind mit dem Messgerät GELNORM-RVN<sup>16</sup> der Fa. H. SAUR bestimmt worden. Das Messgerät ermittelt den isothermen Viskositätsverlauf von Reaktionsharzen in Anlehnung an die DIN 16945 (Blatt 1, Punkt 6.1) [37]. Aufgrund der Temperatur-, Zeit- sowie Volumen- bzw. Masseabhängigkeit der Härtungsreaktion sind alle Versuche in einem für diesen Anwendungszweck hergestellten temperierbaren Edelstahlgefäß vorgenommen worden. Das Gefäß besitzt ein Füllvolumen von 250 ml (mittlerer Durchmesser 84 mm, Tiefe 45 mm) und ermöglicht eine Messwertaufnahme bis zur Aushärtung der Proben bei Temperaturen von maximal 90 °C. Um den Strukturaufbau bei der Härtung der Reaktionsharze nicht zu beeinflussen, erfolgten alle Messungen diskontinuierlich. Für die Gelzeitmessungen der Harze wurde hierfür ein Messzyklus von einer 10-minütigen Standzeit und einer anschließenden Messwertaufnahme mit der Dauer von 3 Sekunden festgelegt. Als Messsonden kamen Gewindespindeln M8 aus Polyoxymethylen zum Einsatz. Die Eindringtiefe der Spindeln in die Reaktionsharze betrug stets 30 mm.

### 3.4.2 Fließ- und Härtungsverhalten der Reaktionsharzbetone

Die Bewertung der Verarbeitungseigenschaften, speziell der Fließfähigkeit (Konsistenz), von Betonen und Reaktionsharzbetonen ist durch Verfahren, wie z. B. Ausbreitungsversuche oder Verdichtungsversuche, entsprechend der DIN EN 12350 möglich [117]. Ebenfalls

<sup>15</sup> vgl. <http://www.anton-paar.com/MCR-Rheometer-Series> (18.09.2013)

<sup>16</sup> vgl. <http://www.gelinstrumente.com/index.php/en/products/gelnorm-rvn> (19.09.2013)

existieren spezielle Methoden, wie etwa Auslaufsysteme (Trichterversuche), Kugelmesssysteme und spezielle Rotationsrheometer, mit denen sich sehr heterogene Stoffgemische rheologisch untersuchen lassen. Die mit diesen Verfahren ermittelten Messgrößen sind aber in bedeutendem Maße von dem jeweils eingesetzten Messsystem sowie dessen charakteristischer Geometrie beeinflusst und besitzen eine hohe Unsicherheit [118–120]. Auch sind die Systeme aufgrund der wesentlichen Ausrichtung auf zementgebundene Betone, zur Bewertung des zeit- und temperaturabhängigen Härungsverlaufs von Reaktionsharzbetonen oftmals ungeeignet.

Aus diesen Gründen erfolgte die Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens der Reaktionsharzbetone ausschließlich mit dem Messsystem Gelnorm - RVN, welches für diesen Zweck speziell modifiziert wurde. Für die vergleichenden Untersuchungen der Fließfähigkeit dienten hierfür als Messsonden Gewindespindeln M8, an deren Ende ein Blattrührer aus Edelstahl mit einem Außendurchmesser von 38 mm und einer Höhe von 26 mm befestigt war. Die Eindringtiefe der Messsonden in die Reaktionsharzbetonproben betrug stets 30 mm (vgl. Anhang A.1). Um die Sedimentation der Feststoffe durch auftretende Scherverflüssigungen bei der Messwertaufnahme zu minimieren, wurden die Ruhephasen im Messzyklus auf 15 Minuten festgelegt.

Das Messsystem bestimmt über die Leistungsaufnahme der Rührsonde ausschließlich die Änderungen der Relativwerte der Probenviskosität. Unter der Voraussetzung stets gleicher Versuchsbedingungen lassen sich auf diese Weise die Verarbeitungseigenschaften hergestellter Reaktionsharzbetone über die Zeit und bei Temperaturänderungen miteinander vergleichen. Die in Anlehnung an die DIN 16945 (Blatt 1, Punkt 6.1) [37] durchgeführten Messungen ermöglichen somit eine Bewertung der Fließfähigkeit, wobei als Bezugsgröße das charakteristische Fließ- und Verarbeitungsverhalten eines kommerziellen Reaktionsharzbetons der Firma SiCcast herangezogen wurde.

### 3.5 Korngrößenverteilungen der Feststoffkomponenten

Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilungen erfolgte mit dem Mastersizer 2000<sup>17</sup> der Fa. Malvern. Dem Messsystem liegt das Prinzip der statischen Laserlichtbeugung zugrunde. Dabei wird die Intensität des gestreuten Lichts eines Laserstrahls gemessen, während dieser eine dispergierte Partikelprobe durchdringt. Aus dem ermittelten Beugungsmuster lässt sich anschließend die Korngrößenverteilung der Probe ableiten.

Die Dispergierung aller Pulver wurde im Vorfeld der Messungen stets im trockenen Zustand durchgeführt. Für die Dosierung der Proben kam eine General-Purpose-Probenzufuhrinne zum Einsatz.

Die maximale Packungsdichte der Kornverteilungen, welche dem vom Feststoff eingenommenen Volumenanteil einer Schüttung entspricht, ist auf der Grundlage der Schüttdichtenmessung der SiC-Pulver in Anlehnung an die DIN ISO 697 ermittelt worden [121].

---

<sup>17</sup> vgl. [http://www.malvern.com/labeng/products/mastersizer/mastersizer\\_range.htm](http://www.malvern.com/labeng/products/mastersizer/mastersizer_range.htm) (18.09.2013)

### 3.6 Sedimentationscharakterisierung

Die Stabilisierung der Reaktionsharzbetone erfolgte durch eine Thixotropierung der Bindemittel mit unterschiedlichen Grafit-Pulvern. Zur Untersuchung der Eignung der Kohlenstoffe kam neben rheologischen Charakterisierungen auch die Messapparatur LUMiSizer<sup>18</sup> der Fa. LUM zum Einsatz. Als technische Grundlage für dieses Messgerät dient eine Zentrifuge, in der eine Suspension einer festgelegten Zentrifugalbeschleunigung beaufschlagt ist. Die zeitliche Änderung der Konzentrationsverhältnisse wird während dieser Beanspruchung durch die Aufnahme von Transmissionsprofilen erfasst. Mit Hilfe einer NIR-Diodenzeile und eines CCD-Sensors kann hierbei die Intensität des transmittierten Lichts in der Messapparatur simultan zeit- und orts aufgelöst aufgezeichnet werden [122, 123].

Die in den Voruntersuchungen gewonnenen Ergebnisse wurden in praxisnahen Gieß- und Härtungsversuchen von Reaktionsharzbetonen komplettiert.

### 3.7 Härtungs- und Degradationsverhalten der Bindemittel

Die Charakterisierung der chemischen Abläufe bei der Härtung der Harze erfolgte mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie. Hierfür sind MIR-Spektren an flüssigen und gelierten Harzsystemen mit dem Messgerät Perkin Elmer System 2000<sup>19</sup> aufgenommen und ausgewertet worden.

Mit der Messapparatur STA 449 F1 (Gerät N)<sup>20</sup> der Fa. Netzsch-Gerätebau wurden simultane Thermogravimetrie-Differenzthermoanalysen (TGA-DTA) an den Bindemittelsystemen durchgeführt. Die Messungen der stets im Vorfeld bei 180 °C ausgehärteten Proben erfolgten bei einer Heizrate von 5 K/min bis zu einer Temperatur von 1500 °C unter Stickstoffatmosphäre (strömend 6 l/h).

Die kinetischen Einflüsse bei der Pyrolyse der Reaktionsharze finden, aufgrund der verhältnismäßig hohen Heizrate, bei der TGA-DTA Messung keine ausreichende Berücksichtigung. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Pyrolyseversuche an praxisnahen Heizregimen und Öfen (FSW 1500/800-3-1150-AH und FHW 100/200/1000-2200) durchgeführt und mit den Ergebnissen der TGA-DTA verglichen.

Die Untersuchungen der Schwindungen der Bindemittelsysteme sind mit dem Dilatometer DIL 402ES/6 + E7 Gerät L der Fa. Netzsch Gerätebau untersucht worden. Die Messungen erfolgten unter strömender Argonatmosphäre (5 l/h) bei einer Heizrate von 1 K/min bis zu einer Temperatur von 1160 °C.

<sup>18</sup> vgl. <http://www.lum-gmbh.com> (18.09.2013)

<sup>19</sup> vgl. <http://www.perkinelmer.com/catalog/category/id/ftir%20ftnir%20spectrometers> (07.07.2014)

<sup>20</sup> vgl. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen.html> (18.09.2013)

### 3.8 Mechanische Charakterisierung

Entsprechend der Definition von HAUSNER liegt die Grenze zwischen einer Grob- und Feinkeramik bei einer Partikelgröße von 0,1 – 0,2 mm [91]. Bezugnehmend auf diese Festlegung sind alle in dieser Arbeit aus Reaktionsharzbetonen hergestellten SiSiC-Werkstoffe als Grobkeramiken einzuordnen. Prüfvorschriften zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Grobkeramiken betreffen vorwiegend Materialien der konventionellen Feuerfest- oder der Bauindustrie (vgl. [124,125]) und eignen sich nur bedingt zur Charakterisierung von Struktur- bzw. Konstruktionskeramiken. Aus diesem Grund erfolgten alle mechanischen Untersuchungen bei Raumtemperatur in Anlehnung an die Prüfvorschriften für Hochleistungskeramik (DIN EN 843) [107] mit dem Messsystem INSTRON 8562<sup>21</sup>.

Aufgrund der groben SiC-Körnungen sind für die Festigkeitsuntersuchungen sowie für die Messung der Elastizitätsmoduln die in der Norm vorgeschlagenen Prüfkörpergeometrien angepasst und um den Faktor 3 vergrößert worden. Die verwendeten Prüfkörpermaße beliefen sich somit auf 9 x 12 x 135 mm<sup>3</sup>. Analog dazu erfolgte ebenfalls eine Vergrößerung des Belastungsrollen- und Auflagerrollenabstandes um den Wert 3 auf 60 mm bzw. 120 mm. Die Traversengeschwindigkeit betrug bei allen Untersuchungen 0,5 mm/min.

Die Bruchzähigkeiten sind entsprechend der DIN CEN/TS 14425-5 [126] mit der Single-edge veenotch beam (SEVNB) Methode an Prüfkörpern mit Abmaßen von 5 x 5 x 50 mm<sup>3</sup> bestimmt worden.

### 3.9 Mikroskopische Untersuchungen

Mikroskopische Analysen sind sowohl für die Charakterisierung von Bruchflächen keramischer Prüfkörper als auch für die Detektion von Fehlstellen im Reaktionsharzbeton durchgeführt worden.

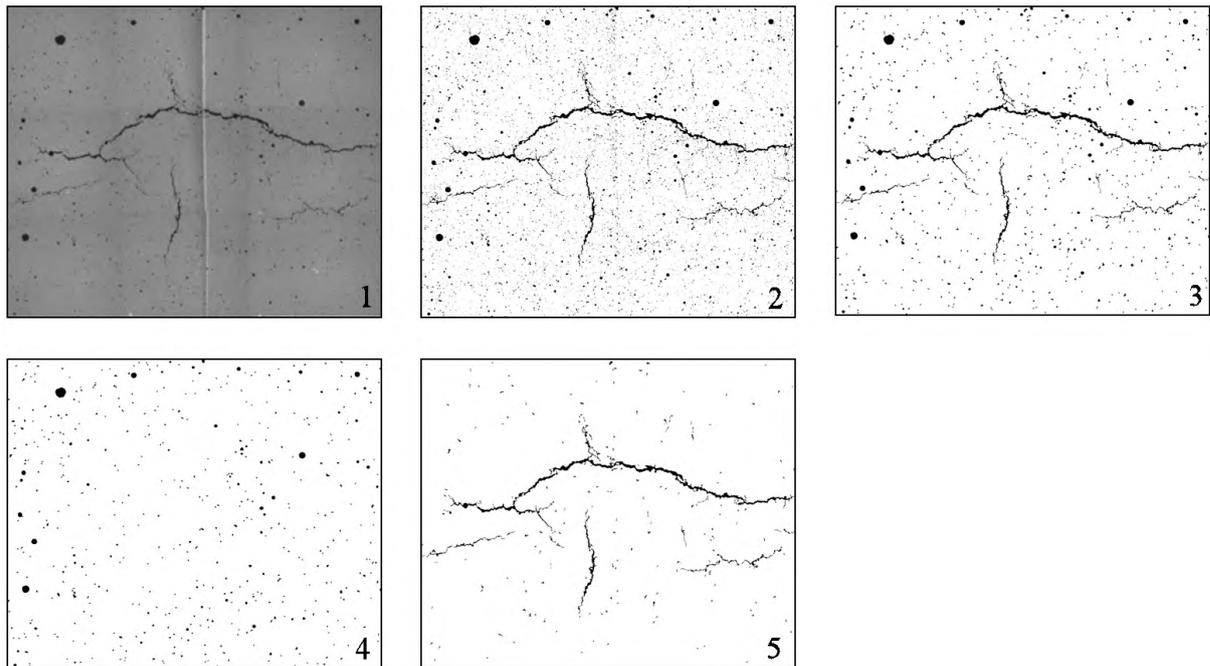
Die Ermittlung von Rissen oder Luftporen in Reaktionsharzbetonen erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 480-11 [127]. Hierfür wurden Prüfkörper mit den Abmessungen von 120 x 120 x 150 mm<sup>3</sup> vergossen und nach deren Aushärtung bei 180 °C durch Trennschleifen mittig geteilt. Mögliche Fehlstellen, die sich auf den hergestellten Trennflächen befinden, sind im Anschluss an die Probenpräparation mit dem Mikroskop Pore!Scan<sup>22</sup> der Fa. Goldlücke bestimmt worden. Das Messsystem verfügt über eine LED-Ringbeleuchtung und leuchtet, im Gegensatz zum Rest der zu messenden Oberfläche, Poren oder Risse nur sehr schlecht aus. Die so angestrahlte Messfläche wird mit Hilfe eines digitalen Lichtmikroskops aufgezeichnet. Die Pore!Scan Software ermöglicht im Anschluss an die Bildaufnahme eine Verstärkung des Kontrastes zwischen den Fehlstellen und den fehlerfreien Zonen durch entsprechende Filter<sup>23</sup>. Das System ist bei den verwendeten Einstellungen

<sup>21</sup> vgl. <http://www.instron.de/wa/product/details.aspx?PageID=1595> (18.10.2013)

<sup>22</sup> vgl. <http://www.giib.de/produkte-leistungen.html> (02.12.2014)

<sup>23</sup> Pore!Scan Softwareversion 1.5.13

auf eine Messfläche von maximal  $30 \times 25 \text{ mm}^2$  bei einer Auflösung von 37 Pixeln pro Millimeter begrenzt. Da die Bildfläche einer Einzelaufnahme für ein repräsentatives Schnittbild der ausgehärteten Proben nicht ausreicht, sind stets neun aneinander angrenzende Gefügebilder aufgenommen und anschließend mit einer Bildbearbeitungssoftware GIMP<sup>24</sup> zusammengesetzt worden. Die resultierende Bildfläche beträgt somit  $90 \times 75 \text{ mm}^2$  bzw.  $3330 \times 2775$  Pixel. Die Auswertung der Bildinformationen erfolgte mit dem Programm Image J<sup>25</sup>.



**Bild 3.2:** Verfahrensschritte in der Bildbearbeitung zur Charakterisierung von Fehlstellen im Reaktionsharzbeton

Die Vorgehensweise der Auswertung ist im Bild 3.2 an einem Beispiel schematisch dargestellt [128]. Im ersten Schritt wird das zusammengesetzte Graustufenbild (1) in eine binäre Darstellung (2) überführt. Im Anschluss daran werden Fehlstellen kleiner 70 Pixel, was unter der vereinfachten Annahme einer Kreisfläche einem Fehlstellendurchmesser von  $255 \mu\text{m}$  entspricht, aus der Darstellung gefiltert (3). Zur Charakterisierung der Fehlstellengrößen (Porendurchmesser und Risslängen) ist der Maximum-Feret-Diameter<sup>26</sup> verwendet worden. Dieser beschreibt den Abstand der am weitesten voneinander entfernten Pixeleckpunkte einer Fehlstelle.

Die Unterscheidung der Fehler nach ihrer Art in Poren oder Risse wird über eine mathematische Kategorisierung der Fehlstellenform (Rundheit) durchgeführt<sup>27</sup>. In dieser Arbeit

<sup>24</sup> vgl. <http://www.gimp.org/> (18.10.2013)

<sup>25</sup> vgl. <http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html> (18.10.2013)

<sup>26</sup> vgl. <http://rsbweb.nih.gov/ij/docs/guide/146-30.html> (26.09.2013)

<sup>27</sup> vgl. <http://rsbweb.nih.gov/ij/plugins/circularity.html> (26.09.2013)

wird dabei ein Rundheitsfaktor von 0,5 als Grenzwert herangezogen. Diese Unterscheidung ermöglicht die separate Auswertung von Poren (4) bzw. Rissstrukturen (5).

Für die Bruchflächenanalysen und die Bewertung der Ausgangsstoffe ist sowohl das Auflichtmikroskop VHX-500F<sup>28</sup> der Fa. Keyence als auch das Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FESEM) Gemini 982<sup>29</sup> mit integrierter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) der Fa. Zeiss zur Anwendung gekommen.

### 3.10 Kristallografische Charakterisierung

Für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ist die Anlage D8 ADVANCE<sup>30</sup> von Bruker zum Einsatz gekommen. Das System verwendet einen Cu-K<sub>α</sub>-Strahler sowie den eindimensionalen PSD-Detektor LynxEye. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich zwischen 10 – 100° mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Messzeit von 3 Sekunden. Die quantitative Auswertung der Diffraktogramme mit der RIETVELD-Methode wurde im Anschluss mit Hilfe der Software Bruker Topas V4.2 durchgeführt.

<sup>28</sup> vgl. <http://www.keyence.de/products/microscope/microscope/vhx500f/vhx500f.php> (18.09.2013)

<sup>29</sup> vgl. <http://microscopy.zeiss.com> (26.09.2013)

<sup>30</sup> vgl. <http://www.bruker.com/de/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis.html> (09.12.2014)

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Bindemittelsystem

#### 4.1.1 Anforderungen an die Bindemittel

Das Bindemittelsystem – in der Kunststofftechnik auch Matrixsystem genannt – eines Reaktionsharzbetons, der durch geeignete Wärmebehandlungsschritte in eine SiSiC-Keramik überführbar sein soll, muss einerseits eine hohe Kohlenstoffausbeute im Pyrolyseschritt als Primärforderung garantieren und andererseits einer Vielzahl von Verarbeitungskriterien gerecht werden. Diese sind vorwiegend rheologischer Art und leiten sich aus den maschinen- und anlagenspezifischen Abläufen ab. Die Fokussierung erfolgte dabei auf folgende sekundäre Anforderungen:

- Für das Vermengen, Vergießen und die anschließende Reinigung der Anlagentechnik wird eine ausreichende Topfzeit benötigt. Je nach Bauteil- und Ansatzgröße kann diese bis zu 4 Stunden betragen.
- Um der Forderung nach einer gleichmäßigen Fließfähigkeit des Reaktionsharzbetons bei einem möglichst hohen Feststoffanteil nachzukommen, ist über die gesamte Verarbeitungszeit eine möglichst niedrige Viskosität des Reaktionsharzes, im Bereich zwischen  $0,15 - 0,25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , zu realisieren.
- Zur Minimierung von Sedimentationsprozessen ist eine schnelle Vernetzung des Bindemittelsystems nach dem Formfüllvorgang erforderlich. Da für die Herstellung von komplexen Strukturen auch spezielle Formmaterialien, wie z. B. Wachse und Silikonkautschuke mit geringen Wärmeformbeständigkeiten verwendet werden, ist die maximale Härtungstemperatur auf  $75 \text{ °C}$  begrenzt.
- Im Anschluss an die klassische Formgebung des Reaktionsharzbetons folgen Wärmebehandlungsschritte, bei denen durch das Ausgasen flüchtiger Verbindungen eine Volumen- und Masseschwindung stattfindet. Die Degradation des Bindemittels muss dabei zu einer Porosität im Werkstoff führen, die für die Silicierung geeignet ist. Dem Bindemittel obliegt es ebenfalls, eine ausreichende Grünfestigkeit der vergossenen Bauteile in allen Stadien der Wärmebehandlungen zu gewährleisten.

Die sekundären Anforderungen leiten sich unter anderem aus den Erfahrungen und Modalitäten der industriellen Verarbeitung von Epoxidharz gebundenen Reaktionsharzbetonen des Unternehmens SiCcast GmbH & Co. KG ab.

#### 4.1.2 Entwicklung des Bindemittelsystems

Zur Erfüllung der in Abschnitt 4.1.1 gestellten Primärforderung bieten sich als polymere Bindersysteme vor allem Phenolharze an, da diese im Vergleich mit klassischen Gießharzen, wie z. B. den Polyester- oder Epoxidharzen, eine wesentlich höhere Kohlenstoffausbeute besitzen. Allerdings werden von den ausgewiesenen Produzenten (Momentive (ehem.

Bakelite), SWC u. a.) keine kommerziellen Phenolharze angeboten, die allen skizzierten sekundären Anforderungen genügen. Die Modifikation eines geeigneten Phenolharzes mit dem Ziel der Anpassung dessen Verarbeitungsparameter an die technologischen Erfordernisse ist daher ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang erfolgt im ersten Schritt die Auswahl eines geeigneten Phenolharzsystems und Untersuchungen zu dessen chemisch-physikalischer Modifizierbarkeit.

#### 4.1.2.1 Auswahl eines kommerziellen Phenolharzes

Wie im Abschnitt 2.1.6.4 aufgeführt ist, können Resole sowohl thermisch als auch katalytisch durch Säuren gehärtet werden. Die Topf- und Gelzeiten sind bei einer katalytischen Härtung vor allem durch die Art der verwendeten Säure beeinflussbar. Die Vernetzungsreaktionen, welche zu einem Anstieg der Viskosität führen, starten aber direkt nach der Vermischung von Harz und Katalysator und sind daher nur bedingt beeinflussbar. Die thermisch induzierte Härtung bietet hingegen den Vorteil, dass die Viskosität und die Topfzeit durch die Temperatur als Prozessgröße sehr gut steuerbar sind. Sowohl die Vernetzungsreaktionen von Resolen als auch mit HMTA härtenden Novolaken starten jedoch erst ab einer Temperatur von über 90 °C [41, 59, 88].

Novolake sind bei Raumtemperatur Feststoffe mit einem Schmelzpunkt von über 50 °C. Um diese Phenolharze auch unterhalb ihrer Schmelztemperatur verarbeiten zu können, werden sie i. d. R. in Furfurylalkohol gelöst, welcher ebenfalls in der Lage ist mit HMTA zu vernetzen [129]. Dabei beeinflusst das Verhältnis von Furfurylalkohol und Novolak die Viskosität der Lösung. Im Gegensatz zu Resolen sind Novolake von sich aus nicht selbstvernetzend und sind daher sehr lange lagerfähig. Die Anpassung von Novolaken auf den Anwendungsfall als Matrixmaterial in Reaktionsharzbetonen ist dadurch, im Vergleich mit Resolen, einfacher zu gewährleisten.

#### 4.1.2.2 Ableitung von Harz-Härter-Modifikationen und experimentelle Grundversuche

Als Ansatz der Modifikation des Härtungsverhaltens dient die Kombination der in dem Abschnitt 2.1.6.5 dargestellten Möglichkeiten zur Vernetzung von Novolaken. Hierfür wurden das Harz PF-B von Momentive, in dem die Härterkomponente HMTA zu ca. 10 % vorgemischt ist, als auch das Harz PF-A der Fa. SWC, verwendet. Neben HMTA (bezogen von Sigma-Aldrich Co.) ist ebenfalls ein mit einem Monoglycidylether (Alkylglycidylether) reaktivverdünntes Epoxidharz (EP) der Fa. Momentive als zusätzliche Härterkomponente getestet worden. Als Katalysator der Epoxy-Novolak-Vernetzung kam TPP (bezogen von Sigma-Aldrich Co.) zum Einsatz.

In den Basisversuchen sind die Ansätze zu jeweils 200 g für je 4 Stunden bei 50 °C und daraufhin erneut 4 Stunden bei 75 °C getempert worden. Die Beschreibung der Eigenschaften der Mischungen erfolgte jeweils im Anschluss der Auslagerungen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

**Tabelle 4.1:** Vorauswahl der Harz-Härter-Systeme

Pos.	Harze/Härter <sup>31</sup>	Massenanteil in %	Konsistenz (4 h; 50 °C)	Konsistenz (4 h; 75 °C)	Einschätzung
1	PF-A	50*	flüssig	flüssig	ungeeignet
	FA	50*			
2	PF-A	45*	flüssig	flüssig	ungeeignet
	FA	45*			
	HMTA	10			
3	PF-A	41,7*	flüssig	dickflüssig	ungeeignet
	FA	41,7*			
	HMTA	8,3			
	EP	8,3			
4	PF-A	45*	flüssig	flüssig	ungeeignet
	FA	45*			
	EP	10			
5	PF-A	44,7*	flüssig	flüssig	ungeeignet
	FA	44,7*			
	TPP	1,8			
	EP	8,8			
6	PF-A	41*	flüssig	dickflüssig	ungeeignet
	FA	41*			
	HMTA	8,2			
	TPP	1,6			
	EP	8,2			
7	PF-B	45*	flüssig	flüssig	ungeeignet
	FA	45*			
	HMTA	10*			
8	PF-B	40*	flüssig	geliert	geeignet
	FA	40*			
	HMTA	10*			
	EP	10			
9	PF-B	39,6*	flüssig	geliert	geeignet
	FA	39,6*			
	HMTA	10*			
	TPP	1,8			
	EP	9			

<sup>31</sup> Zur Verdeutlichung der Zusammensetzungen werden alle in den Harzen und Harzmischungen vorliegenden Komponenten in dieser Tabelle separat aufgeführt. Da die Hersteller keine Auskunft über die exakten Zusammensetzungen ihrer Produkte geben, wurden die Massenanteile, welche auf Werten basieren die Abweichungen besitzen können, mit dem Symbol \* gekennzeichnet.

Der rein in Furfurylalkohol gelöste Novolak (Pos. 1) sowie die Novolak-Epoxidharz-Mischungen (Pos. 4 und 5) zeigen während Temperaturbeaufschlagungen keine Viskositätssteigerungen, die auf Vernetzungsreaktionen schließen lassen. Auch die Novolak-HMTA-Mischungen (Pos. 2 und 7) verzeichneten im Untersuchungszeitraum keine signifikanten Viskositätssteigerungen. Die HMTA-Novolak-Vernetzung verläuft bei 75 °C so langsam, dass erst nach einer sehr langen Zeitspanne die Viskosität der Ansätze steigt.

Demgegenüber weisen alle Novolak-Epoxidharz-Mischungen, in denen HMTA gelöst ist, (Pos. 3, 6, 8 und 9) bei 75 °C nach 4 Stunden Viskositätssteigerungen auf, die bis hin zur Gelierung reichen. Bei den Ansätzen mit TPP (Pos. 6 und 9) verläuft, aufgrund der katalytischen Wirkung des Phosphins, die Vernetzung etwas schneller. Die Verwendung des in den Harzen sehr schlecht löslichen TPPs stellt aber keine Notwendigkeit zur Gewährleistung der Gelierung dar. Einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Härtung hat neben der Verwendung des Epoxidharzes auch die Wahl des Phenolharzes. So reagiert der jeweils mit Epoxidharz gemischte Novolak PF-B im Vergleich mit PF-A bei 75 °C wesentlich schneller (Pos. 3 und 8).

Von allen Basisversuchen besitzt die verwendete Harz-Härter-Modifikation der Pos. 8 die besten Verarbeitungseigenschaften. Daher wird diese Zusammensetzung im weiteren Verlauf näher charakterisiert und bezüglich des angestrebten Einsatzzweckes weiter verbessert.

#### 4.1.2.3 Reaktionsmechanismus

In der herangezogenen Literatur existieren keine Veröffentlichungen, die die Vernetzung von Novolak-Epoxidharz-HMTA-Blends, vergleichbar mit der Pos. 8 in der Tabelle 4.1, erörtern. Mit vereinfachten Reaktanten beschreibt aber NIKOLAEV einen Reaktionsablauf zwischen 2,3-Epoxypropylphenylether, Phenol und HMTA, der aufgrund der identischen reaktiven Gruppen auch auf Novolak-Epoxidharz-HMTA-Systeme übertragbar ist [130]. Hexamethylentetramin fungiert bei der Reaktion dieser 3 Verbindungen als Katalysator, indem es mit Phenol in einer Gleichgewichtsreaktion einen Protonentransfer vollzieht. Das dadurch aktivierte Phenol vernetzt mit dem Monoepoxid in einer ersten Stufe zu dem Alkohol 1,3-Diphenoxy-2-propanol. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt 69 kJ/mol und besitzt einen niedrigeren Wert als die, der klassischen HMTA-Novolak-Reaktion mit 80 – 120 kJ/mol [131, 132]. Der gebildete Alkohol vernetzt im Anschluss mit weiteren Epoxiden zu einem länger-kettigen Oligomer [133].

Für die Überprüfung der Übertragbarkeit dieser Vergleichsreaktion auf das Novolak-Epoxidharz-HMTA-System ist in einem Versuch, mit Parametern analog der Pos. 8 der experimentellen Grundversuche in Tabelle 4.1, das Epoxidharz mit dem Monoepoxid 2,3-Epoxypropylphenylether substituiert worden. Die Auslagerungsversuche bei 50 °C und 75 °C zeigten, dass auch die Verwendung dieses Epoxides zu Vernetzungsreaktionen führt, die sich in einer Viskositätssteigerung äußern. Aufgrund der geringeren Funktionalität des

Monoepoxides ist hierbei die Härtungsgeschwindigkeit im Vergleich mit dem Diepoxid erwartungsgemäß etwas geringer.

Das übertragene Vernetzungsschema der Reaktion der Harze miteinander ist im Bild 4.1 dargestellt. Die Hydroxygruppen des Phenolharzes vernetzen in Gegenwart des Katalysators HMTA mit den Oxirangruppen des Epoxidharzes unter der Ausbildung von Etherbrücken in einer Polyadditionsreaktion (1-2). Dabei entstehen Oligomere, deren alkoholische Hydroxygruppen in weiteren katalytisch unterstützten Reaktionen mit den Oxirangruppen des Epoxidharzes vernetzen können (3-4). Es ist davon auszugehen, dass analog hierzu auch die Hydroxygruppen des Furfurylalkohols, in dem der Novolak gelöst ist, mit den funktionellen Gruppen des Epoxides reagieren.

Die dargestellte Reaktion läuft parallel zu der klassischen Novolak-HMTA-Vernetzung ab, besitzt aber aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Zusammenhang verdeutlicht auch, weshalb bei einer Temperatur von 75 °C Novolak-HMTA-Systeme nur äußerst langsam miteinander reagieren, diese jedoch gemischt mit Epoxiden bei gleicher Temperatur zügiger vernetzen.

Die Überprüfung des skizzierten Reaktionsablaufes ist unter anderem mit der FTIR-Spektroskopie möglich. In der Abbildung 4.2 sind die MIR-Spektren einer flüssigen Novolak-Epoxidharz Mischung (Massenanteile PF/EP = 93/7 %) und einer Probe des gleichen Materials, welches für 5 h bei 75 °C in den Gelzustand überführt wurde, miteinander verglichen.

Prinzipiell überlagern sich in der Polymermischung die Charakteristika der einzelnen Spektren von Epoxid- und Phenolharz<sup>32</sup>. Durch den niedrigen Epoxidharzanteil ähnelt das IR-Spektrum der gewählten PF/EP-Mischung aber mehr dem des reinen Phenolharzes.

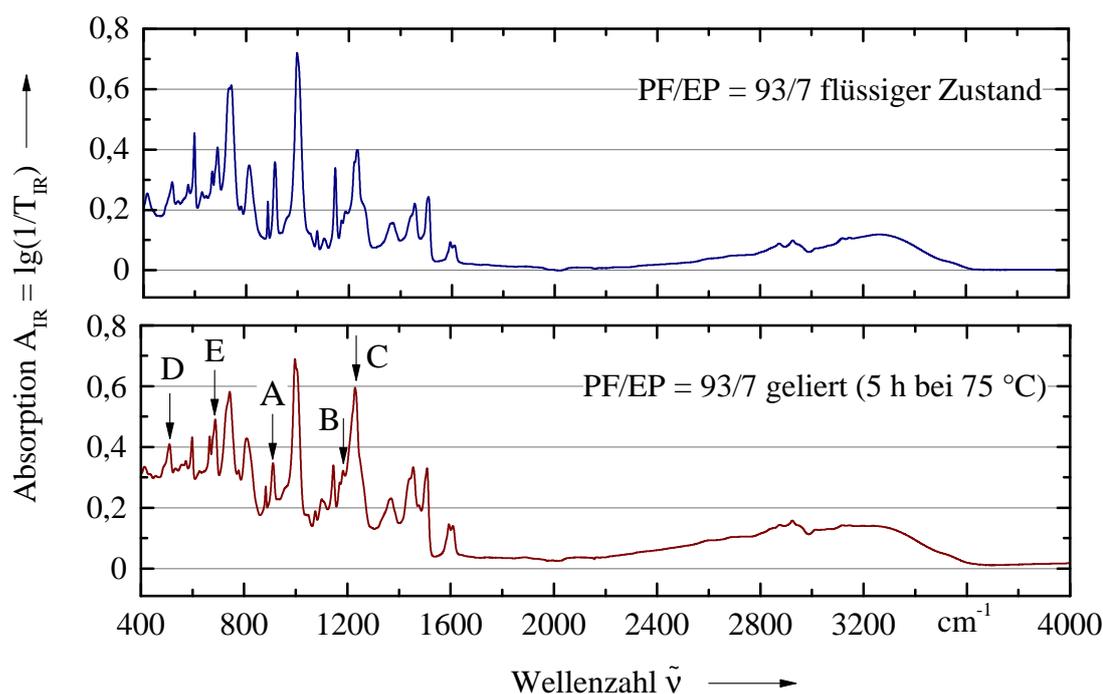
Beim Vergleich der Absorptionsbanden zwischen dem flüssigen und gelierten Zustand ist die Abschwächung der Intensität bei 916 cm<sup>-1</sup> (Marker A) auffällig. Diese ist vorwiegend einer C-O Valenzschwingung der Oxirangruppen des Epoxides zuzuordnen [134, 135]. Für die Bewertung der Umsetzung der Oxirangruppen eines Epoxidharzes wird diese Bande oft mit der Intensität der C-H Valenzschwingung der aromatischen Ringe bei 1183 cm<sup>-1</sup> verglichen (Marker B). Aus der Korrelation der Absorptionsintensitäten zueinander kann die Reaktionsrate der Vernetzung der Epoxidgruppen wie folgt abgeschätzt werden [136]:

$$\alpha_{MIR} = 1 - \frac{A_{916,t} \cdot A_{1183,0}}{A_{916,0} \cdot A_{1183,t}} \quad (4.1)$$

Dabei beziehen sich die Flächen  $A_{1183,0}$  und  $A_{916,0}$  auf die Referenzpeaks vor dem Start der Vernetzung.  $A_{1183,t}$  und  $A_{916,t}$  entsprechen den Flächen der Peaks nach einer Reaktionszeit  $t$ . Entsprechend dieser Beziehung beträgt der Aushärtgrad der Epoxidgruppen der bei 75 °C für 5 h gelierten Harzmischung bereits  $\alpha_{MIR} = 0,6$ .

<sup>32</sup> Die MIR-Spektren der unvernetzten Reinharze sind in der Abbildung A.3 im Anhang dieser Arbeit dargestellt.





**Bild 4.2:** Ergebnisse der IR-Spektroskopie an der Harzmischung PF/EP = 93/7 im flüssigen und gelierten Zustand

In der Darstellung ist ebenfalls ersichtlich, dass die Absorptionsbande des gelierten Harzgemisches bei  $1230\text{ cm}^{-1}$ , im Vergleich zum flüssigen Zustand, eine wesentlich stärkere Ausprägung besitzt (Marker C). Diese Bande wird durch Valenzschwingungen von Ethergruppen der Art  $\text{-C-C-O-C-}$  hervorgerufen [137], welche sich auch in der beschriebenen Vernetzungsreaktion (vgl. Bild 4.1) ausbilden.

Des Weiteren besitzt HMTA bei  $513\text{ cm}^{-1}$  und  $673\text{ cm}^{-1}$  charakteristische Absorptionsbanden (Marker D und E). Diese bleiben in ihrer Intensität zwischen dem flüssigen und dem gelierten Zustand quasi konstant, was die Annahme bestärkt, dass HMTA bei den niedrigen Temperaturen als Katalysator fungiert.

Die Ergebnisse der vergleichenden Auswertung der MIR-Spektren stützen somit den in der Abbildung 4.1 vermuteten Reaktionsablauf.

### 4.1.3 Optimierung des Bindemittelsystems

#### 4.1.3.1 Verfahrenstechnische Einflüsse auf die Verarbeitungsviskosität

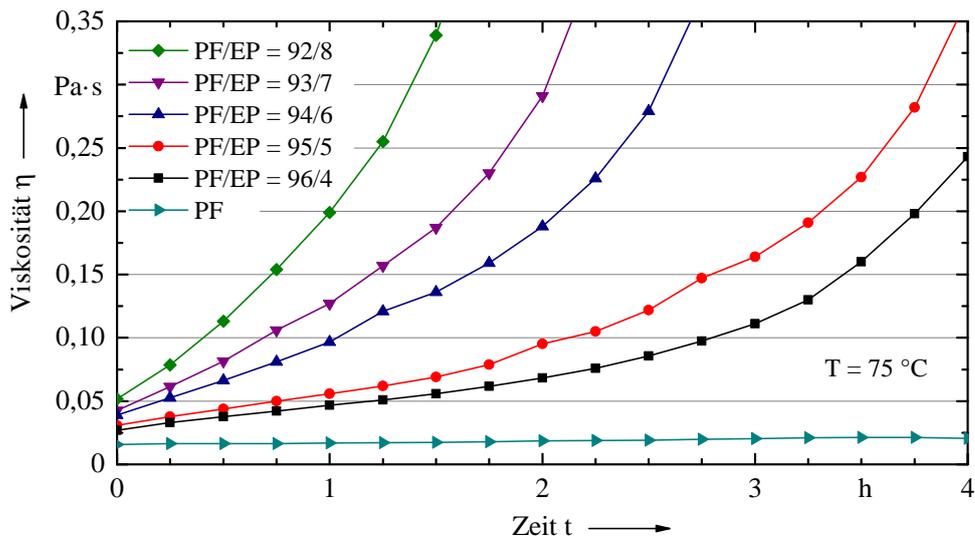
##### *Einfluss des Mischungsverhältnisses*

Zur vergleichenden Charakterisierung des Aushärtungsverhaltens des selektierten Harzsystems erfolgten diskontinuierliche Viskositätsmessungen unter isothermen Bedingungen von  $75\text{ °C}$ . In der Tabelle 4.2 sind die durchgeführten Vorbereitungsschritte für die Messung sowie die Gestaltung der Messintervalle aufgelistet.

**Tabelle 4.2:** Parameter der Harzaufbereitung und der Viskositätsmessung

Aufbereitung des Harzblends im Rührwerk ( $n = 60 \text{ 1/min}$ )		Konditionierung bis zur Prüftemperatur im Viskosimeter ( $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ )		Viskositätsbestimmung (Messintervalle) ( $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ )	
Dauer	Temperatur	Dauer	Temperatur	Messung	Pause
600 s	ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$	900 s	bis $75 \text{ }^\circ\text{C}$	4 s	900 s

Die Ergebnisse der Viskositätsverläufe bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Phenol- und Epoxidharz sind im Bild 4.3 dargestellt. Das unmodifizierte PF-Basisharz zeigt im betrachteten Messzeitraum keine Änderung der Viskosität. Alle Harzmischungen verzeichnen hingegen einen Viskositätsanstieg. Die isothermen Viskositätsuntersuchungen zeigen hierbei, dass die Reaktionskinetik wesentlich vom Epoxidharzanteil beeinflusst wird.

