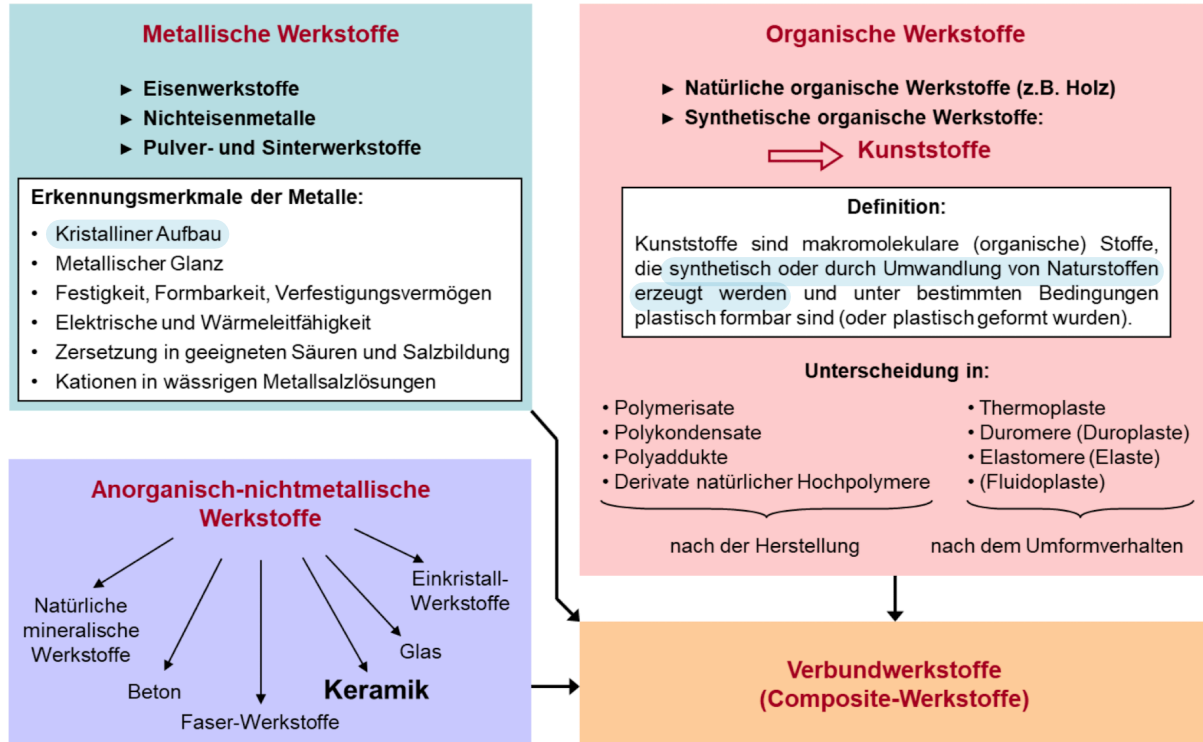


VERBUNDWERKSTOFFE 1

Einführung



Allgemeines

Verbundwerkstoffe = bestehen aus min. 2 versch. Werkstoffen und werden dann eingesetzt, wenn einphasige Materialien die gestellten mechanischen, tribologischen, funktionalen Anforderungen nicht erfüllen können

Unterscheidung nach Aufbau:

- **Partikel**verstärkte VWS
- **Faser**verstärkte VWS
- **Schicht**verbunde
- **Struktur**-VWS

Unterscheidung nach Matrixmaterial:

- Polymermatrix **PMC**
- Metallmatrix **MMC**
- Keramikmatrix **CMC**
- sonstige (Gläser, Beton, ...)

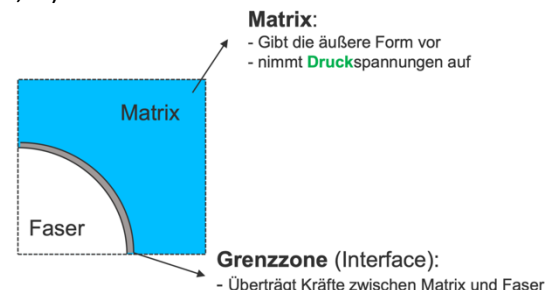
Faserverstärkte Verbundwerkstoffe

Werkstoffkonzept funktioniert, wenn...

- $E_{F*} > E_M$ Faser steifer als Matrix
- $\varepsilon_{F*} < \varepsilon_M$ Bruchdehnung Faser kleiner als Bruchdehnung Matrix
- $R_{F*} > R_M$ Faser bruchfester als Matrix

Faser:

- Nimmt **Zug**kräfte auf
- Verleiht dem Bauteil Festigkeit



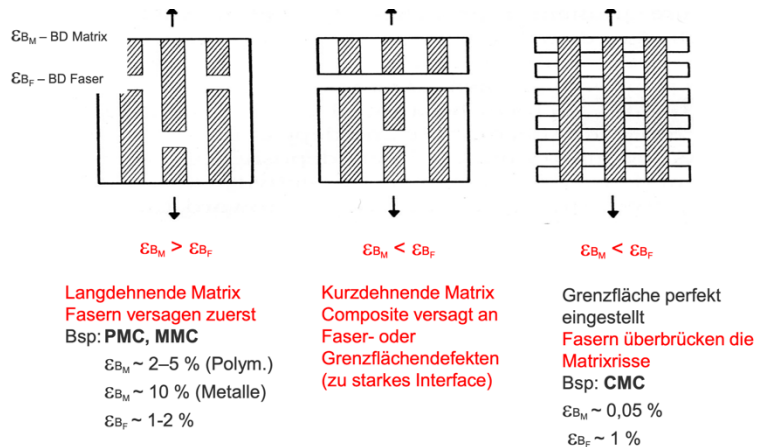
- Komplexe Interaktion von Faser- und Matrix bei Fertigung und Anwendung

Faserarchitektur:

- Kurzfaserverstärkung, Gewebe 2D-Strukturen, Langfaserverstärkung, 3D-strukturen, ND-Strukturen
- die **Faserarchitektur** bestimmt das Bruchverhalten bei ein- und mehrachsiger Belastung
- > d.h. die Faserarchitektur muss auf die bekannte Lastverteilung hin optimiert werden!
- technische Fasern sind Naturfasern meist überlegen

Versagensmechanismen:

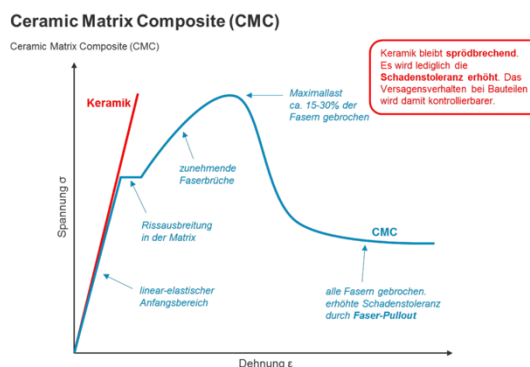
- Bruchverhalten mit Rissumlenkung $\epsilon_{B_M} < \epsilon_{B_F}$: für optimale Zähigkeitssteigerung soll der Riss am Matrix-Faser-Interface abgelenkt werden und nicht gerade durch die Verstärkungsfasern weiterlaufen
- Einfluss von E-Modul und Bruchenergie:
- > Rissumlenkung, wenn:
 - E-Modul der Faser $\gg$ E-Modul der Matrix
 - Bruchenergie der Grenzfläche $\ll$ BE der Faser



Versagensverhalten von CMCs

Schadenstolerant vs. katastrophal

Wenn alles richtig eingestellt ist sieht das Versagensverhalten des CMC so aus...

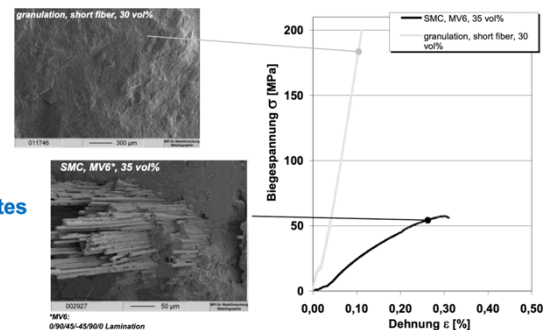


Idealer Sprödbbruch

Glatte Bruchfläche
 Keine Riss-Interaktion mit Verstärkungsfasern

Schadenstolerantes Bruchverhalten

zerklüftete Bruchfläche
 Enthaltung von Verstärkungsfasern



Wenn nicht bricht das Composite spröde wie eine Massivkeramik....

- Verstärkungsfasern und die zu verstärkende Matrix müssen chemisch, thermisch und mechanisch kompatibel sein

Partikelverstärkte Verbundwerkstoffe

Bei duktiler Matrix (Kunststoff, Metall):

- keine Festigkeitssteigerung
- Einfluss auf Härte, E-Modul & Kriechbeständigkeit

Bei spröder Matrix (Keramik, Glas):

- Starker Einfluss auf Bruchzähigkeit möglich

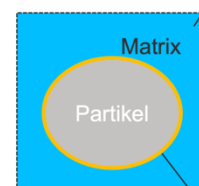
	Matrix	Verstärkungsphase
PMC	Epoxy	Glasfasern
	Phenole	Kohlenstofffasern
	Polyimide	SiO ₂ -Partikel
MMC	Aluminium	Kohlenstofffasern
	Titan	SiC-Partikel
	Magnesium	Al ₂ O ₃ -Fasern
CMC	(Si)SiC	Kohlenstofffasern
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Partikel
	Si ₃ N ₄	SiC-Fasern

Matrix:

- Gibt die äußere Form vor
- nimmt Druckspannungen auf

Partikel:

- Nimmt i.A. **keine Zugkräfte** auf
- Ändert Eigenschaften wie Härte, E-Modul, Abrasionsfestigkeit
- Kann mit Rissen wechselwirken (verbrücken, umlenken)



Grenzzone (Interface):

- Bestimmt Anbindung an Matrix

Verstärkungsmechanismen Partikel in spröden

Matrizen

Rissverbrückung: Riss enthaftet am schwachen Interface und läuft um den Partikel herum

- Längerer Risspfad
- höhere Zähigkeit

Mikrorisse:

Durch unterschiedliche thermische Dehnung bilden sich um Partikel radiale Mikrorisse

Energie des Hauptrisses verteilt sich auf großes Volumen

- höhere Zähigkeit
- niedrigere Festigkeit

Rissumlenkung im Eigenspannungsfeld:

Riss wechselwirkt mit dem Eigenspannungsfeld des Partikels

$$\alpha_P > \alpha_M \quad \text{Zähigkeit steigt}$$

$$\alpha_P < \alpha_M \quad \text{Zähigkeit fällt}$$

Anwendungen

- Automotive: Faserverstärkte Aluminiumkolben, Partikelverstärkte Laufbuchse, CMC-Bremsscheiben
- Luft- und Raumfahrt: MMC Rotoranlenkung Hubschrauber, CMC-Düse Raketenantrieb, MMC Triebwerkschaufel

Begrifflichkeiten

Garne: werden aus Spinnfasern durch Drehungen hergestellt und zu Geweben, Bändern und Flechtartikeln weiterverarbeitet

Zwirne: ein- oder mehrstufig hergestellt, bestehen aus ein oder mehreren Garnen, die miteinander verdreht sind

Rovings: werden aus 20 bis 60 annähernd parallel zusammengefassten und nicht miteinander verdrehten Spinnfasern hergestellt oder direkt aus der Schmelze gezogen
→ sie werden bei der Verarbeitung geschnitten oder endlos gewebt, gewickelt oder gezogen
→ Rovings mit einer Filamentanzahl von mehr als 24 K (24000 Filamente) werden als Heavy Tows bezeichnet

Spinnrovings: werden aus Spinnfäden, die in zahlreichen Schlingen um die Längsachse angeordnet sind, hergestellt

Kurzfasern: sind gemahlene und in Einzelfasern aufgespaltene Spinnfasern unterschiedlicher Länge (0,1-5mm), meist zur Verstärkung von Thermoplasten

Endlosfasern: werden als Rovings oder Gewebe in faserverstärkten Kunststoffen eingesetzt (l > 50mm)

Gewebe: sind Flächengebilde aus sich rechtwinklig kreuzenden Kettfäden (Rovings) → bidirektionale Verstärkungswirkung → durch unterschiedliches Anheben der Fäden ergeben sich unterschiedliche Arten von Fadenkreuzungen (Bindungen)

Gelege: sind textile Bänder aus einer oder mehreren parallelen Lagen gestreckter, nicht gewebter Fäden, die durch angebrachte dünne Klebevliese zusammengehalten werden

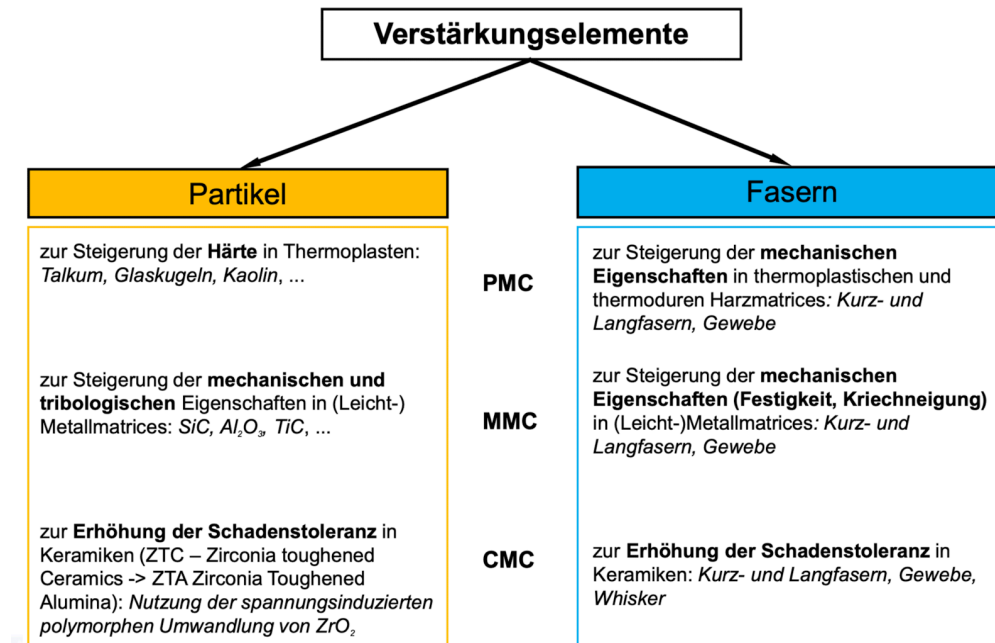
Vliese: sind flächige, nicht gewebte Gebilde aus Glas- oder Thermoplastfasern, die in harzreiche Oberflächen eingelegt werden, um Rissbildungen zu vermeiden → verstärken Feinschichten, Oberflächenschutz

Gewirke/Gestricke: sind textile Flächengebilde, die aus einem oder mehreren Fadensystemen durch Maschenbildung hergestellt werden

Geflechte: werden der angestrebten Bauteilform angepasst, müssen mit Harz getränkt werden
→ aufgrund der unterschiedlichen Verstärkungsrichtungen werden sie auch als Multiaxialgelege bezeichnet, hohe Festigkeit und Steifigkeit

Schnittmatten: werden als nicht gewebte, aus 25-50 mm langen geschnittenen, regellos in der Ebene liegenden Spinnfäden hergestellt → Fasern werden geschichtet, mit einem Binder besprüht und in einem Ofen so miteinander verklebt, dass filzartige Matte auf Rollen gewickelt werden können

Teil I: Verstärkungsphasen für Verbundwerkstoffe



Charakteristische Eigenschaften:

Geringer Durchmesser im Bezug auf die Korngröße

-> dieser Größeneffekt erlaubt eine **Erhöhung der Festigkeit** im Vgl. zum monolithischen Werkstoff, da geringerer Durchmesser die Wahrscheinlichkeit eines rissauslösenden Fehlers reduziert

Hoher Formfaktor, d.h. Verhältnis Länge zu Durchmesser l/d

-> große Außenfläche ermöglicht **hohen Spannungsübertrag** von Matrix auf die hochmodulige Faser im Verbundwerkstoff

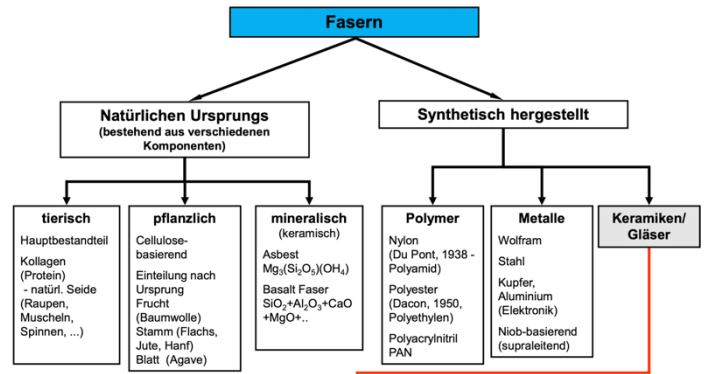
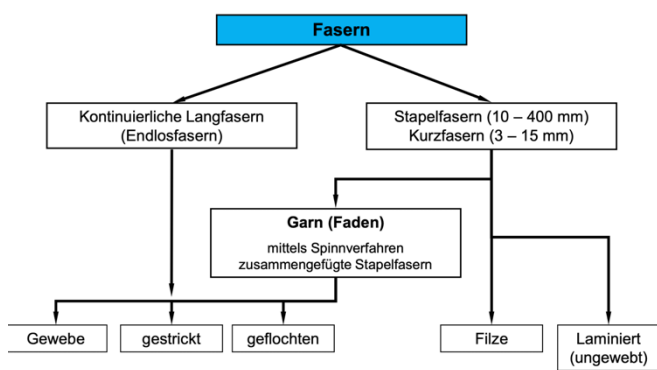
Hohe Flexibilität

-> charakteristische Eigenschaft sehr dünner, hochmoduliger Strukturen

-> ermöglicht eine **große Bandbreite an Verfahrenstechniken** in der Verbundwerkstoffherstellung

Anforderungen an „high-performance“ Fasern:

- hohe Festigkeit und hoher E-Modul
- hohe Kriechbeständigkeit
- hohe Temperaturbeständigkeit (>1200°C an Luft)
- Thermochemische Langzeitbeständigkeit
- Beständigkeit von Zusammensetzung und Mikrostruktur
- Textile Verarbeitbarkeit
- Ausreichende Flexibilität (für die Perform-Herstellung)
- > Keramische Fasern (Oxid-, Nicht-Oxid-Fasern), Oberflächenmodifikation durch Faserbeschichtung (Kohlenstofffaser nicht! (Oxidation))



Naturfasern (pflanzlich)

Hanf, Sisal, Baumwolle, Flachs, etc.

