

Einfluss der Matrixporosität auf die Eigenschaften von oxidischen Verbundwerkstoffen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Lukas Wagner

aus

Mellrichstadt

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Schafföner
Zweitgutachterin: Prof. Dr.-Ing. habil. Daisy Nestler
Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2025

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Universität Bayreuth

2026

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Verhalten von Rissen an Grenzflächen zwischen Materialien	5
2.2	Aufbau von CMC	8
2.2.1	CMC mit Faserbeschichtung	8
2.2.2	CMC mit schwacher Matrix	10
2.3	Charakterisierung der Faser-Matrix-Grenzfläche	12
2.4	Bestimmung der Bruchenergie	15
2.5	Einordnung von CMC in das Modell von He und Hutchinson	17
2.6	Oxidische CMC	20
2.6.1	Oxidische Fasern	20
2.6.2	Matrixmaterialien	22
2.6.3	Herstellungsverfahren von Ox/Ox	23
2.6.4	Eigenschaften von Ox/Ox	26
2.7	Kurzfaserverstärkte CMC	29
2.8	Einfluss der Porosität auf WMC	31
3	Zielsetzung	34
4	Experimentelle Durchführung	36
4.1	Schlickeraufbereitung	36
4.2	Herstellung monolithischer Matrixabgüsse	37
4.3	Herstellung von Ox/Ox	39
4.3.1	Gewebeverstärkte Ox/Ox	39
4.3.2	Kurzfaserverstärkte Ox/Ox	40
4.4	Sinterprozess	41
4.5	Infiltration und Wärmebehandlung zum Senken der Porosität	43
4.6	Möglicher Porenverschluss durch Infiltration	46
4.7	Charakterisierung	47
4.7.1	Bestimmung von Dichte und offener Porosität mittels Archimedes- Verfahren	47
4.7.2	Bestimmung der Skelettdichte mittels He-Pyknometrie	48

4.7.3	Bestimmung des Faservolumengehaltes	49
4.7.4	Thermogravimetrische Analyse	50
4.7.5	Rasterelektronenmikroskopie	51
4.7.6	Röntgendiffraktometrie	52
4.7.7	Zerstörungsfreie Bestimmung des Elastizitätsmoduls	53
4.7.8	Mechanische Charakterisierung	53
4.8	Statistische Methoden	57
4.8.1	Konfidenzintervalle	57
4.8.2	Vergleich zweier Stichproben mittels t -Test	58
4.8.3	Vergleich mehrerer Stichproben mittels Varianzanalyse und Tukey-Schnelltest	59
5	Ergebnisse und Diskussion	61
5.1	Umsetzung von Zirkonium- n -Butoxid	61
5.2	Porenverschluss durch Infiltration	63
5.3	Einfluss der Porosität auf die oxidische Matrix	65
5.3.1	Einfluss der Wärmebehandlung und Änderung der Porosität monolithischer Proben	66
5.3.2	Einfluss der Porosität auf die Bruchenergie	68
5.3.3	Vorhersage des Bruchverhaltens von Ox/Ox	69
5.4	Einfluss der Porosität auf Ox/Ox	73
5.4.1	Änderung der Porosität durch wiederholte Infiltrationen	74
5.4.2	Einfluss der Wärmebehandlung	75
5.4.3	Einfluss auf gewebeverstärkte Ox/Ox	77
5.4.4	Einfluss auf kurzfaserverstärkte Ox/Ox	81
5.4.5	Einfluss auf die interlaminae Scherfestigkeit	85
6	Schlussfolgerungen der Ergebnisse	87
7	Zusammenfassung und Ausblick	90
8	Summary and Outlook	92
A	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	113
B	Python-Skript	139

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zähigkeitssteigernde Mechanismen in Werkstoffen	2
2.1	Verhalten eines Risses an der Grenzfläche zweier Materialien	6
2.2	Bedingungen für Rissumlenkung und Risseinleitung	8
2.3	Schadenstolerantes Verhalten durch verschiedene Beschichtungskonzepte	9
2.4	Schematische Darstellung der Schadensmechanismen in WMC	10
2.5	Schematische Darstellung der Rissbildung in Ox/Ox	11
2.6	Darstellung eines Push-In-Versuches mittels Nanoindenter	13
2.7	Schematische Darstellung von katastrophalem, semi-stabilem und stabilem Risswachstum	15
2.8	Kornwachstum und Festigkeit von oxidischen Fasern	21
2.9	Vergleich der schematischen und realen Mikrostruktur von Ox/Ox	23
2.10	Schematische Darstellung der Herstellung von Ox/Ox	26
2.11	Schematische Darstellung des automatisierten Roboterspritzprozesses . . .	31
2.12	Einfluss der Porosität auf Ox/Ox	33
4.1	Prozessschema für die Herstellung monolithischer Proben	38
4.2	Trocknung der Proben für die Bruchenergie-Prüfung	38
4.3	Prozessschema für die Herstellung gewebeverstärkter Ox/Ox	39
4.4	Prozessschema für die Herstellung kurzfaserverstärkter Ox/Ox	41
4.5	T-t-Diagramm des geregelten Sinterprozesses an Luft	42
4.6	Schematische Darstellung der Probenpräparation	43
4.7	Schematische Darstellung des Aufbaus für die Infiltration	44
4.8	Prozessschema für die Infiltration zur Senkung der Porosität	45
4.9	Schematischer Aufbau der Bruchenergie-Prüfung	55
4.10	Kerbe nach der Politur für die Bruchenergiebestimmung	56
4.11	Q-Q-Plot zum Test auf Standardnormalverteilung	59
5.1	TG-Analyse von Zirkonium-n-Butoxid	62
5.2	XRD Analyse von Zirkonium-n-Butoxid nach der Wärmebehandlung . . .	63
5.3	Verlauf der Infiltration von Ox/Ox für den Drei-Punkt-Biegeversuch und die interlaminaire Scherfestigkeit	64

5.4	Porositätsgradient nach siebenmaliger Infiltration mit Zirkonium-n-Butoxid	65
5.5	REM-Aufnahmen nach der Präparation mittels Ionenstrahl	67
5.6	Sinkende Porosität der Proben zur Bestimmung der Bruchenergie	67
5.7	Mikrostruktur infiltrierter monolithischer Proben	68
5.8	Kraft-Weg-Kurven für die Bestimmung der Bruchenergie	68
5.9	Elastizitätsmodul und Bruchenergie in Abhängigkeit der Porosität monolithischer Proben	69
5.10	Einfluss sinkender Porosität auf die Einordnung einer Matrix in das Modell von He und Hutchinson	71
5.11	Submikron-Porosität in Abhängigkeit der Wärmebehandlungen	74
5.12	Spannungs-Dehnungs-Kurve vor und nach der Wärmebehandlung von Ox/Ox	76
5.13	Mikrostruktur von Ox/Ox vor und nach der Wärmebehandlung	77
5.14	Biegefestigkeit und Dehnung gewebeverstärkter Ox/Ox in Abhängigkeit von der Submikron-Porosität	78
5.15	Mikrostruktur von Ox/Ox ohne und nach sieben Infiltrationen	79
5.16	Bruchverhalten von gewebeverstärkten Drei-Punkt-Biegeproben bei unterschiedlicher Submikron-Porosität	79
5.17	Änderung des Rissverlaufes von gewebeverstärkten Ox/Ox bei unterschiedlicher Submikron-Porosität	80
5.18	Biegefestigkeit und Dehnung kurzfaserverstärkter Ox/Ox in Abhängigkeit von der Submikron-Porosität	82
5.19	Bruchverhalten von kurzfaserverstärkten Drei-Punkt-Biegeproben bei unterschiedlicher Submikron-Porosität	83
5.20	Änderung des Rissverlaufes von kurzfaserverstärkten Ox/Ox bei unterschiedlicher Submikron-Porosität	84
5.21	Einfluss der Porosität auf die interlaminae Scherfestigkeit	85
6.1	Schematische Verteilung von Partikeln und Precursoren in einem groben Partikelnetzwerk	88

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften von Ox/Ox	27
4.1	Schleifen und Polieren nach „Methode G“	52
5.1	Ergebnisse der Bruchenergie-Prüfung	70
5.2	Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeprüfung an Gewebe-Ox/Ox	81
5.3	Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeprüfung an Kurzfasern-Ox/Ox	84

Abkürzungsverzeichnis

Al₂O₃	Aluminiumoxid
ANOVA	Analysis of Variances
BN	Bornitrid
C	Kohlenstoff
C/C	kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff
CMC	Ceramic Matrix Composites
CVD	Chemical Vapour Deposition
C/C-SiC	kohlenstofffaserverstärktes Siliziumcarbid
FVG	Faservolumengehalt
IET	Impulse Excitation Technique
KF-Ox/Ox	kurzfaserverstärkte Ox/Ox
MgO	Magnesiumoxid
N610	3M™ Nextel™ 610
N720	3M™ Nextel™ 720
Ox/Ox	Oxidische Faserverbundwerkstoffe
PIP	Polymer Infiltration and Pyrolysis
PTFE	Polytetrafluorethylen
Prepregs	Vorinfiltrierte Faserhalbzeuge
RBAO	Reaktion Bonded Aluminum Oxide
REM	Rasterelektronenmikroskop
SiC	Siliziumcarbid

SiO₂	Siliziumdioxid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WIC	Weak Interface Composites
WMC	Weak Matrix Composites
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZrO₂	Zirkoniumoxid

Symbolverzeichnis

A	Bruchfläche
$A_{Hydrolyse}$	Ausbeute nach der Hydrolyse
$A_{Wärmebehandlung}$	Ausbeute nach der Wärmebehandlung
α	Dundurs' Parameter / Relativer Elastizitätsmodul
b	Breite der Probe
d_{Faser}	Durchmesser der Faser
E	Elastizitätsmodul
E_f	Elastizitätsmodul der Faser
E_m	Elastizitätsmodul der Matrix
ε_f	Randfaserdehnung
F	Kraft
f	Frequenz
FG_F	Flächengewicht der Fasern
FVG	Faservolumengehalt
G	Bruchenergie
Γ_f	Bruchenergie der Faser
Γ_i	Bruchenergie der Grenzfläche
h	Höhe der Probe
$ILSS_b$	Interlaminare Scherfestigkeit
L	Unterer Auflagerabstand
l	Länge der Probe

$l_{krit.}$	Kritische Faserlänge
m	Masse der Probe
m_1	Trockenmasse
m_2	Scheinbare Masse der eingetauchten Probe
m_3	Masse der imprägnierten Probe
$m_{Inf.}$	Infiltrierte Masse
m_{ZrO_2}	Maximal infiltrierte Masse an Zirkoniumoxid
$\mu_{o/u}$	Grenzen des Konfidenzintervalls
N	Probenanzahl
N_L	Anzahl der Gewebelagen
P_0	Maximale Kraft vor Versagen der Grenzfläche beim Push-In Versuch
p_A	Druck der Probenkammer
p_E	Druck nach dem Ausgleich mit der Referenzkammer
$\Phi_{Ges.}$	Offene Gesamtorosität
$\Phi_{Mak.}$	Makroporosität im Ox/Ox
$\Phi_{Mat.}$	Matrixporosität im Ox/Ox
Φ_{normal}	Normalerweise im Ox/Ox vorhandene Submicron-Porosität
$\Phi_{Sub.}$	Submicron-Porosität im Ox/Ox
r	Radius der Faser
ρ_b	Rohdichte der Probe
ρ_F	Dichte der Fasern
ρ_L	Dichte der Immersionsflüssigkeit

$\rho_{M,B}$	Matrixdichte des Bauteils
$\rho_{M,t}$	Theoretische Mischdichte der Matrix
$\rho_{Ox/Ox}$	Skelettdichte von Ox/Ox
$\rho_{Precursor}$	Dichte des hydrolysierten Precursors
S_0	Steigung des linearen Kraftverlaufs beim Push-In Versuch
s_v	Weg bis zum vollständigen Bruch
σ_{Faser}	Zugfestigkeit der Faser
$\sigma_{f,m}$	Biegefestigkeit
σ_m'	Auf die Matrix wirkende Spannung
$\sigma_{Verbund}$	Zu erwartende Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffes
$\sigma_{\bar{x}}$	Standardabweichung der Stichprobe
T	Korrekturfaktor beim IET
t	Wert der Student- t -Verteilung
$\tau_{Interface}$	Scherfestigkeit der Grenzschicht
τ_{SL}	Scherfestigkeit der Grenzfläche beim Push-In Versuch
ϑ	Poissonzahl
V_F	Volumen der Fasern
$V_{Ges.}$	Gesamtvolumen der Probe
$V_{Inf.}$	Maximal füllbares Volumen
V_K	Volumen der Probenkammer
V_{Matrix}	Volumenanteil der Matrix
V_P	Volumen der Probe
V_R	Volumen der Referenzkammer
\bar{x}	Mittelwert der Stichprobe

1 Einleitung

Moderne Konstruktionswerkstoffe verlangen meist eine hohe Festigkeit und Zähigkeit, um trotz hoher Belastung ein katastrophales Versagen zu verhindern. Eine Kombination beider Eigenschaften ist jedoch mit großen Herausforderungen verbunden, da sie sich in einem homogenen Werkstoff meist gegenseitig limitieren [1]. Zur Steigerung der Zähigkeit können sowohl intrinsische als auch extrinsische Faktoren beitragen. Die intrinsische Zähigkeitssteigerung wirkt vor der Risspitze und verzögert an dieser Stelle die Ausbreitung eines Risses. Sie erfolgt zum Beispiel bei metallischen Werkstoffen, die durch ihre Duktilität Spannungen an der Risspitze abbauen können. Diese Art der Zähigkeitsteigerung ist jedoch nicht für jeden Werkstoff möglich und von den Bindungskräften des jeweiligen Materials abhängig [1]. Spröde Materialien wie monolithische Keramiken können nur durch extrinsische Effekte eine Steigerung der Zähigkeit erfahren. Die Mechanismen wirken meist nach der Rissfront und behindern zum Beispiel durch eine Rissüberbrückung die weitere Ausbreitung des Risses. Durch den Einbau einer Verstärkungsphase in eine monolithische Matrix ist es daher möglich, die Zähigkeit zu verbessern und ein schadens-tolerantes Verhalten hervorzurufen. Abbildung 1.1 zeigt verschiedene intrinsische Effekte, wie eine plastische Zone eines Metalls vor der Risspitze, und extrinsische Mechanismen, wie die Überbrückung des Risses nach der Risspitze in Keramiken, welche die Vorstellung der jeweiligen Wirkungsweise untermauern sollen [1].

Extrinsische Mechanismen können die Duktilität eines Metalls nicht vollständig nachahmen, weshalb das Verhalten trotz der Bemühungen nicht vergleichbar ist. Da jedoch ein sprödes Versagen durch eine Verlangsamung der Rissausbreitung verhindert werden kann, wird von einem „schadenstoleranten“ Verhalten gesprochen. Zur Erzeugung eines solchen schadens-toleranten Verhaltens bei keramischen Werkstoffen hat sich insbesondere die Einbettung von Fasern als erfolgsversprechend erwiesen [2]. Diese ermöglichen energie-dissipierende Effekte und wirken damit einem katastrophalen Versagen des Werkstoffes entgegen. Das durch die Einbettung der Fasern in eine keramische Matrix entstandene Material wird als Ceramic Matrix Composites (CMC) bezeichnet. CMC bieten dadurch die hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit technischer Keramiken, ohne dabei das ausgeprägt spröde Versagensverhalten aufzuweisen. Damit eignen sie sich auch für Anwendungen als Strukturwerkstoffe. Ebenso wie monolithische Keramiken werden auch CMC in oxidische und nicht-oxidische CMC unterteilt. Dabei sind insbe-

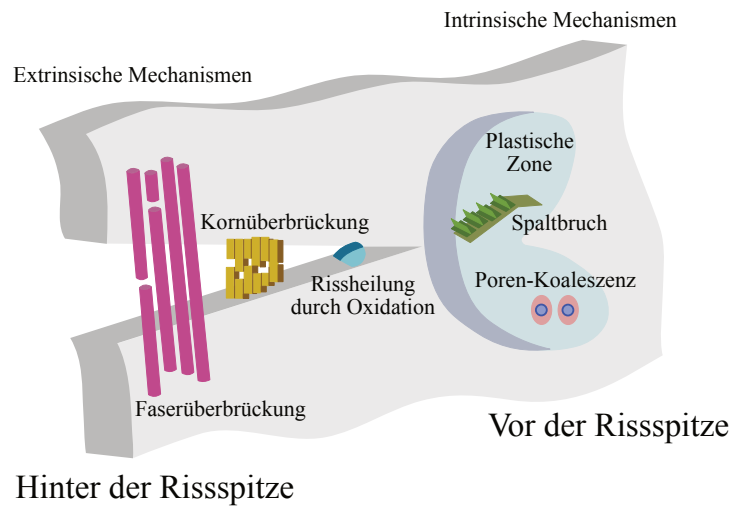


Abbildung 1.1: Verschiedene zähigkeitssteigernde Mechanismen in Werkstoffen nach Ritchie [1]. Während intrinsische Mechanismen vor der Rissspitze wirken, steigern extrinsische Mechanismen die Zähigkeit nach der Rissspitze.

sondere die nicht-oxidischen Verbundwerkstoffe am weitesten entwickelt und werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Diese bestehen meist aus Kohlenstoff (C)- oder Siliziumcarbid (SiC)-Fasern, eingebettet in einer Matrix aus denselben Materialien. Die genannten Werkstoffe kommen bei Anwendungen mit hohen thermomechanischen Anforderungen an das Material zum Einsatz. Unter Ausschluss von Sauerstoff kann kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff (C/C) bis zu Temperaturen von 3000 °C eingesetzt werden [3, 4]. Ein Nachteil der nicht-oxidischen CMC ist ihre geringe Oxidationsbeständigkeit. Hier sind oxidische Verbundwerkstoffe von Vorteil, da diese eine inhärente Oxidationsbeständigkeit aufweisen. Dadurch eignen sie sich für den Einsatz an Luft bei Temperaturen um 1000 °C [5].

Da die Fasern in den CMC ein sprödes Versagen aufweisen, muss eine direkte Einleitung von Matrixrissen in die Fasern verhindert werden. Das schadenstolerante Verhalten von CMC wird deshalb durch eine Anpassung der Faser-Matrix-Grenzfläche eingestellt. Ist die Anbindung der Fasern an die Matrix zu hoch, werden die Matrixrisse direkt in die Fasern eingeleitet und es kommt wie bei monolithischen Keramiken zu einem spröden Versagen des Werkstoffes. Ist die Anbindung zu gering, so findet keine ausreichende Kraftübertragung zwischen Matrix und Fasern statt und die Eigenschaften des Werkstoffes sind unzureichend. Für die Herstellung eines schadenstoleranten CMC kann auf zwei Konzepte zur Einstellung der Faser-Matrix-Anbindung zurückgegriffen werden.

Weak Interface Composites (WIC) basieren auf einer gezielt schwach eingestellten Grenzfläche, welche die Fasern vor Rissen aus der Matrix schützt. Dabei werden die Fasern meist vor der Herstellung der CMC beschichtet und anschließend in eine dichte Matrix eingebettet. Für viele nicht-oxidische CMC ist dies das primär verwendete Konzept. Dennoch gibt es Werkstoffe wie kohlenstofffaserverstärktes Siliziumcarbid (C/C-SiC), welche trotz fehlender Faserbeschichtung und dichter Matrix ein schadenstolerantes Verhalten aufweisen. In diesem Fall werden Kohlenstoff-Fasern innerhalb des Bündels durch umliegende Fasern vor einer Umwandlung in SiC geschützt. Das innerhalb der Bündel liegende C/C ermöglicht, ähnlich einem Weak Matrix Composites (WMC), das schadenstolerante Verhalten, weshalb der Werkstoff als C/C-SiC bezeichnet wird.

Oxidische Faserverbundwerkstoffe (Ox/Ox) werden meist als WMC hergestellt, da die mit der Verdichtung einhergehende Schrumpfung durch die Fasern behindert wird und es so herstellungsbedingt zu Rissen und Poren in der Matrix kommt [6]. Die für eine vollständige Verdichtung notwendigen Temperaturen übersteigen darüber hinaus meist die maximale Belastbarkeit der eingesetzten Fasern. Eine hohe Porosität ermöglicht neben der Anpassung der Schrumpfung auch den Verzicht auf eine Beschichtung, da sie die Aufgaben der Beschichtung übernimmt. Risse, die sich in der Matrix ausbreiten, werden dadurch verzweigt und abgelenkt, sodass ein Eindringen in die Fasern vermindert wird. Dieser Ansatz hat darüber hinaus den Vorteil, dass für die Entwicklung eines neuen Werkstoffes nur die Einstellung der Matrixeigenschaften beachtet werden muss. Das mechanische Verhalten wird darüber hinaus überwiegend durch die Eigenschaften der Fasern bestimmt, da die Matrix die schwache Komponente des Verbundwerkstoffes darstellt.

Bestehende oxidische Systeme zeigen zwar die Wirksamkeit des Ansatzes und demonstrieren ein schadenstolerantes Verhalten bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften [5, 7], dennoch können aus den bestehenden Untersuchungen nur bedingt Rückschlüsse auf die notwendigen Anforderungen an ein Matrixsystem abgeleitet werden. Dies erschwert die Entwicklung neuer WMC, da bisherige Erkenntnisse von den bei der Entwicklung verwendeten Fasern abhängig sind. Eine Vorhersage des schadenstoleranten Verhaltens anhand des monolithischen Matrixwerkstoffes würde die Entwicklung vereinfachen. Daher sollen in dieser Arbeit die Grundlagen eines WMC untersucht werden, um eine Bewertung existierender Werkstoffe bezogen auf das Modell von He und Hutchinson [8] durchführen zu können. Zu diesem Zweck wurde zunächst die theoretische Grundlage schadenstoleranter Keramiken, basierend auf der Theorie von He und Hutchinson [8], be-

trachtet. Der am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe der Universität Bayreuth entwickelte, oxidische Verbundwerkstoff, basierend auf 3M™ Nextel™ 610 (N610) Fasern und einer Aluminiumoxid (Al_2O_3)-Zirkoniumoxid (ZrO_2)-Matrix, diente als Beispielsystem. Um die Abhängigkeit der Einordnung in das Modell von He und Hutchinson [8] von der Porosität zu prüfen, wurden monolithische Proben hergestellt und anschließend durch wiederholte Infiltrationen mit Zirkonium-n-Butoxid verdichtet. Durch die Berechnung der Bruchenergie und der Bestimmung des Elastizitätsmoduls erfolgte eine Einordnung in das Modell und somit eine Vorhersage, bei welcher Porosität ein schadenstolerantes Verhalten zu erwarten ist. Diese Vorhersage wurde anschließend sowohl mit gewebeverstärkten Proben als auch mit kurzfaserverstärkten Proben überprüft. Stimmen Theorie und Anwendung im CMC überein, ergibt sich daraus die Möglichkeit, mit der vorgestellten Methode zur Einordnung der Matrix die Entwicklung neuer Werkstoffe gezielter durchzuführen, da geeignete Matrix-Kandidaten bereits als Monolith evaluiert und somit Kosten und Aufwand gespart werden können. Dies ermöglicht eine deutliche Beschleunigung der Entwicklung von WMC.

2 Stand der Technik

Ceramic Matrix Composites (CMC) zeichnen sich durch ihr schadenstolerantes Bruchverhalten aus, welches im Vergleich zu monolithischen Keramiken ein katastrophales Versagen verhindert. Um dieses Verhalten und die damit einhergehende höhere Bruchdehnung zu erzeugen, bestehen CMC aus einer keramischen Matrix und einer Verstärkungsphase wie zum Beispiel keramischen Fasern [9]. Das Ziel der Kombination ist dabei nicht wie bei polymeren Verbundwerkstoffen, die Festigkeit zu erhöhen, sondern durch energiedissipierende Mechanismen wie Rissumleitung und Rissverzweigung sowie Faser-Pull-Out die Energie eines sich ausbreitenden Risses abzubauen und ein sofortiges instabiles Risswachstum zu verhindern. Durch die Umleitung des Risses ist es außerdem möglich, den Riss zu überbrücken, wodurch eine weitere Lastaufnahme trotz Schädigung möglich wird. Dieses Verhalten wird durch die Abstimmung der Eigenschaften von Fasern und Matrix sowie deren Grenzfläche zueinander beeinflusst.

In diesem Kapitel soll zunächst auf den allgemeinen Aufbau von CMC eingegangen werden. Dies umfasst die Theorie zur Rissumlenkung an der Grenzfläche zweier Materialien sowie die möglichen Konzepte zur Umsetzung dieser Theorie, um ein schadenstolerantes Verhalten zu erzeugen. Da die in dieser Arbeit untersuchten oxidischen Faserverbundwerkstoffe (Ox/Ox) zu den Weak Matrix Composites (WMC) gehören, soll auch auf das Bruchverhalten dieser Werkstoffe näher eingegangen werden. Für eine Einordnung der Werkstoffe in das Modell von He und Hutchinson [8] werden im Anschluss gängige Charakterisierungsmethoden sowie die in anderen Studien erfolgte Einordnung von Ox/Ox in das Modell von He und Hutchinson [8] betrachtet. Zuletzt soll ein Überblick über Materialien, Herstellung und Eigenschaften verschiedener Ox/Ox gegeben werden, ebenso wie eine Betrachtung des Einflusses der Porosität auf die genannten Materialien.

2.1 Verhalten von Rissen an Grenzflächen zwischen Materialien

Damit CMC ein schadenstolerantes Verhalten aufweisen können, muss ein Ablösen der Matrix von den Fasern bevorzugt erfolgen [10]. Aus diesem Grund wurde das Verhalten eines Risses an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien von He und Hutchinson [8] genauer betrachtet. Dabei wurde insbesondere darauf eingegangen, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit ein Riss an der Grenzfläche abgelenkt und nicht in das andere

Material eingeleitet wird. Diese beiden übergeordneten Verhaltensweisen (Risseinleitung und Rissablenkung) sind von Parametern wie dem Winkel, in dem der Riss auf die Grenzfläche trifft, oder der relativen Steifigkeit der beiden Materialien zueinander abhängig. Die Arbeit beschreibt verschiedene Szenarien, die für ein Auftreffen des Risses auf die Grenzfläche in Frage kommen. Dabei sind vor allem die Ablenkung bei einem Auftreffen senkrecht zur Grenzfläche (Abbildung 2.1 a)) und in einem flacheren Winkel (z. B. 45° , Abbildung 2.1 b)) für die Betrachtungen in Verbundwerkstoffen von Bedeutung [8].

Eine Rissumlenkung bei einem senkrecht auftretenden Riss ist für die Grenzfläche von Fasern und Matrix ein entscheidender Faktor, da für diesen Fall strengere Bedingungen an das Design der Grenzfläche gestellt werden. Wird ein solcher Riss an der Grenzfläche abgelenkt, trifft dies auch auf flacher auftreffende Risse zu [8]. Deshalb soll zunächst auf dieses Szenario genauer eingegangen und im Anschluss das Verhalten von flacheren Winkeln diskutiert werden.

Trifft der Riss in einem 90° Winkel auf die Grenzfläche, so kann er entweder einfach oder mehrfach an dieser abgelenkt werden (Abbildung 2.1 a)). Als dritte Möglichkeit kann er die Grenzfläche passieren und sich in Material II ausbreiten. Um diese Ausbreitung zu verhindern, müssen die Eigenschaften der Grenzfläche die Ablenkung energetisch begünstigen [8]. Die jeweilige Bruchzähigkeit bzw. Bruchenergie der Materialien ermöglicht in diesem Fall Vorhersagen über das Ablenken oder Eindringen eines Risses von der Grenzfläche in Material II. Je höher die Bruchenergie der Grenzfläche im Vergleich zum Material II ist, desto wahrscheinlicher wird ein Riss in dieses eindringen, da eine Ausbreitung innerhalb von Material II durch die geringere Bruchenergie energetisch günstiger ist. Umgekehrt verbleibt ein Riss bei einer niedrigen Bruchenergie der Grenzfläche in der

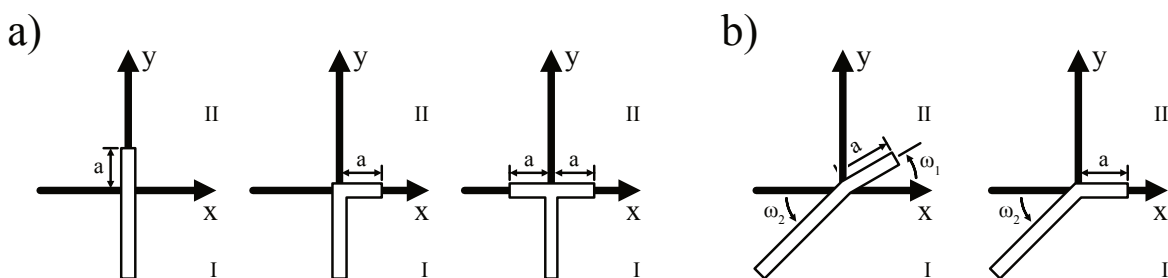


Abbildung 2.1: Verhalten eines Risses an der Grenzfläche zweier Materialien nach He und Hutchinson [8]. Trifft der Riss in einem 90° Winkel auf die Grenzfläche, kann er in Material II eindringen oder in verschiedene Richtungen abgelenkt werden (a)). Trifft er in einem geringeren Winkel auf die Grenzfläche, so wird er nur in eine Richtung abgelenkt (b)).

Grenzregion und dringt nicht in Material II ein. Die Bruchenergie wiederum wird durch den Elastizitätsmodul beeinflusst, weshalb dieser ebenfalls mit in die Betrachtungen einfließen muss [8]. Die sogenannten „Dundurs'-Parameter“ α und β beschreiben das Spannungsfeld zwischen zwei miteinander verbundenen isotropen Materialien. Dieses ist von elastischen Materialkonstanten wie dem Elastizitätsmodul E und der Poissonzahl ν abhängig [11]. Insbesondere α (vgl. Formel 2.1 [8, 11]) ist für die Betrachtungen des Verhaltens von einem Riss an der Grenzfläche zweier Materialien von Bedeutung [8].

$$\alpha = \frac{(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)}{(\bar{E}_1 + \bar{E}_2)}, \text{ wobei } \bar{E} = \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad (2.1)$$

Wird im Anschluss das Verhältnis der Bruchenergien in Abhängigkeit verschiedener α in einem Diagramm aufgetragen, so entsteht eine Kurve, welche bei Überschreitung eine Risseinleitung und bei Unterschreitung die Rissumlenkung prognostiziert. Abbildung 2.2 zeigt die Prognosen für eine Rissumlenkung sowohl für den beschriebenen 90° -Riss als auch für flachere Winkel. Im Falle der flacheren Winkel entfällt die Möglichkeit einer doppelten Rissablenkung, da durch den Auftreffwinkel eine Verzweigung unterbunden wird. Dabei ist eine Rissumlenkung auch für höhere Verhältnisse der Bruchenergie wahrscheinlicher, weshalb die Grenzkurven für flachere Winkel über der 90° -Kurve verlaufen.

Neben dem Auftreffen von Rissen an der Grenzfläche ist auch das Verhalten von bereits in der Region der Grenzfläche bestehenden Rissen von Interesse. Diese können bei weiterem Risswachstum in der Nähe der Grenzfläche verbleiben oder in die Fasern bzw. in die Matrix übergehen. Sowohl das Verbleiben in der Nähe der Grenzfläche als auch der Übergang in die Matrix ist das für CMC gewünschte Verhalten. Allgemein lässt sich für alle Fälle beschreiben, dass sich ein Riss weiter in der Grenzregion bewegen wird, sofern deren Bruchzähigkeit deutlich niedriger ist als die des angrenzenden Materials [12]. Für Fasern und Matrix ergibt sich somit auch für diesen Fall die gleiche Konsequenz wie für das Ablenken eines auftreffenden Risses: Die Bruchenergie der Fasern sollte die der Grenzfläche und der Matrix übersteigen, damit eine Ablenkung in die Matrix sowie eine Ausbreitung des Risses entlang der Grenzfläche bevorzugt stattfindet und somit die Fasern vor einer Schädigung geschützt werden.

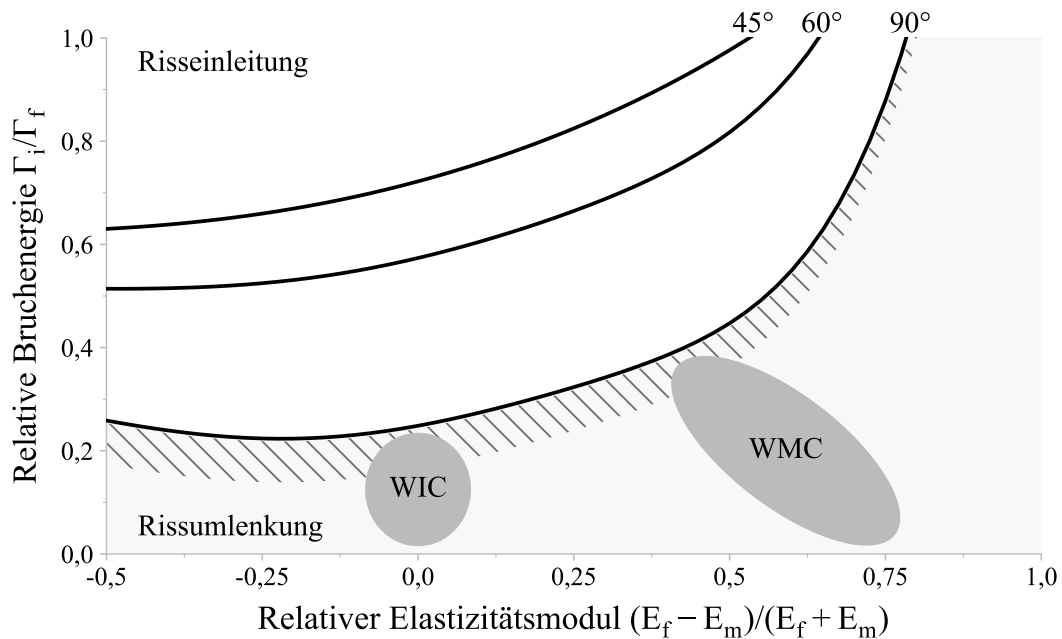


Abbildung 2.2: Bedingungen für Rissumlenkung und Risseinleitung nach He und Hutchinson [8] sowie die für WIC und WMC typischen Bereiche. Γ_i und Γ_f kennzeichnen die Bruchenergie von Fasern und Grenzfläche während E_m und E_f den Elastizitätsmodul der Fasern und der Matrix darstellen. Damit ein Riss einfach abgelenkt wird, dürfen die relative Bruchenergie und der relative Elastizitätsmodul die Kurven nicht überschreiten.

2.2 Aufbau von CMC

Um die Grundlagen der Rissumlenkung an der Grenzfläche zweier Materialien für die Nutzung in CMC umsetzen zu können, entstanden zwei verschiedene Konzepte. Weak Interface Composites (WIC) weisen in den meisten Fällen gezielt eine schwache Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix auf und ermöglichen so die Rissumlenkung innerhalb dieser Grenzschicht. Dabei wird eine dichte Matrix eingesetzt, da die Bedingung der geringeren Bruchenergie durch die Beschichtung erfüllt wird. Weak Matrix Composites (WMC) verzichten dagegen auf eine solche Grenzfläche, da die Matrix selbst durch eine hohe Porosität die Rissumlenkung ermöglichen soll [13–15].

2.2.1 CMC mit Faserbeschichtung

Das Konzept des WIC basiert darauf, gezielt eine schwache Faser-Matrix-Anbindung einzustellen. Dies wird durch eine Beschichtung der Fasern gewährleistet, welche die Fasern

während der Prozessierung vor einer starken Anbindung an die Matrix schützen. Die auf dem WIC-Konzept basierenden CMC haben meist bessere mechanische Eigenschaften als WMC. Die Beschichtungen können unterschiedlich aufgebaut sein, um das Einleiten eines Risses zu verhindern. Abbildung 2.3 zeigt schematisch verschiedene Beschichtungen [15]. Das gängigste Konzept besteht in einer schwachen Beschichtung, welche bei einem auftretenden Riss versagt und so das Ablösen der Fasern von der Matrix hervorruft. Diese Beschichtung kann entweder vor der Herstellung der CMC oder währenddessen als gezielte Reaktion aufgebracht werden [16]. Die Schicht muss dabei sowohl mit der Matrix als auch mit den Fasern chemisch und thermisch kompatibel sein, um Spannungen während der Herstellung zu minimieren [17]. Bei nicht-oxidischen CMC kommen beispielsweise Beschichtungen aus Bornitrid (BN) oder pyrolytischem Kohlenstoff zum Einsatz [16], während bei oxidischen CMC Beschichtungen aus Monazit (LaPO_4) verwendet werden können [18, 19].

Fugitive Beschichtungen sind für oxidische CMC ebenfalls eine Alternative. Diese bestehen meist aus Kohlenstoff, welcher mittels Chemical Vapour Deposition (CVD) auf die Fasern aufgebracht und anschließend bei der Prozessierung durch Oxidation wieder entfernt wird [20, 21]. So kann die Bindung der Fasern an die Matrix unterbunden werden, da die Oxidation einen Spalt zwischen den Komponenten zurücklässt [21].

Abbildung 2.3 zeigt auch das Konzept einer porösen Schicht, welche zwischen Fasern und Matrix für die Rissumleitung sorgt. Blaese et al. [22] nutzten hierfür eine Schicht aus ZrO_2 , welche mittels „Dip-Coating“ aufgebracht wurde. Die für das schadenstolerante Verhalten nötige Porosität wurde durch die Partikelgrößenverteilung der Suspension eingestellt. Durch die Beschichtung konnte eine Rissumlenkung hervorgerufen werden, während ohne eine Risseinleitung in die Fasern beobachtet wurde [22].

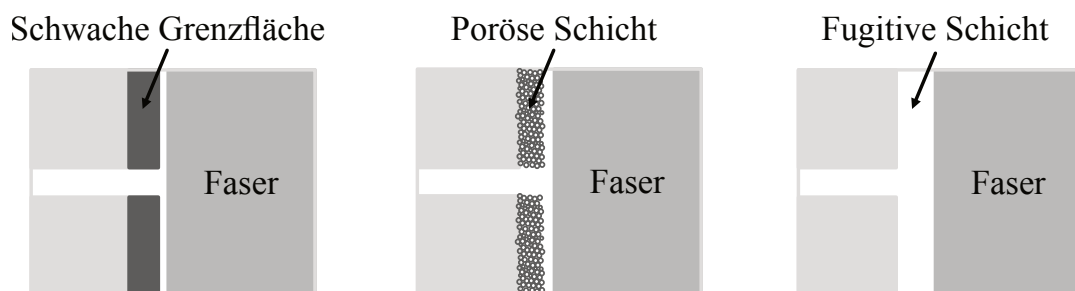


Abbildung 2.3: Konzept für ein schadenstolerantes Verhalten durch verschiedene Beschichtungskonzepte nach Zok [15].

2.2.2 CMC mit schwacher Matrix

Durch den Verzicht auf eine gesonderte Beschichtung der Fasern als Schutz vor dem Einleiten von Rissen kommt es zu einer guten Faser-Matrix-Anbindung, welche bei CMC üblicherweise das Einleiten von Rissen und damit ein sprödes Versagen begünstigt. Um dennoch ein schadenstolerantes Verhalten zu erzeugen, muss die Matrix durch eine gezielte Porosität geschwächt werden.

Risse werden durch die Poren verzweigt und an ihrer Ausbreitung gehindert. Damit jedoch das erwünschte schadenstolerante Verhalten hervorgerufen werden kann, muss mindestens eine Matrixporosität von 30 % bis 40 % vorhanden sein [13, 14]. Abbildung 2.4 zeigt die Mechanismen, welche ein katastrophales Versagen des Verbundwerkstoffes verhindern. Bei einer äußeren Belastung bilden sich zunächst Mikrorisse in der Matrix. Im weiteren Verlauf kommt es zum Versagen von einzelnen Filamenten, wobei zu diesem Zeitpunkt das Bündel, in welchem die Filamente vorliegen, noch belastbar bleibt. Ist die Belastung ausreichend hoch, kommt es im Anschluss zu einem Versagen des gesamten Faserbündels. Erst mit dem weiteren Verlauf weitet sich der Schaden auf mehrere Bündel aus und das Material versagt.

Ein gängiges Konzept für das Versagen von WMC beschreiben Tu et al. [23]. Hierbei wird der Aufbau der WMC zunächst in Fasern bzw. diskrete Faserbündel und die poröse Matrix aufgeteilt. Da die Fasern die mechanischen Eigenschaften bestimmen, versagen zunächst die schwächsten Fasern. Der Riss breitet sich anschließend innerhalb des Bündels senkrecht zur Lastichtung aus (vgl. Abbildung 2.5). Nach dem Versagen des Faserbündels trifft der Riss auf eine matrixreiche Region des CMC. Hier ändert sich die Rissrichtung und verläuft nun parallel zur Lastichtung, wodurch sich zusammen mit dem vorherigen Rissverlauf die namensgebende „H“-Form bildet. Versagen mehrere Bündel auf diese

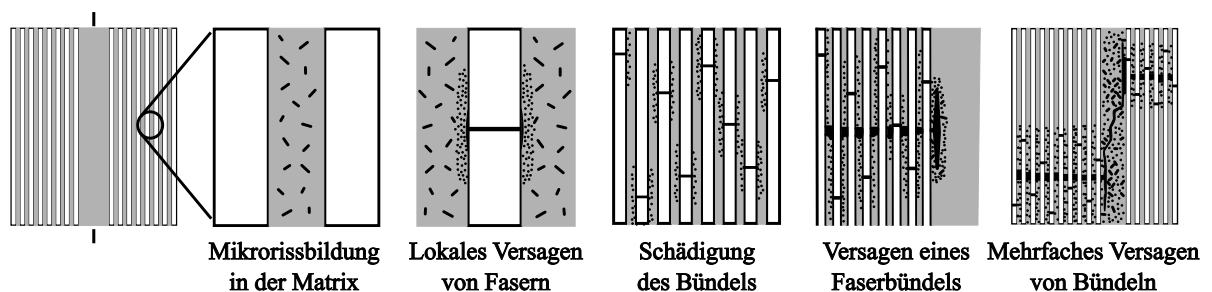


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Schadensmechanismen in WMC nach Levi et al. [13].

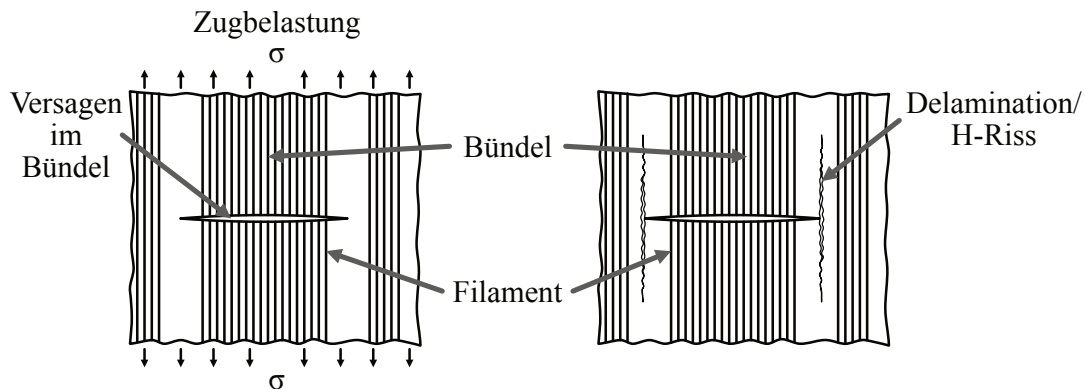


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Rissbildung in Ox/Ox nach Tu et al. [23]. Nach dem Versagen eines Faserbündels breitet sich der Riss parallel zum Bündel in der Matrix aus und bildet einen H-förmigen Verlauf.

Weise und verbinden sich die H-Risse zwischen den Bündeln, kommt es zu einem Versagen des Verbundwerkstoffes [23].

Durch die hohe Porosität in der Matrix weisen WMC je nach Belastungsrichtung ein anisotropes Verhalten auf. Unter Zugbelastung der Fasern bestimmen diese die Festigkeit des Verbundwerkstoffes. Die Matrix wird dabei zwar beschädigt, beeinflusst die Festigkeit des Materials jedoch nicht negativ [24, 25]. Wird der Verbundwerkstoff jedoch nicht in Lastrichtung der Fasern belastet, dominiert das Verhalten der Matrix und resultiert in einer geringen Festigkeit. Bei einer Zugprüfung in 45° -Richtung verursacht das Versagen der Matrix ein lokales Versagen einzelner Fasern, wodurch das Bündel weit unterhalb der in 0° -Richtung ermittelten Festigkeit bricht [24, 25].

Durch den Aufbau von WMC wird das Versagen nicht durch einen einzigen Auslöser bestimmt, sondern ist auf verschiedene Schädigungen zurückzuführen. Mittels Synchrotron-Röntgen-Computertomographie konnten Grenzflächenrisse, Risse innerhalb der 90° Faserbündeln und die Öffnung vertikaler Schwindungsrisse als die am häufigsten auftretenden Rissformen in Ox/Ox identifiziert werden [26]. Das Risswachstum innerhalb von Ox/Ox wurde durch die zyklische Belastung von gekerbten Proben ermittelt [27]. Jeder Zyklus wurde um jeweils $10\ \mu\text{m}$ Durchbiegung erweitert. Somit betrug der Traversenweg beim ersten Zyklus $10\ \mu\text{m}$, beim zweiten $20\ \mu\text{m}$ und so weiter. Insgesamt wurde eine maximale Durchbiegung von $200\ \mu\text{m}$ untersucht. Solange die Maximalkraft der Probe nicht überschritten wurde, zeigte sich ein elastisches Verhalten mit nur sehr geringer Rissöffnung. Das Verhalten des Werkstoffes deutete auf das Vorhandensein von Mikrorissen hin, welche sich durch die zyklische Belastung bildeten. Diese sorgten jedoch

noch nicht für eine Rissöffnung. Erst nach dem Überschreiten der Maximalkraft stieg auch die Rissöffnung mit jedem Zyklus weiter an [27]. Der Riss bewegte sich dabei um die Fasern herum und zeigte eine deutlich vergrößerte Risslänge [27]. Wird die Matrix jedoch durch Wärmebehandlungen beeinflusst, so wandelt sich das Bruchverhalten zu einem immer spröderen Verlauf, welcher auch an einem geradlinigen Riss an der Probenflanke erkennbar ist [28].

2.3 Charakterisierung der Faser-Matrix-Grenzfläche

Die Einordnung eines CMC in das Modell von He und Hutchinson [8] kann nur über die Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften und die Bestimmung der Eigenschaften der Fasern erfolgen. Letztere kann über Einzelfaser-Zugversuche ermittelt werden und ist in der Literatur für verschiedene Fasertypen beschrieben [29]. Die Eigenschaften der Grenzfläche müssen jedoch über spezielle Versuche bestimmt werden. Der Ansatz dieser Versuche ist es, explizit die Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix zu belasten und somit ein Versagen hervorzurufen. Dies kann zum Beispiel durch Einzelfaser-Push-Out- oder Push-In-Versuche erfolgen, wobei zwischen Versuchen an eigens für die Charakterisierung hergestellten Proben, bestehend aus Einzelfasern in einer Matrix, oder Versuchen an Verbundwerkstoffen unterschieden werden muss [22, 30–33]. Die Ergebnisse beider Versuche sind vergleichbar, der Vorteil von Push-In-Versuchen ist jedoch, dass direkt an polierten Schliifproben Versuche durchgeführt werden können. Für Push-Out-Versuche sind sehr dünn präparierte Proben nötig, da ansonsten ein Herausdrücken der Fasern aus der Matrix nicht möglich wäre [34].

Um die Eigenschaften der Grenzfläche zu bestimmen, werden einzelne Fasern [33, 35] oder ganze Faserbündel [36] belastet und sowohl die aufgewendete Kraft als auch der zurückgelegte Weg erfasst. Beim Push-In-Versuch werden hierzu durch einen Nanoindenter einzelne Fasern eines Verbundwerkstoffes mit einer Diamantspitze bis zum Versagen der Grenzfläche belastet (vgl. Abbildung 2.6 a)) [33, 35, 37]. Wird eine scharfe Indenterspitze verwendet (z. B. Vickers-Pyramide), so kommt es während des Versuches zu einem Eindringen des Indenters in die Fasern. Diese Verformung muss bei der Betrachtung der benötigten Strecke und bei der aufgenommenen Kraft mit einbezogen werden [37]. Hierfür ist es notwendig, neben dem eigentlichen Versuch eine Referenzmessung durchzuführen, bei der das Eindringen der Spitze in die Fasern aufgezeichnet wird, es jedoch nicht zu einer Ablösung der Fasern von der Matrix kommen kann. Der beim Push-In-Versuch

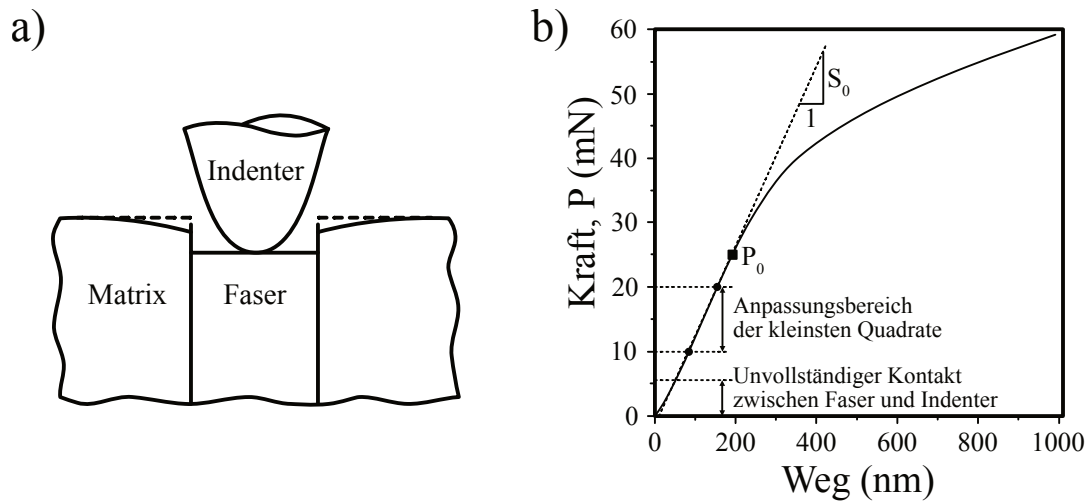


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Push-In-Versuches nach Weaver et al. [35] (a) sowie ein daraus erfasster Verlauf der Kraft-Weg-Kurve nach Rodríguez et al. [33] (b)).

ermittelte Weg kann anschließend um die Referenzmessung bereinigt werden [35, 37]. Dieser zusätzliche Aufwand kann durch die Verwendung einer stumpfen Indenterspitze (z. B. Halbkugel) vermindert werden, da hierbei die Referenzmessungen entfallen [35]. Trotz einer angepassten Spitzengeometrie ist die Kraftübertragung beim Auftreffen der Spitze auf die Fasern noch nicht ideal, weshalb es zunächst nur zu einem leichten Anstieg der Kraft kommt (vgl. Abbildung 2.6 b)). Mit steigender Kraft geht das Verhalten in einen linearen Bereich über, welcher die elastische Belastung von Fasern und Matrix ohne Versagen an der Grenzfläche kennzeichnet. Im letzten Abschnitt des Verlaufes kommt es zum Versagen an der Grenzfläche, wodurch die Kraft-Weg-Kurve wieder abflacht. Die restliche Kurve kennzeichnet das Abgleiten der Faser entlang der Faser-Matrix-Grenzfläche bis zu einer festgelegten Maximalkraft [33]. Anschließend findet eine Entlastung mit darauffolgender erneuter Belastung statt. Dieser Vorgang kann mehrfach wiederholt werden [35, 37].

Als Grundlage zur Interpretation der Messergebnisse dienen Shear-Lag-Modelle, welche die Spannungen entlang der Faser-Matrix-Grenzfläche bei einer Belastung betrachten [38]. Da die Ergebnisse der Grenzflächeneigenschaften teils stark variieren, können die Resultate nur vergleichend innerhalb derselben Studien genutzt werden [33]. Ein gängiges Shear-Lag-Modell zur Berechnung der Scherfestigkeit der Grenzfläche τ_{SL} ist in Gleichung 2.2 dargestellt [33, 39, 40].

$$\tau_{\text{SL}} = \frac{S_0 \cdot P_0}{2 \cdot \pi^2 \cdot r^3 \cdot E_f} \quad (2.2)$$

S_0 stellt dabei die Steigung des ersten linearen Kraftverlaufs der Kraft-Weg-Kurve dar. P_0 ist die maximale Kraft, bevor es zu einem Versagen der Grenzfläche und damit zu einer Änderung des linearen Kraftverlaufes kommt. r und E_f sind Radius sowie Elastizitätsmodul der Fasern.

Für Ox/Ox ist die Untersuchung der Grenzfläche besonders kritisch, da eine hohe Porosität in den Proben vorherrscht und somit die Probenpräparation erschwert wird. Dennoch konnte eine Scherfestigkeit von 2 MPa bis 12 MPa im Bereich der Grenzfläche bestimmt werden. Über die Betrachtungen mittels des Shear-Lag-Modells konnte ebenso die Grenzflächenenergie bestimmt werden, mit deren Hilfe eine Vorhersage über die Rissumlenkung an der Grenzfläche getroffen wurde [35]. Die über den Push-In-Versuch bestimmte Scherfestigkeit stimmte auch mit der interlaminaren Scherfestigkeit von Ox/Ox im Verbundwerkstoff überein. Da keine Verstärkung senkrecht zu den Faserlagen erfolgte, wurde die interlaminare Scherfestigkeit durch die verwendete Matrix bestimmt und lag bei 4 MPa bis 20 MPa [41–45].

Die Untersuchung der Grenzflächen-Scherfestigkeit allein ist jedoch für die Einordnung in das Modell von He und Hutchinson [8] nicht ausreichend, da hierfür die Bruchenergie, welche zum Ablösen der Fasern von der Matrix benötigt wird, errechnet werden muss.

Als Alternative kann stattdessen die Bruchenergie der Matrix ohne Fasern durch Biegeversuche an monolithischen Proben bestimmt und anstelle der Grenzflächenfestigkeit verwendet werden. Grundlage dieser Vorgehensweise war die Annahme, dass bei einem WMC die Anbindung an die Fasern ideal sein sollte und somit die Festigkeit der Matrix gleichzeitig die Festigkeit der Grenzfläche darstellt. Diese Annahme überschätzt allenfalls die Grenzflächenfestigkeit, da die Porosität im Material zwischen den Fasern niedriger ist als in der direkten Grenzflächenregion um die Fasern, wodurch die Fähigkeit der Faser-Matrix-Grenzfläche zur Rissumlenkung für CMC unterschätzt wird [46]. Damit vereinfacht sich die Bestimmung der Grenzflächenenergie auf die Bestimmung der Bruchenergie monolithischer Werkstoffe. Das Verfahren wurde bereits an verschiedenen CMC angewendet [46–48].

2.4 Bestimmung der Bruchenergie

Die Bruchenergie ist die Energie, welche bei der Bildung einer neuen Oberfläche während des Bruchvorganges verbraucht wird. Diese setzt sich aus der Oberflächenenergie und der Energie, welche durch plastische Verformung, Keimbildung und Bewegung von Versetzungen an der Rissfront verbraucht wird, zusammen [49]. Um die Bruchenergie erfassen zu können, muss zunächst eine Belastung auf einen Probenkörper aufgebracht werden. Bevor es zu einem Versagen der Probe kommt, wird elastische Energie sowohl in der Probe als auch im Prüfaufbau gespeichert. Entsteht ein Riss in der Probe, wird diese Energie schlagartig frei und unterstützt das Risswachstum. Durch diese Energiefreisetzung kommt es oft zu einem katastrophalen Versagen der Probe, da die gespeicherte Energie die für ein vollständiges Fortschreiten des Risses notwendige Energie überschreitet (Abbildung 2.7). Dadurch wird die Bestimmung der Bruchenergie unmöglich. Um eine gültige Messung zu gewährleisten, muss ein stabiles oder zumindest semi-stabiles Risswachstum erreicht werden.

Die zur Rissausbreitung nötige Energie muss für dieses Bruchverhalten größer als die im Prüfaufbau gespeicherte Energie sein. Somit muss weitere Arbeit für ein Fortschreiten des Risses geleistet werden und die gesamte für das Versagen der Probe aufgenommene Energie wird während des Versuches erfasst. In der Praxis muss die gespeicherte Energie durch den Ablauf des Versuchs möglichst gering gehalten werden. Dies kann durch

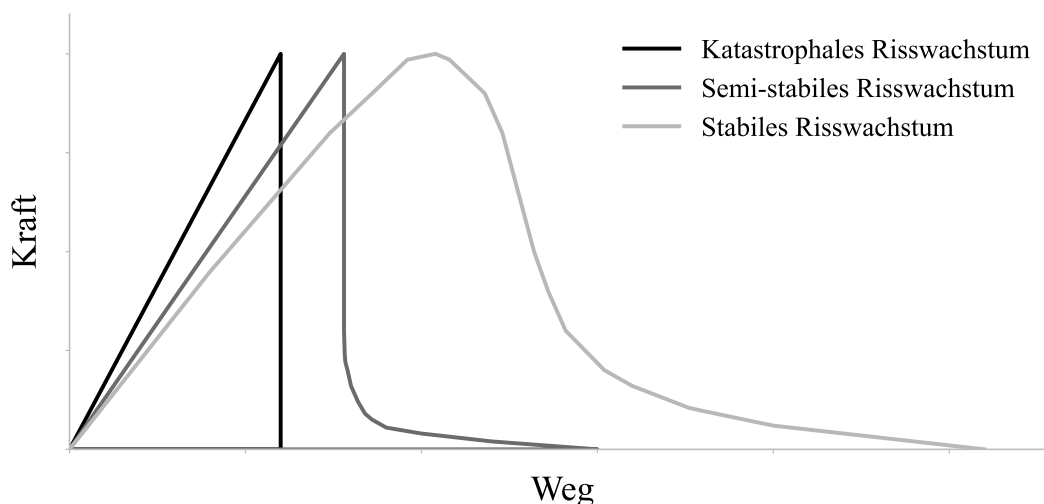


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von katastrophalem, semi-stabilem und stabilem Risswachstum in Abhängigkeit der Durchbiegung nach Wang et al. [50].

eine Probenpräparation erreicht werden, welche den Start des Risswachstums bei einer möglichst geringen Kraft ermöglicht. Außerdem sollte die in der Prüfmaschine gespeicherte Energie durch die Verwendung eines steifen Aufbaus minimiert werden [49, 51, 52].

Die aufgewendete Arbeit wird als Flächeninhalt unter der Kraft-Weg-Kurve sichtbar und kann durch Integration der Kurvendaten gemäß Gleichung 2.3 ermittelt werden. Daher wird die Methode als Work-of-Fracture-Methode bezeichnet. Bezogen auf die Bruchfläche wird daraus die Bruchenergie G berechnet [51, 53, 54]. Dabei ist s_v der bis zum vollständigen Bruch zurückgelegte Weg, F die dabei gemessene Kraft und A die durch den Bruch entstandene, einfache Fläche [54].

$$G = \frac{\int_0^{s_v} F ds_v}{A} \quad (2.3)$$

Die Energie für den Start des Risswachstums kann durch das Einbringen einer Kerbe in den Probekörper minimiert werden. Anschließend ist es möglich, die Bruchenergie in einem Drei-Punkt-Biegeversuch zu ermitteln. Um ein stabiles Risswachstum zu erhalten, muss die Kerbe jedoch mindestens der Hälfte der Probendicke entsprechen. Die Tiefe der Kerbe hat nicht nur Einfluss auf das Erreichen eines stabilen Risswachstums, sondern auch auf die Bruchenergie, welche für ein vollständiges Versagen benötigt wird. Je tiefer die Kerbe bezogen auf die Bauteildicke wird, desto geringere Bruchenergien werden für dasselbe Material ermittelt. Deshalb ist beim Vergleich von Bruchenergien auch die Tiefe der Kerbe mit in Betracht zu ziehen. Neben der Kerbe hat auch die Prüfgeschwindigkeit Einfluss auf das Erreichen eines stabilen Risswachstums. So sollte eine Prüfgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mm min}^{-1}$ nicht überschritten werden, idealerweise wird die Kraft jedoch mit einer geringeren Geschwindigkeit aufgebracht [50, 53].

Bei gleichbleibenden Messbedingungen können die Einflüsse des Materials selbst auf die Bruchenergie untersucht werden. Diese werden durch die Mikrostruktur beeinflusst. Für monolithische Keramiken sind hier besonders die Korngröße sowie die Porosität der Probe von Bedeutung. Mit steigender Korngröße nimmt für verschiedene oxidische Keramiken zunächst auch die Bruchenergie zu, nach dem Erreichen eines Maximums sinkt sie jedoch wieder deutlich [55]. Mit sinkender Korngröße verringert sich die Bruchenergie jedoch nur bis zu einem Plateau bei $3 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$, ab dem ein gleichbleibender Wert erreicht wird [55]. Dieser liegt für Al_2O_3 bei etwa 20 J m^{-2} . Mit steigender Porosität bleibt die Bruchenergie zunächst gleich, bevor sie ab einer Porosität von etwa 15 % bis

25 % kontinuierlich sinkt [56].

Das Verfahren zur Bestimmung der Bruchenergie wurde von Fujita et al. [47, 57] bereits für die Charakterisierung einer Matrix für CMC genutzt. Hierbei wurden verschiedene Matrixzusammensetzungen und Wärmebehandlungen untersucht. Mit steigender Auslagerungszeit erhöhte sich auch die Bruchenergie [47]. Insbesondere bei Versuchen, bei denen eine Nachinfiltration die Matrix zusätzlich verdichtete, konnte nicht immer das für die Work-of-Fracture-Methode notwendige, semi-stabile Risswachstum erreicht werden. Um die aus den spröde gebrochenen Proben gewonnenen Daten dennoch nutzen zu können, wurde die Bruchenergie als Vergleich zu den gültig gebrochenen Proben aus der Maximalkraft der spröde gebrochenen Proben errechnet [57].