**Bild 4.3:** Vergleich der Viskositätsverläufe des Phenolharzes und dessen -blends bei der Härtungstemperatur von  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 

Weiterhin fällt auf, dass die Ausgangsviskosität vom Mischungsverhältnis der Komponenten abhängt (vgl. Tabelle 4.3). Dabei ist erkennbar, dass sich mit steigendem Anteil des Epoxidharzes die Viskosität der Mischung erhöht.

### ***Einfluss der Verarbeitungstemperatur***

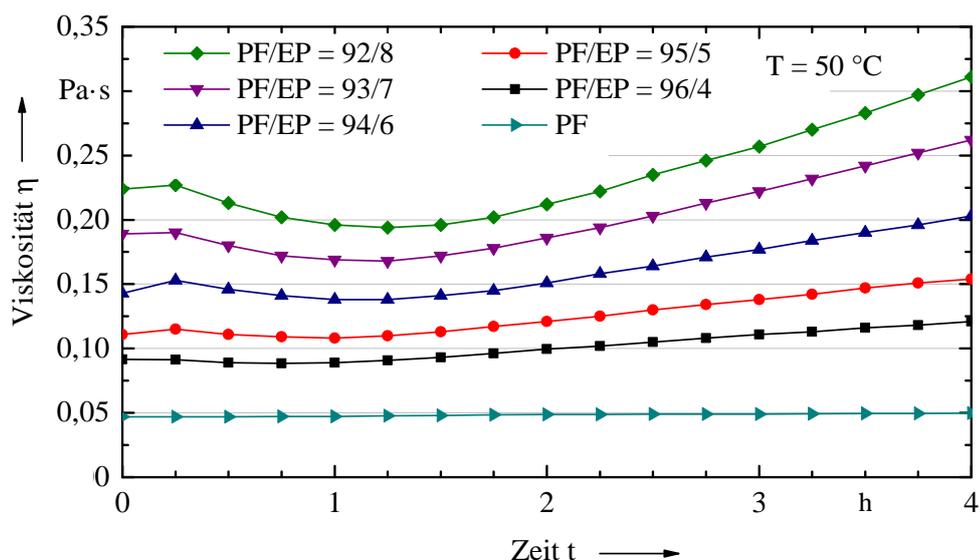
Neben dem im Punkt 4.1.1 formulierten Anspruch einer schnellen Härtung bei maximal  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , den besonders die Mischungen mit 6 – 8 % Epoxidharz erfüllen, besteht weiterhin

**Tabelle 4.3:** Vergleich der Ausgangsviskositäten (bei  $t = 0$  h und  $T = 75$  °C)

Massenanteile PF/EP in %	0/100	100/0	96/4	95/5	94/6	93/7	92/8
Viskosität $\eta$ in mPa · s	40,6	15,6	27,0	30,8	38,9	42,7	51,7

die Forderung nach einer gleichmäßigen und niedrigen Viskosität im Verarbeitungszeitraum von mindestens 4 Stunden.

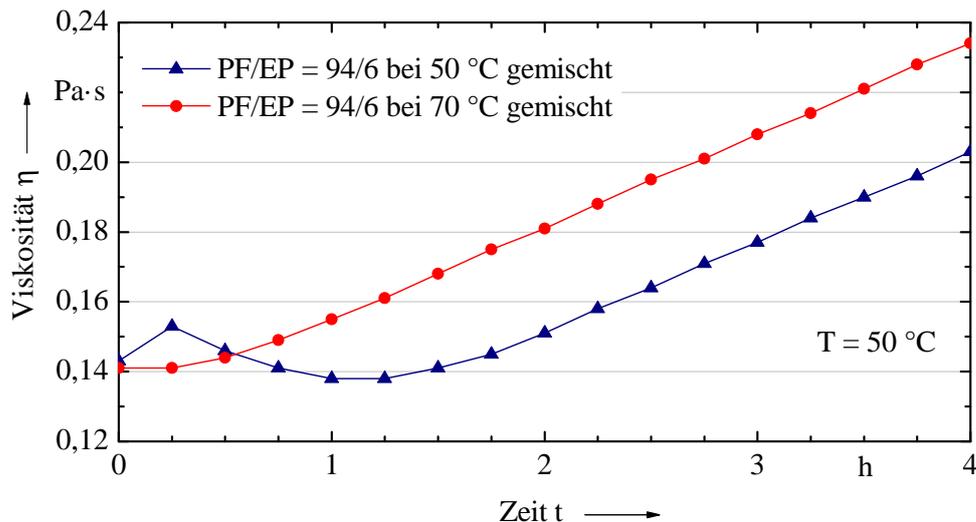
Da die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktionen in den Polymerblends stark von der Temperatur abhängt, existiert je nach Mischungsverhältnis ein Temperaturoptimum, bei dem die Harzviskosität niedrig ist und die Härtungsreaktionen während des Verarbeitungszeitraums noch keinen wesentlichen Viskositätsanstieg verursachen. Zur Bestimmung der optimalen Verarbeitungstemperatur ist daher in einer zweiten Messreihe, analog zu dem in der Tabelle 4.2 beschriebenen Messregime, der Verlauf der Viskosität aller präferierten Blends isotherm bei 50 °C ermittelt worden (vgl. Bild 4.4).

**Bild 4.4:** Vergleich der Viskositätsverläufe des Phenolharzes und dessen -blends bei 50 °C

Im Vergleich zu den Messungen bei 75 °C ist der Unterschied des Niveaus der Startviskosität bei höherem Epoxidharzanteil noch ausgeprägter. Ebenfalls weisen die Viskositätsverläufe bei einer Mischzeit von etwa einer Stunde ein, von den Mischungsverhältnissen abhängiges, Minimum auf. Je höher der Anteil an Epoxidharz ist, desto markanter ist die Absenkung der Viskosität und umso später tritt das charakteristische Minimum auf.

Die Mechanismen, welche zur Verringerung der Viskosität führen, konnten nicht vollständig geklärt werden. Es liegt jedoch nahe, dass die beiden Harzkomponenten zu Beginn der Messungen noch als Emulsion vorliegen, also trotz der 30 minütigen Konditionierung bei 50 °C nicht vollständig gelöst sind. Die Viskosität der verwendeten Harze hängt stark

von der Temperatur ab (vgl. Anhang A.2). Dementsprechend lösen sich die Polymere aufgrund der besser ablaufenden Misch- und Diffusionsprozesse bei höheren Temperaturen wesentlich schneller ineinander. Wie das Bild 4.5 exemplarisch am Ansatz PF/EP = 94/6 zeigt, kann durch eine 30 minütige Mischung des Blends bei 70 °C die Ausbildung des Viskositätsminimums verhindert werden. Die Darstellung bestätigt somit die getroffenen Annahmen und verdeutlicht die von der Mischtemperatur bedingte Differenz der Anspringzeiten der Härtingsreaktionen.



**Bild 4.5:** Vergleich des Viskositätsverlaufs von Ansatz PF/EP = 94/6 bei unterschiedlicher Mischtemperatur aber gleicher Härtingstemperatur von 50 °C

Die Harzmischung PF/EP = 94/6 zeichnet sich dadurch aus, dass sie bei den in der Tabelle 4.2 dargestellten Aufbereitungsbedingungen und einer Härtingstemperatur von 75 °C relativ zügig vernetzt. Bei einer Temperatur von 50 °C zeigt dieses Blend aber auch nach vier Stunden noch eine ausreichend niedrige Viskosität. Aus diesen Gründen wurde für die Ermittlung des Einflusses der Verarbeitungstemperatur auf das Fließverhalten von PF/EP-Blends diese Harzmodifikation gewählt. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen bei abgestuften Härtingstemperaturen sind im Bild 4.6 dargestellt.

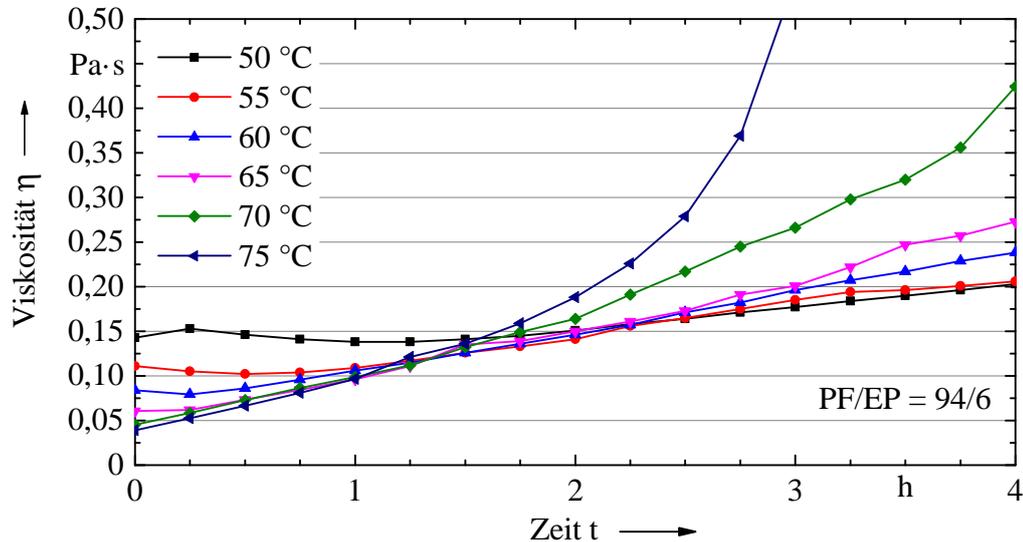
Es zeigt sich, dass die Startviskosität (bei  $t = 0$  h) dieses Ansatzes, wie bei den meisten Flüssigkeiten, mit steigender Temperatur abnimmt und in erster Näherung mit dem Arrhenius-Andrade-Ansatz beschrieben werden kann.

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_\eta}{R_u \cdot T}} \quad (4.2)$$

Die Materialkonstante  $\eta_0$ , die den Grenzwert der Viskosität für eine gegen unendlich strebende Temperatur darstellt, beträgt für diesen Ansatz  $1,9 \cdot 10^{-6}$  mPa · s. Die Fließaktivierungsenergie  $E_\eta$  wurde mit 48,7 kJ/mol bestimmt.

Aufgrund der unterschiedlichen temperaturabhängigen Härtingsgeschwindigkeiten schneiden sich alle Messkurven nach ca. 1,5 h. Während die Ansätze bei Temperaturen von 70 °C

und höher vor allem in der zweiten Hälfte des Messzeitraums schnell härten, liegen die Viskositäten der für 4 h bei 50 – 65 °C ausgelagerten Harzblends noch sehr nahe beieinander.



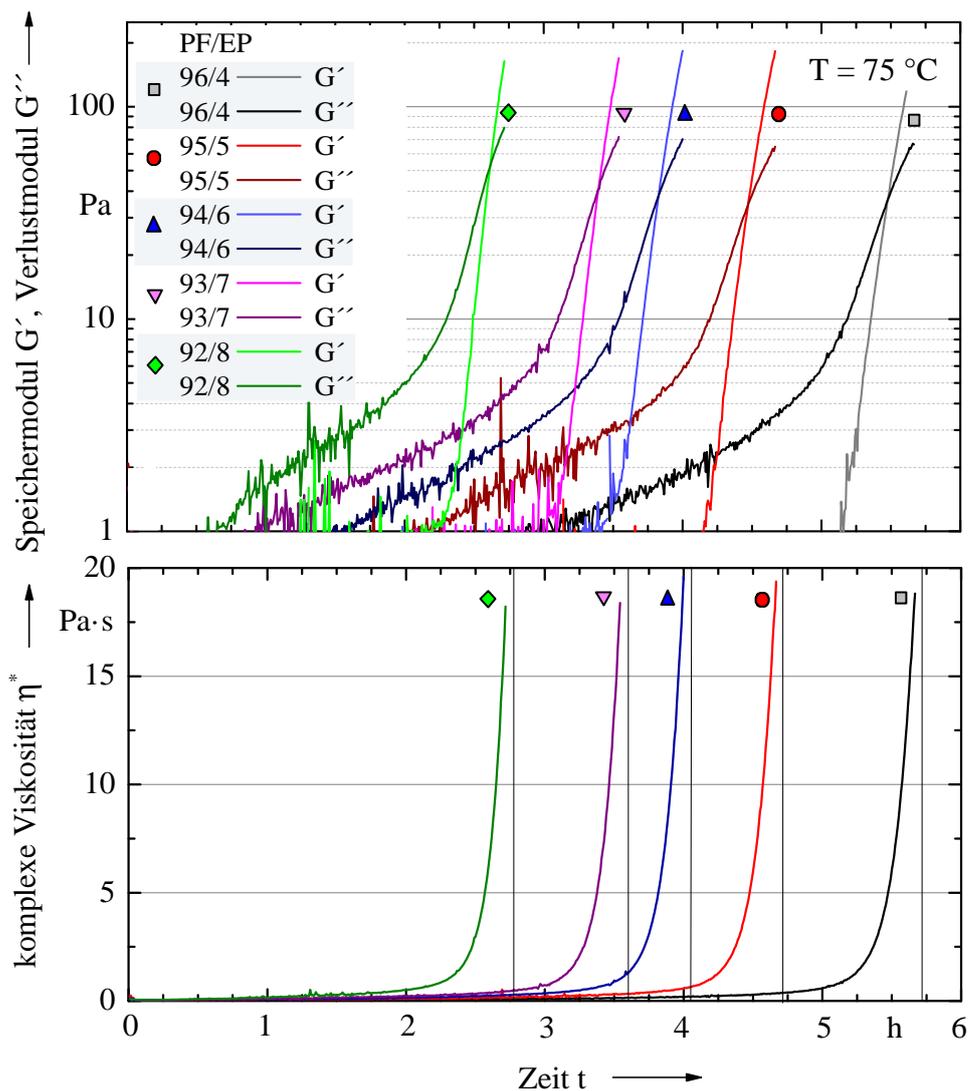
**Bild 4.6:** Vergleich der Viskositätsverläufe des Harzblends PF/EP = 94/6 bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen

#### 4.1.3.2 Gelpunkt und -zeit

Der Sol-Gel-Übergang (Gelpunkt) als Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul, wurde für die präferierten Harzmischungen bei 75 °C ermittelt. Hierfür sind Oszillationsuntersuchungen mit einer Amplitude von 0,01 % und einer Kreisfrequenz von 10 rad/s bei einer Messpunktdauer von 30 Sekunden durchgeführt worden. Das Vermischen und Präparieren der Harze erfolgte auf dieselbe Weise wie in Abschnitt 4.1.3.1 geschildert. Die Ergebnisse der Verläufe von Speicher- und Verlustmodul über der Zeit sind im Bild 4.7, vergleichend mit den Verläufen der komplexen Viskosität der Harzmischungen, zusammengefasst.

Erwartungsgemäß erreicht die Harzmischung mit dem höchsten Epoxidharzanteil von 8 % den Gelpunkt nach 2,6 Stunden am schnellsten. Die Harzmischung mit dem geringsten Epoxidharzanteil benötigt hingegen 5,5 Stunden. Die Schnittpunkte von Speicher- und Verlustmoduln gehen mit dem Anstieg der komplexen Viskositäten der Harzmischungen einher, welche ungefähr 10 Minuten nach dem Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul divergieren.

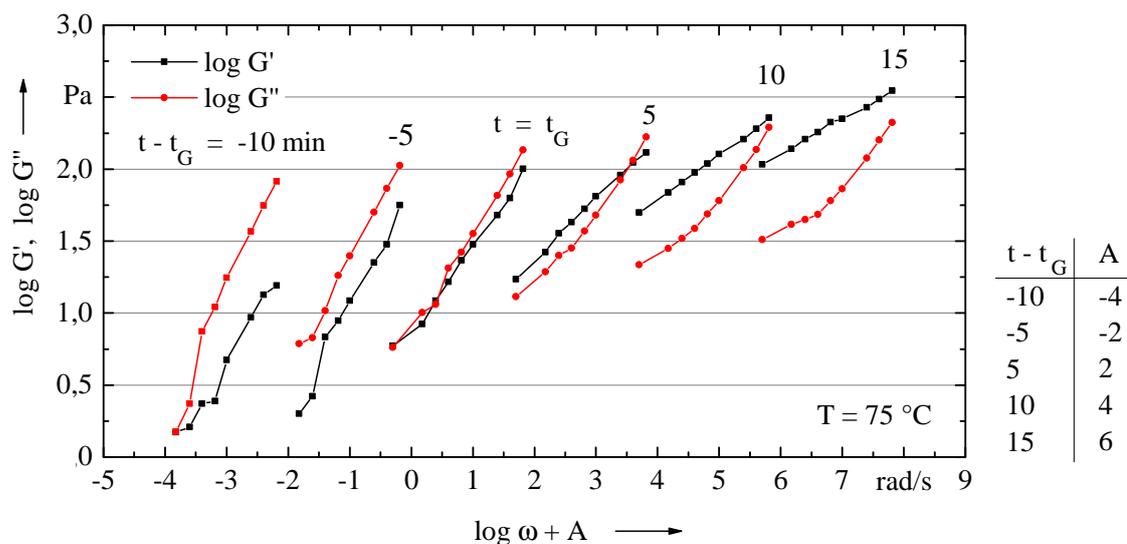
Die Bestimmung des Gelpunktes über das Kriterium  $G' = G''$  ist jedoch nur für Stufenwachstumsreaktionen exakt, deren miteinander vernetzende Komponenten sich im korrekten stöchiometrischen Verhältnis befinden. Aus diesem Grund wurde ebenfalls der im Abschnitt 2.1.6.2 diskutierte Ansatz, wonach der Real- und Verlustanteil des dynamischen Schubmoduls am Gelpunkt dem Potenzgesetz  $G' \propto G'' \propto \omega^{\dot{n}}$  folgt, nachgegangen.



**Bild 4.7:** Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls sowie der komplexen Viskosität der Reaktionsharzblends

Die Ergebnisse der Messungen der Schub- und Verlustmoduln in Abhängigkeit der Zeit und der Kreisfrequenz sind am Beispiel des Epoxidharz-Phenolharzansatzes PF/EP = 94/6 im Bild 4.8 dargestellt.

Um die Daten in einem Diagramm veranschaulichen zu können, wurden auf der Abszisse die Ergebnisse des  $\log(\omega)$  um jeweils unterschiedliche Werte  $A$  verschoben. Im Zeitraum unterhalb des Gelpunktes  $t_G$  überwiegt noch das viskose Verhalten in der Harzmischung und der Verlustmodul liegt höher als der Speichermodul. Beim Erreichen des Gelpunktes nach 3,5 Stunden besitzen beide Kurven den Charakter einer Geraden und liegen fast vollständig übereinander. Der Anstieg der interpolierten Geraden, der dem Exponenten  $\hat{n}$  des Potenzgesetzes entspricht, besitzt den Wert  $\hat{n} = 0,63 \pm 0,04$  und liegt sehr nah an der



**Bild 4.8:** Schub- und Verlustmodul in Abhängigkeit der Messfrequenz und der Zeit am Beispiel von Ansatz PF/EP = 94/6

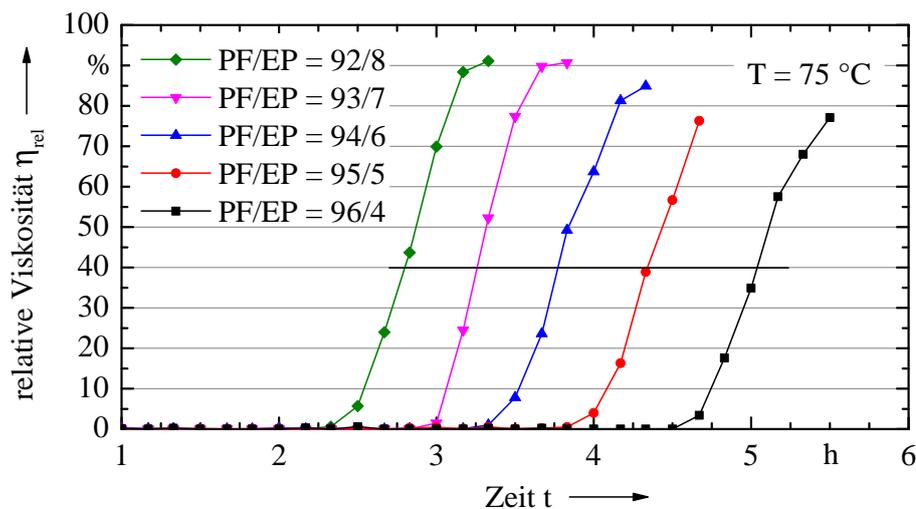
für die Perkolationstheorie<sup>33</sup> vorhergesagten Größe von  $\hat{n} = 0,66$ . Dementsprechend liefert die Beziehung  $G' = G''$  keine exakten Ergebnisse für den Gelpunkt. Exponenten größer 0,5 indizieren einen Mangel an miteinander vernetzenden Molekülen. In diesem Fall liegt der Gelpunkt vor dem Schnittpunkt von Verlust- und Speichermodul [54, 143].

Neben der Ermittlung des Sol-Gel-Übergangs ist ebenfalls die Gelzeit als technische Größe für die Beurteilung der Verarbeitbarkeit der Harzsysteme mit dem Messsystem Gelnorm RVN bestimmt worden. Die bei der Ermittlung der Gelzeit verwendeten Ansatzgrößen von 250 ml sind wesentlich größer als bei den übrigen rheometrischen Untersuchungen der Harze. Dadurch besteht die Möglichkeit, das Verhalten der Harzmodifikationen auch in einem technologischen Maßstab zu beurteilen. Die Ergebnisse sind im Bild 4.9 dargestellt. Als Gelzeit wurde hierbei der Zeitpunkt festgelegt, bei dem die Harzgemische eine relative Viskosität von 40 % überschreiten.

#### 4.1.3.3 Härtungs- und Degradationsverhalten

Phenolharze vernetzen, wie bereits ausgeführt, im Gegensatz zu Epoxidharzen durch eine Polykondensation, bei der als niedermolekulare Reaktionsprodukte vorwiegend Wasser und Ammoniak entstehen. Beim Härtungsprozess finden dadurch auch signifikante Längen- und Massenschwindungen statt, die unter Umständen auch zur Ausbildung von

<sup>33</sup> Die Grundlagen Perkolationstheorie wurden in den 1950er Jahren von BRADBENT und HAMMERSLEY entwickelt [138]. Die Theorie beschreibt im Allgemeinen die Ausbildung eines Netzwerkes und wurde in den 1980 Jahren auf die Gelbildung beim Härtungsprozess von Polymeren übertragen. Bzgl. der Anwendung der Perkolationstheorie auf die Vernetzung und Gelierung von Phenolharzen sei an dieser Stelle auf die Übersichtsliteratur verwiesen [54, 139–143].



**Bild 4.9:** Verlauf der relativen Viskosität und abgeleitete Gelzeiten bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zwischen Phenol- und Epoxidharz bei isothermer Härtung

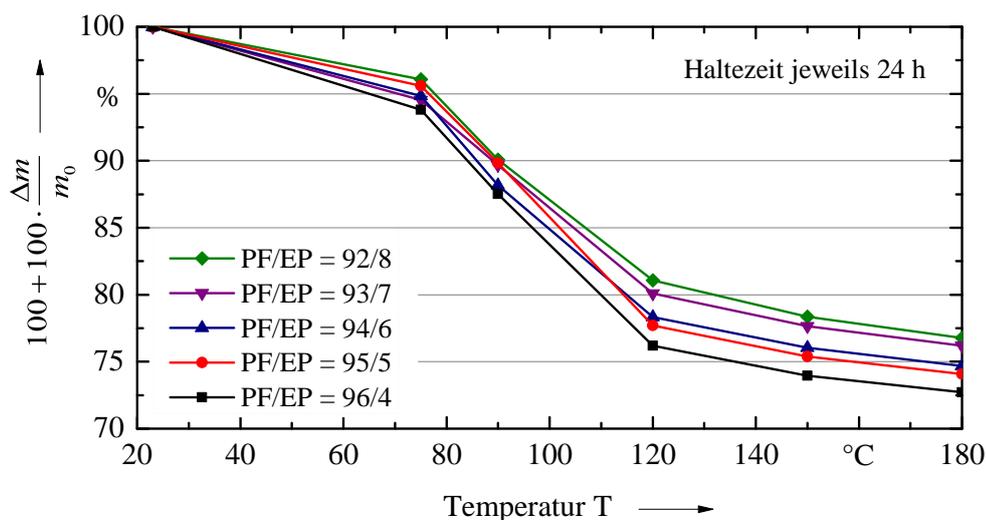
Rissen und anderen Fehlstellen führen können. Analog hierzu treten auch bei der Pyrolyse der Bindemittel Schwundungen auf. Mit Hilfe geeigneter Härtungs- bzw. Pyrolysergime kann die Bildung solcher Fehlstellen minimiert bzw. vollständig verhindert werden. Hierfür ist die Kenntnis des thermogravimetrischen als auch -dilatometrischen Verhaltens der Harze notwendig.

### **Masseverlust während der Härtung**

Die Massenänderungen während der Vernetzung der Harze und -gemische bis 180 °C wurden durch Auslagerungsversuche im Wärmeschrank charakterisiert. Hierfür sind je 20 g der Bindemittelsansätze in Bechergläsern für jeweils 24 Stunden bei verschiedenen Temperaturstufen ausgelagert und nach den jeweiligen Haltezeiten gewogen worden. Bei den Zeitnahmen im Temperaturbereich kleiner 100 °C wurden die Oberflächen der Proben im Vorfeld der Massenbestimmung getrocknet. Die Ergebnisse der Messungen der Harzgemische sind im Bild 4.10 dargestellt.

Alle Harzgemische sind bereits nach der 24-stündigen Auslagerung bei 75 °C geliert. Im Temperaturbereich zwischen 75 – 120 °C ist die Rate der Massenänderung bei allen Harzen am größten. Diese fällt anschließend im Temperaturbereich zwischen 120 – 180 °C ab. Die mit Epoxidharz modifizierten Phenolharze besitzen nach der Aushärtung in Bezug auf ihren flüssigen Zustand eine Schwundung der Massen zwischen 23,3 – 27,3 %. Dabei fällt der Masseverlust während der Härtung niedriger aus, je höher der Epoxidharzgehalt in der Harzmischung liegt. Vergleichend hierzu weist das unmodifizierte Phenolharz eine Massenänderung von 31 % auf.

Die unterschiedlichen Änderungen der Massen lassen sich anhand der ablaufenden Reaktionen erklären. Bei der katalytisch unterstützten Polyaddition zwischen Epoxidharz und



**Bild 4.10:** Masseverlust der Harzblends bei schrittweiser Härtung bis 180 °C

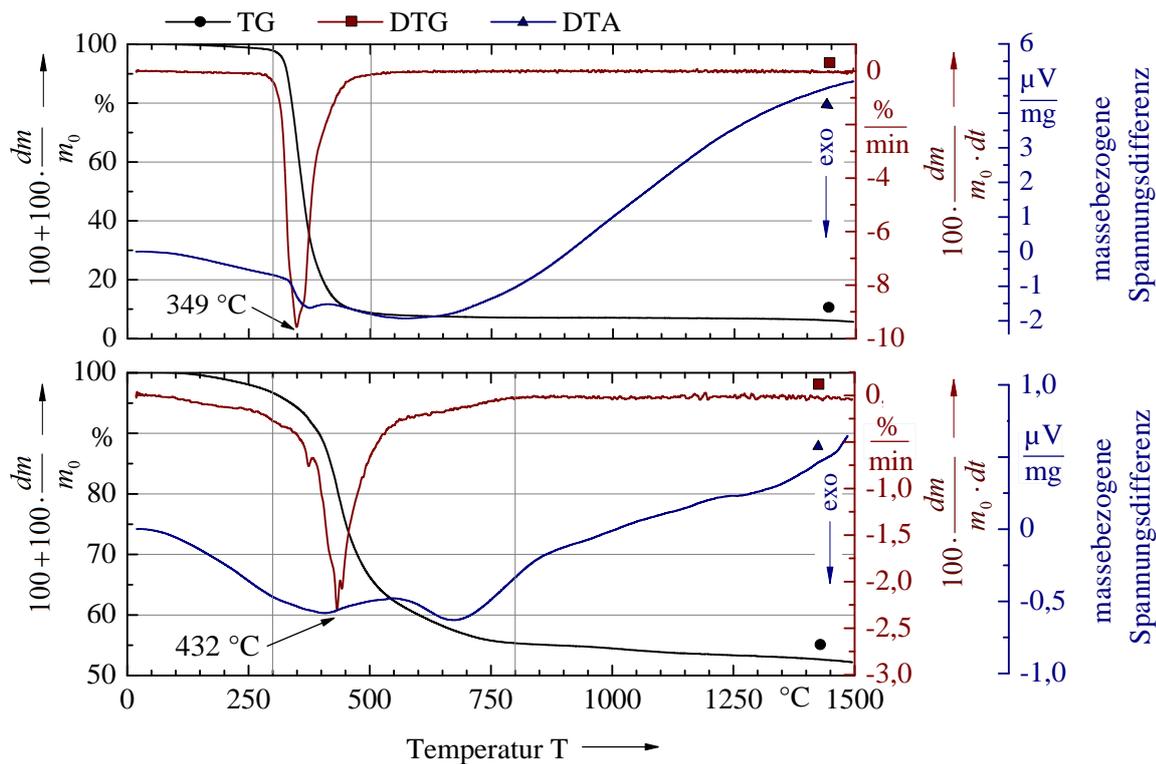
Phenolharz entstehen keine flüchtigen Reaktionsprodukte, wie sie bei der reinen Polykondensation zwischen HMTA und dem Novolak entstehen (vgl. Bilder 2.12 und 4.1).

### **Masseverlust während der Pyrolyse**

Die Ermittlung des Verlaufs der thermochemischen Degradation der diskutierten Bindemittelsysteme erfolgte mit Hilfe separater Thermogravimetrie- und Differenzthermoanalysen. Die verwendeten Polymere wurden hierfür im Vorfeld der Messung bis 180 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden ausgehärtet. Die Ergebnisse der verwendeten ungemischten PF- und EP-Harze sind im Bild 4.11 vergleichend dargestellt.

Das Verhalten der verwendeten Polymere unterscheidet sich stark voneinander. Das Epoxidharz besitzt bis ca. 300 °C nur einen geringen Masseverlust von 2 %. Nach dem Überschreiten dieser Temperatur beginnt eine Degradation, deren Rate bei 349 °C ihr Maximum erreicht. Ab 500 °C ist die Pyrolyse fast vollständig abgeschlossen. In sehr guter Näherung kann die resultierende Restmasse zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeute der Polymere herangezogen werden, da der Aschegehalt der Pyrolyseprodukte aus den verwendeten Harzen i. d. R. vernachlässigbar klein ist [144, 145]. Im Falle des Epoxidharzes beträgt diese nach der Pyrolyse, die nach ca. 800 °C vollständig beendet ist, nur 7,1 %.

Der ausgehärtete Novolak zeigt mit einem Verlust von 3 % bis 300 °C ebenfalls nur eine geringe Abnahme der Masse. Die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes ist bei fortschreitender Temperatur im Vergleich zum Epoxidharz wesentlich geringer und erreicht erst bei 432 °C ihr Maximum. Sie liegt bei dieser Temperatur mit einem Wert von 2,3 %/min im Vergleich mit der maximalen Verlustrate des Epoxidharzes um den Faktor 4 niedriger. Ab 800 °C ist der Großteil der Degradation abgeschlossen. In Bezug auf das ausgehärtete Phenolharz beträgt die resultierende Masse bei dieser Temperatur 55,3 %. Unter Berücksichtigung



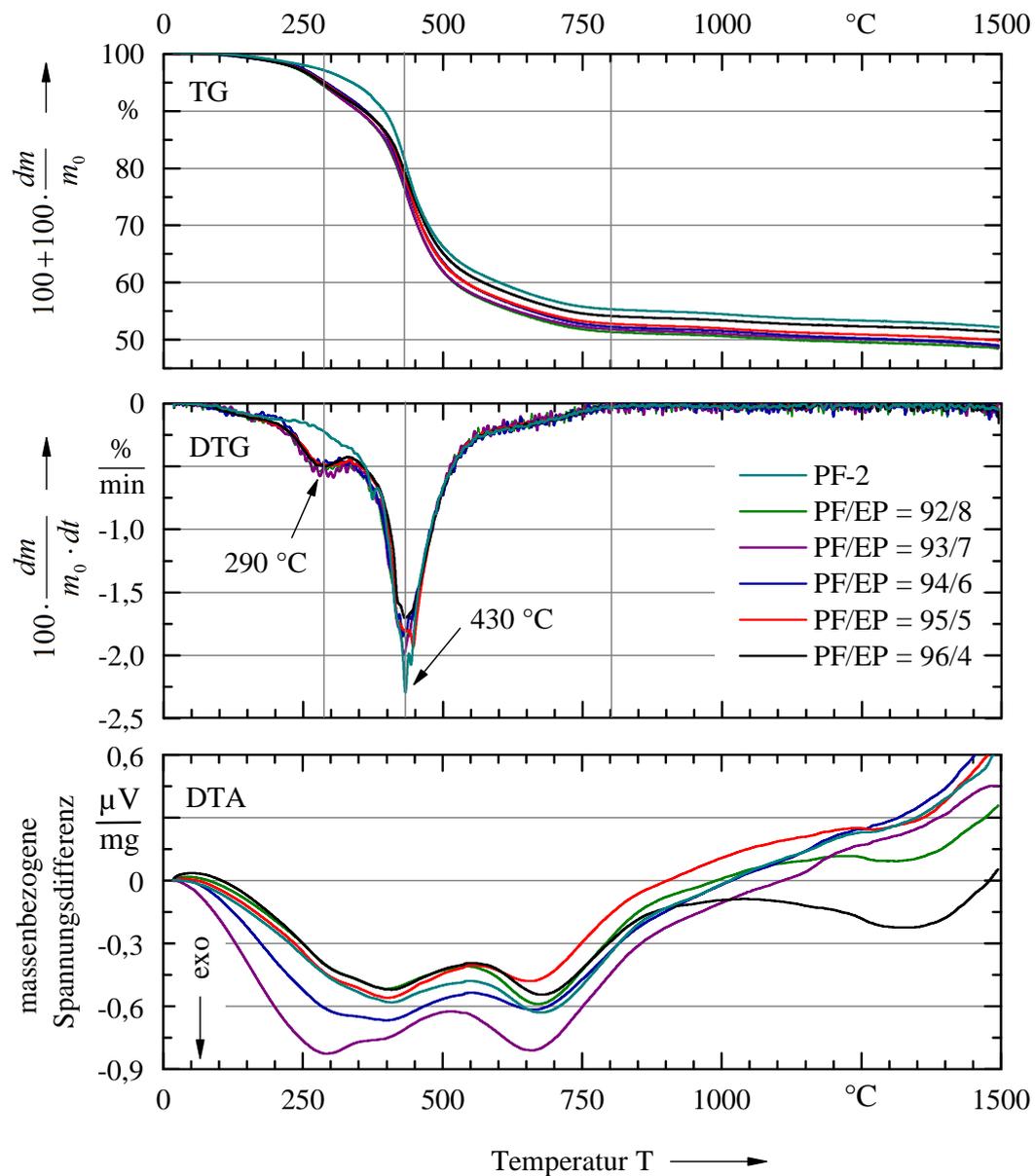
**Bild 4.11:** Verhalten (TG, DTG, DTA) des EP-Harzes (*oben*) und des PF-Harzes (*unten*)

sichtigung des Gewichtsverlustes bei der Aushärtung, berechnet sich die auf das flüssige Harz bezogene Kohlenstoffausbeute zu 38,2 %.

Das Degradationsverhalten der untersuchten Harzblends ist im Bild 4.12 zusammengefasst. Alle Mischungen zeigen einen sich ähnelnden Verlauf der TG-, DTG- und DTA-Kurven. Diese unterscheiden sich im Vergleich mit dem unmodifizierten Phenolharz vorwiegend im Temperaturbereich zwischen 200 – 400 °C. Bei allen mit EP-Harz modifizierten Phenolharzen setzt ein relevanter Gewichtsverlust schon bei 200 °C ein, dessen Rate bei 290 °C mit ca. 0,5 %/min ein erstes Maximum ausbildet. Danach verlangsamt sich die Rate des Gewichtsverlustes geringfügig bis zu einer Temperatur von 330 °C. Das reine Phenolharz zeigt dieses Verhalten zum Beginn der Pyrolyse hingegen nicht.

Ab einer Temperatur von 330 °C gleicht sich das Degradationsverhalten von reinem- und modifiziertem Phenolharz an. Die Verlustrate steigt stark und findet bei allen Harzmodifikationen zwischen 430 – 435 °C ihr Maximum.

Die Degradation der Harze ist bei 800 °C weitestgehend abgeschlossen. Bezugnehmend auf den ausgehärteten Zustand ist ein klarer Trend bezüglich der Kohlenstoffausbeute in Abhängigkeit des Epoxidharzanteils erkennbar. Je höher der Anteil des Epoxidharzes in der Harzmischung gewählt ist, desto niedriger ist deren Kohlenstoffausbeute. So besitzt die Mischung mit dem 4-prozentigen Anteil Epoxidharz bei 800 °C eine Kohlenstoffausbeute von 54,1 %. Bei dem Gemisch mit 8 % Epoxidharz beträgt diese nur noch 51,4 %.



**Bild 4.12:** Verlauf des Masseverlustes unterschiedlicher Phenol- und Epoxidharzmischungen in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur (bezugnehmend auf den bei 180  $^{\circ}\text{C}$  ausgehärteten Zustand)

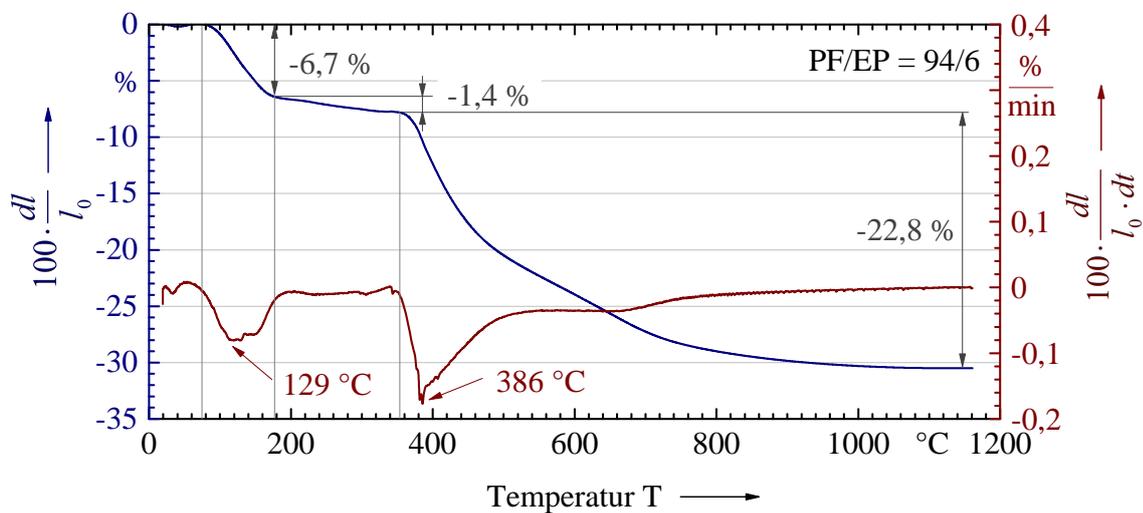
Die Differenz-Thermoanalyse zeigt, dass während des gesamten Pyrolyseverlaufs in allen getesteten Harzen exotherme Vorgänge vorherrschen.