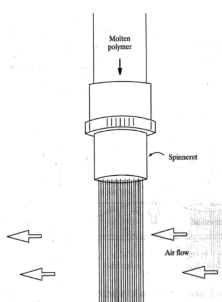
Polymerfasern

Herstellung:

- generell: Homogenisierte Polymerlösung oder -schmelze -> Dosierpumpe -> Spinnköpfe -> Stabilisierungsbad -> Ofen -> Faserrovving
- **Problematik:** Stabilität des dünnen Strahls beim Austritt aus der Düse (Rayleigh-Wellen bei niederviskosen Systemen führt zu Tropfenbildung) -> Stabilisierung durch chemisch aktive Bäder oder Gase

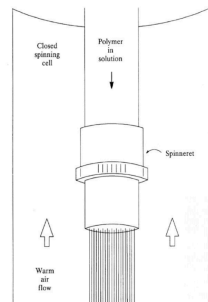
Melt Spinning

Schmelzflüssiges Polymer wird durch Düsen extrudiert und erhärtet im Luftstrom



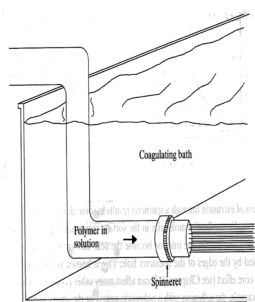
Dry Spinning

Polymer in flüchtiger Lösung; heiße Luft verdampft das Lösungsmittel nach Austritt aus der Düse



Wet Spinning

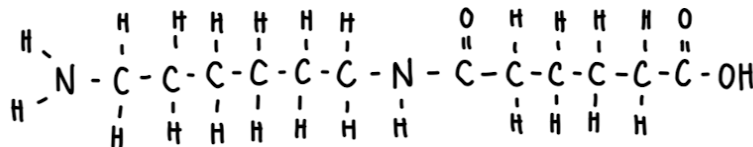
Polymer in Lösung wird in ein Stabilisierungsbad (chemisch oder physikalisch aktiv) extrudiert



Niedermodulige Polymerfasern

Nylon:

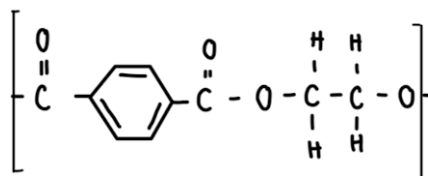
- **Polyamid (PA)** mit mehr als 85% aliphatischen Gruppen in der Hauptkette Abgrenzungen gegenüber Aramidfaser: *weniger* als 85% der Amid-Gruppen sind direkt mit zwei aromatischen Ringen verbunden



Polyester:

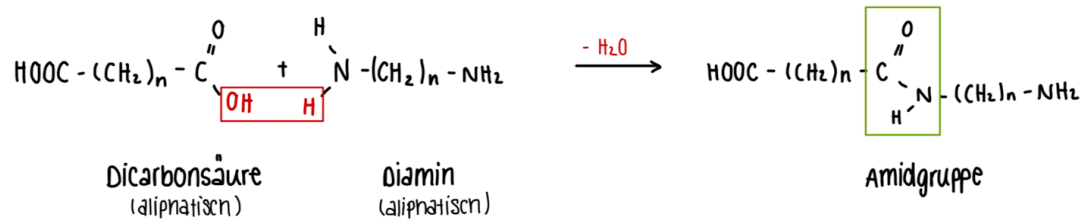
- **Polyethylen Terephthalat (PET)**

- aromatische Ringstruktur mit zwei verbundenen C-C Bindungen erhöht Steifigkeit, dichte Struktur erschwert Molekülbewegungen und erschwert Kristallbildung

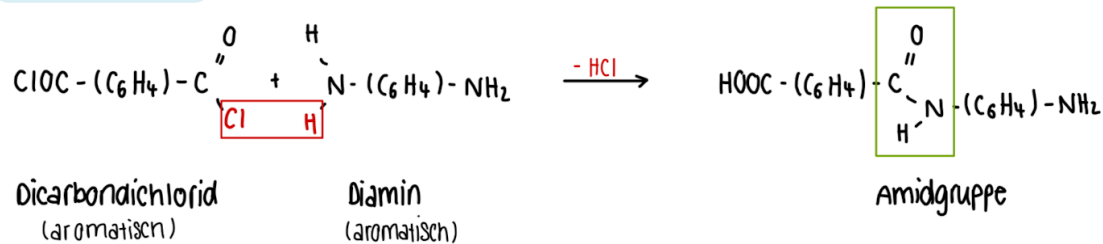


Kondensationspolymerisationen (kleines Molekül wird abgespalten)

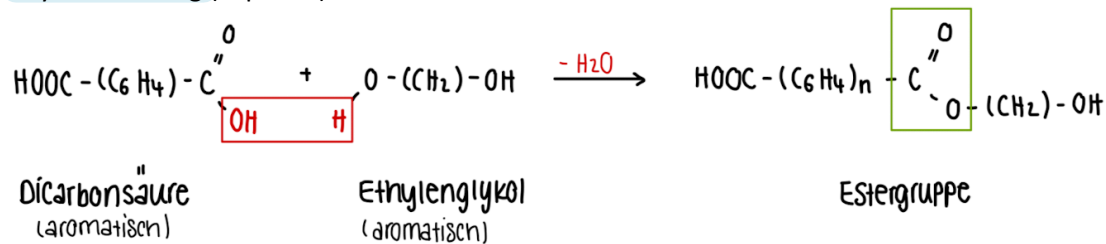
Polyamidbildung (Bsp. Nylon aus Säure und Amin)



Polyamidbildung (Bsp. Aramid aus Säurechlorid und Amin)



Polyesterbildung (Bsp. PET)

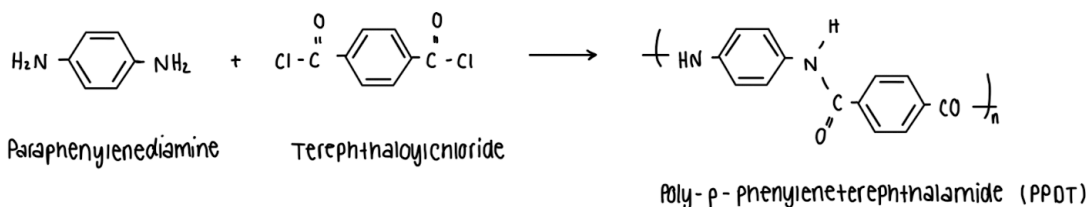


Beeinflussung der Eigenschaften

- Orientierungsgradient der Polymerketten in der Faser von der Oberfläche zum Kern durch den Herstellungsprozess (Extrudieren, Spinnen)
- Erhöhung der Ausrichtung der Polymerketten in Richtung der Faserachsen durch Strecken der Faser nach dem Extrudieren
- > Erhöhung des E-Moduls und der Festigkeit
- Ziehverhältnis (Durchmesser Verhältnis vor und nach dem Ziehen) beeinflusst Ausrichtung der Polymerketten (Kristallinität) und E-Modul

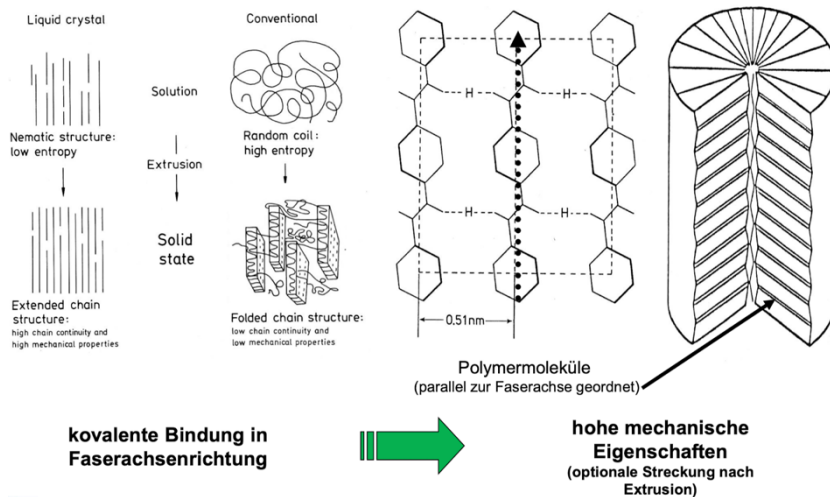
Hochmodulige Polymerfasern: Aramidfaser

= Aramidfaser ist eine Faser, deren Hauptkette aus einem langkettigen, synthetischen Polyamid besteht, bei dem 85% der funkt. Gruppen des Amids mit zwei aromatischen Ringen verbunden sind



Herstellung und Struktur:

- Voraussetzung für flüssig-kristalline, anisotrope Struktur des Ausgangspolymer: genaue Einstellung des molekularen Gewichts, Lösungsmittelkonzentration & Temperatur
- Polymergewinnung: genaue Einstellung der Zusammensetzung sorgt für anisotrope Struktur des Ausgangspolymer
- Nassspinnen: genaue Einstellung der Zusammensetzung sorgt für flüssigkristalline, nematische Struktur in der Polymerlösung



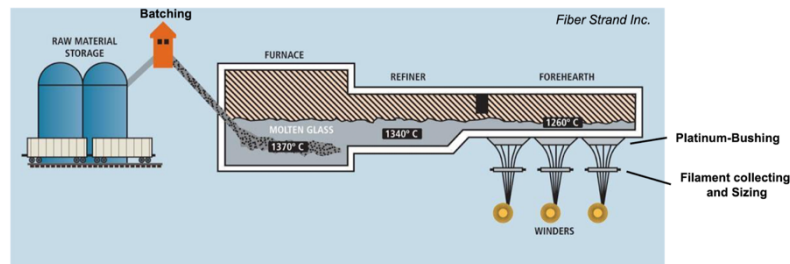
Anwendung:

- Verstärkungsfasern in Gummi- bzw. Kautschukmischungen (z.B. Autoreifen)
- ballistischer Personenschutz (Gewebe aus Kevlar 29)
- Verstärkungsfasern u.a. in Epoxid- und Polyesterharzen für Leichtbaustrukturen in Luft- und Raumfahrt, Automobilindustrie und Sportartikel

Glasfasern

Herstellung:

1. Rohmaterialsynthese (Brechen, Mahlen, ..)
 2. Batching (chem. Zusammensetzung)
 3. Schmelzofen (definierte Viskosität ca. 1200-1400°C)
 4. Faserbildung durch Pt-Rh-Lochplatte (Viskosität/Schwerkraft/Abzugsgeschwindigkeit)
 5. Erstarren an Luftstrom
 6. Filamente zusammenführen/Sizing-Applikation
 7. Aufwickeln auf Rollen
- > Glasfasern sind amorph und nicht verstreckt



Eigenschaften:

- Verstärkungsphase für thermoplastische oder thermoharzte Polymersysteme (Textilglasfasern)
- Glaswolle als Isolierung gegen Kälte und Schall (Isolierglasfaser, meist im Schleuderverfahren verarbeitetes Kalknatronglas)
- Übertragung und Weiterleitung von Licht auf beliebig gekrümmten Wegen (Optische Glasfasern – Lichtleitfasern)

Anwendungen: Glasfaserisulationswolle, GFK-Tank (Heizöl), GFK-Karosserie, Bootsbau, Datenübertragung/Lichtwellenleiter

Basalt-Faser

- Basaltfasern gehören in die Kategorie der **Mineralfasern**
- grünlich-braune Färbung
- Faser ist nicht verstreckt, sondern wie Glasfaser, amorph
- phys. Eigenschaften und Anwendungsgebiete sind denen der Glasfaser ähnlich

Herstellung:

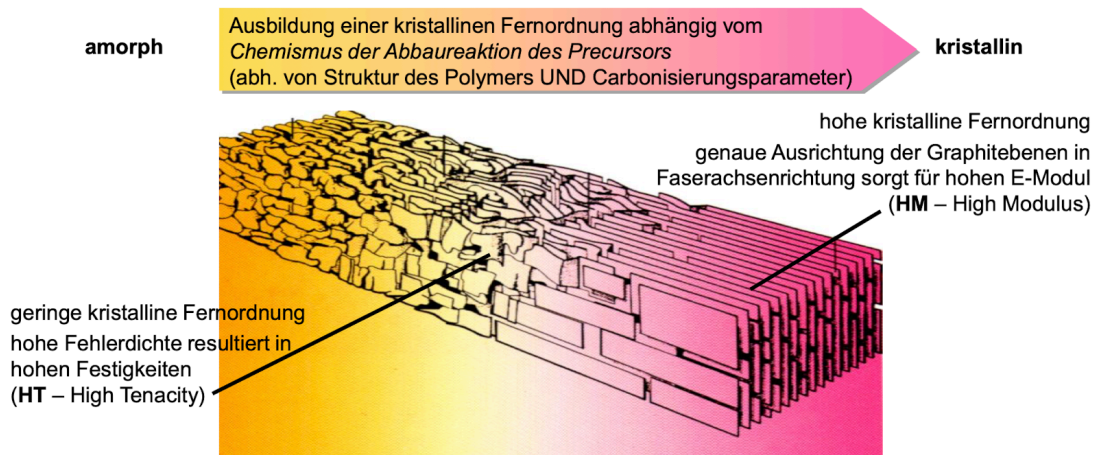
- Beladung des gasbefeuerten Ofens mit gebrochenem & gemahlenem Basaltgestein über einen Trichter -> Aufschmelzen des Basalts (1400-1600°C) -> flüssiges Basalt fließt durch Lochmatrize aus Platinlegierung -> Abziehen von Einzelfilamenten von den Spinnröhen (Aufwickeln) -> vorheriges Aufbringen eines Sizing -> Kommissionierung durch Aufspulen und Erhöhung der Filamentanzahl

	Basalt	E-Glas	Carbon HT (HTS40)	Keramik (Nextel 610)
Dichte (bei 20 °C) [g/cm³]	2,6	2,6	1,8	3,8
Zug-E-Modul [GPa]	90	80	238	373
Zugfestigkeit [MPa]	3200	3000	3950	2900
Arbeitstemperatur an „Luft“ [°C]	-260 bis +560 (kurzzeitig bis 1050 °C)	-60 bis +460	Oxidation ab 450 - 650 (in N ₂ bis >1000)	bis 1200
CTE [10 ⁻⁶ /K]	5	5	- 0,1	7,9
Preis [€/kg] (Roving)	3	2	40	ab 600

Anwendungen:

- Erdöl- und Energieindustrie: Rohrleitung für aggressive Medien, Filter, Verbindungselemente
- Bauindustrie: nicht brennbare Bauelemente, wärmeisolierende Stoffe, faserverstärkter Beton, Straßenbelege
- Automobilbau: Filter, Zwischenanlagen, Bremsklötze, Auspuffrohre, Schalldämmung, Reifenprod.
- Maschinen- und Schiffsbau: Pressepolster, Kälteisolierung (Kühlschränke), Wärmeisolierung, Rohrleitungen, Behälterbau
- Sport- und Freizeitindustrie: Tennisschläger, Wanderstöcke, Paddel, Ruder, Kajak, Kanu

Kohlenstofffasern



- Ruß
- aus der Gasphase abgeschiedener Kohlenstoff (PyC)
- pyrolysierte Kunstharze (glasartiger Kohlenstoff: „glassy carbon“)

Zunahme der anisotropen Eigenschaften

- Naturgraphit
- synthetischer Graphit
- graphitierte (Mesophasen-) Pech

Eigenschaften:

- ist eine Hochleistungsfaser

mech. und dynamische Eigenschaften:

- hohe Festigkeit
- hohes E-Modul
- niedrige Dichte
- geringe Kriechneigung
- geringe Materialermüdung

Elektromagnetische Eigenschaften:

- geringe Röntgenstrahlenabsorption
- nicht magnetisch

Elektrische Eigenschaften:

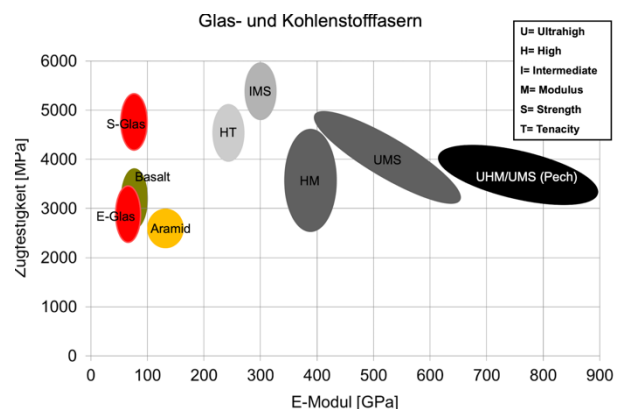
- gute el. Leitfähigkeit

Chemische Eigenschaften:

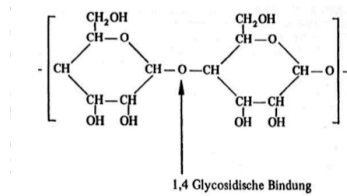
- chemisch inert
- nicht korrosiv
- hohe Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien

Thermische Eigenschaften:

- geringe Wärmeausdehnung
- gute Wärmeleitfähigkeit

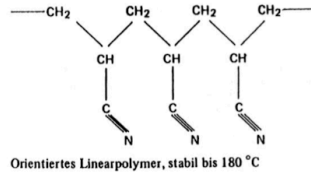


Rohstoffe und Mikrostruktur:



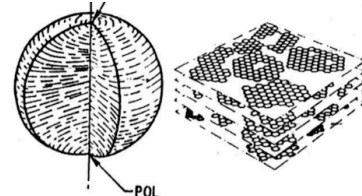
Cellulose

geringe C-Ausbeute aufgrund der glycosidischen Bindung (keine Bildung kontinuierlicher Ketten möglich)



Polyacrylnitril (PAN)

hohe Kohlenstoffausbeute (Ketten nur aus C-Atomen)
hohe Raumvernetzung des Polymers erschwert Graphitierbarkeit
hohe mechanische Eigenschaften



(Mesophasen-)Peche

kugelförmige Flüssigkristalle ermöglichen Vorordnung der Graphitschichten (leichte Graphitierbarkeit -> hoher E-Modul)

HT-Fasern (High Tenacity)

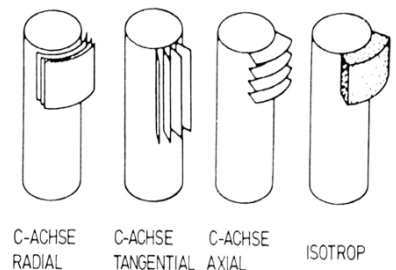
- geringe kristalline Fernordnung
- hohe Fehlerdichte resultiert in hohen Festigkeiten
- hohe Zugfestigkeit

HM-Fasern (High Modulus)