Sowohl die aus der Work-of-Fracture-Methode ermittelten als auch die aus der Maximalkraft errechneten Bruchenergien zeigten einen linearen Zusammenhang zueinander. Dennoch wichen die aus der Maximalkraft errechneten Werte um bis zu 30 % von denen mit zumindest semi-stabilem Risswachstum ab. Dies legt nahe, dass für eine bessere Vergleichbarkeit Proben mit einem katastrophalen Bruchverhalten als ungültig eingestuft werden müssen. Das Errechnen aus der Maximalkraft stellt jedoch eine gute Möglichkeit dar, auch Materialien zu untersuchen, bei denen das Erreichen eines semi-stabilen Risswachstums nicht oder nur mit großem Aufwand möglich ist.

2.5 Einordnung von CMC in das Modell von He und Hutchinson

Das Modell von He und Hutchinson [8] ermöglicht eine Vorhersage über das schadenstolerante Verhalten von CMC. Wie bereits beschrieben, müssen hierfür jedoch die Grenzflächeneigenschaften untersucht werden, sodass eine Einordnung in das Modell erfolgen kann. Diese Einordnung kann mit unterschiedlichen Zielen erfolgen. Werden die Grenzflächeneigenschaften an einem bestehenden Werkstoff bestimmt, so soll überprüft werden, inwiefern die Theorie mit der Praxis übereinstimmt und ob der bestehende Werkstoff durch eine Änderung der Grenzflächeneigenschaften verbessert werden kann. Da bei WIC die Grenzflächeneigenschaften durch die Beschichtung der Fasern eingestellt werden, ist bei dieser Werkstoffklasse eine Einordnung nur durch den schon bestehenden Verbundwerkstoff möglich, da die Versuche direkt an der Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix durchgeführt werden müssen.

Bei WMC ist es dagegen möglich, auch ohne das Einbinden von Fasern eine Vorhersage über das Verhalten in CMC zu treffen, da die Matrix selbst die Anbindung an die

Fasern beeinflusst. Grundlage der Betrachtung ist die Annahme, dass die Bruchenergie der Grenzfläche geringer ausfällt als die der Matrix selbst. Wird nun die Bruchenergie der Matrix bestimmt, werden die Grenzflächeneigenschaften überschätzt und somit bei einer Einordnung das Potential für ein schadenstolerantes Verhalten unterschätzt. Da die Untersuchungen ausschließlich an der Matrix durchgeführt werden können, ist eine einfachere und günstigere Matrixentwicklung möglich, ohne den Einfluss der Fasern schon bei der Matrixentwicklung mit betrachten zu müssen.

Sowohl die Untersuchung der Grenzfläche in bestehenden Verbundwerkstoffen als auch die Charakterisierung einer monolithischen Matrix wurden bereits in verschiedenen Studien betrachtet, auf die nachfolgend näher eingegangen werden soll [22, 47, 48, 57, 58]. Da jedoch jedes System unterschiedlich ist, weisen die Daten nur bedingt eine universelle Gültigkeit auf [59].

Für die Entwicklung eines Beschichtungssystems für Ox/Ox wurden Versuche mit 3M™ Nextel™ 610 (N610)-Fasern durchgeführt. Die Fasern wurden mit porösem ZrO_2 beschichtet. Dabei wurde die Porosität durch unterschiedliche Partikelgrößen des ZrO_2 eingestellt. Das Verhalten der beschichteten Fasern wurde im Vergleich zu unbeschichteten Fasern in einem Verbundwerkstoff untersucht. Während die Eigenschaften der Grenzfläche experimentell ermittelt wurden, wurden die Vergleichswerte für Fasern und Matrix aus anderen Studien übernommen [22]. Einordnung und praktische Versuche zeigten hier gute Übereinstimmung. Durch Vickers-Eindrücke eingebrachte Risse werden bei unbeschichteten Proben direkt in die Fasern eingeleitet, während die Beschichtung eine Umlenkung des Risses um die Fasern ermöglichte. Beides ist bereits durch die Lage der Materialien im Diagramm von He und Hutchinson [8] ersichtlich. Ein ähnliches Verhalten wurde für Ox/Ox gezeigt, welche während der Herstellung bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Die Werte für die Bruchenergie wurden in diesem Fall vollständig aus anderen Studien übernommen, jedoch zeigt allein die Bewertung mit durch Nanoindentation gewonnenen Werten für den relativen Elastizitätsmodul bereits die unterschiedliche Herstellungstemperatur und belegt den Einfluss auf das schadenstolerante Verhalten [58].

Guglielmi et al. [60] untersuchten mit Hilfe des Modells von He und Hutchinson [8], in welcher mikrostrukturellen Umgebung eine Rissumlenkung möglich ist. Dabei wurden Fasern, die Matrix innerhalb eines Faserbündels und die Matrix zwischen den Faserbündeln unterschieden. Das Modell von He und Hutchinson [8] prognostizierte dabei die sichere Umlenkung an der Grenzfläche zu den Fasern, jedoch auch die Einleitung

der Risse in die Matrix innerhalb eines Bündels. Die Fasern selbst waren daher vor einem Versagen geschützt, jedoch konnte sich ein Riss zwischen und innerhalb der Bündel ausbreiten [60].

Das Konzept der WMC setzt auf eine hohe Porosität, um die Bruchenergie herabzusetzen und so ein schadenstolerantes Verhalten zu erzeugen. Bei der Entwicklung eines CMC basierend auf SiC sollte gezielt durch eine poröse Matrix ein schadenstolerantes Verhalten eingestellt werden [46]. Um dies zu erreichen, wurden verschiedene Mengen Kohlenstoff als Porenbildner hinzugefügt und der Einfluss auf die Einordnung in das Modell untersucht. Hierfür wurden monolithische Proben hergestellt. So konnte der im Verbundwerkstoff beobachtete Übergang vom spröden zum schadenstoleranten Verhalten anhand des Modells von He und Hutchinson [8] nachvollzogen werden [46].

Die Einordnung in das Modell von He und Hutchinson [8] erfolgte bei Shimoda et al. [46] durch die Untersuchung monolithischer Werkstoffe. Dieses Vorgehen wurde bereits von Fujita [48] für die Entwicklung von Ox/Ox untersucht. Ausgangspunkt war hier ein bereits existierendes Ox/Ox, welches durch Auslagerungen variiert und so der Einfluss auf das schadenstolerante Verhalten untersucht wurde. Die Einflüsse der Behandlung waren in diesen Untersuchungen jedoch nicht groß genug, um einen Übergang vom schadenstoleranten Verhalten zu einem spröden Verhalten zu erzielen.

Der Ansatz, anhand der Matrix das Bruchverhalten abschätzen zu können, wurde dennoch weiter verfolgt [47]. Hier wurde jedoch weitgehend auf den direkten Vergleich mit einem Ox/Ox verzichtet und die Einordnung rein theoretisch in Bezug auf ein mögliches Ox/Ox betrachtet. Es wurden sowohl die Matrixzusammensetzung variiert als auch Auslagerungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dennoch deckten die Untersuchungen nur den Bereich für schadenstolerante Werkstoffe ab [47]. Erst durch die wiederholte Infiltration eines keramischen Precursors wurde der Verlust des schadenstoleranten Verhaltens prognostiziert, jedoch nicht anhand von Versuchen an Ox/Ox überprüft [57]. Darüber hinaus erfolgte die Einordnung zwar auf Basis des Modells von He und Hutchinson [8], allerdings wurde der Vergleich mit anderen Studien durch die Verwendung eines zuvor eingeführten „crack deflection“ Parameters erschwert [57]. Die für einen direkte Vergleich mit einem Ox/Ox zur Verfügung stehenden Daten überschritten demnach nie die Grenze von Rissumlenkung zu Risseinleitung, der postulierte Verlust des schadenstoleranten Verhaltens dagegen wurde nicht durch den Vergleich mit einem Verbundwerkstoff überprüft. Somit wurde die Eignung der Methode für die Abschätzung des Verhaltens eines realen Ox/Ox nur bedingt nachgewiesen.

2.6 Oxidische CMC

Oxidische Faserverbundwerkstoffe (Ox/Ox) sind eine Werkstoffklasse der CMC, welche sich aus oxidischen Fasern in einer oxidischen Matrix zusammensetzt. Wie bei allen keramischen Verbundwerkstoffen ist es das Ziel der Verstärkung, ein schadenstolerantes Bruchverhalten zu erzeugen. Bei Ox/Ox wird mehrheitlich der WMC-Ansatz verfolgt. Da bei WMC keine gesonderte Faserbeschichtung zum Einsatz kommt und daher die Matrix die für die Rissumlenkung notwendigen Eigenschaften aufweisen muss, sollen zunächst die Matrix und die Fasern getrennt voneinander betrachtet werden. Anschließend werden Herstellung und Eigenschaften von Ox/Ox vorgestellt.

2.6.1 Oxidische Fasern

Die Fasern in einem Ox/Ox haben die Aufgabe, die auftretenden Kräfte aufzunehmen, und bestimmen damit weitgehend die mechanischen Eigenschaften des CMC. Aktuelle Hochleistungsfasern weisen eine Gefügestruktur mit geringen Korngrößen von 80 nm bis 300 nm auf, da diese das höchste Festigkeitsniveau ermöglichen [61]. Kommerziell sind vor allem die Fasern von 3M weit verbreitet. Besonders die Hochleistungsfasern 3M™ Nextel™ 610 (N610) und 3M™ Nextel™ 720 (N720) sind von großem Interesse.

N610-Fasern bestehen zu 99% aus α -Al₂O₃ [62]. Durch ihre sehr feine Korngröße von etwa 80 nm erreichen N610-Fasern eine sehr hohe Zugfestigkeit von über 2800 MPa, einen Elastizitätsmodul von 370 GPa und können bis zu Temperaturen von 1000 °C dauerhaft unter Last eingesetzt werden, ohne an Festigkeit einzubüßen [29, 62, 63]. Durch die geringe Korngröße kommt es bei anhaltend höheren Temperaturen jedoch zu einer Degradation der Fasern durch Kornwachstum, wodurch die Eigenschaften stark beeinflusst werden. Auslagerungsversuche bei Temperaturen über 900 °C zeigten ein deutliches Kornwachstum und damit eine stark sinkende Festigkeit (vgl. Abbildung 2.8) [64–66]. Das Kriechen der Fasern beschleunigt sich ab 900 °C ebenfalls [65, 67, 68]. Um die Hochtemperatureigenschaften zu verbessern wurde versucht, das Kornwachstum zu bremsen. Da die Zusammensetzung der Fasern nur bedingt variiert werden konnte, um die bei Raumtemperatur guten Eigenschaften nicht zu verändern, wurde versucht, durch eine Dotierung der Matrix mit Magnesiumoxid (MgO) das Kornwachstum sowohl der Matrix als auch der Fasern zu bremsen [69]. Da das MgO während der Auslagerung auch in die Fasern diffundierte, wurde nicht nur in der Matrix, sondern auch in den Fasern das Kornwachstum gebremst und somit der Festigkeitsverlust verringert [69].

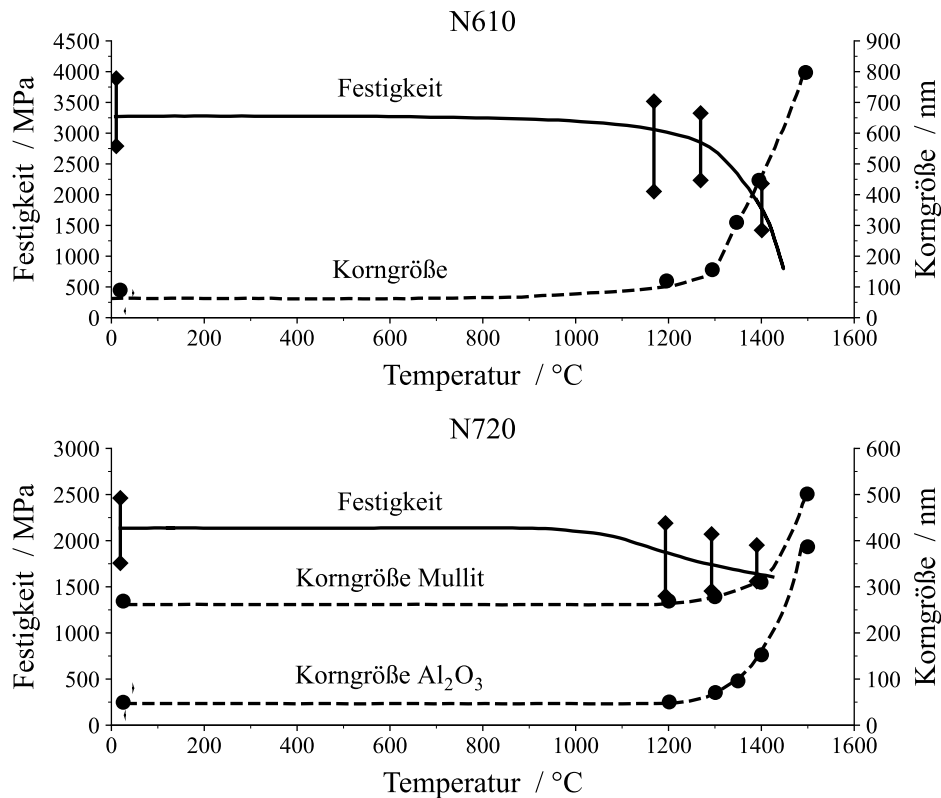


Abbildung 2.8: Einfluss der Temperatur auf die Festigkeit und die Korngröße von oxidischen N610- und N720-Fasern nach Schmücker et al. [66].

Um die Einsatztemperatur weiter zu steigern, wurden N720-Fasern mit einer teilmullitischen Zusammensetzung entwickelt. Diese bestehen zu 85 % aus α - Al_2O_3 und 15 % aus Siliziumdioxid (SiO_2) [62]. Dadurch ergibt sich ein Gefüge bestehend aus α - Al_2O_3 und Mullit, wobei Mullit einen Anteil von 55 Vol.% bis 60 Vol.% einnimmt [70]. Die Mullit-Körner sind dabei mit 500 nm deutlich größer als die 80 nm-Körner des α - Al_2O_3 und ermöglichen daher eine bessere Kriechbeständigkeit [70]. Die Zugfestigkeit der Fasern liegt bei über 1900 MPa mit einem Elastizitätsmodul von 250 GPa, welche auch bei 1150 °C erhalten bleiben (vgl. Abbildung 2.8) [29, 62, 66].

Die vorgestellten Fasertypen können sowohl als Endlosrovings als auch in Form von Geweben bezogen werden. Faserrovings und dementsprechend auch die daraus hergestellten Gewebe sind in unterschiedlichen Feinheiten verfügbar. Die Feinheit gibt dabei die Masse des Rovings bezogen auf eine festgelegte Länge an. Für die Fasern von 3M wird die Einheit Denier (den) verwendet. Dabei entspricht 1 den einem Roving mit 9 km Länge und einem

Gewicht von 1 g. 3M bietet Rovings mit 1500 den bis 20 000 den an. Da alle Filamente einen vergleichbaren Durchmesser aufweisen, sind die angegebenen Denier der Rovings ebenso ein Indikator für die Anzahl einzelner Filamente pro Roving, welche im Bereich von 400 bis 5100 liegt [62]. Darüber hinaus ändert sich bei N610-Fasern mit höheren Denier der Querschnitt. Liegt bei bis zu 4500 den ein nahezu runder Filamentquerschnitt vor, so ändert sich dieser herstellungsbedingt durch die Trocknung ab 10 000 den zu einem erdnussförmigen Querschnitt, ohne dabei die Faserfestigkeit zu beeinflussen [71, 72].

2.6.2 Matrixmaterialien

Die Matrix übernimmt in WMC die Aufgabe der Rissumlenkung, Rissverzweigung und weiterer energiedissipierender Mechanismen. Darüber hinaus muss die Matrix die bei Belastung auftretenden Kräfte auf die Fasern übertragen und bestimmt maßgeblich physikalische Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit oder thermische Ausdehnung der Ox/Ox [73, 74]. Durch die für das schadenstolerante Verhalten benötigte Porosität von 30 % bis 40 % weist die Matrix eine geringe Festigkeit auf, was besonders die „off-axis“-Eigenschaften (Belastung des Verbundwerkstoffes außerhalb der Hauptfaserrichtung) sowie die interlaminae Scherfestigkeit verschlechtert [19, 74]. Damit sich keine Spannungen innerhalb des Bauteils bilden, muss die Kompatibilität der Matrix mit den Fasern (z. B. ähnlicher thermischer Ausdehnungskoeffizient) gewährleistet sein. Weitere Spannungen können durch die geringe Schwindung der gesinterten Fasern im Vergleich zur noch zu sinternden Matrix entstehen [7]. Um dies zu verhindern und gleichzeitig die für das schadenstolerante Verhalten notwendige Porosität zu erzeugen, bietet sich eine Matrixzusammensetzung aus groben, sinterträgen Partikeln und feinen, sinteraktiven Partikeln an. Die groben Partikel bilden hierbei ein nicht-schwindendes Netzwerk, welches durch die feinen Partikel verbunden wird (Abbildung 2.9) [13, 75].

Damit zwischen Fasern und Matrix keine ungewollten Reaktionen (z. B. Bildung einer spröden Mischphase) stattfinden, muss die Matrix auch chemisch kompatibel zu den Fasern gewählt werden. Deshalb werden oft die als Fasern verfügbaren Materialien auch als Matrix verwendet. Somit ist Al_2O_3 eine gängige Wahl, da es sowohl in oxidierenden als auch den meisten reduzierenden Atmosphären eingesetzt werden kann. Darüber hinaus ist Al_2O_3 eines der chemisch stabilsten Oxide bei Temperaturen bis 1900°C [59]. Diese liegen weit oberhalb der für oxidische Fasern möglichen Einsatztemperaturen und limitieren den Einsatz von Ox/Ox damit nicht. Ein Nachteil von Al_2O_3 ist jedoch das

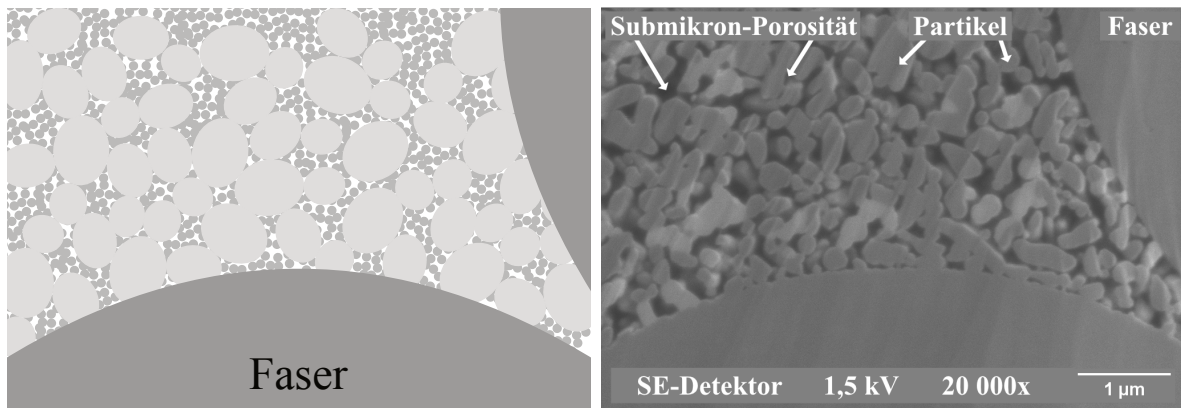


Abbildung 2.9: Vergleich einer schematischen Mikrostruktur mit bimodaler Partikelgrößenverteilung und der Mikrostruktur eines realen Ox/Ox.

merkliche Kriechen bei Temperaturen ab 1200 °C, welches durch die Korngröße des Al_2O_3 beeinflusst wird [59]. Daraus ergibt sich das Problem, dass einerseits eine feine Korngröße für das Sintern der Matrix bei niedrigen Temperaturen (etwa 1200 °C) erwünscht ist, diese jedoch gleichzeitig das Kriechen des Al_2O_3 begünstigt [76, 77]. Poröse Matrices auf Basis von Al_2O_3 bestehen entweder vollständig aus Al_2O_3 [78–81] oder aus Mischungen mit anderen Oxiden wie z. B. ZrO_2 [60, 72, 82, 83]. Neben der Matrix bestimmen die verwendeten Fasern maßgeblich das Kriechverhalten.

Für Verbundwerkstoffe, welche im Vergleich zu reinen Al_2O_3 -Fasern kriechbeständigere teilmullitische Fasern wie N720-Fasern verwenden, muss auch die Matrix bei höheren Temperaturen kriechbeständig bleiben. Deshalb ist Mullit als Matrixmaterial ebenfalls gängig [15, 43, 44, 84]. Durch die höhere Kriechbeständigkeit des Mullit im Vergleich zu Al_2O_3 ist normalerweise auch für das Sintern eine höhere Temperatur nötig, wodurch es zur Degradation der Fasern kommen kann [85]. Um dies zu verhindern, werden mullitische Matrices oftmals aus Precursoren hergestellt oder eine sinteraktive Komponente wie zum Beispiel Al_2O_3 hinzugefügt, um die Mullit-Partikel miteinander zu verbinden [43, 85, 86]. Die beste Kriechbeständigkeit bei Temperaturen von über 1000 °C haben dennoch Ox/Ox, welche vollständig auf freies Al_2O_3 in der Matrix verzichten [44, 87].

2.6.3 Herstellungsverfahren von Ox/Ox

Für die Herstellung von Ox/Ox wurden verschiedene Verfahren entwickelt, über die im Folgenden ein kurzer Überblick dargestellt wird. Anschließend wird die am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe entwickelte Herstellungsmethode vorgestellt, welche in dieser

Arbeit verwendet wurde.

Die Herstellung von Ox/Ox erfolgt ähnlich wie bei anderen CMC durch die Infiltration von Faserhalbzeugen mit einer flüssigen Vorstufe der Matrix. Diese kann sowohl eine Suspension mit keramischen Pulvern als auch ein reiner Precursor sein. Für die textile Weiterverarbeitung der Fasern sind diese zum Schutz mit einer Schlichte versehen. Damit diese die Faser-Matrix-Anbindung nicht beeinflusst, muss sie vor der Infiltration der Faserhalbzeuge durch thermische Auslagerung entfernt werden [7, 88]. Um Faserhalbzeuge mit Faserquerschnitten in der Größenordnung 10 μm bis 20 μm ausreichend mit einer Matrix zu umgeben, sollte sich die Partikelgröße der verwendeten Pulver im Bereich von 0,2 μm bis 0,4 μm bewegen [89]. Dadurch können Partikel auch in die Faserbündel eindringen und so eine vollständige Infiltration gewährleisten. Größere Partikel (etwa 1 μm) bilden wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben bei einer Einsatztemperatur von etwa 1000 °C ein nicht-schrumpfendes Netzwerk, welches durch die feinen Anteile verbunden wird. Bei der Entwicklung von Ox/Ox wurden verschiedene Methoden zur Infiltration von Faserhalbzeugen mit einer Matrix untersucht.

Bei der Druckinfiltration zur Herstellung von Ox/Ox wurden zunächst trockene Gewebelagen aus N610- bzw. N720-Fasern in eine Form gestapelt und mit Schlicker übergossen. Anschließend wurde die Form geschlossen und der Schlicker mittels Vakuum in die Gewebe infiltriert [43, 47]. Nach der Trocknung wurden die Grünkörper bei 900 °C erstmals gesintert, um eine Halsbildung zwischen den Partikeln zu gewährleisten. Anschließend wurde das Material viermal mit einem Al_2O_3 -Precursor infiltriert und nach jeder Infiltration bei 900 °C ausgelagert, um die Porosität weiter zu senken. Die finale Wärmebehandlung fand bei 1200 °C statt [43, 47].

Unter der Bezeichnung „**W**ound **H**ighly **P**orous **O**xide CMC“ (WHIPOX®) werden Ox/Ox vertrieben, welche durch das Wickeln von Rovings hergestellt wurden [63]. Dabei werden entschlichtete Rovings durch ein Schlickerbad infiltriert und anschließend auf einen Kern gewickelt. Durch das Einstellen des Wickelwinkels sowie der Fadenspannung können Materialeigenschaften wie zum Beispiel die Porosität beeinflusst werden [63, 90]. Das Verfahren hat gegenüber der Herstellung mit Geweben den Vorteil, dass mit passendem Wickelkern komplexe Geometrien realisiert werden können, ebenso wie die Möglichkeit, durch das Wickelmuster offene und geschlossene Strukturen je nach Anforderung herstellen zu können. Zuletzt ist auch der Preis ein Vorteil, da Rovings durch das Fehlen eines Webschrittes günstiger erworben werden können als Gewebe [63].

Eine weniger gängige Methode der Herstellung von Ox/Ox ist die direkte Oxidation

von Aluminiumpulver (**R**eaction **B**onded **A**luminum **O**xide (RBAO)). Durch die direkte Umwandlung der Aluminiumpulver ist nur eine sehr geringe Schrumpfung der Matrix zu erwarten, wodurch weniger Risse im Bauteil entstehen [91, 92]. Bei dem Verfahren wurde die Matrix durch eine Mischung aus Aluminiumpulver, Al_2O_3 und ZrO_2 gebildet. Die Umwandlung des Aluminium zu Al_2O_3 fand während des Sinterns bei einer Temperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ statt [91, 92]. Zwar ist es durch RBAO möglich, die Reaktion zu Al_2O_3 zu nutzen, um die Schwindung durch den Aluminiumanteil anzupassen, dennoch beeinflusst zum Beispiel eine lange Lagerung die Reaktivität des Aluminiums und kann damit zur erneuten Rissbildung in der Matrix führen [92].

Vorinfiltrierte Faserhalbzeuge (Prepregs) sind eine weitere Möglichkeit der Herstellung von Ox/Ox. Die Abkürzung leitet sich hier vom englischen „**P**re**i**m**p**regnated“ ab. Vorteile des Verfahrens sind die Möglichkeit der endkonturnahen Fertigung von Bauteilen sowie die hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse [93]. Zur Herstellung der Prepregs wurden verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen. Guglielmi et al. [94] untersuchten einen Ansatz auf Basis von Paraffin. Hierbei wurden kommerzielle N610-Gewebe mit einem wässrigen Al_2O_3 -Schlicker infiltriert und anschließend mit einer Paraffin-basierten Suspension laminiert. Die so erhaltenen Grünkörper wurden gestapelt und warm gepresst. Anschließend erfolgten Entbinderungs Schritte sowie das Sintern [94, 95].

Durch die Trocknung der Bauteile kommt es bei Ox/Ox oft zu Rissen, welche durch die Trockenschwindung entstehen können. Um die Trockenschwindung so gering wie möglich zu halten, wird ein Schlicker mit einem hohen Feststoffanteil verwendet. Darüber hinaus kann zum Beispiel durch Gefriertrocknung die Rissbildung verringert werden [96, 97].

Die bisher vorgestellten Methoden setzten eine direkte Weiterverarbeitung der infiltrierten Gewebe voraus, um die gewünschten Eigenschaften im Ox/Ox zu erhalten. Um die Herstellung von Bauteilen von der Infiltration der Fasern bzw. Gewebe zu trennen, wurden dem Schlicker hygroskopische Additive zugegeben, welche eine erneute Befeuchtung der Prepregs und somit eine Lagerung trockener Prepregs ermöglichten [93, 98, 99]. Bei der am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe entwickelten und patentierten Methode wird Glycerin als Hygroskopiermittel eingesetzt, wodurch eine gezielte Einstellung des Wasseranteils im Prepreg möglich ist. Der Herstellungsprozess sowie die Verarbeitung dieser Prepregs ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

Zunächst wird ein wässriger Schlicker angesetzt, welcher aus Pulver, Dispergator, Glycerin und Wasser besteht. Dieser kann nach der Aufbereitung mit einem Pinsel in die Gewebe oder Rovings infiltriert werden. Da zu diesem Zeitpunkt eine niedrige

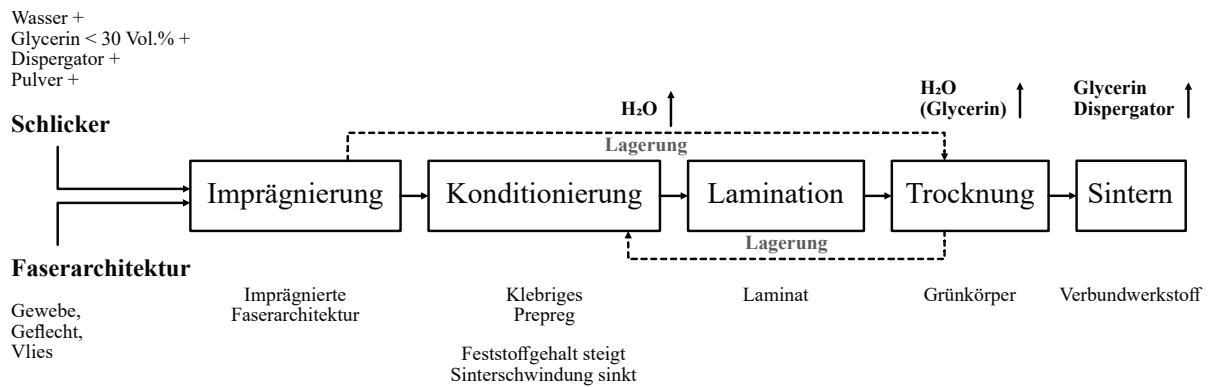


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Herstellung von Ox/Ox mittels Lamination von wiederbefeuchtbaren Prepregs nach Puchas et al. [93].

Viskosität für eine gute Infiltration wichtig ist, hat der Schlicker einen niedrigen Feststoffgehalt von unter 70 Gew.%. Durch die Konditionierung mit Schlickerüberschuss kann der Feststoffgehalt bei gleichzeitig guter Infiltration innerhalb der Prepregs erhöht werden, wodurch auch die Klebrigkeit eingestellt werden kann. Anschließend werden die Lagen gestapelt, laminiert, getrocknet und gesintert [93]. Diese Methode bildet die Basis für die Materialherstellung in der vorliegenden Arbeit.

2.6.4 Eigenschaften von Ox/Ox

Die Festigkeit von Ox/Ox wird vorwiegend durch die Eigenschaften der Fasern bestimmt, da diese den Großteil der Last aufnehmen. Es muss jedoch beachtet werden, dass darüber hinaus die Kombination aus Fasertyp, Matrixmaterial sowie der Herstellungsrouten von großer Bedeutung ist, da diese maßgeblich den Faservolumengehalt (FVG) und die Porosität beeinflusst und damit auch mit gleichem Fasertyp eine unterschiedliche Festigkeit erreicht werden kann. Eine allgemeine Vergleichbarkeit der Werte ist daher nur bedingt möglich. Tabelle 2.1 soll dennoch einen Überblick über die erreichbare Festigkeit von Ox/Ox mit verschiedenen Faser/Matrix Kombinationen und Prüfmethode geben.

Da wie erwähnt die Fasern den Hauptteil der Belastung tragen, erreichen Ox/Ox mit N610 im Allgemeinen eine höhere Festigkeit als Ox/Ox mit N720-Fasern. Je besser eine Matrix außerdem in der Lage ist, Risse umzuleiten und damit ein Versagen der Fasern hinauszuzögern, desto höher ist die erreichbare Festigkeit [73]. Die Ausrichtung der Fasern spielt eine weitere wichtige Rolle bei der Beurteilung der Festigkeit. Da meist Endlosfasern oder Gewebe eingesetzt werden, wird eine anisotrope Verstärkung in

Tabelle 2.1: Raumtemperatur-Eigenschaften verschiedener Ox/Ox-Werkstoffe, abhängig von Fasertyp und Matrixzusammensetzung (Porosität entspricht Matrixporosität, mit * gekennzeichnete Werte wurden aus Bauteilporosität und FVG errechnet).

Faser	Matrix	Test	FVG φ / %	Porosität $\Phi_{Ges.}$ / %	Festigkeit σ / MPa	E-Modul E / GPa	Quelle
N610	Mullit – Al ₂ O ₃	Zug	≈36	>30	>200	100	[13, 43]
N610	Mullit	Zug	44–48	44–51*	290–310	104–110	[44, 100]
N610	Al ₂ O ₃	Zug	42–43	41–42*	240–244	95	[101]
N610	Al ₂ O ₃	3-Pkt.	40–45	43–51*	298–332	75–88	[79, 80]
N610	Al ₂ O ₃	3-Pkt.	48–49	40–53*	280–415	86	[45, 102, 103]
N610	Al ₂ O ₃	4-Pkt.	21–36	-	154–243	57–80	[92]
N610	Al ₂ O ₃ –ZrO ₂	3-Pkt.	-	29	350	92	[75]
N610	Al ₂ O ₃ –ZrO ₂	3-Pkt.	26–44	54*	106–392	-	[93, 104, 105]
N610	Al ₂ O ₃ –ZrO ₂	4-Pkt.	37–40	37–42	229–441	-	[60]
N720	Mullit – Al ₂ O ₃	Zug	≈36	>30	140	60	[13, 43]
N720	Mullit	Zug	44–48	44–51*	195–205	68–74	[44, 100]
N720	Mullit – Al ₂ O ₃	3-Pkt.	-	29–35	80–210	-	[106]
N720	Al ₂ O ₃ –SiO ₂	4-Pkt.	34	38	102–139	53–65	[107]

Zug = Zugversuch 3-Pkt. = Drei-Punkt-Biegeversuch 4-Pkt. = Vier-Punkt-Biegeversuch

Richtung der Fasern erreicht. Diese sorgt zwar für die guten Eigenschaften in Faserrichtung, die sogenannten „off-axis“-Eigenschaften sind jedoch deutlich niedriger, da hier die durch das WMC-Konzept poröse und damit schwache Matrix einen größeren Einfluss hat [100, 108]. Während gewebeverstärkte Ox/Ox in 0°/90°-Faserrichtung eine Zugfestigkeit von 300 MPa erreichen, sinkt diese in 45°-Orientierung auf etwa 70 MPa [100].

Durch die poröse Matrix wird eine im Vergleich zu monolithischen Keramiken sehr gute Kerbunempfindlichkeit erzielt [15, 74], während die interlaminaire Scherfestigkeit verringert wird. Letztere kann zum Beispiel über Drei- oder Vier-Punkt-Biegeversuche an kurzen Proben ermittelt werden [78, 80, 100, 109]. Durch die hohe Porosität werden hier für verschiedene Ox/Ox Werte von 4 MPa bis 20 MPa erreicht [41–45]. Um die interlaminaire Scherfestigkeit zu steigern, können zusätzlich zur üblichen, flächigen Verstärkung, Fasern in z-Richtung eingebracht werden. Dadurch wird die Belastung auch hier von der Matrix auf die Fasern übertragen [101, 110, 111]. Die Scherfestigkeit konnte so auf 25 MPa erhöht werden, ohne das schadenstolerante Verhalten zu verlieren [110].

Durch ihre Oxidationsbeständigkeit sind Ox/Ox für den Einsatz in sauerstoffhaltigen Atmosphären bei Temperaturen um 1000 °C vorgesehen. Je nach Fasertyp können auch

höhere Einsatztemperaturen angestrebt werden, jedoch muss insbesondere bei lang anhaltender thermischer Belastung mit einer Verringerung der mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes gerechnet werden. Schon bei einer Belastung für 2 h bei 1400 °C sinkt die ursprüngliche Zugfestigkeit eines N610/Al₂O₃-Composites von 137 MPa um 62 % [69]. Andere Untersuchungen von Ox/Ox mit einer Al₂O₃-Matrix zeigten eine starke Verminderung der Porosität nach einer Auslagerung von 500 h bei 1200 °C von 27 % auf 21 %. Gleichzeitig stieg der Elastizitätsmodul um 6 %, während die Druckfestigkeit um 18 % abnahm [112]. Dass die Matrix die Hochtemperatureigenschaften ebenso beeinflusst wie die Fasern, zeigt der Vergleich von Ox/Ox mit N610- und Al₂O₃-, Mullit- und SiOC-Matrix. Die Materialien wurden jeweils unbehandelt und nach Auslagerung bei 1000 °C bzw. 1200 °C für jeweils 50 h auf ihre 4-Punkt-Biegeeigenschaften untersucht [113]. Nach der Behandlung bei 1000 °C verringerte sich die Festigkeit der über das **P**olymer **I**nfiltration and **P**yrolysis (PIP)-Verfahren hergestellten Proben (Mullit, SiOC) um etwa 20 %, während die Al₂O₃-Matrix eine vergleichbare Festigkeit aufwies. Erst bei einer Auslagerungstemperatur von 1200 °C verringerte sich die Biegefestigkeit dieses Werkstoffes um ebenfalls 20 %. Da sich die matrixdominierten Eigenschaften durch die Behandlung nicht änderten, ist der Verlust an Festigkeit auf eine Degradation der Fasern durch die Auslagerung zurückzuführen. Die Festigkeit des PIP-Materials sank auf 50 % der ursprünglichen Festigkeit [113].

Um eine Faserdegradation auszuschließen, aber dennoch das Alterungsverhalten der Matrix zu bestimmen, wurden mit einem N610/Al₂O₃-Ox/Ox Versuche bei 900 °C durchgeführt [114], da die verwendeten N610 laut Hersteller dauerhaft bei 1000 °C eingesetzt werden können [62]. Durch eine Behandlung für 300 h stieg der Elastizitätsmodul um 44 % von 70 GPa auf 101 GPa, während die Biegefestigkeit von 282 MPa auf 233 MPa sank [114].

Durch eine andere Matrix in Kombination mit N720-Fasern können die Hochtemperatureigenschaften optimiert werden. Carelli et al. [86] stellten keine negativen Auswirkungen einer Auslagerung bei 1200 °C für 1000 h auf den untersuchten N720/Mullit Werkstoff fest. Bei Temperaturen von mehr als 1200 °C kam es auch bei einer Kombination von Mullit-Fasern und Matrix zu einem Verlust an Festigkeit, welcher ebenfalls mit einer leichten Steigerung des Elastizitätsmoduls einherging [44, 100].

2.7 Kurzfaserverstärkte CMC

Die Verstärkung von CMC kann sowohl mit Endlosfasern als auch mit Kurzfasern erfolgen. Die zugrunde liegende Theorie der Rissumlenkung an der Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix bleibt davon weitgehend unberührt, jedoch muss nun im Kontext der Kraftübertragung betrachtet werden, welche Länge die Fasern mindestens haben müssen, um die für schadenstolerante CMC notwendigen Kriterien erfüllen zu können. Im Gegensatz zu endlosfaserverstärkten CMC gibt es jedoch für kurzfaserverstärkte CMC kein allgemein gültiges Modell für das mechanische Verhalten dieser Werkstoffe oder ihre Schadensmechanismen. Die Grundlagen der Theorien zur Verstärkung mit Kurzfasern stammen dabei überwiegend aus dem Bereich polymerer oder metallischer Verbundwerkstoffe [115].

Die verstärkende Wirkung hängt bei Kurzfasern überwiegend von der Faserlänge, dem Faserdurchmesser und dem Faservolumengehalt ab. Die eingesetzte Matrix bzw. eine entsprechende Beschichtung hat darüber hinaus Einfluss auf die Scherkräfte, welche zwischen Fasern und Matrix wirken [116]. Um die schadenstoleranten Mechanismen nutzen zu können, dürfen Fasern die sogenannte kritische Faserlänge nicht unterschreiten. Erst ab dieser Länge können die auf die Fasern durch Scherkräfte übertragenen Belastungen die Festigkeit der Fasern überschreiten und zu einem Bruch der Fasern führen. Sind die Fasern zu kurz, werden sie ohne Bruch aus der Matrix herausgezogen [117]. Um die kritische Faserlänge $l_{\text{krit.}}$ gemäß Formel 2.4 abschätzen zu können, werden die Zugfestigkeit der Fasern σ_{Faser} , deren Durchmesser d_{Faser} sowie die Scherfestigkeit der Matrix bzw. Grenzschicht $\tau_{\text{Interface}}$ benötigt [115, 117, 118].

$$l_{\text{krit.}} = \frac{\sigma_{\text{Faser}} \cdot d_{\text{Faser}}}{\tau_{\text{Interface}} \cdot 2} \quad (2.4)$$

Die zu erwartende Festigkeit des Verbundwerkstoffes σ_{Verbund} kann anschließend mit dem Volumenanteil der Matrix V_{Matrix} , dem Faservolumengehalt FVG und der zum Versagen der Fasern auf die Matrix wirkenden Spannung σ_m' mittels Gleichung 2.5 für Fasern mit einer Länge $l \geq l_{\text{krit.}}$ bestimmt werden [117]. Hier wird deutlich, dass die erreichbare Festigkeit im Verbund mit der Länge der Fasern zusammenhängt. Je länger die Faser werden, desto größer wird auch die zu erwartende Festigkeit. Die Festigkeit von endlosfaserverstärkten Werkstoffen können kurzfaserverstärkte Verbundwerkstoffe dennoch nicht erreichen [119], die Steigerung der Bruchzähigkeit kann jedoch über dem

Niveau der Langfaserverstärkung liegen [115, 120].

$$\sigma_{\text{Verbund}} = FVG \cdot \sigma_{\text{Faser}} \cdot \left(1 - \frac{l_{\text{krit.}}}{2 \cdot l}\right) + V_{\text{Matrix}} \cdot \sigma_m' \quad (2.5)$$

Der Einfluss unterschiedlicher Faserlängen wurde für Ox/Ox durch das händische Ablegen von Fasern unterschiedlicher Länge mit einer unidirektionalen Ausrichtung untersucht [121]. Da gemäß Formel 2.4 für Ox/Ox eine kritische Faserlängen von mindestens 1,7 mm bis 10 mm eingesetzt werden muss, um ein schadenstolerantes Verhalten zu erreichen [115], wurden Faserlängen zwischen 7 mm bis 112 mm ebenso wie Endlosfasern untersucht. Das Einbringen von 7 mm langen Fasern führte bereits zu einem schadenstoleranten Bruchverhalten, die Festigkeit wurde gegenüber der Matrix ohne Fasern jedoch nicht verbessert. Ab einer Faserlänge von 14 mm ist eine Erhöhung der Biegefestigkeit zu beobachten. Die maximale Festigkeit wurde erwartungsgemäß mit einer Verstärkung durch Endlosfasern erreicht [121]. Die durch Gleichung 2.5 prognostizierte Steigerung der Festigkeit mit steigender Faserlänge konnte somit für Ox/Ox bestätigt werden.

Ein großer Vorteil der kurzfaserverstärkten Ox/Ox ist jedoch die Kostenersparnis im Vergleich zu gewebeverstärkten Ox/Ox, welche allein durch die Verwendung von Rovings bei ca. 30 % liegt [82]. Außerdem können durch die Möglichkeit der Automatisierung weitere Kosten gespart werden. Die Herstellung von kurzfaserverstärkten Ox/Ox wurde deshalb mittels Spritzguss [122–125], dem 3D-Druck [126, 127] oder einem direkten Faserspritzprozess [82, 121, 128, 129] untersucht. Sowohl beim Spritzguss als auch bei der Herstellung mittels 3D-Druck kommt es während des Prozesses zu einer Ausrichtung der Fasern in Fließrichtung, jedoch sind die erreichbaren Faserlängen aufgrund der Prozesse eingeschränkt. Durch die Herstellung einer Spritzgussmasse liegen die im Bauteil erreichbaren Faserlängen bei 64 μm bis 300 μm [123, 125], beim 3D-Druck wurden Faserlängen von 140 μm bis 500 μm erreicht [126, 127]. Trotz geringer Faserlänge konnten energiedissipierende Effekte wie Rissumleitung und Pull-Out erreicht werden.

Der direkte Faserspritzprozess ermöglicht Faserlängen von 14 mm bis 112 mm [121, 128]. Zur Herstellung der Proben wurde ein Industrieroboter in Kombination mit einer Faserschneideinheit und einer „High Volume Low Pressure“ Spritzpistole verwendet. Die Fasern werden nach dem Schneiden von einem Schlickerstrahl mitgerissen, im Flug infiltriert und auf einer Form aufgetragen (vgl. Abbildung 2.11) [82, 121, 128, 129]. Der Roboter ermöglicht die freie Wahl der Spritzbahn und ist intuitiv über eine Software zu programmieren [130]. Durch das direkte Auftragen der Fasern kommt es nicht zu einer

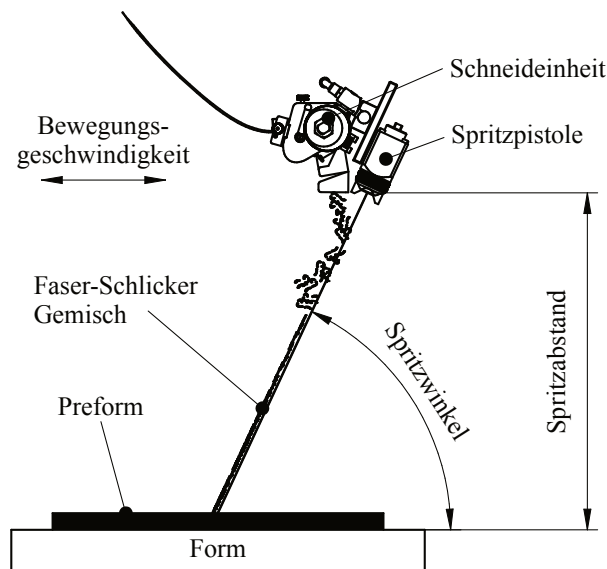


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des automatisierten Roboterspritzprozesses nach Winkelbauer et al. [121].

Ausrichtung der Faserbündel, weshalb ein flächenisotroper Werkstoff hergestellt werden kann [121].

Mit diesem flächenisotropen Werkstoff wurde erneut der Einfluss der Faserlänge auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Auch bei isotroper Anordnung konnte eine Steigerung der Festigkeit von 133 MPa auf 163 MPa mit steigender Faserlänge beobachtet werden, jedoch war die Steigerung weniger ausgeprägt als bei unidirektional verstärkten Ox/Ox. Die durch den Faserspritzprozess erreichbare Festigkeit ist geringer als die bei Geweben erreichbare Festigkeit in Faserrichtung, jedoch höher als die „off-axis“-Eigenschaften der gewebeverstärkten Ox/Ox. Darüber hinaus gibt es keine Abhängigkeit der Eigenschaften von der Belastungsrichtung [128].

2.8 Einfluss der Porosität auf WMC

In Kapitel 2.6 wurden die Herstellung sowie die Eigenschaften von Ox/Ox dargestellt. Bei der Entwicklung der Materialien wurde darauf geachtet, die für ein schadenstolerantes Verhalten notwendige Porosität von 30 % bis 40 % nicht zu unterschreiten. Da durch die schwache Matrix jedoch die „off-axis“-Eigenschaften sowie die Scherfestigkeit vermindert sind, wurde der Einfluss der Porosität auf die Eigenschaften der WMC untersucht. Die Porosität kann dabei durch wiederholtes Infiltrieren mit einem Precursor oder einer

Suspension gesenkt und eingestellt werden. Da in den meisten Veröffentlichungen die Herstellung eines Werkstoffes mit möglichst hoher Festigkeit bei gleichzeitig schadenstolerantem Verhalten angestrebt wurde, sind Versuche nach dem Erreichen dieses Zieles oder bei einer Verschlechterung der Eigenschaften meist eingestellt worden. Dennoch lassen sich darüber Aussagen über den Einfluss der Porosität treffen.

Wamser et al. [96] stellten zunächst ein Material (N610/YAG-ZrO₂) mit einer hohen Porosität von 36,2% (\cong 57% Matrixporosität) her, welches durch die schwache Matrix und auftretende Delaminationen nur eine Biegefestigkeit von 155 MPa aufwies. Um diese zu optimieren, wurden Nachinfiltrationen mit Zirkonium-n-Butoxid durchgeführt, welche die Porosität auf 32,2% (\cong 51% Matrixporosität) senkten. Gleichzeitig verbesserte sich die Festigkeit auf 341 MPa. Eine weitere Infiltration senkte die Porosität auf 30,9% (\cong 49% Matrixporosität), wodurch sich die Festigkeit wieder verschlechterte. Die In-Plane-Festigkeit an Biegeproben zeigte keine Verschlechterung und stieg von 155 MPa auf 309 MPa. Die Festigkeitszunahme verringerte sich jedoch von der zweiten zur dritten Infiltration. Die interlaminaire Scherfestigkeit dagegen profitierte von allen Infiltrationen und stieg von 4,9 MPa auf 11,7 MPa gleichmäßig an [96]. Die Zu- und Abnahme der Festigkeit wurde mit einem anderen Material (N720/Al₂O₃-Mullit) von Li et al. [131] bestätigt. Dabei wurde zunächst ebenfalls ein Anstieg der Festigkeit festgestellt, welche sich nach Erreichen einer Maximalfestigkeit jedoch wieder verringerte. Bei der genannten Publikation wurde die Biegefestigkeit nur über die In-Plane-Festigkeit bestimmt, jedoch wurde die Porosität über einen größeren Bereich variiert (33% bis 57% Matrixporosität), weshalb der bei Wamser et al. [96] noch nicht sichtbare Verlust der In-Plane-Biegefestigkeit sichtbar wurde (vgl. Abbildung 2.12).

Der Einfluss der Porosität wurde von Mattoni et al. [106] gezielt durch Nachinfiltrationen mit Al₂Cl(OH)₅ untersucht. Der geprüfte Porositätsbereich lag deutlich unterhalb der bisher genannten Publikationen und gab daher einen besseren Einblick bei einer für das schadenstolerante Verhalten kritischen Matrixporosität von 29% bis 35%. Die In-Plane-Festigkeit der Proben nahm dabei mit sinkender Porosität deutlich ab, während ebenso das schadenstolerante Verhalten sank. Dies zeigte sich durch eine verminderte Brucharbeit und einen geringeren Anteil an Faser-Pull-Out. Die Scherfestigkeit stieg von 10 MPa auf 12 MPa, bevor sie durch weitere Infiltrationen auf 8 MPa verringert wurde.

Auch bei kurzfaserverstärkten Ox/Ox beeinflusst die Porosität die Eigenschaften maßgeblich. Untersuchungen an additiv gefertigtem Material zeigten eine Verdopplung von Festigkeit und Bruchzähigkeit durch eine Verringerung der Porosität nach drei

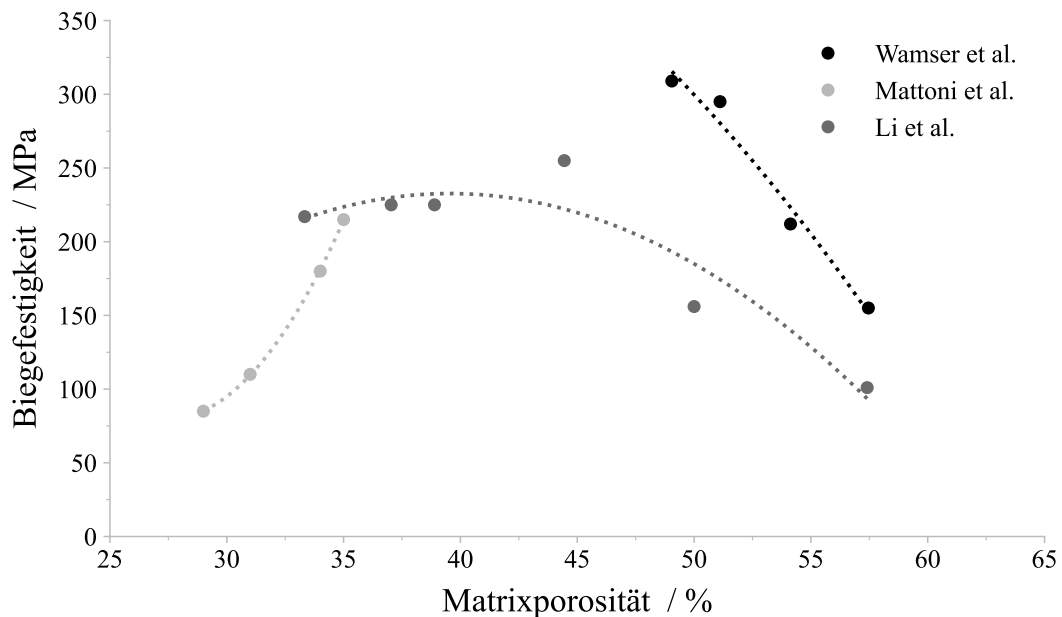


Abbildung 2.12: Einfluss der Porosität auf die Biegefestigkeit von Ox/Ox. Die Daten stammen aus Veröffentlichungen von Wamser et al. [96], Mattoni et al. [106] und Li et al. [131].

Sol-Gel-Infiltrationen mit einem Al_2O_3 -Precursor [132]. Weitere Infiltrationen senkten die Festigkeit jedoch wieder, da es durch die dichtere Matrix zu mehr Spannungskonzentrationen um die Fasern und daher zu einem vorzeitigen Versagen kam. Darüber hinaus verursachte die bessere Anbindung der Matrix an die Fasern eine Verringerung des Faser-Pull-Outs, wodurch sich auch die Zähigkeit des Materials verschlechterte [132]. Die Einordnung des Materials in das Modell von He und Hutchinson [8] zeigt mit steigender Anzahl an Infiltrationen und infolge dessen mit sinkender Porosität eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Risseinleitung in die Fasern, wodurch die festgestellte verminderte Zähigkeit des Verbundwerkstoffes unterstrichen wurde [132]. Da die Bedingungen für die Rissumlenkung jedoch immer erfüllt waren, konnte hier noch keine Aussage über den Verlust des schadenstoleranten Verhaltens getroffen werden. Durch die geringe Faserlänge von $400\ \mu\text{m}$ glich das Bruchverhalten dem von gekerbten monolithischen Proben mit stabilem Risswachstum (vgl. Abbildung 2.7).

3 Zielsetzung

Da viele Ox/Ox auf dem WMC-Konzept basieren, ist eine hohe Matrixporosität für das Einstellen eines schadenstoleranten Verhaltens von großer Bedeutung, da diese die energiedissipierenden Mechanismen ermöglicht. Das Modell von He und Hutchinson [8] beschreibt dabei unabhängig vom gewählten Konzept (WIC bzw. WMC) die Grundlagen, in welchem Verhältnis die mechanischen Eigenschaften von Fasern und Grenzfläche zueinander stehen müssen, damit es zu einer Rissumlenkung kommen kann. Dieses Modell bildet die Basis für die Betrachtungen in der vorliegenden Arbeit. Ziel ist es, den am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe entwickelten Ox/Ox als Beispielwerkstoff einzuordnen und die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Matrixporosität zu charakterisieren. Dadurch kann die Entwicklung zukünftiger Ox/Ox erleichtert werden. Eine erste Beurteilung der Eignung verschiedener Matrixwerkstoffe wurde dabei schon anhand von monolithischen Proben ermöglicht. Zur Erreichung dieses Zieles und zur Entwicklung der Methodik wurde der Beispielwerkstoff in drei verschiedenen Stadien (monolithisch, gewebeverstärkt und kurzfaserverstärkt) untersucht. Für alle Stadien wurde die Porosität durch Infiltrationen gezielt gesenkt. Entsprechend des genannten Modells wird hierdurch eine Änderung des schadenstoleranten Verhaltens vorhergesagt. Durch die Betrachtung der reinen Matrix kann nach der Einordnung eine Prognose für den Verbundwerkstoff erstellt werden, inwiefern sich das schadenstolerante Verhalten ändern wird. Diese Prognose wurde im weiteren Verlauf der Arbeit am realen Ox/Ox überprüft. Durch die einheitliche Behandlung und das gezielte Einstellen der Porosität wurde die Vergleichbarkeit aller Versuchsreihen gewährleistet. Das gewählte Beispielsystem bietet außerdem den Vorteil, dass es mit gleicher Matrix sowohl für Kurzfaserverstärkung als auch für die Verstärkung mittels Geweben verfügbar ist. Dadurch kann der Einfluss bei einer flächenisotropen Verstärkung durch Kurzfasern ebenso wie bei einer anisotropen Verstärkung durch Gewebe untersucht werden.

Den ersten Teil der Untersuchungen bildet die reine Matrix des Systems, ohne den Einfluss der Faserverstärkung miteinzubeziehen. Diese Betrachtungen ordnen das Material in das Modell von He und Hutchinson [8] ein und ermöglichen damit eine erste Vorhersage über die Eignung der Matrix für einen schadenstoleranten Ox/Ox. Hierfür müssen zunächst die Bruchenergien sowie die Elastizitätsmoduln von Fasern und Matrix bestimmt werden. Da die Fasern als kommerzielles Produkt bereits umfassend charakterisiert

wurden, können die Werte für die Einordnung aus den entsprechenden Publikationen sowie den Angaben des Herstellers entnommen werden [29, 62, 66]. Die Eigenschaften der Matrix sind jedoch maßgeblich vom jeweiligen System abhängig und wurden in dieser Arbeit untersucht. Da zu diesem Zeitpunkt noch keine Fasern verwendet werden, kommen Methoden für monolithische Keramiken zum Einsatz.

Um die durch die Untersuchung der Bruchenergie getroffenen Prognosen zu überprüfen, wurden die am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe entwickelten Ox/Ox ebenso wie die monolithischen Proben infiltriert. So konnte die Matrixporosität im gleichen Bereich eingestellt und somit der Einfluss sinkender Porosität auf das Verhalten des Ox/Ox untersucht werden. Die Infiltration erfolgte sowohl an gewebeverstärkten als auch bei kurzfaserverstärkten Proben, wodurch neben der Porosität auch der Einfluss der Ausrichtung der verstärkenden Phase betrachtet werden kann. Der Vergleich mit den Prognosen aus der Untersuchung der monolithischen Matrix wurde anschließend zur Beurteilung der Methode herangezogen. Im Erfolgsfall können Kosten und Zeitaufwand für die Entwicklung neuer Matrixsysteme verringert werden, da Herausforderungen z. B. bei der Infiltration von Faserhalbzeugen zunächst außer acht gelassen werden können.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse müssen verschiedene Fehlerquellen mit einbezogen werden. Die zur Herstellung verwendeten Verfahren wurden weitgehend manuell durchgeführt und unterliegen daher Schwankungen. Während die Gewebe kommerziell bezogen und nur manuell mit Schlicker infiltriert wurden, wurden die Fasern für die Kurzfaserverstärkung als Endlosrovings auf einer Rolle bezogen und in einem am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe entwickelten Roboterspritzprozess geschnitten, infiltriert und auf eine Oberfläche aufgetragen. Die so hergestellten Lagen wiesen jedoch nicht die von einem kommerziell etablierten Prozess erreichbare Homogenität auf, wie es bei den Geweben der Fall ist. Weitere Einflussfaktoren bilden Sinterbedingungen, Korngröße und Porenform sowie -größe. Diese sind bei der Einordnung der Ergebnisse mit zu beachten, gelten aber durch die gleiche Materialwahl und gleichen Prozessbedingungen für alle Versuchsreihen gleichermaßen. Um trotz erhöhter Streuung durch manuelle Prozesse ein aussagekräftiges Bild zu erhalten, wurde insbesondere für die Betrachtung monolithischer sowie kurzfaserverstärkter Proben eine höhere Probenanzahl gewählt, um die statistische Signifikanz der Ergebnisse sicherstellen zu können.

4 Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Durchführung umfasst alle Schritte von der Aufbereitung der Rohstoffe über die Herstellung der Proben bis hin zu deren Charakterisierung. Im Folgenden sollen die einzelnen Schritte sowie die verwendeten Materialien und Methoden kurz beschrieben werden.

4.1 Schlickeraufbereitung

Die Herstellung aller Proben basierte auf einem wässrigen Schlicker, welcher in Formen abgegossen oder im Falle von Ox/Ox in die Faserhalbzeuge infiltriert wurde. Die Eigenschaften des Schlickers (Rheologie, Partikelgrößenverteilung, Feststoffgehalt) wurden für die Herstellung von gewebeverstärkten Ox/Ox optimiert und mussten daher für die Herstellung monolithischer Abgüsse angepasst werden. Für den Faserspritzprozess wurde ein für dieses Verfahren bereits etablierter Schlicker verwendet, welcher die gleichen Matrixeigenschaften wie bei langfaserverstärkten Ox/Ox ermöglichte.

Die Basis des Schlickers bildeten die gemäß des WMC-Konzept ausgewählten Pulver. Diese entsprachen dem vom Lehrstuhl Keramische Werkstoffe entwickelten Materialsystem [98, 99, 129] und setzten sich aus zwei verschiedenen Al_2O_3 -Pulvern und einem ZrO_2 -Pulver zusammen. Das Al_2O_3 -Pulver CT 3000 SG (Almatis, Deutschland) bildete mit einem d_{50} von $0,7\ \mu\text{m}$ bei dieser Zusammensetzung die „grobe“ Pulverkomponente, während das feinere Al_2O_3 TM-DAR ($d_{50}=0,2\ \mu\text{m}$ [133], Taimei Chemicals, Japan) und das ZrO_2 -Pulver TZ-3Y-E ($d_{50}=0,1\ \mu\text{m}$, Tosoh Corp., Japan) den Feinanteil bildeten. Die Pulver wurden in der Zusammensetzung 70/5/25 Gew.% (CT 3000 SG/TM-DAR/TZ-3Y-E) als Matrixmaterial verwendet.

Die Schlicker für die Herstellung monolithischer Abgüsse, gewebeverstärkter Ox/Ox sowie kurzfaserverstärkter Ox/Ox unterschieden sich primär in ihrem Glycerinanteil, dem Feststoffgehalt sowie der etwaigen Zugabe von Bindern, um die Handhabbarkeit zu verbessern. Ausgangssystem war das für die Infiltration von Gewebestrukturen entwickelte Schlickersystem mit einem Feststoffgehalt von 67 Gew.%, einem Glycerinanteil von 26 Gew.% (99,5 % AnalaR NORMAPUR®, VWR, Deutschland) bezogen auf die Pulvermenge und einem Dispergatoranteil von 1,5 Gew.% (Sokalan PA15, BASF, Deutschland). Das Glycerin ermöglichte eine rissfreie Trocknung der Grünkörper und darüber hinaus

die gezielte Einstellung des Wasseranteils durch einen Konditionierungsschritt in einem Klimaschrank [93].

