

Johann Riesch

## **Entwicklung und Charakterisierung eines wolframfaserverstärkten Wolfram-Verbundwerkstoffs**

**IPP 17/39  
Dezember, 2013**

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Leichtbau

Entwicklung und Charakterisierung eines  
wolframfaserverstärkten Wolfram-Verbundwerkstoffs

Johann Riesch

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

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. mont. habil, Dr. h.c. Ewald Werner

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Baier  
2. Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Christian A.E. Linsmeier

Die Dissertation wurde am 08.05.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 01.10.2012 angenommen.



# Kurzfassung

Aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaftskombination ist der Einsatz von Wolfram in hochbelasteten Teilen eines Fusionsreaktors höchst erwünscht. Der Einsatz, vor allem als Strukturmaterial, ist durch seine inherente Sprödigkeit und damit fehlende Schadenstoleranz stark beschränkt. Mit großem Aufwand wird versucht, Schadenstoleranz und Duktilität zu schaffen. Bisherige Versuche sind extrem aufwendig und ein überzeugender Durchbruch wurde noch nicht erzielt. Vor allem die Stabilität des zähen Verhaltens, d. h. der Widerstand gegen Versprödung als Folge von Rekristallisation oder Strahlungsschäden, ist ein bis dato ungeklärtes Problem. In dieser Arbeit wird ein neuartiger faserverstärkter Verbundwerkstoff aus Wolfram vorgestellt, der eine signifikante Verbesserung der Eigenschaften erreicht.

Wolframfaserverstärktes Wolfram ( $W_f/W$ ) ist ein Verbundwerkstoff, der aus gezogenem Wolframdraht und einer Matrix aus chemisch abgeschiedenen Wolfram besteht. Mit  $W_f/W$  wurde ein Verbundwerkstoff geschaffen, der die Ausnutzung der Festigkeits- und Duktilitätssteigerung durch extreme Kaltverformung im Wolframdraht mit extrinsischen Mechanismen der Zähigkeitssteigerung kombiniert. Dieses Verbundwerkstoffkonzept ermöglicht die Herstellung von großen Bauteilen, die aus extrem festen und duktilen Komponenten bestehen und Schadenstoleranz besitzen. Extrinsische Mechanismen erlauben auch eine Zähigkeitssteigerung von spröden Komponenten, weshalb die Zähigkeit in  $W_f/W$  Toleranz gegenüber Versprödung besitzt.

Durch umfangreiche analytische und experimentelle Untersuchungen wurde eine Herstellungsmethode für  $W_f/W$  entwickelt. Das neue Konzept verbindet die bekannte chemische Beschichtungstechnik für Wolfram mit der oftmals angewendeten Technik der Gasphaseninfiltration zur Herstellung faserverstärkter Verbundwerkstoffe wie z. B.  $SiC_f/SiC$ . Für die Herstellung von  $W_f/W$  wurde die chemische Gasphaseninfiltration von Wolfram (W-CVI) konzipiert und angewendet. Sie ermöglicht als einziges Herstellungsverfahren die Synthese von  $W_f/W$  bei einer Temperatur im Bereich von 700 K und ohne mechanische Belastung. Dadurch ist es möglich, die Faseranordnung und -integrität sowie die Grenzflächen zwischen Faser und Matrix zu erhalten. Durch die Anwendung von W-CVI an einem gewickelten Faserkörper wurde  $W_f/W$  erfolgreich hergestellt.

Mit Hilfe fortgeschrittener mechanischer Versuche wurden diverse extrinsische Mechanismen der Zähigkeitssteigerung identifiziert und ihre Wirkungsweise nachgewiesen. Zu diesen Techniken gehörten mechanische Versuche in Kombination mit hochenergetischer Röntgen-Absorptionsmikrotomographie und Biegeversuche mit Oberflächenüberwachung in einem Elektronenmikroskop. Versuche wurden an Einzelfaser- und Mehrfaserproben, sowohl im Ausgangs- als auch im versprödeten Zustand, durchgeführt. In Biegeversuchen an ersten Proben wurde ein stabiles Risswachstum und eine Verdoppelung der Zähigkeit nachgewiesen. Durch analytische Rechnungen wurde das erhebliche Potential von  $W_f/W$  gezeigt.

Der hergestellte Verbundwerkstoff besitzt im Vergleich zu bisherigen Wolframwerkstoffen eine wirkliche Schadenstoleranz bei Raumtemperatur, eine Möglichkeit lokaler Energiedissipation und damit eine erhöhte Zähigkeit sowohl im Ausgangs- als auch im versprödeten Zustand.



# Abstract

Due to a unique combination of properties tungsten is a favoured candidate for the use in highly loaded parts of a fusion reactor. However its inherent brittleness and the subsequent lack of damage tolerance strongly restrict its application particularly as a structural material. High efforts are undertaken to create damage tolerance and ductility. Previous attempts are very complex and the state-of-the-art is still far from design requirements. Especially the stability of the tough behaviour, i.e. the resistance against embrittlement due to recrystallization or irradiation damage is an up-to-now unsolved problem. In this work a novel fibre-reinforced tungsten composite is presented which provides significant improvement.

Tungsten fibre-reinforced tungsten ( $W_f/W$ ) is a composite material consisting of drawn tungsten wires within a matrix of chemically deposited tungsten. Here the strong enhancement of strength and ductility due to intense cold working in the tungsten wire is combined with extrinsic toughening mechanisms. The  $W_f/W$  composite material allows now the construction of larger structures which, compared to bulk tungsten, feature damage tolerance. Extrinsic mechanisms allow the toughening of fully brittle components which is for example utilized in ceramic fibre-reinforced ceramics. Therefore the toughness enhancement in  $W_f/W$  features resistance against embrittlement.

A fabrication method for  $W_f/W$  was developed by using extensive analytical and experimental investigations. The new concept combines the well-known chemical deposition technique of tungsten with the often used chemical vapour infiltration technique for the fabrication of fibre-reinforced composites such as  $SiC_f/SiC$ . For the fabrication of  $W_f/W$  the chemical vapour infiltration of tungsten (W-CVI) was designed and implemented. It uniquely allows the fabrication of  $W_f/W$  at temperatures in the region of 700 K and without mechanical impact. This allows the conservation of the fibre architecture and fibre integrity as well as of the interfaces between fibre and matrix.  $W_f/W$  was successfully produced by applying W-CVI on a wound fibre preform.

Advanced mechanical experiments were used to identify various extrinsic toughening mechanisms and to show their effectiveness. Amongst these were mechanical tests in combination with in-situ high-energy absorption tomography and bending tests with in-situ surface observation in an electron microscope. Single-fibre as well as multi-fibre samples in the as-produced and in an embrittled state were tested. In bending tests stable crack propagation and a doubling of the toughness was shown. The full potential of  $W_f/W$  was demonstrated by analytical calculations.

Compared to previous tungsten grade materials the produced composite features a real damage tolerance at room temperature and a possibility of local energy dissipation. Thus it has an increased toughness in the as-produced as well as in the embrittled state.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Konzept von wolframfaserverstärktem Wolfram . . . . .	4
1.1.1. Charakteristik . . . . .	4
1.1.2. Modellsystem Einzelfaser-Verbundwerkstoff . . . . .	6
1.2. Zielsetzung und Vorgehen . . . . .	6
<b>2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit</b>	<b>7</b>
2.1. Wolfram . . . . .	7
2.1.1. Physikalische und chemische Eigenschaften . . . . .	7
2.1.2. Bruchverhalten . . . . .	9
2.1.3. Herstellungsmethoden . . . . .	12
2.2. Zähigkeit und Versagen . . . . .	13
2.2.1. Zähigkeitssteigerung in spröden Werkstoffen . . . . .	17
2.2.2. Versagen in Metallen . . . . .	19
2.2.3. Versagen in Verbundwerkstoffen . . . . .	20
<b>3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram</b>	<b>23</b>
3.1. Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration . . . . .	23
3.1.1. Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	23
3.1.1.1. Der Abscheidprozess und die physikalischen und chemischen Grundlagen . . . . .	24
3.1.1.2. Chemische Abscheidung von Wolfram . . . . .	28
3.1.2. Chemische Gasphaseninfiltration . . . . .	30
3.1.2.1. Prozessbeschreibung . . . . .	31
3.1.2.2. Prozessvarianten der chemischen Infiltration . . . . .	34
3.2. Auslegung der chemischen Infiltration für W und Entwicklung einer Modellbeschreibung . . . . .	37
3.2.1. Modellvorstellung von W-CVI . . . . .	37
3.2.1.1. Die Abscheidung von Wolfram . . . . .	38
3.2.1.2. Der Infiltrationsprozess . . . . .	39
3.2.2. Quantitative Beschreibung der Infiltration einer zylindrischen Pore . . . . .	42
3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben	46
3.3.1. Erzwungene Strömung quer zur Faserachse . . . . .	49
3.3.1.1. Infiltrationsexperimente . . . . .	51
3.3.1.2. Modellrechnung . . . . .	55
3.3.2. Erzwungene Strömung längs der Faserachse . . . . .	59
3.3.2.1. Infiltrationsexperimente . . . . .	59
3.3.2.2. Modellrechnung . . . . .	62

3.4.	Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	63
3.4.1.	Modellvorstellung und quantitative Beschreibung . . . . .	63
3.4.2.	Infiltrationsexperimente . . . . .	68
3.4.3.	Zusammenfassung . . . . .	71
<b>4.</b>	<b>Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung</b>	<b>73</b>
4.1.	Grundlagen der Tomographie und der mechanischen Versuche . . . . .	73
4.1.1.	Röntgenabsorptions-Mikrotomographie . . . . .	73
4.1.1.1.	Technik . . . . .	74
4.1.1.2.	Bildfehler/-artefakte . . . . .	77
4.1.1.3.	Tomographie von Rissen . . . . .	78
4.1.2.	Mechanische Versuche . . . . .	78
4.1.2.1.	Zugversuch . . . . .	79
4.1.2.2.	Biegeversuch . . . . .	80
4.2.	Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung . .	82
4.2.1.	Definition der tomographischen Versuchsanordnung und -durchführung	83
4.2.2.	Definition des mechanischen Versuchsaufbaus und -durchführung . . .	85
4.2.2.1.	Testmaschine und mechanischer Versuchsablauf . . . . .	85
4.2.2.2.	Probengeometrie und -halterungen . . . . .	86
4.2.3.	Versuche und Ergebnisse . . . . .	90
4.2.3.1.	Zugversuche . . . . .	92
4.2.3.2.	Biegeversuche . . . . .	98
4.3.	Mikromechanischer Biegeversuch mit Oberflächenüberwachung . . . . .	108
4.3.1.	Definition der Versuchsanordnung und Probenvorbereitung . . . . .	108
4.3.2.	Versuche und Ergebnisse . . . . .	109
4.4.	Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	116
4.4.1.	Versuchsmethoden . . . . .	116
4.4.2.	Bruchverhalten . . . . .	118
4.4.3.	Mechanismen der Zähigkeitssteigerung . . . . .	125
4.4.4.	Analytische Abschätzung des Potentials der Zähigkeitssteigerung . . .	127
<b>5.</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>131</b>
5.1.	Fazit . . . . .	131
5.2.	Ausblick . . . . .	133
<b>A.</b>	<b>Ergänzungen zur Herstellung</b>	<b>135</b>
A.1.	Herstellung der Vorform für ein CVI-Verfahren . . . . .	135
A.2.	Nachverdichtung durch Heißpressen . . . . .	139
A.3.	Faseranteil . . . . .	139
A.4.	Abscheideraten . . . . .	142
<b>B.</b>	<b>Ergänzungen zum experimentellen Nachweis</b>	<b>145</b>
B.1.	Vergleich schrittweiser und kontinuierlicher Versuch . . . . .	145
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>147</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>149</b>

<b>Nomenklatur</b>	<b>151</b>
Abkürzungen . . . . .	151
Englische Fachbegriffe . . . . .	152
Symbole . . . . .	154
<b>Bibliographie</b>	<b>157</b>
<b>Publikationen</b>	<b>167</b>
<b>Danksagung</b>	<b>171</b>



# 1. Einleitung

Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde die Idee geboren, mit Hilfe der Kernfusion Energie zu produzieren [1]. Mit dem gerade im Bau befindlichen Kraftwerk ITER [2, 3] und dem im Planung befindlichen Reaktor DEMO [4, 5] steht man kurz vor dem Erreichen dieses Ziels. ITER wird der erste Fusionsreaktor sein, der mehr Energie produziert als er verbraucht und DEMO wird das erste Fusionskraftwerk sein, das Strom produziert.

Die attraktivste Fusionsreaktion für die Energieproduktion ist die Verschmelzung der Wasserstoffisotope Deuterium ( $^2\text{H}$ ) und Tritium ( $^3\text{H}$ ) zu Helium und einem Neutron [6]:



Bei Temperaturen im Bereich von  $10^8 \text{ K}$  und damit sehr hohen kinetischen Energien können die Abstoßungskräfte zwischen den Kernen überwunden werden und die Verschmelzung kann stattfinden. Bei diesen Temperaturen sind Elektronen nicht mehr an die Atomrümpfe gebunden. Die Reaktionsgase werden ionisiert und es entsteht ein sogenanntes Plasma. Das Plasma ist elektrisch leitend und kann durch Magnetfelder eingeschlossen und manipuliert werden.

Im Fusionsreaktor sind die erste Wand und der Divertor dem Plasma direkt ausgesetzt. Die erste Wand bekleidet das Innere der Reaktorkammer und fungiert als Neutronenschild, führt einen Großteil der Energie ab und leistet einen Beitrag zur passiven Stabilisierung des Plasmas [7]. Der am stärksten belastete Bereich in einem Fusionsreaktor ist der sogenannte Divertor. Unter Divertor versteht man den Bereich, an denen Magnetfeldlinien, die den inneren Bereich des Plasmas umschließen, beginnen und enden. Die Hauptaufgabe des Divertors ist die Beseitigung der sogenannten Fusionsasche (He, unverbrauchtes D und T, Erosionsprodukte). Insgesamt werden 15 bis 20% der gesamten produzierten Wärmeenergie auf einer im Vergleich zur ersten Wand kleinen Fläche über den Divertor abgeführt.

Einer der kritischsten Punkte für eine erfolgreiche Realisierung von DEMO ist die Entwicklung geeigneter Werkstoffe, insbesondere für den Divertor [8, 9]. Geeignete Werkstoffe müssen folgende Eigenschaften besitzen: hohe Wärmeleitfähigkeit und hoher Schmelzpunkt, gute mechanische Eigenschaften, eine niedrige Aktivierung und eine gute Kompatibilität mit dem Plasma und dem Kühlmittel [10, 11]. Außerdem muss der Werkstoff in ausreichenden Mengen und zu annehmbaren Kosten verfügbar sein. Ein Werkstoff, der alle diese Eigenschaften in sich vereint, ist Wolfram [9, 11, 12]. In Abschnitt 2.1 werden die Eigenschaften von Wolfram im Detail besprochen.

Einen Eindruck über die zu erwartenden Einsatzbedingungen in DEMO wird in einer Studie von ersten Auslegungskonzepten gegeben [5, 13]. In Tabelle 1.1 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst. Man unterscheidet Schutz- und Strukturmaterialien. In DEMO wird das Schutzmaterial voraussichtlich aus Wolfram oder Wolframlegierungen bestehen. Bei zwei von vier Konzepten soll Wolfram ebenso als Strukturmaterial verwendet werden. Dabei werden Wärmelasten im Bereich von  $10 \text{ MW m}^{-2}$  und eine Einsatztemperatur zwischen 873 und 1573 K erwartet. Ein höheres Temperaturniveau erhöht den thermischen Wirkungsgrad des Reaktors und wird daher angestrebt. Der größte Unterschied zu allen bisherigen Fusionsanlagen ist, dass DEMO im Dauerbetrieb arbeiten soll. Dadurch ergibt sich eine Neutronen-

## 1. Einleitung

Tabelle 1.1.: Einsatzbedingungen und -anforderungen im Divertor von DEMO [5, 13]

Modell	A	B	C	D
Schutzmaterial	Wolfram	Wolfram	Wolfram	Wolfram
Strukturmaterial	Kupfer	Wolfram und ODS-Stahl		SiC <sub>f</sub> /SiC
Kühlmittel	H <sub>2</sub> O	He	He	He / LiPb <sub>liquid</sub>
Kühlmitteltemperatur T <sub>Ein</sub> /T <sub>Aus</sub>	413/440 K	573/773 K	573/773 K	973/1373 K
Mittlere Wärmelast	2,2 MW/m <sup>2</sup>	2,0 MW/m <sup>2</sup>	2,2 MW/m <sup>2</sup>	2,4 MW/m <sup>2</sup>
Maximale Wärmelast	15 MW/m <sup>2</sup>	10 MW/m <sup>2</sup>	10 MW/m <sup>2</sup>	5 MW/m <sup>2</sup>
Maximale Temperatur im Strukturmaterial	~823 K	1473-1573 K	1473-1573 K	1473-1573 K
Reaktoreffizienz	0,31	0,37	0,42	0,60

belastung von bis zu 70 dpa pro Betriebsjahr im Vergleich von z. B. 1 dpa über die gesamte Lebensdauer von ITER [8]. Die starke Neutronenstrahlung führt, neben einer Materialschädigung und Versprödung, auch zu einer Aktivierung der Reaktormaterialien. In Kombination mit radioaktivem Tritium führt dies zu einer erheblichen Steigerung des Gefährdungspotentials. Aus diesem Grund ist es essentiell, dass eingesetzte Werkstoffe eine hohe Zuverlässigkeit und Schadenstoleranz besitzen.

Wie bei vielen anderen Hochleistungswerkstoffen [14] ist deshalb der Einsatz von Wolfram nicht durch seine Festigkeit, sondern aufgrund seiner Widerstandskraft gegen Versagen limitiert. Wolfram ist bei Raumtemperatur spröde und zeigt erst bei relativ hohen Temperaturen einen Übergang zu duktilem Verhalten [11]. Die untere Temperaturgrenze für den Einsatz von Wolfram bildet daher diese Übergangstemperatur, die üblicherweise im Bereich von 523 bis 923 K liegt. Die obere Grenze bildet die Rekristallisationstemperatur von ungefähr 1573 K, ab der Wolfram stark versprödet. Zusätzliche Versprödung durch Neutronenstrahlung induzierte Schäden, verstärkt dieses Problem erheblich [12, 15].

Große Anstrengungen werden unternommen, um dieses Problem zu lösen. Eine Übersicht wird in Abschnitt 2.1.2 gegeben. Hauptpunkte, die noch nicht gelöst sind, sind die Instabilität der Mikrostruktur und die Versprödung durch Rekristallisation oder Strahlenschäden.

Das größte Problem von spröden Werkstoffen wie Wolfram ist die fehlende Zuverlässigkeit bei Belastungen und damit die Schadenstoleranz. Es ist keine Möglichkeit der Spannungsverteilung vorhanden, weshalb Zonen konzentrierter Dehnung ebenfalls Zonen mit hoher Spannung sind [16]. Dies führt zu einer hohen Kerbempfindlichkeit und zu sogenanntem „weakest link“-Verhalten. Unter „weakest-link“-Verhalten versteht man, dass die Festigkeit eines Bauteiles durch das schwächste Glied, d. h. den Bereich mit der geringsten Festigkeit, bestimmt wird. Dadurch sind diese Werkstoffe anfällig für fertigungsbedingte Fehler oder lokale Überbelastung.

Grundsätzlich sind zwei Ansätze zur Steigerung der Zuverlässigkeit denkbar [17]. Zum einen kann die Sprödigkeit des Materials akzeptiert werden und man versucht, die Gefahr eines Versagens (z. B. durch fertigungsbedingte Fehler, konstruktive Auslegung, Prozessanpassung usw.) zu minimieren. Zum anderen kann man versuchen, Mikrostrukturen zu schaffen, die

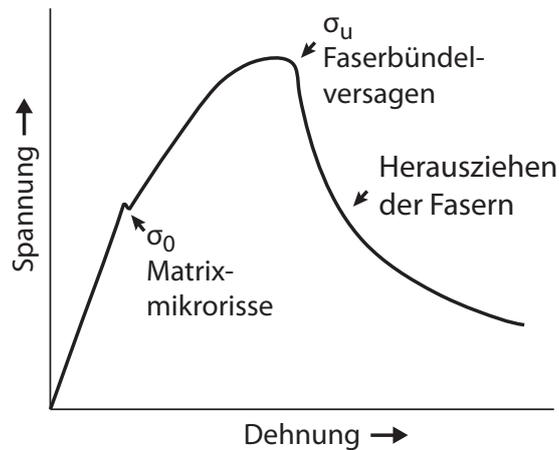


Abbildung 1.1.: Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines spröden Werkstoffs, dessen Zähigkeit durch extrinsische Mechanismen erhöht wird (hier: durch keramische Langfasern verstärkte Keramik). (nach [20])

Zähigkeit gewähren, sogenannte extrinsische Mechanismen der Zähigkeitssteigerung [14, 18].

Durch diese Mechanismen werden lokale Energieaufnahmemöglichkeiten bzw. Spannungs-umverteilungsmechanismen, wie z. B. die Überbrückung des Risses, das Herausziehen von Fasern oder die Ablenkung des Risses [19], geschaffen, die zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit führen. In Abbildung 1.1 ist ein typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines solchen Werkstoffes dargestellt. Nach der Rissinitiierung in der Matrix bei  $\sigma_0$  kommt es zu einem stabilen Risswachstum. Die vorhandenen Fasern überbrücken den Riss. Nach Erreichen der Maximallast kommt es nicht zu einem katastrophalen Versagen, sondern zu einer Energiedissipation durch das Herausziehen der Fasern. Eine ausführliche Darstellung dieses Prinzips wird in Abschnitt 2.2 gegeben. Durch diesen Mechanismus wird die Zugfestigkeit größenunabhängig und unabhängig von Material-/Herstellungsfehlern (kein „weakest-link“-Verhalten mehr). Damit werden Designstrategien, die bei duktilen Materialien üblich sind, auch für spröde Werkstoffe möglich. Die spröden Materialien besitzen dadurch eine Schadenstoleranz (bei der Herstellung und beim Einsatz) und damit eine Verlässlichkeit für den Einsatz als Strukturmaterial.

Ein gutes Beispiel für die erfolgreiche Umsetzung ist durch Siliciumcarbidfasern verstärktes Siliciumcarbid ( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ ), das in DEMO unter anderem aufgrund seiner guten Widerstandskraft gegenüber Temperaturschockereignissen [11] als Strukturmaterial in Betracht gezogen wird. Die Bruchzähigkeit von reinem SiC liegt bei 2 bis 4  $\text{MPa m}^{0,5}$  [21]. Durch das Einbringen der ebenfalls spröden SiC-Fasern erhöht sich die Bruchzähigkeit um mehr als das Fünffache auf 25  $\text{MPa m}^{0,5}$  [22].

Dieser Arbeit liegt nun die Idee zugrunde, extrinsische Mechanismen der Zähigkeitssteigerung auf Wolfram zu übertragen. Damit wäre dessen Sprödigkeitsproblem nachhaltig gelöst und Wolfram könnte als Strukturmaterial eingesetzt werden.

## 1. Einleitung

### 1.1. Konzept von wolframfaserverstärktem Wolfram

Ein wolframfaserverstärkter Wolfram-Verbundwerkstoff ( $W_f/W$ ) mit funktionierenden extrinsischen Zähigkeitssteigernden Mechanismen würde folgende Eigenschaften besitzen:

**Schadenstoleranz** Durch die Möglichkeit des Spannungsabbaues an der Risspitze durch extrinsische Zähigkeitsteigernde Mechanismen besitzt  $W_f/W$  eine wirkliche/wahre Schadenstoleranz im Vergleich zum spröden Verhalten.

**Stabilität** Da es sich bei dem Mechanismus der Zähigkeitssteigerung um einen mechanischen Effekt handelt, der ebenso für vollversprödete Komponenten (z. B.  $SiC_f/SiC$ ) funktioniert, kann der Zähigkeitssteigernde Einfluss auch bei einer Versprödung erhalten bleiben.

**Reinheit** Der Werkstoff besteht annähernd vollständig aus Wolfram. Der geringe Anteil der Grenzflächen<sup>1</sup> hat keinen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen oder chemischen Eigenschaften.

**Festigkeit** Die erhöhte Festigkeit der verwendeten gezogenen Fasern und ein hoher Faseranteil von bis zu 50 % führen zu einer erhöhten Festigkeit des gesamten Werkstoffes.

Die besonderen Eigenschaften von Wolfram machen die Umsetzung zu einer herausfordernden Aufgabe. Der hohe Schmelzpunkt und die hohe Warmfestigkeit erlauben keine Standardmethoden für die Synthese. Durch die Verwendung desselben Werkstoffes für Matrix und Verstärkungsfasern werden die Möglichkeiten weiter eingeschränkt. Eine wichtige Voraussetzung des Werkstoffkonzeptes ist eine stabile Grenzschicht. Diese muss während der gesamten Lebenszeit (Herstellung und Einsatz) gewährleistet sein. Dies muss bei der Auswahl des Herstellungsprozesses ebenfalls beachtet werden.

#### 1.1.1. Charakteristik

Wolframfaserverstärktes Wolfram ist ein langfaserverstärkter Verbundwerkstoff, der aus gezogenen Wolframfasern mit einer speziellen Beschichtung und einer Matrix ebenfalls aus Wolfram besteht. In Abbildung 1.2 ist eine schematische Darstellung einer typischen Probe zu sehen. Zunächst werden die Fasern mit einer geeigneten Technik in definierten räumlichen Verhältnis, in einer sogenannten Vorform (engl. preform), angeordnet. Die Grenzflächenbeschichtung kann entweder vor oder nach dieser Anordnung stattfinden. Anschließend wird mit einem geeigneten Verfahren die Matrix zwischen den Fasern gebildet.

Für  $W_f/W$  wird kommerzieller Wolframdraht als Faser verwendet. Wolframdraht besitzt eine sehr hohe Festigkeit und eine ausgezeichnete Duktilität (auch bei Raumtemperatur). In Tabelle 1.2 sind die mechanischen Kennwerte des verwendeten Drahtes zusammengefasst. Diese Kennwerte wurden in Zugversuchen an einzelnen Drähten ermittelt. Die Duktilität oder Plastizität der Fasern hat bei einer geeigneten Ablöselänge im Falle des Matrixversagens ein hohes Potential zur Energieaufnahme [23]. Wolframdraht wird durch Drahtziehen hergestellt und besitzt daher eine stark längliche Kornstruktur.

Eine wichtige Funktion in  $W_f/W$  besitzen die Grenzflächen zwischen Faser und Matrix. Die Grenzflächenbeziehungen wurden in einer Forschungsarbeit von Du [24–26] im Detail untersucht.

---

<sup>1</sup>Bei einer Grenzflächendicke von 1  $\mu\text{m}$  und einem Faseranteil von 50 % ist der Volumenanteil der Grenzflächen ca. 1 %.



## 1. Einleitung

### 1.1.2. Modellsystem Einzelfaser-Verbundwerkstoff

Als einfaches Modellsystem wird ein sogenannter Einzelfaserverbundwerkstoff verwendet. Es handelt sich hierbei um eine einzelne Faser, die von der Matrix umgeben ist. Der Vorteil dieses Modellsystems ist die relativ einfache Herstellbarkeit und die Möglichkeit, Faser-Matrix-Wechselwirkungen unabhängig vom Gesamtsystem zu untersuchen. Wolframdraht wird zunächst in einer Magnetron-Beschichtungsanlage mit einer definierten Grenzsicht beschichtet. Anschließend wird durch eine chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour depositon) (CVD) ein Wolframmantel (Matrixmantel) um die Faser herum abgeschieden. Die entstehenden Proben haben einen leicht variierenden Durchmesser im Bereich von 1 bis 1,5 mm. Details der Herstellung finden sich bei Du [24].

## 1.2. Zielsetzung und Vorgehen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Konzept der (extrinsischen) Zähigkeitssteigerung in langfaserverstärkten Keramiken auf Wolfram anzuwenden. Das Augenmerk liegt dabei auf zwei Schwerpunkten: Zum einen soll ein Herstellungsprozess für  $W_f/W$  entwickelt werden und zum anderen die zähigkeitssteigernden Mechanismen identifiziert und ihre Wirkung nachgewiesen werden.

**Herstellung** Für die Herstellung des Werkstoffes wird ein neues Konzept der chemischen Gasphaseninfiltration (engl. chemical vapour infiltration) (CVI) für Wolfram (W-CVI) konzipiert und angewendet. Dieses Konzept verbindet die bekannte chemische Beschichtungstechnik für Wolfram mit der oftmals angewendeten Technik der Gasphaseninfiltration zur Herstellung faserverstärkter Verbundwerkstoffe wie z. B.  $SiC_f/SiC$  [27]. Durch umfangreiche analytische und experimentelle Untersuchungen wird ein intensives Prozessverständnis erreicht. Durch die Anwendung auf einen unidirektionalen Faserkörper aus Wolframdraht kann  $W_f/W$  erstmals erfolgreich hergestellt werden. Dieses Konzept, die analytische Beschreibung und die Herstellung des Werkstoffes sind in Kapitel 3 dargestellt.

**Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen** Um die Mechanismen der Zähigkeitssteigerung nachzuweisen, werden mechanische Versuche an Modellsystemen und an Material, das durch W-CVI hergestellt wird, durchgeführt. Versuche an Miniaturproben werden mit Absorptionstomographie überwacht. Einen Einblick in die Wirksamkeit der Zähigkeitsteigerung geben Versuche an größeren Proben mit einer Oberflächenüberwachung im Elektronenmikroskop. Um die Beständigkeit der Mechanismen gegenüber Versprödung zu untersuchen, werden Versuche an wärmebehandelten Proben durchgeführt. Diese Untersuchungen werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Zunächst werden in Kapitel 2 Grundlageninformationen zu den für diese Arbeit wichtigen Themenbereichen, dem Werkstoff Wolfram und dem Verständnis von Zähigkeit und Versagen, gegeben. In Kapitel 3 werden die Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration sowie deren Anwendung auf Wolfram besprochen. Anschließend wird die Herstellung vorgestellt. In Kapitel 4 werden zuerst die Grundlagen für die Absorptionstomographie und die mechanischen Versuche vorgestellt, anschließend werden die durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse beschrieben und diskutiert. In Kapitel 5 wird ein Fazit gezogen und ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten gegeben.

## 2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit

Ziel der Arbeit ist es, eine geeignete Herstellungsmethode für  $W_f/W$  zu entwickeln, das Bruchverhalten zu untersuchen und zu beurteilen. Um eine geeignete Herstellungsmethode zu finden ist es wichtig, einen Überblick über die Eigenschaften und mögliche Herstellungsverfahren von Wolfram zu haben. Das Bruchverhalten soll durch zähigkeitssteigernde Mechanismen verbessert werden. Für ein Verständnis und eine Beurteilung dieser Mechanismen ist es essentiell, eine genaue Kenntnis über das Bruchverhalten von Wolfram zu haben. Ein gutes Verständnis über Zähigkeit im allgemeinen und der Möglichkeiten der Zähigkeitssteigerung im speziellen ist wichtig. In diesem Kapitel werden grundlegende Informationen zu diesen Themenbereichen besprochen.

### 2.1. Wolfram

Im Folgendem werden die Eigenschaften, das Bruchverhalten und Fertigungsverfahren von Wolfram kurz vorgestellt. Eine umfassende Übersicht zu Wolfram geben unter anderem Lassner and Schubert [28]. Eine ausführliche Darstellung im Zusammenhang der Fusion findet sich in [7, 12].

Wolfram ist ein Übergangsmetall und gehört zur Gruppe der Refraktärmetalle<sup>1</sup>. Es kommt nicht gediegen, sondern nur als Oxid oder Wolframat vor<sup>2</sup>. Den Gebrüdern Elhuyar gelang es 1783 erstmals, reines Wolfram aus Wolframit herzustellen.

#### 2.1.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

Wolfram besitzt eine Kernladungszahl von 74 und wird deshalb als hoch-Z-Material bezeichnet. Die Dichte von ca.  $19,250 \text{ g cm}^{-3}$  ist eine der höchsten aller Metalle [28]. Wolfram kommt, außer im amorphen Zustand, in drei weiteren Phasen vor ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Von diesen Zuständen ist nur die kubisch raumzentrierte (krz)  $\alpha$ -Phase stabil [28]. Alle folgenden Beschreibungen beziehen sich auf  $\alpha$ -Wolfram.

Homogen oder quasi-homogen verteilte Fremdatome können Mischkristalle oder Ausscheidungen bilden. Mischkristalle können sowohl als Substitutionsmischkristalle (Fremdatome auf Gitterplätzen) oder als Einlagerungsmischkristalle (Fremdatome auf Zwischengitterplätzen) gebildet werden. Die Löslichkeit von Zwischengitteratomen (u. a. Wasserstoff) ist bei Raumtemperatur sehr gering ( $< 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Mit steigender Temperatur steigt die Löslichkeit (z. B.  $100\text{-}1000 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Bei Abkühlung scheiden sich die Fremdatome vorwiegend an den Korngrenzen aus und schwächen diese dabei stark. Ausscheidungen sind aber grundsätzlich auch

---

<sup>1</sup>Refraktärmetalle sind Metalle mit einem Schmelzpunkt größer 2273 K. Das sind neben Wolfram, Niob, Tantal, Molybdän und Rhenium.

<sup>2</sup>Die wichtigsten Wolframerze sind Wolframit  $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$  und Scheelit  $\text{CaWO}_4$ .

## 2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit

innerhalb des Kristalls an Kleinwinkelkorngrenzen oder Versetzungen möglich. Heterogene Verunreinigungen bilden lokal Fremdphasen oder Fehlstellen [28].

Gleiten ist der grundlegende Mechanismus für plastische Verformung und findet in der [111]-Richtung entlang der {110}- und {122}-Ebenen statt (bei erhöhten Temperaturen auch {111}). Zwillingsbildung ist nicht häufig und ist nur in hochreinem W zu finden. Spaltebene ist die {110}-Ebene (üblich bei krz-Metallen). Spaltung kann aber auch an Zwillingsgrenzen auftreten.

Herausragende *thermische Eigenschaften* von Wolfram sind der sehr hohe Schmelzpunkt  $T_m$  von 3673 K (je nach Quelle zwischen 3663 K und 3696 K) und der niedrigste Dampfdruck aller Metalle [12, 28]. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Wolfram ist mit 4,32 bis  $4,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ebenfalls sehr niedrig. Dadurch besteht eine gute Kompatibilität mit Glas und Keramiken bei Hochtemperaturanwendungen (Vorteil bei der Auswahl möglicher Grenzflächenbeschichtungen). Außerdem besitzt Wolfram eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit und ist deshalb für den Einsatz als Wärmesenke gut geeignet [28]. Sie ist temperaturabhängig und beträgt bei Raumtemperatur (RT)  $1,75 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Eine genaue Beschreibung dieser Abhängigkeit findet sich z. B. bei Lassner and Schubert [28].

Für die Identifizierung geeigneter Herstellungsverfahren sind die *chemischen Eigenschaften* wichtig. Wolfram ist gegenüber vielen Stoffen, wie z. B. Keramiken, Glas oder schmelzflüssigen Metallen, inert. Andererseits wird es z. B. durch Fluoride oder alkalische Lösungen mit oxidierenden Bestandteilen angegriffen. Die Reaktion mit Kohlenstoff beginnt bei Temperaturen von 1273 K. Die Oxidation an Luft startet bei ca. 673 K, wobei sich hauptsächlich  $\text{WO}_3$  bildet. Die sich bildenden Oxidschichten verhindern ein weiteres Voranschreiten der Oxidation nicht. Über 973 K nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit stark zu. Bei einer Temperatur über 1173 K beginnt die Sublimation der Oxidschicht. Diese Anfälligkeit gegenüber Oxidation ist ein großer Nachteil für die (Hochtemperatur-)Anwendung von Wolfram [28]. Weitere ausführliche Informationen über die chemischen Eigenschaften finden sich z. B. in [28].

Die *mechanischen Eigenschaften* von polykristallinem Wolfram werden stark von der Mikrostruktur und dem Vorhandensein von Fremdatomen beeinflusst [28]. Für die Beurteilung und den Vergleich von mechanischen Eigenschaften ist deshalb eine genaue Kenntnis der Struktur, der Herstellungs- und Verarbeitungshistorie und der Art, Menge und Verteilung von Verunreinigungen essentiell. Eine Beurteilung bzw. Einordnung mechanischer Werte macht deshalb nur Sinn, wenn alle Parameter genau bekannt sind.

Die Mikrostruktur wird durch den Herstellungsprozess und die nachfolgende Verarbeitung (Umformung, Vergütung/Temperaturbehandlung, Rekristallisation) festgelegt. Durch eine gezielte Einstellung der Mikrostruktur können gewünschte mechanische Eigenschaften erzeugt werden. Dabei gelten nach Lassner and Schubert [28] folgende Zusammenhänge:

- Nach einer mechanischen Umformung besitzt Wolfram eine höhere Festigkeit als nach einer Wärmebehandlung oder Rekristallisation. Dies gilt besonders in Deformationsrichtung (langgezogene Körner, z. B. gezogener Draht).
- Eine niedrige Bearbeitungstemperatur und ein hoher Energieeintrag führen zu einer höheren Festigkeit (Kaltverfestigung (engl. work hardening)).
- Die Korngröße und -struktur hat einen starken Einfluss auf Festigkeit und Duktilität. Je kleiner die Korngröße ist, desto größer ist die Festigkeit (Feinkornverfestigung).
- Unterschiedliche Bearbeitungstechniken (Extrusion, Stauchen, Walzen, Ziehen) führen zu bleibenden Unterschieden in den mechanischen Eigenschaften.

Tabelle 2.1.: Mechanische Eigenschaften von Wolfram

Elastische Eigenschaften	Elastizitätsmodul: 390-410 GPa Schermodul: 156-177 GPa Poissonsanzahl: 0,28-0,3
Härte in $HV_{30}$	zwischen 300 (rekristallisiert) und 650 (kaltverfestigt)
Festigkeit	Stabmaterial z. B. zwischen 580 und 1470 MPa (bei RT) [28] Draht z. B. zwischen 1765 MPa (600 $\mu\text{m}$ ) und 3920 MPa (20 $\mu\text{m}$ ) [28] Rekristallisiert 400 MPa [30]

Über den Einfluss von Verunreinigungen kann zusammenfassend gesagt werden, dass Fremdatome viele verschiedene strukturelle Defekte hervorrufen. Die Auswirkungen hängen, neben der Konzentration (selbst kleinste Mengen können erhebliche Auswirkungen haben), auch von dem Zusammenspiel unterschiedlicher Verunreinigungen untereinander ab.

Lassner and Schubert [28] nennen als herausragende mechanische Eigenschaften, die hohe Festigkeit und Streckgrenze bei erhöhten Temperaturen sowie die hohe Widerstandskraft gegenüber Kriechen. Als größter Nachteil wird die Sprödigkeit bei Raumtemperatur gesehen [12, 29]. In Tabelle 2.1 werden wichtige mechanische Eigenschaften von Wolfram zusammengefasst.

### 2.1.2. Bruchverhalten

Bis zum Überschreiten einer bestimmten Temperaturgrenze verhält sich Wolfram spröde. Diese Temperatur nennt man Spröd-Duktil-Übergangstemperatur (engl. ductile to brittle transition temperature)  $T_{\text{DBT}}$ . Es handelt sich dabei um keinen festen Wert, sondern um einen Temperaturbereich, der von mechanischen, chemischen und (mikro-)strukturellen Faktoren abhängig ist (Details in [28]). Der Hauptgrund für das spröde Verhalten ist die Schwäche der Korngrenzen. Reines, einkristallines Wolfram ist bis zu einer Temperatur von 20 K duktil [28].

Verunreinigungen bzw. Fremdatome spielen dabei eine wichtige Rolle. Bei niedrigen Temperaturen bilden sie Ausscheidungen an den Korngrenzen. Ausscheidungen wie O, N, P, S oder Si verringern die Korngrenzenfestigkeit und begünstigen (sprödes) Korngrenzenversagen. Zum Beispiel ist üblicherweise immer so viel O enthalten, dass ab einer Korngröße von 10  $\mu\text{m}$  eine Monolage davon die Korngrenzen besetzt. Andererseits begünstigen z. B. B oder C die Korngrenzenfestigkeit [7].

Bei Kornwachstum steigt die Konzentration der Verunreinigungen an den Korngrenzen (absolute Korngrenzenlänge wird kleiner). Aus diesem Grund sinkt die Bruchfestigkeit bei zunehmender Korngröße z. B. nach einer Rekristallisation [7]. Eine Verfeinerung der Struktur hat einen umgekehrten Effekt. Deshalb wird durch eine starke Kaltumformung, und damit Kornverfeinerung, die Bruchfestigkeit verbessert. Weitere positive Einflüsse sind die Bildung von Stufenversetzungen (können leichter gleiten) und die Bildung von zusätzlichen Positionen geringer Energie (z. B. Zwillingsgrenzen) für die Aufnahme von Ausscheidungen [28]. Rekristallisiertes Wolfram besitzt daher  $T_{\text{DBT,max}} = 633 \text{ K}$ , wohingegen stark umgeformte Werkstücke -wie gezogener Draht oder dünne Folien- auch bei Raumtemperatur noch duktil sind.

Eine Übersicht über die möglichen Versagensmechanismen in Wolfram geben Gandhi und

## 2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit

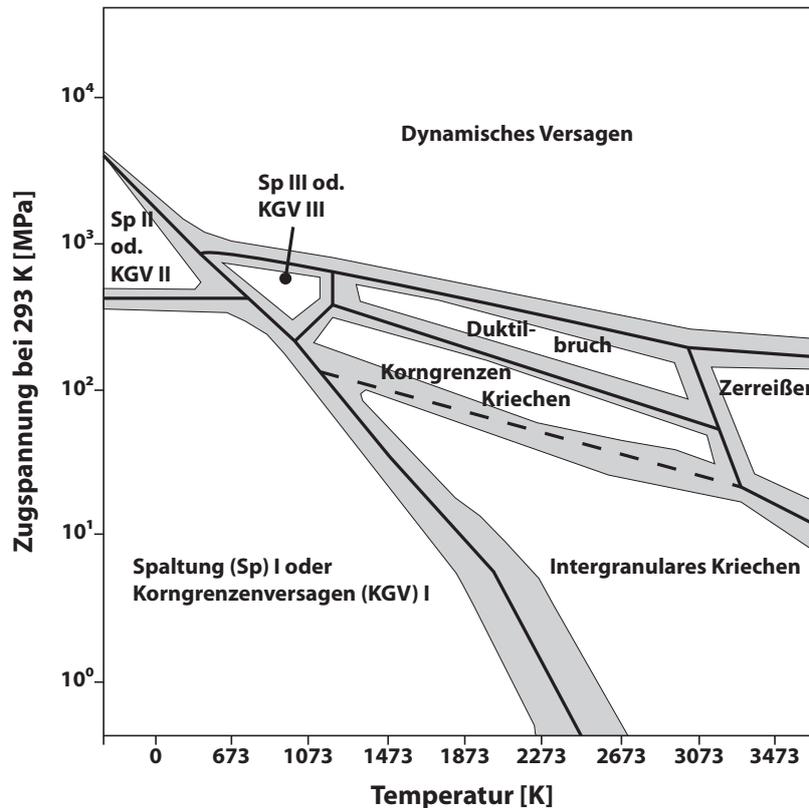


Abbildung 2.1.: Übersicht über die Bruchmechanismen von rekristallisiertem Wolfram unter Zugbelastung in Abhängigkeit Temperatur und der Zugspannung. (nach [31])

Ashby [31]. In Abbildung 2.1 sind diese Mechanismen, in Abhängigkeit von Temperatur und Spannung, für rekristallisiertes Wolfram aufgetragen.

Spröde Versagensmechanismen sind transgranularer Spaltbruch (SP) und intergranuläres Korngrenzenversagen (KGV). Je nach Situation kann dabei keine (SP I od. KGV I), geringe ( $< 1\%$ ) (SP II od. KGV II) oder bereits signifikante (1-10%) (SP III od. KGV III) plastische Verformung auftreten. Oft gibt es nur geringe Unterschiede zwischen der Spannung, die nötig ist, um einen Spaltbruch zu erzeugen und der Spannung, ab der Korngrenzenversagen auftritt. Aus diesem Grund treten häufig gemischte Bruchformen auf (vgl. auch [32]). Duktile Versagensmechanismen sind transgranulares oder intergranuläres Wachstum von Fehlstellen und das Zerreißen durch Einschnürung oder Scherung.

Bei niedrigen Temperaturen ( $T < 0,15 \cdot T_m$ ), tritt SP II oder KGV II, bei großen Fehlstellen kann auch SP I oder KGV I auftreten. Bei steigender Temperatur verringert sich die Fließspannung und es kann zu erhöhten plastischen Deformationen (SP III od. KGV III) kommen, bevor der Werkstoff schließlich wieder spröde versagt. Bei weiterer Steigerung der Temperatur ( $T \leq 0,3 \cdot T_m$ ) kommt es zu einem vollständig duktilen Bruch. Ab einer Temperatur von 0,3 bis  $0,5 \cdot T_m$ , beginnt Wolfram zu kriechen (transgranular oder intergranular). Bei weiter steigenden Temperaturen, kommt es zu Kornwachstum und mikrostrukturellen Instabilitäten. Versagen findet hier durch Zerreißen (engl. rupture) oder einer vollständigen Einschnürung statt. Überschreitet die Dehnungsrate eine Schwelle, kommt es zu dynamischen Versagen.

Eine ausführliche Darstellung und weitere Details finden sich in [31, 33].

**Möglichkeiten zur Verbesserung des Bruchverhaltens** Im Grunde sind mehrere Möglichkeiten für eine Steigerung der Duktilität bzw. der Bruchzähigkeit denkbar.

- Die Bildung von Legierungen, also Mischkristallbildung, um Gleiten bzw. Versetzungsbewegungen zu vereinfachen.
- Eine Verfestigung der Korngrenzen durch Kontrolle der Verunreinigungen und/oder speziellen Ausscheidungen.
- Eine Verfeinerung der Struktur durch Kaltumformung.
- Durch extrinsische Zähigkeitssteigerung in Verbundwerkstoffen.

Eine gute Übersicht über aktuelle Entwicklungen findet sich in [34]. Untersuchungen im Rahmen des Europäischen Fusionsprogrammes werden in [35] und [36] zusammengefasst. Nachfolgend werden einzelne Möglichkeiten besprochen. Die Zähigkeitssteigerung in Verbundwerkstoffen wird im weiteren Teil dieser Arbeit vorgestellt.

**Legierungsbildung** Wenn ein Element die Duktilität von Wolfram steigern soll, muss es eine ausreichende Löslichkeit auch bei Raumtemperatur besitzen und es darf keine spröden Mischkristalle bilden [34]. Ta, V, Nb und Mo haben eine volle, Ti und Re noch eine eingeschränkte Löslichkeit. Nb und Mo bilden sehr langlebige Transmutationsprodukte und scheiden deshalb für einen Einsatz in der Fusion aus. Untersuchungen bezüglich Ta, V und Ti waren bisher enttäuschend [37–39]. Allein Rhenium zeigt vielversprechende Ergebnisse. Durch den Zusatz von Rhenium wird die Kriechfestigkeit und der Rekristallisationswiderstand erhöht. Der größte Vorteil ist die verbesserte Duktilität auch bei niedrigeren Temperaturen [29].

Zusammenfassend ist es unwahrscheinlich, die Duktilität von Wolfram mit anderen Legierungselementen außer Rhenium<sup>3</sup> signifikant zu verbessern [34]. Wegen der hohen Kosten und der geringen weltweiten Verfügbarkeit von Rhenium sollte dessen Anteil nach Smid et al. [29] in einem Fusionsreaktor niedrig gehalten werden. Mit steigendem Rheniumanteil sinkt Widerstand gegen Zerstäubung einer W-Re-Legierung [29].

**Maximierung der Strukturverfeinerung** Die Steigerung der Duktilität durch Strukturverfeinerung, d. h. durch maximale Kaltumformung, ist in Drähten und dünnen Folien maximiert. Diese Strukturen sind bei RT duktil. Um dieses Konzept für Strukturmaterialien zu nutzen, wurde von der Gruppe um Rieth [40, 41] eine Möglichkeit entwickelt, dünne Folien zu verbinden. Dabei werden die Folien zusammen mit einem Lötmedium (AgCu) gestapelt und anschließend bei 1073 K verbunden. Das entstehende Material zeigt eine ausgezeichnete Duktilität auch bei RT. Diese Eigenschaft ist bisher nicht temperaturstabil.

Eine weitere Möglichkeit einer starken Verfeinerung sind sogenannte Nanomaterialien (siehe z. B. [42]). Es zeigen sich erhöhte Festigkeit und eine größere Resistenz gegenüber Strahlungsschäden, aber keine Verbesserungen der Duktilität. Zurzeit sind weitere Entwicklungsschritte mit der Technik des Heißschmiedens in Bearbeitung.

<sup>3</sup>Durch Ir oder Os wäre eine Duktilitätssteigerung evtl. ebenfalls möglich. Aufgrund ihrer geringen Verfügbarkeit scheiden sie aber als Alternative aus.

## 2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit

**Stabilisierung der Mikrostruktur und Verfestigung der Korngrenzen** Eine Möglichkeit, die positiven Eigenschaften einer Strukturverfeinerung zu konservieren, ist die Stabilisierung der Korngrenzen. Dies kann durch Ausscheidungen oxidischer (z. B.  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ )<sup>4</sup> oder karbidischer Partikeln (z. B. TiC) an den Korngrenzen geschehen. Sie fixieren die Korngrenzen und verhindern somit das Kornwachstum signifikant. Ein ähnliches Prinzip wird in NS-dotiertem Wolfram (Kalium-Aluminosilikat) verwendet. Während des Sinterns dissoziieren die Silikate und es verbleiben Kaliumblasen im Wolfram, die die Korngrenzen verfestigen und Kornwachstum verhindern.

Eine Kombination beider Prinzipien ist das sogenannte "Toughness enhanced, Fine Grained, Recrystallised" (TFGR) -Wolfram. Es handelt sich dabei um extrem feinkörniges (engl. ultra fine grained) (UFG) und rekristallisiertes Wolfram mit feinen TiC-Ausscheidungen (0,25-1,5%), das durch superplastische Umformung weiterverarbeitet wird. Das resultierende Material hat eine hohe Bruch- und gute Biegefestigkeit auch bei RT. Details finden sich in [43, 44].

Über die Verbesserung des Bruchverhaltens in Wolfram lässt sich zusammenfassend folgendes sagen: Bei einem Ausschluss von Re ist eine Verbesserung des Bruchverhaltens durch Legierungsbildung nicht möglich. Eine Verbesserung durch Strukturverfeinerung ist eine anerkannte und oft angewendete Technik (Draht, Folie). Duktiles Verhalten bei Raumtemperatur ist aber auf kleine Werkstückdimensionen begrenzt. Die Herstellung von, auch bei RT duktilem Wolfram mit größeren Abmessungen, bereitet große Probleme. Konzepte, die diese Probleme umgehen, wie Nanomaterialien oder TFGR-Wolfram, sind extrem aufwendig. Der fehlende Widerstand gegen Versprödung (Rekristallisation, Neutronenschäden) ist ein bisher ungelöstes Problem.

### 2.1.3. Herstellungsmethoden

Bedingt durch den hohen Schmelzpunkt und die hohe Festigkeit auch bei erhöhten Temperaturen, ist die Verarbeitung von Wolfram schwierig [32]. Zu einem großen Teil werden Bauteile aus Wolfram und seinen Legierungen pulvermetallurgisch hergestellt (70 bis 80% der gesamten Produktion) [7, 28, 29]. Pulvermetallurgie besteht grundsätzlich aus den zwei Schritten, Kompaktierung und Sintern. Das Kompaktieren kann durch Formpressen in starre Formen (einachsiges Verdichten) oder isostatisches Pressen, jeweils im kalten Zustand, erfolgen. Es entsteht ein sogenannter Grünkörper, der bereits eine gewisse Festigkeit und damit Handhabbarkeit besitzt. Der benötigte Druck liegt im Bereich von 200 bis 400 MPa (bis zu 1000 MPa) und es werden Verdichtungen von 55 bis 60% (maximal 70%) erreicht.

Unter Sintern versteht man eine Wärmebehandlung zur Steigerung der Kompaktheit und Festigkeit der Grünkörper. Der Sinterprozess wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 2273 bis 3273 K (unter 2173 K kommt es nur zu wenig Verdichtung) durchgeführt. Dabei gilt, je niedriger die Temperatur, desto länger ist die Prozessdauer. Typische Sintertemperaturen und -zeiten sind z. B.:

- 2073 K: 50 h (92% Dichtigkeit)
- 2673 K: 1-2 h
- 3273 K: 20-30 min

---

<sup>4</sup>Diese Materialien nennt man oxid-dispersions-gefestigt (engl. oxide dispersion strengthened) (ODS).

Eine Kombination aus Kompaktierung und Sintern ist Heißpressen (HP) oder heißisostatisch Pressen (HIP). Eine gute Übersicht über den HIP-Prozess geben Atkinson and Davies [45].

Die erreichbare Verdichtung ist üblicherweise auf 92 bis 98 % begrenzt [28]. Auswirkungen des Prozesses sind u. a. Schrumpfungen und Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum der Mikrostruktur. Die Korngrößen liegen nach dem Sintern üblicherweise im Bereich von 10 bis 30  $\mu\text{m}$ .

Nach dem Sintern besitzt Wolfram noch relativ viele Poren und recht große Kornstrukturen (Rekristallisation), außerdem ist es sehr spröde (siehe oben). Um aus dem gesinterten Material dichtes Wolfram herzustellen und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, ist ein komplexer mehrstufiger Umformungsprozess (Walzen, Rollen, Schmieden, Ziehen usw.) nötig. Dies geschieht in der Regel bei erhöhten Temperaturen, aber unterhalb der Rekristallisationstemperatur. Der erste Umformungsprozess nach dem Sintern wird üblicherweise bei Temperaturen von 1773-1973 K durchgeführt [28].

Weitere Herstellungsmethoden sind: Elektronenstrahlschmelzen, Plasmasprühen und chemische oder physikalische Abscheidungen [28]. Elektronenstrahlschmelzen wird für die Herstellung von Einkristallen verwendet. Dabei wird ein polykristalliner Wolframstab lokal mit einem Elektronenstrahl aufgeschmolzen. Durch ein gesteuertes Verschieben der Schmelzzone, kann ein Einkristall erzeugt werden. Diese Technik ermöglicht die Entfernung fast aller Verunreinigungen.

Wolframbeschichtungen können durch Spritzen erzeugt werden. Diese Art der Beschichtung wird meist für komplizierte Formen verwendet. Es werden Dichtheiten von 50-90 % erreicht. Durch Plasmaspritzen im Vakuum (engl. vacuum plasma spraying) (VPS) hergestellte Beschichtungen (Porosität 20 %) sollen als plasmabelastetes Material in einem Fusionsreaktor eingesetzt werden [46].

Bei der chemischen Abscheidung von Wolfram aus der Gasphase wird ein wolframhaltiger Ausgangsstoff zunächst verdampft. Durch die anschließende Zersetzung oder Reduktion wird eine Wolframschicht auf dem Substrat erzeugt. Die Abscheidung von W-Re (Ausgangsstoff ist eine Mischung aus  $\text{WF}_6$  und  $\text{ReF}_6$ ) wird kommerziell für die Herstellung von Röntgenstrahl-targets verwendet. Details dieser Herstellungstechnik werden in Abschnitt 3.1.1.2 vorgestellt.

Bei der physikalischen Abscheidung wird ein Ionenstrahl im Vakuum auf ein Wolframtarget gelenkt. Durch die Energie des Strahls, werden Wolframatomphysikalisch zerstäubt. Diese lagern sich anschließend auf dem Substrat ab. Der große Vorteil liegt in der niedrigen Abscheidetemperatur.

## 2.2. Zähigkeit und Versagen

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über die Bruchmechanik und den Begriff der Zähigkeit gegeben. Die Beschreibung beschränkt sich dabei auf linear elastisches Materialverhalten, welches für spröde Werkstoffe und auch keramische Verbundwerkstoffe in guter Näherung gilt. Eine vollständige Übersicht gibt z. B. Anderson [47].

Die Bruchmechanik untersucht unter der Annahme, dass es keinen fehlerfreien Werkstoff gibt, das Rissausbreitungsverhalten in Werkstoffen [48]. Man unterscheidet dabei die in Abbildung 2.2 dargestellten Arten der Rissöffnung. Unter Zähigkeit versteht man dabei die Eigenschaft eines Werkstoffes, dem Versagen (unter Spannung) zu widerstehen. Die Beschreibung der Zähigkeit und damit des Bruchverhaltens eines Werkstoffes kann über einen Energieansatz oder die Betrachtung der Spannungsverteilung/-intensität (an der Risspitze) erfolgen

## 2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit

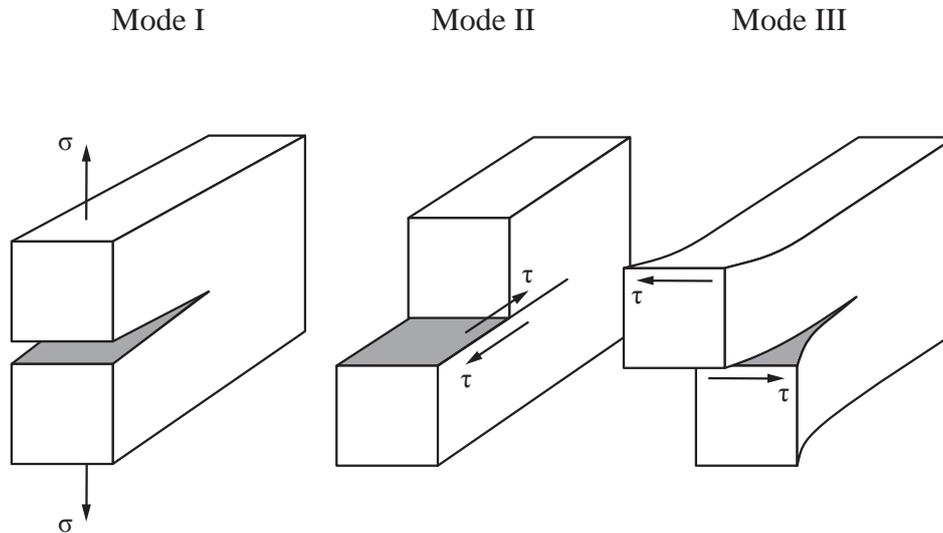


Abbildung 2.2.: Arten der Rissöffnung: Mode I unter Normalspannung, Mode II unter Schubspannung rechtwinklig zur Risspitze, Mode III unter Schubspannung parallel zur Risspitze

[47]. Im Energieansatz wird die Änderung in der potentiellen Energie bei einer Rissausbreitung und damit das globale Materialverhalten betrachtet. Mit der Spannungsintensität beschreibt man die Verhältnisse in der Nähe der Risspitze (Spannung, Dehnung, Verschiebung) und damit das lokale Verhalten.

Der Energieansatz wurde von Griffith [49] eingeführt und von Irwin [50] in seiner heutigen Form weiterentwickelt. Ein Riss bildet sich bzw. wächst, wenn die Energie, die das Risswachstum begünstigt, größer ist als die Widerstandskraft des Materials. Die Widerstandskraft des Werkstoffes kann dabei z. B. durch die Zunahme der Oberflächenenergie (bei der Bildung neuer Rissflächen), plastische Verformung oder andere Arten von Energiedissipation bedingt werden [47]. Man definiert die sogenannte Energiefreisetzungsrates  $G$  in  $[\text{J m}^{-2}]$  als Änderung der potentiellen Energie pro Rissfläche. Für eine unendlich große Platte unter Zugbelastung und einem linear elastischen Material berechnet sich  $G$  wie folgt:

$$G = \frac{\pi \sigma^2 \tilde{a}}{E}$$

mit  $\sigma$  : wirkende Spannung [MPa]  
 $\tilde{a}$  : halbe Risslänge [m]  
 $E$  : Elastizitätsmodul [MPa]

Von einem linear oder ideal elastischem Werkstoff spricht man, wenn sich dieser bis zu seinem Versagen nur elastisch verformt. In guter Näherung gilt dies nur für spröde Werkstoffe, wie z. B. Keramiken oder Wolfram bei niedrigen Temperaturen.

Überschreitet  $G$  einen kritischen Wert  $G_c$ , beginnt ein Werkstoff zu versagen bzw. der Riss zu wachsen. Die kritische Energiefreisetzungsrates  $G_c$  ist damit ein Maß für die (Bruch-)Zähigkeit.

$$G_c = \frac{\pi \sigma_f^2 \tilde{a}_c}{E} \quad (2.1)$$

mit  $\sigma_f$  : Versagensspannung [MPa]  
 $\tilde{a}_c$  : halbe kritische Risslänge [m]

$G$  ist die Triebkraft für das Versagen,  $G_c$  die Widerstandskraft des Werkstoffes gegen selbiges.

Eine andere Möglichkeit, das Bruchverhalten zu beschreiben, ist die Betrachtung der lokalen Verhältnisse an der Risspitze. Jede Spannungskomponente ist dabei proportional zu einer Konstante  $K_i$ , wobei  $i = \text{I/II/III}$  die Rissöffnungsart beschreibt. Diese Konstante wird als Spannungsintensitätsfaktor  $K_i$  bezeichnet und kennzeichnet den Beanspruchungszustand. Für eine unendlich große Platte aus einem ideal elastischen Werkstoff ist  $K_i$  wie folgt definiert [48]:

$$K_i = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot \tilde{a}}$$

mit  $K_i$  : Spannungsintensitätsfaktor für Rissöffnungsart  $i$  [MPa m<sup>0,5</sup>]

Die Probengeometrie und das reale Werkstoffverhalten werden üblicherweise mit Korrekturfaktoren abgebildet [48]. Ein Geometriefaktor  $f$  beinhaltet Korrekturen aufgrund der Riss- und Bauteilgeometrie sowie der plastischen Verformung. Der Spannungsintensitätsfaktor ergibt sich zu:

$$K_i = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot \tilde{a}} \cdot f \quad (2.2)$$

Analog dem Energieansatz wird ein kritischer Spannungsintensitätsfaktor  $K_{ic}$  definiert, ab dem Werkstoffversagen beginnt.  $K_{ic}$  wird ebenfalls als (Bruch-)Zähigkeit bezeichnet.

Die Annahme linearer Elastizität würde theoretisch zu einer Spannungssingularität an der Risspitze führen. In der Realität bildet sich als Folge der hohen Spannungen eine plastische Zone aus. Die plastische Zone kann mit der Vergleichsspannungshypothese berechnet werden. Die Risslänge muss um die Größe der plastischen Zone korrigiert werden (Details in [47]).

Ist die plastische Zone im Vergleich zur Probenabmessung klein, ist die Energiefreisetzungsrate  $G_c$  und der Spannungsintensitätsfaktor  $K_{ic}$  ein Werkstoffkennwert und unabhängig von Probengeometrie und Größe [48]. Bei duktilen Werkstoffen ist das oft nicht realisierbar, da die Probenabmessungen zu groß werden würden. Für linear-elastische Werkstoffe ist der Energieansatz und der Spannungsintensitätsansatz äquivalent [47] und es gilt folgender Zusammenhang:

$$G = \frac{K_I^2}{E^*} \quad (2.3)$$

mit  $E^* = E$  im ebenen Spannungszustand und  $E^* = E / (1 - \nu^2)$  im ebenen Dehnungszustand ( $\nu$ : Poissonsahl). Sind alle Rissöffnungsmoden aktiv gilt [51]:

$$G = \frac{K_I^2}{E^*} + \frac{K_{II}^2}{E^*} + \frac{K_{III}^2(1 + \nu)}{E}$$

Betrachtet man das Wachstum eines Risses an sich, kann man analog der Beschreibung von Ritchie [52] von einer Wechselwirkung zwischen intrinsischen und extrinsischen Mechanismen sprechen. Die intrinsischen Mechanismen wirken dabei vor dem Riss und fördern dessen Wachstum, die extrinsischen Mechanismen wirken hinter der Rissfront und behindern das Risswachstum. In Abbildung 2.3 sind die Mechanismen schematisch dargestellt. Intrinsische Mechanismen werden von Materialeigenschaften bestimmt und sind daher unabhängig von Bauteilgeometrie und Rissmorphologie. Extrinsische sind dagegen stark von der Ausbildung des Risses und, wenn auch nicht so stark, von der Geometrie abhängig.

## 2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit

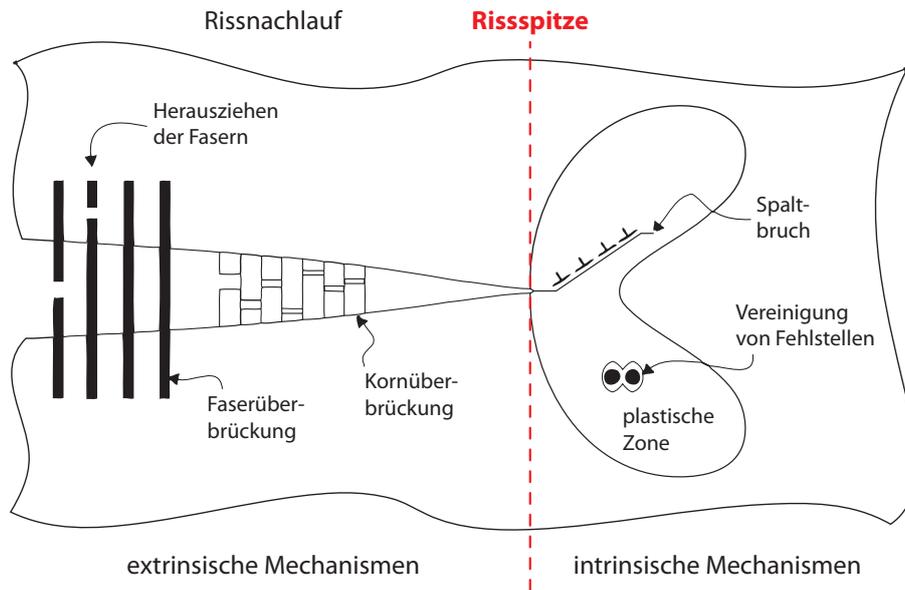


Abbildung 2.3.: Extrinsische und intrinsische Mechanismen der Zähigkeitssteigerung. Die extrinsischen Mechanismen wirken im Rissnachlauf, die intrinsischen vor der Risspitze. (nach [52])

Extrinsische Mechanismen bewirken eine lokale Erniedrigung der Spannungsintensität an der Risspitze, die sogenannte Risspitzenabschirmung (engl. crack tip shielding), und dadurch eine Zähigkeitssteigerung. In makroskopischer Betrachtung trägt die Energieaufnahme der Mechanismen zur Erhöhung der kritischen Energiefreisetzungsrate  $G_C$  bei. Es gelten folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} G_c &= G_0 + \Delta G \\ K_c &= K_0 + \Delta K \end{aligned} \quad (2.4)$$

mit

$G_0, K_0$  : Energiefreisetzungsrate/Spannungsintensitätsfaktor ohne Zähigkeitssteigerung  
 $\Delta G, \Delta K$  : Anteil der zähigkeitssteigernden Mechanismen

Da die extrinsischen Mechanismen im Rissnachlauf (engl. crack wake), also hinter der Risspitze wirken, haben sie keinen Einfluss auf die Rissinizierung. Sie beginnen erst zu wirken, nachdem sich ein Riss gebildet hat. Aus diesem Grund steigt in Werkstoffen, bei denen extrinsischen Mechanismen wirken, die Zähigkeit (Widerstand gegen Versagen) mit zunehmender Risslänge. Man erhält eine ansteigende Risswiderstandskurve (sog. R-Kurven-Verhalten) [17].

In duktilen Materialien erreicht man eine Steigerung der Zähigkeit durch intrinsische Mechanismen. Dazu zählen das Aufstauen mobiler Versetzungen und nachfolgendem Spaltbruch oder mikroskopische Grenzflächenablösungen und die Bildung von Mikrofehlstellen und der Vereinigung. Es bildet sich eine plastische Zone vor der Risspitze. Es können auch extrinsische Mechanismen in einer inelastischen Zone nach der Risspitze wirken. Dies geschieht vornehmlich bei thermomechanischer Ermüdung durch Rissüberbrückung oder durch Gleiten der Rissflächen.

### 2.2.1. Zähigkeitssteigerung in spröden Werkstoffen

In spröden Materialien sind nur extrinsische Mechanismen geeignet, um die Zähigkeit zu steigern [14, 18]. Im Allgemeinen gibt es keine universelle Beschreibung, die alle Effekte der Zähigkeitssteigerung abdeckt [21]. Die meisten Autoren nennen folgende Mechanismen [17, 18, 20, 21, 53–55]:

- Rissablenkung und -aufspaltung
- Rissspitzenabschirmung durch Prozesszonenmechanismen
  - Mikrorisse in Matrix
  - Transformation
  - duktile Verformungen
- Rissspitzenabschirmung durch Rissüberbrückung
  - spröde Verstärkungen (z. B. Fasern)
  - duktile Verstärkungen (z. B. Fasern)
  - überbrückende Körner
  - Grenzflächenablösungen an Verstärkungen
  - Herausziehen (engl. pull out) der Verstärkungen

Kim and Mai [54] nennen das Anhalten oder Umlenken des Risses durch ein longitudinales Aufspalten zwischen den Verstärkungen als weitere Möglichkeit. Evans [17] gibt Beispiele für die quantitativen Auswirkungen dieser Effekte auf die Bruchzähigkeit von Keramiken. Die Zähigkeitssteigerung durch Fasern ist dabei die effektivste und kann zu Bruchzähigkeiten größer  $30 \text{ MPa m}^{0,5}$  führen. Nachfolgend werden die wichtigsten Gesichtspunkte kurz dargestellt, wobei das Augenmerk auf die für diese Arbeit wichtigen Überbrückungsmechanismen liegt.

Zu den Prozesszonenmechanismen zählen die Zähigkeitssteigerung durch Transformation und durch das Auftreten von Mikrorissen. Durch eine martensitische oder ferroelastische Umwandlung oder einer Zwillingbildung innerhalb einer den Riss umgebenden Prozesszone kann es zu einer Volumenzunahme und einer daraus resultierenden Abschirmung der Rissspitze kommen. Ein solches Verhalten zeigen beispielsweise  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken. In Keramiken mit zwei Phasen (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) können auftretende Mikrorisse vorhandene Spannungen abbauen. Dadurch werden Dehnungen möglich und der E-Modul verringert sich in der Prozesszone.

Zu den Überbrückungsmechanismen zählen Zähigkeitssteigerung durch duktile Phasen, Fasern, Whisker oder überbrückende Körner. Man kann grundsätzlich zwischen duktilen oder spröden Brücken unterscheiden.

**Duktile Verstärkungen** Bei duktilen Verstärkungen (z. B. metallverstärkte Keramiken) wird die Zähigkeit durch die plastische Deformation der Verstärkungen gesteigert [17]. Eine grundlegende Arbeit zur Verwendung duktiler Verstärkungen wurde von Ashby et al. [56] durchgeführt. Weiterführende Untersuchungen finden sich u. a. in [23, 57, 58]. Die duktile Phase kann dabei aus isolierten duktilen Verstärkungen, wie Fasern (z. B. metallfaserverstärkte Keramiken) bzw. einem durchdringenden Netzwerk (z. B. Al in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bestehen oder kontinuierlich sein.

## 2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit

Der Beitrag der Verstärkungen  $\Delta G_{\text{pl}}$  ist dabei stark abhängig von der Spannung, die in den Verstärkungen zwischen den Rissflächen herrscht und deren Veränderung mit zunehmender Rissöffnung. Für einen einzelnen Riss kann dieser wie folgt berechnet werden:

$$\Delta G_{\text{pl}} = V_f \int_0^{u_{\text{max}}} \sigma(u) du \quad (2.5)$$

mit  $V_f$  : Anteil der Verstärkungen [-]  
 $u_{\text{max}}$  : maximale Rissöffnung [m]  
 $\sigma(u)$  : Spannung in der Verstärkung [MPa]

Bei kleiner Rissöffnung existiert eine Spannungsspitze. Bei weiterer Rissöffnung (unter der Voraussetzung, dass die Fasern ablösen und nicht versagen) verringert sich diese Spannung durch zunehmende Dehnung der Fasern. Kommt es zu einer fortschreitenden Grenzflächenablösung mit zunehmender Rissöffnung, steigert dies die Energiedissipation. Unter der Annahme, dass die Fließspannung mit der einachsigen Zugfestigkeit skaliert und dass die plastische Dehnung proportional mit dem Radius der Verstärkungen steigt, lässt sich die Zunahme in der Zähigkeit wie folgt berechnen [17, 56].

$$\Delta G_{\text{pl}} = V_f \cdot w_{\text{pl}}^* = V_f \chi \sigma_e r_f \quad (2.6)$$

mit  $w_{\text{pl}}^*$  : spez. plastische Formänderungsarbeit [ $\text{J m}^{-2}$ ]  
 $\chi$  : Parameter für duktile Zähigkeitssteigerung [-]  
 $\sigma_e$  : Streckgrenze bei einachsiger Belastung [ $\text{N m}^{-2}$ ]  
 $r_f$  : Faser- bzw. Verstärkungsradius [m]

Der Parameter für die Zähigkeitssteigerung der duktilen Verstärkungen  $\chi$  ist abhängig von der plastischen Bruchdehnung  $u$  der Verstärkungen und dem Ausmaß der Grenzflächenablösung  $u_{\text{ab}}$ . Durch eine Messung der (mittleren) maximalen Rissöffnung  $u_{\text{max}}$ , lässt sich  $\chi$  wie folgt abschätzen [56]:

$$\chi = 2,5 \frac{u_{\text{max}}}{r_f} \quad (2.7)$$

**Spröde Verstärkungen** Die Eigenschaften einer Keramik mit spröden Verstärkungen werden durch die Grenzfläche zwischen Verstärkungen und Matrix bestimmt [20, 54]. Schwache Grenzflächen ermöglichen eine Rissab-/umlenkung und damit ein Umgehen der Verstärkungen durch den Riss. Bei weiterem Rissfortschritt kommt es zu weiterer Ablösung und schließlich zum Versagen und dem nachfolgenden Herausziehen der gebrochenen Fasern, dem sogenannten „pull-out“. Energie wird hierbei durch die Ablösung der Grenzflächen, das Faserversagen und die beim Herausziehen der Fasern auftretende Reibung dissipiert. Den größten Beitrag liefert das Herausziehen [17].

Wichtigste Voraussetzung für eine Zähigkeitssteigerung ist das Ablösen der Grenzflächen. Die Ablösung und damit Überbrückung des Risses ist bei spröden Verstärkungen schwieriger zu erreichen als bei duktilen. Der Rissfortschritt durch die Grenzfläche muss leichter sein als der durch die Faser. Haben Matrix und Verstärkung ähnliche E-Moduli, gilt folgender Zusammenhang zwischen der Bruchenergie der Grenzfläche  $\mathcal{G}_i$  und der Bruchenergie der Faser  $\mathcal{G}_f$  [59]:

$$\frac{\mathcal{G}_i}{\mathcal{G}_f} \leq 0,25 \quad (2.8)$$

Dieser Zusammenhang wird auch Ablösevoraussetzung (engl. debonding prerequisite) genannt. Eine grundlegende Arbeit über dieses Thema wurde von He and Hutchinson [59] angefertigt, eine ausführliche Darstellung geben Kim and Mai [54]. Radiale Zugspannungen (Eigenspannungen) in der Grenzfläche sowie glatte Fasern begünstigen die Ablösung [17].

Haben sich die Fasern von der Matrix gelöst, kommt es bei weiterem Risswachstum zu weiterer Ablösung im Rissnachlauf. Dies kann kontrolliert oder unkontrolliert geschehen. Wird die statische Festigkeit der Fasern/Verstärkungen erreicht (die axiale Spannung wird beeinflusst von der Ablöselänge und der Reibung), versagen diese. Zeitpunkt (Festigkeit) und Ort des Versagens bestimmt sich dabei bei spröden Verstärkungen nach der Theorie des schwächsten Gliedes (engl. weakest link statistics).

Der Gleitwiderstand  $\tau$  zwischen Faser und Matrix (nach der Ablösung) bestimmt also die Zähigkeitssteigerung. Ist er zu groß, versagen die Verstärkungen in der Nähe des Matrixbruchs (daraus ergeben sich geringere Herausziehlängen). Ist kein Gleiten möglich (zu hohe Reibung oder Geometrie), ist die Zähigkeitssteigerung geringer [17].

Der Beitrag zur Zähigkeit durch das Herausziehen bzw. Gleiten  $\Delta G_{po}$  kann nach folgendem Zusammenhang abgeschätzt werden [17].

$$\Delta G_{po} = V_f \int_0^{h_{max}} t(h) dh \quad (2.9)$$

Die Funktion  $t(h)$  beschreibt dabei die Energieaufnahme in Abhängigkeit von dem Weg  $h$ , über den das Herausziehen/Gleiten stattfindet. In Abhängigkeit von der Gleitspannung  $\tau$  lässt sich  $\Delta G_{po}$  wie folgt bestimmen:

$$\Delta G_{po} = V_f \cdot w_{po}^* = V_f \cdot \frac{\tau 2h_{max}^2}{r_f} \quad (2.10)$$

mit  $w_{po}^*$  : spez. Arbeit durch Herausziehen [J m<sup>-2</sup>]  
 $\tau$  : Gleitreibungsspannung [MPa]  
 $h_{max}$  : herausgezogene Länge [m]

### 2.2.2. Versagen in Metallen

Die häufigsten Versagensmechanismen in Metallen sind [47]:

- der duktile Bruch
- der Spaltbruch
- der intergranulare Bruch (Korngrenzenversagen)
- und die Ermüdung.