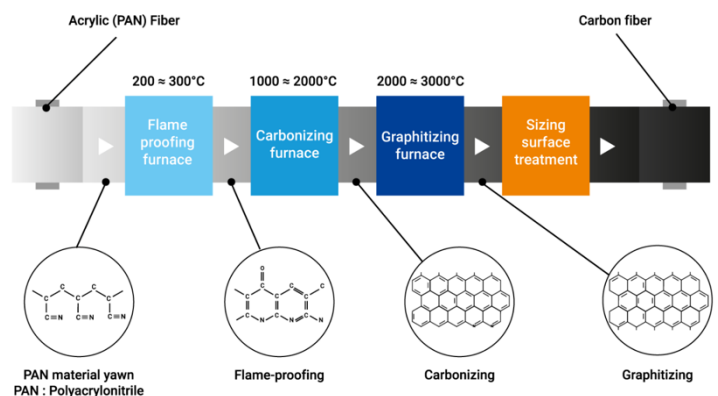
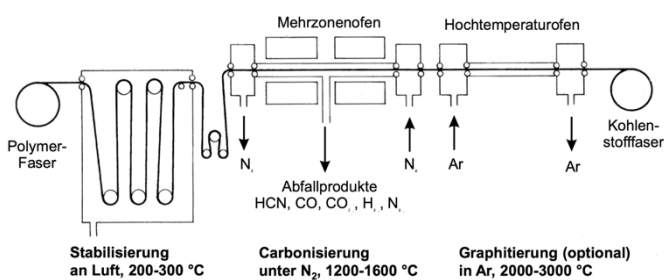
- hohe kristalline Fernordnung
- genaue Ausrichtung (parallele Ausrichtung) der Graphitebenen in Faserrichtung sorgt für hohen E-Modul

Mechanische Eigenschaften in C/C-Verbunden:

- die Ausbildung von Faser-Matrix-Interfaces und Matrixstruktur ist abhängig von der Faseroberfläche
- theoretisch mögliche Matrixstrukturen an der Oberfläche von C-Fasern abhängig von Behandlungstemperatur und Precursorstruktur
- Bildung einer Graphitstruktur durch Ausrichtung der Schichten an der Oberfläche der C-Faser (E-Modulerrhöhung)
- > Beeinflussung der mech. Eigenschaften in C/C-Werkstoffen durch Beeinflussung der Matrixstruktur der Verstärkungsfaser



Herstellung von PAN-Fasern:



- Kohlenstofffasern werden aus organischen Polymeren hergestellt

- die Rohstoffe (Precursor) werden zu langen Fasersträngen gezogen und die werden dann zu Stoffen gewebt

1. Polymerisation: Polymerisation von Acrylnitril-Monomeren. Diese Monomere werden in einer Lösung oder Suspension zusammengeführt und durch chemische Reaktionen zu langen Polymerketten verbunden

2. Spinnen: Polyacrylnitril (PAN) wird durch Spinnndüsen extrudiert, um kontinuierliche Fasern zu bilden. Diese Fasern können verschiedene Durchmesser und Strukturen haben, abhängig von den spezifischen Parametern des Spinnprozesses (z.B. Nassspinnen)

3. Oxidierung/Stabilisierung: erster Schritt der Karbonisierung ist die Oxidation bei 200-300°C -> Erhitzen der Fasern in einer kontrollierten Sauerstoffumgebung -> es treten chemische Umwandlungen auf

4. Karbonisierung: Kohlenstoffatome werden extrahiert -> bei ca. 1500°C reagiert die oxidierte PAN-Faser und bildet die charakteristische Graphitebene der Kohlenstofffaser (Denitrierung)

5. Graphitierung: bei >2000°C wird kristalline Struktur so verändert, dass HM-Fasern entstehen

6. Oberflächenbehandlung: Oberfläche wird oxidiert, um Bindungseigenschaften zu verbessern

Herstellung Pech-basierter C-Fasern:

- Ausgangsstoff von Pech ist wesentlich billiger als PAN, aber Aufbereitungskosten sind so hoch, dass die PAN-Fasern trotzdem preiswerter sind

- Pech wird aus Erdöl oder Steinkohleteer gewonnen und besteht aus über 10 000 polycyclischen Aromaten und Heterocyklen

1. Polymerisation: die kleinen Moleküle werden zu langen Ketten oder Polymeren verknüpft -> dies geschieht typischerweise durch Erhitzen des Pechs in Gegenwart eines Katalysators oder durch andere chemische Behandlungen

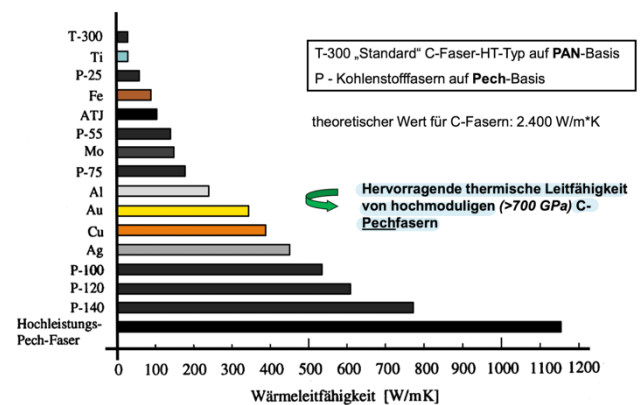
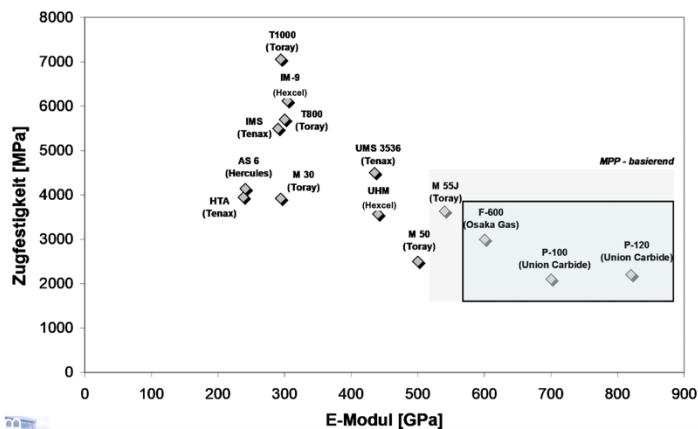
2. Spinndüsenverfahren: Nach der Polymerisation wird das Pech durch spezielle Spinndüsen zu dünnen Fasern extrudiert. Diese Fasern sind noch nicht stabilisiert und weisen noch nicht die charakteristischen Eigenschaften von Kohlenstofffasern auf

3. Stabilisierung: durch Erhitzen in einer Sauerstoffumgebung -> während der Stabilisierung werden die Polymerketten chemisch umstrukturiert, wodurch das Material widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen wird

4. Karbonisierung: Kohlenstoffatome werden extrahiert -> bei ca. 1500°C reagiert die oxidierte PAN-Faser und bildet die charakteristische Graphitebene der Kohlenstofffaser (Denitrierung)

5. Graphitierung: bei >2000°C wird kristalline Struktur so verändert, dass HM-Fasern entstehen

6. Oberflächenbehandlung: Oberfläche wird oxidiert, um Bindungseigenschaften zu verbessern



Herstellkosten:

- 21,75\$/kg (ca. 20€): Precursor 11,10\$ (51%); Stabilisierung 3,39\$; Karbonisierung 5,11\$;

Oberflächenbehandlung 0,81\$; Spulen und Verpacken 1,34\$

- Investitionskosten pro Fertigungslinie ca. 28 mio \$

- CO2-Emissionen: 9,7-23,4 kg CO2/kg CF (vgl. Aluminium: 16,1 kg CO2/kg Al, Stahl: 1,65 kg CO2/kg St)

Carbon Nanotubes (CNT)

- 1991 zufällige Entdeckung von mehrwandigen CNT durch japanischen Physiker mittels hochauflösenden Elektronenmikroskops

- 1993 Entdeckung und Herstellung einwandigen CNT

Mechanische Eigenschaften:

2 Arten von CNT:

1. Singlewalled Nanotubes (SWNT)

2. Multiwalled Nanotubes (MWNT)

	Pitch-based carbon fibers	PAN-based carbon fibers	Multi-wall carbon nanotubes	Single-wall carbon nanotubes
Density [g/cm³]	1,9-2,15	1,7-1,9	1,6-1,8	1,4
Tensile strength [MPa]	2000-3800	1500-6500	15000	45000
Young's modulus [GPa]	300-900	200-480	1000	1300

Physikalische Eigenschaften:

- Wärmeleitfähigkeit bis 6600 W/mK (vgl. Diamant: 2300-3000, Kupfer 400, Silber 429, Aluminium 236 W/mK)

Anwendungen:

- Halbleitertechnik, Display, Messtechnik, Akkumulatoren, Verstärkung von Polymeren

Verarbeitung:

- nur in speziellen Laboren bzw. Reinräumen

Herstellung:

- wenn Kohlenstoff aus gasförmigem Zustand auf beheizten metallischen Partikeln abscheidet, dann wachsen aus diesen Partikeln röhrenförmige Fasern heraus -> diese Herstellungsmethode wird als Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD) Methode bezeichnet

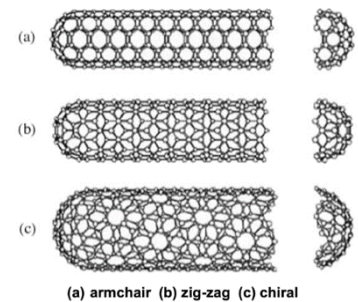
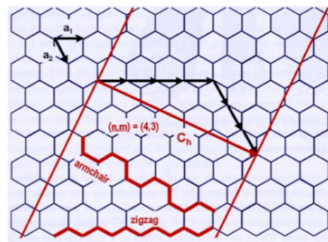
Singlewalled Nanotubes (SWNT)

Aufbau und Struktur: Wandkohlenstoffatom sind idealerweise in hexagonaler Form angeordnet, können jedoch untersch. Strukturen aufweisen

- die Charakterisierung der Röhre erfolgt über die Vorschrift, wie eine Lage Graphen (zweidimensionale hexagonale Kohlenstoffkristalle) aufzurollen ist, um entsprechende Struktur zu erhalten -> wird mit Chiralitätsvektor beschrieben: $C_h = n * a_1 + m * a_2$
- zigzag ($m=0$) bzw. armchair ($n=m$) Röhren, restliche sind chirale Röhren

Eigenschaften:

- Durchmesser 0,4-5 nm, typ. 0,7-2 nm
- Länge bis in Mikrometerbereich

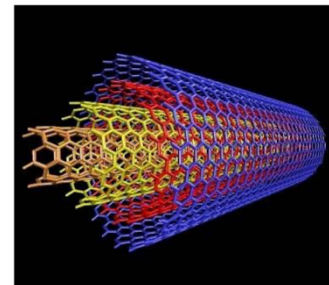


Multiwalled Nanotubes (MWNT)

Aufbau und Struktur: Wandkohlenstoffatom sind idealerweise in hexagonaler Form angeordnet

Eigenschaften:

- Durchmesser 10-100nm, typ. 10-20nm
- Länge bis in Mikrometerbereich
- Schalenabstand 0,34nm



Anwendungsbeispiel: Einmischung von MWNT in EP-Harzsysteme zur Generierung von Leitfähigkeit

Graphen sind zweidimensionale Modifikationen des Kohlenstoffs (flächige Struktur in hexagonaler Form angeordnet, Dicke 0,8-1,2nm)

Bor-Fasern

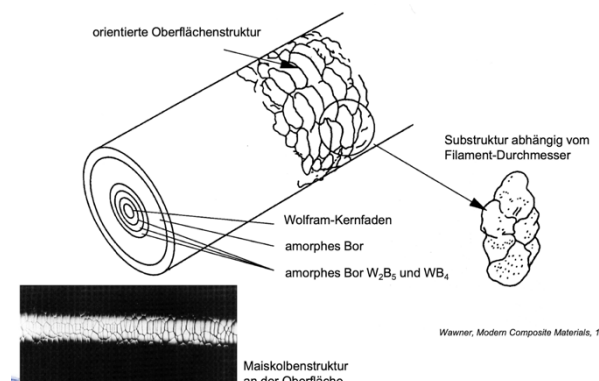
- besteht aus **2 Komponenten**, einem **Kernfaden** (besteht aus Wolfram oder Kohlenstoff mit Durchmesser 8-12 µm) und einem **Mantel aus Bor**

Eigenschaften:

- Zugfestigkeit: 3600-4000 MPa, E-Modul: 400 GPa
- Bruchdehnung: ca. 0,8%
- Dichte: 2,48-2,82 g/cm³, Faserdm: 76-142 µm
- Preis: 980-1500 \$/kg
- Strahlungsabschirmend

Anwendung:

- Luft- und Raumfahrt



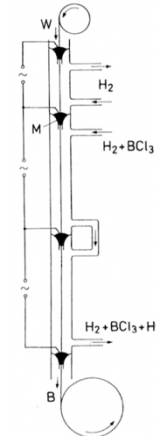
Wawner, Modern Composite Materials, 1

Herstellung:

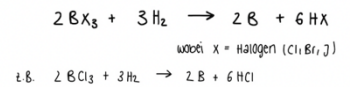
- chemische Gasphasenabscheidung von Borhydrid oder -halogeniden auf heißen Wolframfäden (Kernfäden)
- Reaktionskammern am Ein- und Ausgang des Glasbehälters werden aufgeheizt
- Kernfäden werden dabei einzeln von Speicherspulen kontinuierlich mittels Aufwickelns der fertigen Borfasern auf Spulen durch den Reaktionsbehälter gezogen

Nachteile:

- sehr kostenintensiv aufgrund des technischen Aufwands (teurer Rohstoff, nur 10% werden genutzt, hohe Prozesstemperaturen)
- genaue Prozessführung notwendig, um Kristallisation zu vermeiden (führt zu Festigkeitsverlust)

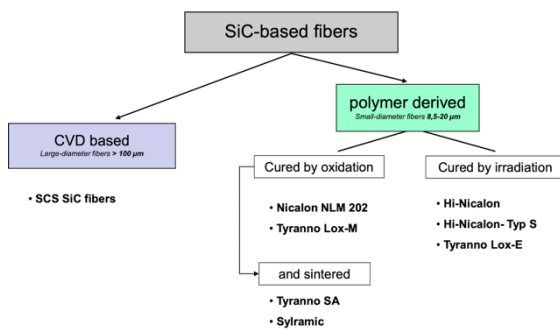


Reduktion von Bornaugenid:



Silicon Carbide-basierte Fasern (SiC)

- eine Art von Hochleistungsfasern, die aus Silicium und Kohlenstoff hergestellt werden. Sie zeichnen sich durch ihre außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften, hohe Temperaturbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber chemischer Korrosion aus



Herstellung (polymer derived):

- SiC-Fasern (Nicalon, Tyranno) werden ausgehend von Dichlordimethylsilan hergestellt -> polymerisiert zu Polydimethylsilan, welches beim Erhitzen unter Kondensation und Abspaltung von Chlor zu Polycarbosilan umlagert -> daraus werden Fasern gezogen, die später in Siliciumoxycarbidfasern pyrolysiert werden

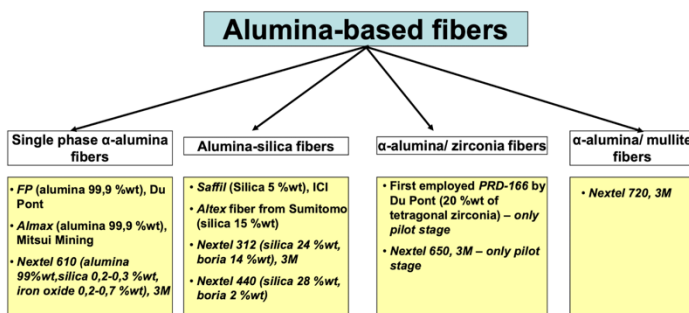
- Faserdurchmesser: ca. 10 μm

Herstellung (CVD based):

- bei diesem Verfahren werden gasförmige Vorläuferverbindungen von Silicium und Kohlenstoff in einem Hochtemperaturofen zersetzt und auf einem Substrat abgeschieden, um eine kontinuierliche Faserstruktur zu bilden

- Durchmesser: ca. 140 μm, Zugfestigkeit: 3450 MPa, E-Modul: 400 GPa, Dichte 3,0 g/cm³

Aluminiumoxid-basierte Fasern



Herstellung:

- ein Aluminiumoxid-Vorläufer wird mit anorganischen Zusätzen und organischen Zusätzen gemischt, um die Vorläuferchemie zu modifizieren und die Herstellung einer viskosen Flüssigkeit zu ermöglichen, die sich für die Faserherstellung eignet
- nach der Filtration wird die Vorläuferlösung unter Vakuum konzentriert, um überschüssiges Lösungsmittel zu entfernen und eine viskose

Spinn dope zu bilden

- die meisten Oxidfasern werden durch Trockenspinnen zu kontinuierlichen Filamenten extrudiert; die Spinn dope enthält ein Lösungsmittel, normalerweise Wasser, das während des Spinnens verdampft, um eine starre Faser zu erzeugen

- die "grünen" (d. h. nicht gebrannten) Filamente werden dann bei Temperaturen von 300 bis 500 °C **pyrolysiert**, um flüchtige Bestandteile des Vorläufers zu entfernen und **keramische Fasern zu erzeugen**

- die Wärmebehandlung über 800 °C führt zur Kristallisation in Aluminiumoxid oder andere keramische Verbindungen, abhängig von der Zusammensetzung der Vorläufer. Das Sintern (Verdichten) kann vor oder nach der Kristallisation auftreten

Eigenschaften:

- hohe Festigkeit (auch unter höchster Temperaturbeanspruchung)
- keine elektrische Leitfähigkeit
- Beständigkeit gegenüber chemischer Korrosion

Asbest

- ist weder ein eigenständiges, anerkanntes Mineral, sondern ein **Sammelbegriff für bestimmte, natürlich vorkommende, faserige Silikatminerale** aus der Gruppe der ...

