

Polykristalline anorganische Fasern – Herstellung, Eigenschaften, Anwendung^[**]

Von Gerhard Winter^[*]

Dieser Fortschrittsbericht endet mit dem Satz: Nach Meinung vieler Fachleute stehen wir am Beginn eines „Zeitalters anorganischer Fasern“. Es wird darin der Versuch unternommen, den gegenwärtigen Entwicklungsstand und die Perspektiven eines der wohl interessantesten Bereiche moderner Werkstoffkunde zu skizzieren.

1. Einleitung

Die Technologie der Faserverbundwerkstoffe ist eines der am raschesten expandierenden Gebiete der modernen Werkstoffkunde. Das Interesse an diesen Stoffen ist in den letzten Jahren, gemessen an der Zahl der Veröffentlichungen und Patente, lawinenartig gewachsen. Diese Entwicklung basiert auf einer Vielfalt anorganischer Fasermaterialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften, wovon die polykristallinen anorganischen Fasern (PAF) einen großen Teil ausmachen.

2. Definitionen

Im folgenden werden des öfteren bestimmte mechanische Eigenschaften eine Rolle spielen. Es ist deshalb vorteilhaft, sich die Bedeutung der einzelnen Größen zunächst noch einmal vor Augen zu führen (Abb. 1).

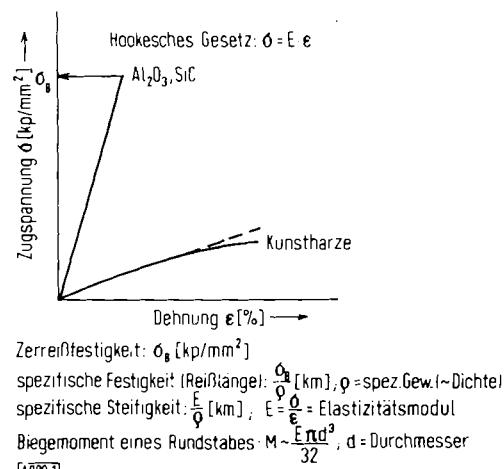


Abb. 1. Spannungs-Dehnungs-Diagramm fester Stoffe. Hooke-Gesetz. Definitionen.

Wird ein Körper durch Anlegen einer Zugspannung σ belastet, so tritt eine Dehnung ϵ ein. σ und ϵ sind im Bereich des Hooke-Gesetzes einander proportional, die Steigung

der Geraden stellt den Proportionalitätsfaktor, den Elastizitätsmodul E dar. E ist eine Materialkonstante. Stoffe mit niedrigem E -Modul, z. B. Kunstharze, widerstehen einer Dehnung weniger als solche mit hohem E -Modul, z. B. Al₂O₃, SiC oder Stahl. Diejenige Zugspannung, mit der ein spröder Körper maximal belastet werden kann, ist seine Zug- oder Zerreißfestigkeit σ_b . σ_b ist im Gegensatz zu E keine Materialkonstante, sondern kann je nach Güte des Materialgefüges niedrigere oder höhere Werte erreichen. Die Steifigkeit eines Körpers hängt außer von seiner geometrischen Form noch vom E -Modul ab und kann durch das für eine bestimmte Durchbiegung benötigte Biegemoment M beschrieben werden: $M \sim \pi Ed^3/32$, d.h., daß von zwei Körpern mit gleichem Querschnitt und gleicher Querschnittsform derjenige der steifere ist, der den höheren E -Modul besitzt. Wird der Durchmesser z. B. eines runden Stabes reduziert, so nimmt seine Steifigkeit ab und seine Biegsamkeit zu. Anorganische Fasern, die aus Materialien mit hohem E -Modul bestehen, z. B. SiC-Fasern können daher die gleiche Biegsamkeit erreichen wie z. B. Synthesefasern, wenn ihr Durchmesser entsprechend kleiner gehalten wird. Da viele polykristalline anorganische Fasern (= PAF) für Leichtbaustoffe verwendet werden sollen, interessieren nicht nur die Absolutwerte von σ_b und E , sondern auch die spezifischen Werte σ_b/ϱ , die spezifische Zerreißfestigkeit oder Reißlänge, und E/ϱ , die spezifische Steifigkeit (vgl. Abb. 1).

Zum Vergleich seien die mechanischen Eigenschaften einiger Werkstoffe in Tabelle 1 zusammengestellt^[1–3].

Tabelle 1. Mechanische Eigenschaften von Werkstoffen.

| Werkstoff | σ_b [kp/mm ²] | E [kp/mm ²] | ϱ [g/cm ³] |
|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| I Kiefernholz | 7.8 | 1 000 | 0.6 |
| I Kunstharze | 4–10 | 300–500 | 0.9–1.5 |
| II Al ₂ O ₃ | 26 | 36 000 | 3.99 |
| II SiC | 11 | 49 000 | 3.2 |
| III Titan | 50–90 | 11 200 | 4.5 |
| III Stahl | 40–90 | 21 000 | 7.8 |

3. Einteilung der anorganischen Fasern (AF)

Um die Vielfalt der anorganischen Fasermaterialien überblicken und eine sinnvolle Einordnung der polykristallinen Fasern vornehmen zu können, ist es zweckmäßig, diese

[*] Dr. G. Winter

Bayer AG
415 Krefeld-Uerdingen, Rheinuferstraße

[**] Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“ am 14. September 1971 in Karlsruhe.

aufgrund ihres inneren Aufbaus in drei große Gruppen einzuteilen, nämlich in amorphe, monokristalline und polykristalline Fasern (Abb. 2)^[4].

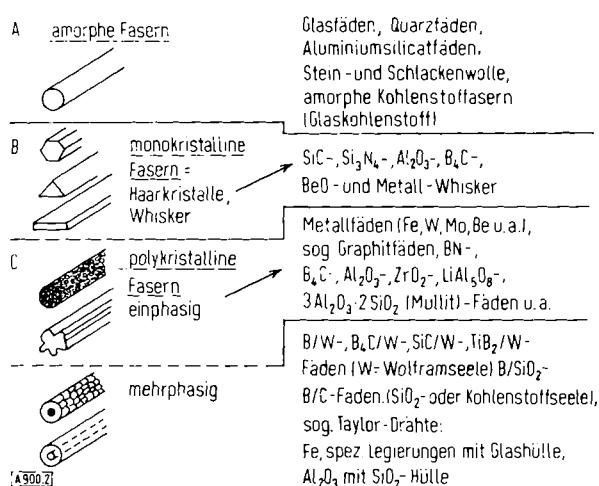


Abb. 2. Einteilung der anorganischen Fasern [4].

Zu den amorphen Fasern zählen die Glas-, Quarz- und Aluminiumsilicatfasern, Stein- und Schlackenwollen sowie Kohlenstofffäden, die keiner Graphitierung unterworfen wurden oder überhaupt nicht oder nur schwer zur Kristallisation zu bringen sind (sogenannter Glaskohlenstoff).

Die monokristallinen Fasern werden durch die sogenannten Whisker repräsentiert, von denen viele aufgrund ihres monokristallinen, störungsfreien Aufbaus überragende mechanische Eigenschaften aufweisen.

Die dritte Gruppe umfaßt alle anderen anorganischen Fasermaterialien, die entweder ganz oder zum überwiegenden Teil aus zahllosen kleinen, fest miteinander verwachsenen Kristalliten bestehen. Zu den aus nur einer Phase bestehenden polykristallinen AF gehören die Metallfäden (Fe, W, Mo, Be etc.), die sogenannten Graphitfasern, weiterhin BN- und B₄C-Fasern sowie die Gruppe der polykristallinen Oxidfäden aus Al₂O₃, ZrO₂, Li-Al-Spinell, Mullit etc. Die mehrphasigen Fäden enthalten entweder eine Seele oder eine Hülle aus einem anderen Material. Zu den erstenen zählen die auf einem Wolframfaden abgeschiedenen B-, B₄C-, SiC- oder TiB₂-Fäden sowie die SiO₂- oder Kohlenstofffäden als Seele enthaltenden Borfäden, zu den letzteren die in einer Glas- oder Quarzhülle hergestellten sogenannten Taylor-Drähte, deren polykristalliner Innenteil aus Eisen, speziellen Metall-Legierungen, aber auch aus Oxiden wie z.B. Al₂O₃ bestehen kann.