Um Agglomerate zu zerkleinern und eine gute Homogenisierung des Schlickers zu erreichen, wurden diesem ZrO₂-Mahlperlen (SiLibeads type ZY, Sigmund Lindner GmbH, Deutschland) mit einem Durchmesser von 3 mm zugegeben. Der Schlicker wurde anschließend für mindestens 20 h auf einem Rollenbock aufbereitet. Ziel der Dispergierung war eine Partikelgrößenverteilung, welche keine Agglomerate mit einer Größe von über 5 µm zurückließ.

Die Herstellung sowie die Pulverkomponenten und deren Anteile waren für alle Schlicker gleich. Aufgrund von Segregationseffekten musste der Glycerinanteil für die Herstellung von monolithischen Abgüssen von 26 Gew.% auf 16 Gew.% gesenkt werden. Für den Faserspritzprozess wurde ein Schlicker mit einem niedrigeren Feststoffgehalt von 60 Gew.% verwendet. Diesem wurde für den im Anschluss an das Spritzen notwendigen Vakuumpressvorgang 0,5 Gew.% Binder (PLEXTOL™ B 500, Synthomer plc., Großbritannien) zugegeben.

4.2 Herstellung monolithischer Matrixabgüsse

Die Matrix hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des oxidischen Verbundwerkstoffes. Um diese unabhängig von den Fasern untersuchen zu können, wurden Abgüsse der Matrix ohne Verstärkung hergestellt. Da während der Infiltration und Trocknung der in dieser Arbeit untersuchten Ox/Ox keine gesonderte Verdichtung der Matrix erfolgte (vgl. Kapitel 4.3), sollten auch die Abgüsse eine möglichst ähnliche Behandlung erfahren. Dadurch ist die Herstellung von Biegeproben über das klassische Schlickergussverfahren nicht möglich, da in diesem Falle durch die Verwendung von Gipsformen ein dichter Scherben gebildet wird als im Ox/Ox. Die damit einhergehende unterschiedliche Porosität und damit verbunden anderen Eigenschaften vermindern die Aussagekraft eines Vergleichs. Als Alternative wurde der für die Infiltration und anschließende Lamination von Gewebelagen optimierte Schlicker in nicht-kapillaraktiven Formen abgegossen und getrocknet, um so eine vergleichbare Matrix zu erhalten. Der Herstellungsprozess bis zur vollständigen Trocknung ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt.

Da die Dicke der Bruchenergieproben in Anlehnung an die Literatur auf mindestens 5 mm festgelegt wurde [53], kam es bei der Herstellung von Platten zu trocknungsbeding-

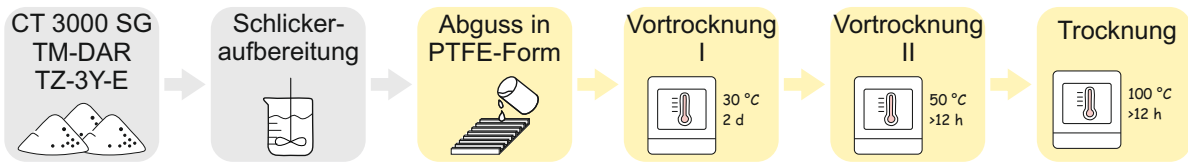


Abbildung 4.1: Prozessschema für die Herstellung monolithischer Proben.

ten Rissen sowie Spannungsrissen während des Sinterns. Deshalb wurde der Schlicker direkt in Stäbchenform gegossen, da so ein Reißen der Proben vermieden werden konnte. Hierzu wurde eine endkonturnahe Form aus Polytetrafluorethylen (PTFE) mit den Innenabmessungen $60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ hergestellt. Durch die Verwendung von PTFE konnte die Benetzung der Form mit dem Schlicker gering gehalten werden, wodurch sich die Grünkörper während der Trocknung von der Form lösten und ein Reißen der Proben verhindert werden konnte. Durch die hohe Probendicke musste neben dem leichten Ablösen des Materials von der Form auch eine langsame Trocknung gewährleistet werden. Für eine reproduzierbare Trocknung bei möglichst geringem gerätetechnischem Aufwand wurde eine wasserdampfdurchlässige Polyethylen-Membran (DuPont™ Tyvek® 1057D, DuPont, USA) zu einem Sack verklebt, in welchem die Proben im Trockenschrank getrocknet wurden. Durch die Membran wurde eine unkontrollierte Trocknung verhindert, da sich innerhalb des Sackes zunächst eine vom Wassergehalt der Proben abhängige

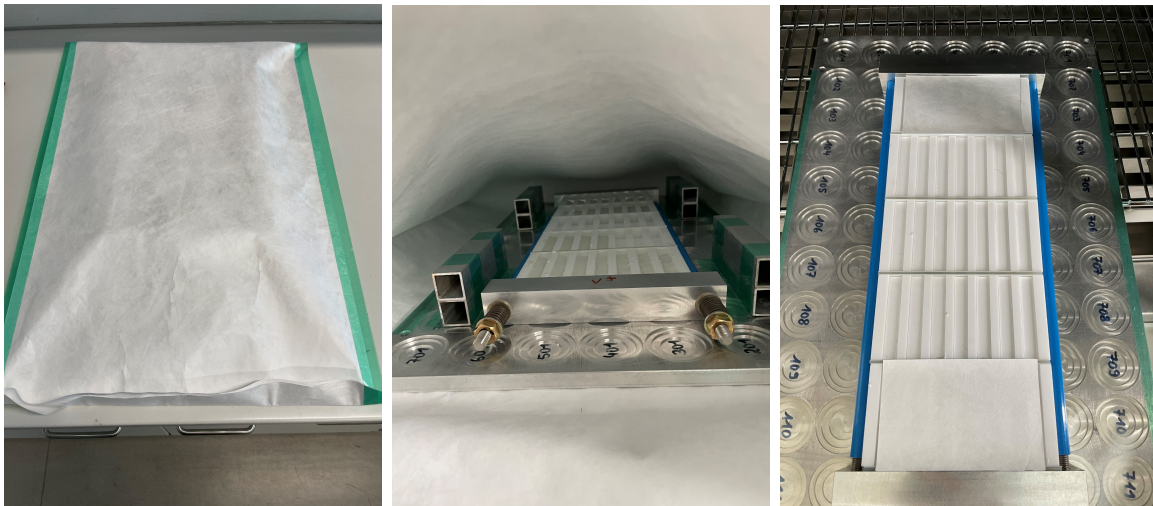


Abbildung 4.2: Trocknung der Proben für die Bruchenergie-Prüfung. Ein wasserdampfdurchlässiger Sack ermöglichte bei konstanter Temperatur eine schonende, rissfreie Trocknung durch ein sich selbst regulierendes Glycerin/Wasser-Gleichgewicht.

Luftfeuchtigkeit einstellte. Die Membran gibt die Luftfeuchtigkeit nur langsam an den Trockenschrank ab, wodurch über die Temperatureinstellung die Luftfeuchtigkeit gesteuert werden konnte. Das Material wurde zunächst bei 30 °C für zwei Tage getrocknet. Anschließend wurde die Temperatur für mindestens 12 h auf 50 °C erhöht, um eine zuverlässige Entformbarkeit zu gewährleisten. Nach dem Entformen wurden Grate mittels Schleifpapier entfernt und die Proben bei 100 °C vollständig getrocknet. Abbildung 4.2 zeigt den verklebten Sack, den Aufbau der Formen in seinem Inneren sowie die gefüllten PTFE-Formen.

4.3 Herstellung von Ox/Ox

Nachfolgend wird die Herstellung der faserverstärkten Ox/Ox-Proben beschrieben. Die Verstärkung erfolgte sowohl mittels Gewebeverstärkung als auch durch Kurzfasern. Während die gewebeverstärkten Platten händisch hergestellt wurden, erfolgte die Herstellung der kurzfaserverstärkten Platten durch den von Winkelbauer et al. [121] entwickelten Roboterspritzprozess.

4.3.1 Gewebeverstärkte Ox/Ox

Bei gewebeverstärkten Ox/Ox kamen in dieser Arbeit ausschließlich 3M™ Nextel™ 610 (N610) Fasern mit 3000 den (3M, USA) zum Einsatz. Diese wurden als 8 Harness Satin-Gewebe (DF19) verarbeitet. Der Prozessablauf ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Da für den Webprozess und die Handhabung eine Schlichte auf die Fasern aufgebracht wurde, musste diese für die Anwendung in einem gewebeverstärkten Ox/Ox zunächst

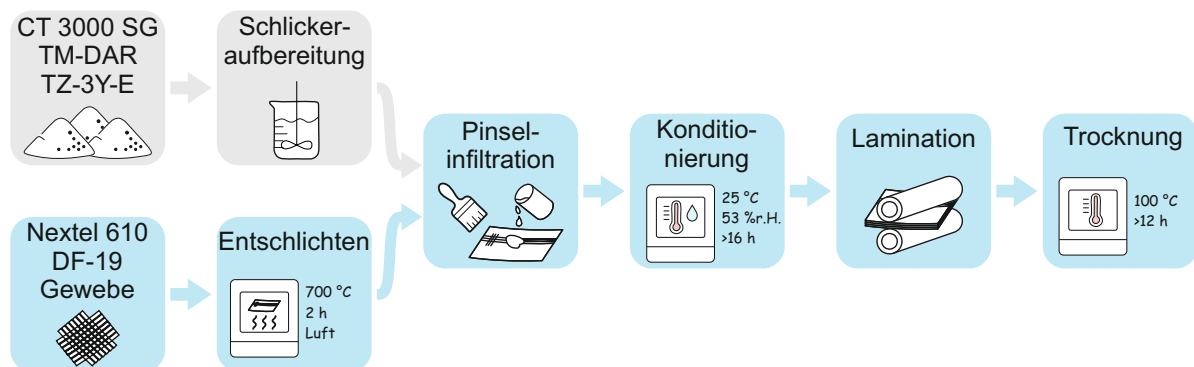


Abbildung 4.3: Prozessschema für die Herstellung gewebeverstärkter Ox/Ox.

entfernt werden. Dies erfolgte durch die Oxidation der Beschichtung bei 700 °C für 2 h an Luft. Die entschlichteten Gewebe wurden anschließend durch Pinselinfiltration mit dem Matrixschlicker infiltriert. Durch den Feststoffgehalt des Schlickers (vgl. Kapitel 4.1) war die Viskosität sehr niedrig, wodurch eine vollständige Infiltration der Faserbündel gewährleistet war. Die infiltrierten Lagen wurden anschließend auf einer wasserdampfdurchlässigen Membran (DuPont™ Tyvek® 1443R) abgelegt und in einem Klimaschrank bei 53 %r.H. und einer Temperatur von 25 °C konditioniert. Durch die Konditionierung wurde den Prepregs Wasser entzogen und so der Feststoffgehalt im Schlicker erhöht. Darüber hinaus änderte sich das Verhältnis von Wasser zu Glycerin, wodurch sich die Klebrigkeit einstellen lies. Die so vorbereiteten Gewebelagen wurden anschließend zu einem Laminat gestapelt. Für die Infiltrationsreihen wurden vier Lagen Gewebe aufeinander gestapelt, um eine Materialdicke von 1,5 mm zu erreichen. Um neben der Drei-Punkt-Biegefestigkeit auch die interlaminare Scherfestigkeit untersuchen zu können, wurden für eine weitere Platte zehn Lagen gestapelt, um eine Probendicke von 3 mm für die entsprechenden Versuche zu erhalten.

Die Stapel wurden anschließend in einer Rollenpresse laminiert, um überschüssigen Schlicker zu entfernen und einen Faservolumengehalt von >40 % zu ermöglichen. Die Konsolidierung erfolgte dabei schrittweise, um das Verschieben der einzelnen Lagen zueinander zu verhindern. Nach der Konsolidierung wurden die Platten bei 100 °C getrocknet.

4.3.2 Kurzfaserverstärkte Ox/Ox

Die Herstellung der Prepregs für kurzfaserverstärkte Ox/Ox (KF-Ox/Ox) wurde mittels eines Roboterspritzprozesses durchgeführt [121, 128]. Der Prozessablauf ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die 10 000 den N610-Fasern wurden der Schneideinheit als Innenabzug zugeführt. Die an einem Sechachsroboterarm (TX2-90L, Stäubli International AG, Schweiz) montierte Schneideinheit schnitt die Fasern auf eine Länge von 14 mm. Im Gegensatz zur Herstellung von gewebeverstärkten Ox/Ox wurden die Fasern für den Spritzprozess nicht entschlichtet, da ansonsten die Zuführung und das Schneiden der Fasern nicht möglich gewesen wären. Untersuchungen zeigten jedoch, dass trotz Schlichte keine negativen Auswirkungen auf das schadenstolerante Verhalten des KF-Ox/Ox zu erwarten waren [121]. Der Schlicker wurde über einen Drucktopf zu einer Sprühpistole gefördert und anschließend auf ein

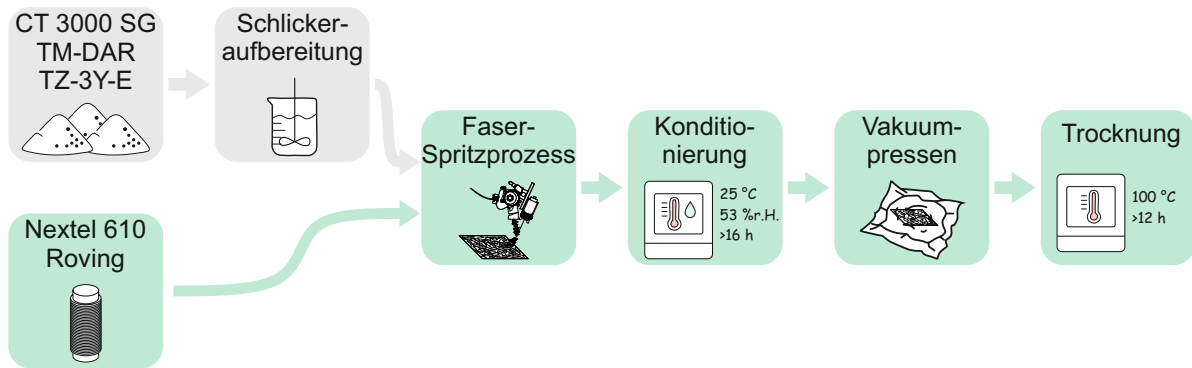


Abbildung 4.4: Prozessschema für die Herstellung kurzfaserverstärkter Ox/Ox.

Gitter gesprüht. Die Fasern fielen dabei in den Schlickerstrahl, wurden mitgerissen, im Flug infiltriert und auf dem Gitter aufgebracht. Die Bündelstruktur der Fasern blieb dabei erhalten. Der Roboter bewegte die Sprühpistole sowie die Schneideinheit auf einer Mäanderbahn über das Werkstück, wodurch ein Kurzfaser-Prepregs hergestellt wurde. Nach dem Spritzvorgang wurden die Prepregs bei 50 °C für mindestens eine Stunde getrocknet, um den im Schlicker enthaltenen Binder zu aktivieren. Anschließend wurden die Lagen in einem Klimaschrank bei 53 \%r.H. und 25 °C konditioniert. Durch die Aktivierung des Binders sowie die Konditionierung war das nachfolgende Vakuumpressen möglich. Hierfür wurden jeweils vier Lagen Prepregs gestapelt und zwischen zwei Holzfaserverstärkungen in einem Vakuumsack versiegelt. Danach wurde auf einen Druck von $<15\text{ mbar}$ evakuiert und für eine Stunde bei Raumtemperatur gepresst. Für die Vakuumentrocknung wurde die Temperatur auf 65 °C erhöht. Nach einer Haltezeit von mindestens 12 h wurden die Platten aus dem Vakuumaufbau entfernt und für weitere 12 h bei 100 °C vollständig getrocknet.

4.4 Sinterprozess

Der Sinterprozess fand in einem Kammerofen (LH 60/14, Nabetherm, Deutschland) an Luft statt. Die getrockneten Grünkörper aller Versuchsreihen (monolithisch, gewebeverstärkt, kurzfaserverstärkt) wurden alle bei gleichen Bedingungen gesintert, um eine vergleichbare Gefügestruktur zu gewährleisten. Während des Sinterns wurde das nicht-schwindende Netzwerk aus CT 3000 SG durch Halsbildung der feinen Komponenten (TM-DAR + TZ-3Y-E) verbunden, wodurch sich eine für den Werkstoff typische Festigkeit einstellte. Die Pulverkombination bildete darüber hinaus die Submikron-Porosität, welche

für das schadenstolerante Verhalten verantwortlich ist. Die Sintertemperatur wurde so gewählt, dass eine gute Stabilität der Matrix erreicht wurde, jedoch noch kein Kornwachstum innerhalb der verwendeten N610-Fasern auftrat. Die maximale Sintertemperatur betrug daher 1225 °C [82, 93, 121, 128, 134]. Vor Erreichen der Maximaltemperatur wurden Haltezeiten bei 120 °C und 400 °C für 1 h bzw. 2 h durchgeführt, um Reste von Wasser und organischen Komponenten (Dispergator, Glycerin) schonend und vollständig aus dem Grünkörper zu entfernen. Der gesamte Sinterprozess (Abbildung 4.5) fand im Falle von Ox/Ox in einer Schüttung aus grobem Al₂O₃-Granulat (T60, Almatix, Deutschland) statt, um mehrere Platten gleichzeitig sintern zu können und ein Aneinandersintern der Grünkörper zu verhindern. Die monolithischen Proben wurden auf die Schüttung aufgelegt und nicht vollständig mit dem Granulat bedeckt, da diese bei Sintervorgängen mit mehreren Lagen jeweils die oberste Lage bildeten, um Beschädigungen durch die Handhabung der empfindlichen Grünkörper zu vermeiden.

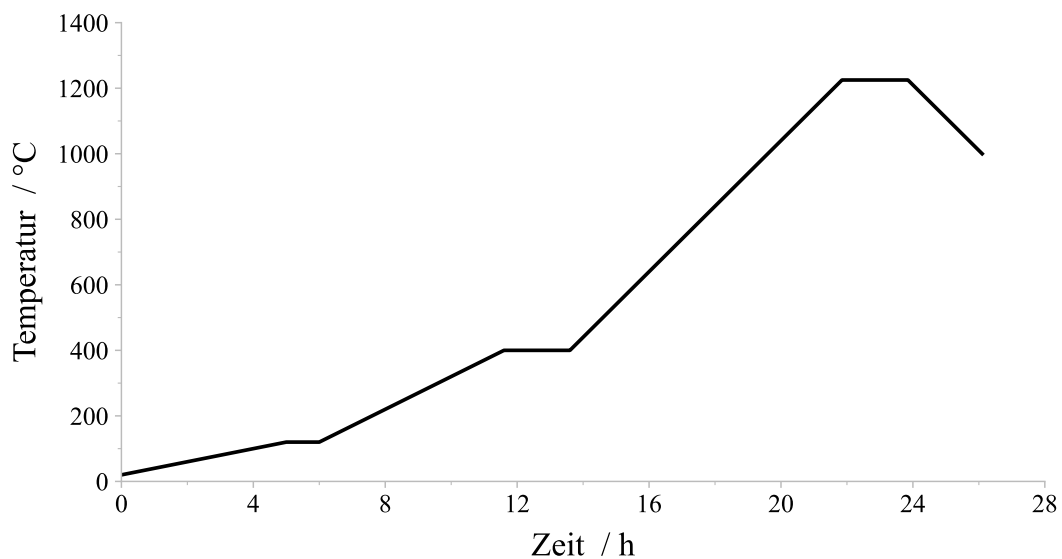


Abbildung 4.5: T-t-Diagramm des geregelten Sinterprozesses an Luft. Die Haltezeiten bei 120 °C und 400 °C dienten dem Entfernen von Wasser und organischen Resten. Die Sintertemperatur von 1225 °C wurde für 2 h gehalten. Die Abkühlung fand geregelt bis 1000 °C und anschließend passiv bis Raumtemperatur statt.

4.5 Infiltration und Wärmebehandlung zum Senken der Porosität

Um die Porosität gezielt zu senken, wurden die Proben mit Zirkonium-n-Butoxid (Alfa Aesar™ Zirconium-n-Butoxide, 80 Gew.% in 1-Butanol) nachinfiltriert. Dieser Precursor kann durch eine thermische Auslagerung in ZrO_2 umgewandelt werden. Bei der Infiltration muss bedacht werden, dass Fasern und Matrix durch entstehende Nebenprodukte bei der Umwandlung des Precursors geschädigt werden können [135]. Daher wurde Zirkonium-n-Butoxide als Precursor ausgewählt, da hierbei keine schädlichen Nebenprodukte entstehen und sich der Precursor in vorherigen Untersuchungen bereits als geeignetes Mittel herausgestellt hat [96]. Das Versuchsdesign war für alle Infiltrationsreihen (Monolith, Gewebe, Kurzfaser) identisch, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Nach dem Sinterprozess lagen 270 monolithische Proben, zwei gewebeverstärkte Platten und drei kurzfaserverstärkte Platten vor. Die beiden gewebeverstärkten Ox/Ox-Platten ($230\text{ mm} \times 230\text{ mm} \times 1,5\text{ mm}$ und $230\text{ mm} \times 115\text{ mm} \times 3\text{ mm}$) wurden in insgesamt neun kleinere Platten mit Abmessungen von jeweils $70\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 1,5\text{ mm}$ bzw. $115\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ aufgeteilt (vgl. Abbildung 4.6). Durch den automatisierten Spritzprozess unterlag die Plattenqualität der kurzfaserverstärkten Proben größeren Schwankungen als bei der Herstellung mit Geweben, weshalb hier direkt alle Biegeproben mit ihren finalen Abmessungen aus den drei gesinterten KF-Ox/Ox-Platten herausgetrennt wurden.

Um den Herstellungseinfluss zu verringern, wurden die Proben anschließend rando-

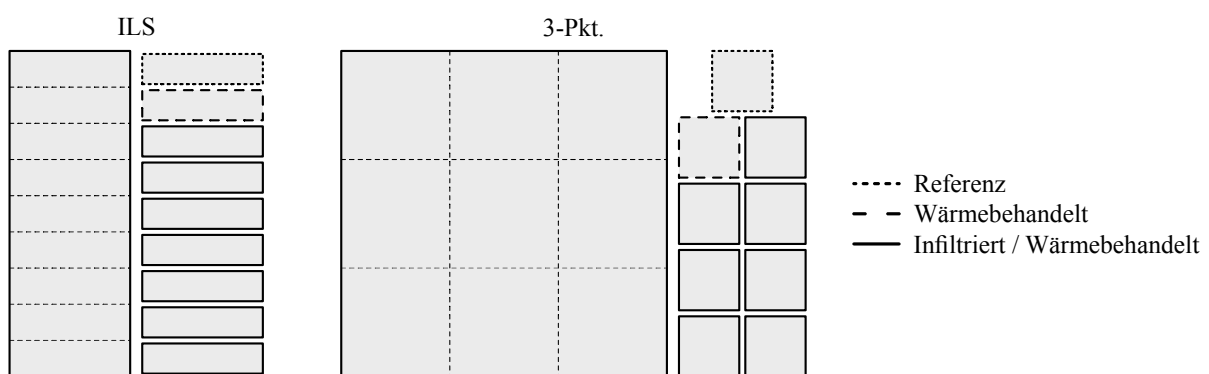


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Aufteilung gewebeverstärkter Ox/Ox nach Wagner et al. [136]. Aus jeweils einer Platte wurden neun kleinere Platten herausgetrennt, um eine gleichmäßige Qualität zu gewährleisten.

misiert neun Gruppen zugeordnet. Die Gruppen dienten als Ausgangsmaterial für die eigentlichen Versuche. Da nach jeder Infiltration eine Auslagerung stattfinden musste, um den Precursor umzuwandeln, wurden infiltrierte Proben einer höheren thermischen Belastung ausgesetzt als nicht infiltrierte Proben. Um den Einfluss der Auslagerung auf die Proben zu untersuchen sowie negative Auswirkungen ausschließen zu können, wurden alle Proben für die Infiltration sowie eine zusätzliche Gruppe von nicht-infiltrierten Proben allen Wärmebehandlungen ausgesetzt. Eine weitere Gruppe wurde keiner Behandlung (weder Infiltration, noch Wärmebehandlung) unterzogen und diente somit als Referenz. Die restlichen acht Gruppen wurden insgesamt sechsmal bei 950 °C für 2 h an Luft ausgelagert. Die siebte Auslagerung fand bei 1225 °C für 2 h statt, um die Kristallisation sowie die vollständige Umwandlung des Precursors in ZrO_2 sicherzustellen. Somit lagen nach der Infiltration von jedem Material Referenzproben (Referenz/Ref.), wärmebehandelte Proben (Wärmebehandelt/WB) sowie ein- bis siebenmal infiltrierte Proben (Inf 1 bis Inf 7) vor.

Die Infiltrationen für eine Versuchsreihe (Monolith, Gewebe, Kurzfasern) wurden mit jeweils derselben Flasche Precursor durchgeführt, damit innerhalb der Versuche keine Variation durch den Precursor entstehen konnte. Die einzelnen Infiltrationen fanden aufeinander aufbauend nach dem gleichen Vorgehen statt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 4.7 dargestellt.

Zunächst wurden die Proben in einem Exsikkator für 2 h bei <15 mbar evakuiert. Anschließend wurde der Precursor über ein Ventil zugegeben, bis alle enthaltenen Proben komplett bedeckt waren. Im nächsten Schritt wurden die Proben sowie der Precursor

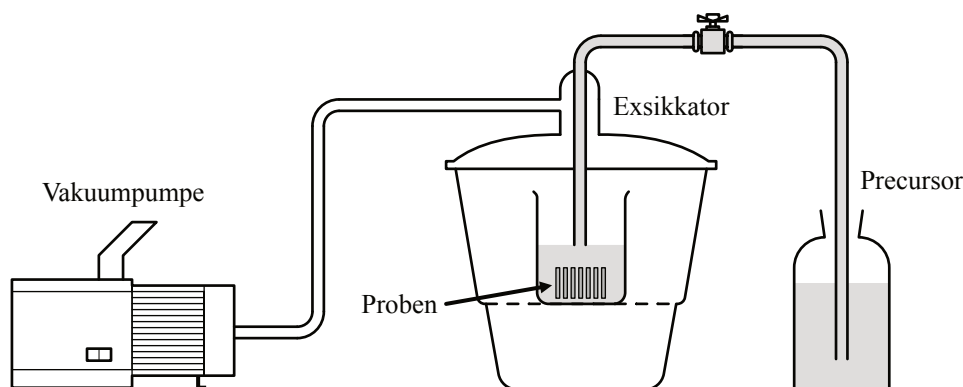


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Infiltration. Die im Vakuum stehenden Proben wurden über ein Ventil mit dem Precursor bedeckt, um eine bestmögliche Infiltration zu gewährleisten.

erneut auf <15 mbar evakuiert und der Druck für 3 h gehalten. Danach wurde der Exsikator belüftet, die Proben aus dem Precursorbad entnommen und auf einer Glasplatte abgelegt. Durch die Luftfeuchtigkeit begann die Hydrolyse des Precursors sowie die Verflüchtigung des Lösungsmittels (Butanol). Nach einer Ruhephase von mindestens 12 h an Laboratmosphäre konnte überschüssiger, hydrolysiertes Precursor von der Proben-

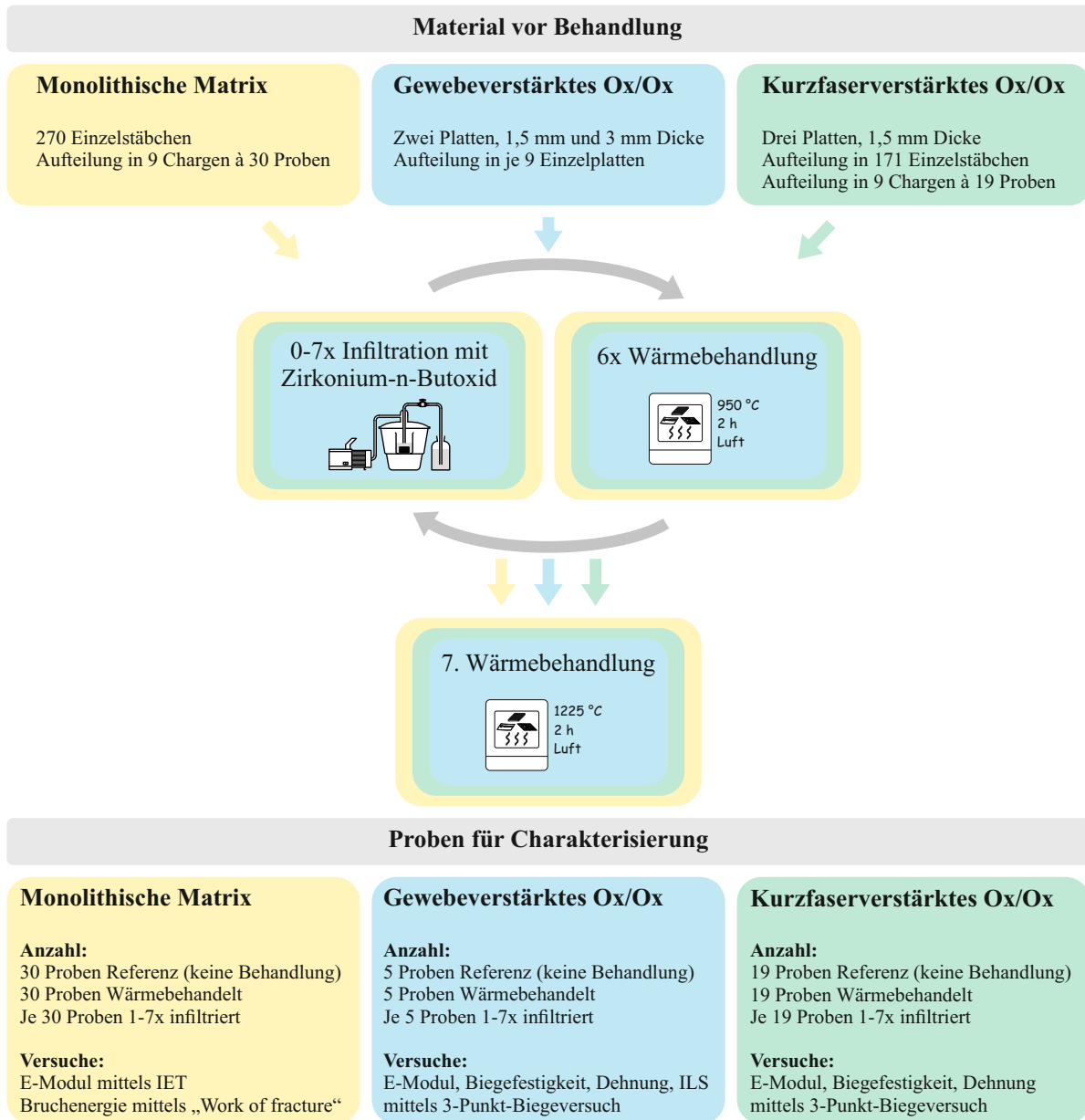


Abbildung 4.8: Prozessschema für die Infiltration zur Senkung der Porosität

berfläche entfernt und die Proben für die Wärmebehandlung vorbereitet werden. Hierfür wurden die Proben nebeneinander auf Al_2O_3 -Granulat gelegt und die Positionen für die Zuordnung nach der Behandlung erfasst. Alle für die Wärmebehandlung vorgesehenen Proben einer Versuchsreihe wurden im selben Prozessschritt ausgelagert, um auch bei der Wärmebehandlung vergleichbare Resultate zu erzielen. Dieser Prozess wurde innerhalb einer Versuchsreihe bis zu siebenmal wiederholt, um die Porosität schrittweise abzusenken. Ein vollständiges Prozessschema sowie die am Ende der Behandlung verfügbaren Proben für die weitere Charakterisierung sind schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt.

4.6 Möglicher Porenverschluss durch Infiltration

Mit jeder Infiltration kann die Porosität nur in begrenztem Maß gesenkt werden. Dieses ist von der Ausbeute des Precursors sowie von der Vollständigkeit der Infiltration des Porenvolumens abhängig. Um schon während der Infiltration das Verfahren überwachen zu können, sollte zunächst anhand der Ausbeute des Precursors und dem vorhandenen Porenvolumen die theoretisch mögliche Senkung der Porosität berechnet werden. Im Anschluss wurde die Porosität der gewebeverstärkten Proben nach jedem Zyklus, bestehend aus Infiltration und Wärmebehandlung, bestimmt. Der Vergleich zwischen 1,5 mm und 3 mm dicken Proben sollte außerdem die Abhängigkeit der Infiltration von der Probendicke untersuchen. Die Grundannahme für die Berechnung des Porenverschlusses ist, dass das gesamte zur Verfügung stehende Porenvolumen bei einer Infiltration gefüllt werden konnte.

Bei einem Volumen $V_{\text{Ges.}}$ und einer Porosität $\Phi_{\text{Ges.}}$ ergibt sich ein maximal füllbares Volumen von $V_{\text{Inf.}}$ gemäß Gleichung 4.1. Nach der Hydrolyse/Trocknung bleibt nur ein Anteil von 41 Gew.% ($A_{\text{Hydrolyse}}$) in der Probe zurück. Zusammen mit der Dichte des hydrolysierten/getrockneten Precursors $\rho_{\text{Precursor}}$, errechnet sich so über Gleichung 4.2 eine Masse $m_{\text{Inf.}}$. Mit einer Ausbeute von 68 Gew.% ($A_{\text{Wärmebehandlung}}$) ergibt sich eine maximale Masse an ZrO_2 durch den Precursor in der Platte (Gleichung 4.3). Wird nun daraus mit der zu erwartenden Dichte für monoklines ZrO_2 das Volumen berechnet, kann aus dem Verhältnis aus verfügbarem Porenvolumen und dem Volumen, welches das umgewandelte ZrO_2 einnimmt, der maximal zu erwartenden Porenverschluss errechnet werden (Gleichung 4.4).

$$V_{\text{Inf.}} = V_{\text{Ges.}} \cdot \frac{\Phi_{\text{Ges.}}}{100 \%} \quad (4.1)$$

$$m_{\text{Inf.}} = 0,4 \cdot V_{\text{Inf.}} \cdot \rho_{\text{Precursor}} \quad (4.2)$$

$$m_{\text{ZrO}_2} = 0,7 \cdot m_{\text{Inf.}} \quad (4.3)$$

$$\text{Maximaler Porenverschluss} = \frac{m_{\text{ZrO}_2}}{V_{\text{Inf.}}} \cdot 100 \% \quad (4.4)$$

$$\text{Maximaler Porenverschluss} = A_{\text{Hydrolyse}} \cdot A_{\text{Wärmebehandlung}} \cdot \frac{\rho_{\text{Precursor}}}{\rho_{\text{ZrO}_2}} \quad (4.5)$$

Gleichung 4.5 ist allein vom Infiltrationsmittel und dessen Verhalten abhängig und kann für beliebige Probengeometrien angenommen werden. Für Zirkonium-n-Butoxid als Precursor mit einer Dichte von $1,16 \text{ g cm}^{-3}$ und der Dichte des monoklinen ZrO_2 (ρ_{ZrO_2}) von $5,75 \text{ g cm}^{-3}$ ergibt sich ein maximaler Porenverschluss von $5,6 \%$.

4.7 Charakterisierung

Nachfolgend soll ein Überblick über die verwendeten Charakterisierungsmethoden gegeben werden. Dabei soll besonders auf die genutzten Parameter und das Vorgehen für die Prüfung eingegangen werden.

4.7.1 Bestimmung von Dichte und offener Porosität mittels Archimedes-Verfahren

Die Bestimmung der Dichte und scheinbaren Porosität erfolgte über das Archimedes-Verfahren gemäß DIN EN 1389 [137] mittels Flüssigkeitsverdrängung. Nach der Bestimmung der Trockenmasse m_1 , der scheinbaren Masse der eingetauchten Probe m_2 sowie der Masse der imprägnierten Probe m_3 kann zusammen mit der Rohdichte der Immersionsflüssigkeit ρ_L (in dieser Arbeit Wasser) die Rohdichte der Probe ρ_b nach Gleichung 4.6 errechnet werden.

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_L \quad (4.6)$$

Die offene Porosität $\Phi_{\text{Ges.}}$ kann mit den gleichen Ausgangsmessungen gemäß Gleichung 4.7 errechnet werden.

$$\Phi_{\text{Ges.}} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad (4.7)$$

Durch das Archimedes-Verfahren kann nur die offene Porosität einer Probe bestimmt werden. Aufgrund der hohen Matrixporosität von WMC ist davon auszugehen, dass

die vorhandene Porosität vollständig aus offener Porosität besteht und somit keine geschlossene Porosität vorhanden ist.

Die mittels Archimedes-Verfahren bestimmte, offene Porosität der Ox/Ox (Gewebe 1,5 mm, Gewebe 3 mm, Kurzfasern) kann herstellungsbedingt verschieden sein. Dies kann auf einen unterschiedlichen FVG sowie den Anteil an Makroporen zurückgeführt werden, welcher durch die Herstellung beeinflusst wird. Die durch die Pulverzusammensetzung bestimmte Submikron-Porosität sollte dagegen bei allen Verfahren gleich sein. Da während der Infiltration durch Kapillarkräfte nur die Submikron-Porosität, nicht jedoch die Makroporosität aufgefüllt wurde, musste für einen Vergleich die Makroporosität herausgerechnet werden. Die dafür notwendigen Gleichungen wurden von Puchas et al. [93] beschrieben und werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Zunächst wurde basierend auf der mittels Archimedes-Verfahren bestimmten Dichte des Bauteils ρ_b , der Dichte der Fasern ρ_F und dem Faservolumengehalt FVG die Dichte der Matrix im Bauteil $\rho_{M,B}$ bestimmt (Gleichung 4.8). Daraus errechnete sich zusammen mit der theoretischen Dichte der Matrix $\rho_{M,t}$ die Matrixporosität $\Phi_{Mat.}$ des Bauteils (Gleichung 4.9). Zusammen mit einer durch Quecksilberporosimetrie bestimmten Submikron-Porosität Φ_{normal} , welche für diesen Werkstoff charakteristisch ist, konnte die Makroporosität $\Phi_{Mak.}$ bestimmt werden (Gleichung 4.10).

$$\rho_{M,B} = \frac{\rho_b - \rho_F \cdot \frac{FVG}{100 \%}}{\left(1 - \frac{FVG}{100 \%}\right)} \quad (4.8)$$

$$\Phi_{Mat.} = \left(1 - \frac{\rho_{M,B}}{\rho_{M,t}}\right) \cdot 100 \% \quad (4.9)$$

$$\Phi_{Mak.} = (\Phi_{Mat.} - \Phi_{normal}) \cdot \left(1 - \frac{FVG}{100 \%}\right) \quad (4.10)$$

Auf diesem Weg wurde eine Makroporosität von 0,3 % für die Drei-Punkt-Gewebe-Platte, 6,4 % für die ILS-Platte und 4,8 % für die kurzfaserverstärkten Proben ermittelt.

4.7.2 Bestimmung der Skelettdichte mittels He-Pyknometrie

Die Skelettdichte entspricht der Dichte ohne offene Porosität. Sollten die Proben geschlossene Porosität enthalten, so ist diese in der mittels He-Pyknometrie bestimmten Dichte enthalten. Die Trockenmasse wird über eine Waage bestimmt, während das Volumen des Körpers V_P durch das verdrängte Gasvolumen bestimmt wird. Helium wird aufgrund

seiner geringen Größe und der geringen Reaktivität mit anderen Stoffen bevorzugt für die Gaspyknometrie verwendet.

$$V_P = V_K + \frac{V_R}{1 - \frac{p_A}{p_E}} \quad (4.11)$$

Das Volumen wurde durch eine Messung mit konstantem Volumen ermittelt. Dabei ist die Probenkammer V_K mit der Referenzkammer V_R über ein Ventil verbunden. Die Volumina beider Kammern sind durch Referenzmessungen bekannt. Die Messung erfolgt durch das Einleiten des Gases in die Probenkammer. Zwischen den Kammern muss eine Druckdifferenz vorhanden sein. Nach Messung des Druckes p_A in der Probenkammer wird durch das Öffnen des Ventils ein Druckausgleich zwischen beiden Kammern geschaffen. Der neue Druck p_E wird ebenfalls gemessen. Mittels Gleichung 4.11 kann anschließend das Probenvolumen bestimmt werden. Zusammen mit der Masse wird hieraus die Dichte errechnet.

4.7.3 Bestimmung des Faservolumengehaltes

Der Anteil an Fasern in einem Ox/Ox bestimmt maßgeblich die Festigkeit, da diese aufgrund der hohen Porosität der Matrix fast ausschließlich auf die Fasern zurückgeführt werden kann. Daher ist die Bestimmung des Faservolumengehaltes (FVG) wichtig, um sowohl die Vergleichbarkeit von Werten untereinander als auch deren Bewertung zu erleichtern. Nach dem Sintern ist es bei CMC nicht mehr möglich, die Fasern von der Matrix zu trennen, weswegen andere Methoden zur Feststellung des FVG angewandt werden müssen. Für gewebeverstärkte Ox/Ox ist dies über das Flächengewicht der Gewebe, die Dichte der Fasern, die verwendete Lagenanzahl und die Dicke der finalen Ox/Ox zu bestimmen.

Der FVG wurde dabei aus dem Volumen der Fasern V_F bezogen auf das Gesamtvolumen der Probe $V_{Ges.}$ berechnet. $V_{Ges.}$ setzt sich für Platten geometrisch aus Länge, Breite und Höhe (l, b, h) zusammen. Für den Faservolumengehalt gilt somit Gleichung 4.12.

$$FVG = \frac{V_F}{l \cdot b \cdot h} \quad (4.12)$$

Das Volumen der Fasern kann aus der Dichte ρ_F sowie der Masse der Fasern errechnet werden. Die Dichte wird vom Hersteller je nach Fasertyp angegeben. Die Masse hängt von der Menge an verwendeten Fasern ab und errechnet sich aus dem Flächengewicht

der Fasern FG_F , Länge l und Breite b der Gewebelagen sowie deren Anzahl N_L . Damit errechnet sich das Volumen der Fasern nach Gleichung 4.13.

$$FVG = \frac{FG_F \cdot l \cdot b \cdot N_L}{\rho_F} \quad (4.13)$$

Durch die Kombination der Gleichungen 4.12 und 4.13 ergibt sich in Gleichung 4.14 der FVG der Platte. Sowohl Länge als auch Breite der Platte spielen demnach keine Rolle für die Berechnung. Dichte und Flächengewicht sind durch den Fasertyp und die Webart vorgegeben und sind im Datenblatt des Herstellers zu finden. Damit ist die Bestimmung des FVG ausschließlich von der Anzahl der verwendeten Lagen sowie der Dicke der fertigen Platte abhängig.

$$FVG = \frac{FG_F \cdot N_L}{\rho_F \cdot h} \quad (4.14)$$

Die Bestimmung des FVG kurzfasergespitzter CMC ist aufgrund der unbekanntem Fasermenge, welche ungleichmäßig auf eine Lage verteilt ist, mit Gleichung 4.14 nicht möglich. Um den FVG dennoch abschätzen zu können, muss die Matrix aus einer gespritzten Probe mit definiertem Volumen entfernt werden. Da dies nur im Grünkörperzustand möglich ist, wurde hierfür eine Probe gespritzt. Durch den wässrigen Schlicker konnte die Matrix mit Wasser herausgewaschen werden. Die Fasern wurden anschließend getrocknet und deren Masse bestimmt. So konnte zusammen mit der aus Herstellerangaben bekannten Dichte ein allgemeiner FVG von etwa 28 % bestimmt werden [121, 128]. Zur Absicherung wurde der FVG zusätzlich durch das Bestimmen der Skelettdichte mittels Helium-Pyknometrie ($\rho_{Ox/Ox} = 4,21 \text{ g cm}^{-3}$) und der Mischungsregel für Feststoffe gemäß Gleichung 4.15 errechnet.

$$V_{\text{Faser}} = \frac{\rho_{Ox/Ox} - \rho_{M,t}}{\rho_F - \rho_{M,t}} \quad (4.15)$$

Die Mischungsdichte der Matrix $\rho_{M,t}$ wurde ebenfalls aus der Mischungsregel mit den für die Herstellung des Schlickers vorgesehenen Volumina der Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulver errechnet und beträgt $4,33 \text{ g cm}^{-3}$. Dadurch konnte der FVG von 28 % bestätigt werden.

4.7.4 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Masseänderung einer Probe während einer thermischen Behandlung untersucht. Dadurch können Oxidationsprozesse oder sich

verflüchtigende Materialien in Abhängigkeit der Temperatur betrachtet werden. Das Verfahren wurde angewendet, um die Ausbeute sowie die Umwandlung des in der Arbeit zur Verdichtung verwendeten Precursors zu untersuchen und eine geeignete Umwandlungs- bzw. Auslagerungstemperatur festzulegen.

Zur Untersuchung wurden 38 mg Precursor im Ausgangszustand und 61 mg nach der Hydrolyse unter Laborbedingungen eingewogen. Anschließend wurden beide Proben bis 1200 °C mit 10 K min⁻¹ aufgeheizt und währenddessen die Masse bestimmt. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgt durch Berechnung der verbleibenden Masse relativ zur Ausgangsmasse in Prozent. Die Messung wurde mit einer STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Deutschland) durchgeführt.

4.7.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren zur Untersuchung der Mikrostruktur. Mittels eines Elektronenstrahls wird die Probenoberfläche abgerastert und die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche zur Bilderzeugung genutzt. Je nach verfügbarem Detektor können unterschiedliche Informationen erhalten werden. Die Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem Sigma 300 VP (Zeiss, Deutschland) mittels Sekundärelektronen-Detektor (SE-Detektor) erstellt. Dabei wurden die Elektronen, welche durch Wechselwirkungen der Atome mit den Elektronen des Primärelektronenstrahls freigesetzt wurden, erfasst. Die Sekundärelektronen bildeten die Topografie der Probe ab und stammten aufgrund ihrer geringen Energie aus der Region wenige Nanometer unterhalb der Probenoberfläche.

Vor der Untersuchung wurden die Proben in Harz (Epoclear, Schmitz Metallographie GmbH, Deutschland) eingebettet und nach „Methode G“ (Tabelle 4.1) geschliffen und poliert. Das Schleifen erfolgte dabei mit kunstharzgebundenen Diamantschleifscheiben vom Typ „Piano“ während für das Polieren verschiedene Trägerscheiben eingesetzt wurden, welche mit 9 µm bis 1 µm-Diamantsuspension benetzt wurden. Da die Mikrostruktur der Proben durch das für die Präparation notwendige Harz verdeckt wurde, wurden alle Proben nach der Probenpräparation bei 700 °C an Luft für 2 h ausgelagert, um das Harz wieder zu entfernen. Da für die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) eine elektrisch leitfähige Schicht vorhanden sein musste, wurden die Proben anschließend mit Gold besputtert (Sputter Coater 108, Cressington, GB). Alle Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV bis 5 kV erstellt.

Tabelle 4.1: Schleifen und Polieren nach „Methode G“. Die Oberflächen sind die von Hersteller Struers empfohlenen MD-Scheiben mit der entsprechenden Bezeichnung.

Schritt	1	2	3	4	5	6
Oberfläche	Piano 220	Piano 600	Piano 1200	Largo	Dac	Nap
Diamantsuspension	-	-	-	9 μm	3 μm	1 μm
Kraft	210 N	210 N	210 N	210 N	180 N	150 N
Zeit	2 min	3 min	3 min	7 min	6 min	3 min

Zusätzlich zu den herkömmlich geschliffenen und polierten Proben wurde an ausgewählten Proben nach dem Schleifen und Polieren mittels Ionenstrahlpolieren ein Schnitt angefertigt. Dabei handelt es sich um ein berührungsloses Verfahren, bei dem durch einen Ionenstrahl, meist aus Argon-Ionen, Atome aus der Oberfläche der Probe herausgelöst werden. So konnte schonend ein Schnitt erzeugt werden, welcher die Partikel der Matrix geschnitten und somit die Kontaktpunkte zwischen den Partikeln sichtbar gemacht hat. Die Politur wurde mit einem Ionenpolisher IM 4000 Plus (Hitachi, Japan) durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV für 1,5 h bis 2 h poliert, um einen Abtrag von etwa 80 μm zu erhalten. Die Probe wurde während der Politur in einem Winkel von $\pm 40^\circ$ oszillierend unter dem Strahl bewegt. Die Oszillation hatte eine Geschwindigkeit von 2,3 min^{-1} .

4.7.6 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung von Materialien. Hierfür wird eine Probe mittels Röntgenstrahlung in verschiedenen Winkeln bestrahlt. Die Röntgenstrahlung interferiert mit den Gitterebenen des Materials und wird gebeugt. Am Detektor überlagern sich alle gebeugten Strahlungsanteile. Beträgt der Abstand der Netzebenen zueinander ein ganzzahliges Vielfaches der für die Strahlung eingesetzten Wellenlänge, kommt es zu einer Verstärkung des Signals, welches einen für das Kristallgitter charakteristischen Reflex im Diffraktogramm hervorruft. Die Reflexe geben dabei Auskunft über die vorhandenen Phasen. Durch einen Abgleich mit einer Materialdatenbank (PDF-5+ 2024) durch die Software „DIFFRAC.EVA“ der Firma Bruker (USA) kann das untersuchte Material eindeutig zugewiesen werden. Die Methode wurde eingesetzt, um das wärmebehandelte Infiltrationsmittel nach der Kristallisation bei 1225 $^\circ\text{C}$ zu charakterisieren. Es wurde ein Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer vom Typ Bruker D8 DISCOVER verwendet.

4.7.7 Zerstörungsfreie Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Für eine Einordnung der Matrixmaterialien in das Modell von He und Hutchinson [8] musste neben der Bruchenergie auch der Elastizitätsmodul bestimmt werden. Dies wurde zerstörungsfrei mittels Impulse Excitation Technique (IET) durchgeführt. Das Verfahren ermöglichte eine einfache und schnelle Bestimmung, ohne die Probe mechanisch zu belasten und somit Schädigungen zu riskieren. Um eine möglichst genaue Messung zu gewährleisten, wurde die für die Bestimmung der Bruchenergie notwendige Kerbe erst nach der Bestimmung des Elastizitätsmoduls mittels IET eingebracht.

Das Verfahren wurde mit einem MK7 Advanced (GrindoSonic, Belgien) durchgeführt. Die Proben wurden mit einem Hammer händisch angeregt und die Ausbreitung der Schallwellen mittels Mikrofon erfasst. Die Berechnung des Elastizitätsmoduls für rechteckige Proben erfolgte durch die erfasste Frequenz f zusammen mit der Masse m und den Abmessungen (l , b , h) der Probe gemäß Gleichung 4.16. Für den Fall, dass das Verhältnis der Probenlänge zur Probendicke $l/h \geq 20$ beträgt, wurde außerdem der Korrekturfaktor T gemäß Gleichung 4.17 miteinbezogen.

$$E = 0,9465 \cdot \left(\frac{m \cdot f^2}{b} \right) \cdot \left(\frac{f^3}{h^3} \right) \cdot T \quad (4.16)$$

$$T = 1 + 6,585 \cdot \left(\frac{h}{l} \right)^2 \quad (4.17)$$

An jeder Probe wurde fünfmal die Frequenz bestimmt und anschließend die daraus errechneten Elastizitätsmoduln gemittelt.

4.7.8 Mechanische Charakterisierung

Die mechanische Charakterisierung lässt sich in drei verschiedene Versuche gliedern, welche alle auf dem Prinzip der Drei-Punkt-Biegung aufgebaut sind. Da die Bestimmung der Bruchenergie nicht auf eine Norm zurückzuführen ist, soll zunächst das normgerechte Prüfen zur Bestimmung von Biegefestigkeit und Dehnung sowie interlaminarer Scherfestigkeit beschrieben werden. Anschließend wird der spezielle Fall für die Bestimmung der Bruchenergie dargestellt. Die Versuche an gewebeverstärkten Proben wurden mit einer Universalprüfmaschine (Inspekt Table Blue 5kN, Hegewald und Peschke, Deutschland) und einer 1 kN Kraftmesszelle durchgeführt, die Erfassung der Durchbiegung erfolgte durch den Traversenweg. Die Versuche an monolithischen Proben sowie an KF-Ox/Ox

wurden aufgrund der genaueren Wegbestimmung an einer anderen Universalprüfmaschine (Z050 TEW AllroundLine, ZwickRoell, Österreich) mit optischer Dehnungsmessung (Videoextensometer) sowie einer 5 kN Kraftmesszelle durchgeführt. Da die Versuchsreihen jeweils unterschiedliche Materialien darstellen und nur innerhalb einer Versuchsreihe miteinander verglichen wurden, ist der Wechsel des Prüfgerätes für die Auswertung der Versuchsreihen nicht von Bedeutung.

Der Drei-Punkt-Biegeversuch zur Bestimmung der Biegefestigkeit und der Dehnung ist in DIN EN ISO 17138 [138] geregelt. Der Auflagerabstand betrug bei der Prüfung 50 mm, die Prüfgeschwindigkeit wurde durch die Zeit bis zum Versagen der Proben auf 1 mm min^{-1} festgelegt. Die Proben wiesen eine Breite von 10 mm, eine Dicken von 1,5 mm bis 2 mm und eine Länge von mindestens 70 mm auf. Nach dem Heraustrennen der Proben aus der Platte wurden die Sägekanten mit Schleifpapier (min. Körnung 220) geglättet, um einen Einfluss durch Kerbwirkung ausschließen zu können. Dieser Prüfablauf wurde auf beiden Universal-Prüfanlagen für gewebeverstärkte und kurzfaserverstärkte Ox/Ox durchgeführt. Die Festigkeit $\sigma_{f,m}$ wurde aus der Kraft F_b , dem Auflagerabstand L , der Probenbreite b sowie der Probendicke h gemäß Gleichung 4.18 berechnet. Die Bestimmung der Dehnung erfolgte mit dem Prüfweg s nach Gleichung 4.19.

$$\sigma_{f,m} = \frac{3 \cdot F_b \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4.18)$$

$$\varepsilon_f = \pm \frac{6 \cdot s \cdot h}{L^2} \quad (4.19)$$

Im Falle der gewebeverstärkten Ox/Ox lagen entsprechend der normativen Angaben je fünf gültige Proben pro Typ vor. Da die kurzfaserverstärkten Proben herstellungsbedingt eine geringere Homogenität aufwiesen, wurden hier 19 Proben pro Typ geprüft.

Nach der Prüfung wurde die Zugseite der Proben mit sphärischem Grafit ($d_{50} < 10 \mu\text{m}$) eingerieben und anschließend mit Aceton abgespült. Dies lagerte den Grafit in großen Rissen an, ohne in die Submikron-Porosität einzudringen und sorgte so für einen erhöhten Kontrast von Rissen im Vergleich zum restlichen Probenkörper. Dies ermöglichte die Untersuchung des Rissverlaufs mittels Lichtmikroskopie.

Die interlaminaire Scherfestigkeit (DIN 658-5 [139]) wurde ausschließlich an gewebeverstärkten Proben ermittelt, da dieser Test durch seinen Aufbau primär die Matrixeigenschaften untersucht und somit die Art der Verstärkungsphase von zweitrangiger Bedeutung ist. Hierfür wurden Proben mit einer Dicke von 3 mm hergestellt. Durch den

geringen Auflagerabstand von 15 mm steigt in Kombination mit der Probendicke die Belastung durch Scherkräfte. Die interlaminaire Scherfestigkeit $ILSS_b$ kann aus der Kraft F und den Probenabmessungen b und h nach Formel 4.20 bestimmt werden. Es lagen fünf gültige Proben pro Typ vor.

$$ILSS_b = \frac{3 \cdot F}{4 \cdot b \cdot h} \quad (4.20)$$

Die Bestimmung der Bruchenergie basiert nicht auf einer bestehenden Norm, sondern wurde in Anlehnung an Versuche aus der Literatur durchgeführt [49, 51]. Daher wurden Probenabmessungen von 60 mm × 6 mm × 10 mm sowie ein Auflagerabstand von 40 mm gewählt (vgl. Abbildung 4.9). Voraussetzung für die Überlegungen ist das in Kapitel 2.4 beschriebene (semi-)stabile Risswachstum. Hierfür wurde in der Probenmitte eine Kerbe mit einer Länge von $0,6 \cdot h$ eingebracht, wobei h der Probenhöhe von 10 mm entsprach. Die Kerbe wurde anschließend mit 3 µm Diamantsuspension und einer Rasierklinge händisch poliert. Die Tiefe der Politur wurde stichprobenartig durch Lichtmikroskopaufnahmen untersucht. Dies diente zum einen der Qualitätssicherung des Verfahrens, zum anderen beeinflusst die Tiefe der Kerbe die Bruchenergie. Die Untersuchungen stellten sicher, dass eine vergleichbare Kerbtiefe ($290 \mu\text{m} \pm 45 \mu\text{m}$) vorlag und somit der Vergleich der Bruchenergien möglich war (Abbildung 4.10 a–c)).

Um den Rissauslöser nach der Prüfung zu untersuchen, wurden darüber hinaus REM-Aufnahmen der Bruchfläche betrachtet. Die einzelnen Regionen (gesägte Kerbe, polierte Kerbspitze und Bruchfläche) können wie in Abbildung 4.10 d) sichtbar gut unterschieden werden, aufgrund der hohen Porosität war der Rissauslöser jedoch nicht sichtbar.

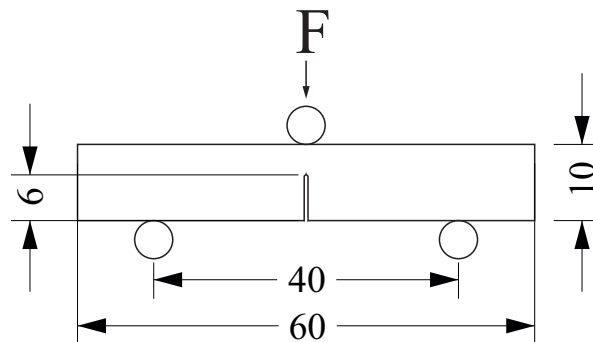


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Bruchenergie-Prüfung nach Wagner et al. [140]. Durch die gekerbte Probe soll ein zumindest semi-stabiles Risswachstum ermöglicht werden (Maße in mm, F = Kraft).

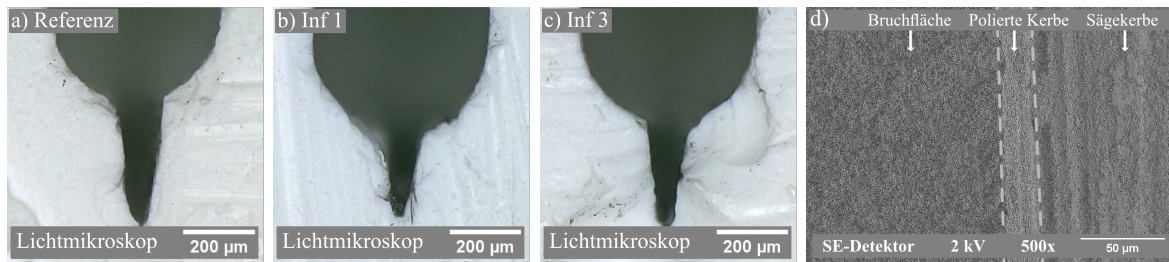


Abbildung 4.10: Kerbe nach der Politur (a–c, nach Wagner et al. [140]) sowie REM-Aufnahme der Bruchfläche (d). Die Kerben wiesen einen vergleichbaren Kerbradius von $30\ \mu\text{m}$ auf. Die Bruchfläche, polierte Kerbe und gesägte Kerbe sind gut unterscheidbar.

Um ein (semi-)stabile Risswachstum während des Versuches zu erreichen wurde eine Prüfgeschwindigkeit von $5\ \mu\text{m}\ \text{min}^{-1}$ verwendet. Die Kraft wurde von einer $5\ \text{kN}$ Kraftmesszelle erfasst, während die Durchbiegung durch ein Videoextensometer bestimmt wurde. Aus den erfassten Daten wurde die Brucharbeit als Fläche unter der Kraft-Weg-Kurve bestimmt. Für die Berechnung der Bruchenergie wurde die Brucharbeit auf die neu geschaffene Bruchfläche bezogen [54]. Diese wurde nach der Prüfung durch lichtmikroskopische Aufnahmen und die Software „ImageJ“ (National Institutes of Health, USA) ermittelt.

Durch die große Probenanzahl wurde der Prozess durch ein Python-Skript teilweise automatisiert. Als Quelldaten wurden sowohl die im Biegeversuch erfassten Kraft-Weg-Kurven als auch ein Dokument mit den ermittelten Flächen für jede Kurve verwendet. Durch das Skript wurde die Fläche unter der Kraft-Weg-Kurve errechnet und im Anschluss mit den Bruchflächen zu einer Bruchenergie umgerechnet. Nach Ausführen des Skriptes lag ein Textdokument mit allen verwendeten Daten (Probenbezeichnung, Brucharbeit, Bruchenergie) vor, welches zur Darstellung und Auswertung der Versuche genutzt wurde. Das Skript mit Kommentaren ist in Anhang B zu finden.

Es wurden insgesamt 30 Bruchenergie-Proben pro Typ hergestellt, welche alle auf ihre Dichte, Porosität und den Elastizitätsmodul hin untersucht wurden. Bis zur dritten Infiltration lagen mindestens 17 gültige Prüfergebnisse vor. Ab der vierten Infiltration war es nicht mehr möglich, das für eine gültige Prüfung notwendige (semi-)stabile Risswachstum zu erzielen.

4.8 Statistische Methoden

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch die Nutzung von statistischen Methoden, um die Signifikanz der beschriebenen Veränderungen besser bewerten zu können. Darüber hinaus wurden für die Darstellung Konfidenzintervalle verwendet, da diese bereits vor einer statistischen Auswertung eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse miteinander ermöglichen. Nachfolgend soll sowohl auf die Berechnung der Konfidenzintervalle als auch auf den Vergleich von zwei Stichproben mittels t -Test und mehrerer Stichproben mittels Varianzanalyse und Tukey-Schnelltest eingegangen werden.