-> Kaolinit-Serpentine

- Klinochrysotil (Syn./veraltet: Chrysotil, Deweylit, Bergleder, Berghaut, Serpentin – weißer, brauner oder grüner Asbest)
- Orthochrysotil (Syn./veraltet: Chrysotil, Mitaxit - blaßbrauner bis grauer Asbest)
- Parachrysotil (Syn./veraltet: Amianth, Chrysotil - gemeiner oder gewöhnlicher, meist grünlicher Asbest)

-> Amphibole

- Aktinolith (Syn./veraltet: Amianth, Strahlstein)
- Anthophyllit, Ferro-Anthophyllit (e.g. Brauner Asbest)
- Grunerit (Syn./veraltet: Amosit)
- Magnesioriebeckit (Var.: Krokydolith - Blauer Asbest)
- Tremolit (Tremolithasbest)

Herstellung:

- das Erz wird **bergbaulich** in Untertage- oder Übertageminen gefördert bzw. abgebaut -> im Asbestwerk wird dann durch Abspaltung von nichtfaserigem Material der Asbest gewonnen

Eigenschaften: hohe Festigkeit, hitze- und säurebeständig, kann verwoben werden, gut isoliert

Anwendung (früher): Dachplatten, Wandverkleidungen, Isolierung, Bremsbeläge, Schutzanzüge

Hochtemperaturbeständige Fasern - Eigenschaftsprofil

Fiber	Typical Diameter (µm) ^a	Density (g/cm ³)	Tensile Modulus GPa (Msi)	Tensile Strength GPa (ksi)	Strain-to-Failure (%)	Coefficient of Thermal Expansion (10 ⁻⁶ /°C) ^b	Poisson's Ratio
Glass							
E-glass	10 (round)	2.54	72.4 (10.5)	3.45 (500)	4.8	5	0.2
S-glass	10 (round)	2.49	86.9 (12.6)	4.30 (625)	5.0	2.9	0.22
PAN carbon							
T-300 ^c	7 (round)	1.76	231 (33.5)	3.65 (530)	1.4	-0.6 (longitudinal) 7-12 (radial)	0.2
AS-1 ^d	8 (round)	1.80	228 (33)	3.10 (450)	1.32		
AS-4 ^e	7 (round)	1.80	248 (36)	4.07 (590)	1.65		
T-40 ^f	5.1 (round)	1.81	290 (42)	5.65 (820)	1.8	-0.75 (longitudinal)	
IM-7 ^g	5 (round)	1.78	301 (43.6)	5.31 (770)	1.81		
HMS-4 ^h	8 (round)	1.80	345 (50)	2.48 (360)	0.7		
QY-70 ⁱ	8.4 (bibaal)	1.96	483 (70)	1.52 (220)	0.38		
Pitch carbon							
P-35 ^j	10	2.0	380 (55)	1.90 (275)	0.5	-1.3 (longitudinal)	
P-100 ^k	10	2.15	758 (110)	2.41 (350)	0.32	-1.45 (longitudinal)	
Aramid							
Kevlar 49 ^l	11.9 (round)	1.45	131 (19)	3.62 (525)	2.8	-2 (longitudinal) 59 (radial)	0.35
Kevlar 149 ^m		1.47	179 (26)	3.45 (500)	1.9		
Technora ⁿ		1.39	70 (10.1)	3.0 (435)	4.6	-6 (longitudinal)	
Extended chain polyethylene							
Spectra 900 ^o	38	0.97	117 (17)	2.59 (375)	3.5		
Spectra 1000 ^p	27	0.97	172 (25)	3.0 (435)	2.7		
Boron							
140 (round)	140 (round)	2.7	393 (57)	3.1 (450)	0.79	5	0.2
SiC							
Monofilament	140 (round)	3.08	400 (58)	3.44 (499)	0.86	1.5	
Nicalon ^q (multifilament)	14.5 (round)	2.55	196 (28.4)	2.75 (399)	1.4		
Al₂O₃							
Nextel 610 ^r	10-12 (round)	3.9	380 (55)	3.1 (450)		8	
Nextel 720 ^s	10-12	3.4	260 (38)	2.1 (300)		6	
Al₂O₃-SiO₂							
Fiberfrax (discontinuous)	2-12	2.73	103 (15)	1.03-1.72 (150-250)			

^a 1 µm = 0.0000393 in.
^b m/m per °C = 0.556 in./in. per °F.
^c Amoco.
^d Hercules.
^e BASF.
^f DuPont.
^g Teijin.
^h Honeywell.
ⁱ Nippon carbon.
^j 3-M.

	Kohlenstofffasern			SiC-basierende Fasern				Borfasern	Al ₂ O ₃ -basierende Fasern	
Typ	HT	IM	HM	Tyranno	SCS-Serie	Hi-Nicalon Serie (S)	Sylramic		Nextel 610	Nextel 720
Hersteller	Toray, Hexcel, Toho Tenax, SGL, Union Carbide			UBE	Specialty Materials	Nippon Carbon	Dow Corning	Specialty Materials	3 M	3 M
Zusammensetzung	C (meist PAN, Pechbasierend)			Si, Ti, C, O	CVD-SiC	SiC	SiC	CVD-B	> 99% Al ₂ O ₃	85 Al ₂ O ₃ 15 SiC
Zugfestigkeit [GPa]	3-7	3-6.1	1.4-3.6	2.7	3.8	2.8-3	3.15	~3.6	2.3	2.1
E-Modul [GPa]	200-300	240-300	350-820	206	390	190-270 420 (S)	405	~400	380	260
Bruchdehnung [%]	1.8-2.4	1.4-1.6	0.2-0.7	1.6	-	0.6-1.4	-	0.8	-	-
Dichte [g/cm ³]	1.7-1.95			2.4	3	2.55-3.1	3	2.57	3.9	3.4
Wärmeausdehnung α _{1000-1100K} [10 ⁻⁶ /K]	-0.5 - -0.1 (Faserachse) 7 - 15 (⊥ Faserachse)			3.1	4.6	3-4	-	4.5	8	6
Durchmesser [µm]	4-10			8-12	140	10-12	-	120-140	11-12	11-13
Einsatztemperatur an Luft [°C]	500			1.000	1.300	1.200 1.400 (S)	1.200	~450	1.200-1.300	
Versagensmechanismus	Oxidation			Phasenumwandlung (CVD), Kristallisation (Polymerbasierend), Kornwachstum				Oxidation	Kornwachstum, HT-Kriechen	
ca. Preis pro kg [€]	25-1.500			3.000	5.000-6.000	3.500-13.500	7.000	700-1.000	600+	500+

Teil II: Polymermatrixverbundwerkstoffe (PMC)

Kunststoffe = sind technische Werkstoffe, die aus Makromolekülen mit organischen Gruppen bestehen & durch chem. Umsetzungen gewonnen werden

-> die jeweiligen Makromoleküle eines Kunststoffes sind **Polymere** (aus wiederholenden Monomeren aufgebaut)

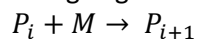
-> Molmasse liegt zwischen 8 000 und 6 000 000 g/mol

Polymerisation

= ist eine Synthesereaktion, bei der gleichartige oder untersch. Monomere in Polymere überführt werden

Polymerisationstypen:

- **Kettenpolymerisation**: nach einer Startreaktion (Initiierung) werden fortwährend neue Monomermoleküle **M** an die Polymerkette **P** angelagert

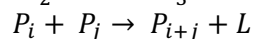
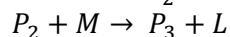
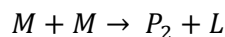


Die Polymerkette besitzt ein reaktionsförderndes Zentrum -> unverzweigtes Kettenmolekül entsteht

- **Polyaddition**: Kettenwachstum über Additionsreaktionen, aus Monomeren **M** entstehen Dimere **P₂**, Trimere **P₃** etc.



- Polykondensation: verläuft über Kondensationsreaktionen -> bei jeder Reaktion wird ein Molekül **L** wie z.B. Wasser, abgespalten



- die **Polymermatrix** erfüllt im Verbundwerkstoff folgende Aufgaben:

→ Einleitung der Kräfte in die Faser

→ Überleitung der Kräfte von Faser zu Faser

→ Fixierung der Faserlage

→ Sicherung der äußeren Bauteilgestalt

→ Schutz der Faser vor Umgebungseinflüssen

- entscheidend hierfür ist die Fasergrenzfläche → Faser & Matrix müssen im PMC gut anbinden und die Matrix muss die Faser gut benetzen (phys. Anbinden)

- die Matrix ist in der Regel entweder ein Duroplast oder ein Thermoplast

Matrixwerkstoffe

Duroplaste (ISO 472:2013)

- sind Kunststoffe, die sich durch Erwärmung nicht mehr verformen lassen

- enthalten harte, amorphe und unlösliche Polymere

Polymere → Makromoleküle sind über kovalente Bindungen engmaschig vernetzt

- werden durch Vernetzung von kurzkettigen Kunstharzen hergestellt

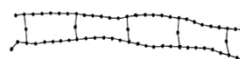
- sind nach der Vernetzung nur spanend bearbeitbar

Strukturen:



2D u. 3 D-vernetzte Polymere

- engmaschig vernetzt → Duroplast
- weitmaschig vernetzt → Elastomer



Leiterpolymere –
Verknüpfung zweier Ketten
in regelmäßigen Abständen

Thermoplaste

- lassen sich in bestimmten Temperaturbereichen plastisch verformen
- der Verformungsprozess ist reversibel
- bestehen aus wenig oder nicht verzweigten Polymerketten
- sind amorph oder teilkristallin
- umformbar und schweißbar

Strukturen:



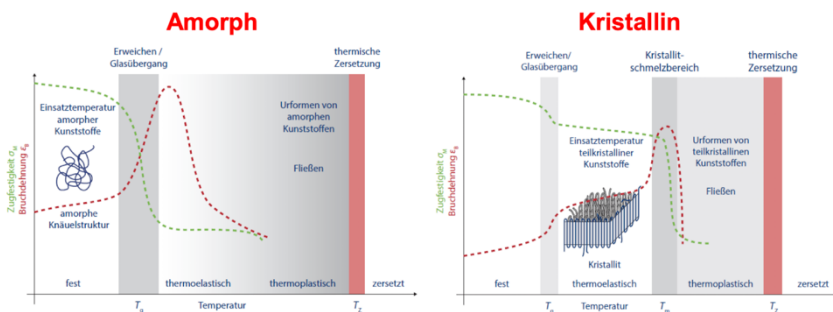
Linear- bzw. Kettenpolymer:
freie Valenzen mit H-Atomen
abgesättigt



Wenig verzweigte Polymere
– aus jedem Polymertyp herstellbar

- beim Erstarren der Polymerschmelze lagern sich parallel orientierte Makromoleküle zusammen und kristallisieren
- Duroplaste und stark verzweigte Thermoplaste erstarren amorph (statistisches Knäuel)
- nicht oder wenig verzweigte Thermoplaste erstarren teil-kristallin (gefaltete Kette)

- durch die Brown'sche Molekularbewegung nehmen mit $\uparrow$ Temp. die Bindungskräfte zwischen den Molekülen ab
- Polymere erweichen bei der sog. Glasübergangstemperatur T_g
- Teilkristalline Kunststoffe besitzen eine Schmelztemperatur T_m bei der die krist. Bereiche aufschmelzen



- bei der Verbundwerkstoffherstellung müssen Fasern in die Matrix eingebettet werden → die Viskosität und Verarbeitungstemperatur der Kunststoffe sind daher ausschlaggebend für die Prozessfähigkeit
- die Verarbeitungstemperaturen von Kunstharzen sind niedriger als die von Thermoplasten
- Kunstharze sind bei Verarbeitungstemperatur wesentlich niedrigviskoser als Thermoplaste

Duroplaste

- Duroplaste sind leicht zu verarbeiten
- Duroplaste durchtränken die Fasern gut
- Die Verarbeitungstemperaturen sind niedrig
- Geringer Energieaufwand
- Hohe Festigkeit und Steifigkeit der PMC
- Verbundwerkstoffe sind spröde
- Nicht rezyklierbar
- Begrenzte Lagerfähigkeit



Thermoplaste

- Höhere Zähigkeit
- Keine chemischen Reaktionen
- Bessere Recyclingfähigkeit
- Lagerfähige Halbzeuge
- Geringere Chem. u. Temp.-beständigkeit
- Hohe Viskosität
- Hohe Verarbeitungstemperaturen
- Keine in-situ Infiltration möglich



Duroplastische Harzsysteme

- die bei der Verbundwerkstoffherstellung eingesetzten Kunstharze sind sog. Reaktionsharze
- Reaktionsharze = sind flüssige oder schmelzbare Harze, die für sich oder mit Reaktionsmitteln (Härter, Beschleuniger) ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten durch Polymerisation härten
- Härter: initiiert die Polymerisation von MH, UP, VE-Harzen katalytisch
- Beschleuniger: beschleunigen in kleinen Mengen zugesetzt die Vernetzung

Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harz):

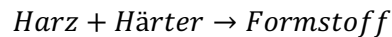


Harz: Oligomere lineare ungesättigte Moleküle (mit C=C-Doppelbindung)

Comonomer: kleine Moleküle mit Doppelbindung (z.B. Styrol, oft gleichzeitig Lösungsmittel)

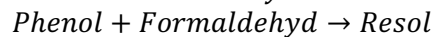
Härter: oft Peroxide (radikalischer Startmechanismus)

Epoxidharz (EP-Harz):



- **Polyadditionsreaktion** → Stöchiometrisches Verhältnis von Harz und Härter
- Ringöffnung der Epoxidgruppe durch Reaktion mit aktivem H-Atom → keine Kettenreaktion sondern viele parallel ablaufende Reaktionen, das vernetzende Harz bleibt lange flüssig und geliert erst spät
- hochwertige, aber **teure Harzsysteme**

Phenol-Formaldehydharze (PF-Harze):



- **Kondensationspolymerisation** (Abspaltung von Wasser)
- zwei Reaktionsrouten: im **sauren** → Novolak, im **alkalischen** → Resol
- die Vernetzung von PF-Harzen durchläuft drei Reaktionszustände:
 - **A-stage:** Resol oder Novolak; flüssig oder fest; schmelzbar und löslich
 - **B-stage:** nicht eindeutig definierter Zwischenzustand (Resitol); schmelzbar und in der Wärme noch ausreichend formbar; unlöslich, aber quellbar, geringe mechanische Festigkeit
 - **C-stage:** Endzustand (Resit), unschmelzbar, unlöslich; hohe mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz

→ man kann Faserhalbzeuge mit PF-Harz imprägnieren & im B-stage vorvernetzt zwischenlagern, nach der Formgebung dann aushärten (Anwendung: SMC- & BMC-Verfahren)

Wärmeentwicklung und Viskosität beim Aushärtprozess:

- **Aushärtprozesse** verlaufen in der Regel **exotherm**
 - durch die Wärmeentwicklung beschleunigt sich die Wärmereaktion stark
 - nach dem Abklingen der Wärmeentwicklung ist die Härtung oft noch unvollständig (Nachhärten erforderlich)
 - im Ausgangszustand sind Harze niedrigviskos
 - zunehmende Verarbeitungstemperatur senkt die Anfangsviskosität
 - je ↑ die Verarbeitungstemperatur, desto schneller ist die Grenzviskosität erreicht
 - **Oberhalb der Grenzviskosität ist das Harz nicht mehr verarbeitbar**
 - mit zunehmendem Härtungsfortschritt wird das Harz dickflüssiger
- charakteristische Größen mit denen der Verlauf des Härtungsprozesses beurteilt wird

→ Anwendungstechnische Hinweise (Datenblatt)

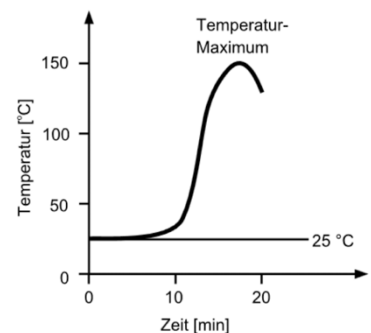
Topfzeit: Zeit bis zu der eine festgelegte Grenzviskosität erreicht wird

Gelierzzeit: Praxistest zur Festlegung der Verarbeitungszeit

Gelpunkt: Zeit bei der das erste Molekül mit unendlich großem Molekulargewicht entsteht (unlöslicher Bestandteil)

- Dichte nimmt zunächst mit zunehmender Temperatur ab
- mit zunehmender Reaktion nimmt die Dichte bei Bindungsbildung zu
- **beim finalen Abkühlen steigt Dichte weiter an**

Temperaturentwicklung
bei der Härtung von UP-harz



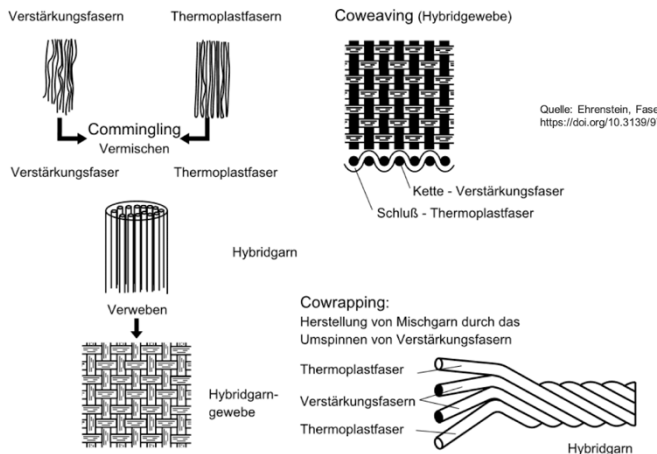
Thermoplastische Matrixsysteme

- verstärkte Thermoplaste gibt es als **Kurzfaserverstärkung (0,2mm)**, als **langfaserverstärkte (bis 25mm)** Thermoplaste (LFT) und als **endlosfaserverstärktes Halbzeug**
- **Kurzfaserverstärkung** insbesondere zur Erhöhung der Steifigkeit und Festigkeit von **spritzgegossenen Kunststoffen**

- **Langfaserverstärkung von Pressbauteilen** (Masse wird aus dem Plastifizierextruder direkt in die Presse überführt)
- **Endlosfaserverstärkte Composites aus Halbzeugen** (Ein Kunststoff-Halbzeug ist ein Material in halbfertiger Form, das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von fertigen Kunststoffprodukten verwendet wird. Es liegt typischerweise in Form von Platten, Stäben, Rohren, Folien oder Granulaten vor)

Gemeinsamkeit: Bei der **Formgebung** von faserverstärkten Thermoplasten findet die Einbringung des Kunststoffs nie bei der Formgebung, sondern in einem vorgelagerten Prozess statt (zu hohe Viskosität der Schmelze!)

Herstellung von Hybridfasern und Geweben



Auswahlkriterien:

- Lastenheft (mechanische, thermische und chemische Beständigkeit)
- Kosten
- Verarbeitbarkeit
- Fügbarkeit, Oberflächengüte etc.