### **Längen- und Volumenabnahme während der Härtung und Pyrolyse**

Die Bewertung der Abnahme des Bindemittelvolumens bzw. der Längenausdehnung erfolgte an Proben mit einem auf die Masse bezogenen Epoxidharzanteil von jeweils 4, 6 und 8 Prozent. Die Harzmischungen wurden im Vorfeld der dilatometrischen Messungen

bei 75 °C für 8 h in Gießformen mit den Abmaßen 10 x 5 x 5 mm<sup>3</sup> angehärtet. In diesem Zustand verzeichnen die Harze noch keine signifikanten Schwindungen, besitzen aber eine für die Messwertaufnahme ausreichende Festigkeit und Steifigkeit.

Die Verläufe der Längenabnahmen der drei untersuchten Harzmischungen sind über den gesamten Messbereich nahezu identisch. Aus diesem Grund ist im Bild 4.13 exemplarisch das Verhalten der Harzmischung mit 6 % Epoxidharz dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen 75 – 200 °C findet der überwiegende Teil der Aushärtung der Harzmischungen statt. Die relativen Längenabnahmen der Proben liegen bei der Vernetzung im Bereich zwischen 5,5 – 6,7 %. Die Schwindungsraten erreichen bei Temperaturen zwischen 125 – 140 °C ihr Maximum. Im Bereich zwischen der Aushärtung und der einsetzenden Pyrolyse findet nur eine sehr geringe Schwundung der Harze statt, die durch ablaufende Nachhärtungsprozesse zu erklären sind.



**Bild 4.13:** Schwindungen und Schwindungsraten der Harzmischung PF/EP = 94/6 während der Härtung und Pyrolyse

Die Längenminderungen aufgrund der thermischen Degradation beginnen ab 350 °C. Die Schwindungsraten der Harze nehmen ab dieser Temperatur sehr stark zu und erreichen schon bei 383 – 391 °C ihr Maximum. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C finden nur noch minimale Längenabnahmen statt. Bis dahin haben die Harzmischungen 27,5 – 29 % ihrer Ausgangslänge, bzw. 62 – 64 % ihres Volumens verloren.

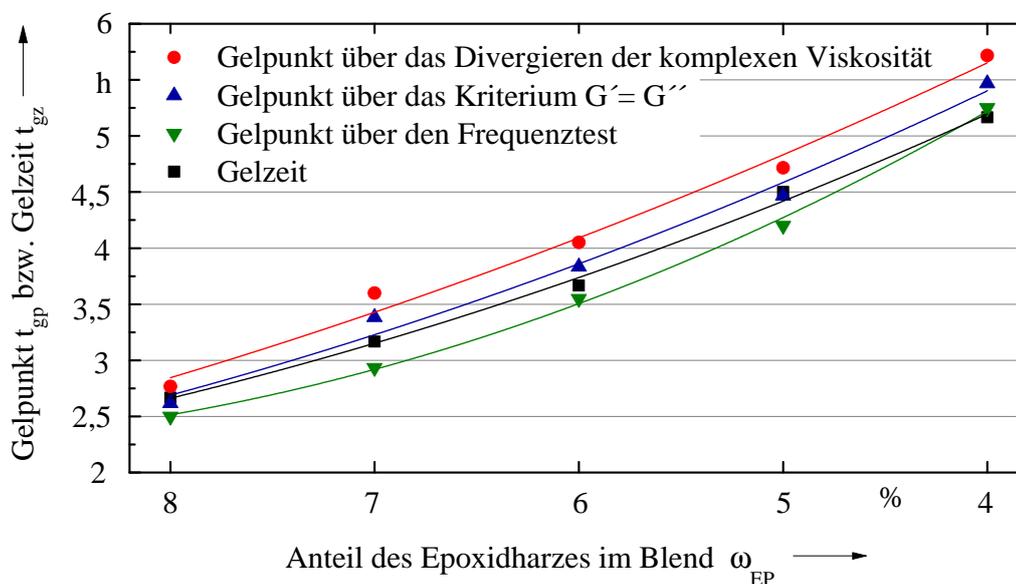
#### 4.1.4 Diskussion und Zusammenfassung der grundlegenden Parameter des entwickelten Bindemittelsystems

Durch die Kombination der Härtung von Novolaken mit HMTA und Epoxiden ist es gelungen ein warmhärtendes Matrixsystem zu entwickeln, welches der formulierten Primärforderung einer hohen Kohlenstoffausbeute genügt und gleichzeitig die notwendigen Charak-

teristika als Bindemittel für die Verarbeitung von warmhärtenden Reaktionsharzbetonen (vgl. sekundäre Anforderungen Abschnitt 4.1.1) erfüllt.

Die Härtung des entwickelten Matrixsystems lässt sich neben der Temperatur auch durch die Variation des eingesetzten Epoxidharzanteils beeinflussen. Bezugnehmend auf den Einsatz in Reaktionsharzbetonen ist dies von Vorteil, da dadurch Änderungen der Verarbeitungszeiten, welche sich unter anderem durch die Chargiermengen determinieren, auf einfache Weise berücksichtigt werden können.

Das Gelierverhalten der Harzmischungen ist mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert worden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.14 vergleichend dargestellt.

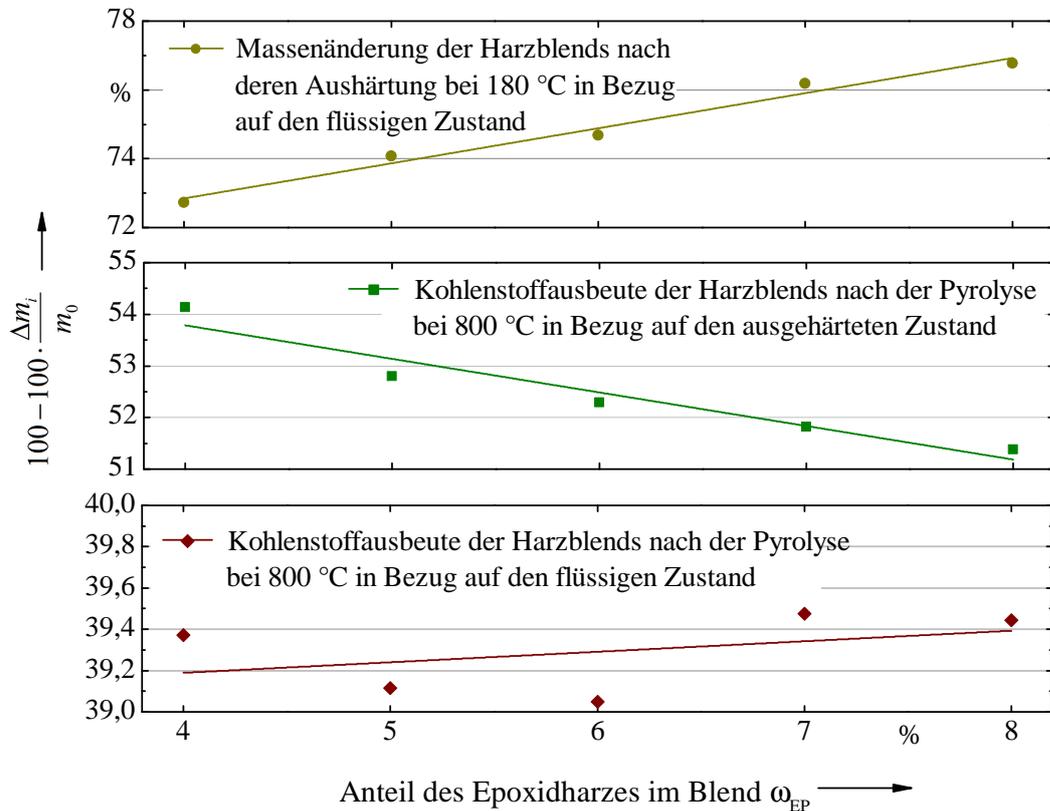


**Bild 4.14:** Vergleich der ermittelten Gelpunkte bzw. der Gelzeiten in Abhängigkeit der Messmethode und des Mischungsverhältnisses

Je nach Messmethode unterscheiden sich die Gelpunkte zum Teil um mehr als 30 Minuten voneinander. Die Ergebnisse der durchgeführten Frequenztests lassen schlussfolgern, dass sich die Gelierung mit der Perkolations- theorie beschreiben lässt und der Gelpunkt des Harzsystems somit vor dem Schnittpunkt des Verlust- und Speichermoduls und dem Divergieren der komplexen Viskosität liegt. Ein Vergleich mit den an wesentlich größeren Probenvolumina ermittelten Gelzeiten zeigt, dass sich die ermittelten Gelpunkte auch als Kriterium für den Technikums- bzw. industriellen Maßstab nutzen lassen.

Die Ergebnisse der Härtungsversuche und der thermogravimetrischen Analysen zeigen ebenfalls, dass die Variation des Epoxidharzanteils zwar den Verlauf der Härtung und Pyrolyse beeinflusst, jedoch in dem untersuchten Rahmen mit einem Epoxidharzanteil zwischen 4 – 8 % keinen signifikanten Einfluss auf die resultierende Kohlenstoffausbeute nimmt. Wie im Bild 4.15 dargestellt ist, lässt sich dies vorwiegend durch das gegenläufige Verhalten der vom Epoxidharzanteil abhängigen Masseverluste während der Härtung und der Pyrolyse erklären. So sinkt der Masseverlust der Harzblends während der Härtung bei

steigendem Epoxidharzanteil, während dieser bei der Pyrolyse zu einem Anstieg des Masseverlustes führt. Zusammengefasst liegt die Kohlenstoffausbeute aller Harzmischungen in Bezug auf den unkonsolidierten Zustand zwischen 39,1 – 39,5 %. Auch die dilatometrischen Messungen lassen schlussfolgern, dass der Epoxidharzanteil keinen entscheidenden Einfluss auf die Längen- und Volumenschwindungen hat.



**Bild 4.15:** Massenänderung und Kohlenstoffausbeute in Abhängigkeit zum Epoxidharzanteil

Entsprechend der im Abschnitt 4.1.1 formulierten Anforderungen an das Bindemittelsystem, bietet die Modifikation mit 6 % Epoxidharz den bestmöglichen Kompromiss zwischen einer niedrigen Viskosität bei einer ausreichenden Topfzeit und einer schnellen Viskositätssteigerung bzw. Gelierung bei 75 °C. So zeigt diese Harzmischung in der Verarbeitungszeit von 4 h bei Temperaturen zwischen 50 – 65 °C sehr niedrige Viskositäten und beginnt erst ab Temperaturen von 70 °C rasch zu vernetzen (vgl. Bild 4.6). Damit eignet sich diese Harzmischung hervorragend als Bindemittel für warmhärtende Reaktionsharzbetone. Für die weiteren Untersuchungen findet daher die Harzmodifikation mit einem Massenanteil von 6 % EP-Harz Verwendung.

Die Herleitung angepasster Temperatur-Zeit-Regime für die Härtung und Pyrolyse der priorisierten Harzmischung erfolgte mit den ermittelten thermogravimetrischen und dilatometrischen Charakteristika.

## 4.2 Reaktionsharzbeton

### 4.2.1 Anforderungen an den Reaktionsharzbeton

Die Sicherstellung der Verarbeitbarkeit sowie einer möglichst konstanten Fließfähigkeit während des gesamten Aufbereitungs-, Gieß- und Nachbereitungsprozesses stellt die primäre Forderung für den Reaktionsharzbeton dar. Die rheologischen Eigenschaften der Gießmasse müssen dabei auch gewährleisten, dass bis zu deren Gelierung keine signifikanten Sedimentationsprozesse der Füllstoffe stattfinden können. Im Hinblick auf die Umsetzung des Verfahrens auf industrieller Ebene bietet sich hierfür ein Vergleich mit den Verarbeitungseigenschaften eines kommerziell verwendeten Reaktionsharzbetons an.

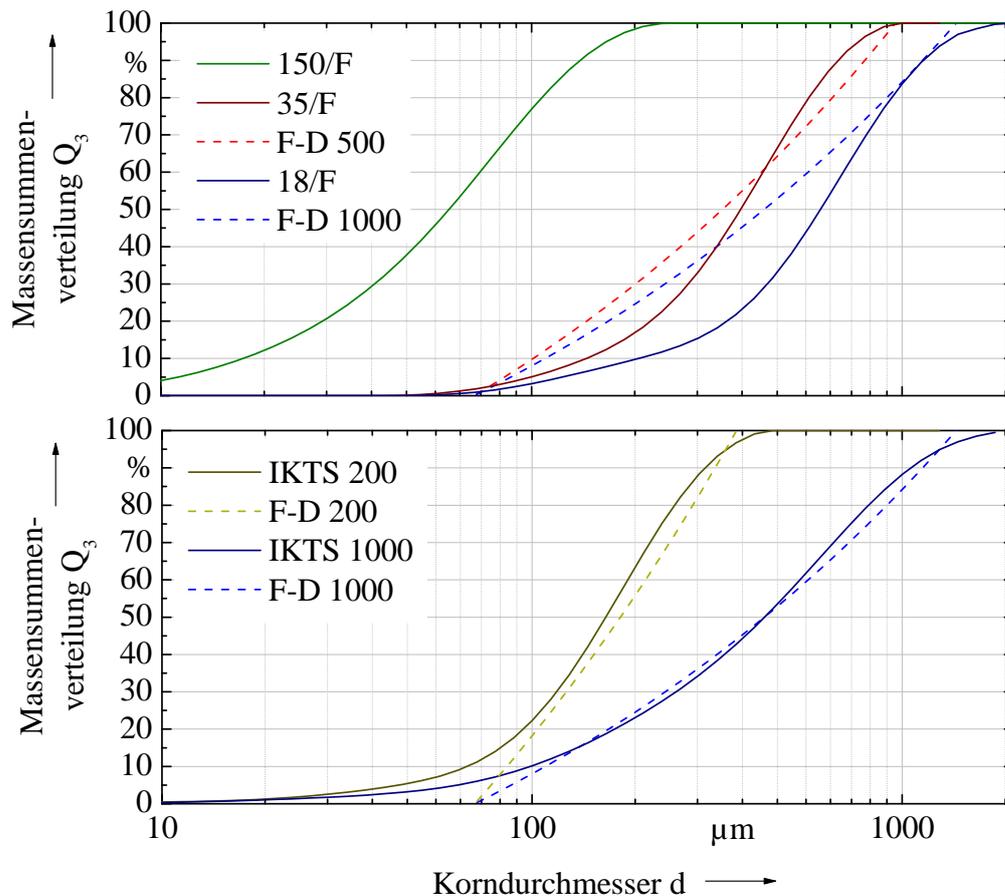
Die sekundären Forderungen beziehen sich auf die, für die Überführung in eine SiSiC-Keramik, notwendigen Eigenschaften des Stoffsystems. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Bauteilabmaße sollen in den thermischen Prozessen der Härtung, Pyrolyse und Silicierung möglichst keine Änderungen aufweisen. Da das Bindemittel einer hohen Schwindung bei der Härtung und Pyrolyse unterliegt, ist zur Umsetzung dieses Anspruches ein möglichst hoher Füllstoffanteil im Reaktionsharzbeton einzustellen. Die Harzschwindung soll dadurch zur Ausbildung einer homogenen Porosität im Werkstoffgefüge führen.
- Ein möglichst defektfreies Werkstoffgefüge im Reaktionsharzbeton bildet die Voraussetzung für gute mechanische Eigenschaften der resultierenden Keramik. Für das Material- und Verarbeitungskonzept ist die Verringerung von Defekten, wie etwa Rissen oder Luft- bzw. Fremdstoffeinschlüssen, somit von besonderer Bedeutung.
- Die Porenstruktur des Halbzeuges (Grünkörpers) muss nach der Pyrolyse eine geeignete Kapillarität für die Silicierung aufweisen. Um einen möglichst hohen SiC-Anteil in der Keramik zu erzeugen sind dafür zweckmäßige SiC-, Poren- und Kohlenstoffverteilungen im pyrolysierten kohlenstoffgebundenen SiC-Grünkörper anzustreben.

### 4.2.2 Korngrößenverteilungen der SiC-Füllstoffe

Siliciumcarbid, Kohlenstoff und organische Bindemittel bilden die Grundstoffe von wässrigen Schlickern oder Pressgranulaten, die sich zur Herstellung von Grünkörpern für SiSiC-Keramiken eignen. Obwohl sich aufgrund der unterschiedlichen Formgebungsarten (Pressen, Gießen o. ä.) die Zusammensetzungen der verwendeten Materialien stark unterscheiden, bildet Siliciumcarbid i. d. R. deren Hauptbestandteil. Bei einem hohen SiC-Anteil in den Grünkörpern treten während des Silicierprozesses, aufgrund des geringeren Kohlenstoffumsatzes und wegen der hohen Wärmekapazität von Siliciumcarbid, nur geringe Thermalspannungen auf. Aufgrund des guten Benetzungsverhaltens von SiC lassen sich hohe Infiltrationsgeschwindigkeiten realisieren und die prozesstechnologischen Risiken, wie etwa unvollständige Siliciuminfiltrationen oder Probleme bei der Siliciumzuführung, sinken.

Für die Umsetzung eines hohen Feststoffanteils ist der Einsatz einer geeigneten Korngrößenverteilung notwendig. Als Orientierung für die Verteilung der Korngrößen dient in dieser Arbeit die FUNK-DINGER-Verteilungsfunktion (vgl. Gleichung 2.5), da sie für Reaktionsharzbetone und keramische Suspensionen einen hohen Feststoffgehalt und eine entsprechend gute Packungsdichte liefert. Im Bild 4.16 sind die Kornverteilungen der angemusterten Pulver von der Fa. ESK GmbH<sup>34</sup> dargestellt. Der Vergleich der SiC-Sorten 18/F sowie 35/F mit den berechneten Idealverteilungen<sup>35</sup> zeigt, dass die Partikelgrößen beider Pulver im Bereich der niedrigen Massensummenverteilungen signifikant von diesen abweichen.



**Bild 4.16:** *oben:* Anmusterung der verwendeten SiC-Pulver im Vergleich mit den Kornverteilungen nach FUNK-DINGER (F-D) *unten:* Vergleich der feinsten (IKTS 200) und größten (IKTS 1000) Kornverteilung sowie deren intendierten Verteilungsfunktionen miteinander

<sup>34</sup> Herstellerangaben zu den SiC-Pulvern sind in der Tabelle A.1 in den Anlagen dieser Arbeit zusammengefasst.

<sup>35</sup> Die in der Berechnung verwendeten minimalen sowie maximalen Korngrößen  $d_{\min}$  und  $d_{\max}$  entsprechen den Äquivalentkorndurchmessern bei 3 % bzw. 97 % der Massensummenverteilung der angemusterten Pulver. Als Verteilungsmodul  $q$  wurde ein Wert von 0,28 gewählt.

Aus diesem Grund erfolgte die Verbesserung der Kornverteilungen der Referenzpulver und die Erzeugung unterschiedlicher Maximalkorngrößen durch Sieb- und Mischprozesse. Hierfür wurden die Maximalkorngrößen der Ausgangspulver 18/F sowie die SiC-Sorte 35/F für Siebungen  $\leq 500 \mu\text{m}$  in  $100 \mu\text{m}$ -Schritten durch die Verwendung von Sieben mit Maschenweiten zwischen  $200 - 1000 \mu\text{m}$  begrenzt. Im Anschluss sind durch Mischprozesse mit dem feinkörnigen Pulver 150/F Kornverteilungen erzeugt worden, die den angestrebten FUNK-DINGER-Funktionen wesentlich besser entsprechen<sup>36</sup>.

Im unteren Diagramm der Abbildung 4.16 sind beispielhaft die feinste und größte erzeugte Kornverteilung (IKTS 200 und IKTS 1000) dargestellt und mit den angestrebten Verteilungsfunktionen (F-D 200 und F-D 1000) verglichen<sup>37</sup>. In der Tabelle 4.4 sind die charakteristischen Äquivalentkorndurchmesser mit den angestrebten Werten aller Pulvermischungen gegenübergestellt.

**Tabelle 4.4:** Vergleich der nach FUNK-DINGER berechneten (Soll) und gemessenen (Ist) charakteristischen Äquivalentkorndurchmessern der verwendeten Kornverteilungen

Bezeichnung	$d_{10}$ in $\mu\text{m}$		$d_{50}$ in $\mu\text{m}$		$d_{90}$ in $\mu\text{m}$		$d_{99}$ in $\mu\text{m}$	
	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll
IKTS 200	66,8	85,6	158,3	173,4	293,1	312,5	396,5	352,4
IKTS 300	78,4	90,2	212,0	213,8	403,5	428,4	548,0	492,5
IKTS 400	92,2	94,8	284,7	259,4	545,3	568,4	738,2	663,8
IKTS 500	104,0	101,0	316,8	327,9	598,6	793,5	813,7	942,3
IKTS 600	91,0	101,1	375,5	328,8	759,4	796,6	1043,7	946,2
IKTS 700	103,9	103,4	460,3	356,7	883,5	892,0	1191,9	1066,3
IKTS 800	111,7	105,2	505,8	378,4	955,6	969,3	1303,9	1162,0
IKTS 900	119,6	108,3	555,7	418,4	1075,2	1113,0	1506,0	1342,6
IKTS 1000	100,0	108,8	425,3	424,8	1054,8	1136,2	1615,3	1371,8

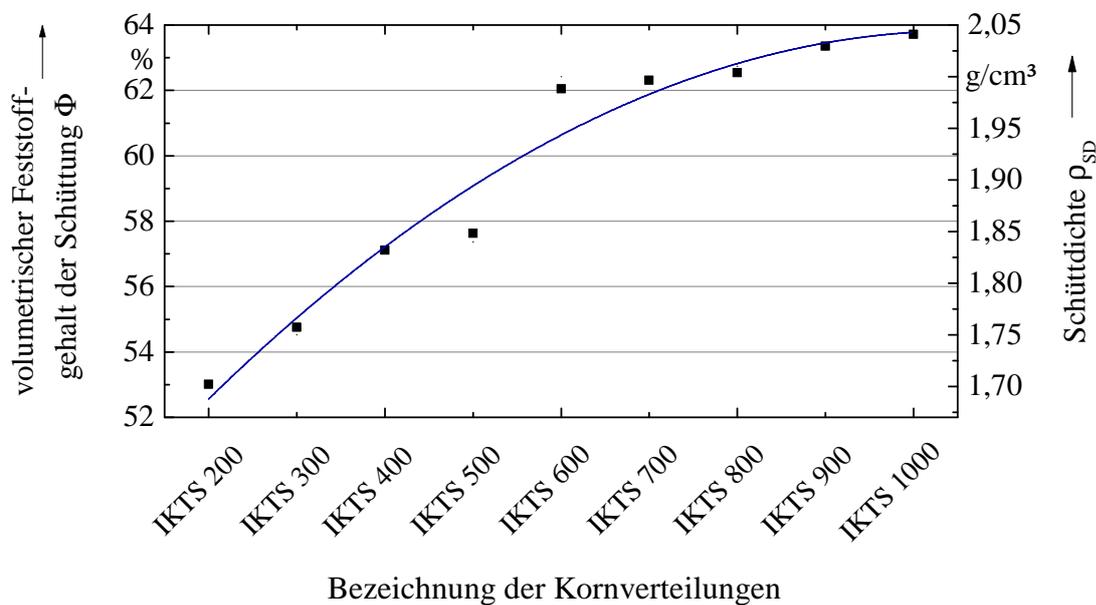
In dieser Zusammenstellung fällt auf, dass die Mischung IKTS 500 im Korndurchgangsbereich  $d_{90}$  und  $d_{99}$  sichtlich von der angestrebten Verteilung abweicht. Dies lässt sich durch die Änderung des SiC-Pulvers ab dieser Siebkorngröße erklären. Die SiC-Sorte 35/F zeigt schon bei der Anmusterung (siehe Bild 4.16 oben) solch eine, im Vergleich zu der Zielfunktion, zu feine Kornverteilung der Äquivalentkorndurchmesser im Bereich der höheren

<sup>36</sup> Die so erzeugten Kornverteilungen sind im Weiteren durch die Bezeichnungen „IKTS X“ deklariert, wobei der Wert X für die verwendete Maschenweite der Siebung steht. Diese Bezeichnung der Pulver wird auch auf die daraus hergestellten Reaktionsharzbetone und Keramiken übernommen.

<sup>37</sup> Die Anpassung der FUNK-DINGER-Funktion (vgl. Gleichung 2.5) erfolgte hierbei ausschließlich über die Absenkung des Größtkorns  $d_{\text{max}}$ , welches dem Äquivalentkorndurchmesser bei 97 % der Massensummenverteilung nach den jeweiligen Siebungen entspricht.

Massensummenverteilungen. Bereits bei der Pulvermischung IKTS 400 konnte mit den durchgeführten Sieb- und Mischprozessen die FUNK-DINGER-Funktion wieder besser angenähert werden.

Die Abbildung 4.17 vergleicht die ermittelten Schüttdichten und die entsprechenden volumetrischen Feststoffgehalte der Pulverschüttungen, die entsprechend des Kapitels 2.1.4 auch für die maximalen Packungsdichten  $\Phi^*$  verwendet werden, miteinander. Es ist zu erkennen, dass bei Mischungen mit größeren Maximalkorndurchmessern auch höhere Schütt- und Packungsdichten erzielt werden können. Des Weiteren ist auffallend, dass beim Ansatz IKTS 500, aufgrund der Abweichungen von der intendierten Verteilung, die gemessene Packungsdichte verhältnismäßig niedrig ausfällt.



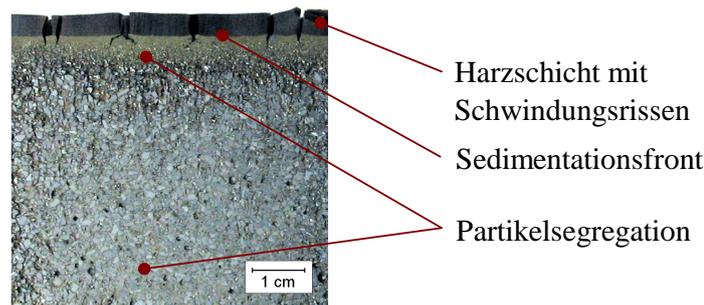
**Bild 4.17:** Vergleich der Schüttdichten und volumetrischen Feststoffgehalte der SiC-Kornverteilungen

## 4.2.3 Verarbeitung der Reaktionsharzbetone

### 4.2.3.1 Sedimentationsstabilität

Da das präferierte Harzblend während der Härtung einer hohen Schwindung unterliegt, besteht die Notwendigkeit der Gewährleistung einer ausreichenden Sedimentationsstabilität des Reaktionsharzbetons. Andernfalls würden in einem, durch Sedimentation gradierten Werkstoff, während der Bindemittelkonsolidierung inhomogene Schwindungen auftreten, die zu inneren Spannungen führen, welche sich in Verformungen und/oder Rissen äußern. Das Bild 4.18 zeigt das Schnittbild eines gehärteten unstabilierten Reaktionsharzbetons mit derartigen sedimentationsbedingten Fehlstellen.

Der unpolare Charakter der eingesetzten Harze und die Verwendung verhältnismäßig grober Korngrößen schließt eine ausreichende elektrostatische Stabilisierung der verwendeten



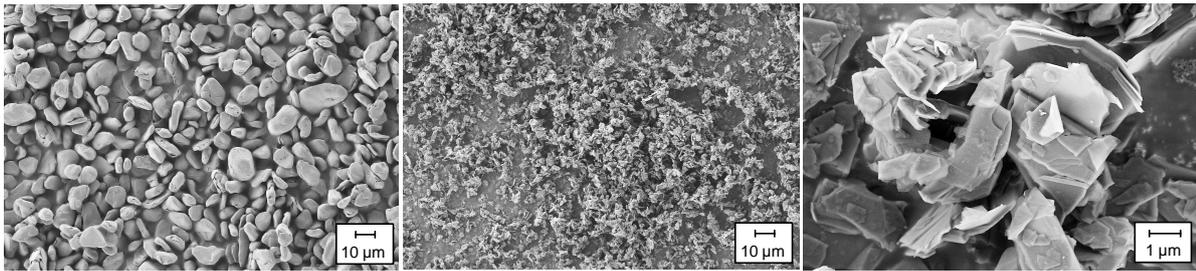
**Bild 4.18:** Sedimentation eines Reaktionsharzbetons ohne Stabilisierungshilfsmittel (Schnittbild einer mittig geteilten zylindrischen Probe (Volumen 250 ml); Zusammensetzung (Massenanteile): 18 % Harz (PF/EP = 94/6) und 82 % Feststoff (IKTS 1000); Härtung bei 75 °C)

SiC-Füllstoffe aus. Ebenfalls besteht keine Möglichkeit, die gegebenen Dichteunterschiede zwischen der Harzmischung ( $\rho_{\text{Harzblend}} \approx 1,2 \text{ g/cm}^3$ ) und den Siliciumcarbidpulvern ( $\rho_{\text{SiC}} = 3,2 \text{ g/cm}^3$ ) zu verkleinern. Für die Behinderung von Sedimentationsprozessen sind daher vor allem die rheologischen Eigenschaften des Bindemittels von Bedeutung.

Zum einen sollte das Bindemittel durch eine geeignete Modifizierung eine Strukturviskosität besitzen, so dass es im Ruhezustand ein hochviskoses Verhalten zeigt, jedoch bei einer Scherbeanspruchung, wie sie beim Verarbeitungsprozess auftritt, eine niedrigere Viskosität aufweist. Um eine Sedimentation auch sehr grober SiC-Füllstoffe zu verhindern, ist zum anderen auch die Ausbildung einer Fließgrenze notwendig, welche durch die Wechselwirkung der Zuschlagsstoffe mit der Harzmischung ausgebildet werden kann.

Als Hilfsmittel zur Beeinflussung des Fließverhaltens des Bindemittels bieten sich vor allem Kohlenstoffe an, da sich diese beim LSI-Prozess zu SiC umwandeln lassen und somit keine Verunreinigungen, wie etwa Fremdphasen, nach der Silicierung im Werkstoffgefüge verbleiben. Da aufgrund der sehr grobkörnigen SiC-Pulver im pyrolysierten C-SiC-Grünkörper auch sehr grobmaschige Porenkanäle entstehen, sind als Hilfsmittel vor allem Grafitpulver von Interesse. Diese besitzen im Vergleich mit Rußen eine höhere Dichte und zeigen somit auch eine ausgeprägtere Volumenexpansion bei der Reaktion mit Silicium, was theoretisch zu einer besseren Verengung der Porenkanäle führt und zur Verringerung des Restsiliciumgehaltes in der SiSiC-Keramik beiträgt. Aus diesem Grund ist eine Auswahl feiner Grafitpulver, die sich entsprechend ihrer Oberflächenstruktur in Flocken- und Kugelgrafite (FG bzw. KG) unterscheiden, auf ihre Eignung zur Stabilisierung des Reaktionsharzbetonsystems getestet worden<sup>38</sup>. Die Abbildung 4.19 zeigt FESEM-Aufnahmen der unterschiedlichen Grafitarten im Anlieferungszustand. Die Flockengrafite zeichnen sich durch ihre flächigen, teils agglomerierten Strukturen aus. Im Gegensatz dazu besitzen Kugelgrafite sphärische Oberflächenformen.

<sup>38</sup> Die Eigenschaften der Grafite sind in der Tabelle A.2 im Anhang dieser Arbeit zusammengefasst



**Bild 4.19:** Oberflächenstruktur der eingesetzten Grafite (*links:* Kugelgrafit KG1; *mitte und rechts:* Flockengrafit FG2)

### Sprungversuche

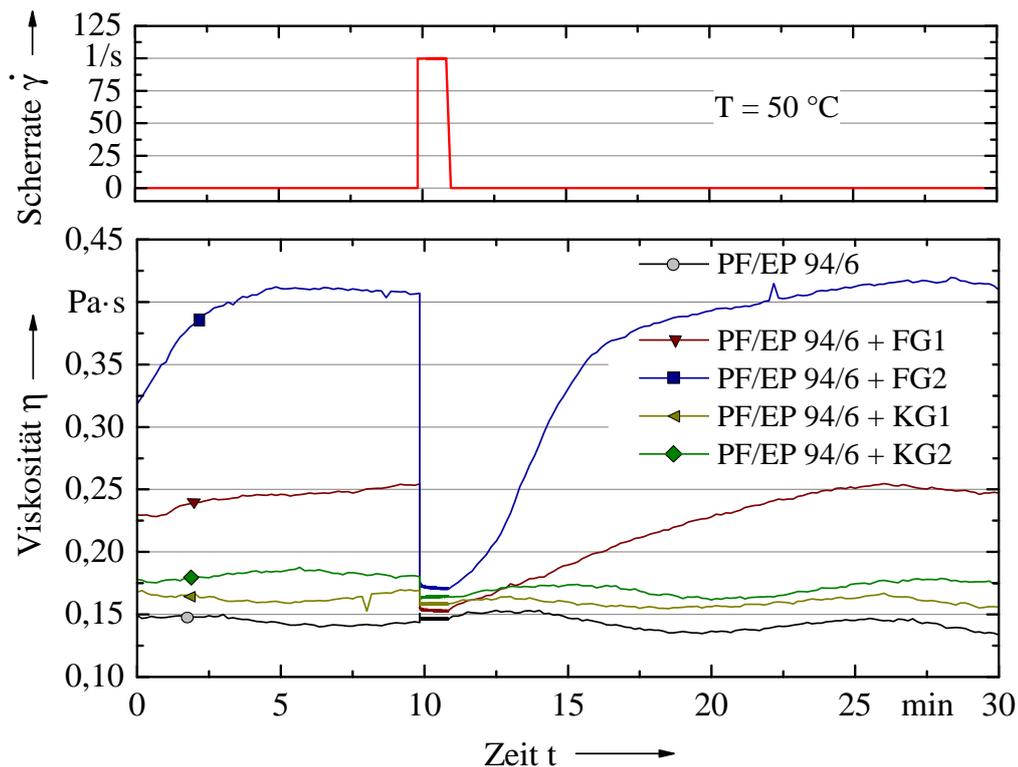
Der Einfluss der Grafite auf das Fließverhalten der Harzmischung (PF/EP = 94/6) erfolgte durch Sprungversuche. Die Schritte der Aufbereitung der Suspensionen mit einem Massenanteil von je 3 % Grafit und der Ablauf der Sprungversuche sind in der Tabelle 4.5 dargestellt. Das Bild 4.20 zeigt die Ergebnisse der rheologischen Tests.

**Tabelle 4.5:** Parameter der Harzaufbereitung und der Messbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Grafitarten auf die Bindemittelrheologie

Arbeitsschritt	Apparatur	Scherrate $\dot{\gamma}$ in $\text{s}^{-1}$	Zeit t in min	Temperatur T in $^{\circ}\text{C}$
Mischen	Rührwerk	-	10	23
Konditionieren	Viskosimeter	5	10	50
Messen	Viskosimeter	0,1	10	50
		100	1	50
		0,1	19	50

Es ist zu erkennen, dass sich die Mischungen bezüglich ihrer Startviskosität, bei der Verwendung einer sehr niedrigen Scherrate, signifikant unterscheiden. Im Vergleich mit den Kugelgrafiten erhöhen die eingesetzten Flockengrafite die Viskosität der Suspension wesentlich stärker.

Mit dem Beginn des Sprungversuchs, bei dem die verwendete Scherrate im Viskosimeter stark erhöht wird, zeigen die mit Flockengrafiten gemischten Harzblends ein strukturviskoses Verhalten. Vor allem die Mischung mit der Kohlenstoffsorte FG2 verzeichnet eine sehr ausgeprägte Verringerung der Viskosität um mehr als die Hälfte des Ausgangswertes von  $410 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  auf  $175 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Auffallend ist, dass sich bei hohen Scherraten die Fließeigenschaften aller Ansätze angleichen. So liegen die Viskositäten der mit Grafit modifizierten



**Bild 4.20:** Strukturaufbau grafitmodifizierter Harzmischungen; *oben*: festgelegter Scherratenverlauf; *unten*: Reaktion der Viskosität der grafitmodifizierten Harzmischungen auf die sprunghafte Zu- bzw. Abnahme der Scherrate

Suspensionen bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  zwischen  $155 - 175 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  sehr nah beieinander und nur geringfügig über dem Wert der unmodifizierten Harzmischung.

Nach dem Verringern der Scherrate auf das Ausgangsniveau zeigen die mit den Flockengrafiten gemischten Harzblends einen stetigen Viskositätsanstieg über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten bis zum Erreichen des Ausgangswertes. Die Suspensionen besitzen somit beim Strukturaufbau ein thixotropes Verhalten.

Die beobachteten rheologischen Eigenschaften der modifizierten Bindemittel lassen sich vorwiegend durch die Gestalt und die Oberflächenstruktur der verwendeten Grafite erklären. Es ist anzunehmen, dass die plättchenförmigen Flockengrafite im Ruhezustand keine bevorzugte Ausrichtung besitzen. Im Scherzustand hingegen richten sie sich in Strömungsrichtung aus, was zu einer Abnahme der Viskosität führt. Nach der Scherbeanspruchung verlieren die Flockengrafite erneut ihre Orientierung, was sich im zeitabhängigen Anstieg der Viskosität widerspiegelt.

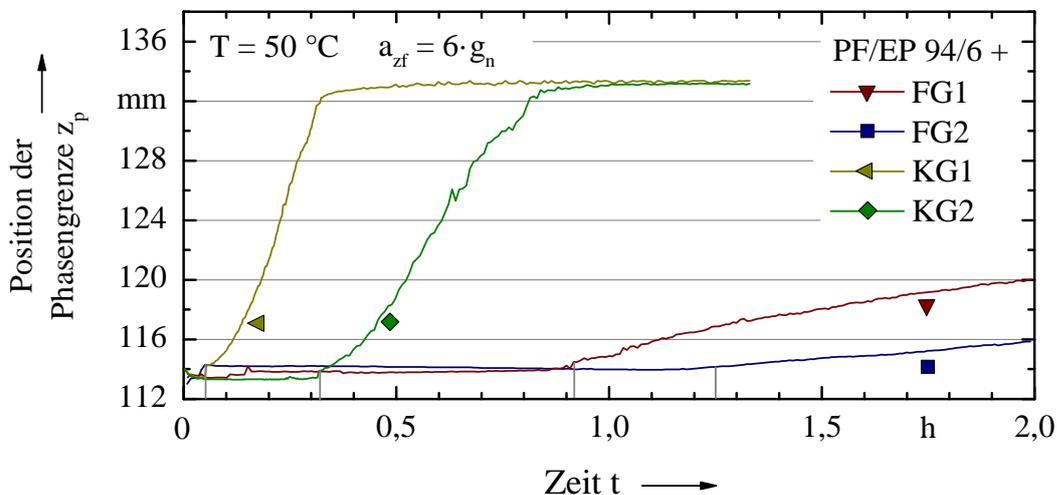
### **Stabilitätsanalysen**

Die Untersuchungen zur Sedimentationsstabilität der Grafite erfolgten mit dem Dispersionsanalysator LUMiSizer der LUM GmbH. Die analog zu den Sprungversuchen aufberei-

teten Suspensionen (vgl. Tabelle 4.5) wurden dabei bei Temperaturen von 50 °C Zentrifugalbeschleunigungen von  $6 \cdot g_n$  ausgesetzt. Während dieser Beanspruchung erfolgte über ein optisches Verfahren die Aufnahme von orts- und zeitaufgelösten Extinktionsprofilen, mit deren Hilfe sich die Phasengrenze einer sich separierenden Harzschicht bestimmen und verfolgen lässt.