4. Herstellung

Zur Herstellung anorganischer Fasern werden viele unterschiedliche Verfahren angewandt (Tabelle 2).

1. Das Schmelzspinnverfahren, wie es in großem Umfang zur Erzeugung von Glasfäden angewandt wird, konnte bisher nur mit geringem Erfolg auf PAF übertragen werden.

Die beim Erstarren von geschmolzenen Oxiden auftretenden scharfen Viskositätsänderungen, die hohen Schmelztemperaturen und das Problem, geeignete Behälter und Spindüsen aufzufinden, sind dabei als Hauptschwierigkeiten zu nennen. Die Herstellung von Bor- und Oxidfäden nach dieser Methode befindet sich daher erst im Versuchsstadium. ZrO₂- und Al₂O₃-Fasern in Versuchsmengen konnten aus in Sonnen- oder Lichtbogenöfen mit

Tabelle 2. Herstellungsverfahren für PAF.

1. Schmelzspinnverfahren:
amorphe Glas-, Quarz- und Aluminiumsilicatfäden, Stein- und Schlackenwolle, polykristalline Bor-, Al₂O₃- und ZrO₂-Fäden, Stahlfäden.
2. Extrusionsverfahren:
BeO-, Al₂O₃-Fäden.
3. Spinnverfahren mit organischen Trägern:
TiO₂-, SiO₂-, SiO₂-C- und SiC-Fäden.
4. Verspinnen von Solen:
Al₂O₃-, ZrO₂-, LiAl₅O₈-, 3Al₂O₃·2SiO₂-Fäden.
5. Tränkverfahren (relic fiber):
ZrO₂-, Ta₂O₅-, Al₂O₃-, TiO₂-, BN-Fäden und -Gewebe.
6. Umwandlung bestehender Fäden:
Cellulose-, PAN-Fäden u.a. $\xrightarrow{\text{Pyrolyse}}$ C-Fäden,
B₂O₃-Fäden $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ BN-Fäden.
C-Fäden $\xrightarrow{\text{BCl}_3 \text{ H}_2}$ B₄C-Fäden.
7. Aufwachsverfahren:
B/W-, SiC/W-, B₄C/W-, TiB₂/W-, B/SiO₂ und B/C-Fäden.
8. Bündel-Drahtziehverfahren:
Superlegierungen.
9. Taylor-Verfahren:
Fe-, spezielle Legierungs-, Al₂O₃-Fäden.
10. Abscheidung aus der Gasphase:
Fe- und Fe enthaltende Kurzfasern mit schalenförmigem Aufbau.

hoher Geschwindigkeit rotierenden Stäben erhalten werden^[5]. Hingegen scheint das Verspinnen flüssigen Stahls zu etwa 75 µm feinen Fäden neuerdings technisch gelöst zu sein^[6].

2. Beim Extrusionsverfahren (Abb. 3) werden Gel- oder Oxidpartikeln - gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines

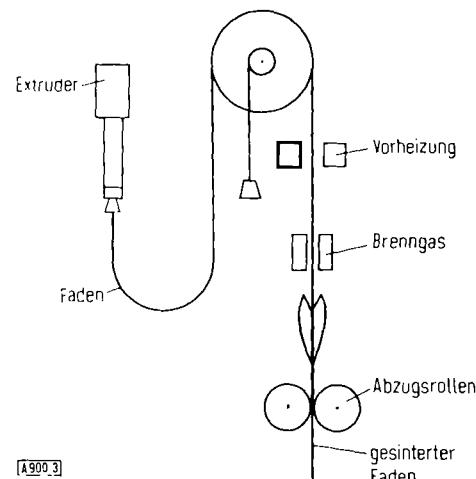


Abb. 3. Schema des Extrusionsverfahrens [7].

Plastifikators - in Fadenform ausgepreßt und anschließend durch Sintern verdichtet. Die auf diesem Wege erhaltenen Gebilde (vgl. Abb. 4) erreichten bisher nur geringe Zer-

reißfestigkeiten, sind relativ dick und dürfen wegen der damit einhergehenden geringen Biegsamkeit schwer verarbeitbar sein^[7].



Abb. 4. Bruchfläche eines nach dem Extrusionsverfahren hergestellten und flammengesinterten Al_2O_3 -Fadens [7].

3. Spinnverfahren mit organischen Trägern: Viele anorganische Stoffe lassen sich wegen mangelnder Spinnbarkeit nicht selbst zu Fasern verspinnen, sondern benötigen einen spinnbaren organischen Träger. Für die Herstellung SiO_2 -haltiger Fäden eignet sich z. B. Xanthogenatviskose, die mit Wasserglas vermischt versponnen und nach der Koagulation im sauren Fällbad oxidierend zu SiO_2 -Fäden oder reduzierend zu kohlenstoffhaltigen SiO_2 -Fäden gebrannt wird (Abb. 5). Unter bestimmten Bedingungen ist



Abb. 5. SiO_2 - und SiO_2 -C-Fäden [8].

es gelungen letztere durch eine in-situ-Umwandlung in Fäden aus β -SiC ohne Flexibilitätsverlust zu überführen (Abb. 6)^[8].

4. Manche anorganische Sole können durch bestimmte Verfahren in einen spinnbaren Zustand gebracht werden.

Diese Sole eignen sich dann für die Herstellung anorganischer Fasern nach konventionellen Spinnverfahren. Die ausgesponnenen Solfäden werden durch Trocknen in einem Spinnschacht in Gelfäden umgewandelt, die flüchtigen Bestandteile durch Erhitzen abgespalten, und das Oxidskelett

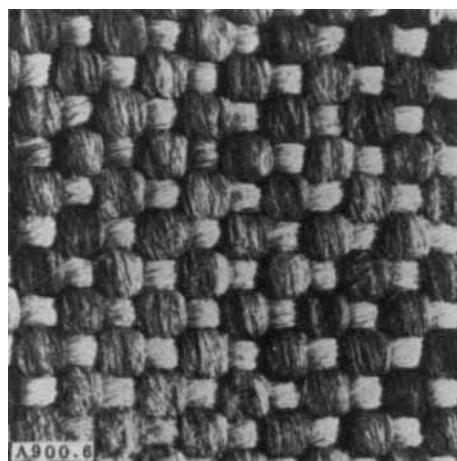


Abb. 6. SiC-Fasergewebe [8].

versintert. Auf diese Weise konnten Fäden mit zum Teil guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden, so z. B. Al_2O_3 -, LiAl_5O_8 -, MgAl_2O_4 -, ThO_2 -, TiO_2 -, ZrO_2 - und $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mullit)-Fäden^[9].

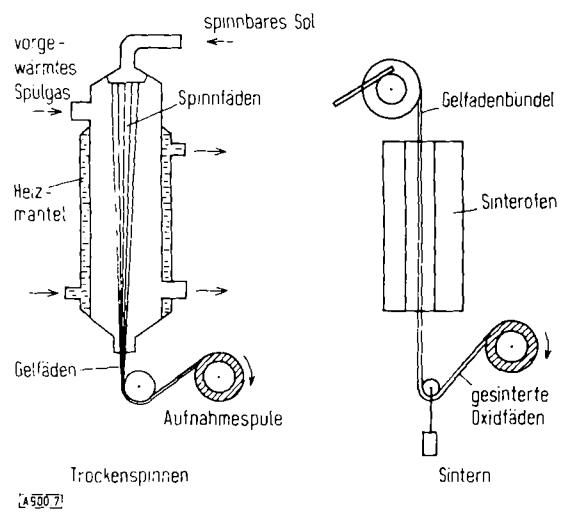


Abb. 7. Verspinnen von Solen (schematisch).