	Thermoplaste	Duroplaste
Matrix	polymersiert, hochviskose Schmelze, schlecht klebbar	nicht gehärtet, niedrigviskos, gut kleb- und lackierbar
Matrixkosten	niedrig/hoch	niedrig
Herstellung von Prepregs	schwierige Benetzung und Tränkung	einfach
Prepregkosten	hoch	niedrig
Lagerung	unbegrenzt lagerfähig	begrenzt lagerfähig (Kühlagerung), langsam fortschreitende Reaktion
Halbzeug	GMT, Tapes	SMC
Direktverarbeitung	Granulat (Kurzfasern) D-LFT = direktverarbeitbares Langfaser-Extrudat	Verstärkung und Reaktionsharz
Halbzeugtemperatur	Schmelztemperatur	Raumtemperatur
Umformen	großserientauglich	nicht üblich
Handverfahren	nicht üblich	großflächige Formteile
Tapeablegen	hohe Automatisierung, geringer Tack, Schweißen	hohe Automatisierung, guter Tack, sensible Härtung
Werkzeugtemperatur (Pressen)	Schmelztemperatur 50-80 °C	Reaktionstemperatur 140-160 °C
Preßdruck	GMT: 200-300 N/mm ² D-LFT: 30-100 N/mm ²	SMC: 25-250 N/mm ²
Oberflächen	mäßig, schweißbar	gut, hart, kleb- und lackierbar
mechanisches Verhalten	zäh, Kriechneigung	dynamisch belastbar, spröder Bruch
thermisches Verhalten	deutliches Erweichen bei T _g	weniger temperaturabhängig
Alterung	empfindlich bis beständig	sehr alterungsbeständig
Reparaturfähigkeit	gering	gut

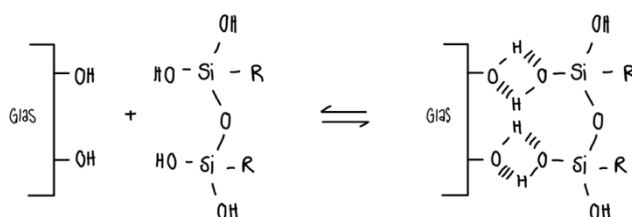
- **nahezu alle Polymere sind kostenintensiver als Metall** (Polyamide: 220-1100 \$/kg)

Faser-Matrix-Grenzfläche

- PMC-Verbundwerkstoffe haben nur dann gute mech. Eigenschaften, wenn die Kräfte zwischen Faser und Matrix übertragen werden können → Voraussetzung ist eine **gute Faser-Matrix-Anbindung** (starkes Interface)
- **Kunststoffe und Fasermaterialien an sich haben eine geringe chemische Ähnlichkeit und eine geringe Anbindung**
- gelöst wird dies durch Aufbringung einer **Haftvermittlerschicht** auf die Faser (in der Regel in die Schlichte)

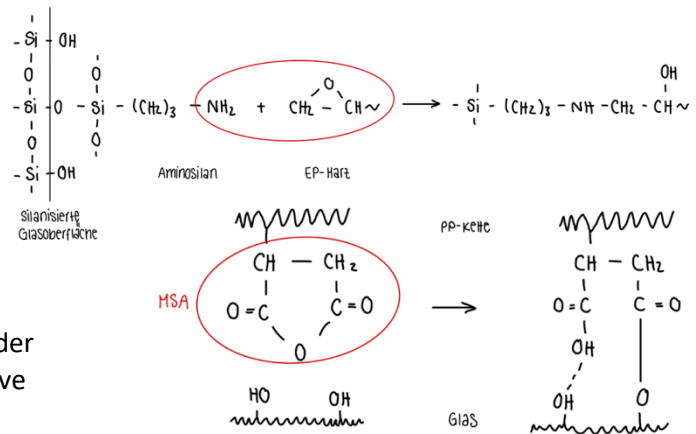
Haftvermittler für Glasfasern – Funktionalisierung der Faser

- verwendet werden **Silanverbindungen**, die an Hydroxygruppen auf der Faseroberfläche ankoppeln (Silanisierung), das **Silan bindet mit einer funktionellen Gruppe am Kunststoff an**



- diese funktionellen Gruppen sind matrixspezifisch
 → hier am Beispiel von EP-Harz gezeigt:

- Das Polymer wird mit funktionellen Gruppen funktionalisiert, die an Hydroxygruppen an der Glasfaseroberfläche anbinden
 - Bsp.: Funktionalisierung von Polypropylen mit Maleinsäureanhydrid (MSA) → OH-Gruppe an der Faseroberfläche spalten das Anhydrid → reaktive Bindung + Wasserstoffbrückenbindung



Matrixanbindung an Kohlenstofffasern:

- Kohlenstofffasern besitzen bereits einige funktionelle Oberflächengruppen, die die Anbindung an die Matrix begünstigt
 - die Oxidation erfolgt elektrochemisch oder durch oxidierende Säuren wie Schwefelsäure oder Salpetersäure
 - typische Oberflächenfunktionalisierung besteht aus einer Epoxidharzschichte auf einer oxidierten Faseroberfläche
 - Funktionelle Gruppen: COOH, COOR, OH, C=O

Matrixanbindung an Aramidfasern:

- die Webschichte von Aramidfaser verhindert die Faseranbindung und muss zuvor durch Waschen entfernt werden
 - Faseraktivierung ohne Faserschädigung erfolgt durch zweistufige Niederdruckplasmabehandlung
 - Reinigung und Aktivierung mit Sauerstoffplasma → Plasmapolymersation → Adhäsionsaktivierte Beschichtung mit einer gehärteten Epoxidharz-Amin-Schichte

Fasern in Verbundwerkstoff

$E_F > E_M$ E-Modul der Faser höher als E-Modul der Matrix
 $\varepsilon_F \leq \varepsilon_M$ Bruchdehnung Faser kleiner als Bruchdehnung Matrix (Matrix soll nicht vor Faser brechen)
 $\sigma_F > \sigma_M$ Faserfestigkeit größer als Matrixfestigkeit
 - Einzelfaser in Matrix eingebettet: Quotientengleichung $\sigma_F / \sigma_M = E_F / E_M$
 → Spannungshöhe in den Komponenten entspricht ihrem Steifigkeitsverhältnis

UD-Verbund unidirektional (in eine Richtung)

- Steifigkeit & Festigkeit des Verbunds lässt sich aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten & den Volumenanteil φ näherungsweise durch die Mischungsregel vorhersagen:

$$E - \text{Modul: } E_C = \varphi_F * E_F + \varphi_M * E_M \approx \varphi_F * E_F$$

$$\text{Festigkeit: } \sigma_C = \varphi_F * \sigma_F + \varphi_M * \sigma_M \approx \varphi_F * \sigma_F$$

- im Roving gilt: $\sigma_{F, \text{Roving}} < \sum \sigma_{i, \text{Einzelfasern}}$ (wegen der Streuung der Festigkeit der Einzelfasern)
 - im idealen DU-Verbund gilt: $\sigma_{F, \text{Verbund}} = \sum \sigma_{i, \text{Einzelfasern}}$ (weil die Matrix die Kräfte zwischen den Einzelfasern umverteilt)

Faserbruch:

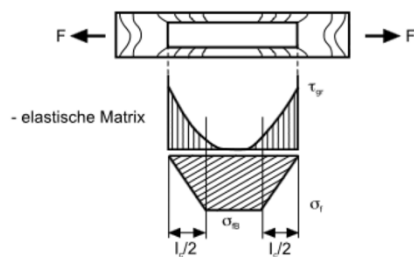
- bricht eine Faser wird deren Last durch Schubspannungen über die Matrix auf die Nachbarfasern übertragen
 - die gebrochene Endlosfaser fällt nur auf einem Teilbereich ihrer Länge für die Kraftübertragung aus
 - synergistischer Effekt zwischen Faser und Matrix
 - Fähigkeit zur Lastumverteilung ist durch die Grenzflächenfestigkeit bestimmt
 - keine Haftung → keine Lastumverteilung (Verbundfestigkeit = Rovingfestigkeit)

- zu hohe Schubfestigkeit der Grenzfläche führt bei Faserbruch zu Matrixrissen und & Schädigung von Nachbarfasern
- für hohe Energieaufnahme ist mäßig hohe Grenzflächenfestigkeit optimal

Druckbelastung in Faserrichtung:

- Druckfestigkeit wird durch Abstützung der Faser durch die umliegende Matrix gewährleistet
- Druckfestigkeit nimmt mit Schubfestigkeit und Fließspannung zu
- Druckfestigkeit stark Geometrieabhängig

Kurzfasern



- Faser fest eingebettet (starkes Interface)
- Verschiebung von Faser und Matrix
- Schubspannungen in der Grenzfläche nehmen zum Faserende hin stark zu
- Konstantes Zugspannungsniveau im mittleren Bereich der Faser
- ← Schubspannungsverteilung um eine Kurzfaser in der Matrix

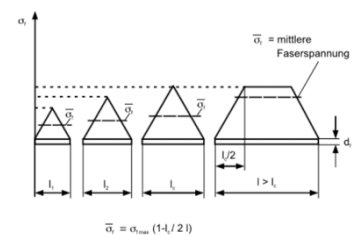
- bei 1. Sehr starkem Interface → Schubspannungsfließen der Matrix, höhere Kraftübertragung!
- bei 2. Schwächerem Interface → Grenzflächengleiten zwischen Faser und Matrix

Kritische Faserlänge:

- kritische Faserlänge: $l_C = 2 * l = 0,5 * \sigma_F * d_F / \tau_B$
- kürzere Fasern sind weniger effektiv
- wird die kritische Faserlänge überschritten, nähert sich die Verbundwerkstofffestigkeit einem Plateauwert an

- bei geringen Faseranteilen überwiegt die Kerbwirkung der Fasern
- bei > ca. 5 wt.-% setzt erst Verstärkungswirkung ein
- Faseranteil im technischen Einsatz > 15 wt. %
- Obergrenze: ~60 wt.-% (verarbeitungsbedingt)
- bei Belastung senkrecht zur Faser wirken am Scheitelpunkt:
 - Haftkräfte (Schwachstellen)
 - Lastspannungen
 - Störspannungen
 - Eigenspannungen
 - Spannungen durch Dehnungsvergrößerung

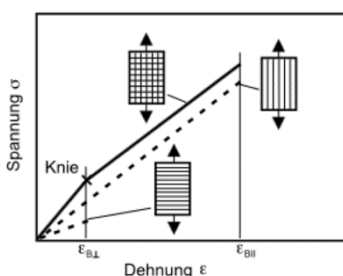
σ_F = Faserfestigkeit
 d_F = Faserdurchmesser
 τ_B = Matrixschubfestigkeit



→ es kommt zur Ablösung an der Grenzfläche
 → Verbundfestigkeit quer zur Faserrichtung niedriger als die Matrixfestigkeit!

Vergleich UD- und Gewebeverstärkung:

- in gewebeverstärkten Verbundwerkstoffen überlagern sich die Einflüsse des Längsverbunds (entlang der Zugbelastung) und des Querverbunds (senkrecht zur Zugbelastung)
- Verstärkungswirkung tritt nur in Längsrichtung auf

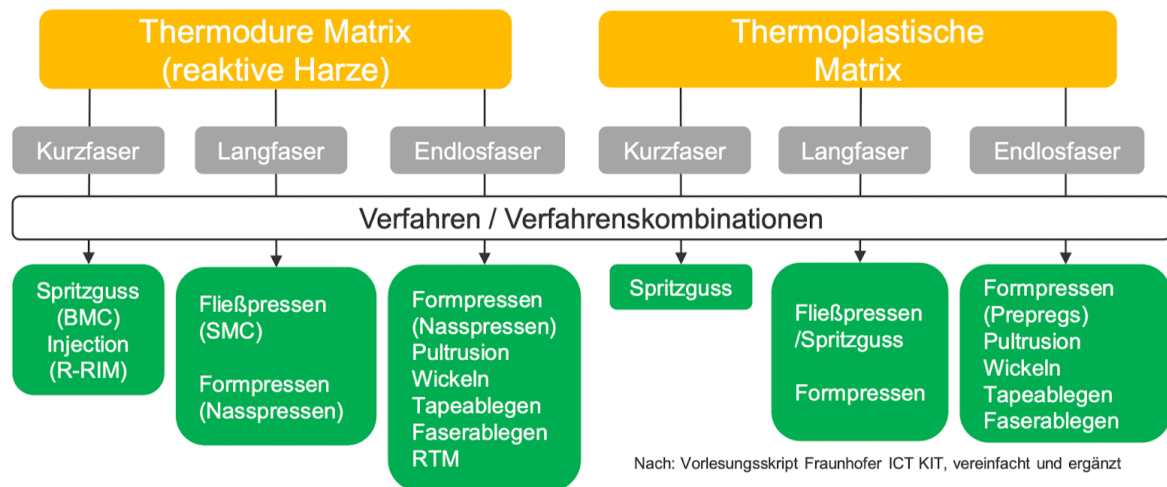


$\epsilon_{B||}$ = Bruchdehnung Längsverbund
 $\epsilon_{B\perp}$ = Bruchdehnung Querverbund

Quelle: Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe
<https://doi.org/10.3139/9783446457546>

- Schädigung des Querverbundes bei Überschreitung von $\epsilon_{B\perp}$
- bei weiterer Dehnung, Abfall des E-Moduls
- „Knie“ im Spannungs-Dehnungs-Diagramm
- Längsverbund trägt weiter
- Problematischer als Steifigkeitsverlust ist die Schädigung durch Rissbildung

Fertigung von Polymermatrixcomposites



- Kurze Polymerketten, niedrige Viskosität
- Reaktive Harzsysteme
- Temperaturempfindlich (gekühlt lagern)
- Ein- oder 2-Komponentensysteme (Harz & Härter)
- Verarbeitung bei RT- ca. 80°C
- Klebrige Halbzeuge

- Lange Polymerketten
- hohe Viskosität
- Lagerfähig, keine Kühlung notwendig
- bessere Recyclingfähigkeit
- Bessere Schlagfestigkeit und Zähigkeit
- Hohe Verarbeitungstemperaturen notwendig
- Steife nicht klebrige Halbzeuge

Infiltrationsverfahren (oft auch „Nassverfahren“)

→ Tränkung der Faser mit Harz und Formgebung in einem Schritt

→ funktioniert nur bei niedriger Viskosität, d.h. bei duroplastischen Systemen

Handlaminieren (manuelles Verfahren)

- schichtweises Aufbringen von Faserhalbzeug und Harz auf einer Formhälfte, „nass-in-nass“, anschließendes Aushärten
- typische Bauteile: große komplexe Bauteile in Einzelanfertigung oder Kleinserie mit nicht allzu hohen Festigkeitsanforderungen (Bootsrümpfe, „customizing“ Sonderangefertigte Fahrzeugteile)

Vorteile:

- Geringer apparativer Aufwand
- Breites Bauteilspektrum
- Preiswerte Harzsysteme
- Komplexe Geometrien
- Große Bauteile

Nachteile:

- Geringe Reproduzierbarkeit
- Positionierung der Faserlagen ungenau
- Hoher Personalaufwand
- Langsames Verfahren
- Eingeschränkter Fasergehalt
- Arbeitsschutzproblematik (Dämpfe & Lösungsmittel)

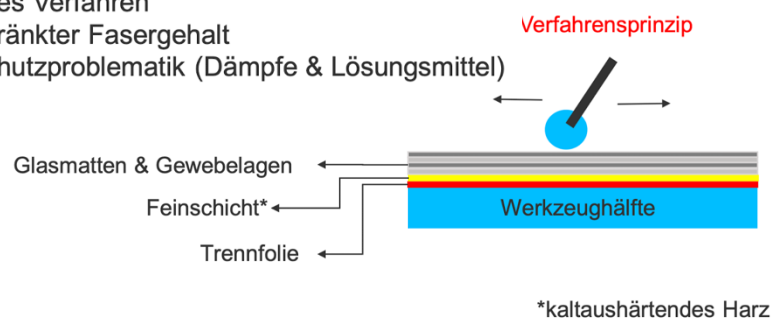
VARI = Vacuum Resin Infiltration

(teilautomatisiertes Verfahren)

- Weiterentwicklung der Handlaminieretechnik, Harz wird mit Vakuum in die Preform gesaugt

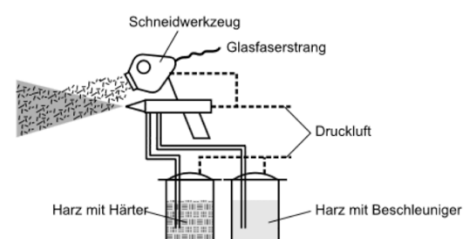
+ schneller und gleichmäßiger als HL

→ ähnliches Bauteilspektrum



Faserspritzen (teilautomatisiertes Verfahren)

- teilautomatisierte Form des Handlaminierens → Harz, Härter & Beschleuniger werden vorgemischt
- Faserrovings werden mit einem Schneidwerk zu Kurzfasern zerkleinert
- Faserschnitt und Harzmischung werden zusammen aufgespritzt



Vorteile:

- Ca. 30 % schneller als HL
- Preiswerte Harzsysteme
- Rovings billiger als Matten
- Kein Verschnitt
- Leichter Entlüftung

Nachteile:

- schlechtere Dickentoleranz des Laminates gegenüber Handlaminieren
- höhere Anschaffungskosten
- aufwändigere Arbeitsschutzmaßnahmen erforderlich

<https://www.prk-ill.de/index.php?Fertigungsverfahren-GFK>

Bauteilspektrum: beim Faserspritzen ähnlich wie bei Nasslaminieren, kleine Stückzahlen (Tanks, Wannen, Schwimmbäder, Boote)

Wickelverfahren

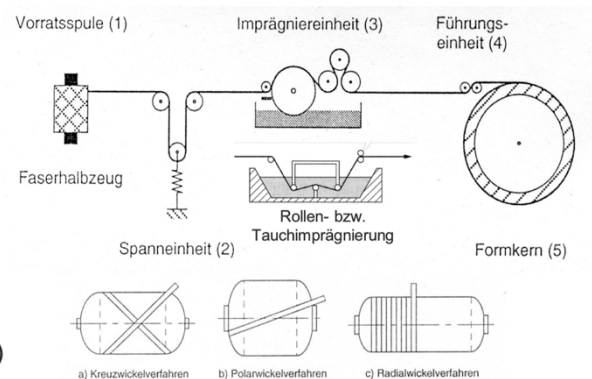
- Fasern werden mit niedrigviskosem Harz imprägniert und unter Vorspannung auf einem Formkern (Wickeldorn) aufgewickelt
- Aushärtung erfolgt drucklos

Vorteile:

- hohe Reproduzierbarkeit
- großflächige Anordnung der Fasern in Belastungsrichtung
- hoher Fasergehalt
- Schnelles Verfahren
- geringe Fertigungs- und Materialkosten (Roving)

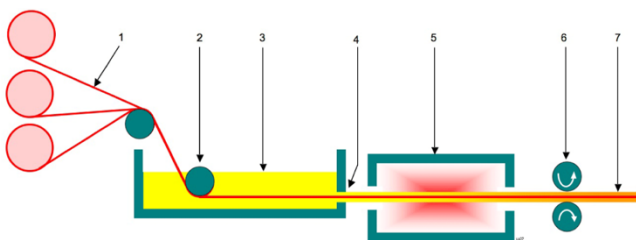
Nachteile:

- Einschränkung in der Geometrie
- schlechte Oberflächenqualität (außen)



Strangziehen/Pultrusion

- ein Faserstrang oder Faserhalbzeug wird kontinuierlich mit Harz getränkt & in einem axialsymmetrischen beheizten Werkzeug ausgehärtet & zu einem Profil geformt
- einfache Geometrien (Rohre, Stäbe, Profile)
- meist aus Basis von Duroplasten
- Verfahrensprinzip:



1. Endlosfaserstrang oder Faserhalbzeug
2. Vorspannrolle
3. Harzimprägnierbad
4. harzgetränkte Faser
5. geheizte Form (Formwerkzeug)
6. Zugeinrichtung
7. Faserverstärktes Polymerprofil

Resin Transfer Molding (RTM)

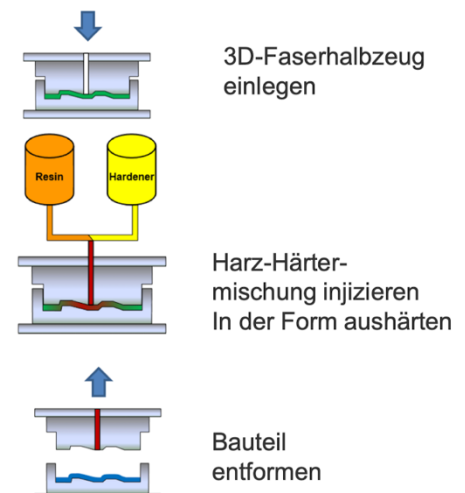
- Injizierung hochreaktiver Harzsysteme in eine geschlossene Form unter Vorlage trockener, vorgeformter Verstärkungsstrukturen
- Aushärten in der Form
- sehr niedrig viskose, hoch reaktive Harzsysteme erforderlich (EPH)