4.8.1 Konfidenzintervalle

Im Allgemeinen werden die Daten für eine bestimmte Versuchszusammensetzung durch einen Mittelwert repräsentiert, welcher sich aus der geprüften Probenanzahl und den dazugehörigen Werten errechnet. Um die Zuverlässigkeit dieses Wertes abschätzen zu können, wurde für die Darstellung der Fehlerbalken in dieser Arbeit das 95 % Konfidenzintervall berechnet. Bei der Verwendung von Konfidenzintervallen wird davon ausgegangen, dass der wahre Mittelwert der Verteilung unbekannt ist, da der errechnete Mittelwert ausschließlich die vorliegende Stichprobe repräsentiert und wie bei allen Werten aus der Praxis durch Fehler oder den Zufall vom wahren Wert abweicht [141]. Daher sollte ein Bereich errechnet werden, innerhalb dessen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit der wahre Mittelwert der Verteilung erwartet wird. Hierzu werden obere und untere Grenzen um den bekannten Mittelwert bestimmt. Die Berechnung basiert auf der Student- t -Verteilung, welche auch bei kleinem Stichprobenumfang verlässliche Aussagen ermöglicht. Die obere und untere Grenze des Konfidenzintervalls (μ_o , μ_u) errechnen sich dabei gemäß Gleichung 4.21 aus dem Mittelwert der Stichprobe \bar{x} , der Standardabweichung $\sigma_{\bar{x}}$, der Probenanzahl N sowie dem Wert der t -Verteilung t , welcher in Abhängigkeit der Probenanzahl N und dem Konfidenzniveau α aus einem Tabellenwerk entnommen werden kann [142].

$$\mu_{o/u} = \bar{x} \pm t \cdot \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\sqrt{N}} \quad (4.21)$$

Die Nutzung von Konfidenzintervallen als Fehlerbalken hat den Vorteil, dass nicht nur der Vergleich der Stichproben miteinander durch den Mittelwert darstellbar ist, sondern auch die Erwartungshaltung für Wiederholungen der Versuche sichtbar wird. Im

Gegensatz zur Darstellung der Standardabweichung als Fehlerbalken lassen sich durch die Konfidenzintervalle auch Aussagen über die Gleichheit von Daten treffen, da der dargestellte Bereich mit der im Konfidenzniveau festgelegten Wahrscheinlichkeit den wahren Mittelwert der Verteilung enthält. Dieser kann bei einer Überlappung der Bereiche trotz unterschiedlicher Mittelwerte der Stichproben gleich sein, weshalb nicht automatisch von einer statistisch signifikanten Änderung in den Ergebnissen ausgegangen werden kann. Um diese zu prüfen, müssen darüber hinaus Hypothesentests durchgeführt werden, welche nachfolgend genauer beschrieben werden.

4.8.2 Vergleich zweier Stichproben mittels t -Test

Neben der grafischen Darstellung von Daten ist der direkte Vergleich von Grundgesamtheiten und damit die Entscheidung, ob eine zuvor getroffene Hypothese verworfen werden muss oder nicht, von Interesse. Die Überprüfung der Hypothese erfolgt dabei durch den Vergleich von Stichproben. Ein gängiges Verfahren zum Vergleich zweier Stichproben stellt der sogenannte t -Test dar. Um den t -Test durchführen zu können, müssen die Daten zunächst auf ihre Normalverteilung geprüft werden. Die Prüfung auf Normalverteilung erfolgte in dieser Arbeit grafisch durch einen Quantile-Quantile-Plot [143]. Hier werden die bei einer perfekten Normalverteilung vorliegenden Quantile mit den realen Quantilen der Stichprobe verglichen. Sind die Daten normalverteilt, so stellt der Plot eine Gerade dar. Den Werten im Zentrum der Verteilung ist dabei eine höhere Bedeutung beizumessen als den Extremwerten am Rand der Darstellung, ebenso sind kleinere Abweichungen der Werte von geringer Bedeutung [141, 143]. Um die Beurteilung von Abweichungen zu vereinfachen, wird daher ergänzend das 95 %-Konfidenzintervall eingezeichnet. Bewegen sich die Werte innerhalb dieser Grenzen, ist von einer Normalverteilung auszugehen. Die Diagramme wurden über das frei verfügbare Statistik-Paket „Pingouin“ für die Programmiersprache Python erstellt. Je ein Beispiel für einen Q-Q-Plot von normalverteilten Daten und nicht normalverteilten Daten ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

Nach dem Test auf Standardnormalverteilung der Daten erfolgte der statistische Vergleich der Stichproben miteinander, um mögliche Unterschiede der Daten auf ihre Signifikanz zu prüfen. Hierfür wurde zunächst die Nullhypothese formuliert, welche davon ausgeht, dass beide Stichproben identisch sind. Um diese zu prüfen, wurde ebenfalls mittels Pingouin ein t -Test durchgeführt, welcher den p -Wert des Vergleichs errechnet. Dieser ist ein Maß dafür, ab welchem Konfidenzniveau die Nullhypothese verworfen und

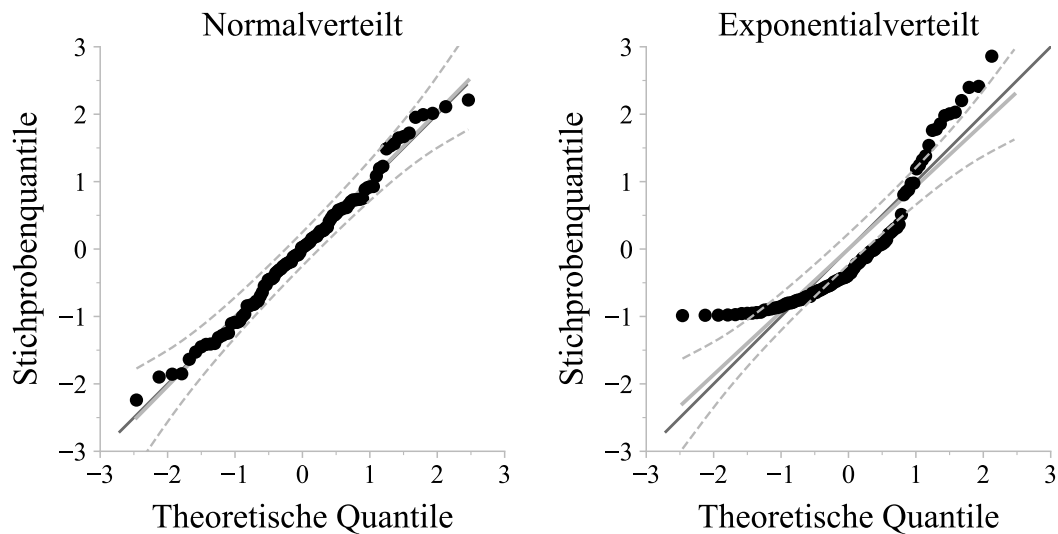


Abbildung 4.11: Q-Q-Plot von normalverteilten Zufallsvariablen sowie Daten einer exponentiellen Verteilung. Die außerhalb des Konfidenzintervalls liegenden Punkte kennzeichnen den zweiten dargestellten Datensatz als nicht normalverteilt.

somit von verschiedenen Stichproben ausgegangen werden muss [141]. Soll der Vergleich der Stichproben mit einem Konfidenzniveau von 95 % durchgeführt werden, so muss die Nullhypothese bei einem p-Wert von weniger als 0,05 verworfen werden. Durch die Verwendung eines p-Wertes ist die Bewertung des Hypothesentests unabhängig vom gewählten Konfidenzniveau möglich und auch nach der Auswertung an strengere Kriterien anpassbar.

4.8.3 Vergleich mehrerer Stichproben mittels Varianzanalyse und Tukey-Schnelltest

Die Varianzanalyse (engl. Analysis of Variances (ANOVA)) stellt einen Test dar, bei dem eine beliebige Anzahl an Werten miteinander verglichen und statistisch signifikante Abweichungen erfasst werden können. In dieser Arbeit wurden Proben durch Infiltrationen behandelt und der Einfluss auf verschiedene Zielgrößen, wie die Porosität und damit zusammenhängend die Festigkeit oder Bruchenergie, untersucht. Die ANOVA vergleicht hierbei, ob eine oder mehrere der zur Auswertung eingegebenen Größen einen signifikanten Unterschied zu einem oder mehreren anderen Werten aufweist. Eine ANOVA gibt keine Auskunft darüber, welche der eingegebenen Werte den signifikanten Unterschied aufweisen, zeigt aber, dass die durchgeführte Behandlung zu einer signifikanten Änderung der

Zielgröße geführt hat [141, 143].

Zum Vergleich von einer Zielgröße wird eine Ein-Faktor-ANOVA verwendet. Diese benötigt die Mittelwerte der jeweiligen Stichproben sowie den Gesamtmittelwert aller Stichproben zusammen. Der Effekt der Behandlung kann durch die Abweichung der einzelnen Stichprobenmittelwerte vom Gesamtmittelwert geschätzt werden. Die so festgestellten Unterschiede zwischen den verschiedenen Effekten können aufgrund der vorhandenen Streuung der Daten jedoch rein zufällig entstanden sein und geben noch keinen Aufschluss über die Wirksamkeit der Behandlungen. Deshalb errechnen die meisten Programme zur Auswertung einer ANOVA einen p-Wert, welcher ebenso wie bei der Durchführung des t-Tests mit dem für die Nullhypothese gewählten Signifikanzniveau verglichen wird.

Zeigt die ANOVA eine signifikante Änderung der Zielgröße (p-Wert unter 0,05), ist es im Kontext der Arbeit auch von Interesse, ab welcher Stufe der Behandlungen eine signifikante Änderung der Zielgrößen erreicht werden konnte. Hierfür könnte jeweils paarweise ein t-Test durchgeführt werden. Durch die insgesamt sieben Infiltrationen ist dies jedoch mit einem hohen Aufwand verbunden. Deutlich einfacher lässt sich der Vergleich durch den Tukey-Schnelltest durchführen, der die p-Werte aller möglichen Kombinationen ausgibt [143]. Sowohl die ANOVA als auch der Tukey-Schnelltest wurden ebenso wie die restlichen statistischen Auswertungen mit Pingouin durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

Um die für WMC wichtige Porosität in einem Ox/Ox untersuchen zu können, wurden nach den in Kapitel 4 beschriebenen Methoden Proben hergestellt. Die Auswertung der Daten sowie die daraus resultierenden Erkenntnisse sollen in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben und diskutiert werden. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden teilweise bereits in den nachfolgenden Veröffentlichungen publiziert, welche im Anhang A eingesehen werden können.

L. Wagner, G. Puchas, W. Krenkel und S. Schafföner. „Influence of matrix densification on the properties of weak matrix oxide fiber composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 164 (2023), S. 107274. ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107274

L. Wagner, G. Puchas, S. Flauder, B. Martin und S. Schafföner. „Matrix fracture energy as a function of porosity for all oxide ceramic matrix composites“. In: *Ceramics International* 51.27 (2025), S. 52066–52073. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.08.414

L. Wagner, G. Puchas und S. Schafföner. „Relationship between matrix porosity and flexural strength of short fiber reinforced all-oxide ceramic matrix composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 46.5 (2026), S. 118020. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.118020

Die Erkenntnisse sollen künftig bereits vor der Untersuchung von Material mit Fasern eine Auswahl an geeigneten Matrices ermöglichen. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde an bestehenden Ox/Ox überprüft.

5.1 Umsetzung von Zirkonium-n-Butoxid

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden teilweise in der folgenden Veröffentlichung publiziert:

L. Wagner, G. Puchas, W. Krenkel und S. Schafföner. „Influence of matrix densification on the properties of weak matrix oxide fiber composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 164 (2023), S. 107274. ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107274

Zirkonium-n-Butoxid ist ein zirkoniumhaltiger Precursor, welcher zur Infiltration der Ox/Ox verwendet wurde. Als Vorbereitung für die Versuche wurde dieser zunächst auf seine keramische Ausbeute und das Umsetzungsverhalten hin untersucht. Der als „Hydrolysiert“ bezeichnete Precursor wurde nach der Entnahme an Luft für einen Zeitraum von mindestens 12 h hydrolysiert. Dabei verlor der Precursor eine Masse von ca. 60 Gew.%. Diese setzte sich sowohl aus dem Lösungsmittel (ca. 20 Gew.%) als auch aus dem Masseverlust durch die Hydrolyse selbst zusammen. Für die Infiltration waren sowohl die Ausbeute im Ausgangszustand als auch im hydrolysierten Zustand von Bedeutung, da so die theoretisch erreichbare Senkung der Porosität abgeschätzt werden konnte.

Die theoretische Ausbeute des Precursors in seinem Ausgangszustand entsprach mit 31 Gew.% dem vom Hersteller angegebenen Bereich von 26 Gew.% bis 29 Gew.% (vgl. Abbildung 5.1). Die Abweichungen waren durch das Abdampfen von Lösungsmittel vor der Untersuchung des Precursors zu erklären, wodurch eine niedrigere Anfangsmasse vorlag, als sie in der Berechnung der theoretischen Ausbeute angenommen wurde. Nach der Hydrolyse wurde eine Ausbeute von 70 Gew.% ermittelt. Diese bezog sich auf die nach der Hydrolyse vorliegende Restmasse, welche bereits 60 Gew.% verloren hat. Bezieht

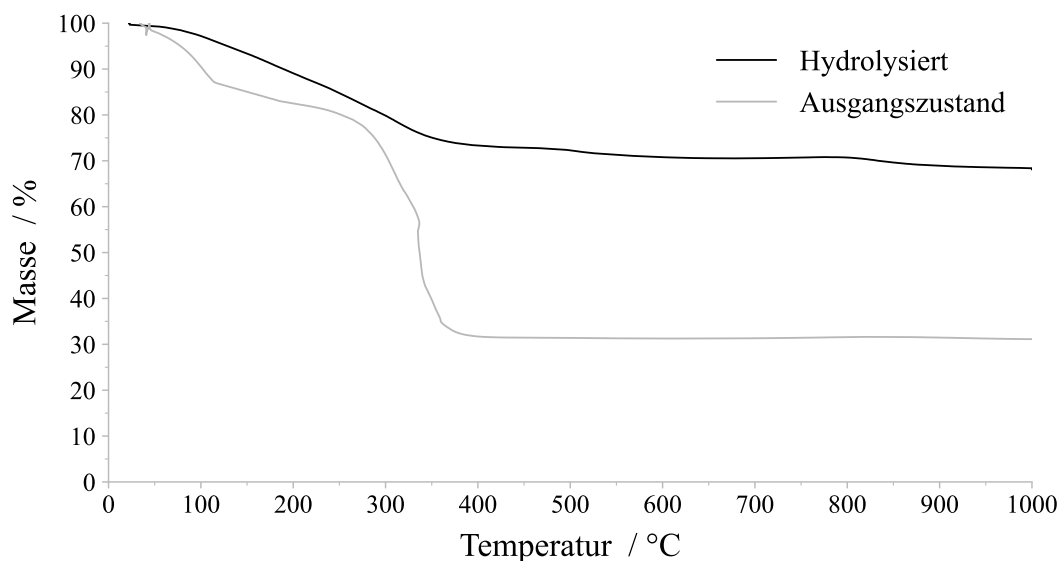


Abbildung 5.1: Thermogravimetrische Analyse (TGA) des für die Infiltration verwendeten Zirkonium-n-Butoxids nach Wagner et al. [136]. Der im Ausgangszustand untersuchte Precursor hatte eine keramische Ausbeute von 31 Gew.%. Durch die Hydrolyse an Luft kommt es zu einem Masseverlust von 60 Gew.%, wodurch die Ausbeute bezogen darauf auf 70 Gew.% stieg.

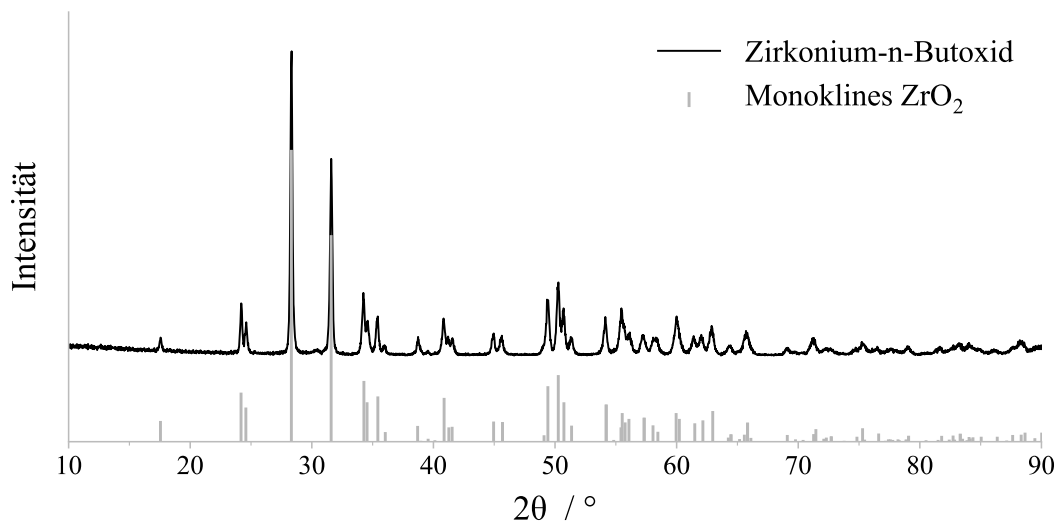


Abbildung 5.2: XRD-Diffraktogramm von Zirkonium-n-Butoxid nach der Wärmebehandlung und Kristallisation. Die charakteristischen Reflexe entsprechen denen von monoklinem ZrO_2 .

man dies auf die Anfangsmasse vor der Hydrolyse, erhält man erneut eine Ausbeute von etwa 28 Gew.%, die sich sowohl mit den Herstellerangaben als auch mit der TGA des Precursors deckt.

Neben der Ausbeute ist ebenso die Zusammensetzung des ausgelagerten Precursors von Interesse. Für die Matrix wurde Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 als Pulver verwendet. Die Untersuchung mittels He-Pycnometrie ergab für den kristallisierten Precursor eine Dichte von $5,75 \text{ g cm}^{-3}$, welche auf monoklines ZrO_2 hindeutet. Zur Überprüfung wurde das kristallisierte ZrO_2 mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Das Diffraktogramm (Abbildung 5.2) zeigt die charakteristischen Reflexe für monoklines ZrO_2 und bestätigt somit die Messung der Dichte.

5.2 Porenverschluss durch Infiltration

Der in Kapitel 4.6 berechnete Porenverschluss sollte anhand der gewebeverstärkten Proben überprüft werden. Hierzu wurde die Bauteilporosität nach jedem Infiltrationsschritt erfasst. So konnte der errechnete Porenverschluss von 5,6 % bestätigt werden. Bezogen auf die Porosität des Bauteils ohne Feststoffvolumen konnte ein Anteil von 6 Vol.% an Porosität verschlossen werden, was wiederum einer Senkung der Matrixporosität (bezogen auf das

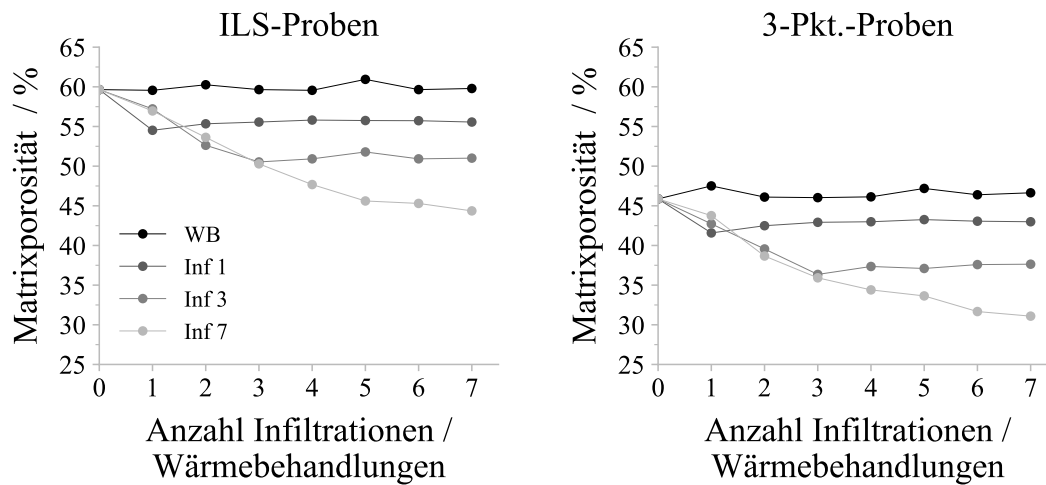


Abbildung 5.3: Infiltrationsverlauf der gewebeverstärkten Ox/Ox nach Wagner et al. [136]. Die Porosität beider Reihen nahm zunächst annähernd linear ab, bevor sich ein Plateau bildete. Probendicke und Wärmebehandlung zeigten keinen Einfluss.

gesamte Bauteilvolumen) um etwa 3 Prozentpunkte entspricht.

Der Verlauf der Infiltration stimmte bei den untersuchten Versuchsreihen überein (vgl. Abbildung 5.3). Zunächst nahm die Porosität annähernd linear ab, bevor durch den Porenverschluss eine verringerte Effizienz bei der Infiltration sichtbar wurde. Da die Proben für die ILS-Versuche eine höhere Dicke aufweisen mussten, wurden hier mehr Gewebelagen verwendet (zehn im Vergleich zu vier für die Drei-Punkt-Biegeproben). Dies erschwerte die Verdichtung bei der Lamination und sorgte dadurch für einen höheren Anteil an Makroporen, wodurch die Ausgangsporosität für die ILS-Proben höher ausfiel als für die Drei-Punkt-Biegeproben. Durch die Infiltration von außen nach innen kann sich außerdem ein Gradient der Porosität bilden. Äußere Poren werden verschlossen und verhindern somit die Infiltration der weiter innen liegenden Porosität. Die Proben wurden im REM daraufhin untersucht, es konnte allerdings nur bei der siebenmal infiltrierten Probe ein solcher Gradient gefunden werden. Da dieser nur sehr schwach ausgeprägt war, wurde in Abbildung 5.4 neben der REM-Aufnahme eine binarisierte Darstellung gegenübergestellt, bei der die Porosität als weiße Punkte dargestellt wird.

Für die Untersuchung der monolithischen und kurzfaserverstärkten Proben wurde aufgrund der deutlich höheren Probenanzahl (bedingt durch die höhere Streuung bei monolithischen Materialien bzw. die geringere Homogenität der gespritzten Platten) auf die Bestimmung der Porosität nach jedem Infiltrationsschritt verzichtet.

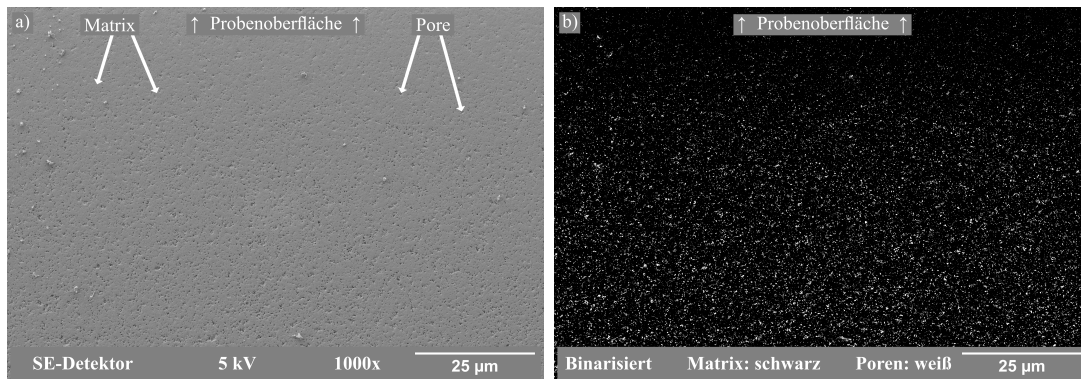


Abbildung 5.4: Porositätsgradient nach siebenmaliger Infiltration mit Zirkonium-n-Butoxid nach Wagner et al. [136]. Der Porositätsgradient in a) war nur sehr schwach zu erkennen, weshalb eine binarisierte Darstellung (b)) angefertigt wurde.

Die Untersuchungen zeigten, dass der theoretische Verschluss der Poren erreicht werden konnte. Mit fortschreitender Anzahl an Infiltrationen konnte jedoch nicht mehr das gesamte verbleibende Porenvolumen mit Precursor gefüllt werden, wodurch sich die Senkung der Porosität mit jeder Infiltration verringerte und sich einem Plateau annährte. Der Vergleich der 1,5 mm und 3 mm dicken Proben ergab, dass kein Einfluss der Geometrie vorlag und somit bei allen Versuchsreihen von einer vergleichbaren Infiltration ausgegangen werden kann.

5.3 Einfluss der Porosität auf die oxidische Matrix

Zunächst soll der Einfluss der Porosität auf die Eigenschaften der Matrix untersucht werden. Dies diene insbesondere der Einordnung in das Modell von He und Hutchinson [8], wobei geklärt werden sollte, ob dadurch der Verlust des schadenstoleranten Bruchverhalten bei sinkender Porosität eines Ox/Ox vorausgesagt werden kann. Durch den Verzicht auf Fasern kann im Erfolgsfall die Entwicklung neuer Matrixwerkstoffe für Ox/Ox vereinfacht werden, da die Auswahl an Materialien bereits vor der Herstellung von CMC eingegrenzt werden kann.

Für die Versuche wurden monolithische Proben untersucht, welche nach der in Kapitel 4.2 beschriebenen Methode hergestellt und weiterverarbeitet wurden. Im Hinblick auf einen Verbundwerkstoff ist dabei besonders der Einfluss auf die Bruchenergie sowie den Elastizitätsmodul zu betrachten, da diese dem zugrundeliegenden Modell von He und Hutchinson [8] und den Betrachtungen von Tu et al. [23] nach die Rissablenkung an der

Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix beeinflussen.

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden teilweise in der folgenden Veröffentlichung publiziert:

L. Wagner, G. Puchas, S. Flauder, B. Martin und S. Schafföner. „Matrix fracture energy as a function of porosity for all oxide ceramic matrix composites“. In: *Ceramics International* 51.27 (2025), S. 52066–52073. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.08.414

5.3.1 Einfluss der Wärmebehandlung und Änderung der Porosität monolithischer Proben

Durch die für die Umwandlung des Precursors notwendigen Wärmebehandlungen kann die Matrix beeinflusst werden. Zwar limitiert in einem Ox/Ox vorwiegend das Kornwachstum der Fasern den andauernden Einsatz bei hohen Temperaturen, dennoch beeinflusst ein weiteres Sintern der Matrix insbesondere die Halsbildung und damit auch die Belastbarkeit der Matrix. Die Porosität verringerte sich mit einem p-Wert von 0,016 statistisch signifikant von 40,8 % auf 40,0 %. Dadurch stieg der Elastizitätsmodul ebenfalls signifikant von $45,9 \text{ GPa} \pm 4,1 \text{ GPa}$ auf $50,8 \text{ GPa} \pm 4,8 \text{ GPa}$ ($p = <0,001$). Beim Schleifen und Polieren nach Methode G (vgl. Tabelle 4.1) wurden durch die sehr hohe Porosität des Systems nur Körner aus dem Material herausgebrochen, jedoch nicht geschnitten. Dadurch konnten die Kontaktpunkte der Partikel nicht sichtbar gemacht werden. Um diese untersuchen zu können, wurde deshalb an ausgewählten Proben mittels Ionenpolitur ein Schnitt durch die Körner hergestellt.

Die Aufnahmen nach der Ionenpolitur (Abbildung 5.5) zeigten nur einen sehr geringen Einfluss der Wärmebehandlung auf das Gefüge. Erst bei einer hohen Vergrößerung deutete sich eine Verdichtung an. Diese erklärt die geringere Porosität sowie den gestiegenen Elastizitätsmodul. Die Schwierigkeiten, den Effekt bildgebend darzustellen, zeigten jedoch auch, dass dieser durch sehr geringe Änderungen der Matrix hervorgerufen wurde und daher auch nur einen geringen Einfluss auf die Porosität zeigen konnte. Durch den gesteigerten Elastizitätsmodul wurde bei einer Einordnung in das Modell von He und Hutchinson [8] die Fähigkeit zur Rissumlenkung tendenziell unterschätzt, da die Punkte leicht zu niedrigeren Werten hin verschoben wurden.

Die Bruchenergie wurde durch die Wärmebehandlungen nicht beeinflusst und blieb mit $8,6 \text{ J m}^{-2} \pm 3,6 \text{ J m}^{-2}$ und $8,4 \text{ J m}^{-2} \pm 3,0 \text{ J m}^{-2}$ konstant ($p = 0,845$). Da für die Versuche

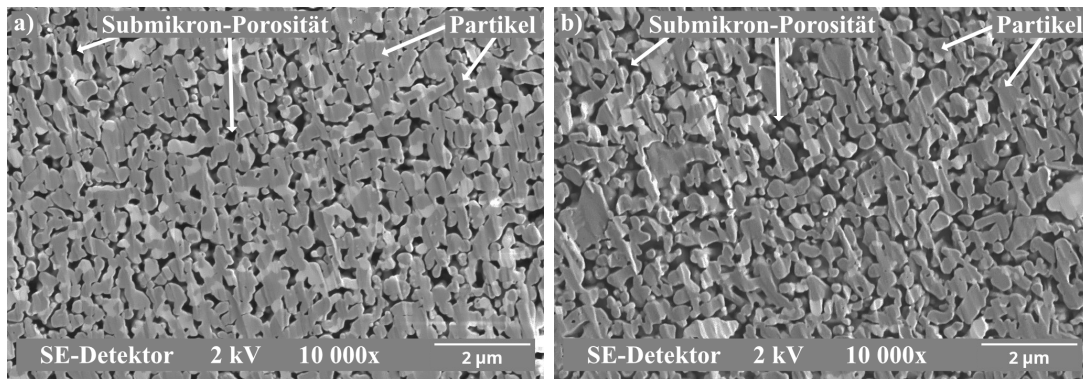


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen nach der Präparation mittels Ionenstrahl. Die wärmebehandelte Probe (a) zeigt im Vergleich zur Referenzprobe (b)) eine geringfügig bessere Anbindung der Partikel untereinander. Durch den kleinen Ausschnitt der Aufnahme und den geringen sichtbaren Auswirkungen können die REM-Aufnahmen jedoch nur als Hinweis auf eine Verdichtung gewertet werden.

an Ox/Ox die gleiche Wärmebehandlung stattfand, kann der Einfluss des gestiegenen Elastizitätsmoduls für die weiteren Betrachtungen als gering angesehen werden.

Durch die wiederholten Infiltrationen konnte die Porosität von ursprünglich 40,0 % auf 34,3 % reduziert werden. Die ANOVA unterstreicht mit einem p-Wert von $<0,001$ die signifikante Änderung der Porosität durch die Infiltrationen. Nach vier der sieben Infiltrationen zeigte sich jedoch, dass mit der bestehenden Methode die Porosität nicht weiter gesenkt werden konnte, wodurch ein Porositätsplateau im Verlauf der Infiltrationen

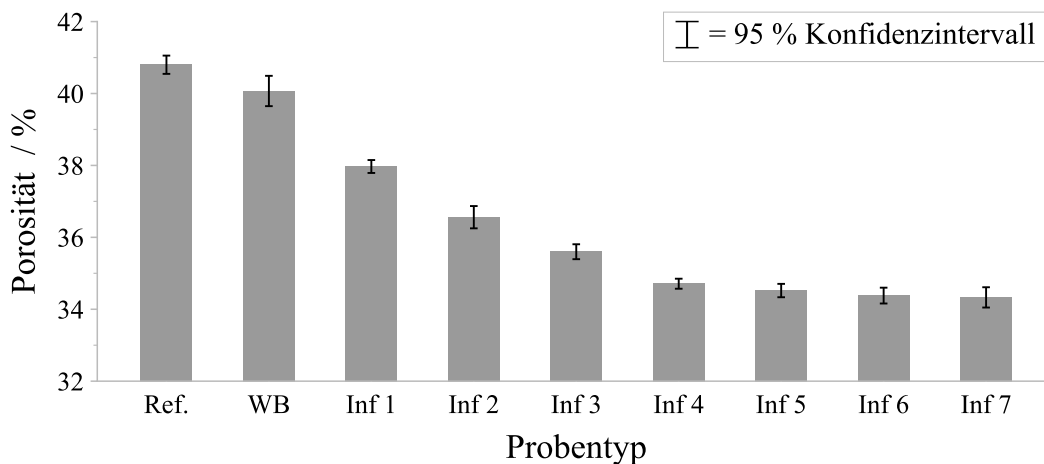


Abbildung 5.6: Sinkende Porosität der Proben zur Bestimmung der Bruchenergie nach Wagner et al. [140]. Die Porosität konnte von 40,0 % auf 34,3 % gesenkt werden.

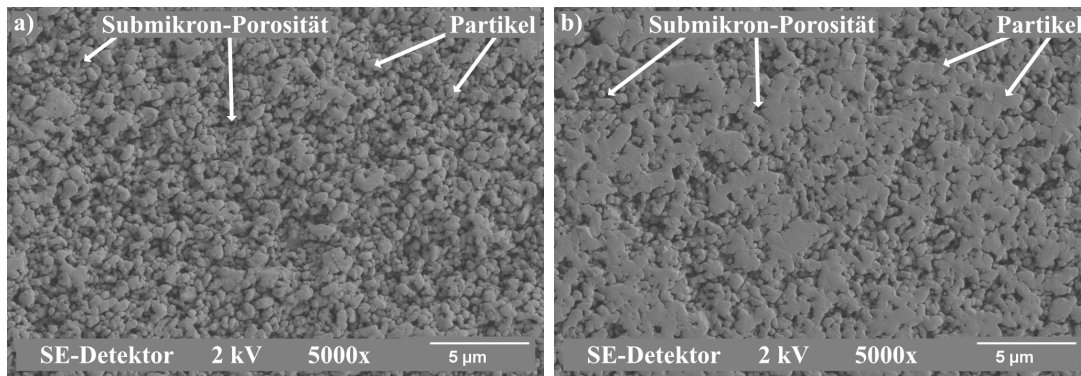


Abbildung 5.7: Mikrostruktur infiltrierter monolithischer Proben nach Wagner et al. [140]. Die höhere Porosität der wärmebehandelten Probe (40,0 %, a)) im Vergleich zu einer Probe nach drei Infiltrationen (35,6 %, b)) ist deutlich zu erkennen.

sichtbar wurde (vgl. Abbildung 5.6). Sowohl die signifikante Verringerung der Porosität bis zur vierten Infiltration ($p < 0,001$) als auch das Plateau ab der fünften Infiltration ($p > 0,992$) wurden durch den Tukey-Test statistisch bestätigt.

Die Verdichtung durch die Infiltrationen ist auch in den REM-Aufnahmen (Abbildung 5.7) sichtbar. Die infiltrierten Proben zeigen im Vergleich zu den wärmebehandelten Proben eine deutlich dichtere Mikrostruktur.

5.3.2 Einfluss der Porosität auf die Bruchenergie

Durch das Senken der Porosität stieg mit jeder Infiltration der Elastizitätsmodul, angefangen bei 50,8 GPa bei 40,0 % Porosität bis zu einem Maximum von 77,8 GPa bei einer Porosität von 34,3 % nach sieben Infiltrationen. Mit sinkender Porosität wurde es zuneh-

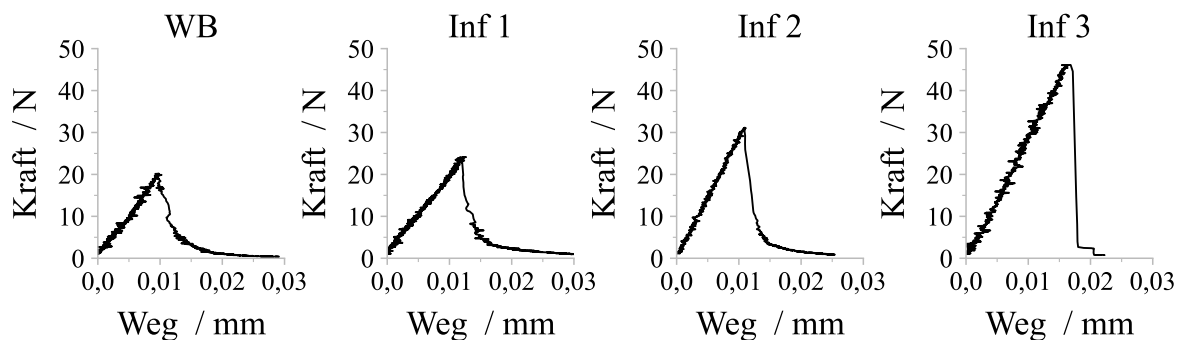


Abbildung 5.8: Exemplarische Kraft-Weg-Verläufe der Bruchenergie-Versuche nach Wagner et al. [140]. Das Risswachstum wurde mit sinkender Porosität zunehmend instabil.

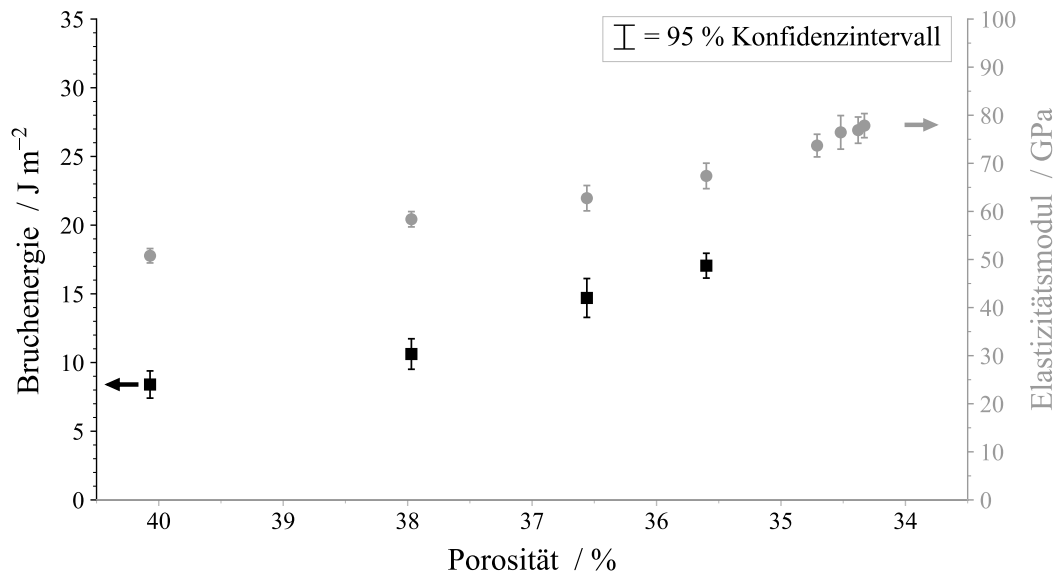


Abbildung 5.9: Elastizitätsmodul und Bruchenergie in Abhängigkeit der Porosität nach Wagner et al. [140]. Mit sinkender Porosität stiegen sowohl Elastizitätsmodul als auch die Bruchenergie stetig an. Eine gültige Prüfung der Bruchenergie war ab vier Infiltrationen und einer Porosität von 34,7% nicht mehr möglich.

mend schwieriger, das für die Bestimmung der Bruchenergie notwendige, (semi-)stabile Risswachstum zu erhalten. Abbildung 5.8 zeigt die sich immer mehr zu einem instabilen Risswachstum wandelnden Kraft-Weg-Kurven.

Nach der vierten Infiltration konnte kein (semi-)stabiles Risswachstum mehr erzeugt werden, weshalb die Bruchenergie nur für Proben mit einer Porosität von 35,6% bis 40,0% berechnet wurde. Mit sinkender Porosität stieg die Bruchenergie beginnend bei $8,4 \text{ J m}^{-2}$ kontinuierlich bis auf $17,1 \text{ J m}^{-2}$ an. Sowohl der Elastizitätsmodul als auch die Bruchenergie in Abhängigkeit von der Porosität sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

5.3.3 Vorhersage des Bruchverhaltens von Ox/Ox

Auf Basis der Arbeit von He und Hutchinson [8] kann anhand der Bruchenergie des Werkstoffes im Vergleich zur Bruchenergie der Fasern eine Vorhersage getroffen werden, ob ein Riss an der Faser-Matrix-Grenzfläche abgelenkt wird oder in die Fasern eindringt. Um die im vorherigen Kapitel beschriebenen Daten in diese Betrachtung einschließen zu können, musste ein Vergleichswert für die Bruchenergie der Fasern vorliegen. Shimoda et al. [46] nutzten dazu die Bruchenergie eines dichten Probekörpers aus demselben

Material wie die zu betrachtenden Fasern. Das in dieser Arbeit untersuchte Material ist als Matrix für N610-Fasern vorgesehen. Dabei handelte es sich um hochreine Al_2O_3 -Fasern, weshalb die Bruchenergie von Al_2O_3 als Vergleichswert herangezogen werden sollte. Da die Bruchenergie von der Korngröße des Materials abhängig ist und sich N610-Fasern durch besonders feine Körner auszeichnen, wurde feinkörniges Al_2O_3 für den Referenzwert betrachtet. Verschiedene Untersuchungen behandelten die Abhängigkeit von Korngröße und Bruchenergie bei Al_2O_3 [55, 145, 146], welche bei Korngrößen unter $25\ \mu\text{m}$ einen Wert von $20\ \text{J m}^{-2}$ annimmt. Auch Chawla et al. [59] nutzten für Al_2O_3 diesen Wert. Darüber hinaus stimmt diese Angabe gut mit der generell angenommenen Bruchenergie für keramische Fasern überein [147], weshalb $20\ \text{J m}^{-2}$ als Referenzwert für die Bruchenergie der N610-Fasern verwendet wurde. Für die Berechnung des relativen Elastizitätsmoduls wurde für die Fasern entsprechend des Materialdatenblattes des Herstellers $370\ \text{GPa}$ verwendet [62]. Alle für die Berechnung benötigten Daten sowie die daraus errechneten Verhältnisse für die relative Bruchenergie sowie den relativen Elastizitätsmodul sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Mit steigender Bruchenergie stieg auch die relative Bruchenergie. Durch den steigenden Elastizitätsmodul ging damit eine Verringerung des relativen Elastizitätsmoduls einher.

Tabelle 5.1: Porosität, Elastizitätsmodul und Bruchenergie monolithischer Proben zusammen mit der errechneten relativen Bruchenergie sowie dem relativen Elastizitätsmodul ($\Gamma_f=20\ \text{J m}^{-2}$ [55, 145–147], $E_f=370\ \text{GPa}$ [62]). Die in Klammern angegebene Anzahl entspricht der insgesamt hergestellten Probenanzahl, welche auch für die Bestimmung von Porosität und E-Modul geprüft wurde. Die Werte ohne Klammern entsprechen den erfolgreich durchgeführten Bruchenergie-Prüfungen.

Bezeichnung	Anzahl	Porosität $\Phi_{Ges.} / \%$	E-Modul E_m / GPa	Bruchenergie $\Gamma_i / \text{J m}^{-2}$	Relative Bruchenergie	Relativer E-Modul
Referenz	22 (30)	$40,8 \pm 0,8$	$46,9 \pm 4,1$	$8,6 \pm 3,6$	0,43	0,78
WB	26 (30)	$40,0 \pm 1,4$	$50,8 \pm 4,8$	$8,4 \pm 3,0$	0,42	0,76
Inf 1	25 (30)	$38,0 \pm 0,6$	$58,4 \pm 5,1$	$10,6 \pm 3,3$	0,53	0,73
Inf 2	26 (30)	$36,5 \pm 1,0$	$62,8 \pm 8,5$	$14,7 \pm 4,2$	0,73	0,71
Inf 3	17 (30)	$35,6 \pm 0,7$	$67,4 \pm 8,6$	$17,1 \pm 2,1$	0,85	0,69
Inf 4	0 (30)	$34,7 \pm 0,5$	$73,7 \pm 7,6$	-	-	-
Inf 5	0 (30)	$34,5 \pm 0,6$	$76,4 \pm 11,3$	-	-	-
Inf 6	0 (30)	$34,4 \pm 0,7$	$76,9 \pm 8,8$	-	-	-
Inf 7	0 (30)	$34,3 \pm 0,9$	$77,8 \pm 8,1$	-	-	-

relative Bruchenergie = Γ_i/Γ_f relativer E-Modul = $(E_f - E_m)/(E_f + E_m)$

Die aus der Arbeit von He und Hutchinson [8] bekannte Kurve kennzeichnet den Bereich, in dem das Verhalten von Rissablenkung an der Grenzfläche zur Risseinleitung in die Fasern wechselt. Für den Fall, dass Risse in einem 90° Winkel auf die Grenzfläche treffen, ist ein Einleiten des Risses in die Fasern am wahrscheinlichsten. Für eine Porosität von 36,5 % bis 40,0 % wird die Kurve nicht überschritten, weshalb für die Anwendung in einem Ox/Ox bis zu dieser Porosität ein schadenstolerantes Verhalten erwartet werden konnte. Erst bei einer Porosität von 35,6 % und darunter kann ein Einleiten des Risses in die Fasern stattfinden. Abbildung 5.10 zeigt zum einen den Verlauf der Grenzkurve bei verschiedenen Risswinkeln und zum anderen die errechnete Einordnung basierend auf der Infiltrationsreihe an monolithischen Proben.

Bei der durch He und Hutchinson [8] erarbeiteten Kurve handelt es sich nicht um eine scharfe Grenze, sondern um einen Bereich, in dessen Umfeld der Wechsel von Rissumlenkung zu Risseinleitung zu erwarten ist. Daher war bei der Überprüfung der Theorie anhand eines Ox/Ox ebenfalls kein plötzliches Abfallen des schadenstoleranten Verhaltens zu erwarten, sondern ein schleichender Abbau, der ab einer Porosität von

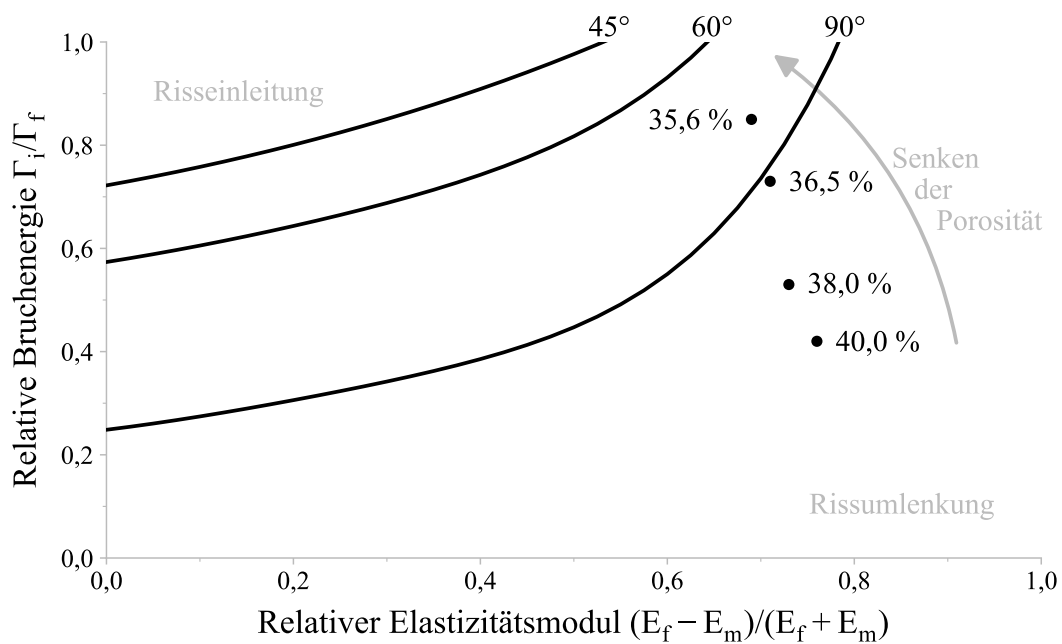


Abbildung 5.10: Einordnung eines oxidischen Matrixwerkstoffes in das Diagramm von He und Hutchinson [8] nach Wagner et al. [140]. Durch die Infiltrationen nähert sich die Matrix der Risseinleitung immer mehr an. Ab einer Porosität von 35,6 % ist mit einem spröden Verhalten zu rechnen.

unter 35,6 % in einem spröden Versagen des Werkstoffes münden sollte. Da diese Grenze jedoch nur für Risse gilt, welche in einem 90° Winkel auf die Grenzfläche zwischen Fasern und Matrix treffen, kann sich je nach Faserorientierung die Grenze für den Verlust des schadenstoleranten Verhaltens ändern.

In der Literatur wurde der dargestellte Anstieg der relativen Bruchenergie und das Annähern an die Kurve mit sinkender Porosität für einen WMC-SiC/SiC Werkstoff beschrieben [46]. Die Untersuchung beschrieb ein sprödes Bruchverhalten bis zu einer Porosität von 20 %. Ab einer Porosität von 30 % konnte ein schadenstolerantes Verhalten beobachtet werden, welches ebenfalls aus der Vorhersage basierend auf der Arbeit von He und Hutchinson [8] abgeleitet wurde. Auch für wärmebehandelte Ox/Ox konnte ein solcher Trend beobachtet werden [47]. Hierbei wurde ein Material bestehend aus Al₂O₃-Fasern und einer Mullit- bzw. Al₂O₃-Mullit-Matrix bei 1200 °C für 2 h, 100 h und 1000 h ausgelagert. Dadurch sank der relative Elastizitätsmodul, die relative Bruchenergie stieg. Ein Übergang zu sprödem Verhalten sowie der Vergleich mit Ox/Ox wurden jedoch nicht untersucht.

Betrachtungen zur Rissumlenkung in einem mit verschiedenen Lagen aufgebauten monolithischen Werkstoff zeigten, dass die in den Versuchen ermittelte Bruchenergie von etwa 8 J m⁻² in Kombination mit Al₂O₃ auch hier das Einleiten des Risses in den benachbarten Werkstoff wirksam unterbinden konnte. Umgekehrt wird ein vom Al₂O₃ ausgehender Riss direkt in die Zwischenschicht eingeleitet [148, 149]. Übertragen auf ein CMC bedeutet dies, dass von der Matrix ausgehende Risse nicht in die Fasern eingeleitet werden, aus einem Versagen der Fasern ausgehende Risse jedoch nicht durch die Matrix gestoppt werden.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe an monolithischen Proben zeigen, dass die verwendete Methode eine Einordnung des Materials in das Modell von He und Hutchinson [8] und damit eine Prognose für den Übergang von Rissumlenkung zu Risseinleitung ermöglicht. Trotz gleichmäßiger Kerbtiefe war die Prüfung jedoch nur bis zu einer Porosität von 35,6 % möglich, da bei einer geringeren Porosität kein (semi-)stabiles Risswachstum mehr erreicht werden konnte. Die elastisch im Prüfsystem gespeicherte Energie überstieg die für das Risswachstum notwendige Energie, weshalb die Proben ein sprödes Versagen zeigten. Ein semi-stabiles Risswachstum bei geringerer Porosität könnte zukünftig durch eine optimierte Präparation der Kerbe sowie einen steiferen Prüfaufbau erreicht werden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf ein Ox/Ox mit demselben Matrixsystem soll nun in den nachfolgenden Kapiteln betrachtet werden.

5.4 Einfluss der Porosität auf Ox/Ox

Die Vorhersage zum Verlust des schadenstoleranten Verhaltens soll nun anhand von zwei am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe entwickelten Ox/Ox überprüft werden. Beide Werkstoffe basieren auf demselben Matrixsystem, unterscheiden sich jedoch durch die Verstärkung mit Geweben einerseits und Kurzfasern andererseits. Die Werkstoffe repräsentieren dadurch auch die anisotrope Faserausrichtung der Gewebe und die zumindest flächenisotrope Orientierung der Kurzfasern.

Um den Einfluss einer sinkenden Porosität auf die mechanischen Eigenschaften von Ox/Ox untersuchen zu können, wurde das Referenzsystem mit Zirkonium-n-Butoxid bis zu sieben Mal nachinfiltriert. Die resultierende Senkung der Porosität sowie die damit einhergehende Verdichtung beeinflussten die mechanischen Eigenschaften und ermöglichen eine Abschätzung, welche Anforderungen an die Porosität der Matrix für das vorliegende System gestellt werden, damit dieses als schadenstoleranter Werkstoff funktioniert. Um sowohl für gewebeverstärkte als auch für kurzfaserverstärkte Werkstoffe eine Aussage zu erhalten, wurden zwei Infiltrationsreihen durchgeführt. In beiden Fällen kamen N610-Fasern als Verstärkung und die genannte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Matrix zum Einsatz. Beide Materialien wurden mit der gleichen Methode infiltriert und wärmebehandelt, weshalb Unterschiede im Verhalten direkt auf die Wahl von Gewebe oder Kurzfasern als Verstärkung zurückzuführen waren. Der Vergleich mit nicht wärmebehandelten oder infiltrierten Referenzproben stellte sicher, dass ein Einfluss der Wärmebehandlung auf das Ergebnis in der Interpretation berücksichtigt werden konnte.

Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden in ähnlicher Form bereits in den nachfolgenden Veröffentlichungen publiziert:

L. Wagner, G. Puchas, W. Krenkel und S. Schafföner. „Influence of matrix densification on the properties of weak matrix oxide fiber composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 164 (2023), S. 107274. ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107274

L. Wagner, G. Puchas und S. Schafföner. „Relationship between matrix porosity and flexural strength of short fiber reinforced all-oxide ceramic matrix composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 46.5 (2026), S. 118020. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.118020

Die Untersuchung des Einflusses der Porosität auf Ox/Ox sollte sowohl in Bezug auf die Eigenschaften im Biegeversuch gemäß DIN EN ISO 17138 als auch in Bezug auf die

Matraxeigenschaften durch die Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit gemäß DIN EN 658-5 erfolgen. Letztere wurde nur für Platten mit Gewebeverstärkung durchgeführt, da in diesem Versuch ein primär durch die Matrix bestimmtes Verhalten untersucht wurde, weshalb die Art der Verstärkung bei gleichem Material eine untergeordnete Rolle spielte.

5.4.1 Änderung der Porosität durch wiederholte Infiltrationen

Nach der Bereinigung der Bauteilporosität um die Makroporosität (vgl. Kapitel 4.7.1) ist die in in Abbildung 5.11 dargestellte Submikron-Porosität aller Proben miteinander vergleichbar. Es ist nun deutlich, dass die Porosität unabhängig von der Plattendicke und Herstellungsmethode in gleichem Maße aufgefüllt wurde und deshalb nicht von einem Einfluss der Probengeometrie auf die Effizienz der Infiltrationen ausgegangen werden muss. Ebenso zeigte sich, dass die Submikron-Porosität nur geringfügig über der Porosität monolithischer Proben aus dem selben Material lag (40,0 % und 45,3 %). Dies kann durch den Einsatz der Fasern erklärt werden, welcher sowohl eine dichtere Packung der Partikel verhinderte als auch eine freie Schwindung während des Sinterns störte. Auch hier ist das ab vier Infiltrationen beginnende Porositätsplateau sichtbar.

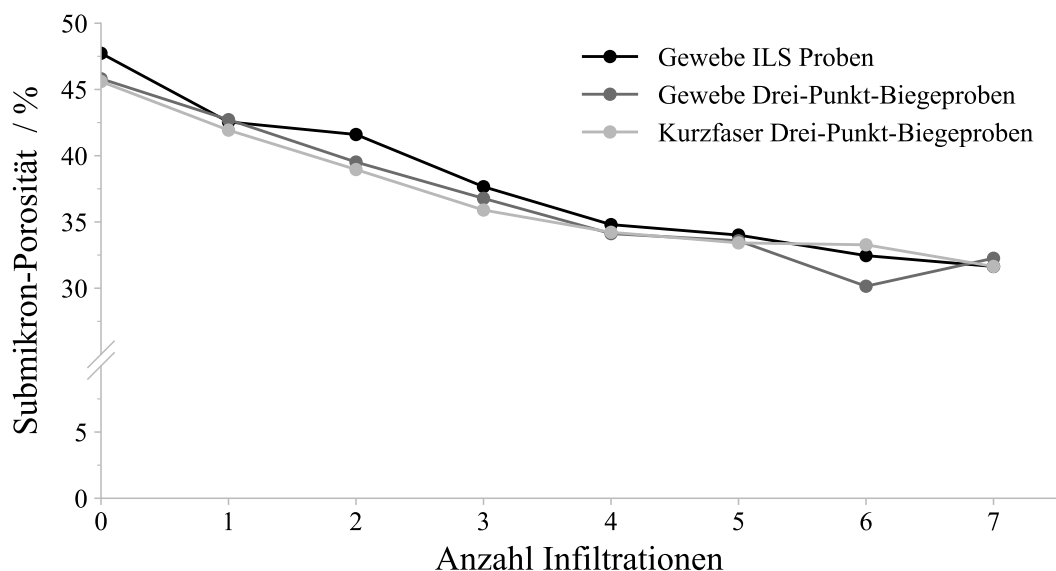


Abbildung 5.11: Submikron-Porosität in Abhängigkeit der Infiltrationen nach Wagner et al. [144]. Die Submikron-Porosität konnte bei allen Ox/Ox-Versuchen in gleichem Maße gesenkt werden. Es sind nur wärmebehandelte Proben dargestellt.

Das schadenstolerante Verhalten wird durch die Submikron-Porosität bestimmt und ist damit über alle Probenreihen an Ox/Ox hinweg vergleichbar. Die weiteren mechanischen Eigenschaften können durch die unterschiedliche Makroporosität beeinflusst werden. Da die Versuchsreihen jedoch nur mit Proben derselben Herstellungscharge (und somit gleicher Makroporosität) verglichen wurden, kann dieser Einfluss für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden.

5.4.2 Einfluss der Wärmebehandlung

Prozesstechnisch musste nach jedem Infiltrationsschritt eine Wärmebehandlung erfolgen, um den infiltrierten Precursor zu keramisieren und verbleibende organische Reste des Infiltrationsmittels zu entfernen. Die damit einhergehende thermische Belastung der Fasern und der Matrix muss bei der Auswertung der Ergebnisse mit bedacht werden. Deshalb wurden jeweils Referenzproben ohne Wärmebehandlung zurückbehalten. Weitere Proben wurden zwar den Wärmebehandlungen ausgesetzt, jedoch nicht mit Zirkonium-n-Butoxid infiltriert. Diese werden wie auch bei der Versuchsreihe mit monolithischen Proben als „Wärmebehandelt“ bezeichnet. Somit kann der Einfluss der Wärmebehandlung auf den Werkstoff gesondert betrachtet werden. Die dauerhafte Einsatztemperatur der verwendeten N610-Fasern wird von 3M mit 1000 °C angegeben [62]. Die Wärmebehandlung wurde dementsprechend bei 950 °C für 2 h an Luft durchgeführt, um die Degradation der Fasern zu vermeiden. Die Untersuchung des Precursors in Kapitel 5.1 zeigte, dass die Umwandlung bereits bei niedrigeren Temperaturen (350 °C bis 400 °C) abgeschlossen ist. Die Temperatur von 950 °C wurde gewählt, da Versuche bei 600 °C nicht vollständig oxidierte organische Reste aufwiesen, welche durch die höhere Temperatur vollständig entfernt werden konnten.

Der Vergleich der Referenz mit den wärmebehandelten Proben zeigte, dass keine Faserschädigung auftrat. Die in Abbildung 5.12 dargestellten Biegekurven zeigten sowohl bei den gewebeverstärkten Proben als auch bei den Kurzfasern keinen veränderten Kraftverlauf sowie keine Änderung der Dehnung und Festigkeit. Das schadenstolerante Verhalten ist in beiden Fällen ohne Einschränkungen vorhanden. Der *t*-Test der jeweiligen Reihen bestätigte, dass kein statistischer Unterschied vorlag (alle *p*-Werte >0,5).

Die Prüfung mittels Drei-Punkt-Biegung zeigte ein sehr faserdominantes Verhalten, welches die Unversehrtheit der N610-Fasern bestätigte. Da die Matrix jedoch auch stark sinternde Komponenten enthielt, musste auch ein etwaiger Einfluss auf die Eigenschaften

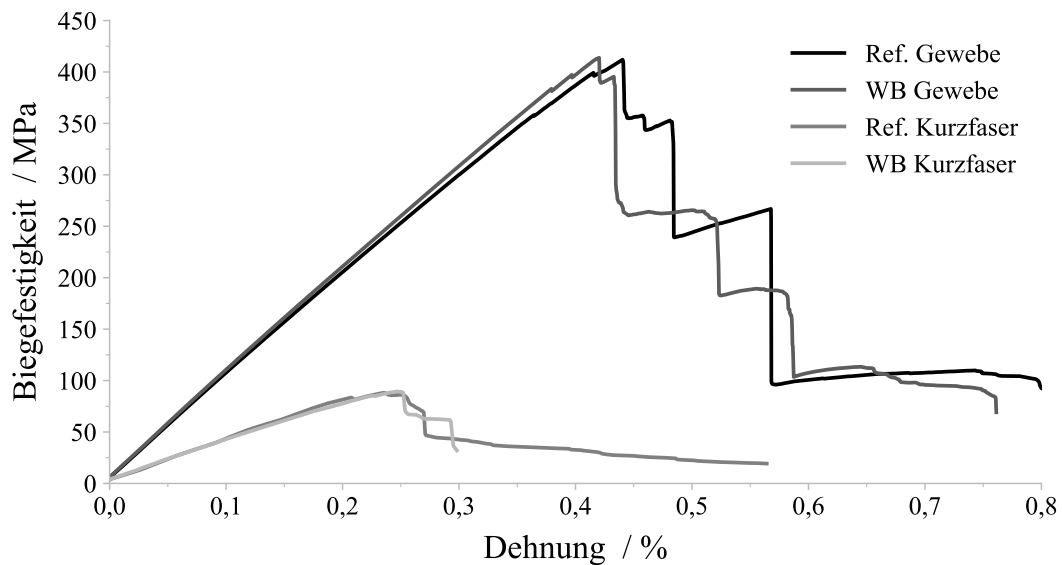


Abbildung 5.12: Vergleich repräsentativer Biegekurven der nicht wärmebehandelten Referenz mit einer Probe nach sieben Wärmebehandlungen nach Wagner et al. [136, 144]. Weder die Festigkeit noch die Bruchdehnung wurden durch die Auslagerung beeinflusst.

der Matrix miteinbezogen werden. Hierfür wurde die Untersuchung der interlaminaren Scherfestigkeit nach DIN EN 658-5 durchgeführt. Dabei konnte eine Steigerung der interlaminaren Scherfestigkeit um etwa 8 % von $11,8 \text{ MPa} \pm 2,0 \text{ MPa}$ auf $13,9 \text{ MPa} \pm 1,0 \text{ MPa}$ festgestellt werden. Durch die geringe Probenanzahl war der beobachtete Anstieg mit einem p-Wert von 0,1 jedoch nicht statistisch signifikant. Beide Werte lagen im normalen Bereich von 12 MPa bis 14 MPa für mit N610-Fasern verstärkte Ox/Ox [100]. Die Porosität zeigte ebenfalls in beiden Fällen (Drei-Punkt-Proben und ILS-Proben) keine Veränderung. Dadurch waren auf den Mikrostrukturaufnahmen keine Hinweise auf eine Verdichtung der Matrix sichtbar (Abbildung 5.13). Da es sich um die gleiche Materialzusammensetzung wie bei den monolithischen Proben handelte, welche in Kapitel 5.3.1 untersucht wurden, wurde auf eine erneute Präparation mittels Ionenstrahlpolieren verzichtet. Das weitere Sintern durch die Wärmebehandlung wurde durch Abbildung 5.5 in Kapitel 5.3.1 angedeutet und bewirkte in diesem Versuch das Ansteigen der interlaminaren Scherfestigkeit. Da bei der Prüfung der interlaminaren Scherfestigkeit besonders die Matrix belastet wurde, konnten nach der Wärmebehandlung höhere Werte erzielt werden. Die im Drei-Punkt-Biegeversuch bestimmte faserdominierte Biegefestigkeit zeigte keine Veränderung.