5. Unter dem Begriff Tränkverfahren soll ein von Union Carbide entwickeltes Verfahren verstanden werden, bei dem einzelne Reyonfäden oder ganze Gewebe mit organischen Salzlösungen längere Zeit getränkt und anschließend einem kontrollierten Pyrolyse- und Sinterprozeß unterworfen werden, in dessen Verlauf auch die organische Komponente herausgebrannt wird. Im Gegensatz zu dem ähnlichen Verfahren der Auer-Glühstrumpfherstellung, wo relativ brüchige Gewebe entstehen, konnten hierbei jedoch Fasern und ganze Gewebe brauchbarer Zerreißfestigkeiten erhalten werden. Einzelfasern aus ZrO_2 weisen auch für den

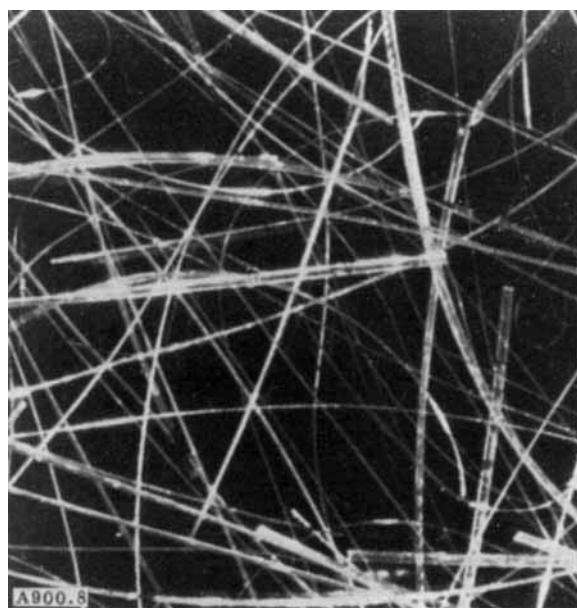


Abb. 8. ZrO_2 -Fäden, hergestellt nach Solverspinnungsverfahren [5].

Verstärkungssektor brauchbare Eigenschaften auf. Auch BN-Gewebe sollen auf diesem Wege zugänglich sein^[10].

6. Durch Umwandlung gegebener Fäden, die meistens nach konventionellen Methoden der Spinnfaserindustrie gewonnen wurden, lassen sich die für den Verstärkungssektor besonders interessanten Kohlenstoff- oder Graphitfasern herstellen. Als Kohlenstofflieferant dienen dabei Cellulose oder Polyacrylnitril(PAN)-Fäden. Das amerikanische Verfahren geht von Cellulosefasern aus, die carbonisiert und bei Temperaturen über 2400°C um bis zu 50% ihrer Länge verstrekt werden müssen, um die Graphitkristallite in Faserrichtung zu orientieren (Streckgraphitierung), damit der für die Versteifung wichtige hohe Elastizitätsmodul der Fasern zustande kommt. Das überlegene englische Verfahren (Abb. 9) vermeidet diesen schwierigen Schritt und geht von PAN-Fasern aus, die zunächst unterhalb 300°C oxidierend vorbehandelt werden, wobei – und das ist der entscheidende Schritt – die Schrumpfung der Fasern durch festes Einspannen verhindert und so eine Vororientierung für die sich später bildenden Graphitkristallite in Richtung der Faserachse b wirkt wird. Eine Carbonisierungsstufe bei 1000°C schließt sich an. Für die Herstellung besonders reißfester Graphitfasern (Typ HT = „high tensile“) wird

dann noch auf $1600\text{--}2000^\circ\text{C}$, für die Herstellung von Hochmodulfasern (Typ HM = „high modulus“) auf $2600\text{--}2800^\circ\text{C}$ erhitzt^[11].

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die relativ teuren Ausgangsfasern Reyon und PAN durch billigere zu ersetzen. Die Versuche, Teer, Pech, Lignin etc. zu Fasern zu verspinnen und zu carbonisieren, ergaben jedoch amorphe Kohlenstofffasern mit niedrigem E-Modul. Erst durch den schwierigen und wiederum teuren Schritt der Streckgraphitierung bei $2600\text{--}2850^\circ\text{C}$ knapp unterhalb der Bruchspannung der Fasern erhält man daraus kristalline Fasern mit höherem E-Modul^[12].

BN-Fäden (Abb. 10) werden durch Reaktion von aus der Schmelze gesponnenen B_2O_3 -Fäden mit NH_3 hergestellt. Bei Umsetzung von etwa $10\ \mu\text{m}$ feinen B_2O_3 -Fasern bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von B_2O_3 lässt sich so eine vollständige Umwandlung in BN erreichen. Eine Hochtemperaturbehandlung stabilisiert die Faser^[13]. Auf ähnliche Weise lassen sich Kohlenstofffäden durch Reaktion mit einem BCl_3/H_2 -Gemisch in B_4C überführen.

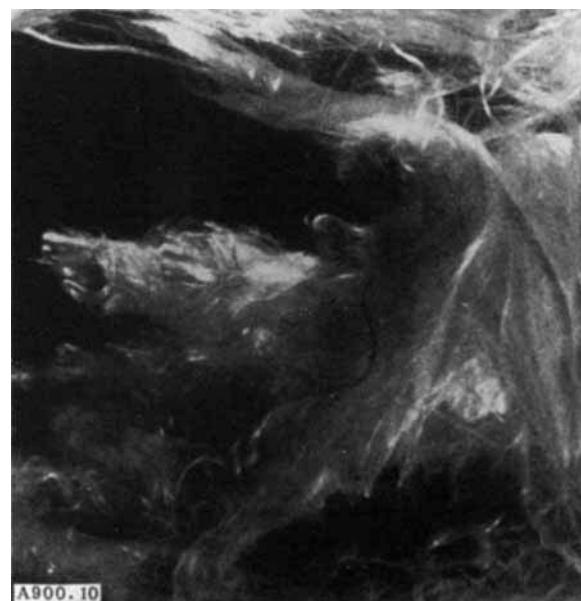


Abb. 10. BN-Fasern [5].

7. Eine Reihe von Fäden lässt sich durch Gasphasenabscheidung auf ca. $15\ \mu\text{m}$ starken, glühenden Wolframdrähten bei Temperaturen um 1200°C herstellen. Zur Abscheidung von Bor bzw. SiC leitet man Gemische aus BCl_3/H_2 bzw. CH_3SiCl_3 über den heißen Draht. Wegen des hohen spezifischen Gewichts der Wolframseele muß zum Erreichen einer niedrigen Dichte des Fadens die Fadendicke bis auf etwa $100\ \mu\text{m}$ gebracht werden. Bei diesem Durchmesser sind die Fäden jedoch sehr steif und schwer verarbeitbar. Analog lässt sich dieses Verfahren (Abb. 11) auch zur Herstellung von B_4C - und TiB_2 -Fäden abwandeln, wobei von $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{CH}_4$ - bzw. $\text{BCl}_3/\text{H}_2/\text{TiCl}_4$ -Gemischen ausgegangen wird. Man versucht auch, die schwere Wolframseele durch ein billigeres und leichteres fadenförmiges Substrat zu ersetzen. Einen Schritt in diese Richtung stellt die Abscheidung von Bor aus B_2H_6 auf kohlenstoffüber-

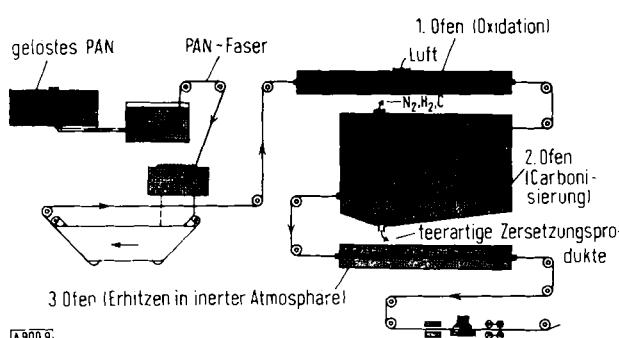


Abb. 9. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern (schematisch) [11].