Vorteile:

- niedrige Taktzeiten (im Vergleich zur Autoklaven-Technik)
- komplexe Bauteilstrukturen möglich
- Mittelgroße bis große Bauteile
- Herstellung von Sandwich-Bauteilen mit schubfestem Kern (Metall, Balsaholz, technische Schäume)
- hohe Reproduzierbarkeit

Nachteile:

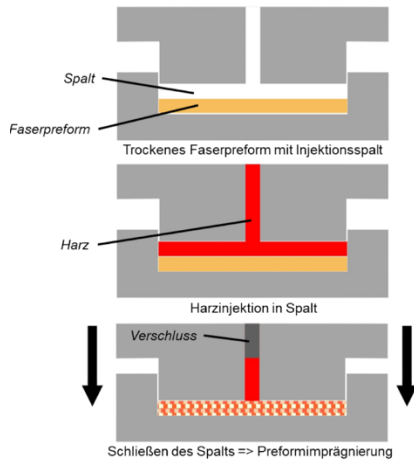
- hohe Fasergehalte (bis 50 vol.%) erhöhen die Taktzeiten
- Auslegung der Entlüftung ist anspruchsvoll
- Hochreaktive, teure Harzsysteme



Imprägniervorgang:

- beim Imprägniervorgang sollen sowohl die Faserzwischenräume als auch die Faserbündel (Roving)-Zwischenräume vollständig ausgefüllt werden

Hochdruck-RTM



- Faserpreform in Werkzeug eingelegt
 - Harz auf die Preform injizieren
 - Injektionsöffnung schließen
 - Harz mit Pressdruck in die Preform imprägnieren
- relativ ebene Tauchkantenwerkzeuge ideal für flächige Bauteile in Großserie

Vorteile:

- Kurze Fließwege
- Schnelle Taktzeiten (~15 min)

Nachteile:

- Nur einfache Bauteilgeometrien
- Teure Anlagentechnik (Pressen)

- Unterschied zum Standard-RTM → Minimierung der Fließwege
- Fertigung von Karosserieteilen

Prepreg-Verfahren

- Pre-impregnated Compound
- Herstellung eines kunststoffinfiltrierten Halbzeugs in einem separaten vorgeschalteten Prozess
- sowohl Thermoplast als auch Duroplast

pre-impregnated fibers = **endlosfaserverstärkte** vorimprägnierte Halbzeuge
(hier werden auch kurz- und langfaserverstärkte Compounds wie BMC und SMC behandelt)

Bulk Molding Compound

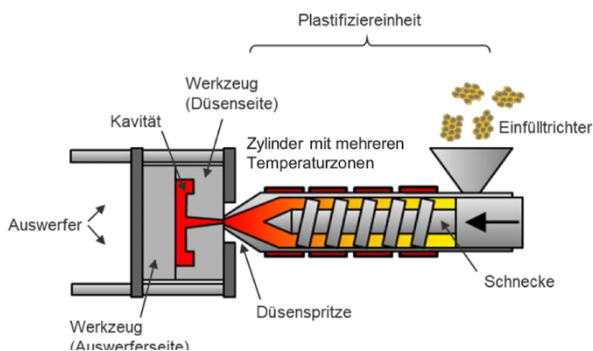
Duroplast Variante: Kurz- oder Langfaserschnitt, mineralische Füllstoffe, Harz-Härter-Mischung und Additive werden in einem Sigmaschaukelknetzer gemischt → i.d.R. wird anvernetzt (B-stage) und gekühlt gelagert

Thermoplast Variante: Kurz- oder Langfaserschnitt, mineralische Füllstoffe, thermoplastischer Kunststoff, Co-extrudiert und geschnitten

- Weiterverarbeitung durch: Spritzguss (Kurzfaserverstärkt), Pressen (Langfaserverstärkt)

Spritzguss

- Thermoplast: plastifizierte Masse – kalte Form
- Duroplast: Kalte Masse in heiße Form



Vorteile:

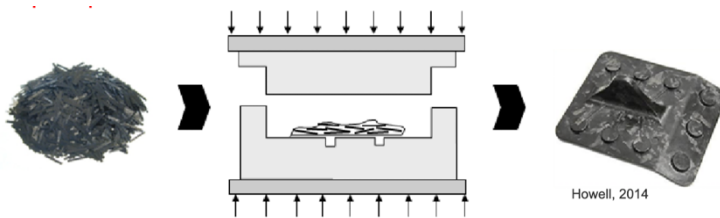
- Schneller Prozess
- kleinere Bauteile
- komplexe Bauteile

Nachteile:

- Fließtexturen / Bindenähte
- Unregelmäßige Faserorientierung
- Oft Verzug

Presstechnik

- Ausbreiten des duroplastischen BMC-Compounds auf einer Schablone → vorformen des klebrigen Halbzeugs von Hand in Vor-Formwerkzeug → Überführen ins geheizte Presswerkzeug → fertiges Pressbauteil



Vorteile:

- Schneller Prozess
- Mittlere bis große Bauteile
- Duroplast & Thermoplast
- automatisierbar

Nachteile:

- Investition in Presstechnik hoch
- Meist eher flache Bauteile

Press-/Fräsverfahren ist interessant bei: Geringen Stückzahlen, nicht presstechnisch fertigbaren Geometrien, spezielle Bauteilanforderungen

Sheet Molding Compound

- zwischen Trägerfolien werden reaktive Harze, Kurzfaserschnitt zusammen aufgetragen
- Imprägnierung erfolgt durch walken
- Halbzeug wird aufgerollt, anvernetzt (B-stage) und dann kühl gelagert

Typische Rezeptur:

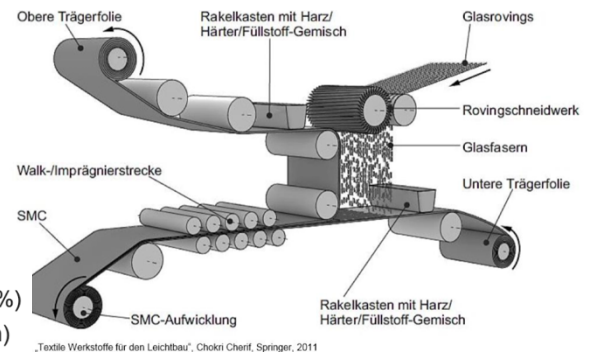
- 1/3 thermohärtendes Harz
- 1/3 Füllstoffpulver (Kreide)
- 1/3 Kurzfaserschnitt (meist Glas)
- Harz vorvernetzen auf eine Viskosität von 10^2 - 10^3 Pas
- gekühlt lagern

Vorteile:

- günstige Halbzeugkosten
- hoher Materialdurchsatz
- Kombination von Kurz- und Langfasern
- Automatisierbar
- Massenfertigungsgeeignet

Nachteile:

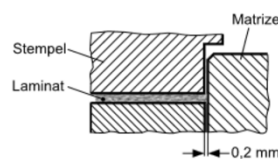
- begrenzter Fasergehalt (< 50 vol.%)
- nur dickwandige Bauteile (> 4 mm)
- mehrkomponentige Harzsysteme
- Begrenzte Lagerfähigkeit der Halbzeuge



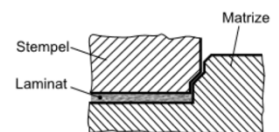
Pressformgebung von SMC-Bauteilen:

- hydraulisches Pressen
- Pressdrucke 30-150bar
- beheizte Stahlwerkzeuge (130-160°C)
- polierte Werkzeugoberfläche → Class-A-Oberflächen
- große Bauelemente im Automobil & Nutzfahrzeugbau
- Gewichtersparnis gegenüber Metall: 15-40%
- hochwertige Oberflächenqualität (lackiert)

Tauchkanten-Werkzeug druckgeregelt

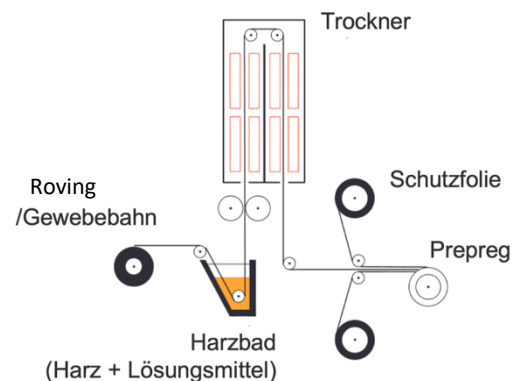


Quetschkanten-Werkzeug Pressen auf Anschlag Volumengeregelt



Herstellung von Endlosfaser-Prepregs

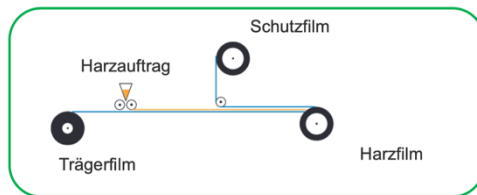
→ Imprägnierverfahren für thermohärtende Harze
- Rovings/Gewebestoffe werden mit verdünntem Harz imprägniert
- beim Trocknen wird meist schon vorvernetzt (B-stage)



Hot-melt-Verfahren

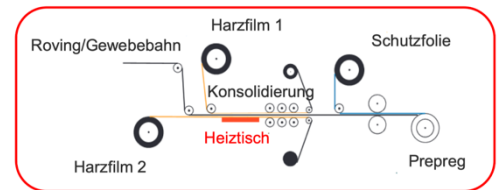
1. Harzfilmherstellung

Aufbringen einer Harzschicht auf eine Trägerfolie



2. Imprägnierung

Warm-Einwalzen der Harzschichten in Faserhalbzeuge



Aufspreizen der Faserstränge:

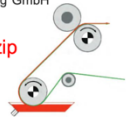
- je breiter der Strang aufgespreizt wird, desto kürzer der Fließweg des Polymers
- gleichmäßigere Imprägnierung (wichtig: definierte Positionierung der Stränge beibehalten)

Beschichtungsverfahren

Tauchen / Foulard Thermoplast & Duroplast



Verfahrensprinzip

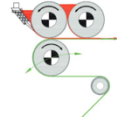


Temperatur: RT bis 250°C
Viskosität: 100 - 10000 mPas

Indirekte Beschichtung Duroplast

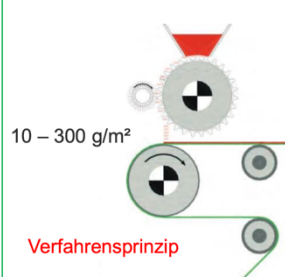


Verfahrensprinzip



Temperatur: RT bis 250°C
Viskosität: 100 - 200000 mPas

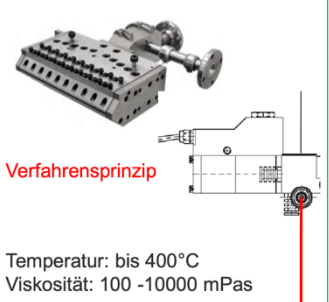
Pulverbeschichtung



Verfahrensprinzip

Quelle: Coatema machining GmbH

Extrusion-Schmelzinfiltration



Verfahrensprinzip

Temperatur: bis 400°C
Viskosität: 100 - 10000 mPas

Imprägnierung:

- Beheizte Kalander: Einwalzen des Kunststoffs bei Temperaturen im Extremfall bis 400°C
- Infrarot-Heizer/Trockner: Beheizen und Aufsintern von Polymer-Pulverbeschichtungen

Autoklavverfahren (Fertigung von PMC aus Duroplast Prepregs)

- Prepreglagen (mit Harzüberschuss) werden auf einer Werkzeughälfte aufgebaut, durch Vakuum entlüftet und dann zum Aushärten bei erhöhter Temperatur und Druck in einem Druckbehälter (Autoklav) überführt

Problem: bei zu dünnflüssigen Harzen verschieben sich die Faserlagen

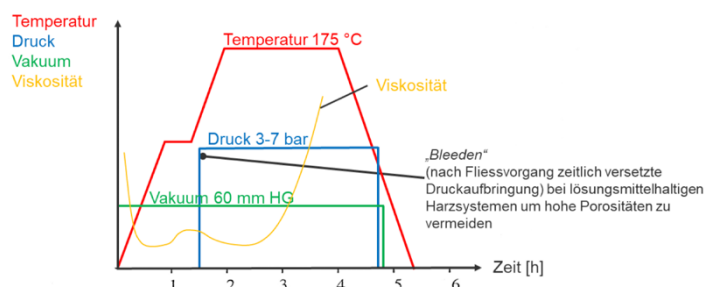
→ Qualitätsprobleme durch Porosität, Variation der Bauteildicke etc.

→ Einsatz von Sauggeweben, perforierten Trennfolien, mehrfaches Bleeden

→ Entwicklung von low-bleed Systemen (keine Fließbewegung)

→ Problematisch: Einstellung der korrekten Viskosität fürs Laminieren

Verfahrensparameter / Prozessablauf



Vorteile:

- ✓ Möglichkeit zur Produktion komplexer Bauteile in einem Härtezyklus
- ✓ Sehr große Bauteile möglich
- ✓ hoher Fasergehalt
- ✓ nur eine Formhälfte notwendig (Kosten)

Nachteile:

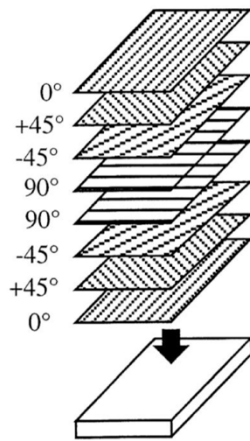
- Hohe Taktzeiten
- Hohe Fertigungskosten

Fertigung von PMC aus Thermoplast Prepregs

- Thermoplast-Prepregs sind nicht klebrig (tacky) und fixieren sich daher bei der Ablage nicht selbst
→ schon bei der Ablage muss beheizt werden
- Tapeablekopf beheizt (IR-Strahler, Heizgebläse oder Gasbrenner)
→ hoher Automatisierungsgrad, hohe Präzision und Produktivität (3D-Fünffachs Tapeablage für mittelgroße Bauteile)

Lamine

Aufbau von Laminaten



- bei mehrachsigen Spannungszuständen muss die Orientierung der Faserlagen entsprechend eingestellt werden → exakte Ablegepläne
- wichtig:
→ symmetrischer Lageraufbau (sonst Bauteilverzug oder Delamination)
→ Vermeidung von zu großen Winkelsprüngen ($< 45^\circ$) zwischen benachbarten Lagen (wg. Anisotropie)
- Laminat-Code: $[0^\circ/+45^\circ/90^\circ/-45^\circ/0^\circ]$
- Konventionen:
→ Ausgehen von der untersten Lage (Winkel $= 0^\circ$)
→ Zählweise in positive Z-Richtung
→ alle Lagen haben die gleiche Dicke
→ bei symmetrischem Aufbau eine Hälfte weglassen, Index S hinzufügen
z.B. $[0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ] = [0^\circ/90^\circ]_s$

- die Laminatmittelebene teilt das Laminat in zwei gleich dicke Hälften (nur bei symmetrischem Aufbau identisch mit der Symmetrieebene)

Kinematik von Laminaten

Ziel: aus den Eigenschaften der Einzellagen die Eigenschaften des Laminates/Schichtverbundes vorhersagen

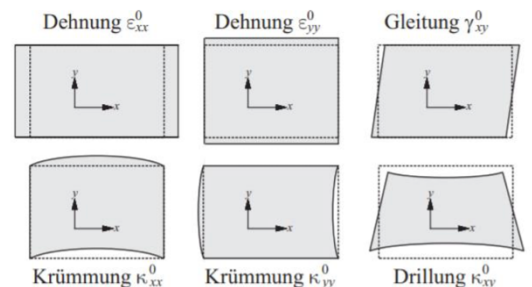
Annahmen:

- perfektes Laminat (keinerlei Schädigung wie Delaminationen usw)
- ebener Spannungszustand in Einzelschichten und Gesamtlaminat
- Querschnitte bleiben eben, Normalenhypothese gilt
- die Dicke des Laminates bleibt bei Verformung konstant

Kopplungen: Abweichungen des Verhaltens des Laminates von dem eines isotropen Flächentragwerks

- beliebige Schnittgrößen der voll belegten Steifigkeitsmatrix lösen Verzerrungen, Verkrümmungen und Verdrillungen aus

Mögliche Verformungszustände

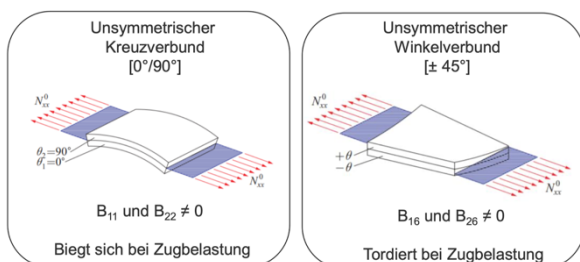


$$\begin{pmatrix} N_{xx}^0 \\ N_{yy}^0 \\ N_{xy}^0 \\ M_{xx}^0 \\ M_{yy}^0 \\ M_{xy}^0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} & B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} & B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} & B_{16} & B_{26} & B_{66} \\ B_{11} & B_{12} & B_{16} & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} & D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} & D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^0 \\ \varepsilon_{yy}^0 \\ \gamma_{xy}^0 \\ \kappa_{xx}^0 \\ \kappa_{yy}^0 \\ \kappa_{xy}^0 \end{pmatrix}$$

$\color{red}{A_{16}, A_{26}}$: Schubkopplung
 $\color{green}{D_{16}, D_{26}}$: Biege-Drill-Kopplung
 $\color{blue}{B_{ij}}$: Biege-Dehn-Kopplung.