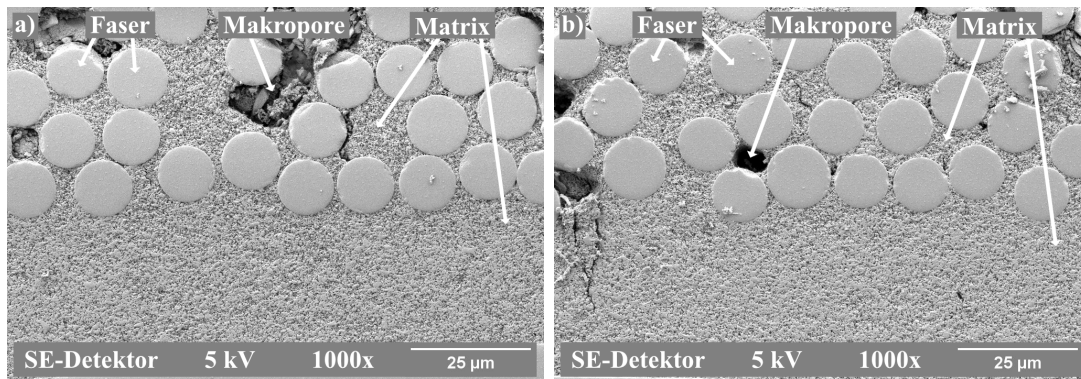


Abbildung 5.13: Mikrostruktur von Ox/Ox vor und nach der Wärmebehandlung nach Wagner et al. [136]. Die Referenzprobe (a)) ist nicht von der ausgelagerten Probe (b)) zu unterscheiden.

Somit kann zusammengefasst werden, dass der Einfluss der Wärmebehandlung bei der Betrachtung der nachfolgenden Ergebnisse der Drei-Punkt-Prüfung außer Acht gelassen werden kann, jedoch für die Einschätzung der Ergebnisse die interlaminaire Scherfestigkeit miteinbezogen werden muss, da hier die Wärmebehandlung durch die weitere Verdichtung einen Einfluss zeigte.

5.4.3 Einfluss auf gewebeverstärkte Ox/Ox

Die wärmebehandelte Probe wies bei einer Porosität von 46 % eine Biegefestigkeit von $399,3 \text{ MPa} \pm 50,0 \text{ MPa}$ auf. Durch die erste Infiltration sank die Porosität auf 42 %, während die Festigkeit unverändert blieb. Erst mit weiterer Verdichtung sank die Festigkeit, bis sie nach sieben Infiltrationen ein Minimum von $249,5 \text{ MPa} \pm 13,0 \text{ MPa}$ erreichte (vgl. Abbildung 5.14). Ab der vierten Infiltration bildete sich jedoch ebenso wie bei der Porosität ein Plateau, bei dem sich die Festigkeit statistisch nicht mehr zueinander änderte (alle p -Werte $> 0,1$). Einzig der Elastizitätsmodul stieg weiter an, sodass auch die siebte Infiltration mit $153,0 \text{ GPa} \pm 1,7 \text{ GPa}$ verglichen mit der sechsten mit $140,1 \text{ GPa} \pm 4,4 \text{ GPa}$ eine statistisch signifikante Änderung ($p = 0,001$) aufwies.

Die Abnahme der Festigkeit steht im Gegensatz zu den Prognosen von Fujita et al. [47, 57]. Die Arbeiten beschäftigten sich mit reinen Matrixsystemen und prognostizierten durch eine bessere Stabilität der Matrix eine daraus resultierende Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes, solange die Kriterien für ein schadenstolerantes Verhalten erfüllt sind. Dass sich für die gewebeverstärkten Ox/Ox in dieser Arbeit das

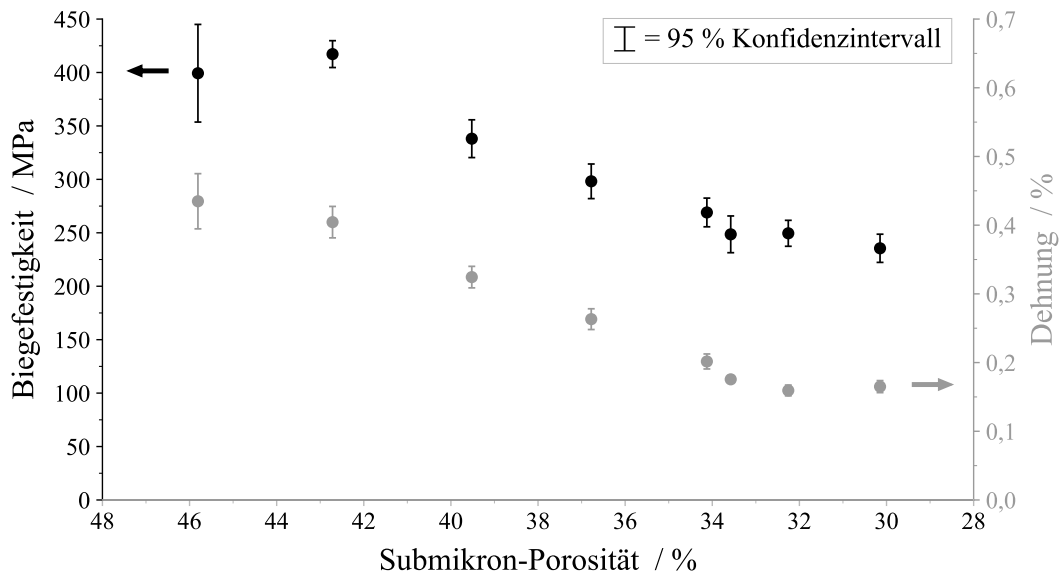


Abbildung 5.14: Biegefestigkeit und Dehnung gewebeverstärkter Ox/Ox in Abhängigkeit von der Submikron-Porosität nach Wagner et al. [136]. Mit sinkender Submikron-Porosität sanken die Biegefestigkeit und die Dehnung.

Verhalten verschlechterte, lässt darauf schließen, dass die verbesserte Anbindung der Fasern an die Matrix zu einem früheren, lokalen Versagen einzelner Filamente führte. Dadurch wurde die maximal erreichbare Festigkeit vermindert, ohne bei den ersten Infiltrationen das schadenstolerante Verhalten zu stören.

Die Bruchdehnung verminderte sich mit sinkender Porosität von 0,44 % auf 0,16 %. Durch die sich nicht weiter verringernde Porosität ab vier Infiltrationen änderte sich auch die Dehnung nach der vierten Infiltration nicht mehr signifikant. Mit steigender Infiltration kam es zu einem Übergang von Rissumlenkung zu Risseinleitung und die Fasern versagten zunehmend.

Abbildung 5.15 zeigt die Mikrostruktur der Proben ohne und nach sieben Infiltrationen. Durch die Verdichtung der Matrix brechen beim Schleifen und Polieren weniger Partikel aus der Matrix heraus, wodurch die Matrix in derselben Ebene verläuft wie die polierte Faser Oberfläche. Darüber hinaus ist eine bessere Anbindung der Fasern an die Matrix zu erkennen, welche den Übergang von Rissumlenkung zu Risseinleitung und den damit verbundenen Verlust des schadenstoleranten Verhaltens bestätigt.

Basierend auf der Untersuchung der Matrix und der Einordnung in das Modell von He und Hutchinson [8], sollte ein Verlust des schadenstoleranten Verhaltens erstmals bei einer

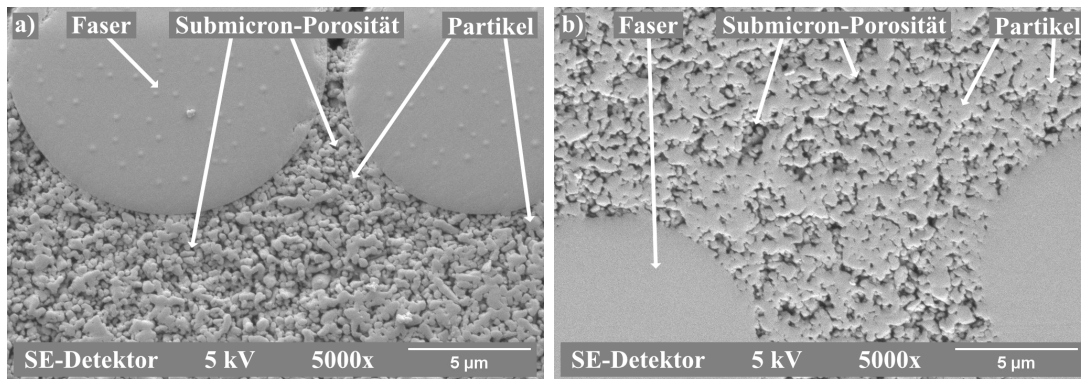


Abbildung 5.15: Mikrostruktur von Ox/Ox ohne und nach sieben Infiltrationen nach Wagner et al. [136]. Die höhere Porosität verursachte ein Herausbrechen der Matrix um die Fasern (a)), weshalb diese mehr herausstanden als bei der infiltrierten Probe (b)).

Porosität von unter 36,5% beobachtet werden. Diese Grenze bestätigte sich durch die Untersuchungen an den gewebeverstärkten Proben. Während Proben mit einer Porosität von 37,0% noch ein schadenstolerantes Verhalten zeigten, versagten Proben mit einer Porosität von 34,3% spröde. Abbildung 5.16 zeigt die Veränderung des Bruchverlaufes durch die Infiltrationen. Neben dem steten Ansteigen des Elastizitätsmoduls war die

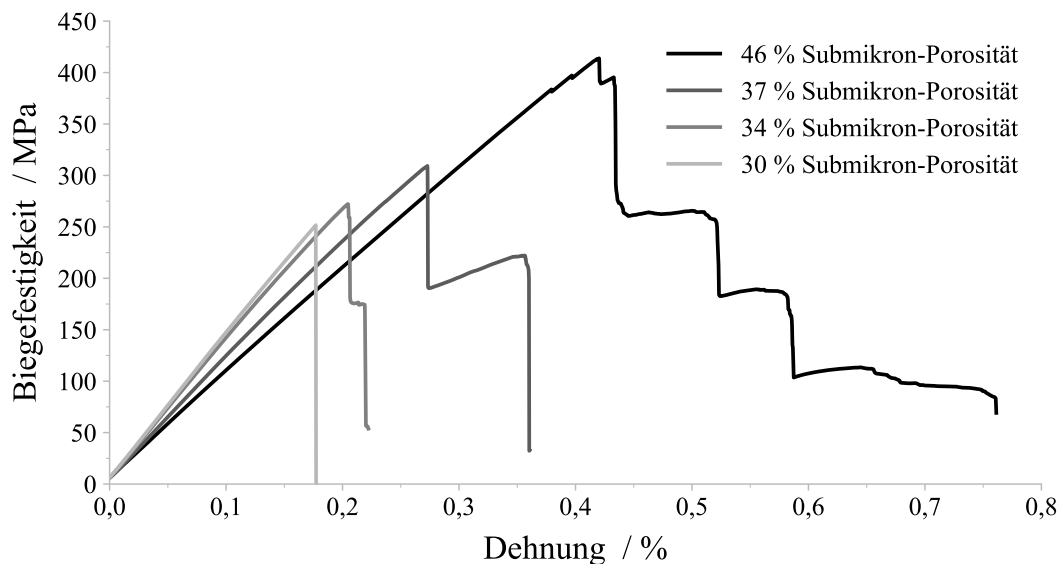


Abbildung 5.16: Bruchverhalten von Drei-Punkt-Biegeproben bei unterschiedlicher Submikron-Porosität nach Wagner et al. [136]. Der Übergang zwischen Rissumlenkung und Risseinleitung erfolgte bei einer Submikron-Porosität von 37% bis 34%.

Verminderung des schadenstoleranten Verhaltens zu sehen, welches beim Übergang von 37 % zu 34 % vollständig verloren ging. Die Abbildung zeigt für eine bessere Übersicht nur die vier der acht untersuchten Kurven, welche neben den Extremen (Wärmebehandelt und sieben Infiltrationen) auch den Wechsel des Verhaltens kennzeichneten.

Das Rissbild veränderte sich durch die verringerte Submikron-Porosität ebenfalls. Insbesondere bei den ausgeprägt schadenstoleranten Proben mit 46 % Submikron-Porosität zeigte sich der zum Versagen führende Riss nur als dunklere Region in den Bündeln. Der zur Kontrasterhöhung genutzte Grafit drang in die geschädigte Matrix ein, machte jedoch keinen scharfkantigen Riss sichtbar (Abbildung 5.17). Dieser eindeutige Rissverlauf wird mit abnehmender Submikron-Porosität sichtbar. Bei einer Submikron-Porosität von 37 % zeigte sich ein deutlich geradlinigerer Riss als bei 46 %, dennoch sind Abzweigungen im Risspfad erkennbar. Bei einer Submikron-Porosität von 34 % nahmen die Verzweigungen weiter ab, bis der Verlauf bei einer Submikron-Porosität von 30 % vollständig in einen gradlinigen Riss überging.

Die Ergebnisse stimmten mit anderen Studien überein, welche den Verbundwerkstoff als Ganzes betrachteten [96, 106, 131]. Mattoni et al. [106] untersuchten den Einfluss der Porosität auf ein Mullit- Al_2O_3 -System, verstärkt mit N720-Fasern. Die Festigkeit von 230 MPa verringerte sich durch die verminderte Porosität auf 80 MPa. Gleichzeitig reduzierte sich der beobachtete Faser-Pull-Out, welcher als Maß für das schadenstolerante Verhalten verwendet wurde. Die Porosität wurde zwischen 29 % und 35 % variiert. Andere Arbeiten wie Wamser et al. [96] oder Li et al. [131] hatten zum Ziel, die Festigkeit der Ox/Ox durch eine Verringerung der Porosität zu optimieren. Zwar wurde durch die verringerte Porosität zunächst eine Verbesserung erzielt, mit weiteren Infiltrationen sank die Biegefestigkeit jedoch wieder. Da eine Verschlechterung für den vorgestellten

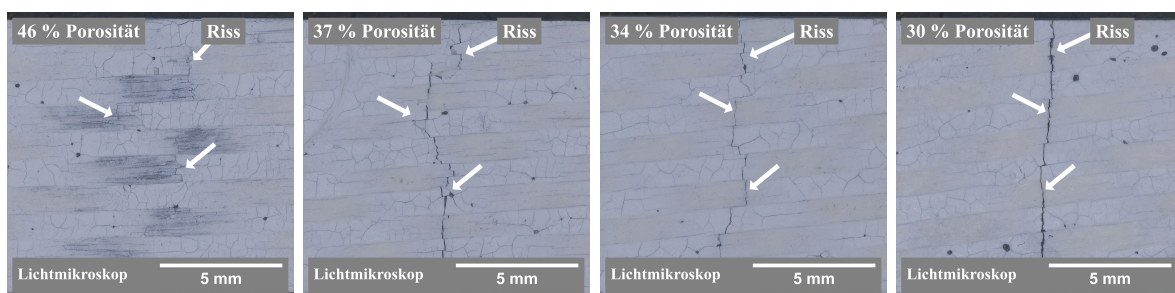


Abbildung 5.17: Änderung des Rissverlaufes von gewebeverstärkten Ox/Ox bei unterschiedlicher Submikron-Porosität nach Wagner et al. [144].

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeprüfung an gewebeverstärkten Ox/Ox nach Wagner et al. [136]. Die Porosität wurde an jeweils einer Platte, aus der anschließend die Proben herausgetrennt wurden, bestimmt und weist somit keine Standardabweichung auf. Es lagen jeweils 5 gültige Prüfungen vor.

Bezeichnung	Matrix-Porosität $\Phi_{Mat.} / \%$	Submikron-Porosität $\Phi_{Sub.} / \%$	Festigkeit σ / MPa	Bruchdehnung $\varepsilon / \%$	E-Modul E / GPa
Referenz	47,0	46,4	$416,4 \pm 21,6$	$0,45 \pm 0,03$	$97,7 \pm 2,6$
WB	46,6	45,8	$399,3 \pm 50,7$	$0,43 \pm 0,04$	$95,5 \pm 3,5$
Inf 1	43,0	42,7	$417,2 \pm 13,9$	$0,40 \pm 0,02$	$107,5 \pm 5,5$
Inf 2	40,5	39,5	$338,1 \pm 19,6$	$0,32 \pm 0,02$	$104,1 \pm 4,9$
Inf 3	37,6	36,8	$298,2 \pm 18,0$	$0,26 \pm 0,02$	$110,7 \pm 2,0$
Inf 4	36,2	34,1	$269,0 \pm 14,9$	$0,20 \pm 0,01$	$131,5 \pm 1,0$
Inf 5	34,3	33,6	$248,6 \pm 19,0$	$0,18 \pm 0,01$	$138,4 \pm 9,0$
Inf 6	31,9	30,2	$235,5 \pm 14,6$	$0,17 \pm 0,01$	$140,1 \pm 4,4$
Inf 7	31,1	32,3	$249,5 \pm 13,5$	$0,16 \pm 0,01$	$153,0 \pm 1,7$

Ansatz nicht zielführend war, verzichteten die genannten Publikationen auf eine weitere Verdichtung des Materials. Dennoch stimmte auch hier das Verhalten mit den in dieser Arbeit beobachteten Daten überein. Alle Daten der Drei-Punkt-Biegeprüfung an gewebeverstärkten Ox/Ox sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

5.4.4 Einfluss auf kurzfaserverstärkte Ox/Ox

Auf Basis der theoretischen Betrachtung aus Kapitel 5.3.3 und der Erkenntnis aus Kapitel 5.4.3 wurden zwei mögliche Szenarien für das Versagensverhalten von Kurzfaserverstärkten Ox/Ox in Erwägung gezogen. Da sich zeigte, dass die Einordnung in das Modell von He und Hutchinson [8] für gewebeverstärkte Ox/Ox und einen 90° Winkel korrekt war, könnten auch KF-Ox/Ox bei einer Porosität von unter 37% das schadenstolerante Verhalten verlieren. Gegen diese These spricht, dass KF-Ox/Ox im Vergleich zu Geweben deutlich regelloser angeordnet sind, wodurch ein Auftreffen des Risses in einem 90° Winkel seltener auftritt und so auch bei einer geringeren Porosität noch ein schadenstolerantes Verhalten vorhanden sein könnte. In Studien von Evans und Marshall [10] und Evans et al. [150] wurde darauf hingewiesen, dass mit einer zunehmenden Neigung der Fasern die Bedingungen für ein Erreichen eines schadenstoleranten Verhaltens weniger streng sind und somit auch bei einer niedrigeren Porosität kein Einleiten des Risses in die Fasern erfolgen sollte.

Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Untersuchungen an KF-Ox/Ox in der gleichen Art und Weise wie bei Gewebe-Ox/Ox durchgeführt. Die Anzahl der Proben wurde durch die höhere Streuung innerhalb des Spritzprozesses erhöht. Der einzige Unterschied lag in der Verwendung einer im Laufe der Arbeit angeschafften neuen Universalprüfmaschine (Z050 TEW AllroundLine, ZwickRoell, Österreich), da diese in der Lage war, die Durchbiegung über ein Videoextensometer zu bestimmen, wodurch der Einfluss mechanischer Komponenten auf die Durchbiegung verringert wurde.

Die Änderung von Festigkeit und Dehnung in Abhängigkeit der Submikron-Porosität ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Die wärmebehandelte Probe zeigte bei einer Submikron-Porosität von 46 % eine Biegefestigkeit von $85 \text{ MPa} \pm 19 \text{ MPa}$. Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit gewebeverstärktem Ox/Ox steigerte sich die Festigkeit mit jeder Infiltration bis auf ein Maximum von $120 \text{ MPa} \pm 23 \text{ MPa}$. Dabei wiesen nicht alle Infiltrationen untereinander eine signifikante Änderung der Festigkeit auf, verglichen mit der wärmebehandelten Probe war der Anstieg der Festigkeit jedoch ab der vierten Infiltration signifikant ($p = 0,002$). Dies entspricht der von Fujita et al. [47, 57] prognostizierten Steigerung der Festigkeit durch eine Verbesserung der Matrixfestigkeit.

Bei kurzfaserverstärktem Ox/Ox hat die Matrix einen größeren Anteil an der insgesamt

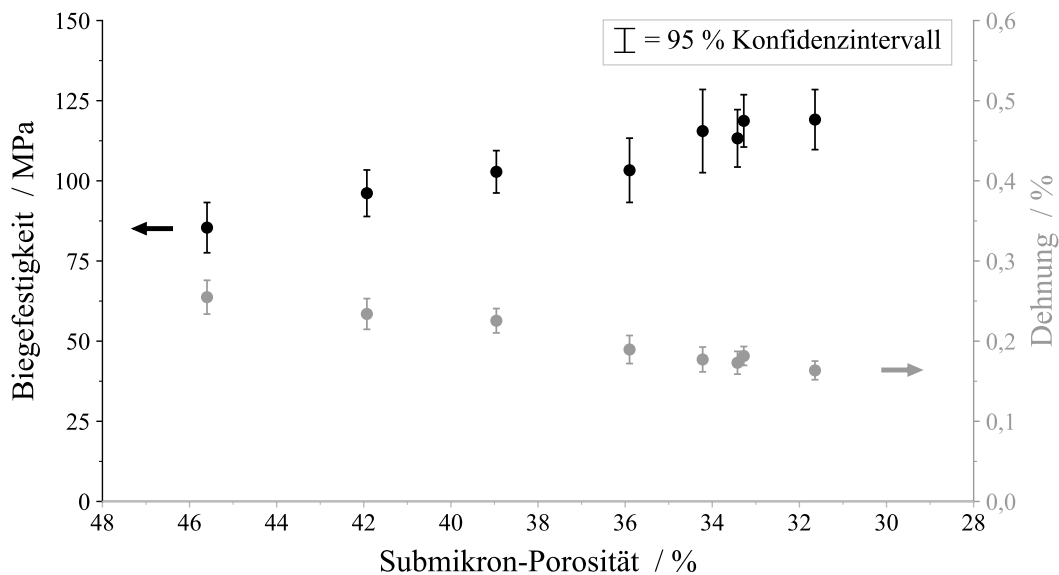


Abbildung 5.18: Biegefestigkeit und Dehnung kurzfaserverstärkter Ox/Ox in Abhängigkeit von der Submikron-Porosität nach Wagner et al. [144]. Mit sinkender Submikron-Porosität stieg die Biegefestigkeit, die Dehnung sank jedoch.

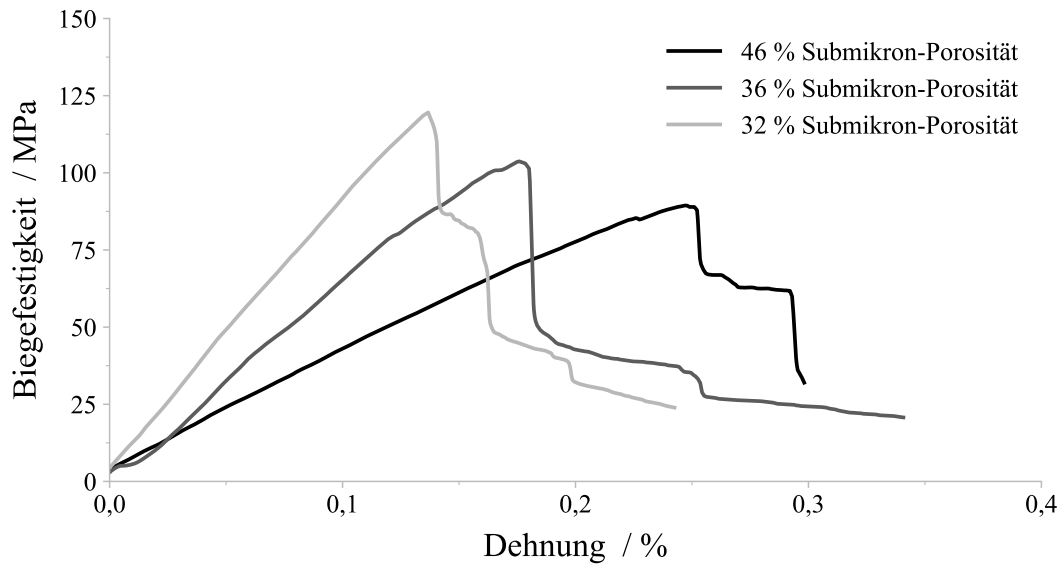


Abbildung 5.19: Bruchverhalten von kurzfaserverstärkten Drei-Punkt-Biegeproben bei unterschiedlicher Submikron-Porosität nach Wagner et al. [144]. Das schadenstolerante Bruchverhalten blieb bei allen Proben erhalten.

aufgenommenen Last, da die Fasern keine kontinuierliche Verstärkung und somit Lastaufnahme gewährleisten konnten. Darüber hinaus führte das Versagen einzelner Fasern nicht zu einem verstärkten Versagen benachbarter, gleich ausgerichteter Fasern, da wegen der Flächenisotropie eine gleichmäßigere Umverteilung der Kräfte auf das umliegende Material stattfinden konnte. Die Verringerung der Bruchdehnung von $0,25\% \pm 0,05\%$ auf $0,16\% \pm 0,03\%$ entsprach dagegen wieder dem Verhalten der gewebeverstärkten Proben, ebenso wie der Anstieg des Elastizitätsmoduls von $40,9\text{ GPa} \pm 11,3\text{ GPa}$ auf $81,7\text{ GPa} \pm 12,5\text{ GPa}$.

Neben der kontinuierlich steigenden Festigkeit unterschied sich auch das Bruchverhalten der KF-Ox/Ox im Vergleich mit gewebeverstärkten Ox/Ox. Während diese bei einer Porosität von unter 37% zu einem spröden Versagen übergingen, konnte dasselbe bei KF-Ox/Ox nicht beobachtet werden. Auch bei einer Porosität von 32% konnte das schadenstolerante Verhalten festgestellt werden (Abbildung 5.19). Der Verlauf des Risses auf der Zugseite der Proben (Abbildung 5.20) bestätigt das aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm abgeleitete Verhalten. Alle Proben zeigen ausgeprägte Änderungen des Risspfades. Dennoch ist auch hier der bei den gewebeverstärkten Ox/Ox beobachtete Rückgang der Risslänge zu beobachten. Daraus lässt sich ableiten, dass es bei einer wei-

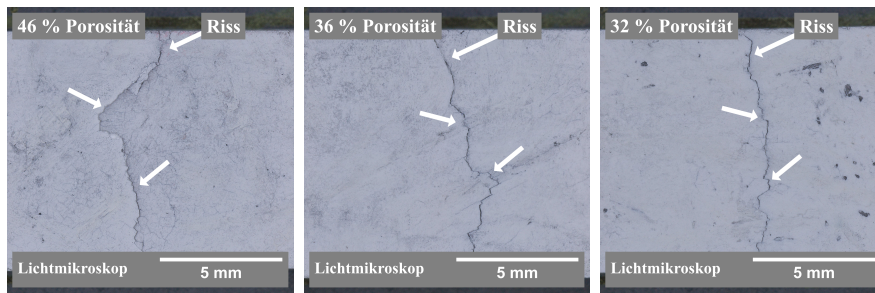


Abbildung 5.20: Änderung des Rissverlaufes von kurzfaserverstärkten Ox/Ox bei unterschiedlicher Submikron-Porosität nach Wagner et al. [144].

teren Senkung der Submikron-Porosität auch bei KF-Ox/Ox zu einem spröden Versagen kommen wird.

Wie bereits in Kapitel 5.3.3 beschrieben, bezieht sich die Vorhersage vom Verlust des schadenstoleranten Verhaltens auf Risse, welche in einem 90° -Winkel auf die Grenzfläche treffen. Durch die regellose Anordnung der Kurzfasern ist die Wahrscheinlichkeit für ein Auftreffen des Risses in einem flacheren Winkel höher. Daraus resultiert ein häufigeres Ablenken des Risses an der Faser-Matrix-Grenzfläche und somit ein schadenstolerantes Verhalten auch bei geringerer Porosität. Die dichtere Matrix kann in diesem Zusammenhang eine bessere Kraftübertragung auf die Fasern gewährleisten und ist auch in sich höher belastbar, wodurch die höhere Festigkeit erklärbar ist. Dennoch zeigt die immer weiter verminderte Bruchdehnung, dass das Potential, Risse umzuleiten und abzubauen,

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeprüfung an kurzfaserverstärkten Ox/Ox nach Wagner et al. [144]. Es lagen jeweils 19 gültige Prüfungen vor.

Bezeichnung	Matrix-Porosität $\Phi_{Mat.} / \%$	Submikron-Porosität $\Phi_{Sub.} / \%$	Festigkeit σ / MPa	Bruchdehnung $\varepsilon / \%$	E-Modul E / GPa
Referenz	$51,0 \pm 0,9$	$44,6 \pm 0,9$	$83,4 \pm 15,8$	$0,25 \pm 0,05$	$41,7 \pm 10,1$
WB	$52,0 \pm 2,1$	$45,6 \pm 2,1$	$85,4 \pm 19,8$	$0,25 \pm 0,05$	$40,9 \pm 11,3$
Inf 1	$48,3 \pm 2,0$	$41,9 \pm 2,0$	$96,1 \pm 18,3$	$0,23 \pm 0,05$	$51,3 \pm 14,5$
Inf 2	$45,3 \pm 1,4$	$39,0 \pm 1,4$	$102,8 \pm 16,6$	$0,23 \pm 0,04$	$58,4 \pm 11,0$
Inf 3	$42,3 \pm 1,8$	$35,9 \pm 1,8$	$103,3 \pm 25,3$	$0,19 \pm 0,04$	$67,2 \pm 17,9$
Inf 4	$40,6 \pm 2,3$	$34,2 \pm 2,3$	$115,5 \pm 32,7$	$0,18 \pm 0,04$	$74,1 \pm 19,2$
Inf 5	$39,8 \pm 1,5$	$33,4 \pm 1,5$	$113,3 \pm 22,6$	$0,17 \pm 0,04$	$75,7 \pm 20,8$
Inf 6	$39,6 \pm 2,3$	$33,3 \pm 2,3$	$118,7 \pm 20,6$	$0,18 \pm 0,03$	$73,2 \pm 10,9$
Inf 7	$38,0 \pm 2,4$	$31,6 \pm 2,4$	$119,1 \pm 23,6$	$0,16 \pm 0,03$	$81,7 \pm 12,5$

mit sinkender Porosität vermindert wurde und auch bei KF-Ox/Ox bei weiterer Verdichtung mit dem Verlust des schadenstoleranten Verhaltens zu rechnen ist. Alle Ergebnisse der Versuche mit KF-Ox/Ox sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die Ergebnisse stimmen mit einer Untersuchung von Malik et al. [132] überein, in der die hohe Ausgangsporosität für eine Verbesserung der Eigenschaften bis zu fünfmal mit Al_2O_3 -Sol-Gel infiltriert wurde. Während die ersten drei Infiltrationen zu einer Verdopplung der Eigenschaften führten, verringerte sich die Festigkeit durch die weiteren Infiltrationen wieder. Der Pull-Out der Fasern reduzierte sich stetig mit den Infiltrationen [132], was mit der Abnahme der Dehnung sowie der Verringerung der Risslänge des KF-Ox/Ox dieser Arbeit vergleichbar ist.

5.4.5 Einfluss auf die interlaminaire Scherfestigkeit

Durch den aus einzelnen Gewebelagen bestehenden Aufbau der meisten Ox/Ox ist keine Faserverstärkung des Materials zwischen den Lagen vorhanden. Die interlaminaire Festigkeit ist in diesen Fällen ein Maß für die Eigenschaften der Matrix und wird maßgeblich von der Porosität beeinflusst. Durch die wiederholten Infiltrationen stieg auch die inter-

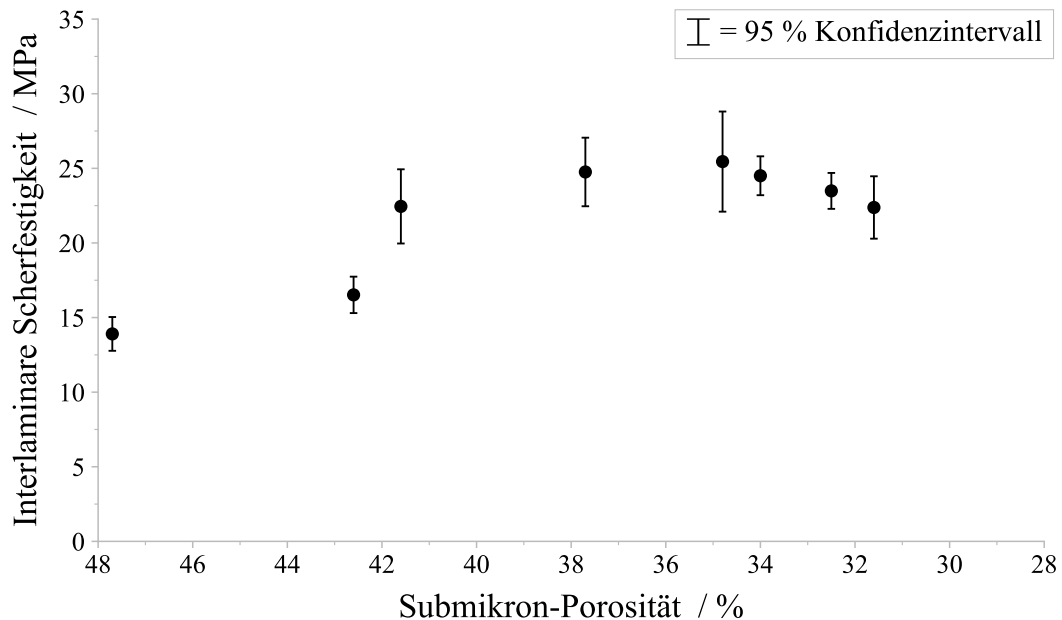


Abbildung 5.21: Einfluss der Porosität auf die interlaminaire Scherfestigkeit nach Wagner et al. [136]. Die Scherfestigkeit steigt durch die dichtere Matrix an. Ab einer Porosität von 34 % wirken die Fasern wie Fehlstellen und verringern die Scherfestigkeit.

laminare Scherfestigkeit von $13,9 \text{ MPa} \pm 1,0 \text{ MPa}$ kontinuierlich bis zu einem Maximum von $25,5 \text{ MPa} \pm 4,0 \text{ MPa}$ nach vier Infiltrationen und einer Porosität von 34,8%. Eine weitere Verdichtung bewirkte jedoch keinen weiteren Anstieg der Scherfestigkeit, sondern einen Rückgang auf $22,4 \text{ MPa} \pm 3,0 \text{ MPa}$ nach sieben Infiltrationen (vgl. Abbildung 5.21). Dieser ist durch die Fasern zu erklären, welche in einer immer dichteren Matrix zunehmend als Fehlstellen wirken und somit die Scherfestigkeit negativ beeinflussen. Während der Anstieg der Scherfestigkeit verglichen mit der wärmebehandelten Probe ab der zweiten Infiltration statistisch signifikant war (p-Wert = $<0,001$), konnte verglichen mit der zweiten Infiltration keine statistisch signifikante Änderung der Scherfestigkeit mehr beobachtet werden. Für eine Absicherung des Verlaufes nach Erreichen des Maximums sind Versuche mit einer höheren Probenanzahl notwendig.

Der Anstieg der interlaminaren Scherfestigkeit mit sinkender Porosität wurde auch in anderen Studien beobachtet [79, 106, 151]. Die interlaminare Scherfestigkeit stieg in allen Untersuchungen durch das Senken der Porosität. Der betrachtete Porositätsbereich war jedoch nicht groß genug, um einen Verlust an Scherfestigkeit durch die weitere Verdichtung festzustellen.

6 Schlussfolgerungen der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die vorgestellte Methode der Bruchenergiebestimmung eine gute Vorhersage des schadenstoleranten Verhaltens eines potentiellen Matrixmaterials für Ox/Ox möglich war. Bereits ohne die Durchführung von Versuchen an einem faserverstärkten System konnte der Verlust des schadenstoleranten Verhaltens prognostiziert werden. Es zeigte sich jedoch auch, dass der untersuchte Porositätsbereich nicht ausreichend war, um eine Aussage für verschiedene Verstärkungstypen zu treffen. Wie von Evans und Zok [147] beschrieben, sind die Anforderungen an die Faser-Matrix-Anbindung mit zunehmend geringerer Orientierung der Fasern weniger streng, wodurch die Rissumleitung trotz gleicher Submikron-Porosität bei kurzfaserverstärktem Ox/Ox im Gegensatz zu gewebeverstärktem Ox/Ox noch möglich war und die von Fujita [48] beschriebene Steigerung der Festigkeit durch eine verbesserte Matrixstabilität beobachtet werden konnte. Dies zeigte das Potential für kurzfaserverstärktes Material, durch eine Optimierung bzw. Senkung der Matrixporosität sowohl die Festigkeit als auch die interlaminae Scherfestigkeit zu erhöhen, welche ebenfalls von einer geringeren Porosität profitierte. Dabei ist darauf zu achten, dass die Scherfestigkeit nur bis zu einem Maximalwert erhöht werden kann, ab dem mit zunehmender Verdichtung die Fasern selbst zu Fehlstellen werden können und die Scherfestigkeit dadurch wieder sinkt.

Darüber hinaus betrachten die Untersuchungen dieser Arbeit nicht den Einfluss einer gesteigerten Anbindung der Fasern an die Matrix. Fujita et al. [57] beschreiben, dass bei der Infiltration mit einem Precursor von einer gleichmäßigeren Anlagerung um die bereits bestehenden Partikel der Matrix auszugehen ist als bei Nanopartikeln (vgl. Abbildung 6.1). Somit wird durch die Infiltration nicht nur die Porosität gesenkt, sondern auch die Anbindung der Fasern an die Matrix erhöht, da die Kontaktpunkte zwischen Fasern und Matrixpartikeln durch den Precursor gestärkt werden. Dadurch wurde der Übergang, welcher durch die Versuche an monolithischen Proben prognostiziert wurde, in faserverstärktem Material forciert und die relativ strengen Kriterien für eine Rissumleitung bei den gewebeverstärkten Proben nicht mehr erfüllt. Wird die Porosität durch die Infiltration mit einem Schlicker anstelle eines Precursors gesenkt, wird die Faser-Matrix-Anbindung durch die Verwendung von Nanopartikeln weniger beeinflusst und das schadenstolerante Verhalten bleibt bestehen [103].

Bei Betrachtung der Ergebnisse ist auch zu bedenken, dass die Grundannahme der

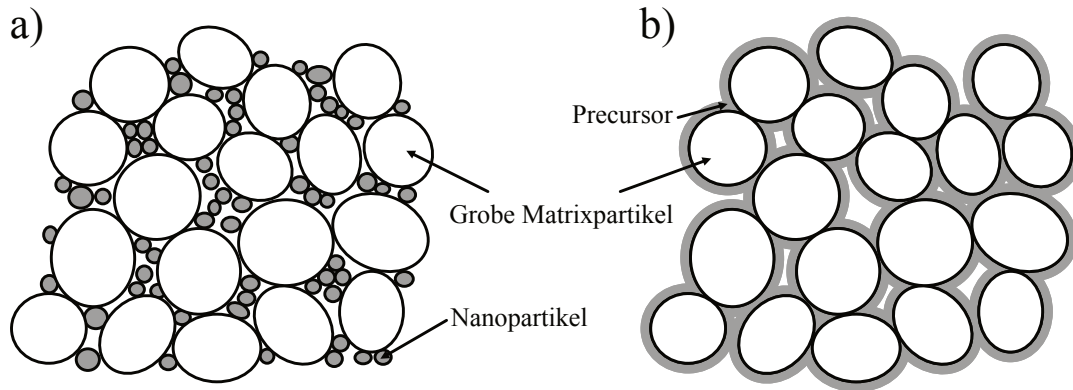


Abbildung 6.1: Schematische Verteilung von Partikeln und Precursoren in einem groben Partikelnetzwerk nach Fujita et al. [57]. Die Nanopartikel (a)) umschließen das bestehende Netzwerk aus groben Matrixpartikeln weniger homogen als der Precursor (b)).

gleichen Bruchenergie von Matrix und Grenzfläche zu einem unterschätzen des schadentoleranten Verhaltens führt. Die Fasern stören die Packungsdichte der in der Matrix eingesetzten Partikel und führen so zu einer höheren Porosität der Faser-Matrix-Grenzfläche [152]. Somit kann auch eine im monolithischen Körper zu dichte Matrix ein schadentolerantes Verhalten erzeugen, da die Grenzfläche eine deutlich geringere Bruchenergie aufweist als die Matrix ohne die Störung durch die Fasern [35]. Die Scherspannungen, welche zu einem Gleiten der Fasern aus der Matrix heraus führen, liegen dabei jedoch in einem vergleichbaren Bereich wie die Scherfestigkeit der Matrix selbst (2 MPa bis 12 MPa) [35], weshalb die grundlegenden Erkenntnisse der Prüfung monolithischer Proben mit der genannten Einschränkung der überschätzten Bruchenergie durchaus übertragbar und für eine Auswahl geeigneter Matrixwerkstoffe einsetzbar sind.

Für die Entwicklung neuer CMC auf Basis einer schwachen Matrix ist daher zunächst die Bruchenergie von Bedeutung sowie der für das System vorgesehene Verstärkungstyp (Endlos- oder Kurzfasern). Die Bruchenergie ist für ein Gewebe so auszuwählen, dass sie im Bereich um 8 J m^{-2} für oxidische Fasern liegt. Hier ist zunächst von einer idealen Anbindung der Fasern an die Matrix auszugehen. Bewegt sich das Bruchenergie-Verhältnis nahe der Grenzlinie des Modells von He und Hutchinson [8], so ist zunehmend darauf zu achten, dass die Faser-Matrix-Anbindung nicht zu ausgeprägt vorhanden ist. Ist dies gewährleistet, so profitiert der Verbundwerkstoff von der erhöhten Stabilität der Matrix, wodurch eine höhere Festigkeit und Scherfestigkeit des CMC erreicht werden kann.

Durch die Wahl von Kurzfasern anstelle von Geweben werden die Anforderungen an die

Matrix deutlich herabgesetzt. Trotz verbesserter Anbindung durch den Precursor sowie die geringere Porosität konnte der Übergang von Rissumlenkung hin zur Risseinleitung nicht erreicht werden. Damit kommen auch Matrices mit einer Bruchenergie von über 17 J m^{-2} für KF-Ox/Ox in Frage. Geht man auch hier von einer idealen Anbindung der Fasern an die Matrix aus, profitiert der Verbundwerkstoff durch eine verbesserte Festigkeit und einen höheren Elastizitätsmodul. Das schadenstolerante Verhalten bleibt dennoch erhalten.

Die Bruchdehnung sinkt unabhängig von der Verstärkungsphase sowohl bei gewebeverstärkten Ox/Ox als auch bei KF-Ox/Ox kontinuierlich mit sinkender Porosität, was einen steigenden Elastizitätsmodul verursacht. Ist besonders eine hohe Dehnung für die Entwicklung neuer CMC von Interesse, so ist von einer hohen Verdichtung der Matrix abzusehen und die Bruchenergie auf einen niedrigen Wert einzustellen oder durch z. B. eine Beschichtung der Fasern die Anbindung zu senken.

Die in dieser Arbeit beschriebene Methode wurde verwendet, um die Matrixauswahl für einen Mullit/Mullit-Ox/Ox zu treffen [153]. Hierbei zeigte sich ebenfalls das Potential der Vorhersage, jedoch konnte auch bei gewebeverstärktem Material mit zu dichter Matrix ein schadenstolerantes Verhalten beobachtet werden. Die dichten Fasern verhindern ein freies Schwinden der Matrix im Ox/Ox und führen so zu verstärkten Schwindungsrissen, welche in einem monolithischen Matrixkörper nicht entstehen. Diese setzten die Bruchenergie im Ox/Ox herab und begünstigen dadurch das schadenstolerante Verhalten. Die Veröffentlichung bestätigt zum einen die genutzte Methode und zeigt zum anderen auf, dass für eine erfolgreiche Entwicklung von Ox/Ox neben der Bruchenergie weitere Parameter mit einbezogen werden müssen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, den Einfluss der Porosität auf die am Lehrstuhl Keramische Werkstoffe entwickelten oxidischen Faserverbundwerkstoffe (Ox/Ox) zu untersuchen und in das Modell von He und Hutchinson [8] einzuordnen. Durch den Vergleich von monolithischen, gewebeverstärkten und kurzfaserverstärkten Proben desselben Materialsystems war der Vergleich mit dem Modell für verschiedene Szenarien möglich.

Für die Untersuchungen wurde die Porosität durch Infiltrationen mit Zirkonium-n-Butoxid gezielt gesenkt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde für alle Systeme das gleiche Vorgehen gewählt. In allen Materialien konnte die Porosität von 45 % auf 30 % gesenkt werden. Nach jeder Infiltration erfolgte eine Wärmebehandlung bei 950 °C für 2 h an Luft, um den Precursor umzuwandeln und organische Reste der Infiltration zu entfernen. Die letzte Wärmebehandlung erfolgte bei einer Temperatur von 1225 °C, um den Precursor zu kristallisieren. Eine Röntgendiffraktometrie (XRD)-Untersuchung bestätigte die Umwandlung des Precursors zu monoklinem ZrO_2 .

Die Einordnung des Materials in das Modell von He und Hutchinson [8] erfolgte durch die Bestimmung der Bruchenergie an monolithischen Proben. Um eine mit der Matrix von Ox/Ox vergleichbare Porosität zu erreichen, wurde bei der Herstellung auf kapillareaktive Gipsformen verzichtet und die Stäbchen in einer PTFE-Form abgegossen und getrocknet. Nach den Infiltrationen wurde der Elastizitätsmodul zerstörungsfrei mittels IET bestimmt. Die Bruchenergie wurde als Fläche unter der Kraft-Weg-Kurve bezogen auf die Bruchfläche in einem Drei-Punkt-Biegeversuch mit einer Prüfgeschwindigkeit von $5 \mu\text{m min}^{-1}$ an gekerbten Proben bestimmt. Die für die Infiltrationen notwendigen Wärmebehandlungen zeigten keinen Einfluss auf die Bruchenergie, der Elastizitätsmodul stieg jedoch von $46,9 \text{ GPa} \pm 4,1 \text{ GPa}$ auf $50,8 \text{ GPa} \pm 4,8 \text{ GPa}$ an. Die Infiltrationen senkten die Porosität schrittweise ab, wodurch sowohl Elastizitätsmodul als auch Bruchenergie von $50,8 \text{ GPa} \pm 4,8 \text{ GPa}$ auf $67,4 \text{ GPa} \pm 8,6 \text{ GPa}$ bzw. von $8,4 \text{ J m}^{-2} \pm 3,0 \text{ J m}^{-2}$ auf $17,1 \text{ J m}^{-2} \pm 2,1 \text{ J m}^{-2}$ anstiegen. Die Einordnung in das Modell von He und Hutchinson [8] prognostizierte mit diesen Daten einen Verlust des schadenstoleranten Verhaltens eines Ox/Ox bei einer Porosität von 35,6 % und niedriger.

Die über das Modell getroffene Vorhersage wurde anhand von gewebeverstärkten und kurzfaserverstärkten Proben überprüft. Die Infiltration erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den vorherigen Versuchen. Die Wärmebehandlung zeigte keinen Einfluss auf die

Biegefestigkeit, den Elastizitätsmodul oder die Dehnung des faserverstärkten Materials, unabhängig von der Art der Verstärkung. Dies ließ sich durch den dominanten Einfluss der Fasern auf diese Eigenschaften erklären. Eine Veränderung zeigte sich in der durch die Matrix dominierten Scherfestigkeit. Hier konnte ein Anstieg beobachtet werden.

Die Biegefestigkeit der gewebeverstärkten Platten verringerte sich mit sinkender Porosität von 416,4 MPa auf 249,5 MPa. Die Dehnung sank von 0,45 % auf 0,16 %, während der Elastizitätsmodul von 97,7 GPa auf 153,0 GPa anstieg. Das schadenstolerante Verhalten nahm mit abnehmender Porosität stetig ab und ging zwischen 36,8 % und 34,1 % vollständig verloren. Dies bestätigte die Vorhersage des Modells und zeigt somit die Eignung der Methode, das schadenstolerante Verhalten abzuschätzen. Betrachtet man jedoch kurzfaserverstärkte Proben, so zeigte sich, dass die Verdichtung durch die sieben Infiltrationen nicht ausreichte, um das schadenstolerante Verhalten zu verlieren. Die Vorhersage bezieht sich jedoch nur auf Risse, die in einem 90° Winkel auf die Grenzfläche treffen. Diese sind in einem gewebeverstärkten Material durch die regelmäßige Anordnung der Fasern wahrscheinlicher als bei der flächenisotropen Anordnung im kurzfaserverstärkten Material. Somit sind die Anforderungen für die Rissumlenkung bei kurzfaserverstärkten Ox/Ox weniger streng und konnten auch bei einer geringeren Matrixporosität erfüllt werden. Die Biegefestigkeit stieg beim kurzfaserverstärkten Ox/Ox von 83,4 MPa auf 119,1 MPa an, während der Elastizitätsmodul von 41,7 GPa auf 81,7 GPa anstieg. Die Dehnung sank ebenso wie bei den gewebeverstärkten Proben von 0,25 % auf 0,16 %. Die Verringerung der Dehnung deutete auch beim kurzfaserverstärkten Material den Verlust des schadenstoleranten Verhaltens bei einer weiteren Reduzierung der Porosität an.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit haben gezeigt, dass sich das schadenstolerante Verhalten bereits ohne den Einsatz von Fasern abschätzen lässt. Durch den direkten Vergleich von gewebeverstärktem und kurzfaserverstärktem Ox/Ox mit den Vorhersagen des Modells von He und Hutchinson [8] bietet es einen guten Einblick und Vergleich zwischen Theorie und praktischer Umsetzung in einem CMC. In weiteren Versuchen kann das Vorgehen nun an neuen Matrixzusammensetzungen validiert werden. Dies erfolgte für die Wahl der Zusammensetzung einer Mullit-Matrix für einen mit N720 verstärkten Werkstoff [153]. Darüber hinaus sind bisher keine Untersuchungen bezüglich einer Abschätzung der Festigkeit des zukünftigen Materials möglich. Hier können weitere Untersuchungen zeigen, welche Beschaffenheit eine Matrix haben muss, um nicht nur ein schadenstolerantes Verhalten aufzuweisen, sondern auch in Kombination mit den Fasern eine möglichst hohe Festigkeit zu gewährleisten.

8 Summary and Outlook

The aim of the present study was to determine the influence of porosity on the mechanical properties of an all-oxide ceramic matrix composite (Ox/Ox) developed at the chair of Ceramic Materials Engineering and the classification of the material in the model of He and Hutchinson [8]. The use of monolithic, fabric reinforced and short fiber reinforced material of the same material system enables a good comparison with the model and provides an insight to different reinforcement strategies.

The porosity of the material was lowered by infiltration with zirconium-n-butoxide. The procedure for every material was the same to ensure good comparability. The submicron porosity was lowered in all cases from 45 % to 30 %. After every infiltration, a heat treatment at 950 °C for two hours in air was carried out to convert the precursor and oxidize organic residues. The final heat treatment was carried out at 1225 °C for two hours in air to crystallize the precursor. An x-ray diffraction (XRD) study showed, that the resulting ZrO₂ was monoclinic.

The classification of the material in the model of He and Hutchinson [8] was carried out using the fracture energy of monolithic samples. To maintain comparability of the samples with the Ox/Ox, PTFE moulds instead of capillary active plaster moulds were used. The slurry was cast into the moulds and then dried to generate a microstructure comparable to the one in Ox/Ox. The Young's modulus was determined non-destructively using impulse excitation technique (IET). The fracture energy was calculated using the force-displacement-curve divided by the fracture area. The test was carried out as a three-point-bending test on notched samples with a testing speed of 5 µm min⁻¹. The heat treatment had no influence on the fracture energy, but increased the Young's modulus from 46.9 GPa ± 4.1 GPa to 50.8 GPa ± 4.8 GPa. The porosity decreased due to the infiltrations which caused an increase of the Young's modulus from 50.8 GPa ± 4.8 GPa to 67.4 GPa ± 8.6 GPa as well as an increase of the fracture energy from 8.4 J m⁻² ± 3.0 J m⁻² to 17.1 J m⁻² ± 2.1 J m⁻². The comparison with the model of He and Hutchinson [8] predicted a loss of the damage tolerant behavior of an Ox/Ox at a porosity of 35.6 % and below.

The prediction of the model was tested with fabric and short fiber reinforced materials. The infiltration procedure was the same as in the previous experiments. The heat treatment showed no influence on the bending strength, the Young's modulus and the

strain at break of the fiber reinforced material, regardless of the reinforcement type. This was caused by the strong dependency on the properties of the fibers. The matrix dominated interlaminar shear strength increased as a result of the heat treatment.

The bending strength of fabric reinforced samples decreased from 416.4 MPa to 249.5 MPa with decreasing porosity. The strain at break also decreased from 0.45 % to 0.16 %, while the Young's modulus increased from 97.7 GPa to 153.0 GPa. The damage tolerant behavior decreased with decreasing porosity. The loss of the damage tolerant behavior was determined to be between 36.8 % and 34.1 %, which is in line with the prediction made based on the model of He and Hutchinson [8]. Therefore, the determination of the fracture energy is suitable to provide an estimation of the behavior of an Ox/Ox. The prediction refers to cracks approaching at a 90° angle to the interface, which is more common for fabric reinforced material, since the fibers are evenly aligned. The random fiber orientation in short fiber reinforced material makes it less prone to the loss of damage tolerant behavior since the conditions for crack deflection are less strict. Thus, the damage tolerant behavior was not lost in short fiber reinforced Ox/Ox and the bending strength and the Young's modulus increased from 83.4 MPa to 119.1 MPa and 41.7 GPa to 81.7 GPa. The strain at break decreased from 0.25 % to 0.16 %. The decreasing strain at break indicates a loss of damage tolerant behavior with a further reduction of the porosity.

The experiments in this study showed, that the damage tolerant behavior can be predicted using solely monolithic samples. The direct comparison with fabric reinforced and short fiber reinforced Ox/Ox with the model of He and Hutchinson [8] enabled a good insight and comparison of theory and experiment. These experiments were carried out on a new matrix for a mullite/mullite Ox/Ox [153]. Up until now, no investigations regarding the strength estimation of the novel material were carried out. Further research could show what properties a matrix must possess in order to achieve not only damage tolerance, but also high strength in combination with the fibers.

Literaturverzeichnis

- [1] R. O. Ritchie. „The conflicts between strength and toughness“. In: *Nature Materials* 10 (2011), S. 817–822. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat3115.
- [2] W. Krenkel. *Keramische Verbundwerkstoffe*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. ISBN: 9783527607310. DOI: 10.1002/3527607315.
- [3] R. Weiß. „Carbon/Carbons and Their Industrial Applications“. In: *Ceramic Matrix Composites*. Hrsg. von Walter Krenkel. 1. Aufl. Wiley, 2008, S. 69–111. ISBN: 978-3-527-62241-2. DOI: 10.1002/9783527622412.ch4.
- [4] I. J. Davies und R. D. Rawlings. „Mechanical properties in compression of CVI-densified porous carbon/carbon composite“. In: *Composites Science and Technology* 59 (1999), S. 97–104. ISSN: 0266-3538. DOI: 10.1016/s0266-3538(98)00059-1.
- [5] K. A. Keller, G. Jefferson und R. J. Kerans. „Oxide-Oxide Composites“. In: *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*. Hrsg. von J. Lamon N. P. Bansal. Wiley, 2014, S. 236–272. ISBN: 9781118832998. DOI: 10.1002/9781118832998.ch8.
- [6] W. C. Tu und F. F. Lange. „Method for Fabrication of Continuous-Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites“. In: *18th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials-A, Volume 15, Issue 4*. Issue: 4. John Wiley & Sons, 1994, S. 353.
- [7] W. E. C. Pritzkow, F. Wehner und D. Koch. „Oxide Fiber Reinforced Oxide Ceramic Matrix Composite – An Alternative to Metallic Alloys at High Temperature“. In: *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*. Hrsg. von F. G. Caballero. Elsevier, 2022, S. 425–441. ISBN: 9780128197332. DOI: 10.1016/b978-0-12-819726-4.00040-5.
- [8] M.-Y. He und J. W. Hutchinson. „Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials“. In: *International Journal of Solids and Structures* 25 (1989), S. 1053–1067. ISSN: 00207683. DOI: 10.1016/0020-7683(89)90021-8.
- [9] K. K. Chawla. *Ceramic Matrix Composites*. Springer US, 2003. ISBN: 9781461510291. DOI: 10.1007/978-1-4615-1029-1.

-
- [10] A. G. Evans und D. B. Marshall. „Overview no. 85 The mechanical behavior of ceramic matrix composites“. In: *Acta Metallurgica* 37 (1989), S. 2567–2583. ISSN: 0001-6160. DOI: 10.1016/0001-6160(89)90291-5.
- [11] J. Dundurs. „Discussion: “Edge-Bonded Dissimilar Orthogonal Elastic Wedges Under Normal and Shear Loading” (Bogy, D. B., 1968, ASME J. Appl. Mech., 35, pp. 460–466)“. In: *Journal of Applied Mechanics* 36 (1969), S. 650–652. ISSN: 1528-9036. DOI: 10.1115/1.3564739.
- [12] M.-Y. He und J. W. Hutchinson. „Kinking of a Crack Out of an Interface“. In: *Journal of Applied Mechanics* 56 (1989), S. 270–278. ISSN: 1528-9036. DOI: 10.1115/1.3176078.
- [13] C. G. Levi, F. W. Zok, J. Y. Yang, M. Mattoni und J. P. A. Löfvander. „Microstructural design of stable porous matrices for all-oxide ceramic composites“. In: *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques* 90 (1999), S. 1037–1047. ISSN: 00443093. DOI: 10.1515/ijmr-1999-901213.
- [14] F. W. Zok und C. G. Levi. „Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites“. In: *Advanced Engineering Materials* 3 (2001), S. 15–23. ISSN: 1438-1656. DOI: 10.1002/1527-2648(200101)3:1/2<15::AID-ADEM15>3.0.CO;2-A.
- [15] F. W. Zok. „Developments in Oxide Fiber Composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006), S. 3309–3324. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x.
- [16] R. R. Naslain. „The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29 (1998), S. 1145–1155. ISSN: 1359-835X. DOI: 10.1016/S1359-835X(97)00128-0.
- [17] S. Wu, J. Chen, X. Zhang, H. Xue und Y. Liu. „Recent advances in interphase engineering for improved behavior of SiC_f/SiC composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024), S. 6797–6814. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.068.
- [18] A. G. Evans, D. B. Marshall, F. Zok und C. Levi. „Recent advances in oxide-oxide composite technology“. In: *Advanced Composite Materials* 8 (1999), S. 17–23. ISSN: 1568-5519. DOI: 10.1163/156855199x00038.

-
- [19] G. Jefferson, K. A. Keller, R. S. Hay und R. J. Kerans. „Oxide/Oxide Composites with Fiber Coatings“. In: *Ceramic Matrix Composites*. Hrsg. von Walter Krenkel. 1. Aufl. Wiley, 2008, S. 187–204. ISBN: 978-3-527-62241-2. DOI: 10.1002/9783527622412.ch8.
- [20] Y. Wang, H. Liu, H. Cheng und J. Wang. „Interface engineering of fiber-reinforced all-oxide composites fabricated by the sol-gel method with fugitive pyrolytic carbon coatings“. In: *Composites Part B: Engineering* 75 (2015), S. 86–94. ISSN: 1359-8368. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.01.018.
- [21] K. A. Keller, T.-I. Mah, T. A. Parthasarathy und C. M. Cooke. „Fugitive Interfacial Carbon Coatings for Oxide/Oxide Composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000), S. 329–336. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01194.x.
- [22] D. Blaese, D. E. Garcia, P. Guglielmi, D. Hotza, M. C. Fredel und R. Janssen. „ZrO₂ fiber-matrix interfaces in alumina fiber-reinforced model composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015), S. 1593–1598. ISSN: 1873619X. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.027.
- [23] W.-C. Tu, F. F. Lange und A. G. Evans. „Concept for a Damage-Tolerant Ceramic Composite with Strong Interfaces“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), S. 417–424. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08138.x.
- [24] K. Tushtev, J. Horvath, D. Koch und G. Grathwohl. „Versagensverhalten keramischer Faserverbundwerkstoffe mit poröser Matrix – experimentelle Untersuchungen und Modellierung“. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 35 (2004), S. 143–150. ISSN: 1521-4052. DOI: 10.1002/mawe.200300719.
- [25] K. Tushtev und D. Koch. „Finite-Element-Simulation der nichtlinearen Verformung von Carbon/Carbon-Verbundwerkstoffen“. In: *Forschung im Ingenieurwesen* 69 (2005), S. 216–222. ISSN: 1434-0860. DOI: 10.1007/s10010-005-0005-1.
- [26] J. P. Forna-Kreutzer, J. Ell, H. Barnard, T. J. Pirzada, R. O. Ritchie und D. Liu. „Full-field characterisation of oxide-oxide ceramic-matrix composites using X-ray computed micro-tomography and digital volume correlation under load at high temperatures“. In: *Materials and Design* 208 (2021), S. 109899. ISSN: 0264-1275. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109899.