Die Ergebnisse des Einflusses der Grafitarten auf die Ausbildung der Phasengrenzen sind im Bild 4.21 dargestellt. Die mit Kugelgrafiten gemischten Suspensionen zeigen schon nach einer sehr kurzen Zeit Phasengrenzen. Hingegen verhalten sich die Flockengrafite wesentlich sedimentationsstabiler. Auch ist die Geschwindigkeit der Sedimentation, die sich durch den Anstieg der Graphen determiniert, bei den mit Flockengrafiten gemischten Harzblends im Vergleich geringer.

Das unterschiedliche Verhalten der Grafitarten lässt sich neben den rheologischen Einflüssen, die sich aus der Gestalt und Ausrichtung der Grafite ableiten, auch mit der höheren spezifische Oberfläche der Flockengrafite begründen. Die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Grafit und den Hydroxygruppen der Bindemittel führen ebenfalls zu einer sterischen Hinderung, deren Maß auch von der Partikeloberfläche abhängig ist. Dieser eher schwache Effekt behindert die Ausrichtung der Grafite in den Suspensionen im Ruhezustand und erklärt somit auch die Sedimentationsstabilität sowie das festgestellte thixotrope Verhalten der mit Flockengrafiten dispergierten Harzblends.



**Bild 4.21:** Sedimentationsstabilität der getesteten Dispersionen

Die höchste Stabilität gegen eine Sedimentation besitzt die Suspension mit dem Grafit FG2. Bei dieser ist die Ausbildung einer Phasengrenze erst nach einem Zeitraum von 75 Minuten messbar. Die Sedimentationsgeschwindigkeit liegt folgend bei ca.  $42 \mu\text{m}/\text{min}$ . Beim Ansatz mit dem Kohlenstoff KG1 bildet sich hingegen schon nach 3 Minuten eine klare Harzschicht aus, die mit einer Geschwindigkeit von ca.  $1300 \mu\text{m}/\text{min}$  wächst.

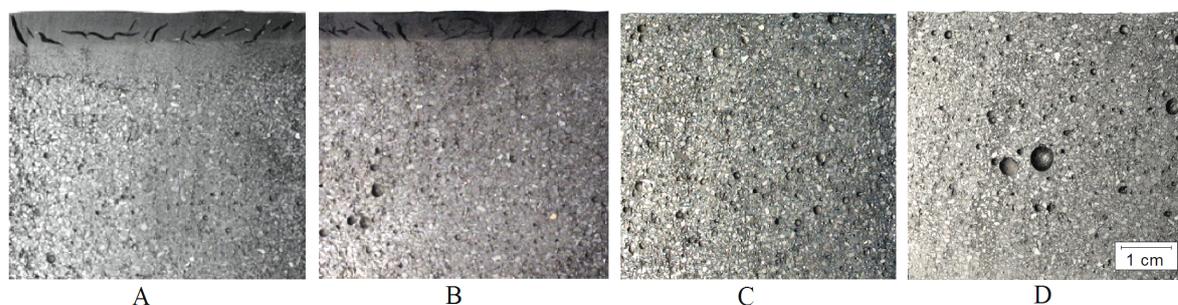
### ***Sedimentationsuntersuchungen an Reaktionsharzbetonen***

Die Untersuchung des tatsächlichen Einflusses der Hilfsmittel auf das Sedimentationsverhalten erfolgte in einem anwendungsnahen Kontext. Hierfür wurden Ansätze zu jeweils 700 g mit der Zusammensetzung entsprechend Tabelle 4.6 in einem Gefäß (Volumen 250 ml; mittlerer Durchmesser 84 mm, Tiefe 45 mm) 4 Stunden lang bei 50 °C ausgelagert und daraufhin bei 75 °C gehärtet. Für die Versuche kam die Pulvermischung IKTS 1000 zum Einsatz, da diese die größten und somit auch am schwierigsten zu stabilisierenden Partikel beinhaltet.

**Tabelle 4.6:** Zusammensetzung der Reaktionsharzbetone für die Sedimentationstests

Komponenten	Feststoffe		Bindemittel	
	SiC	Grafit	PF-Harz	EP-Harz
Massenanteile in %	77,6	2,4	18,8	1,2

Im Anschluss an die vollständige Konsolidierung der Proben bei 180 °C erfolgte eine längsseitige Zerteilung dieser durch Trennschleifen. Die Abbildung 4.22 zeigt die Schnittflächen der Reaktionsharzbetone und verdeutlicht den Einfluss der unterschiedlichen Grafite auf das Sedimentationsverhalten.



**Bild 4.22:** Einfluss der Kohlenstoffe auf das Sedimentationsverhalten der Feststoffe im Reaktionsharzbeton (A: KG1; B: KG2; C: FG1; D: FG2)

Die beiden mit Kugelgraphiten gemischten Reaktionsharzbetone (A und B) besitzen eine klare Sedimentationsfront und weisen außerdem eine ausgeprägte Partikelsegregation auf. Hingegen zeigen die mit den Flockengrafiten modifizierten Reaktionsharzbetone keinerlei Sedimentations- oder Segregationseffekte. Somit bestätigen die Sedimentationsuntersuchungen an Reaktionsharzbetonen die Ergebnisse der Sprung- und Stabilitätsanalysen. Da im Vergleich der Flockengrafite miteinander der Grafit FG2 eine bessere Eignung

zeigt, fand diese Komponente im weiteren Verlauf für die Stabilisierung der Reaktionsharzbetone Verwendung.

#### 4.2.3.2 Verarbeitungs- und Härungsverhalten

Das für die vergleichenden Untersuchungen der Verarbeitungs- und Härungsverhalten der Reaktionsharzbetone verwendete Temperatur-Zeit-Regime ist in der Tabelle 4.7 gemeinsam mit den vorbereitenden Präparationsschritten zusammengefasst.

**Tabelle 4.7:** Präparation der Reaktionsharzbetone für die Messung der relativen Viskosität

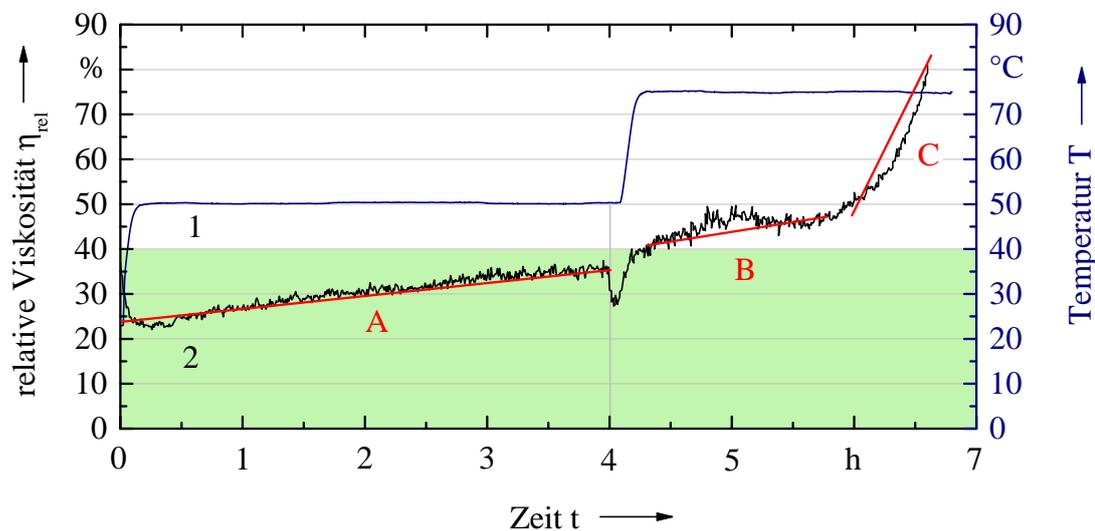
Arbeitsschritt	Apparatur	Zeit t in min	Temperatur T in °C
Mischen der Harze und Grafite	Planetentrührwerk	10	ca. 10
Mischen des Reaktionsharzbetons	Mischer IP 600/IV S	20	50
Messen	mod. Gelnorm-RVN	240	50
		180	75

Als ein Vergleichsstandard, aus dem die notwendigen Verarbeitungsanforderungen bzgl. des zeitlichen und thermischen Verlaufs der relativen Viskosität abgeleitet wurden, diente der industriell verwendete Reaktionsharzbeton der Fa. SiCcast. Der relative Viskositätsverlauf dieses Standardwerkstoffes ist im Bild 4.23 dargestellt. Das ermittelte Verarbeitungs- und Härungsverhalten lässt sich prinzipiell in 3 Phasen unterteilen. Nach einer kurzen Einlaufphase findet im vierstündigen Abschnitt A bei der Temperatur von 50 °C nur ein geringfügiger linearer Anstieg der relativen Viskosität (2) statt. Der Werkstoff zeigt somit im diesem Zeitraum, der für die Verarbeitung genutzt wird, ein gleichmäßiges Fließverhalten. Das Verhältnis der verwendeten Komponenten ist dabei so gewählt, dass der Reaktionsharzbeton in der gesamten Zeitpanne durch Vibration unterstützt in Formen vergießbar ist. Daraus kann abgeleitet werden, dass ab einer relativen Grenzviskosität von größer 40 %, die sich vorwiegend durch das Verhältnis der Fest- und Flüssiganteile sowie der temperatur- und zeitabhängigen Viskosität des verwendeten Bindemittels determiniert, das fehlstellenfreie Vergießen der Reaktionsharzbetone nicht mehr gewährleistet ist.

Der zweite Abschnitt (B) beginnt mit der Erhöhung der Temperatur (1), welche die Konsolidierung des Bindemittels einleitet. Mit dem Temperaturanstieg sinkt vorerst die Viskosität des Harzes (vgl. Bild 2.7) und somit auch die relative Viskosität des Reaktionsharzbetons. Dies begünstigt die Sedimentation der Feststoffe im System und führt zur Ausbildung einer feinen Harzschicht an der Oberseite der Probe. Die Überlagerung der

Verdichtung der Feststoffe mit der Viskositätssenkung des Bindemittels egalisiert innerhalb von kurzer Zeit die Verringerung der relativen Viskosität des Systems.

Ungefähr 2 Stunden nach der Temperaturerhöhung beginnt die dritte Phase (C), in der der Reaktionsharzbeton zügig bis zur Gelierung härtet.

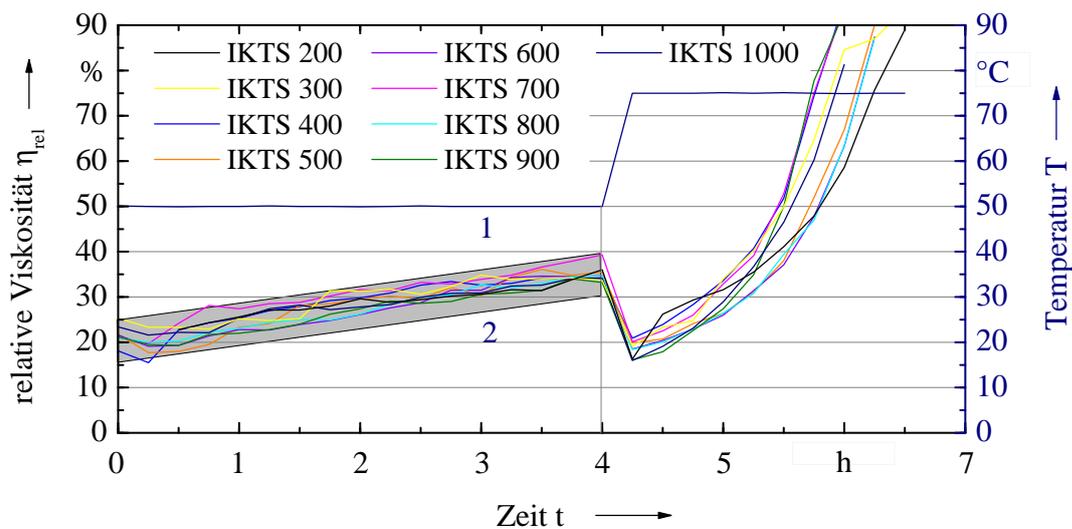


**Bild 4.23:** Verlauf der relativen Viskosität eines industriell verwendeten warmhärtenden Reaktionsharzbetons auf Epoxidharzbasis. Der Bereich der relativen Viskosität in dem sich die Gießmasse verarbeiten lässt ist grün hinterlegt.

Die Einstellung eines gleichwertigen Fließverhaltens der PF/EP-gebundenen Ansätze während der Verarbeitungszeit in Abschnitt A erfolgte durch die Anpassung der Harz- bzw. Feststoffanteile zueinander (vgl. Abschnitt 4.2.3.3). In der Abbildung 4.24 ist der Verlauf der ermittelten relativen Viskositäten aller auf diese Weise angepassten Reaktionsharzbetone dargestellt<sup>39</sup>. Die darin grau hinterlegte Fläche kennzeichnet den festgelegten Zielkorridor der relativen Viskosität, der sich aus der Messung des Standardwerkstoffes ableitet. Alle PF/EP-gebundenen Reaktionsharzbetone besitzen dementsprechend eine, für die industrielle Verarbeitung, geeignete Fließfähigkeit.

Nach der Erhöhung der Temperatur ist die Absenkung der relativen Viskosität der PF/EP-basierten Reaktionsharzbetone sehr ausgeprägt. Im Gegensatz zu dem epoxidharzgebundenen Standardwerkstoff verhalten sich die PF/EP-gebundenen Suspensionen auch nach der Verringerung der Bindemittelviskosität durch den Temperaturanstieg sehr sedimentationsstabil. Aus diesem Grund ist der Abfall der relativen Viskosität im Vergleich wesentlich markanter. Direkt nach der Temperaturerhöhung beginnt im System das PF/EP-Bindemittel rasch zu vernetzen, so dass die Härtung sogar um etwa eine halbe Stunde schneller erfolgt als beim Vergleichsstandard.

<sup>39</sup> Um die Sedimentation der Feststoffe aufgrund des stark scherverdünnenden Fließverhaltens zu minimieren, wurden bei den Untersuchungen die Messintervalle im Vergleich zum EP-gebundenen Reaktionsharzbeton von 60 auf 4 Messungen pro Stunde begrenzt.



**Bild 4.24:** Verlauf der relativen Viskosität untersuchter Reaktionsharzbetone auf der Basis der PF/EP-Harzbindung

#### 4.2.3.3 Fließfähigkeit in Abhängigkeit der SiC-Feststoffanteile

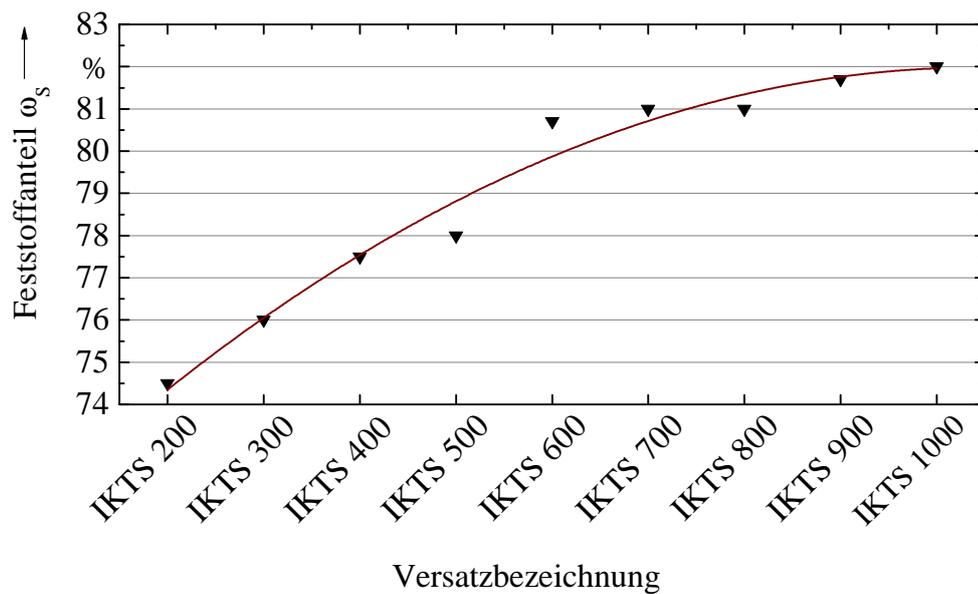
Das Bild 4.25 vergleicht die Feststoffanteile miteinander, die in den jeweiligen Reaktionsharzbetonen, zur Gewährleistung einer gleichen Fließfähigkeit, eingesetzt wurden. Dabei ist ersichtlich, dass sich bei größeren Kornverteilungen der Anteil der Zuschläge in den Ansätzen steigern lässt.

Ebenfalls fällt der hohe Anstieg des Feststoffanteils vom Reaktionsharzbeton IKTS 500 auf den Ansatz IKTS 600 auf. Dieser lässt sich durch die, im Abschnitt 4.2.2 diskutierte, erhebliche Abweichung der Kornverteilung der Mischung IKTS 500 von der angestrebten FUNK-DINGER-Funktion erklären. Für die Bewertung dieses Verhaltens können die Gleichungen 2.1 bis 2.3 herangezogen werden. Unabhängig von der jeweiligen Beziehung, verhält sich der in den Suspensionen eingesetzte volumetrische Feststoffanteil  $\Phi$ , aufgrund der eingestellten gleichen relativen Viskosität der jeweiligen Reaktionsharzbetonansätze<sup>40</sup>, proportional zu den volumetrischen Feststoffgehalten der Pulverschüttungen (vgl. Bild 4.17), die als Referenz für die maximalen Packungsdichten  $\Phi^*$  verwendet wurden.

Die Darstellung 4.26 vergleicht die maximale Packungsdichte der SiC-Pulvermischungen  $\Phi^*$  mit dem verwendeten volumetrischen Feststoffanteil  $\Phi$  in den Reaktionsharzbetonen und bestätigt diesen Zusammenhang<sup>41</sup>. Mit der von CHONG formulierte Gleichung 2.2, lässt sich die Viskosität der Reaktionsharzbetone mit durchschnittlich  $\eta = 1,2 \pm 0,26 \cdot 10^5$  mPa · s abschätzen. Der Zahlenwert dieser Nachrechnung kann hierbei aufgrund der Kom-

<sup>40</sup> vgl. mit dem grau hinterlegten Bereich und der relativen Startviskosität ( $t = 0$  h) der Ansätze zwischen 15 – 25 % in der Abbildung 4.24

<sup>41</sup> Der Graphitanteil ist in allen Versätzen identisch. Dadurch ist ein direkter Vergleich der maximalen Packungsdichte der SiC-Pulvermischungen mit den verwendeten gesamten volumetrischen Feststoffanteilen (Graphit und SiC) im Reaktionsharzbeton möglich.



**Bild 4.25:** Vergleich der Feststoffanteile (Grafit und SiC) bei gleicher Fließfähigkeit der Reaktionsharzbetone

plexizität des rheologischen Systems nur als Richtgröße verwendet werden. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Standardabweichung bestätigt aber die Abschätzung, dass sich die Fließfähigkeit der Ansätze gleicht.

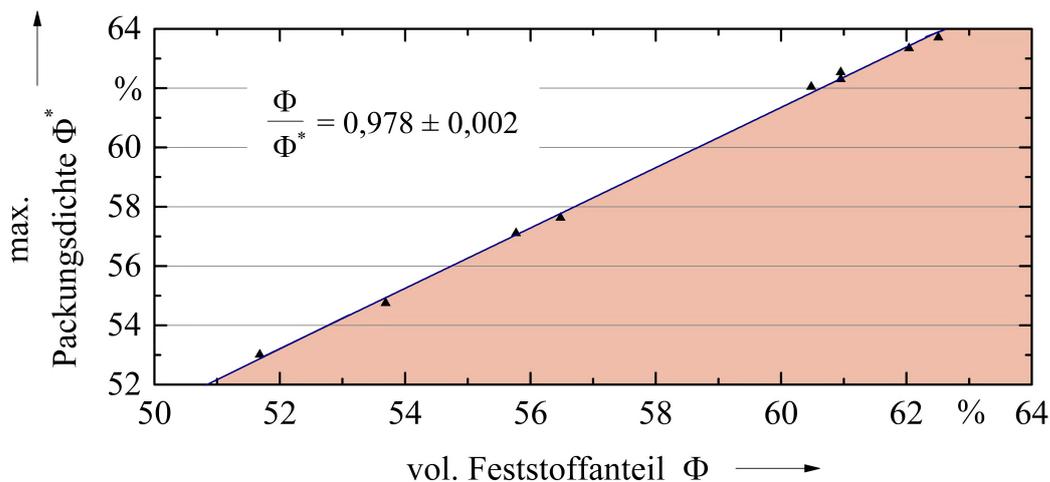
Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Kenntnis der maximalen Packungsdichte der verwendeten SiC-Mischungen ausreicht, um die Fließfähigkeit der Reaktionsharzbetone, unabhängig von deren Korngrößenverteilung und Maximalkorngrößen, beurteilen zu können. Beispielsweise führt die Verwendung eines volumetrischen Feststoffanteils  $\Phi$ , welcher im Diagramm durch einen farblich unterlegten Bereich gekennzeichnet ist, zu einem nicht mehr ausreichend fließ- und verarbeitungsfähigen Reaktionsharzbeton.

#### 4.2.4 Werkstoffdefekte im Reaktionsharzbeton

##### 4.2.4.1 Einfluss der Vibrationsdauer

Zur Minimierung des Eintrages von Luft erfolgt der Mischprozess der Feststoffe und Bindemittel von Reaktionsharzbetonen i. d. R. unter Vakuum. Trotz dieser Maßnahme kann vor allem während des Förder- und Gießprozesses ein Eintrag von Luftporen in den Werkstoff stattfinden. Aus diesem Grund wird der Verfüllvorgang oft durch eine Vibrationsbeaufschlagung der Gießform mit Innen- oder Außenrüttlern unterstützt. Neben der Gewährleistung einer besseren Fließfähigkeit der sehr strukturviskosen Reaktionsharzbetone, begünstigt diese Maßnahme das Entweichen eingeschlossener Luft und erzeugt eine generelle Verdichtung des Werkstoffes.

Der Einfluss einer Vibrationsbeaufschlagung für die entwickelten Reaktionsharzbetone ist am Beispiel der Zusammensetzung IKTS 1000 durchgeführt worden. Zur Gewährleistung

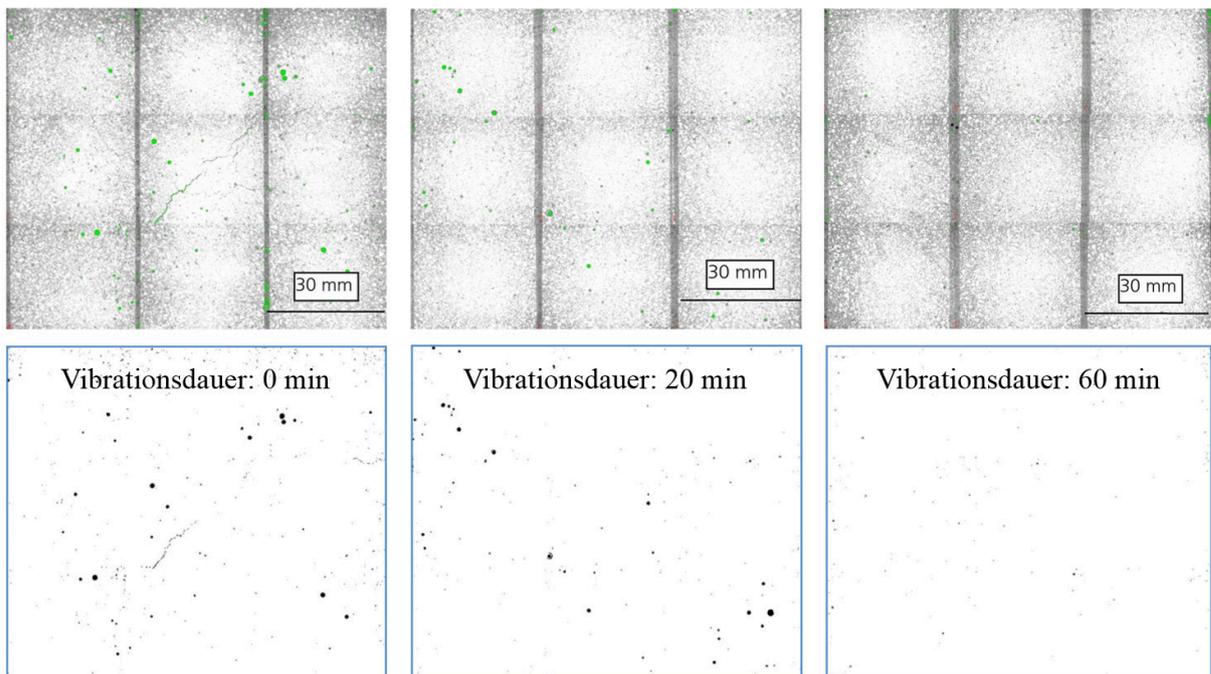


**Bild 4.26:** Vergleich der maximalen Packungsdichte der SiC-Pulvermischungen mit den erzielten volumetrischen Feststoffanteilen (SiC und Grafit) in den Reaktionsharzbetonen mit gleicher Fließfähigkeit

der Vergleichbarkeit der Messungen wurden hierfür drei Prüfkörper mit den Abmaßen von  $120 \times 120 \times 150 \text{ mm}^3$  während eines einzelnen industriellen Gießversuchs hergestellt. Die Bindemittel und Zuschläge wurden hierfür in einem ersten Schritt für 45 Minuten unter Vakuum ( $p \leq 100 \text{ mbar}$ ) bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  im Rührwerk homogenisiert.

Der mit einem Außenrüttler (Schwingtisch) vibrationsunterstützte Verfüllvorgang erstreckte sich jeweils auf eine Zeitspanne von ca. einer Minute. Die Vibrationsdauern nach dem Verguss betragen je nach Probe 0 bzw. 20 und 60 Minuten. Im Anschluss an die Aushärtung der Prüfkörper sind parallel zu deren Gießebenen, mittig sowie in einem Abstand von je 10 mm vom Prüfkörperboden bzw. von der Angussoberfläche, Prüfflächen durch Trennschleifen präpariert und entsprechend des Abschnittes 3.9 charakterisiert worden.

Das Bild 4.27 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Schnittflächen am Boden der Prüfkörper. Die während der Verarbeitung eingeschlossene Luft bildet im Reaktionsharzbeton größere sphärische Fehlstellen aus, deren Anzahl und Größe sich in der Messfläche sehr gut ermitteln lässt. In der Tabelle 4.8 sind die ermittelten Porenanzahlen und deren zugehörige Abmessungen in Anhängigkeit von der Vibrationsdauer und der Position in der Probe miteinander verglichen. Erwartungsgemäß nimmt die Porenanzahl bei längerer Vibrationsdauer ab. Dabei ist die Geschwindigkeit der aufsteigenden Luftblasen von deren Volumen und dem damit verbundenen Auftrieb abhängig. Eine Vibrationsbeaufschlagung verringert somit vor allem den Anteil größerer Poren. Die Geschwindigkeit, mit der große Luftporen mit Durchmessern über  $1024 \mu\text{m}$  aufsteigen, lässt sich mit Hilfe der Gefügebilder abschätzen. Sie liegt bei mindestens  $0,17 \text{ mm/min}$ , überschreitet aber  $0,5 \text{ mm/min}$  nicht. Gerade für große Bauteile ist diese Aufstiegsgeschwindigkeit zu niedrig, um in einer akzeptablen Zeitspanne eine vollständige Entlüftung zu gewährleisten.



**Bild 4.27:** Schnittflächen am Reaktionsharzbeton IKTS 1000 bei unterschiedlicher Vibrationsdauer (*oben*: Graustufenbild mit grün markierten Fehlstellen; *unten*: zugehörige gefilterte binäre Darstellung)

In allen untersuchten Flächen der Probe, die nach dem Verfüllvorgang nicht weiter verdichtet wurde, sind neben Poren auch Rissstrukturen zu erkennen, die senkrecht zur Gießebene verlaufen (vgl. Bild 4.27 links). In den Messflächen der 20 bzw. 60 Minuten vibrierten Reaktionsharzbetone sind solche Fehlstellen nicht vorhanden. Die Kompaktierung während der Vibrationsbeaufschlagung scheint somit neben der Verringerung von Luft einschüssen auch die Anfälligkeit für Rissbildungen während des Härtens zu verringern. Sedimentationserscheinungen sind bei keiner der drei Proben aufgetreten.

#### 4.2.4.2 Einfluss der Korngrößen und Feststoffanteile auf das Werkstoffgefüge

Zur Charakterisierung des Einflusses der Zusammensetzung der Gießmassen auf die resultierende Gefügestruktur im ausgehärteten Zustand sind ebenfalls für die Ansätze IKTS 200 bis IKTS 1000 Probekörper mit den Abmessungen  $120 \times 120 \times 150 \text{ mm}^3$  im Technikummaßstab hergestellt worden.

Die Aufbereitung und der Gießprozess erfolgte hierbei für alle Ansätze in Anlehnung an die industrielle Verarbeitung und stets auf dieselbe Weise. Im Anschluss an den Mischprozess wurden die Reaktionsharzbetone in auf  $50 \text{ °C}$  temperierte Formen aus Edelstahl vergossen. Um Aussagen über den Eintrag von Fehlstellen bei der Aufbereitung der unterschiedlichen Ansätze ziehen zu können, wurde die anschließende Vibrationsbeaufschlagung auf 5 Minuten beschränkt.

**Tabelle 4.8:** Vergleich der absoluten Porenanzahlen (bezogen auf die stets gleiche Messfläche von 6750 mm<sup>2</sup>) in Abhängigkeit des Ortes der Probenentnahme und der Dauer der Vibrationsbeaufschlagung

Vibrationsdauer	Ort	Porenanzahl ≥ 255 μm	Porenanzahl ≥ 1024 μm
0 min	Anguss	41	14
	Mitte	175	6
	Boden	96	4
	Gesamt	312	13
20 min	Anguss	112	4
	Mitte	124	4
	Boden	53	2
	Gesamt	289	10
60 min	Anguss	85	2
	Mitte	59	3
	Boden	17	0
	Gesamt	161	5

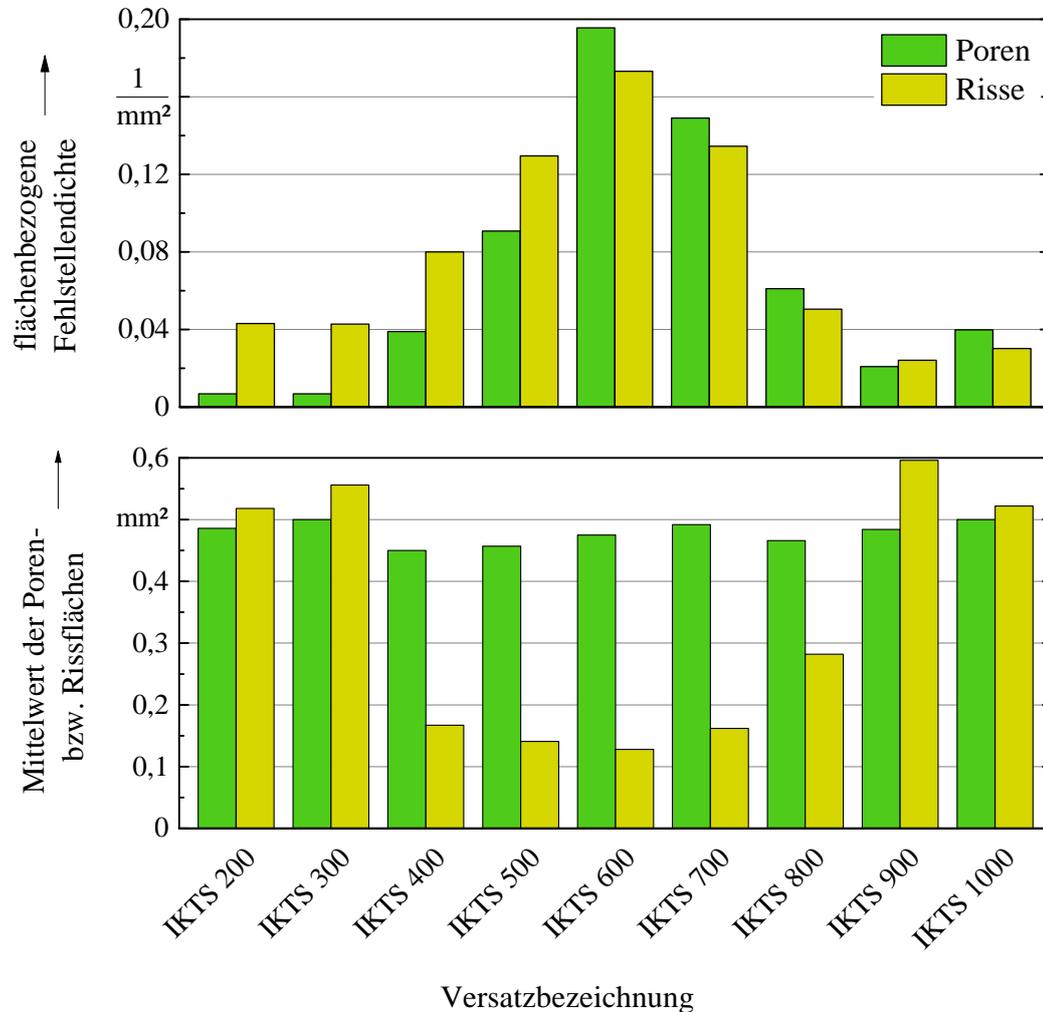
Nach der Konsolidierung der Proben erfolgte die Präparation der Schnittflächen in der Mitte der Probekörper und horizontal zu deren Angusssebenen. Da mehrere Flächen Rissstrukturen aufwiesen, wurde eine Unterscheidung der Fehlstellen in Poren und Risse entsprechend des Abschnittes 3.9 vorgenommen. Die Ergebnisse der Auswertungen sind in der Tabelle A.3 im Anhang dieser Arbeit zusammengefasst.

Bezüglich der detektierten Lufteinschlüsse ist anzumerken, dass die untersuchten Oberflächen der Reaktionsharzbetone, aufgrund des verwendeten Misch- und Gießregimes, insgesamt sehr wenige dieser Fehlstellen aufweisen. Einzig in den Ansätzen IKTS 700 und IKTS 1000 wurden Luftporen mit Durchmessern größer als 1000 μm detektiert. Der überwiegende Teil der ermittelten Poren hat aber wesentlich kleinere Abmaße und ist auf Schwindungsprozesse des Bindemittels bei der Härtung zurückzuführen.

Ebenfalls bestehen ansatzabhängig markante Unterschiede zwischen den Fehlstellendichten<sup>42</sup> sowie -abmaßen, wie das Bild 4.28 verdeutlicht. Die Reaktionsharzbetone besitzen im mittleren Kornverteilungsbereich bei Siebweiten zwischen 500 – 700 μm die höchsten Fehlstellendichten. Während die, für die Bewertung der Fehlstellengrößen, herangezogenen Mittelwerte der Porenflächen im Vergleich fast keine Änderungen aufweisen, unterscheiden

<sup>42</sup> Als Fehlstellendichte wird an dieser Stelle die auf die Messfläche bezogene Anzahl der detektierten Risse bzw. Poren, die größere Abmessungen als die festgelegten minimalen Fehlstellendurchmesser bzw. -längen von 255 μm besitzen, bezeichnet.

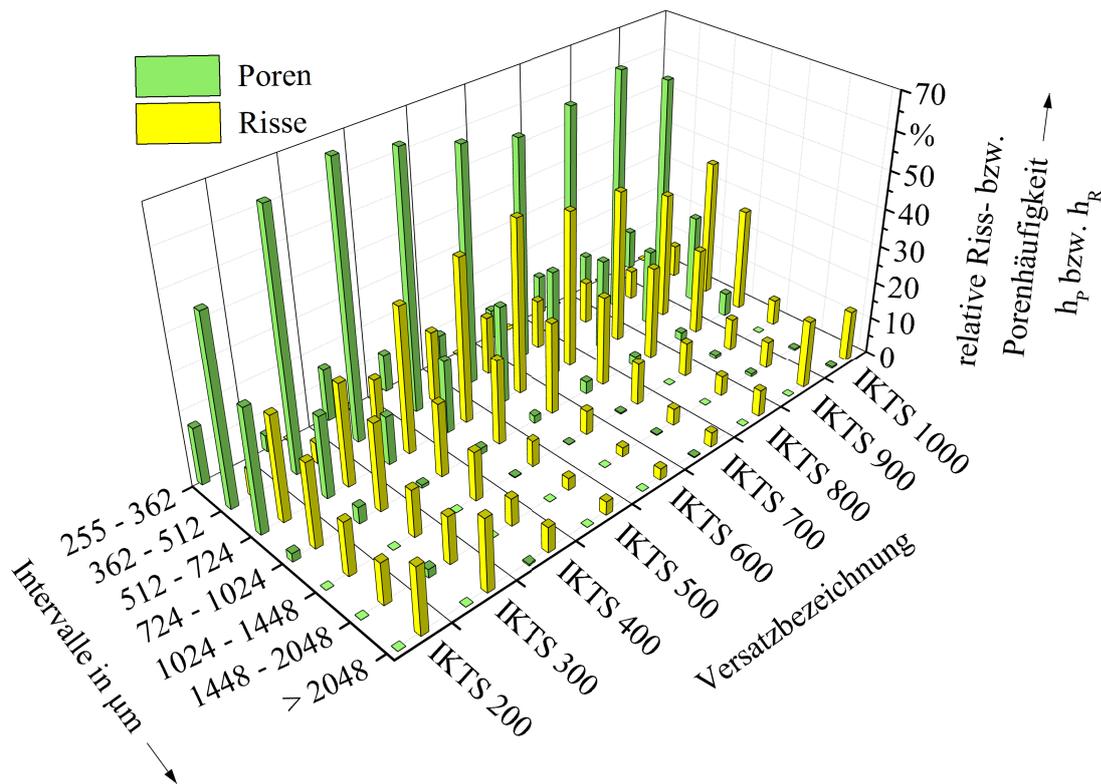
sich die Rissflächen<sup>43</sup> teils deutlich voneinander. So weisen die Reaktionsharzbetone mit den höchsten Rissdichten die im Durchschnitt kleinsten Rissstrukturen auf. Dementsprechend neigen aber Ansätze mit einer geringen Rissanzahl in der Messfläche zur Ausbildung von langen und ausgeprägten Rissstrukturen.



**Bild 4.28:** Vergleich der ermittelten Poren- und Rissanzahlen  $> 255 \mu\text{m}$  sowie deren mittleren Flächen

In diesem Zusammenhang sind in der Abbildung 4.29 die relativen Fehlstellenhäufigkeiten in Abhängigkeit von Längen- bzw. Durchmesserintervallen dargestellt. Dabei ist auffällig, dass sich nicht nur die Mittelwerte der Porendurchmesser respektive -flächen gleichen, sondern sich auch deren Verteilungen in den Messflächen aller Reaktionsharzbetone ähneln. Bis auf den Ansatz IKTS 200 hat der überwiegende Teil (55 – 75 %) der Poren einen Durchmesser zwischen  $362 - 512 \mu\text{m}$  und nur wenige besitzen Abmessungen von über

<sup>43</sup> Die in den untersuchten Schnittproben den Rissstrukturen zugeordneten Flächen werden an dieser Stelle als Rissflächen bezeichnet (vgl. Abschnitt 3.9 sowie Bild 3.2 Punkt 5).



**Bild 4.29:** Relative Poren- bzw. Risshäufigkeit in Abhängigkeit der Fehlstellengröße

724  $\mu\text{m}$ . Im Vergleich dazu haben die detektierten Rissstrukturen im Durchschnitt größere Abmaße und weisen, unabhängig vom Ansatz, ein Maximum der Risshäufigkeiten im Fehlstellenintervall zwischen 512 – 724  $\mu\text{m}$  auf.