Im folgenden werden die wichtigsten Eigenschaften dieser Mechanismen kurz dargestellt, eine detailliertere Darstellung findet sich in Anderson [47].

Bei einem duktilen Bruch bilden sich zunächst freie Oberflächen an Einschlüssen oder (Fremdphasen-) Partikeln. Dies findet durch lokales Überschreiten der Grenzflächenhaftung/-festigkeiten statt. Durch den Einfluss plastischer Dehnung und hydrostatischer Spannung beginnen diese Stellen zu wachsen. Dieses Wachstum findet zunächst unabhängig voneinander

## 2. Grundlegende Eigenschaften von Wolfram und der Zähigkeit

statt. Ab einer gewissen Größe beginnt eine Wechselwirkung zwischen den Fehlstellen und durch ihre Vereinigung kommt es schließlich zum Versagen. Die Richtung der Bruchebenen hängt dabei vom Spannungszustand ab. Eine vulkanförmige Ausbildung der Bruchfläche (engl. cup & cone fracture) wird oft bei einachsigen Zugbelastungen beobachtet [47]. Durch lokale Dehnungs- und Spannungsspitzen vor der Risspitze wird duktiler Risswachstum vorangetrieben. Reichen diese Spitzen aus um Fehlstellen zu bilden, können diese durch die Vereinigung mit der Risspitze zum Risswachstum führen. Dieses Wachstum ist üblicherweise stabil. In sehr reinen Werkstoffen kann es aufgrund der Abwesenheit von Fehlstellen zu einem Einschnüren bis zu sehr kleinem Durchmesser kommen [47].

Bei einem transgranularen Versagen, einem sogenannten Spaltbruch, findet die Rissausbreitung durch eine Teilung an spezifischen Kristallebenen statt. Dabei werden Ebenen mit niedriger Packungsrate (d. h. geringere Bindung und größerer Abstand) bevorzugt [47]. In polykristallinen Materialien breitet sich der Riss transgranular aus, wobei er in jedem Korn der bevorzugten Rissebene folgt (ggf. findet an jeder Korngrenze eine Richtungsänderung statt). Durch die Fehlorientierung zwischen den Spaltebenen zweier benachbarter Körner bilden sich charakteristische Stufen im Bruchbild, sogenannte "River-pattern". Bei kubisch flächenzentrierten (kfz) -Metallen sind in der Regel genügend Gleitebenen vorhanden, so dass kein Spaltbruchversagen auftritt. Aufgrund der Einschränkung der Gleitebenen bei niedrigen Temperaturen in kfz-Metallen tritt Spaltbruchversagen hier bevorzugt auf. Die bevorzugte Spaltebene ist dabei die (100)-Ebene. Da Metalle mit hexagonalen Kristallgitter nur drei Gleitebenen besitzen, sind sie anfällig für Spaltbrüche. Für die Einleitung eines Spaltbruches ist eine lokale Diskontinuität, wie z. B. ein scharfer Mikroriss vor dem Makroriss, nötig (lokale Spannung muss kohäsive Festigkeit überwinden). Die Anfälligkeit auf Spaltbruchversagen wird durch Effekte, die auch die Dehngrenze erhöhen, begünstigt. Dies ist u. a. eine niedrige Temperatur, ein mehrachsiger Spannungszustand, Strahlungsschäden oder eine hohe Dehnungsrate [47]. Unter gewissen Umständen kann ein Spaltbruch gestoppt werden. Dies kann an Partikel-Matrixgrenzflächen, Korngrenzen oder durch einen schnellen Spannungsabfall nach der Risspitze erfolgen.

Ein intergranularen Versagen, also ein Korngrenzenbruch, tritt auf, wenn die Korngrenzen die schwächste Stelle sind. Bei Metallen ist dies eher selten der Fall [47]. Situationen, die zu Korngrenzenversagen führen, sind z. B. die Ausscheidung einer spröden Phase an der Korngrenze, Korngrenzenkorrosion bzw. Korngrenzenversprödung (z. B. Wasserstoffversprödung) oder Kriechen der Korngrenzen bei erhöhter Temperatur.

Betrachtet man das Bruchverhalten von Metallen, ist der Übergangsbereich von sprödem zu duktilen Verhalten (engl. ductile to brittle transition) (DBT) interessant. Bei Erhöhung der Temperatur geht ein Spaltbruchverhalten in ein duktiler Versagen über. Im Übergangsbereich bildet sich zunächst eine duktile Bruchzone und das finale Versagen findet dann durch einen Spaltbruch statt.

### 2.2.3. Versagen in Verbundwerkstoffen

Die Festigkeit und das elastische Verhalten lassen sich bei Verbundwerkstoffen durch die Mischungsregel erklären [54]. Der Versagensprozess ist aber stark von mikroskopischen Inhomogenitäten, Anisotropien und Grenzflächen abhängig [54]. Deshalb ist die Mischungsregel für die Beschreibung des Bruchverhaltens nicht anwendbar. Der Widerstand gegen Versagen bzw. Rissfortschritt wird durch energiedissipierende Einzelprozesse bestimmt [54] (vgl. auch oben).

## 2.2. Zähigkeit und Versagen

Folgende (lokalen) Versagensmechanismen können unter anderem in einem unidirektional verstärkten Faserverbundwerkstoff auftreten [54, 60]:

- Faserversagen
- transversales (quer zur Faserrichtung) Versagen der Matrix
- longitudinales (in Faserrichtung) Versagen der Matrix
- Versagen der Grenzflächen zwischen Faser und Matrix (Ablösung)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine nachhaltige Zähigkeitssteigerung in Wolfram nur durch extrinsische Mechanismen möglich ist. Nur solche Mechanismen erlauben eine Erhöhung der Zähigkeit in spröden Werkstoffen und bleiben daher bei einer Materialversprödung wirksam. Im Folgenden wird die Anwendung dieser Idee dargestellt.



## 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

Ein grundlegender Bestandteil der Arbeit ist die Entwicklung einer Herstellungsmethode für  $W_f/W$ . Es wird eine Methode benötigt, die die Faserstruktur und deren Integrität nicht zerstört. Die Grenzflächenbeschichtungen dürfen nicht beschädigt oder beeinträchtigt werden. Die extremen Prozessbedingungen (Druck und Temperatur) einer pulvermetallurgischen Herstellungsmethode<sup>1</sup> (vgl. Abschnitt 2.1) machen eine Anwendung für  $W_f/W$  schwierig. Ebenso sind viele Standardmethoden zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, wie z. B. Schmelzinfiltration, bei Wolfram nicht anwendbar.

Ein, in dieser Arbeit entwickeltes, neues Konzept verbindet die bekannte chemische Beschichtungstechnik für Wolfram mit der oftmals angewendeten Technik der Gasphaseninfiltration zur Herstellung faserverstärkter Verbundwerkstoffe wie z. B.  $SiC_f/SiC$ . Für die Herstellung von  $W_f/W$  wird die chemische Gasphaseninfiltration von Wolfram (W-CVI) konzipiert und angewendet.

Im folgenden Kapitel wird die Herstellungsmethode vorgestellt. Zuerst werden die Grundlagen von chemischer Gasphasenabscheidung und chemischer Gasphaseninfiltration besprochen. Dann wird die Gasphaseninfiltration von Wolfram diskutiert und ein Modell für die Verdichtung vorgestellt. Anschließend werden experimentelle Versuche beschrieben. Abschließend wird diese Herstellungsmethode diskutiert und bewertet.

### 3.1. Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration

W-CVI verbindet die chemische Abscheidereaktion von Wolfram mit einer Infiltration in einen porösen Körper. Für die erfolgreiche Konzipierung und Durchführung von W-CVI ist deshalb eine genaue Kenntnis der Grundlagen sowohl von chemischer Abscheidung als auch chemischer Infiltration notwendig. Nur so ist eine erfolgreiche Kombination der beiden Prozessschritte möglich. Neben dem Abscheideprozess von Wolfram selbst wird deshalb eine Übersicht über die einzelnen Prozessschritte einer Abscheidung und mögliche Kontrollmöglichkeiten gegeben. Bei der chemischen Infiltration wird ein besonderes Augenmerk auf die Beschreibung des Stofftransportes gelegt. Es wird sowohl eine analytische Prozessbeschreibung entwickelt als auch eine experimentelle Umsetzung durchgeführt. Deshalb werden sowohl analytische Beschreibungsmöglichkeiten als auch die prozesstechnische Umsetzung ausführlich besprochen.

#### 3.1.1. Chemische Gasphasenabscheidung

Unter chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) versteht man die Zersetzung und/oder chemische Reaktion von gasförmigen Reaktanden (sog. Präkursor (engl. precursor)) in einer aktivierten Umgebung (Wärme, Licht, Plasma), gefolgt von der Bildung stabiler Feststoffe

---

<sup>1</sup>Pulvermetallurgie ist die Standardmethode für die Herstellung von Wolframmaterialien (vgl. Abschnitt 2.1).

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

[61–63]. Es können hierbei sowohl homogene Gasphasenreaktionen als auch heterogene Oberflächenreaktionen oder eine Kombination von beiden auftreten. Dabei kann es entweder zu einer Pulverbildung in der Gasphase oder einer Schichtbildung auf einem Substrat kommen.

Die erste Anwendung dieser Technik fand im Jahr 1897 mit der Abscheidung von Wolfram und Molybdän auf Kohlenstoffglühwendeln (zur Steigerung der Festigkeit) statt [64, 65]. Ab den 1960er Jahren wurde CVD zu einer Schlüsseltechnologie in der Mikroelektronik und ein wichtiges Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten. Heutzutage wird sie unter anderem für die Herstellung von Strukturmaterialien, Verbundwerkstoffen, Beschichtungen und dünner Schichten eingesetzt [61].

Die herausragenden Eigenschaften von CVD sind die Möglichkeit von dreidimensionalen Beschichtungen, die hohe Materialverfügbarkeit, vorteilhafte Prozessparameter und eine gute Steuerbarkeit [61, 62]. Im Bezug auf die Herstellung von  $W_f/W$  ist vor allem wichtig, dass chemische Abscheidungen in der Regel bei niedrigen Temperaturen und kraftfrei erfolgen und die Herstellung hochreiner und sehr dichter Materialien ermöglichen. Ein gravierender Nachteil sind die oft auftretenden Sicherheitsgefahren, die von den beteiligten Stoffen (Reaktanden und/oder Nebenprodukte) ausgehen. Desweiteren sind chemische Abscheidungen um ein vielfaches komplizierter als z. B. physikalische Abscheidungen und deshalb viel schwerer zu kontrollieren [61, 62].

Im allgemeinen existiert keine universale CVD-Apparatur. Die Systeme sind speziell auf die jeweiligen Aufgaben zugeschnitten. Meist sind folgende Hauptkomponenten vorhanden [61]:

- Ein System zur Bereitstellung der Prozessgase.
- Der CVD-Reaktor in dem die Abscheidung stattfindet.
- Ein System zur Handhabung der Abgase (gasförmige Nebenprodukte, unverbrauchte Reaktanden usw.).
- Möglichkeiten zur Prozessüberwachung und -kontrolle.

Die wichtigste Komponente ist der Reaktor. Seine Hauptbestandteile sind ein Handhabungssystem für das zu beschichtende Substrat, eine Zuführungsmöglichkeit der Aktivierungsenergie und die Reaktionskammer selbst. Man unterscheidet zwei Hauptarten: Heißwand- und Kaltwandreaktoren. Bei Heißwandreaktoren wird der gesamte Reaktor beheizt und es herrscht eine homogene Temperatur. Die Kontrolle und Steuerung der Temperaturverteilung ist einfach und präzise. Problematisch ist die ungewollte Abscheidung auf der heißen Reaktorwand (Verringerung der Effizienz) und die gesteigerte Gefahr von unerwünschten Reaktionen in der Gasphase [61]. Kaltwandreaktoren besitzen nur eine Substratheizung, der Rest des Reaktors bleibt kalt. Es kommt zu einer gezielten Abscheidung auf dem Substrat (Reaktor wird nicht beschichtet). Dadurch wird eine Beeinflussbarkeit der Abscheidung verbessert und das Risiko von unerwünschten Gasphasenreaktionen verringert. Diese Art Heizung macht den Reaktor komplizierter und aufwendiger. Durch den entstehenden Temperaturgradienten (zwischen kalter Wand und heißem Substrat), erhöht sich die Gefahr von ungleichmäßigen Abscheidungen [61].

#### 3.1.1.1. Der Abscheideprozess und die physikalischen und chemischen Grundlagen

Bei der Beschreibung von chemischen Abscheideprozessen sind die Thermodynamik der chemischen Reaktion und die Kinetik der beteiligten Prozesse wichtig. Dabei kann man zwischen

### 3.1. Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration

der Kinetik der chemischen Reaktion, der sogenannten Mikrokinetik, und der Kinetik der Transportvorgänge (Wärme- und Stofftransport), der sogenannten Makrokinetik, unterscheiden [66].

Der CVD-Prozess lässt sich in grundlegende Schritte einteilen, wobei diese untereinander durch Massen- und Flussgleichgewichte gekoppelt sind. Jeder Schritt kann hierbei geschwindigkeitsbestimmend wirken [67]. In Anlehnung an diverse Autoren [61, 67–69] sind in Tabelle 3.1 die einzelnen Schritte aufgeführt.

Tabelle 3.1.: Grundlegende Schritte eines chemischen Abscheideprozesses

1	Transport der Edukte an die Grenzschicht mittels vorherrschender Zwangsströmung durch Konvektion
2	Diffusion der Reaktanden durch die Grenzschicht zur Substratoberfläche
3	Adsorption der Reaktanden auf Substratoberfläche
4	Chemische Reaktion der adsorbierten oder ggf. noch gasförmigen Reaktanden, Bildung von Kristallisationszentren und Filmwachstum durch Diffusion
5	Desorption der gasförmigen Nebenprodukte
6	Diffusion der Nebenprodukte durch die Grenzschicht in die Gasphase
7	Abtransport der Nebenprodukte durch Konvektion mittels Zwangsströmung

Schritt 1, 2, 5 und 7 sind Stofftransport- bzw. Massentransportschritte [67] und gehören zur Makrokinetik. Die Schritte 1 und 7 beschreiben dabei den Stofftransport in das System bis zur Grenzfläche und folgen Gesetzmäßigkeiten der Fluidmechanik. Schritt 2 und 6 sind diffusive Transportschritte durch die Grenzschichten [61]. Bei den Schritten 3 bis 5 handelt es sich um aktivierte chemische Prozesse, welche einer Arrhenius-Beziehung folgen [67].

Die *Fluidmechanik* beschreibt die Strömungsvorgänge im System. Dabei unterscheidet man zwischen freier Molekularströmung und Kontinuumströmung. Herrscht freie Molekularströmung, wechselwirken die Teilchen stärker mit ihrer Umgebung als untereinander (mittlere freie Weglänge  $\lambda$  im Bereich der charakteristischen Länge  $L_c$ ). Bei einer Kontinuumsströmung dominiert die Wechselwirkung der Teilchen untereinander ( $\lambda \ll L_c$ ). Die sogenannte Knudsen-Zahl  $Kn$  ermöglicht eine Zuordnung und wird nach folgender Formel berechnet:

$$Kn = \frac{\lambda}{L_c} = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi\sigma^2 p} L_c} \quad (3.1)$$

mit $\lambda$	: mittlere freie Weglänge	[m]
$L_c$	: charakteristische Länge	[m]
$k_B$	: Boltzmannkonstante	[1,3807 · 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> ]
$\sigma$	: Moleküldurchmesser	[m]
$p$	: Druck	[Pa]

Dabei gelten folgende Zusammenhänge:

$$\begin{array}{lll} 2 & \leq & Kn & \text{freie Molekularströmung} \\ 0,01 & \leq & Kn \leq 2 & \text{Übergangsbereich} \\ & & Kn \leq 0,01 & \text{Kontinuumsströmung} \end{array}$$

Liegt eine Kontinuumströmung vor, wird zwischen freier und erzwungener Konvektion und zwischen laminarer und turbulenter Strömung unterschieden. Die dimensionslosen Kennzah-

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

len Grashof-Zahl  $Gr$  (freie Konvektion) und Reynolds-Zahl  $Re$  (erzwungene Konvektion) beschreiben jeweils das System. Bei erzwungener Konvektion bestimmt die Reynoldszahl die Art der Strömung. Oberhalb eines kritischen Wertes  $Re_{\text{krit}}$  geht eine laminare in eine turbulente Strömung über. In einer turbulenten Strömung sind die Diffusionsraten stark erhöht. Wann dieser Übergang stattfindet, ist von der jeweiligen Geometrie des Systems abhängig.

Durch den Einfluss der Reibung auf eine Fluidströmung bildet sich eine laminare Grenzschicht zwischen Fluid und ruhender Oberfläche aus. Der Stofftransport durch die Grenzschicht erfolgt durch *Diffusion*. Diese kann durch einen Konzentrationsgradienten (Beschreibung mit 1. Fickschem Gesetz), durch einen Temperaturgradienten (Sorreteffekt), durch einen Dichtegradienten (Advektion) oder durch eine Kombination dieser hervorgerufen werden.

Die Beschreibung der chemischen Reaktion erfolgt mit der Thermodynamik und der chemischen Mikrokinetik [61, 68]. Die *Thermodynamik* ist die treibende Kraft der Reaktion, die beschreibt, ob und wenn ja, in welche Richtung diese abläuft. Eine Reaktion findet statt, falls die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_r$  negativ ist. Die freie Enthalpie kann aus den freien Enthalpien  $\Delta G_{f,i}$  der Reaktionsteilnehmer berechnet werden:

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{f,\text{Produkte}} - \sum \Delta G_{f,\text{Reaktanden}}$$

Die freie Enthalpie hängt von mehreren Parametern ab: die Art der Reaktanden, ihr molares Verhältnis, die Prozesstemperatur und der Prozessdruck. Eine ausführliche Beschreibung findet sich z. B. in [66]

Die chemische (*Mikro-*)*Kinetik* gibt eine zeitliche Beschreibung der Reaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen [66]. Beispielsweise kann die Geschwindigkeit der Reaktion:



im einfachsten Fall (Reaktionsmechanismus weitgehend unbekannt) mit einem Potenzansatz beschrieben werden. Die oberflächenbezogene, molare Reaktionsrate  $\dot{s}_s$  berechnet sich dann wie folgt:

$$\dot{s}_s = k_s c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \quad (3.3)$$

mit  $\dot{s}_s$  : oberflächenbezogene Reaktionsrate [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]  
 $k_s$  : oberflächenbezogene Geschwindigkeitskonstante [m s<sup>-1</sup>]  
 $c_i$  : Konzentration Stoff  $i$  [mol m<sup>-3</sup>]

Die Ordnungen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  der Reaktion können sowohl ganzzahlig als auch gebrochen sein und können dabei nicht immer physikalisch interpretiert werden [66]. Die (oberflächenbezogene) Geschwindigkeitskonstante  $k_s$  der Reaktion lässt sich durch den Arrheniussatz wie folgt bestimmen:

$$k_s = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (3.4)$$

mit  $k_0$  : Präexponentialfaktor [m s<sup>-1</sup>]  
 $E_A$  : Aktivierungsenergie [J mol<sup>-1</sup>]  
 $R$  : allgemeine Gaskonstante 8,3145 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

Damit es zu einer chemischen Oberflächenreaktion kommt, werden z. B. zunächst die Edukte auf der Oberfläche adsorbiert und anschließend die gasförmigen Produkte desorbiert. Diese Prozesse sind aus thermodynamischer Sicht reversibel [66] und häufig gegenüber der Reaktion

### 3.1. Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration

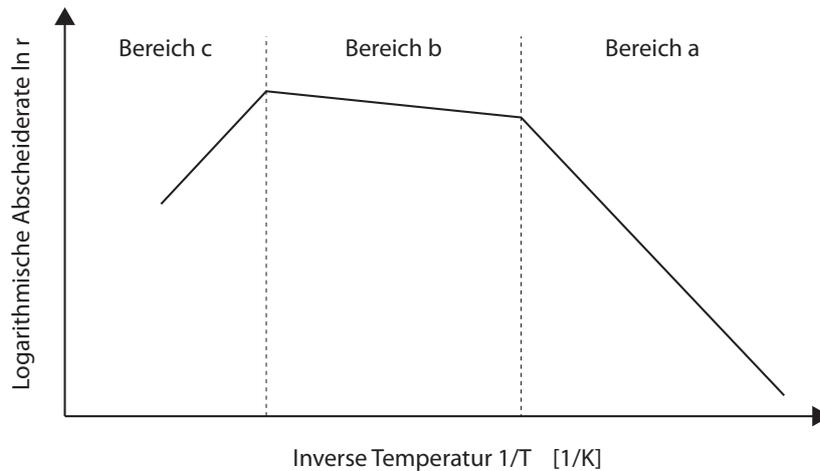


Abbildung 3.1.: Logarithmische Abscheiderate aufgetragen über die inverse Temperatur bei konstantem Gasfluss und Prozessdruck. Dies ergibt eine typische Kennlinie eines CVD-Prozesses. Die Abscheidung wird im Bereich (a) durch die chemische Kinetik, im Bereich (b) durch den Stofftransport und im Bereich (c) durch homogene Gasphasenreaktionen bestimmt.

selbst schnell (System befindet sich im dynamischen Gleichgewicht bezüglich Adsorption und Desorption) [66].

Eine wichtige Charakteristik einer chemischen Abscheidung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Wichtige Einflussparameter sind die Temperatur und der Prozessdruck bzw. Partialdruck und damit die Konzentration der Reaktanden. Es wird zwischen einer Limitierung durch den Stofftransport (Stofftransportkontrolle) und einer Limitierung durch die Kinetik der chemischen Reaktion (Reaktionskontrolle) unterschieden. Niedrige Temperaturen und niedriger Druck (typischerweise  $\ll 1$  bar) führen zu niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten und begünstigen eine Reaktionskontrolle. Die Abscheidung kann durch eine Arrheniusbeziehung beschrieben werden [70]. Bei steigender Temperatur und höherem Druck ( $\approx 1$  bar), gelten CVD-Prozesse häufig als transportbestimmt, d. h. sie werden durch Parameter wie Substrattemperatur, Gasfluss, Reaktorgeometrie und Gasviskosität bestimmt [61] und sind nur noch schwach von der Temperatur abhängig.

Bei konstantem Gasfluss und konstantem Prozessdruck ergibt sich eine typische Abhängigkeit zwischen Abscheiderate und Temperatur. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Man kann drei grundsätzliche Bereiche unterscheiden. Im *Bereich (a)* herrschen niedrige Temperaturen, also niedrige Reaktionsraten. Der Abscheideprozess ist reaktionskontrolliert. Im *Bereich (b)* werden durch höhere Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeiten so schnell, dass die Abscheidung nur noch vom Transport durch die Gasphase bestimmt wird. Auch eine Limitierung durch die Desorption der gasförmigen Produkte ist in diesem Temperaturbereich denkbar [71]. Durch die sehr hohen Temperaturen im *Bereich (c)* kann es zu homogenen Reaktionen in der Gasphase kommen. Dies führt zu einer Verarmung der Reaktanden und damit einer sinkenden Abscheiderate [70, 71].

Die Auswahl des für eine Reaktion am besten geeigneten Temperatur- und Druckbereiches erfolgt nach den Eigenheiten des jeweiligen Systems (z. B. Form der Werkstücke, Schichtstruktur usw.). Bei der Beschichtung komplizierter Formen oder poröser Körper muss der

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

Arbeitspunkt immer im kinetisch, d. h. durch die chemische Reaktion, kontrollierten Bereich liegen (Bereich (a)) [70].

#### 3.1.1.2. Chemische Abscheidung von Wolfram

Die chemische Abscheidung von Wolfram gehört zu den am intensivsten untersuchten CVD-Prozessen [63]. Eine ausführliche Beschreibung der chemischen Abscheidung von Metallen wird von Hampden-Smith und Kodas [71, 72] gegeben. Die wichtigsten Punkte bei der Abscheidung von Wolfram (ausführlich dargestellt u. a. von Zinn [73]) werden im Folgenden zusammengefasst.

Als Reaktionsgase werden sowohl Stoffe aus der Gruppe der Wolframhalogenide als auch metallorganische Verbindungen verwendet. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über mögliche Reaktionsgase. Der Vorteil der organischen Reaktanden ist ihre hohe Flüchtigkeit bzw. ihre

Tabelle 3.2.: Reaktionsgase für eine chemischen Abscheidung von Wolfram [73].

Halogenide	$\text{WF}_6$ , $\text{WCl}_6$ , $\text{WBr}_6$
Metallorganische Verbindungen	$\text{W}(\text{CO})_6$ , $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , $\text{W}(\text{PF}_3)_6$ , $\text{W}(\text{allyl})_4$ , $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ , $[\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_4)]_2\text{WH}_2$ , $\text{W}(\text{butadien})_3$ , $\text{W}(\text{methylvinylketon})_3$ , $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{WH}(\text{CO}_3)$

niedrige thermische Stabilität, wodurch hohe Abscheideraten bei niedrigen Temperaturen (373-473 K) möglich sind. Desweiteren sind die entstehenden Nebenprodukte (im Vergleich zu Reaktionen mit Halogeniden) meist weniger aggressiv. Nachteilig ist die erhöhte Gefahr von Verunreinigung der Abscheidungen mit Sauerstoff bzw. Kohlenstoff.

Halogenide können einfach hergestellt werden und sind damit gut verfügbar. Außerdem besitzen sie einen hohen Dampfdruck. Nach Zinn [73] ist Wolframhexafluorid  $\text{WF}_6$  der am besten geeignete und deshalb am häufigsten benutzte Reaktand für die Abscheidung eines hochreinen und guthaftenden Wolframfilms (Widerstandsfähigkeit ähnlich  $\alpha$ -Wolfram).  $\text{WF}_6$  ist ein farbloses Gas mit einem Schmelzpunkt von 274,9 K und einem Siedepunkt von 290,1 K.  $\text{WF}_6$  hat folgende signifikante Vorteile [73]:

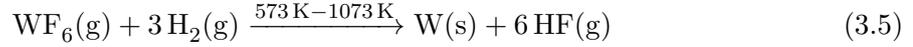
- ausführliche Untersuchung der chemischen Prozesse und daraus resultierend ein gutes Prozessverständnis
- Ein hoher Dampfdruck ( $\text{WF}_6$  ist bei Raumtemperatur gasförmig) und Abscheidetemperaturen von 573-873 K
- sehr reine Metallschichten möglich (bis zu 100 %)

Als Folge des hohen Dampfdrucks, wirkt die Gaszufuhr zum System normalerweise nicht geschwindigkeitsbestimmend [71]. Bei einer Temperatur größer 1023 K beginnt die thermische Zersetzung ohne die Beteiligung von Reduktionsmitteln. Um niedrigere Zersetzungstemperaturen zu erreichen, werden Reduktionsmittel wie  $\text{H}_2$ , Si,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{GeH}_4$  verwendet [73].  $\text{H}_2$ , Si,  $\text{SiH}_4$  werden am häufigsten verwendet [73]. Für W-CVI wird in dieser Arbeit das System  $\text{WF}_6/\text{H}_2$  verwendet.

Die Reduktion mit  $\text{H}_2$  ist endotherm und entropiegetrieben. Bei 1073 K ist die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_r = 138,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [63]. Die Abscheidungen werden typischerweise bei

### 3.1. Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration

Temperaturen zwischen 573 und 1073 K [63, 73] und bei einem Druck im Bereich von 1 bis 1000 mbar [63, 74] durchgeführt. Es findet folgende Reaktion statt [73, 75]:



Ist der Einfluss des Stofftransportes gering (niedriger Druck und Temperatur), ist die Dissoziation der adsorbierten  $\text{H}_2$ -Moleküle auf der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend. Die Abscheiderate ist in nullter oder nahezu nullter Ordnung (d. h. annähernd unabhängig) vom Partialdruck Wolframhexafluorid  $p(\text{WF}_6)$  und in halber Ordnung vom Partialdruck Wasserstoff  $p(\text{H}_2)$  abhängig [73–77]. Die Abscheiderate  $\dot{s}_{\text{v,W}}$  als Dickenzunahme pro Einheitsfläche in  $\text{m s}^{-1}$  (entspricht der Volumenzunahme pro Einheitsfläche in  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , siehe Anhang A, Seite 142) lässt sich in diesem Fall mit folgender Formel berechnen [78]:

$$\dot{s}_{\text{v,W}} = k_{0,\text{W}} \exp\left(-\frac{E_{\text{A}}}{RT}\right) p_{\text{H}_2}^{0,5} p_{\text{WF}_6}^0 = k_{\text{W}} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} \cdot p_{\text{WF}_6}^0 \quad (3.6)$$

mit  $k_{0,\text{W}}$  : Präexponentialfaktor der Wolframabscheidung  $[\text{nm s}^{-1} \text{MPa}^{-0,5}]$   
 $k_{\text{W}}$  : Geschwindigkeitskonstante der Wolframabscheidung  $[\text{nm s}^{-1} \text{MPa}^{-0,5}]$

Diverse Autoren haben eine Aktivierungsenergie zwischen 57,5 und 73  $\text{kJ mol}^{-1}$  [74, 75, 77, 78] bestimmt. Die Unterschiede könnten durch fehlerhafte/ungenauere Temperaturmessungen hervorgerufen worden sein [78]. Besteht eine hohe Turbulenz im Gasfluss und werden die Reaktionsgase stark erwärmt (z. B. in Heißwandreaktoren), werden homogene Gasphasenreaktionen geschwindigkeitsbestimmend und die Abscheiderate ist sowohl von  $p(\text{WF}_6)$  als auch  $p(\text{H}_2)$  in quadratischer Ordnung abhängig [74]. Bryant [74] hat für diesen Fall eine Aktivierungsenergie von 67  $\text{kJ mol}^{-1}$  bestimmt. In Systemen, in denen der Stofftransport limitierend ist, werden i. A. niedrigere Aktivierungsenergien beobachtet (z. B. 36,5  $\text{kJ mol}^{-1}$  [79]). Bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur ist die Diffusion des  $\text{WF}_6$ -Gases geschwindigkeitsbestimmend (schwerstes und größtes Molekül im System) [61, 69]. Die Aktivierungsenergie ist in diesem Fall 6,9  $\text{kJ mol}^{-1}$  [69].

Unter Umständen kann das bei der Reaktion entstehende HF das Substrat bzw. die Abscheidung an sich beeinträchtigen [73]. Die Verwendung von  $\text{WF}_6$  führt zu einer Fluorverunreinigung im abgeschiedenen Wolfram zwischen 10 und 110 ppm [80]. CVD-Wolfram besitzt eine säulenartige (kolumnare) Kornstruktur, wobei die Säulen in Wachstumsrichtung orientiert sind. Bei den Untersuchungen von Murphy et al. [80] ergaben sich bei Abscheidetemperaturen von 773 bis 823 K Körner mit einer Länge von 10 bis 200  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser in der Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$ . Niedrige Abscheidetemperaturen ergeben im allgemeinen feinere Kornstrukturen als hohe [63]. Eine Kornfeinung kann durch wechselnde Abscheidung mit Si als Reduktionsmittel erreicht werden [63].

Bei einem Einsatz als Matrixmaterial in  $\text{W}_f/\text{W}$  sind die mechanischen Eigenschaften von CVD-Wolfram wichtig. In der Untersuchung von Murphy et al. [80] werden die mechanischen Eigenschaften und das Bruchverhalten untersucht. Die Mikrohärtigkeit von CVD-Wolfram unterscheidet sich nicht signifikant von Wolfram anderer Herstellungsarten. Das CVD-Wolfram zeigt im Vierpunktbiegeversuch eine erhöhte Sprödigkeit und bei den untersuchten Temperaturen (297–1270 K) keinen Übergang zu vollständig duktilem Verhalten (allerdings haben auch nur einzelne Proben vollständig spröde versagt)<sup>2</sup>. Alle Proben zeigen dabei intergranulares

<sup>2</sup>Bei ähnlichen Untersuchungen mit konventionell hergestelltem Wolfram zeigt sich bei 393 K ein Übergang zu duktilem Verhalten.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

Versagen.  $K_{IC}$ -Werte werden parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung zwischen 3,7 und 10,1 MPa m<sup>0,5</sup> ermittelt und zeigen keine signifikante Veränderung bei steigender Temperatur. Die Anlagerung von Fluorverunreinigungen an Korngrenzen wird als möglicher Grund für die erhöhte Sprödigkeit genannt.

#### 3.1.2. Chemische Gasphaseninfiltration

Die chemische Gasphaseninfiltration (CVI) ist eine Prozessvariante der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD). Gasförmige Reaktanden infiltrieren einen porösen Körper bei erhöhter Temperatur und lagern sich gemäß der Standard-CVD-Reaktion auf dem Substrat ab. Das Ziel der Infiltration ist meist die möglichst vollständige Füllung der Poren.

Der CVI-Prozess wurde erstmals in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts von Bickerdike et al. [81] zur Verdichtung von porösem Graphit und von Jenkin [82] zur Abscheidung von Metallen in porösen Körpern angewendet. Wichtige Arbeiten fanden durch die Gruppen um Fitzer [83] und Naslain [84] und am Oak Ridge National Laboratory, USA [85, 86] statt.

Als Vorteile der chemischen Infiltrationstechnik gelten, neben den allgemeinen Vorteilen der chemischen Abscheidung (siehe Abschnitt 3.1.1, Seite 24), vor allem die minimale thermische und mechanische Belastung des zu infiltrierenden Körpers während des Prozesses [85, 87] (vgl. z. B. Sintertemperaturen von 2273 K und ein Druck von 30 MPa beim Heißpressen von SiC). Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, endproduktnahe Geometrien (engl. near net shape) zu erzeugen [85]. Von Nachteil sind die langen Prozesszeiten und die aufwendige Prozesskontrolle. Außerdem kann oftmals keine vollständige Verdichtung erreicht werden, es verbleibt eine gewisse Porosität.

CVI wird wegen der eingeschränkten Verfügbarkeit und hohen Produktionskosten bevorzugt bei hochpreisigen Produkten eingesetzt. Eine Hauptanwendung des Prozesses ist die Herstellung von Verbundwerkstoffen (z. B. C<sub>f</sub>/C<sup>3</sup>, SiC<sub>f</sub>/SiC, C<sub>f</sub>/SiC und Nicalon/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Faserverbundwerkstoffe, die durch CVI hergestellt werden, bestehen aus folgenden Komponenten [85]:

- Fasern, die zu einer sogenannten Vorform geformt sind
- einer Grenzflächenbeschichtung, die entweder vor oder nach der Anordnung in der Vorform aufgebracht wird
- und der infiltrierten Matrix.

Großen Einfluss bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen durch CVI hat die zu infiltrierende Vorform. Faserartige Vorformen (Faserarten sind z. B. Kohlenstoff-, Oxid-, Carbid- oder Nitridfasern) lassen sich durch ihren Faservolumenanteil und die Faserorientierung charakterisieren. Man unterscheidet bei Kurzfasern zwischen Faserstücken und Whiskern und bei Langfasern zwischen gewebten und ungewebten Formen [84]. Fasern mit größerem Durchmesser (z. B. 150 µm) können meist nur in relativ einfache Anordnungen gebracht werden [85]. Wichtige Kennwerte sind der Porenanteil  $\epsilon$  und die Tortuosität  $\tau$  (detaillierte Beschreibung im Folgenden). Die Vorformen müssen die spezifische CVI-Umgebung (erhöhte Temperaturen, korrosive Prozessgase) ohne Beschädigung ertragen können [84, 85].

Ein wichtiger Faktor bei Verbundwerkstoffen ist die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix. Diese Grenzfläche erfüllt die unterschiedlichsten Aufgaben, wie z. B. verbesserte Haftung (metallischer Verbundwerkstoff) oder gezielte Rissumlenkung (keramischer Verbundwerkstoff).

---

<sup>3</sup>etwa 50 % der Gesamtproduktion

### 3.1. Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration

Grenzflächen können außerdem dazu dienen, die Fasern vor chemischem oder korrosivem Schaden (z. B. Oxidation) während des CVI-Prozesses oder im späteren Einsatz zu schützen.

Als Matrixmaterial sind grundsätzlich alle Werkstoffe denkbar, die sich chemisch abscheiden lassen. Besmann et al. [85] nennen SiC, B<sub>4</sub>C, TiC, HfC, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(amorph), TiB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> als Beispiele. Der große Vorteil von CVI ist die Abscheidung der Matrix ohne Beschädigung oder Beeinträchtigung der Fasern und Grenzflächen [84]. Wichtig ist vor allem die Kontrolle der Abscheiderate. Ist die Abscheiderate ungleichmäßig, erhöht dies die Gefahr von verbleibender Porosität. Ist sie zu klein, führt dies zu unverhältnismäßig langen Prozesszeiten [85]. Laut Besmann et al. [85] ist die Herstellung von vollständig dichten Verbundwerkstoffen schwierig (z. B. minimaler Hohlraumanteil von 10 % für Gewebevorformen).

#### 3.1.2.1. Prozessbeschreibung

Mit den Transportvorgängen der Reaktionsgase in und der gasförmigen Nebenprodukte und unreaktierten Stoffe aus der Vorform, treten bei der chemischen Infiltration im Vergleich zur chemischen Abscheidung zwei zusätzliche Prozessschritte auf. Die Makrokinetik einer Infiltration folgt deshalb anderen Gesetzmäßigkeiten. Die Mikrokinetik und Thermodynamik können analog behandelt werden [61].

Die Grundlage aller Modelle zur Prozessbeschreibung stellt das Stoffgleichgewicht dar. Gegebenenfalls müssen auch Temperaturgleichgewichte beachtet werden. Der Infiltrationsprozess läßt sich als Gleichgewicht zwischen dem Stofftransport aus einer Kombination von Diffusion und Konvektion und dem Abscheideprozess darstellen [88, 89]. Für einen Stofftransport nur in x-Richtung ergibt sich das Gleichgewicht wie folgt:

$$\underbrace{D_e \frac{d^2 c_i}{dx^2}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{u_x \frac{dc_i}{dx}}_{\text{Konvektion}} = \overbrace{\dot{s}_s \cdot S_V}^{\text{Abscheidung}} \quad (3.7)$$

mit $D_e$ : effektiver Diffusionskoeffizient	$[m^2 s^{-1}]$
$c_i$ : Konzentration Komponente $i$	$[mol m^{-3}]$
$u_x$ : Gasgeschwindigkeit in x-Richtung	$[m s^{-1}]$
$S_V$ : Oberfläche pro Einheitsvolumen	$[m^2 m^{-3}]$
$\dot{s}_s$ : Abscheiderate pro Einheitsfläche	$[mol s^{-1} m^{-2}]$

Der Term auf der rechten Seite beschreibt die lokale Abscheidung und somit Verdichtungsrate und ist fundamental für alle Arten von CVI [88]. Die Abscheiderate  $\dot{s}_s$  ist abhängig von Temperatur, Druck und der Reaktionsordnung (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Reaktionsordnung bestimmt die Druck- bzw. Konzentrationsabhängigkeit. Die Temperaturabhängigkeit ist exponential. Die zu beschichtende Oberfläche pro Einheitsvolumen  $S_V$  ist abhängig von der Mikrostruktur der Vorform und verändert sich mit zunehmender Abscheidung. Für Vorformen aus Kurzfasern und parallelen Langfasern gibt es analytische Beschreibungen. Komplizierter ist die Beschreibung im Fall gewobener Vorformen mit Poren verschiedener Größenordnungen (siehe z. B. Beschreibung nach Starr [90]).

Der Term auf der linken Seite beschreibt den Stofftransport durch Diffusion und Konvektion. Im Fall der Diffusion wird der Einfluss der Vorform durch die Verwendung eines effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  abgeschätzt. Die Diffusionsstromdichte  $\Gamma_{i,Diff}$   $[mol m^{-2} s^{-1}]$  der Komponente  $i$  berechnet sich in Anlehnung an die Beschreibung poröser Katalysatoren

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

aus dem allgemeinen Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Verhältnis von Porenanteil  $\epsilon$  und Tortuosität  $\tau$  wie folgt:

$$\Gamma_{i,\text{Diff}} = \frac{\epsilon}{\tau} D \cdot \frac{dc_i}{dx} = D_e \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (3.8)$$

mit  $D$  : (allgemeiner) Diffusionskoeffizient [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]  
 $\epsilon$  : Porenanteil [-]  
 $\tau$  : Tortuosität [-]

Der Porenanteil  $\epsilon$  ist definiert als das Verhältnis von Porenvolumen zu Gesamtvolumen. Die Tortuosität  $\tau$  bzw. der Labyrinthfaktor  $1/\tau$  beschreibt die Struktur der Porosität und ist ein Maß für die Unregelmäßigkeiten im Körper. Die Tortuosität kann als das Verhältnis von tatsächlichem Weg zu direktem Weg berechnet werden [68].

Bei einem diffusiven Stofftransport in einem porösen Medium ist neben der Molekular- auch die Knudsendiffusion zu beachten. In Sonderfällen kann auch die Oberflächendiffusion sowie bei sehr kleinen Poren die sogenannte konfigurale Diffusion eine Rolle spielen. Molekulare Diffusion liegt im Fall einer Kontinuumsströmung ( $Kn < 0,01$ ) vor. Der Diffusionsstrom in einer Pore kann analog zum freien Gasraum mit dem ersten Fickschen Gesetz beschrieben werden [66]. Im Fall einer zweikomponentigen Mischung<sup>4</sup> kann der binäre Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  mit folgender empirischer Formel (folgt aus der kinetischen Theorie nach Chapman-Enskog) berechnet werden [91]:

$$D_{ij} = 0,0018583 \sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \frac{1}{p \cdot \sigma_{12}^2 \Omega}} \quad (3.9)$$

mit  $D_{ij}$  : binärer Diffusionskoeffizient [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]  
 $T$  : Temperatur [K]  
 $M_i$  : Molmasse Komponente  $i$  [kg kmol<sup>-1</sup>]  
 $M_j$  : Molmasse Komponente  $j$  [kg kmol<sup>-1</sup>]  
 $p$  : Gesamtdruck [atm]  
 $\Omega$  : Kollisionsintegral [-]  
 $\sigma_{12}$  : Kollisionsdurchmesser [Å] oder [10<sup>-10</sup> m]

wobei sich das sogenannte Kollisionsintegral  $\Omega$  wie folgt berechnet:

$$\Omega = f \left( \frac{k_B T}{\epsilon_{12}} \right)$$

Der sogenannte Kollisionsdurchmesser  $\sigma_{12}$ , und die Anziehungsenergie zwischen zwei Molekülen  $\epsilon_{12}$ , berechnen sich wie folgt:

$$\sigma_{12} = 0,5 (\sigma_1 + \sigma_2)$$

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$$

Diese Werte sind tabelliert z. B. in Bird et al. [91]. Sind keine Daten vorhanden, können die Werte nach folgenden Zusammenhängen empirisch abgeschätzt werden:

$$\frac{k_B T}{\epsilon} = 1,30 \frac{T}{T_c}$$

$$\sigma = 2,44 \left( \frac{T_c}{p_c} \right)^{\frac{1}{3}}$$

<sup>4</sup>Bei weiteren Komponenten siehe z. B. Beschreibung in Baerns and Hofmann [66].

### 3.1. Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration

mit  $T_c$  : kritische Temperatur [K]  
 $p_c$  : kritischer Druck [atm]

Bei niedrigem Druck und/oder sehr kleinen Poren (Molekularströmung mit  $Kn > 2$ ) dominiert die sogenannte Knudsen-Diffusion. Zur Berechnung des Diffusionsstroms muss dann der Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_K$  verwendet werden. Dieser berechnet sich für eine zylindrische Pore wie folgt:

$$D_{K,i} = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.10)$$

mit  $r_p$  : Porenradius [m]

Im Übergangsbereich zwischen Molekular- und Knudsendiffusion kann der Diffusionskoeffizient wie folgt berechnet werden [92]:

$$D^{-1} = \frac{1 - \chi x_i}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{K,i}} \quad (3.11)$$

mit

$$\chi = 1 + \frac{\Gamma_i}{\Gamma_j}$$

mit  $x_a$  : Molenbruch Komponente  $i$  [-]  
 $\Gamma_i$  : Stoffmengenstromdichte Komponente  $i$  [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]  
 $\Gamma_j$  : Stoffmengenstromdichte Komponente  $j$  [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

Der konvektive Term ist von der Gasgeschwindigkeit  $u$  abhängig. Die Konvektionsstromdichte  $\Gamma_{i,\text{Kon}}$  der Komponente  $i$ , kann durch das Gesetz von Darcy bestimmt werden [62, 91, 93, 94]. Für einen gegebenen Druckgradienten ist die Gasgeschwindigkeit von der Viskosität  $\eta$  und der Permeabilität  $\kappa$  abhängig [88]. Für eine Strömung nur in x-Richtung gilt:

$$\Gamma_{i,\text{Kon}} = -u_x c_i = -\frac{\kappa}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \cdot c_i \quad (3.12)$$

mit  $\kappa$  : Permeabilität [m<sup>2</sup>]  
 $\eta$  : dynamische Viskosität [N s m<sup>-2</sup>]

Die Viskosität kann aus der Gaszusammensetzung berechnet werden. Für ein reines einatomiges Gas kann sie mit Hilfe der Lennard-Jones Parameter wie folgt bestimmt werden [91]:

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m_i k_B T}}{\pi \sigma_i^2 \Omega} = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega} \quad (3.13)$$

Die Berechnung der Viskosität für eine Mischung aus mehreren Gasen ist z. B. in [91] beschrieben.

Die Permeabilität  $\kappa$  ist ein Maß für den Einfluss der Geometrie auf die Strömung. Sie ist eine Eigenschaft des porösen Körpers und eine Funktion der spezifischen Oberfläche und der Porosität.  $\kappa$  wird experimentell über den sich bildenden Druckgradienten, bei einer bekannten Strömung durch den porösen Körper, bestimmt. Eine Abschätzung durch empirische Formeln ist auch möglich. Eine Beispiel ist die Kozeny-Gleichung [88].

$$\kappa = \frac{(1 - d_p)^3}{k S^2}$$

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

mit  $k$  : Geometriefaktor [-]  
 $S$  : spezifische Oberfläche je Einheitsmasse [ $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ]

Der Nenner in diesem Ausdruck beschreibt dabei die Porosität. Weitere Ausdrücke für die Permeabilität finden sich unter anderem in Dullien [94] oder Satheesh et al. [95].

Das Hauptanliegen bei einem CVI-Prozess ist eine möglichst gleichmäßige Abscheidung in möglichst kurzer Zeit. Bei einer Abweichung kleiner 5% entlang einer Pore spricht man von einer gleichmäßigen Beschichtung [84]. Für eine gleichmäßige Abscheidung müssen die Reaktanden alle Punkte innerhalb der Vorform gleich gut erreichen können. Dabei konkurrieren der Stofftransport in und aus den Poren und die Oberflächenreaktion. Ein wichtiges Verhältnis bildet somit die Abscheiderate zur Massentransportgeschwindigkeit. Es können zwei grundsätzliche Arten der Prozesslimitierung unterschieden werden.

**Reaktionsratenkontrolle** Ein schneller Stofftransport im Vergleich zur Reaktionsrate führt zu einer gleichmäßigen Konzentration der Reaktanden über das gesamte Porenvolumen und damit zu einer gleichmäßigen Abscheidung. Wird der Abscheideprozess durch die chemische Reaktion limitiert, kann er durch eine Arrhenius-Beziehung analog der Beschreibung für CVD (Abschnitt 3.1.1.1) beschrieben werden [70]. CVI-Prozesse werden in diesem Bereich durchgeführt, um eine maximale Infiltration und Verdichtung zu erreichen [61].

**Stofftransportkontrolle** Eine schnelle Reaktion im Vergleich zum Stofftransport führt zu einer Verarmung der Reaktanden mit zunehmender Porentiefe. Mit abnehmender Konzentration sinkt die Abscheiderate. Dadurch kommt es zu einem Gradienten in der Abscheidedicke und die Gefahr eines vorzeitigen Porenverschlusses in den äußeren Bereichen steigt.

#### 3.1.2.2. Prozessvarianten der chemischen Infiltration

Man klassifiziert den CVI-Prozess nach der Art des Stofftransportes und der Temperaturverteilung. Der Stofftransport kann entweder nur durch Diffusion oder zusätzlich durch Konvektion erfolgen. Die Temperaturverteilung kann gleichmäßig oder gradiert sein. Man unterscheidet zwischen zwei Hauptgruppen: Infiltration bei konstanter Temperatur und konstantem Druck (engl. isothermal-isobaric CVI) (ICVI) und Abscheidung bei vorhandenem Temperaturgradienten und Stofftransport durch erzwungene Konvektion (engl. forced-flow CVI) (FCVI). Es existieren zahlreiche Variationen dieser Hauptgruppen wie z. B. ICVI mit thermischem Gradienten oder erzwungener Strömung oder FCVI mit gepulster Konvektion. Im Folgenden werden die beiden Hauptprozesse vorgestellt (siehe auch schematische Darstellung in Abbildung 3.2).

**ICVI** Die kommerziell am häufigsten angewendete Variante ist ICVI [61, 85]. Es herrschen konstante Temperatur und konstanter Druck. Die Reaktanden und gasförmigen Produkte gelangen durch Diffusion in und aus dem Substrat. Die Triebkraft der Diffusion ist dabei das Konzentrationsgefälle entlang der Pore. Durch die abnehmende Konzentration der Reaktanden mit zunehmender Porentiefe, kommt es tendenziell zu verringertem Schichtwachstum im Inneren der Vorform. Dies führt aufgrund eines vorzeitigen Verschlusses der Diffusionswege zu verbleibender Porosität (maximale Verdichtungsrate 90-95% [84])<sup>5</sup>. Für die Kontrolle

<sup>5</sup>Das Konzentrationsgefälle ist als Triebkraft des Prozesses immer vorhanden. Aus diesem Grund kommt es auch immer zu verbleibender Porosität.

### 3.1. Grundlagen der chemischen Abscheidung und Infiltration

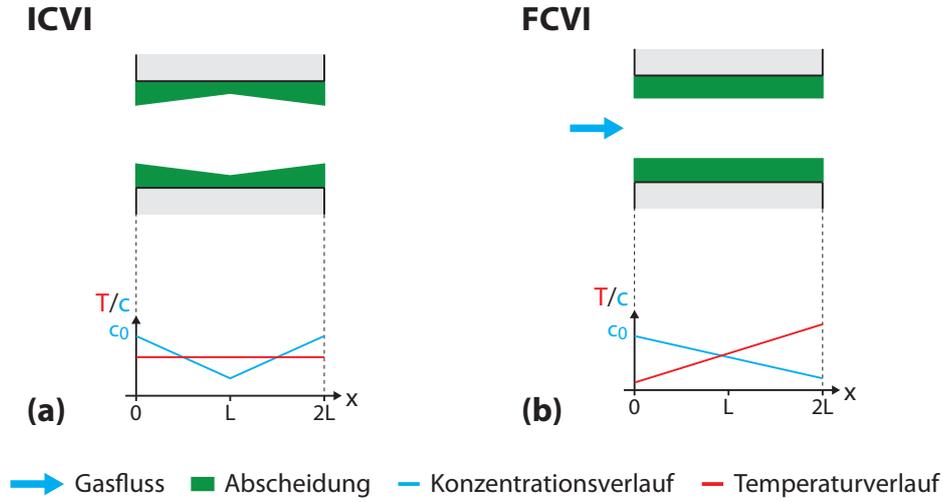


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Abscheidung und der entsprechenden Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse für isothermisches-isobarisches CVI (ICVI) (a) und CVI durch erzwungene Konvektion (FCVI) (b).

der Ablagerungsrate sind der Prozessdruck und die Temperatur in der Regel erniedrigt ( $p$  zwischen 1 Pa und 10 Pa [85]). Je niedriger die Temperatur, desto geringer der Gradient, aber auch der absolute Wert der Abscheiderate. Die Abscheideraten verringern sich zusätzlich mit zunehmender Verdichtung (Diffusionsgeschwindigkeit sinkt bei abnehmender Porengröße).

Bei ICVI findet kein Stofftransport durch Konvektion statt. Der entsprechende Term in Gleichung 3.7 kann vernachlässigt werden. Die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$D_e \frac{d^2 c_i}{dx^2} = \dot{s}_s S_V$$

mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} c_i(x=0) &= c_{i,0} \\ \frac{dc_i}{dx}(x=H) &= 0 \end{aligned}$$

ergibt sich das Konzentrationsprofil zu:

$$c_i(x) = c_{i,0} \frac{\cosh(\sqrt{Da_{II}}(1 - \frac{x}{H}))}{\cosh \sqrt{Da_{II}}} \quad (3.14)$$

wobei

$$Da_{II} = \Phi^2 = \frac{S_V k_s H^2}{D_e} \quad (3.15)$$

mit  $H$  : Porentiefe bzw. char. Länge [m]

Die Damköhler-Zahl 2.Ordnung  $Da_{II}$  bzw. der Thielemodul  $Ti$  beschreiben als dimensionslose Kennzahlen das Verhältnis der Abscheiderate zum Stofftransport durch Diffusion [66, 83, 84, 87]. Bei einem schnellem Stofftransport im Vergleich zur Abscheiderate ( $Da_{II}$  klein) bildet

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

sich ein schwaches Konzentrationsgefälle entlang der Pore. Dies führt zu einer gleichmäßigen Abscheidung. Da sich diese Werte im Laufe der Infiltration verändern, werden CVI-Prozesse mit den Ausgangswerten zu Beginn der Infiltration charakterisiert.

Der größte Vorteil von ICVI ist ein einfacher Prozessaufbau und -ablauf, wodurch auch relativ komplizierte Formen infiltriert werden können [88]. Außerdem ist es möglich, viele Werkstücke gleichzeitig herzustellen [84, 85]. Der größte Nachteil sind die langen Prozesszeiten [84, 85, 88] (bis zu mehreren Wochen [61]) und Beschränkungen in der Dicke des zu infiltrierenden Körpers [88]. Es werden nur geringe Umsetzeffizienzen (abgeschiedene Masse/umgesetzte Masse) erreicht (0,78-2,14 % [62]).

**FCVI** Bei FCVI wird der Stofftransport durch eine erzwungene Strömung (erzwungene Konvektion) gesteigert. Die Konvektion dominiert dabei den gesamten Transport. Der beschleunigte Transport erlaubt höhere Abscheideraten (höhere Konzentrationen/Drücke und Temperaturen). Ein gleichzeitig aufgebrachter Temperaturgradient soll das vorhandene Konzentrationsgefälle mit zunehmender Porentiefe kompensieren. Durch den beschleunigten Stofftransport und die Minimierung des Abscheidegradienten (keine vorzeitige Einschränkung der Durchlässigkeit) werden die Prozesszeiten stark verkürzt und die mögliche Vorformdicke stark erhöht [85]. Aufgrund der Belastung durch den thermischen Gradienten und den erzwungenen Gasstrom, ist eine stabile Fixierung der Vorform nötig.

Durch den Temperaturgradienten kann FCVI selbstoptimierend sein [85, 87]. An heißen Stellen wird die Reaktionsrate beschleunigt, was zu einer ebenfalls beschleunigten Verdichtung in diesen Bereichen führt. Mit zunehmender Verdichtung steigt die Wärmeleitung und die heiße Zone (Zone gesteigerter Abscheidung) wandert zu weniger verdichteten Bereichen. Sind Temperatur- und Konzentrationsgradient entgegengesetzt, kann so eine „Verdichtungsfront“ durch den Körper bewegt werden.

Bei der Beschreibung von FCVI mit Gleichung 3.7 kann der Diffusionsterm vernachlässigt werden. Die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$u_x \frac{dc_i}{dx} = \dot{s}_s \cdot S_V$$

Mit der Randbedingung

$$c_i(x=0) = c_{i,0}$$

ergibt sich das Konzentrationsprofil zu:

$$c_i(x) = c_{i,0} \exp\left(-Da_I \frac{x}{H}\right) \quad (3.16)$$

wobei

$$Da_I = \frac{S_V k_s H}{u_x} \quad (3.17)$$

mit  $H$  : Porentiefe bzw. char. Länge [m]

Die Damköhler-Zahl 1.Ordnung  $Da_I$  beschreibt das Verhältnis zwischen Abscheiderate und dem Stofftransport durch Konvektion [62]. Meist wird angenommen, dass mit kleiner werdendem  $Da_I$ , also je schneller der Stofftransport ist, das Konzentrationsgefälle geringer wird. Dies kann in der vorliegenden Untersuchung nicht bestätigt werden.

### 3.2. Auslegung der chemischen Infiltration für W und Entwicklung einer Modellbeschreibung

FCVI hat folgende Vorteile gegenüber konventioneller CVI: die starke Verkürzung der Prozesszeiten [84], eine gesteigerte Umsetzungseffizienz (bis 24 % [62]) und eine gesteigerte Homogenität in der Beschichtung. Nachteilig sind der höhere Prozessaufwand (Gasführung, Temperaturverteilung, spezielle Halterung) und die aufwendige Prozesssteuerung (Anpassung der Prozessparameter während des gesamten Prozesses).

## 3.2. Auslegung der chemischen Infiltration für W und Entwicklung einer Modellbeschreibung

Für die Erzeugung der Matrix in einem  $W_f/W$  wird in dieser Arbeit eine faserartige Vorform aus unidirektional angeordneten Wolframdrähten mit Wolframhexafluorid  $WF_6$  und Wasserstoff  $H_2$  als Reduktionsmittel infiltriert. Durch eine Oberflächenreaktion scheidet sich Wolfram als Matrix ab. Aufgrund einer höheren Effizienz und kürzeren Prozesszeiten wird die Infiltration mit einem kombinierten Stofftransport aus Diffusion und erzwungener Konvektion (FCVI) (siehe Abschnitt 3.1.2.2) durchgeführt. Der Stofffluss in das System ist dabei weitgehend konstant. Weitere Vorteile sind die größeren möglichen Vorformdicken und die Unterstützung des Abtransportes der gasförmigen Nebenprodukte durch die konvektive Strömung. Für eine gleichmäßige Beschichtung ist es wichtig, CVI-Prozesse im reaktionskontrollierten Regime durchzuführen. Wie in Abschnitt 3.1.1.1 beschrieben, wird dies durch einen verringerten Druck begünstigt. Die Prozesse werden deshalb bei einem Druck im Bereich von 10 mbar durchgeführt. Für den Unterdruck sorgt ein Vakuumsystem mit konstanter Pumpleistung. Die Prozesstemperaturen liegen zwischen 570 und 770 K. Außerdem werden unterschiedliche Temperaturprofile verwendet, um die Abscheidung bzw. die resultierende Dichtigkeit zu optimieren. Die faserartigen Vorformen wird in verschiedenen Richtungen (quer oder längs der Fasern) durchströmt. Dadurch variiert die zu infiltrierende Dicke von 2 mm bis 25 mm.

Zunächst wird eine analytische Modellvorstellung für den Prozess entwickelt. Das Modell orientiert sich dabei an den vorgestellten Grundlagen und den durchgeführten experimentellen Untersuchungen. Für eine Modellpore wird eine quantitative analytische Beschreibung des Infiltrationsprozesses entwickelt, die mit den Infiltrationsversuchen verifiziert wird. Im Umkehrschluss wird dann diese quantitative Beschreibung genutzt, um die durchgeführten Infiltrationsversuche genauer zu untersuchen.

### 3.2.1. Modellvorstellung von W-CVI

Wie in Abschnitt 3.1.1.2 (Seite 28) dargestellt, ist die Abscheidung von Wolfram auf flachen Substraten ein wohlbekannter Prozess. Im Gegensatz hierzu sind Informationen über die Abscheidung bzw. Infiltration in poröse Körper spärlich. Nachfolgend werden die Grundlagen für einen Infiltrationsprozess mit  $WF_6$  und  $H_2$  und der darauffolgenden Abscheidung von Wolfram dargestellt. Die bestimmenden Prozesse ist zum einen der Stofftransport in den porösen Körper und zum anderen die Abscheiderate der chemischen Reaktion (vgl. Beschreibung von Fitzer et al. [83]). Der (Gas-)Transport bis zur Porenoberfläche folgt den Gesetzmäßigkeiten einer Oberflächenabscheidung und soll in Rahmen dieser Untersuchung nicht weiter diskutiert werden.

Der Infiltrationsprozess von Wolfram in einen porösen Körper lässt sich durch das Stoffgleichgewicht beschreiben. Dabei wird der Stofftransport in den Körper mit dem Stofffluss aus den dem Körper mit etwaigen Quellen und Senken bilanziert. Die Abscheiderreaktion ist

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

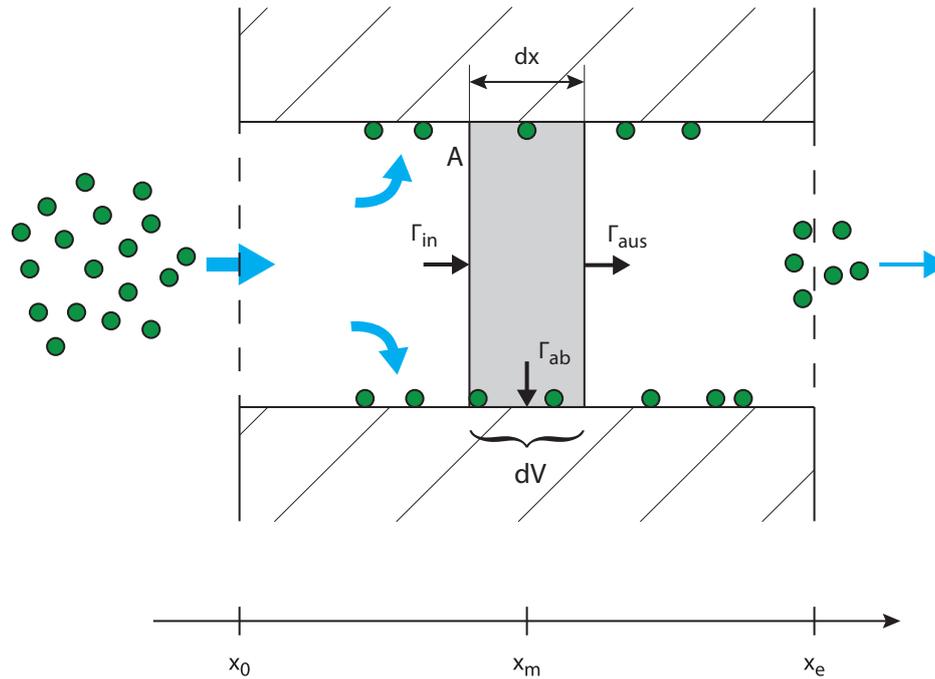


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Teilchenströme bei einem W-CVI-Prozess

eine Stoffsenke, wohingegen die Volumenzunahme bei der Abscheideraktion (4 mol gasförmige Reaktanden ergeben neben der Abscheidung 6 mol gasförmige Produkte) als Stoffquelle wirkt. Unter Vernachlässigung dieser Volumenzunahme kann das Stoffgleichgewicht wie folgt beschrieben werden:

$$\text{Stofffluss in Vorform } \Gamma_{\text{in}} = \text{abgeschiedene Teilchen } \Gamma_{\text{ab}} + \text{Stofffluss aus Vorform } \Gamma_{\text{aus}}$$

In Abbildung 3.3 sind die Zusammenhänge grafisch dargestellt. Der Stofftransport findet durch Diffusion und (erzwungene) Konvektion statt.

#### 3.2.1.1. Die Abscheidung von Wolfram

Die Abscheidung findet durch die Oberflächenreaktion von  $\text{WF}_6$  mit  $\text{H}_2$  statt (siehe Gleichung 3.5). Als Produkt entsteht, neben der Wolframabscheidung, gasförmiges HF. In Tabelle 3.3 sind physikalische Eigenschaften der beteiligten Reaktanden Wolframhexafluorid  $\text{WF}_6$  und Wasserstoff  $\text{H}_2$ , sowie der Produkte Wolfram W und Fluorwasserstoff HF zusammengefasst.

Die Makrokinetik (Stofftransport) der Infiltration wird durch die Teilchenströme in und aus einer Pore beschrieben. Für die Abscheidung selbst ist nur die Mikrokinetik ausschlaggebend. Es wird angenommen, dass hier, analog zu Oberflächenreaktionen, die Dissoziation des  $\text{H}_2$ -Moleküls geschwindigkeitsbestimmend ist (vgl. Abschnitt 3.1.1.2, Seite 28). Dies gilt unter der Annahme, dass immer genügend  $\text{WF}_6$  vorhanden ist (für 3 mol  $\text{H}_2$  muss 1 mol  $\text{WF}_6$  verfügbar sein). Die lokale Abscheiderate (Dickenzunahme)  $\dot{s}_{v,w}$  in  $[\text{m s}^{-1}]$ , lässt sich dann mit Gleichung 3.6 berechnen. Wie in Abschnitt A.4 beschrieben, entspricht die Dickenzunahme der Volumenabscheidung/-zunahme pro Einheitsfläche in  $[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$ . Die Geschwindigkeitskonstante der Abscheidung  $k_{0,W}$  und die Aktivierungsenergie  $E_A$  werden aus den in Tabelle 3.4

### 3.2. Auslegung der chemischen Infiltration für W und Entwicklung einer Modellbeschreibung

Tabelle 3.3.: Eigenschaften der Reaktanden einer Wolframabscheidung

<i>Element</i>	<i>Molare Masse in [kg kmol<sup>-1</sup>]</i>	<i>Molares Volumen in [m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>]</i>
W	184	$9,47 \cdot 10^{-6}$
WF <sub>6</sub>	298	$2,24 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	2	$2,24 \cdot 10^{-2}$
HF	20	$2,24 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3.4.: Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der chemischen Abscheidung von Wolfram

<i>Autor</i>	<i>E<sub>A</sub> in [kJ mol<sup>-1</sup>]</i>	<i>k<sub>0,W</sub> in [nm s<sup>-1</sup> MPa<sup>-0,5</sup>]</i>
Broadbent and Ramiller [77]	69	$1,77 \cdot 10^4$
Mc Conica and Krishnamani [75]	73	$6,8 \cdot 10^4$
Bryant [74]	67	$1,54 \cdot 10^4$
Körner [78]	57,5	$4,18 \cdot 10^3$

dargestellten Literaturwerten zu  $3,63 \cdot 10^4 \text{ nm s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$  und  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  gemittelt. Alle Werte bis auf Mc Conica and Krishnamani [75] wurden durch eine graphische Ermittlung der Steigung der logarithmischen Abscheiderate über der Temperatur berechnet. Die Abweichung in  $E_A$  bei Körner [78] ist möglicherweise die Folge einer fehlerhaften Temperaturmessung. Aufgrund der großen Abweichung wurde diese Literaturquelle bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Die lokale Abscheiderate von Wolfram  $\dot{s}_{v,w}$  ist damit exponentiell von der Temperatur und in halber Ordnung vom Partialdruck des Wasserstoffs  $p(\text{H}_2)$  abhängig. Zur Berechnung der Abscheiderate wird der lokale Partialdruck bzw. die lokale Konzentration des Wasserstoffs verwendet. In Bereichen, bei denen der Einfluss des Stofftransports zu vernachlässigen ist, können die globalen Systemwerte verwendet werden. Dies gilt insbesondere an den Außenseiten der Vorformen. Abbildung 3.4 zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von den beiden Einflussfaktoren  $T$  und  $p(\text{H}_2)$ . Auffallend ist, dass selbst bei einem Druck von  $10^4 \text{ Pa}$  (100 mbar), für Temperaturen unter 500 K annähernd keine Abscheidung stattfindet. Bei Temperaturen über 800 K sind die Abscheideraten, selbst für einen sehr geringen Druck, sehr hoch. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen lagen die gewünschten Abscheideraten bei wenigen Nanometern pro Sekunde.

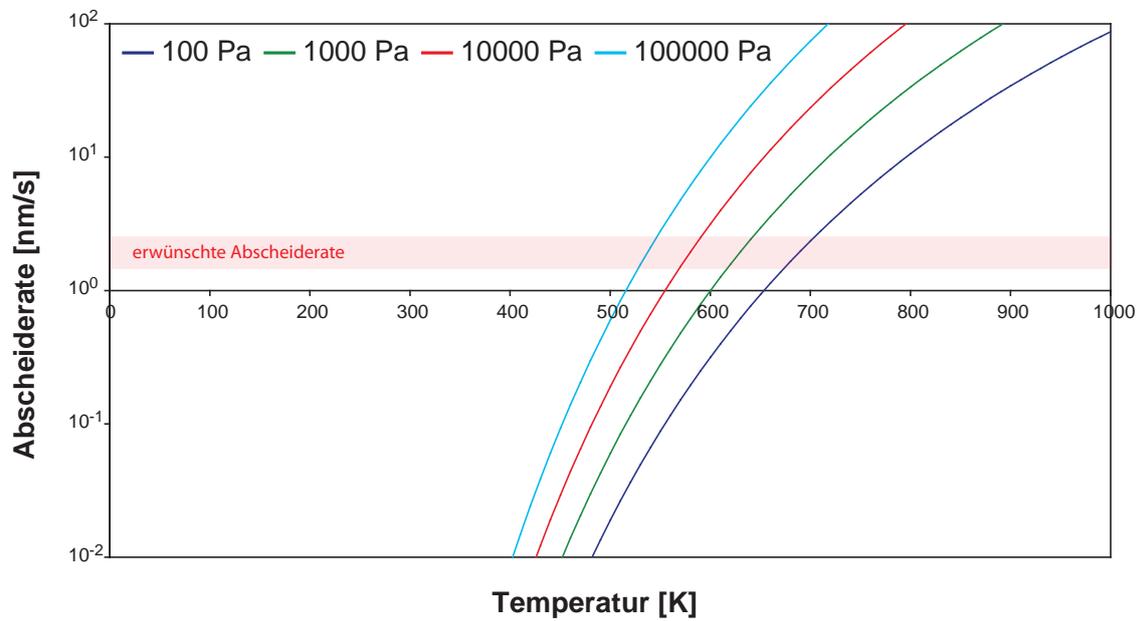
#### 3.2.1.2. Der Infiltrationsprozess

Unter der Annahme, dass die Dissoziation der H<sub>2</sub>-Moleküle geschwindigkeitsbestimmend ist, ist die Abscheiderate nur vom Partialdruck  $p(\text{H}_2)$  und damit der Konzentration  $c_{\text{H}_2}$  des Wasserstoffs abhängig. Für die Beschreibung der Infiltration wird deshalb das Stoffgleichgewicht für den H<sub>2</sub>-Transport aufgestellt. Zur Vereinfachung wird nur ein Transport in eine Richtung, hier x-Richtung, betrachtet. Das Stoffgleichgewicht im stationären Zustand lässt sich für ein Inkrement der Länge  $dx$  wie folgt schreiben:

$$-A \cdot D \frac{dc_{\text{H}_2}}{dx} + A \cdot c_{\text{H}_2} u_x = \dot{s}_{s,\text{H}_2} \cdot S \cdot dx - A \cdot D \frac{d}{dx} \left( c_{\text{H}_2} + \frac{dc_{\text{H}_2}}{dx} dx \right) + A \cdot u_x \left( c_{\text{H}_2} + \frac{dc_{\text{H}_2}}{dx} dx \right)$$

3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

(a) Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck



(b) Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Temperatur

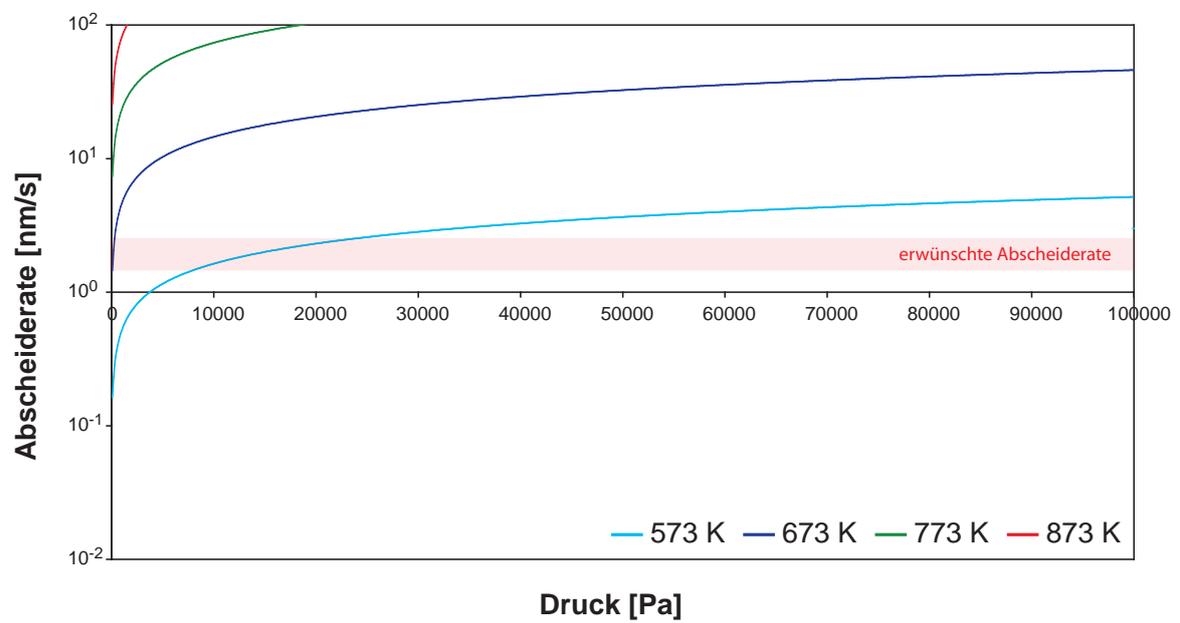


Abbildung 3.4.: Volumenbezogene Abscheiderate von Wolfram  $\dot{s}_{v,w}$  in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und vom Druck (b)

### 3.2. Auslegung der chemischen Infiltration für W und Entwicklung einer Modellbeschreibung

mit  $S_V = S \cdot dx/A \cdot dx$  ergibt sich:

$$0 = -D \frac{d^2 c_{H_2}}{dx^2} + u_x \frac{dc_{H_2}}{dx} + \dot{s}_{s,H_2} S_V$$

mit $D_{H_2}$	: Diffusionskoeffizient $H_2$	$[m^2 s^{-1}]$
$c_{H_2}$	: Konzentration $H_2$	$[mol m^{-3}]$
$u_x$	: Gasgeschwindigkeit in x-Richtung	$[m s^{-1}]$
$S_V$	: Oberfläche pro Volumeninkrement	$[m^2 m^{-3}]$
$A$	: Querschnitt der Pore	$[m^2]$
$\dot{s}_s$	: molare Abscheiderate pro Einheitsfläche	$[mol s^{-1} m^{-2}]$

Diese Gleichung entspricht Gleichung 3.7 in der allgemeinen Prozessbeschreibung eines CVI-Prozesse. Die Lösung dieser Differentialgleichung liefert den Ortsverlauf der Wasserstoffkonzentration im stationären Gleichgewicht.

Die molare Abscheiderate, also Verbrauchsrate von Wasserstoff  $\dot{s}_{s,H_2}$ , läßt sich aus der Abscheiderate von Wolfram (Gleichung 3.6) bestimmen. Für die Abscheidung von einem Mol W werden 3 Mol  $H_2$  verbraucht. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\dot{s}_{s,H_2} = \frac{3}{v_{mol,W}} \cdot \dot{s}_{v,W} = \frac{3\sqrt{RT}}{v_{mol,W}} \cdot k_W \cdot c_{H_2}^{1/2} = k_{H_2} \cdot c_{H_2}^{1/2} \quad (3.18)$$

mit  $v_{mol,W}$  : molares Volumen W  $[m^3 mol^{-1}]$

Die Abscheidung verändert die Geometrie des Systems. Dies beeinflusst sowohl den Stofftransport als auch die Abscheidereaktion. Es kommt zu einer zeitlichen Veränderung des Konzentrationsprofils. Ein quasi-stationärer Zustand gilt zu Beginn der Abscheidung oder für sehr kleine Zeiten. Diese Annahme ist i. A. gerechtfertigt, da die zeitliche Veränderung der Geometrie sehr langsam im Vergleich zu allen Transportvorgängen ist [93]. Die zeitliche Veränderung kann aus der Kontinuitätsgleichung abgeleitet werden. Es gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial \Gamma}{\partial x}$$

Damit ergibt sich die Differentialgleichung zur Beschreibung der Infiltration von Wasserstoff und damit von W-CVI zu:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{H_2}}{dt} &= -D \frac{d^2 c_{H_2}}{dx^2} + u_x \frac{dc_{H_2}}{dx} + S_V \cdot k_{H_2} \cdot c_{H_2}^{1/2} \\ \frac{dS_V}{dt} &= f(c_{H_2}, T) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Die zweite Gleichung beschreibt die zeitliche Veränderung der Geometrie. Sie ist eine Funktion der Abscheiderate, also des Aufwachsens von Wolfram, und damit von der Konzentration und der Temperatur abhängig. Diese gekoppelten Differentialgleichungen ermöglichen die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Konzentrationsverteilung des Wasserstoffes und damit mit Gleichung 3.6 der Abscheiderate von Wolfram. Anders als in der Beschreibung für FCVI in Abschnitt 3.1.2 (Seite 30) ist eine Vereinfachung der Gleichung durch die Vernachlässigung des diffusiven Stofftransportes nicht möglich. Durch den niedrigen Prozessdruck trägt die Diffusion nicht unerheblich zum Stofftransport bei. Bei der folgenden Modellrechnung werden daher sowohl Konvektion als auch Diffusion berücksichtigt.