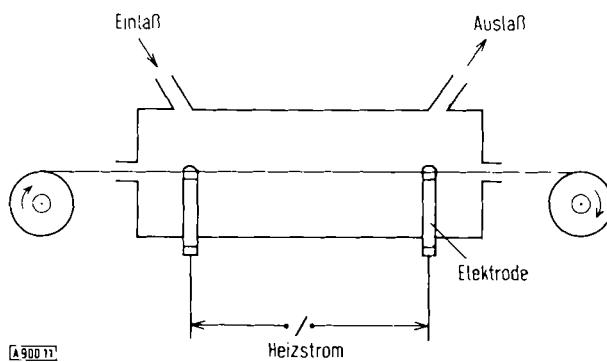


Abb. 11. Schema des Aufwachsverfahrens [8].

zogenen, erhitzten SiO_2 -Fäden oder von Bor auf Kohlenstofffäden dar^[14].

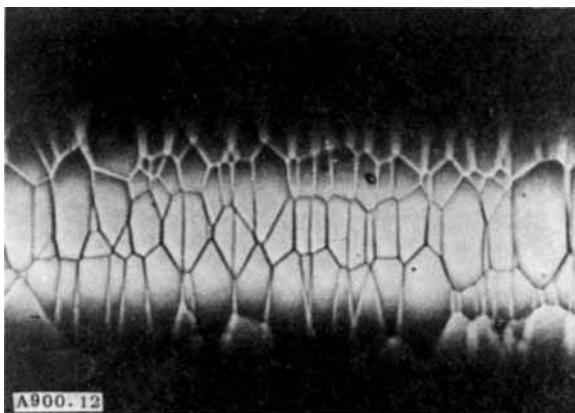


Abb. 12. Oberfläche eines Borfadens.

8. Für die Herstellung metallischer Fäden sind Verfahren entwickelt worden, die es ermöglichen, ganze Bündel von Metalldrähten, die entweder beschichtet oder in eine weiche Matrix eingebettet werden, durch immer enger werdende Düsen hindurchzuziehen. Ein Bündel von bis zu 100 Drähten aus Superlegierungen, wie z. B. Chromel R oder René 41, kann so bis auf einen Durchmesser von $12.7 \mu\text{m}$ aus gezogen werden^[8].

9. Ein anderes Verfahren zur Herstellung metallischer Mikrodrähte ist das Taylor-Versfahren, das u.a. von Nix-

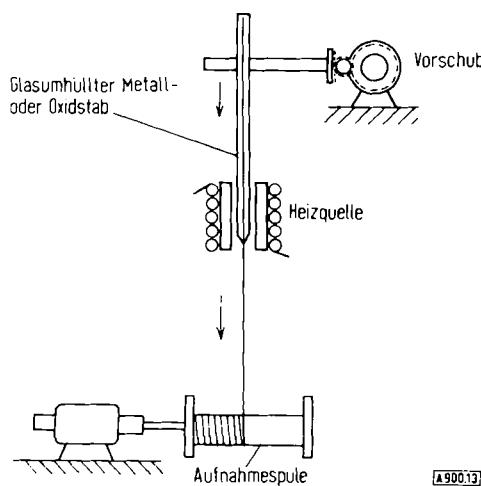


Abb. 13. Schema des Taylor-Versfahrens [15].

dorf im Battelle-Institut weiterentwickelt wurde. Danach werden Metalle oder Legierungen in Glas- oder Quarzröhren aufgeschmolzen und zu feinsten Kapillaren ausgezogen. Die Glashülle kann durch Ultraschall, chemisches Ätzen oder mechanisches Abquetschen entfernt werden, wobei feinste Metallfäden mit hoher Reißfestigkeit gewonnen werden. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich hierbei auch Einkristall-Mikrodrähte herstellen. In Quarzrohren kann sogar Al_2O_3 aufgeschmolzen und zu einem Faden mit SiO_2 -Haut ausgezogen werden.

10. Nach Schladitz lassen sich durch Zersetzen von Carbonyleisenverbindungen im Magnetfeld polykristalline Eisenfasern erstaunlich hoher Zerreißfestigkeiten in Form eines Faserfilzes erzeugen. Diese kurzen, polykristallinen Metallfasern können in vielen Modifikationen hergestellt werden, beispielsweise mit schalenförmigem Aufbau aus verschiedenen Metallen und Nichtmetallen. Das Verfahren, das an die Herstellung von Whiskern aus der Gasphase erinnert, hat jedoch den Vorteil einer wesentlich höheren Raum-Zeit-Ausbeute^[16].

Die beschriebenen Verfahren zeichnen sich in der Mehrzahl dadurch aus, daß sie sich kontinuierlich gestalten lassen und mit relativ hohen Raum-Zeit-Ausbeuten verlaufen, so daß man bei einer Massenproduktion mit erschwinglichen Preisen rechnen kann. Es kommt hinzu, daß die meisten Fäden in beliebigen Längen erhalten werden können, wodurch die Herstellung gewickelter Werkteile oder die Parallelausrichtung der Fasern für Werkstücke mit anisotropen Eigenschaften wesentlich einfacher wird als bei der Verwendung von Whiskern. Diese Vorteile haben den PAF gegenüber den Whiskern, mit denen sie in vielen Eigenschaften nicht konkurrieren können, einen Entwicklungsvorsprung verschafft.

5. Eigenschaften

Die an PAF besonders interessierenden Eigenschaften sind ihre Zerreißfestigkeit und ihr E-Modul sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur, ihre Dichte und ihre thermische und chemische Stabilität.

Betrachtet man die Zerreißfestigkeit kompakter keramischer Körper und vergleicht diese mit den aus den Bindungsfestigkeiten zu errechnenden Werten, so stellt man fest, daß die praktisch erreichten Festigkeiten oft um zwei bis drei Zehnerpotenzen unter den theoretischen Werten liegen. Dieser schon seit langem als „Kristallparadoxon“ bekannte Tatbestand wird noch durch eine andere Merkwürdigkeit erweitert, nämlich durch den Befund, daß Makro-Einkristalle vieler Stoffe eine geringere mechanische Festigkeit aufweisen als polykristalline Körper aus demselben Material. Auf der Suche nach einer Erklärung dieser Phänomene wurden im Laufe der Zeit viele Erkenntnisse gewonnen, die für die Herstellung reißfester PAF mit hohem Elastizitätsmodul von größter Bedeutung geworden sind und die allgemein zum Verständnis der mechanischen Eigenschaften fester Stoffe beitragen.

Einen der ersten Versuche, die theoretische Festigkeit von Ionenkristallen zu berechnen, unternahm Polanyi 1921^[17].