Vor allem die Reaktionsharzbetone IKTS 200 und IKTS 300 sowie die grobkörnigen Ansätze IKTS 900 bis IKTS 1000 besitzen teils sehr ausgeprägte Rissstrukturen. Für die feinkörnigen Reaktionsharzbetone begründen sich diese vor allem im hohen Bindemittelanteil und der damit verbundenen umfassenden Schwindungsprozesse während der Härtung. Dadurch sind in diesen etwa 20 % aller detektierten Risse länger als 2 mm. Die grobkörnigen Ansätze benötigen hingegen wesentlich weniger Bindemittel. Die längeren Rissstrukturen entstehen vor allem an den vorliegenden Korngrenzen der großen SiC-Partikel. Das Harz löst sich während der Konsolidierung von diesen ab und der entstehende Riss verläuft entlang der Korngrenzen. Er wird erst durch das Einlaufen in ein anderes Korn gestoppt oder dabei umgelenkt.

#### 4.2.5 Zusammenfassende Diskussion der Reaktionsharzbetonentwicklung

Für die Umsetzung der primären Anforderung zur Entwicklung einer fließ- und verarbeitungsfähigen Zusammensetzung der Reaktionsharzbetone wurden Siliciumcarbidpulver mit unterschiedlichen Maximalsieb Korngrößen im Bereich von 200 – 1000  $\mu\text{m}$  auf ihre Eignung als Füllstoff untersucht. Um dem weiteren Anspruch eines möglichst hohen Silicium-

carbidanteils gerecht zu werden, erfolgte durch Sieb- und Mischprozesse eine Annäherung der verwendeten Kornverteilungen an die Verteilungsfunktion nach FUNK-DINGER.

Zur Bewertung des Verarbeitungsverhaltens der entwickelten Systeme diente als Referenz ein kommerzieller Reaktionsharzbeton, basierend auf einem SiC-Zuschlag und einem Epoxidharzbindemittel. Die Anpassung der Fließfähigkeit der entwickelten Systeme erfolgte hierbei durch die Änderung der Fest- und Flüssiganteile zueinander. Auf diese Weise wurde für alle Reaktionsharzbetone das gleiche, dem kommerziellen System nachempfundene, Fließverhalten realisiert. Der dafür benötigte Harzanteil steigt mit feiner werdenden Füllstofffraktionen an. Die Untersuchungen des Fließverhaltens zeigten außerdem, dass bei einer konstanten relativen Viskosität die maximal mögliche Packungsdichte der eingesetzten SiC-Füllstoffe, unabhängig von deren Korngrößenverteilung, ein proportionales Verhältnis zum Feststoffgehalt im Reaktionsharzbeton besitzt. Die Größe der maximal möglichen Packungsdichte der eingesetzten Füllstoffe ist somit nicht nur ein geeigneter Messwert zur Sicherung der Qualität der verwendeten SiC-Pulver, sondern sie lässt sich auch zur Einschätzung der Fließ- und Verarbeitungsfähigkeit der Füllstoffe im Reaktionsharzbeton heranziehen.

Als Thixotropierhilfsmittel sind verschiedene Grafite in Hinsicht auf ihre Eignung untersucht worden. Neben der Funktion eines zusätzlichen Kohlenstofflieferanten für die Silicierung sollen die Graphitpulver auch das rheologische Verhalten der präferierten Harzmischung so modifizieren, dass die Sedimentation der teils sehr grobkörnigen SiC-Partikel im Reaktionsharzbeton inhibiert wird. Die Untersuchungen zeigten, dass vor allem Flockengrafite den gestellten Anforderungen genügen. Bereits durch die Zugabe von sehr geringen Mengen dieser speziellen Kohlenstoffe, lässt sich eine ausgeprägte Strukturviskosität in der Harzmischung erzeugen. Die auf diese Weise modifizierten Reaktionsharzbetone besitzen bei gießprozessspezifischen Schergeschwindigkeiten gute Verarbeitungseigenschaften. Gleichzeitig versteifen sich die Systeme im Ruhezustand nach dem Formfüllvorgang derart, dass eine ausreichende Sedimentationsstabilität erreicht wird.

Die Bewertung der Güte der hergestellten Reaktionsharzbetone erfolgte mit Hilfe einer quantitativen und qualitativen Charakterisierung der Fehlstellen von Gefügeschnitten. Wie unter anderem am Beispiel der Vibrationsbeaufschlagung der Vergussmassen gezeigt werden konnte, lässt sich mit dieser Methode der Einfluss unterschiedlicher Fertigungsparameter bestimmen. Auch die verwendeten Kornfraktionen beeinflussen die Ausprägung von Fehlstellen, insbesondere die Qualität und Quantität von Rissstrukturen, im Werkstoffgefüge. Sowohl ein hoher Harzanteil als auch die Verwendung sehr grobkörniger Füllstoffe begünstigt hierbei die Bildung verhältnismäßig großer Risse.

## 4.3 Überführung der Reaktionsharzbetone in eine SiSiC-Keramik

### 4.3.1 Zielstellungen

Durch die thermochemische Degradation des polymeren Binders bildet sich während der Pyrolyse ein offenporöser kohlenstoffgebundener SiC-Grünkörper. Die fehler- bzw. defektarme Überführung ist bei diesem Arbeitsschritt vor allem vom verwendeten Heizregime abhängig, das sich aus den thermogravimetrischen und -dilatometrischen Eigenschaften des Matrixmaterials sowie aus der Bauteilgeometrie ableitet. Die Herausforderungen für die anschließende Reaktionsbindung mit Silicium bestehen neben der Wahl geeigneter Ofenatmosphären und -temperaturen vor allem in der Beherrschung der Zuführung und Einleitung des Siliciums in den C-SiC-Grünkörper während des Infiltriervorgangs.

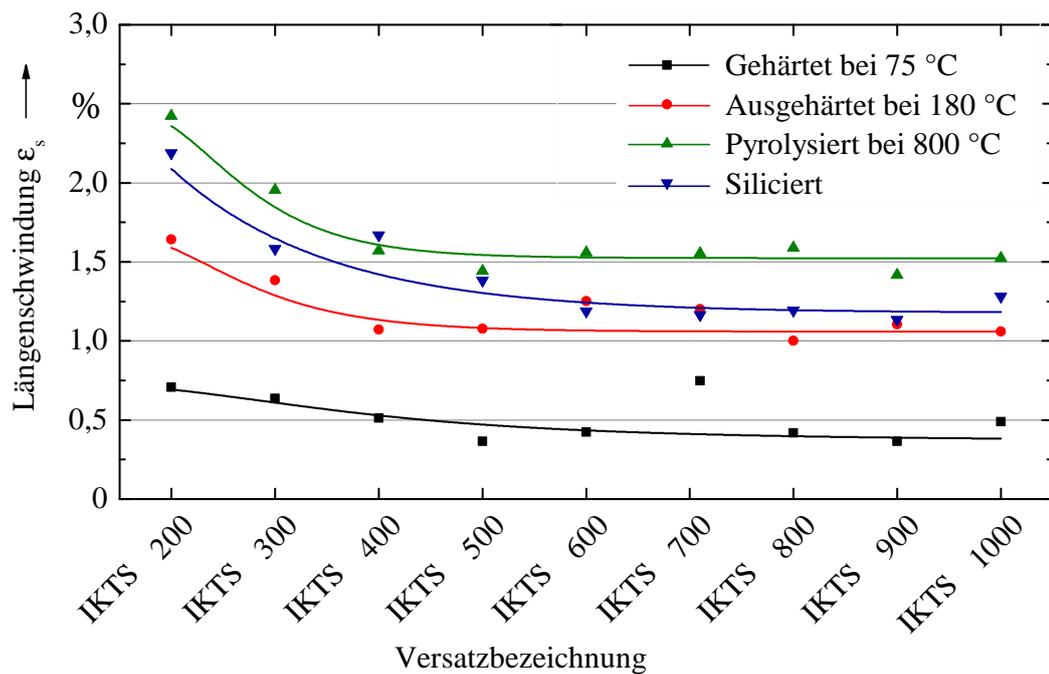
Bei einem fehlerfreien Verlauf dieser Ofenprozesse determinieren sich die Eigenschaften der resultierenden SiSiC-Werkstoffe vorwiegend aus der Zusammensetzung der polymer- bzw. kohlenstoffgebundenen Grundmaterialien. Neben der Beurteilung wesentlicher Werkstoffcharakteristika nach der Pyrolyse steht daher vor allem die Bestimmung der resultierenden Eigenschaften, der aus den verschiedenen Reaktionsharzbetonen erzeugten Keramiken, im Vordergrund der Untersuchungen. Einer besonderen Beachtung gilt hierbei dem Einfluss der ermittelten Fehlstellen (Poren und Rissstrukturen) im Reaktionsharzbeton auf die mechanischen Eigenschaften der resultierenden SiSiC-Werkstoffe.

### 4.3.2 Werkstoffverhalten bei der Pyrolyse und Silicierung

Die Verläufe der Schwindungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Verarbeitungsschritten sind im Bild 4.30 dargestellt. Es fällt auf, dass alle Werkstoffe zwischen den Ansätzen IKTS 500 und IKTS 1000 ein sehr ähnliches Schwindungsverhalten zeigen. Dabei findet der hauptsächliche Längenverlust mit ca. 1,1 % während der Härtung der Reaktionsharzbetone bis 180 °C statt. Im Pyrolyseprozess schwinden die Prüfkörper erneut um ca. 0,4 %. Diese Kontraktion wird aber durch die geringfügige Ausdehnung des Werkstoffes beim Silicieren fast vollständig nivelliert. Die Längenabnahme während der Hochtemperaturprozesse beträgt somit insgesamt nur 0,1 %. Die beiden Ansätze mit den feinsten Kornverteilungen (IKTS 200 und IKTS 300) weisen hingegen relativ hohe Schwindungen in allen Prozessstufen auf, was vorwiegend durch den höheren Bindemittelanteil dieser Reaktionsharzbetone begründet ist (vgl. Bild 4.25).

Die Darstellung 4.31 vergleicht die offene Porosität der Werkstoffe im pyrolysierten Zustand, die Siliciumaufnahme während der Reaktionsbindung sowie die resultierende scheinbare Feststoffdichte<sup>44</sup> miteinander. Ebenfalls werden in den Diagrammen die Messwerte mit den theoretisch erwarteten Größen verglichen. Hierfür wurden die restlose Umsetzung des Kohlenstoffs und die vollständige Füllung der verbleibenden Poren mit Silicium angenommen.

<sup>44</sup> Alle SiSiC-Keramiken sind vollständig dicht und besitzen keine offene Porosität. Daher wird an dieser Stelle die scheinbare Feststoffdichte verwendet.



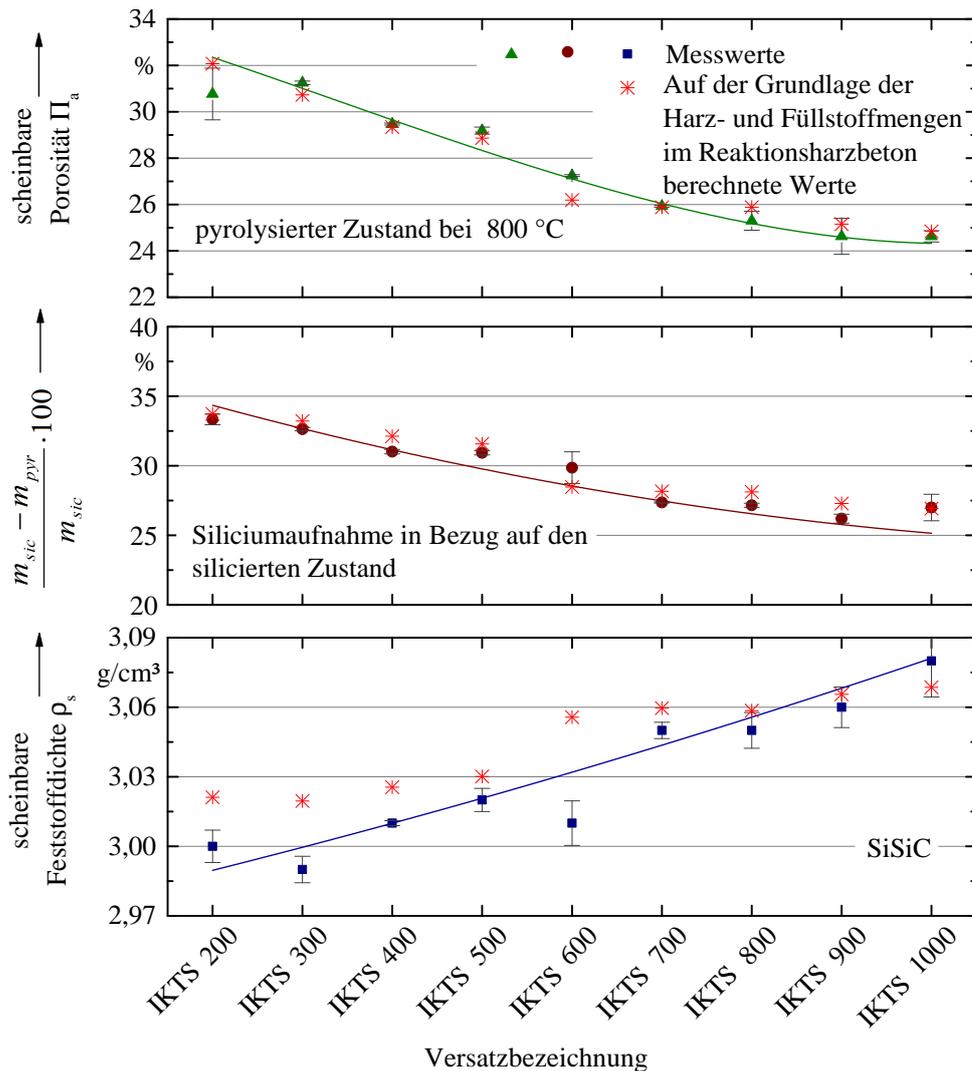
**Bild 4.30:** Längenschwindung der Werkstoffe in Abhängigkeit der Verarbeitungsschritte

Die Zunahme der offenen Porosität bei Ansätzen mit feiner werdenden SiC-Kornverteilungen lässt sich mit der Verringerung der max. Packungsdichte  $\Phi^*$  sowie der Abnahme des einsetzbaren Feststoffanteils  $\omega_s$  im Reaktionsharzbeton erklären (vgl. Bilder 4.17 und 4.25). Dementsprechend verhält sich auch der Siliciumbedarf. Je niedriger die Porosität im C-SiC-Grünkörper liegt, desto geringer ist auch die Zunahme der Masse bei der Silicierung. Die silicierten Werkstoffe IKTS 700 bis IKTS 1000 erzielen sehr hohe Dichten, die im Bereich zwischen  $3,05 - 3,07 \text{ g/cm}^3$  liegen. Dies entspricht rechnerisch einem massenbezogenen freien Siliciumgehalt zwischen  $14,5 - 12,7 \%$ . Die Ansätze mit den feineren Kornverteilungen besaßen hingegen geringere Dichten und weisen dementsprechend auch einen höheren Siliciumanteil auf.

Mittels röntgendiffraktometrischer Messungen wurden die Ergebnisse für die SiSiC-Keramiken IKTS 700 und IKTS 1000 überprüft. Da die Ergebnisse der Auswertungen der beiden Messungen nahezu identisch sind, ist im Bild 4.32 alleinig das Diffraktogramm des Ansatzes IKTS 700 mit den zugeordneten Reflexen der Komponenten dargestellt.

In keiner der beiden Proben ließen sich Rückstände der für die Stabilisierung der Reaktionsharzbetone verwendeten Grafitpulver nachgewiesen. Dieses Ergebnis deutet auf eine quasi vollständige Umsetzung des angebotenen Kohlenstoffs bei der Silicierung hin und deckt sich auch mit den entsprechenden mikroskopischen Gefügeuntersuchungen, in denen weder Kohlenstoffeinschlüsse noch offene oder geschlossene Poren detektiert wurden (vgl. Bild 4.33).

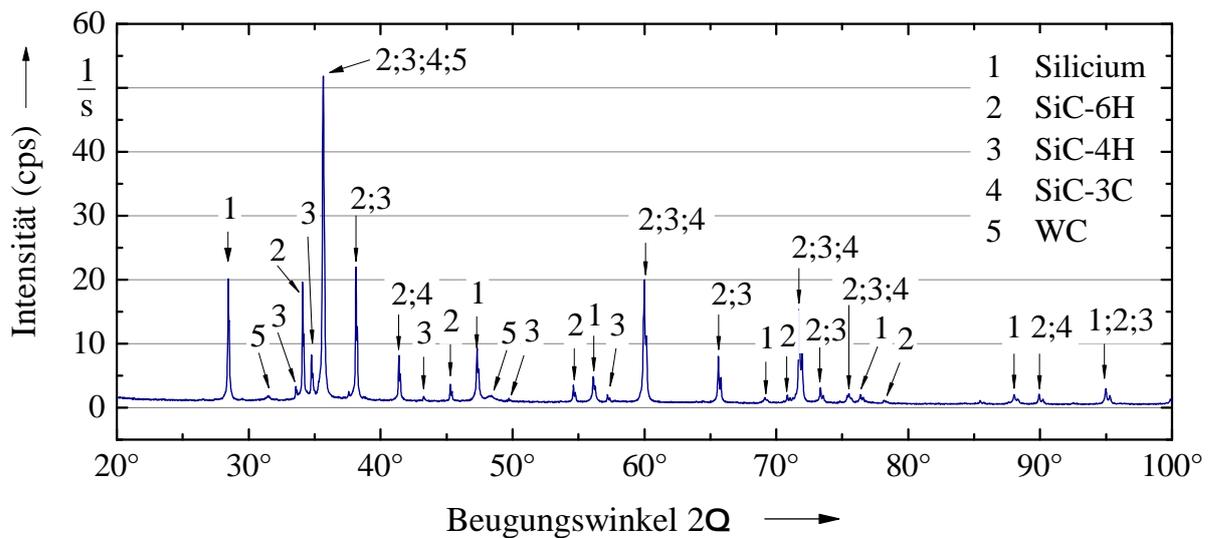
Die mittels der RIETVELD-Methode abgeschätzten Siliciumanteile sowie die daraus abgeleiteten Dichten  $\rho_{\text{xrd}}$  sind in der Tabelle 4.9 dargestellt und mit den, über das Immer-



**Bild 4.31:** Vergleich der Porositäten im pyrolysierten Zustand, der Siliciumaufnahmen sowie der Rohdichten miteinander

sionsverfahren ermittelten, scheinbaren Feststoffdichten verglichen. Sie liegen sehr nah beieinander und stimmen auch mit den berechneten theoretischen Dichten dieser Werkstoffe gut überein.

Das Diffraktogramm zeigt ebenfalls, dass in den Proben sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -SiC vorliegt. Die eingesetzten SiC-Pulver (primäres SiC), welche über den ACHESON-Prozess synthetisiert werden, besitzen überwiegend hexagonale Strukturen des Typs SiC-4H und SiC-6H. Indes entsteht bei der Reaktionsbindung während des Silicierprozesses, bei Temperaturen unterhalb 1800 °C, in der Regel sekundäres SiC mit kubischem Gitteraufbau (SiC-3C). Mit der Annahme, dass der gesamte freie Kohlenstoff in den Ansätzen IKTS 700 und IKTS 1000 zu dieser SiC-Phase umgewandelt wird, müsste der auf die Gesamtmasse des SiSiC bezogene  $\beta$ -SiC Anteil 23,6 % bzw. 22,9 % betragen. In Anwesenheit von  $\alpha$ -SiC Körnern kann sich während der Reaktionsbindung von Kohlenstoff und Silicium jedoch



**Bild 4.32:** Röntgendiffraktogramm des silicierten Versatzes IKTS 700<sup>45</sup>

**Tabelle 4.9:** Aus den XRD-Messungen bestimmte Siliciumanteile sowie die daraus rechnerisch ermittelten Dichten der SiSiC-Keramiken

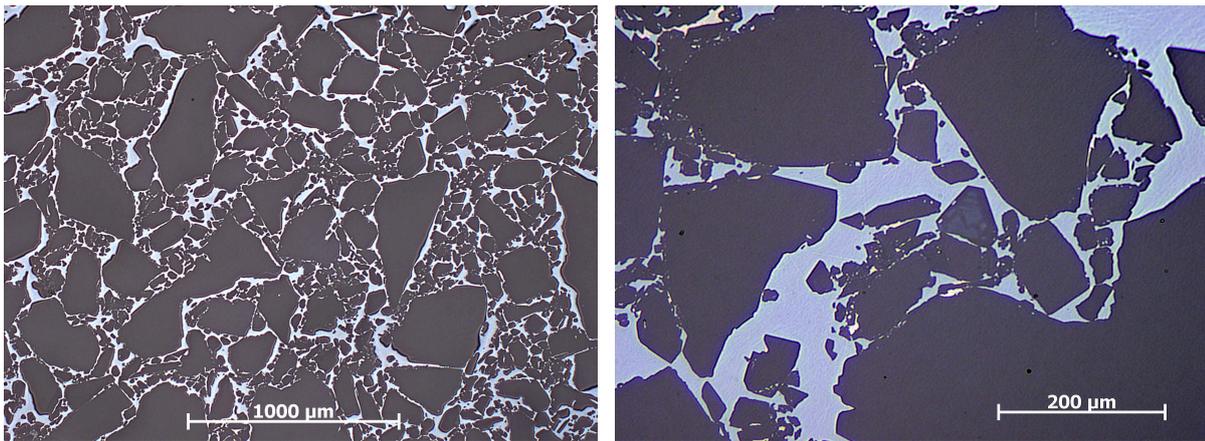
Ansatz	$\omega_{\text{Si}}$ in %	$\varphi_{\text{Si}}$ in %	$\rho_{\text{xrd}}$ in g/cm <sup>3</sup>	$\rho_s$ in g/cm <sup>3</sup>
IKTS 700	12,20	16,00	3,07	3,05
IKTS 1000	9,20	12,20	3,10	3,07

auch bei niedrigeren Temperaturen, an den Grenzen der primären Körner, SiC mit der  $\alpha$ -Modifikation bilden [146, 147]. Dies ist eine Erklärung weshalb die SiC-3C Modifikation in den beiden untersuchten Proben nur mit verhältnismäßig geringen Gewichtsanteilen von kleiner 4 % bestimmt wurden. Wie in der Abbildung 4.32 dargestellt ist, überlagern sich aber auch weitgehend die Reflexe der verschiedenen Polytypen. Die damit verbundenen Parameterkorrelationen und entsprechenden hohen systematischen Fehler bei der RIETVELD-Analyse, können ebenfalls ein Grund für den ermittelten niedrigen  $\beta$ -SiC-Gehalt darstellen.

### 4.3.3 Einfluss der Pyrolyse und Silicierung auf vorhandene Werkstoffdefekte

Die bereits in Abschnitt 4.2.4 charakterisierten Prüfkörper dienen auch zur Bewertung des Einflusses der Pyrolyse und der Silicierung auf bereits vorhandene Fehlstellen im

<sup>45</sup> Da das Aufbereiten der SiSiC-Proben in einem Mahlbehälter aus Wolframcarbid erfolgte, wurde bei der Auswertung auch die durch Abrieb verursachte Kontamination dieses Werkstoffes berücksichtigt. Die Auswertung ergab, dass Wolframcarbid mit einem Massenanteil von ca. 1 % in beiden für die XRD-Messung präparierten Pulvern vorliegt.



**Bild 4.33:** Auflichtmikroskopische Gefügedarstellung des Ansatzes IKTS 1000

Werkstoffgefüge. Dafür wurden ausgewählte Proben nach den jeweiligen thermischen Behandlungen erneut auflichtmikroskopisch untersucht. Der Vergleich der Messergebnisse miteinander zeigte, dass bei einem geeigneten Pyrolyse regime keine signifikante qualitative und quantitative Vergrößerung der bereits im Reaktionsharzbeton bestehenden Fehlstellen stattfindet. Der überwiegende Teil der Gefügefehler entsteht somit während des Gieß- und Härtingsprozesses. Bei der Silicierung füllen sich die Fehlstellen vollständig mit Silicium.

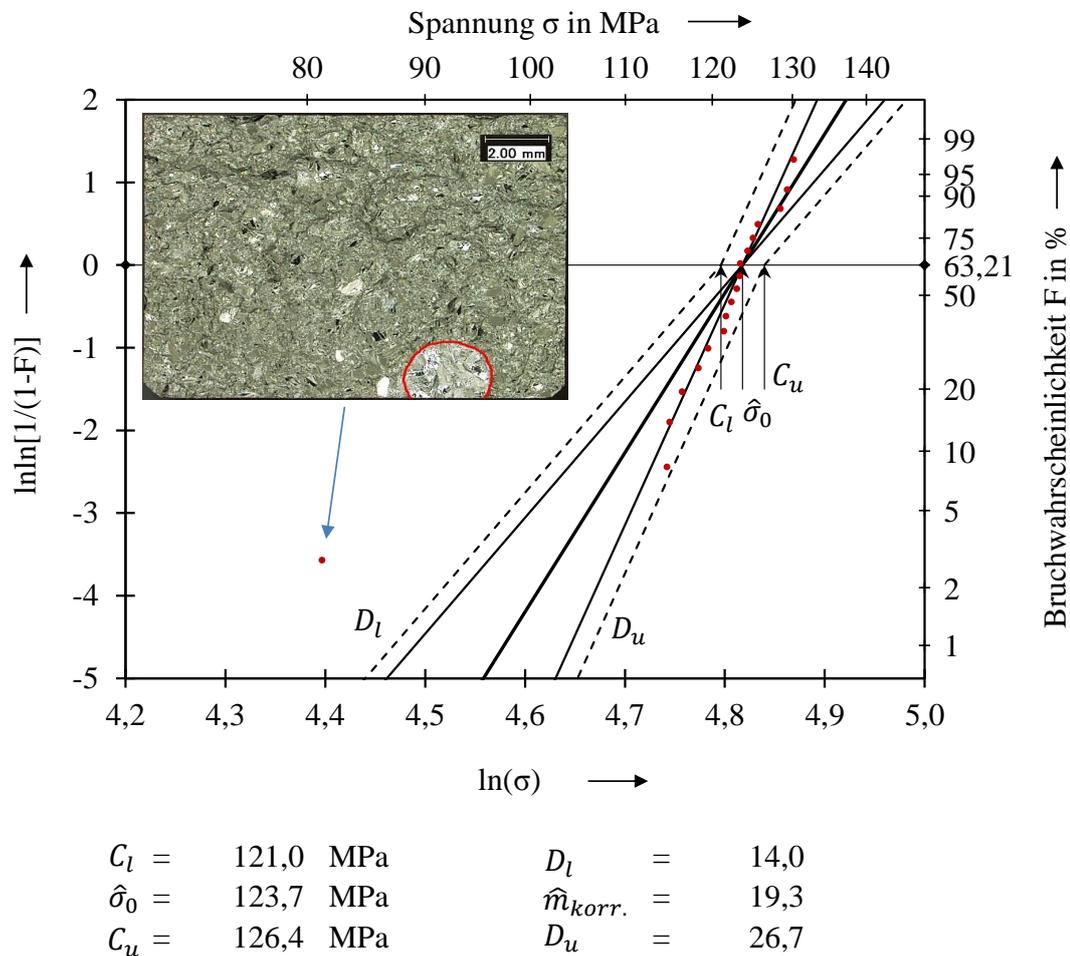
#### 4.3.4 Mechanische Charakterisierung

##### 4.3.4.1 Festigkeit und Steifigkeit

Die Ermittlung der Festigkeiten der hergestellten Keramiken erfolgte in Anlehnung an die DIN 843 in 4-Punkt-Biegeversuchen. Aufgrund der vergrößerten Prüfkörpermaße (vgl. Abschnitt 3.8) lag die Probenanzahl je nach Ansatz zwischen 15 und 30. Die Auswertung der Festigkeitswerte mit der Hilfe von WEIBULL-Diagrammen ergab, dass die Einzelmessungen aller Ansätze in der Grenze eines 90-prozentigen Vertrauensbereiches liegen und stets eine Zweiparameter-Weibull-Verteilung angenommen werden kann. Einzig beim Ansatz IKTS 800 wich eine einzelne Probe von diesem Vertrauensbereich ab. Die Bruchflächenanalyse dieser ergab, dass eine mit Silicium gefüllte Pore ( $\varnothing = 2,45 \text{ mm}$ ) an der zugbelasteten Randfaser des Prüfkörpers den Bruch bereits bei einer sehr niedrigen Belastung auslöste. Diese Einzelmessung wurde als äußerer Ausreißerpunkt bewertet, der einer WEIBULL-Auswertung nicht entgegensteht. Das Bild 4.34 zeigt beispielhaft das WEIBULL-Diagramm des Ansatzes IKTS 800 und verdeutlicht durch eine auflichtmikroskopische Darstellung der Bruchfläche des Ausreißers den bruchauslösenden Fehler.

Im Bild 4.35 ist die Gesamtheit der ermittelten WEIBULL-Parameter der hergestellten Keramiken miteinander verglichen. Die höchsten WEIBULL-Festigkeiten und -Moduln erzielten die Ansätze IKTS 600 bis IKTS 800. In diesem Zusammenhang sind auch die

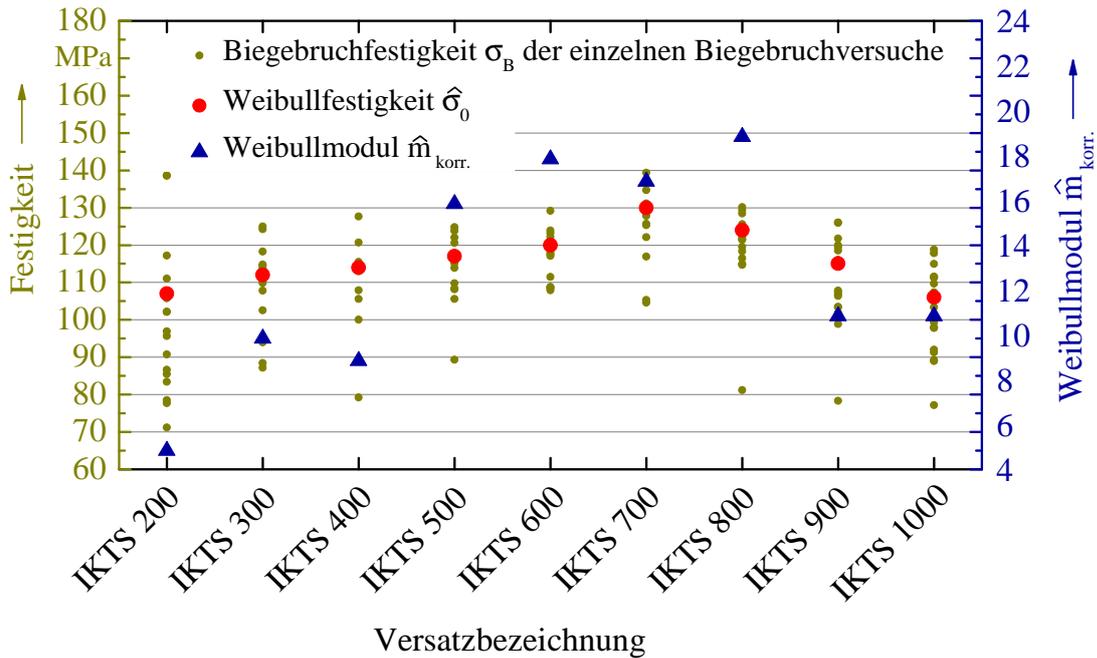
Elastizitätsmoduln aus der Biegung für die SiSiC-Keramiken IKTS 700 und IKTS 1000 zu je  $E = 330$  GPa bestimmt worden.



**Bild 4.34:** Aus den Einzelfestigkeiten der Biegebruchproben abgeleitetes WEIBULL-Diagramm des Ansatzes IKTS 800 einschließlich der Darstellung der Bruchfläche des Biegebruchkörpers, der außerhalb des 90-prozentigen Vertrauensbereiches liegt

#### 4.3.4.2 Risszähigkeit

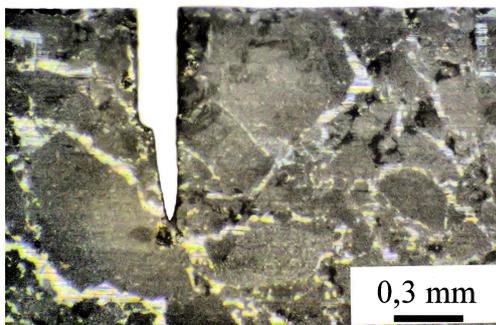
Das Bruchverhalten der hergestellten SiSiC-Werkstoffe lässt sich nicht ausschließlich mit den WEIBULL-Parametern begründen. Gerade für fehlerstellenbehaftete Werkstoffe und Bauteile, wie z. B. der Biegebruchstab des Ansatzes IKTS 800 (vgl. Bild 4.34), ist eine Werkstoffbeurteilung entsprechend des Konzeptes der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) notwendig. Dafür wurden mit Hilfe der SEVNB-Methode auch die Risszähigkeiten für die Keramiken IKTS 700 und IKTS 1000 ermittelt (vgl. Bild 4.36).



**Bild 4.35:** Vergleich der Maximum-Likelihood-Schätzwerte der WEIBULL-Festigkeiten  $\hat{\sigma}_0$  und der erwartungstreuen WEIBULL-Moduln  $\hat{m}_{\text{korr.}}$  der hergestellten SiSiC-Keramiken mit unterschiedlichem Größtkorn

#### 4.3.4.3 Analyse der bruchauslösenden Faktoren

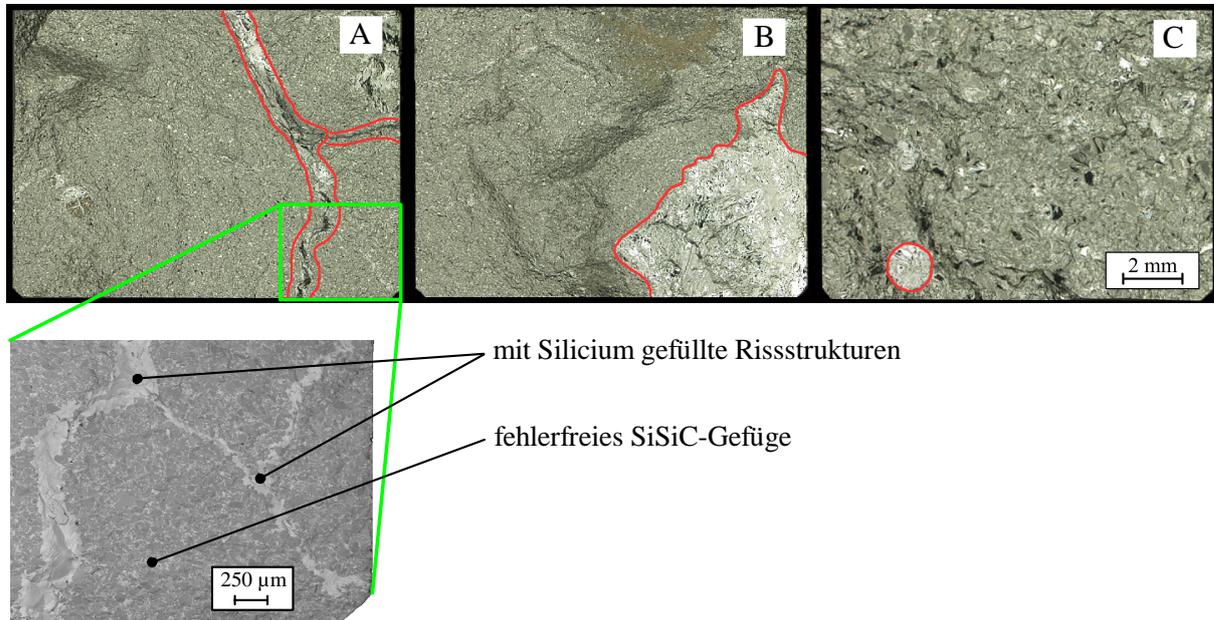
Die Analyse der bruchauslösenden Faktoren erfolgte sowohl durch auflicht- als auch rastelelektronenmikroskopische Bewertungen der Bruchflächen aller getesteten 4-Punkt-Biegebruchproben. Unabhängig vom jeweiligen Ansatz weisen alle Bruchflächen eine raue und körnige Struktur auf, was auf einen überwiegend interkristallinen Bruchfortschritt hindeutet. Die identifizierten Fehlstellen bestehen vorwiegend aus Poren oder Rissen, die mit Silicium aufgefüllt sind und deren Ursprung sich in den Verarbeitungs- und Härtingsprozessen der Gießmassen begründet. Im Bild 4.37 sind diese charakteristischen Fehler



Ansatz	$K_{IC}$ in $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$
IKTS 700	$3,1 \pm 0,5$ ( $i = 5$ )
IKTS 1000	$2,7 \pm 0,2$ ( $i = 15$ )
Mittel	$2,8 \pm 0,4$

**Bild 4.36:** Darstellung des präparierten Kerbes einer SEVNB-Probe (*links*) und tabellarische Zusammenfassung der Messergebnisse (*rechts*)

dargestellt. Mit Silicium gefüllte Rissstrukturen (Marker A und B) sind hierbei überwiegend in den Bruchflächen der beiden SiSiC-Werkstoffe mit den feinsten Kornverteilungen (IKTS 200 und IKTS 300) aufgetreten.



**Bild 4.37:** Bruchflächen ausgewählter Biegebruchproben mit siliciumgefüllten Fehlstellen (A: mit Silicium gefüllter Riss parallel zur Bruchfläche; *links unten*: FESEM-Aufnahme (QBSD) der parallelen Rissstruktur; B: gefüllter Riss senkrecht zur Bruchfläche; C: siliciumgefüllte Pore)

In den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Bruchflächen wurden in einzelnen Proben auch geringfügige Eisen- und Kohlenstoffeinschlüsse detektiert. Die ermittelten Kohlenstoffreststrukturen befinden sich immer in Rändern von siliciumgefüllten Poren. Sie entstehen wahrscheinlich durch Harzansammlungen, die sich im unkonsolidierten Reaktionsharzbeton an der Unterseite eingeschlossener Luftblasen bilden. Die daraus resultierende Kohlenstoffanreicherung nach der Pyrolyse lässt sich bei der Silicierung, aufgrund ihrer Größe und Dichte, nicht mehr vollständig in SiC überführen (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Der Einschluss von Eisen basiert auf zwei wesentlichen Faktoren. Zum einen ist das verwendete technische Silicium als auch das Siliciumcarbid geringfügig mit diesem Element verunreinigt. Zum anderen kann auch bei der Aufbereitung der Reaktionsharzbetone durch den Verschleiß der verwendeten Rührwerke ein zusätzlicher Eintrag erfolgen. Im SiSiC sind die Eiseneinschlüsse in Form von feinen Adern nur in Fehlstellen (Poren) detektiert worden, die mit Silicium gefüllt sind. Analog zu den Kohlenstoffeinschlüssen besitzen die Eisenadern nur sehr kleine Abmessungen.

#### 4.3.4.4 Einfluss der mit Silicium gefüllten Poren auf die mechanischen Eigenschaften

In der Tabelle 4.10 sind alle Biegebruchprüfkörper aufgelistet, in deren Bruchflächen sich Silicium gefüllte Poren befinden. Aufgrund der bekannten Form und Größe der Defekte lassen sich für diese Fehlstellen hinreichend genaue Formfaktoren für die Bestimmung der Spannungsintensitäten abschätzen. Poren, welche sich im Vollmaterial befinden, wurden hierbei als kreisförmige Risse mit  $Y_I = \frac{2}{\pi} \approx 0,64$  idealisiert (vgl. Bild 4.38 Position B). Am Rand der Proben liegende Poren sind hingegen als halbeliptische Oberflächenrisse betrachtet worden. Deren Geometriefaktoren  $Y_I$  lassen sich entsprechend ihrer Lage und Form gemäß der Anlage A.4 bestimmen (vgl. Bild 4.38 Position A). Für die Abschätzung der rissauslösenden Fehler sind auch die Korngrenzen der Füllstoffpartikel, als halbeliptische Oberflächenrisse idealisiert, in Betracht gezogen worden. Als Rissgröße wurde dafür der Äquivalentkorndurchmesser bei  $d_{99}$  des jeweiligen Feststoffgemisches verwendet.