### 3.2.2. Quantitative Beschreibung der Infiltration einer zylindrischen Pore

Wie in Abschnitt 3.1.2 dargestellt, ist die vollständige Abbildung eines CVI-Prozesses aufgrund der oftmals komplexen Geometrie und Strömungsverhältnisse aufwendig. Vor allem die zeitliche Veränderung der Geometrien ist komplex. Im Folgenden wird deshalb für eine representative, zylinderförmige Pore eine 1-dimensionale Modellrechnung des Infiltrationsprozesses entworfen. Die Charakteristika dieser Pore wie Radius  $r_p$  und Länge  $x_e$  werden den in den experimentellen Untersuchungen verwendeten Faserkörpern angepasst (Abmessungen und Bezeichnungen wie in Abbildung 3.3). Anhand dieses Modells können Zusammenhänge zwischen den Stofftransportarten Konvektion und Diffusion mit der Abscheidung untersucht werden. Außerdem können Temperatur und geometrische Einflussfaktoren beurteilt werden. Zur Vereinfachung werden die beteiligten gasförmigen Reaktanden als ideale Gase betrachtet.

Für eine Beschreibung des Prozesses mit Gleichung 3.19 sind der Stofftransport und der Stoffverbrauch wichtig. Für die Berechnung der Verbrauchsrate (Stoffsenke) muss die zeitlich veränderliche Oberfläche pro Einheitsvolumen  $S_V$  bestimmt werden. Für die Beschreibung des Stofftransportes müssen der effektive Diffusionskoeffizient  $D_e$  und die Teilchengeschwindigkeit  $u_x$  bestimmt werden.

Für eine zylindrische Pore ist  $S_V$  nur vom Porendradius  $r_p$  abhängig und berechnet sich wie folgt:

$$S_V = \frac{S}{A} = \frac{2r_p\pi}{r_p^2\pi} = \frac{2}{r_p}$$

Dadurch kann die Differentialgleichung zur Beschreibung der Geometrieänderung durch die zeitliche Veränderung von  $r_p$  ausgedrückt werden.  $r_p$  verringert sich durch die Abscheidung des Wolframs wie folgt:

$$r_p = r_{p,0} - \dot{s}_{v,w} \cdot t$$

das heißt:

$$\frac{dr_p}{dt} = -\dot{s}_{v,w} = -\sqrt{RT}k_w \cdot c_{H_2}^{1/2}$$

Der diffusive Stofftransport wird durch den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  bestimmt. Dieser wird analog der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt. Für die oben beschriebenen Geometrien ist die Porosität und Tortuosität jeweils 1 und es gilt:  $D_e = D$ . Um zu entscheiden, ob Knudsen- oder molekulare Diffusion dominiert, wird die Knudsen-Zahl  $Kn$  (Gleichung 3.1) bestimmt. In Abbildung 3.5 ist  $Kn$  für  $H_2$  in Abhängigkeit vom Prozessdruck für eine Temperatur von 573 K und 773 K aufgetragen. Die Bezugslängen sind 100  $\mu\text{m}$  (Porendurchmesser zu Beginn der Abscheidung) und 10  $\mu\text{m}$  (Porendurchmesser bei zunehmender Verdichtung). Meist befindet man sich im Übergangsbereich zwischen freier Molekularströmung und Kontinuumströmung. Mit abnehmendem Porendurchmesser und zunehmender Temperatur verschiebt sich die Kurve zunehmend in den Bereich der freien Molekularströmung.

Der Diffusionskoeffizient setzt sich in diesem Übergangsbereich aus Anteilen molekularer (Fick-) und Knudsen-Diffusion zusammen. Die Berechnung erfolgt mit Gleichung 3.9 bis Gleichung 3.11. Der Einfluss des HF-Gases wird vernachlässigt. Durch die Näherung einer volumenbeständigen Reaktion gilt  $\Gamma_i = -\Gamma_j$  und Gleichung 3.11 vereinfacht sich zu

$$D = \left( \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{K,i}} \right)^{-1}$$

3.2. Auslegung der chemischen Infiltration für W und Entwicklung einer Modellbeschreibung

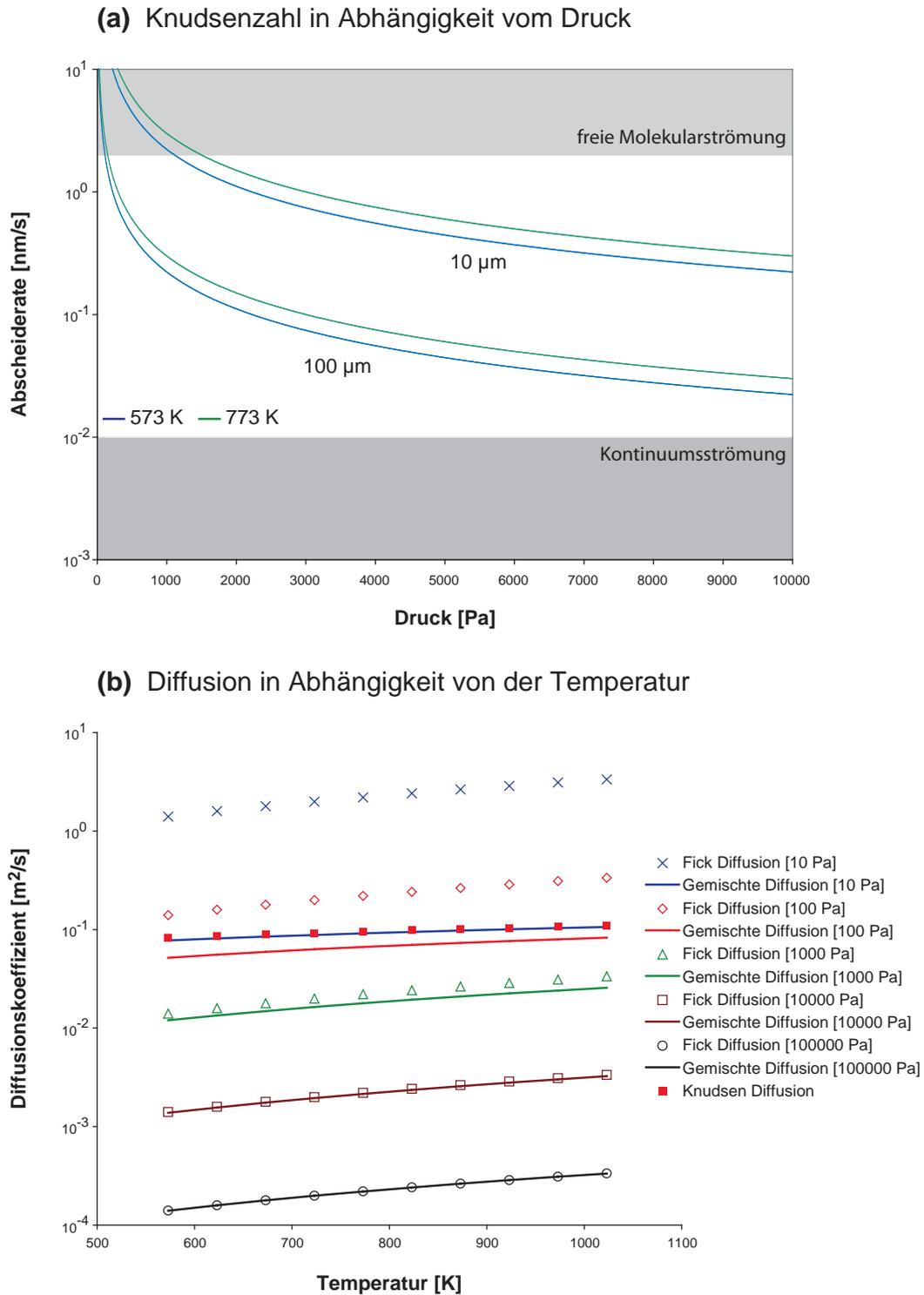


Abbildung 3.5.: (a) Knudsenzahl in Abhängigkeit vom Druck für  $H_2$  bei Temperaturen von 573 K und 773 K für Bezugslängen von  $10\ \mu\text{m}$  und  $100\ \mu\text{m}$ . Die grauen Bereiche zeigen die Grenzen für Kontinuums- und freie Molekularströmung. (b) Diffusionskoeffizient für molekulare, Knudsen und gemischte Diffusion von  $H_2$  in  $WF_6$  für verschiedene Temperaturen und unterschiedlichem Druck.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

Tabelle 3.5.: Konstanten des Lenard-Jones-Potentials für  $H_2$  und  $WF_6$

	$H_2$	$WF_6$
$\sigma$	2,92 Å [91]	5,22 Å
$\epsilon/k_B$	38 K [91]	348 K

In Tabelle 3.5 sind die Konstanten des Lenard-Jones-Potentials für Wasserstoff und Wolframhexafluorid aufgeführt. Während die Werte für  $H_2$  tabelliert sind, werden die Werte für  $WF_6$  mit den auf Seite 32 dargestellten empirischen Formeln bestimmt. Das Kollisionsintegral  $\Omega$  ist abhängig von der Temperatur. Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten wird  $\Omega$  über den interessanten Temperaturbereich (550 K bis 1000 K) zu  $0,79 \pm 0,05$  gemittelt. In Abbildung 3.5 ist der Diffusionskoeffizient für die Wasserstoffdiffusion über den interessanten Temperaturbereich und unterschiedlichem Druck dargestellt (Linien). Als Porendurchmesser für die Berechnung der Knudsendiffusion wird der Ausgangsabstand der Fasern von  $100 \mu\text{m}$  verwendet. Bei kleineren Porendurchmessern (zunehmende Verdichtung) wird der Einfluss der Knudsendiffusion stärker und der Diffusionskoeffizient insgesamt geringer. Zum Vergleich sind ebenfalls die Diffusionskoeffizienten für molekulare und Knudsen-Diffusion alleine dargestellt (Symbole). Dabei wird deutlich, dass die Knudsen Diffusion bei niedrigem Druck einen hohen Einfluss hat. Bei hohem Druck dominiert die molekulare Diffusion. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen liegt der Druck in einem Bereich kleiner 1000 Pa (10 mbar). Im Weiteren wird deshalb der Diffusionskoeffizient allein mit der Knudsen-Diffusion abgeschätzt.

Der konvektive Stofftransport wird durch die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  bestimmt. Eine laminare Strömung durch eine zylindrischen Pore kann mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille abgeschätzt werden. Die Strömung muss dabei drallfrei und axialsymmetrisch sein. Die Wandrandbedingungen (Geschwindigkeit an der Wand ist 0) und die Kontinuität müssen gelten. Ob eine laminare Strömung vorliegt, kann mit der kritischen Reynoldszahl  $Re_{\text{krit}} = 2320$  für eine Rohrströmung abgeschätzt werden. Für die hier untersuchten Strömungen bedeutet dies eine kritische Geschwindigkeit von  $400 \text{ m s}^{-1}$  für  $r_p = 50 \mu\text{m}$  und  $40 \text{ m s}^{-1}$  für  $r_p = 5 \mu\text{m}$ . Die volumetrisch gemittelte Geschwindigkeit (Mittelwert zwischen maximaler Geschwindigkeit in der Rohrmitte und Geschwindigkeit 0 an der Wand) berechnet sich dann zu:

$$u_x = u_m = \frac{1}{2} u_{\text{max}} = \underbrace{\frac{r_p^2}{8}}_{\kappa_{\text{cyl}}} \frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{RT r_p^2}{8\eta} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.20)$$

Diese Formel entspricht dem Gesetz von Darcy (Gleichung 3.12), wobei für die zylindrische Pore die Permeabilität  $\kappa_{\text{cyl}} = r_p^2/8$  ist. Die Geschwindigkeit ist damit von der Konzentration abhängig. Dies muss beim Aufstellen des Stoffgleichgewichtes beachtet werden. Die dynamische Viskosität  $\eta$  wird mit Gleichung 3.13 abgeschätzt. Für  $\Omega$  und  $\sigma$  werden die schon für die Diffusion bestimmten Werte verwendet. Als molare Masse  $M_i$  wird die mittlere Masse für das Stoffgemisch  $WF_6$ - $H_2$  (1:3) von  $78 \text{ g mol}^{-1}$  verwendet. Die Viskosität ist nur schwach von der Temperatur abhängig und verändert sich bei einer Temperaturerhöhung von 573 K auf 1023 K nur um 30%. Zur Vereinfachung wird bei den weiteren Betrachtungen für  $\eta$  der Mittelwert zwischen 573 und 873 K von  $5,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  verwendet.

Fasst man diese Prozesse zusammen, ergeben sich für eine 1-dimensionale Verdichtung einer

### 3.2. Auslegung der chemischen Infiltration für W und Entwicklung einer Modellbeschreibung

zylindrischen Pore folgende Zusammenhänge:

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = \overbrace{\sqrt{\frac{2RT}{\pi m_{\text{H}_2}}} \frac{4r_p}{3} \cdot \frac{d^2 c_{\text{H}_2}}{dx^2} - \frac{RT r_p^2}{8\eta} \cdot \frac{d}{dx} \left( \frac{dc_{\text{H}_2}}{dx} c_{\text{H}_2} \right)}^{\text{Stofftransport}} - \overbrace{\frac{6\sqrt{RT}k_W}{v_{\text{mol},W}r_p} \cdot c_{\text{H}_2}^{1/2}}^{\text{Stoffverbrauch}}$$

$$\frac{dr_p}{dt} = -\sqrt{RT}k_w \cdot c_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (3.21)$$

Diese Gleichungen werden in Mathematica implementiert und mit finiten Differenzen numerisch gelöst. Um den Stofftransport in das System abzubilden, wird ein konstanter Fluss  $\Gamma_{\text{in}}$  [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] in die Pore angenommen. Numerisch wird dies durch eine von Neumann-Randbedingung am linken Rand ( $x = x_0$ ) implementiert (RB1). Die Randbedingung lautet:

$$\frac{\partial c_{\text{H}_2}}{\partial x}(x = 0, t) = -\frac{\Gamma_{\text{in}}}{D} \quad (3.22)$$

mit der Diffusivität  $D$ :

$$D = \frac{4r_p(x = 0)}{3} \cdot \sqrt{\frac{2RT}{\pi m_{\text{H}_2}}}$$

Damit ist  $D$  eine Funktion von  $r_p$  und damit von  $c_{\text{H}_2}$ . Diese Abhängigkeit in der Randbedingung, ist in der Lösungsmethode von Mathematica nicht zulässig. Aus diesem Grund wird  $r_p(c_{\text{H}_2})$  durch den Ausgangsradius der Pore  $r_{p,0} = \text{konst.}$  ersetzt. Ohne diese Anpassung wird der Gradient mit abnehmendem Radius steiler. Der Unterschied nimmt mit abnehmendem Radius zu.

Als weitere Randbedingung wird ein konstanter Druck am Ende der Pore ( $x = x_e$ ) angenommen (RB2). Dadurch wird der Abtransport aus der Pore abgebildet. In der Realität bewirkt ein Vakuumsystem mit konstanter Leistung ähnliche Bedingungen. Die Randbedingung lautet:

$$c_{\text{H}_2}(x = x_e, t) = c_{\text{H}_2,\infty} = \text{konst.} \quad (3.23)$$

Die Abhängigkeit des Stoffverbrauches  $\dot{c}_{\text{ab},(0,5)}$  in halber Ordnung von  $c_{\text{H}_2}$  in Gleichung 3.21 führt zu numerischen Instabilitäten bei der Lösung der Differentialgleichungen. Deshalb wird sie durch eine lineare Abhängigkeit ersetzt. Um die daraus entstehende Abweichung zu korrigieren, wird ein Korrekturfaktor  $f_R$  eingeführt. Zunächst werden die Rechnungen mit  $f_R = 1$  durchgeführt. Für den sich ergebenden Konzentrationsbereich werden  $\dot{c}_{\text{ab},(1)}$  und  $\dot{c}_{\text{ab},(0,5)}$  unabhängig Differentialgleichungssystem wie folgt berechnet:

$$\dot{c}_{\text{ab},(0,5)} = \frac{6\sqrt{RT}k_W}{v_{\text{mol},W}r_p} \cdot c_{\text{H}_2}^{1/2}$$

$$\dot{c}_{\text{ab},(1)} = f_R \cdot \frac{6\sqrt{RT}k_W}{v_{\text{mol},W}r_p} \cdot c_{\text{H}_2} \quad (3.24)$$

Durch Variation von  $f_R$  werden die Zusammenhänge aneinander angepasst. Im Mittelwert des Anpassungsbereiches stimmen beide Abhängigkeiten überein. Liegt die Konzentration unter dem angepassten Wert, wird der wahre Verbrauch unterschätzt, ansonsten wird er überschätzt. Die Rechnungen werden mit dem so bestimmten Faktor  $f_R$  wiederholt und bei gravierenden Änderungen nach obigen Vorgehen erneut angepasst.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_w$  wird zunächst durch Literaturwerte abgeschätzt (siehe Abschnitt 3.2.1.1). Durch einen Vergleich von Modellrechnung und experimentellen Versuch wird sie an die realen Reaktionsraten angepasst. Die Anpassung erfolgt durch eine Variation des Präexponentialfaktors  $k_{0,W}$ , während die Aktivierungsenergie  $E_A$  konstant bleibt. Die experimentell bestimmten Abscheideraten werden mit dem Ergebnis einer Modellrechnung bei vergleichbaren Randbedingungen (Temperatur, Stofffluss, Hintergrunddruck) verglichen. Anschließend wird  $k_{0,W}$  so verändert, dass die Abscheideraten übereinstimmen. Es ergibt sich ein Wert von  $k_{0,W} = 2,94 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-0,5}$ .

Die Eingabeparameter für eine Modellrechnung sind der Porenradius  $r_{p,0}$ , die Porenlänge  $x_e$ , der Stofffluss  $\Gamma_{in}$  und die Hintergrundkonzentration von Wasserstoff  $c_{H_2,\infty}$ . Außerdem muss die Temperaturverteilung  $T(x, t)$  angegeben werden. Die Rechnung liefert die Konzentrationsverteilung in der Pore und die zeitliche Entwicklung davon. Daraus lässt sich die zeitliche Veränderung der Porengeometrie (Porenradius  $r_p$ ) berechnen. Diese Geometrieänderungen beeinflussen dann wiederum den Konzentrationsverlauf in der Pore. In Abbildung 3.6 ist das Ergebnis für die Infiltration einer Pore der Länge  $x = 2 \text{ mm}$  dargestellt. Zu sehen ist der Konzentrationsverlauf entlang der Pore zu verschiedenen Zeitpunkten. Am linken Rand ergibt sich zu jedem Zeitpunkt die gleiche Steigung als Folge von RB1. Am rechten Rand gilt die konstante Konzentration von RB2. Bei diesem Versuch ist nach einer Beschichtungsdauer von  $t_e = 12,5 \text{ h}$  die Pore am linken Rand vollständig zugewachsen, während sie am rechten Rand noch einen Radius von ca.  $2 \mu\text{m}$  hat.  $t_e$  wird als Zeitpunkt definiert, an dem  $r_p < 1 \mu\text{m}$  an irgendeiner Stelle in der Pore erreicht wird.

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben

Aufbauend auf den theoretischen Vorstellungen werden unterschiedliche Infiltrationsexperimente definiert und durchgeführt. Dabei werden faserartige Vorformen infiltriert. Die Herstellung dieser Vorformen ist in Anhang A zusammengefasst.

Für die Gasphaseninfiltration wird ein spezieller Rohrreaktor entwickelt, in dem die Vorform montiert werden kann. Dieser Reaktor wird in einer größeren CVD-Reaktionskammer installiert. In dieser Kammer kann der Druck kontrolliert und ein Vakuum erzeugt werden. Es besteht die Möglichkeit die ganze Reaktionskammer zu heizen (globaler Heizer). Eine bewegliche lokale Wärmequelle (lokaler Heizer), direkt am Rohrreaktor installiert, ist eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Temperatur. Wird die globale Wärmequelle verwendet, ist der Reaktor ein Heißwandreaktor, bei lokaler Wärmequelle ein Kaltwandreaktor (vgl. Beschreibungen in Abschnitt 3.1.1). Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Diverse Messeinrichtungen ermöglichen die Überwachung des Abscheideprozesses. Die zugeführte Gasmenge wird mit Hilfe eines Durchflussreglers in Standardkubikzentimeter pro Minute sccm gemessen. Außerdem wird der Hintergrunddruck in der Vakuumkammer aufgezeichnet. Die Temperatur kann mit Thermoelementen an mehreren Stellen bestimmt werden. In Abbildung 3.7 sind dies neben den Messpunkten  $T1 - T3$  in der Vorform die Temperatur in der Vakuumkammer  $T_H$ .

Der Rohrreaktor ist so gestaltet, dass verschiedene Arten der Gaszuführung möglich sind. Neben einer freien Strömung<sup>6</sup> ist eine erzwungene Strömung durch die Vorform möglich. Diese

<sup>6</sup>Das Gas expandiert in den Rohrreaktor, in dem die Vorform installiert ist, und erreicht diese durch freie Strömung.

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben

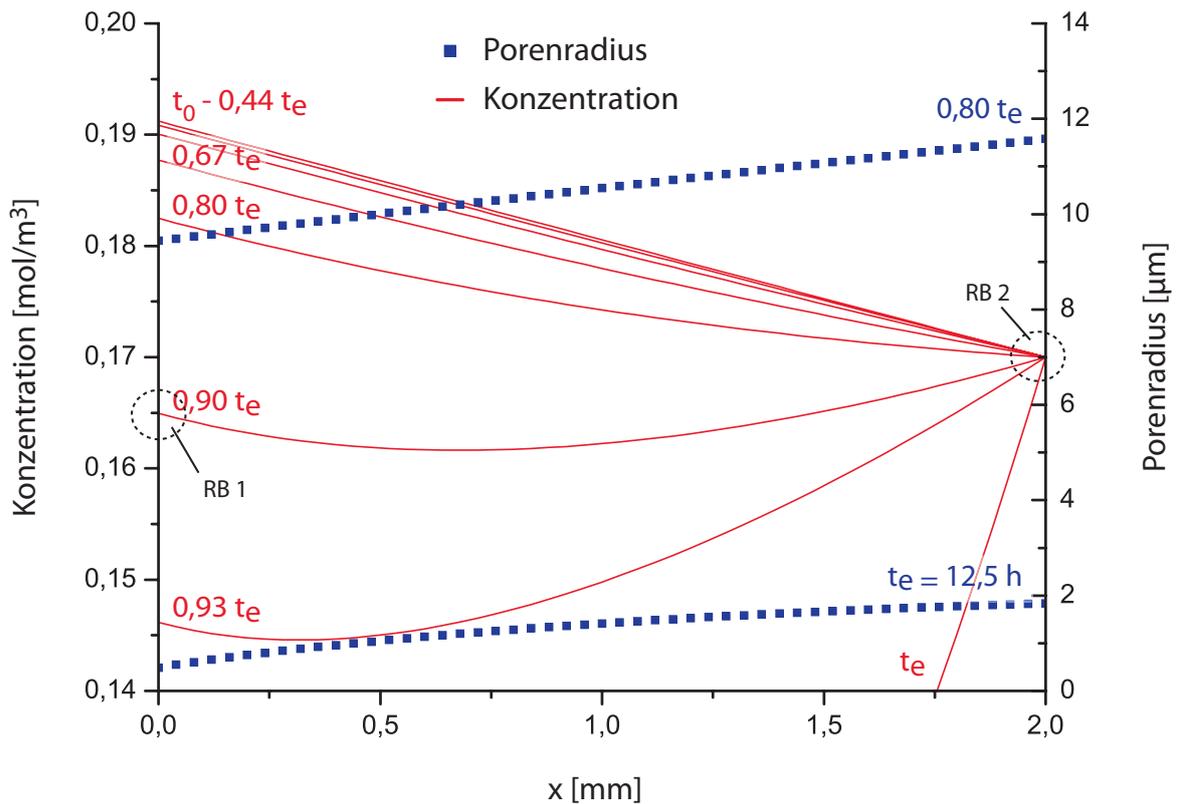


Abbildung 3.6.: Konzentrationsverlauf und Porenradius entlang einer Pore mit dem Radius  $r_{p,0} = 50 \mu\text{m}$  und einer Länge  $x_e = 2 \text{ mm}$  bei  $\Gamma_{\text{in}} = 1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $c_{\text{H}_2, \infty} = 0,17 \text{ mol m}^{-3}$  und  $T = 740 \text{ K} = \text{konst.}$  Als Folge der Randbedingungen ist der Konzentrationsgradient am Porenanfang (RB1) zu jedem Zeitpunkt gleich und die Konzentration am Porende (RB2) konstant.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

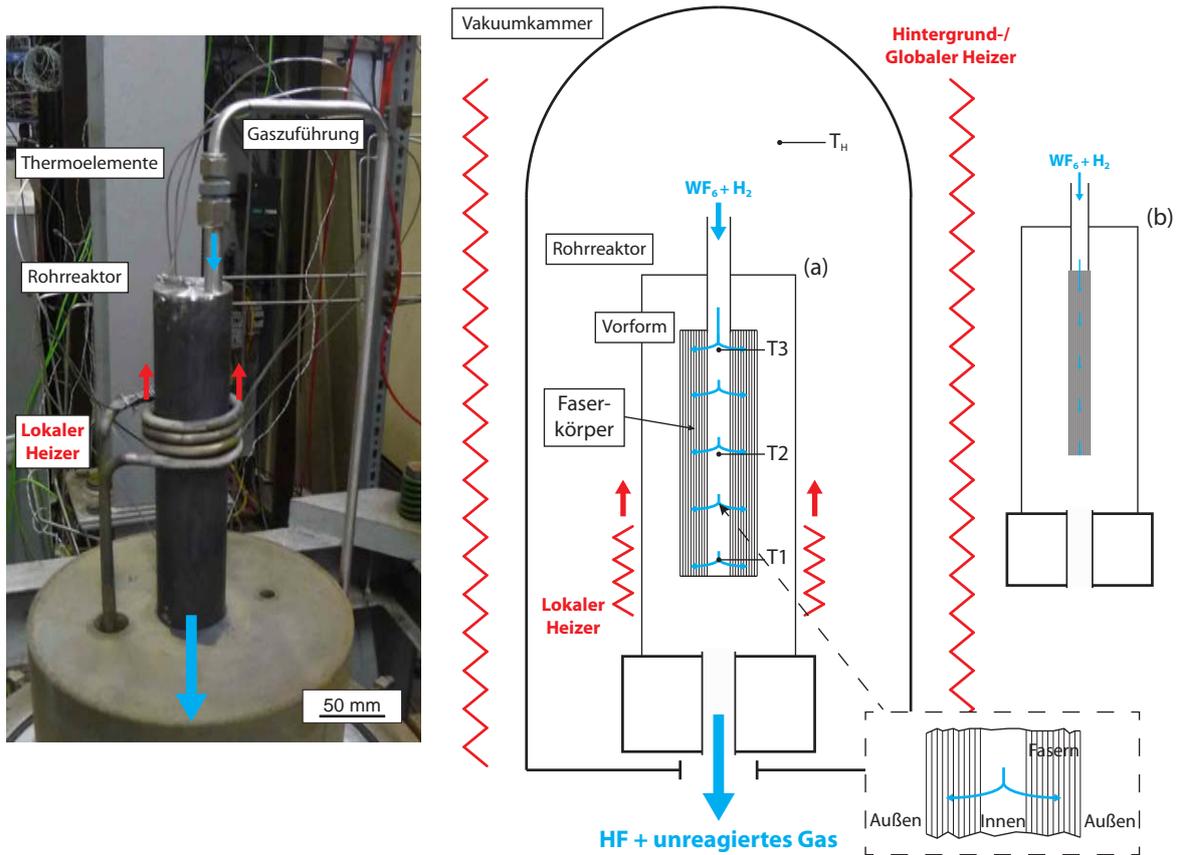


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung der Vakuumreaktionskammer mit dem Rohrreaktor, der Hintergrundheizung und dem beweglichen lokalen Heizer. Links ist ein Bild des Rohrreaktors mit dem lokalen Heizer zu sehen. Ausschnitte (a) und (b) zeigen verschiedene Arten der Gaszuführung. In (a) ist die Strömungsrichtung quer zu den Fasern, in (b) längs dazu.

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben

Strömung kann dabei quer (a) oder längs (b) der Fasern sein. Nachdem das Gas den Faserkörper passiert hat, expandiert es innerhalb des Rohrreaktors und wird von dort durch eine leistungsstarke (hoher Durchsatz) Vakuumpumpe am Boden der Vakuumkammer abgesaugt und dem Abgassystem zugeführt. Der Rohrreaktor und die angeschlossene Abgasleitung sind nicht gasdicht gegenüber der Hauptkammer. Aufgrund einer Selbstabdichtung (durch abgedichtetes W) kommt es nur zu minimalen Abscheidungen in der Hauptkammer.

#### 3.3.1. Erzwungene Strömung quer zur Faserachse

Die einfachste Möglichkeit, eine erzwungene Gasströmung durch einem gewickelten Faserkörper zu erzeugen, ist es, das Gas im Inneren der Vorform einzubringen. Durch die daraus entstehende Druckerhöhung bildet sich eine Gasströmung vom Inneren der Vorform zur Außenseite. Die vorherrschende Strömungsrichtung ist hierbei senkrecht zu den Fasern (vgl. Abbildung 3.7 (a)).

Bei konstanter Temperatur oder unter Vernachlässigung des Gastransportes entlang der z-Achse kann die Beschichtung als zweidimensionales Problem (xy-Ebene) betrachtet werden. Die Infiltration kann, wie in Abbildung 3.8 (a) schematisch dargestellt, beschrieben werden. Das Reaktionsgas wird durch Diffusion und Konvektion zur Oberfläche der Fasern transportiert. Erreicht das Gas die Oberfläche der Fasern, kommt es zur Abscheidung von Wolfram ( $t_1$ ). Ist der Gastransport schnell genug, ist der Prozess reaktionskontrolliert. In diesem Fall ist die Abscheiderate annähernd überall gleich. Bei gleichmäßigem Wachstum auf den Fasern kommt es schließlich zum Berühren der aufwachsenden Bereiche und einer Blockierung des weiteren Stofftransportes ( $t_2$ ). Aufgrund der vorhandenen Hinterschneidungen<sup>7</sup> kommt es zu verbleibender Porosität.

In z-Richtung (längs der Fasern) ergeben sich die in Abbildung 3.8 (b) und (c) gezeigten Zusammenhänge. Bei konstanter Temperatur (globale Heizung) oder kleinem Gradienten ergibt sich die in (b) gezeigte Situation. An jeder Stelle der Vorform herrschen gleiche Bedingungen für Temperatur und Gasfluss und damit gleicher Stofftransport und gleiche Abscheideraten. Damit stellt sich der in (a) gezeigte Fall an jeder Stelle der Vorform gleichzeitig ein. Das heißt, es wird solange Material abgeschiedenen, bis sich die aufwachsenden Bereiche berühren und der Stofftransport blockiert wird. Dies geschieht über die gesamten Höhe der Vorform zugleich. Aufgrund der Hinterschneidungen verbleibt Porosität in der Probe. Durch eine gezielte Temperaturverteilung kann die Abscheidung beeinflusst werden. Schematisch ist das in (c) gezeigt. Durch eine lokale Wärmequelle wird ein Temperaturgradient in z-Richtung erzeugt. Höhere Temperaturen führen zu einer erhöhten Abscheidereaktion und damit zu einem verstärkten Stoffverbrauch in den heißeren Bereichen. Der Stofftransport wird dabei nur in einem geringeren Maß von der Temperatur beeinflusst. Insgesamt kommt es zu einer Verringerung der Konzentration im Bereich höherer Temperatur. Durch das entstehende Konzentrationsgefälle (in Richtung steigender Temperatur) bildet sich ein zusätzlicher Stoffstrom durch Diffusion in z-Richtung. Bei einer Blockade der heißen Bereiche in den Randzonen wird der Stoffstrom quer zu den Fasern (x-Richtung) unterbrochen. Aufgrund der sich fortsetzenden Abscheidereaktion verstärkt sich das Konzentrationsgefälle und damit der Stofftransport in Längsrichtung (z-Richtung).

Bei einer lokalen Wärmequelle sind die Wachstumsraten im oberen Bereich der Vorform,

---

<sup>7</sup>Hinterschneidungen sind Bereiche von Poren, die größer sind als weiter außen liegende Bereiche dieser Poren. Bei gleichmäßigen Aufwachsraten werden außen liegende Bereiche zuerst blockiert und die Hinterschneidungen können nicht mehr gefüllt werden und verbleiben als Poren.

3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

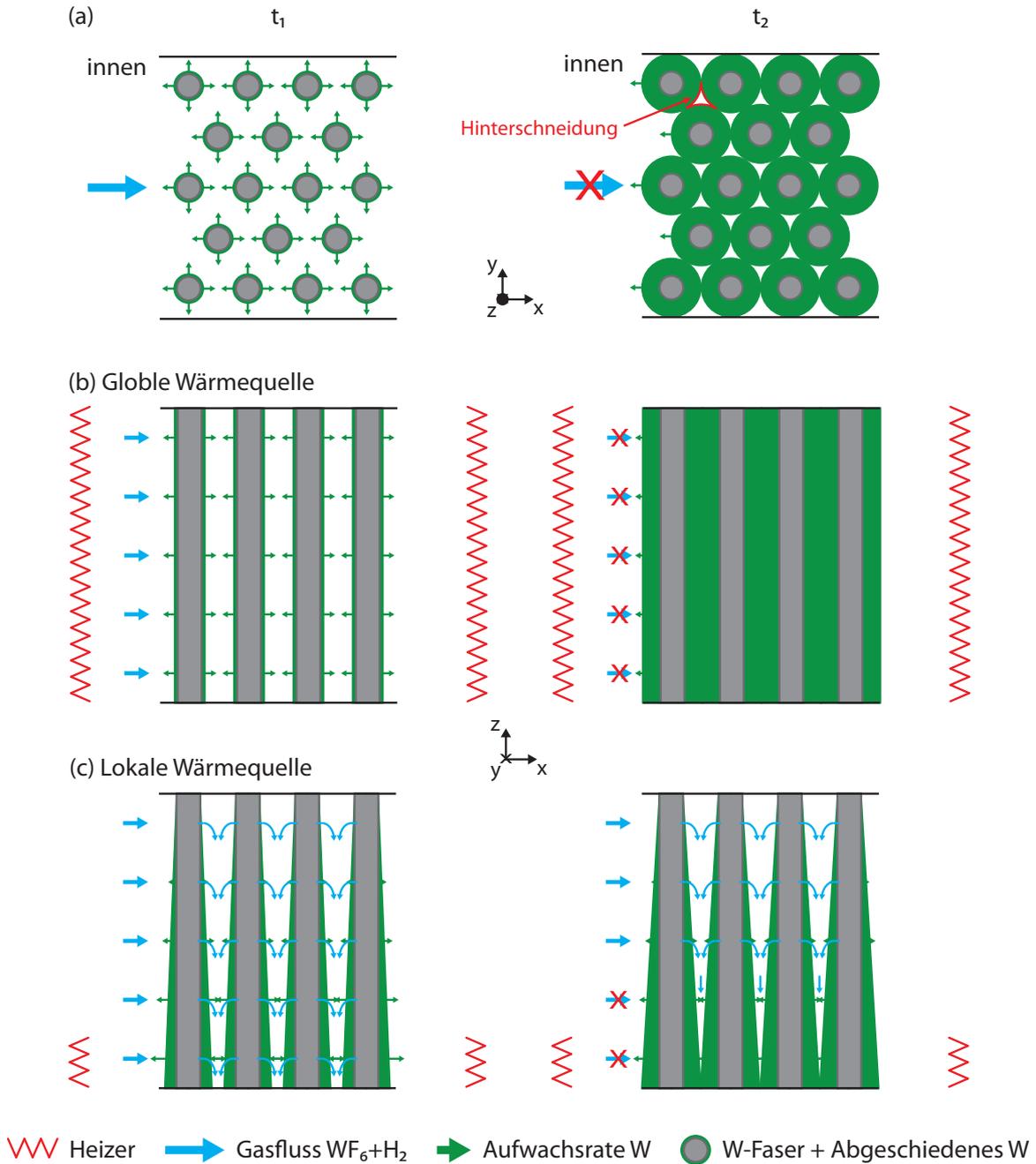


Abbildung 3.8.: Modell des Wachstums von Wolfram durch chemische Gasphaseninfiltration innerhalb einer faserartigen Vorform bei einer Gasströmung quer zu den Fasern. Teil (a) zeigt den Zustand in der Ebene quer zu den Fasern ( $xy$ ), Teil (b) und (c) in der Ebene längs der Fasern ( $xz$ ). Teil (b) und (c) zeigen die Verhältnisse bei unterschiedlichen Temperaturverteilungen. In (b) herrscht durch die Verwendung einer globalen Wärmequelle eine homogene Temperaturverteilung. In (c) führt eine lokale Wärmequelle zu einem Temperaturgradienten in  $z$ -Richtung.

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben

aufgrund der niedrigen Temperatur, sehr klein. Um auch hier eine vollständige Verdichtung (vergleichbar mit den Bereichen hoher Temperatur) zu erhalten, sind sehr lange Beschichtungszeiten nötig. Durch die Verwendung eines beweglichen lokalen Heizers kann die Beschichtung beschleunigt werden. Sobald ein Bereich (xy-Schicht) vollständig infiltriert ist, wird die Wärmequelle ein Stück in Richtung der kühleren Bereiche (z-Richtung) verschoben. Dadurch wird die Abscheiderate in diesen Bereichen erhöht. Diese Verschiebung wird solange fortgesetzt, bis die gesamte Vorform gefüllt ist. Die Verschiebegeschwindigkeit wird dabei von der Verdichtungsrate der Poren bestimmt.

#### 3.3.1.1. Infiltrationsexperimente

Um den Einfluss einer globalen Wärmequelle auf das Abscheideverhalten zu untersuchen, wird ein Experiment mit variierenden Temperaturverhältnissen durchgeführt. Dabei wird eine gewickelte Vorform (einteiliger Rahmen) infiltriert. Der Faserkörper besteht aus 11 Lagen mit je 44 Fasern. Die zu infiltrierende Dicke (Gasfluss quer zu den Fasern) ist ca. 2,5 mm. Der mittlere Abstand zwischen den Fasern (innerhalb einer Lage und zwischen den Lagen) ist 100  $\mu\text{m}$ . In einem unidirektionalen, geordneten Faserkörper mit einem mittleren Faserabstand von 100  $\mu\text{m}$  beträgt der Faseranteil ca. 0,3 (vgl. Abschnitt A.1). Die Laufzeit der Abscheidung beträgt 14 h (Reaktionsgasfluss). Der Gasfluss ist 125 sccm  $\text{WF}_6$  und 500 sccm  $\text{H}_2$  während der gesamten Versuchsdauer. Der Versuch wird in drei Teilbereiche, mit jeweils unterschiedlichen Temperaturverhältnissen, aufgeteilt. Das Temperaturprofil mit den Teilbereichen ist in Abbildung 3.9 (a) dargestellt.

Im ersten Teil des Experiments (Bereich I in Abbildung 3.9 (a)) wird der Einfluss eines Temperaturgradienten untersucht. Dafür wird die Hintergrundheizung mit der lokalen Wärmequelle kombiniert. Die lokale Wärmequelle befindet sich dabei an einer festen Position am unteren Ende der Vorform. Es bildet sich ein konstanter Temperaturgradient entlang der Faserachse aus. Der abrupte Abfall der Temperatur nach etwa 180 min ist durch einen zeitweisen Ausfall der lokalen Wärmequelle verursacht. Die mittlere Temperatur am unteren Ende der Vorform beträgt 699 K ( $T_1$ ), im mittleren Teil 663 K ( $T_2$ ) und am oberen Ende 641 K ( $T_3$ ). Der mittlere Gradient ist 0,7 K  $\text{mm}^{-1}$ . Anschließend (Bereich II) wird die lokale Wärmequelle entfernt und nur die Hintergrundheizung verwendet. Dadurch ergibt sich an jeder Stelle in der Vorform annähernd eine gleiche Temperatur ( $T_1 = 714$  K;  $T_2 = 763$  K;  $T_3 = 716$  K). Schließlich (Bereich III) wird die Hintergrundtemperatur schrittweise erhöht. Die mittlere Steigerungsrate beträgt 0,17 K  $\text{min}^{-1}$ .

Nach dem Experiment zeigt sich auf den Fasern eine relativ gleichmäßige Wolframabscheidung von ca. 50  $\mu\text{m}$  Dicke. Die Abscheidung auf den Fasern am Rand der Vorform ist stärker. In diesem Bereich ist eine geschlossene Schicht entstanden. Es gibt nur einen geringen Unterschied in der Beschichtungsdicke zwischen dem unteren Ende ( $T_1$  Position) und dem oberen Ende ( $T_3$  Position). Abbildung 3.10 zeigt einen Querschnitt durch die beschichtete Vorform im oberen Bereich. Die verbliebene Porosität<sup>8</sup> beträgt ca. 20 %, wobei im Zentrum der Vorform eine leicht höhere Porosität (28 %) als in den Außenbereichen (innen 17 %; zur Reaktionskammer hin 22 %) festgestellt wird. Die Porosität konzentriert sich in den Bereichen zwischen den beschichteten Fasern, während die abgeschiedene Schicht porenfrei ist (vgl. Untersuchungen von Du et al. [26]). In Abbildung 3.11 sind Detailaufnahmen der Beschichtung dargestellt. Die Abscheidung zeigt als Folge kolumnaren Wachstums auf den Fasern, eine strahlenförmige

<sup>8</sup>Die Porosität wird durch die Schwellwertbildung der Grauwerte an den Querschliffen bestimmt.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

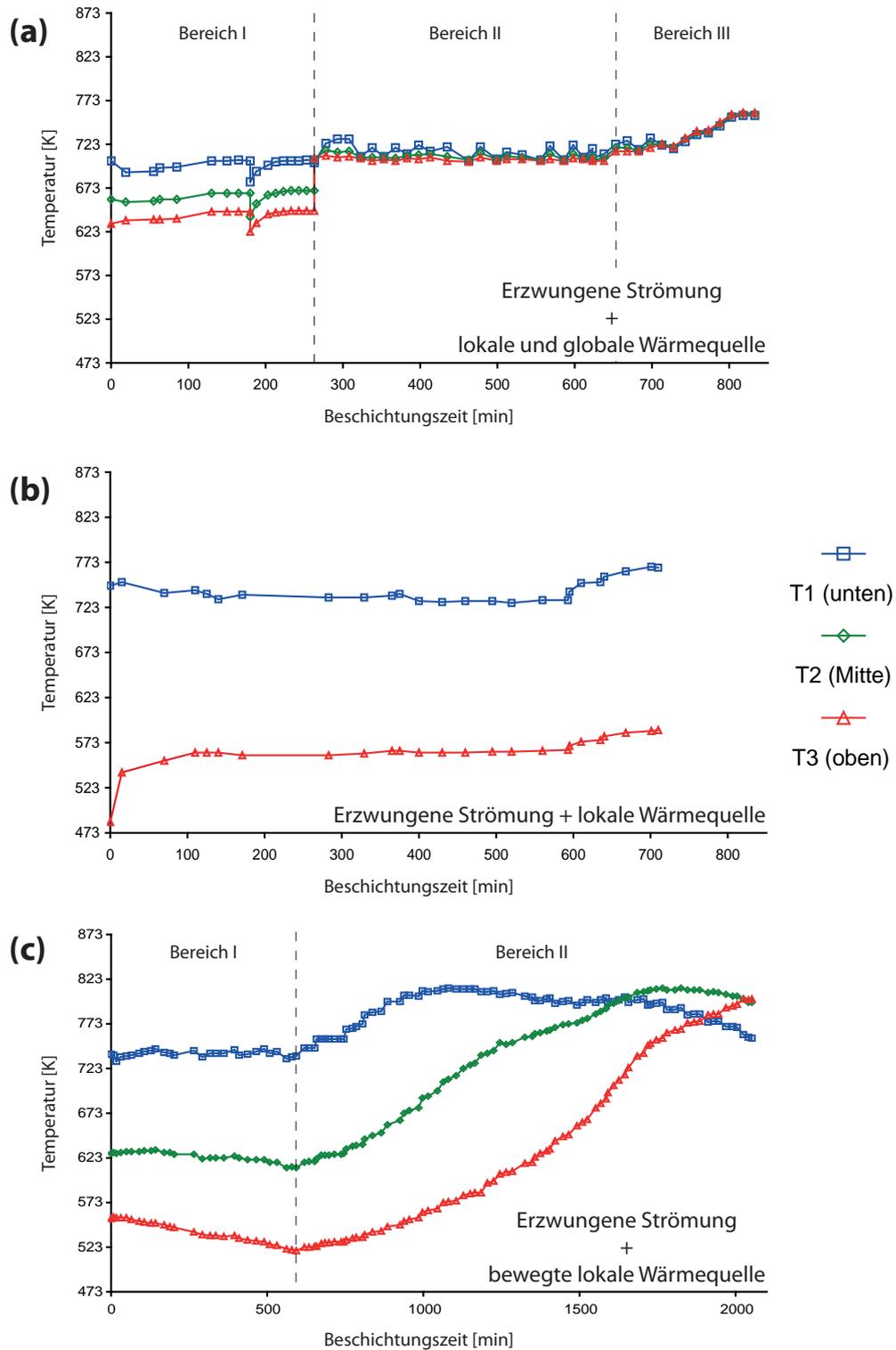


Abbildung 3.9.: Temperaturverläufe verschiedener Beschichtungsexperimente: Erzwungene Strömung mit globaler und lokaler Wärmequelle (oben), Erzwungene Strömung mit lokaler Wärmequelle (Mitte) und erzwungene Strömung mit bewegter lokaler Wärmequelle (unten)

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben

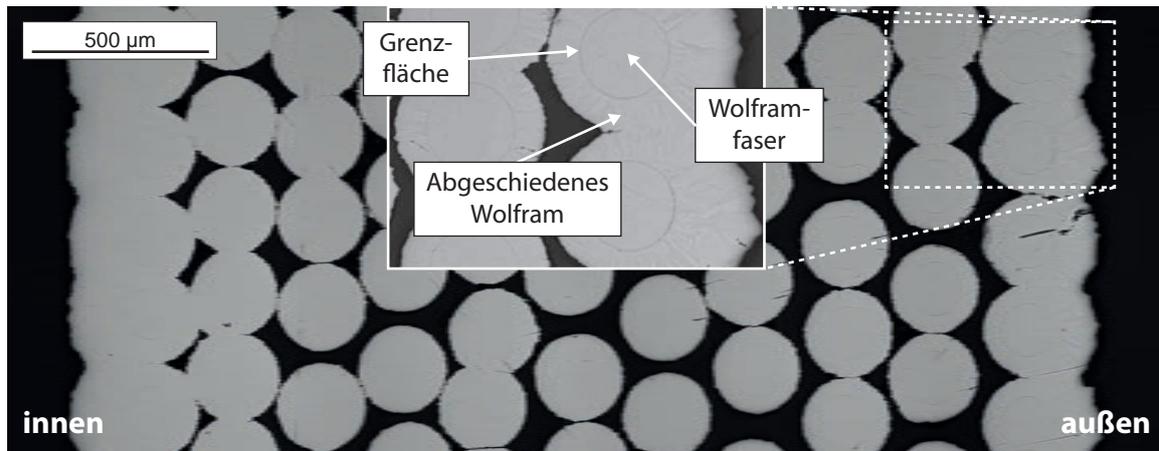


Abbildung 3.10.: Querschliff nach Infiltration unter erzwungener Strömung quer zur Faserichtung und globaler Wärmequelle. „innen“ kennzeichnet die Seite die zum Gaseinlaß zeigt, „außen“ die Seite, die zur Reaktorkammer zeigt. Beschichtungsdicke innen ca. 160  $\mu\text{m}$ , außen ca. 115  $\mu\text{m}$  und im Zentrum ca. 45  $\mu\text{m}$

Aufwuchsstruktur. Treffen zunächst unabhängig aufwachsende Bereiche (Abscheidungen auf einzelnen Fasern) aufeinander können diese entweder ohne erkennbare Grenzfläche ineinander übergehen oder es bildet sich eine erkennbare Grenzfläche aus.

Um den Temperaturgradienten zu maximieren, kann man auf die Hintergrundheizung verzichten und nur lokal heizen (lokaler Heizer am unteren Ende der Vorform). Es wird in diesen Versuchen ein gewickelter Faserkörper (Miniaturrahmen) mit 9 Lagen mit je 10 Fasern infiltriert. Der mittleren Faserabstand beträgt 100  $\mu\text{m}$  und der Faserkörper hat eine Dicke von ca. 2 mm in Gasflussrichtung. Die gesamte Laufzeit beträgt 12 h. Der Gasfluss ist konstant und setzt sich aus 62 sccm  $\text{WF}_6$  und 250 sccm  $\text{H}_2$  zusammen. Der Temperaturverlauf dieses Experimentes ist in Abbildung 3.9 (b) dargestellt. Die Temperaturverteilung ist während des gesamten Versuchs konstant. Die mittlere Temperatur ist  $T_1 = 741 \text{ K}$  am unteren Ende und  $T_3 = 563 \text{ K}$  am oberen Ende der Vorform<sup>9</sup>. Daraus ergibt sich ein Temperaturgradient von  $2,1 \text{ K mm}^{-1}$ . Das ist ungefähr dreimal höher als der Gradient bei ebenfalls aktiver Hintergrundheizung (siehe oben).

Der starke Temperaturgradient führt zu einem starken Gradienten in der Abscheiderate. Die Abscheidegeschwindigkeit am unteren Ende der Vorform ( $T_1$ -Position) ist um ein Vielfaches höher als am oberen Ende ( $T_2$ -Position). Es ergibt sich ein starker Gradient in der Abscheidedicke mit der höchsten Abscheidung am unteren Ende der Vorform. Hier berühren sich die aufgewachsenen Bereiche und die mittlere Abscheidedicke beträgt ca. 50  $\mu\text{m}$ . Die Porosität liegt hier bei 10 %. Ein Querschliff an dieser Stelle der Vorform ist in Abbildung 3.18 (links) zu sehen. Am oberen Ende liegt die Beschichtungsdicke bei ca. 5  $\mu\text{m}$ .

Weitere Untersuchungen werden mit einer bewegten lokalen Wärmequelle durchgeführt. Es werden dabei verschiedene gewickelte Vorformen verwendet. Das sind ein Faserkörper mit 9

<sup>9</sup> $T_2$  wird bei diesem Versuch nicht ermittelt.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

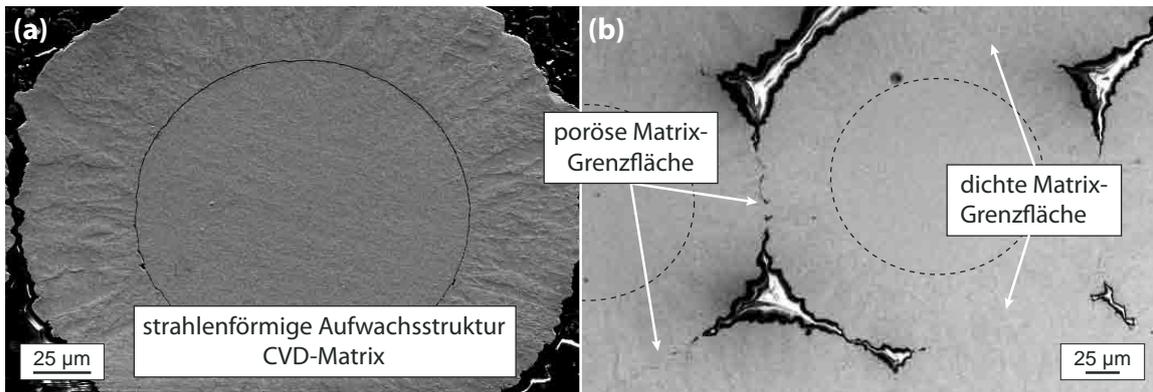


Abbildung 3.11.: Querschliff nach einer Infiltration unter Querströmung und globaler Wärmequelle. Dargestellt ist eine Detailaufnahme einer Faser mit Beschichtung (a) bei der die strahlenförmige Aufwuchsstruktur der Wolframabscheidung zu sehen ist. In (b) wird ein Bereich gezeigt bei dem sich treffende aufwachsende Bereiche entweder Grenzflächenfrei ineinander übergehen oder sich eine Grenzflächenstruktur ausbildet.

Tabelle 3.6.: Temperaturgradient in verschiedenen Vorformen bei bewegter lokaler Wärmequelle

<i>Position</i>	<i>Miniaturreahmen</i>	<i>Mehrteiliger Rahmen</i>
<i>T1</i>	739 K	701 K
<i>T2</i>	625 K	623 K
<i>T3</i>	540 K	281 K

Lagen mit je 10 Fasern auf einem Miniaturrahmen und ein mehrteiliger Rahmen mit einem Faserkörper aus 9 Lagen mit je 60 Fasern. Der mittlere Faserabstand beträgt jeweils 100 µm. Die zu infiltrierende Dicke ist bei beiden Proben ca. 2 mm. Der Gasfluss ist konstant 87 sccm  $WF_6$  und 300 sccm  $H_2$  (Miniaturrahmen) bzw. 300 sccm  $WF_6$  und 700 sccm  $H_2$  (mehrteiliger Rahmen). Die gesamte Versuchsdauer beträgt jeweils ca. 33 h. Die Beschichtung startet mit einer festen Heizerposition für ca. 600 min. Es bildet sich ein Temperaturgradient zwischen unterem (*T1* Position) und oberem Ende (*T3* Position) aus. Wie hoch dieser Gradient ist, wird stark von der verwendeten Vorform (u. a. Aufbau, Zusammensetzung, Größe etc.) bestimmt. In Tabelle 3.6 sind die entsprechenden Temperaturen in den ersten 10 h für einen Miniaturrahmen und einen mehrteiligen Rahmen mit den Seitenteilen aus Wolfram aufgeführt. Die Thermoelemente befinden sich bei beiden Abscheidungen nicht genau an den selben Positionen. Bei dem Miniaturrahmen sind sie durchwegs etwas näher an der Wärmequelle. Aus diesem Grund ist auch die Temperatur am unteren Ende in diesem Fall höher als bei dem mehrteiligen Rahmen. Der mittlere Gradient von oben nach unten betrug für den Miniaturrahmen  $1,8 K mm^{-1}$  und für den mehrteiligen Rahmen  $1,34 K mm^{-1}$ . Anschließend wird die Wärmequelle langsam entlang der Vorform bewegt. Diese Bewegung erfolgt schrittweise einmal pro Stunde. Die mittlere Verschiebung beträgt 4,5 mm pro Schritt. Durch die Bewegung des Heizers wird die heiße Zone entlang der Vorform verschoben. Der Temperaturverlauf ist

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben

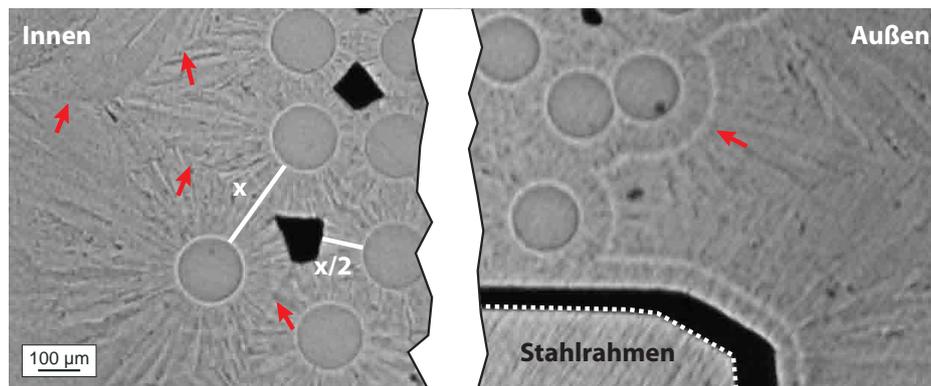


Abbildung 3.12.: Ausschnitte eines Querschliffes nach einer Beschichtung mit Gasströmung quer zu den Fasern und einer bewegten lokalen Wärmequelle. Der linke Ausschnitt zeigt, nach der Beschichtung verbliebene Poren. Der rechte Ausschnitt zeigt den äußeren Bereich der Vorform (zum Gaseinlass hin). Die roten Pfeile indizieren Grenzflächen innerhalb der aufgewachsenen Schicht.

für den Minirahmen in Abbildung 3.9 (c) dargestellt. Der Verlauf ist im Fall des mehrteiligen Rahmens ähnlich.

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu erwähnen, dass die Faseranordnung im kleinen Faserkörper während der Beschichtung stark gestört wird. Mögliche Ursachen dafür sind die unterschiedlichen Wärmeausdehnungen von Rahmen und Fasern und/oder eine ungenügende Faservorspannung (vgl. auch Anhang A). Aus diesem Grund ist die Beurteilung der Porosität schwierig. Gleichwohl zeigen die Ergebnisse beider Versuche ähnliche Charakteristika. Die Beschichtung innerhalb des Faserkörpers (im Zentrum der Vorform) zeigt keine signifikanten Unterschiede in Längsrichtung (z-Achse). In den Randbereichen ergibt sich eine abnehmende Abscheidedicke mit der höchsten Abscheidung in den unteren Bereichen der Vorform. Innen (zum Gaseinlass hin) zeigt sich eine höhere Abscheidung als außen (zum Rohrreaktor hin). Es können keine Hinterschneidungen in der xy-Ebene gefüllt werden. Abbildung 3.12 zeigt eine solche Hinterschneidung. Die Abscheidedicke innerhalb der Pore entspricht dabei genau dem halben Abstand des Poreneingangs. Nach Blockade dieses Zuganges findet im Inneren der Pore keine messbare Abscheidung mehr statt.

In der Abbildung ist ebenfalls eine strahlenförmige Aufwuchsstruktur zu erkennen. Die abgeschiedene Schicht ist porenfrei, es sind aber innere Grenzflächen zu erkennen (Pfeile in Abbildung 3.12). Die Grenzflächen treten am Treffpunkt zunächst separat aufwachsender Bereiche auf. Es handelt sich nicht um poröse Bereiche, sondern vielmehr um einen Wechsel der Mikrostruktur. Im Außenbereich der Vorform ist eine Grenzfläche innerhalb einer separat aufwachsenden Zone der Abscheidung zu erkennen (vgl. Abbildung 3.12 außen).

#### 3.3.1.2. Modellrechnung

Für ein verbessertes Verständnis der Ergebnisse wird eine Modellrechnung an einer vergleichbaren zylindrischen Pore durchgeführt. Der mittlere Abstand zwischen den Fasern ist bei allen Vorformen  $100\ \mu\text{m}$  und die zu infiltrierende Dicke liegt jeweils im Bereich von  $2\ \text{mm}$ . Für die Modellpore wird deshalb ein Radius von  $r_p = 50\ \mu\text{m}$  und eine Länge von  $x_e = 2\ \text{mm}$  gewählt. Der Stofffluss in den experimentellen Untersuchungen bezogen auf die Fläche der Modellpore

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

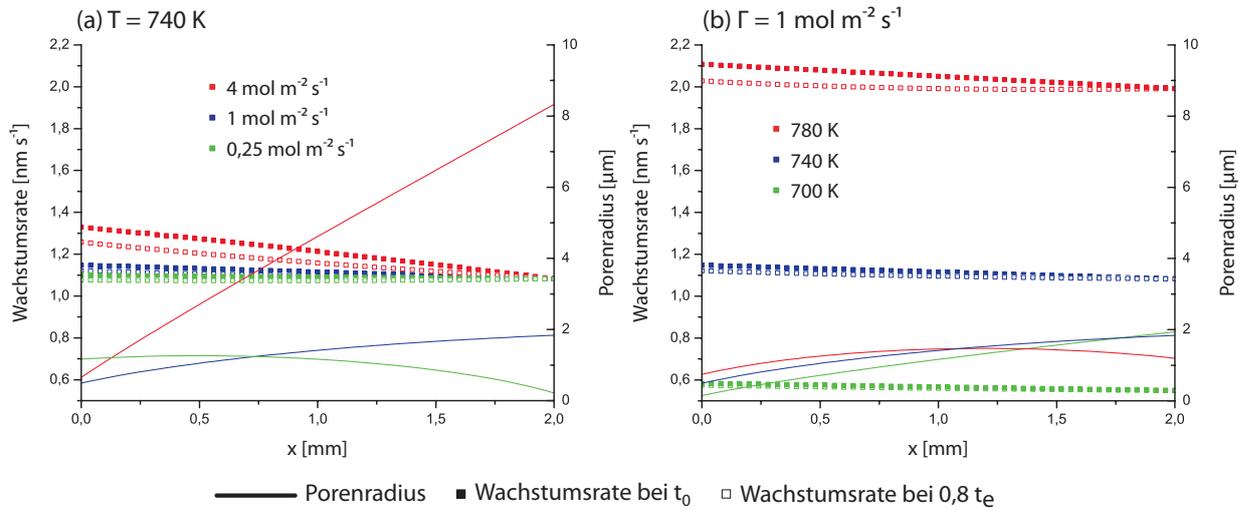
liegt zwischen  $0,5$  und  $1,3 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Modellrechnungen werden für einen Stofffluss von  $0,25$ ,  $1$  und  $4 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bei einer konstanten Temperatur von  $740 \text{ K}$ , ausgeführt. Die Versuchstemperaturen bewegen sich im Bereich von  $523$  bis  $823 \text{ K}$ . Es werden Modellrechnungen für  $540 \text{ K}$ ,  $620 \text{ K}$ ,  $700 \text{ K}$ ,  $740 \text{ K}$  und  $780 \text{ K}$  bei einem konstantem Stofffluss von  $1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , durchgeführt. Der Hintergrunddruck im Rohrreaktor liegt in der Versuchsanordnung im Bereich von  $10 \text{ mbar}$ . Die Konzentration  $c_{\text{H}_2, \infty}$  (RB 2) ist in den Rechnungen  $0,17 \text{ mol m}^{-3}$  (entspricht  $10 \text{ mbar}$  bei  $700 \text{ K}$ ). Der Faktor  $f_{\text{R}}$  wird zu  $2,4$  bestimmt.

Als Referenz zur Darstellung der Ergebnisse wird die Rechnung bei  $740 \text{ K}$  und  $1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ausgewählt. Betrachtet man den Konzentrationsverlauf (vgl. Abbildung 3.6), ergibt sich schon zu Beginn der Abscheidung ( $t = t_0$ ) ein Konzentrationsgradient entlang der Pore. Der Unterschied in der Konzentration zwischen Porenanfang und Porende ist zu Beginn der Infiltration  $11 \%$ . Die Unterschiede in der Konzentration führen zu unterschiedlichen Aufwachsrate. Die Abweichung zwischen Porenanfang ( $x = 0$ ) und Porende ( $x = x_e$ ) beträgt zu Beginn des Versuches  $6,1 \%$ . Die Gasgeschwindigkeit ist konstant über die Porenlänge und liegt hier bei  $0,4 \text{ m s}^{-1}$ . Mit zunehmender Verdichtung, d. h. abnehmendem Porenradius, verringern sich die Geschwindigkeit und das Konzentrationsgefälle. Dadurch verringert sich ebenfalls der Gradient in der Wachstumsrate. Mit kleiner werdendem Radius nimmt die Gasgeschwindigkeit und damit der Anteil an konvektivem Stofftransport immer weiter ab. Schließlich gewinnt der Stoffeintrag, der durch das konstante Gasangebot am Porende bedingt wird, überhand und das Konzentrationsgefälle kehrt sich um. Dies geschieht erst nach ca.  $90 \%$  der Beschichtungszeit  $t_e = 12,5 \text{ h}$ .

In Abbildung 3.13 sind die Ergebnisse der Rechnungen zusammengefasst. Teil (a) zeigt die Versuche bei konstanter Temperatur und unterschiedlichen Stoffflüssen, Teil (b) bei konstantem Stofffluss und unterschiedlichen Temperaturen. In den Tabellen sind jeweils die gesamte Versuchsdauer  $t_e$ , das Konzentrationsgefälle und der Gradient in der Wachstumsrate zwischen Porenanfang  $x_0$  und Porende  $x_e$  zu Beginn der Beschichtung  $t_0$ , sowie der Porenradius bei  $x_e$  für  $t_e$  dargestellt. Außerdem ist die Wachstumsrate bei  $x_0$  für  $t_0$  aufgeführt. Es wird deutlich, dass eine Verringerung des Stoffflusses starken Einfluss auf die Homogenität der Abscheidung, aber wenig auf deren Dauer hat. Die Variation der Temperatur hingegen hat starken Einfluss auf die Dauer der Beschichtung, aber geringen auf das Profil der Abscheidung. Die Abscheiderate ist sehr stark von der Temperatur abhängig und wird für Temperaturen unter  $620 \text{ K}$  sehr gering. Je höher der Fluss, desto höher das Konzentrationsgefälle und die verbleibende Porosität am Ende des Versuches. Je höher das Konzentrationsgefälle zu Beginn, desto stärker ist die Veränderung während des Versuches. Zusammengefasst heißt das, dass eine Verringerung des Stoffflusses die Füllung der Poren verbessert. Bei einem hohen Stofffluss führt auch eine Reduzierung der Temperatur zu keiner Verbesserung. Eine Erhöhung der Temperatur verringert die Versuchszeit, verschlechtert aber die Füllung der Pore nicht.

Eine wichtige Charakteristik ist der Stoffverbrauch im Vergleich zum Stofftransport. In Abbildung 3.14 ist der Verbrauch von  $\text{H}_2$  für unterschiedliche Versuchsbedingungen dargestellt. Es wird deutlich, dass für  $80 \%$  der Versuchsdauer die Verbrauchsrate in allen Fällen annähernd konstant über die Porenlänge ist. Je homogener der Porenradius, desto gleichmäßiger ist der Verbrauch an  $\text{H}_2$ . Integriert man den Verbrauch über die gesamte Pore, erhält man den Gesamtverbrauch. In der Tabelle sind die absoluten Werte und ihr prozentualer Anteil am gesamten Stofffluss dargestellt. Diese Werte geben Hinweise, ob die Abscheidung reaktions- oder transportkontrolliert ist. Bei einem geringen Verbrauch im Vergleich zu der angebotenen Menge ist der Prozess reaktionskontrolliert. Diese einfache Näherung gilt insbesondere, solange der Verbrauch relativ konstant über die gesamte Porenlänge ist und/oder der Stoffverbrauch

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben



Stofffluss	$[\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	0,25	1	4
Versuchsdauer $t_e$	$[\text{h}]$	12,9	12,5	10,8
Konzentrationsgefälle	$x_0 \rightarrow x_e$ $t_0$ $[\%]$	2,9	11,0	33,9
Wachstumsrate	$x_0$ $t_0$ $[\text{nm s}^{-1}]$	1,1	1,2	1,3
Gradient	$x_0 \rightarrow x_e$ $t_0$ $[\%]$	1,8	6,1	18,8
Porenradius	$x_e$ $t_e$ $[\mu\text{m}]$	0,2	1,8	8,3

Temperatur	$[\text{K}]$	540	620	700	740	780
Versuchsdauer $t_e$	$[\text{h}]$	n.a.	119	24,4	12,5	6,9
Konzentrationsgefälle	$x_0 \rightarrow x_e$ $t_0$ $[\%]$	12,8	12,0	11,5	11,0	11,0
Wachstumsrate	$x_0$ $t_0$ $[\text{nm s}^{-1}]$	0,015	0,12	0,58	1,2	2,1
Gradient	$x_0 \rightarrow x_e$ $t_0$ $[\%]$	6,2	6,8	6,0	6,1	5,7
Porenradius	$x_e$ $t_e$ $[\mu\text{m}]$	n.a.	3,0	1,9	1,8	1,2

Abbildung 3.13.: Wachstumsrate zu Beginn der Beschichtung ( $t_0$ ) und bei ca.  $0,8-0,9 t_e$  und Porenradius bei  $t_e$  für eine konstante Temperatur von  $740 \text{ K}$  und verschiedenen Stoffflüssen (a), und für einen konstanten Fluss von  $1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und verschiedenen Temperaturen (b).

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

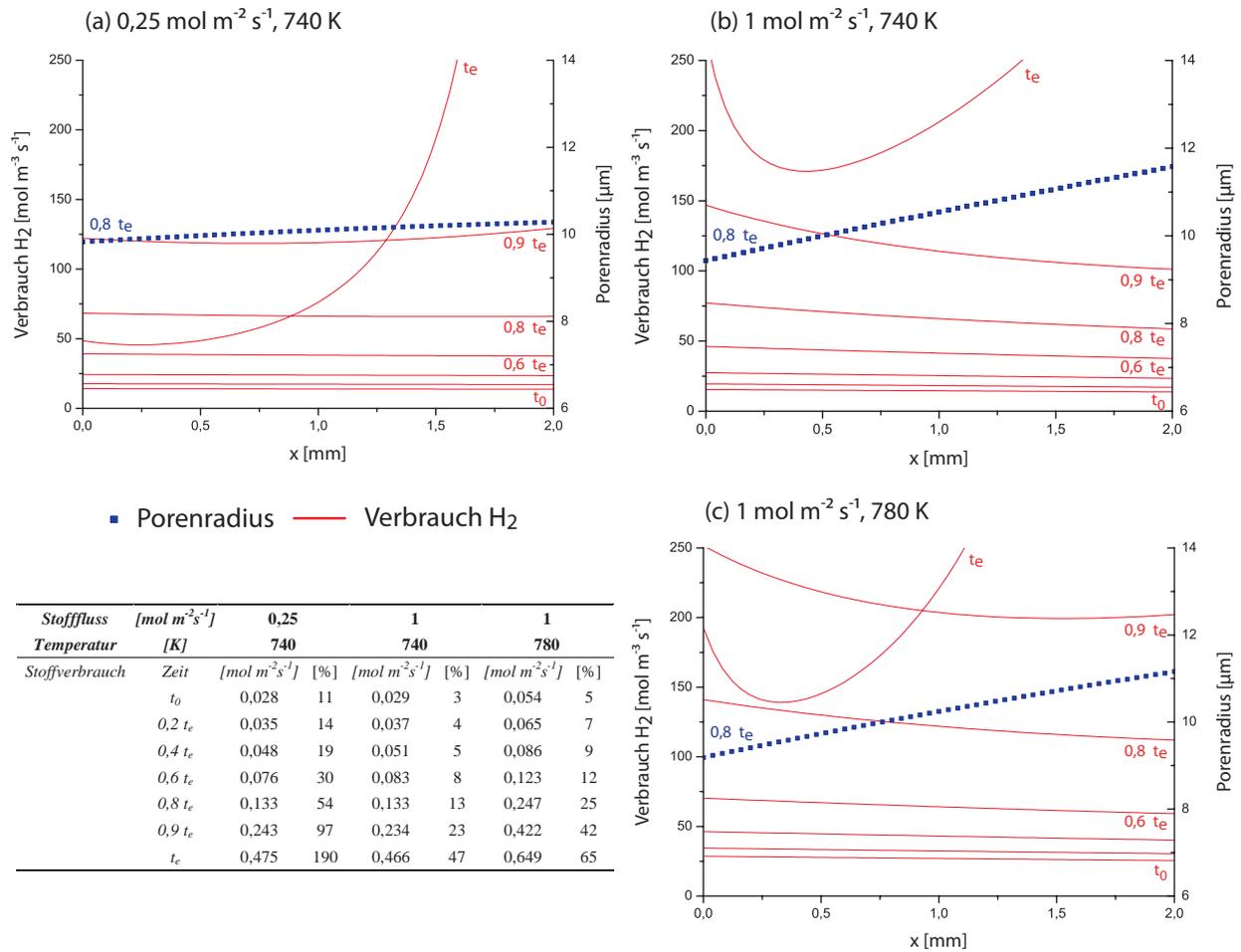


Abbildung 3.14.: Verbrauchsrate von H<sub>2</sub> entlang einer Pore mit der Länge 2 mm für einen Fluss von  $0,25 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und  $1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bei einer Temperatur von 740 K und 780 K. In der Tabelle ist der gesamte Stoffverbrauch (Integration über Porenlänge) in absoluten Werten und im Verhältnis zum Stoffeintrag dargestellt.

nur einen Bruchteil des Stoffeintrages beträgt. Bei sehr klein werdendem Radius kommt es lokal zu sehr hohen Verbrauchswerten bzw. starken Schwankungen entlang der Pore und diese einfache Abschätzung ist nicht mehr möglich. Alle vorgestellten Untersuchungen besitzen für 80 % der Versuchszeit einen Gasüberschuss. Für einen Fluss von  $1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und 740 K ist der Stoffverbrauch dabei nur 1/10 der Gesamtmenge. Bei Erhöhung der Temperatur um 40 K verdoppelt sich der Verbrauch. Bei einem kleineren Fluss sind die Verbrauchsrate schon zu Beginn der Abscheidung signifikant.

Im Falle der lokalen Heizung entsteht durch die Temperaturabhängigkeit der Abscheidereaktion ein Konzentrationsgefälle in Richtung steigender Temperatur. Betrachtet man die Konzentrationen, die sich für verschiedene Temperaturen in der Mitte einer Modellpore ergeben, kann man dieses Gefälle abschätzen. In Abbildung 3.15 ist dies schematisch dargestellt. Für einen linearen Temperaturgradienten von 160 K (540 K bis 700 K) über 100 mm (vergleich-

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben

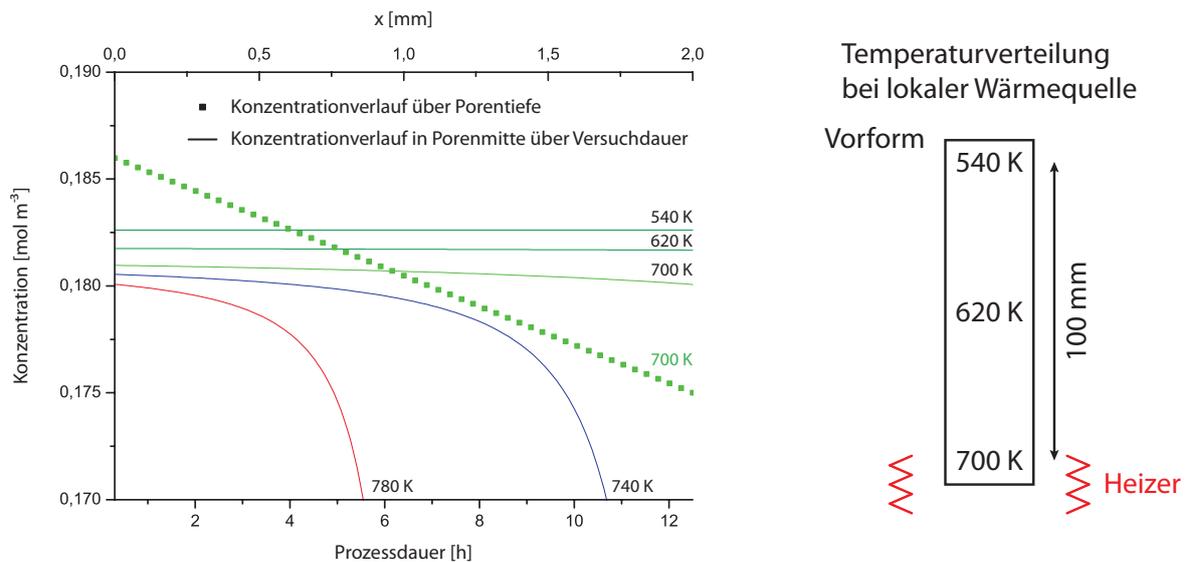


Abbildung 3.15.: Konzentrationsverlauf über die Porentiefe und über die Versuchsdauer bei einem konstanten Fluss von  $1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  für verschiedene Temperaturen. Das rechte Bild zeigt eine schematische Darstellung der Temperaturverteilung in einer Vorform bei einer lokalen Wärmequelle an ihrem unteren Ende.

bar mit realen Versuchen) ergibt sich ein Gradient von  $-0,02 \text{ mol m}^{-4}$ . Im Vergleich zu dem Gradient über die Porenlänge bei z. B. 700 K sind das 0,2%.