Seine Formel zur Berechnung der maximalen Zerreißfestigkeit σ_{\max} :

$$\sigma_{\max} \approx \sqrt{\frac{4E\gamma}{L_0}} \quad \begin{aligned} \gamma &= \text{Oberflächenenergie} \\ E &= \text{Elastizitätsmodul} \\ L_0 &= \text{Ausdehnung bis zum Bruch} \end{aligned} \quad (1)$$

wurde später verschiedentlich modifiziert und läßt sich in ihrer einfachsten Form durch Gl. (2) ausdrücken.

$$\sigma_{\max} \approx \frac{E}{10} \quad (2)$$

Die sich aus dieser Formel ergebenden Festigkeiten (z.B. als Zerreißfestigkeit für α -Al₂O₃ ein Wert von ca. 4000 kp/mm²) werden in praxi auch nicht nur annähernd erreicht (vgl. Tabelle 1). Hierfür gibt die Bruchtheorie von Griffith eine Erklärung^[18]. Beim Anlegen einer Zugspannung an einen Körper verteilt sich die von außen wirkende Kraft nicht gleichmäßig in seinem Innern, sondern führt an Stellen gestörten Kristallaufbaus, z.B. einer Kerbe, zu Spannungskonzentrationen. Im Kerbgrund einer Kerbe wird dabei eine Spannung σ_k von:

$$\sigma_k = 2\sigma \sqrt{\frac{C}{r}} \quad \begin{aligned} \sigma &= \text{pauschale Zugspannung im Material} \\ \sigma_k &= \text{Zugspannung im Kerbgrund} \\ C &= \text{halbe Länge eines inneren Risses oder} \\ &\quad \text{Tiefe eines Oberflächenrisses} \\ r &= \text{Radius im Kerbgrund} \end{aligned} \quad (3)$$

erreicht. Je größer C und je kleiner r ist, desto eher wird die Zugspannung σ_k den theoretischen Festigkeitswert erreichen oder überschreiten, was bei einem Einkristall zum Bruch führt. Bei einem polykristallinen Körper muß jedoch der Bruch eines Kristallits nicht zum Bruch des gesamten Körpers führen. Er wird sich zwar über den ganzen Kristallit ausbreiten, doch hat ein sich ausbildender Riß erhebliche Schwierigkeiten, in den anders orientierten Nachbarkristalliten überzutreten, so daß der Bruchvorgang hier erst einmal aufgehalten wird. Damit wird aber deutlich, daß die Festigkeit polykristalliner Körper durch die Kristallitgröße mitbestimmt wird, was Gl. (4) zum Ausdruck bringt.

$$\sigma = k \cdot K^{-2} \quad \begin{aligned} K &= \text{Kristallitgröße} \\ k, a &= \text{empirische Konstanten.} \end{aligned} \quad (4)$$

Hohe Zerreißfestigkeiten bei polykristallinen Körpern können also nur bei kleinsten Kristalliten und bei möglichst perfekter, kerbsfreier Oberfläche erreicht werden. Die Kristallitgrößen von PAF sind meistens unter 300 Å, oft sogar noch unter 100 Å.

Von ähnlicher Wirkung wie Kerben und Risse sind auch die Poren im Gefüge eines polykristallinen Körpers. Auch sie reduzieren die Zerreißfestigkeit beträchtlich, was sich quantitativ durch

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-bP} \quad \begin{aligned} \sigma_0 &= \text{Zerreißfestigkeit bei } P=0 \\ P &= \text{Porosität} \\ b &= \text{empirische Konstante} \end{aligned} \quad (5)$$

ausdrücken läßt.

Während zwischen Kristallitgröße und E-Modul keine eindeutige Abhängigkeit besteht, verringert Porosität auch den Elastizitätsmodul beträchtlich.

Der gemeinsame Einfluß von Kristallitgröße und Porosität auf die Festigkeit eines polykristallinen anorganischen Körpers läßt sich nach Knudsen durch Gl. (6) ausdrücken^[19] und ist in Abbildung 14 graphisch dargestellt.

$$\sigma = k \cdot K^{-2} \cdot e^{-bP} \quad (6)$$

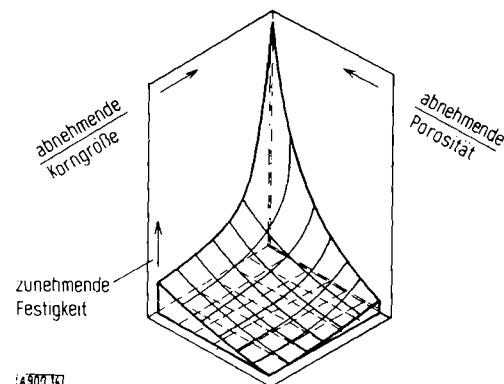


Abb. 14. Zerreißfestigkeit als Funktion von Kristallitgröße und Porosität [19].

Damit sind die Einflüsse auf die Festigkeit von PAF jedoch noch keineswegs umfassend beschrieben. Bei der Diskussion der Griffith-Bruchtheorie war bereits von Störungen im Kristallaufbau die Rede. Nach Seeger lassen sich diese Störungen in drei Gruppen einteilen:

1. Nulldimensionale Baufehler (atomare Baufehler), z.B. Gitterlücken, Zwischengitteratome, Atome auf falschen Gitterplätzen, Fremdatome.
2. Eindimensionale Baufehler (Baufehler, die sich längs offener oder geschlossener Linien im Kristall erstrecken), z.B. Versetzungen (Abb. 15) oder nadelförmige Ausscheidungen.

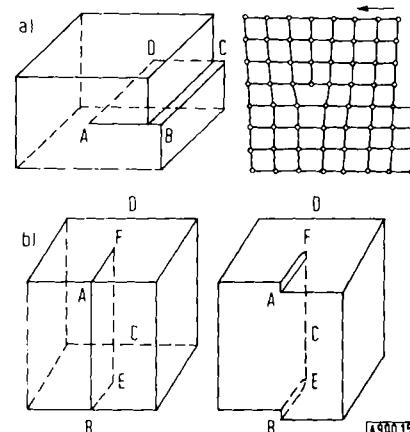
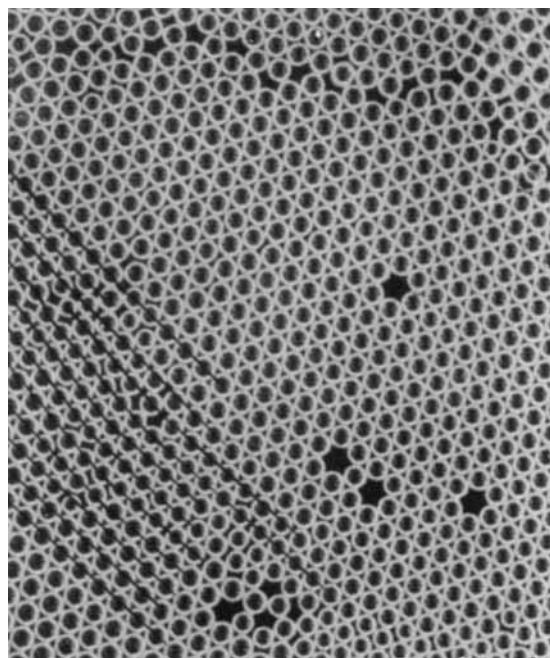


Abb. 15. Schema der a) Stufen- und b) Schraubenversetzung [20].

3. Zweidimensionale Baufehler, z.B. Korngrenzen oder Zwillingsgrenzen.

Sehr anschaulich wird der Aufbau eines Realkristalls mit seinen Lücken, Fremdatomen, Versetzungen etc. durch ein zweidimensionales Seifenblasenmodell (Abb. 16) wiedergegeben^[20].



A900.16

Abb. 16. Seifenblasenmodell der im Kristall vorkommenden Baufehler [20].

Die Versetzungen sind Störstellen im Kristallgitter, welche beim Anlegen einer Zugspannung zu wandern beginnen und zu Abgleitvorgängen und somit auch zum Bruch führen können. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, dies zu verhindern: Entweder man versucht, völlig versetzungsfreie Körper herzustellen oder man versucht, die Versetzungen in ihrer Bewegung zu hemmen.