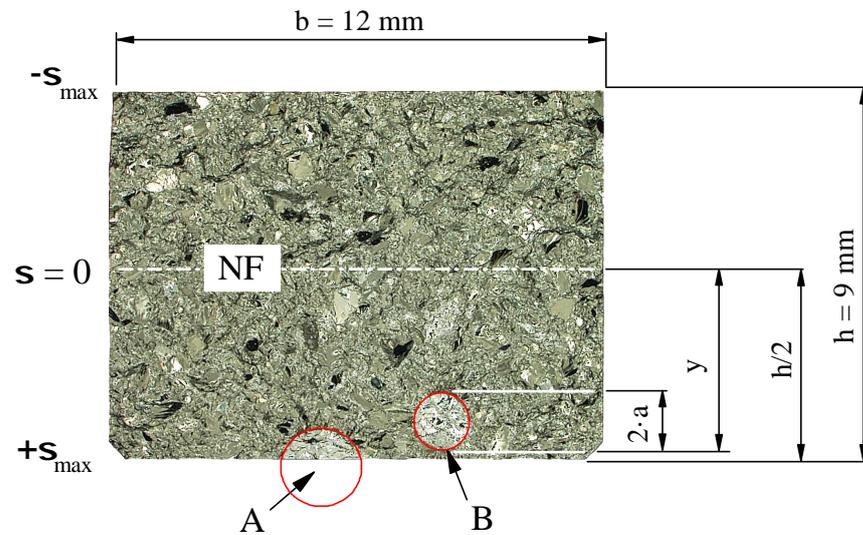
Aufbauend auf den getroffenen Annahmen lassen sich die, in der Tabelle 4.10 aufgelisteten Spannungsintensitätsfaktoren, an den ermittelten Defekten in den Bruchflächen der Biegebruchproben entsprechend folgender Gleichung berechnen:

$$K_I = \left( \sigma_{max} \cdot \frac{2y}{h} \right) \cdot Y_I \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (4.3)$$

Die auf dieser Grundlage bestimmten und in der Tabelle 4.10 grau unterlegten bruchauslösenden Spannungsintensitäten besitzen einen Mittelwert von  $3,4 \pm 0,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Sie liegen im Durchschnitt 20 % höher als die mit der SEVNB-Methode bestimmten mittleren kritischen Spannungsintensitäten der SiSiC-Werkstoffe. Dieser Unterschied lässt sich vorwiegend mit der Idealisierung der siliciumgefüllten Poren und Korngrenzen als kreisförmige bzw. halbeliptische Rissstrukturen erklären.

Sowohl die Bruchflächenanalyse als auch die bruchmechanischen Betrachtungen zeigen, dass vorwiegend die auf der Zugseite und am Rand der Probe befindlichen siliciumgefüllten Poren bruchauslösende Fehler darstellen. Die im Vollmaterial liegenden Poren sind hingegen weniger versagenskritisch, da sie einen niedrigeren Geometriefaktor besitzen und die ortsabhängigen Biegespannungen an diesen Fehlstellen kleiner sind. Bei den SiSiC-Werkstoffen mit feineren SiC-Kornfraktionen sind vorhandene Riss- und Porenstrukturen öfter bruchauslösend als bei Ansätzen mit sehr groben SiC-Pulvern. Bei diesen, wie etwa die Keramik IKTS 1000, sind vor allem die Spannungsintensitäten an den Korngrenzen versagensrelevant.

Im Gegensatz zu den siliciumgefüllten Poren ist die Lage und Form der detektierten Rissstrukturen im SiSiC sehr different, sodass sich keine hinreichend genauen Geometriefaktoren und Fehlstellenlängen für diese Defekte abschätzen lassen. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle auch auf eine bruchmechanische Betrachtung von siliciumgefüllten Rissen verzichtet. Diese Fehler haben dennoch einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Keramik, was die sehr schlechten WEIBULL-Parameter in den rissbehafteten Ansätzen IKTS 200 und IKTS 300 veranschaulichen. Aufgrund der



**Bild 4.38:** Bruchfläche einer Biegebruchprobe, die eine kreisförmige als auch eine halb-elliptische mit Silicium gefüllten Pore aufweist

**Tabelle 4.10:** Vergleich der Spannungsintensitätsfaktoren bei Biegebruchproben, die an den Bruchflächen Silicium gefüllte Poren aufweisen

Ansatz	$\sigma_{bB}$ MPa	SiC Korngrenze		siliciumgefüllte Pore				
		$2 \cdot a$ $\mu\text{m}$	$K_I$ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Lage	$y$ mm	$2 \cdot a$ $\mu\text{m}$	$Y_I$	$K_I$ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$
IKTS 1000	111	1615	3,58	innen	2,07	1510	0,64	1,59
IKTS 1000	108	1615	3,48	innen	4,12	1360	0,64	2,92
IKTS 1000	98	1615	3,16	innen	2,68	910	0,64	1,41
IKTS 1000	92	1615	2,97	Rand	4,13	1180	0,76	2,76
IKTS 1000	77	1615	2,48	Rand	4,50	2030	0,80	3,48
IKTS 900	103	1506	3,21	innen	3,75	1590	0,64	2,75
IKTS 900	101	1506	3,14	Rand	4,50	1170	0,76	3,29
IKTS 900	78	1506	2,43	Rand	4,08	2200	0,76	3,16
IKTS 800	121	1304	3,50	Rand	4,50	1000	0,76	3,64
IKTS 800	81	1304	2,35	Rand	4,50	2450	0,76	3,82
IKTS 700	105	1192	2,91	Rand	4,50	2240	0,76	4,73
IKTS 700	105	1192	2,91	Rand	3,20	1450	0,76	2,71
IKTS 400	79	738	1,72	Rand	4,50	1760	0,80	3,32

hohen Unsicherheiten bei der Berechnung der Spannungsintensitäten müssen diese Fehler als Ausschusskriterium betrachtet oder mit entsprechend hohen Sicherheitsbeiwerten versehen werden, insofern sie in mechanisch belasteten Volumen auftreten.

### ***Vergleich der Riss- und Porenstrukturen im Reaktionsharzbeton mit den resultierenden WEIBULL-Parametern in der Keramik***

Da die wesentlichen Fehlstellen in den SiSiC-Keramiken auf Defekten beruhen, die infolge der Aufbereitung und Härtung der Reaktionsharzbetone entstanden, bietet sich ein Vergleich der im Abschnitt 4.2.4 charakterisierten Defektstrukturen in den Reaktionsharzbetonen mit den resultierenden mechanischen Eigenschaften der Keramiken an. In der Abbildung 4.39 werden daher die Fehlstellendichten festgelegter Defektgrößen der Messflächen aller Reaktionsharzbetone mit den entsprechenden WEIBULL-Parametern der resultierenden Keramiken miteinander verglichen.

Im linken Diagramm ist ersichtlich, dass sich mit zunehmenden Dichten von Defekten<sup>46</sup> größer  $255 \mu\text{m}$  in den Messflächen der Reaktionsharzbetone die korrelierten mechanischen Eigenschaften in der Keramik tendenziell verbessern. Dieses auf den ersten Blick konträre Verhalten, lässt sich mit den im Diagramm 4.28 veranschaulichten Zusammenhängen erklären, wonach die Reaktionsharzbetone mit vorwiegend kleinen Defektflächen hohe Fehlstellenhäufigkeiten bzw. -dichten aufweisen. Dementsprechend besitzen Ansätze mit ausgeprägten und großen Defekten wesentlich niedrigere Fehlstellendichten. Da im keramischen Gefüge entsprechend der weakest-link-Theorie vorwiegend die großen Fehler versagensrelevant sind, weisen die Ansätze mit niedrigen Fehlstellendichten und großen Defekten geringe mechanische Eigenschaften auf. Der Einfluss solcher großen Fehler ist im rechten Diagramm vom Bild 4.28 veranschaulicht. Dieses vergleicht die Defektdichten von Fehlstellen größer  $2000 \mu\text{m}$  mit den mechanischen Eigenschaften der analysierten Keramiken. Vor allem der WEIBULL-Modul nimmt mit zunehmender Dichte großer Defekte stark ab.

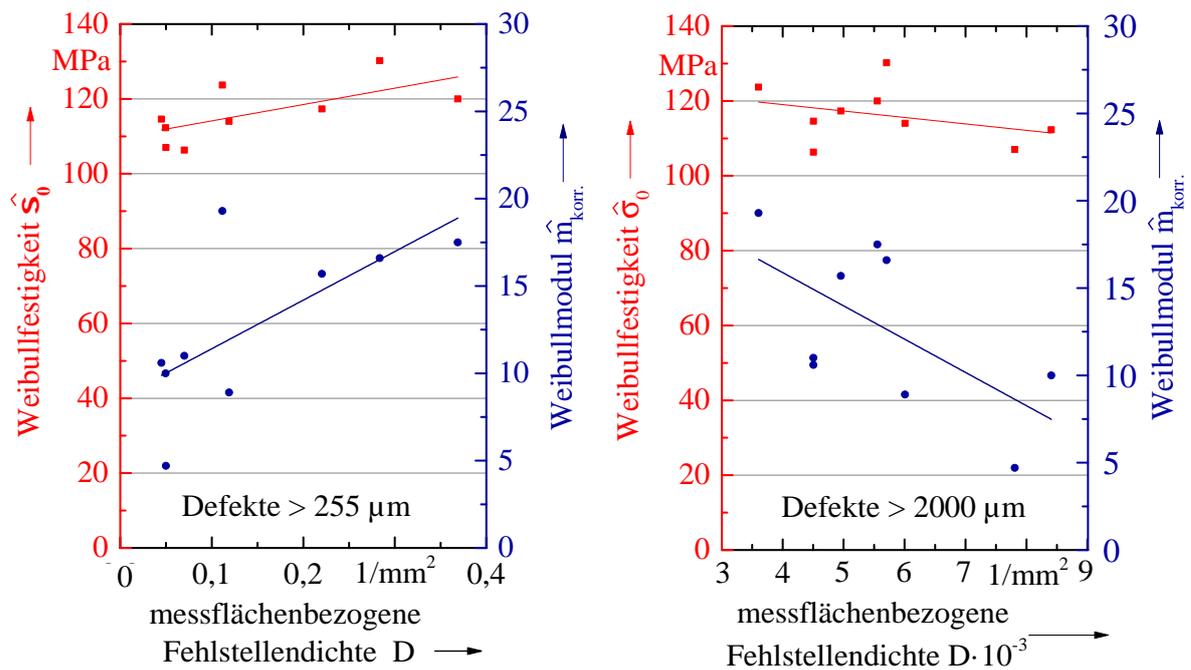
### **4.3.5 Zusammenfassende Diskussion zur Überführung der Reaktionsharzbetone in SiSiC-Keramiken**

Alle ausgehärteten Reaktionsharzbetone lassen sich durch eine Pyrolyse und anschließende Silicierung in eine SiSiC-Keramik überführen. Während die Konsolidierung der Ansätze IKTS 500 bis IKTS 1000 noch mit einer Längenabnahme von ca. 1 % verbunden ist, lassen sich die ausgehärteten Reaktionsharzbetone hingegen quasi schwindungsfrei in SiSiC überführen.

Alle hergestellten Keramiken sind frei von Porosität und Kohlenstoffeinschlüssen. Ihre Dichte nimmt mit der Inkorporation größerer Kornfraktionen zu, was sich vorwiegend

---

<sup>46</sup> Als Defektgröße ist der Maximum-Feret-Diameter herangezogen worden (vgl. Abschnitt 3.9).



**Bild 4.39:** Vergleich der messflächenbezogenen Fehlstellendichten unterschiedlicher Defektgrößen in den Reaktionsharzbetonen mit den resultierenden mechanischen Eigenschaften der Keramiken

mit dem niedrigeren Harzanteil und dem höherem SiC-Gehalt der Reaktionsharzbetone mit größeren Kornfraktionen erklären lässt.

Die mechanischen Eigenschaften dieser SiSiC-Werkstoffe sind wesentlich von der Größe und Anzahl der Defekte im silicierten Gefüge abhängig. Die Fehlstellen basieren überwiegend auf Luftporen und Rissstrukturen, die beim Aufbereiten, Gießen und Härten in die Reaktionsharzbetone eingetragen werden, sich aber während der Pyrolyse nicht weiter vergrößern. Bei der Siliciuminfiltration füllen sich die Defekte vollständig mit Silicium. Für die Charakterisierung dieser bruchauslösenden Faktoren, eignet sich das Kriterium für instabiles Risswachstum der linear-elastischen Bruchmechanik. Die an den Fehlstellen berechneten Spannungsintensitätsfaktoren sind im Durchschnitt etwas höher als die experimentell ermittelten, was primär der vereinfachten Annahme geschuldet ist, dass die mit Silicium gefüllten Defekte bei der Berechnung als versagensrelevante Risse betrachtet werden.

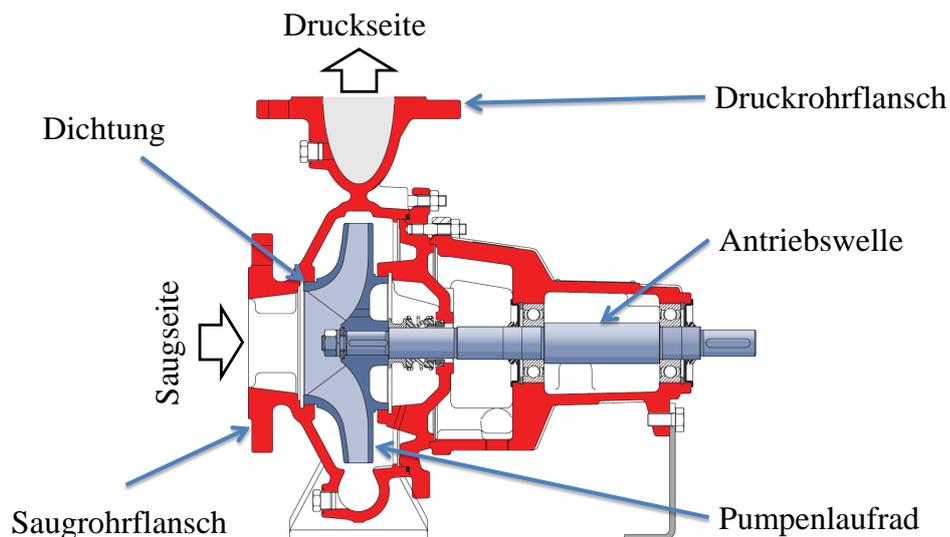
In den Ansätzen IKTS 400 bis IKTS 1000 sind neben den Korngrenzen vor allem siliciumgefüllte Poren die bruchauslösenden Faktoren. Dagegen sind in den beiden feinkörnigeren SiSiC-Keramiken vorwiegend siliciumgefüllte Rissstrukturen versagensrelevant. Diese haben ihren Ursprung in deren vergleichsweise hohen Bindemittelanteilen. Während in den Bruchflächenanalysen siliciumgefüllte Poren mit Durchmessern von maximal 2,5 mm detektiert wurden, besitzen die Rissstrukturen teils wesentlich größere Abmaße, was sich auch in den relativ schlechten mechanischen Eigenschaften der feinkörnigen SiSiC-Ker-

amiken IKTS 200 und IKTS 300 widerspiegelt. Dem hingegen erzielen die Ansätze mit Siebkorngrößen von 600 – 800  $\mu\text{m}$  die besten mechanischen Eigenschaften. Diese weisen in ihren Werkstoffgefügen nur verhältnismäßig kleine Defekte auf.

Aufgrund der verwendeten groben SiC-Pulver, sind die mechanischen Eigenschaften im Vergleich mit konventionellen SiSiC-Keramiken etwas niedriger. Die industrielle Einsatzfähigkeit auf Reaktionsharzbeton basierender SiSiC-Keramiken ist daher immer abhängig vom Beanspruchungskollektiv der jeweiligen Anwendung zu bewerten.

## 5 Verifizierung des Verfahrens anhand eines Demonstrators

Radialpumpen sind spezielle Kreiselpumpen, die während des Prozesses das Fördermedium, wie im Bild 5.1 schematisch dargestellt ist, durch ein rotierendes Pumpenlaufrad parallel zur Antriebswelle ansaugen, umlenken und anschließend senkrecht zu dieser fördern.



**Bild 5.1:** Funktionsprinzip einer Radialpumpe [148]

Die Pumpenlaufräder unterliegen vor allem im Betrieb mit ätzenden, korrosiven oder abrasiven Medien einem sehr hohen Verschleiß. Aus diesem Grund haben sich in den letzten Jahrzehnten neben Gusseisen, Stahl und anderen Metallen auch Werkstoffe etabliert, die selbst bei sehr anspruchsvollen Medienanforderungen hohe Maschinenstandzeiten ermöglichen. Zum Beispiel werden in Rauchgasentschwefelungsanlagen von Kraftwerken erfolgreich Laufräder und Gehäuse aus Reaktionsharzbetonen eingesetzt. Die Förderung von abrasiven oder korrosiven Medien bei hohen Temperaturen ist jedoch mit polymerbasierten Materialien nicht möglich. Daher können bei solchen Anforderungen derzeit nur konventionelle metallische Pumpen verwendet werden, die entsprechend kurze Standzeiten aufweisen.

SiSiC-Werkstoffe bieten sich neben ihrer Chemikalien- und Verschleißbeständigkeit insbesondere durch ihr thermisches Einsatzspektrum für derartige Pumpen an. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Fertigungsverfahren besitzt bei der technologischen Umsetzung außerdem den Vorteil, dass sich auch die Gießformen zu Herstellung konventioneller Reaktionsharzbetone für die Formgebung der keramischen Bauteile nutzen lassen. Im Bild 5.2 sind mit entsprechenden Matrizen hergestellte Technologiedemonstratoren aus SiSiC dargestellt.

Für eine keramikgerechte Gestaltung der Radialpumpenlaufräder bedarf es lediglich einer konstruktiven Modifikation bestehender Gießformen bzgl. der Welle-Nabe-Verbindung.

Im Folgenden wird diese in Verbindung mit der Auslegung, Herstellung und einem abschließenden Anwendungstest eines keramischen Pumpenlaufrades für das Pumpensystem ROWA MC 50-200 der Fa. Düchting diskutiert.



**Bild 5.2:** Auswahl hergestellter Musterbauteile aus SiSiC; *links:* Umlenkdüse (240 x 290 x 265 mm<sup>3</sup>); *rechts:* Radialpumpenlaufrad (Ø 259 mm)

## 5.1 Anforderungsprofil und Auslegung

### 5.1.1 Analytische Betrachtung und überschlägige Auslegung

Auftretende mechanische Spannungen in Radialpumpenlaufrädern können auf analytischem Weg nur durch eine Vereinfachung der Bauteilgeometrie und der auftretenden Beanspruchungen abgeschätzt werden. So lassen sich in erster Näherung mit dem Modell der rotierenden Scheibe mit Bohrung, die durch Rotation auftretenden Radial- und Tangentialspannungen durch die Beziehungen

$$\sigma_r = \sigma_0 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{r_i}{r} \right)^2 \right] \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_a} \right)^2 \right] \quad (5.1)$$

und

$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{r_i}{r_a} \right)^2 + \left( \frac{r_i}{r} \right)^2 - \frac{1 + 3\nu}{3 + \nu} \left( \frac{r}{r_a} \right)^2 \right] \quad (5.2)$$

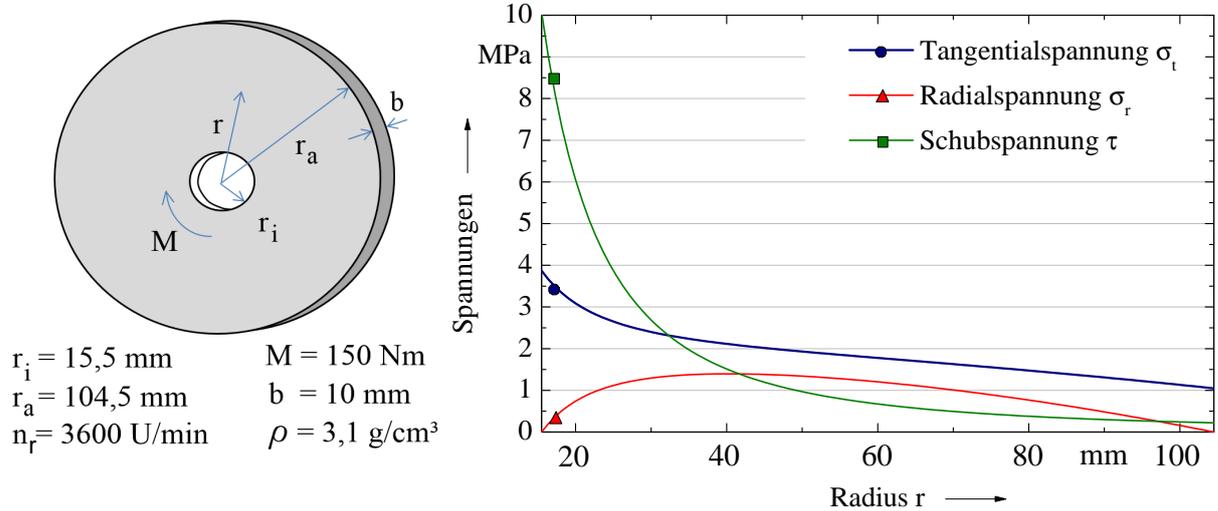
bestimmen. Dabei ist  $\sigma_0$  wie folgt definiert [149, 150]:

$$\sigma_0 = \frac{3 + \nu}{8} \cdot \rho \cdot r_a^2 \cdot \omega^2 \quad (5.3)$$

Die Drehmomentenübertragung verursacht im Modell Schubspannungen, welche sich durch folgende Beziehung bestimmen lassen:

$$\tau = \frac{M}{2\pi \cdot b \cdot r^2} \quad (5.4)$$

Die Darstellung 5.3 zeigt die Spannungsverläufe über den Scheibenradius, wobei als Lastannahmen das maximale Drehmoment beim Anlaufen der Pumpe von  $M = 150 \text{ Nm}$  sowie die maximale Drehzahl von  $n_r = 3600 \text{ U/min}$  getroffen worden<sup>47</sup>. Die festgelegten Abmessungen der Scheibe lehnen sich hierbei an denen des Laufrades an. Für die Rechnungen wurde die Querkontraktionszahl mit  $\nu = 0,2$  verwendet [151].



**Bild 5.3:** Analytische Abschätzung auftretender Spannungen bei einer rotierenden Scheibe mit Drehmomentenübertragung

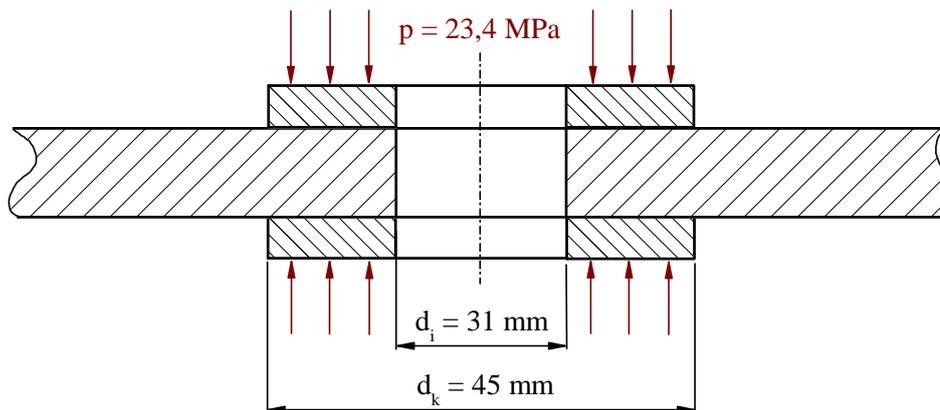
Eine besondere Herausforderung stellt in diesem Zusammenhang auch die Welle-Nabe-Verbindung von Laufrad und Antriebswelle dar, die bei metallischen Werkstoffen i. d. R. durch eine formschlüssige Passfederverbindung erfolgt. Diese Verbindungsart ist aufgrund der hohen Kerbwirkung für Keramiken nicht bzw. nur bedingt geeignet. Für spröde Materialien stellen beispielsweise Polygonprofil-Verbindungen eine bessere Art des Formschlusses dar. Diese erfordern jedoch, speziell bei sehr harten Werkstoffen, einen hohen Bearbeitungsaufwand. Aus diesem Grund wurde für die Anwendung eine kraft- bzw. reibschlüssige Welle-Nabe-Verbindung durch eine axiale Klemmung priorisiert, die vorwiegend Druckspannungen in das Bauteil einleitet (vgl. Bild 5.4).

Um das maximale auftretende Drehmoment beim Anlaufen übertragen zu können, muss im verwendeten Modell für das paarseitige axiale Klemmen der Scheibe auf einer Fläche  $A$  des Kreisringes, vom Innenradius  $r_i = 15,5 \text{ mm}$  bis zum Radius  $r_k = 22,5 \text{ mm}$  bei  $\mu_h = 0,2$ <sup>48</sup>, nach der Gleichung 5.5 eine Pressung von  $p = 23,4 \text{ MPa}$  ausgeübt werden. Dies entspricht einer aufzubringenden Vorspannkraft von 19,5 kN.

$$p = \frac{3 \cdot M}{4\pi \cdot \mu_h} \cdot \frac{1}{r_k^3 - r_i^3} \quad (5.5)$$

<sup>47</sup> Diese Werte entsprechen den größten zu erwartenden Belastungen im Betrieb. Die Annahmen sind konservativ gewählt, da die beiden Maximallasten im Betrieb nicht gleichzeitig auftreten.

<sup>48</sup> Dieser Wert entspricht dem experimentell ermittelten Haftreibungskoeffizienten für Stahl und SiSiC gegen ein Hochdruckdichtmittel.



**Bild 5.4:** Skizze der axialen Klemmung am Scheibenmodell

Die Hauptspannungen im Scheibenmodell leiten sich aus den Eigenwerten des Spannungstensors  $S(r)$  ab. Die größte Hauptspannung liegt im Bereich der Bohrung bei  $r_i = 15,5$  mm und hat bei den getroffenen Annahmen einen Wert von  $\sigma_1 = 12,2$  MPa. In Abhängigkeit des Radius  $r$  nimmt die Größe der höchsten Hauptspannung merklich ab und liegt bei  $r = 30$  mm schon unterhalb von 5 MPa.

Obwohl schon in dem verwendeten Minimalbeispiel ein mehrachsiger Spannungszustand vorherrscht, kann in erster Näherung nach dem Modell von RENTZSCH und WILLMANN die Sicherheit gegen Versagen abgeschätzt werden.

Mit der Verwendung einer technischen Ausfallwahrscheinlichkeit von  $F = 10^{-3}$  und den mechanischen Kennwerten des verwendeten SiSiC-Werkstoffes ( $\sigma_{0V} = 177$  MPa,  $m = 17$ ) sowie der konservativen Annahme eines effektiven belasteten Bauteilvolumens<sup>49</sup> von  $V = 20727$  mm<sup>3</sup>, ist die daraus berechnete maximal zulässige Spannung um den Faktor 5 höher als die analytisch bestimmte größte Hauptspannung  $\sigma_1 = 12,2$  MPa in der Scheibe.

Entsprechend der Annahme eines Defektes mit einer Größe von  $a = 1,3$  mm und einem Formfaktor von 0,8 im belasteten Werkstoff<sup>50</sup> besitzt dessen lokaler Spannungsintensitätsfaktor einen Wert von  $K_I = 0,62$  MPa  $\cdot$  m<sup>1/2</sup> und liegt unterhalb von  $K_{I0} = \frac{K_{IC}}{4} = 0,72$  MPa  $\cdot$  m<sup>1/2</sup>.

Die auftretenden Beanspruchungen im Minimalbeispiel sind somit hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der entwickelten SiSiC-Keramik als unkritisch zu bewerten.

<sup>49</sup> Dies entspricht zum Vergleich dem Volumen eines Hohlzylinders mit den Abmessungen  $r_i = 15,5$  mm,  $r_a = 30$  mm,  $h = 10$  mm.

<sup>50</sup> Diese Annahmen leiten sich aus den in den Bruchanalysen ermittelten größten Defekten (siliciumgefüllten Pore als halbeliptischer Oberflächenanriss siehe Tabelle 4.10) ab.

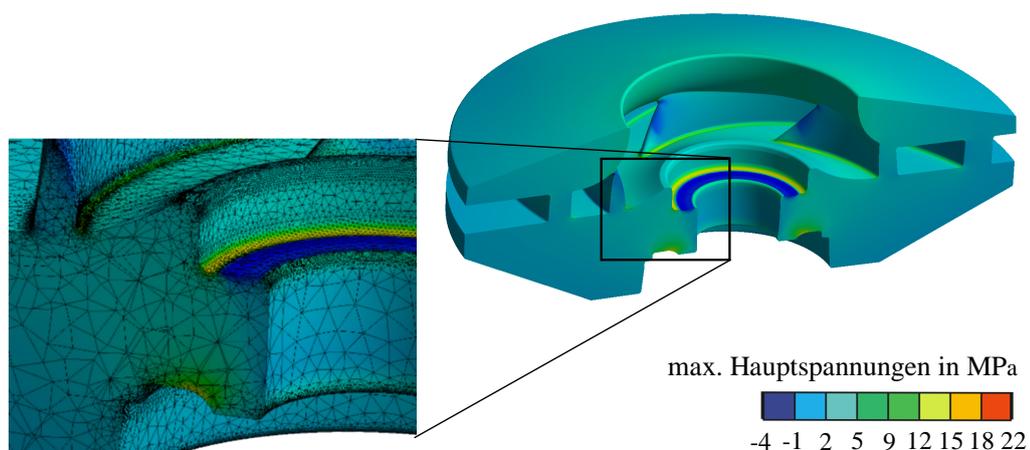
### 5.1.2 Numerische Betrachtung

Die Betrachtungen des Minimalbeispiels „Scheibe mit Bohrung“ geben eine Hilfestellung bezüglich der Beurteilung auftretender Systembelastungen. So lassen sich auch auf analytischem Weg verschiedene konstruktive Lösungen, beispielsweise zu den Einspannbedingungen der gewählten Welle-Nabe-Verbindung, hinreichend genau bestimmen. Die Übertragung der berechneten mechanischen Spannungen am Scheibenmodell ist jedoch aufgrund der Geometrie eines Radialpumpenlaufrades mit einer erheblichen Unsicherheit verbunden. Für die Ermittlung einer präziseren Spannungsverteilung an einer solchen komplexen Geometrie bietet sich daher eine FEM-Simulation an, welche mit dem Programm ANSYS 13 durchgeführt wurde. Neben den Werkstoffeigenschaften des präferierten SiSiC-Werkstoffes IKTS 700 sind folgende Lastannahmen in die Berechnung eingeflossen:

- Spannungen aufgrund der Drehzahlbeanspruchung ( $n_r = 3600 \text{ U/min}$ ),
- Flächenpressung an den Laufradschaufeln zur Erzeugung des Drehmomentes ( $M = 150 \text{ Nm}$ ),
- Pressung an Welle-Nabe-Verbindung zwischen Laufrad und Antriebswelle ( $p = 25 \text{ MPa}$ ).

Durch iterative Änderungen der Laufradkonstruktion ist es mit Hilfe der numerischen Betrachtungen gelungen die durch Kerbwirkungen bedingten Spannungsspitzen an den Füßen der Laufradschaufeln sowie an den Kanten der axialen Klemmverbindung zu verringern.

Die Abbildung 5.5 verdeutlicht den Verlauf der größten Hauptspannungen des optimierten Laufraddesigns. Diese erreichen Werte von maximal 15 MPa, wobei der Schnitt durch das Laufradvolumen zeigt, dass die maximalen Hauptspannungen lokal an der Bauteiloberfläche liegen und nur ein sehr kleines Volumen betreffen.



**Bild 5.5:** Darstellung der simulierten maximalen Hauptspannungen im Pumpenlaufrad (Schnittbild)

Anhand der räumlichen Verteilung der Spannungen in der Bauteilgeometrie und der gegebenen Werkstoffkennwerte ist es möglich die Ausfallwahrscheinlichkeit des Bauteils bei einer statischen Einmalbelastung mit einem ANSYS-Skript zu berechnen [152]. Entgegen der vereinfachten analytischen Abschätzungen, findet bei der numerischen Berechnung die Form als auch der mehrachsige Spannungszustand im Bauteil Berücksichtigung.

In dem Makro wird dies mit den numerisch ermittelten Hauptspannungen mittels der BARNETT-FREUDENTHAL-Approximation umgesetzt [153,154]. Dabei errechnet das Skript für alle Elemente des Modells eine gewichtete Größe  $int_{pia}$ :

$$int_{pia} = \frac{V_v}{V_0} \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{1v}}{\sigma_0} \right)^m + \left( \frac{\sigma_{2v}}{\sigma_0} \right)^m + \left( \frac{\sigma_{3v}}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (5.6)$$

Mit Hilfe der Summe aller Elemente  $int_{pia}$  lässt sich entsprechend der Vorschrift

$$F = 1 - e^{-\sum int_{pia}} \quad (5.7)$$

näherungsweise die Versagenswahrscheinlichkeit für das Bauteil bestimmen. Analog zur analytische Rechnung ergab die Auswertung des Postprocessings eine Versagenswahrscheinlichkeit des Laufrades bei einer statischen Einmalbelastung von  $F \approx 0$ .

An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass die gewählten Beanspruchungen für die numerische Betrachtung eine Vereinfachung des eigentlichen Beanspruchungskollektives darstellen. So werden beispielsweise Biegespannungen, die durch die Umlenkung des Fördermediums hervorgerufen werden, nicht mit berücksichtigt. Ebenfalls finden auch sehr schwer quantifizierbare Beanspruchungen, wie etwa Reibkontakte mit dem Bauteilgehäuse, Anlagenvibrationen, Kavitationsbeanspruchungen oder Impulsbeanspruchungen durch Partikel im Fördermedium, keine Berücksichtigung bei der FE-Berechnung.

Das auch die Langzeitbeanspruchung in der numerischen Rechnung keine Berücksichtigung findet, zeigt die bruchmechanische Betrachtung unter Verwendung der Gleichung 2.32 und den Annahmen eines Defektes an der Position der größten Hauptspannung im Bauteil, analog zur analytischen Rechnung in Abschnitt 5.1.1. Mit diesen Annahmen wird die Forderung  $K_{I0} \approx \frac{1}{4} \cdot K_{IC}$  im Bauteil geradeso erfüllt.

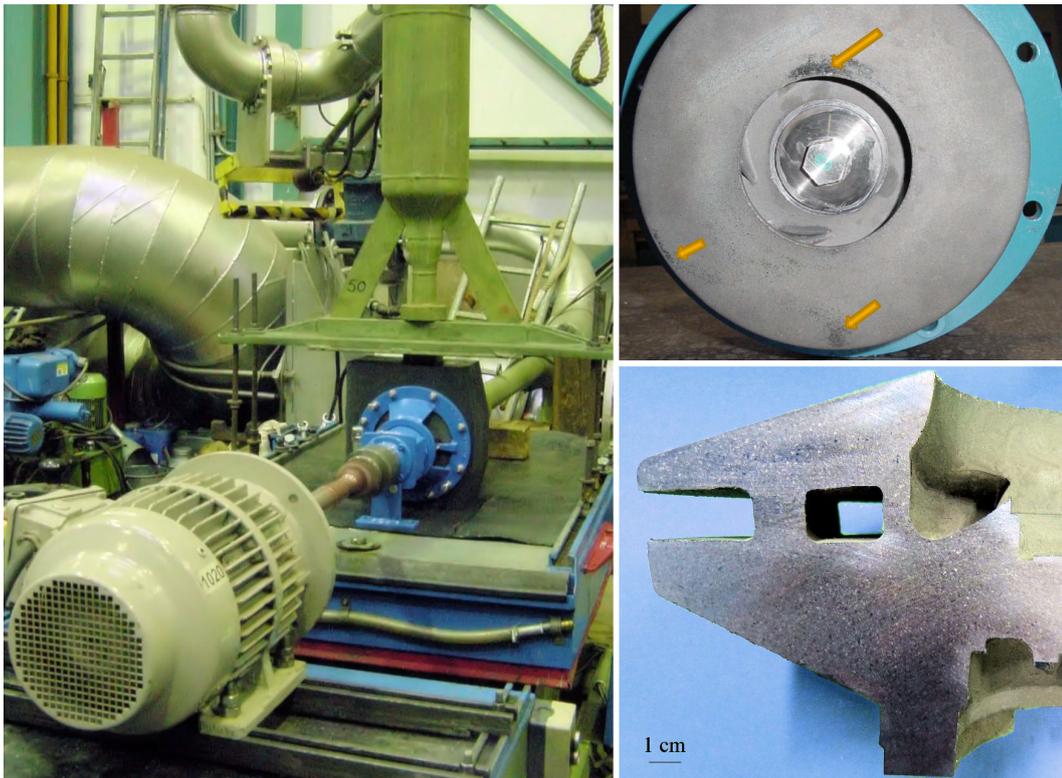
## 5.2 Bauteiltest

Die Herstellung des Pumpensystems erfolgte in Kooperation mit der Fa. SiCcast, welche die konstruktiven Arbeiten für die Gießformherstellung und die Implementierung des keramischen Laufrades in der Pumpe inklusive dessen Auswuchtung ausführte. Eine Prüfung des entwickelten Pumpensystems ist nach dessen Fertigstellung auf dem Pumpenprüfstand der Fa. Düchting durchgeführt worden. Dieser ist auf der linken Seite des Bildes 5.6 dargestellt.

Die Abdichtung zwischen Saug- und Druckseite erfolgt bei dieser Pumpenform nicht durch einen Spaltring (vgl. Bild 5.1), sondern ausschließlich über einen möglichst geringen Dicht-

spalt, der durch das Heranfahren des Laufrades auf Stoß an das Gehäuse realisiert wird. Beim Einfahren der Pumpe kommt es dadurch an einzelnen Stellen zu einem begrenzten Reibkontakt. Im Bild 5.6 links oben ist das Pumpenlaufrad nach dessen Test dargestellt, wobei die gelben Pfeile auf die Reibkontaktzonen mit dem Gehäuse hinweisen.

Die im Prüfstandtest mit dem keramischen Laufrad gemessenen Pumpenkennlinien sind in der Anlage A.5 aufgeführt und sind vergleichbar mit denen konventioneller metall- oder mineralgussbasierter Module. Das keramische Laufrad absolvierte selbst die härtesten Prüfbedingungen, wie z. B. Kavitationsbetrieb außerhalb des zulässigen Betriebspunktes der Pumpe, zuverlässig.



**Bild 5.6:** Prüfstandtest bei der Fa. Düchting (*links*), eingespanntes Laufrad nach dem Test (*rechts oben*) und Schnitt durch ein Laufradmuster (*rechts unten*)

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid (SiSiC) besitzt aufgrund seiner mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften als Konstruktionswerkstoff im Maschinenbau vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Im Gegensatz zu Keramiken, die durch Sinterprozesse hergestellt werden, finden während der Reaktionsbindung mit flüssigem Silicium keine signifikanten Schwindungsprozesse statt. Dies prädestiniert SiSiC für die Produktion komplexer und großvolumiger Bauteile. Das Anwendungsspektrum dieses Werkstoffes wird jedoch oftmals durch fertigungstechnische Barrieren begrenzt. So sind etwa Bauteile mit Hinterschneidungen und großen Wandstärkeunterschieden mit konventionellen Formgebungsmethoden nur durch zeit- und kostenintensive Fräs- und Garnierprozesse von Grünkörperhalbzeugen herstellbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Verfahren zur Herstellung von SiSiC-Werkstoffen entwickelt und diskutiert, das zu einer Erweiterung der konstruktiven Freiheiten in der keramischen Formgebung beiträgt. Die Grundlage dafür war die Entwicklung eines mit konventionellen Maschinen verarbeitbaren Reaktionsharzbetons, der sich mittels eines Pyrolyse- und LSI-Prozesses in eine SiSiC-Keramik überführen lässt. Für die Umsetzung dieses Vorhabens ergaben sich folgende Entwicklungsschwerpunkte:

- Die Auswahl, Modifikation und Bewertung eines geeigneten Bindemittelsystems,
- die Entwicklung eines entsprechend der vorgegebenen industriellen Randbedingungen verarbeitbaren und in SiSiC überführbaren Reaktionsharzbetons,
- die Charakterisierung ausgewählter Eigenschaften der hergestellten SiSiC-Keramiken
- sowie der Nachweis der industriellen Reife des Verfahrens- bzw. Werkstoffes durch die Herstellung und Testung eines prototypischen Bauteils.