#### 3.3.2. Erzwungene Strömung längs der Faserachse

Eine andere Möglichkeit der Gasführung ist eine Strömung längs der Fasern (siehe Abbildung 3.7 (b)). Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Querströmung findet hier der Stofftransport längs der Fasern durch Diffusion und Konvektion statt. Abbildung 3.16 zeigt eine solche Infiltration schematisch. Eine lokale Wärmequelle am unteren Ende der Vorform (entgegengesetzt zum Gaseinlass) erzeugt einen Temperaturgradienten entlang der Faserachse (z-Richtung). Durch diesen Gradienten wird, analog dem oben dargestellten Fall, die Abscheidereaktion beeinflusst. Dabei wirkt der Temperaturgradient entgegen dem durch die Gasströmung hervorgerufenen Konzentrationsgradienten. Im anzustrebenden Fall ist die Wachstumsrate im unteren Bereich der Vorform am höchsten und die Verdichtung des Faserkörpers beginnt dort. Zu dem Zeitpunkt, bei dem sich die aufwachsenden Bereiche berühren, sind die Poren von oben her immer noch zugänglich. Das Gas strömt weiterhin entlang der Porenkanäle bis zur verdichteten Schicht. Dort wird es dann nach außen zum Rohrreaktor hin abgelenkt (siehe rechtes Bild). Die Gasströmung bleibt aufrechterhalten und der konvektive Anteil im Stofftransport bleibt bestehen. Auch in dieser Anordnung kann durch die Verwendung eines beweglichen lokalen Heizers die Verdichtung beschleunigt werden.

##### 3.3.2.1. Infiltrationsexperimente

Die experimentelle Umsetzung ist schwieriger als bei der oben beschriebenen Querströmung. Im einfachsten Fall können die Fasern als Bündel zusammengefasst werden, welches dann vom

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

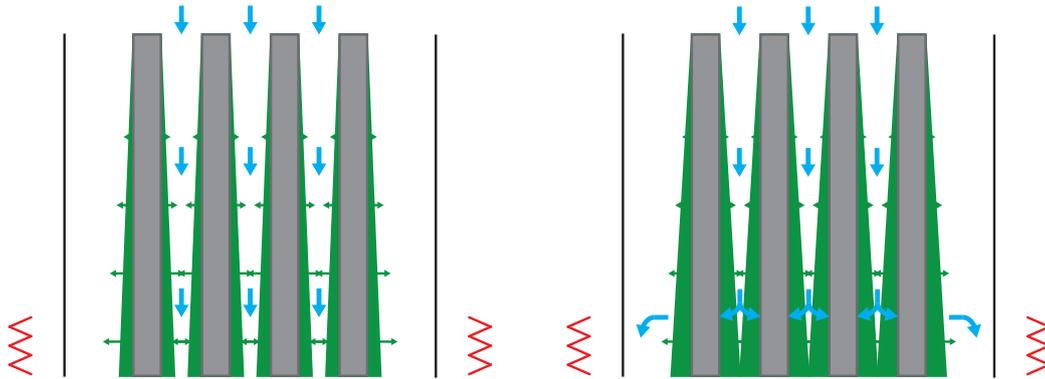


Abbildung 3.16.: Stofftransport und Abscheideraten bei der Infiltration durch eine Strömung längs der Fasern und einer lokalen Wärmequelle.

Reaktionsgas in Längsrichtung durchströmt wird (siehe Anhang A, Seite 138). Der Nachteil einer solchen ungeordneten Anordnung ist, dass durchgängige Porenkanäle nicht sichergestellt sind. Das gilt sowohl in Längs- als auch in Querrichtung. Desweiteren enthält ein solcher Faserkörper in der Regel viele Hinterschnidungen.

Um diese Methode zu untersuchen, wird ein Infiltrationsexperiment mit konstantem Gasfluss (62 sccm  $WF_6$ , 250 sccm  $H_2$ ) und fester lokaler Wärmequelle (keine Hintergrundheizung) durchgeführt. Die infiltrierte Vorform hat einen Faservolumenanteil von ca. 25 % bei einer Länge von 100 mm. Die Infiltrationsdauer beträgt 12 h. Der lokale Heizer ist am unteren Ende der Vorform angebracht und wird während des Versuches nicht bewegt. Die Temperaturverteilung ist in Abbildung 3.9 (b) dargestellt<sup>10</sup>.

Aufgrund des Temperaturgradienten werden nur die unteren Bereiche des Faserkörpers (in der Nähe der Wärmequelle) signifikant beschichtet. Die Beschreibung der Ergebnisse bezieht sich auf diesen Bereich. In Abbildung 3.17 ist ein Querschliff des Faserkörpers nach der Beschichtung zu sehen. Die willkürliche Faseranordnung in der Vorform führt dazu, dass sich Bereiche mit vielen Fasern und solche mit wenigen abwechseln. Die Dicke der Abscheidung variiert je nach Lage der Faser im Bündel und beträgt an der Außenseite des Bündels ca. 60  $\mu m$ . Die Abscheidungen bewirken ein Aneinanderhaften der einzelnen Fasern und verleihen dem Bündel eine gewisse Kompaktheit und Stabilität. Bereiche mit hoher Dichte wechseln sich mit Bereichen hoher Porosität ab. Die Porosität über den gesamten Querschnitt gemittelt beträgt 19 %.

Durchgängige Porenkanäle und die Vermeidung von Hinterschnidungen können durch eine geordnete Faserstruktur realisiert werden. Mit einer Wickeltechnik lassen sich solche geordneten Anordnungen herstellen (siehe Anhang A, Seite 135). Um eine Strömung längs der Fasern aufbringen zu können, muss der Faserkörper von der Stirnseite her zugänglich sein. Dies ist bei einer gewickelten Vorform üblicherweise nicht der Fall. Durch die Kombination der Wickeltechnik mit einer Vorverdichtung durch einen W-CVI-Schritt kann ein freistehender geordneter Faserkörper mit stirnseitiger Zugänglichkeit hergestellt werden. Dafür wird zunächst eine gewickelte Vorform mit einer Querströmung und lokaler Wärmequelle infiltrierte. In erster Näherung lässt sich die entstehende Abscheidung als Dreiecksprofil beschreiben. Während am

<sup>10</sup>Dieser Versuch wurde gemeinsam mit der Infiltration eines Minirahmens durchgeführt.

### 3.3. Experimentelle Untersuchungen zu W-CVI und Herstellung erster $W_f/W$ -Proben

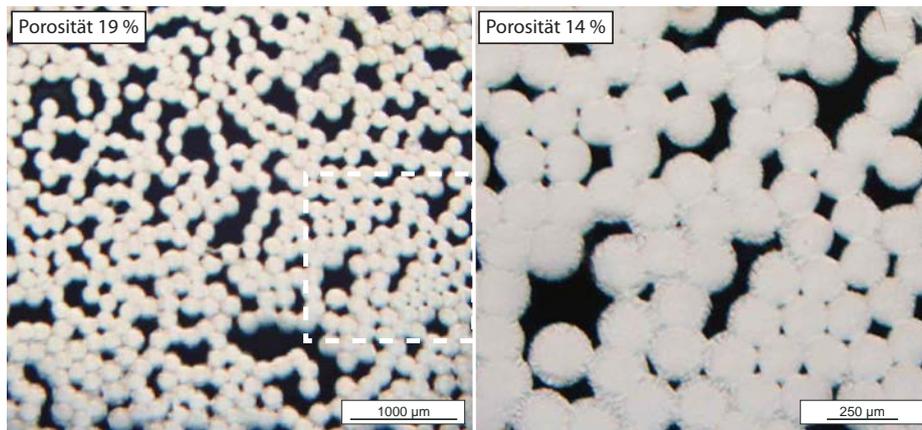


Abbildung 3.17.: Querschliff an einem Faserbündel nach der Infiltration mit einem konstanten Gasfluss längs der Fasern und einer lokalen Heizung am unteren Ende. Der Querschliff befindet sich am unteren Ende der Probe. Das rechte Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt.

unteren Ende der Vorform die Fasern bereits fest verbunden sind, berühren sich die einzelnen Stränge (Faser + Abscheidung) am oberen Ende noch nicht. Der Zustand entspricht näherungsweise der schematischen Darstellung im rechten Bild von Abbildung 3.16. Der Querschnitt am unteren Ende einer solchen Probe ist in Abbildung 3.18 (links) dargestellt. Zu erkennen sind die noch offenen Porenkanäle zwischen den beschichteten Zonen. Die Probe wird anschließend vom Rahmen freigeschnitten. Die Verbindung im unteren Bereich stabilisiert die Porenkanäle, wodurch eine freistehende Vorform mit geordneter Faserstruktur entsteht. Mit Hilfe einer geeigneten Aufhängung wird die Probe so in den Rohreaktor eingehängt, dass das Gas von oben her durch die Fasern strömen muss. Im oberen Bereich werden die losen Stränge von einer Matrice gehalten.

Zwei derart hergestellten Proben werden bei konstantem Fluss und lokaler bewegter Heizung infiltriert. Die Proben bestehen aus einem gewickelten Faserkörper (Minirahmen) mit 9 Lagen und je 10 Fasern, der vor dem Freischneiden für 12 h infiltriert wurde. Die freigeschnittenen Proben haben eine Länge von 25 mm. Der Gasfluss ist konstant bei 40 sccm  $WF_6$  und 150 sccm  $H_2$ . Die gesamte Versuchsdauer beträgt 34 h. Dabei ist die lokale Wärmequelle zunächst für 10 h stationär und wird dann jede Stunde um einen konstanten Weg (im Mittel 4,5 cm) nach oben bewegt. Um unterschiedliche Temperaturniveaus zu realisieren werden die Proben in unterschiedlichen Abständen zum Heizer positioniert. Im stationären Teil des Versuches ist die Temperatur in der unteren Probe 738 bis 791 K (zwischen Oberkante und Unterkante) und in der oberen Probe 582 bis 635 K. Der mittlere Temperaturgradient beträgt in beiden Fällen  $2,14 \text{ K mm}^{-1}$ . Der Temperaturverlauf entspricht dem in Abbildung 3.9 (c) gezeigtem Verlauf. Die mittlere Temperatur der unteren Proben liegt 27 K über der in  $T1$  gemessenen, die mittlere Temperatur der oberen Probe ist 18 K niedriger als die in  $T2$  gemessene<sup>11</sup>.

<sup>11</sup>Der Temperaturgradient im stationären Teil des Versuches ist linear. Deshalb können die Temperaturen der Proben aus der gemessenen Temperatur interpoliert werden. Auch bei einer Bewegung des Heizers (Gradient wird nichtlinear) ist dies aufgrund der räumliche Nähe der Messpunkte zu den Proben weiter gerechtfertigt.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

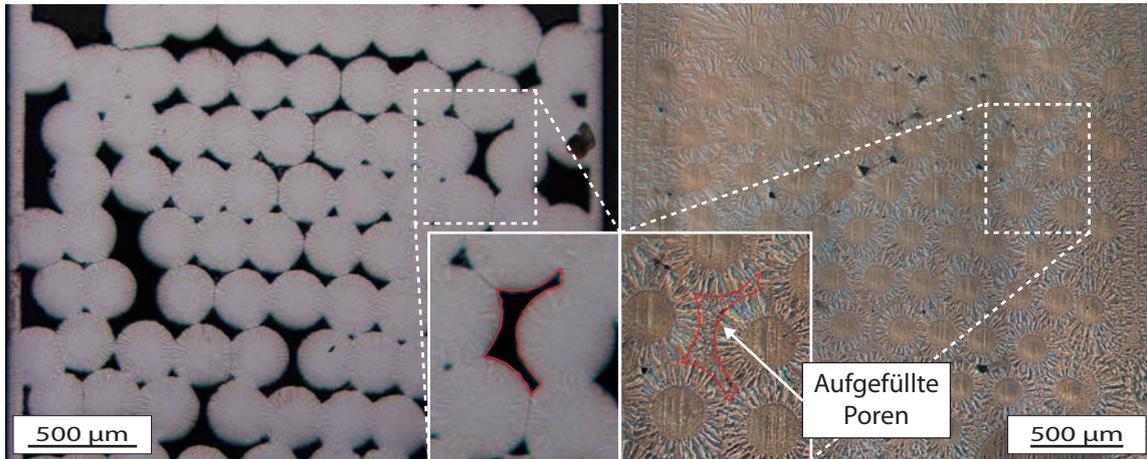


Abbildung 3.18.: Querschliff am unteren Ende der Vorform nach einer Beschichtung mit erzwungener Strömung quer zur Faserachse und lokaler, aber fester Heizung (links) und Querschliff an der gleichen Stelle nach zweiter Beschichtung mit erzwungener Strömung längs der Faserachse und bewegter lokaler Wärmequelle (rechts). Die Ausschnitte zeigen eine Pore, die im zweiten Beschichtungsschritt aufgefüllt wurde.

Bei der Probe im hohen Temperturniveau kann keine signifikante zusätzliche Verdichtung festgestellt werden. Die Probe besitzt die gleiche Porosität wie vor der Infiltration. Eine intensive Abscheidung findet hingegen an der Außenseite des Faserkörpers statt. Die Probe mit niedrigem Temperturniveau hingegen zeigt eine Füllung der Poren. In Abbildung 3.18 ist der Querschnitt am unteren Ende dieser Probe vor und nach der Füllung zu sehen. Der Ausschnitt zeigt eine aufgefüllte Pore. Die Porosität bei dieser Probe liegt sowohl am unteren als auch am oberen Ende im Bereich von 1 bis 3%. Im Querschnitt längs der Probe zeigt sich grundsätzlich eine geringe Porosität, allerdings sind einige größere Poren vorhanden. Als Folge der losen Anordnung vor der zweiten Beschichtung am oberen Ende des Faserkörpers, ist dort in der verdichteten Probe keine vollständig geordnete Faserstruktur vorhanden.

#### 3.3.2.2. Modellrechnung

Zur Unterstützung des Prozessverständnisses werden auch für die Längsströmung Modellrechnungen durchgeführt. Die Modellpore hat eine Länge von  $x_e = 25$  mm und einen Radius von  $r_p = 50$  µm. Bei den Beschichtungen der geordneten Faserstruktur liegt der Stofffluss bezogen auf die Fläche der Modellpore bei  $14 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die mittlere Temperatur beträgt 610 K bzw. 740 K. Es werden Rechnungen für einen Stofffluss von 1, 10 und  $40 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und Temperaturen von 550, 610 und 690 K durchgeführt. Rechnungen mit höheren Temperaturen sind aus numerischen Gründen nicht möglich. Der Druck am Ende der Vorform liegt sowohl im Versuch als auch bei der Rechnung wiederum im Bereich von 10 mbar ( $c_{\text{H}_2, \infty} = 0,17 \text{ mol m}^{-3}$ ).  $f_R$  wird zu 0,8 bestimmt.

Als Referenz wird die berechnete Infiltration bei 610 K und  $10 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  gewählt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind grundsätzlich vergleichbar mit denen für eine kurze Pore (siehe Seite 55). Allerdings kommt es zu einer starken Konzentrations- und damit Druckerhöhung

am Anfang der Pore (über 200 mbar im Vergleich zu 10 mbar am Ende der Pore)<sup>12</sup>. Als Folge davon kommt es zu einem starken Konzentrationsgefälle entlang der Pore und damit zu einem starken Gradienten in der Wachstumsrate. In der Mitte der Pore ist sie um 22 %, am Ende um 80 % verringert. Dies führt zu einer sehr ungleichmäßigen Beschichtung. Während die Pore am Eingang nach  $t_e = 44,4$  h vollständig zugewachsen ist, beträgt der Radius in der Porenmittle 14,7  $\mu\text{m}$  und am Porende 36,1  $\mu\text{m}$ . Die Stömungsgeschwindigkeit beträgt zu Beginn der Beschichtung am Anfang der Pore  $3,4 \text{ m s}^{-1}$  und steigt bis zum Porende auf  $8 \text{ m s}^{-1}$  an. Im Laufe der Beschichtung (abnehmender Porenradius) verringert sich der Druck am Porenanfang. Dadurch verringert sich ebenfalls der Gradient in Konzentration und Wachstumsrate entlang der Pore. Die Geschwindigkeit verringert sich in der gesamten Pore und kehrt sich bei kleinem Porenradius um (Gasangebot am Ende der Pore gewinnt Überhand).

In Abbildung 3.19 ist eine Übersicht der Ergebnisse zu sehen. In (a) ist die Temperatur konstant und der Stofffluss variiert, in (b) der Stofffluss konstant und die Temperatur variiert. Wie im Fall einer kurzen Pore, kann das Profil der Abscheidung nur durch Variation im Stofffluss signifikant verändert werden. Bei konstantem Stofffluss hat eine Veränderung der Temperatur fast ausschließlich Einfluss auf die Dauer der Infiltration. Bei einem Stofffluss, bei dem die Abscheidung signifikant homogener wird, ist die Versuchsdauer sehr lang.

Betrachtet man den Gesamtverbrauch an Reaktionsgas, ergibt sich nur ein geringer prozentualer Verbrauch im Vergleich zum gesamten Stofffluss. Für einen Fluss von  $1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von 610 K beträgt er 2 % bei Versuchsbeginn und 5 % nach 80 % der Versuchszeit. Für einen Stofffluss von  $10 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und 690 K sind es 7 % bzw. 5 %. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei einer kurzen Pore ist der Verbrauch inhomogener über die Porenlänge verteilt (vgl. Abbildung 3.20 (a)). Er ist am Poreneingang viel höher als am Ausgang (auch schon zu Beginn der Beschichtung). Dies verstärkt sich bei Erhöhung der Versuchstemperatur. Aufgrund der starken Inhomogenitäten entlang der Pore kann ein lokal signifikanter Stoffverbrauch auch schon zu Versuchsbeginn nicht ausgeschlossen werden.

Um den Einfluss eines Temperaturgradienten abzuschätzen, werden Berechnungen mit einem zeitlich konstanten linearen Temperaturanstieg entlang der Pore durchgeführt. In Abbildung 3.20 (b) sind die berechneten Aufwachsrate für einen Fluss von  $10 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  für eine konstante Temperatur von 610 K und für einen Gradienten von 25 K ( $1 \text{ K mm}^{-1}$ ) und 50 K ( $2 \text{ K mm}^{-1}$ ) aufgetragen. Durch den Temperaturgradienten wird die Abscheiderate beeinflusst. Durch einen Gradienten von 25 K verringert sich der Unterschied in der Abscheiderate zwischen Porenanfang und Porenmittle auf 4 %. Zum Ende der Pore sinkt die Abscheiderate wieder stark ab (65 %). Erhöht man den Temperaturgradient auf 50 K, wird die Abscheidung wieder inhomogener (Unterschied von Porenanfang zu Porenmittle 37 % und der vorzeitige Verschluss verschiebt sich ins innere der Pore während der Anfang nicht mehr vollständig gefüllt wird).

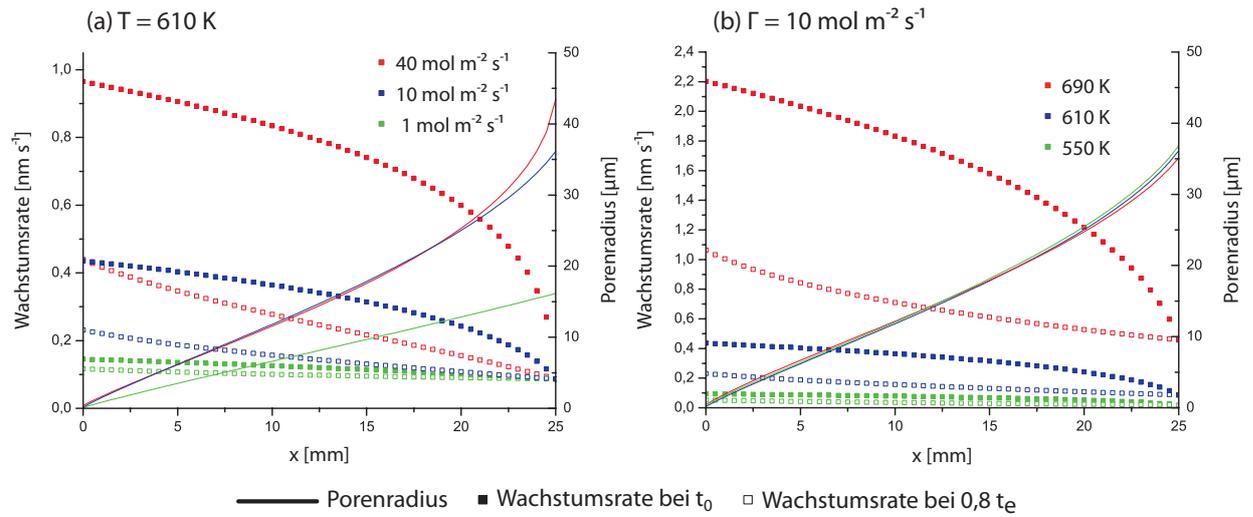
## 3.4. Diskussion und Zusammenfassung

### 3.4.1. Modellvorstellung und quantitative Beschreibung

Für die Diskussion der Modellvorstellung und Modellrechnung ist wichtig, zwischen einem Gasüberschuss (reaktionskontrolliert) oder Verarmung (transportkontrolliert) zu unterscheiden

<sup>12</sup>Bei einer Porenlänge von 2 mm und sonst gleichen Randbedingungen, betrug der Druck am Porenanfang 20 mbar.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram



Stofffluss			[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	1	10	40
Versuchsdauer $t_e$			[h]	108	44,4	21,1
Konzentrationsgefälle	$x_0 \rightarrow 0,5 x_e$	$t_0$	[%]	31,3	38,9	32,8
	$x_0 \rightarrow x_e$	$t_0$	[%]	64,6	96,0	99,2
Wachstumsrate	$x_0$	$t_0$	[nm s <sup>-1</sup> ]	0,15	0,44	0,94
Gradient	$x_0 \rightarrow 0,5 x_e$	$t_0$	[%]	17,2	21,7	18,6
	$x_0 \rightarrow x_e$	$t_0$	[%]	40,0	80,0	90,7
Porenradius	$0,5 x_e$	$t_e$	[μm]	8,15	14,7	14,5
	$x_e$	$t_e$	[μm]	16,2	36,1	43,4

Temperatur			[K]	550	610	690
Versuchsdauer $t_e$			[h]	200	44,4	9,2
Konzentrationsgefälle	$x_0 \rightarrow 0,5 x_e$	$t_0$	[%]	38,9	38,9	39,4
	$x_0 \rightarrow x_e$	$t_0$	[%]	96,2	96,0	95,7
Wachstumsrate	$x_0$	$t_0$	[nm s <sup>-1</sup> ]	0,094	0,44	2,20
Gradient	$x_0 \rightarrow 0,5 x_e$	$t_0$	[%]	21,3	22,7	21,8
	$x_0 \rightarrow x_e$	$t_0$	[%]	80,9	80,0	79,1
Porenradius	$0,5 x_e$	$t_e$	[μm]	15,0	14,7	15,0
	$x_e$	$t_e$	[μm]	36,8	36,1	35,1

Abbildung 3.19.: Wachstumsrate zu Beginn der Beschichtung  $t_0$  und nach ca. 0,8-0,9  $t_e$  sowie Porenradius bei  $t_0$  für eine konstante Temperatur von 610 K und verschiedenen Stoffflüssen (a), sowie für einen konstanten Fluss von  $10 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und verschiedenen Temperaturen (b).

### 3.4. Diskussion und Zusammenfassung

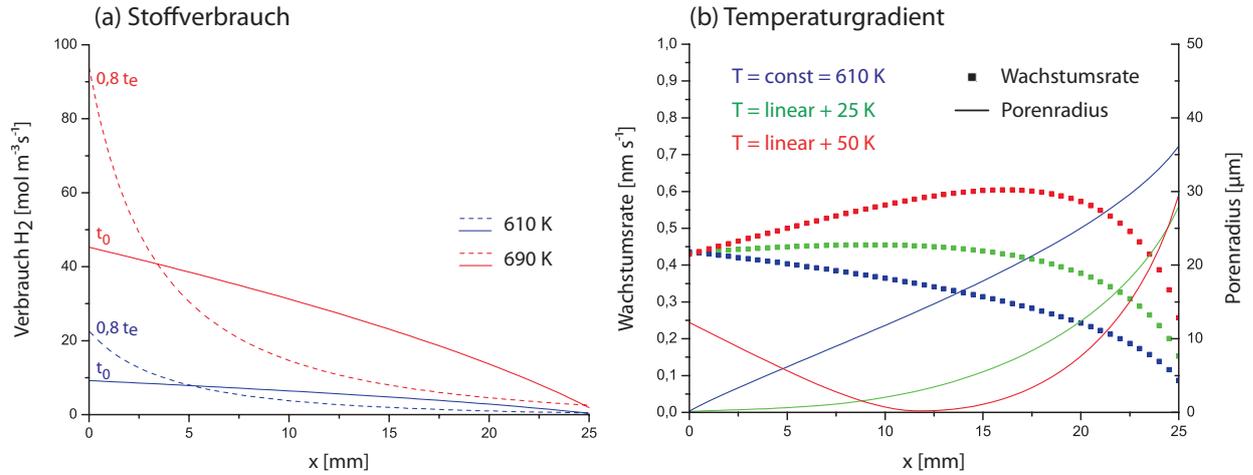


Abbildung 3.20.: Ergebnisse einer Modellrechnung der Infiltration einer zylindrischen Pore mit 25 mm Länge bei einem Fluss von  $10 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . In (a) ist die Abscheiderate für eine konstante Temperatur von 610 K und für eine lineare Temperaturerhöhung über die Länge der Pore, sowie die resultierenden Radien am Ende der Infiltration dargestellt. In (b) ist der Verbrauch von H<sub>2</sub> für Versuche mit einer Temperatur von 610 K und 690 K dargestellt.

den. Für die untersuchten Versuchparameter kommt es überwiegend zu einem hohen Gasüberschuss. In solchen Fällen verändert der Verbrauch von H<sub>2</sub> die Gasmenge/-zusammensetzung nicht signifikant. Bei kleinem Stofffluss und/oder klein werdenden Poren verringert sich der Gasüberschuss zunehmend und der Verbrauch wird bestimmend.

Durch die Abschätzung der Verbrauchsrate mit einer linearen Abhängigkeit (vgl. Gleichung 3.24) wird der wahre Verbrauch über- oder unterschätzt. Ist der Verbrauch gering gegenüber der gesamten Gasmenge, ist der so entstehende Fehler klein. Bei einem hohen Gasüberschuss ändert das bei der Abscheidereaktion entstehende HF-Gas die Gaszusammensetzung kaum. Der Einfluss auf den Stofftransport kann vernachlässigt werden. Die Verwendung von  $r_{p,0}$  bei der Berechnung der Diffusivität in RB1 (vgl. Gleichung 3.22) hat zu Beginn einer Infiltration keinen Einfluss. Bei kleiner werdenden Poren steigt dieser an. Der Einfluss beschränkt sich auf den Porenanfang und hat auf den weiteren Stofftransport im Inneren der Pore keinen Einfluss.

Die wichtigen Annahmen in der Modellvorstellung bezüglich Stofftransport und Stoffverbrauch sollen im Detail besprochen werden. Diese Annahmen sind:

- Abschätzung des diffusiven Stofftransportes durch Knudsendiffusion.
- Abschätzung der Gasströmung mit Gesetz von Hagen-Poiseuille.
- Dissoziation von H<sub>2</sub> ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Ein wichtiges Anliegen der Modellvorstellung/-rechnung ist es, den Einfluss der Geometrieänderung auf die Konzentrationsverteilung zu beschreiben. Daher ist es wichtig, Abhängigkeiten zwischen Stofftransportbeschreibung und Geometrieänderung zu finden. Bei der Beschreibung des Stofftransportes ist zu beachten, dass man sich im Übergangsbereich zwischen Kontinuumsströmung und freier Molekularströmung befindet. Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, werden

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

in diesem Bereich in der Regel beide Diffusionsarten beachtet. Die Fick-Diffusion ist nicht von der Geometrie des Systems abhängig, sondern vom Gesamtdruck (vgl. Gleichung 3.9), wohingegen die Knudsendiffusion abhängig von der Geometrieänderung ( $D_K = f(r)$  vgl. Gleichung 3.10) ist. Deshalb wird die Knudsendiffusion zur Beschreibung der Diffusion verwendet. Die dadurch entstehende Abweichung ist in Abbildung 3.5 zusammengefasst. Bei abnehmendem Porenradius und/oder abnehmendem Druck wird die Abweichung geringer.

Für den konvektiven Transport ist die Geschwindigkeit des Gasflusses ausschlaggebend (vgl. Gleichung 3.12). Das Gesetz von Hagen-Poiseuille beschreibt die Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Druckabfall in einer Rohrströmung und liefert damit den gesuchten Zusammenhang zwischen Geometrie und Konzentrationsverteilung. Voraussetzung für die Gültigkeit ist eine laminare, kontinuierliche Rohrströmung. Bei den sich ergebenden Gasgeschwindigkeiten kann, außer bei sehr klein werdenden Poren, von einer laminaren Strömung ausgegangen werden (siehe kritische Geschwindigkeit auf Seite 44). Die Annahme einer Rohrströmung ist für eine zylindrische Pore gerechtfertigt. Wie oben dargestellt, befindet man sich im Übergangsbereich von Kontinuums- zu freier Strömung. Je kleiner die Poren werden, desto weniger zeigt die Strömung Charakteristika einer Kontinuumsströmung.

Zusammenfassend ist die Beschreibung des konvektiven Transportes durch eine Poiseuille-Strömung für sehr kleine Poren und die Beschreibung mit Knudsendiffusion für große Poren schwierig. Die Geometrieabhängigkeiten in den beiden Beschreibungen führen dazu, dass der Einfluss des konvektiven Stofftransportes mit abnehmendem Porenradius abnimmt und der des diffusiven Stofftransportes steigt (Konvektion =  $f(1/r^2)$ , Diffusion =  $f(1/r)$ ). Diese beiden Effekte führen zu einem Ausgleich, d. h. bei großen Poren dominiert die Konvektion und die Poiseuille-Strömung ist eine gute Abschätzung, bei kleinen Poren dominiert die Diffusion und die Knudsen-Diffusion ist eine gute Beschreibung.

Eine wichtige Näherung ist die Annahme, dass die Dissoziation der  $H_2$ -Moleküle der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus ist. Damit das gilt, müssen andere Limitierungen ausgeschlossen werden. Alternativ sind folgende Mechanismen denkbar:

- der Stofftransport von  $WF_6$
- der Abtransport von HF
- eine Grenzschichtbildung innerhalb der Pore

Die größte Gefahr der Limitierung geht von den anderen beteiligten Gasen  $WF_6$  und HF aus. Es muss immer genug  $WF_6$  (1 mol  $WF_6$  für 3 mol  $H_2$ ) für die Reaktion vorhanden sein. Dabei ist nur die reagierende Menge und damit die Verbrauchsrate von  $H_2$  ausschlaggebend. Für Prozesse mit Gasüberschuss (reaktionsbestimmt) ist dies in der Regel der Fall. Kommt man in die Nähe eines vollständigen Stoffverbrauches, muss man die Transportbedingungen von  $WF_6$  und  $H_2$  vergleichen. Der konvektive Stofftransport ist abhängig von der Viskosität und der Geometrie. Die Geometrie ist für beide Stoffe gleich, die Viskosität gilt für das Gasgemisch und ist damit ebenfalls gleich. Der konvektive Transport ist daher für  $H_2$  und  $WF_6$  vergleichbar. Bei der Betrachtung der Diffusion muss zwischen Fick- und Knudsendiffusion unterschieden werden. Fick-Diffusion gilt für ein Stoffgemisch, es ist unerheblich ob  $H_2$  in  $WF_6$  diffundiert oder umgekehrt. Dominiert Knudsendiffusion, gilt  $D_{K,i} \sim 1/M_i$  und die Diffusion von  $H_2$  ist erheblich schneller. In der Nähe vollständiger Umsetzung steigt der Anteil des entstehenden HF-Gases und als Folge daraus dessen Einfluss auf die Transportbedingungen (sowohl auf Viskosität als auch auf Diffusivität).

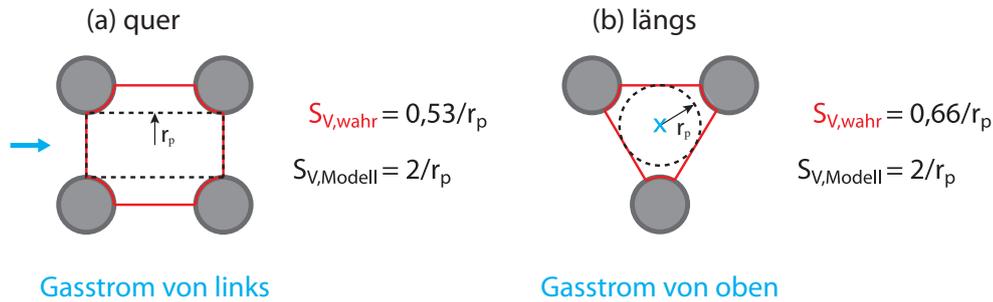


Abbildung 3.21.: Vergleich der effektiven Oberflächen zwischen Realität und Modell anhand von Einheitszellen. In (a) ist der Fall für die Querströmung, in (b) für die Längsströmung zu sehen. Dargestellt ist der Fall zu Beginn der Beschichtung (noch keine Abscheidung).

Ein weiterer limitierender Faktor kann der Abtransport der gasförmigen Nebenprodukte (HF) sein. Bei einem konvektiven Stoffstrom werden diese Nebenprodukte mit dem Strom entfernt. Herrscht ein starker Gasüberschuss, hat die entstehende Menge an HF-Gas wenig Einfluss auf den Abtransport. Bei einem Stofftransport alleine oder überwiegend durch Diffusion steigt der Einfluss an. Dies ist bei sehr klein werdenden Poren und/oder sehr kleinen oder gar keinem Fluss (freie Strömung) der Fall.

Innerhalb der Pore bildet sich eine Grenzschicht an der Wand aus (Wandrandbedingung), durch die das Gas vor der Reaktion diffundieren muss. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese Grenzschicht unter gewissen Umständen einem limitierenden Einfluss hat. Die Grenzschichtdicke nimmt mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit zu [68]. Deshalb steigt die Gefahr einer solchen Limitierung bei abnehmenden Porenradius und damit abnehmender Gasgeschwindigkeit ( $u = f(r^2)$ ) an.

Eine Limitierung durch den  $WF_6$ -Transport oder den Abtransport von HF ist für reaktionskontrollierte Prozesse mit einem konvektiven Stofftransport unwahrscheinlich. Findet der Stofftransport überwiegend durch Diffusion statt und/oder bei sehr klein werdenden Poren, steigt die Wahrscheinlichkeit an. Gleichzeitig nimmt auch der Einfluss vorhandener Grenzschichten zu.

Das Modell soll dazu dienen, die Abhängigkeit einer realen Infiltration von Stofffluss und Temperatur zu verstehen. Dabei sind die Abhängigkeiten zwischen Stofftransport und Stoffverbrauch besonders interessant. Stofffluss und Temperatur sind im Modell und in der Realität vergleichbar. Im realen Fall sind die Strömungsverhältnisse für Konvektion (beschrieben durch Permeabilität vgl. Gleichung 3.12) und Diffusion (beschrieben durch Porosität und Tortuosität vgl. Gleichung 3.8) komplex. Aufgabe der Modellbeschreibung ist es nicht, die wahren Strömungsverhältnisse exakt abzubilden, sondern den Stofftransport in und aus einer Pore in Abhängigkeit vom Verbrauch und der sich verändernden Geometrie zu bilanzieren. Betrachtet man die Porenkanäle zwischen den Fasern in einer realen Anordnung (vgl. Abbildung 3.21) als unabhängige Kanäle und nimmt man eine laminare Strömung an (keine Turbulenzen), sind die Geometrieverhältnisse durch eine zylindrische Näherung gut abgebildet. Dies gilt vor allem für eine Strömung längs der Fasern. Bei einer Strömung in Querrichtung ist die Gefahr von Turbulenz, aufgrund der vorhandenen Hinterschneidungen höher.

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

Die effektive Oberfläche  $S_V$  bestimmt den Stoffverbrauch und ist damit ein wichtiger Vergleichsparameter zwischen Modell und Realität. In Abbildung 3.21 ist die effektive Oberfläche für eine Querströmung und für eine Längsströmung für die reale Einheitszelle<sup>13</sup> und für das Modell dargestellt. Der Porenradius  $r_p$  entspricht dabei dem halben Abstand zwischen den Fasern. Dargestellt ist der Fall zu Beginn der Beschichtung. Es wird deutlich, dass die effektive Oberfläche und damit der Stoffverbrauch im Modell überschätzt wird. Aussagen bezüglich der Limitierung durch die verfügbare Stoffmenge lassen sich daher auf die Realität übertragen und sind damit konservativ abgeschätzt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass das Modell die Verhältnisse bei vorhandenem Gasüberschuss und nicht zu kleinen Poren gut beschreibt. Es ist daher gut geeignet Versuchsbedingungen auszulegen. Bei zunehmender Verdichtung - vor allem, wenn die Poren sehr klein werden (im Vergleich zum Ausgangszustand) - wird die Abweichung zwischen Modell und Realität größer.

#### 3.4.2. Infiltrationsexperimente

**W-CVI in Querströmung** In erster Näherung entsprechen die Versuchsergebnisse aller Infiltrationsexperimente mit Querströmung dem erwarteten Verhalten für einen fehlenden Stofftransport entlang der Fasern (z-Richtung) (siehe Abbildung 3.8 (a) und (b)). Allerdings sind die beobachteten Abscheideticken im Zentrum des Faserkörpers etwas geringer als in den Randbereichen (vgl. Abbildung 3.10). Eine Füllung von Hinterschneidungen und damit ein Stoffstrom in z-Richtung wird nicht beobachtet.

Die geringere Abscheidung im Zentrum kann, wie in Abbildung 3.22 schematisch dargestellt ist, interpretiert werden. Durch die Strömung (konvektiver Stofffluss) kommt es zu einem Konzentrationsgefälle zwischen dem Inneren der Vorform und der Außenseite. Dies hat eine tendenziell höhere Abscheiderate auf der Innenseite zur Folge ( $t_1$ ). Das Ergebnis der Modellrechnung führt zu der Annahme, dass dieser Unterschied gering ist und bei einer Verringerung des Stoffflusses noch kleiner wird. Der Stoffverbrauch durch die Abscheidung hat aufgrund eines Überschusses an Gas für einen Großteil des Versuches keinen Einfluss und die Infiltration ist reaktionskontrolliert. Bei sehr kleinen Poren kann eine Verarmung des Gases und damit eine Transportlimitierung nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Aufwachsrate kommt es schließlich innen zu einer Blockade ( $t_2$ ). Danach kommt es zu einem weiteren Aufwachsen auf der blockierten Schicht.

Als Folge eines Gasflusses durch andere Bereiche der Vorform<sup>14</sup> (Bypass im Gasfluss) besteht weiterhin ein gewisses Angebot an Reaktionsgas im Rohrreaktor. Als Folge der weiter stattfindenden Abscheidereaktion in der Probe bildet sich ein Konzentrationsgefälle und damit ein diffusiver Stofftransport ins Zentrum der Vorform. Die Beschichtung setzt sich fort ( $t_3$ ), wobei die Aufwachsrate im Randbereich höher ist. Dafür sind unterschiedliche Ursachen denkbar:

- Konzentrationsgefälle ins Zentrum der Probe führt zu einem Gefälle in der Wachstumsrate

<sup>13</sup>Eine Einheitszelle ist ein Geometrielement, durch dessen Kombination die gesamte Geometrie abgebildet werden kann.

<sup>14</sup>Diese sind durch die unterschiedlichen Aufwachsrate (Temperaturgradient) oder durch sonstige technische Gründe, z. B. Spalten oder Löcher in der Vorform, (noch) nicht blockiert.

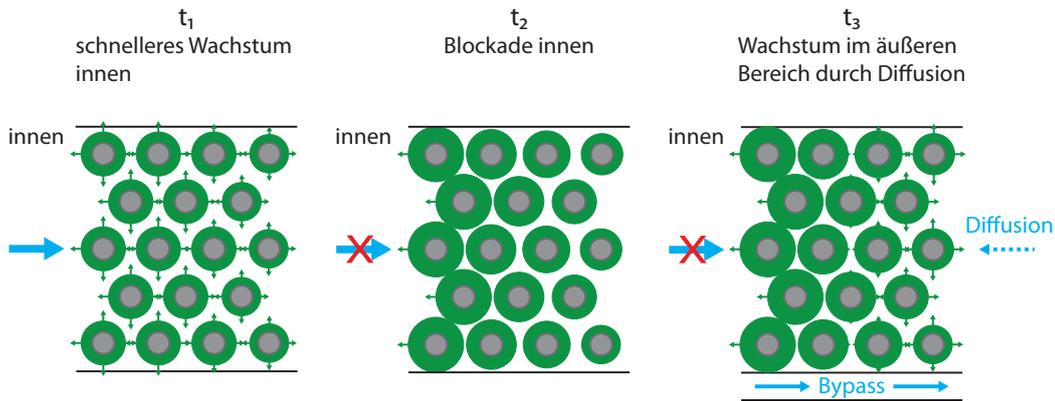


Abbildung 3.22.: Modell des Wachstums von Wolfram durch chemische Gasphaseninfiltration innerhalb einer faserförmigen Vorform bei konstanter Temperatur und Gasströmung quer zu den Fasern. Das Model wurde an die Ergebnisse angepasst.

- Verarmung des Reaktionsgases wegen geringerem Stofftransport durch Diffusion alleine (Gefahr steigt mit kleiner werdenden Poren)
- verminderter Abtransport der gasförmigen Reaktionsprodukte (durch die fehlende Strömung)

Diese Effekte können auch in Kombination auftreten. Der Gradient in der Aufwachsrate ist höher als bei  $t_1$ . Aus diesem Grund ist die verbleibende Porosität im Außenbereich höher als im Inneren der Vorform. Schließlich werden auch auf dieser Seite die Randbereiche blockiert und die Infiltration stoppt vollständig. Es verbleibt Porosität im Körper.

Bei den Versuchen mit vorhandenem Temperaturgradienten zeigen sich keinerlei Anzeichen einer Füllung von Hinterschneidungen bzw. einem Stofftransport quer zur Strömungsrichtung des Gases ( $z$ -Richtung). Die Ergebnisse der Modellrechnung deuten darauf hin, dass der durch den Temperaturunterschied hervorgerufene Konzentrationsgradient sehr klein ist. Bei einer (reaktionskontrollierten) Abscheidung mit hohem Gasüberschuss hat der dadurch bedingte zusätzliche Stoffstrom keine Auswirkungen auf die Abscheidung. Dies gilt zumindest solange Stofftransport quer zu den Fasern stattfindet bzw. bis dieser sehr gering wird (sehr kleine Poren). Bei einer Blockade werden durch die weiter stattfindende Reaktion das Konzentrationsgefälle und damit der Stofftransport verstärkt. Auch der erhöhte Transport ist jedoch nicht ausreichend, um merkliche Abscheidung in den schon (seitlich) blockierten Bereichen zu erzeugen. Auch hier findet der Transport durch Diffusion statt. Gründe für die unzureichende Abscheidung können eine zu geringe Transportgeschwindigkeit (Zeit, bis die Vorform vollständig blockiert ist, reicht nicht aus, um nachweisbare Abscheidung zu erzeugen), eine Verarmung der Reaktionsgase beim Transport in Längsrichtung, und/oder die Limitierung durch den Abtransport der gasförmigen Nebenprodukte sein.

Obwohl während der Versuche teilweise sehr unterschiedliche Temperaturniveaus herrschen, zeigen sich durchweg ähnliche Infiltrationsergebnisse. Zusammen mit den Modellrechnungen für verschiedene Temperaturen und Stoffflüsse führt dies zu dem Schluss, dass alle hier durchgeführten Versuche für einen Großteil der Beschichtungszeit reaktionskontrolliert sind und dabei ein hoher Gasüberschuss vorliegt. Bei einem Stofffluss kleiner als  $0,1 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  in Kombination mit Temperaturen höher als 780 K steigt die Transportlimitierung vermutlich

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

erheblich an. Bei sehr klein werdenden Poren und damit sehr klein werdendem Stofftransport, ist eine Limitierung durch den Stofftransport auch bei den hier untersuchten Beschichtungsparametern wahrscheinlich. Durch einen Temperaturgradienten quer zur Gasströmung kann die Infiltration nicht signifikant verbessert werden. Es können keine Hinterschneidungen gefüllt werden. Dies und höhere Abscheideraten in den Randbereichen führen zu verbleibender Porosität.

**W-CVI in Längsströmung** Bei der Infiltration einer geordneten Faserstruktur mit einer Längsströmung in Kombination mit einem Temperaturgradienten wird eine sehr gute Verdichtung erreicht. Dies ist aber nur bei einer mittleren Temperatur von 610 K der Fall. Bei einer erhöhten Temperatur oder einer ungeordneten Faserstruktur ist nur eine unvollständige Füllung der Poren möglich.

Der Konzentrationsabfall bei einer Strömung durch einen Faserkörper ist bei konstantem Volumenstrom (Stofffluss) und konstanter Viskosität proportional zu dessen Länge (Gesetz von Darcy, Seite 33). Die große Länge der Vorform in den Versuchen mit Längsströmung führt deshalb zu einem starken Konzentrationsgefälle und damit einem hohen Gradienten in der Abscheiderate. Eine erfolgreiche Infiltration ist bei einer konstanten Temperatur deshalb nicht möglich. Die Modellrechnungen zeigen, dass durch das Aufbringen eines entgegengesetzten Temperaturgradienten von 1 bis  $2 \text{ K mm}^{-1}$  der Gradient in der Abscheiderate teilweise ausgeglichen werden kann. Der Ort maximaler Abscheidung verlagert sich weiter ins Innere der Pore. Bei einer zylindrischen Pore wie in der Modellvorstellung führt das zu einem vorzeitigem Verschluss und damit einer unvollständigen Infiltration.

In dem verwendeten Faserkörper (gewickelte Vorform + W-CVI in Querströmung) sind die Strömungs- und Geometrieverhältnisse komplizierter als in der Modellvorstellung. Der Körper besitzt Poren, die mit zunehmender Länge enger werden und seitlich offen sind (Querströmung möglich). Der Temperaturgradient von  $2,1 \text{ K mm}^{-1}$  bei einer Grundtemperatur von 610 K verändert die Abscheiderate soweit, dass die Poren von unten her zuwachsen. Unterstützend hierbei ist der kleinere Porenradius in den unteren Bereichen. Auch bei kleineren Wachstumsraten werden diese Poren schneller gefüllt als weiter oben liegende größere Poren. Aufgrund der nicht vorhandenen Hinterschneidungen ist eine annähernd vollständige Verdichtung möglich. In einer realen Probe ist jedoch eine perfekte Faseranordnung nicht gegeben. Deshalb kommt es immer zu einer geringen verbleibenden Porosität.

Bei einer erhöhten Grundtemperatur von 760 K ist ein Infiltrieren des Faserkörpers nicht möglich. Am oberen Ende der Probe kommt es aufgrund der hohen Temperaturen und der erhöhten Konzentration zu einer verstärkten Abscheidung die zu einer Blockade führt. Ein weiterer Grund kann eine zunehmende Verarmung der Reaktionsgase am Eingang der Poren sein. Die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigen einen erhöhten Stoffverbrauch am Poreneingang, der sich bei Erhöhung der Temperatur noch verstärkt (vgl. Abbildung 3.20). Obwohl nur Rechnungen bis 690 K möglich sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich dieser Effekt bei einer Temperaturerhöhung auf 760 K noch verstärkt. Zusätzlich ist der Temperaturgradient bezogen auf die Grundtemperatur bei dieser Probe geringer.

Die Infiltration eines ungeordneten Faserkörpers führt zu keiner befriedigenden Verdichtung. Durch die willkürliche Faseranordnung bilden sich keine durchgehenden Kanäle, durch die Gasfluss stattfinden kann. Dadurch wird sowohl der diffusive (Tortuosität steigt vgl. Gleichung 3.8) als auch der konvektive (Permeabilität sinkt vgl. Gleichung 3.12) Stofftransport verringert. Fehlen die durchgängigen Kanäle zur Seite, kann der konvektive Stofftransport

bei zunehmender Verdichtung nicht aufrechterhalten werden. In diesem Fall kann eine weitere Infiltration nur durch diffusiven Transport mit allen bereits beschriebenen Schwierigkeiten (Geschwindigkeit, Verarmung, Abtransport Nebenprodukte) stattfinden. Zusätzlich sind in einem solchen Faserkörper viele Hinterschneidungen unterschiedlicher Größenordnung vorhanden. Bei den untersuchten Versuchsbedingungen kann der aufgebrachte Temperaturgradient diese Effekte nicht kompensieren und es bleibt eine hohe Porosität zurück.

Bei einem reaktiv hohem Stofffluss und einer niedrigen Temperatur sind die hier durchgeführten Infiltrationen in Längsrichtung reaktionskontrolliert. Bei einer starken Erhöhung der Grundtemperatur ist eine Verarmung am Porenanfang wahrscheinlich. Die Abscheideraten sind sehr inhomogen, können aber durch einen geeigneten Temperaturgradienten gezielt gesteuert werden. Für eine erfolgreiche Infiltration sind durchgängige Porenkanäle in Längs- und Querrichtung wichtig. Durch das Fehlen von Hinterschneidungen können sehr dichte Körper erzeugt werden.

#### 3.4.3. Zusammenfassung

Die wichtigste Charakteristik eines CVI-Prozesses ist die Gleichmäßigkeit der Infiltration. Dafür sollen die Abscheidungen durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und nicht durch den Transport bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.1.2.1, Seite 34).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit einem kombiniertem Stofftransport aus Konvektion und Diffusion sowohl bei einer Infiltration quer zu unidirektionalen Fasern, als auch längs dazu, reaktionskontrollierte Abscheidungen möglich sind. Im reaktionskontrolliertem Prozess ist die Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls geschwindigkeitsbestimmend. Eine Abschätzung zwischen Reaktions- und Transportkontrolle ist durch eine Modellrechnung an einer Modellpore möglich.

Es muss davon ausgegangen werden, dass bei sehr klein werdenden Poren andere Effekte überwiegen. Der Stofftransport wird hier sehr klein, während die Verbrauchsrate steigt. Der Einfluss des konvektiven Anteils nimmt dabei zunehmend ab. Dadurch ist es wahrscheinlich, dass es ab einem gewissen Zeitpunkt zu Verarmungserscheinungen kommt. Auch der Transport des  $WF_6$  kann dabei eine signifikante Rolle spielen. Außerdem ist eine Limitierung durch den Abtransport des entstehenden HF-Gases denkbar. Die Ergebnisse aus den Versuchen und der Modellrechnung führen zu dem Schluss, dass dies erst ab einem Porenradius von  $5\ \mu m$  und erst nach einem Großteil der gesamten Infiltrationsdauer der Fall ist.

Für eine erfolgreiche Infiltration ist also das Aufrechterhalten des konvektiven Stoffflusses wichtig. Erste unabhängige Versuche in denen nur diffusiver Stofftransport vorhanden ist, zeigen eine unzureichende Verdichtung und unterstützen diese Vermutung.

Allerdings kann auch bei reaktionskontrollierten Prozessen nicht von einer vollständig homogenen Beschichtung ausgegangen werden. Unterschiede in der Aufwachsrate an verschiedenen Punkten im Faserkörper werden dabei nicht durch eine Verarmung der Reaktionsgase hervorgerufen, sondern durch einen Konzentrationsgradienten, der eine Folge der Stoffströmung selbst ist. Je länger der Faserkörper bzw. die Poren in ihm werden, desto größer wird dieser Gradient und desto ungleichmäßiger sind die Abscheideraten. Bei ungleichmäßigen Abscheideraten und damit ungleichmäßigem Stoffverbrauch steigt die Gefahr lokaler Verarmung an und die Prozesse werden anfällig auf Temperaturerhöhungen. Durch eine Verminderung des Stoffflusses kann der Gradient wieder gesenkt werden. Im Fall einer kurzen Porenlänge/kleinen Faserkörperdicke ist dadurch eine homogene Infiltration möglich.

Es ist möglich, den durch den Stofffluss bedingten Konzentrationsgradienten durch einen

### 3. Entwicklung eines Herstellungsprozesses für wolframfaserverstärktes Wolfram

entgegengesetzten Temperaturgradienten auszugleichen. Ist der Konzentrationsgradient durch Verarmung also durch eine hohe Verbrauchsrate bedingt, ist ein solcher Ausgleich nicht möglich. Eine Verbesserung der Abscheidung durch einen Temperaturgradienten quer zum Konzentrationsgradienten ist nicht möglich.

Die Herstellung von dichtem  $W_f/W$  ist mit einer Infiltration längs eines unidirektionalen Faserkörpers in Kombination mit einem entgegengesetzten Temperaturgradienten möglich. Bei einer Infiltration in Querrichtung führen vorhandene Hinterschneidungen zu verbleibender, zwischen den Fasern konzentrierter, Porosität. Bei unidirektional angeordneten Fasern mit gleichmäßigem Abstand führt dies zu instabilen Körpern. Eine ungeordnete Faserstruktur führt aufgrund statistischer Faserverteilung zu einer Verbesserung.

Folgende Modifikationen sind denkbar, um den Infiltrationsprozess zu optimieren:

- Eine Verringerung des Stoffflusses in Kombination mit einer höheren Temperatur führt zu einer Optimierung der Prozesse. Die Parameter dazu werden in der Modellrechnung bestimmt. Zum Beispiel führt bei einem Faserkörper mit 2 mm Dicke eine Erhöhung der Temperatur von 740 K auf 780 K zu einer Halbierung der Prozesszeiten bei gleicher Infiltrationsqualität. Um die Gefahr einer Verarmung zu minimieren, soll immer ein gewisser Gasüberschuß erhalten bleiben.
- Auch für eine Querströmung kann mit einem Temperaturgradienten entgegen der Strömungsrichtung ein Ausgleich des Konzentrationsgradienten erreicht werden. Durch die Verringerung der zu infiltrierenden Länge wird der Konzentrationsgradient geringer und ein Ausgleich durch den Temperaturgradienten einfacher. Damit ist auch bei einer Querströmung eine Füllung von Hinterschneidungen möglich. Wichtig ist, dass eine Möglichkeit zum seitlichen Gasabtransport besteht.
- Durch die Verwendung von mehrdirektionalen, ungeordneten oder gewebten Faserkörpern können bei einer homogenen Infiltration auch ohne die Füllung von Hinterschneidungen kompakte Materialien erzeugt werden. Bei einem kleinen Stofffluss und nicht zu dicken Faserkörpern ist das bei homogenen Temperaturen möglich.

Weitere Möglichkeiten sind z. B. die Optimierung des Temperaturgradienten (z. B. exponentieller Verlauf) oder eine periodische Umkehrung von Gasfluss und Temperaturgradient.

## 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

In Abschnitt 1.1 wurde das Konzept von  $W_f/W$  und in Abschnitt 2.2 die Grundprinzipien möglicher zähigkeitssteigernder Mechanismen vorgestellt. Um die Wirksamkeit der Mechanismen beurteilen zu können, ist es essentiell, einen Einblick in das lokale Bruchverhalten des Werkstoffs zu haben. Insbesondere ist es wichtig, die zähigkeitssteigernden Mechanismen zu identifizieren und ihre Wirksamkeit nachzuweisen. Nur bei einer zerstörungsfreien, d. h. direkten Beobachtung (engl. in-situ observation) sind solche Untersuchungen möglich. In Kombination mit den speziellen Eigenschaften von Wolfram wie z. B. die hohe Dichte oder die schlechte mechanische Bearbeitbarkeit wird dadurch die Anwendung von aufwendigen Techniken notwendig. Eine zusätzliche Schwierigkeit sind die Einschränkungen in der Größe von  $W_f/W$ -Probenmaterial (vgl. Kapitel 3).

Zwei spezielle Methoden werden zu diesem Zweck angewendet. Zum einen mechanische Zug- und (4-Punkt-) Biegeversuche an Miniaturproben, in Kombination mit Röntgenabsorptions-Mikrotomographie und zum zweiten (3-Punkt-) Biegeversuche mit Oberflächenüberwachung in einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Absorptions-Mikrotomographie mit Synchrotronröntgenstrahlung ermöglicht als einzige Technik die dreidimensionale Untersuchung von optisch undurchsichtigen Materialien mit einer räumlichen Auflösung im Mikrometerbereich [96]. Die besondere Herausforderung dabei ist die hohe Kernladungszahl und damit der hohe Röntgenabsorptionsquerschnitt von Wolfram. Oberflächenüberwachte Biegeversuche geben einen zweidimensionalen Einblick in das Bruchverhalten und ermöglichen das Testen von größeren Proben. Um diese Technik für  $W_f/W$  nutzen zu können, ist eine spezielle Probenvorbereitung nötig.

Zunächst werden die Grundprinzipien von Absorptions-Mikrotomographie und der durchgeführten mechanischen Versuche beschrieben. Anschließend werden die durchgeführten Versuche vorgestellt. Dabei werden zunächst die Versuchsaufbauten und -abläufe besprochen, anschließend werden die Durchführung selbst und die Ergebnisse dargestellt. Schließlich werden die Ergebnisse diskutiert und zusammengefasst.

### 4.1. Grundlagen der Tomographie und der mechanischen Versuche

#### 4.1.1. Röntgenabsorptions-Mikrotomographie

(Computer-)Tomographie (CT) ist eine zerstörungsfreie bildgebende Technik, mit der präzise dreidimensionale Abbildungen von der Mikrostruktur heterogener Werkstoffe erzeugt werden können [96, 97]. Ist die räumliche Auflösung im Mikrometerbereich oder besser, spricht man von Mikrotomographie ( $\mu$ CT) [98]. Eine unbekannte Objektfunktion  $f(\vec{x})$  wird aus ihren Projektionen berechnet [98, 99]. Ist die Objektfunktion der Absorptionskoeffizient  $\mu(x, y, z)$ ,

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

spricht man von Absorptionstomographie. Sie basiert auf der unterschiedlichen Abschwächung von Röntgenstrahlung innerhalb der Probe durch lokale Variationen von  $\mu(x, y, z)$ , z. B. durch unterschiedliche Elemente/Phasen oder vorhandene Fehlstellen (z. B. Poren, Risse).

Die Grundlage für die Tomographietechnik liefern einfache Radiogramme (ersmals durch Röntgen 1896 [100]). Durch die Rotation des Objektes während der Aufnahme von Radiogrammen gelang es Hounsfield [101] in den 1970er Jahren erstmals, ein Tomogramm zu erzeugen. Die mathematischen Grundlagen für die Berechnung des Tomogramms aus diesen Radiogrammen wurden von Radon [102] und Cormack [103] geliefert. Durch die Verbesserung in der räumlichen Auflösung ( $\mu$ CT) wird eine Art dreidimensionale Metallographie und damit die intensive Anwendung in der Materialwissenschaft möglich [98]. Die hohen Auflösungen wurde durch neue Röntgenquellen, sogenannte Synchrotrons, möglich. Diese liefern, neben einer stärkeren Strahlung und einem hohen Fluss, auch parallele, kohärente und, wenn gewünscht, monochromatische Strahlung [104]. Dadurch ergeben sich neben der klassischen Absorptionstomographie auch weitere Untersuchungsmöglichkeiten, wie Phasenkontrasttomographie, Fluoreszenztomographie oder Diffraktionstomographie. Die Möglichkeit einer schnellen Tomographie ermöglicht in-situ Untersuchungen, wie z. B. Phasenumwandlungen oder mechanische Versuche [105]. Mit der dritten Generation von Synchrotronquellen, weiteren Verbesserungen in der Detektortechnologie, sowie Datenverarbeitung und -speicherung intensiviert sich die Verwendung dieser Technik in der Werkstoffwissenschaft weiter [98].

Im Folgenden wird die Technik für die Erzeugung eines Tomogramms durch Absorptionstomographie mit Synchrotronstrahlung kurz dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung findet sich u. a. in [98, 99, 106].

##### 4.1.1.1. Technik

Um ein Tomogramm zu erzeugen, wird eine Serie von Röntgenaufnahmen, sog. Radiogramme, an einem rotierenden Bauteil erzeugt. Dabei wird eine Probe mit Röntgenstrahlen durchstrahlt und die austretende Strahlung mit einem Erfassungssystem detektiert (siehe Abbildung 4.1). Es kann entweder weiße Röntgenstrahlung (engl. white beam) oder monochromatische Röntgenstrahlung verwendet werden. Weiße Röntgenstrahlung erhält man bei direkter Nutzung der Synchrotronstrahlung. Sie ist polychromatisch und hat eine hohe Intensität. Bei der Verwendung weißer Strahlung tritt intensive Strahlverhärtung (engl. beam hardening) (Erklärung in Abschnitt 4.1.1.2) auf, weshalb diese Art Strahlung nur in Sonderfällen verwendet wird (z. B. für schnelle Tomographie) [98]. Monochromatische Strahlung kann entweder durch Einkristalle oder Multilagenmonochromatoren erzeugt werden. Monochromatische Strahlung besitzt eine viel geringere Bandbreite (Frequenz). Dadurch kann eine bessere räumliche Auflösung erreicht werden, gleichzeitig verringert sich aber auch der Fluss und damit die Intensität erheblich. Dies führt zu einer geringeren Signalstärke und damit einem niedrigeren Verhältnis zwischen Signal und Hintergrundrauschen.

Die Röntgen- bzw. Synchrotronstrahlung der Intensität  $I_0$  wird beim Durchgang durch Materie/Probe abgeschwächt. Die Abschwächung kann dabei durch den Photoeffekt, durch Compton-Streuung oder durch kohärente Rayleigh-Streuung erfolgen. In der Materialforschung ist meist der Photoeffekt dominierend [98]. Beim Photoeffekt überträgt ein auftreffendes Röntgenphoton seine Energie auf ein gebundenes Elektron. Dieses wird herausgelöst und besitzt nun die Photonenenergie, abzüglich der Bindungsenergie, als Bewegungsenergie. Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{pe}$  ist stark abhängig von der Ordnungszahl  $Z$  des Atoms. Für sehr hohe Energien gilt  $\sigma_{pe} \sim E^{-1}$  [98]. Außerdem bilden sich, entsprechend den K-,L- oder M-

4.1. Grundlagen der Tomographie und der mechanischen Versuche

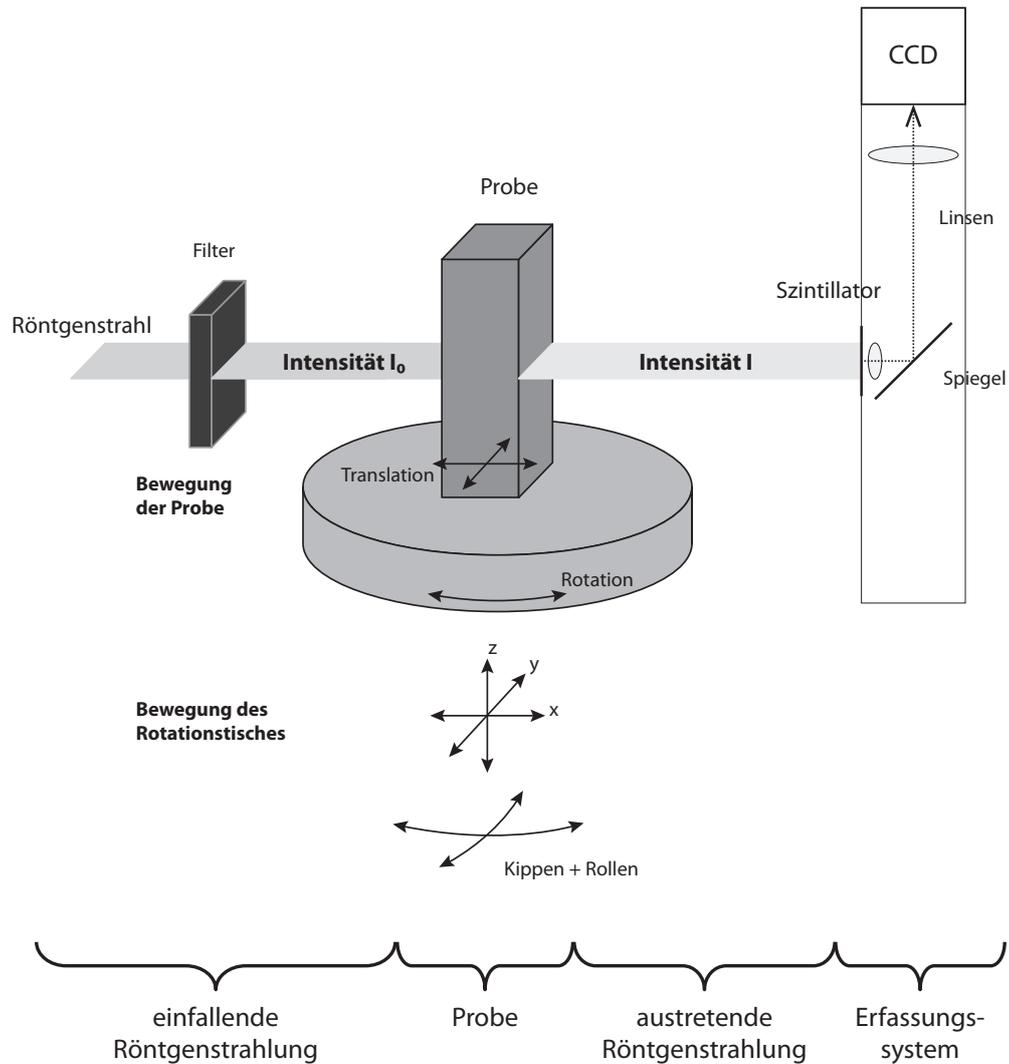


Abbildung 4.1.: Prinzipskizze eines Aufbaus für Absorptionstomographie (nach Banhart [98]). Ein einfallender Strahl der Intensität  $I_0$  durchstrahlt die Probe. Der wieder austretende Strahl mit der Intensität  $I$  trifft auf einen Szintillator, wird in sichtbares Licht umgewandelt und mit einer CCD-Kamera detektiert. Für eine genaue Justage der Probe im Strahl sind diverse Verschiebungs-, Rotations- und Kippmöglichkeiten vorhanden.

4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

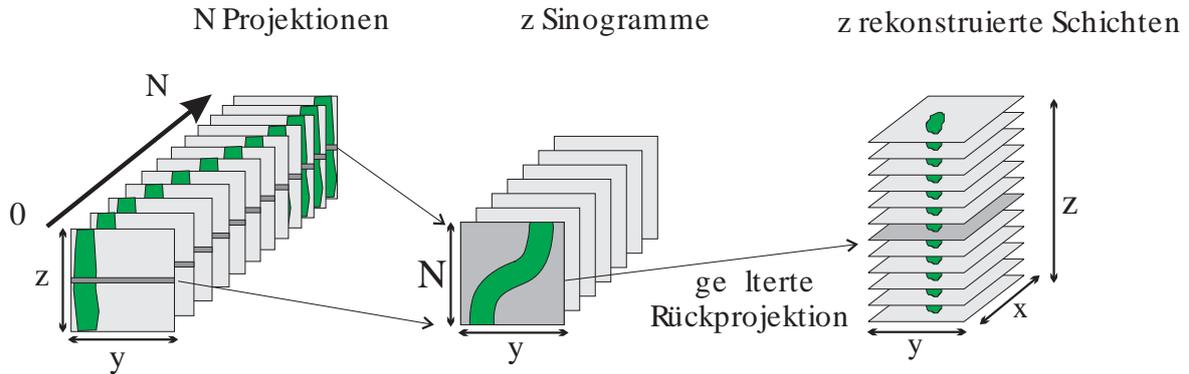


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Rekonstruktion einer Tomographie [99]

Schalen, elementspezifische Absorptionskanten aus. Die Intensität des austretenden Strahls  $I$  wird detektiert. Abbildung 4.1 und folgende Gleichung beschreiben diesen Zusammenhang:

$$I(y, z) = I_0 \exp \left( - \int_0^d \mu(x, y, z) dx \right) \quad (4.1)$$

mit  $I$  : Intensität des Röntgenstrahls nach Durchgang durch Probe  
 $I_0$  : Intensität des einfallenden Röntgenstrahls  
 $\mu(x, y, z)$  : räumliche Verteilung des Absorptionskoeffizienten

Die abgeschwächte Strahlung trifft auf einen Szintillator, der die Röntgenstrahlung in sichtbares Licht umwandelt. Die Art des Szintillators wird dabei von der Energie der einfallenden Strahlen und der gewünschten Auflösung bestimmt. Anschließend wird das sichtbare Licht optisch vergrößert und schließlich mit einer CCD-Kamera (charge-coupled device) aufgenommen.

Für eine Berechnung des Absorptionskoeffizienten  $\mu(x, y, z)$  an jeder Stelle muss eine genügend große Anzahl Projektionen  $N$  über einen Rotationswinkel von  $180^\circ$  vorhanden sein. Die Rotation erfolgt dabei um eine Achse rechtwinklig zum einfallenden Röntgenstrahl um  $180^\circ$  (hier die  $z$ -Achse). Zusätzlich werden noch Projektionen ohne Probe, sog. Hellfeldbilder (engl. flat-field projection), und sog. Dunkelfeldbilder (engl. dark-field projection), also Bilder ohne Röntgenstrahlung, die nur den Beitrag des Detektorsystems beinhalten, aufgenommen. Diese beiden Arten von Projektionen werden für die Normierung des Tomogramms verwendet und ermöglichen die Verminderung diverser Bildartefakte/-fehler (siehe auch Abschnitt 4.1.1.2).

Aus den  $N$  zweidimensionalen Projektionen werden  $z$  sogenannte Sinogramme erzeugt. Ein Sinogramm wird durch das Aufeinanderstapeln von Projektionslinien einer festen Höhe  $z^*$  aus allen  $N$  Projektionen erzeugt. Anschließend wird das Tomogramm mit Hilfe der sogenannten gefilterten Rückprojektion (engl. filtered backprojection) Schicht für Schicht aus den Sinogrammen rekonstruiert. Mathematisch gesehen wird dabei die sogenannte Radontransformation (nach Radon [102]) der projizierten Daten invertiert. In Abbildung 4.2 ist diese Prozedur schematisch dargestellt. Die Objektfunktion im Fall der Absorptionstomographie

#### 4.1. Grundlagen der Tomographie und der mechanischen Versuche

$\mu(x, y, z)$  berechnet sich wie folgt:

$$\mu(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\pi d\Phi \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{F}(\vec{n}, u) e^{-iu\vec{n}\cdot\vec{x}} |u| du \quad \text{mit} \quad \vec{n} \cdot \vec{x} = x \cos \Phi + y \sin \Phi$$

Eine ausführliche mathematische Beschreibung findet sich z. B. in [107–109]. Das rekonstruierte Tomogramm repräsentiert eine dreidimensionale Karte des Absorptionskoeffizienten [110].

Bei der Nachbearbeitung und Analyse der so erstellten Tomogramme können übliche Verfahren für digitale Bildverarbeitung eingesetzt werden. Eine gute Übersicht gibt z. B. Jähne [111]. Die Analyse kann dabei entweder qualitativ oder quantitativ erfolgen. Für eine quantitative Analyse von Tomogrammen ist eine sogenannte Segmentierung der Bilddaten hilfreich. Darunter versteht man eine eindeutige Identifizierung von unterschiedlichen morphologischen Phasen innerhalb des (digitalen) Bildes. Vor der Segmentierung besitzen die Bestandteile einer Phase einen Grauwert innerhalb eines bestimmten Bereiches. Bei der Segmentierung wird allen ein einheitlicher Grauwert zugeteilt. Die Segmentierung kann manuell oder computergestützt erfolgen. Die manuelle Auswahl ist sehr zeitaufwendig und eröffnet Spielraum für Interpretation und Fehler. Bei der computergestützten Segmentierung muss das Bild im allgemeinen zunächst bearbeitet (Kontraststeigerung, Glättung usw.) werden, um eine ausreichende Genauigkeit zu erhalten.

##### 4.1.1.2. Bildfehler/-artefakte

Von Banhart [98] werden die Artefakte, die bei einer Absorptionstomographie auftreten können, ausführlich dargestellt. Nachfolgend werden die wichtigsten Punkte zusammengefasst. *Ringartefakte* nennt man konzentrische Kreise, die Tomogramme überlagern. Sie werden durch fehlerhafte Detektorelemente (Pixel) und/oder Defekte bzw. Verunreinigungen am Szintillator hervorgerufen. Durch den Abzug von Hellfeldbildern, kann man diese Fehler weitgehend entfernen. Durch eine ungünstige Umwandlungsrate der Röntgenphotonen in sichtbares Licht, kann es zu *Bildrauschen* (*engl. image noise*) kommen (z. B. Überbelichtung einzelner Pixel). Durch einen Median-Filter kann das Rauschen vermindert werden. Allerdings verschlechtert sich dabei die räumliche Auflösung. Durch den Phasenkontrast, der zwischen zwei Bereichen mit unterschiedlichem Brechungsindex auftritt [112], ergeben sich sogenannte *Kantenartefakte*. Durch eine Minimierung des Abstandes von Detektor und Probe kann der Phasenkontrast minimiert werden.

*Bewegungsartefakte* nennt man Fehler, die durch Bewegung der Probe an sich oder unpräzise Bewegungen der Verschiebungseinrichtungen auftreten. Die Bewegung der Probe kann z. B. Wackeln durch eine ungenügende Befestigung oder die Wärmeausdehnung bei steigender Temperatur sein. Diese Artefakte verursachen eine Abweichung in den Sinogrammen. Durch eine Verschiebung der einzelnen Sinogrammlinien kann dieser Fehler verringert werden. Auch ein Zentrierungsfehler in der Rotationsachse kann zu Artefakten führen.

Die Rekonstruktion eines Tomograms basiert auf der Annahme, dass  $\mu(x, y, z)$  nur vom Werkstoff, aber nicht von der Position in der Probe abhängig ist. Das heißt, dieselbe Phase besitzt gleichen  $\mu(x, y, z)$ , egal ob sie sich am Rand oder im Zentrum der Probe befindet. In Wahrheit wird niederenergetische Strahlung stärker abgeschwächt als hochenergetische. Dadurch verschiebt sich die Energie zu höheren Werten, die Strahlung wird härter. Deshalb spricht man von *Strahlverhärtung*. Der Absorptionskoeffizient wird also positions-/wegabhängig, wodurch innen liegende Bereiche dichter erscheinen als außenliegende. Strah-

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

lenverhärtung tritt hauptsächlich bei weißer Röntgenstrahlung auf, wohingegen in erster Näherung für monochromatische Röntgenstrahlung  $\mu(x, y, z)$  positionsunabhängig ist. Durch eine Tomographie an einem bekannten Referenzobjekt kann man eine Korrekturfunktion erzeugen, die dieses Artefakt kompensiert.

##### 4.1.1.3. Tomographie von Rissen

Da es sich bei der Tomographie um eine zerstörungsfreie Untersuchungsart handelt, sind in-situ Beobachtungen und damit eine Darstellung des komplexen Wachstums von kleinen Rissen/Defekten und eine quantitative Information über Öffnungs- und Schließungsmechanismen möglich [96]. Durch die direkte Beobachtung des Risswachstums können laut Hung et al. [113] Erkenntnisse über die komplexen Vorgänge beim Auftreten eines Risses gewonnen werden. Insbesondere ist es möglich, Aussagen bezüglich der Richtung des Rissfortschritts, der Rissuferverschiebung (engl. crack opening displacement) (COD) und bei einem Faserverbundwerkstoff die Änderungen der Faserdehnungen und Grenzflächenspannungen zu treffen. Tomographie mit Synchrotronstrahlung ermöglicht, im Gegensatz zu anderen Techniken durch die Verfügbarkeit eines hohen Flusses, höhere Auflösungen und schnelle Tomographie (engl. fast tomography) (wichtig für in-situ Untersuchungen) [96]. Die dritte Generation von Synchrotronquellen ermöglicht, als einzige zerstörungsfreie Untersuchungsart [96] eine räumliche Auflösung im Mikrometerbereich, vergleichbar mit optischer Mikroskopie [110] und durch Phasenkontrastabbildung sogar eine Detektion im sub-Voxel<sup>1</sup> Bereich [114].

Risse oder Defekte führen zu starken lokalen Variationen von  $\mu(x, y, z)$  und können deshalb gut durch Tomographie dargestellt werden. Bei Werkstoffen, die aus schweren Elementen (hohe Ordnungszahl  $Z$ ) bestehen, sind diese Variationen besonders deutlich. Für die Beobachtung von Rissinitiierung (engl. crack initiation), ist eine möglichst hohe räumliche Auflösung nötig [104]. Die Probengröße ist, vor allem bei Materialien, die aus schweren Elementen bestehen und deshalb einen hohen Absorptionsquerschnitt besitzen, oft stark beschränkt. Aus diesem Grund können nur mikrostrukturell kleine Risse untersucht werden (typische Korngröße in Metallen  $100\ \mu\text{m} \Rightarrow$  nur 10 - 20 Körner bei einer Probe mit 1 mm Durchmesser).

##### 4.1.2. Mechanische Versuche

Zur Charakterisierung der mechanischen und bruchmechanischen Mechanismen und der Ermittlung entsprechender Kennwerte, werden sowohl Zugversuche als auch Biegeversuche durchgeführt. Im Folgenden werden die Grundlagen dieser Versuchsarten kurz dargestellt. Für die detaillierte Beschreibung der Prüfverfahren wird auf die Fachliteratur und die entsprechenden Normen und Standards verwiesen. Eine gute Übersicht geben z. B. Bargel and Schulze [48] oder Askeland [115].