Der erste Weg wird bei der Herstellung von Whiskern eingeschlagen, wo versucht wird, nahezu versetzungsfreie Einkristalle zu erzeugen. Der zweite Weg ist der im Falle von PAF einzgangbare. Hierfür gibt es mehrere Alternativen: Versetzungen können durch starke Gitterverzerrungen, wie sie Leerstellen oder Fremdatome auf Gitter- oder Zwischen-gitterplätzen darstellen, verankert werden. Auch die Zahl der Versetzungen beeinflußt deren Beweglichkeit. So kann durch Abschrecken erhitzter Körper (Einfrieren der Störungen) oder Kaltverformung von Metallen die Versetzungsichte so stark erhöht werden, daß sich die Versetzungen gegenseitig verankern und in ihrer Beweglichkeit behindern.

Daß die Kristallitgrenzen Hindernisse für die Ausbreitung von Rissen und das Wandern von Versetzungen sind, wurde bereits erwähnt. Je kleiner der Kristallit dabei ist, umso geringer ist die Länge der zu aktivierenden Versetzungsquelle und um so größer ist die Arbeit, die geleistet werden muß, um die Versetzung in Gang zu bringen. Hindernisse für Versetzungen sind auch feindisperse Ausscheidungen einer Fremdstoffsubstanz, die bei bestimmten Abständen das Hindurchwandern einer Versetzungslinie unterbinden können^[21].

Mit mehr oder weniger Erfolg wird versucht, diese Mechanismen bei PAF wirksam werden zu lassen. Wie Tabelle 3 zeigt, bringt der Übergang vom kompakten Material zur Faser mit hoher Oberflächen- und innerer Perfektion unter Berücksichtigung der eben diskutierten Zusammenhänge eine erhebliche Steigerung der Festigkeit mit sich. Ein eindrucksvolles praktisches Beispiel an dem viele dieser theoretischen Überlegungen bestätigt werden konnten, bieten die durch Zersetzung von Pentacarbonyleisen im Magnetfeld hergestellten polykristallinen Fe-Fäden von Schladitz. Diese Fasern enthalten Kristallite von 80 Å Größe und haben eine Versetzungsichte von $1.5 \cdot 10^{12}$ Versetzungen pro cm^2 gegenüber ca. 10^6 – 10^8 in reinem Eisen. Die Ausbildung des idealen Gitters ist durch Ausscheidung von Fe_3C -Kristalliten in kurzen Abständen unterbunden, und die Versetzungen sind durch Ausscheidung von 1.2% Kohlenstoff auf Zwischengitterplätzen verankert. Die Fasern erreichen eine Zerreißfestigkeit von 700–800 kp/mm^2 , das sind ca. 60% der Zerreißfestigkeit von guten Eisen-Whiskern ($\approx 1300 \text{ kp/mm}^2$)^[16].

Tabelle 3. Vergleich mechanischer Eigenschaften von kompakten und faserförmigen Materialien [2, 3].

| | kompakter Körper | | Faser | |
|-------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|
| | $\sigma [\text{kp/mm}^2]$ | $E [\text{kp/mm}^2]$ | $\sigma [\text{kp/mm}^2]$ | $E [\text{kp/mm}^2]$ |
| Stahl | 40–90 | 21000 | 420 | 20600 |
| Al_2O_3 | 26 | 36000 | 210 | (17500) |
| ZrO_2 | 14 | 18900 | 210 | 17500 |
| SiC | 11 | 48000 | 320 | 45000 |
| Glas | 3–9 | 7400 | ≈ 200 | 7400 |

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die mit PAF erreichten Zerreißfestigkeiten und E-Modulen im Vergleich mit anderen Fasern. Man sieht, daß PAF außerordentlich reißfeste Gebilde sind, die selbst organische Fasern und Glasfasern übertreffen und lediglich von den Whiskern überboten werden. Sie weisen normalerweise auch die hohen E-Modulen auf, die man von den entsprechenden keramischen Materialien kennt. Hierin stehen sie den Whiskern nur wenig nach. Auch feine Metallfäden können bei diesem Vergleich durchaus mithalten; sie fallen jedoch (mit Ausnahme von Be) aufgrund des hohen spezifischen Gewichts

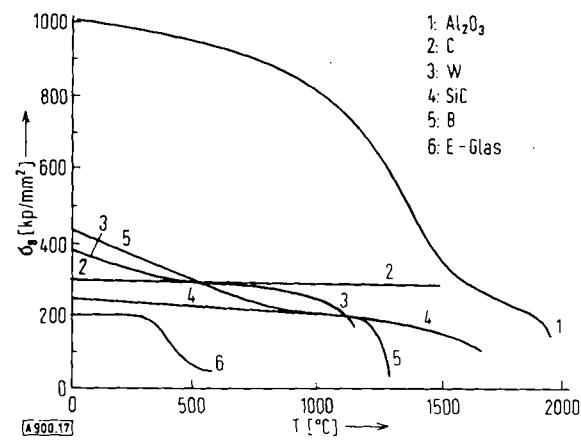


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit anorganischer Fasern [4]. Al_2O_3 als Whisker, alle übrigen als Endlosfaser.

sofort zurück, wenn man die spezifischen Zerreißfestigkeiten und spezifischen Steifigkeiten einbezieht. Diese spezifischen Werte sind aber ausschlaggebend, wenn es um die Verwendung in Leichtbauteilen geht, z. B. in Luft- und Raumfahrt.

thermisch stabil, besitzen sehr hohe E-Moduln und sind daher auch sehr steif, aber auch sehr spröde, schlagempfindlich und von geringer Festigkeit. Sie sind allein als Konstruktionsmaterialien ebensowenig geeignet. Die dritte Gruppe von Werkstoffen, die innerhalb gewisser

Tabelle 4. Mechanische Eigenschaften verschiedener Fasermaterialien [4].

| Faser | Schmelz- oder Erweichungs-Temperatur [°C] | ρ [g/cm³] | σ_B [kp/mm²] | E [kp/mm²] | σ_B/ρ [km] | E/ ρ [km] |
|--|---|----------------|---------------------|------------|----------------------|----------------|
| amorph | | | | | | |
| E-Glas | 700 | 2.55 | 200 | 7300 | 80 | 2850 |
| SiO_2 | 1660 | 2.19 | 150 | 7300 | 70 | 3350 |
| polykristallin einphasig | | | | | | |
| C-HT | 3650 | 1.76 | 280 | 26500 | 160 | 15000 |
| C-HM | 3650 | 1.95 | 200 | 38000 | 105 | 19500 |
| Al_2O_3 | 2040 | 3.15 | 200 | 17500 | 65 | 5550 |
| ZrO_2 | 2715 | 4.84 | 200 | 35000 | 40 | 7200 |
| BN | 2980 | 1.90 | 140 | 9000 | 75 | 4750 |
| $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | 1920 | 2.9 | 245 | 17500 | 85 | 6050 |
| W | 3400 | 19.4 | 400 | 41000 | 20 | 2100 |
| Stahl | 1400 | 7.74 | 400 | 20500 | 50 | 2650 |
| Be | 1280 | 1.83 | 130 | 24500 | 70 | 13400 |
| mehrphasig | | | | | | |
| B/W | 2300 | 2.7 | 350 | 40000 | 130 | 14800 |
| B/SiO ₂ | 2300 | 2.36 | 230 | 37000 | 95 | 15700 |
| SiC/W | 2690 | 3.5 | 320 | 45000 | 90 | 12850 |
| monokristallin (Whisker) | | | | | | |
| Al_2O_3 | 2040 | 3.96 | 2000 | 42000 | 500 | 10600 |
| SiC | 2690 | 3.21 | 2000 | 50000 | 620 | 15600 |
| Fe | 1540 | 7.83 | 1300 | 20500 | 165 | 2650 |
| Zum Vergleich organische Synthesefasern | | 1.1-1.5 | 10-125 | 200-1500 | | |

PAF besitzen naturgemäß außerordentlich hohe Schmelzpunkte. Das besagt jedoch nicht, daß sie bis zu diesen Temperaturen verwendet werden können. Schon weit unterhalb des Schmelzpunktes können durch Rekristallisation Gefügeveränderungen eintreten, die die mechanischen Eigenschaften drastisch verschlechtern. Außerdem fallen bei höheren Temperaturen wegen der leichter ablaufenden Kriech- und Gleitvorgänge die Festigkeitswerte ab.