Als Bindemittel boten sich Phenolharze an, da diese neben einer hohen Kohlenstoffausbeute bei der Pyrolyse auch sehr variable Verarbeitungseigenschaften aufweisen. Für den Einsatz als Matrixmaterial in Reaktionsharzbetonen existierte jedoch kein entsprechendes Harz, das allen gestellten Anforderungen an das Viskositäts- und Härungsverhalten gerecht wird. Die Einflussnahme auf den Verarbeitungs- und Konsolidierungsverlauf eines geeigneten kommerziellen in Furfurylalkohol gelösten und mit HMTA versetzten Novolaks gelang durch die Modifikation mit einem Epoxidharz. Das Härungsverhalten, das auf dieser Grundlage entwickelten Blends, wird dabei wesentlich vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten beeinflusst. So reichen bereits Massenanteile von 4 - 8 % des Epoxidharzes aus, um die geforderten Randbedingungen für die Verarbeitung zu erfüllen. Aufgrund der niedrigen Epoxidharzanteile ähneln die thermogravimetrischen und -dilatometrischen Charakteristika der Harzmischungen denen des unmodifizierten Phenolharzes. Die entwickelten Blends sind somit auch für den Pyrolyseprozess geeignet.

Die Verarbeitungseigenschaften der auf den Harzmischungen beruhenden Reaktionsharzbetone orientieren sich an denen eines industriellen Referenzproduktes. Zur Gewährleistung eines möglichst hohen Feststoffanteils wurden die Kornverteilungen der verwendeten

SiC-Zuschläge auf der Grundlage der FUNK-DINGER-Verteilungsfunktion optimiert. Die Anpassung erfolgte hierbei für Sieblinien unterschiedlicher Feinheit mit Siebdurchgängen im Bereich zwischen 200 – 1000  $\mu\text{m}$ . Die Gewährleistung einer ausreichenden Sedimentationsstabilität wurde durch die Modifikation mit Flockengrafit erreicht. Auf dieser Grundlage lassen sich gieß- und verarbeitungsfähige Reaktionsharzbetone mit Massenanteilen der Feststoffe von bis zu 82 % herstellen. Die Untersuchungen des Fließverhaltens der Suspensionen zeigen, dass bei gleicher relativer Viskosität die maximal mögliche Packungsdichte der verwendeten Füllstoffe, unabhängig von deren Kornverteilung, ein proportionales Verhältnis zum Feststoffgehalt im Reaktionsharzbeton besitzt.

Alle ausgehärteten Reaktionsharzbetone lassen sich durch eine Pyrolyse und anschließende Silicierung in SiSiC-Werkstoffe überführen. Die grobkörnigeren Ansätze mit Siebdurchgängen größer 400  $\mu\text{m}$  verzeichnen dabei Schwindungen von lediglich einem Promille. Die Siliciumaufnahmen sowie die resultierenden Dichten der SiSiC-Werkstoffe determinieren sich durch die freien Porositäten und die jeweiligen Kohlenstoffanteile der pyrolysierten C-SiC Grünkörper. Dabei erzielen die Keramiken mit gröberen SiC-Kornfraktionen höhere Dichten und besitzen dementsprechend geringere Anteile von freiem Silicium.

Bei der Bewertung der mechanischen Eigenschaften der SiSiC-Werkstoffe bestand ein besonderes Interesse an der Korrelation der bereits in den Reaktionsharzbetonen detektierten Fehlstellen mit den WEIBULL-Festigkeits- und -Moduln der resultierenden Keramiken. Besonders Rissstrukturen und Poren, die bei der Verarbeitung und Härtung der Reaktionsharzbetone entstehen und sich beim LSI-Prozess vollständig mit Silicium füllen, besitzen einen Einfluss auf die WEIBULL-Parameter. Diese Gefügefehler lassen sich durch geeignete Maßnahmen, wie etwa das Aufbereiten der Gießmassen im Vakuum und vibrationsunterstütztes Gießen minimieren. Die Berücksichtigung möglicher Defektstrukturen ist aber dennoch für die konzeptionelle Auslegung von mechanisch belasteten Bauteilen notwendig.

Die besten mechanischen Eigenschaften erzielten die Keramiken mit Maximalsiebkorngrößen zwischen 600 – 800  $\mu\text{m}$ . Die Reaktionsharzbetone auf der Basis dieser Korngrößenverteilungen besitzen im Vergleich sehr wenige Defekte größerer Abmessungen und sehr homogene Gefüge, was sich auch in den WEIBULL-Parametern der daraus erzeugten SiSiC-Werkstoffe widerspiegelt. Für die Herstellung erster Demonstratorbauteile wurde daher der Ansatz mit der Kornverteilung von 0 – 700  $\mu\text{m}$  gewählt.

Das Potential der industriellen Umsetzung des Fertigungsverfahrens liegt vor allem in der Produktion von komplexen SiSiC-Keramiken in kleinen und mittleren Serien. Die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens ermöglicht hierbei unter anderem im Chemie- und Anlagenbau die Substitution konventioneller Werkstoffe mit dem Ziel der Steigerung der Standzeiten von Maschinen und/oder deren Produktivität. Der Nachweis der technologischen Reife des entwickelten Verfahrens und die Exposition der Möglichkeiten des Werkstoffes erfolgten daher am Beispiel eines Radialpumpenlaufrades, welches nach dessen Auslegung und Herstellung an einem Pumpenprüfstand getestet wurde.

Pumpen mit keramischen Bauelementen werden bevorzugt Anwendungsgebiete finden, bei denen die zu fördernden Fluide durch hohe Temperaturen bzw. korrosive und/oder abrasive Charakteristika gekennzeichnet sind. Zukünftig sind vor allem die technologischen Herausforderungen zur Vermeidung des Eintrages von Fehlstellen, insbesondere von Poren, in die Keramik zu nennen. Diese betreffen insbesondere die Aufbereitung der Reaktionsharzbetone sowie den Gießprozess. Zu der diskutierten Anwendung des Werkstoffes für Radialpumpenlaufräder werden Aussagen zur Verschleißbeständigkeit sowie der zu erwarteten Standzeit im Anschluss an einen prototypischen Langzeittest erwartet.

## Literaturverzeichnis

- [1] DIN 51290: *Prüfung von Reaktionsharzbeton im Maschinenbau; Begriffe*. 1991-05
- [2] E. K. PRÖSSLER: *Mineralguss im Maschinenbau*. Bd. 1. 1991
- [3] U. KLAEGER: *Untersuchungen zum Einsatz von Mineralguss für Werkstückspannvorrichtungen in der spanende Fertigung*, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, Diss., 1995
- [4] E. BAUMEISTER: *Hohlkugelkomposite Charakterisierung thermischer und mechanischer Eigenschaften eines neuen Leichtbauwerkstoffes*, Otto-von-Guericke Universität, Magdeburg, Diss., 2004
- [5] U.-V. JACKISCH: Mineralguss als nachhaltige Technologie etabliert. In: *ENERGIE EFFIZIENZ Magazin* 2 (2009), S. 40
- [6] V. SCHÜBEL: *Konsistenzuntersuchungen an Reaktionsharzbetonen (PC) mit dem Trichterversuch*, Ruhr-Universität, Bochum, Diss., 1991
- [7] M. C. S. RIBEIRO; C. M. L. TAVARES; A. J. M. FERREIRA: Chemical Resistance of Epoxy and Polyester Polymer Concrete to Acids and Salts. In: *Journal of Polymer Engineering* 22 No. 1 (2002), S. 27 – 44
- [8] W. BECKER; D. BRAUN: *Kunststoff Handbuch – Duroplaste*. Bd. 10. Hanser Verlag, 1988
- [9] H.-J. BARGEL; G. SCHULZE: *Werkstoffkunde*. Bd. 10. Springer Verlag, 2008
- [10] E. MOELLER: *Handbuch Konstruktionswerkstoffe*. Hanser Verlag, 2008
- [11] P. GRÜBL; S. KARL; H. WEIGLER: *Beton*. Ernst & Sohn Verlag, 2001
- [12] G. NEROTH; D. VOLLENSCHAAR: *Baustoffkunde*. Bd. 27. Vieweg+Teubner, 2011
- [13] E. BAUMEISTER; S. KLAEGER; A. KALDOS: Characterization and application of hollow-sphere-composite lightweight materials. In: *Journal of Materials Design and Applications* 219 (2005), S. 207 – 216
- [14] PUMPEN, Düchting: *ROWA-MCC in SiCcast*. 2014
- [15] MINERALGUSSTECHNIK, Schneeberger: *Mineral casting for optimum performance*. 2014
- [16] W. DÜCHTING: *Mit SiC-Mineralguss die Lebenszykluskosten senken*. 2014
- [17] F. GROCHE: Materialeigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Polymer-Beton. In: *VDI-Berichte* 384 (1980), S. 7 – 23
- [18] F. H. WITTMANN: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. In: *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton* 290 (1977)
- [19] Z. HASHIN: The elastic moduli of heterogenous materials. In: *Journal of Applied Mechanics* 29 No. 1 (1962), S. 143 – 150
- [20] T. C. HANSEN; K. E. C. NIELSEN: Influence of aggregate properties on concrete shrinkage. In: *ACI Journal* 63 No. 7 (1965), S. 783 – 794

- [21] D. W. HOBBS: Bulk modulus, shrinkage and thermal expansion of a two phase material. In: *Nature* 222 (1969), S. 849 – 851
- [22] S. SALAS: *Sedimentationsverhalten von Submicropartikeln in wässrigen Suspensionen*, Technische Universität Dresden, Diss., 2007
- [23] K. M. PACIEJEWSKA: *Untersuchung des Stabilitätsverhaltens von binären kolloidalen Suspensionen*, Technische Universität Dresden, Diss., 2010
- [24] R. N. FISCHBÖCK; P. NISCHER: Kornzusammensetzung des Mehlkorns – Notwendigkeit der Ermittlung und Einfluss der Bestimmungsmethode auf das Ergebnis. In: *Zement + Beton* 5 (2009), S. 20 – 25
- [25] J. S. CHONG; E. B. CHRISTIANSEN; A. D. BAER: Rheology of Concentrated Suspensions. In: *Journal of Applied Polymer Science* 15 (1971), S. 2007 – 2021
- [26] M. E. SOTOMAYOR; A. VAREZ; B. LEVENFELD: Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316 L powder injection moulding feedstocks. In: *Powder Technology* 200 (2000), S. 30 – 36
- [27] H. EILERS: Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration. In: *Kolloid Zeitschrift* 97 (1941), S. 313 – 321
- [28] A. P. TING; R. H. LUEBBERS: Viscosity of suspensions of spherical and other isodimensional particles in liquids. In: *AIChE Journal* 3 (1957), S. 111 – 116
- [29] Y. JIN; H. A. MASKE: A first-order phase transition defines the random close packing of hard spheres. In: *Physica A* 389 (2010), S. 5362 – 5379
- [30] W. MÜLLER: *Mechanische Grundoperationen und ihre Gesetzmäßigkeiten*. Oldenburg Verlag, 2008
- [31] C. F. FERRARIS; F. DE LARRARD: *Testing and Modelling of fresh Concrete Rheology*. 1. National Institut of Standards and Technology - Building and Fire Research Laboratory, 1998
- [32] W. B. FULLER; S. E. THOMSON: The Laws of Proportioning Concrete. In: *Transactions of the American Society of Civil Engineers* 33 (1907), S. 223 – 298
- [33] A. HUMMEL: *Das Beton - ABC*. Verlag Ernst und Sohn, 1959
- [34] J. E. FUNK; D. R. DINGER: *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspension Applied to Ceramic Manufacturing*. Bd. 1. Kluwer Academic Press, 1994
- [35] P. PAULINI; A. SAXER: Grenzen der Kornoptimierung von Zement und Zusatzstoff. In: *Beton* 58 Nr. 3 (2008), S. 110 – 113
- [36] H. J. H. BROUWERS: Topics in cement and concrete research. In: *Conference: Concrete Platform, Belfast* (2007), S. 535 – 552
- [37] DIN 16945: *Reaktionsharze, Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen; Prüfverfahren*. 1989-03
- [38] P. EYERER; P. ELSNER; T. HIRTH: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Bd. 6. Springer Verlag, 2005

- 
- [39] G. W. EHRENSTEIN; S. PONGRATZ: *Beständigkeit von Kunststoffen*. Bd. 1. Hanser Verlag, 2007
- [40] D. SAHM: *Reaktionsharzbeton für Gestellbauteile spanender Werkzeugmaschinen – Werkstoffseitige Möglichkeiten zur Verbesserung der Fertigungstechnik und des Betriebsverhaltens*, RWTH Aachen, Diss., 1987
- [41] BAKELITE: *Bakelite®-Phenolharze: Leitfaden, Produktauswahl, Anwendung*. 1. Bakelite, 2009
- [42] M. SCHWARTZ: *Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes*. Bd. 2. CRC Press LLC, 2002
- [43] W. HELLERICH; G. HARSCH; S. HAENLE: *Werkstoff-Führer Kunststoffe*. Bd. 9. Hanser Verlag, 2004
- [44] G. W. EHRENSTEIN: *Polymer Werkstoffe*. Bd. 2. Hanser Verlag, 1999
- [45] W. I. LEE; A. C. LOOS; G. S. SPRINGER: Heat of Reaction, Degree of Cure, and Viscosity of Hercules 3501-6 Resin. In: *Journal of Composite Materials* 16 (1982), S. 512 – 520
- [46] A. M. STOLIN; A. G. MERZHANOV; A. Y. MALKIN: Non-Isothermal Phenomena in Polymer Engineering and Science: A Review. Part II: Non-Isothermal Phenomena in Polymer Deformation. In: *Polymer Engineering and Science* 19 No. 5 (1979), S. 1074 – 1080
- [47] M. B. ROLLER: Rheology of Curing Thermosets: A Review. In: *Polymer Engineering and Science* 26 No. 5 (1986), S. 432 – 440
- [48] P. J. FLORY: Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation. In: *Journal of the American Chemical Society* 63 (1941), Nr. 11, S. 3083 – 3090
- [49] W. H. STOCKMAYER: Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. In: *Journal of Chemical Physics* 11/2 (1943), S. 45 – 55
- [50] L. Z. ROGOVINA; V. G. VASILEV; E. E. BRAUDO: Definition of the concept of polymer gel. In: *Polymer Science Series C* 50 (2008), S. 85 – 92
- [51] P. H. HERMANS: Gels. In: *Colloid science II, Elsevier Verlag* 1 (1949), S. 483 – 651
- [52] C. J. M. TUNG; P. J. DYNES: Relationship between Viscoelastic Properties and Gelation in Thermosetting Systems. In: *Appl. Polym. Sci.* 27 (1982), S. 569 – 574
- [53] D 4473, ASTM: *Cure behavior of thermosetting resins by dynamic mechanical procedures (oscillatory tests in torsional shear or in compression mode)*. 1995
- [54] H. H. WINTER: Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the  $G' - G''$  crossover. In: *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987), S. 1698 – 1702
- [55] H. H. WINTER; F. CHAMBON: Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. In: *Journal of Rheology* 30 No. 2 (1986), S. 367 – 382

- [56] F. CHAMBON; ET AL.: Rheology of Model Polyurethanes at the Gel Point. In: *Macromolecules* 19 (1986), S. 2146 – 2149
- [57] F. CHAMBON; H. H. WINTER: Stopping of Crosslinking Reaction in a PDMS Polymer at the Gel Point. In: *Polymer Bulletin* 13 (1985), S. 499 – 503
- [58] J. E. MARTIN; D. ADOLF; J. P. WILCOXON: Viscoelasticity of Near-Critical Gels. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), Nov, S. 2620 – 2623
- [59] G. W. EHRENSTEIN: *Faserverbund – Kunststoffe*. Bd. 2. Hanser Verlag, 2006
- [60] R. P. THERIAULT; J. WOLFRUM; G. W. EHRENSTEIN: Härtingsverlauf von Reaktionsharzsystemen. In: *KU Kunststoffe* 89 (1999), S. 112 – 116
- [61] A. Q. PHAM; M. J. MARKS: *Epoxy Resins*. Dow Chemical, 2005
- [62] R. C. M. SALES; D. D. BRUNELLI: Luminescence Spectroscopy Applied to a Study of the Curing Process of Diglycidyl-Ether of Bisphenol-A (DGEBA). In: *Materials Research* 8 No. 3 (2005), S. 299 – 304
- [63] T. BROCK; M. GROTEKLAES; P. MISCHKE: *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Bd. 2. Vincentz Verlag, 2000
- [64] H. JAHN: *Epoxidharze*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1969
- [65] B. MÜLLER; U. POTH: *Lackformulierung und Lackrezeptur*. Vincentz Verlag, 2005
- [66] DIN EN ISO 472: *Kunststoffe Fachwörterverzeichnis*. 2002-02
- [67] DIN EN ISO 10082: *Kunststoffe – Phenolharze – Klassifizierung und Prüfverfahren*. 2000-12
- [68] D. STOYE; W. FREITAG: *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*. Bd. 1. Hanser Verlag, 1996
- [69] A. K. TRICK; T. E. SALIBA: Mechanismus of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. In: *Carbon* 33 No. 11 (1995), S. 1509 – 1515
- [70] K. OUCHI: Infrared study of structural changes during the pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin. In: *Carbon* 4 (1966), S. 59 – 66
- [71] T.-H. KO; P.-C. CHEN: Study of the pyrolysis of phenolic resin reinforced with two-dimensional plain woven carbon fabric - I. In: *Journal of Materials Science Letters* 10 (1991), S. 301 – 303
- [72] T.-H. KO; W.-S. KUO; Y.-H. CHANG: Microstructural Changes of Phenolic Resin during Pyrolysis. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001), S. 1084 – 1089
- [73] M. PÖHLMANN: *Thermisch härtende Polymerverbundmaterialien als Basis für neue Befestigungssysteme*, Technische Universität Dresden, Diss., 2006
- [74] L. JIN-KOOK; H. CHANG-SIK; C. WON-JEI: Flow and Cure Characteristics of Phenol-Formaldehyde Novolac Resin and the Effect of Lubricant. In: *Polymer (Korea)* 17 No. 4 (1993), S. 425 – 432

- 
- [75] Z. L. HEDVIG; ET AL.: Hardening Reactions of Epoxy-Phenol Systems in the Presence of Imidazole Type Catalysts by DSC. In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 172 No. 2843 (1989), S. 37 – 45
- [76] S. W. KIM; M. G. LU; M. J. SHIM: Characteristics of Medical Polymer Based on an Epoxy Resin System – Curing Reaction Characteristics of Biphenol Epoxy Monomer with Phenolic Functional Hardeners. In: *Journal of Applied Polymer Science* 82 (2001), S. 1495 – 1503
- [77] S. LIN-GIBSON: *Cresol Novolac/Epoxy Networks: Synthesis, Properties, and Processability*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Diss., 2001
- [78] M. FLEMMING; G. ZIEGMANN; S. ROTH: *Faserverbundbauweisen*. Bd. 1. Springer Verlag, 1995
- [79] P. W. KOPF; E. W. WAGNER: Formation and Cure of Novolacs. In: *Journal of Polymer Science* 11 (1973), S. 939 – 960
- [80] S. A. SOJKA; R. A. W. WOLFE; G. D. GUENTHER: Formation of Phenolic Resins: Mechanism and Time Dependence of the Reaction of Phenol and Hexamethylenetetramine as Studied by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: *Macromolecules* 14 (1981), S. 1539 – 1543
- [81] R. TIMOTHY; ET AL.: Chemistry of Novolac Resins. II. Reaction of Model Phenols with Hexamethylenetetramine. In: *Journal of polymer science* 35 (1997), S. 1389 – 1398
- [82] X. ZHANG; D. H. SOLOMON: The chemistry of novolac resins VI – Reactions between benoxazine intermediates and model phenols. In: *Polymer* 39 No. 2 (1998), S. 405 – 412
- [83] X. ZHANG; ET AL.: The chemistry of novolac resins III – <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N n.m.r, studies of curing with hexamethylenetetramine. In: *Polymer* 38 No. 23 (1997), S. 5835 – 5848
- [84] X. ZHANG; D. H. SOLOMON: Chemistry of Novolac/Furfuryl Alcohol Resins Cured with Hexamethylenetetramine: A solid state NMR Study. In: *Cehm. Mater* 10 (1998), S. 1833 – 1840
- [85] X. ZHANG; A. C. POTTER; D. H. SOLOMON: The chemistry of novolac resins V – Reactions of benoxazine intermediates. In: *Polymer* 39 No. 2 (1998), S. 399 – 404
- [86] X. ZHANG; A. C. POTTER; D. H. SOLOMON: The chemistry of novolac resins VIII – Reactions of para-hydroxybenzylamines with model phenols. In: *Polymer* 39 No. 10 (1998), S. 1967 – 1975
- [87] X. ZHANG; D. H. SOLOMON: The chemistry of novolac resins – VI. Reactions between benoxazine intermediates and model phenols. In: *Polymer* 39 No. 2 (1998), S. 405 – 412
- [88] I. ILIEV; H. YORDANOVA; P. PETRENKO; P. NOVAKOV: Reaction of Phenol-Formaldehyde Novolac Resin and Hexamethylenetetramine in OH-Containing Sol-

- vents as Medium. In: *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41 (2006), S. 29 – 34
- [89] H. P. LANG: *Strukturuntersuchungen an epitaktisch abgeschiedenen SiC-Schichten*, TU-München, Diss., 1998
- [90] N. G. WRIGHT; A. B. HORSEFALL: Silicon Carbide: The Return of an Old Friend. In: *Material Matters* 4 No 2 (2011), S. 43 – 45
- [91] KERAMISCHEN INDUSTRIE E.V., Verband der: *Brevier Technische Keramik*. Bd. 4. Verlag Hans Karl, 2012
- [92] A. LYNEN: *Grundlagen zur Infiltration von SiC-C-Verbundkörpern mit Silicium*, RWTH Aachen, Diss., 1996
- [93] H. SALMANG; H. SCHOLZE: *Keramik*. Bd. 7. Springer Verlag, 2007
- [94] F. P. KNUDSEN: Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size. In: *Journal of the American Ceramic Society* 42 (1959), S. 376 – 387
- [95] J. B. WACHTMANN; W. R. CANNON; M. J. MATTHEWSON: *Mechanical Properties of Ceramics*. Bd. 2. Wiley, 2009
- [96] M. BLACHA: *Grundlagen zur Berechnung und Gestaltung von Querpressverbänden mit Naben aus monolithischer Keramik*, Universität Stuttgart, Diss., 2009
- [97] W. KOLLENBERG: *Technische Keramik*. Vulkan-Verlag, 2004
- [98] H. A. RICHARD; M. SANDER: *Ermüdungsrisse*. Vieweg+Teubner, 2009
- [99] H. DIETRICH: *Mechanische Werkstoffprüfung: Grundlagen, Prüfmethoden, Anwendungen*. Bd. 2. Expert Verlag, 1994
- [100] K.-F. FISCHER; ET AL.: *Konstruktionskeramik – Berechnungsmethoden*. Bd. 1. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1992
- [101] G. GRATHWOHL: Ermüdung von Keramik unter Schwingbeanspruchung. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 19 (1988), S. 113 – 124
- [102] B. J. S. WILKINS; A. R. REICH: Resistance of silicon carbide to dynamic fatigue. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 51 (1972), S. 486
- [103] H. RICHTER; G. WILLMANN; W. HEIDER: Ermüdungsverhalten von SiSiC. In: *Z. Werkstofftech.* 13 (1982), S. 355 – 360
- [104] H. BOEDER; W. HEIDER: Engineering data for Silit SK, a Si-infiltrated SiC for gasturbine components. In: *Proc. Int. Sympos. Ceramic Components for Engine, Hakone, Japan* (1983), S. 573 – 582
- [105] Y. MUTOH; M. TAKAHASHI; M. TAKEUCHI: Fatigue crack growth in several ceramic materials. In: *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures* 16 No. 8 (1993), S. 875 – 890
- [106] W. WEIBULL: A statistical theory of the strength of materials. In: *Generaletabens Litografiska Anstalts Förlag Stockholm* 151 (1939), S. 1 – 45

- 
- [107] DIN EN 843: *Hochleistungskeramik: Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur*. 2008-08
- [108] H. R. MAIER: *Leitfaden Technische Keramik*. RWTH Aachen - IKKM, 2005
- [109] J. B. WACHTMANN: *Structural Ceramics*. Bd. 1. Academic Press Inc., 1989
- [110] H. COHRT; G. GRATWOHL: Festigkeit keramischer Hochtemperaturwerkstoffe. In: *VDI Berichte* Nr. 600 (1987), S. 137 – 175
- [111] J. BARTZ; ET AL., W.: *Keramiklager: Werkstoffe – Gleit- und Wälzlager – Dichtungen*. Expert Verlag, 2003
- [112] C. M. SONSINO: Fatigue Design and Testing of Ceramic Intake and Exhaust Valves. In: *7th International Symposium Ceramic Materials and Components for Engines; Weinheim; Wiley-VCH Verlag* (2001), S. 247 – 253
- [113] H. KAWAMOTO; M. MATSUI; H. KOBAYASHI: Design Standard for Advanced Ceramic Materials and Components. In: *7th International Symposium Ceramic Materials and Components for Engines; Weinheim; Wiley-VCH Verlag* (2001), S. 273 – 278
- [114] W. H. RENTZSCH: A Simple Tool For Designing with Ceramics. In: *Advanced Engineering Materials* 5 No. 4 (2003), S. 218 – 222
- [115] DIN 623-2: *Monolithische Keramik: Allgemeine und strukturelle Eigenschaften; Teil 2: Bestimmung der Dichte und Porosität*. 1993-11
- [116] ISO 3219: *Kunststoffe; Flüssige Polymerharze, emulgiert oder dispergiert; Bestimmung der Viskosität mit einem Rotations-Viskosimeter bei definiertem Schergefälle*. 1993-10
- [117] DIN EN 12350: *Prüfung von Frischbeton*. 2009-08
- [118] O. BLASK: *Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen*, Universität Siegen, Diss., 2002
- [119] M. BEITZEL: *Frischbetondruck unter Berücksichtigung der rheologischen Eigenschaften*, Universität Fridericiana (TH), Karlsruhe, Diss., 2009
- [120] C. F. FERRARIS; L. E. BROWER: *Comparison of concrete rheometers: International tests at LCPC*. Bd. 1. NIST, 2001
- [121] DIN ISO 697: *Bestimmung der Schüttdichte; Verfahren durch Messen der Masse eines gegebenen Volumens*. 1984-01
- [122] T. SOBISCH; D. LERCHE: Application of a new separation analyzer for the characterization of dispersions stabilized with clay derivatives. In: *Colloid and Polymer Science* 4 (2000), S. 369 – 374
- [123] D. FROEMER; D. LERCHE: An experimental approach to the study of the sedimentation of dispersed particles in a centrifugal field. In: *Archive of Applied Mechanics* 72 No. 2-3 (2002), S. 85 – 95
- [124] DIN EN 993: *Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse*. 1995-04
- [125] DIN EN 772: *Prüfverfahren für Mauersteine*. 2011-01

- [126] DIN CEN/TS 14425-5: *Vornorm – Hochleistungskeramik – Prüfverfahren zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von monolithischer Keramik. Teil 5: Verfahren für Biegeproben mit VKerb*. 2004
- [127] DIN EN 480-11: *Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Prüfverfahren – Teil 11: Bestimmung von Luftporenkennwerten in Festbeton*. 2005
- [128] P. GÜNTHER: *Untersuchungen und Bewertungen bruchauslösender Faktoren an SiSiC-Keramiken*, Hochschule Koblenz, Diss., 2013
- [129] X. ZHANG; D. H. SOLOMON: The Reaction of Furfuryl Alcohol Resins with Hexamethylenetetramine: A  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  High-Resolution Solid State NMR Study. In: *Polymer Science* 35 (1998), S. 2233 – 2243
- [130] P. V. NIKOLAEV; N. V. YAROSLAVTSEVA: Reactions of 2,3-Epoxypropyl Phenyl Ether in presence of Hexamethylenetetramine and Phenol. In: *Journal of general chemistry of the USSR* 60 (1990), S. 787 – 793
- [131] J. C. DOMINGUEZ; M. V. ALONSO; M. OLIET; F. RODRIGUEZ: Kinetic study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis. In: *Thermochimica Acta* 498 (2010), S. 39 – 44
- [132] J. M. PEREZ; M. OLIET; M. V. ALONSO; F. RODRIGUEZ: Cure kinetics of lignin novolac resins studied by isoconversional methods. In: *Thermochimica Acta* 487 (2009), S. 39 – 42
- [133] P. V. NIKOLAEV; N. F. SVRSHNIKOVA; V. A. IGNATOV: Reactions of alpha-oxides in the presence of hexamethylenetetramine and glycerin diphenyl ether. In: *Journal of general chemistry of the USSR* 60 (1987), S. 1314 – 1318
- [134] L. LI; Q. WU; S. LI; P. WU: Study of the Infrared Spectral Features of an Epoxy Curing Mechanism. In: *Applied Spectroscopy* 62 No. 10 (2008), S. 1129 – 1136
- [135] T. B. THEOPHANIDES: *Infrared Spectroscopy - Materials, Science Engineering and Technology*. Bd. 1. Intech, 2012
- [136] A. RIGAIL-CEDENO; C. S. P. SUNG: Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines. In: *Polymer* 46 (2005), S. 9378 – 9384
- [137] AL., G. Nikolic; et: Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. In: *Sensors* 10 (2010), S. 684 – 696
- [138] S. R. BROADBENT; J. M. HAMMERSLEY: Percolation processes I. Crystals and mazes. In: *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 53 (1957), S. 629 – 641
- [139] T.-F. YEH; H.-Y. SHIH; A. REISER: A Percolation View of Novolak Dissolution: Inhibition. In: *Macromolecules* 25 (1992), S. 5345 – 5352
- [140] T.-F. YEH; A. REISER: A Percolation View of Novolak Dissolution: 2. The Statistics of a Three-Dimensional Cubic Percolation Field and a Generalized Scaling Law. In: *Macromolecules* 26 (1993), S. 3862 – 3869

- 
- [141] T.-F. YEH; ET AL.: A Percolation View of Novolak Dissolution: 3. Dissolution Inhibition. In: *Macromolecules* 27 (1994), S. 3330 – 3336
- [142] H.-Y. SHIH; A. REISER: A Percolation View of Novolak Dissolution: 4. Mechanism of Inhibitor Action. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 5595 – 5600
- [143] A. R. WEBB; J. YANG; G. A. AMEER: A New Strategy to Characterize the Extent of Reaction of Thermoset Elastomers. In: *Journal of Polymer Science* 46 (2008), S. 1318 – 1328
- [144] E. C. BOTELHO; N. SCHERBAKOFF; M. C. REZENDE.: Porosity control in glassy carbon by rheological study of the furfuryl resin. In: *Carbon* 39 (2000), S. 45 – 52
- [145] G. F. SYKES: Decomposition characteristics of a char-forming phenolic polymer used for ablative composites. In: *NASA Technical Note* (1967)
- [146] G. R. SAWYER; T. F. PAGE: Microstructural characterization of „REFEL“ (reaction-bonded) silicon carbides. In: *Journal of Materials Science* 13 (1978), S. 885 – 904
- [147] H. COHRT: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von reaktionsgebundenem, siliciuminfiltriertem Siliziumkarbid. In: *Z. Werkstofftechnik* Nr. 16 (1985), S. 277 – 285
- [148] M. R. OLESEN; C. R. BECH: *Pump Handbook*. Grundfos Management A/S, 2004
- [149] H. WOLF: *Spannungsoptik*. Bd. 1. Springer-Verlag, 1961
- [150] K. LÖFFLER: *Die Berechnung von rotierenden Scheiben und Schalen*. Springer Verlag, 1961
- [151] D. G. FELDMANN: The use of ceramic materials for fluid power components. In: *MECHANICA* 4 (2005), Nr. 54
- [152] W. BECKERT: *Postprozessing der Versagenswahrscheinlichkeit*. 1. Fraunhofer IKTS, 2013
- [153] R. L. BARNETT ; ET AL.: Fracture of Brittle Materials Under Transient Mechanical and Thermal Loading. In: *AFFDL-TR-66-220* (1967)
- [154] A. M. FREUDENTHAL: Statistical Approach to Brittle Fracture. In: *Fracture* 2 (1968). – Academic Press, New York



## Verzeichnis der Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes

Abkürzung	Ausgeschrieben
ASTM	American Society for Testing and Materials
bzw.	beziehungsweise
CCD	charge-coupled device
cps	counts per second
C-SiC	kohlenstoffgebundenes Siliciumcarbid
D	Druck
DGEBA	Bisphenol-A-Diglycidylether
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differentialthermoanalyse
DTG	Differenzthermogravimetrie
ehem.	ehemals bzw. ehemalig
EP-Harz	Epoxidharz
EDX	Energie-Dispersions-Röntgen-Analyse
Fa.	Firma
FA	Furfurylalkohol
FEM	Finite-Elemente-Methode
FESEM	Feldemissionsrasterelektronenmikroskop
FG	Flockengrafit
FTIR	Fourier-Transformation Infrarot
F-D	FUNK-DINGER
ges.	gesamt(e)
HIPSiC	heiß-isostatisch gepresstes Siliciumcarbid
HKK	Hohlkugelkomposit
HMTA	Hexamethylentetramin
HV	Vickershärte
i. d. R.	in der Regel
KG	Kugelgrafit
LEBM	Linear-elastische Bruchmechanik
LPSSiC	flüssigphasengesintertes Siliciumcarbid
LSI	liquid silicon infiltration
m-	meta-
max.	maximal(e)
min.	minimal(e)
MIR	mittleres Infrarot
mod.	modifiziert
MW	Mittelwert
NF	neutrale Faser
NIR	nahes Infrarot

NSiC	nitridgebundenen Siliciumcarbid
o. ä.	oder ähnliche(s)
o-	ortho-
p-	para-
PC	polymer concrete
PF-Harz	Phenolharz
PF/EP	Massenanteil Phenolharz zu Epoxidharz
PMMA	Polymethylmetacrylat
Pos.	Position
PSD	position sensitive detector
QBSD	quadrant back-scatter electron detector
R	Rest
RHB	Reaktionsharzbeton
RSiC	rekristallisiertes Siliciumcarbid
RT	Raumtemperatur
spez.	spezifisch(e)
SEVNB	Single-Edge V-Notched-Beam
SiC	Siliciumcarbid
SiSiC	siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
SSiC	gesintertes Siliciumcarbid
Temp.	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
TGA	thermogravimetrische Analyse
TPP	Triphenylphosphin
u. a.	und andere(s)
UP-Harz	ungesättigtes Polyesterharz
VE-Harz	Vinylesterharz
vgl.	vergleich(e)
WC	Wolframcarbid
Z	Zug
z. B.	zum Beispiel
$\alpha - SiC$	Polytyp von Siliciumcarbid mit hexagonaler oder rhomboedrischer Einheitszelle
$\beta - SiC$	Polytyp von Siliciumcarbid kubischer Einheitszelle

<b>Formelzeichen</b>	<b>Größe</b>	<b>Einheit</b>
$a$	Riss- bzw. Kerblänge	$mm$
$a_i$	instationäre Risslänge	$mm$

$a_c$	kritische Risslänge	$mm$
$a_{zf}$	Zentrifugalbeschleunigung	$m/s^2$
$A$	Fläche	$mm^2$
$A_{916}$	Fläche des Peaks der Intensität bei $916\text{ cm}^{-1}$	$mm^2$
$A_{1183}$	Fläche des Peaks der Intensität bei $1183\text{ cm}^{-1}$	$mm^2$
$A_{IR}$	Absorption	–
$b$	Breite bzw. Bauteilbreite	$mm$
$b_{korrr.}$	Berichtigungsfaktor	–
$c$	spez. Wärmekapazität	$kJ/(kg \cdot K)$
$C_l$	untere Grenze des Vertrauensbereiches für $\sigma_0$	$MPa$
$C_u$	obere Grenze des Vertrauensbereiches für $\sigma_0$	$MPa$
$d$	Korndurchmesser	$\mu m$
$d_{10}$	Korngröße bei $Q_3(x) = 10\%$	$\mu m$
$d_{50}$	Korngröße bei $Q_3(x) = 50\%$	$\mu m$
$d_{90}$	Korngröße bei $Q_3(x) = 90\%$	$\mu m$
$d_{99}$	Korngröße bei $Q_3(x) = 99\%$	$\mu m$
$d_i$	Innendurchmesser	$mm$
$d_k$	Kreisringdurchmesser	$mm$
$d_{max}$	maximaler Korndurchmesser	$\mu m$
$d_{min}$	minimaler Korndurchmesser	$\mu m$
$D$	messflächenbezogene Defekthäufigkeit	$1/mm^2$
$D_l$	untere Grenze des Vertrauensbereiches für $\hat{m}$	–
$D_u$	obere Grenze des Vertrauensbereiches für $\hat{m}$	–
$E$	Elastizitätsmodul	$GPa$
$E_A$	Aktivierungsenergie	$J/mol$
$E_\eta$	Fließaktivierungsenergie	$J/mol$
$F$	Ausfallwahrscheinlichkeit	–
$1 - F$	Überlebenswahrscheinlichkeit	–
$g$	Funktion der relativen Packungsdichte	–
$g_n$	Normfallbeschleunigung	$m/s^2$
$G^*$	komplexer Schubmodul	$Pa$
$G'$	Speichermodul	$Pa$
$G''$	Verlustmodul	$Pa$
$h$	Höhe bzw. Bauteilhöhe	$mm$
$h_P$	relative Porenhäufigkeit	$\%$
$h_R$	relative Risshäufigkeit	$\%$
$H$	massenbezogener Harzgehalt	$kg/m^3$
$int_{pia}$	Elementversagensgröße	–
$i$	Laufvariable bzw. Anzahl	–
$J$	Faktor	–
$K_I$	Spannungsintensitätsfaktor	$MPa\sqrt{m}$
$K_{I0}$	Schwellwert des Spannungsintensitätsfaktors	$MPa\sqrt{m}$