Bei mechanischen Versuchen werden Proben definiert verformt und dabei ihr Verhalten beobachtet und untersucht. Bei der Verformung kann grundsätzlich zwischen einer elastischen, d. h. einer reversiblen Formänderung, und einer plastischen, d. h. einer bleibenden Formänderung, unterschieden werden. Die für eine Verformung nötige Kraft, bezogen auf den verformten Querschnitt, wird als Spannung bezeichnet. Die einfachsten Arten der Verformung sind die Dehnung unter einer Normalspannungen  $\sigma$  und die Scherung unter Schubspannungen  $\tau$ . Eine Zunahme der Verformung tritt üblicherweise nur bei steigender Belastung auf [48]. Kriechen bezeichnet eine Zunahme der Verformung bei konstanter Last (z. B. bei hohen Spannungen

---

<sup>1</sup>Ein Voxel ist das dreidimensionale Äquivalent eines Pixels.

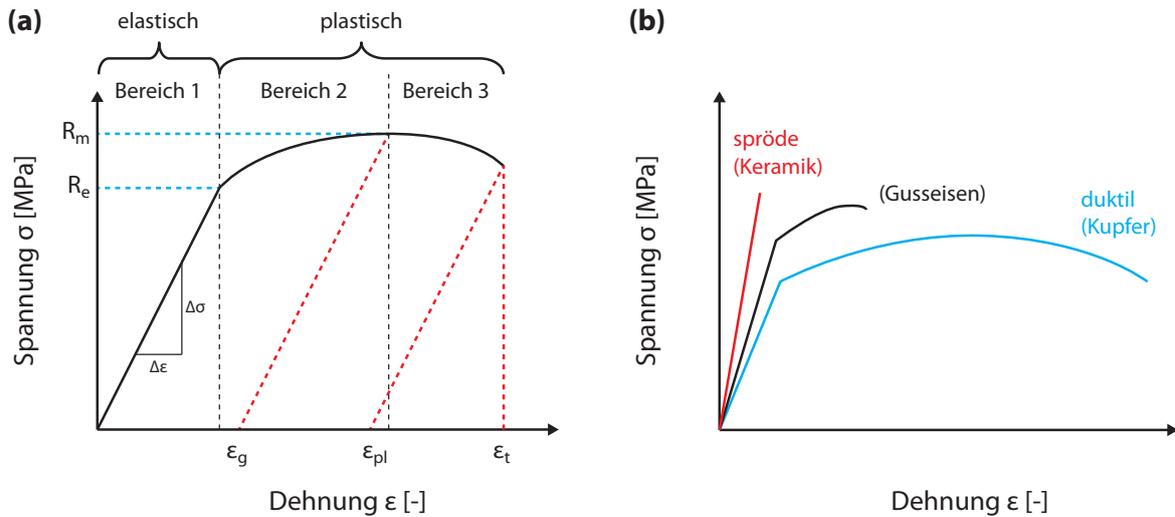


Abbildung 4.3.: Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm (a) und Spannungs-Dehnungs-Diagramme mit verschiedenen elastischen und plastischen Anteilen (b).

oder hohen Temperaturen). Tritt bei konstanter Verformung ein Spannungsabfall auf, wird dies als Relaxation bezeichnet.

#### 4.1.2.1. Zugversuch

Der Zugversuch ist eine Standardmethode zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffes. Für Metalle ist die Durchführung in [116] genormt.

Bei einem Zugversuch wird eine längliche Probe mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Es werden die Zunahme der Kraft und die Verlängerung bzw. Verschiebung der Probe aufgezeichnet. Es ergibt sich eine sogenannte Kraft-Weg-Kurve bzw. ein Kraft-Weg-Diagramm. Die Normierung der Kraft  $F$  auf den Anfangsquerschnitt  $A_0$  ergibt die Spannung  $\sigma$  in  $[\text{N m}^{-2}]$ . Das Verhältnis von Verlängerung  $\Delta l = l - l_0$  und der Anfangslänge  $l$  ergibt die dimensionslose Dehnung  $\epsilon$ . Es gelten folgende Zusammenhänge:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4.2)$$

$$\epsilon = \frac{\overbrace{\Delta l}^{l - l_0}}{l_0} \quad (4.3)$$

Trägt man die Spannung über der Dehnung auf, ergibt sich die sogenannte Spannungs-Dehnungs-Kurve, aus der sich mehrere Werkstoffkennwerte ermitteln lassen. In Abbildung 4.3 ist eine typische Kurve dargestellt. Zunächst steigt die Kurve linear an, bevor sie abflacht und schließlich abfällt. Im linearen Bereich (Bereich 1) findet eine elastische Verformung statt. Dieser Bereich wird auch Hooksche-Gerade genannt. Hier ist das Verhältnis von Spannung und Dehnung konstant. Die Proportionalitätskonstante, also die Steigung, wird als Elastizitätsmodul  $E$  bezeichnet und ist ein Werkstoffkennwert.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \quad (4.4)$$

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

Ab einem gewissen Punkt beginnt sich die Probe plastisch zu verformen (Bereich 2 und 3). Die Dehnung ist mit einer Querkontraktion verbunden, die zunächst über die gesamte Probenlänge gleich wirkt (Gleichmaßdehnung). Das Verhältnis zwischen Querkontraktion und Längendehnung wird Poissonzahl  $\nu$  genannt. Ab einer bestimmten Belastung beginnt die Probe lokal einzuschnüren. Die weitere Probenverlängerung konzentriert sich dann auf diesen Bereich. Oft ist die Reduktion im Querschnitt stärker als die Zunahme der Festigkeit durch die Verformung (z. B. durch Versetzungsaufstau) [48]. Da die Spannung auf den Anfangsquerschnitt bezogen wird, fällt die Kurve von hier an ab, obwohl die reale Spannung weiter zunimmt (Bereich 3). Schließlich versagt die Probe.

Die Form der Kurve sowie die Art des Versagens (Bruchflächen) geben Auskunft über die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes. Die wichtigsten Kennwerte, die sich aus der Kurve ablesen lassen, sind:

- Streckgrenze  $R_e$  oder  $\sigma_e$ : Spannung am Übergang von elastischer zu plastischer Verformung
- Zugfestigkeit  $R_m$  oder  $\sigma_u$ : Maximale (Zug-)Spannung bezogen auf den unverformten Querschnitt  $A_0$
- Bruchdehnung oder plastische Dehnung  $\epsilon_{pl}$ : Plastischer Anteil an der gesamten Dehnung

Die Bruchdehnung ist vom Verhältnis des Probenquerschnittes zur Gesamtlänge abhängig. Auch das Verhältnis von elastischer zu plastischer Verformbarkeit des Materials kann abgelesen werden. In Abbildung 4.3 (b) sind schematische Spannungs-Dehnungs-Kurven verschiedener Werkstoffe mit unterschiedlichen elastischen und plastischen Anteilen zu sehen

Mit Hilfe der Kraft-Weg- bzw. Spannungs-Dehnungs-Verläufe lassen sich außerdem Aussagen über die Versagens-/Brucheigenschaften treffen [117]. Aus der Kraft-Weg-Kurve kann durch Integration die benötigte Arbeit  $W$ , die sog. Formänderungsarbeit, für das Probenversagen direkt berechnet werden. Aus der Spannungs-Dehnungs-Kurve ergibt sich die spezifische Formänderungsarbeit  $w$ . Es gelten folgenden Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} W &= \int_0^{\Delta l} F dl \\ w &= \int_0^{\epsilon_t} \sigma d\epsilon = \int_0^{\Delta l} \frac{F}{A_0} \frac{dl}{l_0} = \frac{1}{V_0} \int_0^{\Delta l} F dl = \frac{1}{V_0} \cdot W \end{aligned} \quad (4.5)$$

##### 4.1.2.2. Biegeversuch

Bei spröden Werkstoffen (z. B. Keramiken), die nur eine geringe Duktilität besitzen, ist ein Zugversuch zur Bestimmung mechanischer Kennwerte weniger geeignet. Durch die Kerbempfindlichkeit dieser Werkstoffe ist eine erfolgreiche Messung oft nicht möglich. Eine alternative Messmethode sind Biegeversuche. Diese Versuche sind sehr einfach durchzuführen, aufgrund einer unsymmetrischen und sich verändernden Spannungsverteilung ist die Interpretation anspruchsvoller als bei Zugversuchen [21]. Es gibt diverse Normen, die solche Versuche standardisieren. Für die Bestimmung der Biegefestigkeit in Keramiken gilt z. B. der ASTM-Standard C1161-02c [118].

#### 4.1. Grundlagen der Tomographie und der mechanischen Versuche

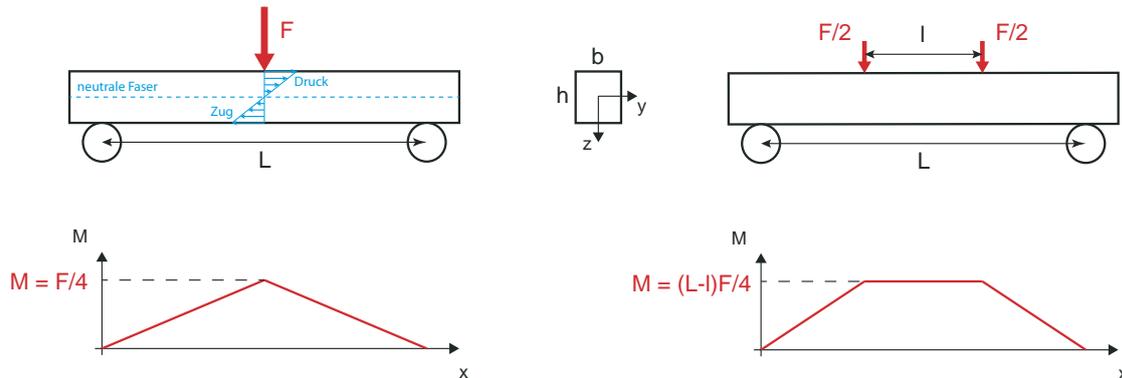


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung eines 3-Punkt-Biegeversuches (links) und eines 4-Punkt-Biegeversuches (rechts) mit den jeweiligen Momentenverläufen. In der 3-Punkt-Biegeprobe ist der Verlauf der Spannungen und die neutrale Faser dargestellt.

Bei einem Biegeversuch wird eine auf zwei Auflagern gelagerte längliche Probe auf Biegung belastet. Dadurch entsteht auf der Unterseite eine Zug- und auf der Oberseite eine Druckspannung. Die spannungsfreie Linie im Zentrum der Probe nennt man neutrale Faser. Die Biegung kann von einem oder zwei zusätzlichen Kräfteinleitungspunkten erzeugt werden. Man unterscheidet die in in Abbildung 4.4 schematisch dargestellten Versuchsanordnungen. Bei drei Kräfteinleitungspunkten spricht man von einem 3-Punkt-Biegeversuch, bei vier Kräfteinleitungspunkten von einem 4-Punkt-Biegeversuch. Analog zum Zugversuch wird eine Kraft-Weg-Kurve aufgezeichnet, wobei als Weg üblicherweise die Verschiebung der Kräfteinleitungspunkte definiert wird.

Mit Hilfe der technischen Biegelehre (siehe z. B. [119]) können die Spannungen in der Probe bestimmt werden. Dabei werden folgende Voraussetzungen angenommen: Die Probe ist gerade und schlank ( $L \gg h$ ) und es kommt nur zu elastischen Verformungen bzw. die Verformungen sind klein (im Vergleich zu den Abmessungen). Außerdem wird angenommen, dass die Querschnitte eben bleiben (Bernoulli-Hypothese). Die Biegespannung  $\sigma_b$  lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\sigma_b = \sigma(x, z) = \frac{M_b(x)}{I_y} z \quad (4.6)$$

mit  $M_b(x)$  : Biegemoment an der Stelle  $x$  [N m]  
 $I_y$  : Flächenträgheitsmoment um y-Achse [m<sup>4</sup>]  
 $z$  : Abstand von der neutralen Faser [m]

Die Stelle maximaler Spannung  $\sigma_{b,\max}$  befindet sich an der Stelle maximalen Biegemoments  $M_{b,\max}$  und dort an dem Punkt, der am weitesten von der neutralen Faser entfernt ist ( $z = z_0$ ).

$$\sigma_{b,\max} = \frac{M_{b,\max} z_0}{I_y} = \frac{M_{b,\max}}{W_y}$$

Das Verhältnis zwischen  $z_0$  und  $I_y$  nennt man auch Widerstandsmoment  $W_y$ . Für eine Probe mit rechteckigem Querschnitt gilt  $I_y = h^3 b / 12$ , für eine mit kreisförmigen Querschnitt gilt  $I_y = \pi r^4 / 4$ . Trägheitsmomente für andere Querschnitte finden sich z. B. in [119].

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

Bei einem 3-Punkt-Biegeversuch herrscht ein dreieckiger Momentenverlauf mit dem Maximum am mittleren Krafteinleitungspunkt. Im 4-Punkt-Biegeversuch herrscht zwischen den mittleren Krafteinleitungspunkten maximales und konstantes Biegemoment. In der Regel versagt die Probe am Ort der maximalen Biegespannung. Aus der maximalen Biegekraft lässt sich die Versagensspannung oder Biegefestigkeit  $\sigma_{b,\max}$  berechnen. Für eine Probe mit rechteckigem Querschnitt ergibt sich für einen 3-Punkt-Biegeversuch

$$\sigma_{b,\max} = \frac{3F_b L}{2bh^2} \quad (4.7)$$

und für einen 4-Punkt-Biegeversuch

$$\sigma_{b,\max} = \frac{3F_b(L-l)}{2bh^2} \quad (4.8)$$

mit $F_b$ : Biegekraft	[N]
$L$ : Abstand der Auflager	[m]
$l$ : Abstand der Krafteinleitungspunkte im 4-Punkt-Biegeversuch	[m]
$h$ : Probenhöhe	[m]
$b$ : Probenbreite	[m]

Definiert man die Dehnung im Biegeversuch als Quotient aus der Durchbiegung  $\delta$  und  $z_0$ , kann man analog dem Zugversuch für den elastischen Bereich des Versuches den Biegemodul  $E_b$  berechnen. Die entsprechenden Formeln finden sich z. B. in [118].

Biegeversuche an gekerbten Proben sind eine Standardmethode zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte. In ASTM E399-90 [120] ist beispielsweise die Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors  $K_{Ic}$  für metallische Werkstoffe dargestellt. Dabei wird zunächst eine provisorische Bruchzähigkeit  $K_Q$  bestimmt. Unter definierten Voraussetzungen, wie z. B. eine kleine plastische Zone oder symmetrische Rissausbildung, gilt  $K_Q = K_{Ic}$ . Es gilt folgender Zusammenhang:

$$K_Q = \frac{F_Q L}{bh^{3/2}} \cdot f\left(\frac{a}{h}\right) \quad (4.9)$$

mit $K_Q$ : provisorische Bruchzähigkeit	[MPa m <sup>0,5</sup> ]
$F_Q$ : kritische Kraft	[kN]

wobei  $f(a/h)$  den Geometrieinfluss beschreibt und entweder empirisch berechnet oder aus Tabellen abgelesen werden kann. Beides ist in [120] zu finden. Eine weitere Abschätzung speziell für Keramiken findet sich z. B. in [21].

## 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

Das Anliegen der tomographischen Experimente ist die direkte Beobachtung der Risseinleitung und des Rissfortschrittes bzw. dessen mögliches Anhalten unter aufgebrachtten Lasten. Ein Hauptaugenmerk liegt auf der (bruch-)mechanischen Wechselwirkung zwischen Risswachstum und Mikrostruktur (insbesondere die Wechselwirkung zwischen Faser, Matrix und Grenzfläche) und der Beobachtung von Mechanismen der Zähigkeitssteigerung. Zu diesem

## 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

Zweck werden Zugversuche und Biegeversuche an gekerbten Proben durchgeführt und gleichzeitig die Rissausbreitung mit hochenergetischer Synchrotronabsorptionstomographie beobachtet. Zugversuche erlauben einen einfachen Zugang zu Materialparametern, Biegeversuche erleichtern eine stabile Rissausbreitung.

Die Versuche fanden an der Messstation ID 15 an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble statt. Die Zugversuche wurden im Experiment „Fracture behaviour of heterogeneous tungsten materials“ (MA 859) im November 2009 durchgeführt. Im Nachfolgeexperiment „Crack formation and propagation in a novel tungsten-fibre reinforced tungsten composite“ (MA 1117) im November 2010 wurden die Biegeversuche verwirklicht.

Zunächst werden die experimentellen Methoden der tomographischen Untersuchung beschrieben. Anschließend werden die einzelnen Versuche, die untersuchten Proben und die Ergebnisse der beiden Messkampagnen dargestellt und diskutiert.

### 4.2.1. Definition der tomographischen Versuchsanordnung und -durchführung

Bei der Untersuchung von Rissausbreitung an Wolfram mit Röntgenstrahlung ergeben sich widersprüchliche Anforderungen (vgl. Tomographie an VPS-Wolfram von Zivelonghi [97]):

- eine möglichst hohe räumliche Auflösung
- eine maximale Transmission
- eine hohe Signalstärke (gute Statistik)
- möglichst schnell
- möglichst große Proben (repräsentatives Volumen<sup>2</sup>)

Eine möglichst hohe Auflösung wird durch eine maximale Transmission und einer hohen Signalstärke und damit von möglichst kleinen Proben und einer langen Belichtungszeit begünstigt. Dies steht im Widerspruch zu den mechanischen Voraussetzungen von möglichst großen Proben und möglichst schnellen Aufnahmen.

Wie in Abschnitt 4.1.1.1 (Seite 74) beschrieben, ist die Absorption von Röntgenstrahlung stark von der Kernladungszahl der absorbierenden Materialien abhängig. Für schwere Elemente und damit hohen nötigen Röntgenenergien, nimmt die Abschwächung stark zu. Das Lambert-Beer-Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen Abschwächung und Energie:

$$T(E) = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu(E) \cdot b} \quad (4.10)$$

mit  $T(E)$  : Transmission in Abhängigkeit von der Energie [-]  
 $b$  : Dicke der durchstrahlten Probe [m]

Für Wolfram mit  $Z = 74$  ist die Abschwächung besonders hoch und deshalb die Probendicke stark begrenzt. Es ergeben sich z. B. folgende Transmissionswerte [97]:  $T(b = 0,25 \text{ mm}) = 0,3$ ;  $T(b = 0,5 \text{ mm}) = 0,1$ ;  $T(b = 1 \text{ mm}) = 0,03$ .

Die ESRF in Grenoble ist ein Synchrotron der dritten Generation. Es besitzt eine Elektronenenergie von 6 GeV bei einer Stromstärke von 200 mA. Die Messstation (Beamline) ID15 ist

---

<sup>2</sup>Von einem repräsentativen Volumen spricht man, wenn das Verhalten innerhalb des Werkstoffes nicht von dessen Randzonen beeinflusst wird.

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

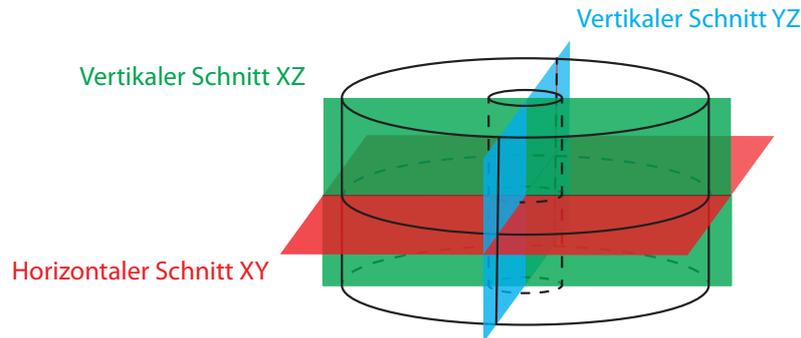


Abbildung 4.5.: Repräsentative Schnittebenen durch tomographische Rekonstruktion einer Einzelfaserprobe.

speziell für die Nutzung hochenergetischer Röntgenstrahlung konzipiert [105]. Um eine maximale Probendicke zu ermöglichen, wird hochenergetische weiße Röntgenstrahlung verwendet. Eine hohe Intensität maximiert die Probendicke, ein hoher Fluss erlaubt schnelle Tomographie. Als Quelle der Röntgenstrahlen dient ein Undulator mit einem Energiespektrum von 60-250 keV. Bei diesen Energien konnten Tomographien an zylindrischen Proben bis zu einem Durchmesser von 1 mm durchgeführt werden.

Bei einer zylindrischen Proben ist im Randbereich weniger Material vorhanden als im Zentrum. Bei der Durchstrahlung mit Röntgenstrahlen sind die Intensitäten in diesen Randbereichen um ein Vielfaches höher als im Zentrum. Bei der ersten Messkampagne (MA 859, Zugversuch) wird deshalb eine spezielle Blende aus Blei verwendet, um eine vorzeitige Kameraübersättigung (Überbelichtung) im Randbereich der Probe zu verhindern. Die Blende ist so gestaltet, dass die schwächere Absorption in den dünneren Bereichen der Probe ausgeglichen wird. Es ergibt sich dadurch eine gleichmäßige Absorption über den gesamten Bildbereich und damit eine gleichmäßige Belichtungszeit über das gesamte Volumen. Ein LuAG:Ce-Schirm mit einer Dicke von  $25\ \mu\text{m}$  wird als Szintillator verwendet. Zwei Objektive mit einem Vergrößerungsfaktor von jeweils 5 werden verwendet. Der Detektor ist eine Sarnoff Cam512 Kamera (Bildgröße  $512 \times 512$  Pixel). Es werden 3600 Projektionen mit einer Belichtungszeit von 80 ms über einen Winkel von  $180^\circ$  aufgenommen. Es werden tomographische Rekonstruktionen mit einer räumlichen Auflösung von  $5\ \mu\text{m}$  (Voxelgröße  $1,9\ \mu\text{m}^3$ ) erzeugt. Die Rekonstruktion erfolgt durch gefilterte Rückprojektion (vgl. Abschnitt 4.1.1.1) in 4 Teilschritten. Dabei werden Ringartefakte entfernt.

Bei der zweiten Messkampagne (MA 1117, Biegeversuche) werden ebenfalls spezielle Blenden verwendet, um eine gleichmäßige Belichtungszeit zu erhalten. Dies sind zwei Silberbleche. Außerdem werden 40 mm Si und 10 mm Wasser für eine Regulierung der Strahlenergie verwendet. Es wird eine Frelon 2k Kamera (Bildgröße  $2048 \times 2048$  Pixel) verwendet. Es werden 600 Projektionen mit einer Belichtungszeit von 300 ms aufgenommen. Die Auflösung beträgt  $1,5\ \mu\text{m}$  (Voxelgröße  $0,5\ \mu\text{m}^3$ ). Bei der Rekonstruktion ebenfalls durch gefilterte Rückprojektion werden Ringartefakte entfernt.

Für die Nachbearbeitung, Visualisierung und quantitative Auswertung der tomographischen Rekonstruktionen wird das Programm Fiji/ImageJ [121] verwendet. Bei der Auswertung der Tomogramme werden oft Querschnitte verwendet. In Abbildung 4.5 sind an einer Einzelfaserprobe repräsentative Schnittebenen dargestellt.

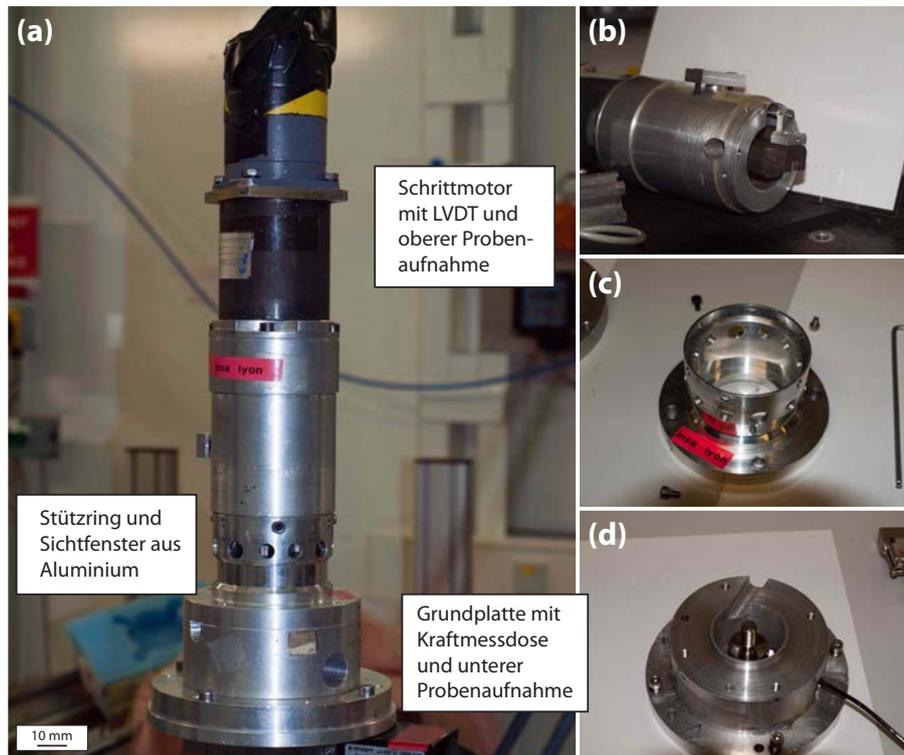


Abbildung 4.6.: In Bild (a) ist die für die tomographischen Untersuchungen verwendete Testmaschine zu sehen. Sie besteht aus einer Grundplatte (d), an der die Kraftmessdose und an dieser der untere Probenhalter befestigt sind, und einem Schrittmotor (b) mit LVDT und dem oberen Probenhalter. Zwischen diesen beiden Teilen befindet sich ein Stützring aus Aluminium (c) mit einem polierten Bereich als Sichtfenster für die Röntgenstrahlung.

## 4.2.2. Definition des mechanischen Versuchsaufbaus und -durchführung

### 4.2.2.1. Testmaschine und mechanischer Versuchsablauf

Für die mechanischen Versuche wird die in Abbildung 4.6 dargestellte Testmaschine verwendet. Sie wurde am Institut GEMPPM INSA in Lyon speziell für die Verwendung während tomographischer Beobachtungen entwickelt. Die Maschine erfüllt folgende besondere Voraussetzungen:

- Eine kompakte Bauart ermöglicht einen kleinen Abstand zwischen Probe und Detektor.
- Ein geringes Gewicht und eine zur Rotationsachse symmetrische Gewichtsverteilung erlauben gleichmäßige und störungsfreie Bewegungen.
- Bis auf einen Stützring aus dünnen Aluminium (sehr geringe Absorption) ist ein freier Zugang der Synchrotronstrahlung zur Probe möglich.

Die Maschine wurde bereits bei mehreren tomographischen Untersuchungen am ESRF eingesetzt (z. B. Hung et al. [113], Buffière et al. [122], Maire et al. [123])

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

Durch den Schrittmotor wird der obere Probenhalter verschoben und eine Zugkraft auf die Probe aufgebracht. Der Maschinenkopf stützt sich dabei über einen Stützring aus Aluminium<sup>3</sup> auf die Grundplatte ab. Der Stützring besitzt einen polierten Bereich, der als Sichtfenster für die Röntgenstrahlen dient. Bei den verwendeten hohen Energien ist der Einfluss des Aluminiums auf die Transmission der Röntgenstrahlung gering. Durch die rotationsymmetrische Geometrie und die Polierung werden Artefakte minimiert. Die Testmaschine wird so auf einem Rotationstisch montiert, dass sowohl die Zugachse als auch die Probenachse senkrecht zum Synchrotronstrahl angeordnet sind. Ein Tomogramm kann so ohne zusätzliche Probenbewegung aufgenommen werden.

Die maximal mögliche Last ist 5 kN bei einer minimalen Dehnungsrate von  $0,1 \mu\text{m s}^{-1}$ . Die Aufzeichnung der Kraft erfolgt mit einer Kraftmessdose, die zwischen Grundplatte und dem unteren Probenaufnehmer angebracht ist (Abbildung 4.6 (d)). Bei den Zugversuchen wird eine Kraftmessdose mit einer Maximallast von 5 kN, bei den Biegeversuchen eine mit 0,5 kN verwendet. Die Verschiebung kann durch einen Differentialtransformator (engl. linear variable differential transformer) (LVDT) gemessen oder indirekt aus der Bewegungsrate des Schrittmotors und einer Zeitmessung bestimmt werden. Bei den Zugversuchen wird ersteres, bei den Biegeversuchen letzteres angewendet. Die Steuerung des Schrittmotors ist dabei unabhängig von der Messaufnahme. Die Korrelation zwischen Verschiebung und Messung erfolgt manuell durch den Benutzer. Bei beiden Arten der Wegmessung wird nicht direkt an der Probe gemessen. Dadurch wird die eigentliche Verschiebung der Probe mehr oder weniger stark durch andere Effekte überlagert (z. B. Einfluss der Probenhalter, Maschinensteifigkeit etc.).

Die mechanischen Versuche werden weggesteuert durchgeführt. Nach einem festgelegten Wegintervall wird die Verschiebung gestoppt und ein Tomogramm aufgenommen. Es handelt sich daher um eine schrittweise tomographische Beobachtung. Dieses schrittweise Verfahren wird durch die Aufnahmezeit eines Tomogramms bedingt und ist üblich bei tomographischen Beobachtungen von mechanischen Versuchen [123]. Während der Aufnahme der Tomogramme wirkt auf die Probe eine gleichbleibende Dehnung. Durch Setzungsbewegungen kommt es zu einem Kraftabfall, der sich bei der Weiterführung des Versuches aber wieder ausgleicht. Diese Effekte sind bei den Zugversuchen sehr ausgeprägt und bei den Biegeversuchen fast nicht zu erkennen. Um den Unterschied zwischen einem schrittweisen und einem kontinuierlich durchgeführten Versuch für diese Versuchsanordnung zu bestimmen, werden Zugversuche an wohldefinierten (bekannte Materialparameter) Proben durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Anhang B dargestellt. Für jede Probe wird eine hinreichend große Anzahl von Tomogrammen angefertigt.

##### 4.2.2.2. Probengeometrie und -halterungen

Der Durchmesser der Proben wird durch die maximale Durchdringung der Röntgenstrahlung einerseits und die Forderung nach einem repräsentativen Probenvolumen andererseits bestimmt. Je dicker die Probe ist, desto stärker werden die Röntgenstrahlen abgeschwächt und desto länger ist die nötige Belichtungszeit. Die maximale Probendicke als Kompromiss zwischen Versuchsdauer und Probengröße wird zu 1 mm bestimmt (siehe oben). Die Geometrie der Probe wird an die Voraussetzungen der mechanischen Versuche angepasst. Zylindrische, achsensymmetrische Proben erlauben dabei eine Maximierung des Probenvolumens.

---

<sup>3</sup>Üblicherweise werden Stützringe aus durchsichtigen Materialien wie Plexiglas (PMMA) verwendet. Diese würden aber durch die hier verwendete hochenergetische Strahlung zerstört werden.

#### 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

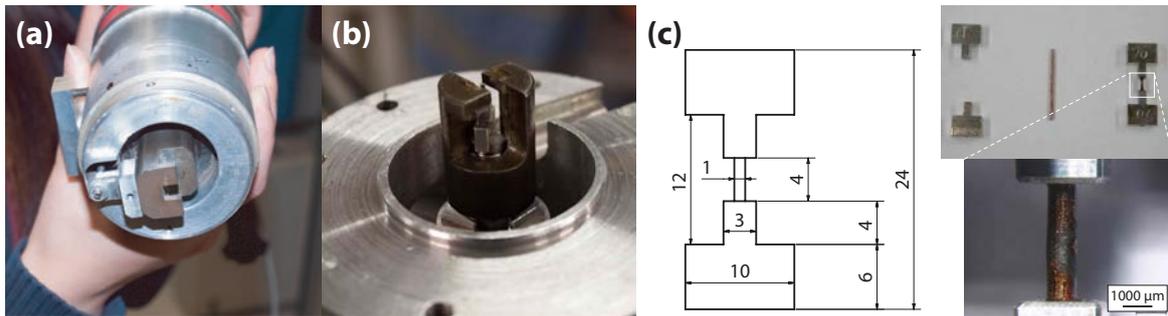


Abbildung 4.7.: Probenhalter und Proben für die Zugversuche. In Bild (a) ist der obere und in Bild (b) der untere Probenhalter (mit dem Bajonettverschluss) dargestellt. Die technische Zeichnung (c) gibt eine Übersicht über die Probengeometrie. Auf der rechten Seite ist die Montage und eine Detailaufnahme einer Zugprobe zu sehen.

Der Standardversuch an der hier verwendeten Maschine ist der Zugversuch. In Abbildung 4.7 sind Details der Zugproben und der entsprechenden Haltevorrichtungen dargestellt. Es werden doppel-T-förmige Proben verwendet. Die Proben werden im oberen Probenhalter fixiert und anschließend mit dem gesamten Maschinenkopf in den unteren Probenhalter eingeführt und durch Drehen, mit einem Bajonettverschluss arretiert. Die Zugproben wurden gemäß den in Abbildung 4.7 dargestellten Abmessungen vorbereitet. Dabei wurden segmentierte Proben verwendet. Zylindrische Proben des zu untersuchenden Materials wurden mit Haltern aus Aluminium (EN AW 2007) kombiniert. Die Proben wurden mit einem zweikomponentigen Epoxidharzkleber in den Haltern befestigt.

Biegeversuche zur Untersuchung des Bruchverhaltens werden bei Metallen üblicherweise als horizontale 3-Punkt-Biegung an gekerbten Proben durchgeführt. Die horizontal positionierte Probe wird dabei senkrecht zu ihrer Längsachse belastet. Bei einer gleichzeitigen tomographischen Untersuchung würde die lange Seite der Probe in der Strahlebene liegen. Aufgrund der hohen Absorption von Wolfram wären dabei keine Aufnahmen möglich. Durch eine senkrechte Anordnung des Versuches, wird dieses Problem umgangen. Bei einem 3-Punkt-Biegeversuch ist die Krafteinleitung an der zu beobachtenden Stelle (gegenüber Kerbe) und würde die Aufnahmen stören. Eine Biegung über 4 Punkte (4-Punkt-Biegeversuch) ermöglicht die Verschiebung der Krafteinleitungspunkte außerhalb des Messbereiches. Um tomographische Aufnahmen während eines Biegeversuches zu ermöglichen, ist es nötig, einen vertikalen 4-Punkt-Biegeversuch zu entwickeln. Dieser soll eine senkrechte Krafteinleitung besitzen, um in der vorhandenen Zugmaschine durchgeführt werden zu können.

In Abbildung 4.8 ist die Grundidee schematisch dargestellt. Um die Richtung der Krafteinleitung zu verändern, wurden spezielle Probenhalter konzipiert. Diese bestehen aus zwei Aufnehmern, an denen je ein drehbar gelagerter Hebelarm angebracht ist. Am Ende dieser Hebelarme sind je zwei Zapfen angebracht, zwischen die die Biegeprobe eingelegt wird. Durch das Aufbringen einer vertikalen Last bewegen sich die Aufnehmer auseinander, die Hebelarme kippen und es wird ein Biegemoment an der Probe erzeugt. Sobald eine Zugkraft wirkt, werden die Proben eingeklemmt. Um sie bei der Montage zu fixieren, gibt es eine Möglichkeit, sie mit Gummiringen leicht zu arretieren.

4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

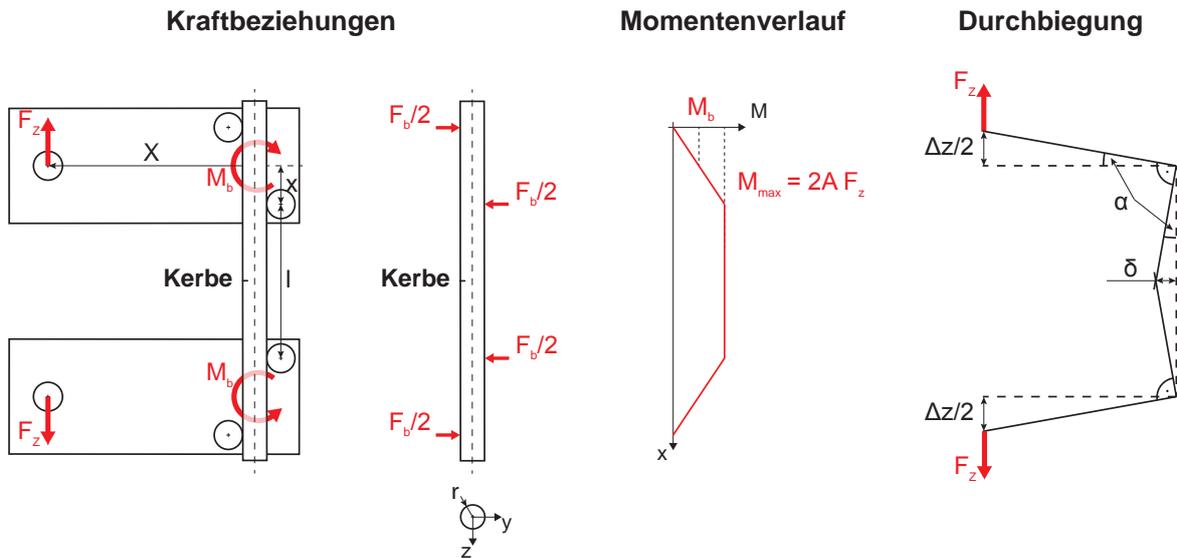


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellung der Probenhalterungen für die Umwandlung einer axialen Krafteinleitung in ein Biegemoment, um einen vertikalen 4-Punkt-Biegeversuch durchzuführen. Ebenfalls dargestellt ist der entsprechende Momentenverlauf und eine schematische Darstellung zur Bestimmung der Durchbiegung.

Das Biegemoment  $M_b$  ergibt sich durch folgenden Zusammenhang:

$$M_b = F_z \cdot X$$

$$M_b = \frac{F_b}{2} \cdot x$$

daraus ergibt sich:

$$F_b = \frac{2X}{x} F_z \quad (4.11)$$

mit  $F_z$  : Zugkraft [N]

$F_b$  : Biegekraft [N]

$X$  : Länge Hebelarm 1 [m]

$x$  : Länge Hebelarm 2 [m]

Dadurch ergibt sich mit Gleichung 4.6 und dem Trägheitsmoment für einen Zylinder<sup>4</sup> von  $I_y = (\pi r^4)/4$  die maximale Biegespannung an der Kerbe zu:

$$\sigma_{\text{Kerb}} = \frac{8F_z X \cdot (r - a)}{\pi r^4} \quad (4.12)$$

mit  $a$  : Länge der Kerbe [m]

$r$  : Radius der Probe im Bereich der Kerbe [m]

<sup>4</sup>Bei der Berechnung des Trägheitsmomentes wird die Kerbe vernachlässigt.

#### 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

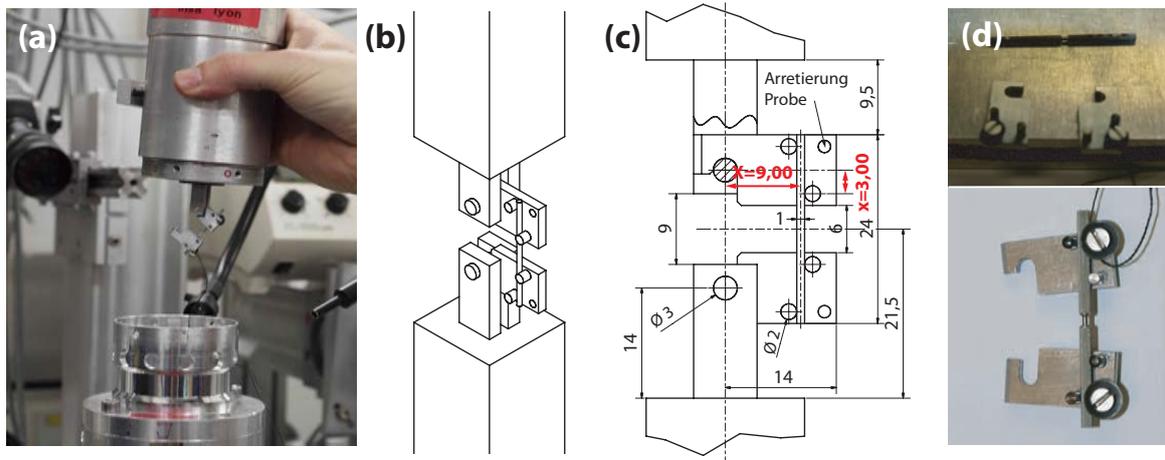


Abbildung 4.9.: In Bild (a) ist der Einbau der Biegeprobe zu sehen. Die Probe hängt am oberen Probenhalter und wird nach dem Aufsetzen in den unteren Halter eingehängt. Bilder (b) und (c) zeigen die eingehängte Probe und die wichtigsten Abmessungen. Im Bild (d) sind im oberen Bild die zylindrische Biegeprobe und die beiden Halter vor der Montage zu sehen. Im unteren Bild ist eine fertig montierte Probe dargestellt.

In einfacher Näherung kann die Durchbiegung  $\delta$  der Probe im Kerbbereich durch folgende geometrische Beziehungen abgeschätzt werden:

$$\frac{\frac{\Delta z}{2}}{X} = \sin \alpha = \frac{\delta}{\frac{l}{2} + x}$$

Die Durchbiegung ergibt sich zu:

$$\delta = \frac{\Delta z(l + 2x)}{4X} \quad (4.13)$$

mit  $\Delta z$  : vertikale Verschiebung

$l$  : Abstand der inneren Auflager

Abbildung 4.9 zeigt die technische Umsetzung. Die Herausforderung besteht darin, die Hebelarme an den Aufnehmern zu fixieren, nachdem der Maschinenkopf auf den Stützring gesetzt wurde. Dazu sind die Hebelarme wie Haken gestaltet. Die Probe wird am oberen Aufnehmer eingehängt und beim Aufeinandersetzen der Maschinenteile nach außen geschwenkt. Anschließend schwingt die Probe durch ihre Gewichtskraft wieder in die Ausgangslage zurück und wird durch Verfahren des oberen Aufnehmers fixiert. Bei Kraftschluss kann der Biegeversuch gestartet werden.

Der Nachteil einer 4-Punkt-Biegung sind die größeren Schwierigkeiten bei der Festlegung des Messbereiches. Bei einer 3-Punkt-Biegung herrscht in der Mitte der Probe das maximale Biegemoment. Im 4-Punkt-Biegeversuch ist das Biegemoment im gesamten inneren Bereich zwischen den Auflagern gleich. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Probe an einer zufälligen Schwachstelle innerhalb dieses Bereiches und nicht an der Kerbe versagt, größer.

Sowohl Zugproben als auch Biegeproben werden gekerbt. Die Kerbe schwächt die Probe und dient als möglicher Punkt zur Risseinleitung. Beim Zugversuch führt sie zusätzlich zu

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

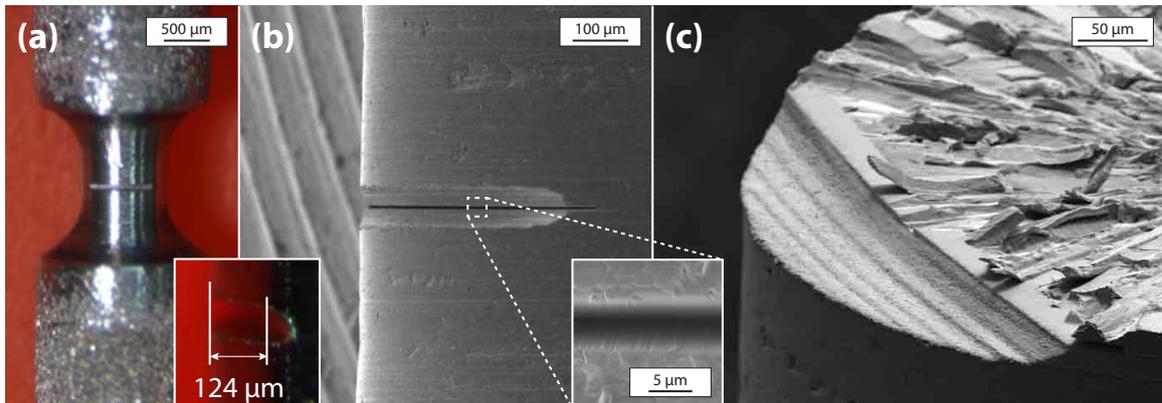


Abbildung 4.10.: Bild (a) zeigt eine Einzelfaserprobe mit der Drahtkerbung in der Mitte in der Übersicht und im Detail. Bild (b) zeigt eine REM-Aufnahme der Probe nach der Kerbung mit der FIB-Technik. Bild (c) zeigt die Drahtkerbe und die mit dem Ionenstrahl erzeugte Kerbe nach dem Probenversagen.

einer Erhöhung der Spannung im Messbereich (durch die Verringerung des Querschnittes) und zur Bildung einer Spannungsspitze an der Kerbspitze. Zunächst wird mit einer Drahtsäge ein 80 µm breiter und 100 µm tiefer Kerb in der Mitte der Probe erzeugt. Für ausgewählte Proben wird am Grund des ersten Kerbes mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (engl. focused ion beam) (FIB) ein weiterer, sehr scharfer Kerb erstellt. Im Zugversuch ist er 1 µm breit und 10 µm tief, im Biegeversuch 4 µm breit und 40 µm tief. In Abbildung 4.10 sind beide Kerbarten am Beispiel einer Einzelfaserbiegeprobe dargestellt.

#### 4.2.3. Versuche und Ergebnisse

Der hohe experimentelle Aufwand und die begrenzte Verfügbarkeit großer Synchrotronexperimente führen zur Einschränkung in der Probenanzahl. Die Absicht der tomographischen Versuche ist es deshalb, Einsichten in die auftretenden Bruchmechanismen zu erhalten und somit das Verständnis von  $W_f/W$  zu erweitern. Sie werden nicht dafür benutzt, (mechanische) Kennwerte quantitativ zu bestimmen. Aus diesem Grund werden die Proben so ausgewählt, dass sich ein möglichst umfassendes Bild des Werkstoffverhaltens ergibt.

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Proben<sup>5</sup>. Grundsätzlich kann man Proben, die nur eine Faser enthalten (Einzelfaserproben) und Proben, die mehrere Fasern enthalten (Mehrfaserproben) unterscheiden. Bei den Einzelfaserproben handelt es sich um die in Abschnitt 1.1 dargestellten Modellsysteme. Es werden Proben mit unterschiedlichen Grenzflächen untersucht ( $WO_x$  und  $ErO_x$ ). Diese Grenzflächen werden wie in [24] beschrieben durch eine Magnetronabscheidung aufgebracht. Die Mehrfaserproben bestehen aus Material, das mit den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Herstellungsverfahren (W-CVI in Querströmung Abschnitt 3.3.1) hergestellt wurde. Im Zugversuch werden dabei Proben mit einer durch Oxidation hergestellten  $WO_x$ -Grenzfläche untersucht. Die in den Biegeversuchen getesteten Mehrfaserproben haben keine spezielle Grenzflächenbeschichtung. Durch den Wechsel

<sup>5</sup>Die Bezeichnung „erfolgreich“ bedeutet, dass eine tomographische Beobachtung der Rissausbreitung möglich ist.

## 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

Tabelle 4.1.: Übersicht über die durchgeführten Tomographieexperimente

Versuchsart	Faseranordnung	Grenzfläche	Behandlung	Proben			Tomogramme
				gesamt	getestet	erfolgreich	
Zugversuch	Einzelfaser	WO <sub>x</sub> (Magnetron)	unbehandelt	2	1	1	11
	Mehrfaser	WO <sub>x</sub> (direkte Oxidation)	unbehandelt	3	2	1	31
Biegeversuch	Einzelfaser	WO <sub>x</sub> (Magnetron)	unbehandelt	4	1	1	16
			rekristallisiert	3	1	1	5
			ErO <sub>x</sub> (Magnetron)	unbehandelt	4	3	2
	Mehrfaser	physikalische Rauhigkeit	rekristallisiert	10	4	3	31
			unbehandelt	4	3	1	15
			nachverdichtet durch Heißpressen	8	2	2	5
	CVD-Wolfram		unbehandelt	4	3	1	6
			rekristallisiert	4	4	1	4
<i>Summe</i>				46	24	14	143

der Mikrostruktur zwischen den langgezogenen Körnern in der Faser und den sternförmig aufgewachsenen Körnern der chemische Abscheidung ist eine mikrostrukturelle Grenzfläche vorhanden. Auf den Fasern vorhandene Verunreinigungen oder leichte Porenbildung, zu Beginn der chemischen Abscheidung, können diese Grenzflächenbildung begünstigen. Desweiteren werden durch Heißpressen nachverdichtete Proben untersucht (siehe Abschnitt A.2, Seite 139). Zusätzlich werden Proben aus CVD-Wolfram (CVD-W) (reines Matrixmaterial) getestet. Das Material für diese Proben wird ebenfalls in den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Experimenten hergestellt.

In den Biegeversuchen werden zusätzlich rekristallisierte Proben untersucht. Das sind Einzelfaserproben mit beiden Grenzflächen und Proben aus reinem CVD-Wolfram. Rekristallisation in reinem Wolfram findet üblicherweise im Bereich von 1600 K statt [12]. Die Rekristallisation in dieser Untersuchung wird bei einer Temperatur von 2000 K für 30 min durchgeführt. Die Proben werden in einem Kohlenstoffofen rekristallisiert, wobei sie in einem Behälter aus Tantal untergebracht sind, um eine Carbidbildung zu verhindern. Das verwendete Verfahren ist in [124, Seite 66] im Detail dargestellt.

Die Einzelfaserproben liegen als Zylinderstifte mit Durchmessern von 1,5 bis 2,2 mm vor. Sie werden im Messbereich auf einer Breite von 2 mm durch manuelles Schleifen (Diamantfeile) auf die geforderte Dicke von 1 mm gedünnt. Anschließend werden diese Bereiche poliert. Die Mehrfaserproben und die reinen CVD-W-Proben werden durch Funkenerosion (engl. electric discharge machining) (EDM) hergestellt und haben einen gleichmäßigen Durchmesser von 1 mm über die gesamte Länge. Funkenerosion erlaubt eine kraftfreie und daher sehr genaue Bearbeitung von hochsprödem Wolfram, führt aber zu einer rauen Oberfläche. Abbildung 4.11 zeigt eine Einzelfaserprobe vor und nach der Polierung und eine durch EDM hergestellte CVD-

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

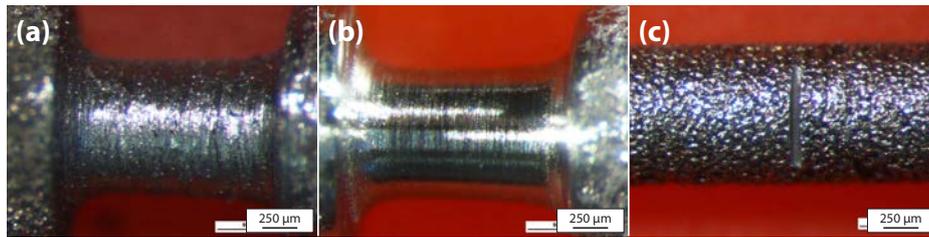


Abbildung 4.11.: Aufnahmen der Messbereiche der Proben für die Tomographieexperimente. Bilder (a) und (b) zeigen eine Einzelfaserprobe vor und nach der Polierung. Bild (c) zeigt eine CVD-W-Probe nach dem Freischneiden per Funkenerosion.

Probe mit der typischen, rauen Oberfläche.

Die unterschiedlichen Geometrien der Proben haben Einfluss auf die Messungen. Proben mit gleicher Geometrie sind gut vergleichbar (z. B. die Einzelfaserproben untereinander), wohingegen bei unterschiedlichen Geometrien (z. B. Einzelfaserproben mit Mehrfaserproben) ein quantitativer Vergleich nicht möglich ist. Die qualitative Vergleichbarkeit ist trotzdem gegeben.

##### 4.2.3.1. Zugversuche

Die präzise Messung der Verschiebung und die Ermittlung der genauen Geometrieverhältnisse (u. a. Messbereich/-länge) ist wegen des Einflusses von Probenhalter, Klebung etc., schwierig. Ein Vergleich des gemessenen E-Moduls  $E_m$  der Einzelfaserprobe mit dem E-Modul für Wolfram  $E_w$ <sup>6</sup> ergibt eine Abweichung von  $E_m = 0,0629 \cdot E_w$ . Das heißt, die wahre Längenänderung in der Probe ist ca. 16 mal kleiner als die gemessene. Aufgrund dieser hohen Abweichung wurde auf eine quantitative Verwendung der Wegmessung verzichtet. Eine qualitative Vergleichbarkeit zwischen den Versuchen ist möglich.

In Abbildung 4.12 ist die Kraft-Weg-Kurve der Zugversuche für eine Einzelfaserprobe und eine Mehrfasterzugprobe zu sehen. Zunächst wird die Messung an der Einzelfaserprobe vorgestellt.

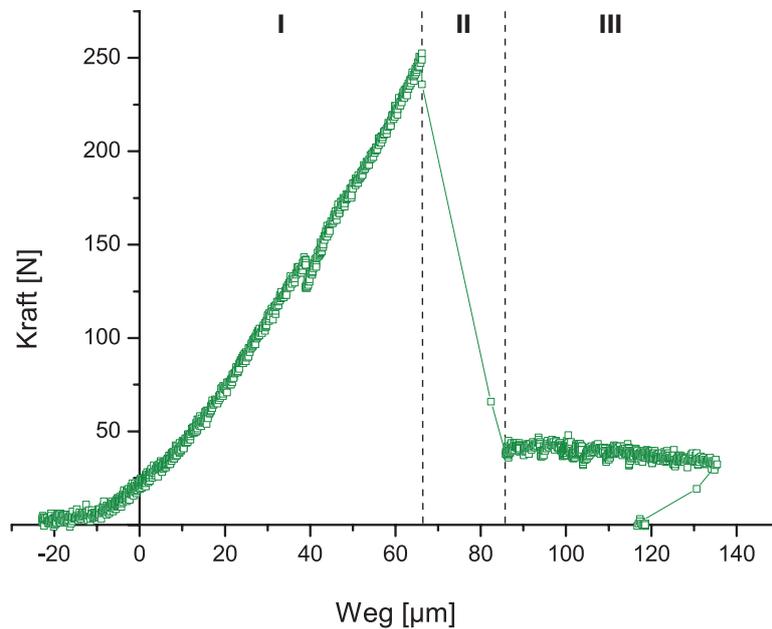
**Einzelfaser** Bei anfänglicher Belastung ergeben sich zunächst Setzungen aufgrund der Nachgiebigkeiten im Versuchsaufbau (Probenhalter, Probenköpfe, Klebeverbindung usw.). Anschließend verformt sich die Probe elastisch, wobei die Hauptlast von der Matrix getragen wird ( $A_{\text{Matrix}}/A_{\text{Faser}} \approx 34$ ). Bei einer Last von 252 N (entspricht einer Spannung von  $420 \text{ N mm}^{-2}$ ) versagt die Matrix vollständig, wohingegen die Faser intakt bleibt (Bereich I) (der Riss liegt im Messbereich). Im Übergangsbereich (Bereich II) erfolgt eine Energiedissipation aufgrund des Matrixversagens, der Grenzflächenablösung zwischen Faser und Matrix, sowie der Zunahme der elastischen Energie in der Faser. Im Bereich III wird die gesamte verbleibende Last von der Faser getragen. Diese wird plastisch verformt und versagt schließlich.

In Abbildung 4.13 sind Querschnitte durch tomographische Rekonstruktionen verschiedener Verschiebungsschritte zu sehen. Es werden vertikale Schnitte in XZ-Richtung durch die Faser

<sup>6</sup>Eine Einzelfaserprobe besteht annähernd vollständig aus Wolfram und sollte daher den gleichen E-Modul wie reines Wolfram besitzen.

#### 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

##### (a) Einzelfaserzugprobe



##### (b) Mehrfaserzugprobe

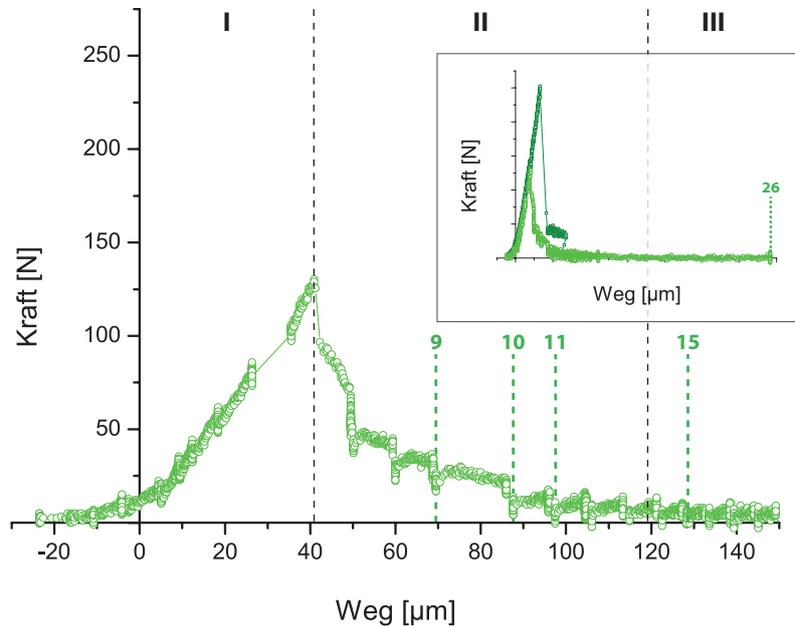


Abbildung 4.12.: Kraft-Weg-Kurven der Zugversuche einer Einzelfaserprobe (a) und einer Mehrfaserprobe (b). Die Messdaten sind so angepasst, dass die elastische Gerade den Ursprung schneidet. Bei der Mehrfaserprobe wurde ein Teil der Verschiebung nicht dargestellt. Im kleinen Bild ist die vollständige Kurve im Vergleich zur Einzelfaserprobe dargestellt.

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

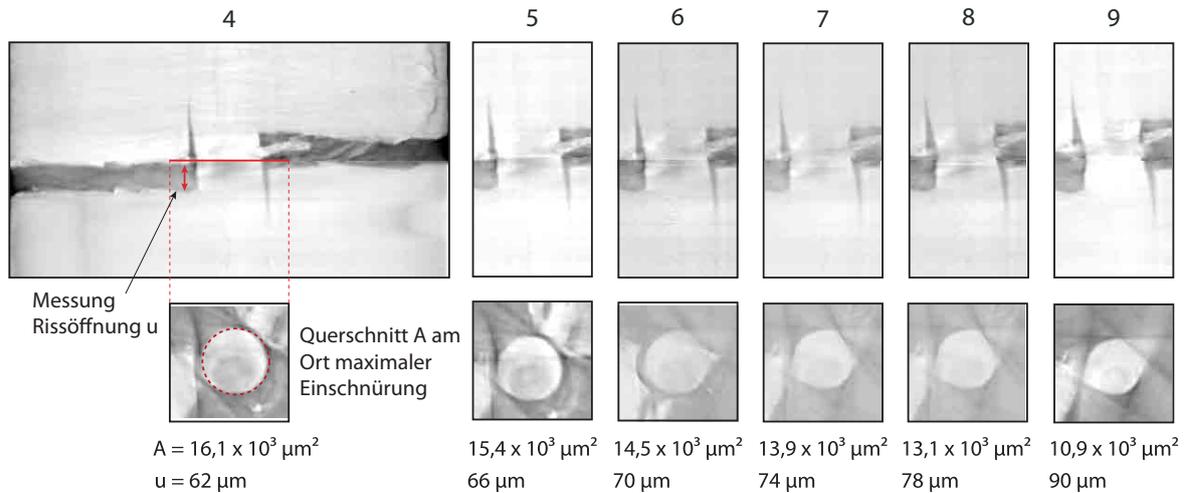


Abbildung 4.13.: Tomographische Querschnittsaufnahmen durch das Zentrum der Faser bei zunehmender Belastung in einem Einzelfaserzugversuch. Darstellung der Abnahme der Querschnittsfläche und der Zunahme der Rissöffnung.

gezeigt. Zusätzlich sind Querschnitte in der XY-Ebene am Ort der maximalen Einschnürung der Faser zu sehen. Tomogramm Nummer 4 zeigt eine Rekonstruktion der gesamten Probe, Nummer 5 - 9 nur den Ausschnitt um die Faser. Bild Nummer 4 bestätigt das vollständige Versagen der Matrix. Deutlich ist die Längenzunahme und Einschnürung bei zunehmender Belastung der Faser zu erkennen. An den Querschnitten in XY-Ebene wurde eine quantitative Bestimmung der Einschnürung durchgeführt. Außerdem wurde die Rissöffnung  $u$  für jeden Schritt bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass die mittlere Verschiebungsrate im Bereich von  $5 \mu\text{m}$  pro Schritt im Bereich der räumlichen Auflösung von  $2 \mu\text{m}$  liegt. Bezogen auf den Querschnitt der unverformten Faser  $A_0$  verringert sich der Querschnitt von  $0,91 \cdot A_0$  in Schritt 4 bis auf  $0,56 \cdot A_0$  in Schritt 9. Die maximale Rissöffnung beträgt  $90 \mu\text{m}$ . Mit Hilfe der aus den Tomogrammen ermittelten Faserquerschnitte läßt sich die wahre Spannung in der Faser berechnen. Aus der gemessenen Rissöffnung zwischen den Tomographieschritten kann die wahre Dehnung der Faser ermittelt werden. Abbildung 4.14 zeigt die Kraft-Weg-Messung nach dem Versagen der Matrix sowie die Spannung bezogen auf den Ausgangsquerschnitt der Faser. Außerdem ist die wahre Spannung im Vergleich über den gemessenen Weg (Wahre Spannung) und über die wirkliche Verschiebung (Wahre Spannung+Wahrer Weg) dargestellt. Es zeigt sich ein linearer Anstieg der wahren Spannung auf über  $3000 \text{ MPa}$ . Im Vergleich zur technischen Spannung ist dies eine Erhöhung um über  $50 \%$ .

Ein wichtiger Parameter für die Verformung der Faser und damit die Energieaufnahme ist die Ablösung der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix. Aufgrund der Querschnittsverhältnisse wirkt über die abgelöste Länge eine viel höhere Spannung als im restlichen Bereich der Probe. Die hohe Spannung ist ausreichend, um die Faser plastisch zu verformen und schließlich zu zerreißen. Das Ausmaß der Ablösung wird mit einer tomographischen Volumenrekonstruktion des Risses im Bereich der Faser ermittelt. In Abbildung 4.15 (a) zeigt die Rekonstruktion aus verschiedenen Blickwinkeln. Die Grenzflächenablösung bildet sich vom Riss ausgehend jeweils halbseitig und gegenüberliegend aus. Die Öffnung zwischen Faser und Matrix ist dabei wahrscheinlich eine Folge der Querkontraktion in der Faser. Nach oben ist die maximale

#### 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

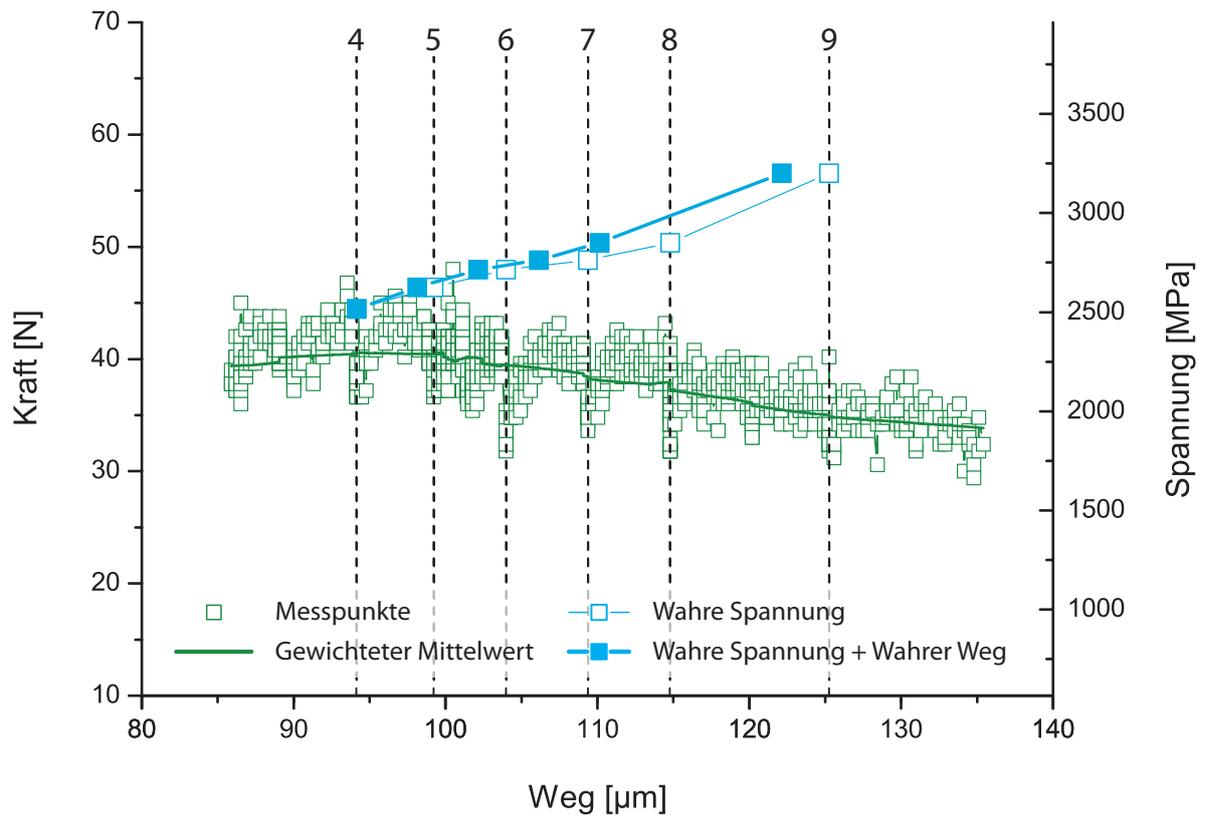
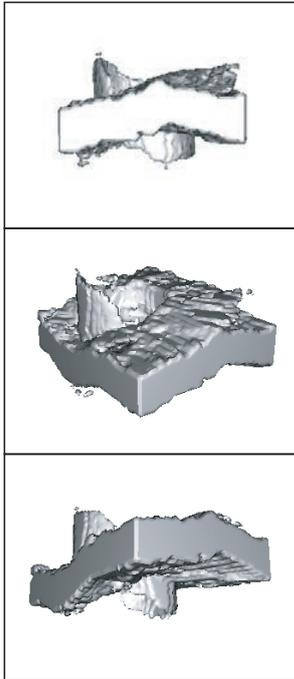


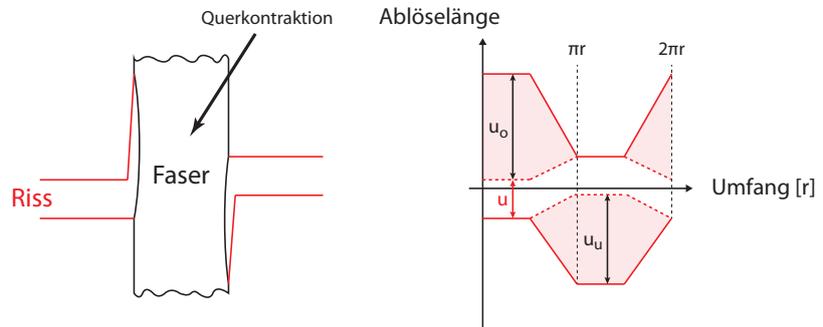
Abbildung 4.14.: In grün sind Kraft und Spannung in Abhängigkeit von der Verschiebung der Einzelfaserprobe nach dem vollständigen Versagen der Matrix dargestellt. Die Spannung ist dabei auf den Querschnitt der unverformten Faser bezogen. Die gestrichelte Linien repräsentieren tomographische Aufnahmen. In blau ist die wahre Spannung über den gemessenen (offene Quadrate) und den wahren Weg (volle Quadrate) dargestellt.

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

**(a) Volumenrekonstruktion**  
Riss im Faserbereich



**(b) Grenzflächenablösung**



**(c) Ermittlung der Ablöselänge**

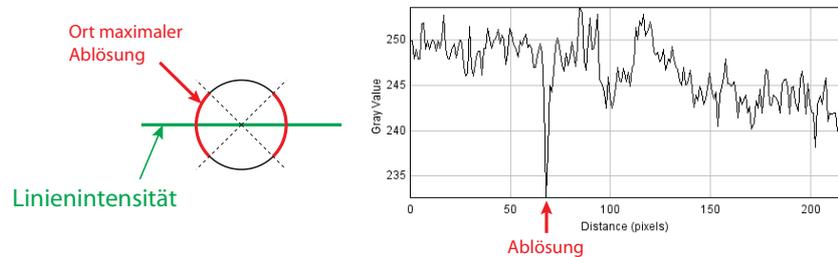


Abbildung 4.15.: In (a) sind tomographische Volumenrekonstruktionen des Risses im Faserbereich zu sehen. Dabei ist nur der Riss dargestellt. Deutlich zu sehen ist die Grenzflächenablösung. In (b) ist eine schematische Darstellung der Ablösung und die Ablösefläche über den Umfang zu sehen. In (c) ist die Technik zur Ermittlung der Ablöselänge durch die Evaluierung von Linienintensitäten dargestellt. Links ist die Position der Messung, rechts der Intensitätsverlauf einer Beispielmessung dargestellt. Der Ausschlag in der Intensität deutet auf eine Ablösung hin.

Ablösung  $u_o$ , nach unten  $u_u$ . In der schematischen Darstellung (b) ist die Abschätzung der Fläche in Abhängigkeit dieser beiden Ablösewerte und der Rissöffnung dargestellt.  $u_o$  und  $u_u$  werden durch die Evaluierung der Linienintensitäten (Darstellung (c)) bestimmt. Dabei werden in den rekonstruierten Querschnittsbildern die Intensitäten im Bereich der maximalen Ablösung ermittelt. Eine abgelöste Grenzfläche zeigt sich durch einen Ausschlag in der Intensität. Die abgelöste Fläche ergibt sich in Schritt 4 zu  $25,4 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$  und nimmt bis zum Schritt 9 um 22 % auf  $31,1 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$  zu. Die Ablöselänge  $u_{ab}$  wird als Mittelwert zwischen  $u_o$  und  $u_u$  festgelegt. Sie beträgt  $54 \mu\text{m}$  in Schritt 4 und steigt auf  $66 \mu\text{m}$  im Schritt 9. Mit der Rissöffnung  $u$  läßt sich die Dehnung in der Faser durch  $\epsilon = u/u_{ab}$  bestimmen. Die Dehnung beträgt 1,15 im Schritt 4 und 1,36 im Schritt 9.

In Abbildung 4.16 sind REM-Aufnahmen der Bruchfläche zu sehen. Deutlich ist die plastische Verformung der Faser zu erkennen. Diese äußert sich in einer Längenzunahme und einer Einschnürung. Beim plastischen Faserversagen bildet sich eine starke Strukturierung. Dadurch erscheinen diese Bereiche in Aufnahmen mit Rückstreuelektronen (engl. backscate-

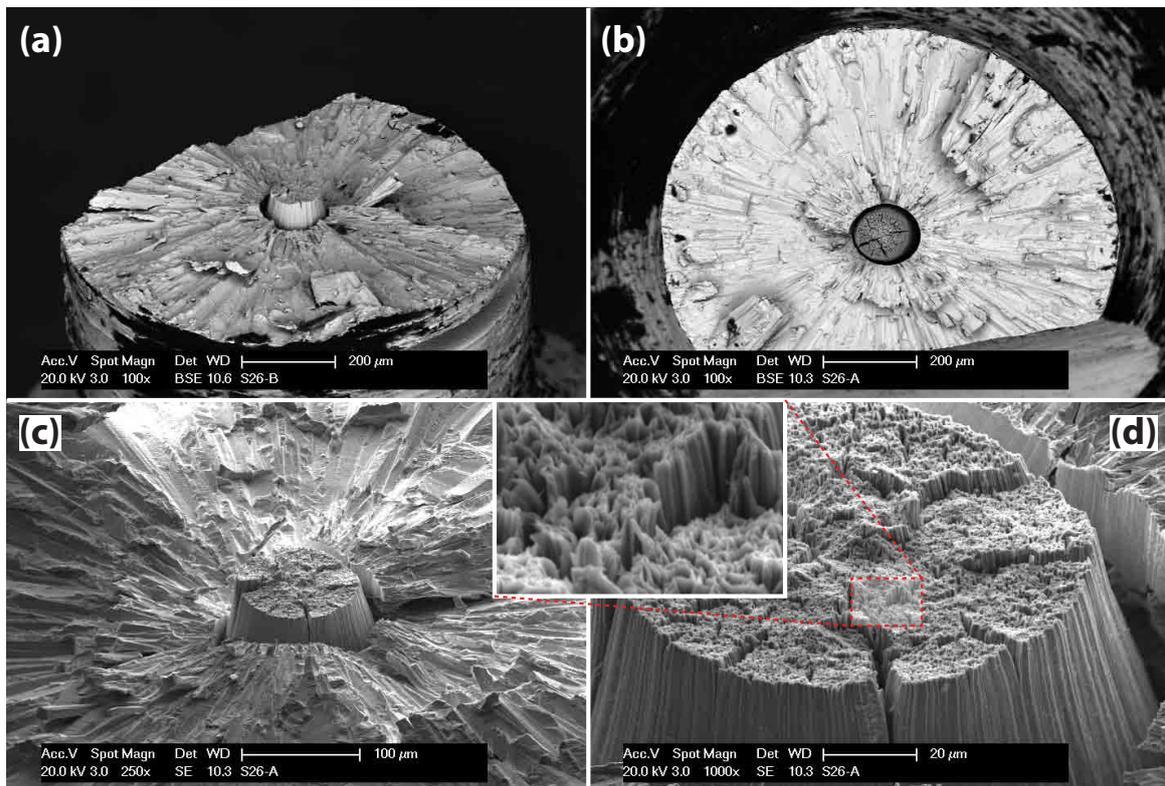


Abbildung 4.16.: REM-Aufnahmen der gebrochenen Einzelfaserzugprobe. Bilder (a) und (b) zeigen eine Übersicht, Bilder (c) und (d) die Faser im Detail. Der Bildausschnitt in (d) zeigt die Faserstruktur. In (a) ist die Längenzunahme und in (d) die Einschnürung der Faser deutlich zu erkennen.

red electrons) (BSE) dunkel<sup>7</sup> (vgl. Bild (b)). Das Versagen der Matrix ist eine Mischform zwischen Korngrenzenversagen und Spaltbruch. Bei der chemischen Abscheidung der Matrix wachsen die Körner strahlenförmig von der Faser ausgehend (vgl. Abbildung 3.11). Diese strahlenförmige Struktur ist gut im Bruchbild zu erkennen.

**Mehrfaser** Bei der Bewertung des Mehrfaserprobe ist zu beachten, dass die Probe nicht im Messbereich versagt hat. Die Bruchstelle liegt innerhalb des oberen Aluminiumhalters. Die Messung ist nach der Rissinitiierung mit dem Ablösevorgang und dem Gleitwiderstand zwischen Probe und Halter überlagert. Deshalb wird auf eine quantitative Auswertung des Versuchs verzichtet. Die tomographischen Aufnahmen werden wegen der geringen Absorption von Aluminium nicht beeinträchtigt (vgl. Sichtschirm aus Aluminium). Aufgrund der Abweichung der Rissposition vom Messbereich zeigen die ersten Tomogramme nicht den Rissbereich. Erst ab Aufnahme 9 wird der Bruch dargestellt (vgl. Position in Abbildung 4.12 (b)).

Ein wichtiger Kennwert eines Verbundwerkstoffes ist seine Dichtigkeit bzw. Porosität (vgl. Abschnitt 3.1.2). Mit Hilfe der tomographischen Messungen wird die Porosität der Mehrfaser-

<sup>7</sup>In den Bereichen starker Strukturierung können die Elektronen tiefer in die Probe eindringen und es werden weniger Elektronen reflektiert. Deshalb erscheinen diese Bereiche dunkler.

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

probe zu 20 % bestimmt. Es sind 10 Fasern enthalten, die je nach Lage in der Probe teilweise angeschnitten sind (siehe Abbildung 4.17). Daraus ergibt sich ein Faservolumenanteil von ungefähr 20 %. Betrachtet man die Kraft-Weg-Kurve der Mehrfaserprobe (Abbildung 4.12 (b)), zeigt sich zunächst gleiches Verhalten wie bei der Einzelfaserprobe. Nach anfänglichen Setzungen verformt sich die Probe elastisch, wobei die Steigung mit der Einzelfaserprobe vergleichbar ist (Bereich I). Die Last wird dabei gemeinsam von der Matrix und den Fasern getragen. Bei einer Belastung von 130 N (entspricht einer Spannung von  $210 \text{ N mm}^{-2}$ ) beginnt die Probe zu versagen und es kommt zu einem Lastabfall. Die Last nimmt stetig ab (Bereich II) und wird schließlich im Bereich III sehr klein (einige N).