Trotzdem sind PAF, abgesehen von den Whiskern, bei solchen Temperaturen die festesten Materialien, die man kennt. Wie man aus Abbildung 17 entnehmen kann, besitzen z. B. Graphitfasern noch bei 1500°C höhere Festigkeit als Stahl bei Raumtemperatur.

6. Anwendung

Die gebräuchlichen Werkstoffe lassen sich anhand ihrer Eigenschaften grob in drei Gruppeneinteilen (vgl. Tabelle 1). Stoffe der Gruppe I, zu denen z. B. Kunstharze gehören, sind thermisch instabile, gut verarbeitbare, leichte, zähe, schlagunempfindliche Materialien geringer Festigkeit. Infolge ihres niedrigen E-Moduls sind sie nur wenig steif und lassen sich nicht zur Herstellung großer, tragender Bauteile heranziehen. Die in Gruppe II einzuordnenden keramischen Stoffe, z. B. Al_2O_3 oder SiC, sind relativ leicht,

Grenzen die guten Eigenschaften der beiden anderen Gruppen (Steifigkeit, Festigkeit, Zähigkeit, thermische Beständigkeit) in sich vereint, sind die festen Metalle; sie bringen jedoch einen wesentlichen Nachteil mit sich, sie sind von wenigen Ausnahmen abgesehen zu schwer.

Im Idealfall wären nun die positiven Eigenschaften der Gruppen I und II zu vereinen. Dies kann in einem Verbundwerkstoff geschehen, bei dem Fasern aus einem Material der Gruppe II in eine Matrix aus einem Material der Gruppe I eingebettet werden, wobei dafür zu sorgen ist, daß zwischen Faser und Matrix gute Haftung besteht und eine Kraftübertragung stattfinden kann. Wie noch gezeigt werden wird, sind jedoch auch andere Kombinationen möglich.

Der Verstärkungs- und Versteifungsmechanismus, der bei solchen Faserverbundwerkstoffen (FVW) wirksam werden kann, ist dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abb. 18) zu entnehmen. Wird ein Faserverbundwerkstoff mit guter Haftung zwischen Faser und Matrix durch Aufbringen einer Zugspannung bis zum Betrag a gedehnt, so wird die Faser mit dem hohen E-Modul den größten Teil der Last (σ_r) tragen, die Matrix aufgrund ihres niedrigen E-Moduls nur den kleineren (σ_m); sie hat die Aufgabe die Fasern zusammenzuhalten und die Zugspannung auf die Faser zu übertragen. Dieses Kombinationsprinzip hat sich in der

Natur seit Urzeiten bewährt – die Festigkeit und Steifigkeit der Knochensubstanz oder des Bambusrohres geben Zeugnis davon.

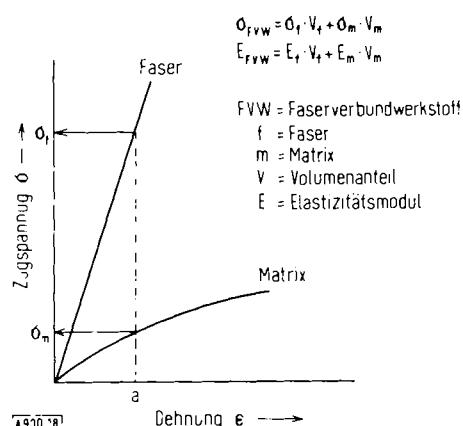


Abb. 18. Spannungsverteilung im Verbundwerkstoff.

Im Idealfall setzt sich die Zerreißfestigkeit eines Faserverbundwerkstoffs σ_{FVW} additiv aus den Produkten von Zerreißfestigkeit der Faser σ_f und ihrem Volumenanteil V_f sowie Zerreißfestigkeit der Matrix σ_m und deren Volumenanteil V_m zusammen. Analoges gilt für den E-Modul und damit für die Steifigkeit des Verbundwerkstoffes.

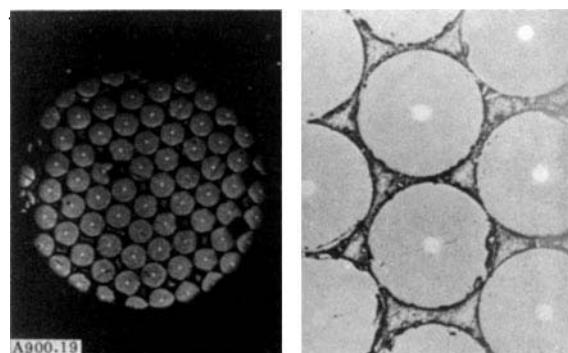


Abb. 19. Querschnitt durch einen Borfaden-Verbundwerkstoff.

Der häufigste Fall ist die Verstärkung und Versteifung von Kunsthärtzern. Sie kann, wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, zu Werkstoffen führen, die ähnliche Festigkeit und Steifigkeit wie Stahl besitzen, jedoch vier- bis fünfmal leichter sind.

Tabelle 5. Mechanische Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen [4].

| FVW | Faseranteil [Vol.-%] | Dichte [g/cm³] | σ_b [kp/mm²] | E [kp/mm²] | Bemerkungen |
|----------------|-------------------------|-------------------|------------------------|---------------|-------------------------------------|
| C-Epoxy | 59 | 1.5 | 140 | 14000 | |
| B-Epoxy | 55 | 2.1 | 145 | 21000 | |
| B Polyimid | 69 | 2.1 | 200 | 24000 | Zugfestigkeit bei 315 °C 130 kp/mm² |
| B/Al | 50 | 2.7 | 125 | 24000 | Zugfestigkeit bei 500 °C 70 kp/mm² |
| Zum Vergleich: | | | | | |
| Epoxyharz | 0 | 1.2 | 10 | 300 | |
| Aluminium | 0 | 2.7 | 10 | 7000 | |
| Baustahl | 0 | 7.8 | 50 | 21000 | |

Trotz der stetig verbesserten Temperaturbeständigkeit der Kunsthärtze lassen sich die hervorragenden Hochtemperatureigenschaften von PAF mit Kunsthärtzern als Matrix nicht voll ausnutzen. Wie das Beispiel B/Polyimid zeigt, gelingt zwar ein Einbruch in mittlere Temperaturen, für den Bereich höherer Temperaturen werden aber metallische Matrices in Zukunft eine Rolle spielen. Die Metalle bringen höhere Temperaturbeständigkeit, höheren E-Modul, in manchen Fällen auch Zähigkeit und Härte als wertvolle Eigenschaften mit in den Faserverbundwerkstoff ein.

Durch PAF werden vor allem die Zerreißfestigkeit bei höherer Temperatur verbessert und die Dichte der Metalle herabgesetzt, was zu verbesserten spezifischen Eigenschaften führt. Es ist klar, daß derartige Materialien überall dort Fuß fassen werden, wo große Festigkeit bei hoher Temperatur verlangt wird, wie z.B. bei Druckgefäß, in der Reaktortechnik und vor allem da, wo außerdem noch auf Gewichtseinsparung Wert gelegt wird, also bei hochtemperaturbeständigen Aggregaten in Luft- und Raumfahrt. Wie aus Abbildung 20 hervorgeht, besitzt z.B. borfadenverstärktes Aluminium bei 500 °C noch ähnliche Festigkeit wie Stahl bei Raumtemperatur.