Biege-Dehnkopplung

Tritt nur bei unsymmetrischen Laminaten auf, wenn Koppelsteifigkeiten $B_{ij} \neq 0$



Schubkopplung

Tritt nur auf wenn

$$A_{16} \text{ und } A_{26} \neq 0$$

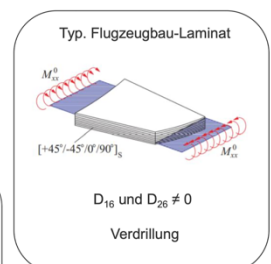
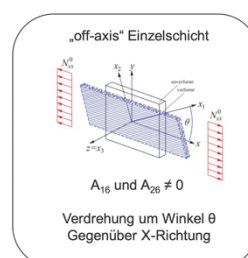
$$\text{Wenn } A_{16} \text{ und } A_{26} = 0$$

„ausgeglichenes Laminat“

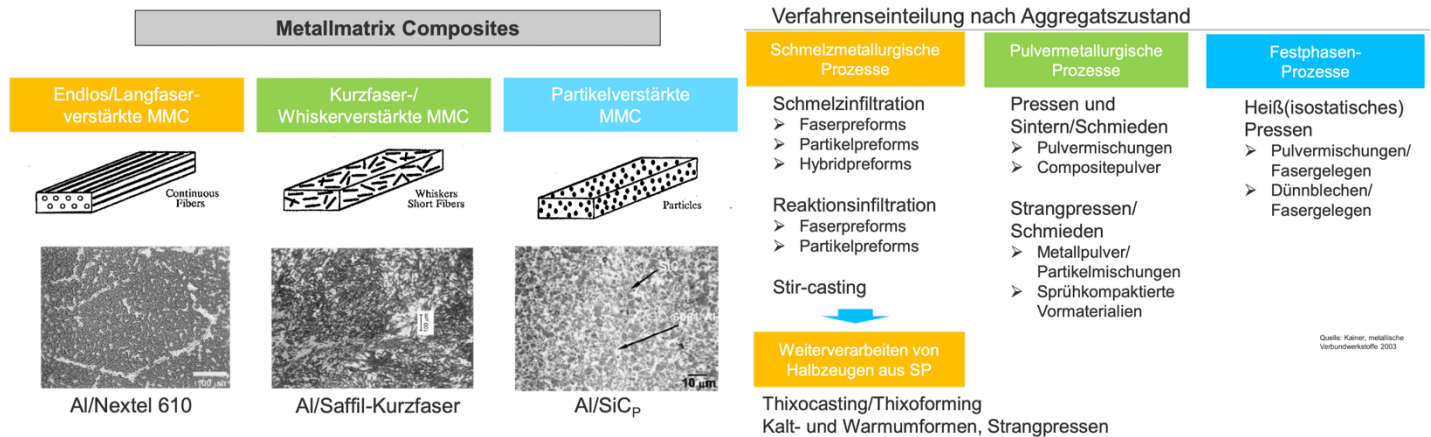
Biege-Drill-Kopplung

Tritt nur auf, wenn Steifigkeiten

$$D_{16} \text{ und } D_{26} \neq 0$$



Teil III: Metallmatrixverbundwerkstoffe (MMC)



Matrixmaterialien

- typischerweise sind die Matrixwerkstoffe für MMCs **Leichtmetalle wie Aluminium- und Magnesiumlegierungen** (seltener Titan), die zum Zweck des stofflichen Leichtbaus mit Fasern und Partikeln verstärkt werden

- Verbesserung von:

- Steifigkeit (Partikel- und Faserverstärkung)
- Festigkeit (Faserverstärkung)
- Warmfestigkeit (Partikel- und Faserverstärkung)
- Kriechbeständigkeit (Partikel- und Faserverstärkung)
- Abrasionsbeständigkeit (Partikelverstärkung)

Verstärkungsphasen

- für MMC-Herstellung kommen alle Partikel und Faserwerkstoffe in Frage, die eine hinreichende **thermische und chemische Stabilität** mitbringen
- Verstärkungsphasen müssen den MMC-Herstellungsprozess und die gewünschte Anwendungstemperatur ertragen
- Verstärkungsphasen, die sich durch Reaktion mit der Matrix zersetzen müssen ggf. durch Schutzschichten funktionalisiert werden
- Verstärkungsphasen in Form von Ausscheidungen können ggf. auch *in situ* reaktiv oder nicht reaktiv entstehen
- geringe Dichte, mechanische Verträglichkeit, chemische Verträglichkeit, thermische Stabilität, hohes E-Modul, hohe Zug- und Druckfestigkeit, gute Verarbeitbarkeit, niedrige Kosten

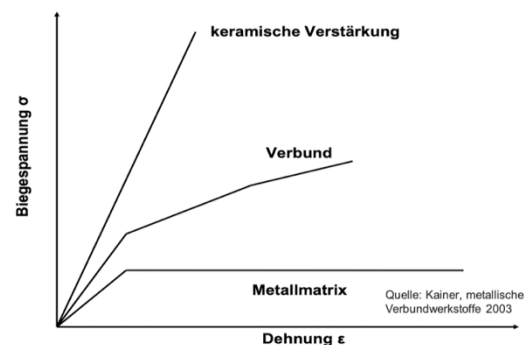
Bruchmechanik

- MMC-Materialien mit Leichtmetallmatrix verhalten sich **ähnlich wie PMCs**

- der Verbund zeigt im Vergleich zum unverstärktem

Material (Matrix):

- Höhere Steifigkeit (E-Modul)
- Größere Verfestigung (Steigung der σ - ϵ -Kurve nach einsetzender plastischer Verformung)
- Höhere Festigkeit mit gleichzeitiger verringerter Bruchdehnung



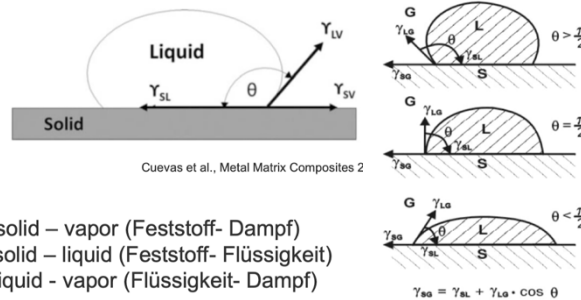
Matrixaufbau aus der flüssigen Phase

Benetzung

- ob sich eine Faser- oder Partikelpreform spontan mit Flüssigmetall infiltrieren lässt, hängt vom Benetzungsverhalten ab → Benetzungswinkel θ ist ein direktes Maß für die Benetzbarkeit

Young-Gleichung:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta$$



keine Benetzung $\theta > 0.5 \pi$

schwache Benetzung $\theta < 0.5 \pi$

gute Benetzung $\theta < 0.5 \pi$

Mit: θ = Benetzungswinkel
 γ_{SV} = Oberflächenspannung solid – vapor (Feststoff- Dampf)
 γ_{SL} = Oberflächenspannung solid – liquid (Feststoff- Flüssigkeit)
 γ_{LV} = Oberflächenspannung liquid – vapor (Flüssigkeit- Dampf)

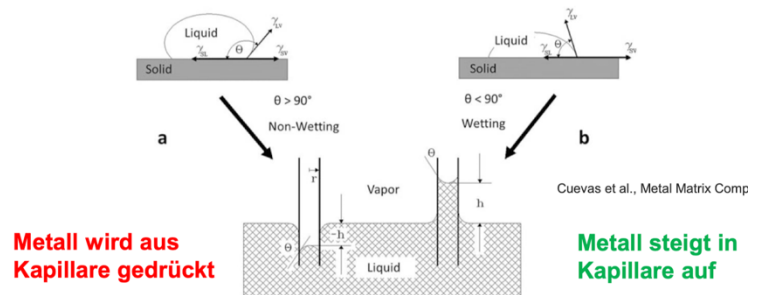
- spontane Infiltration nur bei guter Benetzung
- bei schlechter Benetzung: Infiltration nur durch externen Zwang (Druck)

Benetzungskriterium: $W_a = 2\gamma_{SL}$

- wenn die Adhäsionsarbeit mehr als doppelt so hoch ist wie die Oberflächenspannung des Metalls ist, tritt spontane Benetzung auf

keine Benetzung $\theta > 0.5 \pi$

gute Benetzung $\theta < 0.5 \pi$



Metall wird aus Kapillare gedrückt

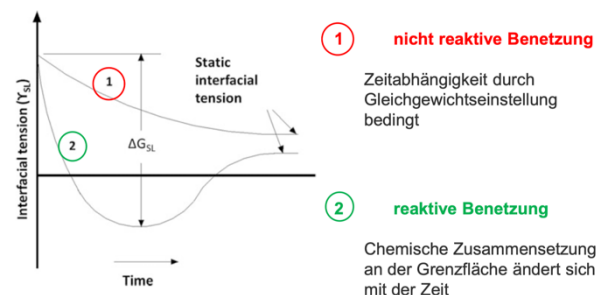
Metall steigt in Kapillare auf

Nicht Reaktive Benetzung

- sehr schnelle Benetzung
- Temperaturabhängige Kontaktwinkeländerung
- chem. Zusammensetzung der Oberfläche bleibt unverändert
- Benetzung vom GG-Bindungszustand abhängig

Reaktive Benetzung

- Benetzung geht mit chem. Grenzflächenreaktion einher
- es bilden sich neue Grenzflächen
- Benetzungswinkel ändert sich stark mit der Zeit
- Starke Temperaturabhängigkeit des Benetzungsverhaltens



1 nicht reaktive Benetzung

Zeitabhängigkeit durch Gleichgewichtseinstellung bedingt

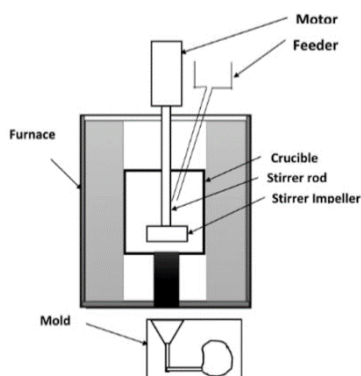
2 reaktive Benetzung

Chemische Zusammensetzung an der Grenzfläche ändert sich mit der Zeit

- das Benetzungsverhalten ist Zeit-, Temperatur- und Materialabhängig

- schwache Anbindung → Mg-Drop löst sich von TiC-Interface ab (zu schlechte Kraftübertragung)
- starke Anbindung → Bruch im TiC-Substrat (selbst bei geringer Belastung Sprödbbruch)

Gießverfahren- Stir casting



- Partikel (z.B. SiC, Al₂O₃, TiC, Graphit, Flugasche o.Ä.) werden in eine Schmelze eingerührt
- der Rührprozess dispergiert die Verstärkungspartikel und verhindert die Sedimentation
- Schmelze wird über Bodenstropfen in Gießform überführt → im einfachsten Fall im Sand- oder Kokillenguss

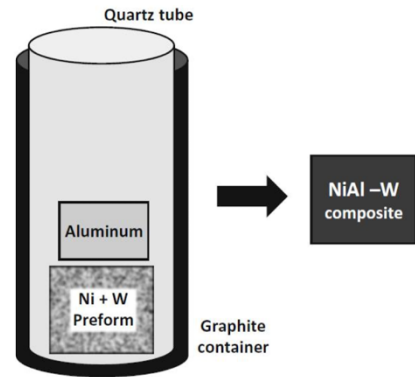
Anwendung als MMC-Bremsscheibe Segregation der Verstärkungspartikel ist gewollt!

- Partikelreicher Außenbereich → verb.tribologische Eigensch.
- Partikelarmer Nabenbereich → gute Bearbeitbarkeit

Druckloses Infiltrieren

Bsp.: Aluminiuminfiltration einer Nickel/Wolfram-Preform

- Nickel reagiert ab mit Aluminium
- Intermetallische Phase NiAl
- Wolfram reagiert nicht ab
- dreiphasiger Dispersionswerkstoff



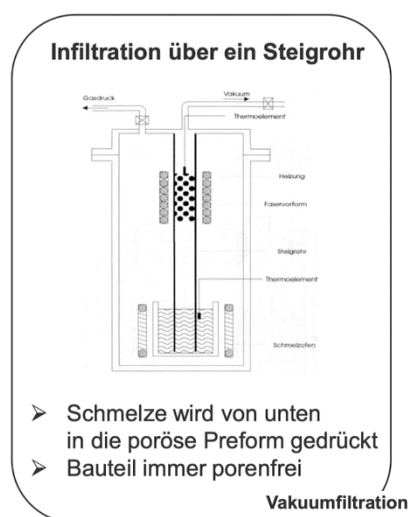
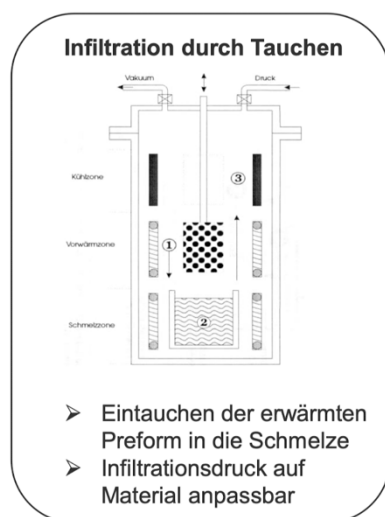
Reaktivinfiltration Lanxide Prozess:

- Flüssigmetall infiltriert eine Füllerschüttung bei 700-1000°C
- Stickstoffatmosphäre, um Grenzflächenreaktion zu unterdrücken
- langsamer Prozess: Infiltrationsraten liegen bei ca. 25 cm/h
- reaktive Variante → niedrige Temperatur
- nicht reaktive Variante → höhere Temperatur

Reaktivinfiltration DIMOX Prozess: (Directed Metal Oxidation Process)

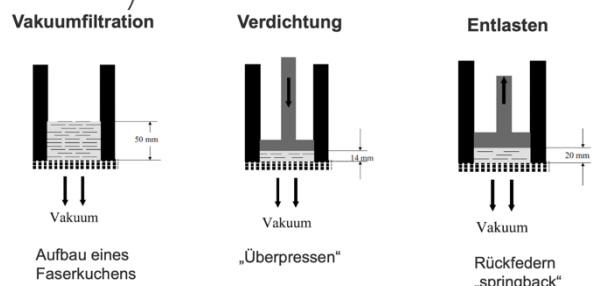
- Infiltrationsprozess mit reaktiver Atmosphäre
- Aluminium penetriert eine Partikelschüttung und wird durch Sauerstoff oder Stickstoff simultan umgesetzt
- es entstehen je nach Reaktionsführung eine Mischung aus CMC oder MMC Werkstoff

Druckinfiltrationsverfahren



Pressgießen/ Squeeze casting:

- Schritt 1: Herstellung der Preform
- Schritt 2: Pressgießen (direkt)
- flüssige Aluminiumlegierung wird auf Preform gegeben
- Schmelze wird in den Formling eingepresst
- nach dem Erkalten wird das Bauteil ausgestoßen



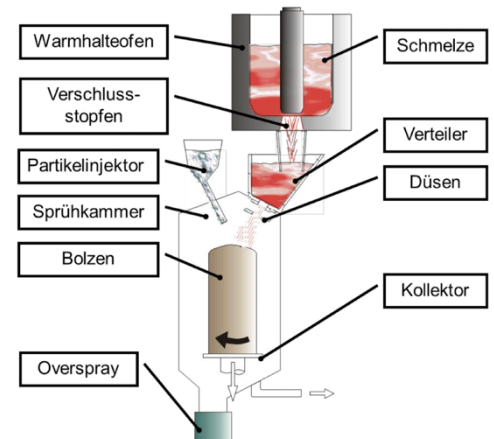
Anwendung:

- Nutzfahrzeugkolben für Turbodieselmaschinen: konventionelle Gusslegierung durch Kriechprozesse nicht dauerhaft genug → Faserverstärkter Muldenrand ermöglicht lokale Temperaturen von 350°C
- Al-MMC Kurbelwellen-Lagerbrücke: Hybridpreforms (Faser und Partikel) → gleicher thermischer Ausdehnungskoeffizient wie Grauguss, aber Gewichtsersparnis

Sprühkompaktieren von vertikalen Bolzen – der Osprey Prozess:

- geschmolzene Legierung und injizierte Partikel werden verdüst und auf eine rotierende gekühlte Grundplatte abgeschieden
- es bildet sich ein Bolzen aus MMC-Werkstoff
- das Halbzeug wird anschließend umgeform

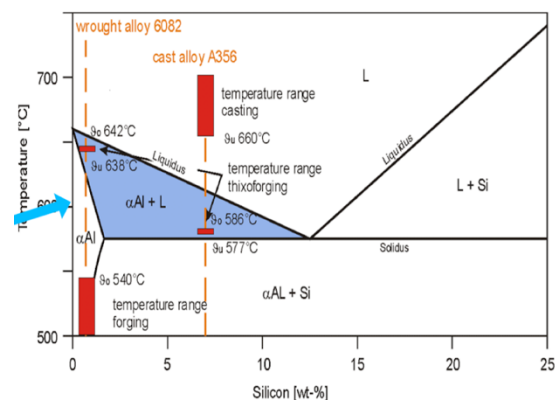
- sprühkompaktiertes Mg-SiC_p Material ist im Lieferzustand sehr inhomogen und wird durch Umformprozesse nachhomogenisiert



Matrixaufbau aus der teilflüssigen Phase

Thixocasting/Thixoforming

- die Formgebung im teilflüssigen Zustand wird hauptsächlich bei **Aluminium-Silizium-Legierungen** eingesetzt
- die Breite des Zweiphasengebiets (Abstand Solidus-Liquidus) hängt vom Siliziumgehalt der Legierung ab
→ am eutektischen Punkt (12,6 m.% Silizium) fallen Solidus und Liquidus zusammen
- der Anteil an Flüssigphase hängt also von Legierungszusammensetzung und Temperatur ab



- beim konventionellen Gießen erstarrt eine solche Zusammensetzung ($\alpha + L$) zu einem **dendritischen Gefüge**

- wird die Mischung bis zur Erstarrung intensiv gemischt und schnell abgekühlt, dann entsteht ein **globulares Gefüge**
- erhitzt man ein solches Material mit globularem Gefüge in den teilflüssigen Bereich, dann wird die Matrix flüssig → eine Umformung ist leicht möglich, weil die globularen festen Bestandteile leicht gegeneinander abgleiten können

Thixotropes (reversibel scherverdünnendes) Verhalten:

- bei einer Scherung der teilflüssigen Legierung werden die festen Bereiche vereinzelt und die Viskosität sinkt dabei
- im Ruhezustand kehrt das Material wieder in den Ausgangszustand zurück → schnelle Umformung nach Einstellung des homogenisierten Zustands erforderlich

- typische Legierungszusammensetzung: 7 m.% Silizium d.h. bei ca. 50vol.% Flüssigphasenanteil
- je nach Zusammensetzung und Verarbeitungstemperatur kommen verschiedene Formgebungsverfahren in Frage

Thixogießen: Zusammensetzungen mit hohem Flüssigphasenanteil

Thixo-stangpressen: Extrusion, mittlere Flüssigphasenanteile

Thixoschmieden: Zusammensetzungen mit geringen Flüssigphasenanteil

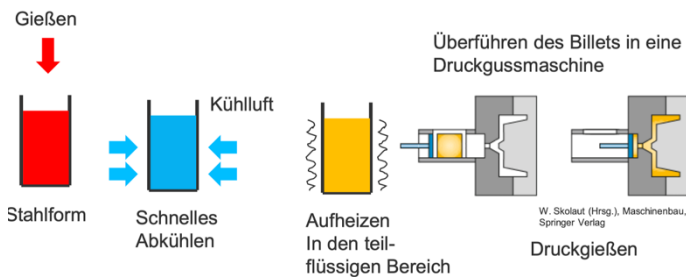
- größte Herausforderung ist die kostengünstige und reproduzierbare Bereitstellung von Halbzeugen mit feinverteiltem globularem Gefüge und deren schnelle Weiterverarbeitung mit sehr schmalen Verarbeitungstemperaturfenster

- Voraussetzungen für Thixoformgebung:

- hinreichend breites Erstarrungsintervall (Einstellung eines teilflüssigen Zustands)
- Eindeutiger Zusammenhang zwischen Temperatur und Flüssigphasenanteil
- Kornstruktur muss eine Umformung zulassen (Körner sind fein, globular und in niedrigschmelzendes Eutektikum eingebettet)