-
- [27] M. Janowski, K. Bock, J. Moosburger-Will und D. Koch. „Fracture of all-oxide ceramic composites: Crack path analysis by surface strain monitoring“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 21 (2023), S. 2663–2670. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/ijac.14624.
- [28] G. Deng, H. Liu, R. Jiang, X. Chen und X. Sun. „Effect of Sintering Temperature on Mechanical Behaviors of an Oxide Fiber-Reinforced Oxide Matrix Composite“. In: *Advanced Engineering Materials* 25 (2023). ISSN: 1527-2648. DOI: 10.1002/adem.202201148.
- [29] D. M Wilson. „Statistical tensile strength of Nextel™ 610 and Nextel™ 720 fibres“. en. In: *Journal of Materials Science* 32 (1997), S. 2535–2542. ISSN: 1573-4803. DOI: 10.1023/A:1018538030985.
- [30] B. F. Sørensen und H. Lilholt. „Fiber pull-out test and single fiber fragmentation test - Analysis and modelling“. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 139 (2016). ISSN: 1757899X. DOI: 10.1088/1757-899X/139/1/012009.
- [31] M. Sakai, R. Matsuyama und T. Miyajima. „The pull-out and failure of a fiber bundle in a carbon fiber reinforced carbon matrix composite“. In: *Carbon* 38 (2000), S. 2123–2131. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00067-1.
- [32] R. Jiang, X. Sun, H. Liu, Y. Liu und W. Mao. „Microstructure and mechanical properties improvement of the Nextel™ 610 fiber reinforced alumina composite“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021), S. 5394–5399. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.031.
- [33] M. Rodríguez, J. M. Molina-Aldareguía, C. González und J. Llorca. „A methodology to measure the interface shear strength by means of the fiber push-in test“. In: *Composites Science and Technology* 72 (2012), S. 1924–1932. ISSN: 02663538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.08.011.
- [34] C. Medina M, J. M. Molina-Aldareguía, C. González, M. F. Melendrez, P. Flores und J. Llorca. „Comparison of push-in and push-out tests for measuring interfacial shear strength in nano-reinforced composite materials“. In: *Journal of Composite Materials* 50 (2015), S. 1651–1659. ISSN: 1530-793X. DOI: 10.1177/0021998315595115.

-
- [35] J. H. Weaver, J. Rannou, M. A. Mattoni und F. W. Zok. „Interface Properties in a Porous-Matrix Oxide Composite“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006), S. 2869–2873. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01162.x.
- [36] J. Brandstetter, H. Peterlik, K. Kromp und R. Weiss. „A new fibre-bundle pull-out test to determine interface properties of a 2D-woven carbon/carbon composite“. In: *Composites Science and Technology* 63.5 (2003), S. 653–660. ISSN: 0266-3538. DOI: 10.1016/s0266-3538(02)00250-6.
- [37] D. B. Marshall und W. C. Oliver. „Measurement of Interfacial Mechanical Properties in Fiber-Reinforced Ceramic Composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 70 (1987), S. 542–548. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05702.x.
- [38] J. Brandstetter, K. Kromp, H. Peterlik und R. Weiss. „Measurement of shear lag parameter β for a fibre bundle pull-out geometry“. In: *Composites Science and Technology* 64 (2004), S. 65–70. ISSN: 0266-3538. DOI: 10.1016/s0266-3538(03)00200-8.
- [39] J. M. Molina-Aldareguía, M. Rodríguez, C. González und J. LLorca. „An experimental and numerical study of the influence of local effects on the application of the fibre push-in test“. In: *Philosophical Magazine* 91 (2011), S. 1293–1307. ISSN: 1478-6443. DOI: 10.1080/14786435.2010.480947.
- [40] L. W. Yang, J. Y. Wang, H. T. Liu, R. Jiang und H. F. Cheng. „Sol-gel temperature dependent ductile-to-brittle transition of aluminosilicate fiber reinforced silica matrix composite“. In: *Composites Part B: Engineering* 119 (2017), S. 79–89. ISSN: 1359-8368. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.03.043.
- [41] M. B. Ruggles-Wrenn und S. R. Hilburn. „Creep in Interlaminar Shear of an Oxide/Oxide Ceramic-Matrix Composite at Elevated Temperature“. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 138 (2015). ISSN: 1528-8919. DOI: 10.1115/gt2015-44034.
- [42] M. B. Ruggles-Wrenn und P. D. Laffey. „Creep behavior in interlaminar shear of Nextel™ 720/alumina ceramic composite at elevated temperature in air and in steam“. In: *Composites Science and Technology* 68 (2008), S. 2260–2266. ISSN: 0266-3538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.04.009.

- [43] C. G. Levi, J. Y. Yang, B. J. Dalgleish, F. W. Zok und A. G. Evans. „Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998), S. 2077–2086. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02590.x.
- [44] R. A. Simon. „Progress in Processing and Performance of Porous-Matrix Oxide/Oxide Composites“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 (2005), S. 141–149. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2005.02016.x.
- [45] F. Yang, Y. Jiang, R. Jiang, H. Liu, Y. Zhang und X. Sun. „Microstructure, mechanical properties and thermal stability of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic matrix composites obtained from submicron-sized powders“. In: *Ceramics International* 50 (2024), S. 9710–9720. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.12.289.
- [46] K. Shimoda, T. Hinoki und Y.-H. Park. „Development of non-brittle fracture in SiC_f/SiC composites without a fiber/matrix interface due to the porous structure of the matrix“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 115 (2018), S. 397–404. ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.10.005.
- [47] H. Fujita, G. Jefferson, R. M. McMeeking und F. W. Zok. „Mullite/Alumina Mixtures for Use as Porous Matrices in Oxide Fiber Composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), S. 261–267. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00261.x.
- [48] H. Fujita. „Development and assessment of two-phase porous matrices for use in all-oxide ceramic composites“. ISBN: 9780496677276. Dissertation. University of California, Santa Barbara, 2004. URL: <https://www.proquest.com/openview/73997abe71008986ed386c64ec8a6d8b/1?cbl=18750&diss=y&pq-origsite=gscholar> (besucht am 09.01.2025).
- [49] J. Nakayama. „Direct Measurement of Fracture Energies of Brittle Heterogeneous Materials“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 48 (1965), S. 583–587. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14677.x.
- [50] Y. X. Wang, Q. H. Shang, Y. Q. Liu und D. H. Zhang. „Fracture energy of mullite ceramic heat storage material under thermal shock conditions“. In: *Materials Research Innovations* 19 (2015), S9-318-S9-321. ISSN: 1432-8917. DOI: 10.1179/1432891715Z.0000000002001.

-
- [51] H. G. Tattersall und G. Tappin. „The work of fracture and its measurement in metals, ceramics and other materials“. In: *Journal of Materials Science* 1 (1966), S. 296–301. ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/BF00550177.
- [52] S. M. Barinov und M. Sakai. „The work-of-fracture of brittle materials: Principle, determination, and applications“. In: *Journal of Materials Research* 9 (1994), S. 1412–1425. ISSN: 0884-2914. DOI: 10.1557/JMR.1994.1412.
- [53] R. W. Davidge und G. Tappin. „The effective surface energy of brittle materials“. In: *Journal of Materials Science* 3 (1968), S. 165–173. ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/BF00585484.
- [54] A. T. Zehnder. *Fracture Mechanics*. SpringerLink. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. ISBN: 9789400725942.
- [55] R. W. Rice, S. W. Freiman und P. F. Becher. „Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experiment“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), S. 345–350. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb10300.x.
- [56] L. J. Vandeperre, J. Wang und W. J. Clegg. „Effects of porosity on the measured fracture energy of brittle materials“. In: *Philosophical Magazine* 84 (2004), S. 3689–3704. ISSN: 14786435. DOI: 10.1080/14786430412331293522.
- [57] H. Fujita, C. G. Levi, F. W. Zok und G. Jefferson. „Controlling Mechanical Properties of Porous Mullite/Alumina Mixtures Via Precursor-Derived Alumina“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005), S. 367–375. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00061.x.
- [58] X. Chen, X. Lv, H. Liu, R. Jiang und X. Sun. „Effect of matrix microstructure on micro- and macro-mechanical properties of 2.5D woven oxide fiber reinforced oxide matrix composites“. In: *Composites Communications* 52 (2024), S. 102159. ISSN: 2452-2139. DOI: 10.1016/j.coco.2024.102159.
- [59] K. K. Chawla, C. Coffin und Z. R. Xu. „Interface engineering in oxide fibre/oxide matrix composites“. In: *International Materials Reviews* 45 (2000), S. 165–189. ISSN: 1743-2804. DOI: 10.1179/095066000101528359.

-
- [60] P. O. Guglielmi, D. Blaese, M. P. Hablitzel, G. F. Nunes, V. R. Lauth, D. Hotza, H. A. Al-Qureshi und R. Janssen. „Microstructure and flexural properties of multilayered fiber-reinforced oxide composites fabricated by a novel lamination route“. In: *Ceramics International* 41 (2015), S. 7836–7846. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.120.
- [61] M. Schmücker, F. Flucht und P. Mechnich. „Degradation of oxide fibers by thermal overload and environmental effects“. In: *Materials Science and Engineering: A* 557 (2012), S. 10–16. ISSN: 0921-5093. DOI: 10.1016/j.msea.2012.05.107.
- [62] 3M Advanced Materials Division. *3M Nextel Ceramic Fibers and Textiles : Technical Reference Guide*. 2021.
- [63] M. Schmücker und P. Mechnich. „All-Oxide Ceramic Matrix Composites with Porous Matrices“. In: *Ceramic Matrix Composites*. Hrsg. von Walter Krenkel. 1. Aufl. Wiley, 2008, S. 205–229. ISBN: 978-3-527-62241-2. DOI: 10.1002/9783527622412.ch9.
- [64] R. S. Hay, G. E. Fair und T. Tidball. „Fiber Strength After Grain Growth in Nextel™ 610 Alumina Fiber“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015), S. 1907–1914. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/jace.13523.
- [65] Z. R. Xu, K. K. Chawla und X. Li. „Effect of high temperature exposure on the tensile strength of alumina fiber Nextel 610“. In: *Materials Science and Engineering: A* 171 (1993), S. 249–256. ISSN: 0921-5093. DOI: 10.1016/0921-5093(93)90412-8.
- [66] M. Schmücker, F. Flucht und H. Schneider. „Temperature Stability of 3M Nextel™ 610, 650, and 720 Fibers - A Microstructural Study“. en. In: *High Temperature Ceramic Matrix Composites*. Hrsg. von W. Krenkel, R. Naslain und H. Schneider. 1. Aufl. Wiley, 2001, S. 73–78. ISBN: 978-3-527-60562-0. DOI: 10.1002/3527605622.ch13.
- [67] C. J. Armani, M. B. Ruggles-Wrenn, G. E. Fair und R. S. Hay. „Creep of Nextel™ 610 Fiber at 1100 °C in Air and in Steam“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 10 (2012), S. 276–284. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2012.02831.x.

-
- [68] A. R. Bunsell und M.-H. Berger. „Fine diameter ceramic fibres“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), S. 2249–2260. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/s0955-2219(00)00090-x.
- [69] R. S. M. Almeida, H. Farhandi, K. Tushtev und K. Rezwan. „Enhancing thermal stability of oxide ceramic matrix composites via matrix doping“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 42 (2022), S. 3282–3289. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.040.
- [70] D. M. Wilson und L. R. Visser. „High performance oxide fibers for metal and ceramic composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32 (2001), S. 1143–1153. ISSN: 1359-835X. DOI: 10.1016/s1359-835x(00)00176-7.
- [71] J. Lincoln, B. Jackson, A. Barnes, A.R. Beaber und L. Visser. *Oxide-Oxide Ceramic Matrix Composites - Enabling Widespread Industry Adoption*. 2017. DOI: 10.1002/9781119407270.ch38.
- [72] W. E. C. Pritzkow, R. S. M. Almeida, L. B. Mateus, K. Tushtev und K. Rezwan. „All-oxide ceramic matrix composites (OCMC) based on low cost 3M Nextel™ 610 fabrics“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021), S. 3177–3187. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.070.
- [73] K. Tushtev und S. M. R. Almeida. „5.5 Oxide/Oxide CMCs – Porous Matrix Composite Systems; Composites With Interface Coatings“. In: *Comprehensive Composite Materials II*. Hrsg. von P. W. R. Beaumont und C. H. Zweben. Elsevier, 2018, S. 130–157. ISBN: 9780081005347. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.09990-2.
- [74] Y. Ishioka, H. Kakisawa, K. Shimoda, Y. Arai, R. Inoue, M. Wada und S. Kitaoka. „Fabrication, microstructure, and mechanical properties of all-oxide ceramic matrix composites using high-yield precursors“. In: *Journal of Materials Science* 57 (2022), S. 7767–7777. ISSN: 1573-4803. DOI: 10.1007/s10853-022-07144-5.
- [75] A. Rüdinger und W. Pritzkow. „Die Entwicklung Oxidkeramischer Faserverbundwerkstoffe am Fraunhofer ISC/Zentrum HTL in Zusammenarbeit mit W.E.C Pritzkow Spezialkeramik“. In: *Keramische Zeitschrift* 65 (2013), S. 166–169.

- [76] J. Pelleg. „Creep in Alumina (Al_2O_3)“. In: *Creep in Ceramics*. Springer International Publishing, 2017, S. 189–247. ISBN: 9783319508269. DOI: 10.1007/978-3-319-50826-9_12.
- [77] W. H. Tuan, M. J. Lai, M. C. Lin, C. C. Chan und S. C. Chiu. „The mechanical performance of alumina as a function of grain size“. In: *Materials Chemistry and Physics* 36 (1994), S. 246–251. ISSN: 0254-0584. DOI: 10.1016/0254-0584(94)90037-x.
- [78] C. Ben Ramdane, A. Julian-Jankowiak, R. Valle, Y. Renollet, M. Parlier, E. Martin und P. Diss. „Microstructure and mechanical behaviour of a Nextel™ 610/alumina weak matrix composite subjected to tensile and compressive loadings“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 37 (2017), S. 2919–2932. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.042.
- [79] H. Liu, X. Chen, R. Jiang, X. Sun und Z. Tian. „Microstructure and mechanical properties of three-dimensional oxide/oxide composite fabricated by a slurry infiltration and sintering process“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 43 (2023), S. 493–500. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.008.
- [80] X. Sun, Z. Tian, R. Jiang und H. Liu. „Slurry infiltration and sintering cycle-dependent mechanical properties of 3D oxide/oxide ceramic matrix composites“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 21 (2023), S. 655–663. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/ijac.14592.
- [81] X. Chen, H. Liu, R. Jiang und X. Sun. „Microstructure, mechanical properties and thermal shock behavior of 2.5D oxide fiber preform reinforced oxide matrix composites“. In: *Ceramics International* 50 (2024), S. 17020–17033. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.02.179.
- [82] G. Puchas und W. Krenkel. „Neuartige Herstellungsverfahren für oxidkeramische Faserverbundwerkstoffe“. In: *dIALOG : Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* (2018), S. 34–41. ISSN: 2193-3383.
- [83] C. Bach, F. Wehner und J. Sieder-Katzmann. „Investigations on an All-Oxide Ceramic Composites Based on Al_2O_3 Fibres and Alumina–Zirconia Matrix for Application in Liquid Rocket Engines“. In: *Aerospace* 9 (2022), S. 684. ISSN: 2226-4310. DOI: 10.3390/aerospace9110684.

-
- [84] K. K. Chawla. „Interface engineering in mullite fiber/mullite matrix composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008), S. 447–453. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.008.
- [85] J. Göring, S. Hackemann und H. Schneider. *Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe: Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*. 2002. DOI: 10.1002/3527607315.ch6.
- [86] E. A. V. Carelli, H. Fujita, J. Y. Yang und F. W. Zok. „Effects of Thermal Aging on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix Ceramic Composite“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002), S. 595–602. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00138.x.
- [87] B. Kanka und H. Schneider. „Aluminosilicate fiber/mullite matrix composites with favorable high-temperature properties“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), S. 619–623. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/s0955-2219(99)00260-5.
- [88] P. Mechnich und M. Welter. „Porous Oxide Ceramic Matrix Composites – Properties, Manufacturing, and Applications“. In: *Encyclopedia of Materials: Composites*. Hrsg. von D. Brabazon. Elsevier, 2021, S. 48–54. ISBN: 9780128197318. DOI: 10.1016/b978-0-12-819724-0.00073-2.
- [89] F. F. Lange, C. G. Levi und F. W. Zok. „Processing Fiber Reinforced Ceramics with Porous Matrices“. In: *Comprehensive Composite Materials*. Hrsg. von A. Kelly und C. Zweben. Elsevier, 2000, S. 427–447. ISBN: 9780080429939. DOI: 10.1016/b0-08-042993-9/00106-6.
- [90] J. Göring, S. Hackemann und B. Kanka. „WHIPOX®: Ein faserverstärkter oxidkeramischer Werkstoff für Hochtemperatur– Langzeitanwendungen“. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38 (2007), S. 766–772. ISSN: 1521-4052. DOI: 10.1002/mawe.200700191.
- [91] S. M. Goushegir, P. O. Guglielmi, J. G. P. da Silva, M. P. Hablitzel, D. Hotza, H. A. Al-Qureshi und R. Janssen. „Fiber-Matrix Compatibility in an All-Oxide Ceramic Composite with RBAO Matrix“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2011). Hrsg. von F. Zok, S. 159–164. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04863.x.
- [92] P. O. Guglielmi. „Processing of All-Oxide Ceramic Matrix Composites with RBAO Matrices“. In: (2016). DOI: 10.4416/JCST2015-00038.

- [93] G. Puchas, S. Möckel und W. Krenkel. „Novel prepreg manufacturing process for oxide fiber composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020), S. 5930–5941. ISSN: 1873619X. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.064.
- [94] P. O. Guglielmi, G. F. Nunes, M. Hablitzel, D. Hotza und R. Janssen. „Production of Oxide Ceramic Matrix Composites by a Prepreg Technique“. In: *Materials Science Forum* 727–728 (2012), S. 556–561. ISSN: 1662-9752. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.727-728.556.
- [95] P. O. Guglielmi, D. Blaese, M. Hablitzel, G. Nunes, V. R. Lauth, D. Garcia, H. A. Al-Qureshi, D. Hotza und R. Janssen. „Multilayered Fiber-Reinforced Oxide Composites Produced by Lamination of Thermoplastic Prepregs“. In: *13th International Ceramics Congress - Part C*. Trans Tech Publications Ltd, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ast.89.145.
- [96] T. Wamser, S. Scheler, B. Martin und W. Krenkel. „Novel oxide fiber composites by freeze casting“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014), S. 3827–3833. ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.015.
- [97] T.-I. Mah, K. A. Keller, R. J. Kerans und M. K. Cinibulk. „Reduced Cracking in Oxide Fiber-Reinforced Oxide Composites via Freeze-Dry Processing“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015), S. 1437–1443. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/jace.13500.
- [98] W. Krenkel, T. Wamser und S. Scheler. „Ceramic matrix composites and processes for their production“. en. EP3166908B1. 2016. URL: <https://patents.google.com/patent/EP3166908B1> (besucht am 01.08.2024).
- [99] S. Knohl, W. Krenkel, G. Puchas und T. Wamser. „Prepregs und Verfahren zu deren Herstellung“. de. EP3475245B1. 2017. URL: <https://patents.google.com/patent/EP3475245B1> (besucht am 01.08.2024).
- [100] R. A. Simon und R. Danzer. „Oxide Fiber Composites with Promising Properties for High-Temperature Structural Applications“. In: *Advanced Engineering Materials* 8 (2006), S. 1129–1134. ISSN: 1527-2648. DOI: 10.1002/adem.200600149.
- [101] A. Scola, N. Eberling-Fux, S. Turenne und E. Ruiz. „New liquid processing of oxide/oxide 3D woven ceramic matrix composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 102 (2018), S. 3256–3268. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/jace.16235.

- [102] Y. Zhang, X. Sun, R. Jiang, H. Liu und Y. Jiang. „Microstructure and mechanical properties of an oxide/oxide ceramic matrix composite using a sol-based slurry“. In: *Composites Communications* 42 (2023), S. 101669. ISSN: 2452-2139. DOI: 10.1016/j.coco.2023.101669.
- [103] H. Liu, R. Jiang, X. Sun, X. Chen und G. Deng. „Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/Al₂O₃ composite densified through a slurry infiltration and sintering process“. In: *Journal of Materials Research and Technology* 25 (2023), S. 2925–2935. ISSN: 2238-7854. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.06.167.
- [104] M. Kolloch, G. Puchas, N. Grigat, B. Vollbrecht, W. Krenkel und T. Gries. „Process Chain Development for the Fabrication of Three-Dimensional Braided Oxide Ceramic Matrix Composites“. In: *Materials* 14 (2021), S. 6338. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma14216338.
- [105] G. Puchas, A. Held und W. Krenkel. „Near-net shape manufacture process for oxide fiber composites (OFC)“. In: *Materials Today: Proceedings* 16 (2019), S. 49–58. ISSN: 2214-7853. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.05.278.
- [106] M. A. Mattoni, J. Y. Yang, C. G. Levi und F. W. Zok. „Effects of Matrix Porosity on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix, All-Oxide Ceramic Composite“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001), S. 2594–2602. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01059.x.
- [107] M. Holmquist, L. Hoffer, A. Kristoffersson und R. Lundberg. „Aluminium Phosphate Bonded Oxide Fibre Reinforced Porous Mullite-Based Matrix Composites“. In: *High Temperature Ceramic Matrix Composites*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001. Kap. 95, S. 627–632. ISBN: 9783527605620. DOI: 10.1002/3527605622.ch95.
- [108] R. S. M. Almeida, M. A. Hoque, W. E. C. Pritzkow, K. Tushtev und K. Rezwan. „The use of bundles with higher filament count for cost reduction of high-strength oxide ceramic composites“. In: *Open Ceramics* 15 (2023), S. 100389. ISSN: 2666-5395. DOI: 10.1016/j.oceram.2023.100389.
- [109] M. Gerendás, Y. Cadoret, C. Wilhelmi, T. Machry, R. Knoche, T. Behrendt, T. Aumeier, S. Denis, J. Göring, D. Koch und K. Tushtev. „Improvement of Oxide/Oxide CMC and Development of Combustor and Turbine Components in the HiPOC Program“. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2011, Vol*

1. Vancouver, Kanada, 2011, S. 45460. URL: <https://elib.dlr.de/70449/> (besucht am 02.09.2024).
- [110] R. Jiang, F. Yang, H. Liu, X. Sun und Z. Tian. „Improving the delamination resistance of oxide/oxide composites using three-dimension fiber preform“. In: *Composites Communications* 36 (2022), S. 101387. ISSN: 2452-2139. DOI: 10.1016/j.coco.2022.101387.
- [111] J. Y. Yang, J. H. Weaver, F. W. Zok und J. J. Mack. „Processing of Oxide Composites with Three-Dimensional Fiber Architectures“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), S. 1087–1092. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03036.x.
- [112] Z. Yang und J. Yang. „Investigation of long-term thermal aging-induced damage in oxide/oxide ceramic matrix composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020), S. 1549–1556. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.052.
- [113] E. Volkmann, K. Tushtev, D. Koch, C. Wilhelmi, J. Göring und K. Rezwani. „Assessment of three oxide/oxide ceramic matrix composites: Mechanical performance and effects of heat treatments“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 68 (2015), S. 19–28. ISSN: 1359-835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.09.013.
- [114] X. Sun, Z. Tian, H. Liu, R. Jiang und Y. Jiang. „Microstructure and Mechanical Properties of a Three-Dimensional Oxide/Oxide Composite after Long-Term Thermal Exposure“. In: *Advanced Engineering Materials* 26.8 (2024), S. 2301925. DOI: 10.1002/adem.202301925.
- [115] W. Krenkel, S. Flauder und G. Puchas. „Short Fiber Ceramic Matrix Composites (SF-CMCs)“. In: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier, 2021, S. 260–276. ISBN: 9780128222331. DOI: 10.1016/b978-0-12-818542-1.00071-0.
- [116] L. K. Jain und R. C. Wetherhold. „Effect of fiber orientation on the fracture toughness of brittle matrix composites“. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992), S. 1135–1143. ISSN: 0956-7151. DOI: 10.1016/0956-7151(92)90412-8.

- [117] A. Kelly und W. R. Tyson. „Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum“. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 13 (1965), S. 329–350. ISSN: 0022-5096. DOI: 10.1016/0022-5096(65)90035-9.
- [118] G. W. Ehrenstein und R. Wurmb. „Verstärkte Thermoplaste – Theorie und Praxis“. In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 60 (1977), S. 157–214. ISSN: 1522-9505. DOI: 10.1002/apmc.1977.050600108.
- [119] P. E. Chen. „Strength properties of discontinuous fiber composites“. In: *Polymer Engineering and Science* 11 (1971), S. 51–56. ISSN: 1548-2634. DOI: 10.1002/pen.760110109.
- [120] B. Budiansky und Y. L. Cui. „Toughening of ceramics by short aligned fibers“. In: *Mechanics of Materials* 21 (1995), S. 139–146. ISSN: 0167-6636. DOI: 10.1016/0167-6636(95)00007-0.
- [121] J. Winkelbauer, G. Puchas, S. Schafföner und W. Krenkel. „Short fiber-reinforced oxide fiber composites“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 19 (2021), S. 1136–1147. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/ijac.13931.
- [122] H. M. Tülümen, T. Hanemann, M. J. Hoffmann, R. Oberacker und V. Piotter. „Process Development for the Ceramic Injection Molding of Oxide Chopped Fiber Reinforced Aluminum Oxide“. In: *Key Engineering Materials* 742 (2017), S. 231–237. ISSN: 1662-9795. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.742.231.
- [123] M. Böttcher, D. Nestler, J. Stiller und L. Kroll. „Injection Moulding of Oxide Ceramic Matrix Composites: Comparing Two Feedstocks“. In: *Key Engineering Materials* 809 (2019), S. 140–147. ISSN: 1662-9795. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.809.140.
- [124] V. Piotter, H. M. Tülümen, T. Hanemann, M. J. Hoffmann und B. Ehreiser. „Powder Injection Molding of Oxide Ceramic CMC“. In: *Key Engineering Materials* 809 (2019), S. 148–152. ISSN: 1662-9795. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.809.148.
- [125] H. M. Tülümen, T. Hanemann, V. Piotter und D. Stenzel. „Investigation of Feedstock Preparation for Injection Molding of Oxide–Oxide Ceramic Composites“. In: *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 3 (2019), S. 9. ISSN: 2504-4494. DOI: 10.3390/jmmp3010009.

-
- [126] A. Hadian, J. Duckek, A. Parrilli, A. Liersch und F. Clemens. „Additive Manufacturing of Fiber-Reinforced Zirconia-Toughened Alumina Ceramic Matrix Composites by Material Extrusion-Based Technology“. In: *Advanced Engineering Materials* (2024). ISSN: 1527-2648. DOI: 10.1002/adem.202302158.
- [127] J. H. M. Stiller, D. Nestler, S. Uhlmann, M. Kausch, G. Rauchs und L. Kroll. „Additive manufacturing of short fiber oxide ceramic matrix composite: Process analysis and material properties“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* (2024). ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/ijac.14842.
- [128] J. Winkelbauer, G. Puchas, W. Krenkel und S. Schafföner. „Short fiber spraying process of all-oxide ceramic matrix composites: A parameter study“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 20 (2022), S. 754–767. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/ijac.14196.
- [129] S. Knohl, T. Wamser, B. Martin und W. Krenkel. „Verfahren zur Herstellung eines Zwischenprodukts für die Fertigung eines faserverstärkten Bauteils“. EP3450128B1. 2018. URL: <https://patents.google.com/patent/EP3450128B1> (besucht am 03.08.2024).
- [130] E. Schmidt, J. Winkelbauer, G. Puchas, D. Henrich und W. Krenkel. „Robot-Based Fiber Spray Process for Small Batch Production“. In: *Annals of Scientific Society for Assembly, Handling and Industrial Robotics*. Hrsg. von T. Schüppstuhl, K. Tracht und D. Henrich. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020, S. 295–305. ISBN: 978-3-662-61755-7. DOI: 10.1007/978-3-662-61755-7_27.
- [131] H. Li, F. Yang, B. Zhang, Y. Guo, W. Han, T. Zhao und W. Qiu. „Preparation and characterization of Nextel 720/alumina ceramic matrix composites via an improved prepreg process“. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 19 (2022), S. 1970–1980. ISSN: 1744-7402. DOI: 10.1111/ijac.14037.
- [132] R. Malik, S. Zhou, Z. L. Li, O. Gavaldà Diaz, F. Bouville und E. Saiz. „Direct ink writing of alumina-fiber reinforced alumina-matrix composites: Processing and mechanical behavior“. In: *Additive Manufacturing* 99 (2025), S. 104671. ISSN: 2214-8604. DOI: 10.1016/j.addma.2025.104671.
- [133] J. Helbig. „Wet processing of nanosized ceramic particles“. Diss. 2000. DOI: 10.3929/ETHZ-A-003876189.

- [134] F. Lindner, G. Puchas und S. Schafföner. „Novel measuring method for prepreg processability of oxide fiber ceramic matrix composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 162 (2022), S. 107131. ISSN: 1359-835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107131.
- [135] R. S. Hay, K. A. Keller, L. P. Zawada, N. S. Jacobson und G. E. Fair. „Degradation of Nextel™ 610-based oxide-oxide ceramic composites by aluminum oxychloride decomposition products“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 101 (2018), S. 4203–4223. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/jace.15573.
- [136] L. Wagner, G. Puchas, W. Krenkel und S. Schafföner. „Influence of matrix densification on the properties of weak matrix oxide fiber composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 164 (2023), S. 107274. ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107274.
- [137] *DIN EN 1389:2004-03, Hochleistungskeramik - Keramische Verbundwerkstoffe - Physikalische Eigenschaften - Bestimmung der Dichte und scheinbaren Porosität; Deutsche Fassung EN_1389:2003*. DOI: 10.31030/9391516. URL: <https://www.beuth.de/de/-/-/57919524> (besucht am 20.09.2024).
- [138] *DIN EN ISO 17138:2022-06, Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Bestimmung der Biegefestigkeit (ISO_17138:2014); Deutsche Fassung EN_ISO_17138:2022*. DOI: 10.31030/3344826. URL: <https://www.dinmedia.de/de/-/-/353045956> (besucht am 23.09.2024).
- [139] *DIN EN 658-5:2003-03, Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur - Teil 5: Bestimmung der Scherfestigkeit im Drei-Punkt-Biegeversuch mit kurzem Auflagerabstand; Deutsche Fassung EN_658-5:2002*. DOI: 10.31030/9126913. URL: <https://www.dinmedia.de/de/-/-/39105871> (besucht am 23.09.2024).
- [140] L. Wagner, G. Puchas, S. Flauder, B. Martin und S. Schafföner. „Matrix fracture energy as a function of porosity for all oxide ceramic matrix composites“. In: *Ceramics International* 51.27 (2025), S. 52066–52073. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.08.414.
- [141] D. C. Montgomery. *Design and analysis of experiments*. Eighth edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2013. ISBN: 1621982270.

-
- [142] J. Schwarze. *Grundlagen der Statistik. Bd. 2: Wahrscheinlichkeitsrechnung und induktive Statistik*. 10., vollst. überarb. Aufl. Bd. 2. Herne: NWB-Verlag, 2013. ISBN: 9783482568602.
- [143] K. Backhaus. *Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung*. Hrsg. von Bernd Erichson, Sonja Gensler, Rolf Weiber und Thomas Weiber. 17., aktualisierte Auflage. Wiesbaden: Springer Gabler, 2023. ISBN: 9783658404659.
- [144] L. Wagner, G. Puchas und S. Schafföner. „Relationship between matrix porosity and flexural strength of short fiber reinforced all-oxide ceramic matrix composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 46.5 (2026), S. 118020. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.118020.
- [145] R. W. Rice und S. W. Freiman. „Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: II, A Model for Noncubic Materials“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), S. 350–354. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb10301.x.
- [146] J. Wang, L. J. Vandeperre und W. J. Clegg. „Effect of Grain Size on the Fracture Behaviour of Porous Alumina Made by Partial Sintering of Powder Compacts“. In: *25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. Hrsg. von M. Singh und T. Jessen. John Wiley & Sons, Ltd, 2001. Kap. 29, S. 233–241. ISBN: 9780470294703. DOI: 10.1002/9780470294703.ch29.
- [147] A. G. Evans und F. W. Zok. „The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites“. In: *Journal of Materials Science* 29 (1994), S. 3857–3896. ISSN: 1573-4803. DOI: 10.1007/bf00355946.
- [148] P. E. D. Morgan und D. B. Marshall. „Ceramic Composites of Monazite and Alumina“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995), S. 1553–1563. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08851.x.
- [149] D. B. Marshall, P. E. D. Morgan und R. M. Housley. „Debonding in Multilayered Composites of Zirconia and LaPO_4 “. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), S. 1677–1683. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03038.x.

- [150] A. G. Evans, M.-Y. He und J. W. Hutchinson. „Interface Debonding and Fiber Cracking in Brittle Matrix Composites“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989), S. 2300–2303. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06079.x.
- [151] M. G. Holmquist und F. F. Lange. „Processing and Properties of a Porous Oxide Matrix Composite Reinforced with Continuous Oxide Fibers“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), S. 1733–1740. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03548.x.
- [152] F. W. Zok, F. F. Lange und J. R. Porter. „Packing Density of Composite Powder Mixtures“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74.8 (Aug. 1991), S. 1880–1885. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07803.x.
- [153] Felix Lindner, Susanne Wüstner, Lukas Wagner, Georg Puchas und Stefan Schafföner. „Mullite matrix selection for all-oxide ceramic matrix composites based on monolithic crack energy assessment“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 46.6 (Juni 2026), S. 118087. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.118087.

A Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Die folgenden Veröffentlichungen sind Teil dieser Arbeit:

L. Wagner, G. Puchas, W. Krenkel und S. Schafföner. „Influence of matrix densification on the properties of weak matrix oxide fiber composites“. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 164 (2023), S. 107274. ISSN: 1359835X. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107274

L. Wagner, G. Puchas, S. Flauder, B. Martin und S. Schafföner. „Matrix fracture energy as a function of porosity for all oxide ceramic matrix composites“. In: *Ceramics International* 51.27 (2025), S. 52066–52073. ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.08.414

L. Wagner, G. Puchas und S. Schafföner. „Relationship between matrix porosity and flexural strength of short fiber reinforced all-oxide ceramic matrix composites“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 46.5 (2026), S. 118020. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.118020



Contents lists available at ScienceDirect

Composites Part A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compositesa

Influence of matrix densification on the properties of weak matrix oxide fiber composites

Lukas Wagner^{*}, Georg Puchas, Walter Krenkel, Stefan Schafföner

Chair of Ceramic Materials Engineering (CME), University of Bayreuth, Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Porosity
Damage tolerance
Mechanical testing
Ceramic-matrix composites (CMCs)

ABSTRACT

The influence of the porosity on the mechanical properties of a Nextel™ 610/Al₂O₃-ZrO₂ composite was investigated. The goal of the study was to determine the minimum porosity required for damage-tolerant behavior. To generate different porosities, the standard material was reinfiltreated with zirconium-*n*-butoxide up to seven times, thereby decreasing the open bulk porosity and the submicron porosity. The fiber- and matrix-dominated mechanical properties were investigated by three-point-bending with long and short beam samples. With decreasing porosity, the bending strength and strain dropped. A reduction from 46 % to 37 % in submicron porosity caused a loss of the damage-tolerant behavior of the samples. The Young's modulus increased with every infiltration. The interlaminar shear strength showed a similar behavior but reached a maximum at 34 % submicron porosity. Afterwards, it decreased as well due to the fibers acting as flaws.

1. Introduction

Oxide fiber composites (OFC) are a material class offering high strength combined with damage-tolerant fracture behavior, thermal shock resistance and low density. As a reinforcement, Nextel™ fibers are used in most of these composites. Nextel™ 610 fibers provide excellent mechanical properties and have a maximum application temperature of about 1000 °C. Higher temperatures are leading to fiber-degradation due to grain growth within the fibers [1].

To maintain the damage-tolerant fracture behavior, the matrix design is essential. According to the weak matrix concept, a fine scaled matrix porosity (30–40 vol%) is needed to enable mechanical decoupling of the fibers and for energy dissipating mechanisms such as crack deflection or fiber pull-out to avoid a brittle failure of the composite. For this purpose, both sintering-sluggish and sintering-active powders are mixed [2–5]. This mixture also causes the fine scaled porosity, which is needed for damage tolerance.

In order to describe porosity, a distinction must be made between open bulk porosity and matrix porosity. The open bulk porosity of a specimen can be determined following the Archimedes principle and describes the percentage of open pores in the whole sample. The matrix porosity, on the other hand, describes the proportion of open pores in relation to the matrix content. Since the fibers are nearly dense and do not have an open porosity, this term allows the description of the

porosity of a specimen independent of the fiber volume content (FVC).

Colloidal processing with fine and coarse powders combined with additives are a common way for the fabrication of OFC. The fabrication routes can be distinguished in routes with [3,4,6] and without [7–10] reinfiltration. Reimpregnations should densify the matrix and therefore improve the mechanical properties of the material. In most cases, the influence of the porosity on the mechanical properties is not considered separately, but is just seen as a result of the manufacturing process and possible infiltrations.

Different studies mention the influence of the porosity on mechanical properties [3,4,6,11]. Mattoni et al. [4] explicitly studied the influence of the porosity on a Nextel™ 720 reinforced 80 % mullite and 20 % alumina matrix, which was infiltrated with Al₂Cl(OH)₅ to produce samples with matrix-porosities between 29 % and 36 %. After the fabrication, the green plate was heat-treated once at 900 °C. Subsequently, several infiltration- and heat treatment-cycles at the same temperature were performed to lower the porosity. After a final heat treatment at 1200 °C, the porosity and the mechanical properties such as bending strength and interlaminar shear strength of the samples were determined. It was reported that the repeated infiltration and therefore the lower porosity had a negative influence on the tensile strength and the damage tolerance [4]. In contrast to the approach in the present paper, the reference samples were not heat treated as the infiltrated samples. Thus, the influence of the heat treatment cannot be

^{*} Corresponding author.

E-mail address: lukas1.wagner@uni-bayreuth.de (L. Wagner).

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107274>

Received 9 May 2022; Received in revised form 1 October 2022; Accepted 16 October 2022

Available online 20 October 2022

1359-835X/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

differentiated.

The OFCs of the present study were fabricated by a prepreg-process using glycerol as a conditioning agent [12] leading to bending strengths of about 400 MPa with an open bulk porosity of around 27 %, which corresponds to a matrix porosity of around 50 %. An FVC of more than 40 % could be achieved. The infiltration took place to determine, how the porosity of the material influences the mechanical properties. The aim of the present study was to investigate at which porosity level the OFC would lose its damage tolerance.

2. Experimental

2.1. Matrix concept and materials

Nextel™ 610 fiber fabrics (DF19, 3000 den, 8 HS, 3 M, USA) were used as the reinforcement component in this work. The matrix consisted of a powder mixture of coarse Al_2O_3 ($d_{50} = 0.7 \mu\text{m}$, CT 3000 SG, Almatris, Germany), fine Al_2O_3 ($d_{50} = 0.23 \mu\text{m}$ [13], TM-DAR, Taimei Chemicals, Japan), and ZrO_2 ($d_{50} = 0.1 \mu\text{m}$, TZ-3YE, Tosoh Corp., Japan). Based on the weak matrix concept, the coarse powder defines the dimension of the matrix and represents the non-shrinking component of the matrix concept. The two fine powders provide a sufficient sinter activity in order to sinter at 1225 °C, which is needed to prevent degradation of the fiber strength due to grain growth [14]. Due to this composition, the submicron matrix porosity can be adjusted to around 45 %, which enables a damage tolerant behavior. Additionally, the zirconia powder at least partially inhibits the grain growth of the alumina causing a better long term stability of the composite. The ratio of the powders was 70/5/25 by weight. Based on prior investigations [15–20], this mixture enables good mechanical properties, an open bulk porosity of approximately 30 vol% and a fiber volume content (FVC) of around 43 %. This composition is used as the reference in this work.

Hay et al. found, that the infiltration of both coated and uncoated Nextel™ 610/ Al_2O_3 -YAG composites with aluminum oxychloride precursor can lead to severe fiber degradations due to formation of HCl as decomposition product and other effects such as the creation of glass phases [21]. To avoid such a degradation of the fibers in the present study, the samples were infiltrated up to seven times with zirconium-*n*-butoxide in butanol (Alfa Aesar™ Zirconium-*n*-butoxide, 80 % (w/w) in 1-Butanol) to lower the porosity. This precursor has a high ceramic yield and does not produce acid residues within the samples during conversion, which made sure that the results of this experiment were not obscured by material degradation effects. To ensure the comparability of the samples, all infiltrations were carried out with the same bottle of zirconium-*n*-butoxide. After each infiltration step, the samples were heat treated at 950 °C for 2 h in air to consolidate the precursor.

2.2. Processing

The fabrication of the OFC started with the preparation of a ceramic slurry with a solid fraction of 67 wt%. The slurry also contained water, glycerol and a dispersant (Sokalan PA 15, BASF, Germany). The slurry was prepared by drum milling for around 20 h using zirconia beads with a diameter of 3 mm (SiLibeads type ZY, SiLi, Germany). After mixing, the slurry was infiltrated in the pre-cut and desized (700 °C for 2 h in air) α -alumina Nextel™ 610 fabrics (230x230 mm² and 230x115 mm²) using a brush. The slurry containing fabric was conditioned at 53 % rH / 25 °C in a climate chamber (Weiss 305SB / +10 JU, Weiss Umwelttechnik GmbH, Germany) for around 20 h to ensure a sufficient tack. The achieved tack then enabled the stacking of the conditioned fabrics and their processing in a cold roll laminator, resulting in a high FVC of over 40 %. The whole process was described in detail in a previous work [12]. Depending on the desired specimen thickness, 4 or 10 layers were stacked to achieve a thickness of 1.5 mm and 3 mm, respectively. This resulted in a FVC of 41 vol% and 49 vol%, respectively. Since the samples were compared only to other samples of the same plate, the

different FVCs did not have an influence on the discussion of the results. The 1.5 mm thick specimens were applied for three-point-bending tests, while the 3 mm thick specimens were used for interlaminar shear strength testing. The laminated green bodies were dried at 100 °C before they were sintered for two hours at 1225 °C in air.

After sintering, the edges of the plates were trimmed using a diamond wire saw (Well 6234, Well Diamantdrahtsagen GmbH, Germany) and each OFC was cut into nine equal samples (70x70 mm² and 25x115 mm²), to provide a sufficient number of comparable samples. A schematic representation of the distribution of all plates is shown in Fig. 1. One sample of each type (1.5 mm and 3 mm thickness) served as a reference. These two references were neither infiltrated nor heat-treated and will be referred to “as-fired” in the following text. The remaining eight samples were all heat-treated and infiltrated except for one sample of each thickness, which was not infiltrated but served as a reference. These two samples later underwent the same heat treatments as all infiltrated samples and will therefore just be called “heat-treated”.

The infiltration process was carried out in an exsiccator in vacuum. To ensure a complete infiltration with the precursor, the samples were first evacuated for 1 h. Subsequently, the precursor was filled into the exsiccator by a vent until the samples were completely submerged. The samples remained in the precursor for at least 2 h in vacuum before atmospheric pressure was restored, and the samples were removed from the precursor bath. Afterwards, the precursor in the samples was hydrolysed for 12 h at ambient conditions. Prior to the heat treatments at 950 °C in air, the remaining precursor was removed from the sample surface using a brush. The temperature of 950 °C in air for two hours was chosen to ensure a full conversion of the precursor and oxidation of remaining carbon residues. Since the long term application temperature of the fibers is about 1000 °C [22], no fiber degradation was expected. This procedure was repeated up to seven times in order to gradually decrease the total porosity of the samples. The last heat treatment was carried out for 2 h at 1225 °C to ensure a crystallization of the precursor.

2.3. Characterization

The apparent porosity was measured by water immersion (Archimedes' principle) according to DIN EN 1389. It corresponds with the total open porosity and describes the percentage of the volume of open pores based on the bulk volume of the complete specimen. The FVC was calculated using the thickness of the OFC, the grammage (mass per area unit) of the used fabric and the number of fabric layers used to manufacture the composite. Based on the FVC and apparent porosity, the matrix porosity was calculated. To investigate the microstructure, the specimens were embedded into resin, grinded and polished. Afterwards, the resin used for preparation was burned out at 700 °C for 2 h to reveal the microstructure of the OFC. The microstructure of the polished specimens was studied by scanning electron microscopy (SEM, Sigma 300 VP, Zeiss, Germany).

A thermogravimetric analysis (TGA) was carried out to determine the transformation temperature of the precursor using a STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Germany). The heating rate was adjusted to 10 K/min with an end temperature of 1000 °C. The whole measurement took place in air in alumina-crucibles.

The bending strength was determined by three-point-bending-tests according to DIN EN 658–3 (testing machine: Inspekt Table Blue 5 kN, Hegewald und Peschke, Germany). The specimen for testing were prepared with a diamond wire saw. The specimen size was 65 mm × 10 mm with an average thickness of 1.5 mm for the three-point-bending-test. The loading pins of the testing machine were made of steel and had a diameter of 5 mm. The support span of the specimen bearings was adjusted to 50 mm. The bending load was applied with a constant speed of 1 mm/min. The force was measured using a 1 kN load cell while strain was determined over the crosshead displacement during the tests.

The interlaminar shear strength was measured according to DIN EN 658–5. The procedure is comparable to the three-point-bending-

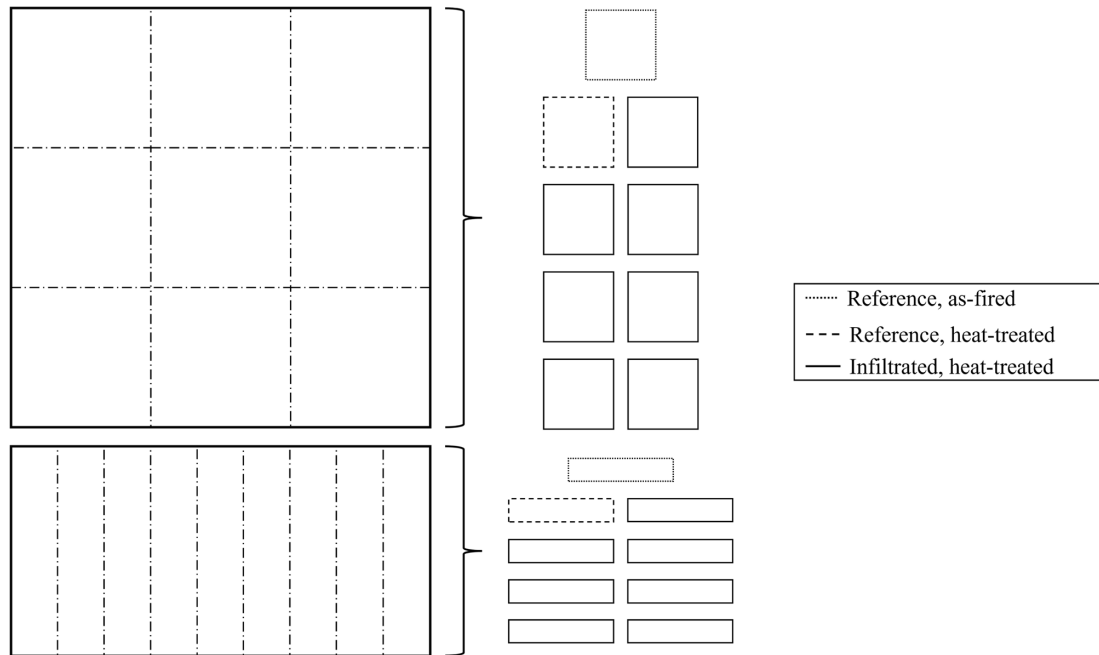


Fig. 1. Schematic plan of the specimen preparation. One large sample was cut into nine smaller ones to ensure an even sample quality for the following infiltration steps. The upper sample represents the plate for 3-point-flexural tests while the lower one shows the one for interlaminar shear strength tests. Reference plates were kept to control for the influence of all treatments.

test, but the support span was adjusted to 15 mm to force interlaminar failure. The specimen had a length of 25 mm, a width of 10 mm and an average thickness of 3.2 mm. In both tests, the deflection was determined via the traverse path of the machine.

3. Results and discussion

3.1. Conversion of zirconium-n-butoxide during heat-treatment

To investigate the behavior of the precursor during the heat treatment, a TGA was carried out, which is presented in Fig. 2. The as-received precursor showed a mass loss of around 70 wt%. According to the manufacturer, the theoretical yield of the precursor is between 26 wt% and 29 wt%, which was proven in this study by the TG measurement of the as-received sample. To ensure a consistent concentration of the precursor in all experiments, all samples were prepared with the same bottle. The weight loss of the precursor during hydrolysis in air was around 60 wt% due to the hydrolysis process itself as well as the evaporation of the solvent.

To monitor the infiltration process as well as the conversion, the infiltrated samples were weighed before and after each heat treatment. A sample of hydrolyzed precursor was thermogravimetrically analyzed as well. In this case, nearly 70 wt% of the precursor mass remained after heat treatment. This corresponds to a yield of 28 wt% compared to the mass prior to hydrolysis, which is in good agreement with the theoretical yield of 26 wt% to 29 wt%. The obtained residual mass was in agreement with the 60 wt% remaining mass within the samples determined in the experiment. The difference can be explained by an incomplete hydrolysis of the precursor present in the samples, which, due to residual solvent, led to a higher initial mass compared to the TGA investigation. This caused an apparently lower yield.

In both cases, the full conversion of the precursor took place until 400 °C. Preliminary tests showed that carbon residues remained in the

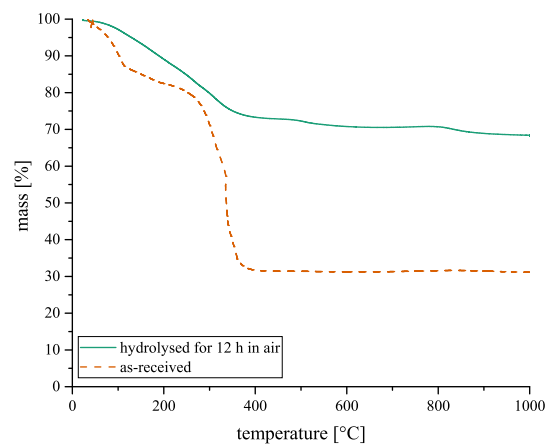


Fig. 2. Thermogravimetric measurements of zirconium-n-butoxide after hydrolysis for 12 h in air and as-received. The measurements corresponded to the theoretical yield of around 26 wt% to 29 wt%. Since some of the solvent evaporated during preparation, the determined yield of 31 wt% was slightly higher than the calculated one. After hydrolysis, the yield was around 70 wt%, which was in line with the yield in the infiltrated OFC. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

samples during the heat treatment at 600 °C for 2 h. To ensure a full transformation of the precursor and a full oxidation of the carbon residues of the precursor, the heat treatment of the samples was carried out at 950 °C for 2 h.

Based on the yield of 70 wt% after hydrolyzation for the as-received

precursor, a maximum of 5.7 % of the total pore volume could have been closed, which is in good agreement with the experimental results of 6.2 wt%. The values were calculated using the volume of the samples and the bulk porosity at start, considering a complete infiltration of the present porosity with the liquid precursor.

3.2. Influence of decreased porosity on mechanical properties

3.2.1. Porosity decrease

The open bulk porosity of all samples was measured after each infiltration cycle (=infiltration + heat treatment). As shown in Fig. 3, the matrix porosity decreased after each step by about three percentage points, which corresponds to an overall change in matrix porosity of 6 %.

After four infiltration cycles, the porosity reduction gradually slowed down, which can be attributed to the fact that the porosity was filled from the outer edges to the inner bulk. Some of the pore channels were closed during each infiltration cycle resulting in a decrease of the infiltration efficiency with each cycle. Furthermore, the pore size decrease made infiltration more difficult. This behavior was comparable across both series of experiments (Fig. 3 and Fig. 4).

The matrix-porosity can be distinguished into macropores and sub-micron porosity. While macropores partly result from the manufacturing process of the OFC and had a pore size of over 1 μm, the submicron porosity is influenced by the used powders and their particle size distributions [12]. The compaction of the prepreg layers during the lamination is a crucial step, wherein the chances of introducing macropores are higher with increasing amount of layers and thus with the thickness of the samples. This is proved by the higher amount of porosity of the ILSS samples in comparison to the bending samples, which is solely to the presence of macropores as shown in Fig. 5. During the infiltration process, the precursor primarily filled the submicron porosity resulting from the powder packing. The samples for the interlaminar shear strength tests had more macropores and thus a higher porosity in the first place, leading to the assumption of being not as efficiently infiltrated as the three-point-bending samples. Since the macropores were not completely filled during infiltration, the porosity decrease can be better compared after excluding the amount of macropores followed by a comparison of the submicron porosity infiltration. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to

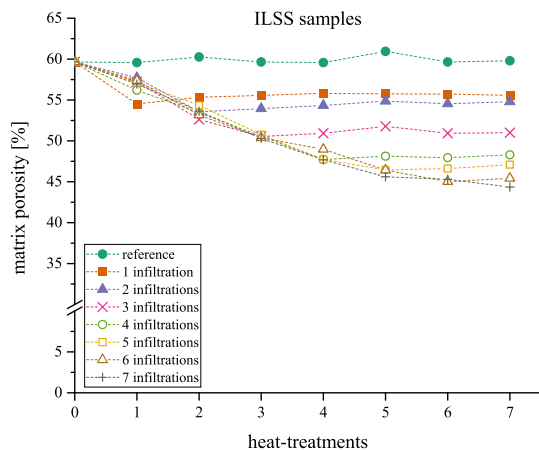


Fig. 3. Matrix porosity curve of the ILSS-samples. After each infiltration step, the porosity decreased by about three percentage points. Because of the manufacturing process, the ILSS-samples had a higher amount of macro-porosity causing a higher overall matrix porosity. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

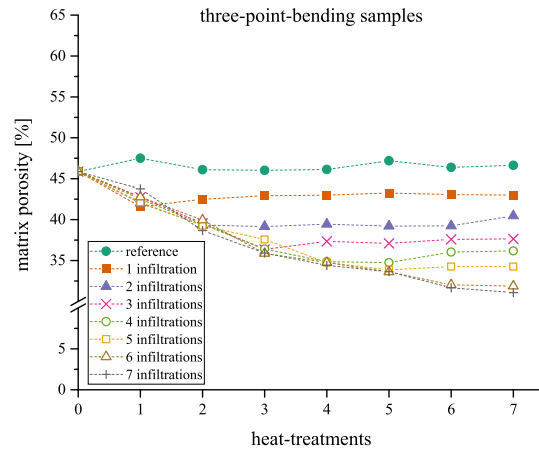


Fig. 4. Matrix porosity curve of the three-point-bending-samples. After each infiltration step, the porosity decreased by about three percentage points. Compared to the ILSS-samples, the three-point-bending-samples had an initially lower matrix porosity due to a lower content of macro-porosity.

the web version of this article.) In our previous study we provided a model to separate the macropores (as well as associated shrinkage cracks) from the submicron porosity based on the FVC and the bulk porosity determined by Archimedes' principle [12]. The mentioned study states that the amount of submicron matrix porosity for OFCs with good quality ($\Phi_{standard}$) is 44.4 ± 1.7 %. Since the strength of the three-point-bending reference sample was in the range of 416 ± 22 MPa and the microstructure shown in Fig. 5 a) displays very little macropores, this submicron matrix porosity was also expected to be present in our case. Equation (1) enables the calculation of the overall matrix porosity in the present sample based on the theoretical density of the matrix. Together with the known submicron matrix porosity, the content of macropores can be calculated as shown in equation (2), where FVC denotes the fiber volume content.

$$\Phi_{Matrix} = \left(1 - \frac{\rho_{Matrix,Bulk}}{\rho_{Matrix,theor.}}\right) * 100\% \quad (1)$$

$$\Phi_{Macro} = (\Phi_{Matrix} - \Phi_{standard}) * (1 - FVC) \quad (2)$$

The calculated percentage of macropores for the three-point-bending specimens was 0.3 %, while for the ILSS specimens it was 6.4 %. Both values refer to the complete specimen volume. The macro-porosity explains the higher initial porosity of the ILSS samples compared to the ones for three-point-bending tests. The decrease of the submicron-porosity displayed in Fig. 6 exhibited a comparable decrease for both test series, which was also expected from the matrix porosity in the first place.

As mentioned earlier, the infiltration of the porosity progressed from the edge to the center of the samples. This resulted in a slight porosity gradient, which can be seen from the microstructure given in Fig. 7. The outer edge of the sample is at the top of Fig. 7. For a better visualization of the porosity gradient, an inverted picture of the sample representing the porosity as white dots is provided next to the original picture. The inversion was performed with imageJ (National Institutes of Health, USA) by the function "Threshold".

The depicted sample was infiltrated seven times, leading to a pronounced gradient, whereas the gradient was not observed for the other samples. This leads to the assumption, that the effect of the gradient on the mechanical properties of the specimen was deemed to be less influential than the decrease in the overall porosity. An overview of all measured and calculated porosities alongside with the density of the

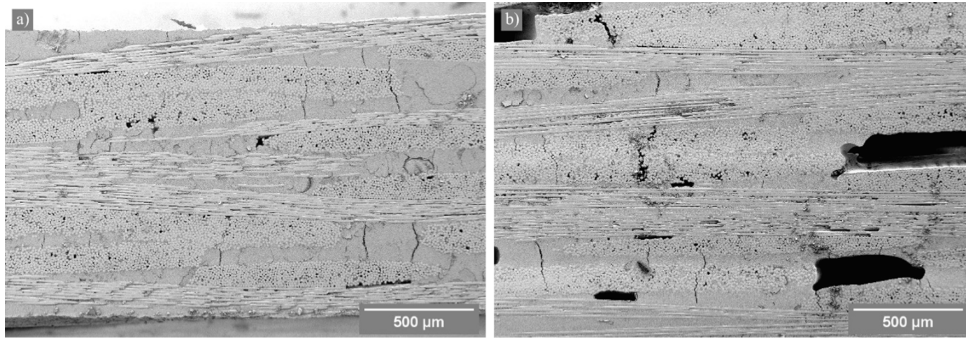


Fig. 5. SEM images of the sample quality of a) the three-point-bending samples and b) the interlaminar shear samples. Due to the higher amount of layers, more macropores were produced in the ILSS-samples than the three-point-bending-samples.

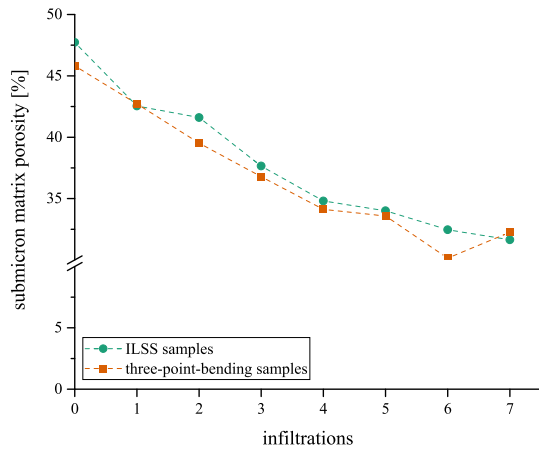


Fig. 6. Submicron matrix-porosity curves of all samples. Since the differences of the porosity shown in Fig. 3 and Fig. 4 resulted from macropores, which did not contribute significantly to the porosity decrease, the submicron porosity and its decrease did differ only slightly in both test series. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

bulk material is presented in Table 1 for the ILSS samples and in Table 2 for the three-point-bending samples.

3.2.2. Influence of the heat treatment

To avoid fiber degradation during heat treatment, one sample of each test series was only sintered, but underwent no further heat treatments (as-fired). On the other hand, another sample of each test series underwent all subsequent heat treatments but was not infiltrated (heat-treated) (as shown in Fig. 1).

In Fig. 8, the bending strength, strain and the Young's modulus of the heat-treated reference as well as of the as-fired reference are displayed. It can be seen that the mechanical behavior of both samples was comparable. The stress-strain diagram indicates that the fibers were unaffected during the heat treatment. Furthermore, both samples displayed the typical damage-tolerant fracture behavior of OFCs.

However, the interlaminar shear strength (ILSS) increased by around 18 % from 11.8 ± 2 MPa to 13.9 ± 1 MPa due to the heat treatment. This increasing ILSS implies an effect of the heat treatments on the matrix. Since the three-point-bending-test is fiber-dominated, the influence on the matrix was not apparent. Nevertheless, the matrix-dominated loading of the ILSS test revealed a strengthening of the matrix due to the several heat treatments.

Since this was not accompanied by a change of porosity, no changes in the microstructure was observed (Fig. 9). Therefore, it can be concluded that the effect of heat treatments on the material properties of the three-point-bending-samples is negligible, while it has to be considered for the ILSS samples. Thus, any changes in the mechanical behavior of the OFC can solely attributed to a change in the open porosity caused by the repeated infiltration with zirconium-*n*-butoxide.