In Abbildung 4.17 sind tomographische Untersuchungen an Verschiebungsschritt 9 zusammengefasst (der Schritt ist in Abbildung 4.12 markiert). Bild (a) zeigt eine Kombination aus Tomogramm und schematischer Darstellung der Probe. Während sich in einem Teil der Probe der Riss relativ eben ausgebreitet hat, sind im blau markierten Bereich mehrere Bruchebenen vorhanden. Diese Ebenen werden in den Volumenrekonstruktionen des Risses (in rot) und der Fasern (in blau) in Bild (b) deutlich. Obwohl die Rissausbildung zum Zeitpunkt der Aufnahme schon weit fortgeschritten ist, hat Faser 3 noch nicht vollständig versagt. An mehreren Fasern (u. a. Faser 1 und Faser 4) sind Grenzflächenablösungen vorhanden (vgl. Bild (c)). Die tomographischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass beim Versagen der Matrix Faser 3 zunächst intakt geblieben ist. Durch die Überbrückung des Risses und gleichzeitiger Ablösungen an diversen Fasern bilden sich dann weitere Bruchebenen aus.

In Abbildung 4.18 sind REM-Aufnahmen der Bruchfläche dargestellt. Im Unterschied zu der Einzelfaserprobe zeigen die Fasern kein duktilen Verhalten, sondern vielmehr vollständig sprödes Versagen, oder eine Mischform aus Sprödbbruch mit plastischen Anteilen. Dies wird besonders im BSE-Bild deutlich (Bild (b)). An einigen Fasern sind Grenzflächenablösungen zu erkennen. Dies ist vor allem in der Nähe von duktilen Bruchbereichen der Fall (Bilder (c)-(e)). Im Bereich mit nur einer Bruchebene (vgl. Abbildung 4.17) zeigt sich keine solche Grenzflächenablösung. Die Matrix zeigt wiederum eine Mischung aus Korngrenzenversagen und Spaltbrüchen mit typischem strahlenförmigen Aussehen.

##### 4.2.3.2. Biegeversuche

Bei der Diskussion der Biegeversuche ist zu beachten, dass die auftretenden Kräfte sehr niedrig sind. Sie liegen durchweg weit unter 10 N und damit bei nur 2 % des Messbereiches der Kraftmessdose. Aus diesem Grund kommt es zu einem starken Signalrauschen bei der Kraftmessung. Dieses wird durch eine Glättung entfernt. Für alle Auswertungen wird diese geglättete Kurve verwendet. Die Wegmessung erfolgt indirekt über die Korrelation von Zeitmessung und Verschiebungsrate. Bereiche, bei denen der Schrittmotor still stand, werden manuell entfernt. Aus diesem Grund können sich (kleine) Sprünge in der Kraft-Weg-Kurve ergeben. Die Kurven werden so angepasst, dass die elastische Gerade den Ursprung schneidet. Beginnen die Messkurven nicht im Ursprung, ist dies eine Folge experimenteller Schwierigkeiten (z. B. Fehler im Aufzeichnungssystem, fehlerhafte Probenbefestigung etc.).

**CVD-Wolfram** Bei den Proben aus CVD-Wolfram zeigt sich zunächst ein linearer Anstieg der Kraft (elastische Verformung), gefolgt von einem plötzlichen Kraftabfall mit vollständigem Versagen. Dieses Verhalten ist für unbehandelte und rekristallisierte Proben gleich. Die Versagensspannung liegt zwischen 11,4 und 26 MPa, wobei die unbehandelten Proben eine sehr geringe Streuung aufweisen. Die Bruchstellen liegen bei allen Proben außerhalb

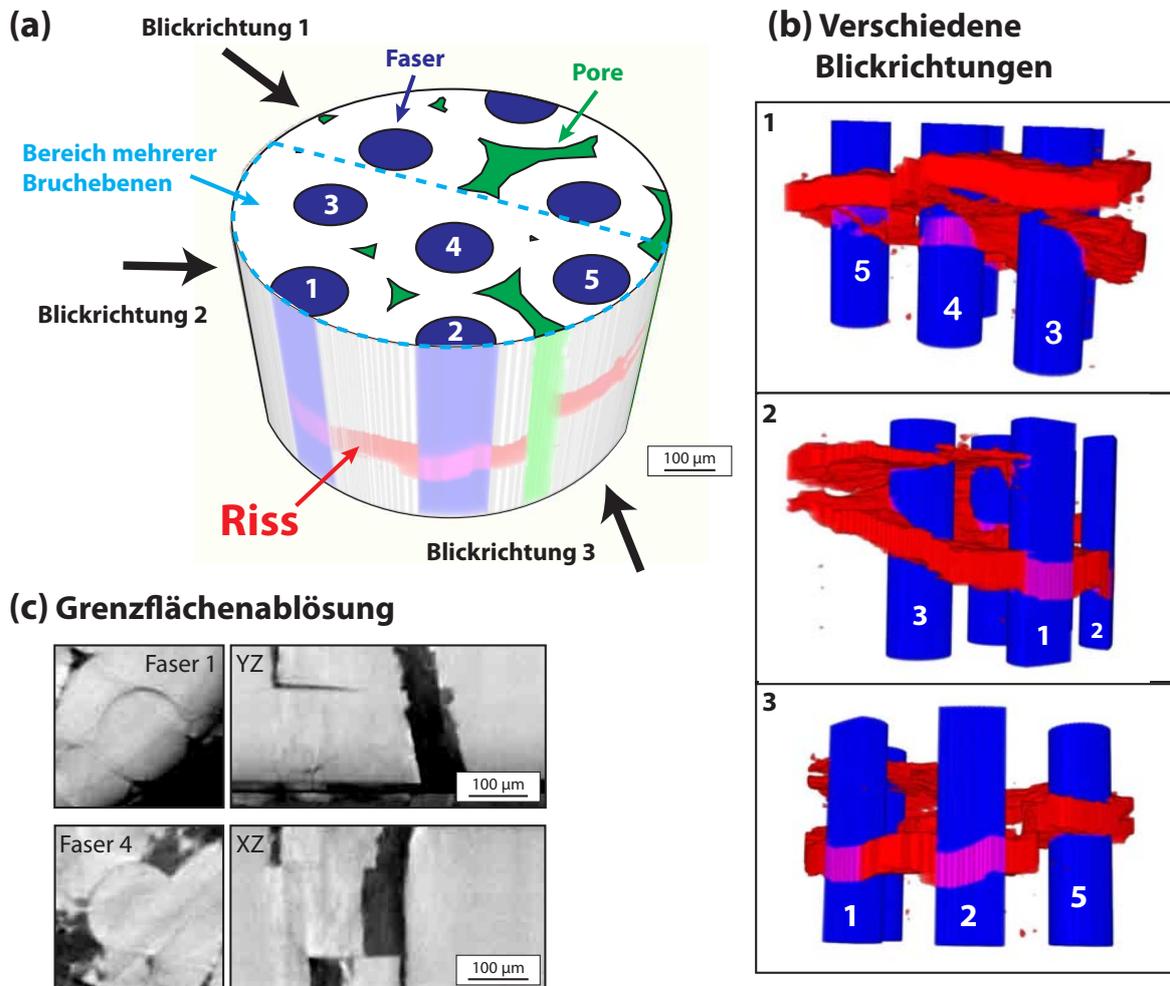


Abbildung 4.17.: Tomographische Untersuchungen an einer Mehrfaserzugprobe. Bild (a) zeigt eine Übersicht der Probe mit den Fasern (blau) und Poren (grün), umgeben von der Matrix (weiß). Der Riss ist rot dargestellt. Der blau gestrichelte Bereich ist in (b) als Volumenrekonstruktion in unterschiedlichen Blickrichtungen dargestellt. In (c) sind tomographische Querschnitte durch Faser 1 und Faser 4 zu sehen.

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

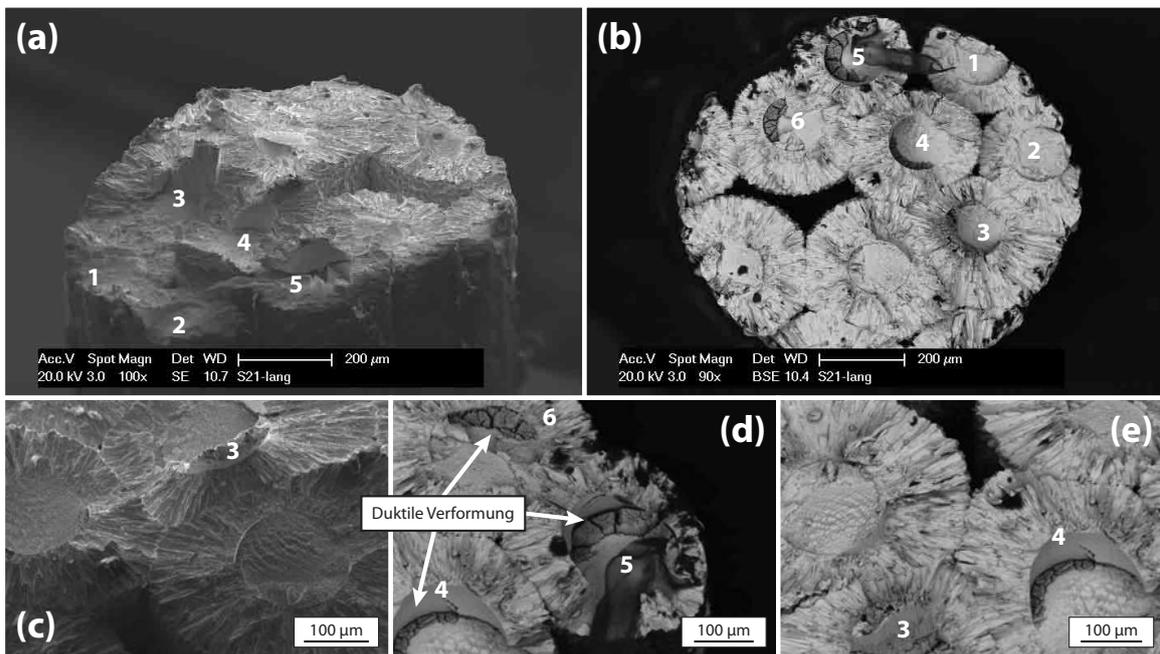


Abbildung 4.18.: REM-Aufnahmen einer gebrochenen Mehrfaserzugprobe. Die Nummern der Fasern entsprechen denen in Abbildung 4.17. Im BSE-Bild (b), (d) und (e) werden die duktilen Anteile in den Faserbrüchen deutlich. An Faser-Matrix-Grenzflächenablösungen sind Stufen in der Bruchebene erkennbar (Faser 4, 5 und 6). Zu beachten ist, dass die Aufnahmen aus unterschiedlichen Blickwinkeln aufgenommen wurden.

#### 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

des Messbereiches, in der Nähe der Auflager. Durch die Bruchposition und dem abrupten vollständigen Versagen kann die Rissausbreitung nicht tomographisch verfolgt werden. Aus REM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Proben an fertigungsbedingten Fehlstellen versagt haben. Außerdem zeigt sich, dass das Bruchverhalten von der Wachstumsrichtung bei der chemischen Abscheidung abhängig ist. Ansonsten gleicht das Bruchbild dem des Matrixmaterials in  $W_f/W$ . Es handelt sich um einen Mischbruch aus Korngrenzenversagen und Spaltbruch. Es gibt keine signifikanten Unterschiede im Bruchbild zwischen unbehandelten und rekristallisiertem Zustand.

**Einzelfaser** In Abbildung 4.19 sind repräsentative Kraft-Weg-Kurven für unbehandelte (a) und rekristallisierte (b) Einzelfaserproben dargestellt. Es sind jeweils Kurven der verschiedenen getesteten Grenzflächen zu sehen. Zunächst zeigen alle Proben (sowohl unbehandelt als auch rekristallisiert) ein elastisches Verhalten mit linearem Kraftanstieg. Bei einer maximalen Last beginnen die Proben zu versagen und es kommt zu einem abrupten Lastabfall. Bei den unbehandelten Proben folgt danach ein Bereich mit einem relativ konstanten Kraftverlauf. Die Sprünge/Unstetigkeiten in der Kurve von  $WO_x$  kommen aus fehlenden Messbereichen, die interpoliert werden. Nach einer langen Verschiebung kommt es zu einem weiteren Kraftabfall, wobei die Probe zwar noch nicht vollständig versagt, aber keine Last mehr aufnehmen kann.

Bei den rekristallisierten Proben zeigt sich, je nach Grenzfläche, unterschiedliches Verhalten. Bei der Probe mit  $WO_x$ -Grenzfläche fällt die Kraft nach der Maximallast auf ein relativ geringes Niveau ab, welches bei weiterer Belastung konstant bleibt. Bei der Probe mit  $ErO_x$ -Grenzfläche zeigt sich eine Zwischenstufe. Nach dem ersten Lastabfall steigt die Kraft wieder leicht an, bevor es zu einem weiteren Abfall kommt. Das resultierende Kraftniveau ist ähnlich dem der Probe mit  $WO_x$ -Grenzfläche. Aufgrund der geringen Lasten und dem Fehlen weiterer Veränderungen, wird die Kraftmessung vor einem vollständigem Auseinanderbrechen der Proben beendet. Die weitere Verschiebung beträgt 400  $\mu m$  bei  $WO_x$  und 1000  $\mu m$  bei  $ErO_x$ .

Mit den tomographischen Untersuchungen können die Kraftverläufe genauer interpretiert werden. Der erste Lastabfall ist eine Folge der Rissinitiierung in der Matrix. Bei den unbehandelten Proben übersteht die Faser diese Rissinitiierung für beide getesteten Grenzflächen unbeschadet. Im weiteren Versuchverlauf öffnet sich der Riss und wird von der intakten Faser überbrückt. Diese wird dabei weiter gedehnt, bevor sie schließlich versagt. Vor dem Versagen kommt es zu einer relativ starken plastischen Verformung der Faser. Abbildung 4.20 zeigt die Bruchbilder der unbehandelten Proben, in denen deutlich die starke plastische Verformung der Fasern zu sehen ist.

Bei rekristallisierten Proben bleibt für Proben mit  $ErO_x$ -Grenzfläche die Faser bei Rissinitiierung ebenfalls meist intakt und überbrückt dann den Riss. Außerdem zeigt sich auch ein Herausziehen der Faser. Diese Effekte sind in Abbildung 4.21 in tomographischen Querschnitten gezeigt. Die Nummern über den Rekonstruktionen entsprechen dabei den jeweiligen Verschiebungsschritten des Versuches. Der in Abbildung 4.19 (b) gezeigte Kraftverlauf für  $ErO_x$  (rot) gehört zu der in Abbildung 4.21 (a) gezeigten Probe. In Schritt 3 ist die Faser noch intakt und überbrückt den Riss. Schritt 4, kurz nach dem zweiten Lastabfall aufgenommen, zeigt die gebrochene Faser. Schritt 12 zeigt die Probe kurz vor dem vollständigen Versagen. Bei der Probe in Bild (b) liegen Faserbruch und Matrixbruch in verschiedenen Ebenen. Bei weiterer Verschiebung wird die Faser langsam aus der Matrix gezogen und gleitet gegen diese ab. In Schritt 7 ist als Folge einer Verkipfung der Probenhälften eine Verbiegung der Faser zu erkennen.

4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

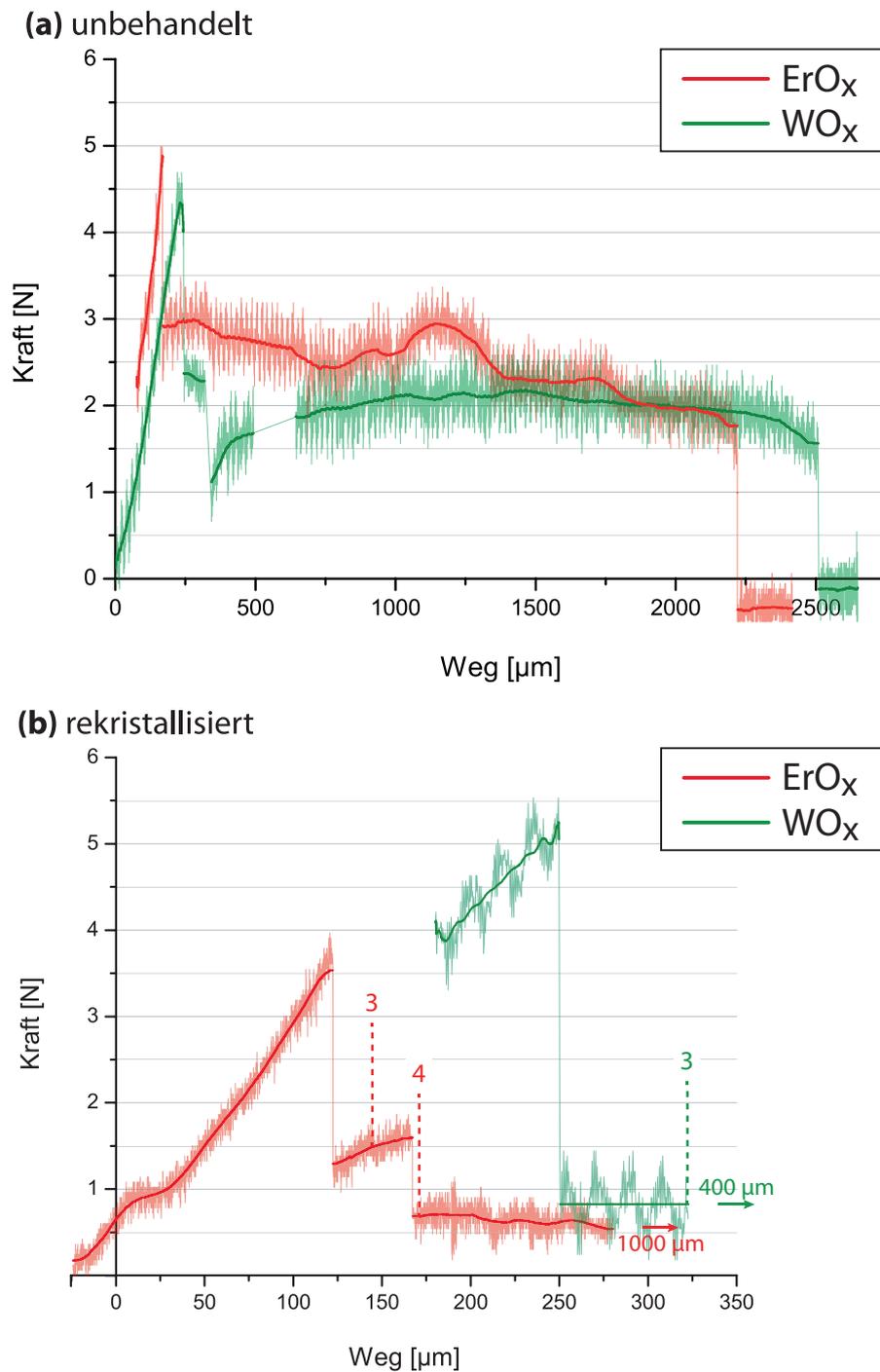


Abbildung 4.19.: Kraft-Weg-Kurven der Biegeversuche für unbehandelte (a) und rekristallisierte (b) Proben. Es sind jeweils repräsentative Kurven für Proben mit  $\text{ErO}_x$ - (rot) und  $\text{WO}_x$ - (grün) Grenzfläche dargestellt. Die Kurven sind aus einer Kraft-Zeit-Messung extrahiert. Die vollen Linien entsprechen der geglätteten Messkurve (gewichteter Durchschnitt). Die gestrichelten Linien bezeichnen einen Verschiebungsstopp und der Aufnahme eines Tomogramms.

#### 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

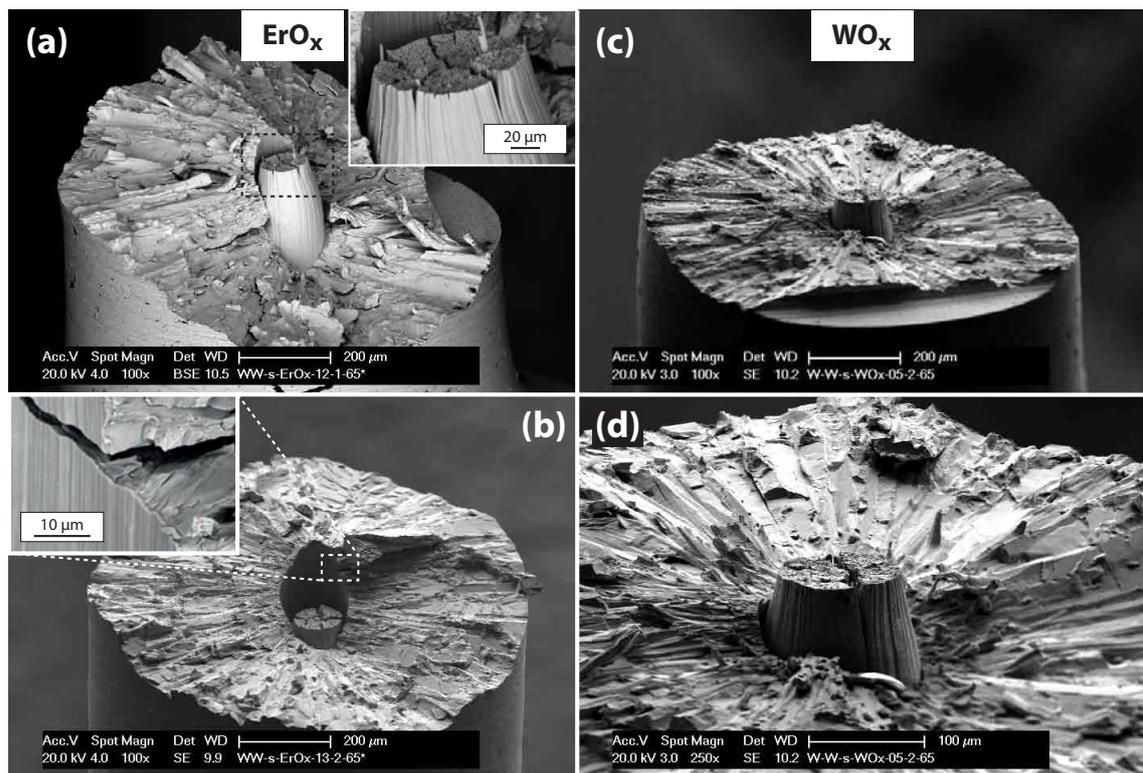


Abbildung 4.20.: REM-Aufnahmen von Bruchflächen un behandelter Einzelfaserbiegeproben mit  $\text{ErO}_x$ - (Bild (a) und (b)) und  $\text{WO}_x$ -Grenzfläche (Bild (c) und (d)). Die Ausschnittvergrößerung in (a) zeigt die plastische Verformung der Faser, die (b) die Grenzfläche. Bild (c) zeigt die Übersicht einer Probe mit  $\text{WO}_x$ -Grenzfläche und Bild (d) eine Detailaufnahme der Faser dieser Probe.



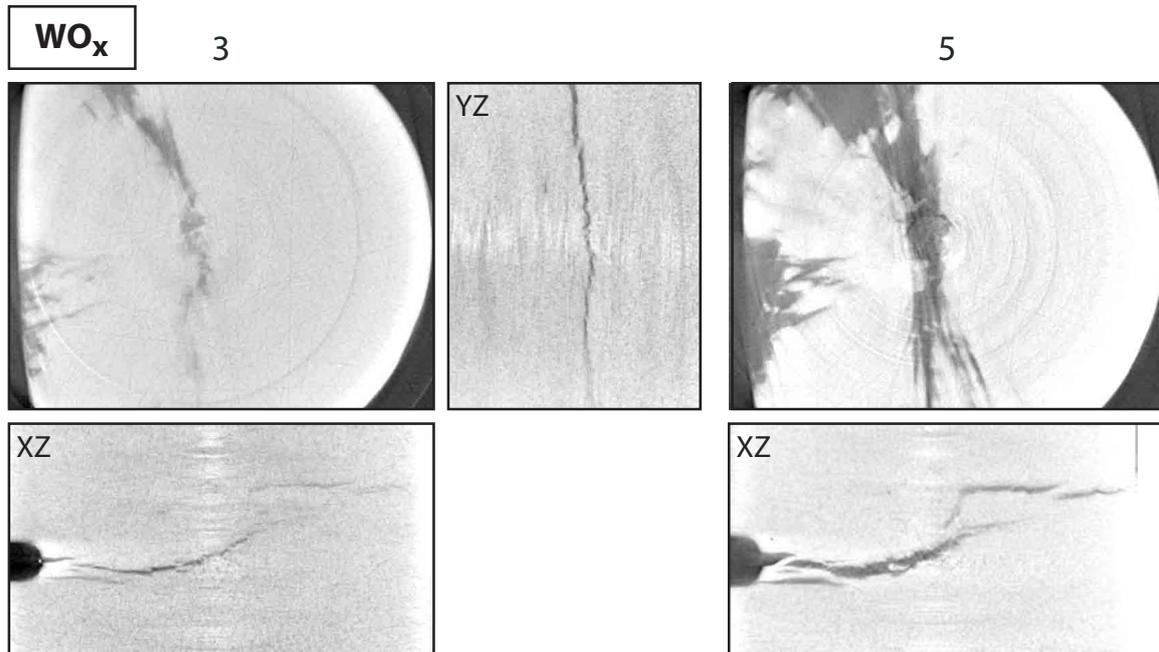


Abbildung 4.22.: Querschnitte von tomographischen Aufnahmen einer rekristallisierten Einzelfaserbiegeprobe mit  $\text{WO}_x$ -Grenzfläche bei zwei Verschiebungsschritten. Dargestellt ist ein Querschnitt in XY-Ebene im Kerbmittelpunkt sowie weitere Schnitte durch die Fasermittelpunkte. Schritt 3 nach erstem Lastabfall (Faser gebrochen) und Schritt 5 am Ende des Versuches kurz vor vollständigem Probenversagen (vergleiche auch Abbildung 4.19).

Bei  $\text{WO}_x$ -Grenzfläche versagt die Faser gemeinsam mit der Matrix beim ersten Lastabfall. Die in Abbildung 4.22 dargestellten Rekonstruktionen korrelieren mit der Kraft-Wegmessung für  $\text{WO}_x$  in Abbildung 4.19 (b), wobei Schritt 5 am Ende des Versuches aufgenommen ist und nicht in der Kurve dargestellt ist. Bereits in Schritt 3 durchschneidet der Riss die Faser vollständig.

Abbildung 4.23 zeigt Bruchbilder der rekristallisierten Proben. Während bei  $\text{ErO}_x$ -Grenzflächen die Faser eindeutig und klar abgetrennt zur Matrix zu erkennen ist, zeigt sich bei  $\text{WO}_x$  keine erkennbare Grenzfläche zwischen Faser und Matrix mehr. Detailaufnahmen (Bilder (c) und (f)) bestätigen diese Aussagen. Der Bruch in der Faser ist in beiden Fällen ein Mischbruch aus Korngrenzenversagen und Spaltbruch. Die Bruchebene der Faser mit  $\text{ErO}_x$  ist unabhängig vom Rissverlauf in der Matrix. Bei  $\text{WO}_x$  entspricht der Bruchverlauf in der Faser dem in der Matrix. In der Matrix zeigt sich wie im nicht rekristallisiertem Fall ein Mischbruch aus Korngrenzenversagen und Spaltbruch.

In Tabelle 4.2 sind die Messwerte der Einzelfaserproben für die unbehandelten und die rekristallisierten Proben zusammengefasst. Es sind die Biegelast  $F_b$  und die Spannung im Kerb bei Rissinitiierung aufgeführt. Proben 2 und 3 waren vor den Versuchen bereits angebrochen. Aus diesem Grund fehlt bei diesen die elastische Belastung der Matrix. Außerdem ist die berechnete Durchbiegung  $\delta$  zu sehen. Bis auf Probe 6 zeigt sich bei allen Proben die Rissinitiierung bei einer Last im Bereich von 20 bis 30 N. Die Durchbiegung ist bei Proben mit gleicher

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodentwicklung und Durchführung

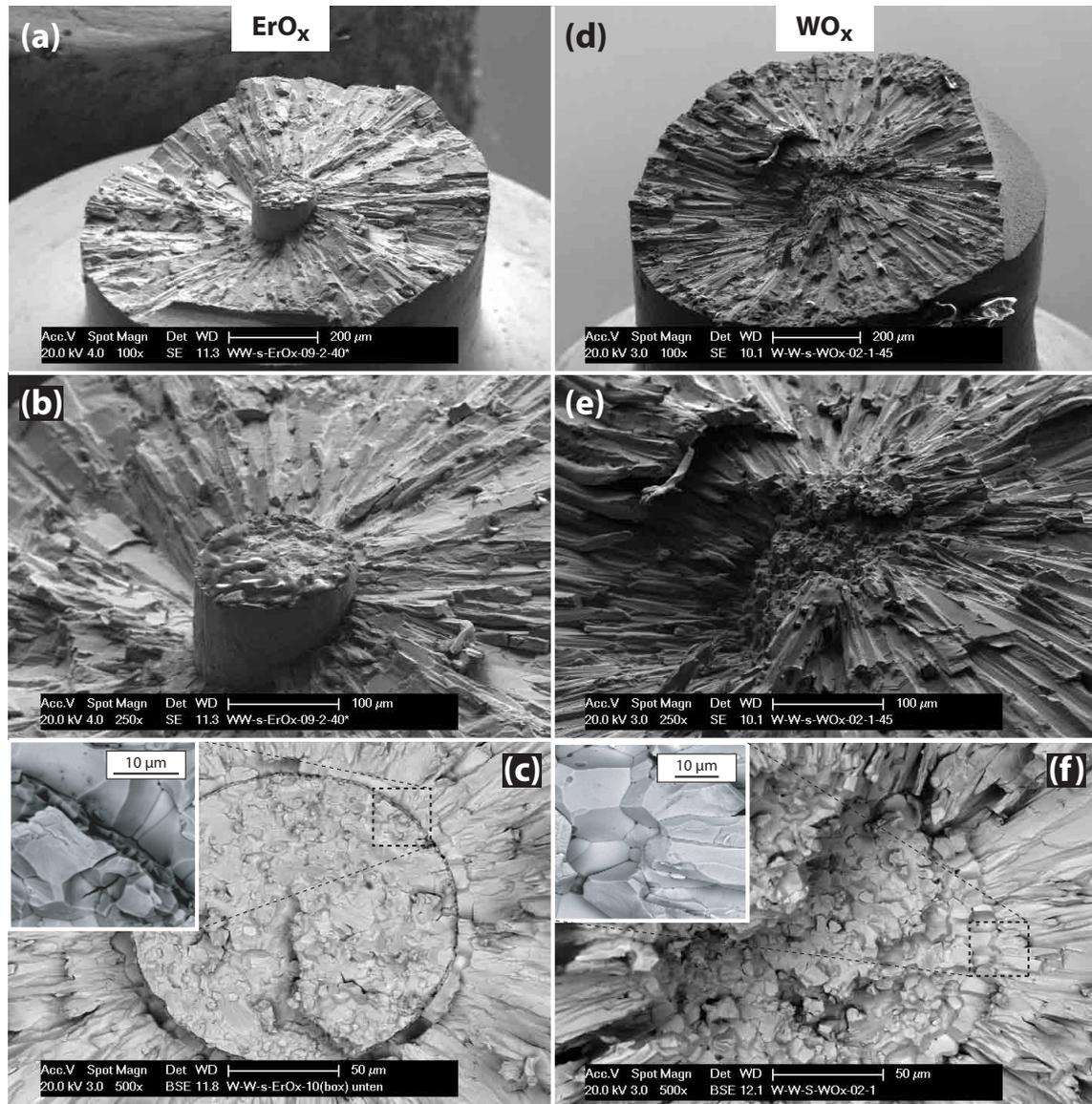


Abbildung 4.23.: REM-Aufnahmen von Bruchflächen rekristallisierter Einzelfaserbiegeproben mit  $\text{ErO}_x$ - (Bild (a-c)) und  $\text{WO}_x$ -Grenzfläche (Bild (d-f)). Bilder (a) und (d) zeigen jeweils eine Übersicht und Bilder (b) und (e) eine Detailaufnahme der Fasern. Bilder (c) und (f) zeigen eine Detailaufnahme der Faserbruchflächen in der Draufsicht mit einer Ausschnittsvergrößerung der Grenzflächen zwischen Faser und Matrix. Bei den Proben mit  $\text{ErO}_x$ -Grenzfläche zeigt Bild (c) eine andere Probe als Bild (a) und (b).

#### 4.2. Mechanische Versuche in Kombination mit tomographischer Beobachtung

Tabelle 4.2.: Übersicht über die Ergebnisse der Biegeversuche an Einzelfaserproben

	<i>Behandl.</i>	<i>Grenz- fläche</i>	$F_b$ <i>Matrix- versagen</i> [N]	$\sigma_b$ <i>Matrix- versagen</i> [N mm <sup>-2</sup> ]	$\delta$ <i>Matrix- versagen</i> [ $\mu$ m]	$F_b$ <i>Faser- dehnung</i> [N]	$\delta$ <i>Faser- versagen</i> [ $\mu$ m]
1	unbeh.	ErO <sub>x</sub>	29,0	45	56	14,6	740
2			n.a.	n.a.	n.a.	10,5	769
3			n.a.	n.a.	n.a.	12,2	n.a.
4		WO <sub>x</sub>	28,2	49	101	13,0	1009
5	rekrist.	ErO <sub>x</sub>	17,3	29	34	9,6	66
6			52,9	103	20	n.a.	n.a.
7			22,9	35	55	9,6	75
8		WO <sub>x</sub>	34,1	68	94	n.a.	n.a.

$F_b$  : Biegekraft  $\sigma_b$  : Biegespannung  $\delta$  : Durchbiegung

Grenzfläche vergleichbar. Proben mit einer WO<sub>x</sub>-Grenzfläche zeigen eine im Vergleich höhere Durchbiegungen. Dies ist eine Folge der kleineren Gesamtdurchmesser. Für Proben, bei denen die Faser zunächst intakt bleibt, ist die mittlere Biegekraft für die Faserdehnung und die berechnete Durchbiegung bei Versagen dargestellt. Die Kraft zur Dehnung der Faser liegt bei den unbehandelten Proben zwischen 10 und 15 N und bei den rekristallisierten Proben bei ca. 10 N. Das heißt, die Unterschiede innerhalb der unbehandelten Proben sind größer als der Unterschied zwischen unbehandelten und rekristallisierten Proben.

**Mehrfaser** Die Mehrfaserbiegeproben versagen nicht im Messbereich, sondern in der Nähe der Auflager. Sowohl die unbehandelten als auch die heißgepressten Proben zeigen zunächst einen linearen Kraftanstieg und, nach dem Erreichen einer Maximallast, ein vollständiges Versagen. Die Biegespannung beträgt bei den unbehandelten Proben zwischen 60 und 70 MPa, bei den heißgepressten Proben liegt sie im Bereich von 50 MPa. Die Durchbiegung ist bei den unbehandelten Proben ca. 170  $\mu$ m und bei den heißgepressten Proben zwischen 70 und 100  $\mu$ m.

Das abrupte Versagen und die Position des Bruches führt dazu, dass auch bei diesen Proben keine tomographischen Aufnahmen des Rissfortschrittes erzeugt werden können. Bei den Untersuchungen der Bruchebenen zeigt sich, dass bei den unbehandelten Proben jeweils nur wenige (2 bis 6) ungleich verteilte Fasern vorhanden sind. Es kann keine oder nur eine sehr geringe Grenzflächenablösung festgestellt werden. Einige Fasern zeigen ein ebenes Eindringen des Risses in die Faser, in Kombination mit einer Grenzflächenablösung beim Austreten des Risses. Das Matrixversagen ist wiederum eine Mischung aus Korngrenzen- und Spaltbruchversagen. In den Fasern zeigen sich teilweise geringe plastische Anteile in der Bruchfläche.

Bei den heißgepressten Proben dominiert sowohl in der Faser als auch in der Matrix Spaltbruchversagen. Die Kornstrukturen sind stark vergrößert und es läßt sich keine Grenzfläche zwischen Faser und Matrix erkennen.

### 4.3. Mikromechanischer Biegeversuch mit Oberflächenüberwachung

Der größte Nachteil der tomographischen Untersuchungen an Wolframmaterial ist die beschränkte Probengröße. Diese Versuche sind gut geeignet, um (Bruch-)Mechanismen zu identifizieren und zu verstehen. Für die Untersuchung der Werkstoffeigenschaften sind jedoch größere Proben nötig. Der Grund dafür ist, dass die zähigkeitssteigernden Mechanismen in  $W_f/W$  erst im Nachlauf des Risses wirken (vgl. Abschnitt 2.2, Seite 13) und deshalb bei kleinen Proben nicht ihre volle Wirkung entfalten. Um auch an makroskopischen Proben die Wechselwirkung zwischen Riss und Mikrostruktur beobachten zu können, werden Biegeversuche mit gleichzeitiger Oberflächenüberwachung in einem Elektronenmikroskop durchgeführt. Dadurch kann der Rissverlauf an der Oberfläche beobachtet werden. Die zu untersuchenden Proben werden gekerbt. Ähnliche Versuche an Einzelfaserproben aus  $W_f/W$  wurden von Du [24] durchgeführt.

#### 4.3.1. Definition der Versuchsanordnung und Probenvorbereitung

Abbildung 4.24 zeigt die mikromechanische Biegevorrichtung. Sie besteht aus einem Probenhalter (Probenlänge 4 bis 30 mm), einer Belastungseinheit sowie Messeinrichtungen für Kraft und Verschiebung. Es sind Biegekräfte bis 500 N möglich. Diese Vorrichtung wird so in ein REM (Zeiss Leo 1525) installiert, dass eine Seitenfläche der Probe beobachtet werden kann (Krafteinleitung von oben und unten). Die Probe wird weggesteuert belastet, bei gleichzeitiger Beobachtung der Risspitze (oder zu Beginn, des Kerbgrundes) mit einer schnellen Bildaufnahme (schnelle Rasterung). Die Aufnahme eines Bildes mit hoher Qualität und Auflösung bzw. die Überwachung der gesamten Oberfläche benötigt eine gewisse Zeitspanne. Deshalb wird der Biegeversuch, ähnlich den tomographischen Versuchen, schrittweise durchgeführt. Die Kriterien für ein Anhalten sind z. B. ein festgelegter Weg, das Erreichen einer bestimmter Last, oder eine Veränderung auf der Oberfläche (Risswachstum etc.). Nach dem Anhalten der Verschiebung werden eine oder mehrere REM-Aufnahmen mit hoher Qualität gemacht. Die Probe bleibt während der Aufnahmen belastet. Als Folge der Wegsteuerung kann es zu einem Kraftabfall aufgrund von Setzungen kommen (vgl. tomographische Untersuchungen). Die Messeinrichtungen zeichnen eine Kraft-Verschiebungskurve auf, wobei die Messung auch beim Anhalten der Verschiebung weitergeführt wird.

Um den Rissfortschritt auf der Oberfläche beobachten zu können, werden sehr sorgfältig polierte Proben benötigt. Es wird eine Kombination aus mechanischer (SiC-Schleifpapier + Diamantsuspension) und chemo-mechanischer (Logitech SF1, „Syton“) Polierprozedur angewendet (Details in [124, Seite 21 ff]). Bei der Untersuchung von Faserproben, werden die Proben derart poliert, dass die Fasern der ersten Faserlage halb angeschnitten sind. Dadurch kann die Wechselwirkung des Risses mit der Faserstruktur erfasst werden. In Abbildung 4.25 ist eine solche Probe schematisch dargestellt.

Um die Spannung zu konzentrieren und einen definierten Startpunkt des Risses zu gewährleisten, werden die Proben angekerbt. Je schärfer dieser Kerb ist, desto geringer ist die benötigte Kraft für die Rissinitiierung [125]. Es wird eine Kombination aus drei Kerbtechniken mit abnehmenden Kerbradien verwendet. Die gesamte Kerbtiefe beträgt 30 % der Probendhöhe. Mit einer Diamantdrahtsäge wird ein halbrunder Kerb (Kerbradius ca. 150  $\mu\text{m}$ ) geschaffen. Dieser Kerb wird mit einer speziellen Rasierklingenpoliertechnik (Details u. a. in [125]) vertieft. Die Risspitze des so erzeugten Kerbes hat einen Radius im Bereich von 10  $\mu\text{m}$ . Für

### 4.3. Mikromechanischer Biegeversuch mit Oberflächenüberwachung

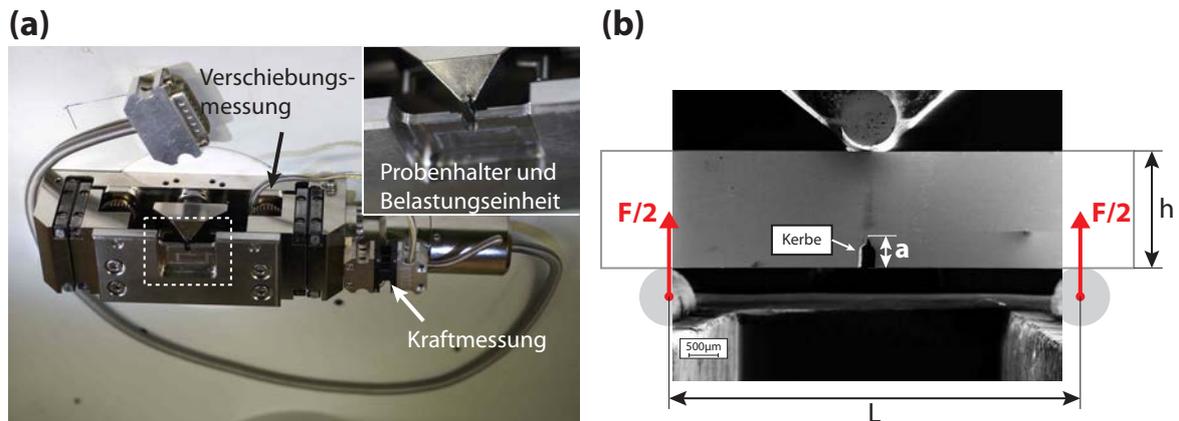


Abbildung 4.24.: In Bild (s) ist die Vorrichtung für den mikromechanischen Biegeversuch mit Detailaufnahme der Belastungseinheit zu sehen. In Bild (b) ist eine montierte Probe mit typischen Abmessungen und Kraftwirkungsrichtungen dargestellt.

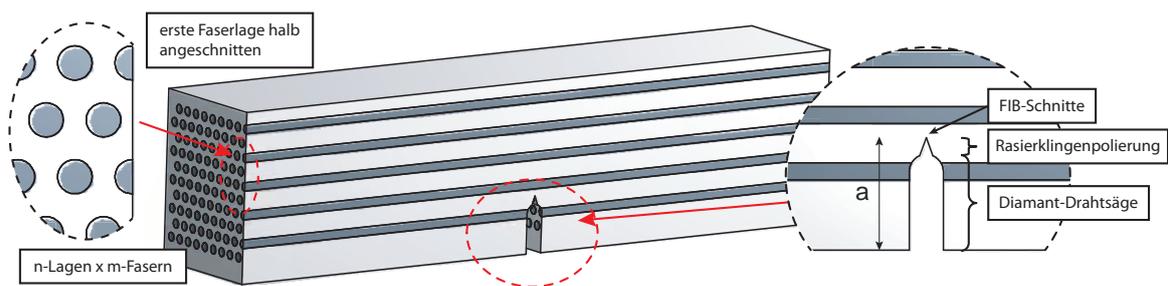


Abbildung 4.25.: Schematische Darstellung einer Mehrfaserbiegeprobe mit  $n$  Faserlagen mit jeweils  $m$  Fasern. Detaildarstellung der ersten, halb angeschnittenen Faserlage und Kerbe.

einen noch schärferen Kerb werden mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) am Grund der Rasierklingskerbe zwei Vertiefungen erzeugt. In Abbildung 4.25 sind die Kerben schematisch dargestellt. In Abbildung 4.31 sind die drei Kerbarten im Detail an einer gebrochenen Biegeprobe zu sehen.

#### 4.3.2. Versuche und Ergebnisse

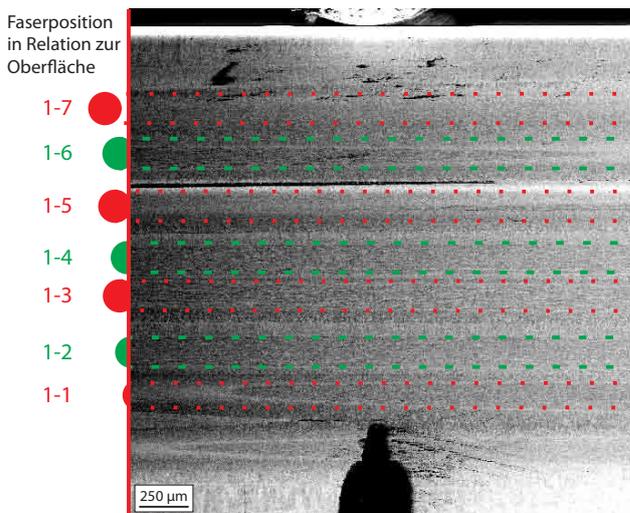
Es wird je eine Probe aus CVD-Wolfram (CVD-W), heißgepresstem (HP-MF) und nicht wärmebehandeltem (unbehandeltem) Mehrfaser- $W_f/W$  (U-MF) getestet. Die Herstellung der heißgepressten Probe ist in Abschnitt A.2 (Seite 139) und die der unbehandelten Probe in Abschnitt 3.3.2 (Seite 59) dargestellt. In Tabelle 4.3 sind die Abmessungen der getesteten Proben zusammengefasst. In Abbildung 4.26 sind die präparierten Oberflächen der Mehrfaserproben zu sehen. Bild (a) zeigt die unbehandelte Probe. Die Fasern sind an den länglichen Kornstrukturen zu erkennen und sind durch die gestrichelten Linien markiert. Fertigungsbedingt sind einige Fasern schräg zur Oberfläche positioniert und sind daher schräg angeschnitten.

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodentwicklung und Durchführung

Tabelle 4.3.: Abmessungen der im mikromechanischen Biegeversuch getesteten Proben

		<i>U-MF</i>	<i>HP-MF</i>	<i>CVD-W</i>
Probenhöhe	<i>h</i>	2,95 mm	2,05 mm	2,22 mm
Probenbreite	<i>b</i>	2,21 mm	2,44 mm	1,93 mm
Abstand Auflager	<i>L</i>	10 mm	10 mm	10 mm
Kerblänge	<i>a</i>	988 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$

**(a) Mehrfaserprobe, unbehandelt**



**(b) Mehrfaserprobe, heißgepresst**

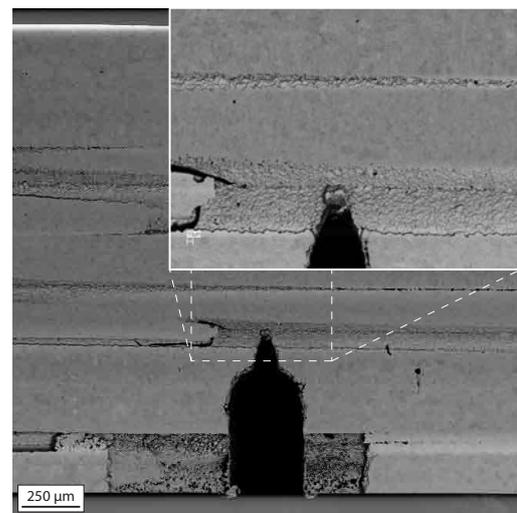


Abbildung 4.26.: Querschnitt an einer unbehandelten (a) und heißgepressten (b) Mehrfaserbiegeprobe. Bei der unbehandelten Probe ist der Anschnitt der ersten Faserlage dargestellt. Die gestrichelten Linien indizieren die Fasern in der Oberfläche. Die Vergrößerung in (b) zeigt die Kerbspitze im Detail.

In Farbe sind Positionen der Fasern in der ersten Faserlage in Relation zur Probenoberfläche dargestellt. Beispielsweise ist Faser 1-4<sup>8</sup> halb angeschnitten, während Faser 1-7 vollständig unter der Oberfläche liegt. Der Kerb wird in einen Bereich gelegt, in dem möglichst viele Fasern mittig durchgeschnitten werden. In Bild (b) ist die heißgepresste Probe dargestellt. Im Ausschnitt ist kein Unterschied in der Kornstruktur zwischen Faser und Matrix zu erkennen. Die Schnittebene ist anhand der vorhandenen Poren (konzentriert zwischen den Fasern, vgl. Abbildung A.3) festgelegt worden.

In Abbildung 4.27 sind die Kraft-Weg-Kurven (Biegekurven) der Versuche dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist die Kraft über den jeweiligen Probenquerschnitt normiert. Dabei wird die Kraft durch die Querschnittsfläche der Probe (abzüglich Kerb) geteilt. Die Normierung auf den Querschnitt ist nicht mit einer Berechnung von Spannungen zu verwechseln. Alle Proben zeigen zunächst einen linearen Kraftanstieg. Sowohl die heißgepresste Probe als auch die Probe aus CVD-W zeigen keine Anzeichen eines Risswachstums und versagen bei Erreichen einer Maximallast plötzlich und vollständig. Die Bruchkraft liegt bei der

<sup>8</sup>Die Nummerierung 1-4 bedeutet die erste Faser in der vierten Faserlage.

### 4.3. Mikromechanischer Biegeversuch mit Oberflächenüberwachung

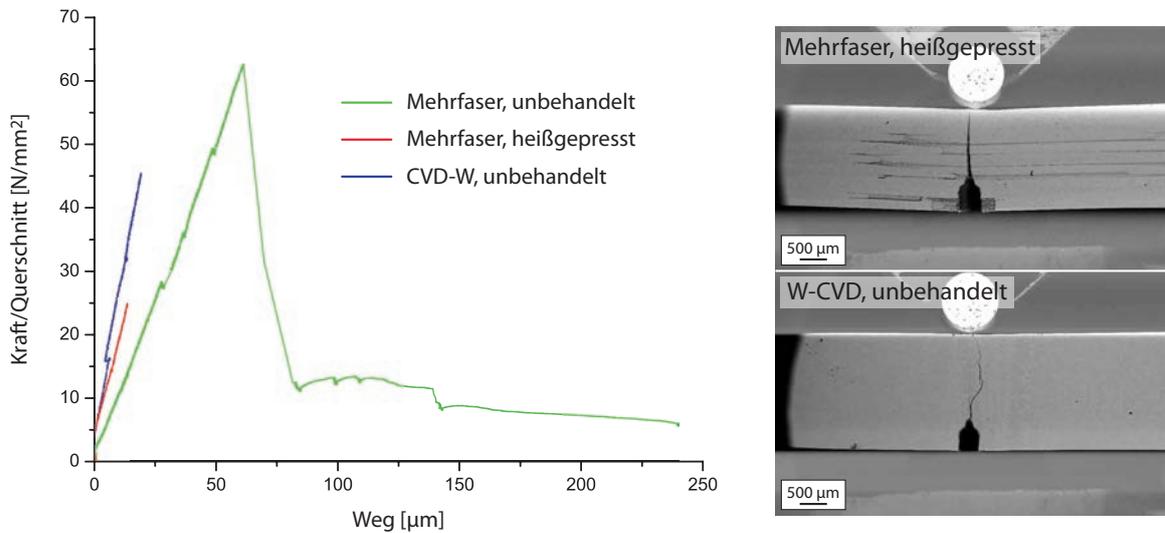


Abbildung 4.27.: Kraft-Weg-Kurven der mikromechanischen Biegeversuche von Mehrfaserproben (unbehandelt, heißgepresst) und CVD-W. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die Kraft mit dem Querschnitt der Proben normiert. Rechts sind Oberflächenaufnahmen der heißgepressten und der CVD-W-Probe nach dem Versagen dargestellt.

heißgepressten Probe bei 87,5 N und bei der CVD-W-Probe bei 140 N. Der Spannungsintensitätsfaktor  $K$  (Bruchzähigkeit) wird in Anlehnung an die ASTM-Norm E399 [120] für die heißgepresste Probe zu  $5,77 \text{ MPa m}^{0,5}$  und für die CVD-W-Probe zu  $9,78 \text{ MPa m}^{0,5}$  bestimmt. In Abbildung 4.27 sind rechts die Oberflächenaufnahmen der beiden Proben nach dem Versagen zu sehen. Der Rissverlauf ist bei beiden Proben relativ gerade. Der Verlauf bei der heißgepressten Probe deutet auf einen reinen Spaltbruch, der etwas gewundene Verlauf bei der CVD-W-Probe auf einen mehr oder weniger starken Anteil von Korngrenzenversagen hin.

Die unbehandelte Mehrfaserprobe zeigte kein abruptes Versagen, sondern vielmehr verschiedene Formen von Risswachstum. Aus diesem Grund wird der Versuchsablauf im Folgenden im Detail besprochen. In Abbildung 4.28 ist die Kraft-Weg-Kurve für diese Probe dargestellt. Die grünen gestrichelten Linien kennzeichnen ein Anhalten der Verschiebung und eine Aufnahme eines Oberflächenbildes. Nach Setzungen in der Versuchsanordnung (unsteter Bereich zu Beginn der Belastung) steigt die Last zunächst linear mit der Verschiebung (Bereich I). Bei 127 N wird die Rissinitiierung in der Matrix beobachtet. Dabei tritt ein Lastabfall von 2 N auf. Anschließend kommt es zu stabilem Risswachstum bei annähernd linearem Anstieg der Kraft auf 283 N (Bereich II). Ausgehend von der Kerbspitze bildet sich bei Rissinitiierung ein gerader Riss in der Matrix (Zeitpunkt 3 in Abbildung 4.29). Zusätzlich kommt es zu einer Ablösung in der Matrix oberhalb von Faser 1-2. Bei weiterer Belastung ist schrittweises Wachstum des Risses in der Matrix zu beobachten (Zeitpunkt 4 bis 6 in Abbildung 4.29). Der Riss wächst zunächst gerade, bis er Faser 1-2 erreicht (Zeitpunkt 3 bis 5). Bei weiterer Belastung öffnet sich die Matrix zwischen Faser 1-1 und Faser 1-2 (Zeitpunkt 6) quer zur ursprünglichen Rissrichtung. Die Öffnung entsteht an der Stelle, an der sich die bei der Herstellung durch W-CVI zunächst unabhängig aufwachsende Bereiche der Matrix (sog. Ma-

4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

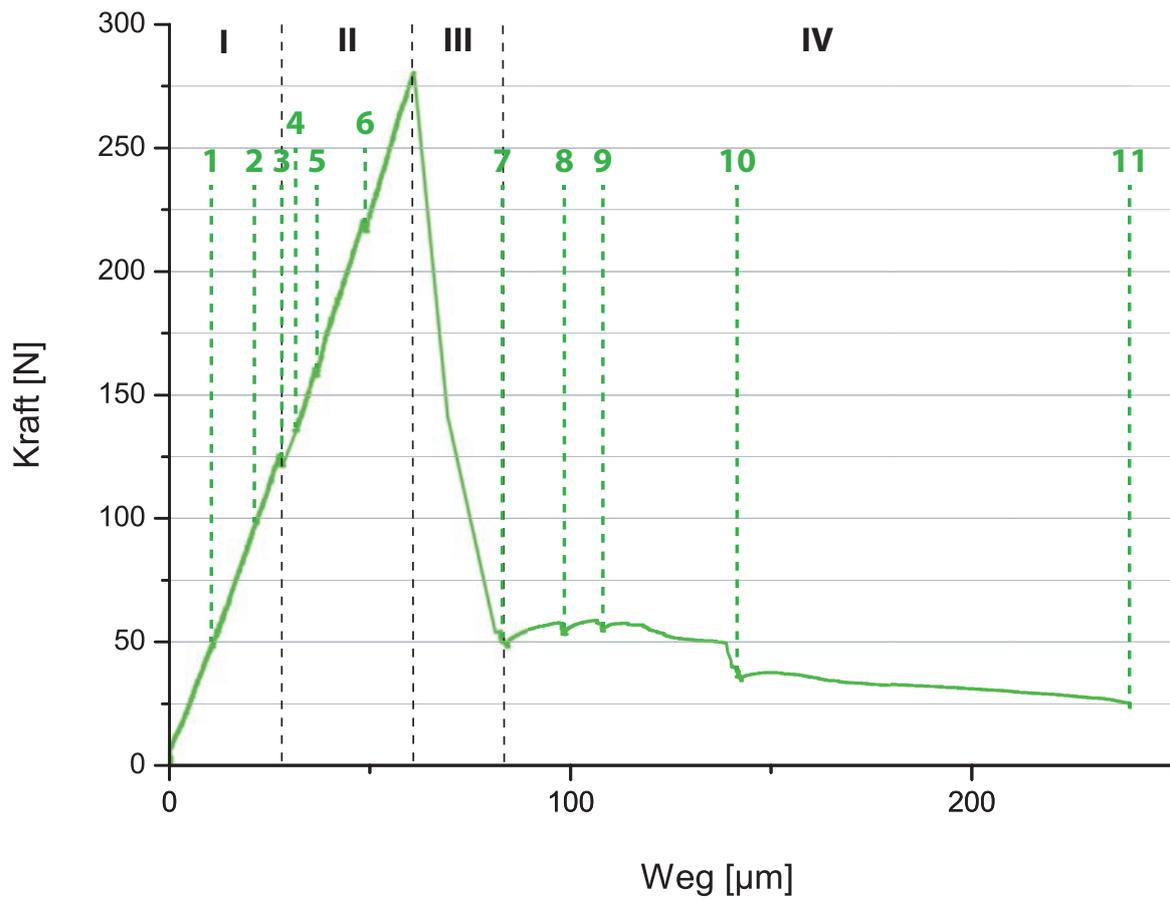


Abbildung 4.28.: Kraft-Weg-Diagramm eines oberflächenüberwachten Biegeversuches an einer unbehandelten Mehrfaserverbundprobe. Grüne gestrichelte Linien indizieren einen Verschiebungsstopp und Oberflächenbeobachtung.

### 4.3. Mikromechanischer Biegeversuch mit Oberflächenüberwachung

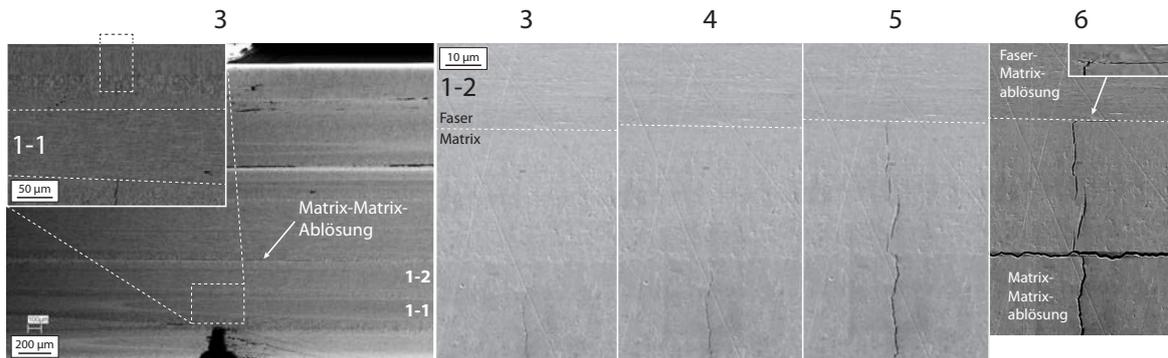


Abbildung 4.29.: Oberflächenaufnahmen der unbehandelten Mehrfaserbiegeprobe zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Übersichtsaufnahme und die Detailvergrößerungen zum Zeitpunkt 3 zeigen die Rissinitiierung und dessen Anhalten, außerdem die Überbrückung durch Faser 1-1. Zeitpunkte 4 bis 6 zeigen stabiles Risswachstum in der Matrix, zunächst senkrecht zu Faser 1-2, dann quer zur ursprünglichen Richtung (Zeitpunkt 6).

trixmantel der Faser) treffen. Zusammen mit der zum Zeitpunkt 3 gebildeten Ablösung ist der Matrixmantel um Faser 1-2 zu diesem Zeitpunkt vollständig abgelöst und überbrückt den Riss.

Bei Erreichen der Maximallast folgt ein abrupter, starker Lastabfall auf 50 N (Bereich III). Abbildung 4.30 zeigt eine Übersichtsaufnahme zum Zeitpunkt 7. An der Oberfläche ist ein Riss durch einen Großteil der Probe zu sehen. Die Probe hat nicht vollständig versagt (siehe Detailaufnahme) und kann noch Last tragen (ca. 50 N). Der Riss ändert mehrmals die Richtung und spaltet sich teilweise auf. Er wird durch einige Fasern (Faser 1-2 und Faser 1-4) überbrückt. Andere Fasern werden durchschnitten. Es ist auffällig, dass sich im Vergleich zum Zeitpunkt 6 an Faser 1-2 eine neue Bruchebene ausgebildet hat. Außerdem ist die vorher überbrückende Faser 1-1 gebrochen. Bei weiterer Belastung kommt es zu einem unsteten Verlauf mit mehreren kleinen Lastabfällen (Bereich IV). Dabei kann – außer zwischen Zeitpunkt 9 und 10 – keine signifikante Veränderung am Oberflächenriss beobachtet werden. Es ist allerdings ein Öffnen der abgelösten bzw. gebrochenen Bereiche auf der gesamten Oberfläche zu erkennen. Bei einem Lastabfall kurz vor Zeitpunkt 10 schreitet der Riss auch an der Oberfläche voran (siehe Abbildung 4.30 Zeitpunkt 10). Der unstete Rissverlauf führt bei starker Durchbiegung zu einer Verkeilung der Bruchebenen. Dies ist besonders beim Matrixmantel der Faser 1-2 und bei der Faser 1-4 zu erkennen. Zum Zeitpunkt 11 wird der Biegeversuch beendet, obwohl die Probe noch nicht vollständig gebrochen ist. Um die Bruchflächen beurteilen zu können, wurde die Probe nachträglich unter Zugbelastung auseinandergezogen.

In Abbildung 4.31 ist die Bruchfläche der versagten Probe abgebildet. Anhand der Bruchfläche kann ein genauerer Einblick in die aufgetretenen Mechanismen gewonnen werden. Unterschiedliche Ebenen in der Bruchfläche deuten auf Rissüberbrückungs- und Rissablenkungsergebnisse hin. In der Matrix zeigt sich die typische Mischung aus Korngrenzenversagen und Spaltbruch (siehe tomographische Untersuchungen). Bei den Fasern ist neben reinem Spaltbruchversagen auch Spaltbruchversagen mit plastischen Anteilen zu beobachten. Einzelne Fasern sind vollständig duktil gebrochen. Das Aussehen der Bruchoberflächen kann einen Hinweis auf die Wachstumsrichtung des Risses geben. Im Falle der Matrix ist eine Beurteilung

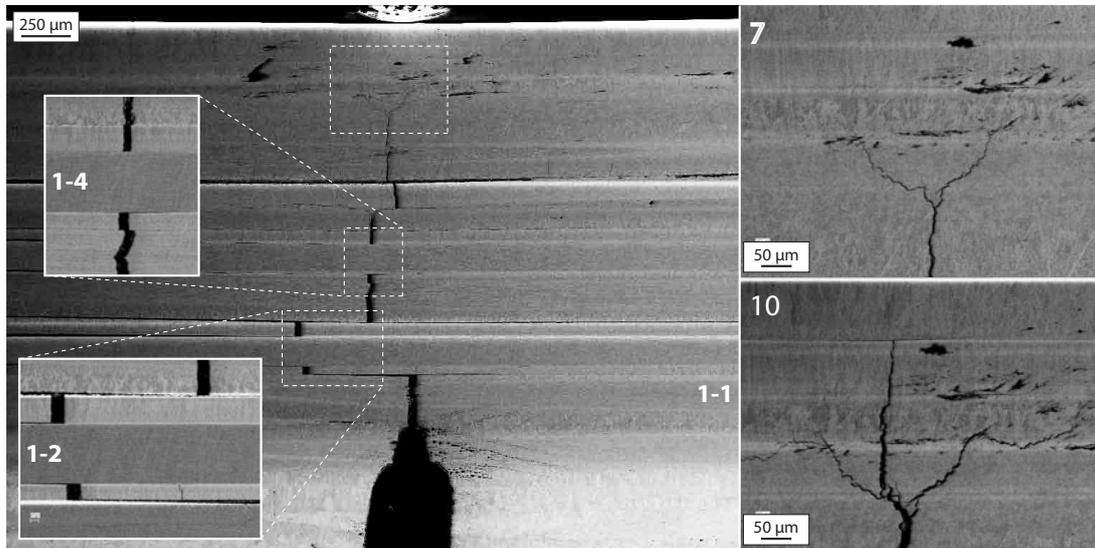


Abbildung 4.30.: Oberflächenaufnahmen der unbehandelten Mehrfaserbiegeprobe zu verschiedenen Zeitpunkten nach einem massiven Lastabfall. Zeitpunkt 7 zeigt den Zustand unmittelbar nach diesem Ereignis und im Detail das Ende des Risses. Zeitpunkt 10 zeigt eine Auffächerung der Risspitze bei fortschreitendem Versuch.

aufgrund der Oberflächenstrukturierung nicht möglich. Vergleicht man die Rissausbreitung bzw. Versagensrichtung in den Fasern, lässt sich keine bevorzugte Rissausbreitung feststellen. Dies deutet darauf hin, dass der Rissfortschritt nicht stetig und nicht nur in eine Richtung stattgefunden hat. An mehreren Fasern werden Ablösungen festgestellt. Desweiteren finden sich große Bereiche, in denen Ablösungen innerhalb der Matrix (Matrix-Matrix-Ablösungen) zu erkennen sind. Diese können ganze Bereiche mit mehreren Fasern umfassen oder aber nur einzelne Fasern enthalten (Faser + Matrixmantel). Die Ablösung findet bevorzugt an Stellen statt, an denen bei der Matrixabscheidung zunächst unabhängig aufwachsende Bereiche aufeinandertreffen.

Integriert man die Kraft-Weg-Kurve, erhält man eine Aussage über die Energieaufnahme während der unterschiedlichen Phasen des Versagens. Im Bereich I vor der Bildung eines Matrixrisses werden 10% der Gesamtenergie aufgenommen, im Bereich II, während des stabilen Risswachstums, 36%. Bei der Bildung des großen Lastabfalls sind es weitere 17% (Bereich III). Im Bereich 4 wird durch ein Verkeilen der Bruchflächen in Kombination mit dem Abgleiten von Grenzflächen (Faser-Matrix und Matrix-Matrix) 37% der Gesamtenergie verbraucht. Im Vergleich zu einer Probe ohne zähigkeitssteigernde Mechanismen (nur Matrix) ist die Energieaufnahme bei  $W_f/W$  ca. 10 mal größer. Es wird eine 5 mal höhere Energie verbraucht, bevor die maximale Belastungsfähigkeit der Probe erreicht wird.

Die Probe kann nach der Rissinitiierung eine steigende Last ertragen. Das heißt, die Bruchzähigkeit steigt mit zunehmender Risslänge. In Anlehnung an ASTM E399 [120] kann die Bruchzähigkeit  $K$  bestimmt werden. Für diese Bestimmung muss die jeweils aktuelle Risslänge bekannt sein. In einem inhomogenen Verbundwerkstoff wie  $W_f/W$  ist die Ermittlung

### 4.3. Mikromechanischer Biegeversuch mit Oberflächenüberwachung

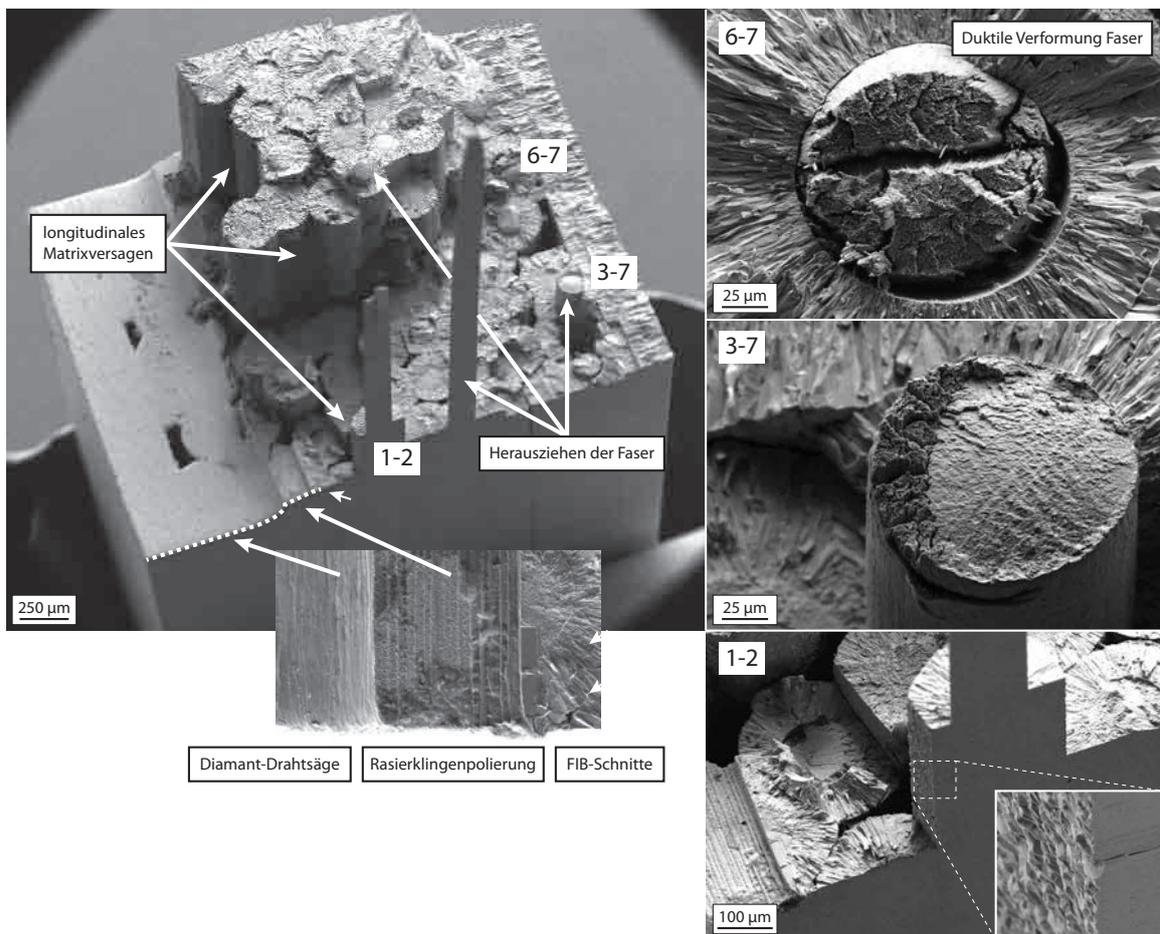


Abbildung 4.31.: REM-Aufnahme der Bruchebene einer unbehandelten Mehrfaserbiegeprobe. Es sind folgende Bruchmechanismen zu beobachten: Longitudinales Matrixversagen und Abgleiten von Matrix-Matrix-Grenzflächen (z. B. Faser 1-2); Herausziehen von Fasern und damit das Abgleiten von Faser-Matrix-Grenzflächen (z. B. Faser 3-7); duktile Verformung von Fasern (z. B. Faser 6-7). Außerdem sind viele unterschiedliche Bruchebenen zu erkennen. Gut zu erkennen ist die Kerbung (siehe Detail).

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

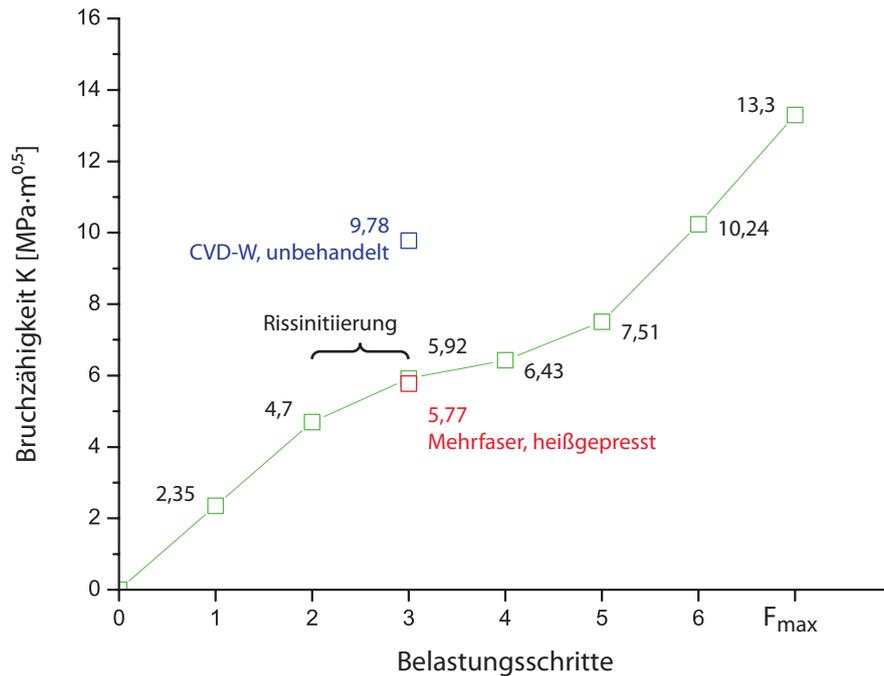


Abbildung 4.32.: Bruchzähigkeit  $K$  ermittelt in Anlehnung an ASTM E 399 für die unbehandelte Mehrfaserprobe. Die Bruchzähigkeit ist für die einzelnen Belastungsschritte und die maximale Last aufgetragen. Für die Berechnung wurde eine konstante Risslänge entsprechend der Kerblänge verwendet. Für die heißgepresste Probe und die CVD-W-Probe sind die maximale Bruchzähigkeit aufgetragen.

der Risslänge aus der Oberflächenbeobachtung nicht möglich [126]. Aus diesem Grund wird für die Berechnung von  $K$  die initiale Risslänge, d. h. die Länge des Kerbs, verwendet. Durch die Zunahme der Belastung steigt  $K$  trotz einer konstanten Risslänge. Die wahren Werte liegen mit großer Wahrscheinlichkeit höher. Die berechneten Werte sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Die Bruchzähigkeit bei Rissinitiierung ist vergleichbar mit der der heißgepressten Probe und geringer als die der CVD-W-Probe. Die wichtige Erkenntnis ist aber, dass die Bruchzähigkeit aufgrund zähigkeitsteigernder Mechanismen um mindestens 120 % zunimmt, bevor die Belastungsfähigkeit der Probe abnimmt.

## 4.4. Diskussion und Zusammenfassung

### 4.4.1. Versuchsmethoden

**Tomographie** In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung tomographische Rekonstruktionen von Wolframproben bis zu einem Durchmesser von 1 mm generiert werden können. Dabei kann eine Auflösung im niedrigen Mikrometerbereich erzielt werden, die ausreichend ist, um das Bruchverhalten und die Wechselwirkung zwischen Faser und Matrix in  $W_f/W$  zu beobachten. In diesem Verbundwerkstoff bestehen sowohl Fasern als auch Matrix aus derselben Phase (Wolfram) und haben damit denselben Absorpti-

onskoeffizienten. Aus diesem Grund können gebrochene Bereiche gut identifiziert, Faser und Matrix in der Regel aber nicht unterschieden werden. Ist eine Grenzschicht mit ausreichender Dicke vorhanden ist es möglich Faser und Matrix zu unterscheiden. Bei einer räumlichen Auflösung von  $1,5\ \mu\text{m}$  (Versuch MA 1117) können Grenzflächen mit einer Dicke im Bereich von  $1\ \mu\text{m}$  dedektiert werden (vgl. z. B. Abbildung 4.21). Die Detektion wird dabei durch den Phasenkontrast der Grenzflächen unterstützt.

Die tomographischen Rekonstruktionen an Wolfram werden durch Artefakte (vgl. Darstellung in Abschnitt 4.1.1.2) überlagert. Dazu gehören Ringartefakte, Strahlverhärtung und sehr ausgeprägte Kanteneffekte. Die Ringartefakte werden weitgehend durch eine Korrektur vor der Rückprojektion ausgeglichen (siehe Abschnitt 4.2.1). Solche, die nicht entfernt werden können, sind gut an ihrer charakteristischen Struktur zu erkennen. Die Verwendung von weißer Röntgenstrahlung verstärkt das Problem der Strahlverhärtung. Durch die Verwendung spezieller Filter werden die Effekte abgeschwächt. Allerdings ist weiterhin eine Variation des Absorptionskoeffizienten und damit der Grauwerte innerhalb der eigentlich homogenen Probe vorhanden. Im Übergangsbereich zwischen Wolfram und einem gebrochenen Bereich treten Kanteneffekte auf. Bei zunehmender Rissöffnung werden die Proben inhomogener und der Effekt verstärkt sich. Beispielsweise ist im Einzelfaserzugversuch (vgl. Abbildung 4.13) im Bereich der Fasereinschnürung sehr wenig, und im Bereich der Grenzflächenablösungen sehr viel Wolfram vorhanden.