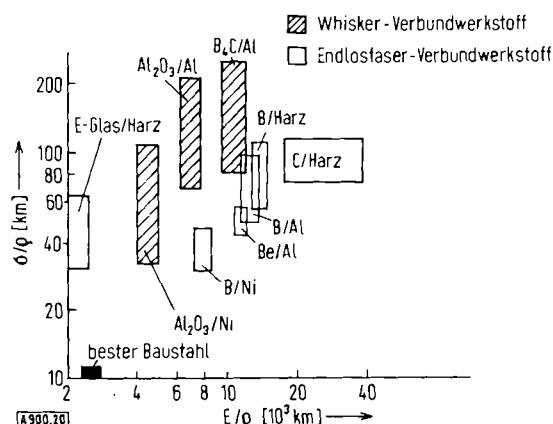


Abb. 20. Spezifische Eigenschaften verschiedener Verbundwerkstoffe [4].

Daß auch eine Faserverstärkung keramischer Materialien möglich ist und zu verbesserten Eigenschaften führen kann, sei nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Dieses Anwendungsbereich ist erst im Begriffe sich zu entwickeln, doch treten auch da schon – z.B. bei der Verstärkung von Glas durch C-Fasern – erstaunliche Eigenschaften auf.

Neben der mechanischen Verstärkung spielt die Hochtemperaturwärmeisolation als Anwendungsziel anorganischer Fasern eine große Rolle. Da es dabei jedoch weniger auf überragende mechanische Eigenschaften als auf Temperaturbeständigkeit, geringe Wärmeleitfähigkeit, Thermoschockbeständigkeit und geringe Versprödbarkeit kommt, sind hier nicht PAF, sondern die amorphen SiO₂- oder Aluminiumsilicat-Fasern dominierend.

Für bestimmte PAF gibt es spezielle Anwendungsbereiche. Die von Monsanto durch Verspinnen der Schmelze hergestellten Stahlfäden sind für Reifencord bestimmt. Gewebe aus polykristallinen Oxidfasern können als Filtermedien für heiße korrosive Gase, Flüssigkeiten oder geschmolzene Metalle verwendet werden. Zur elektrischen Isolierung bei hohen Temperaturen sind z.B. BN-Fasern geeignet, die auch unempfindlich gegen kochende Laugen und Säuren, gegen geschmolzenes Fe oder Al sind und selbst einer Chloratmosphäre bei 700°C widerstehen.

Für die mit PAF verstärkten Kunstharze ist künftig mit einem ähnlich breiten Anwendungsspektrum zu rechnen, wie es bereits heute für glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) existiert. Gegenwärtig erscheinen mit PAF verstärkte Kunstharze vor allem im Bereich der Luft- und Raumfahrt attraktiv, da sie ohne Festigkeits- und Steifigkeitsminderung Gewichtseinsparung und damit größere Reichweiten und niedrigeren Treibstoffbedarf ermöglichen. Die Gewichtseinsparung ist jedoch nur dann wirtschaftlich vertretbar, wenn die Kosten dafür einen bestimmten ökonomischen Grenzwert nicht überschreiten. Dieser liegt für konventionelle Kleinflugzeuge bei ca. 190.- DM pro kg eingesparte Masse, für Überschallmaschinen bei ca. 1900.- DM. Zur Zeit kostet die Einsparung von 1 kg Strukturmasse durch Verwendung von z.B. Kohlenstofffaserverbundwerkstoffen zwischen 1100.- und 6000.- DM. Bis 1975 sollen diese Kosten auf ungefähr 280.- bis 1600.- DM fallen. Dann wäre vor allem bei den Überschallmaschinen eine beträchtliche Einsparung möglich^[22]. Für die nahe Zukunft ist zunächst mit einem Zusatz geringer Anteile PAF in GFK zu rechnen, wodurch deren Steifigkeit und Arbeitsaufnahmefähigkeit gesteigert werden kann, so daß sie zum Bau von Tanks, Silos, Rohrleitungen, Fahrzeugen, Containern, Webräumen etc. besser geeignet

werden. Weitere Anwendungsgebiete von PAF werden bei fallenden Preisen in den Blickpunkt des Interesses rücken. Im Bauwesen denkt man an leichtere, tragfähige Brücken sowie tragende Bauteile in Hochhäusern, bei der Erschließung der Meere an Unterwasserbauten, im Schiff- und Bootsbau an steife, aber leichtere, korrosionsfeste Bauteile, in der Chemie und der Reaktortechnik an korrosionsfeste Druckgefäß, Tanks und Reaktoren. Der im Bereich des Sports bereits erfolgreiche Einsatz (faserverstärkte Teile in Rennautos, Rennkajaks, Masten von Segeljachten usw.) dürfte sich auf Skier, Bootskörper, Golfschläger und anderes mehr ausweiten. Nach Meinung vieler Fachleute stehen wir am Beginn eines „Zeitalters anorganischer Fasern“.

Eingegangen am 8. Oktober 1971 [A 900]

— — —

- [1] P. H. Selden: *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*. Springer-Verlag, Berlin 1967, S. 181.
- [2] I. E. Cambell u. E. M. Sherwood: *High-Temperatur Materials and Technology*. Wiley, New York 1967, S. 256ff.
- [3] L. Piatti: *Werkstoffe der chemischen Technik*, Bd. 3. Verlag Sauerländer, Aarau 1955, S. 76.
- [4] H. W. Rauch, W. H. Sutton, L. R. McGreight: *Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials*. Academic Press, New York 1968.
- [5] C. Z. Carroll-Porczyński: *Advanced Materials*. Chemical Publishing, New York 1969.
- [6] Chem. Week 108 (Feb. 24), 51 (1971).
- [7] H. P. Blakelock, N. A. Hill, N. Austin, S. A. Lee u. C. Goatcher, Proc. Brit. Ceram. Soc. 1970, No. 15, 69.
- [8] A. H. Frazer: *High Temperature Resistant Fibers*. Wiley, New York 1967, S. 105ff., 183ff., 267ff.
- [9] W. L. Lachmann u. J. P. Sterry, Chem. Eng. Progr. 58 (10), 37 (1962).
- [10] B. H. Hamling, A. W. Naumann u. W. H. Dresher, Polymer Reprints, Atlantic City Meeting 9, (2), 1449 (1968).
- [11] W. T. Gunston, Sci. 5, 39 (1969).
- [12] H. M. Hawthorne, Int. Conf. Carbon Fibres, Composites and Applications. London 1971, Pap. No. 13.
- [13] J. Economy, R. V. Anderson u. V. I. Matkovich, Polymer Reprints, Atlantic City Meeting 9 (2), 1392 (1968).
- [14] H. W. Rauch, Mater. Eng. 66, 74 (1967).
- [15] J. Nixdorf, Metall 23, 887 (1969).
- [16] H. J. Schladitz, Z. Metallk. 59, 18 (1968).
- [17] M. Polanyi, Z. Phys. 7, 323 (1921).
- [18] E. Orowan, Z. Phys. 86, 195 (1933).
- [19] F. P. Knudsen, J. Amer. Ceram. Soc. 42, 376 (1959).
- [20] W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik, Berlin 1961, S. 114ff.
- [21] H. Grünwald, DEW (Deut. Edelstahlwerke) Techn. Ber. 8 (4), 271 (1968).
- [22] J. Fray, Int. Conf. Carbon Fibres, Composites and Applications. London 1971, Pap. No. 46.