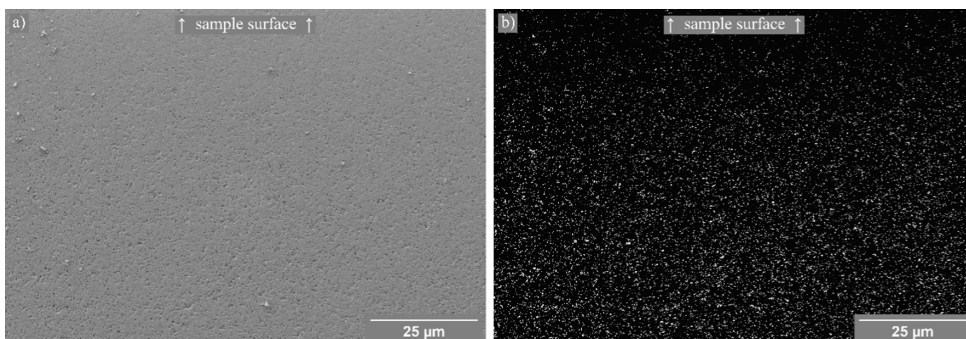


Fig. 7. a) SEM picture of the apparent porosity gradient in the matrix after seven infiltrations. b) For a better representation, a binarized image is presented, in which the pores are shown as white dots.

Table 1
Different porosity values for all ILSS-samples in comparison with the references.

Samplename	Bulk porosity [%]	Matrix porosity [%]	Submicron matrix porosity [%]	Density [g/cm ³]
“as-fired”	29.1	59.7	46.5	2.89
“heat-treated”	29.7	60.9	47.7	2.90
1 infiltration	27.2	55.7	42.6	3.02
2 infiltrations	26.7	54.9	41.6	3.06
3 infiltrations	25.2	51.8	37.7	3.14
4 infiltrations	23.5	48.1	34.8	3.25
5 infiltrations	22.6	46.5	34.0	3.27
6 infiltrations	22.6	46.4	32.5	3.28
7 infiltrations	22.2	45.6	31.6	3.29

Table 2
Different porosity values for all three-point-bending-samples in comparison with the references.

Samplename	Bulk porosity [%]	Matrix porosity [%]	Submicron matrix porosity [%]	Density [g/cm ³]
“as-fired”	26.9	47.0	46.4	3.03
“heat-treated”	26.8	46.6	45.8	3.03
1 infiltration	24.7	43.0	42.7	3.15
2 infiltrations	23.2	40.5	39.5	3.24
3 infiltrations	21.6	37.6	36.8	3.34
4 infiltrations	20.8	36.2	34.1	3.42
5 infiltrations	19.7	34.3	33.6	3.45
6 infiltrations	18.3	31.9	30.2	3.54
7 infiltrations	17.8	31.1	32.3	3.49

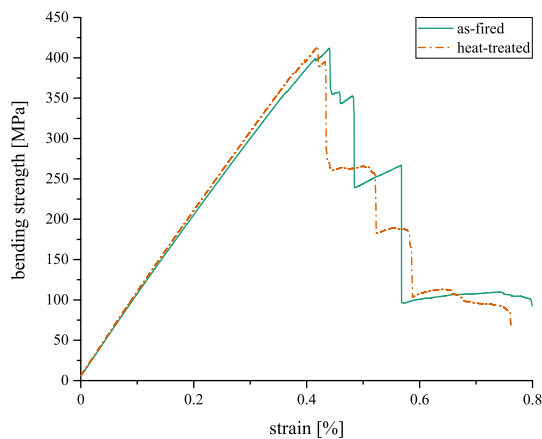


Fig. 8. Comparison of the mechanical behavior of an as-fired and heat-treated reference. The strength as well as the Young’s modulus and the elongation at fracture were very similar. Since the three-point-bending-test is a fiber dominated loading scenario, it can be assumed that no fiber degradation occurred during the heat treatment. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.2.3. Influence of decreased porosity on the mechanical properties

The heat-treated reference had a strength of 399 ± 50 MPa and a matrix porosity of 46 % (first value, Fig. 10). After the first infiltration cycle, the porosity decreased to 42 %, but the mean bending strength changed only slightly. With every further infiltration, the strength decreased up to 249 ± 13 MPa for the last sample (Fig. 10). With a decreasing porosity, the crack deflecting mechanisms were lost. The cracks were therefore not effectively dissipated in the porosity of the matrix. As a result, the cracks reached the fibers with a higher probability. The fibers were then damaged earlier, causing a lower bending strength of the composite.

The decreasing porosity also altered the stress–strain-behavior of the samples. While damage-tolerant behavior was monitored at 46 % porosity, the samples with a porosity of 34 % and below had a brittle

fracture behavior. The elongation at fracture decreased steadily with each infiltration, implying a reduced damage tolerance. While the sample with 37 % submicron porosity and a bending strength of 298 ± 18 MPa still had some damage tolerant fracture behavior, the sample with 34 % submicron porosity displayed brittle failure. The Young’s modulus increased from 96 ± 3 GPa at 46 % porosity to 153 ± 2 GPa at 30 % porosity. Fig. 11 demonstrates this increased Young’s modulus as well as the changes in fracture behavior mentioned earlier. For clarity, only four of the seven samples are presented. It has to be taken into account, that the strain was calculated using the crosshead displacement of the testing machine. This leads to a possible loss of accuracy, but the decreasing trend in strain and the constant increase of the modulus can be still clearly seen. The displayed curves include the reference as well as the sample with the lowest porosity and the samples corresponding to the transition between damage-tolerant behavior at 37 % and of brittle failure at 34 % submicron porosity.

These results are in good agreement with previous studies [3,4,11]. Mattoni et al. [4] also described a decreasing effect on the bending strength. Considering that the different material system using Nextel™ 720 mullite fibers and a mullite-alumina matrix (80/20 wt%), has a lower initial bending strength, a decrease from around 230 MPa to around 80 MPa was clearly described with decreasing porosity. The damage tolerant behavior can be seen in the provided SEM images, where the fiber pull-out reduction with increasing numbers of infiltrations is shown as well as in the constant decrease in the deflection at break. The examined matrix porosity range was 29 % to 35 %. Wamser et al. [3] describes the same effect in a YAG/ZrO₂ matrix reinforced with Nextel™ 610 fibers, but the aim of the study was to optimize the mechanical properties due to re-infiltrations rather than to determine the effect of a denser matrix. Thus, after a decrease of the mechanical properties following the third infiltration, no further infiltrations were carried out. Additionally, the infiltration behavior of the material was not comparable since the pore structure was very different due to the use of a freeze casting process for manufacturing. Therefore, the range of investigated porosities was between 49 % and 57 %. A similar approach for optimizing the properties was reported by Li et al. [11], who developed a Nextel™ 720/alumina composite and increased the mechanical properties by infiltration with a mullite precursor. After an initial increase, also a renewed deterioration of the mechanical properties after four infiltrations was observed.

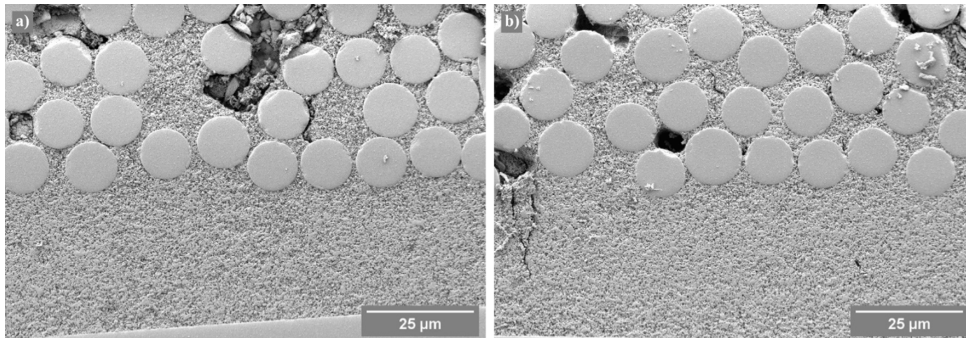


Fig. 9. a) SEM images of the as-fired and b) the heat-treated reference. No changes of the microstructure were apparent, although the ILSS results suggest a stronger matrix for b).

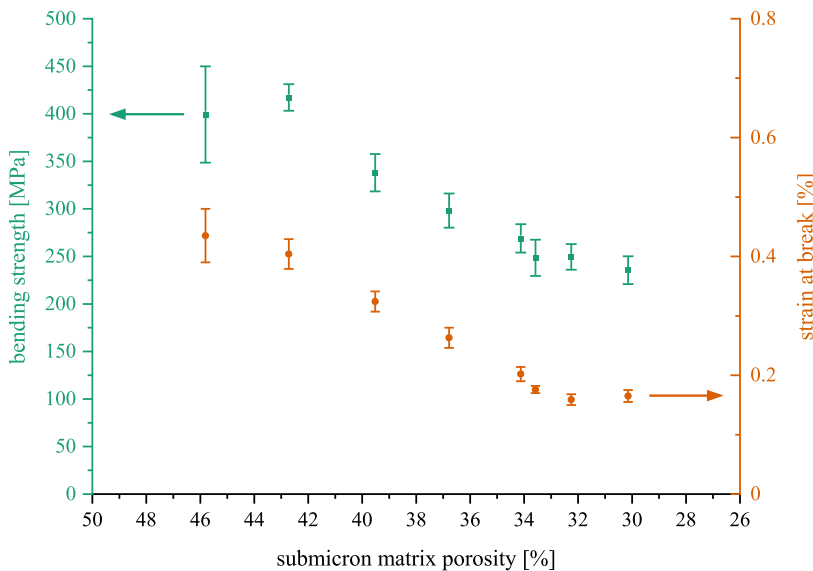


Fig. 10. The bending strengths (green) and strains (orange) of the three-point-bending samples decreased as a function of a decreasing submicron-porosity. Since the mechanical properties were mainly fiber-dominated, the decoupling of the fibers played an essential role. With a decreasing porosity, the bonding between the fibers and the matrix became stronger and cracks were introduced into the fibers causing a lower strength and strain at fracture. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 12 compares the microstructures with 46 % and 30 % submicron porosity using SEM. The sample with 30 % submicron porosity exhibited a stronger matrix-fiber bonding caused by the repeated infiltration process. The highly porous matrix with 46 % porosity, however, broke during polishing, which left an exposed fiber relative to the matrix behind. Due to the infiltrations, the matrix with 30 % submicron porosity was stronger. Therefore, the matrix did not break during polishing and the fibers were at the same level as the matrix.

As the increase in interlaminar shear strength during the heat treatment suggested, a stronger matrix due to the infiltration led to a higher shear strength after every step. The interlaminar shear strength increased with every step up to 25.5 ± 4 MPa at a submicron porosity of 35 %. After this maximum, the strength decreased again, starting at 34 % porosity. This drop can be attributed to the fact that at a certain level of density, the bonding of the matrix and the fibers is high enough to transfer load similar to a dense monolithic ceramic. In this case, the porosity and the fibers act as defects within a ceramic body which cause lower shear strength. Mattoni et al. [4] reported a similar behavior after some infiltrations. It was stated, that due to the infiltration, the samples broke because of tensile load and not because of shear load. This was also the case for our study. The change in interlaminar shear strength

over all samples can be seen in Fig. 13. The first value on the left is again the heat-treated reference.

The behavior of a rising interlaminar shear strength as a function of a decreasing porosity was already suggested in other publications [4,6], but was confirmed and explained in this study.

As a result, the stress-strain behavior of the material in the ILSS showed a higher strain and a lower strength at the beginning with a submicron matrix porosity of 48 %. The strain decreased while the bending strength increased up to a porosity of 38 %, at which a damage tolerant behavior was still present. Starting at 35 % porosity, the samples exhibited a brittle failure and the strength reached its maximum at a submicron porosity of 35 % (Fig. 14). The brittle fracture behavior occurred shortly after the maximum shear load, which indicated a strong bonding between all layers and therefore a favored tensile failure.

Furthermore, we found that a further progressing closure of the porosity causes a decrease in the interlaminar shear strength, i.e. the shear strength reaches a peak value at a certain porosity, which cannot be exceeded by further infiltration. For the material used in this study, this value was at 35 % submicron porosity.

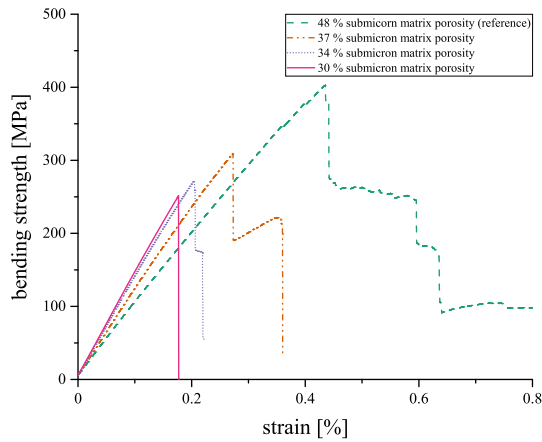


Fig. 11. Comparison of the fracture behavior of samples with different submicron porosity. Especially an increasing Young's modulus with a decreasing porosity can be seen. The samples with a submicron-porosity of 37 % showed a quasi-ductile fracture behavior while samples with porosities under 34 % showed brittle behavior with further increasing Young's modulus. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4. Conclusion

The mechanical properties of oxide fiber composites (OFC) with different levels of submicron porosity were investigated. The submicron porosity decreased from 46 % monotonically by up to seven reinfiltration cycles with zirconium-*n*-butoxide. After every reinfiltration step, the material was heat treated to convert the precursor. Afterwards the density and porosity were measured using Archimedes' principle. Samples for three-point-bending and interlaminar shear tests were prepared. To determine the influence of the heat-treatment, some samples did not undergo any infiltration or heat treatment and served as references. The heat treatments had no influence on the three-point-bending-properties of the OFC. A damage-tolerant mechanical behavior was present until 37 % submicron porosity, but with a denser matrix, the bending strength decreased from 399 ± 50 MPa to 298 ± 18 MPa. At a submicron porosity equal and below 34 %, the OFC exhibited a brittle failure with bending strengths of 269 ± 15 MPa to 250 ± 13 MPa. The Young's modulus increased with a decreasing porosity ranging from 96 ± 3 GPa with 46 % submicron porosity to 153 ± 2 GPa with a porosity of 30 %. A denser matrix resulted in a higher interlaminar shear strength.

In this case, the heat treatment caused an increase of around 18 % from 11.8 ± 2 MPa to 13.9 ± 1 MPa and must therefore be considered. With the infiltration cycles, the shear strength increased further until a maximum of 25.5 ± 4 MPa at a submicron porosity of 35 % was reached. Starting from 34 %, the shear strength decreased again due to the fibers acting like flaws in a monolithic-like ceramic body.

The study showed that both the 3-point-bending strength and the interlaminar shear strength will eventually decrease after falling below a certain submicron matrix porosity and the damage tolerant fracture behavior will be lost completely. A future work should address the possibility of shifting the loss of damage-tolerant behavior and the drop in strength to lower porosities.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

CRedit authorship contribution statement

Lukas Wagner: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization. **Georg Puchas:** Resources,

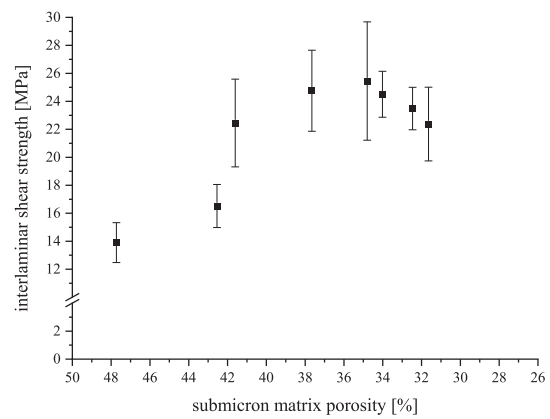


Fig. 13. Interlaminar shear strength versus submicron porosity. After a maximum at 35 % submicron porosity, the strength decreased again because the fibers acted like defects in a dense monolithic ceramic, causing a lower interlaminar shear strength.

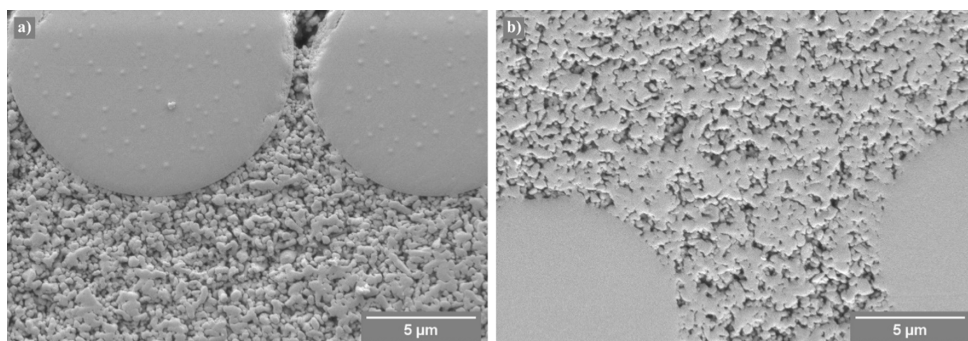


Fig. 12. a) Due to the 46 % submicron porosity SEM image, the matrix broke around the fibers during grinding and polishing. b) The lower submicron-porosity of 30 % led to a better bonding to the fibers and a higher strength. Therefore, the matrix did not break during grinding and polishing. The fibers were at the same level as the matrix.

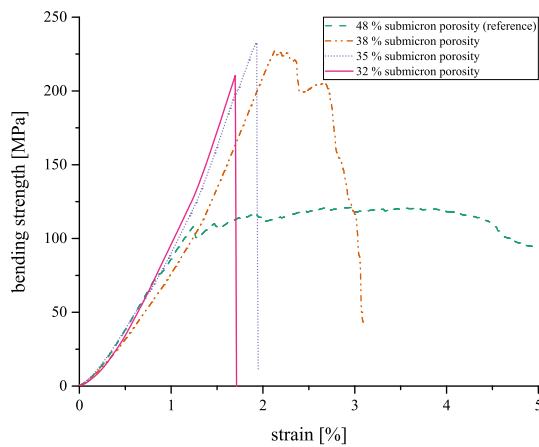


Fig. 14. Comparison of the fracture behavior of ILSS samples with different submicron porosity. The samples with a submicron-porosity of 38 % showed a quasi-ductile fracture behavior while samples with porosities below 35 % showed brittle fracture behavior. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Walter Krenkel:** Conceptualization, Writing – review & editing, Supervision. **Stefan Schafföner:** Conceptualization, Resources, Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

The data that has been used is confidential.

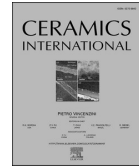
References

- [1] Wilson D, Visser L. High performance oxide fibers for metal and ceramic composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2001;32:1143–53. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00176-7).
- [2] Zok FW, Levi CG. Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites. *Adv Eng Mater* 2001;3:15–23. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200101\)3:1/2<15::AID-ADEM15>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200101)3:1/2<15::AID-ADEM15>3.0.CO;2-A).
- [3] Wamser T, Scheler S, Martin B, Krenkel W. Novel oxide fiber composites by freeze casting. *J Eur Ceram Soc* 2014;34:3827–33. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.015>.
- [4] Mattoni MA, Yang JY, Levi CG, Zok FW. Effects of Matrix Porosity on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix, All-Oxide Ceramic Composite. *J Am Ceram Soc* 2001;84:2594–602. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01059.x>.
- [5] Zok FW. Developments in Oxide Fiber Composites. *J Am Ceram Soc* 2006;89:3309–24. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x>.
- [6] Holmquist MG, Lange FF. Processing and Properties of a Porous Oxide Matrix Composite Reinforced with Continuous Oxide Fibers. *J Am Ceram Soc* 2003;86:1733–40. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03548.x>.
- [7] Simon RA. Progress in Processing and Performance of Porous-Matrix Oxide/Oxide Composites. *Int J Appl Ceram Technol* 2005;2(2):141–9. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02016.x>.
- [8] Scola A, Eberling-Fux N, Turenne S, Ruiz E. New liquid processing of oxide/oxide 3D woven ceramic matrix composites. *J Am Ceram Soc* 2019;102:3256–68. <https://doi.org/10.1111/jace.16235>.
- [9] Almeida RSM, Pereira TFS, Tushev K, Rezwan K. Obtaining complex-shaped oxide ceramic composites via ionotropic gelation. *J Am Ceram Soc* 2019;102:53–7. <https://doi.org/10.1111/jace.15990>.
- [10] Il MhT, Keller KA, Kerans RJ, Cinibulk MK. Reduced cracking in oxide fiber-reinforced oxide composites via freeze-dry processing. *J Am Ceram Soc* 2015;98:1437–43. <https://doi.org/10.1111/jace.13500>.
- [11] Li H, Yang F, Zhang B-X, Guo Y, Han W, Zhao T, et al. Preparation and characterization of Nextel 720/alumina ceramic matrix composites via an improved prepreg process. *Int J Appl Ceram Technol* 2022;19(4):1970–80. <https://doi.org/10.1111/jiac.14037>.
- [12] Puchas G, Möckel S, Krenkel W. Novel prepreg manufacturing process for oxide fiber composites. *J Eur Ceram Soc* 2020;40:5930–41. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.064>.
- [13] Helbig J. Wet processing of nanosized ceramic particles. ETH Zurich 2000. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-003876189>.
- [14] Levi CG, Zok FW, Yang JY, Mattoni M, Löfvander JPA. Microstructural design of stable porous matrices for all-oxide ceramic composites. *Zeitschrift Fuer Met Res Adv Tech* 1999;90:1037–47.
- [15] Puchas G, Krenkel W. Neuartige Herstellungsverfahren für oxidkeramische Faserverbundwerkstoffe. *DGM-DIALOG - Mater Und Werkstofftechnik* 2018;1:34–41.
- [16] Wamser T, Scheler S, Krenkel W. Ceramic Matrix Composites and Processes for their Production. WO2016016388A1; 2016.
- [17] Wamser T, Puchas G, Knohl S, Krenkel W. Ceramic Composite Materials and Method for Producing same. WO2017220727A1; 2017.
- [18] Winkelbauer J, Puchas G, Schafföner S, Krenkel W. Short fiber-reinforced oxide fiber composites. *Int J Appl Ceram Technol* 2022;19:1136–47. <https://doi.org/10.1111/jiac.13931>.
- [19] Winkelbauer J, Puchas G, Krenkel W, Schafföner S. Short fiber spraying process of all-oxide ceramic matrix composites: A parameter study. *Int J Appl Ceram Technol* 2022. <https://doi.org/10.1111/jiac.14196>.
- [20] Lindner F, Puchas G, Schafföner S. Novel measuring method for prepreg processability of oxide fiber ceramic matrix composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2022;162:107131. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107131>.
- [21] Hay RS, Keller KA, Zawada LP, Jacobson NS, Fair GE. Degradation of Nextel™ 610-based oxide-oxide ceramic composites by aluminum oxychloride decomposition products. *J Am Ceram Soc* 2018;101:4203–23. <https://doi.org/10.1111/jace.15573>.
- [22] 3M Advanced Materials Division. 3M Nextel Ceramic Fibers and Textiles: Technical Reference Guide 2018:24.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Matrix fracture energy as a function of porosity for all oxide ceramic matrix composites

Lukas Wagner^{*}, Georg Puchas, Stefan Flauder, Bernd Martin, Stefan Schafföner

Chair of Ceramic Materials Engineering (CME), University of Bayreuth, Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

Porosity
Mechanical testing
Fracture energy
Ceramic matrix composites (CMCs)

ABSTRACT

This study presents an easy way to investigate the suitability of a porous material as a matrix for a weak matrix composite (WMC) according to the model of He and Hutchinson without the use of expensive fibers. The influence of porosity on the fracture energy of a monolithic alumina-zirconia matrix system developed for an all-oxide ceramic matrix composite (Ox/Ox) was used to compare theoretical predictions with the real Ox/Ox behavior, which we presented in our previous study. The Ox/Ox material used for the comparison was a combination of α -alumina Nextel™ 610 fibers embedded in the said alumina-zirconia matrix system. The matrix fracture energy was determined on monolithic samples using a three-point-bending test, based on the work-of-fracture approach. By using the ratio between the determined fracture energy and the fracture energy of dense alumina fibers, it was possible to classify our material in the theoretical model. The results showed, that the method allowed a precise prediction of the damage-tolerant behavior of a CMC, thereby enabling the development of future matrix materials by using solely monolithics.

1. Introduction

The incorporation of ceramic fibers in a ceramic matrix is a very effective method to avoid the brittle fracture behavior of monolithic ceramics. Due to energy dissipating mechanisms such as crack deflection or fiber pull-out, ceramic matrix composites (CMCs) do not exhibit a catastrophic fracture behavior, therefore rendering them more suitable for structural applications than monolithics [1].

To enable this damage-tolerant behavior of CMCs, two different approaches are applied. While weak interface composites (WICs) use a fiber coating to ensure crack deflection at the fiber/matrix interface, weak matrix composites (WMCs) utilize a highly porous matrix [1–3]. Both approaches are based on the theoretical study of He and Hutchinson [4], which described the crack propagation behavior at an interface between materials with different elastic properties. Since CMCs depend on the crack deflection at the fiber-matrix interface, the study played a major role for the conceptual design of CMCs.

$$\text{elastic mismatch} = \frac{E_f - E_m}{E_f + E_m} \quad (1)$$

In order to achieve crack deflection, it is favorable that the elastic mismatch (equation (1)), i.e. the difference between the Young's moduli

of fibers (E_f) and matrix (E_m) divided by their sum, is high and the ratio of the fracture energies of the fiber/matrix-interface and the fiber is low. In this case, a crack will be deflected at the interface, thereby preventing or at least delaying its propagation into the fibers [4]. The concept was further developed in different studies, showing its validity and enabling the development of the general design for WMCs [5–8]. The fracture behavior was also subsequently investigated, leading to the model of H-cracks propagating through the material during fracture [6].

In order to classify an existing CMC within the model of He and Hutchinson, the fracture energies and elastic moduli of the matrix and the interface must be determined. For the WIC concept, it is very difficult to determine the fracture energy of the protective coating, since it can only be determined within a CMC. Hence, the determination has to be carried out with fiber push-in or push-out tests [9]. The same methods can be also applied for WMCs. Nevertheless, it can be argued, that within a WMC, the fracture energy of the interface between the fiber and matrix cannot be higher than the fracture energy of the matrix itself, since the concept solely relies on the porosity and therefore the fracture energy of the matrix [10–12]. In this case, the determination of the fracture energy of the matrix is sufficient to calculate the fracture energy ratio for the classification according to the model of He and Hutchinson [10,13]. In another approach, the K_{IC} and the Young's modulus were estimated

^{*} Corresponding author.

E-mail address: Lukas1.Wagner@uni-bayreuth.de (L. Wagner).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.08.414>

Received 4 July 2025; Received in revised form 18 August 2025; Accepted 27 August 2025

Available online 27 August 2025

0272-8842/© 2025 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

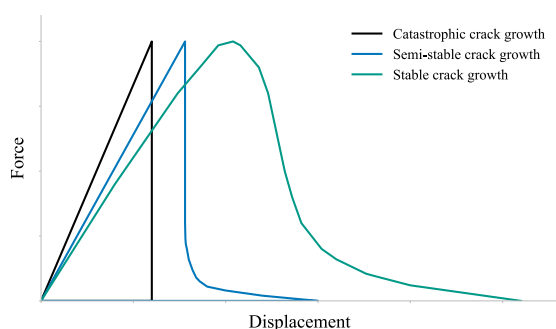


Fig. 1. Schematic force-displacement curves for catastrophic, semi-stable and stable crack growth based on Wang et al. [15]. During the test and before fracture, energy is stored elastically within the system of sample and testing machine. If the stored energy exceeds the energy required for a complete crack, catastrophic crack growth occurs in the moment of failure.

using the porosity-property-relationship of monolithic samples to predict crack deflection of different interfaces [13].

The fracture energy can be calculated based on the work necessary for a stable crack growth in a monolithic sample in relation to the area of the cracked surface. The work of fracture can be therefore determined as the area under the force-displacement curve of a sample with stable or semi-stable crack growth. Consequently, achieving a stable or semi-stable crack growth is essential [14–16]. Schematic force-displacement curves for the three possible states of fracture behavior are displayed in Fig. 1.

The energy during testing and before fracture of the sample can be divided into the elastically stored energy within the sample and the testing setup, which is set free once the crack starts propagating. During a stable or semi-stable crack growth, the amount of stored energy is not sufficient to enable crack growth through the whole sample. As a result, additional energy must be supplied to the system to complete the cracking process. Hence, to achieve a (semi-) stable crack growth, the samples have to be notched to ensure a minimal storage of elastic energy before the crack initiation. If the overall stored elastic energy of the sample and the testing setup surpasses the energy needed for a complete crack growth, catastrophic failure will occur and the determination of the work of fracture is impossible [17].

The work-of-fracture method was used by Fujita et al. in different studies [12,18,19] to predict the influence of thermal aging on the damage-tolerant behavior of potential matrix materials. While the investigation started with the aging of all-oxide CMC (Ox/Ox) [19,20], its focus was mainly on the characterization of matrix materials, without verifying the results on CMC [12,21]. However, none of the variations led to crossing the model line of crack deflection in the He and Hutchinson diagram, although experiments using a deflection parameter introduced in their work indicated the loss of damage-tolerant behavior after a certain amount of infiltrations with a ceramic precursor [21]. However, this prediction of a loss of damage tolerant behavior was not experimentally verified on CMC.

The Ox/Ox material on which this study is based was already discussed in several publications [22–26]. In our recent study, we demonstrated, how the porosity of the matrix affects the crack deflection and therefore the damage-tolerant behavior [26]. Similar investigations were performed in other recent studies [27–29]. The aim of this study is to use our research on the densification of the material as a model system and to provide a method to predict the damage-tolerant behavior (or lack thereof) without using fibers at all. This allows a cost efficient development of new matrix systems for WMC without the influences of fibers, making it a fast and easy to use method for checking the overall suitability of a material. In this regard, the study determines all

necessary data such as Young's modulus and fracture energy as a function of the porosity of the material. Since reliable values for the fracture energy are dependent on the used material system and are therefore not readily available [30], this study focuses on the experimental determination of the fracture energy of monolithic samples using the work-of-fracture approach. By describing the procedure in detail, it should enable others to use this simple method for their investigations. In order to achieve full comparability and thereby ensure a reasonable prediction of the behavior of a WMC, this study was performed on monolithic samples with the same composition as the matrix of the Nextel™ 610/Al₂O₃-ZrO₂ – Ox/Ox of our prior study [26]. The predictions were compared to the data of the previous study to validate the method.

2. Experiments and methods

2.1. Matrix concept and materials

The matrix of the all-oxide ceramic matrix composite (Ox/Ox) investigated in our previous study [26] consisted of a mixture of coarse-grained Al₂O₃ ($d_{50} = 0.7 \mu\text{m}$, CT 3000 SG, Almatix, Germany), fine-grained Al₂O₃ ($d_{50} = 0.23 \mu\text{m}$ [31], TM-DAR, Taimei Chemicals, Japan), and fine tetragonal ZrO₂ ($d_{50} = 0.1 \mu\text{m}$, TZ-3Y-E, Tosoh Corp., Japan) with a ratio of 70/5/25 by weight. The mixture was developed to meet the requirements of the weak matrix concept, which uses a fine scaled porosity of 30–40 vol% to enable a damage-tolerant behavior in the composite material [1,2,32,33]. The coarse powder provides a non-shrinking network, which is bonded through the sufficient sintering activity of the two fine powders. Due to this composition, a submicron matrix porosity of around 45 % is reached in the composite. The slurry also contained glycerol, water and a dispersant (Sokalan PA 15, BASF, Germany). The solid content was adjusted to 67 wt%. Cast monolithic samples with the same slurry composition were manufactured. They showed a lower porosity of 40.8 % compared to the submicron matrix porosity of the Ox/Ox. The lower porosity of the monolithic matrix is to be expected, as there are no fibers inhibiting the formation of a dense packing of the particles [34].

Sequential densification steps of the matrix were carried out using zirconium-n-butoxide in butanol (Alfa Aesar™ Zirconium-n-butoxide, 80 % (w/w) in 1-Butanol) to infiltrate the open porosity of the monolithic samples and therefore mimicking the treatment used for our Ox/Ox material. This precursor has a high ceramic yield and does not produce acid residues. It provided a good possibility to vary the porosity of the Ox/Ox and was also used to lower the porosity of the samples manufactured in our previous studies [26,32].

2.2. Processing

The samples to determine the Young's modulus and fracture energy were fabricated by slip casting. Since the manufacturing of Ox/Ox takes place without a capillary active mold [22–26], slip casting of the monolithic was carried out in a dense PTFE mold to form samples with 60 mm length, 10 mm thickness and 6 mm width. The samples were dried for 48 h at 30 °C, followed by 24 h at 50 °C to guarantee a crack free green body. After demolding, the final drying took place at 100 °C for at least 12 h. The final height of the samples was adjusted to 5 mm by grinding with a P80 SiC abrasive paper. Afterwards, the green bodies were sintered in air at 1225 °C for 2 h, using the same sintering program as for the Ox/Ox material [22–26]. 270 samples were fabricated in total. In principal, fibers in an Ox/Ox can cause constrained sintering, which as a worst case might lead to a large area fiber/matrix debonding and in turn to a significant decrease in mechanical properties. For Ox/Ox, this is prevented by using non-shrinking matrix systems which only exhibit the occasional segmentation cracks perpendicular to the fabrics but none at the fiber/matrix-interface. The investigated material system has been designed to lead to very little shrinkage and the numerous

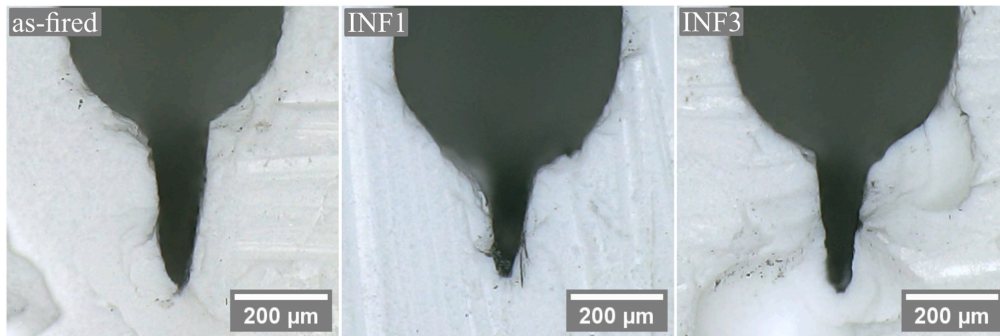


Fig. 2. Optical microscope images of different polished notches. The sawed tip can be seen as the big radius at the upper edge, i.e. where the polished crack tip emerges from. The notch tip had a radius of $30 \pm 5 \mu\text{m}$.

publications on the system have shown that it enables good mechanical properties [22–26]. The shrinkage of the matrix is therefore minimal, which is why no major changes in the microstructure or crack pattern of the monolithic samples compared to Ox/Ox were expected. Since particles can arrange freely in the monolithic samples, a minor change in porosity was expected, especially due to the fact, that the porosity at a fiber/matrix interface is always increased in comparison to the matrix itself [34].

After the initial sintering, the samples were randomly separated in nine groups with 30 samples for each group. The “as-fired” samples served as an overall reference and underwent no further treatment. The “heat-treated” samples underwent all subsequent heat treatments necessary to convert the precursor to ZrO_2 , but were not infiltrated to investigate possible effects of the heat treatments on the material properties.

To ensure comparability, the infiltration procedure was the same as the one used in our previous work to vary the porosity of an Ox/Ox [26]. The samples were evacuated for 1 h in a desiccator, followed by the filling of the precursor into the desiccator using a valve until all samples were submerged. The samples remained in vacuum ($<20 \text{ mbar}$) for at least 2 h before atmospheric pressure was restored and the samples were removed from the precursor bath. After hydrolyzing for 12 h at ambient conditions, the conversion of the precursor took place during a heat treatment for 2 h at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ in air. Since the procedure was repeated up to seven times, the samples are referred to as “INF1”–“INF7”. The final heat treatment was carried out for 2 h at $1225 \text{ }^\circ\text{C}$ in order to crystallize the precursor. All infiltrated samples underwent the complete heat treatment cycle, i.e. six times 2 h at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ and a single treatment of 2 h at $1225 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Characterization

The apparent porosity was determined by water immersion (Archimedes’ principle) according to DIN EN 1389. For the investigation of the microstructure, representative samples were embedded in resin, ground and polished. Afterwards, the resin was burned out for 2 h at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in air in order to enable the analysis of the submicron porosity. The polished microstructure was investigated by scanning electron microscopy (SEM, Sigma 300 VP, Zeiss, Germany).

After sintering, the dynamic Young’s modulus was determined using the impulse excitation technique (IET, MK7 Advanced, GrindoSonic, Belgium) according to ASTM E 1876-01.

To prepare the samples for fracture energy testing, a notch was cut into the center of every sample using a diamond wire saw (Type 6234, Well, Germany) with a 0.5 mm wire diameter and a diamond size of $64 \mu\text{m}$. The notch depth was 0.6 times the sample thickness, i.e. 6 mm . Afterwards, the notch was polished by hand with $3 \mu\text{m}$ diamond suspension (DP-Suspension P $3 \mu\text{m}$, Struers, Denmark) and a razor blade in

accordance to DIN EN ISO 23146. After polishing, the notch diameter was determined using a digital optical microscope (DSX 1000, Olympus, Japan). Fig. 2 shows optical microscope images of three different polished notches, which are representative for all samples, as examples for the notch geometry.

The radius of the notch tip was $30 \pm 5 \mu\text{m}$ for all samples, while the mean notch depth was $290 \pm 45 \mu\text{m}$. Both, the radius of the tip as well as the notch depth, were determined on at least 50 different samples, randomly distributed over all sample types.

The fracture energy was investigated by a work-of-fracture three-point-bending test [15,17,35]. A schematic representation of the setup can be seen in Fig. 3. Compared to the standard mentioned above (DIN EN ISO 23146), a bigger sample size of $60 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$ compared to the standard size of $35 \times 4 \times 3 \text{ mm}$ was used, since the standard does not mention (semi-) stable crack growth. The bigger sample size was therefore inspired by the work-of-fracture tests described in literature to meet the required support span-to-width ratio of four, commonly used for this test [14,15]. Therefore, the lower support span was set to 40 mm . Additionally, a lower testing speed of 0.005 mm/min compared to the literature [14] was used to ensure a stable or semi-stable fracture behavior. The testing machine (Z050 TEW AllroundLine, ZwickRoell, Austria) was equipped with a 5 kN force measuring cell to detect the force P , since it enables a good machine stiffness and sufficient precision. The displacement v was recorded with a video extensometer. The crack surface area A was investigated using optical microscope images of the fracture surface and the software ImageJ (National Institutes of Health, USA). The fracture energy was calculated using equation (2), with v_c being the displacement at complete fracture [36].

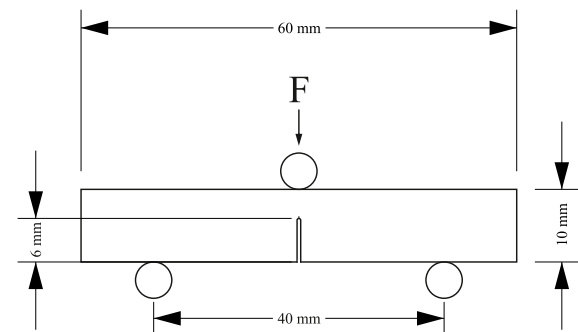


Fig. 3. Schematic representation of the sample size and the setup used in the adapted work-of-fracture test.

$$\text{fracture energy} = \frac{\int_0^{v_c} P \, dv}{A} \quad (2)$$

The maximum force of the test was also used to determine the fracture toughness K_{Ic} in accordance with DIN EN ISO 23146 for notched three-point-bending tests. Despite the fact that the test specimens were bigger than mentioned in the standard, the method still enables an approximation of K_{Ic} .

3. Results and discussion

3.1. Influence of decreased porosity on mechanical properties

3.1.1. Porosity decrease

The conversion behavior of the precursor was investigated in our previous study, for detailed information please refer to Wagner et al. [26]. According to the manufacturer, a theoretical ZrO_2 yield of 26 wt% to 29 wt% is possible, which was confirmed by a thermogravimetric measurement (not shown). The conversion of the precursor took place until 400 °C, but preliminary tests showed carbon residues after a heat treatment at 600 °C. Therefore, the heat treatment was carried out at 950 °C to ensure a complete conversion of the precursor as well as a full oxidation of the carbon residues. To ensure a comparable infiltration, all samples were infiltrated using the same precursor batch.

To facilitate a comparison to our previous work [26], the infiltration steps as well as the heat treatments for the monolithic samples were carried out in the same way as for the Ox/Ox material. Starting with an initial porosity of 40.8 %, the porosity was reduced gradually up to four infiltrations. However, five to seven infiltrations were not able to densify the samples further, instead a porosity plateau was reached at about 34.5 %, as can be seen in Fig. 4. Confidence intervals are displayed in Fig. 4, hence the samples with more than four infiltrations show the same porosity. Additionally, there was no difference in porosity between as-fired and heat-treated samples. The results are in agreement with that of the Ox/Ox investigated in our previous study. Since fibers essentially disrupt the powder packing and therefore lead to a higher porosity than in a comparable monolithic material, the fiber-reinforced material of our previous study had an initial submicron matrix porosity of 46.4 % in the as-manufactured state [26]. For the same reason, the fracture energy of the matrix will always exceed that of the fiber/matrix interface. Since the damage-tolerant behavior of the composite material benefits from a higher porosity (i.e. lower fracture energy), the prediction based on the matrix values will tend to underestimate the potential for crack deflection of the actual composite.

The plateau suggests that the repeated infiltrations create a porosity

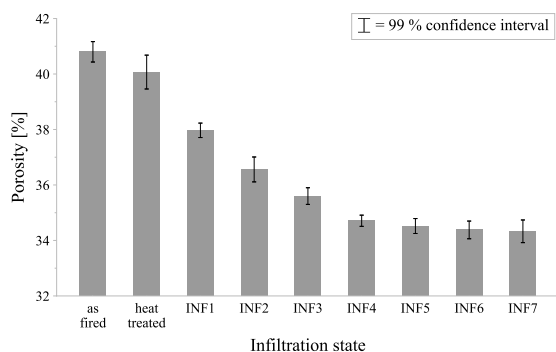


Fig. 4. Mean porosity of all nine sample types. After four infiltrations, a porosity plateau was reached, resulting in a similar porosity of around 34.5 %. The error bars show the confidence interval for 99 % with a sample size of 30 for each batch.

gradient from the outside to the inside, which prevents further precursor penetration into the sample. However, this gradient was not observed in SEM images. Since the aim of the study was to investigate a simple method for determination of the fracture energy and to compare the predictions enabled by these experiments with the findings in the Ox/Ox material, the gradient was not investigated further. Nevertheless, it may have an influence on the obtained results and should be considered in the development of new materials.

3.1.2. Influence of the heat treatment

Each infiltration cycle requires a separate heat treatment for the conversion of the precursor. Therefore, infiltrated samples are exposed to high temperatures for a significantly longer period of time than as-fired samples. This may influence the measured properties of the samples. In order to investigate this possible influence, samples with and without heat treatments were compared regarding the fracture energy and Young's modulus. In Fig. 5 the fracture energy and the Young's modulus of "heat-treated" as well as of "as-fired" samples are marked with circles for better comparison. The error bars show the 99 % confidence interval of the samples. This indicates that the heat treatments did not influence the fracture energy of the samples. In addition, the fracture toughness remains the same ($0.54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ and $0.53 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$). While the microstructural investigations of polished samples did not indicate an influence of the heat treatment, i.e. no microstructural changes, the Young's modulus increased slightly after heat treatment from 46 GPa to 51 GPa (Fig. 5, data in blue). This might be caused by the slight decrease of porosity measured for the heat-treated samples (40.8 % vs 40.0 %), which is due to some densification enabled by the heat treatments. Therefore, the heat treatment of the samples lowers the elastic mismatch in the classification of the matrix material, but the fracture energy ratio is not affected.

3.1.3. Influence of decreased porosity on the strength and fracture energy

The Young's modulus was determined non-destructively using IET before the samples were notched for the fracture energy measurement in order to ensure a proper analysis. The modulus increased with every infiltration step, starting with 50.8 GPa at 40.0 % porosity until it reached a maximum of 77.8 GPa at a porosity of 34.3 % (Fig. 5).

With decreasing porosity and increasing Young's modulus, the measurement of the fracture energy became more difficult since the elastic energy stored in the testing setup as well as in the sample increased, resulting in a less stable crack growth. In samples with a

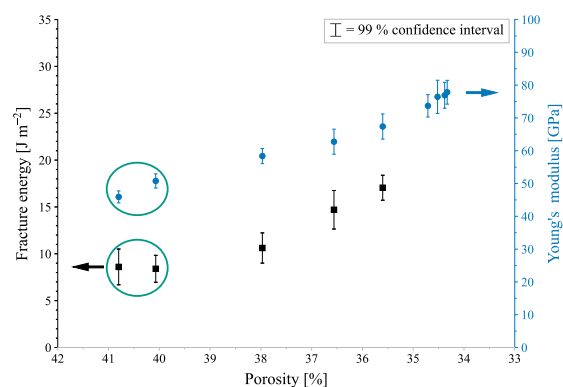


Fig. 5. Fracture energy and Young's modulus as a function of decreasing porosity. The heat treatments have no significant effect on the fracture energy but lead to a discernible increase of the Young's modulus (circled samples). The error bars show the confidence interval for 99 % with a sample size of 30 for each group for Young's modulus and at least 17 samples for each fracture energy measurement.

porosity of 35.6 %–40.0 % (0–3 infiltrations), at least a semi-stable behavior was always achieved. Fig. 6 shows exemplary force-displacement curves for heat-treated samples as well as samples after one to three infiltrations.

The fracture behavior changed from nearly stable crack growth at 40.0 % porosity (heat-treated) to a barely semi-stable crack growth after three infiltrations and a porosity of 35.6 %. After four infiltrations and below a porosity of 34.7 %, catastrophic crack growth occurred for all samples. Therefore, the calculation of the fracture energy was no longer possible, since less energy than stored in the system (sample + testing machine) might be necessary for complete crack growth. The loss of the needed semi-stable fracture behavior identifies the boundaries of the method. If the matrix fracture energy is too high, it becomes more difficult to perform a valid test. While it is possible to obtain a fracture energy calculating the K_{IC} from the peak load and afterwards transforming it into a fracture energy, the calculations have an error of 30 % which must be taken into account when evaluating the data [21]. For this study, only values obtained from the work-of-fracture approach were used to guarantee the full comparability between all stages of infiltration. Consequently, only samples, which were infiltrated up to three times, were used for fracture energy measurements. The change in porosity between a heat-treated sample and a sample after three infiltrations can be seen clearly in the SEM images in Fig. 7 as well.

With every infiltration step, the fracture energy increased (Fig. 5), starting at around 8.4 J/m^2 at a porosity of 40.0 % until a maximum of 17.1 J/m^2 at 35.6 % porosity was reached. The fracture toughness changed from $0.53 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ – $0.95 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, which is comparable to the change of partially sintered TM-DAR and CT-2000 SG, which both had a fracture toughness of around $0.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ at a porosity of 40 %

and around $1.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ at a porosity of 30 % [37]. Table 1 provides all determined data together with the calculated ratio used as fracture energy ratio and elastic mismatch.

The decrease of fracture energy with increasing porosity is in accordance with other measurements for ceramic materials [42]. For porosities of under 20 % in alumina, the influence seems to be negligible, but with a higher amount of pore volume, the fracture energy starts to decrease. The pore size seems to have no influence as long as it is small compared to the tested volume [40,43].

3.2. Theoretical influence of porosity on the properties of a composite

In the study of He and Hutchinson [4], the behavior of a crack at an interface between two materials was described. In our previous work, we reported a loss of the damage-tolerant behavior at a submicron matrix porosity of 34 % [26]. The present work focused on the determination of the fracture energy of a matrix used in an Ox/Ox material with good damage-tolerant behavior, using the work-of-fracture approach. Therefore, the fracture energy of samples with different porosities was measured and compared with the crack deflection criterion. To incorporate our data into the model developed by He and Hutchinson, a reference value for the fracture energy of dense alumina fibers was used. Alumina fibers have a small grain size, resulting in excellent mechanical properties. Therefore, a reference value can be obtained of small grained alumina. The grains affect the fracture energy, but below $25 \mu\text{m}$, the influence for alumina seems to be negligible and the fracture energy has been reported with around 20 J/m^2 [30,38–40], which is in agreement with the fracture energy of most ceramic fibers [7]. Therefore, the reference value for the fracture energy of the Nextel™ 610

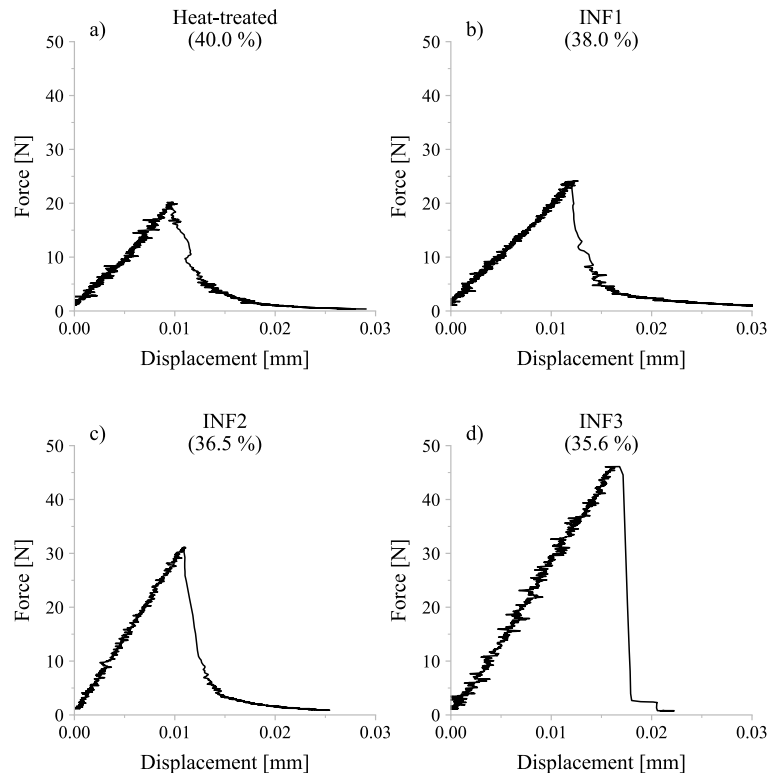


Fig. 6. Force-displacement curves for heat-treated as well as for infiltrated samples. The semi-stable crack growth behavior can be seen clearly for heat-treated samples (a) as well as for one or two infiltrations (b & c). After three infiltrations however, the semi-stable behavior is less pronounced (d).

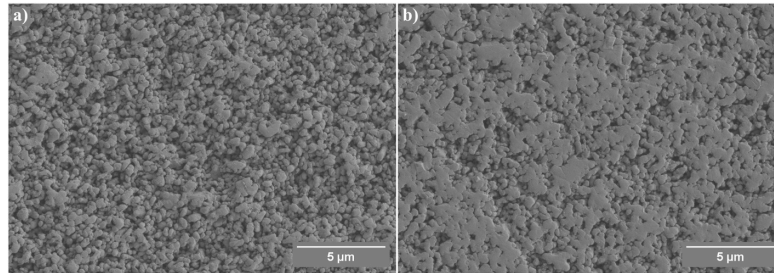


Fig. 7. SEM images (SE-mode) of a) heat-treated sample. b) sample after three infiltrations. The loss of porosity due to precursor infiltration is clearly visible.

Table 1

Results of porosity, Young’s modulus, fracture toughness and fracture energy measurements together with the calculated ratios for the classification ($\Gamma_f = 20 \text{ J/m}^2$ [7, 38–40]; $E_f = 370 \text{ GPa}$ [41]). The sample count in brackets is the number of samples produced and corresponds to the samples tested for porosity and Young’s modulus. The numbers without brackets indicate the amount of valid tested samples for fracture toughness and fracture energy.

ID	Sample count	Porosity [%]	Young’s modulus E_m [GPa]	Fracture toughness K_{Ic} [MPa•m ^{0.5}]	Fracture energy Γ_f [J/m ²]	Ratio Γ_f/Γ_f	Elastic mismatch $(E_f - E_m)/(E_f + E_m)$
as-fired	22 (30)	40.8 ± 0.8	46.9 ± 4.1	0.54 ± 0.10	8.6 ± 3.6	0.43	0.78
heat-treated	26 (30)	40.0 ± 1.4	50.8 ± 4.8	0.53 ± 0.09	8.4 ± 3.0	0.42	0.76
INF1	25 (30)	38.0 ± 0.6	58.4 ± 5.1	0.71 ± 0.13	10.6 ± 3.3	0.53	0.73
INF2	26 (30)	36.5 ± 1.0	62.8 ± 8.5	0.87 ± 0.17	14.7 ± 4.2	0.73	0.71
INF3	17 (30)	35.6 ± 0.7	67.4 ± 8.6	0.95 ± 0.13	17.1 ± 2.1	0.85	0.69
INF4	0 (30)	34.7 ± 0.5	73.7 ± 7.6	–	–	–	–
INF5	0 (30)	34.5 ± 0.6	76.4 ± 11.3	–	–	–	–
INF6	0 (30)	34.4 ± 0.7	76.9 ± 8.8	–	–	–	–
INF7	0 (30)	34.3 ± 0.9	77.8 ± 8.1	–	–	–	–

alumina fibers was set to 20 J/m^2 . This follows the procedure described by Shimoda et al. [10], where the fracture energy of a dense sample was also set as the fracture energy of the fibers of the same material. To calculate the ratio of the Young’s moduli, 370 GPa was used as the value of the fibers according to the manufacturer [41].

With increasing fracture energy of the matrix, the fracture energy

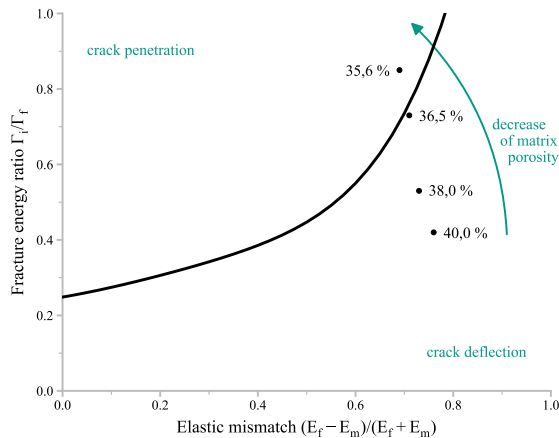


Fig. 8. The fracture energy ratio increased with decreasing porosity, crossing the line between crack deflection and crack propagation. According to the model of He and Hutchinson, crack deflection is expected below the solid line and therefore at 36.5 % porosity and above, but crack penetration will occur at 35.6 % porosity or less, resulting in a predicted change from damage-tolerant behavior to brittle failure for a WMC. This is in good agreement with our previous work, where an Ox/Ox material with the same matrix material as tested in this study, lost its damage-tolerant behavior between 37 % and 34 % matrix porosity [26].

ratio of the material approaches the theoretical boundary conditions between crack deflection and crack propagation (solid black line, Fig. 8). For Ox/Ox with the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -matrix investigated in the present study, the loss of damage-tolerant behavior is predicted for porosities between 35.6 % and 36.5 %, which corresponds to a change of the elastic mismatch from 0.71 to 0.69 and a change in the fracture energy ratio from 0.73 to 0.85. The prediction is in excellent agreement with the results of our previous study [26], where we observed a loss of damage-tolerant behavior for an Ox/Ox in the matrix porosity range of 34 %–37 % [26]. The results of the work-of-fracture method matches the findings in our Ox/Ox material very well. Therefore, a precise prediction of the behavior for a new matrix material is expected. The inability to examine even denser samples is not a disadvantage for the prediction in this study, since the change from crack deflection to crack penetration was covered.

The increasing fracture energy ratio with decreasing porosity was already described for the development of a porous WMC-SiC/SiC [10]. At 20 % porosity, a brittle failure was found, while a damage-tolerant behavior started to occur at 30 % porosity. The same trend was also observed for heat treated Ox/Ox [1,12]. In the mentioned studies, a system of alumina fibers and a mullite or mullite-alumina matrix was heat treated at 1200 °C for 2 h, 100 h and 1000 h. The elastic mismatch decreased due to the thermal aging, while the fracture energy ratio increased. However, the thermal aging did not lead to a change from crack deflection to crack penetration. Accordingly, the Ox/Ox material on which the studies were based on showed no change of the damage-tolerant behavior following similar heat treatments [19], although only one sample had the same composition and treatment as the monolithic material. However, a direct comparison between monolithic and fiber reinforced materials was not made. Our study therefore extends the predictions for a WMC with an alumina-zirconia matrix system and Nextel™ 610 fibers and additionally provides the direct comparison with an Ox/Ox material treated the exact same way as the monolithic samples used in this study. Furthermore, a particularly easy way of determining the suitability of a matrix material for any

given fiber type was presented. The composition or manufacturing method of the tested material system has no influence on the individual results, since all values needed for the predictions can be obtained by the same set of samples. Keeping in mind, that the development of new material is possible without such reinfiltration cycles, the encountered possible porosity gradient as well as the loss of a (semi-) stable fracture behavior for porosities lower than 35.6 % are deemed to be of minor importance for the development of a WMC. The method enables an assessment of the matrix properties without the usually variable-dependent production of a CMC. Omitting the fibers also results in a significant reduction in development costs, since unsuitable materials can be discarded before the use of expensive fibers. The predictions can be validated by subsequently manufacturing and testing the novel materials based on the weak matrix concept for CMC. Since both the monolithic sample in this study as well as the Ox/Ox of our previous study were densified by a liquid polymer infiltration and pyrolysis process, there are no constraints during densification. For different systems, which show a higher matrix shrinkage, the possibility of constrained sintering due to the non-shrinking fibers has to be considered. The development of a new material based on this study is in progress and the experiments will be submitted for publication in the near future.

4. Conclusion

A simple method for the classification of a potential matrix material for a weak matrix composite (WMC) in the model of He and Hutchinson was investigated. The determination of the fracture energy was based on the work-of-fracture approach. The matrix of an all-oxide ceramic matrix composite (Ox/Ox) investigated in a prior study was used as a model system. Thus, a direct comparison of the theoretical predictions of the method based on monolithic samples with the findings gained from an existing Ox/Ox was possible. In this regard, the influence of a decreasing porosity on the fracture energy of an alumina-zirconia system was investigated. The stable or semi-stable crack growth needed to calculate the fracture energy could be obtained for samples with a porosity of 35.6 % and above. The decreasing porosity caused an increase in the Young's modulus and fracture energy, starting at 50.8 GPa and 8.4 J/m² for 40.0 % porosity. A maximum was reached at 35.6 % porosity with a modulus of 67.4 GPa and a fracture energy of 17.1 J/m². Hence the model of He and Hutchinson [4] predicted a damage-tolerant behavior for a alumina fiber-based Ox/Ox with a matrix porosity of 36.5 % and a fracture energy of 14.7 J/m², but a brittle behavior with 35.6 % porosity and a fracture energy of 17.1 J/m². This was in agreement with our previous work, where the damage-tolerant behavior was lost between 34 % and 37 % submicron matrix porosity [26].

Due to the direct measurement of the fracture energy and the Young's Modulus of a potential matrix material, the method allows a general assessment of a possible crack deflection. As a result, different systems can be compared without the need for expensive fibers, which saves resources as well as costs in the development of weak matrix composites.

CRedit authorship contribution statement

Lukas Wagner: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Georg Puchas:** Writing – review & editing, Visualization, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Stefan Flauder:** Writing – review & editing, Validation, Methodology, Formal analysis, Data curation. **Bernd Martin:** Writing – review & editing, Methodology, Conceptualization. **Stefan Schafföner:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization.

Funding

This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under grant agreement 518255159 (FlexFiber).

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] F.W. Zok, Developments in oxide fiber composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3309–3324, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x>.
- [2] F.W. Zok, C.G. Levi, Mechanical properties of porous-matrix ceramic composites, *Adv. Eng. Mater.* 3 (2001) 15–23, [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200101\)3:1/2<15::AID-ADEM15>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200101)3:1/2<15::AID-ADEM15>3.0.CO;2-A).
- [3] C.G. Levi, J.Y. Yang, B.J. Dalgleish, F.W. Zok, A.G. Evans, Processing and performance of an all-oxide ceramic composite, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 2077–2086, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02590.x>.
- [4] M.-Y. He, J.W. Hutchinson, Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials, *Int. J. Solid Struct.* 25 (1989) 1053–1067, [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(89\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0020-7683(89)90021-8).
- [5] A.G. Evans, D.B. Marshall, Overview no. 85 the mechanical behavior of ceramic matrix composites, *Acta Metall.* 37 (1989) 2567–2583, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90291-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90291-5).
- [6] W.-C. Tu, F.F. Lange, A.G. Evans, Concept for a damage-tolerant ceramic composite with “strong” interfaces, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 417–424, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08138.x>.
- [7] A.G. Evans, F.W. Zok, The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 3857–3896, <https://doi.org/10.1007/BF00355946>.
- [8] K.A. Keller, G. Jefferson, R.J. Kerans, Oxide-oxide composites, *Ceram. Matrix Compos.* (2014) 236–272, <https://doi.org/10.1002/9781118832998.ch8>. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [9] R.M.G. De Meyere, K. Song, L. Gale, S. Harris, I.M. Edmonds, T.J. Marrow, et al., A novel trench fibre push-out method to evaluate interfacial failure in long fibre composites, *J. Mater. Res.* 36 (2021) 2305–2314, <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00153-1>.
- [10] K. Shimoda, T. Hinoki, Y.-H. Park, Development of non-brittle fracture in SiCf/SiC composites without a fiber/matrix interface due to the porous structure of the matrix, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf* 115 (2018) 397–404, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.10.005>.
- [11] X. Chen, X. Lv, H. Liu, R. Jiang, X. Sun, Effect of matrix microstructure on micro- and macro-mechanical properties of 2.5D woven oxide fiber reinforced oxide matrix composites, *Compos. Commun.* 52 (2024) 102159, <https://doi.org/10.1016/j.coco.2024.102159>.
- [12] H. Fujita, G. Jefferson, R.M. McMeeking, F.W. Zok, Mullite/alumina mixtures for use as porous matrices in oxide fiber composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 261–267, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00261.x>.
- [13] P.O. Guglielmi, D. Blaese, M.P. Hablitzel, G.F. Nunes, V.R. Lauth, D. Hotza, et al., Microstructure and flexural properties of multilayered fiber-reinforced oxide composites fabricated by a novel lamination route, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7836–7846, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.120>.
- [14] R.W. Davidge, G. Tappin, The effective surface energy of brittle materials, *J. Mater. Sci.* 3 (1968) 165–173, <https://doi.org/10.1007/BF00585484>.
- [15] Y.X. Wang, Q.H. Shang, Y.Q. Liu, D.H. Zhang, Fracture energy of mullite ceramic heat storage material under thermal shock conditions, *Mater. Res. Innov.* 19 (2015), <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000002001>. S9-318-S9-321.
- [16] L.J. Malvar, G.E. Warren, Fracture energy for three-point-bend tests on single-edge-notched beams, *Exp. Mech.* 28 (1988) 266–272, <https://doi.org/10.1007/BF02329022>.
- [17] J. Nakayama, Direct measurement of fracture energies of brittle heterogeneous materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 583–587, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14677.x>.
- [18] H. Fujita, C.G. Levi, F.W. Zok, G. Jefferson, Controlling mechanical properties of porous mullite/alumina mixtures via precursor-derived alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 367–375, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00061.x>.
- [19] H. Fujita, Development and Assessment of Two-phase Porous Matrices for Use in All-Oxide Ceramic Composites, University of California, Santa Barbara, 2004.
- [20] E.A.V. Carelli, H. Fujita, J.Y. Yang, F.W. Zok, Effects of thermal aging on the mechanical properties of a porous-matrix ceramic composite, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 595–602, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00138.x>.
- [21] H. Fujita, C.G. Levi, F.W. Zok, G. Jefferson, Controlling mechanical properties of porous mullite/alumina mixtures via precursor-derived alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 367–375, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00061.x>.
- [22] G. Puchas, S. Möckel, W. Krenkel, Novel prepreg manufacturing process for oxide fiber composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5930–5941, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.064>.