Durch diese Artefakte wird eine detailgetreue Segmentierung der Tomogramme erschwert. Für eine Beurteilung von Details (z. B. Rissüberbrückung im rekristallisierten Fall Abbildung 4.21) oder für die quantitative Bewertung (z. B. Grenzflächenablösung Abbildung 4.15) werden daher unsegmentierten Aufnahmen verwendet. Dabei werden Kontrast und Helligkeit optimiert. Um Variationen innerhalb des Tomogramms zu minimieren ist es sinnvoll, vor der Nachbearbeitung das Bild auf den interessanten Bereich zu verkleinern (z. B. nur eine bestimmte Faser in Mehrfaserproben Abbildung 4.17 (c)). Für die Bewertung von Geometrieverhältnisse (z. B. unterschiedliche Rissebenen), bei denen Details nicht ausschlaggebend sind, ist eine Segmentierung mit anschließender Volumenkonstruktion sehr hilfreich (vgl. Abbildung 4.17 (b)).

Durch die Beschränkungen im Messbereich (Sichtfeld  $1\ \text{mm}$ ) ist es wichtig, Maßnahmen für die Lokalisierung des Risses zu ergreifen. Alle Proben mit gleichmäßigem Durchmesser haben an zufälligen Fehlstellen entlang der gesamten Probenlänge versagt. Solche Fehlstellen sind z. B. eine Folge der Bearbeitung durch Funkenerosion. Aus diesem Grund ist diese Technik ohne Nachbehandlung (z. B. Schleifen) nicht für eine Probenherstellung geeignet. Eine runde Kerbe mit einem Radius von  $80\ \mu\text{m}$  ist als Risseinleitungspunkt nicht ausreichend. Ein zusätzlicher Schnitt mit einem fokussiertem Ionenstrahl verringert dem Kerbradius stark und kann zur Rissinitiierung führen. Am effektivsten ist eine Verringerung des Durchmessers im Messbereich. Dies bewirkt sowohl bei Zugproben als auch Biegeproben eine geeignete Lokalisierung. Eine Variationen im Durchmesser erschwert aber vor allem bei Biegeversuchen (mehrachsiger Spannungszustand) die quantitative Auswertung.

Ein schrittweiser mechanischer Test erlaubt es, den Mechanismus der Rissausbreitung zu beobachten. Eine Untersuchung mit stabiler Rissausbreitung ist nur für Biegeversuche möglich. Durch die abnehmende Spannung mit zunehmender Nähe zur neutralen Faser kommt es zu einem Anhalten des Risses in der Matrix. Bei den Zugversuchen hingegen wirkt über den gesamten Querschnitt eine gleichmäßige Spannung. Bei Überschreiten der Materialfestigkeit kommt es zu einem vollständigen Versagen der Matrix. Im Fall von Einzelfaserproben kann für einen Zugversuch mit folgender Formel abgeschätzt werden, ob die Faser die Rissinitiierung

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

übersteht oder sofort versagt [21]:

$$r_{\text{ges}} \leq r_{\text{f}} \sqrt{\frac{\sigma_{\text{f,u}}}{\sigma_{\text{m,u}}}} \quad (4.14)$$

mit  $r_{\text{ges}}$  : Gesamtradius Zugprobe [m]  
 $r_{\text{f}}$  : Faserradius [m]  
 $\sigma_{\text{f,u}}$  : Zugfestigkeit Faser [MPa]  
 $\sigma_{\text{m,u}}$  : Zugfestigkeit Matrix [MPa]

Es wird deutlich, dass für rekristallisierte Proben, bei denen die Zugfestigkeit von Matrix und Faser ungefähr gleich sind (vgl. Tabelle 2.1), keine erfolgreichen Zugversuche möglich sind. Dieser Zusammenhang gilt für linear elastische Materialien. Im Zugversuch mit duktilen Fasern ist aufgrund der Plastizität ein größerer Probenradius möglich.

**Mikromechanische Biegeversuche** Eine geeignete Oberflächenpräparation ermöglicht die Beobachtung des Bruchverhaltens während Biegeversuchen an Proben bis zu einer Länge von 10 mm. Die Oberflächenüberwachung ermöglicht die Detektion der Rissinitiierung, falls diese an der beobachteten Oberfläche stattfindet. Durch einen gezielten FIB-Schnitt an einer konventionell hergestellten Kerbe (Drahtsäge + Rasierklingepolierung) mit kleinem Radius kann dies erreicht werden. Bei Untersuchungen an einer Verbundwerkstoffprobe kann durch halbes Anschleifen der ersten Faserlage die Wechselwirkung des Risses mit dieser Faserlage beobachtet werden. Allerdings wird das Bruchverhalten durch die freie Oberfläche beeinflusst. Es können keine Aussagen über den Rissverlauf im Inneren der Proben getroffen werden. Durch die Anlehnung an die ASTM-Norm E399 können Abschätzungen für die Bruchzähigkeit getroffen werden.

#### 4.4.2. Bruchverhalten

**Matrix** Die Matrix von  $W_{\text{f}}/W$  besteht aus chemisch abgeschiedenen Wolfram, das in einer kolumnaren Kornstruktur aufwächst. Beim Aufwachsen auf eine Faser entsteht deshalb eine strahlenförmige Struktur mit nach außen größer werdenden Körnern. Die Matrix versagt in einer Mischung aus Spaltbruch und Korngrenzenversagen, wobei Spaltbruch tendenziell bei größeren Körnern auftritt. Eine Mischung dieser Versagensarten ist bei Wolframgrundmaterialien oft zu beobachten (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die Wachstumsrichtung der chemischen Abscheidung beeinflusst die Ausbildung des Risses. Stellen, an denen sich zunächst separat aufwachsende Bereiche treffen, bilden eine Grenzflächen innerhalb der Matrix. Die Rissausbreitung entlang dieser Grenzflächen ist einfacher als innerhalb homogen aufgewachsener Bereiche, was das Auftreten von vielen Ablösungen an solchen Grenzflächen bestätigt.

Die Bruchzähigkeit von CVD-Wolfram bei RT wurde in der Untersuchung von Du [24] zu  $6,76 \text{ MPa m}^{0,5}$  und bei den Untersuchungen von Murphy et al. [80] zu  $4 \text{ MPa m}^{0,5}$  ermittelt. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen liegen die in den makroskopischen Biegeversuchen gemessenen Werte für reines CVD-Wolfram, heißgepresstes Wolfram und für die Rissinitiierung in unbehandelten Mehrfaserproben in derselben Größenordnung (vgl. Abbildung 4.32). Die maximal gemessene Zugfestigkeit liegt im Bereich von 400 MPa. Dies entspricht der Größenordnung von rekristallisiertem Wolfram (vgl. Tabelle 2.1). Die durchgeführten Versuche

sind nicht speziell für eine quantitative Bestimmung der Zugfestigkeit ausgelegt (u. a. gekerbte Proben, inhomogenes Material) und die Anzahl der Messungen ist für eine abgesicherte Bestimmung zu gering.

Die Wärmebehandlung bei 2000 K führt zu keiner signifikanten Änderung der Mikrostruktur in CVD-Wolfram (vgl. z. B. Abbildung 4.20 und Abbildung 4.23). Vergleicht man die Biegekräfte bei Rissinitiierung in der Matrix von Einzelfaserproben und beim Versagen von reinen CVD-W-Proben (vgl. Tabelle 4.2), kann kein signifikanter Unterschied zwischen unbehandelten und wärmebehandelten Proben festgestellt werden. Die Untersuchungsergebnisse führen zu dem Schluss, dass die Rekristallisationstemperatur in CVD-W größer als 2000 K ist. Die Rekristallisationstemperatur ist stark von der Verformungshistorie und der chemischen Reinheit abhängig [29]. Durch die kraft- und damit spannungsfreie Abscheidung und der hohen chemischen Reinheit von CVD-Wolfram sind kaum Rekristallisationskeime vorhanden. Dies führt zu einer stark erhöhten Rekristallisationstemperatur.

**Faser** Bei der Faser werden verschiedene Bruchformen festgestellt. Zum einen ein vollständig duktiler Bruch (z. B. Einzelfaserzugversuch, unbehandelte Einzelfaserbiegeproben), eine Mischung aus Spaltbruch mit duktilen Anteilen oder reines Spaltbruchversagen (z. B. Mehrfaserzugprobe). Die Art des Versagens ist stark von der Haftung zwischen Faser und Matrix abhängig. Bei zu geringer Ablösung wird ein Spaltbruchversagen begünstigt.

Bei vollständig duktilem Bruch kommt es zu einer Einschnürung, gefolgt von einem Bruch mit einer wabenförmigen Struktur (vgl. Abbildung 4.16). Eine typische vulkankegelförmige Bruchform oder Fremdphasen als Rissinitiator sind nicht zu erkennen. Diese Bruchform ist typisch für gezogenen Wolframdraht (vgl. Beschreibung in [127]). An den elongierten Körnern kommt es als Folge von spannungsinduzierter Querkontraktion an seitlichen Korngrenzen zu Ablösungen (Schwäche der Korngrenzen Abschnitt 2.1.2). Dies findet nur in einem bestimmten Bereich statt, das Korn an sich bleibt noch fest verankert. Das einzelne Korn agiert dann als unabhängige Zugprobe aus hochreinem Material (vgl. Bruchverhalten von Einkristallen) und verformt sich ideal duktil bis zu einem sehr kleinem Durchmesser.

Die Fließspannung und Bruchdehnung von duktilen Verstärkungen in einer elastischen (spröden) Matrix sind stark von der auf sie ausgeübten Zwangsbedingung (Haftung, Eigenspannungen usw.) abhängig [56]. Diese Tatsache gilt auch für die Wolframfasern in  $W_f/W$  und wurde mit Hilfe des tomographischen Zugversuch quantitativ untersucht (vgl. Abschnitt 4.2.3.1). Die ermittelte Bruchdehnung liegt bei über 100 % im Vergleich zu 2 bis 3 % bei konventionellen Zugversuchen (ohne Zwangsbedingung). Die Festigkeit bezogen auf den unverformten Faserquerschnitt ist in beiden Fällen vergleichbar, die wahre Spannung beträgt bei Versagen über 3000 MPa (vgl. Tabelle 1.2 und Abbildung 4.14).

Die plastische Formänderungsarbeit bestimmt die Energieaufnahmefähigkeit der duktilen Verformung. Durch eine einfache Abschätzung läßt sich die Formänderungsarbeit  $W_f$  aus der mittleren Kraft  $\bar{F}$ , mit der die Faser gedehnt wird und der Rissöffnung  $u$ , also der Dehnung selbst, berechnen (vgl. Gleichung 4.5):

$$W_f = \bar{F} \cdot u = 38 \text{ N} \cdot 90 \mu\text{m} = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ N m}$$

Der Anteil der elastische Dehnung ist weniger als 1 %, weshalb  $W_f$  in guter Näherung der plastischen Formänderungsarbeit  $W_{\text{fpl}}$  entspricht. Durch eine Normierung auf das verformte Volumen ergibt sich die spezifische plastische Formänderungsarbeit zu:

$$w_{\text{fpl}} = \frac{W_{\text{fpl}}}{r_f^2 \pi \cdot u_{\text{ab}}} \approx 3,2 \cdot 10^3 \text{ MJ m}^{-3}$$

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

Berechnet man  $w_{\text{fpl}}$  aus Gleichung 2.6, muss der Parameter für die Zähigkeit zu  $\chi_W = 1,5$  angepasst werden. Gleichung 2.7 kann für  $W_f/W$  wie folgt angepasst werden:

$$\chi_W = 1,25 \frac{u_{\text{max}}}{r_f} \quad (4.15)$$

Die ursprüngliche Gleichung 2.7 wurde von Ashby et al. [56] aus Zugsuchen an Einzelfaserproben mit Bleifasern mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm in einer Glasmatrix ermittelt. Die Abweichungen für  $W_f/W$  sind möglicherweise eine Folge des Werkstoffes bzw. Kornstruktur des gezogenen Wolframdrahtes oder der geringeren Faserdurchmesser. Weitere Untersuchungen an Einzelfaserzugproben können die neue Abschätzung absichern.

Oft wird die spezifische Formänderungsarbeit  $w_f$  aus der Spannungs-Dehnungs-Messung an Einzelfaserzugversuchen (ohne Zwangsbedingung) ermittelt (z. B. in Pemberton et al. [23]). Für Wolframdraht beträgt die so ermittelte  $w_f = 54 \text{ MJ m}^{-3}$  (im Vergleich dazu  $w_f = 150 \text{ MJ m}^{-3}$  für Stahlfasern [23]). Im Vergleich zu der wirklich aufgetretenen spezifischen Formänderungsarbeit ist das eine massive Unterschätzung. Vergleicht man hingegen den absoluten Wert der Formänderungsenergie (ermittelt aus der Kraft-Verschiebungs-Kurve)  $W_f = 14,4 \cdot 10^{-3} \text{ N m}$ , ergeben sich vergleichbare Energien, wobei die Werte ohne Zwangsbedingung etwas höher sind. Bei der Berechnung der spezifischen Formänderungsarbeit aus dem Spannungsverlauf entsteht die Abweichung aus der Annahme eines homogenen Materialverhaltens über die gesamte Messlänge. In Wahrheit konzentriert sich die plastische Formänderung auf einen sehr kleinen Bereich. Die Ausdehnung dieses Bereiches ist für das Material spezifisch. Aus diesem Grund sind die absoluten Energieaufnahmen vergleichbar. Der geringere Wert im Verbundwerkstoff kann eine Folge davon sein, dass die Ausbildung der plastischen Zone durch die Zwangsbedingung (Grenzflächenhaftung) eingeschränkt ist. Ist das der Fall, kann eine optimale Ablöselänge bestimmt werden, bei der maximale Energie verbraucht wird. Ein weiterer Grund kann sein, dass es im Verbundwerkstoff außerhalb der abgelösten Bereiche zu keiner Verformung in der Faser kommt. Anders als für die Spannungsmessung ist auch ein Einfluss der Probengeometrie (z. B. Faserdurchmesser) auf die Ausbildung der plastischen Zone denkbar. Für eine gesicherte Bewertung der einzelnen Beiträge sind weitere Untersuchungen notwendig.

Es wird deutlich, dass die duktile Faser ein erhebliches Potential zur Energieaufnahme besitzt. Durch die Konzentration der Formänderungsarbeit auf eine kleine plastische Zone ist eine Abschätzung aus einer klassischen Spannungs-Dehnungskurve nicht zulässig. Die Berechnung aus einer Kraft-Weg-Messung ist dagegen eine gute Näherung. Dies führt zu dem Schluss, dass sich die plastische Zone in der Wolframfaser (-draht) auf einen Bereich von 50 bis 100  $\mu\text{m}$  beschränkt. Eine Ablösung in dieser Größenordnung ist ausreichend, um eine maximale Energieaufnahme durch plastische Deformation zu erreichen.

Eine Wärmebehandlung bei 2000 K führt zu einer Rekristallisation der Fasern. Die elongierte Kornstruktur geht verloren (siehe Abbildung 4.23). Die getesteten Proben zeigen eine Mischung aus Spaltbruch und Korngrenzenversagen ohne ein Anzeichen duktiler Verformung. Die Biegekräfte und die Dehnung, die zu einem Faserversagen führen, waren nach der Wärmebehandlung etwas geringer. Durch die Rekristallisation verringert sich die Festigkeit. Dies und die fehlende Duktilität führt zu einer Verringerung der Bruchdehnung.

**Verbundwerkstoff** Bei der Diskussion des Bruchverhalten des Verbundwerkstoffes insgesamt wird zwischen dem Modellsystem mit nur einer Faser und Proben mit mehreren Fasern unterschieden.

Bei den *Einzelfaserproben* wird im unbehandelten Zustand bei allen getesteten Proben eine Überbrückung des Risses, gefolgt von einer starken plastischen Deformation der Faser, beobachtet. Dies ist sowohl im Zugversuch (siehe z. B. Abbildung 4.16) als auch im Biegeversuch (siehe z. B. Abbildung 4.20) der Fall. Nach dem Matrixversagen kommt es aufgrund der zunehmenden Spannung in der Faser zunächst zu einer Querkontraktion und als Folge davon durch genügend schwache Grenzflächen zu einer Ablösung zwischen Faser und Matrix. Bei zunehmender Belastung nimmt diese Ablösung zu und es kommt zu einer plastischen Verformung und damit einer Einschnürung. Schließlich versagt die Faser vollständig duktil (siehe Beschreibung oben). Die Bruchposition befindet sich in der Regel in einer Ebene mit dem Matrixbruch. Die unterschiedlichen Niveaus in den Bruchbildern sind eine Folge der plastischen Dehnung. Die Ausprägung der Ablösung ist vom Spannungszustand in den Proben abhängig. Als Folge der plastischen Einschnürung und der Bruchposition kommt es zu keiner Energiedissipation durch das Herausziehen der Faser (vgl. Abbildung 4.13).

Bleibt die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix während der Wärmebehandlung intakt, zeigen auch diese Proben eine Rissüberbrückung durch die Faser. Durch die verringerte Festigkeit und fehlende Duktilität versagt die Faser bereits bei geringer Dehnung (siehe oben). Mit Hilfe tomographischer Beobachtung (vgl. Abbildung 4.21) und durch einen Lastabfall im Kraft-Verschiebungs-Diagramm (vgl. Abbildung 4.19) kann die Überbrückung deutlich nachgewiesen werden. Die Bruchebene in der Faser ist bei diesen Versuchen nicht notwendigerweise auf der gleichen Ebene wie der Matrixbruch. Bei einer Probe kann ein reibungsbehaftetes Herausziehen qualitativ beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.21). Übersteht die Grenzfläche die Wärmebehandlung nicht, durchschreitet der Riss die Faser sofort (vgl. Abbildung 4.22). Aufgrund der feinkörnigeren Strukturen im Bereich der Faser wird eine Ablenkung des Risses (an den Korngrenzen) begünstigt. Dadurch ergibt sich eine stufenförmige Rissform, welche aber keinen Einfluss auf den Bruchwiderstand hat.

Der Überbrückungsmechanismus in der wärmebehandelten Probe ist qualitativ mit dem Mechanismus im unbehandeltem Zustand vergleichbar. In Abbildung 4.33 ist die Biegekurve für eine unbehandelte und eine rekristallisierte Probe bei Faserversagen dargestellt. Die Überbrückungskraft und die Kraft, an der Faserversagen auftritt, sind in beiden Fällen vergleichbar. Das deutet auf eine vergleichbare Festigkeit hin. Die Dauer (Ausmaß der Dehnung) über die Überbrückung stattfindet, ist im rekristallisierten Fall viel geringer. Aus diesem Grund ist auch die Energieaufnahme in diesem Fall geringer. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass verringerte Energieaufnahme nach der Wärmebehandlung nicht vorrangig durch Abnahme der Festigkeit bedingt ist, sondern hauptsächlich eine Folge der nicht mehr vorhandenen Duktilität ist. Dies gilt zumindest unter Biegebelastung.

Betrachtet man die *Mehrfaserproben*, ist eine Unterscheidung zwischen den Miniaturproben und den makroskopischen Biegeprobe sinnvoll. In den miniaturisierten Mehrfaserproben sind aufgrund der eingeschränkten Probengröße nur wenige Fasern enthalten. Mechanismen der Zähigkeitssteigerung wirken jedoch erst im Rissnachlauf. Aus diesem Grund kommen sie bei diesen Proben nicht vollständig zum Tragen. Eine Zähigkeitssteigerung ist nur möglich, wenn es bei einem Matrixversagen zu Grenzflächenablösungen bzw. einem Umgehen und dadurch zu einem Intaktbleiben von Fasern kommt. Bei den hier getesteten Proben sind die Grenzflächen weniger hoch entwickelt als bei den Einzelfaserproben, weshalb es nur begrenzt zu Ablösungen kommt. Aus diesen Gründen wurden bei den Mehrfaserproben im Biegeversuch keine zähigkeitssteigernden Mechanismen beobachtet.

Im Zugversuch (vgl. Abbildung 4.17) kann die Aufspaltung des Risses und eine dadurch be-

4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

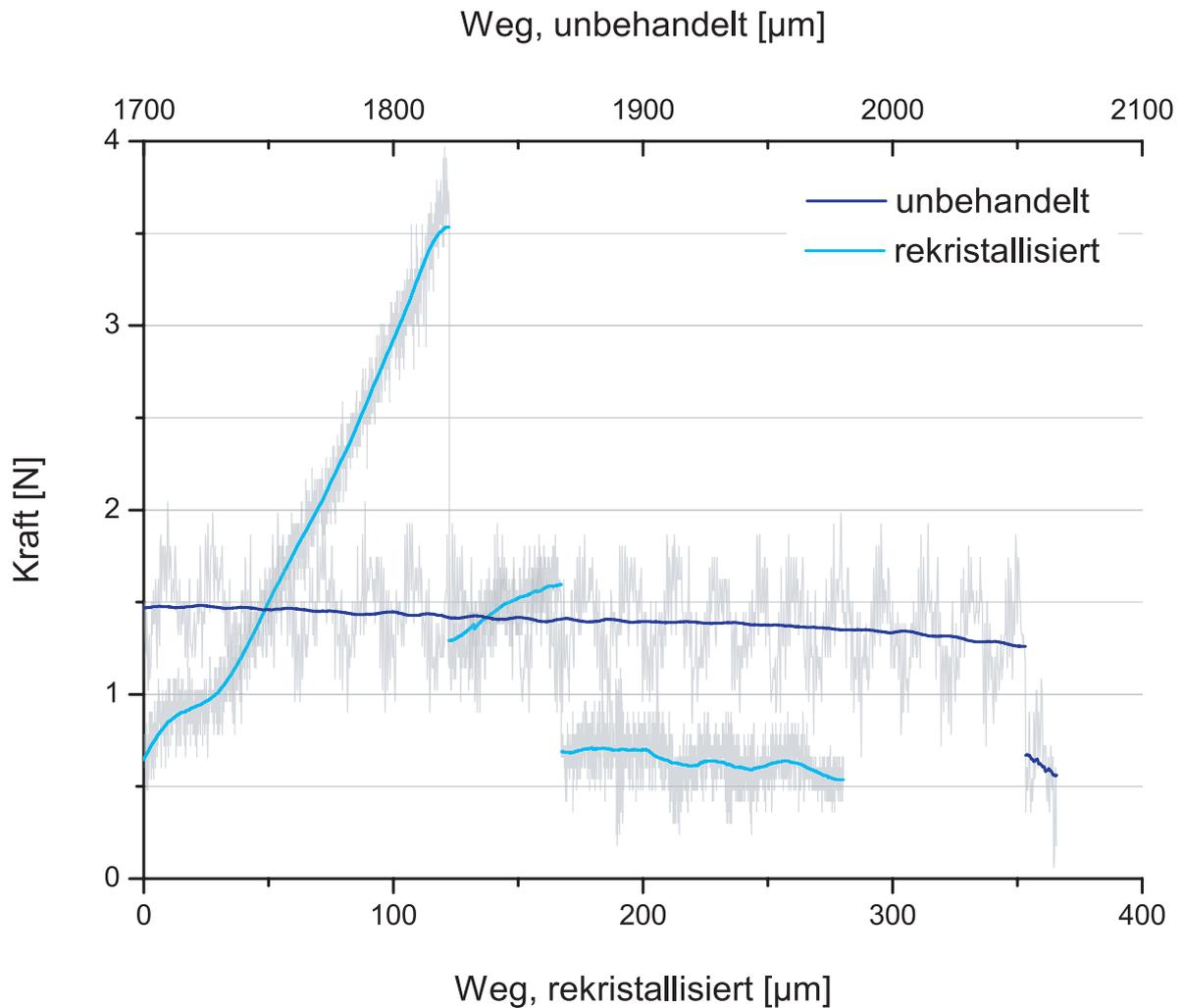


Abbildung 4.33.: Kraft-Weg-Diagramm einer unbehandelten (obere x-Achse) und einer rekristallisierten (untere x-Achse) Biegeprobe. Bei der unbehandelten Probe ist nur der Teil kurz vor vollständigem Versagen dargestellt. In dem Bereich mit einer Kraft von ca. 1,5 N findet sowohl im unbehandelten als auch im rekristallisiertem Fall eine Überbrückung durch die Faser statt. Die Kräfte, an denen Faserversagen auftritt sind in beiden Fällen vergleichbar.

dingte Ausbildung einer zweiten Bruchebene beobachtet werden. Für die Ausbildung mehrerer Bruchebenen müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Der Riss muss zumindest zeitweise überbrückt werden und es müssen Grenzflächen vorhanden sein, an denen der Riss sich aufspalten und die Richtung ändern kann. An mehreren Fasern waren Grenzflächenablösungen vorhanden (vgl. Abbildung 4.17 (c)). Außerdem deuten die Untersuchungen darauf hin, dass bei Versagen der Matrix zumindest eine Faser noch intakt geblieben ist. Durch die Überbrückung des Risses und gleichzeitiger Ablösungen an mehreren Fasern bilden sich weitere Bruchebenen aus. Die dadurch bedingte Energiedissipation kann zu einer Reduzierung des Gradienten in der Kraftabnahme (im Vergleich zum rein spröden Versagen) führen. Durch einem dominanten Überlagerungseffekt (Bruch innerhalb Probenhalter) beschränkt sich dieser Bereich möglicherweise auf die ersten Mikrometer nach der Rissinitiierung (vor dem Wendepunkt der Kurve in Abbildung 4.12 (b)).

Eine Auffälligkeit ist die Kombination von Spaltbruch mit duktilem Verformungsbruch in einigen Fasern, welche von einer Grenzflächenablösung begleitet wird (siehe Abbildung 4.18). In den duktil verformten Bereichen kommt es vor dem Versagen zu einer Querkontraktion und damit einer radialen Zugspannung in der Grenzfläche. Dadurch wird eine Ablösung begünstigt (vgl. Abschnitt 2.2.1). Deshalb kommt es bevorzugt an duktilen Bereichen der Faserbruchfläche zu Grenzflächenablösungen. Diese Ablösungen sind nicht sehr ausgeprägt und führen zu geringen Stufen in der Bruchebene. Diese haben keine direkte zähigkeitssteigernde Wirkung können, aber im realen Werkstoff einen positiven Beitrag, z. B. durch Rissablenkung oder -aufspaltung, leisten.

Bei der makroskopischen Biegeprobe ergibt sich ein Verhalten, das typisch für einen Verbundwerkstoff mit zähigkeitssteigernden Mechanismen ist (vgl. Abbildung 4.28 und Abbildung 1.1). Nach der Rissinitiierung wächst der Riss stabil. In diesem Bereich wird die Spannungsintensität in der Rissspitze vorrangig durch Überbrückungsmechanismen reduziert. Diese Überbrückung findet sowohl durch Fasern als auch durch freistehenden Matrixelemente statt. Bei zunehmender Belastung steigt auch die Lasttragfähigkeit.  $W_f/W$  zeigt eine ansteigende Widerstandskurve, sogenanntes R-Kurven-Verhalten (vgl. Abbildung 4.32). Dieses Verhalten ist typisch für extrinsische Zähigkeitssteigerungsmechanismen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Folgende Mechanismen sind bis zum Erreichen der Maximallast aktiv:

- Rissüberbrückung durch intakte Fasern
- Rissüberbrückung durch intakte Matrixbereiche
- Energiedissipation durch longitudinales Aufspalten der Matrix
- Energiedissipation durch Faser-Matrix-Grenzflächenablösung
- Rissablenkung und Rissaufspaltung an Matrix-Matrix- und Faser-Matrixgrenzflächen

Die Bruchzähigkeit wird durch die wirkenden Mechanismen um ein Vielfaches erhöht. Eine Steigerung von mindestens 120% im Vergleich zur unverstärkten Probe wird durch die Berechnung der Bruchzähigkeit nachgewiesen.

Nach einem Versagen mehrerer dieser Brücken (vgl. Faserbündelbruch in Abbildung 1.1) kommt es bei weiterer Belastung zu einem Abgleiten bzw. Herausziehen von gebrochenen Probenbereichen. Durch Reibung entsteht bei diesem Vorgang eine große Energiedissipation.

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

Durch die stark stufige Bruchform ist der Effekt durch die Biegebedingung (Verkippen) verstärkt. Bei einer Zugbelastung ergeben sich vor allem in diesem Bereich des Versuches andere Verhältnisse.

Als Folge zu starker Faser-Matrix-Grenzflächen werden nur wenige Fasern von dem fortschreitenden Riss umgangen bzw. kommt es nur zu geringen Ablöselängen. Aus diesem Grund ist der Anteil des Herausziehens und der plastische Verformung gering. Beide Effekte sind aber prinzipiell möglich und wurden nachgewiesen (vgl. Abbildung 4.31). An Grenzflächen innerhalb der Matrix kommt es zu intensiven Ablösungen. Die abgelösten Bereiche agieren nachfolgend als spröde Pseudofasern. Aufgrund der großen Fläche und hohen Rauigkeit, begleitet von der bereitwilligen Ablösung, tragen sie zu einem Großteil der Zähigkeitsteigerung sowohl durch Überbrückung als auch durch Herausziehen bei.

Durch folgende Betrachtung soll das Potential dieser Matrix-Matrix-Effekte abgeschätzt und diskutiert werden. Dabei wird ein Matrixelement betrachtet, das genau eine Faser enthält und nach der Ablösung einer Einzelfaserprobe (Faser + Matrixmantel) ähnelt. Die Verwendung dieses definierten Elementes erlaubt eine quantitative Abschätzung und eine gute Vergleichbarkeit. Die Zusammenhänge gelten ebenso für größere Matrixbereiche. Wie bei einer spröden Faser wird der hauptsächliche Energiebeitrag durch das Herausziehen bzw. Abgleiten geleistet. Dieser kann analog dem Beitrag für das Herausziehen von Fasern mit Gleichung 2.10 abgeschätzt werden:

$$W_{\text{mpo}} = w_{\text{mpo}}^* \cdot r_{\text{m}}^2 \pi = \tau_{\text{m}} \cdot 2h_{\text{max}}^2 \cdot r_{\text{m}} \pi \quad (4.16)$$

mit	$w_{\text{mpo}}$	: spezifische Energieaufnahme durch Abgleiten	[J m <sup>-2</sup> ]
	$r_{\text{m}}$	: Radius Matrixmantel	[m]
	$\tau_{\text{m}}$	: Gleitreibungsscherspannung Matrix	[MPa]
	$h_{\text{max}}$	: abgleitende Länge	[m]

Für den Radius des Matrixmantels wird der mittlere Abstand zwischen zwei Fasern von 100 µm gewählt. Die Gleitreibungsspannung zwischen den Matrixgrenzflächen wird aufgrund der erhöhten Rauigkeit als höher angenommen als vergleichbare Spannungen an Faser-Matrix-Grenzflächen. In den Untersuchungen von Du [24] wurde eine Gleitreibungsspannung für verschiedene Faser-Matrix-Grenzflächen in  $W_{\text{f}}/W$  zwischen 60 und 170 MPa berechnet. Für eine erste Abschätzung wird für die Matrixgleitspannung ein Wert von 120 MPa angenommen. Vergleicht man die sich ergebende Energieaufnahme durch Abgleiten des Matrixmantels  $W_{\text{mpo}}$  mit der Energieaufnahme durch die duktile Verformung einer Faser  $W_{\text{fpl}}$ , ergeben sich bei einem Gleitweg von  $h_{\text{max}} = 220 \mu\text{m}$  äquivalente Energieaufnahmen. Die Ablösungen, die sich im Versuch ergeben haben (siehe z. B. Faser 1-2 in Abbildung 4.30), sind in derselben Größenordnung. Man kann auch die Energieaufnahmen des Herausziehens von Faser  $W_{\text{fpo}}$  und Matrixmantel  $W_{\text{mpo}}$  vergleichen. Bei Annahme einer 50 % geringeren Gleitreibungsspannung an der Faser-Matrix-Grenzfläche (geringere Rauigkeit) und gleicher Abgleitlänge ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$W_{\text{mpo}} = 2,67 \cdot W_{\text{fpo}}$$

Trotz der getroffenen Annahmen wird durch diese Abschätzung deutlich, dass durch das Herausziehen bzw. Abgleiten des Matrixmantels bzw. Matrixbereiche untereinander ein erheblicher Beitrag zur Energieaufnahme geleistet werden kann. Eine Bestätigung ist, dass es auch bei dominierenden Matrix-Matrix-Mechanismen zu einer erheblichen Zähigkeitsteigerung kommt.

Durch das Heißpressen verlieren die Fasern und die Matrix durch Rekristallisation und Kornwachstum ihre vorherige Kornstruktur. Dies führt zu stark vergrößerten Körnern (in der Faser mehr als in der Matrix). Im Unterschied zu der Wärmebehandlung kommt es trotz ähnlicher Temperaturen auch in der Wolframmatrix zu einer Veränderung in der Mikrostruktur. Dies wird durch den Energieeintrag aufgrund der im Pressvorgang wirkenden Druckspannung bedingt. Dadurch können sich Wachstumskeime in der Matrix bilden. Durch den Prozess verschwinden alle Grenzflächen zwischen Matrix und Faser. Aus diesem Grund zeigen die heißgepressten Proben Spaltbruchversagen. Das Grenzflächenversagen innerhalb der Matrix ist weniger ausgeprägt als im unbehandelten Zustand. Durch das Heißpressen werden die matrixinternen Grenzflächen verringert und/oder entfernt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die hohe mechanische und thermische Belastung eine erfolgreiche Anwendung von Heißpressen zur Nachverdichtung von  $W_f/W$  schwierig ist.

#### 4.4.3. Mechanismen der Zähigkeitssteigerung

Das Ziel der experimentellen Untersuchungen war es, Mechanismen der Zähigkeitssteigerung in  $W_f/W$  nachzuweisen und zu identifizieren. Es wurden folgende Mechanismen nachgewiesen:

- Ablösen von Faser-Matrix-Grenzflächen
- Überbrückung des Risses durch intakte Fasern
- plastische Verformung der Fasern
- Herausziehen der Fasern
- Rissablenkung
- Rissaufspaltung

Zusätzlich zu den in Abschnitt 2.2.1 genannten Mechanismen tragen auch

- die Überbrückung des Risses durch intakte Matrixbereiche,
- das Ablösen von Matrix-Matrix-Grenzflächen und
- das Abgleiten dieser Grenzflächen aneinander

einen erheblichen Beitrag zur Zähigkeitssteigerung bei. In Abbildung 4.34 sind die Mechanismen schematisch dargestellt.

Nach einer Wärmebehandlung bei 2000 K für 30 min, und damit vollständigem Verlust der Plastizität in der Faser, reduzieren sich die wirksamen Mechanismen theoretisch nur um die plastische Verformung der Fasern. Folgende Mechanismen wurden in den Untersuchungen direkt nachgewiesen:

- Ablösen von Faser-Matrix-Grenzflächen
- Rissüberbrückung
- Herausziehen der Faser

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

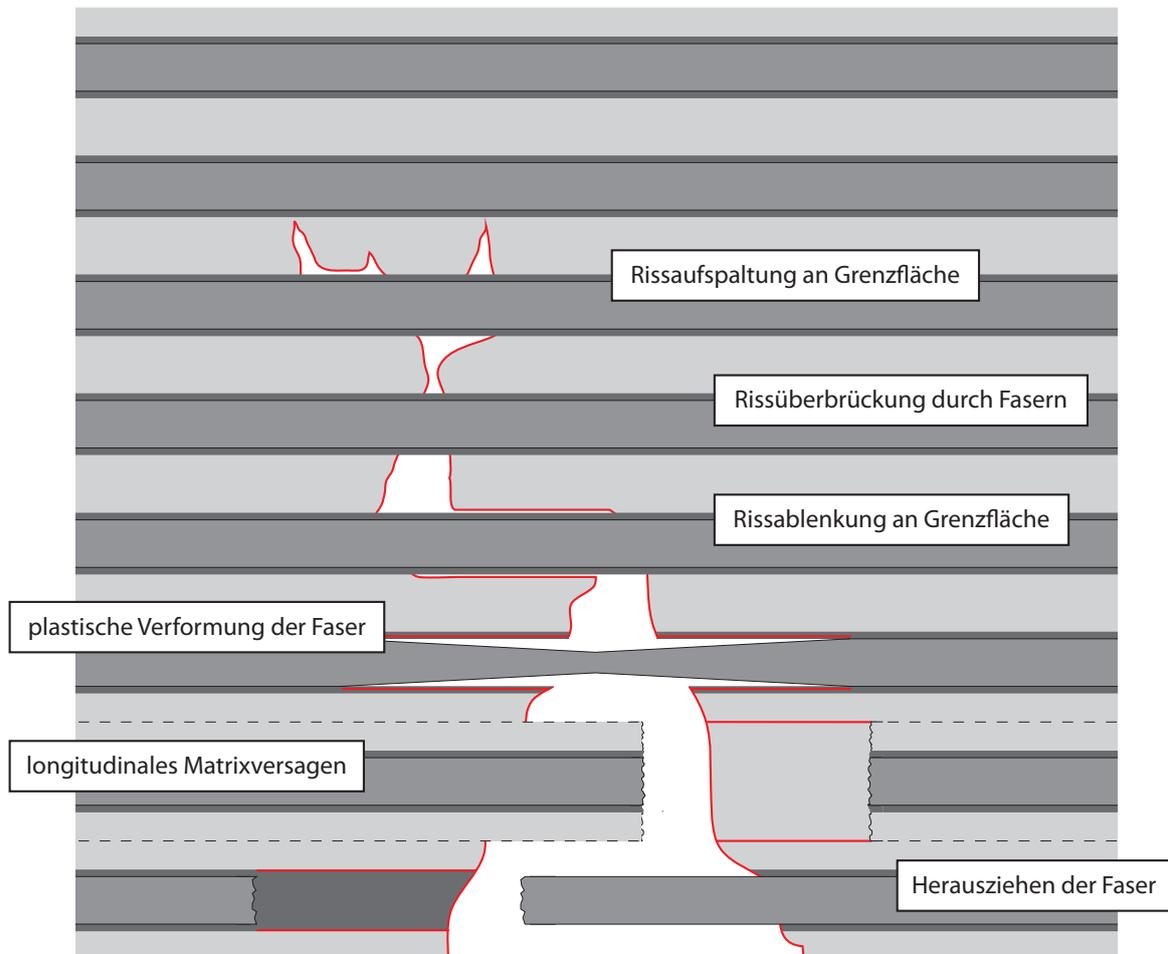


Abbildung 4.34.: Zähigkeitssteigernde Mechanismen, die bei einem Versagen in einem  $W_f/W$ -Verbundwerkstoff auftreten können. Das sind, die Ablösung von Faser-Matrix- oder Matrix-Matrix-Grenzflächen und anschließendem Herausziehen mit begleitender Reibung, Rissüberbrückung durch intakte Fasern mit anschließender plastischer Verformung sowie die Rissablenkung und/oder -aufspaltung an den Grenzflächen. Nicht dargestellt ist die Überbrückung durch intakte Matrixbereiche.

Alle diese Mechanismen tragen zur Erhöhung der kritischen Energiefreisetzungsrates  $G_c$  bei (siehe Gleichung 2.4). Die plastische Verformung und das Herausziehen der Fasern werden üblicherweise als Hauptmechanismen angesehen [23] (vgl. auch Abschnitt 2.2.1). Die Untersuchungsergebnisse führen zu dem Schluss, dass auch der Beitrag des Abgleitens von Matrix-Matrix-Grenzflächen einen erheblichen Beitrag leistet. Das folgende Versagensmodell charakterisiert den Beitrag dieser Mechanismen zu  $G_c$  und damit die Zähigkeitssteigerung  $\Delta G$  in  $W_f/W$ .

$$G_{c,W_f/W} = G_m + \overbrace{G_{fpl} + G_{fpo} + G_{mpo}}^{\Delta G} \quad (4.17)$$

mit  $G_m$  : Energiedissipation durch das Versagen der Matrix  
 $G_{fpl}$  : Energiedissipation durch plastische Verformung von Fasern  
 $G_{fpo}$  : Energiedissipation durch Herausziehen von Fasern  
 $G_{mpo}$  : Energiedissipation durch Herausziehen von Matrixmantel

Es müssen die jeweiligen Anteile beachtet werden. Eine Faser, die einen Beitrag durch Herausziehen liefert, kann ggf. keine plastische Deformation erfahren. Fasern, die in abgelösten Matrixbereichen enthalten sind, können keinen eigenen Beitrag leisten.

Der Mechanismus, der auf dem Ablösen von inneren Matrixgrenzflächen beruht, ist eine Folge des Herstellungsverfahrens durch W-CVI. Die Schwäche der Grenzflächen ist aber kein Auslegungselement. Im Zuge der Prozessoptimierung sollte versucht werden, den Anteil dieses Mechanismus zu Gunsten der andern beiden Mechanismen zu reduzieren. Dadurch kann eine bessere Vorhersagbarkeit und Kontrollierbarkeit der Materialeigenschaften erzielt werden. Diese Veränderung wird durch die Anwendung der für Einzelfasersysteme in der Untersuchung von Du [24] optimierten Grenzflächenherstellungsverfahren auf Mehrfasersysteme und die Optimierung des W-CVI-Prozesses erreicht. Festzuhalten bleibt, dass vorhandene Fehlstellen/Grenzflächen innerhalb der Matrix nicht zu einer Einschränkung der Zähigkeit führen.

Betrachtet man die Anteile der anderen Mechanismen, bestimmt der Ort des Faserversagens den möglichen Beitrag zur Steigerung der Zähigkeit durch das Herausziehen. Im Ausgangszustand zeigen die Wolframfasern duktilen Verhalten und die Fasern versagen nach vorheriger Einschnürung innerhalb eines abgelösten Bereiches. Der Faserbruch findet immer im Bereich voller Ablösung statt, wobei die Faser in der Regel aufgrund der Einschnürung bereits keinen Kontakt mehr zur Matrix hat. In diesem Fall trägt diese Faser nicht mehr zur Energiedissipation durch Herausziehen bei. Das Fehlen innerer Fehlstellen (hoher Weibull-Modul) bzw. als Folge der Duktilität ist ein zufälliges Versagen außerhalb des abgelösten Bereiches unwahrscheinlich. Aus diesem Grund wird angenommen, dass im duktilen Fall der Anteil durch das Herausziehen gering ist.

Bei einer Versprödung der Faser (Rekristallisation) wird die Lage des Versagens durch die Theorie des schwächsten Gliedes (engl. weakest link behaviour) bestimmt (siehe Abschnitt 2.2). Der Beitrag duktiler Verformung zur Zähigkeitssteigerung ist nicht mehr vorhanden. Analog der Beschreibung in Abschnitt 2.2.1 wird in diesem Fall der Beitrag durch das Herausziehen der Fasern der dominierende Mechanismus sein.

#### 4.4.4. Analytische Abschätzung des Potentials der Zähigkeitssteigerung

Die Zähigkeitssteigerung in  $W_f/W$  kann unter folgenden Annahmen abgeschätzt werden: im Ausgangszustand dominiert die Energieaufnahme durch die plastische Verformung der Fasern und nach einer Wärmebehandlung die Energieaufnahme durch das Herausziehen der Fasern.

#### 4. Nachweis zähigkeitssteigernder Mechanismen: Methodenentwicklung und Durchführung

Für einen quadratischen Vergleichskörper mit der Kantenlänge 2,4 mm und 100 Fasern (Faservolumenanteil  $V_f = 0,3$ ) kann der Beitrag dieser beiden Mechanismen quantifiziert werden.

Im unbehandelten Zustand ergibt sich der Energiebeitrag wie folgt:

$$W_{\text{pl,ges}} = N \cdot W_{\text{pl}} = N \cdot w_{\text{fpl}} \cdot r_f^2 \pi \cdot u_{\text{ab}} \quad (4.18)$$

mit  $N$  : Anzahl Fasern [-]

Die Werte für die Ablöselänge  $u_{\text{ab}}$  und die spezifische Formänderungsarbeit  $w_{\text{pl}}$  werden aus der Einzelfaserzugprobe gewonnen. Für 100 Fasern ergibt sich eine Bruchenergie von 0,34 J. Durch eine Normierung auf den gesamten Probenquerschnitt erhält man eine Abschätzung für die spezifische Bruchenergie oder Energiefreisetzungsrate von  $59 \text{ kJ m}^{-2}$ . Eine Berechnung mit Gleichung 2.6 und angepasstem  $\chi_W$  ergibt  $49 \text{ kJ m}^{-2}$ . Diese Energiefreisetzungsraten sind mit einer Spannungsintensität  $K$  von  $154 \text{ MPa m}^{0,5}$  bzw.  $140 \text{ MPa m}^{0,5}$  äquivalent.

Im wärmebehandelten (rekristallisiertem) Zustand ergibt sich der Energiebeitrag wie folgt:

$$W_{\text{fpo,ges}} = N \cdot w_{\text{fpo}}^* \cdot r_f^2 \pi = N \tau_f \pi \cdot 2r_f h_{\text{max}}^2 \quad (4.19)$$

mit  $\tau_f$  : Gleitreibungsscherspannung Faser [MPa]  
 $h_{\text{max}}$  : gesamte Abgleitlänge [m]

Die von Du [24] untersuchten Proben sind äquivalent zu den hier untersuchten Einzelfaserproben. Eine Grenzfläche aus  $\text{ErO}_x$  mit 1  $\mu\text{m}$  Dicke ist bei Rekristallisation stabil (vgl. Abbildung 4.23). Für diese Grenzfläche wird von Du  $\tau_f = 65 \text{ MPa}$  bestimmt. Die Abgleitlänge  $h_{\text{ab,max}}$  wird mit 75  $\mu\text{m}$  abgeschätzt. Dies entspricht ungefähr der Größenordnung der in Abbildung 4.21 beobachteten Länge. Für 100 Fasern ergibt sich eine Bruchenergie von 0,017 J und eine Energiefreisetzungsrate von  $3 \text{ kJ m}^{-2}$  (äquivalent zu  $34 \text{ MPa m}^{0,5}$ ). Bei einer Ablöselänge von 330  $\mu\text{m}$  entspricht die Energiefreisetzungsrate dem duktilen Fall. Die Steigerung der Ablöselänge kann durch eine Grenzflächenoptimierung erreicht werden. Eine Erhöhung der Gleitspannung führt ebenfalls zu einer Erhöhung des Energieverbrauchs.

In Abbildung 4.35 sind die berechneten Werte für den in dieser Arbeit entwickelten neuen  $W_f/W$ -Verbundwerkstoff im Vergleich zu anderen Werkstoffgruppen in ein Ashby-Diagramm eingetragen. Außerdem sind das Ergebnis der ersten experimentellen Untersuchung und die Bruchzähigkeit von reinem Matrixmaterial aufgeführt. Es muss beachtet werden, dass es sich bei den für  $W_f/W$  ermittelten Werten nicht um normgerecht ermittelte Werte handelt, sondern um analytische Abschätzungen. Die Werte gelten unter der Annahme, dass alle vorhandenen Fasern gleichförmig und vollständig mit dem jeweiligen Mechanismus versagen. Im realen Werkstoff kommt es sicherlich zu anderen Verhältnissen wie z. B. teilweise sprödem Versagen oder verringerter Energieaufnahme einzelner Fasern. Diese Abschätzungen zeigen das Potential der Zähigkeitssteigerung in  $W_f/W$ . Im Vergleich zur Bruchzähigkeit der reinen Matrix von  $\approx 0,16 \text{ kJ m}^{-2}$  lässt sich zusammenfassend sagen, dass durch diese Mechanismen eine erhebliche Zähigkeitssteigerung erreicht werden kann. Die Möglichkeit zur Steigerung ist im unbehandelten Zustand um ein Vielfaches höher als nach einer Rekristallisation der Faser. Allerdings kann auch in diesem Fall die Bruchzähigkeit im Vergleich zum unverstärkten Fall vervielfacht werden. In den analytischen Berechnungen ergibt sich im versprödeten Fall eine 20-fache und im duktilen Fall eine 300-fache Steigerung der Zähigkeit.

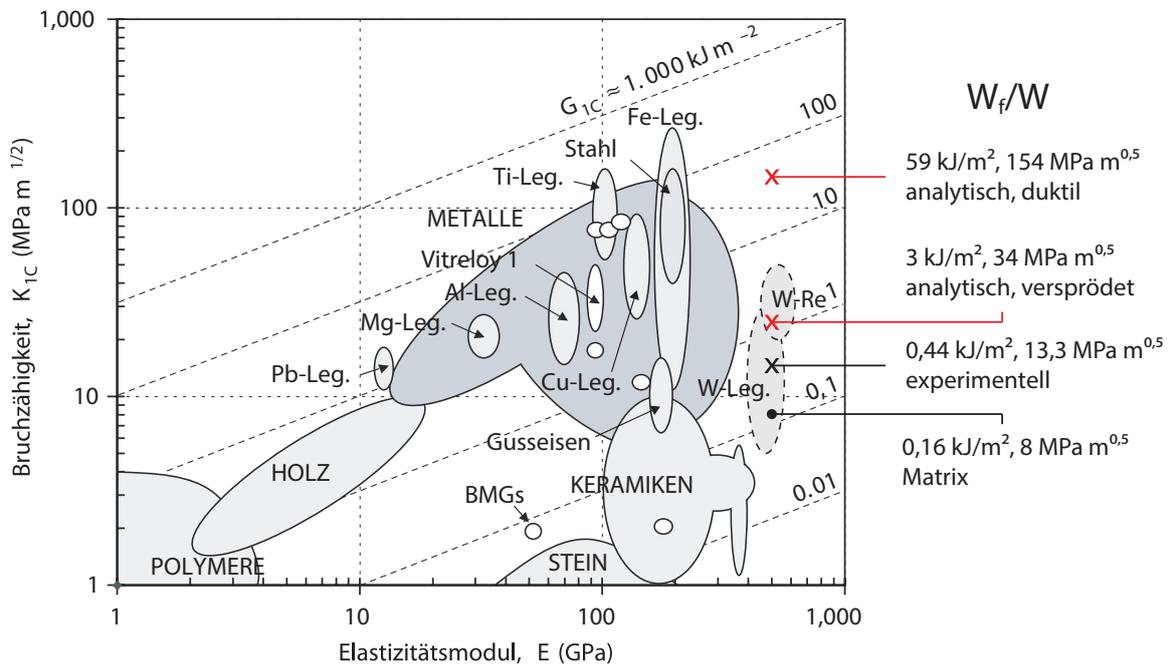


Abbildung 4.35.: Ashby-Diagramm der Bruchzähigkeit verschiedener Materialien nach Hofmann et al. [128] und Ergänzungen für Wolfram aus Gludovatz [129]. Für  $W_f/W$  sind die Ergebnisse der analytischen Abschätzungen und der ersten experimentellen Untersuchung eingetragen. Zum Vergleich ist die Bruchzähigkeit der reinen Matrix ebenfalls aufgeführt.



## 5. Fazit und Ausblick

### 5.1. Fazit

Aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaftskombination ist der Einsatz von Wolfram in hochbelasteten Teilen eines Fusionsreaktors höchst erwünscht. Bei einem Einsatz als Strukturmaterial könnte die Prozesstemperatur gesteigert und dadurch die Effizienz des Reaktors stark erhöht werden. Für den Einsatz, sei es als Schutzmaterial oder im Besonderen bei einer Verwendung als Strukturmaterial, sind folgende Gesichtspunkte essentiell:

- Schadenstoleranz
- Erweiterung der Einsatztemperatur
- Stabilität der Eigenschaften

Mit großem Aufwand wird versucht, intrinsische Schadenstoleranz und Duktilität z. B. durch Legierung oder Mikrostrukturierung zu schaffen. Vor allem bei der unteren Grenze der Einsatztemperatur werden gewisse Fortschritte erzielt. Bisherige Versuche sind aber extrem aufwendig und ein überzeugender Durchbruch wurde noch nicht erzielt. Vor allem die Stabilität des zähen Verhaltens, d. h. der Widerstand gegen Versprödung durch Rekristallisation oder Strahlungsschäden, ist ein bis dato ungeklärtes Problem.

Wolframfaserverstärktes Wolfram ( $W_f/W$ ) ist ein Verbundwerkstoff, der aus gezogenem Wolframdraht und einer Matrix aus chemisch abgeschiedenem Wolfram besteht. Mit  $W_f/W$  wurde ein Verbundwerkstoff entwickelt, der die Ausnutzung der Festigkeits- und Duktilitätssteigerung durch extreme Kaltverformung im Wolframdraht mit extrinsischen Mechanismen der Zähigkeitssteigerung kombiniert. Dieses Verbundwerkstoffkonzept ermöglicht die Herstellung von größeren Bauteilen, die aus extrem festen und duktilen Komponenten bestehen und Schadenstoleranz besitzen. Extrinsische Mechanismen erlauben ebenfalls eine Zähigkeitssteigerung von spröden Komponenten, weshalb die Zähigkeit in  $W_f/W$  Toleranz gegenüber Versprödung besitzt.

Durch umfangreiche analytische und experimentelle Untersuchungen wurde eine Herstellungsmethode für  $W_f/W$  entwickelt. Dazu wurde die Technik der chemischen Gasphasenabscheidung von Wolfram mit der chemischen Infiltrationstechnik kombiniert. Durch die chemische Gasphaseninfiltration von Wolfram (W-CVI) in einen Faserkörper kann der Werkstoff erfolgreich hergestellt werden.

Durch fortgeschrittene mechanische Versuche wurde die Wirkungsweise diverser extrinsischer Mechanismen der Zähigkeitssteigerung nachgewiesen. Dies sowohl an Einzelfaser- und Mehrfaserproben, sowohl im Ausgangs- als auch im versprödeten Zustand. Durch analytische Rechnungen wurde das erhebliche Potential von  $W_f/W$  gezeigt.

Faserverstärktes Wolfram besitzt im Vergleich zu bisherigen Wolframwerkstoffen folgende Alleinstellungsmerkmale:

## 5. Fazit und Ausblick

**Schadenstoleranz**  $W_f/W$  zeigt stabiles Risswachstum in makroskopischen Proben bei Raumtemperatur. Durch die Möglichkeit eines Spannungsabbaues an der Rissspitze durch Überbrückungsmechanismen besitzt  $W_f/W$  auch bei Raumtemperatur eine wirkliche Schadenstoleranz, sowohl im Ausgangs- als auch im versprödeten Zustand. Dadurch wird ein Einsatz als Strukturmaterial und/oder an sicherheitsrelevanten Stellen im Fusionsreaktor möglich.

**Zähigkeit** Durch die Möglichkeit einer lokalen Energiedissipation durch duktile Verformung der Fasern und/oder innerer Reibung zwischen Faser und Matrix oder innerhalb der Matrix, wird die Zähigkeit sowohl im Ausgangs- als auch im versprödeten Zustand erheblich gesteigert. Für die hergestellten Materialproben wird eine Verdoppelung der Zähigkeit nachgewiesen. Durch analytische Abschätzungen wird ein erhebliches Potential des Werkstoffes gezeigt.

**Widerstand gegen Verspröden** Bei spröden Werkstoffen ist eine Zähigkeitssteigerung nur durch extrinsische Mechanismen möglich. Im Gegensatz zu allen bisher für Wolfram-Materialien untersuchten Konzepten ermöglicht  $W_f/W$  extrinsische Mechanismen auszubilden. Die Steigerung der Zähigkeit beruht auf diesen Mechanismen, welche auch in spröden Werkstoffen wirksam sind. Aus diesem Grund bleibt die Zähigkeit und damit Schadenstoleranz auch bei Versprödung (z. B. durch Neutronen) erhalten. Ein weiterer Vorteil ist der hohe Rekristallisationswiderstand von chemisch abgeschiedenen Wolfram aufgrund seiner chemischen Reinheit und Spannungsfreiheit.

Eine wichtige Charakteristik der extrinsischen Zähigkeitssteigerung ist, dass diese erst im Rissnachlauf wirksam wird. Voraussetzung ist daher, dass die Möglichkeit einer Rissausbildung ohne sofortiges Versagen vorhanden sein muss. Wichtige Charakteristika sind hierbei die Grenzflächen zwischen den Fasern und der Matrix und die Matrix selbst. Für die Herstellung von  $W_f/W$  wird eine Methode benötigt, die die Faserstruktur und -integrität nicht zerstört. Ebenso dürfen die Grenzflächen nicht beschädigt oder beeinträchtigt werden. Desweiteren muss die Matrix eine Rissausbildung und Grenzflächenablösungen erlauben.

Allein die hier angewendete chemische Abscheidung liefert die geforderten Voraussetzungen. Sie ermöglicht als einziges Herstellungsverfahren die Synthese von  $W_f/W$  bei einer Temperatur im Bereich von 700 K und ohne mechanische Belastung. Dadurch ist es möglich, die Faseranordnung und -integrität und die Grenzflächen zwischen Faser und Matrix zu erhalten. Weitere Vorteile einer chemischen Abscheidung sind:

**Technik** CVI wird im großen Stil für die Herstellung von Verbundwerkstoffen verwendet (z. B.  $C_f/C$  oder  $SiC_f/SiC$ ). Aus diesem Grund sind im Gegensatz zu anderen Herstellungsmethoden von fortgeschrittenem Wolfram (Nanomaterialien, TFGR) ein gutes Prozessverständnis und eine hohe Herstellungskapazität vorhanden.

**Flexibilität** W-CVI erlaubt die Herstellung komplizierter endproduktnaher Werkstücke.

**Reinheit** Die Eigenschaften von Wolfram sind anfällig auf Verunreinigungen/Fremdatome. Eine chemische Abscheidung produziert sehr reines und spannungsfreies Wolfram. Als Folge davon besitzt CVD-W einen sehr guten Widerstand gegenüber Rekristallisation.

**Dichtigkeit** Es wurden Möglichkeiten aufgezeigt, dichtes faserverstärktes CVD-Wolfram zu produzieren. Im Vergleich zu pulvermetallurgischen Herstellungsmethoden (ohne Kaltumformung) können bessere Dichigkeiten erreicht werden.

**Grenzflächen** Von Du [24] wurde nachgewiesen, dass bei einer chemische Herstellungsmethode diverse für  $W_f/W$  geeigneten Grenzflächenbeschichtungen stabil sind.

## 5.2. Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Grundlagen für eine erfolgreiche Herstellung und ein intensives Werkstoffverständnis von  $W_f/W$  gelegt. Der nächste Schritt ist die Implementierung geeigneter Grenzflächen (Ablösevorraussetzung, Rekristallisationsstabilität usw.) in den Herstellungsprozess und die Optimierung der Matrixqualität hinsichtlich Dichtigkeit und interner Grenzflächen. Dadurch können fortgeschrittene Proben mit größeren Volumen hergestellt werden. Mit diesen Proben werden mit konventionellen Untersuchungsmethoden mechanische und thermische Kennwerte quantitativ bestimmt. In Verbindung mit der umfassenden mikromechanischen Einsicht, die in dieser Arbeit gewonnen wurde, kann das Werkstoffverständnis vervollständigt werden.

Zusätzlich wird die Stabilität gegenüber Versprödung sowohl durch Rekristallisation als auch durch Strahlungsschäden untersucht. Es sollten hochbelastende Wärmeflusstests z. B. am Hochtemperatur-Wärmeflussteststand GLADIS am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching durchgeführt werden. An diesem Teststand können gekühlte Divertor-Komponenten unter Wärmeflüssen, welche in einem Fusionskraftwerk zu erwarten sind, getestet werden [130–132].

Zu einer Verbesserung des Prozessverständnisses und einer Absicherung der analytischen Beschreibung von W-CVI sollte die Kinetik der Infiltration gezielt untersucht werden. Dabei können folgende Versuche analog dem Vorgehen von Fitzer et al. [83] durchgeführt werden. An einer polierten Wolframoberfläche wird unter wohlbekannten äußeren Randbedingungen die Kinetik der Oberflächenreaktion bestimmt. Um sowohl die Makro- (Stofftransport) als auch Mikrokinetik des Infiltrationsprozesses zu bestimmen, werden Versuche an Modellporen durchgeführt. Hierbei handelt es sich um maschinell erzeugte (z. B. erodierte) zylindrische Löcher mit wohldefinierten Geometrien in ansonsten dichten Wolframsubstraten.

Im Bezug auf das mechanische Verständnis ist die Evaluierung der Wechselwirkung zwischen dem Mechanismus der duktilen Verformung und des Herausziehens der Fasern von Bedeutung. Ein wichtiger Gesichtspunkt ist eine mögliche Beeinflussbarkeit des Verhaltens z. B. durch Grenzflächenmodifikation oder gezielte Faseranordnung. Makromechanische Biegeversuch an rekristallisierten Einzelfaser- und Mehrfaserproben steigern das Verständnis über den Einfluss der Rekristallisation auf diese Wechselwirkung.

Wichtige Entwicklungsschritte für eine weitere Optimierung der Eigenschaften von  $W_f/W$  ist die Erhöhung des Rekristallisationswiderstandes und eine Optimierung der Matrixmikrostruktur. Der Rekristallisationswiderstand von CVD-W ist hoch, kann aber möglicherweise noch verbessert werden. Denkbar ist z. B. eine gleichzeitige, möglicherweise physikalische, Abscheidung von korngrenzenverfestigenden Stoffen wie  $La_2O_3$  oder TiC. Bisher wurden reine unbehandelte Wolframdrähte als Fasern verwendet. Wolframdraht wurde und wird im großen Umfang bei Hochtemperaturanwendungen (z. B. als Lampendraht, als Filament in Elektronenquellen) verwendet. Aus diesem Grund ist die Erfahrung bezüglich der Erhöhung des Rekristallisationswiderstandes groß. Dies kann z. B. durch die Verwendung von NS-Wolfram oder ODS-Material erreicht werden. Durch die Verwendung solcher Drähte könnte der Widerstand gegen Versprödung in der Faser signifikant verbessert werden und  $W_f/W$  könnte bis zu sehr hohen Temperaturen die ausgezeichneten Eigenschaften des Ausgangszustands

## 5. Fazit und Ausblick

beibehalten.

Als Folge des kolumnaren Wachstums besitzt CVD-W relativ große Kornstrukturen. Durch ein abwechselndes Abscheiden von  $WF_6$  und  $SiH_4$  kann solches Wachstum verhindert werden [63]. Zunächst wird eine Schicht Wolfram abgeschieden, anschließend eine Schicht Silicium. Im nächsten Schritt wird das Si durch  $WF_6$  reduziert und danach wiederum Wolfram abgeschieden. Durch den Zwischenschritt bilden sich neue Nukleationszentren und man erhält eine feinkörnige Struktur. Nukleationszentren können auch durch zwischenzeitliches mechanisches Bearbeiten (z. B. Bürsten) erzeugt werden. Weitere Maßnahmen zur Verbesserung der Mikrostruktur sind die Kontrolle der Verunreinigungen (siehe oben), oder eine nachträgliche Wärmebehandlung.

Eine weitere interessante Untersuchung wäre es, eine pulvermetallurgische Herstellungsrouten zu evaluieren. Ein großer Vorteil dieser Technik ist die große Erfahrung bei der Verarbeitung von Wolfram. Die gesteigerte Gefahr der Grenzflächenzerstörung und dem Verlust der Faserintegrität und -struktur stellen aber in diesem Zusammenhang eine sehr große Herausforderung dar.

Mit dieser Arbeit wurden die Grundlagen für eine erfolgreiche Verwendung von  $W_f/W$ -Verbundwerkstoff gelegt und damit eine Möglichkeit geschaffen das Duktilitätsproblem in Wolfram nachhaltig zu lösen. Die dargestellten Ergebnisse geben Hoffnung auf weitere große Fortschritte bei  $W_f/W$  in naher Zukunft.

# Anhang A. Ergänzungen zur Herstellung

## A.1. Herstellung der Vorform für ein CVI-Verfahren

Wie in Abschnitt 1.1 dargestellt, wird Wolframdraht für die Herstellung des Faserkörpers (Vorform) verwendet. In den Faserkörper wird im weiteren Verfahren die Matrix infiltriert. Im Rahmen dieser Untersuchung beschränkt sich die Faserorientierung auf eine Richtung, ist also unidirektional. Grundsätzlich sind auch dreidimensionale Faserorientierungen denkbar. Der fertige Faserkörper besteht aus  $n$  Lagen mit jeweils  $m$  Fasern (vgl. Abbildung 1.2). Die Methode zur Herstellung des Faserkörpers muss die Positionierung der Fasern in einer Richtung und in möglichst gleichmäßigem Abstand zueinander ermöglichen. Sowohl der Raum zwischen den Fasern, als auch die Vorform an sich, sollen von allen Seiten frei zugänglich sein. Zur Erfüllung dieser Anforderungen wurden verschiedene Methoden entwickelt. Besonderer Wert wurde dabei auf die präzise Positionierung der Fasern gelegt. Dadurch ergeben sich definierte Geometrieverhältnisse, wodurch die Interpretation der Ergebnisse der Infiltration und der mechanischen Versuche vereinfacht wird.

**Methode: Umwickelter Rahmen** Ein Konzept zur Herstellung ist die Wickelung des Drahtes um einen Kern. Für diesen Zweck wird ein geeigneter Rahmen erstellt (siehe Abbildung A.1), auf den mit Hilfe einer handelsüblichen Magnetspulenwickelmaschine (IWT FW 212 G) der Wolframdraht gewickelt wird. Der Rahmen ist so konzipiert, dass der Draht nur an den Stirnflächen aufliegt und an den Längsseiten frei zugänglich bleibt.

Die Positionierung innerhalb einer Faserlage ( $x$ -Richtung), d. h. die seitliche Führung der Drähte und die Gewährleistung des gewünschten konstanten Abstandes  $x$  innerhalb einer Faserlage, wird in der ersten Lage durch eine Profilierung der Rahmenstirnflächen im gewünschten Abstand erreicht. Ab der zweiten Lage wird die Seitenführung durch je zwei benachbarte Drähte der jeweiligen darunterliegenden Lage gewährleistet (siehe Abbildung A.1 (d)). Fehler in der ersten Faserlage verstärken sich bei jeder weiteren Lagenwicklung. Deshalb bestimmt die Fertigungs- bzw. Maßgenauigkeit der ersten Lage die Positionsgenauigkeit des gesamten Faserkörpers.

Die Positionierung einzelner Faserlagen zueinander ( $y$ -Richtung), d. h. der Abstand zwischen den einzelnen Faserlagen, wird durch eine Abstandsfolie der Dicke  $d_k$  gleich dem gewünschten Abstand  $y$  zwischen zwei Lagen erreicht. Ein Streifen dieser Folie wird jeweils am Ende der Längsseiten angebracht (siehe Abbildung A.1 (c)). Somit wird erreicht, dass der überwiegende Teil des Faserkörpers (auf der Längsseite) frei zugänglich bleibt. Legt sich die Folie vollständig an die Fasern an (Fall 1), gilt  $x_0 = d_k$ . Bleibt die Folie hingegen starr (Fall 2), gilt  $y = d_k$ . Es werden Folien aus reinem Kupfer mit einer Dicke von  $100\ \mu\text{m}$  verwendet. Reines Kupfer zeigt eine gute Verformbarkeit und ist ausreichend temperaturstabil, um den Infiltrationsprozess zu überstehen. Der wahre Faseranteil der Vorform liegt zwischen den

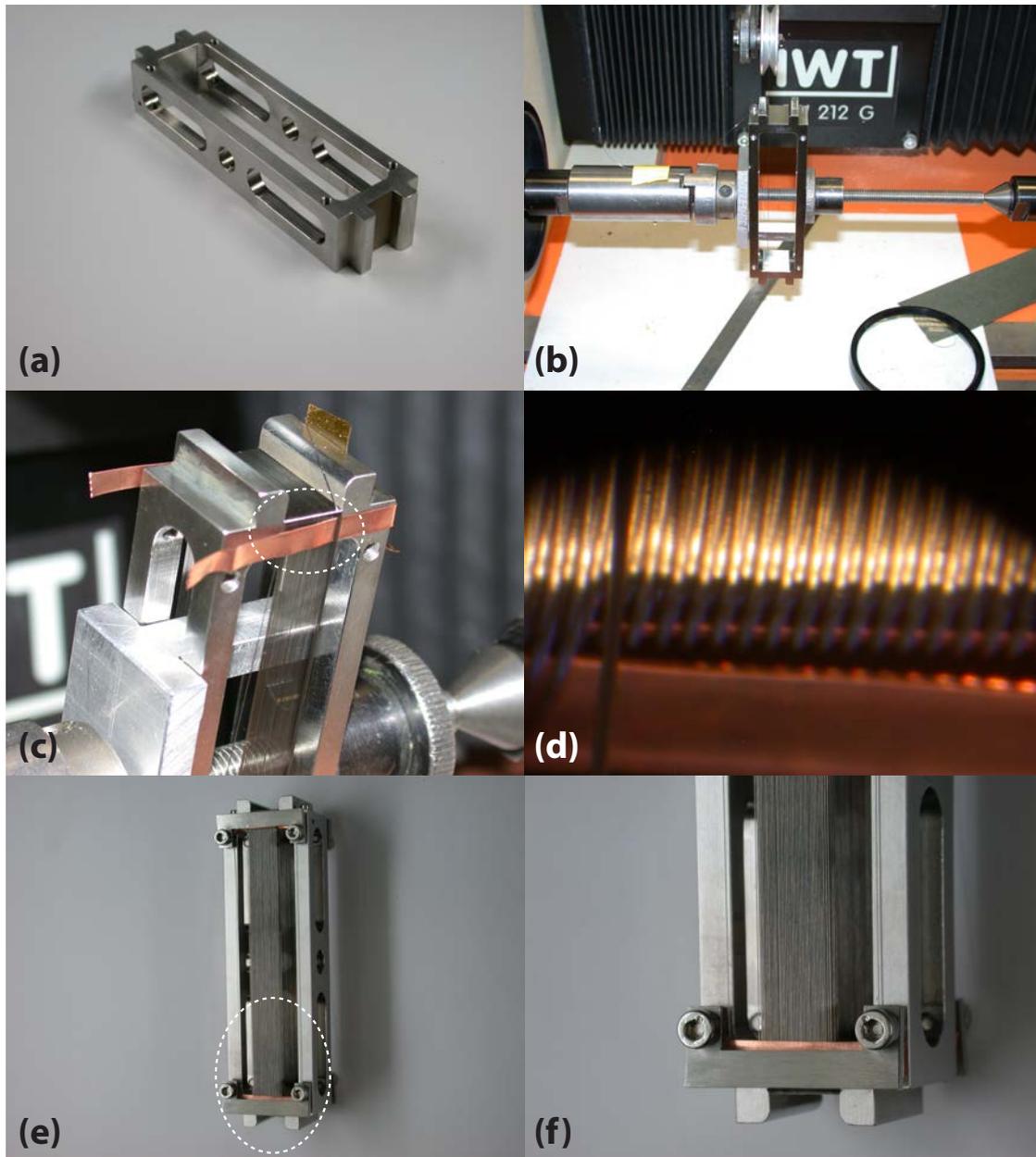


Abbildung A.1.: Schritte zur Herstellung eines Faserkörpers durch Wickeln um einen Rahmen am Beispiel des einteiligen Rahmens. Um einen Rahmen (a) wird in einer Magnetspulenwickelmaschine ein Draht gewickelt (b). Bild (c) und (d) zeigen, wie der Abstand zwischen den einzelnen Lagen mit einer Folie erreicht wird. Bild (e) und (f) zeigen die fertige Vorform. Bild (d) und (f) sind Detailaufnahmen der in den Bildern (c) und (e) mit weiß markierten Bereiche.

### A.1. Herstellung der Vorform für ein CVI-Verfahren

beiden Extremen. Die Faseranteile berechnen sich nach Gleichung A.2 zu.

$$V_{f,\text{Fall1}} = 0,33$$

$$V_{f,\text{Fall2}} = 0,28$$

Es wurden verschiedene Rahmenkonzepte im Zuge der Untersuchung entwickelt. Im Folgenden werden diese kurz erläutert.

**Miniaturreahmen für Methodentwicklung** Die Wicklung von größeren Vorformen (viele Fasern pro Lage und viele Lagen) ist ein sehr zeitaufwendiger Prozess. Um Parameterstudien des Herstellungsprozesses zu vereinfachen, wurde ein Modellsystem erstellt. Ein einfach herzustellender Miniaturreahmen (Minirahmen) ermöglicht die Herstellung eines Faserkörpers von 10 mal 10 Fasern. Die Profilierung der Stirnseite ist normalerweise ein aufwendiger Prozessschritt, deshalb wird als Kopfteil dieses Rahmens ein Zylinder mit einem aufgeprägtem Feingewinde (die Steigung entsprechend dem gewünschten Faserabstand) verwendet.

**Einteiliger Rahmen aus Aluminium** Um größere Proben herzustellen, welche auch makroskopische mechanische Tests erlauben, wird ein einteiliger Rahmen aus Aluminium erstellt. Der rechteckige Rahmen wird aus einem Vollkörper gefräst. Als Profilierung werden an den Stirnseiten dreieckige Kerben (Öffnungswinkel  $90^\circ$ ) mit Drahterosion erstellt. Für einen Faserabstand von  $x = 100 \mu\text{m}$  haben die Kerben einen Abstand von  $250 \mu\text{m}$ .

Mit diesem Rahmen ist es theoretisch möglich, einen Faserkörper mit bis zu 20 Lagen mit jeweils 40 Fasern pro Lage und einer freien Länge<sup>1</sup> von 80 mm herzustellen. In der Praxis kann eine präzise Faserordnung nur für ca. 10 bis 12 Lagen ausreichend sichergestellt werden. Als Folge der rechteckigen Form, ist der Spannungseintrag und damit die Straffheit der Fasern begrenzt. Dadurch wird die Seitenführung bei zunehmender Lagenzahl erschwert. Eine weitere Einschränkung sind die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Rahmen und Faserkörper (5:1). Dadurch kann es im weiteren Herstellungsprozess zu Verspannungen im Werkstoff kommen.

**Mehrteiliger Rahmen mit Seitenteilen aus Wolfram** Ein Nachteil eines einteiligen Rahmens ist die aufwendige und relativ unflexible Herstellung. Aus diesem Grund wurde ein mehrteiliger Rahmen entwickelt. Dieser Rahmen besteht aus halbrunden profilierten Kopfteilen aus Edelstahl, die mit Schraubverbindungen mit Seitenteilen aus Wolframblech verbunden werden. Der Vorteil runder Kopfteile ist der höhere und vor allem gleichmäßigere Spannungseintrag in die Fasern, woraus sich eine gleichmäßigere Wicklung und eine verbesserte Seitenführung in den weiteren Lagen ergeben. Durch die Verwendung von Seitenteile aus Wolfram, besteht kein Unterschied mehr im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Rahmen und Faserkörper. Dadurch wird die Stabilität der Faserpositionierung während der weiteren Prozessschritte verbessert.

Es kann ein Faserkörper mit maximal 30 Lagen und jeweils 100 Fasern hergestellt werden. Die freie Länge beträgt 98 mm. Als limitierend für die Anzahl der Wicklungen zeigte sich dabei die Stabilität der Seitenteile. Eine Erhöhung der Dicke dieser Teile oder eine sonstige Versteifung löst dieses Problem.

---

<sup>1</sup>Freie Länge bedeutet hier die Länge des Bereiches in dem die einzelnen Fasern frei zugänglich sind. Meist ist dies die Längsseite des Rahmens abzüglich der Bereiche mit den Abstandsfolien.

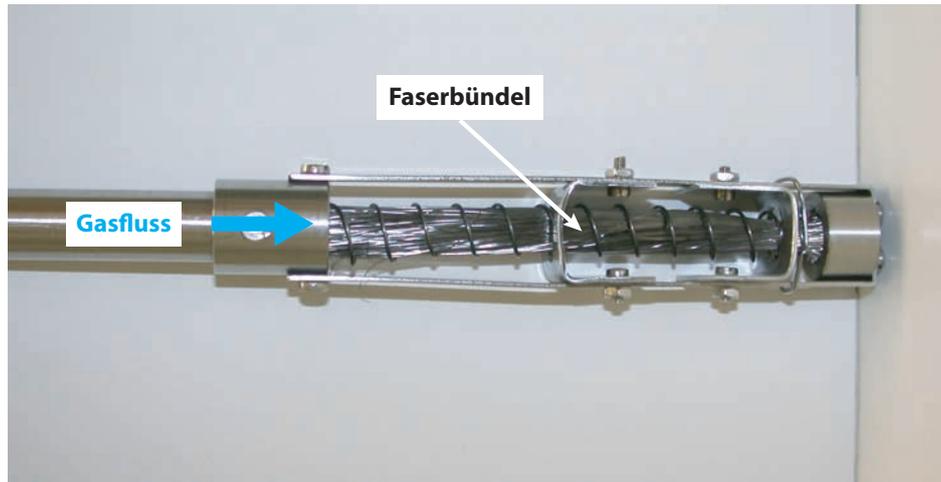


Abbildung A.2.: Vorform die aus unidirektionalen ungeordneten Fasern besteht. Das Infiltrationsgas wird längs der Fasern eingebracht und kann die Vorform jederzeit seitlich verlassen.

**Methode: Geschichtete Minirahmen** Ein grundlegender Nachteil bei der Herstellung der Vorform durch einen Wickelrahmen ist die immer schwieriger werdende Sicherstellung der Qualität bzw. die massive Steigerung des Aufwandes bei zunehmender Lagenanzahl. Eine weitere Methode ist die Herstellung einzelner Faserlagen und eine anschließende Aufeinandererschichtung selbiger. Dabei wird zunächst eine Faserlage mit der gewünschten Faserzahl erzeugt. Dies geschieht ebenfalls durch Wickeln. Diese wird dann auf einem Trägerblech befestigt. Anschließend werden die einzelnen Trägerbleche mit den Faserlagen in einer Positionierungshilfe gestapelt und verbunden.