$K_{IC}$	kritischer Spannungsintensitätsfaktor	$MPa\sqrt{m}$
$l$	Länge bzw. Bauteillänge	$mm$
$l_{1; 2}$	Auflagerabstand	$mm$
$l_b$	Brückenlänge	$mm$
$l_k$	Kornabstand	$mm$
$L$	Maximum-Likelihood-Funktion	—
$m$	WEIBULL-Modul	—
$\hat{m}$	Maximum-Likelihood-Schätzwert des WEIBULL-Moduls	—
$\hat{m}_{korrr.}$	korrigierter Maximum-Likelihood-Schätzwert des WEIBULL-Moduls	—
$m_0$	Bezugsmasse	$g$
$m_t$	Trockenmasse	$g$
$m_s$	scheinbare Masse	$g$
$m_f$	Masse flüssigkeitsgesättigter Probe	$g$
$m_{pyr}$	Masse im pyrolysierten Zustand	$g$
$m_{geh}$	Masse im gehärteten Zustand	$g$
$m_{agh}$	Masse im ausgehärteten Zustand	$g$
$m_{sic}$	Masse im silicierten Zustand	$g$
$M$	Drehmoment	$Nm$
$M_R$	Reibmoment	$Nm$
$n$	Wert bzw. Anzahl	—
$n_r$	Drehzahl	$1/min$
$\hat{n}$	viskoelastischer Faktor	—
$n_{KF}$	Kornform berücksichtigender Exponent	—
$o$	empirische Konstante	—
$p$	Druck bzw. Pressung	$MPa$
$P_B$	Bruchwahrscheinlichkeit	—
$q$	Verteilungsmodul	—
$Q$	Enthalpie	$J$
$\dot{Q}$	Wärmestrom	$J/s$
$Q_T$	Gesamtreaktionsenthalpie	$J$
$Q_3$	Massensummenverteilung	%
$r$	Radius bzw. Anstand	$mm$
$r_a$	Außenradius	$mm$
$r_i$	Innenradius	$mm$
$r_k$	Kreisringradius	$mm$
$R_u$	molare Gaskonstante	$J/(mol \cdot K)$
$R_m$	Zugfestigkeit	$MPa$
$S$	Spannungstensor	—
$t$	Zeit	$s$

$t_{gp}$	Gelpunkt	$s$
$t_{gz}$	Gelzeit	$s$
$T$	Temperatur	$^{\circ}C$
$T_{IR}$	Transmission	—
$T_{max}$	max. Einsatztemperatur	$^{\circ}C$
$U$	Faktor	—
$v$	Geschwindigkeit	$m/s$
$V_{eff}$	effektives Volumen	$mm^3$
$V_{BTeff}$	effektiv belastetes Bauteilvolumen	$mm^3$
$V_v$	Elementvolumen	$mm^3$
$V_0$	Normierungsvolumen	$mm^3$
$w$	empirische Konstante	$N/mm^{3/2}$
$x_D$	Defektgröße	$\mu m$
$y$	Abstand der Fehlstelle von der neutralen Faser	—
$Y$	Geometrie- bzw. Formfaktor	—
$Y_c$	Kohlenstoffausbeute	%
$z_p$	Position der Phasengrenze	$mm$
$\alpha$	Aushärtegrad	—
$\alpha_{MIR}$	Aushärtegrad entsprechend der IR-Spektroskopischen Abschätzung	IR—
$\alpha_t$	thermischer Ausdehnungskoeffizient	$10^{-6}/K$
$\gamma$	Oberflächenspannung	$J/m$
$\dot{\gamma}$	Scherrate	$s^{-1}$
$\Gamma$	Gammafunktion	—
$\delta$	Phasenverschiebungswinkel	$^{\circ}$
$\tan(\delta)$	Verlustfaktor	—
$\Delta H_R$	Restreaktionsenthalpie	$kJ$
$\Delta H_{ges}$	Gesamtreaktionsenthalpie	$kJ$
$\epsilon$	Dehnung	%
$\epsilon_b$	Bruchdehnung	%
$\epsilon_S$	Längenschwindung	%
$\eta$	Viskosität	$Pa \cdot s$
$\eta_F$	Viskosität des Fluids	$Pa \cdot s$
$\eta_{rel}$	relative Viskosität	%
$\eta^*$	komplexe Viskosität	$Pa \cdot s$
$\eta_0$	Materialkonstante	$Pa \cdot s$
$\Theta$	Beugungswinkel	$^{\circ}$
$\Theta_F(d)$	Massensummenverteilung nach FULLER	%
$\Theta_{FD}(d)$	Massensummenverteilung nach FUNK-DINGER	%
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$W/(m \cdot K)$

$\mu_h$	Haftreibungskoeffizient	-
$\nu$	Poissonzahl	—
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	$cm^{-1}$
$\Pi_a$	scheinbare Porosität	%
$\rho$	Dichte	$g/cm^3$
$\rho_b$	Rohdichte	$g/cm^3$
$\rho_{Harzblend}$	Dichte des Harzblends	$g/cm^3$
$\rho_{SD}$	Schüttdichte	$g/cm^3$
$\rho_s$	scheinbare Feststoffdichte	$g/cm^3$
$\rho_{Si}$	Dichte des Siliciums	$g/cm^3$
$\rho_{SiC}$	Dichte des SiC	$g/cm^3$
$\rho_{SiC-C}$	Gründichte	$g/cm^3$
$\rho_{SiSiC}$	Dichte des SiSiC	$g/cm^3$
$\rho_{xrd}$	Mittels XRD-Auswertung ermittelte Dichte	$g/cm^3$
$\sigma$	Spannung	$MPa$
$\sigma_0$	WEIBULL-Festigkeit	$MPa$
$\hat{\sigma}_0$	Maximum-Likelihood-Schätzwert der WEIBULL-Festigkeit	$MPa$
$\sigma_{0V}$	WEIBULL-Festigkeit bezogen auf $V_0 = 1mm^3$	$MPa$
$\sigma_{1v}$	erste Hauptspannung im Element	$MPa$
$\sigma_{2v}$	zweite Hauptspannung im Element	$MPa$
$\sigma_{3v}$	dritte Hauptspannung im Element	$MPa$
$\sigma_{BT}$	WEIBULL-Festigkeit bezogen auf $V_{BTeff}$	$MPa$
$\sigma_b$	Bruchspannung der i-ten Biegebruchprobe	$MPa$
$\sigma_{bB}$	Biegefestigkeit	$MPa$
$\sigma_{dB}$	Druckfestigkeit	$MPa$
$\sigma_{xx}$	Spannung entsprechend der x-Koordinate im kartesischen Koordinatensystem	$MPa$
$\sigma_{yy}$	Spannung entsprechend der y-Koordinate im kartesischen Koordinatensystem	$MPa$
$\Sigma$	Sicherheitsbeiwert	—
$\tau_{xy}$	Schubspannung der xy-Ebene im kartesischen Koordinatensystem	$MPa$
$\varphi$	Winkel	°
$\varphi_i$	Volumenanteil	%
$\varphi_{Si}$	Volumenanteil des Siliciums	%
$\varphi_{SiC}$	Volumenanteil des Siliciumcarbides	%
$\Phi$	volumetrischer Feststoffgehalt eines Pulvers bzw. einer Suspension	%
$\Phi^*$	maximale mögliche volumetrische Packungsdichte der Pulvermischung	%

---

$\omega$	Kreisfrequenz	1/s
$\omega_C$	Masseanteil des Kohlenstoffes	%
$\omega_S$	Massenanteil der Feststoffkomponenten	%
$\omega_F$	Massenanteil der flüssigen Komponenten	%
$\omega_H$	Massenanteil des Harzes	%
$\omega_{PF}$	Massenanteil des PF-Harzes	%
$\omega_{EP}$	Massenanteil des EP-Harzes	%
$\omega_{Si}$	Massenanteil des Siliciums	%
$\omega_{SiC}$	Massenanteil des Siliciumcarbides	%
$\omega_{\beta-SiC}$	Massenanteil der $\beta$ -SiC Modifikation	%

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Anwendungsbeispiele ( <i>links</i> : Radialpumpe mit einem Laufrad und Auskleidungselementen aus Reaktionsharzbeton; <i>rechts</i> : Fräsmaschinenbett) [14, 15] . . . . .	5
2.2	Verfahrensschritte zur Herstellung von warmhärtendem Reaktionsharzbeton [16]	6
2.3	Auffichtmikroskopische Darstellung des Mesoniveaus eines Reaktionsharzbetons aus epoxidharzgebundenen SiC-Körnern (Die hellen Bereiche kennzeichnen den Zuschlag und die dunklen Zonen das polymere Bindemittel) . . . . .	7
2.4	Schematische Darstellung möglicher Packungsdichten bei der Verwendung einer Kornverteilung ohne ( <i>links</i> ) und mit Schlupf- bzw. Feinkornanteil ( <i>rechts</i> ) (vgl. [24]) . . . . .	8
2.5	Vergleich der Kornverteilungsfunktionen von FULLER und FUNK-DINGER mit der Verteilung eines kommerziellen SiC-Pulvers . . . . .	10
2.6	Schema der Entstehung charakteristischer Fehlstellen im Gefüge von Reaktionsharzbetonen ( <i>links</i> : eingeschlossene Luftpore und auftretende Spannungen in der Matrix während des Härtungsvorgangs; <i>rechts</i> : Fehlstellen nach der Bindemittelkonsolidierung) . . . . .	12
2.7	Phasen der Härtung von Reaktionsharzen und schematische Darstellung des Viskositäts- und Temperaturverlaufs [43, 44] . . . . .	14
2.8	Struktur von DGEBA-Epoxidharz [62] . . . . .	16
2.9	Herstellung von Phenolharz [41] . . . . .	18
2.10	Darstellung der Funktionalitäten des Phenols und mögliche Zweikernverbindungen [41, 73, 74] . . . . .	20
2.11	Härtung von Novolak-Epoxidharz-Systemen mit dem Katalysator TPP [77] . . . . .	22
2.12	Härtung von Novolak mit Hexamethylentetramin [41, 73, 77, 79–81] . . . . .	23
2.13	Schematische Darstellung der Infiltration poröser C-SiC Grünkörper mit flüssigem Silicium . . . . .	25
2.14	Mögliche Rissausbreitungen aufgrund unterschiedlicher Belastungsarten (I = Normalbeanspruchung, II = Scher- und III = Torsionsbeanspruchung) [95] . . . . .	28
2.15	Spannungsverteilung in der Nähe eines Kerbes an der Oberfläche [97] . . . . .	29
2.16	Typischer Verlauf der Risswachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Spannungsintensitätsfaktor beim Auftreten von unterkritischem Risswachstum [99]	30
3.1	Verfahrensschritte versus experimentelle und analytische Methoden . . . . .	36
3.2	Verfahrensschritte in der Bildbearbeitung zur Charakterisierung von Fehlstellen im Reaktionsharzbeton . . . . .	43
4.1	Aus den Reaktionsablauf mit einfachen Reaktanten abgeleiteter möglicher Vernetzungsmechanismus von Epoxidharz und Phenolharz mit HMTA . . . . .	50
4.2	Ergebnisse der IR-Spektroskopie an der Harzmischung PF/EP = 93/7 im flüssigen und gelierten Zustand . . . . .	51
4.3	Vergleich der Viskositätsverläufe des Phenolharzes und dessen -blends bei der Härtungstemperatur von 75 °C . . . . .	52
4.4	Vergleich der Viskositätsverläufe des Phenolharzes und dessen -blends bei 50 °C	53

---

4.5	Vergleich des Viskositätsverlaufs von Ansatz PF/EP = 94/6 bei unterschiedlicher Mischtemperaturen aber gleicher Härtungstemperatur von 50 °C . . . . .	54
4.6	Vergleich der Viskositätsverläufe des Harzblends PF/EP = 94/6 bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen . . . . .	55
4.7	Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls sowie der komplexen Viskosität der Reaktionsharzblends . . . . .	56
4.8	Schub- und Verlustmodul in Abhängigkeit der Messfrequenz und der Zeit am Beispiel von Ansatz PF/EP = 94/6 . . . . .	57
4.9	Verlauf der relativen Viskosität und abgeleitete Gelzeiten bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zwischen Phenol- und Epoxidharz bei isothermer Härtung . . . . .	58
4.10	Masseverlust der Harzblends bei schrittweiser Härtung bis 180 °C . . . . .	59
4.11	Verhalten (TG, DTG, DTA) des EP-Harzes ( <i>oben</i> ) und des PF-Harzes ( <i>unten</i> )	60
4.12	Verlauf des Masseverlustes unterschiedlicher Phenol- und Epoxidharzmischungen in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur (bezugnehmend auf den bei 180 °C ausgehärteten Zustand) . . . . .	61
4.13	Schwindungen und Schwindungsraten der Harzmischung PF/EP = 94/6 während der Härtung und Pyrolyse . . . . .	62
4.14	Vergleich der ermittelten Gelpunkte bzw. der Gelzeiten in Abhängigkeit der Messmethode und des Mischungsverhältnisses . . . . .	63
4.15	Massenänderung und Kohlenstoffausbeute in Abhängigkeit zum Epoxidharzanteil . . . . .	64
4.16	<i>oben</i> : Anmusterung der verwendeten SiC-Pulver im Vergleich mit den Kornverteilungen nach FUNK-DINGER (F-D) <i>unten</i> : Vergleich der feinsten (IKTS 200) und größten (IKTS 1000) Kornverteilung sowie deren intendierten Verteilungsfunktionen miteinander . . . . .	66
4.17	Vergleich der Schüttdichten und volumetrischen Feststoffgehalte der SiC-Kornverteilungen . . . . .	68
4.18	Sedimentation eines Reaktionsharzbetons ohne Stabilisierungshilfsmittel (Schnittbild einer mittig geteilten zylindrischen Probe (Volumen 250 ml); Zusammensetzung (Massenanteile): 18 % Harz (PF/EP = 94/6) und 82 % Feststoff (IKTS 1000); Härtung bei 75 °C) . . . . .	69
4.19	Oberflächenstruktur der eingesetzten Grafite ( <i>links</i> : Kugelgraphit KG1; <i>mitte und rechts</i> : Flockengrafit FG2) . . . . .	70
4.20	Strukturaufbau grafitmodifizierter Harzmischungen; <i>oben</i> : festgelegter Scherratenverlauf; <i>unten</i> : Reaktion der Viskosität der grafitmodifizierten Harzmischungen auf die sprunghafte Zu- bzw. Abnahme der Scherrate . . . . .	71
4.21	Sedimentationsstabilität der getesteten Dispersionen . . . . .	72
4.22	Einfluss der Kohlenstoffe auf das Sedimentationsverhalten der Feststoffe im Reaktionsharzbeton (A: KG1; B: KG2; C: FG1; D: FG2) . . . . .	73

4.23	Verlauf der relativen Viskosität eines industriell verwendeten warmhärtenden Reaktionsharzbetons auf Epoxidharzbasis. Der Bereich der relativen Viskosität in dem sich die Gießmasse verarbeiten lässt ist grün hinterlegt. . . . .	75
4.24	Verlauf der relativen Viskosität untersuchter Reaktionsharzbetone auf der Basis der PF/EP-Harzbindung . . . . .	76
4.25	Vergleich der Feststoffanteile (Grafit und SiC) bei gleicher Fließfähigkeit der Reaktionsharzbetone . . . . .	77
4.26	Vergleich der maximalen Packungsdichte der SiC-Pulvermischungen mit den erzielten volumetrischen Feststoffanteilen (SiC und Grafit) in den Reaktionsharzbetonen mit gleicher Fließfähigkeit . . . . .	78
4.27	Schnittflächen am Reaktionsharzbeton IKTS 1000 bei unterschiedlicher Vibrationsdauer ( <i>oben</i> : Graustufenbild mit grün markierten Fehlstellen; <i>unten</i> : zugehörige gefilterte binäre Darstellung) . . . . .	79
4.28	Vergleich der ermittelten Poren- und Rissanzahlen $> 255 \mu\text{m}$ sowie deren mittleren Flächen . . . . .	81
4.29	Relative Poren- bzw. Risshäufigkeit in Abhängigkeit der Fehlstellengröße . . .	82
4.30	Längenschwindung der Werkstoffe in Abhängigkeit der Verarbeitungsschritte .	85
4.31	Vergleich der Porositäten im pyrolysierten Zustand, der Siliciumaufnahmen sowie der Rohdichten miteinander . . . . .	86
4.32	Röntgendiffraktogramm des silicierten Versatzes IKTS 700 <sup>51</sup> . . . . .	87
4.33	Auflichtmikroskopische Gefügedarstellung des Ansatzes IKTS 1000 . . . . .	88
4.34	Aus den Einzelfestigkeiten der Biegebruchproben abgeleitetes WEIBULL-Diagramm des Ansatzes IKTS 800 einschließlich der Darstellung der Bruchfläche des Biegebruchkörpers, der außerhalb des 90-prozentigen Vertrauensbereiches liegt . .	89
4.35	Vergleich der Maximum-Likelihood-Schätzwerte der WEIBULL-Festigkeiten $\hat{\sigma}_0$ und der erwartungstreuen WEIBULL-Moduln $\hat{m}_{\text{kor}}$ der hergestellten SiSiC-Keramiken mit unterschiedlichem Größtkorn . . . . .	90
4.36	Darstellung des präparierten Kerbes einer SEVNB-Probe ( <i>links</i> ) und tabellarische Zusammenfassung der Messergebnisse ( <i>rechts</i> ) . . . . .	90
4.37	Bruchflächen ausgewählter Biegebruchproben mit siliciumgefüllten Fehlstellen ( <i>A</i> : mit Silicium gefüllter Riss parallel zur Bruchfläche; <i>links unten</i> : FESEM-Aufnahme (QBSD) der parallelen Rissstruktur; <i>B</i> : gefüllter Riss senkrecht zur Bruchfläche; <i>C</i> : siliciumgefüllte Pore) . . . . .	91
4.38	Bruchfläche einer Biegebruchprobe, die eine kreisförmige als auch eine halbeliptische mit Silicium gefüllten Pore aufweist . . . . .	93
4.39	Vergleich der messflächenbezogenen Fehlstellendichten unterschiedlicher Defektgrößen in den Reaktionsharzbetonen mit den resultierenden mechanischen Eigenschaften der Keramiken . . . . .	95
5.1	Funktionsprinzip einer Radialpumpe [148] . . . . .	97
5.2	Auswahl hergestellter Musterbauteile aus SiSiC; <i>links</i> : Umlenkdüse (240 x 290 x 265 mm <sup>3</sup> ); <i>rechts</i> : Radialpumpenlaufrad ( $\varnothing$ 259 mm) . . . . .	98

---

5.3	Analytische Abschätzung auftretender Spannungen bei einer rotierenden Scheibe mit Drehmomentenübertragung . . . . .	99
5.4	Skizze der axialen Klemmung am Scheibenmodell . . . . .	100
5.5	Darstellung der simulierten maximalen Hauptspannungen im Pumpenlaufrad (Schnittbild) . . . . .	101
5.6	Prüfstandstest bei der Fa. Düchting ( <i>links</i> ), eingespanntes Laufrad nach dem Test ( <i>rechts oben</i> ) und Schnitt durch ein Laufradmuster ( <i>rechts unten</i> ) . . . .	103
A.1	Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus zur Ermittlung der Verarbeitungseigenschaften der Reaktionsharzbetone . . . . .	XIII
A.2	Abhängigkeit der Viskosität der verwendeten Harze von der Temperatur (Messwertaufnahme über Rotation; Scherrate 5 1/s; Messpunktdauer 0,33 min; Temperaturanstieg 2,5 °C/min) . . . . .	XIV
A.3	MIR-Spektren der verwendeten PF- bzw. EP-Harze im ungehärteten Ausgangszustand . . . . .	XIV
A.4	Geometriefaktor für halbeliptische Oberflächenrisse; <i>a</i> : Risslage und Abmessungen; <i>b</i> : Werte für die Geometriefaktoren [98] . . . . .	XV
A.5	Bei der Fa. Düchting im Prüfstandstest erzeugte Pumpenkennlinien des keramischen Laufrades . . . . .	XVII

## Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich ausgewählter Materialeigenschaften von Reaktionsharzbeton (epoxidharzgebundene Silikate) mit Stahl, Grauguss und Zementbeton [8–12] . . . . .	4
2.2	Vergleich typischer Eigenschaften reaktiver Polymerbindemittel vor- bzw. nach der Härtung (vgl. [40–42]) . . . . .	13
2.3	Vergleich der Eigenschaften unterschiedlicher Siliciumcarbidarten [91] . . . . .	24
2.4	Ausgewählte Eigenschaften von Silicium, Grafit und SiC . . . . .	26
2.5	Sicherheitsbeiwerte für verschiedene WEIBULL-Moduln und Auffallwahrscheinlichkeiten nach RENTZSCH [114] . . . . .	34
4.1	Vorauswahl der Harz-Härter-Systeme . . . . .	47
4.2	Parameter der Harzaufbereitung und der Viskositätsmessung . . . . .	52
4.3	Vergleich der Ausgangsviskositäten (bei $t = 0$ h und $T = 75$ °C) . . . . .	53
4.4	Vergleich der nach FUNK-DINGER berechneten (Soll) und gemessenen (Ist) charakteristischen Äquivalentkorndurchmessern der verwendeten Kornverteilungen . . . . .	67
4.5	Parameter der Harzaufbereitung und der Messbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der Grafitsorten auf die Bindemittelrheologie . . . . .	70
4.6	Zusammensetzung der Reaktionsharzbetone für die Sedimentationstests . . . . .	73
4.7	Präparation der Reaktionsharzbetone für die Messung der relativen Viskosität . . . . .	74
4.8	Vergleich der absoluten Porenanzahlen (bezogen auf die stets gleiche Messfläche von $6750$ mm <sup>2</sup> ) in Abhängigkeit des Ortes der Probenentnahme und der Dauer der Vibrationsbeaufschlagung . . . . .	80
4.9	Aus den XRD-Messungen bestimmte Siliciumanteile sowie die daraus rechnerisch ermittelten Dichten der SiSiC-Keramiken . . . . .	87
4.10	Vergleich der Spannungsintensitätsfaktoren bei Biegebruchproben, die an den Bruchflächen Silicium gefüllte Poren aufweisen . . . . .	93
A.1	Eigenschaften der verwendeten Siliciumcarbidpulver (Herstellerangaben) . . . . .	XIII
A.2	Eigenschaften der verwendeten Kohlenstoffpulver (Herstellerangaben) . . . . .	XIII
A.3	Auswertung der ermittelten Fehlstellen in den Prüfoberflächen von Reaktionsharzbetonen mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen . . . . .	XVI

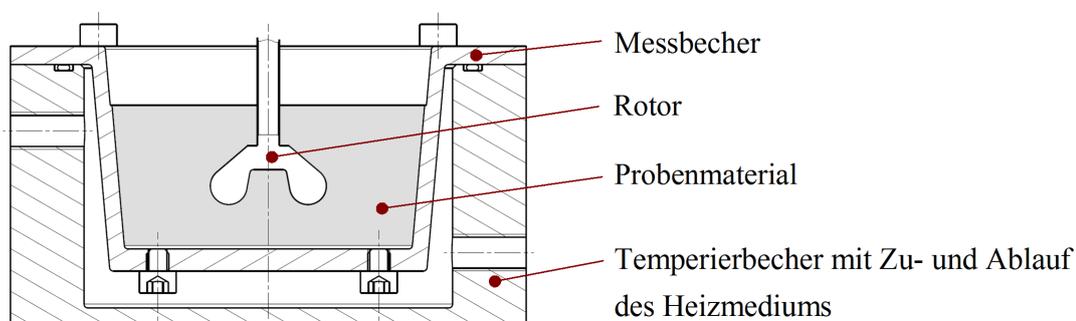
## Anhang

**Tabelle A.1:** Eigenschaften der verwendeten Siliciumcarbidpulver (Herstellerangaben)

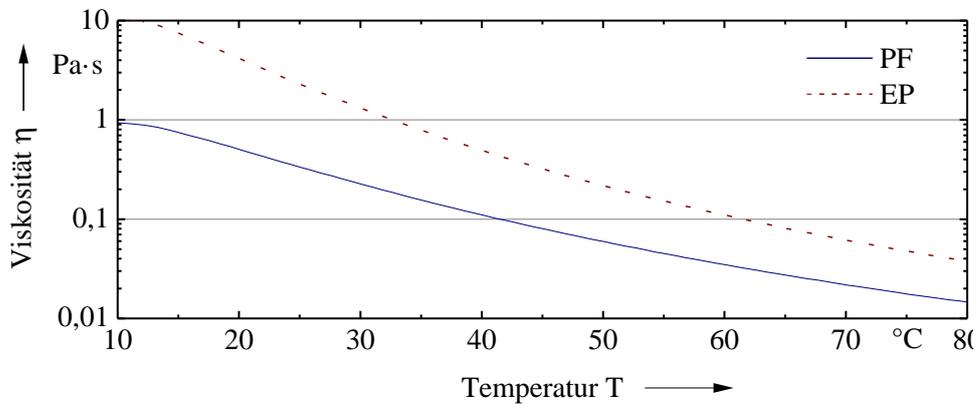
Bezeichnung	Korngrößen in mm	Art	Schüttdichte in g/cm <sup>3</sup>
18/F	0 - 1	SiC dunkel, kubische Kornform	1,75 - 1,85
35/F	0 - 0,5	SiC dunkel, kubische Kornform	1,70 - 1,80
150/F	0 - 0,1	SiC dunkel, Feinfraktion	1,40 - 1,50

**Tabelle A.2:** Eigenschaften der verwendeten Kohlenstoffpulver (Herstellerangaben)

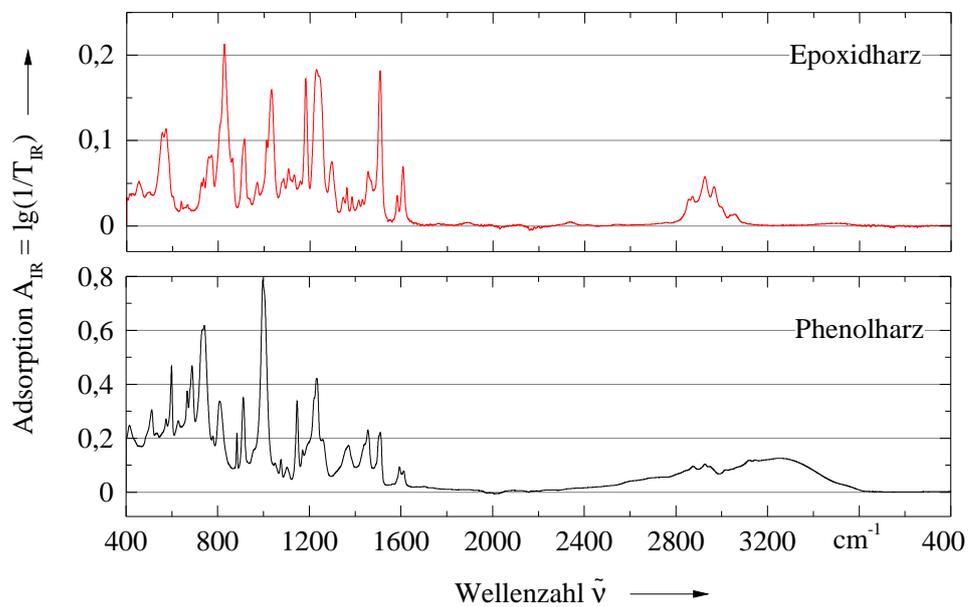
Bezeichnung	Form	C-Gehalt in %	d(50) in %	d(90) in $\mu\text{m}$
FG1	Flockengrafit	99,5	4,1	6,6
FG2	Flockengrafit	98,5	3,0	5,0
KG1	Kugelgrafit	99,95	11,0	18,0
KG2	Kugelgrafit	99,5	18 - 24	$\leq 75$



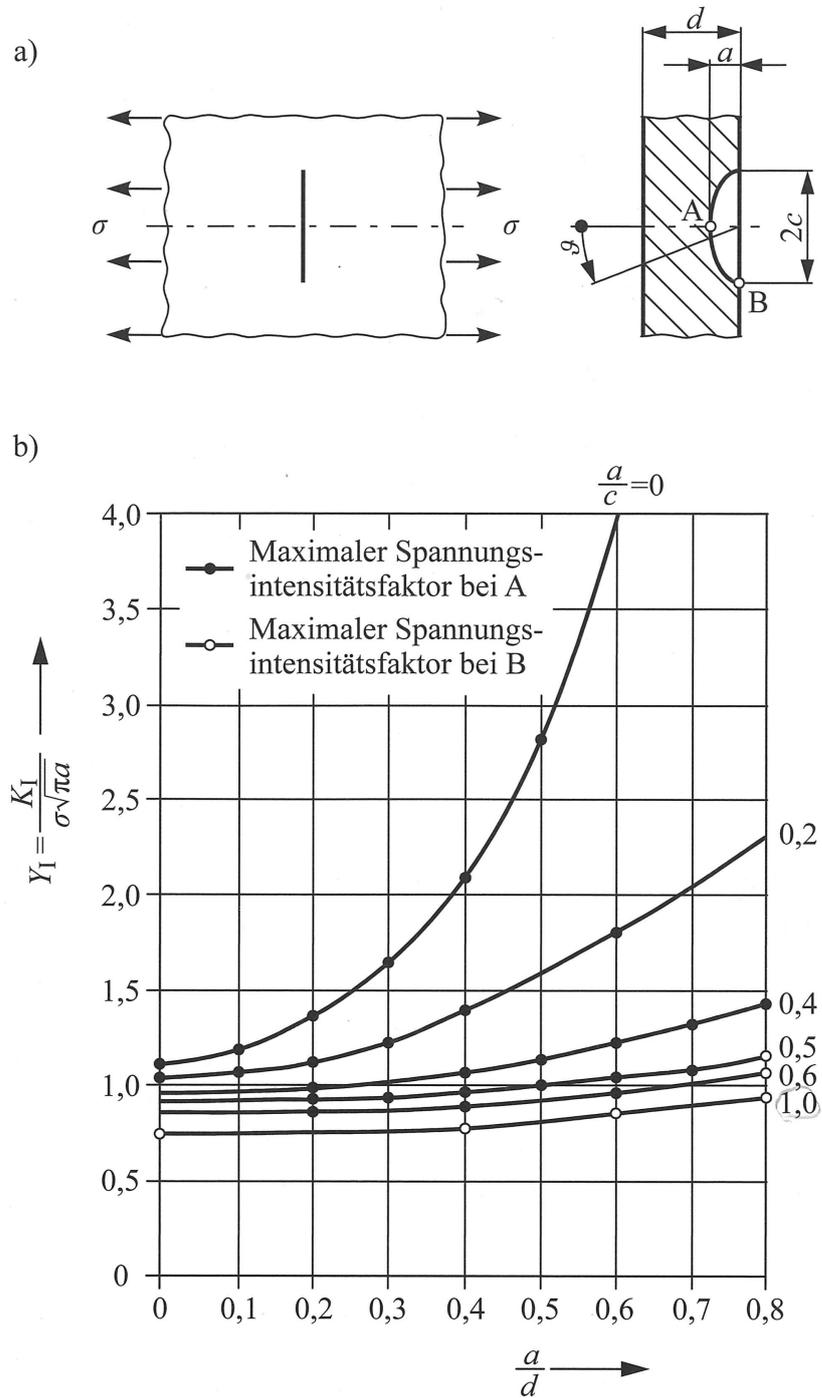
**Bild A.1:** Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus zur Ermittlung der Verarbeitungseigenschaften der Reaktionsharzbetone



**Bild A.2:** Abhängigkeit der Viskosität der verwendeten Harze von der Temperatur (Messwertaufnahme über Rotation; Scherrate 5 1/s; Messpunktdauer 0,33 min; Temperaturanstieg 2,5 °C/min)



**Bild A.3:** MIR-Spektren der verwendeten PF- bzw. EP-Harze im ungehärteten Ausgangszustand



**Bild A.4:** Geometriefaktor für halbeliptische Oberflächenrisse;  $a$ : Risslage und Abmessungen;  $b$ : Werte für die Geometriefaktoren [98]

**Tabelle A.3:** Auswertung der ermittelten Fehlstellen in den Prüfoberflächen von Reaktionsharzbetonen mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen

Probe	Häufigkeit**		Durchmesser bzw. Länge in mm				Fläche in mm <sup>2</sup>					
	≥ 1 mm	≥ 2 mm	min.	MW	max.	∑ T10	ges.	min.	MW	max.	∑ T10* ges.	
IKTS 200	1	0	0,3	0,5	1,0	6,5	22,4	0,1	0,1	0,3	1,4	3,7
IKTS 300	1	0	0,3	0,5	1,5	7,3	23,0	0,1	0,1	1,6	2,8	4,9
IKTS 400	1	1	0,3	0,5	3,3	9,3	118,4	0,1	0,1	7,6	9,2	26,2
IKTS 500	1	0	0,3	0,5	1,4	8,5	280,2	0,1	0,1	1,0	3,0	49,1
IKTS 600	1	0	0,3	0,5	1,0	9,0	626,9	0,1	0,1	0,7	3,0	113,1
IKTS 700	8	3	0,3	0,5	3,7	15,7	495,3	0,1	0,1	9,8	21,0	109,1
IKTS 800	0	0	0,3	0,5	0,9	7,9	191,8	0,1	0,1	0,2	2,0	33,7
IKTS 900	2	0	0,3	0,5	1,5	8,8	68,2	0,1	0,1	1,6	4,1	14,1
IKTS 1000	4	1	0,3	0,5	3,2	17,0	134,4	0,1	0,1	6,8	11,7	34,7
IKTS 200	13	8	0,4	1,8	40,0	158,3	521,5	0,1	0,5	28,7	82,8	150,7
IKTS 300	18	10	0,4	1,9	31,0	171,4	558,7	0,1	0,6	18,0	89,9	160,8
IKTS 400	9	0	0,4	1,0	6,8	58,8	543,2	0,1	0,2	3,0	17,7	90,0
IKTS 500	7	0	0,4	0,8	7,6	54,3	718,3	0,1	0,1	1,9	15,3	123,6
IKTS 600	6	0	0,4	0,8	7,3	55,0	915,9	0,1	0,1	2,3	15,3	149,1
IKTS 700	6	0	0,4	0,9	9,6	67,0	800,6	0,1	0,2	4,9	25,1	147,5
IKTS 800	8	5	0,4	1,2	29,1	133,8	419,2	0,1	0,3	15,0	54,0	96,0
IKTS 900	9	6	0,4	1,9	34,7	142,0	313,7	0,1	0,6	25,1	74,9	97,1
IKTS 1000	11	3	0,4	1,6	57,6	126,2	326,6	0,1	0,5	49,8	73,2	106,4

\* Der Wert  $\sum T10$  entspricht der Summe der Längen bzw. Flächen aus den jeweils 10 größten Fehlstellen (Risse bzw. Poren) in der Messfläche.

\*\* Absolutwerte bezogen auf eine Messfläche von 6750 mm<sup>2</sup>

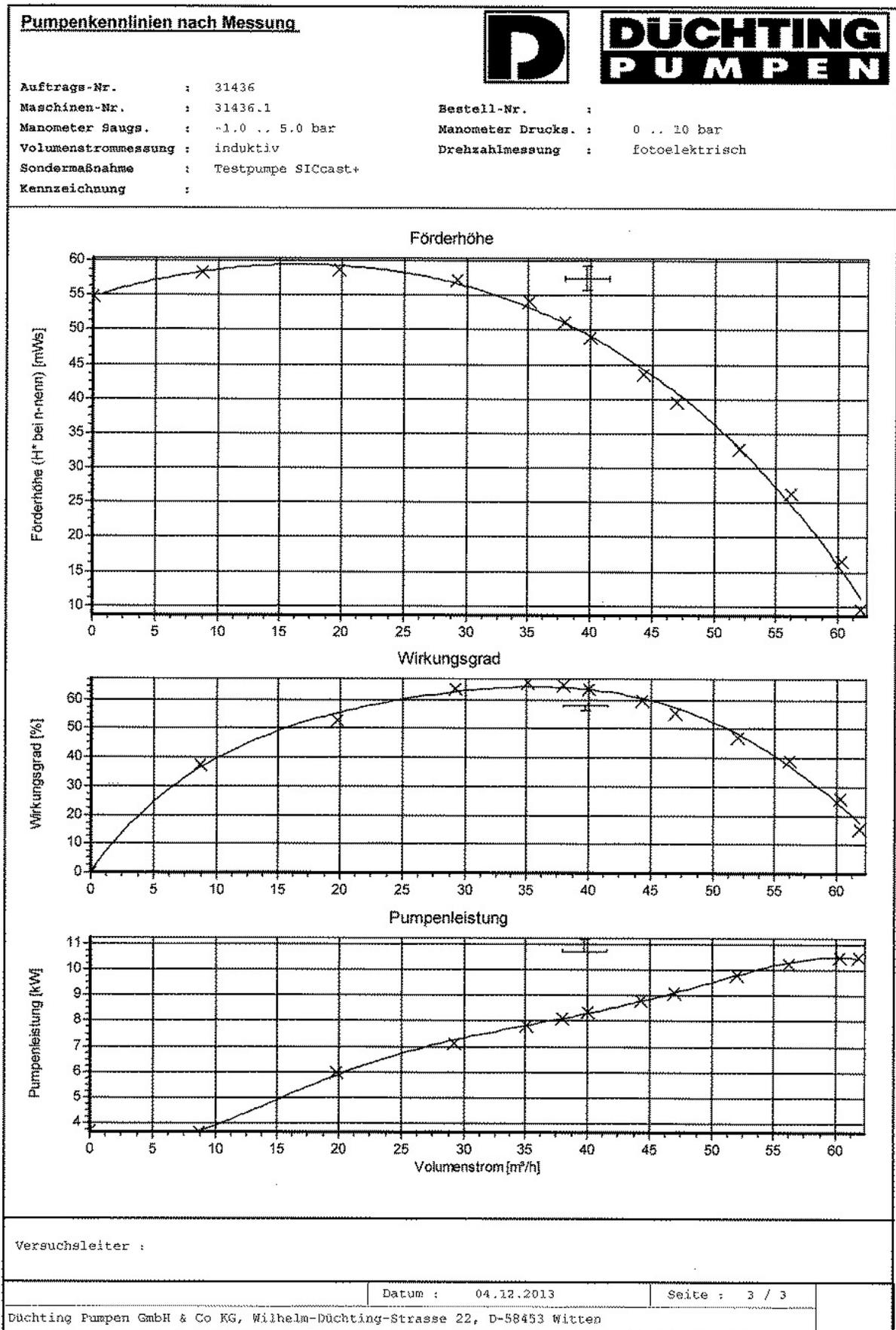


Bild A.5: Bei der Fa. Düchting im Prüfstandtest erzeugte Pumpenkennlinien des keramischen Laufrades



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in den Arbeitsgruppen der biogenen Keramik sowie der Carbid- und Filterkeramik.

Mein besonderer Dank gilt der Laborantin Frau N. Lorenz, ohne deren Einsatz und Engagement ich in den letzten Jahren bestimmt nicht nur die Übersicht, sondern auch den Spaß am Promovieren verloren hätte.

Insbesondere möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Krist. J. Adler und Dr. U. Petasch für die zahlreichen Diskussionen, fachlichen Hilfestellungen sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen und den gewährten Freiraum bei der Anfertigung der Arbeit bedanken. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Herrn Dr. S. Siegel für die Bereitstellung des Themas und den Start im IKTS in der Arbeitsgruppe der biogenen Keramik danksagen. Neben der gesamten Arbeitsgruppe 622 gilt außerdem dem ehemaligen CCC 104 und all den Diplomanden, Praktikanten und HIWIS, die unter meiner Betreuung zu leiden hatten, mein Dank für die tolle Mitarbeit.

Des Weiteren möchte ich mich besonders bei Herrn G. Zarges sowie den beiden Herren Dr. Düchting bedanken, die von der industriellen Seite protegierend in besonderer Weise die technische Relevanz dieser Arbeit geschärft haben.

Bei Herrn Prof. A. Michaelis möchte ich mich für die Betreuung seitens des IKTS und der TU Dresden bedanken. Dieser Dank gilt auch meinem Zweitgutachter Herrn Prof. W. Hufenbach, durch dessen Ausbildung am Institut für Leichtbau und Kunststofftechnik ich auch beste fachliche Voraussetzungen zur Durchführung dieser Arbeit hatte.

Mein letztes besonderes Dankeschön geht an meine Eltern und meine Freundin für deren Geduld, Verständnis und Unterstützung in den letzten Jahren.

Die Arbeit diskutiert die Herstellung von SiSiC-Keramiken durch die Adaption des Produktionsprozesses von Reaktionsharzbetonen. Die dabei verwendete Gießtechnik ermöglicht eine einfache und kostengünstige Herstellung von großen und komplexen keramischen Komponenten, die auch Hinterschneidungen und Wandstärkeunterschiede aufweisen können.

ISBN 978-3-8396-1029-9