- [23] F. Lindner, G. Puchas, S. Schafföner, Novel measuring method for prepreg processability of oxide fiber ceramic matrix composites, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 162 (2022) 107131, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107131>.
- [24] J. Winkelbauer, G. Puchas, W. Krenkel, S. Schafföner, Short fiber spraying process of all-oxide ceramic matrix composites: a parameter study, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 20 (2023) 754–767, <https://doi.org/10.1111/ijac.14196>.
- [25] J. Winkelbauer, G. Puchas, S. Schafföner, W. Krenkel, Short fiber-reinforced oxide fiber composites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 19 (2022) 1136–1147, <https://doi.org/10.1111/ijac.13931>.
- [26] L. Wagner, G. Puchas, W. Krenkel, S. Schafföner, Influence of matrix densification on the properties of weak matrix oxide fiber composites, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 164 (2023) 107274, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107274>.
- [27] H. Liu, R. Jiang, X. Sun, X. Chen, G. Deng, Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/Al₂O₃ composite densified through a slurry infiltration and sintering process, *J. Mater. Res. Technol.* 25 (2023) 2925–2935, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.167>.
- [28] F. Yang, Y. Jiang, R. Jiang, H. Liu, Y. Zhang, X. Sun, Microstructure, mechanical properties and thermal stability of Al₂O₃/Al₂O₃ ceramic matrix composites obtained from submicron-sized powders, *Ceram. Int.* 50 (2024) 9710–9720, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.289>.
- [29] X. Sun, Z. Tian, R. Jiang, H. Liu, Slurry infiltration and sintering cycle-dependent mechanical properties of 3D oxide/oxide ceramic matrix composites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 21 (2024) 655–663, <https://doi.org/10.1111/ijac.14592>.
- [30] K.K. Chawla, C. Coffin, Z.R. Xu, Interface engineering in oxide fibre/oxide matrix composites, *Int. Mater. Rev.* 45 (2000) 165–189, <https://doi.org/10.1179/095066000101528359>.
- [31] J. Helbig, Wet Processing of Nanosized Ceramic Particles, ETH Zurich, 2000, <https://doi.org/10.3929/ethz-a-003876189>.
- [32] T. Wamser, S. Scheler, B. Martin, W. Krenkel, Novel oxide fiber composites by freeze casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3827–3833, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.015>.
- [33] M.A. Mattoni, J.Y. Yang, C.G. Levi, F.W. Zok, Effects of matrix porosity on the mechanical properties of a porous-matrix, all-oxide ceramic composite, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2594–2602, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01059.x>.
- [34] F. Zok, F.F. Lange, J.R. Porter, Packing density of composite powder mixtures, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1880–1885, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07803.x>.
- [35] G.V. Guinea, J. Planas, M. Elices, Measurement of the fracture energy using three-point bend tests: Part 1—Influence of experimental procedures, *Mater. Struct.* 25 (1992) 212–218, <https://doi.org/10.1007/BF02473065>.
- [36] A.T. Zehnder, *Fracture Mechanics*, Springer Science+Business Media, London ; New York, 2012.
- [37] T. Ostrowski, J. Rödel, Evolution of mechanical properties of porous alumina during free sintering and hot pressing, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3080–3086, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02206.x>.
- [38] R.W. Rice, S.W. Freiman, P.F. Becher, Grain-size dependence of fracture energy in ceramics: I, experiment, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 345–350, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10300.x>.
- [39] R.W. Rice, S.W. Freiman, Grain-size dependence of fracture energy in ceramics: II, A model for noncubic materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 350–354, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10301.x>.
- [40] J. Wang, L.J. Vandeperre, W.J. Clegg, Effect of Grain Size on the Fracture Behaviour of Porous Alumina Made by Partial Sintering of Powder Compacts, 2008, pp. 233–241, <https://doi.org/10.1002/9780470294703.ch29>.
- [41] 3M Advanced Materials Division, 3M Nextel Ceramic Fibers and Textiles, Technical Reference Guide, 2021.
- [42] R.W. Rice, Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 °C, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1969–1983, <https://doi.org/10.1007/BF00356616>.
- [43] L.J. Vandeperre, J. Wang, W.J. Clegg, Effects of porosity on the measured fracture energy of brittle materials, *Philos. Mag.* 84 (2004) 3689–3704, <https://doi.org/10.1080/14786430412331293522>.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Relationship between matrix porosity and flexural strength of short fiber reinforced all-oxide ceramic matrix composites

Lukas Wagner^{*}, Georg Puchas, Stefan Schafföner

Chair of Ceramic Materials Engineering (CME), University of Bayreuth, Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:
Porosity
Damage tolerance
Mechanical testing
Ceramic-matrix composites (CMCs)
All-oxide CMC (Ox/Ox)

ABSTRACT

This study analyzes the influence of porosity on Nextel™ 610/Al₂O₃-ZrO₂ short-fiber-reinforced composites for the first time. Its goal was the comparison of a short-fiber-reinforced all-oxide ceramic matrix composite (SF-Ox/Ox) with a fabric-reinforced material. Since the matrix system and the processing were the same for both materials, differences can be related to the use of short-fibers instead of fabrics. Zirconium-n-butoxide was infiltrated to decrease the porosity from 46 % to 32 %, which increased the bending strength and the Young's modulus from 85 ± 19 MPa to 120 ± 23 MPa and 40 ± 10 GPa to 82 ± 12 GPa, respectively. The strain decreased with decreasing porosity from 0.25 ± 0.05 % to 0.16 ± 0.03 %. The damage-tolerant behavior was maintained for all samples, which was never shown for SF-Ox/Ox in such a porosity range. The less anisotropic alignment of the short-fibers is therefore advantageous for crack-deflection. This offers the possibility to obtain damage-tolerance while having a denser matrix system.

1. Introduction

All-oxide ceramic matrix composites (Ox/Ox) are well known examples for ceramic matrix composites (CMC) with a weak matrix, classifying them as weak matrix composites (WMC). Due to their inherent oxidation resistance, the operating temperature of up to 1200 °C and the high thermal shock resistance, the material has a high potential for applications such as burner nozzles or exhaust mixers. Therefore, the development and characterization of Ox/Ox is topic of many recent studies [1–7]. The damage tolerant behavior of a WMC is achieved by a fine scaled matrix porosity of around 30–40 %, enabling a mechanical decoupling of the fibers and therefore allowing energy dissipating effects like crack deflection or crack branching [8–11].

In many studies, fabric or continuous fiber reinforced materials were tested. Fabric reinforcement ensures an excellent mechanical performance, since the applied forces can be distributed throughout a continuous fiber network. The main disadvantages of Ox/Ox are anisotropic material properties and the high costs of fabrics. While the former can be solved by using different fiber orientations in one sample, the reason for the latter is the additional weaving process with the brittle ceramic fibers. Short fiber reinforcement on the one hand saves up to 30 % in fiber costs compared to woven fabrics [12], which is highly beneficial for cost sensitive markets, such as industrial applications. On

the other hand, SF-Ox/Ox have an in-plane isotropic material behavior, i.e. a similar mechanical strength independent of the load direction [13].

The short fiber reinforcement of oxide ceramics with Nextel™ 610 fibers is covered in a few studies [14–19], but the fiber length was 0.5 mm and below. However, a fiber length of at least 1.7 mm to 10 mm is needed to achieve a damage tolerant behavior [20]. Thus, the mechanical properties and mechanisms are not comparable to the material described in our previous studies [13,21], which was a fiber bundle reinforced material with fiber lengths between 7 mm to 112 mm. Due to the shorter fiber length, the bending strength of short fiber reinforced Ox/Ox (SF-Ox/Ox) is lower than the strength of long fiber reinforced samples in fiber orientation [21].

Since the damage tolerant behavior of SF-Ox/Ox is caused by a fine scaled submicron porosity, the influence of the porosity is an important part in the understanding and further development of SF-Ox/Ox. We investigated the influence of porosity on the matrix properties and its associated theoretical ability to deflect cracks in a previous study [22]. Fracture energies were measured for porosities between 35.6 % and 40.0 %, enabling a prediction of the crack deflection potential according to the model of He and Hutchinson [23]. The lines in Fig. 1 indicate a theoretical crack deflection at a given angle based on the work of He and Hutchinson [23] and Evans et al. [24]. Therefore, the relative fracture energy can be higher or the elastic mismatch can be lower to enable

* Corresponding author.

E-mail address: Lukas1.Wagner@uni-bayreuth.de (L. Wagner).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.118020>

Received 4 July 2025; Received in revised form 17 November 2025; Accepted 18 November 2025

Available online 19 November 2025

0955-2219/© 2025 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

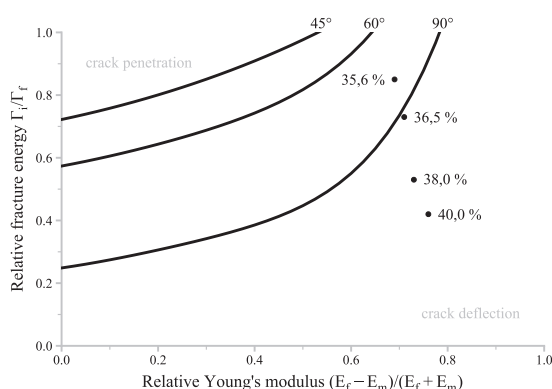


Fig. 1. The determination of the fracture energy in our previous work indicated the possibility of a crack penetration at a 90° angle, which is in line with our experiments in fabric reinforced samples [8,22,25]. For short fiber reinforced samples, the possibility for a crack approaching the fibers at a 90° angle is smaller due to the higher isotropy. Therefore, a higher densification of the matrix can be achieved before the damage tolerant behavior is lost.

crack deflection at a lower cracking angle. The dots show the change in relative fracture energy for the used system up to three infiltrations as well as the reference value (40.0 %).

The influence of the porosity on the mechanical properties and the damage tolerant behavior of fabric reinforced Ox/Ox were also investigated in previous studies [8,26–28]. With a lower porosity, the bending strength and strain decrease as well. Our previous study using Nextel™ 610 fabric reinforced Ox/Ox showed additionally, that the damage tolerant behavior is lost with a submicron matrix porosity of 34 % for the used Al₂O₃-ZrO₂ matrix [8], which was in line with the findings in the pure matrix system. The fiber alignment in SF-Ox/Ox is far more isotropic than in a fabric reinforced material, which led to the hypothesis that a short fiber reinforced material will maintain the damage tolerant behavior even at lower porosities. The results of the present study should test this hypothesis and therefore expand the knowledge of the damage mechanisms in Ox/Ox while adding insight to the behavior of SF-Ox/Ox with different submicron matrix porosities. To the best of the authors' knowledge, this is the first study to test the theory of He and Hutchinson [23] for short fiber-reinforced Ox/Ox, which can lead to an optimization of the material and a basis for future developments with other oxide matrices or fibers. Since the matrix system of the SF-Ox/Ox is already well documented for fabric reinforced Ox/Ox as well, this enables a direct comparability between the two materials which hasn't been shown before [8,29–31].

The SF-Ox/Ox in the present study consists of the same fiber type as well as the same matrix system, thereby allowing a direct comparison between short and long fiber reinforced Ox/Ox for the first time. As already described, there is a critical fiber length needed for SF-Ox/Ox in order to obtain a damage tolerant fracture behavior and at least for the investigated range up to 112 mm, the mechanical properties increase with increasing fiber length [13]. Although this suggests that there are differences in the behavior of short fiber and fabric reinforced Ox/Ox, the effect of a decrease of porosity has not been studied on SF-Ox/Ox, as was already found for our fabric reinforced Ox/Ox. The aim of our study is therefore to gain a deeper understanding of the mechanisms behind the damage tolerant behavior in a SF-Ox/Ox and to investigate, if there are possibilities to enhance the properties of SF-Ox/Ox by changing the matrix porosity. To maintain the comparability of our work, the same experiments carried out on fabric reinforced Ox/Ox were carried out to decrease the porosity of the material gradually [8].

2. Methods

2.1. Materials

For the manufacturing of the SF-Ox/Ox, Nextel™ 610 10,000 den α-alumina fibers (3 M Corporation, USA) were used as a reinforcement. The Young's modulus of the fibers is 370 GPa and their tensile strength is 2.8 GPa. The fibers are suitable for the continuous use at up to 1000 °C under load [32]. For the production of the fibers, a sizing was applied by the manufacturer, which can influence the properties of the CMC. This sizing was also needed for processing the fibers by a fiber spraying process, but previous investigations showed no influence on the damage tolerant behavior compared with desized fabric reinforced Ox/Ox [20]. The matrix consisted of three powders to achieve a porous network with a matrix porosity of around 45 %, which enables good mechanical properties and a damage tolerant fracture behavior [11,13,21,29,30]. A coarse, somewhat sintering-sluggish Al₂O₃ (purity 99.8 %, d₅₀ = 0.7 μm, CT 3000 SG, Almatis, Germany) was combined with a sintering-active Al₂O₃ (purity 99.99 %, d₅₀ = 0.23 μm [33], TM-DAR, Taimei Chemicals, Japan) and 3 mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ (purity >99.0 %, d₅₀ = 0.1 μm, TZ-3Y-E, Tosoh Corp., Japan). The ratio of the solid content was set to 70/5/25 wt%. This matrix composition enables a submicron matrix porosity of around 44.5 %, which was measured using mercury intrusion porosimetry [30]. The Ox/Ox were fabricated using a fiber spraying process [12,13,20,21], with the solid content of the water-based slurry being 60 wt%. In addition to distilled water, 1.5 wt% dispersant (Sokalan PA15, BASF, Germany) and 26 wt% glycerol (99.5 % AnalaR NORMAPUR®, VWR, Germany), in relation to the solid content, were used as the continuous phase. To enable the vacuum bagging, 0.5 wt% of the total slurry mass of binder (PLEXTOL™ B 500, Synthomer plc, UK) were added before spraying.

As reported previously [8,22], the porosity was lowered by infiltration with zirconium-n-butoxide in butanol (Alfa Aesar™ Zirconium-n-butoxide, 80 % (w/w) in 1-Butanol). The conversion of the precursor results in a sufficient decrease of porosity without damaging the fibers [8,11,22], therefore it was used in this study as well, in order to ensure the comparability of the results. All samples were infiltrated by the same batch of the precursor. The conversion of the precursor was carried out at 950 °C for 2 h in air after every infiltration, except for the last infiltration, where the samples were heat treated at 1225 °C for 2 h. Further information about the infiltration procedure can be found in our previous studies [8,22].

2.2. Processing

For the fabrication of the SF-Ox/Ox material, an automated fiber spraying process, which was already described in previous publications, was used [13,21,34]. During processing, a continuous fiber roving is chopped to fiber bundles of 14 mm length by a cutting unit before the chopped fiber bundles were ejected into the slurry beam. The cutting unit as well as the spray gun were attached to an industrial 6-axis robot (TX2-90L, Staubli International AG, Switzerland). The slurry was supplied using a pressure feeding container to a high-volume, low-pressure automatic spray gun where it was atomized. The chopped fiber bundles were infiltrated during flight and deposited on a mold layer by layer. A schematic illustration of the process can be seen in Fig. 2.

The used robot trajectory as well as the positioning of the toolhead were programmed in the same way as in our previous study [13], resulting in a movement speed of 0.32 m/s, a travel height of 400 mm and a jet spray angle of 65°. With these parameters, six single prepreg layers with a size of 300 × 300 mm² were sprayed and subsequently dried in a drying cabinet (FDL 115, Binder, Germany) for 1 h at 50 °C to activate the binder. Afterwards, the prepreg layers were conditioned for 12 h in a climate chamber (305SB / +10 IU, Weiss, Germany) at 25 °C temperature and a humidity of 54 %rH to adjust the tack. After the conditioning, two prepreg layers were stacked to result in a plate

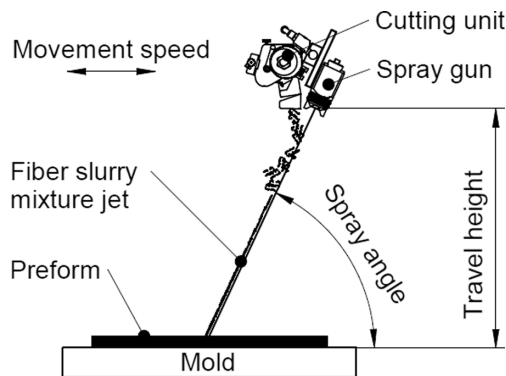


Fig. 2. Schematic illustration of the fiber spraying process, adapted from Winkelbauer et al. [13,21].

thickness of around 2 mm. After stacking, the prepregs were pressed in a vacuum bag for 2 h at room temperature before an additional drying at 60 °C for 12 h took place. After removing the vacuum bag, the green body was dried at 100 °C for 12 h and then sintered. The samples were heated to 1225 °C with a heating rate of 100 K/h and a dwell time of 2 h in air. The corresponding microstructure of an as-fired material can be seen in Fig. 3.

The resulting Ox/Ox were cut into bending bars with dimensions of $70 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ according to DIN EN ISO 17138, using a diamond wire saw (Well 6234, Well Diamantdrahtsägen GmbH, Germany). Due to the fabrication process, which leads to a random distribution of fibers and matrix, short fiber reinforced Ox/Ox are more heterogeneous than fabric reinforced Ox/Ox, as can be seen in Fig. 3. This leads to standard-deviations for strength and Young's modulus of around 15–20 %. In order to increase the statistical certainty for this application, 171 samples in total (19 per batch) were fabricated. To maintain comparability to our previous work [8,22], the porosity was lowered in an equal way by infiltrating zirconium-n-butoxide (Alfa Aesar™ Zirconium-n-butoxide, 80 % (w/w) in 1-Butanol). The samples were divided into nine batches with 19 samples each. One batch served for the determination of the “as-fired” properties of the material and as an overall reference. Another batch served as the “heat-treated” reference, which was not infiltrated but underwent all the heat treatments to determine their influence on the mechanical properties. The other seven batches were infiltrated up to seven times to lower the porosity of the

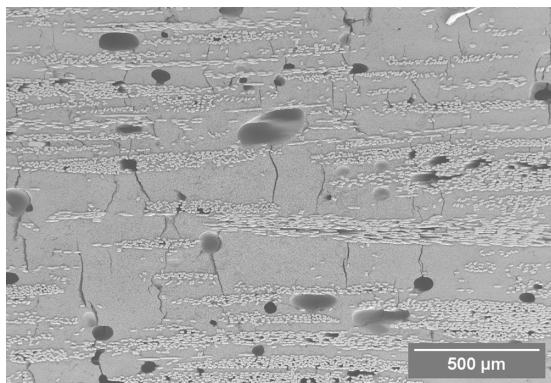


Fig. 3. SEM-image of an as-fired sample. Fibers and matrix as well as macropores and sintering cracks can be seen. The submicron-porosity is not visible due to the low magnification.

material while they underwent all seven heat treatment cycles.

The infiltration process was carried out in a desiccator in vacuum. The samples were evacuated for 1 h, followed by the addition of the precursor into the desiccator until it completely covered all samples. After 2 h in the precursor bath under vacuum, atmospheric pressure was restored and the samples were removed from the precursor bath and then hydrolyzed in air for 12 h at ambient conditions. The following heat treatment took place at 950 °C for 2 h to convert the precursor and oxidize remaining organic residues. No fiber degradation was expected since the long-term stability is guaranteed for 1000 °C according to the manufacturer [32]. The infiltration and heat treatment procedure took place up to seven times to gradually lower the total porosity. The last heat treatment was carried out at 1225 °C for 2 h to ensure a full crystallization of the precursor. For comparability reasons, the procedure was the same as in our previous studies [8,22].

2.3. Characterization

The apparent porosity was measured using the Archimedes' principle according to DIN EN 1389. It describes the total open porosity of the material. The skeletal density was measured by Helium pycnometry (Accu Pyc II 1340, Micromeritics, USA). Density measurement using He-pycnometry was carried out as a combination of ten samples ($30 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$) as a batch. Every batch was measured ten times. Since the porosity was completely open, the result of the test corresponded to the theoretical density of the bulk Ox/Ox, which can be used to determine the expected porosity based on the density change following the precursor infiltration.

The conversion behavior of the precursor was determined in detail in our previous study [8]. Thermogravimetric measurements (TG) showed that a ZrO₂ yield of around 27 wt% was achieved. The calculation of the amount of infiltrated precursor, which decreases the porosity, is based on the measurement of the skeletal density using Helium-pycnometry. The density of the pure precursor (5.75 g/cm³) was determined using the same method. Additionally, the open porosity of the as-fired material determined by Archimedes principle was needed.

First, the amount of precursor-derived monoclinic zirconia (x_{m-ZrO_2}) compared to the as-fired state was calculated using Eqs. (1) and (2). According to the rule of mixture, the skeletal density of the infiltrated sample ($\rho_{infiltrated}$) is the sum of the density of every component ($\rho_{precursor}, \rho_{as-fired}$) multiplied with the corresponding volumetric content of the single components (Eq. (1)). Eq. (2) calculates the amount of m-ZrO₂ after the infiltration(s).

$$\rho_{composite} = x_{m-ZrO_2} * \rho_{precursor} + (1 - x_{m-ZrO_2}) * \rho_{matrix} \quad (1)$$

$$x_{m-ZrO_2} = \frac{\rho_{composite} - \rho_{matrix}}{\rho_{precursor} - \rho_{matrix}} \quad (2)$$

x_{m-ZrO_2} denotes the proportion of zirconia in regard to total bulk volume. However, the zirconia was added to the volume of the already existing composite. Therefore, Eq. (3) is used to calculate X_{m-ZrO_2} , which is the proportion of volume added to the initially existing bulk composite volume.

$$X_{m-ZrO_2} = \frac{x_{m-ZrO_2}}{(1 - x_{m-ZrO_2})} \quad (3)$$

Eqs. (1) to (3) were based on the skeletal density measured by Helium pycnometry. Therefore, the corresponding volume excluded all open porosity and X_{m-ZrO_2} relates only to the volume expansion based on the bulk volume consisting of fibers and matrix.

In order to calculate the volume expansion of the Ox/Ox, its porosity, measured by Archimedes' principle, has to be taken into account. The fraction of porosity $x_{Porosity}$ of the as-fired samples was used to determine the bulk volume of the samples before infiltration and together with the X_{m-ZrO_2} of Eq. (3), the expanded bulk volume is determined. The

result can be subtracted from 1 to give the expected porosity Φ_{expected} after the infiltration in question (Eq. (4)).

$$\Phi_{\text{expected}} = (1 - ((1 + X_{m-ZrO2}) * (1 - X_{\text{Porosity}}))) * 100 \quad (4)$$

According to the increase in skeletal density from 4.2 g/cm³ to 4.4 g/cm³ and the use of Eqs. (1) to (4), the remaining porosity after the infiltrations should be in the range of 35 % and 29 %, which corresponds to a matrix porosity of 47–39 %. The measured decrease in porosity aligned well with the calculated one, as can be seen in Fig. 4.

The microstructure was investigated by scanning electron microscopy (SEM, Sigma 300 VP, Zeiss, Germany). Before SEM analysis, the samples were embedded in resin and then ground and polished. To reveal the microstructure of the Ox/Ox, the resin was burned out at 700 °C for 2 h in air.

The bending strength was measured using a three-point bending-test according to DIN EN ISO 17138. Our universal testing machine (Z050 TEW AllroundLine, ZwickRoell, Austria) was equipped with a 5 kN force measuring cell. Testing speed was set to 1 mm/min with a support span of 50 mm. The displacement was measured optically with a video extensometer. The static Young's modulus was calculated by the slope of the stress-strain-curve of the bending tests. For comparison, the dynamic Young's modulus was measured using impulse excitation technique (IET, MK7 Advanced, GrindoSonic, Belgium) according to ASTM E 1876–01.

In order to examine the cracks leading to failure after the bending test, the tensile side of the samples were sprinkled with graphite powder (d50 = 4 μm) and washed with acetone. The graphite primarily deposited in the cracks, creating a high contrast between the crack and the intact sample surface and enabling the examination using an optical microscope (DSX 1000, Olympus, Japan).

3. Results and discussion

3.1. Porosity decrease

The porosity of the samples was lowered with every infiltration and heat treatment step. Starting with an initial matrix porosity of 52 %, the porosity of the samples was lowered to 38 % after seven infiltrations. After three infiltrations, it was not possible to access some of the pore channels by the precursor anymore, resulting in a decrease of infiltration efficiency. This behavior is comparable to our previous work [8,22].

The matrix porosity consists of the fine scaled submicron matrix porosity caused by the powder mixture and a macroporosity, which is caused by the manufacturing process. The mechanical properties are mainly governed by the submicron porosity. In addition, the infiltration cycles mainly affect the submicron porosity due to its high capillary

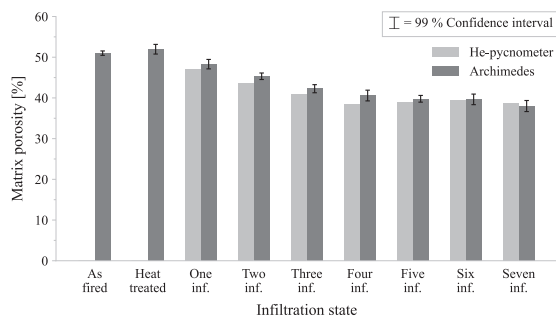


Fig. 4. Decrease in matrix porosity measured by Archimedes' principle and calculated based on the skeletal density measurement using He-pycnometry. The decrease of the porosity can be attributed to the increasing amount of converted zirconia precursor within the infiltrated samples. The values correspond well with the porosity measurement using Archimedes' principle.

forces. Therefore, to achieve comparable results, the macroporosity must be calculated and deducted from the matrix porosity to reveal the effect of the infiltrations on the submicron matrix porosity. The formula for this purpose was provided by Puchas et al. [30]. The study, which used the same matrix system, showed that Ox/Ox with good properties generally has a submicron matrix porosity (Φ_{standard}) of 44.4 ± 1.7 %. The amount of macropores can be calculated using Eqs. (5) and (6).

$$\Phi_{\text{Matrix}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Matrix,Bulk}}}{\rho_{\text{Matrix,theor.}}}\right) * 100\% \quad (5)$$

$$\Phi_{\text{Macro}} = (\Phi_{\text{Matrix}} - \Phi_{\text{standard}}) * (1 - FVG) \quad (6)$$

The calculated percentage of macropores was 4.8 %, which corresponded to the total sample volume. Since the submicron porosity is primarily filled by the precursor, it can be assumed that the macroporosity stays the same for all sample sets. This assumption enabled the calculation of the submicron matrix porosity for every sample set. The decrease of the submicron matrix porosity from 46 % to 32 % is displayed in Fig. 5. A Tukey test was performed to check the statistical significance of the results compared to the heat-treated sample. With a p-value of below 0.001, every infiltration step up to and including the third infiltration caused a significant porosity decrease. The decrease aligned well with the data derived from our previous work [8].

The SEM images of the samples showed a uniform densification with every step. Fig. 6 displays the comparison of the heat-treated samples with a sample after seven infiltration steps. With the decrease in matrix porosity, the fiber matrix bonding was more pronounced, which resulted in a higher degree of plane-polishing of the sample after seven infiltration steps (Fig. 6b). The characteristic peanut-shape of the fibers is well known for 10,000 den fiber rovings and is caused by drying high filament fiber bundles during the fabrication process. The properties of the fibers are not influenced by its shape [35].

3.2. Influence of decreased porosity on mechanical properties

3.2.1. Influence of the heat treatment

After every infiltration, a heat treatment must be performed for 2 h at 950 °C in air to convert the precursor and oxidize any carbon residues. Therefore, the infiltrated samples were exposed to high temperatures for a longer period, which can cause fiber degradation, even if the heat treatments were carried out below the temperature given for long term stability by the manufacturer [32]. In order to exclude the influence of

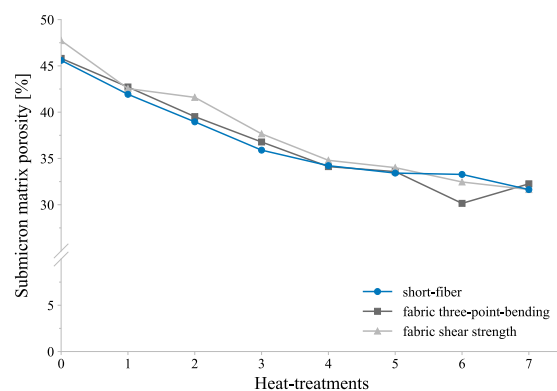


Fig. 5. Submicron matrix porosity curves for short fiber reinforced samples compared with fabric reinforced samples of our previous study [8]. The decrease in submicron matrix porosity is comparable and independent from long or short fiber reinforcement, since the macropores were not filled during the infiltrations and the submicron matrix porosity was the same for both, because the same matrix was used.

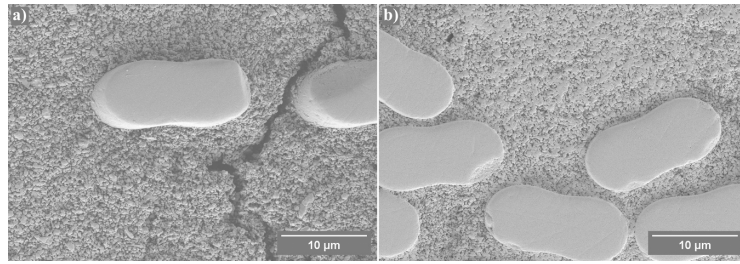


Fig. 6. a) SEM pictures of a heat-treated and b) seven times infiltrated sample. Due to the higher porosity, the matrix around the fibers crumbled during grinding and polishing. The densification due to infiltration led to a higher bonding to the peanut-shaped fibers. Therefore, the degree of matrix crumbling decreased in comparison to the heat-treated state, resulting in a surface with a higher planarity and some ground matrix grains.

the heat treatment, samples without infiltrations but with heat-treatment were compared to as-fired samples. As it can be seen in Fig. 7, the three-point-bending strength as well as the Young's modulus and fracture strain remained the same for both sample sets and were comparable to the results of our previous studies [13,21].

According to these results, no fiber degradation took place during the heat treatments. Thus, the changes seen in the behavior of the infiltrated samples can solely be attributed to the change in submicron porosity.

3.2.2. Influence of the decreased porosity

The Young's modulus was measured non-destructively by the impulse excitation technique (IET) as well as mechanically using the slope of the stress strain curve during the bending test. Thus, it was possible to compare the results of both methods and to test the IET method for short fiber reinforced Ox/Ox. The results displayed in Fig. 8 show the comparison between IET and mechanical testing, as well as the influence of the porosity on the Young's modulus of all sample sets. With decreasing porosity, the mechanically tested modulus increased from 40 ± 10 GPa to 82 ± 12 GPa. Starting with the second infiltration, the change of the Young's modulus is statistically significant ($p = 0.01$) compared to the heat-treated sample. The IET values showed the exact same behavior but displayed overall higher values, starting at 44 ± 9 GPa until 88 ± 14 GPa was reached (Fig. 7). The difference between both value-sets was also affected by the porosity. While the measurement of the heat-treated samples differed by 3 GPa, the difference rose gradually with every infiltration until a difference of 6 GPa for the seven times infiltrated samples was reached. Nevertheless, both methods provided comparable results. Thus, the IET is a valid, nondestructive alternative for measuring the Young's modulus of Ox/Ox CMC.

The heat-treated reference sample exhibited a bending strength of 85 ± 19 MPa and a submicron matrix porosity of 46 ± 2 %. With every

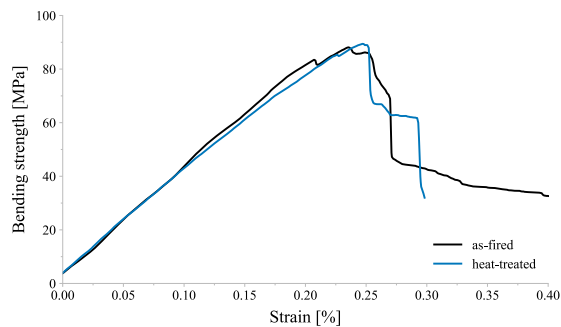


Fig. 7. Comparison of the mechanical behavior of an as-fired and a heat-treated sample. Strength, Young's modulus and fracture strain remained the same after the heat treatments. Therefore, the heat treatments did not influence the properties of a short fiber reinforced Ox/Ox.

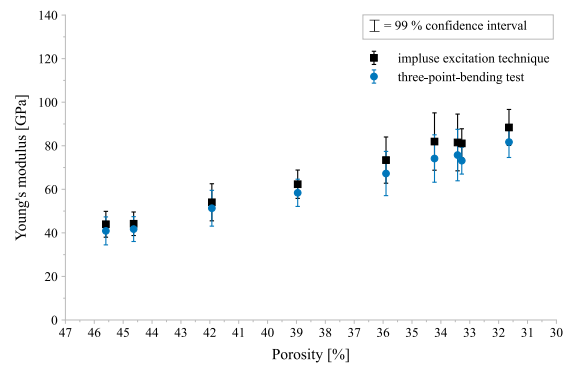


Fig. 8. The Young's modulus increases with decreasing porosity. This can be determined non-destructively using IET as well as destructively in a three-point-bending test. The obtained values are comparable, but IET does provide overall higher values.

infiltration step, the submicron matrix porosity decreased until a minimum of 32 ± 2 % was reached after seven infiltrations. With decreasing porosity, the bending strength increased up to 120 ± 23 MPa. According to the Tukey test, the changes compared to the heat-treated sample are statistically significant after four infiltrations and above. The fracture strain decreased with a lower porosity, starting at 0.25 ± 0.05 % and reaching after seven infiltrations 0.16 ± 0.03 % (Fig. 9). Starting with three infiltrations, the changes in fracture strain are statistically significant.

While the increase of the bending strength deviated significantly

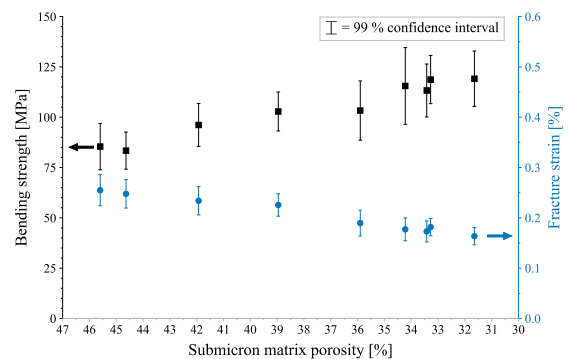


Fig. 9. The bending strength increased with decreasing submicron matrix porosity while the fracture strain decreased at the same time.

compared to the decreasing bending strength described in our previous study for fabric reinforced Ox/Ox, the decrease in strain was in line with our previous results. This difference can be explained by the crack propagation at the fiber-matrix interface within both samples. Evans et al. [24] described the crack propagation behavior at fiber-matrix interfaces with different aligned fibers, which is based on the work of He and Hutchinson [23]. At a higher fiber inclination, the requirements to achieve crack deflection in a CMC are less stringent [24]. The orientation of the fibers was determined in our previous study [21], which showed only a negligible orientation of the spraying process in the 0° orientation (below 1 %). Therefore, a random distribution of the fibers in a sprayed layer can be assumed. The fracture of the fibers is vertical to the load direction. Considering the differences in fiber alignment between short fiber and a fabric reinforced material, it is plausible that cracks appear more often at a 90° angle in a fabric reinforced material due to the higher alignment in load direction than in a quasi-isotropic alignment present in a short fiber reinforced material. As it was described in our previous work [8,22], the damage tolerant behavior is lost between 37 % and 34 % porosity for a fabric reinforced Ox/Ox. However, the prediction only covers the appearance of cracks at a 90° angle. For lower angles, the crack-deflection-line is not passed (Fig. 1), indicating the possibility of maintaining damage tolerant fracture behavior at lower porosity. As a result, the more isotropic fiber orientation of short fiber reinforced samples enabled the retention of a damage tolerant fracture behavior at a lower porosity compared to the fabric reinforced sample (Fig. 10).

Despite the differences in the behavior compared to the fabric reinforced material, the increasing strength of the SF-Ox/Ox was discussed in literature as well. The strength of a short fiber reinforced Ox/Ox-material manufactured with direct ink writing increased with up to three infiltrations [36]. A further densification additionally showed a loss in strength, which is in line with our previous publication on fabric reinforced Ox/Ox [8]. Nevertheless, the potential of an even higher strength for SF-Ox/Ox due to a denser matrix was shown.

3.2.3. Comparison of the behavior with fabric reinforced material

As described in the previous chapter, the increase of the bending strength while simultaneously maintaining the damage tolerance of the SF-Ox/Ox deviated from the behavior of a fabric reinforced material with the same matrix. The fabric reinforced material lost the crack deflection capability at the latest with a porosity of 34 % and below while the bending strength decreased with every infiltration step starting with the first one (Fig. 11) [8].

Both materials (short fiber and fabric reinforced) exhibit the same behavior regarding the Young's modulus as well as the strain at break. The Young's modulus increased in both materials with every infiltration step while the strain at break decreased. The differences were attributed

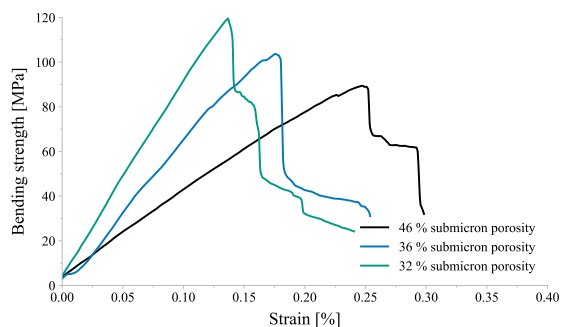


Fig. 10. Comparison of the fracture behavior of short fiber reinforced samples with different submicron porosity. The bending strength as well as the Young's modulus increased with decreasing porosity. The damage tolerant behavior was still present with a submicron matrix porosity of 32 %.

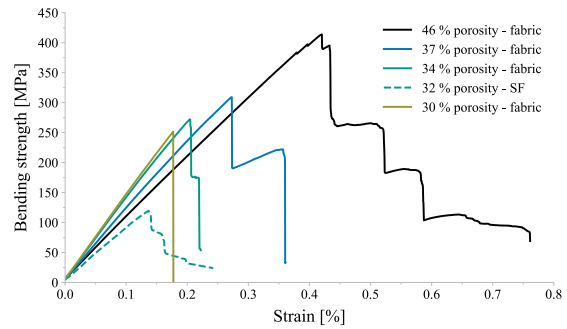


Fig. 11. Fracture behavior of fabric reinforced Ox/Ox with decreasing submicron porosity according to our previous study [8]. The damage tolerant behavior is completely lost between 37 % and 34 % submicron porosity. In contrast to the findings of the recent study, the bending strength as well as the fracture strain decreased with decreasing porosity. SF-Ox/Ox provide a damage tolerant behavior even at a submicron porosity of 32 %.

to the different fiber alignment and the more isotropic nature of the short fiber-reinforced material compared to the fabric reinforced material. In order to better emphasize the differences between the types of fiber reinforcements, Fig. 12 shows the crack pattern of SF-Ox/Ox as well as fabric reinforced Ox/Ox at around 47 %, 36 % and 32 % submicron matrix porosity.

The crack pattern at a porosity of 47 % corresponds to the crack deflection behavior of the material in the heat-treated state. While the crack of the SF-Ox/Ox can be seen clearly with many changes of the crack direction, the fabric reinforced material shows no clearly discernible single crack. The grey areas within the bundles indicate the destruction of inter-bundle matrix regions while the fibers themselves are still intact. This behavior changes drastically with the infiltrations leading to a porosity of around 36 %. While the crack propagation in the SF-Ox/Ox only shows minor changes, the fabric reinforced material now shows a clear, fairly straight crack pattern. With a porosity of 37 %, the damage tolerant behavior was still detectable, but the properties decreased due to the inferior crack deflection potential [8]. At 32 % porosity, the crack propagation of the SF-Ox/Ox is also quite straight but variations in the pathway are still clearly visible. The fabric reinforced material, however, shows nearly no crack deflection, resulting in a straight line and a brittle behavior in the bending tests, as it can be seen in Fig. 11 [8]. Since the only difference between the materials is the type of fiber reinforcement, the changes of the crack pattern can be related to the use of short fibers instead of fabric. With the higher potential for crack deflection, denser matrix systems can improve the properties of the short fiber material by providing higher strength with the same cost efficient use of short fibers while still maintaining a damage tolerant fracture behavior. Additionally, a denser matrix system enables a higher interlaminar shear strength [8], thereby improving a natural disadvantage of porous Ox/Ox.

In the presented study, the matrix porosity was varied between 46 % and 32 % to investigate the evolution of the damage tolerant behavior. Even at 32 % submicron porosity, the short fiber reinforced Ox/Ox exhibited damage tolerant fracture behavior. However, the decreasing fracture strain with increasing numbers of infiltrations shows the same tendency as for the fabric reinforced samples. The increasingly straight crack pattern after bending also showed the decreasing ability for crack deflection. It can be therefore concluded, that a loss of damage tolerant fracture behavior would take place with a further decreasing porosity. The strength increase after the infiltrations can be explained by a stronger matrix, which can withstand higher forces and provide a better load-transfer to the fibers. Future research should investigate the possibility of a different matrix system to enable a lower porosity directly in the manufacturing process, since the impregnation and pyrolysis

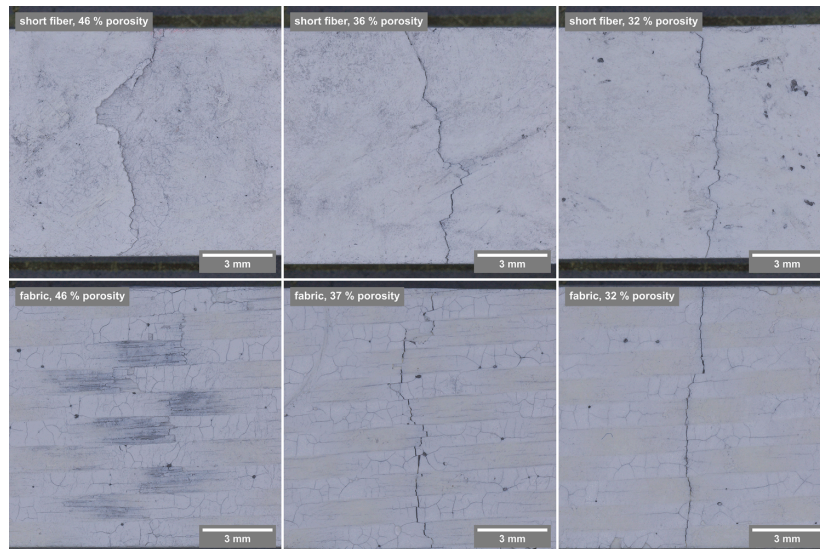


Fig. 12. Optical microscope images of the crack after testing the SF-Ox/Ox (upper images) as well as the fabric reinforced Ox/Ox (lower images) with the same matrix. The total pathway of the crack gets shorter with decreasing porosity, indicating less crack deflection within the sample. While the SF-Ox/Ox still showed crack deflection at a porosity of around 32 %, the pathway of the fabric reinforced material is nearly straight, indicating the brittle behavior detected during testing.

method is too time consuming to be used for cost-sensitive industrial applications.

4. Conclusion

This study investigated the influence of the submicron matrix porosity on the flexural strength of a short fiber reinforced all-oxide ceramic matrix composite (SF-Ox/Ox) for the first time. The submicron matrix porosity was decreased from 46 % to 32 % with up to seven infiltration cycles with zirconium-n-butoxide. Heat treatments at 950 °C after every infiltration ensured the transformation of the precursor. The porosity dependent behavior of the short fiber reinforced Ox/Ox material was compared with a fabric reinforced material of our previous study [8]. Contrary to the results of the fabric reinforced material, the bending strength increased from 85 ± 19 MPa to 120 ± 23 MPa with decreasing porosity while maintaining a damage tolerant behavior. The comparison of the crack paths clearly showed crack deflection in the SF-Ox/Ox at a submicron porosity of 32 % while the crack propagation of a similar fabric reinforced material was linear. Microcracking and therefore the crack propagation within the matrix is influenced by the porosity of the system. With a denser system, less microcracking occurs and the strong fiber matrix bonding as well as the angle of the crack propagation towards the fibers become more important. Since the fibers are randomly distributed, the angles of a crack propagation towards the fibers differs widely, rendering the crack penetration into the fibers less likely. Thus, lowering the porosity can be a suitable way to increase the fiber dominated as well as matrix-dominated properties of SF-Ox/Ox, leading to a wider range of applications due to the higher strengths. Especially the potential benefits of the higher interlaminar shear strength due to a denser matrix are of great interest for the material system, even compared to fabric reinforced material. Additionally, the development of a new matrix material can be tailored more effectively towards a denser matrix with higher strength knowing the damage tolerant behavior will remain. Our study showed clearly that the known restrictions for crack deflection behavior seen in fabric or other continuous fiber reinforced materials cannot be fully applied to short fiber reinforced material. This opens up new areas of research to further improve short fiber-reinforced all-oxide ceramic matrix composites.

CRediT authorship contribution statement

Stefan Schafföner: Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization. **Georg Puchas:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Lukas Wagner:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization.

Funding

This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under grant agreement 518255159 (FlexFiber).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] M. Janowski, K. Bock, J. Moosburger-Will, D. Koch, Fracture of all-oxide ceramic composites: Crack path analysis by surface strain monitoring, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 21 (2024) 2663–2670, <https://doi.org/10.1111/ijac.14624>.
- [2] X. Chen, H. Liu, R. Jiang, X. Sun, Microstructure, mechanical properties and thermal shock behavior of 2.5D oxide fiber preform reinforced oxide matrix composites, *Ceram. Int.* 50 (2024) 17020–17033, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.179>.
- [3] X. Sun, Z. Tian, R. Jiang, H. Liu, Slurry infiltration and sintering cycle-dependent mechanical properties of 3D oxide/oxide ceramic matrix composites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 21 (2024) 655–663, <https://doi.org/10.1111/ijac.14592>.
- [4] X. Sun, Z. Tian, H. Liu, R. Jiang, Y. Jiang, Microstructure and mechanical properties of a three-dimensional oxide/oxide composite after long-term thermal exposure, *Adv. Eng. Mater.* 26 (2024), <https://doi.org/10.1002/adem.202301925>.
- [5] X. Chen, X. Lv, H. Liu, R. Jiang, X. Sun, Effect of matrix microstructure on micro- and macro-mechanical properties of 2.5D woven oxide fiber reinforced oxide matrix composites, *Compos. Commun.* 52 (2024) 102159, <https://doi.org/10.1016/j.coco.2024.102159>.

- [6] H. Liu, R. Jiang, X. Sun, X. Chen, G. Deng, Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/Al₂O₃ composite densified through a slurry infiltration and sintering process, *J. Mater. Res. Technol.* 25 (2023) 2925–2935, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.167>.
- [7] F. Yang, Y. Jiang, R. Jiang, H. Liu, Y. Zhang, X. Sun, Microstructure, mechanical properties and thermal stability of Al₂O₃/Al₂O₃ ceramic matrix composites obtained from submicron-sized powders, *Ceram. Int.* 50 (2024) 9710–9720, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.289>.
- [8] L. Wagner, G. Puchas, W. Krenkel, S. Schafföner, Influence of matrix densification on the properties of weak matrix oxide fiber composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 164 (2023) 107274, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107274>.
- [9] F.W. Zok, Developments in oxide fiber composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3309–3324, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x>.
- [10] C.G. Levi, F.W. Zok, J.-Y. Yang, M. Mattoni, J.P.A. Löfvander, Microstructural design of stable porous matrices for all-oxide ceramic composites, *Int. J. Mater. Res.* 90 (1999) 1037–1047, <https://doi.org/10.1515/ijmr-1999-901213>.
- [11] T. Wamser, S. Scheler, B. Martin, W. Krenkel, Novel oxide fiber composites by freeze casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3827–3833, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.015>.
- [12] G. Puchas, W. Krenkel, Neuartige Herstellungsverfahren für oxidkeramische Faserverbundwerkstoffe, *DGMiALOG Mater. Und Werkst.* 1 (2018) 34–41.
- [13] J. Winkelbauer, G. Puchas, W. Krenkel, S. Schafföner, Short fiber spraying process of all-oxide ceramic matrix composites: a parameter study, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 20 (2023) 754–767, <https://doi.org/10.1111/ijac.14196>.
- [14] H.M. Tülimen, T. Hanemann, M.J. Hoffmann, R. Oberacker, V. Piotter, Process development for the ceramic injection molding of oxide chopped fiber reinforced aluminum oxide, *Key Eng. Mater.* 742 (2017) 231–237, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.742.231>.
- [15] H.M. Tülimen, T. Hanemann, V. Piotter, D. Stenzel, Investigation of feedstock preparation for injection molding of oxide–oxide ceramic composites, *J. Manuf. Mater. Process* 3 (2019) 9, <https://doi.org/10.3390/jmmp3010009>.
- [16] V. Piotter, M. Tuoluemen, T. Hanemann, M.J. Hoffmann, B. Ehreiser, Powder Injection Molding of Oxide Ceramic CMC, *Key Eng. Mater.* 809 (2019) 148–152, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.809.148>.
- [17] J.H.M. Stiller, D. Nestler, S. Uhlmann, M. Kausch, G. Rauchs, L. Kroll, Additive manufacturing of short fiber oxide ceramic matrix composite: process analysis and material properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2024), <https://doi.org/10.1111/ijac.14842>.
- [18] A. Hadian, J. Duckek, A. Parrilli, A. Liersch, F. Clemens, Additive manufacturing of fiber-reinforced zirconia-toughened alumina ceramic matrix composites by material extrusion-based technology, *Adv. Eng. Mater.* (2024), <https://doi.org/10.1002/adem.202302158>.
- [19] M. Böttcher, D. Nestler, J. Stiller, L. Kroll, Injection moulding of oxide ceramic matrix composites: comparing two feedstocks, *Key Eng. Mater.* 809 (2019) 140–147, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.809.140>.
- [20] W. Krenkel, S. Flauder, G. Puchas, Short fiber ceramic matrix composites (SF-CMCs), *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas, Elsevier*, 2021, pp. 260–276, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00071-0>.
- [21] J. Winkelbauer, G. Puchas, S. Schafföner, W. Krenkel, Short fiber-reinforced oxide fiber composites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 19 (2022) 1136–1147, <https://doi.org/10.1111/ijac.13931>.
- [22] L. Wagner, G. Puchas, S. Flauder, B. Martin, S. Schafföner, Matrix fracture energy as a function of porosity for all oxide ceramic matrix composites, *Ceram. Int.* (2025), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.08.414>.
- [23] M.-Y. He, J.W. Hutchinson, Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials, *Int. J. Solids Struct.* 25 (1989) 1053–1067, [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(89\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0020-7683(89)90021-8).
- [24] A.G. Evans, M.Y. He, J.W. Hutchinson, Interface debonding and fiber cracking in brittle matrix composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 2300–2303, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06079.x>.
- [25] M.Y. He, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: Role of residual stresses, *Int. J. Solids Struct.* 31 (1994) 3443–3455, [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(94\)90025-6](https://doi.org/10.1016/0020-7683(94)90025-6).
- [26] M.A. Mattoni, J.Y. Yang, C.G. Levi, F.W. Zok, Effects of matrix porosity on the mechanical properties of a porous-matrix, all-oxide ceramic composite, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2594–2602, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01059.x>.
- [27] M.G. Holmquist, F.F. Lange, Processing and properties of a porous oxide matrix composite reinforced with continuous oxide fibers, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1733–1740, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03548.x>.
- [28] H. Li, F. Yang, B. Zhang, Y. Guo, W. Han, T. Zhao, W. Qiu, Preparation and characterization of Nextel 720/alumina ceramic matrix composites via an improved prepreg process, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 19 (2022) 1970–1980, <https://doi.org/10.1111/ijac.14037>.
- [29] F. Lindner, G. Puchas, S. Schafföner, Novel measuring method for prepreg processability of oxide fiber ceramic matrix composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 162 (2022) 107131, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107131>.
- [30] G. Puchas, S. Möckel, W. Krenkel, Novel prepreg manufacturing process for oxide fiber composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5930–5941, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.064>.
- [31] F. Lindner, G. Puchas, F. Wich, S. Hariri, S. Schafföner, Mechanical and thermal properties as a function of matrix composition of all-oxide ceramic matrix composites fabricated by a sequential infiltration process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 45 (2025) 116978, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116978>.
- [32] 3M Advanced Materials Division, 3M Nextel Ceramic Fibers and Textiles: Technical Reference Guide, (2021).
- [33] J. Helbig, WeT Processing of Nanosized Ceramic Particles, ETH, Zurich, 2000, <https://doi.org/10.3929/ethz-a-003876189>.
- [34] F. Viessmann, D. Henrich, G. Puchas, S. Schafföner, L. Wagner, Simulating material deposit for fiber sprayed composites using beta paint distribution, *Ann. Sci. Soc. Assem. Handl. Ind. Robot. (Appear)* (2024).
- [35] J. Lincoln, B. Jackson, A. Barnes, A.R. Beaber, L. Visser, Oxide-Oxide Ceramic Matrix Composites - Enabling Widespread Industry Adoption, in: *Adv. High Temp. Ceram. Matrix Compo Sites Mater. Sustain. Dev. Ceram. Trans. Vol. CCLXIII*, Vol. 263, First Ed., 2017: pp. 401–412, <https://doi.org/10.1002/9781119407270.ch38>.
- [36] R. Malik, S. Zhou, Z.L. Li, O. Gavalda Diaz, F. Bouville, E. Saiz, Direct ink writing of alumina-fiber reinforced alumina-matrix composites: processing and mechanical behavior, *Addit. Manuf.* 99 (2025) 104671, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2025.104671>.

B Python-Skript

Nachfolgend ist das kommentierte Skript für die Berechnung der Bruchenergie dargestellt. Zum Ausführen der Datei wurde die IDE Spyder und eine auf „miniconda“ basierende Python3-Installation verwendet. Die Quelldaten wurden im Pfad „Daten/Abmessungen.csv“ sowie „Daten\Kraft-Weg-Kurven“ des root-Verzeichnisses der Ausführungsdatei hinterlegt. Die Spalten der „Abmessungen“-Datei müssen durch ein Semikolon getrennt sein. Die Kraft-Weg-Kurven müssen im entsprechenden Ordner mit der jeweiligen Probenbezeichnung als Dateinamen im Dateiformat „.cvs“ abgespeichert sein und die Spalten der jeweiligen Datei müssen durch ein Komma getrennt sein. Für die Kompatibilität der Dateien mit Pandas müssen alle „.csv“ mit „UTF-8“-Kodierung abgespeichert sein.

Der Export der Berechnungen erfolgt im „.txt“-Format in den Ordner „./Export“ innerhalb des Ausführungsverzeichnisses.

```
#Laden der Python-Pakete für das Skript
import os;
import glob;
import scipy;
import pandas as pd;

#Festlegen von Startparametern
print('Bitte Dateiname eingeben!')
Name = input() #Abfrage des Dateinamens
WertFaser=20 #Festlegen der Bruchenergie der N610-Fasern

#Erstellen einer Datei für den Export und Formatieren der Kopfzeile
Exportdatei = open('./Export/'+Name+' - Bruchenergie.txt', 'w+')
Exportdatei.write('Bezeichnung;Brucharbeit [Nm];Bruchenergie [Nm/m];
→ Fläche [mm2]; Maximalkraft [N]; Spannung [MPa]; Verhältnis für
→ '+str(WertFaser)+' J/m2 \n')

#Import von "Abmessungen.csv" zum Berechnen der Bruchfläche
```

```
Abmessungen=pd.read_csv('Daten/Abmessungen.csv', sep=';')

#setzt Arbeitspfad für die Kraft-Weg-Kurven und deren Dateieindung
os.chdir('Daten\Kraft-Weg-Kurven')
Dateieindung = 'csv'

#Kopiert die Bezeichnung aller Dateien mit der Endung "Dateieindung"
Alle_Dateien = [i for i in glob.glob('*.{}'.format(Dateieindung))]

#Führt für jeden Eintrag in "Alle_Dateien" folgende Schritte aus:
for f in Alle_Dateien:
    Dateiname = os.path.basename(f) #Festlegen der Dateibezeichnung
    split_filename = Dateiname.split('.') #Trennung von Dateieindung
    Bezeichnung = split_filename[0] #Festlegen der Probenbezeichnung

    Flaechе='Nicht Definiert' #Definition der Fläche für Abbruch

    #Zuordnung der Bruchfläche mit "Bezeichnung" aus "Abmessungen"
    FlaechеPD=Abmessungen[Abmessungen['Name']==Bezeichnung]
    Flaechе=FlaechеPD.iloc[0]['A / mm2'] #Ändern des internen Formats

    #Prüfung, ob eine Bruchfläche für Berechnung vorhanden ist
    if Flaechе == 'Nicht Definiert':
        print('Bitte für '+Bezeichnung+' Rissfläche eingeben oder
        → Datei "Abmessungen" auf Fehler prüfen!')
        Flaechе=float(input())

    if Flaechе == 0:
        print('Bitte für '+Bezeichnung+' Rissfläche eingeben oder
        → Datei "Abmessungen" auf Fehler prüfen!')
        Flaechе=float(input())

    Kurve=pd.read_csv(Dateiname, sep=',') #Import der Kraft-Weg-Kurve
```

```
Brucharbeit=scipy.integrate.trapezoid(Kurve["Standard
↳ force"],Kurve["Deformation"]/1000) #Integration
Bruchenergie=Brucharbeit/(Flaeche/1000000) #Bruchenergie in J/m²
Verhältnis=Bruchenergie/WertFaser #relative Bruchenergie

#Runden auf 10, 5 und 3 Stellen
BrucharbeitGer=round(Brucharbeit,10)
BruchenergieGer=round(Bruchenergie,5)
Verhältnis=round(Verhältnis,3)

#Schreiben der berechneten Werte in die geöffnete Exportdatei
Exportdatei.write(F'{Bezeichnung};{BrucharbeitGer};
↳ {BruchenergieGer};{Flaeche};{Verhältnis}\n')

#Ende des Loops, schließen der Exportdatei
Exportdatei.close()
```

Danksagung

Eine Dissertation ist eine besondere Herausforderung, die ohne Hilfe wohl kaum zu bewältigen ist. Daher ist es mir ein besonderes Anliegen, mich an dieser Stelle zu bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Schafföner bedanke ich mich für die Betreuung und die Möglichkeit, meine Ideen für die Arbeit umzusetzen und durch seinen Rat zum Erfolg zu führen. Bei Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Daisy Nestler bedanke ich mich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu verfassen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Walter Krenkel danke ich für die Betreuung bis zu seinem Ruhestand.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter der Arbeitsgruppe Pulvertechnologie, Georg Puchas. Ohne sein Zutun wäre die Arbeit in so mancher Sackgasse gelandet und wäre heute nicht das, was sie ist. Darüber hinaus sorgte er stets für kulinarische Highlights und erweiterte auch außerhalb der Universität meinen Horizont!

Bedanken möchte ich mich auch bei den Kollegen Felix, Felix und Jan-Felix, die mich schon im Studium begleitet und den gemeinsamen Wechsel in den Berufsalltag (bzw. die gemeinsame Promotion – geteiltes Leid ist halbes Leid) dadurch besonders angenehm gemacht haben. Außerdem möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die vielen spaßigen Momente bei Bernd Martin, Sven Scheler, Walter Müller, Werner Reichstein, Ilaria Bombarda, Philipp Rank, Michelle Hartbauer, Dr. Stefan Flauder, Dr. Nico Langhof, Wolfgang Freudenberg, Melissa Moos sowie den ehemaligen Kollegen Dr. Jonas Winkelbauer, Dr. Thorsten Opel, Ferdinand Dömling, Matthias Meiser, Dr. Carolin Sitzmann und Alexander Held bedanken. Bei Florian Schwedler bedanke ich mich für seine tatkräftige Hilfe durch diverse studentische Arbeiten.

Mein herzlicher Dank gilt natürlich auch allen nicht namentlich genannten Kollegen, Kolleginnen, Studentinnen und Studenten, die meine Arbeit am Lehrstuhl erleichtert, bereichert und unterhaltsam gestaltet haben.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Sie haben und hatten immer ein offenes Ohr für mich und stehen mir bei allem mit Rat zur Seite!