Eine spezielle Vorrichtung erlaubt eine flexible Positionierung innerhalb einer Faserlage (x-Richtung). Nach jeder einzelnen Wickelung, wird an der Stirnseite ein Draht (Edelstahl) senkrecht an der Faser vorbeigeführt. Anschließend folgt die nächste Wickelung. Der Durchmesser dieser Drähte bestimmt damit den Abstand zwischen den Fasern. Durch die Variation dieser Durchmesser, sind theoretisch beliebige Abstände zwischen den Fasern möglich. Es sind auch variable Abstände innerhalb einer Lage denkbar. Ist eine Lage vollständig gewickelt, wird sie auf ein dünnes Edelstahlblech geklebt. Die Positionierung der einzelnen Faserlagen zueinander (y-Richtung) wird durch die Dicke des Bleches bestimmt.

**Methode: Ungeordnete Fasern** Für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit dem CVI-Verfahren werden auch Vorformen, die aus losen Faserbündeln bestehen, verwendet. Um dieses Konzept auch für  $W_f/W$  umzusetzen, wurde eine Halterung entwickelt, die es einerseits ermöglicht, die Wolframdrähte als Bündel zusammenzuhalten und die andererseits auch freien Gaszu- und -austritt erlaubt. In Abbildung A.2 ist die Vorrichtung dargestellt. Ein Faserbündel mit der gewünschten Faserzahl wird seitlich durch eine Drahtspirale fixiert und an einem Ende in ein Gasrohr eingeführt. Der Vorteil dieser Methode ist die einfache Herstellung. Von Nachteil ist die relativ ungeordnete Faseranordnung.

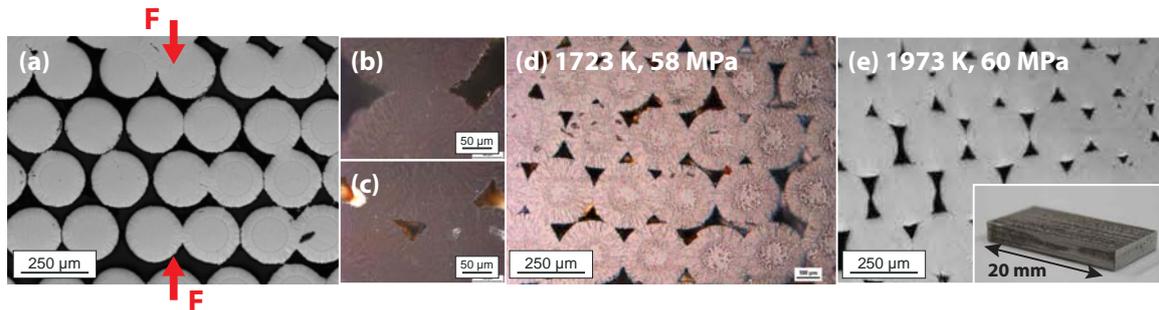


Abbildung A.3.: Querschliff an  $W_f/W$  vor (a) und nach Verdichten durch Heißpressen (b-e). Die Pfeile in (a) zeigen die Verdichtungsrichtung. Bild (b) und (c) zeigen Ausschnitte nach der Verdichtung. In (d) ist das Ergebnis einer Verdichtung mit 1723 K und 58 MPa zu sehen, in (e) eines Versuches bei 1973 K und 60 MPa. Der Ausschnitt in (e) zeigt die entstandene Probe.

## A.2. Nachverdichtung durch Heißpressen

W-CVI bei konstanter Temperatur und erzwungener Strömung quer zu den Fasern ermöglicht eine gleichmäßige Faserbeschichtung bis annähernd 50  $\mu\text{m}$ . Durch die stärkere Beschichtung der Außenbereiche, entsteht ein handhabbarer Körper mit bereits korrekter Faseranordnung, aber noch zu großer Porosität. In Kombination mit einer geeigneten Nachverdichtungstechnik kann man aus diesem „Grünkörper“ porenreduziertes, dichtes  $W_f/W$  herstellen. Geeignete Techniken können Heißpressen, Heiß-Isostatisch-Pressen oder auch sintern durch elektrische Widerstandsheizung (engl. spark plasma sintering) (SPS) sein.

Die im Rahmen der Arbeit hergestellten Proben (Abschnitt 3.3.1.1) bieten sich aufgrund ihres geordneten Aufbaus (lange Poren parallel zu den Fasern) für eine Verdichtung durch Heißpressen (Kraft senkrecht zu den Fasern) an. Es werden verschiedene Prozessbedingungen getestet. Eine gemäßigte Temperatur von 1723 K in Verbindung mit einem Druck von 58 MPa und eine erhöhte Temperatur von 1973 K und einem ähnlichen Druck (60 MPa), aber einer sehr viel langsameren Belastungsrate und einer längeren Haltezeit. Details der Versuche und der Ergebnisse sind in Abbildung A.3 zu sehen. Die Verdichtungsrate ist in beiden Fällen ähnlich und liegt bei 93%. Wichtig für den Erfolg der Verdichtung durch Heißpressen ist eine präzise Faseranordnung vor der Verdichtung. Bereiche, in denen die Ordnung gestört ist, können nur schlecht verdichtet werden. Im Fall der niedrigen Verdichtungstemperatur ist die Kompaktheit nicht ausreichend. Die wolframbeschichteten Einzelfilamente sind nur lose zusammengefügt. Bei der hohen Prozesstemperatur ergibt sich eine gute Kompaktheit.

## A.3. Faseranteil

Der Faseranteil eines isotrop aufgebauten Faserverbundwerkstoff kann durch die Berechnung des Faseranteils in einer Elementarzelle ermittelt werden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit, kann bei unidirektionalen Faserverbundwerkstoffen der Volumenanteil auf einen Flächenanteil im 2d-Fall zurückgeführt werden. Zu beachten ist hierbei, dass bei dieser Art der Berechnung die Randzonen nicht durch die Elementarzelle beschrieben werden. Abbildung A.4 zeigt die Anordnung von Fasern in einer allgemeinen Verteilung. Die Fasern haben

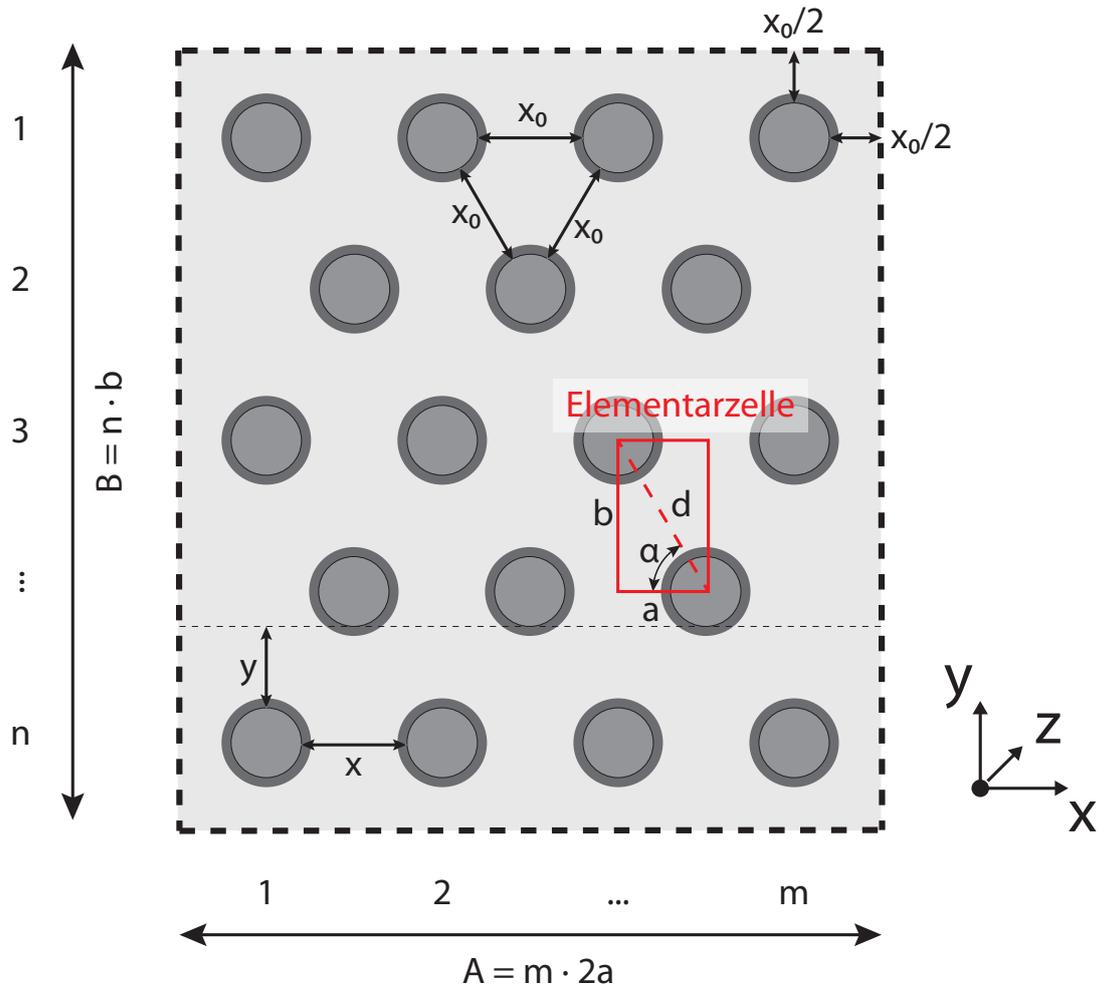


Abbildung A.4.: Faserverteilung in einem unidirektionalen Faserverbundwerkstoff mit  $n$  Lagen mit jeweils  $m$  Fasern. Der Abstand innerhalb einer Lage beträgt  $x$ , der Abstand zwischen den Lagen  $y$ . In einem gleichmäßig angeordneten Verbundwerkstoff ist der Abstand zwischen den Fasern  $x_0$  konstant. Der Verbundwerkstoff kann aus einer Kombination der dargestellten Elementarzelle dargestellt werden.

einen konstanten vertikalen Abstand von  $y$  und einen konstanten horizontalen Abstand von  $x$ . Als Voraussetzung für die im Folgenden dargestellte Berechnung, müssen die Mittelpunkte der Fasern jeweils senkrecht über der Mittellinie zweier Fasern einer darunterliegenden Lage liegen (siehe Abbildung A.4). Die Elementarzelle ergibt sich, aufgespannt von den beiden Mittelpunkten von schräg übereinanderliegenden Fasern, zu einem Rechteck so, dass diese beiden Fasern zu je einem Viertel in der Zelle liegen (siehe Abbildung A.4). Damit gilt für die Elementarzelle eine Breite  $a = \frac{x}{2}$  und eine Höhe  $b = y$ . Zu beachten ist, dass diese Elementarzelle zur Darstellung des Gesamtkörpers auch gespiegelt werden muss. Der Faseranteil in der Elementarzelle berechnet sich aus dem Quotient der Fläche von zwei Viertelkreisen und der Gesamtfläche der Elementarzelle wie folgt:

$$\begin{aligned} V_{\text{FA,el}} &= \frac{Vol_{\text{f}}}{Vol_{\text{g}}} = \frac{A_{\text{f}}}{A_{\text{g}}} \\ &= \frac{2 \cdot \frac{1}{4} r^2 \pi}{a \cdot b} = \frac{\frac{1}{2} r^2 \pi}{d^2 \cdot \frac{\tan \alpha}{(1 + \tan^2 \alpha)}} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

mit  $V_{\text{f,el}}$  : Faseranteil der Elementarzelle  
 $Vol_{\text{f}}$  : Volumen Fasern  
 $Vol_{\text{g}}$  : Gesamtvolumen  
 $A_{\text{f}}$  : Fläche Fasern  
 $A_{\text{g}}$  : Gesamtfläche  
 $r$  : Faserradius  
 $\alpha$  : Elementarzellenwinkel  
 $a$  : Breite Elementarzelle  
 $b$  : Höhe Elementarzelle  
 $d$  : Elementarzellendiagonale

wobei sich der Elementarzellenwinkel  $\alpha$  wie folgt berechnet

$$\begin{aligned} \tan \alpha &= \frac{b}{a} \\ \alpha &= \arctan \frac{b}{a} \end{aligned}$$

und sich die Elementarzellendiagonale  $d$  nach dem Satz des Pythagoras zu

$$d = \sqrt{a^2 + b^2}$$

ergibt. Unter der Annahme, dass der Abstand zwischen den Fasern konstant ist, gelten folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} a &= \frac{d}{2} \\ \alpha &= 60^\circ \end{aligned}$$

Damit ergibt sich aus Gleichung A.1 der Volumenanteil zu:

$$V_{\text{f}} = \frac{\frac{1}{2} r^2 \pi}{\frac{\sqrt{3}}{4} d^2} = \frac{2 r^2 \pi}{\sqrt{3} (2r + x_0)^2} \quad (\text{A.2})$$

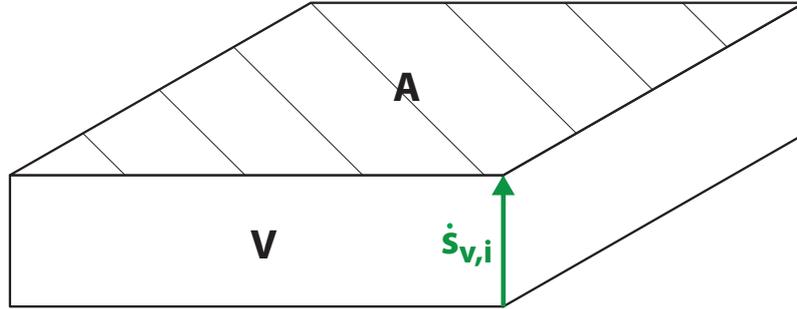


Abbildung A.5.: Volumenzunahme  $V = A \cdot \dot{s}_{v,i}$  pro Einheitsfläche A

Beispielsweise ergibt sich bei einem Faserradius von 0,075 mm und einem Faserabstand von  $\delta = 0,15$  mm ein Faseranteil von  $V_{f,\delta=0,15} \approx 0,227$ . Bei einem angestrebten Faseranteil von 0,5, muss ein Faserabstand  $\delta_{V_f=0,5} \approx 0,052$  mm realisiert werden. Dies entspricht einer Faseranzahl  $\lambda$  pro Einheitsfläche von:

$$\lambda_{50\%} = \frac{0,5 \cdot 1 \text{ mm}^2}{r^2 \pi} = 28,3 \frac{1}{\text{mm}^2} \quad (\text{A.3})$$

Berühren sich die Fasern ergibt sich der höchst mögliche Faseranteil bei der Verwendung runder Fasern. Hierbei gilt  $a = r$  und  $d = 2r$ , woraus sich  $b = r\sqrt{3}$  ergibt und der maximal mögliche Faseranteil  $V_{f,\max}$  zu:

$$V_{f,\max} = \frac{\pi}{2 \cdot \sqrt{3}} \approx 0,907$$

Nach der Herstellung der Probe lässt sich der Volumen- bzw. Faseranteil unter Berücksichtigung der Randbereiche wie folgt berechnen:

$$V_{f,\text{real}} = \frac{n_f r^2 \pi}{X \cdot Y} \quad (\text{A.4})$$

mit  $V_{f,\text{real}}$  : realer Faservolumenanteil einer Probe  
 $n_f$  : Anzahl der Fasern in der Probe  
 $A$  : Seitenfläche 1 der Probe  
 $B$  : Seitenfläche 2 der Probe

## A.4. Abscheideraten

Für die Berechnung der Abscheideraten ist eine präzise Beschreibung und Nomenklatur wichtig. Deshalb sollen hier kurz die übliche Nomenklatur und ihre Zusammenhänge untereinander dargestellt werden. Üblicherweise wird die Abscheiderate als Dickenzunahme in  $[\text{m s}^{-1}]$  dargestellt. Dies entspricht der Volumenzunahme pro Einheitsfläche  $\dot{s}_{v,i}$  in  $[\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$ . In Abbildung A.5 sind die entsprechenden Zusammenhänge zu sehen.

Bei Beschreibungen von Reaktionen mit und ohne Stofftransport, sind Stoffmengen- bzw. Teilchenabscheidung/-verbrauch pro Einheitsfläche  $\dot{s}_s$  wichtig. Folgende Zusammenhänge gel-

ten dabei:

$$\dot{s}_s^* = \dot{s}_{s,\text{Teilchen}} = \dot{s}_{v,i} \cdot \frac{1}{v_i}$$

$$\dot{s}_s = \dot{s}_{s,\text{Stoffmenge}} = \dot{s}_{v,i} \cdot \frac{1}{v_{m,i}}$$

mit	$\dot{s}_v^*, r_{s,\text{Teilchen}}$	: Teilchenzunahme pro Einheitsfläche	$[\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
	$\dot{s}_{s,\text{Stoffmenge}}$	: Stoffmengenzunahme pro Einheitsfläche	$[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
	$\dot{s}_v$	: Volumenzunahme pro Einheitsfläche	$[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
	$v_i$	: Volumen eines abgeschiedenen Teilchens $i$	$[\text{m}^3]$
	$v_{m,i}$	: Molares Volumen der Abscheidung $i$	$[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$



# Anhang B. Ergänzungen zum experimentellen Nachweis

## B.1. Vergleich schrittweiser und kontinuierlicher Versuch

Um die Unterschiede zwischen einem schrittweisen und einem kontinuierlichen Zugversuch zu untersuchen, wurden Versuche mit Standardproben durchgeführt. Die doppel-T-förmigen Proben aus 1.0037 Stahl hatten im Messbereich einen quadratischen Querschnitt von  $3 \cdot 3 \text{ mm}^2$ . Die Dehnungsrate war bei beiden Versuchsarten  $5 \mu\text{m s}^{-1}$ . Zunächst wurde ein Versuch kontinuierlich, d. h. ohne Unterbrechung in der Verschiebung, durchgeführt. Die Gesamtverschiebung dieses Versuches wurde dann auf 10 Teilschritte aufgeteilt. Der zweite Versuch wurde dann schrittweise, mit einer jeweiligen Verschiebung entsprechend den berechneten Teilschritten, durchgeführt. Die Wartezeit zwischen den Teilschritten war jeweils 5 min. Abbildung B.1 zeigt die sich ergebenden Kraft-Weg-Kurven der Versuche. Für die Darstellung der Kurven wurden Setzungen zu Beginn der Messung entfernt und die elastische Gerade auf den Ursprung bezogen.

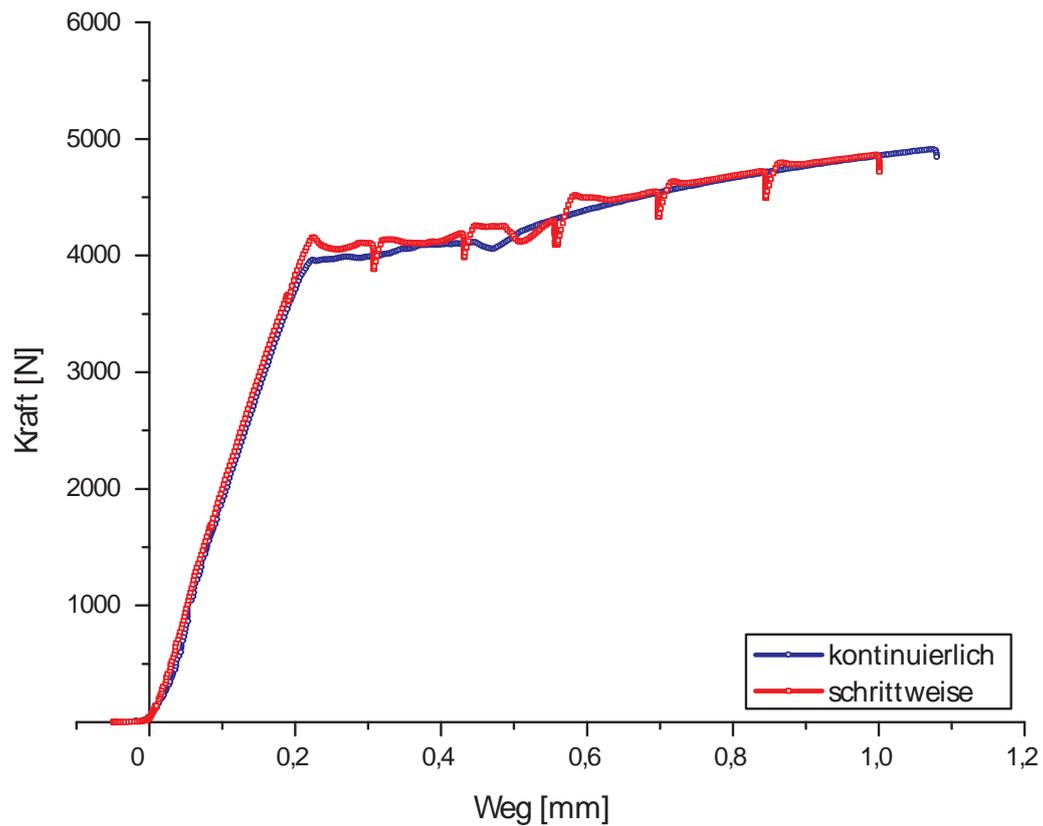


Abbildung B.1.: Kraft-Weg-Kurven für einen schrittweise und einen kontinuierlich durchgeführten Zugversuch an Standardproben aus 1.0037 Stahl. Bei beiden Proben wurde die gleiche Gesamtverschiebung aufgebracht, wobei sie im schrittweisen Versuch in 10 Teilschritten mit einer zwischenzeitlichen Pause von jeweils 5 min aufgebracht wurde.

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines spröden Werkstoffs mit extrinsischer Zähigkeitssteigerung . . . . .	3
1.2. Schematische Darstellung von $W_f/W$ . . . . .	5
2.1. Karte über die Bruchmechanismen von Wolfram . . . . .	10
2.2. Rissöffnungsarten . . . . .	14
2.3. Mechanismen der Zähigkeitssteigerung . . . . .	16
3.1. Abscheiderate eines CVD-Prozesses in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	27
3.2. Schematische Darstellung von ICVI und FCVI . . . . .	35
3.3. Modell der Teilchenströme bei einem W-CVI-Prozess . . . . .	38
3.4. Abscheiderate in Abhängigkeit von Temperatur und Druck . . . . .	40
3.5. Knudsenzahl und Diffusion . . . . .	43
3.6. Modellrechnung von Konzentrationsverlauf und Porenradius . . . . .	47
3.7. Reaktor für W-CVI-Prozess . . . . .	48
3.8. Modell von W-CVI durch erzwungene Strömung in Querrichtung . . . . .	50
3.9. Temperaturverläufe verschiedenener Beschichtungsexperimente in Querrichtung . . . . .	52
3.10. Querschliff nach Infiltration in Querrichtung . . . . .	53
3.11. Detailaufnahme an Querschliff nach Infiltration in Querrichtung . . . . .	54
3.12. Querschliff nach Infiltration in Querrichtung und bewegter lokaler Wärmequelle . . . . .	55
3.13. Wachstumsrate und Porenradius für verschiedene Stoffflüsse und Temperaturen . . . . .	57
3.14. Verbrauch an $H_2$ für verschiedene Stoffflüsse und Temperaturen . . . . .	58
3.15. Konzentrationsverlauf über Versuchsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	59
3.16. Modell von W-CVI durch erzwungene Strömung in Längsrichtung . . . . .	60
3.17. Querschliff nach Infiltration in Längsrichtung eines ungeordneten Faserbündels . . . . .	61
3.18. Querschliff vor und nach Infiltration in Längsrichtung eines geordneten Faserbündels . . . . .	62
3.19. Wachstumsrate und Porenradius für verschiedene Stoffflüsse und Temperaturen . . . . .	64
3.20. Verbrauch an $H_2$ und Einfluss eines Temperaturgradienten . . . . .	65
3.21. Vergleich der effektiven Oberflächen zwischen Realität und Modell . . . . .	67
3.22. Angepasstes Modell von W-CVI in Querrichtung . . . . .	69
4.1. Prinzip einer Tomographie . . . . .	75
4.2. Schematische Darstellung der Rekonstruktion eines Tomogramms . . . . .	76
4.3. Typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm . . . . .	79
4.4. Schematische Darstellung eines 3-Punkt- und eines 4-Punkt-Biegeversuches . . . . .	81
4.5. Schnittebenen durch tomographische Rekonstruktion . . . . .	84
4.6. Mechanische Testmaschine für die tomographischen Untersuchungen . . . . .	85
4.7. Übersicht über Probenhalter und Proben der Zugversuche . . . . .	87

## Abbildungsverzeichnis

4.8. Schematische Darstellung eines 4-Punkt-Biegeversuches mit axialer Krafteinleitung . . . . .	88
4.9. Übersicht über Probenhalter und Proben der Biegeversuche . . . . .	89
4.10. Übersicht über Kerbung . . . . .	90
4.11. Proben der Tomographieexperimente . . . . .	92
4.12. Kraft-Weg-Kurven von Einzel- und Mehrfaserzugversuch . . . . .	93
4.13. Tomogramme bei zunehmender Belastung im Einzelfaserzugversuch . . . . .	94
4.14. Kraft-Weg-Diagramm bei reiner Faserbelastung im Einzelfaserzugversuch . . . . .	95
4.15. Tomographische Untersuchungen der Grenzflächenablösung im Einzelfaserzugversuch . . . . .	96
4.16. Bruchbilder von Einzelfaserzugproben . . . . .	97
4.17. Tomographische Untersuchungen im Mehrfaserzugversuch . . . . .	99
4.18. Bruchbilder von Mehrfaserzugproben . . . . .	100
4.19. Kraft-Weg-Kurven von Einzelfaserbiegeversuch . . . . .	102
4.20. Bruchbilder von unbehandelten Einzelfaserbiegeproben . . . . .	103
4.21. Tomogramme von rekristallisierter Einzelfaserbiegeprobe mit $\text{ErO}_x$ -Grenzfläche . . . . .	104
4.22. Tomogramme von rekristallisierter Einzelfaserbiegeprobe mit $\text{WO}_x$ -Grenzfläche . . . . .	105
4.23. Bruchbilder von rekristallisierten Einzelfaserbiegeproben . . . . .	106
4.24. Vorrichtung für mikromechanischen Biegeversuch . . . . .	109
4.25. Schematische Darstellung einer Mehrfaserbiegeprobe für mikromechanischen Biegeversuch . . . . .	109
4.26. Querschliff an Biegeproben für mikromechanischen Biegeversuch . . . . .	110
4.27. Kraft-Weg-Kurven nach mikromechanischem Biegeversuch . . . . .	111
4.28. Kraft-Weg-Kurve einer unbehandelten Mehrfaserbiegeprobe . . . . .	112
4.29. Oberflächenaufnahmen einer unbehandelten Mehrfaserbiegeprobe . . . . .	113
4.30. Oberflächenaufnahmen einer unbehandelten Mehrfaserbiegeprobe nach massiven Lastabfall . . . . .	114
4.31. Bruchbilder einer unbehandelten Mehrfaserbiegeprobe . . . . .	115
4.32. Bruchzähigkeit einer unbehandelten Mehrfaserbiegeprobe . . . . .	116
4.33. Vergleich zwischen unbehandelten und rekristallisierten Biegeproben . . . . .	122
4.34. Zähigkeitssteigernde Mechanismen in $W_f/W$ -Verbundwerkstoff . . . . .	126
4.35. Ashby-Diagramm der Bruchzähigkeit verschiedener Materialien im Vergleich zu $W_f/W$ . . . . .	129
A.1. Herstellung eines Faserkörpers durch Wickeln um einen Rahmen . . . . .	136
A.2. Vorform aus ungeordneten Fasern . . . . .	138
A.3. Querschliffe nach Verdichten durch Heißpressen . . . . .	139
A.4. Faserverteilung in einem unidirektionalem Faserverbundwerkstoff . . . . .	140
A.5. Abscheiderate pro Einheitsvolumen . . . . .	142
B.1. Vergleich eines schrittweisen und eines kontinuierlichen Zugversuches . . . . .	146

# Tabellenverzeichnis

1.1. Einsatzbedingungen und -anforderungen im Divertor von DEMO [5, 13] . . .	2
1.2. Eigenschaften des als Faser verwendeten Wolframdrahtes . . . . .	5
2.1. Mechanische Eigenschaften von Wolfram . . . . .	9
3.1. Grundlegende Schritte eines chemischen Abscheideprozesses . . . . .	25
3.2. Reaktionsgase für eine chemische Abscheidung von Wolfram . . . . .	28
3.3. Eigenschaften der Reaktanden einer Wolframabscheidung . . . . .	39
3.4. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der chemischen Abscheidung von Wolfram . . . . .	39
3.5. Konstanten des Lenard-Jones-Potentials für $H_2$ und $WF_6$ . . . . .	44
3.6. Temperaturgradient in verschiedenen Vorformen bei bewegter lokaler Wärmequelle . . . . .	54
4.1. Übersicht über die durchgeführten Tomographieexperimente . . . . .	91
4.2. Übersicht über die Ergebnisse der Biegeversuche an Einzelfaserproben . . . .	107
4.3. Abmessungen der im mikromechanischen Biegeversuch getesteten Proben . .	110



# Nomenklatur

## Abkürzungen

$\mu$ CT	.....	Mikrotomographie
BSE	.....	Rückstreuelektronen
COD	.....	Rissuferverschiebung
CT	.....	(Computer-)Tomographie
CVD	.....	chemische Gasphasenabscheidung
CVD-W	.....	durch CVD hergestelltes Wolfram
CVI	.....	chemische Gasphaseninfiltration
DBT	.....	Spröd-Duktil-Übergang
EDM	.....	Funkenerosion
ESRF	.....	European Synchrotron Radiation Facility
FCVI	.....	CVI durch erzwungene Konvektion
FIB	.....	fokussierter Ionenstrahl
HIP	.....	heißisostatisch Pressen
HP	.....	Heißpressen
HP-MF	.....	heißgepresstes $W_f/W$
ICVI	.....	CVI bei konstanter Temp. und konstantem Druck
kfz	.....	kubisch flächenzentriert
KGV	.....	Korngrenzenversagen
krz	.....	kubisch raumzentriert
LVDT	.....	linear variabler Differentialtransformator
ODS	.....	oxid-dispersions-gefestigt

## Englische Fachbegriffe

REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SiC <sub>f</sub> /SiC	siliciumfaserverstärkter Silicium-Verbundwerkstoff
SP	Spaltbruch
SPS	Sintern durch elektrischen Widerstand
T <sub>DBT</sub>	Spröd-Duktil-Übergangstemperatur
TFGR	Toughness enhanced, Fine Grained, Recrys.
U-MF	W <sub>f</sub> /W im Herstellungszustand
UFG	extrem feinkörnig
VPS	Vakuumplasmaspritzen
W <sub>f</sub> /W	wolframfaserverstärkter Wolfram-Verbundwerkstoff
W-CVI	chemische Gasphaseninfiltration von Wolfram

## Englische Fachbegriffe

Ablösevoraussetzung	debonding prerequisite
Bildrauschen	image noise
chemische Gasphasenabscheidung	chemical vapour deposition
chemische Gasphaseninfiltration	chemical vapour infiltration
CVI bei konst. Temp. u. konst. Druck	isothermal-isobaric CVI
CVI durch erzwungene Konvektion	forced-flow CVI
direkte Beobachtung	in-situ observation
Dunkelfeldbild	dark-field projection
endproduktnahe Geometrie	near net shape
extrem feinkörnig	ultra fine grained
fokussierter Ionenstrahl	focused ion beam

Funkenerosion . . . . .	electric discharge machining
gefilterte Rückprojektion . . . . .	filtered backprojection
Hellfeldbild . . . . .	flat-field projection
Herausziehen . . . . .	pull out
linear variabler Differentialtransformator .	linear variable differential transformer
oxid-dispersions-gefestigt . . . . .	oxide dispersion strengthened
Präkursor . . . . .	Precursor
Rissinitiierung . . . . .	crack initiation
Rissnachlauf . . . . .	crack wake
Rissspitzenabschirmung . . . . .	crack tip shielding
Rissuferverschiebung . . . . .	crack opening displacement
Rückstreuelektronen . . . . .	backscattered electrons
schnelle Tomographie . . . . .	fast tomography
Sekundärelektronen . . . . .	secondary electrons
Sintern durch el. Widerstand . . . . .	spark plasma sintering
Spröd-Duktil-Übergang . . . . .	ductile to brittle transition
Spröd-Duktil-Übergangstemperatur . . . .	ductile to brittle transition temperature
Strahlverhärtung . . . . .	beam hardening
Theorie des schwächsten Gliedes . . . . .	weakest link statistics
Vakuumplasmaspritzen . . . . .	vacuum plasma spraying
Vorform . . . . .	preform
vulkankegelförmige Bruchfläche . . . . .	cup & cone fracture
weiße Röntgenstrahlung . . . . .	white beam
Zerreißen . . . . .	rupture

## Symbole

$A$	Querschnitt	$[\text{m}^2]$
$A_0$	Querschnitt im Ausgangszustand	$[\text{m}^2]$
$D$	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
$D_K$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
$D_e$	effektiver Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
$D_{ij}$	binärer Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
$Da_I$	Damköhler-Zahl 1.Ordnung	$[-]$
$Da_{II}$	Damköhler-Zahl 2.Ordnung	$[-]$
$E$	Elastizitätsmodul	$[\text{MPa}]$
$E_A$	Aktivierungsenergie	$[\text{J mol}^{-1}]$
$F$	Kraft	$[\text{N}]$
$F_b$	Biegekraft	$[\text{N}]$
$F_z$	Zugkraft	$[\text{N}]$
$G$	Energiefreisetzungrate	$[\text{J m}^{-2}]$
$G_c$	kritische Energiefreisetzungrate oder Zähigkeit	$[\text{J m}^{-2}]$
$\Delta G_{pl}$	Zähigkeitssteigerung durch duktile Verstärkung	$[\text{J m}^{-2}]$
$\Delta G_{po}$	Zähigkeitssteigerung durch Herausziehen	$[\text{J m}^{-2}]$
$I_i$	Flächenträgheitsmoment um $i$	$[\text{m}^4]$
$K_i$	Spannungsintensitätsfaktor Rissöffnungsart $i$	$[\text{MPa m}^{0,5}]$
$K_{ic}$	kritischer Spannungsintensitätsfaktor oder Zähigkeit	$[\text{MPa m}^{0,5}]$
$Kn$	Knudsen-Zahl	$[-]$
$L_c$	charakteristische Länge	$[\text{m}]$
$M_b$	Biegemoment	$[\text{N m}]$
$M_i$	Molmasse Komponente $i$	$[\text{kg kmol}^{-1}]$
$N$	Anzahl Projektionen	$[-]$
$R$	allgemeine Gaskonstante	$[8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
$Re$	Reynolds-Zahl	$[-]$
$Re_{krit}$	kritische Reynolds-Zahl	$[-]$
$S_V$	Oberfläche pro Einheitsvolumen	$[\text{m}^2 \text{ m}^{-3}]$
$T$	Temperatur	$[^\circ\text{C}]$ oder $[\text{K}]$
$T_m$	Schmelzpunkt	$[^\circ\text{C}]$
$V$	Volumen	$[\text{m}^3]$
$V_0$	Volumen im Ausgangszustand	$[\text{m}^3]$
$V_f$	Faservolumenanteil bzw. Volumenanteil Verstärkung	$[-]$
$W$	Formänderungsarbeit	$[\text{J}]$
$W_{pl}$	plastische Formänderungsarbeit	$[\text{J}]$
$W_{po}$	Arbeit durch Herausziehen	$[\text{J}]$
$\Gamma$	Stoffmengenstromdichte oder Stofffluss	$[\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
$\Gamma_{Diff}$	diffusiver Stofffluss	$[\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
$\Gamma_{Kon}$	konvektiver Stofffluss	$[\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
$\Gamma_{in}$	Stofffluss in System	$[\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
$\Omega$	Kollisionsintegral	$[-]$
$\chi$	Parameter duktile Zähigkeitssteigerung	$[-]$
$\delta$	Durchbiegung	$[\text{m}]$

$\epsilon$	Porenanteil	[-]
$\epsilon$	Dehnung	[-]
$\epsilon_p$	plastische oder Bruchdehnung	[-]
$\eta$	dynamische Viskosität	[N s m <sup>-2</sup> ]
$\kappa$	Permeabilität	[m <sup>2</sup> ]
$\kappa_{\text{cyl}}$	Permeabilität zylindrische Pore	[m <sup>2</sup> ]
$\lambda$	mittlere freie Weglänge	[m]
$\mu(x, y, z)$	Absorptionskoeffizient	[-]
$\nu$	Poissionszahl	[-]
$\sigma$	Moleküldurchmesser	[m]
$\sigma_{12}$	Kollisionsdurchmesser	[m <sup>-10</sup> ]
$\sigma$	Spannung	[MPa]
$\sigma_b$	Biegespannung	[MPa]
$\sigma_e/R_e$	Streckgrenze	[MPa]
$\sigma_f$	Versagensspannung	[MPa]
$\sigma_u/R_m$	Zugfestigkeit	[MPa]
$\tau$	Tortuosität	[-]
$\tau$	Gleitreibungsspannung	[MPa]
$a$	Kerb- oder Risslänge	[m]
$\tilde{a}$	halbe Risslänge	[m]
$\tilde{a}_c$	kritische halbe Risslänge	[m]
$c_i$	Konzentration Stoff $i$	[mol m <sup>-3</sup> ]
$c_{i,\infty}$	Hintergrundkonzentration Stoff $i$	[mol m <sup>-3</sup> ]
$d$	Durchmesser	[m]
$d_f$	Faserdurchmesser	[m]
$d_k$	Dicke Abstandsfolie	[m]
$d_p$	Porendurchmesser	[m]
$f_r$	Korrekturfaktor für W-CVI	[-]
$h$	herausgezogene Länge	[m]
$h_{\text{max}}$	maximale herausgezogene Länge	[m]
$k_{0,W}$	Präexponentialfaktor der Wolframabscheidung	[nm s <sup>-1</sup> MPa <sup>-0,5</sup> ]
$k_0$	Präexponentialfaktor	[m s <sup>-1</sup> ]
$k_B$	Boltzmannkonstante	[1,3807 · 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> ]
$k_W$	Geschwindigkeitskonstante der Wolframabscheidung	[nm s <sup>-1</sup> MPa <sup>-0,5</sup> ]
$k_s$	oberflächenbezogene Geschwindigkeitskonstante	[m s <sup>-1</sup> ]
$m$	Anzahl Fasern pro Faserlage	[-]
$n$	Anzahl Faserlagen	[-]
$p$	Druck	[Pa]
$p(\text{H}_2)$	Partialdruck H <sub>2</sub>	[Pa]
$p(\text{WF}_6)$	Partialdruck WF <sub>6</sub>	[Pa]
$r$	Radius	[m]
$r_f$	Faserradius bzw. Radius einer Verstärkung	[m]
$r_{p,0}$	Porenradius im Ausgangszustand	[m]
$r_p$	Porenradius	[m]
$\dot{s}_s$	stoffmengen- od. teilchenbezogene Reaktionsrate	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ] od. [m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\dot{s}_v$	volumenbezogene Reaktionsrate	[m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$t$	Beschichtungszeit	[s] oder [h]

## Symbole

$t_e$	gesamte Beschichtungszeit	[s] oder [h]
$u_i$	Strömungsgeschwindigkeit in Richtung $i$	[m s <sup>-1</sup> ]
$u_{ab}$	abgelöste Länge	[m]
$u_{max}$	maximale Rissöffnung	[m]
$u_o$	obere Ablösung	[m]
$u_u$	untere Ablösung	[m]
$v_{mol,i}$	molares Volumen Stoff $i$	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$w/w^*$	spezifische Formänderungsarbeit	[J m <sup>-3</sup> ]/[J m <sup>-2</sup> ]
$w_{pl}/w_{pl}^*$	spezifische plastische Formänderungsarbeit	[J m <sup>-2</sup> ]/[J m <sup>-2</sup> ]
$w_{po}/w_{po}^*$	spezifische Arbeit durch Herausziehen	[J m <sup>-2</sup> ]/[J m <sup>-2</sup> ]
$x_e$	Porenlänge bzw. zu infiltrierende Länge	[m]

## Bibliographie

- [1] D. Lawson. Some criteria for a power producing thermonuclear reactor. *Proceedings of the Physical Society Section B*, 70:6–10, 1957.
- [2] Iter technical basis. Technical report, International Atomic Energy Agency, 2002.
- [3] J. How. Project integration document (pid). Technical report, ITER Organisytion, 2007.
- [4] R. Andreani and M. Gasparotto. Overview of fusion nuclear technology in europe. *Fusion Engineering and Design*, 61-62:27–36, 2002.
- [5] D. Maisonnier, I. Cook, P. Sardain, L. Boccaccini, E. Bogusch, K. Brode, L. Di Pace, R. Forrest, L. Giancarli, S. Hermsmeyer, C. Nardi, P. Norajitra, A. Pizzuto, N. Tylor, and D. Ward. The European power plant conceptual study. *Fusion Engineering and Design*, 75–79:1173–1179, 2005.
- [6] U. Schumacher. Status and problems of fusion reactor development. *Naturwissenschaften*, 88:103–112, 2001.
- [7] I. Uytendhouwen. *Degradation of First Wall Materials under ITER Relevant Loading Conditions*. PhD thesis, Universiteit Gent, 2011.
- [8] Fusion Facilities Review Panel. R&D needs and required facilities for the development of fusion as an energy source. Technical report, European Commission, 2008.
- [9] M. Rieth, J. Linke, and Ch. Linsmeier. High heat flux materials - status and perspectives. In *26th Symposium on Fusion Technology (SOFT 2010)*, 2010.
- [10] A. Makhankov, V. Barabash, I. Mazul, and D. Youchison. Performance of the different tungsten grades under fusion relevant power loads. *Journal of Nuclear Materials*, 290-293:1117–1122, 2001.
- [11] R. Lässer, N. Baluc, J.-L. Boutard, E. Diegele, S. Dudarev, M. Gasparotto, A. Möslang, R. Pippan, B. Riccardi, and B. van der Schaaf. Structural materials for DEMO: The EU development, strategy, testing and modelling. *Fusion Engineering and Design*, 82: 511–520, 2007.
- [12] N. Baluc. Final report on the efda task TW1-TTMA-002 deliverable 5. Technical report, Centre de Recherches en Physique de Plasmas, 2002.
- [13] D. Maisonnier, I. Cook, P. Sardain, R.. Andreani, L. Di Pace, R. Forrest, L. Giancarli, S. Hermsmeyer, P.. Norajitra, A. Pizzuto, N. Tylor, and D. Ward. Final report of the european fusion power plant conceptual study (PPCS). Technical report, EFDA, 2005.

## Bibliographie

- [14] M.E. Launey and R.O. Ritchie. On the fracture toughness of advanced materials. *Adv. Mater.*, 21:2103–2110, 2009.
- [15] J.-H. You and I. Komarova. Probabilistic failure analysis of a water-cooled tungsten divertor: Impact of embrittlement. *Journal of Nuclear Materials*, 375:283–289, 2008.
- [16] A.G. Evans. Overview no. 125: Design and life prediction issues for high-temperature engineering ceramics and their composites. *Acta Materialia*, 45:23–40, 1997.
- [17] A.G. Evans. Perspective on the development of high-toughness ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 73:187–206, 1990.
- [18] R.O. Ritchie. Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: Role of crack tip shielding. *Materials Science and Engineering: A*, 103:15–28, 1988.
- [19] K.K. Chawla. *Composite materials: science and engineering*. Springer Verlag, 1998.
- [20] K.K. Chawla. *Ceramic matrix composites*. Chapman & Hall, 1993.
- [21] J. B. Wachtman. *Mechanical Properties of Ceramics*. John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [22] R.H. Jones and C.H. Henager, Jr. Subcritical crack growth processes in SiC/SiC ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 25:1717–1722, 2005.
- [23] S.R. Pemberton, E.K. Oberg, J. Dean, D. Tsarouchas, A.E. Markaki, L. Marston, and T.W. Clyne. The fracture energy of metal fibre reinforced ceramic composites (MFCs). *Composites Science and Technology*, 71:266–275, 2011.
- [24] J. Du. *A Feasibility Study of Tungsten-Fiber-Reinforced Tungsten Composites with Engineered interfaces*. PhD thesis, Technische Universität München, 2011.
- [25] J. Du, T. Höschen, M. Rasinski, S. Wurster, W. Grosinger, and J.-H. You. Feasibility study of a tungsten wire reinforced tungsten matrix composite with ZrO<sub>2</sub> interfacial coatings. *Composites Science and Technology*, In Press, Accepted Manuscript:–, 2011.
- [26] J. Du, T. Höschen, M. Rasinski, and J.-H. You. Interfacial fracture behavior of tungsten wire/tungsten matrix composites with copper-coated interfaces. *Materials Science and Engineering: A*, 527:1623–1629, 2010.
- [27] J.A. Di Carlo, H.-M. Yun, G.N. Morscher, and R.T. Bhatt. *Handbook of Ceramic Composites*, chapter SiC/SiC Composites for 1200°C and Above, pages 77–98. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [28] E. Lassner and W.-D. Schubert. *Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999.
- [29] I. Smid, M. Akiba, G. Vieider, and L. Plöchl. Development of tungsten armor and bonding to copper for plasma-interactive components. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263:160–172, 1998.

- [30] M. Faleschini. *Severe Plastic Deformation of Tungsten Alloys and its Influence on Fracture Behaviour*. PhD thesis, Montanuniversität Leoben, 2006.
- [31] C. Gandhi and M.F. Ashby. Fracture-mechanism maps for materials which cleave: F.C.C., B.B.C., and H.C.P. metals and ceramics. *Acta Metallurgica*, 27:1565–1602, 1979.
- [32] R. Pippan, S. Wurster, N. Baluc, M. Battabyal, T. Crosby, J. Du, C. García Rosales, A. Hasegawa, A. Hoffmann, A. Kimura, H. Kurishita, R. J. Kurtz, H. Li, J. Reiser, J. Riesch, M. Rieth, W. Setyawan, M. Walter, and J.-H. You. Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing components. In *15th International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM)*, 2011.
- [33] M.F. Ashby, C. Gandhi, and D.M.R. Taplin. Fracture-mechanism maps and their construction for F.C.C. metals and alloys. *Acta Metallurgica*, 27:699–729, 1979.
- [34] S. Wurster, N. Baluc, M. Battabyal, T. Crosby, J. Du, C. García Rosales, A. Hasegawa, A. Hoffmann, A. Kimura, H. Kurishita, R.J. Kurtz, H. Li, J. Reiser, J. Riesch, M. Rieth, W. Setyawan, M. Walter, J.-H. You, and R. Pippan. Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing materials. *Journal of Nuclear Materials*, 2013. doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.02.074. in press.
- [35] M. Rieth, J.L. Boutard, S.L. Dudarev, T. Ahlgren, S. Antusch, N. Baluc, M.-F. Barthe, C.S. Becquart, L. Ciupinski, J.B. Correia, C. Domain, J. Fikar, E. Fortuna, C.-C. Fu, E. Gaganidze, T.L. Galán, C. García-Rosales, B. Gludovatz, H. Greuner, K. Heinola, N. Holstein, N. Juslin, F. Koch, W. Krauss, K.J. Kurzydowski, J. Linke, Ch. Linsmeier, N. Luzginova, H. Maier, M.S. Martínez, J.M. Missiaen, M. Muhammed, A. Muñoz, M. Muzyk, K. Nordlund, D. Nguyen-Manh, P. Norajitra, J. Opschoor, G. Pintsuk, R. Pippan, G. Ritz, L. Romaner, D. R. Rupp, Schäublin, J. Schlosser, I. Uytendhouwen, J.G. van der Laan, L. Veleva, L. Ventelon, S. Wahlberg, F. Willaime, S. Wurster, and M.A. Yar. Review on the efda programme on tungsten materials technology and science. *Journal of Nuclear Materials*, 417, 2011.
- [36] M. Rieth, S.L. Dudarev, S.M. Gonzalez de Vicente, J. Aktaa, T. Ahlgren, S. Antusch, Armstrong D.E.J., M. Balden, N. Baluc, M.-F. Barthe, W.W. Basuki, M. Battabyal, C.S. Becquart, D. Blagoeva, H. Boldyryeva, J. Brinkmann, M. Celino, L. Ciupinski, J.B. Correia, A. Debacker, C. Domain, E. Gaganidze, C. García-Rosales, J. Gibson, M. Gilbert, S. Guisepponi, B. Gludovatz, H. Greuner, K. Heinola, T. Höschen, A. Hoffmann, N. Holstein, F. Koch, W. Krauss, H. Li, S. Lindig, J. Linke, Ch. Linsmeier, H. Maier, J. Matejcek, T.P. Mishra, M. Muhammed, A. Muñoz, M. Muzyk, K. Nordlund, D. Nguyen-Manh, J. Opschoor, T. Palacios, G. Pintsuk, R. Pippan, J. Reiser, J. Riesch, S.G. Roberts, M. Rosinski, M. Sanchez, W. Schulmeyer, H. Traxler, A. Urena, J.G. van der Laan, L. Velve, S. Wahlberg, M. Walter, T. Weber, T. Weitkamp, S. Wurster, M.A. Yar, J.-H. You, A. Zivelonghi, and further members of EFDA Topical Group on Materials. Recent progress on tungsten materials research for nuclear fusion applications in europe. *Journal of Nuclear Materials*, 432:482–500, 2013. in review.
- [37] S. Wurster, B. Gludovatz, A. Hoffmann, and R. Pippan. Fracture behaviour of tungsten-vanadium and tungsten-tantalum alloys and composites. *Journal of Nuclear Materials*, 413:166–176, 2011.

## Bibliographie

- [38] M.V. Aguirre, A. Martin, J.Y. Pastor, J. Llorca, M.A. Monge, and R. Pareja. Mechanical behavior of W-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and W-Ti alloys from 25°C to 1000°C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40:2283–2290, 2009.
- [39] M.V. Aguirre, A. Martin, J.Y. Pastor, J. LLorca, M.A. Monge, and R. Pareja. Mechanical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped W-Ti alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 404:203–209, 2010. ISSN 0022-3115.
- [40] M. Rieth and A. Hoffmann. Impact bending tests on selected refractory materials. *Advanced Materials Research*, 59:101–104, 2009.
- [41] M. Rieth and A. Hoffmann. Influence of microstructure and notch fabrication on impact bending properties of tungsten materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28:679–686, 2010.
- [42] M. Faleschini, H. Kreuzer, D. Kiener, and R. Pippan. Fracture toughness investigations of tungsten alloys and spd tungsten alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 800–805, 2007.
- [43] H. Kurishita, S. Matsuo, H. Arakawa, T. Sakamoto, S. Kobayashi, K. Nakai, T. Takida, M. Kato, M. Kawai, and N. Yoshida. Development of re-crystallized W-1.1% TiC with enhanced room-temperature ductility and radiation performance. *Journal of Nuclear Materials*, 398:87–92, 2010.
- [44] Y. Ueda, K. Miyata, Y. Ohtsuka, H.T. Lee, M. Fukumoto, S. Brezinsek, J.W. Coenen, A. Kreter, A. Litnovsky, V. Philipps, B. Schweer, G. Sergienko, T. Hirai, A. Taguchi, Y. Torikai, K. Sugiyama, T. Tanabe, S. Kajita, N. Ohno, and The TEXTOR team. Exposure of tungsten nano-structure to textor edge plasma. *Journal of Nuclear Materials*, 415:292–295, 2011. in review.
- [45] H. Atkinson and S. Davies. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31:2981–3000, 2000.
- [46] H. Greuner, H. Bolt, B. Böswirth, S. Lindig, W. Kühnlein, T. Huber, K. Sato, and S. Suzuki. Vacuum plasma-sprayed tungsten on eurofer and 316l: Results of characterisation and thermal loading tests. *Fusion Engineering and Design*, 75–79:333–338, 2005.
- [47] T.L. Anderson. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*. Taylor & Francis Group LLC, 2005.
- [48] H.-J. Bargel and G. Schulze. *Werkstoffkunde*. VDI Verlag, 1994.
- [49] A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions, Series A*, 221:163–198, 1920.
- [50] G.R. Irwin. Onset of fast crack propagation in high strength steel and aluminum alloys. *Sagamore Research Conference Proceedings*, 2:289–305, 1952.
- [51] B. R. Lawn. *Fracture of Brittle Solids - Second Edition*. Cambridge University Press, 1993.

- [52] R.O. Ritchie. Mechanisms of fatigue-crack propagation in ductile and brittle solids. *International Journal of Fracture*, 100:55–83, 1999.
- [53] A.G. Evans and F.W. Zok. Review - the physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites. *Journal of Material Science*, 29:3857–3896, 1994.
- [54] J.-K. Kim and Y.-W. Mai. *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*. Elsevier Science Ltd., 1998.
- [55] R.W. Steinbrech. Toughening mechanisms for ceramic materials. *Journal of European Ceramic Society*, 10:131–142, 1992.
- [56] M.F. Ashby, F.J. Blunt, and M. Bannister. Flow characteristics of highly constrained metal wires. *Acta Metallurgica*, 37:1847–1857, 1989.
- [57] W.B. Hillig, O. Raddatz, G.A. Schneider, and N. Claussen. Analysis and model of the crack bridging mechanisms in a ductile fiber reinforced ceramic matrix composite. *Journal of Materials Science*, 36:1653–1663, 2001.
- [58] M. Hoffman, B. Fiedler, T. Emmel, H. Prielipp, N. Claussen, D. Gross, and J. Rödel. Fracture behaviour in metal fibre reinforced ceramics. *Acta Materialia*, 45:3609–3623, 1997.
- [59] M.-Y. He and J.W. Hutchinson. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials. *International Journal of Solids and Structures*, 25:1053–1067, 1989.
- [60] J.-M. Berthelot. *Composite Materials: mechanical behavior and structural analysis*. Springer-Verlag New York, 1999.
- [61] K.L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 48: 57–170, 2003.
- [62] Y. Xu and X.-T. Yan. *Chemical Vapour Deposition*. Springer-Verlag London Limited, 2010.
- [63] H.O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD) - Principles, Technology, and Applications*. Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 2 edition, 1999.
- [64] Alexander de Lodyguine. Illuminant for incandescent lamps, January 1897.
- [65] Alexander de Lodyguine. Illuminant for incandescent lamps, January 1897.
- [66] M. Baerns and A. Hofmann, H.and Renken. *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag, 1987.
- [67] K. E. Spear. Principles and applications of chemical vapor deposition (cvd). *Pure & Appl. Chem.*, 54:1297–1311, 1982.
- [68] Stephan Schmidt. *Beschichtung von Kohlenstofffasern durch chemische Gasphaseabscheidung (CVD)*. PhD thesis, Technische Fakultät Universität Erlangen-Nürnberg, 2004.

## Bibliographie

- [69] W.A. Bryant and G.H. Meier. Kinetics of the chemical vapor deposition of tungsten. *J. Electrochem. Soc.*, 120:559–565, 1973.
- [70] G. Wahl. Abscheidung aus der Gasphase. In *Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Anlagen*. VDI Verlag, 1995.
- [71] M.J. Hampden-Smith and T.T. Kodas. Chemical vapor deposition of metals: Part 1. an overview of cvd processes. *Chemical Vapor Disposition*, 1:8–23, 1995.
- [72] T.T. Kodas and M.J. Hampden-Smith. *The chemistry of metal CVD*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
- [73] A. F. Zinn. Chemical vapor deposition of tungsten. In T. Kodas and M. Hampden-Smith, editors, *The chemistry of metal CVD*, pages 105–174. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
- [74] W.A. Bryant. Kinetics of tungsten deposition by the reaction of WF<sub>6</sub> and hydrogen. *J. Electrochem. Soc.*, 125:1534–1543, 1978.
- [75] C. M. Mc Conica and K. Krishnamani. The kinetics of lpcvd tungsten deposition in a single wafer reactor. *J. Electrochem. Soc.*, 133:2542–2548, 1986.
- [76] J.R. Creighton. The surface chemistry and kinetics of tungsten chemical vapor deposition and selectivity loss. *Thin Solid Films*, 241:310–317, 1994.
- [77] E.K. Broadbent and C.L. Ramiller. Selective low pressure chemical vapor deposition of tungsten. *J. Electrochem. Soc.*, 131:1427–1433, 1984.
- [78] H. Körner. Selective low pressure chemical vapour deposition of tungsten: Deposition kinetics, selectivity and film properties. *Thin Solid Films*, 175:55–60, 1989.
- [79] Y Kusumoto, K. Takakuwa, T. Ikuta, and I. Nakayama. Flow configuration effects on the deposition properties of selective tungsten. In E.K. Broadbent, editor, *Workshop on Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications II*, pages 123–129, Pittsburgh, PA, 1986. Materials Research Society.
- [80] J.D. Murphy, A. Giannattasio, Z. Yao, C.J.D. Hetherington, P.D. Nellist, and S.G. Roberts. The mechanical properties of tungsten grown by chemical vapour deposition. *Journal of Nuclear Materials*, 386–388:583–586, 2009.
- [81] R.L. Bickerdike, A.R.G. Brown, G. Hughes, W. Johanson, W. Watt, and F. Hampshire. Kohlenstoff-material, 1964.
- [82] W.C. Jenkin. Method of depositing metals and metallic compounds throughout the pores of a porous body, 1964.
- [83] E. Fitzer, W. Fritz, and G. Schoch. The chemical vapour impregnation of porous solids. modelling of the cvi-process. *Journal de Physique*, 1:143–150, 1991.
- [84] R. Naslain, F. Langlais, and R. Fedou. The CVI-processing of ceramic matrix composites. *Journal de Physique*, 50:191–207, 1989.

- [85] T.M. Besmann, D.P. Stinton, and R.A. Lowden. Overview of chemical vapor infiltration. In *International conference on high temperature ceramic matrix composites*, Bordeaux, France, Sept 1993.
- [86] T.M. Besmann, B.W. Sheldon, R.A. Lowden, and D.P. Stinton. Vapor-phase fabrication and properties of continuous-filament ceramic composites. *Science*, 253:1104–1109, 1991.
- [87] T.M. Besmann, W.M. Matlin, and D.P. Stinton. Chemical vapur infiltration process modelling and optimization. In *Covalent Ceramics III - Science and Technology of Non-Oxides. Symposium*, pages 441–451, 1996.
- [88] T. L. Starr. Advances in modeling of the chemical vapor infiltration process. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, volume 250. Materials Research Society, 1992.
- [89] P. W. Atkins and J. de Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 4 edition, 2006.
- [90] T. L. Starr. Gas-transport model for chemical-vapor infiltration. *Journal of Materials Research*, 10:2360–2366, 1995.
- [91] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., 2 edition, 2007.
- [92] E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, and H. Gerrens. *Technische Chemie*. Springer Verlag, 4 edition, 1995.
- [93] N. Reuge and G. V. Vignoles. Modeling of isobaric-isothermal chemical vapor infiltration: effects of reactor control parameters on a densification. *Journal of Material Processing Technology*, 166:15–29, 2005.
- [94] F. A. L. Dullien. *Porous Media*. Academic Press, Inc., 1979.
- [95] V. K. Satheesh, R.P. Chhabra, and V Eswaran. Steady incompressible fluid flow over a bundle of cylinders at moderate reynolds numbers. *Can. J. Chem. Eng.*, 77:978–987, 1999.
- [96] J.-Y. Buffière, P. Cloetens, W. Ludwig, E. Maire, and L. Salvo. In situ x-ray tomography studies of microstructural evolution combined with 3d modelling. *MRS Bulletin*, 33: 611–619, 2008.
- [97] A. Zivelonghi. *Thermomechanical Behaviour of Two Heterogeneous Tungsten Materials via 2D and 3D Image-Based FEM*. PhD thesis, Technische Universität München, 2011.
- [98] J. Banhart. *Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering*. Oxford University Press, 2008.
- [99] W. Ludwig. *Development and Applications of Synchrotron Radiation Microtomography*. PhD thesis, Fakultät für Physik der Ludwigs-Maximillians-Universität München, 2001.
- [100] W.C. Röntgen. Über eine neue Art von Strahlen. Technical report, Physikalisch-Medizinische Gesellschaft zu Würzburg, 1895.

## Bibliographie

- [101] G.N. Hounsfield. Computerized transverse axial scanning (tomography): Part i. description of system. *British Journal of Radiology*, 46:1016–1022, 1973.
- [102] J. Radon. Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten. *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, 69:262,,277, 1917.
- [103] A.M. Cormack. Representation of a function by its line integrals, with some radiological applications. *Journal of Applied Physics*, 34:2722–2727, 1963.
- [104] J. Baruchel, J.-Y. Buffière, P. Cloetens, M. Di Michiel, E. Ferrie, W. Ludwig, E. Maire, and L. Salvo. Advances in synchrotron radiation microtomography. *Scripta Materialia*, 55:41–46, 2006.
- [105] M. Di Michiel, J.M. Merino, D. Fernandez-Carreiras, T. Buslaps, V. Honkimaki, P. Falus, T. Martins, and O. Svensson. Fast microtomography using high energy synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 2005.
- [106] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, 7 edition, 1999.
- [107] M.D. Altschuler, R.N. Bracewell, T.F. Biudinger, B.K. Gilber, G.T. Gullberg, L.D. Harris, G.T. Herman, R.H. Huseman, J.H. Kinsey, R.M. Lewitt, E.L. Ritman, R.A. Robb, S.W. Rowland, and E. H. Wood. *Image Reconstruction from Projections*. Springer Verlag, 1979.
- [108] F. Natterer. *The mathematics of computerized tomography*. John Wiley & Sons, Inc., 1986.
- [109] F. Natterer and F. Wübbeling. *Mathematical Methods in Image Reconstruction*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2001.
- [110] J.-Y. Buffiere, E. Ferrie, H. Proudhon, and W. Ludwig. Three-dimensional visualization of fatigue cracks in metals using high resolution synchrotron x-ray micro-tomography. *Materials Science and Technology*, 22:1019–1024, 2006.
- [111] B. Jähne. *Digitale Bildverarbeitung*. Springer Verlag, 1991.
- [112] P. Cloetens, M. Pateyron-Salome, J.-Y. Buffiere, G. Peix, J. Baruchel, F. Peyrin, and M. Schlenker. Observation of microstructure and damage in materials by phase sensitive radiography and tomography. *J. Appl. Phys.*, 81:5878–5886, 1997.
- [113] Y.-C. Hung, J.A. Bennett, F.A. Garcia-Pastor, M. Di Michiel, J.-Y. Buffière, T.J.A. Doel, P. Bowen, and P.J. Withers. Fatigue crack growth and load redistribution in ti/sic composites observed in situ. *Acta Materialia*, 57:590–599, 2009.
- [114] W. Ludwig, A. King, P. Reischig, M. Herbig, M. Lauridsen, S. Schmid, H. Proudhon, S. Forest, P. Cloetens, S.R. du Roscoat, J.-Y. Buffière, T.J. Marrow, and H.F. Poulsen. New opportunities for 3d materials science of polycrystalline materials at the micrometre lengthscale by combined use of x-ray diffraction and x-ray imaging. *Materials Science and Engineering A*, 524:69–76, 2009.

- [115] D.R. Askeland. *Materialwissenschaften*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 3 edition, 1996.
- [116] Deutsches Institut für Normung. DIN EN 10002 Teil 1.
- [117] J.K. Gregory and E. Werner. *Werkstoffkunde 1 - Vorlesungsbegleitendes Skript*. Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik, Technische Universität München, 2003.
- [118] ASTM International. ASTM C 1161 - 02c, .
- [119] W. Schnell, D. Gross, and W. Hauger. *Technische Mechanik Band 2: Elastostatik*. Springer-Verlag, 1998.
- [120] ASTM International. ASTM E 399 - 90, .
- [121] ImageJ. URL [rsbweb.nih.gov/ij/](http://rsbweb.nih.gov/ij/).
- [122] J.-Y. Buffière, E. Maire, P. Cloetens, G. Lormand, and R. Fougères. Characterization of internal damage in a MMCp using X-ray synchrotron phase contrast microtomography. *Acta Materialia*, 47:1613–1625, 1999.
- [123] E. Maire, V. Carmona, J. Courbon, and W. Ludwig. Fast x-ray tomography and acoustic emission study of damage in metals during continuous tensile tests. *Acta Materialia*, 55:6806–6815, 2007.
- [124] A. Manhard. *Deuterium Inventory in Tungsten after Plasma Exposure: A Microstructural Survey*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2011.
- [125] B. Tabernig and R. Pippan. Determination of the length dependence of the threshold for fatigue crack propagation. *Engineering Fracture Mechanics*, 69:899–907, 2002.
- [126] D.B. Marshall, B.N. Cox, and A.G. Evans. The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites. *Acta Metallurgica*, 33:2013–2021, 1985.
- [127] J. Leber, J. Tavernelli, D.D. White, and R.F. Hehemann. Fracture modes in tungsten wire. *Journal of Less-Common Metals*, 48:119–133, 1976.
- [128] D.C. Hofmann, J.-Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M.L. Lind, M.D. Demetriou, and W.L. Johnson. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*, 451:1085–1090, 2008.
- [129] B. Gludovatz. *Fracture behaviour of tungsten*. PhD thesis, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [130] H. Greuner, H. Bolt, B. Böswirth, T. Franke, P. McNeely, S. Obermayer, N. Rust, and R. Süß. Design, performance and construction of a 2 MW ion beam test facility for plasma facing components. *Fusion Engineering and Design*, 75–79:345–350, 2005.
- [131] H. Greuner, B. Böswirth, J. Boscary, and P. McNeely. High heat flux facility GLADIS: Operational characteristics and results of W7-X pre-series target tests. *Journal of Nuclear Materials*, 367–370:1444–1448, 2007.

## *Bibliographie*

- [132] H. Greuner, B. Böswirth, J. Boscary, P. Chaudhuri, J. Schlosser, T. Friedrich, A. Plankesteiner, and R. Tivey. Cyclic heat load testing of improved cfc/cu bonding for the W7-X divertor targets. *Journal of Nuclear Materials*, 386â€“388:772–775, 2009.

# Publikationen

## Artikel

- M. Rieth, S. L. Dudarev, S. M. Gonzalez de Vicente, T. Ahlgren, S. Antusch, M. Balden, N. Baluc, M.-F. Barthe, W. Basuki, M. Battabyal, C. S. Becquart, D. Blagoeva, H. Boldyryeva, J. Brinkmann, M. Celino, L. Ciupinski, J. B. Correia, A. Debacker, C. Domain, E. Gaganidze, C. Garcia-Rosales, M. Gilbert, S. Giusepponi, B. Gludovatz, H. Greuner, K. Heinola, T. Höschen, A. Hoffmann, N. Holstein, W. Knabl, F. Koch, W. Krauss, H. Li, S. Lindig, J. Linke, C. Linsmeier, H. Maier, J. Matejicek, T. P. Mishra, M. Muhammed, A. Munoz, M. Muzyk, K. Nordlung, D. Nguyen-Manh, J. Opschoor, T. Palacios, G. Pintsuk, R. Pippan, J. Reiser, J. Riesch, M. Rosinski, M. Sanchez, H. Traxler, A. Urena, J. G. van der Laan, L. Veleva, S. Wahlberg, M. Walter, T. Weitkamp, S. Wurster, M. A. Yar, J. H. You and A. Zivelonghi. Recent progress on tungsten materials research for nuclear fusion applications in europe. *Journal of Nuclear Materials*, 432:482-500, 2013
- S. Wurster, N. Baluc, M. Battabyal, T. Crosby, J. Du, C. García Rosales, A. Hasegawa, A. Hoffmann, A. Kimura, H. Kurishita, R.J. Kurtz, H.Li, J.Reiser, J. Riesch, M. Rieth, W. Setyawan, M. Walter, J.-H. You and R. Pippan. Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing materials. *Journal of Nuclear Materials*, 2013. doi:10.11016/jnucmat.2012.02.074. in press.
- J. Riesch, J.-Y. Buffière, J. Du, A. Galatanu, P. Hahn, T. Höschen, S. Kimmig, M. Köppen, S. Lindig, S.F. Nielsen, M. di Michiel, C. Prentice, M. Scheel, A. Zivelonghi, Ch. Linsmeier and J.-H. You. Tungsten-fibre reinforced tungsten composites: A novel concept for improving the toughness of tungsten. *Proceedings of the 18th International Conference on Composite Materials (ICCM18)*, 2011
- J. Riesch, Ch. Linsmeier and S.F. Nielsen. In-situ tomographic observation of crack formation and propagation in tungsten materials in the framework of FEMaS-CA. *Challenges in materials science and possibilities in 3D and 4D characterization techniques - Proceedings of the 31st Risø International Symposium on Materials Science;*, 405-412, 2010
- J.-H. You, J. Riesch, M. Köppen, J. Du, A. Zivelonghi, T. Höschen, J.-Y. Buffière, M. Scheel and M. di Michiel. Fracture behaviour of heterogeneous tungsten materials for fusion reactors. *Interim Report on MA-859*, 2010

## Vorträge

- J. Riesch, J.-Y. Buffière, J. Du, A. Galatanu, P. Hahn, T. Höschen, S. Kimmig, M. Köppen, S. Lindig, S.F. Nielsen, M. di Michiel, C. Prentice, M. Scheel, A. Zivelonghi, Ch. Linsmeier and J.-H. You. Tungsten-fibre reinforced tungsten composites: A novel

## Publikationen

- concept for improving the toughness of tungsten. *18th International Conference on Composite Materials (ICCM18)*, Jeju Island (Korea), 2011
- J. Riesch, Ch. Linsmeier, J.-H. You, T. Höschen and S. Wurster. Stable crack growth in  $W_{\text{fibre}}/W_{\text{matrix}}$ -Composites. *EFDA Topical Group Materials Science Monitoring Meeting*, Frascati, 2011
  - J. Riesch, J.-H. You, T. Höschen and J. Du. Development and Characterisation of  $W_f/W$ -Composites. *EFDA Topical Group Materials Science Monitoring Meeting*, Garching, 2011
  - J. Riesch, Ch. Linsmeier and S.F. Nielsen. In-situ tomographic observation of crack formation and propagation in tungsten materials in the framework of FEMaS-CA. *31st Riso International Symposium on Materials Science: Challenges in materials science and possibilities in 3D and 4D characterization techniques*, Roskilde, 2010
  - J. Riesch, F. Koch, J.-H. You, T. Höschen and J. Du. Development and Characterisation of  $W_f/W$ -Composites. *EFDA Topical Group Materials Science Monitoring Meeting*, San Sebastian, 2010
  - J. Riesch, J.-H. You and T. Höschen. Fracture behaviour of heterogeneous tungsten materials for fusion reactors. *2nd Workshop on Fusion Energy Materials Science (FEMaS)*, Athen, 2010
  - Ch. Linsmeier, M. Köppen, H. Löchel, T.-V. Phan, J. Riesch and A. Vollmer. Interaction of Energetic Oxygen Ions with Beryllium Tungsten Alloy. *EFDA SEWG Meeting*, Helsinki, 2011
  - R. Pippan, S. Wurster, N. Baluc, M. Battabyal, T. Crosby, J. Du, C. García Rosales, A. Hasegawa, A. Hoffmann, A. Kimura, H. Kurishita, R.J. Kurtz, H.Li, J.Reiser, J. Riesch, M. Rieth, W. Setyawan, M. Walter and J.-H. You. Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing materials. *15th International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM)*, Charleston, SC, 2011
  - J.-H. You, J. Du, and J. Riesch. Tungsten wire-reinforced tungsten composites: a novel approach for toughness enhancement. *15th International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM)*, Charleston, SC, 2011
  - J.-H. You, J. Du, T. Höschen, J. Riesch, S. Wurster, J.-Y. Buffiere, M. di Michiel and M. Scheel. Miniaturized Testing Techniques under In-situ Microscopy and Tomography to Demonstrate Crack Bridging in Fiber-Reinforced Tungsten Composites. *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (Euromat 2011)*, Montpellier, 2011
  - J.-H. You, J. Du, T. Höschen, M. Rasinski, J. Riesch, S. Wurster, S., J.-Y. Buffiere, M. Di Michiel and M. Scheel. Tungsten Wire-Reinforced Tungsten Matrix Composites: Proof of principle. *13th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications / 1st International Conference on Fusion Energy Materials Science (13th PFMC Workshop / 1st FEMaS Conference)*, Rosenheim, 2011

- J.-H. You, J. Du, J. Riesch, A. Zivelonghi. Tungsten base composite materials for fusion application and needs for advanced characterization. *1st Workshop on Fusion Energy Materials Science (FEMaS)*, Lissabon, 2009

## Poster

- J. Riesch, J.-Y. Buffière, J. Du, A. Galatanu, P. Hahn, T. Höschen, S. Kimmig, M. Köppen, S. Lindig, S.F. Nielsen, M. di Michiel, C. Prentice, M. Scheel, S. Wurster, A. Zivelonghi, Ch. Linsmeier and J.-H. You. Tungsten-fibre reinforced tungsten composites - A novel concept for improving the toughness of tungsten. *Tagung des Fachbeirats des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik*, Greifswald, 2012
- J. Riesch, J.-Y. Buffière, J. Du, A. Galatanu, P. Hahn, T. Höschen, S. Kimmig, M. Köppen, S. Lindig, S.F. Nielsen, M. di Michiel, C. Prentice, M. Scheel, A. Zivelonghi, Ch. Linsmeier and J.-H. You. Tungsten-fibre reinforced tungsten composites with pseudo-ductile behavior and in-situ analysis by high energy synchrotron tomography. *2nd Brazilian-German Frontiers of Science and Technology Symposium*, 2011
- J. Riesch, J.-Y. Buffière, J. Du, A. Galatanu, P. Hahn, T. Höschen, S. Kimmig, M. Köppen, S. Lindig, S.F. Nielsen, M. di Michiel, C. Prentice, M. Scheel, A. Zivelonghi, Ch. Linsmeier and J.-H. You. Tungsten-fibre reinforced tungsten composites with pseudo-ductile behavior and in-situ analysis by high energy synchrotron tomography. *13th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications / 1st International Conference on Fusion Energy Materials Science (13th PFMC Workshop / 1st FEMaS Conference)*, Rosenheim, 2011

Garching, den

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Baier



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

**Prof. Dr. H. Baier** für die akademische Betreuung und die Möglichkeit an der TU München zu promovieren.

**PD Dr. Ch. Linsmeier** für seine Bereitschaft das zweite Gutachten anzufertigen.

**Dr. J.-H. You** für sein Vertrauen, seine Idee von  $W_f/W$  umsetzen zu dürfen und seine hervorragende fachliche Betreuung.

**T. Höschen** für seine unermüdliche Unterstützung und fruchtbare Diskussion in allen Belangen der Arbeit.

ATL Ltd., High Wycombe und stellvertretend bei **C. Prentice** für die Unterstützung bei der Durchführung von W-CVI und der OSRAM GmbH, Schwabmünchen für die Bereitstellung des Wolframdrahtes.

**Dr. A. Galatanu** für die Durchführung der Nachverdichtung durch Heißpressen.

**Dr. M. Reinelt** für seine Unterstützung bei der Umsetzung der numerischen Lösung von W-CVI.

den Verantwortlichen von Beamline ID 15 am ESRF, **Dr. M. Scheel** und **Dr. M. di Michiel** für die Unterstützung in den Tomographieexperimenten

**Prof. Dr. J.-Y. Buffiere** vom INSA, Lyon für seine umfangreiche Unterstützung in allen Belangen eines mechanischen Tomographieversuches.

**Dr. S.F. Nielsen** und **Dr. H.F. Poulsen** von Riso, DTU für ihre Unterstützung bei der Bewerbung und Vorbereitung der Tomographieexperimente.

**Dr. J. Du, P. Hahn, T. Höschen, S. Kimmig, M. Köppen, Dr. J.-H. You und A. Zivelonghi** für ihre Hilfe während der Durchführung der Tomographieexperimente.

**Prof. Dr. R. Pippa**n für die Möglichkeit, die Biegeversuche am Erich Schmid Institut, Leoben durchführen zu dürfen und im besonderen **Dr. S. Wurster** für seine tatkräftige Unterstützung.

**G. Matern, Dr. S. Lindig, A. Manhard und Dr. M. Balden** für ihre Unterstützung in allen Fragen die Probenpräparation und Mikroskopie betreffend.

den technischen Einrichtungen am IPP und besonders **A. Holzer, R. Lang, und W. Hohlenburger** für die technische Umsetzung meiner Ideen, **D. Eichner** für die Unterstützung

## *Danksagung*

beim Wickeln der Faserkörper und **K. Eismann** für seine Hilfe bei der Probenpräparation.

allen Kollegen am IPP, Garching und besonders der ehemaligen Gruppe der Materialforschung für die freundliche Arbeitsatmosphäre und für interessante und fruchtbare Diskussionen. Im besonderen danke ich **M. Köppen** für seine ausdauernde Unterstützung in allen Fragen rund um Tomographie und Chemie.

**M. Fuchs** für ihre umfangreiche Korrekturarbeiten an meiner schriftlichen Ausarbeitung.

den Verantwortlichen des European Fusion Development Agreement (EFDA) und des europäischen Projektes Fusion Energy Materials Science – Coordination Action (FEMaS CA) für die finanzielle und logistische Unterstützung.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und im Besonderen bei meiner Frau Ingrid für ihre tatkräftige Unterstützung und vor allem für ihre unerschöpfliche Geduld von ganzem Herzen bedanken.