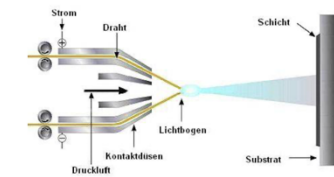
Halbzeugherstellung:

UBE „New rheocasting“-Prozess (diskontinuierlich)



Sehr schwer die Temperatur und Gefüge genau einzustellen, Temperaturgradienten, nur kleine Billets möglich

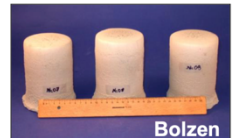
Lichtbogendrahtspritzen von Fülldrähten (Al-Si-Legierung mit Keramikpartikelfüllung)



Energiequelle:	elektrischer Lichtbogen
Max. Prozesstemp.:	4000 °C (im Lichtbogen)
Materialien:	Metalle, Legierungen, Fülldrähte
Partikelgeschw.:	150 m/s
Abscheidungsrate:	20 - 300 kg/h



- Spritzen von Bolzen (vgl. Sprühkompaktierung)
- Anschließendes Thixogießen oder Thixoumformen



Homogenisierung:

- **Magnetohydrodynamisches Rühren (MHD)**: ermöglicht schnelles und berührungsfreies Homogenisieren (vertikales und horizontales Rühren)
- **Semi-Solid-Rheocasting (SSR)**: Schmelze wird durch Rühren mit gekühltem Graphitwerkzeug unter die Liquidustemperatur gekühlt → Festphase scheidet sich auf Rührer ab und wird homogen eingerührt

Partikelverstärkte Composites

- **Al₂O₃-nanopartikelverstärktes Aluminium** (Hergestellt durch Rheoforming)
 - deutliche Aufhärtung ab 1% Partikel
 - bessere Festigkeit bis 5% Partikel
 - schlechte Verteilung der Zweitphase
 - **SiC-partikelverstärktes Aluminium** (Halbzeugherstellung durch Rheoprocessing, Formgebung durch Druckguss)
 - inhomogene Gefüge
 - verbesserte tribologische Eigenschaften
- Fazit: Verfahren zur Herstellung (Semi-Solid-Verfahren) sind verglichen mit den Standardverfahren viel komplizierter und teurer, bei ähnlichen Eigenschaften

Faserverstärkte Composites

- **Semi-Solid-Verfahren** sind für faserverstärkte MMCs **interessanter**
- geringere Prozesstemperaturen als bei Gießverfahren
- geringere thermische Eigenspannungen
- geringere Erstarrungsschwindung (teils schon fest)
- geringerer korrosiver Angriff der Schmelze auf die Verstärkungsfasern (insbesondere bei C-Fasern)
- Konventionelle Festphasenverfahren sind teuer und unproduktiver

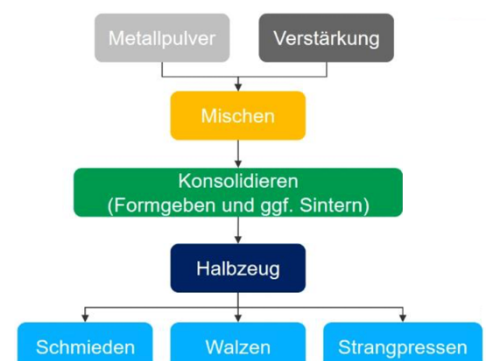
Halbzeugherstellung: Kohlenstofffasergewebe wird beidseitig durch Lichtbogendrahtspritzen mit Al-Si-Legierung beschichtet → es entsteht ein Metall-Kohlenstofffaserprepreg

- Formgebung durch Thixoschmieden

MMC-Fertigung mit pulvermetallurgischen Verfahren

Pulvermetallurgischer Prozess:

- läuft ähnlich ab wie bei der Herstellung von Sintermetall und Keramiken
- Formgebung durch Pressen
- i.R. nicht net-shape
- bei MMCs werden meist Drucksinterverfahren eingesetzt



Materialien:

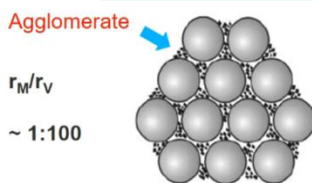
- in pulvermetallurgisch hergestellten MMCs wird die Verdichtung durch Press-, Umform- und Sintervorgänge erreicht
- Bauteilherstellung erfolgt meist weit unterhalb der Schmelztemperatur der metallischen Komponente
- nicht nur leichtmetallbasierte MMCs
- PM Verfahren ermöglichen Composites aus u.A.: Eisenbasiswerkstoffen, Nickelbasislegierung, Intermetallischen Phasen, Hartmetallwerkstoffen, Titanlegierungen

Konsolidierungsverfahren:

- für die Konsolidierung können die aus der Pulvermetallurgie bekannten Verfahren verwendet werden → oft werden zur Herstellung von Bauteilen Kombinationen von Formgebungsverfahren, Sinterverfahren und Umformverfahren verwendet
- Sintern, Strangpressen, Heißpressen, Heiß-Isostatisches Pressen (HIP), Kalt-Isostatisches Pressen (CIP), Schmieden, Walzen, Pulverspritzgießen, Herstellung von Beschichtungen

Mischen von Metallpulver und Verstärkung

- Mischen = Schlüsseltechnologie des Prozesses!
- die beiden Komponenten (Pulver, Verstärkung) haben meist deutlich verschiedene Korngrößen → je größer der Unterschied, desto inhomogener die Mischung



- größere Mengen kleiner Partikel führen zu Agglomeration, bei der Lagerung und Handhabung können gemischte Pulver durch den Dichteunterschied auch wieder entmischen (man kann dies mit Bindemittel teilweise verhindern)

Mechanisches Legieren (mechanical alloying)

= Verfahren bei dem durch hohe mechanische Belastung (z.B. Mahlprozesse) Partikel aufgebrochen und mit duktilen Bestandteilen kaltverschweißt werden → ggf. findet durch die lokal hohe Temperatur und mechanische Aktivierung nicht nur Vermischung, sondern auch eine Amorphisierung (keine geordnete Struktur) und Legierungsbildung statt
→ bleibende homogene Verteilung und Erhöhung der Sinteraktivität

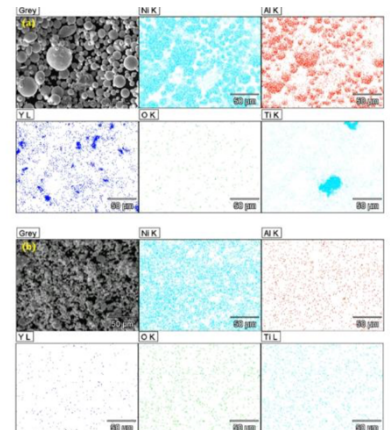
Beispiele für MMCs die über mechanisches Legieren hergestellt werden ML von NiAl-ODS*-Legierung

System	Herstellung	Verarbeitung	Anwendung
ODS-Ni-Legierungen	MA	HIP, Strangpressen, Warm- und Kaltumformung, Wärmebehandlung	Hochtemperaturbereich, Motorenbau, Glasverarbeitung, Luft- und Raumfahrt, Chemieanlagenbau
dispersionsverfestigtes Al (Al/Al ₂ O ₃ , Al/Al ₄ C ₃)	MA	CIP, Wärmebehandlung (Vakuum), Strangpressen, Warm- oder Kaltverformung	Motorenbau, hochdämpfende Werkstoffe, optische Geräte, Hochtemperaturbatterien, Kompressoren, Lüfter
dispersionsverfestigte Cu-Legierungen	MA innere Oxidation	axiales Pressen, CIP, Sintern, Strangpressen, Warm- oder Kaltverformung, Wärmebehandlung	Kontaktwerkstoffe, elektromechanische Bauteile, Federn
Cu-W	MA	axiales Pressen, CIP, Sintern, Strangpressen, MIM	Punktschweißelektroden, Kontaktwerkstoffe, Träger für elektronische Bauteile
dispersionsverfestigte Ti-Legierungen	MA	CIP, HIP, Strangpressen, Warm- oder Kaltverformung	Luft- und Raumfahrt, Medizintechnik

*ODS = oxide dispersion strengthened

Vor dem Mahlen
Inhomogene Elementverteilung

Nach 10h Mahldauer
Feine homogene Elementverteilung



Kim, 2012, UC Berkeley

Agglomerierte, beschichtete und umhüllte Compositepulver:

- durch die Umhüllung bzw. Beschichtung werden die beiden Komponenten fixiert (→ keine Entmischung möglich)
- Oxidationsempfindliche Keramikpulver werden durch Metallumhüllung vor Oxidation geschützt (Pulver für thermische Spritzprozesse)

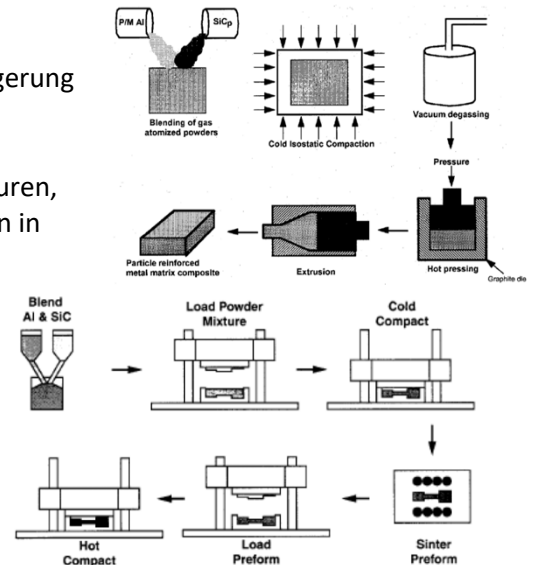
Materialien und Anwendungsfelder:

System	Pulverherstellung	Verarbeitung, Konsolidierung	Anwendung
C/Ni WTiC ₂ /Ni Cr ₃ C ₂ /NiCr NiCrAl/Bentonit	elektrolytische Abscheidung hydrometallurgische Beschichtung	thermisches Spritzen	Verschleißschutzschichten Turbinschaufelbeschichtung Lageranwendungen
Al/Cu, Cu/SiC, W/Cu	elektrolytische Abscheidung, von Cu auf Al, W oder SiC	Kaltumformung	Träger für elektronische Bauteile
Fe-Polymer (weichmagnetische Pulver)	Beschichtung	Kaltpressen, Glühbehandlung	elektr. Maschinen, Einspritzsysteme, Transformatoren

Fertigungsverfahren

Heißpressen/Extrudieren

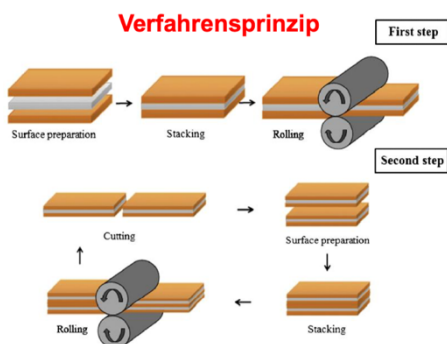
- je größer das Partikelverhältnis, desto größer die Zusammenlagerung der Partikel
- Extrusion führt zu:
 - Homogenisierung, Partikelausrichtung/Anisotropie, Fließtexturen, Partikelbruch, Kornfeinung/Rekristallisation der Matrix, Defekten in der Randzone (Wandreibung)



Net-shape-Sinterschmieden

- vollständig verdichtet
- nicht besonders homogen
- Kornausrichtung quer zur Verdichtungsrichtung
- Anisotrope Eigenschaften

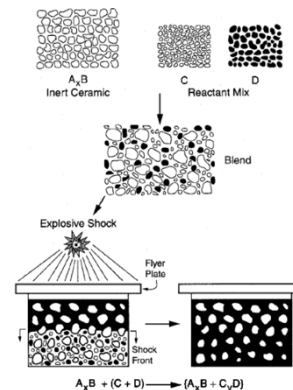
Roll-bonding



- wird meist für Metall-Schichtverbundwerkstoffe verwendet
- auch für partikelverstärkte Metalle anwendbar
- je öfter gerollt wird desto homogener werden die Gefüge
- Fertigung von supraleitenden Kabeln:
 - die Nb-Ti-Supraleiter sind zu spröde um sie direkt zu Kabeln zu ziehen
 - viele kupferummantelte Nb-Ti-Legierungsdrähte werden durch Extrusion vereinigt
 - stufenweises Ziehen zu dünneren Durchmessern

Sonderverfahren: Sprengplattieren/Dynamic compaction

- Druckwelle durch Explosion oder Impact
- sehr schneller einstufiger Prozess
- hohe Verformungsgeschwindigkeit
- einfache Geometrien
- sehr aufwändig und teuer



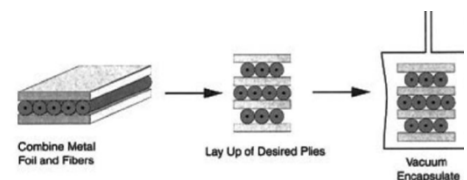
Anwendung für PM basierte MMCs:

- Rotoranlenkung aus partikelverstärktem Aluminium
- Turbinenschaufel aus pulververstärktem Titan

MMC-Fertigung aus der festen Phase

Diffusion bonding/“foil-fiber-foil“-Verfahren

- Metallfolien und Faserlagen werden abwechselnd aufgestapelt
- Foliendicke und Flächengewichte müssen an den gewünschten Faservolumengehalt angepasst werden
- die Stapel werden gekapselt und unter Anwendung von Druck und Temperatur heißgepresst $T > T_{\text{schmelz, Metall}}$
- das Metall wird plastifiziert, diffundiert zur Faser und haftet an



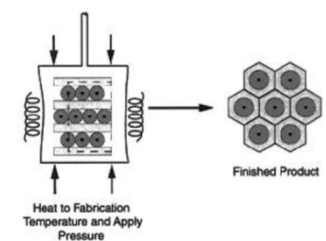
Variable Faserarchitektur

Variation des Fasergehalts möglich

Gute Bauteilqualität

Langsames Verfahren

Hohe Temperatur und Druck erf.



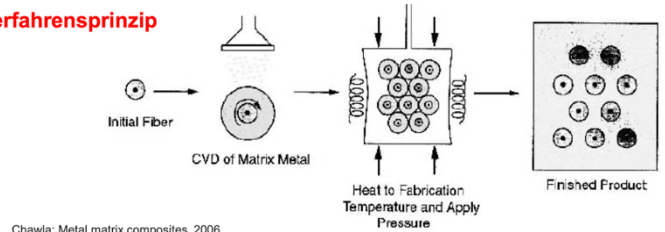
Anwendungsbeispiele:

- C-faserverstärkter MMC-Auslegearm (Satellit): hohe Festigkeit und Steifigkeit, teuer
- Druckstreben für den Space Shuttle Orbiter: Aluminiumknetlegierung, 50% Fasergehalt, hohe Festigkeit und Steifigkeit gefordert, Gewichtsersparnis, absolute High End Anwendung rechtfertigt die hohen Fertigungskosten

Sonderverfahren: Matrix coated fiber process

- die Verstärkungsfasern werden durch einen Beschichtungsprozess mit Metall umhüllt (PVD/CVD oder thermisches Spritzen)
- Formgebung durch Heißpressen
- Gasphasenverfahren sind schonend, aber sehr langsam
- Faserschädigung durch thermische Spritzprozesse
- nur sehr dicke CVD-basierte Fasern verwendbar (extrem teuer)

Verfahrensprinzip



Chawla: Metal matrix composites. 2006

Hartmetall

= ein Metall-Keramik-Composite (im Englischen: cemented carbides, cerments)

- revolutionierte die Zerspanungstechnik
- im Vgl. zu anderen Metallen ist es härter, steifer, hochfest und vergleichsweise zäh

→ warum aber?

Zusammensetzung von WC-Co:

- Nichtoxidkeramik Wolframcarbid ~75-90 vol% → Härte
- Kobaltmetall ~10-25 vol% → Zähigkeit

→ durch das Mengenverhältnis an Keramik (WC) und Metall (Co), die Korngröße und Kornform des WC und zusätzliche Dotierungsstoffe, lässt sich das Eigenschaftsprofil in weiten Bereichen einstellen

Die Dicke des Kobaltfilms um die WC-Körner skaliert

- direkt mit dem Kobaltanteil (trivial)
- mit der WC-Korngröße (einfache geometrische Überlegung)

Das führt zu folgenden Effekten:

- Versagen der zwischen den WC-Körnern eingezwängten Kobaltschicht durch 2-achsigen Spann.zust.
- Zähigkeit des Kobalts steigt mit der Filmdicke an

- die Abkühlspannungen steigen mit Korngröße des WC an

Der Riss sucht sich im Composite den Weg des geringsten Widerstandes

- der Riss meidet kobalddreiche Bereiche (zäh)
- es findet transgranularer Bruch der WC-Körner statt
- je stärker diese unter Druckspannung stehen, desto schwieriger

Zähe Qualitäten: ↑ Co-Anteil, grobe WC-Körner

Harte Qualitäten: ↓ Co-Anteil, feine WC-Körner

-können in drei Kategorien eingeteilt werden: Ultrafine, Submicron, Medium

Herstellung

Pulvermetallurgische Route

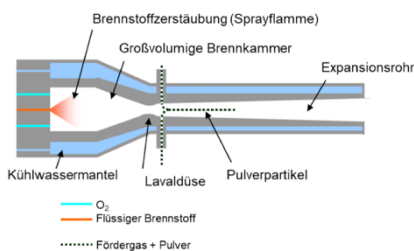
- Ausgangsstoffe: feines Metallpulver (Co, Ni, Cr,...), feines Hartstoffpulver (WC, NbC, TaC, TiC), Additive (Sintern, Kornwachstumshemmer)
- Prozesskette wie in der Keramikherstellung
- typische Formgebungsverfahren:
 - Sprühgranulieren/Trockenpressen
 - Thermoplastisches Spritzgießen

- Extrudieren
- Beschichtungen durch thermisches Spritzen
- Sintern: drucklos, Heißpressen, Sinter HIP
- Endbearbeitung: Schleifen, Läppen, Polieren, EDM

Sinterprozess:

- Kontrolle des Gefüges durch exakte Einhaltung der Sinterparameter und geeignete Sinteradditive
- Optimal: → Endzusammensetzung nur WC und Co
- zu viel Kohlenstoff: → Ausscheidung von Graphit
- zu wenig Kohlenstoff: → Metallreiche Carbide (spröd)

Beschichtung durch thermisches Spritzen



- Beschichtungsverfahren

typischerweise HVOLF

(Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit Flüssigbrennstoff Kerosin)

- hohe Kinetik

- moderate Temperatur

- durch hohe Partikelgeschwindigkeit und höheren Kobaltanteil: gute Verdichtung, wenig Porosität

- ist ein sehr flexibles Verfahren, hochwertiger Verschleißschutz

- viel preiswerter als Massivmaterial, Entkopplung von Struktur und Oberfläche

- die Schichten sind verglichen mit gleichharten Oxidschichten sehr duktil und schadenstolerant

- Härte um 10-20% niedriger

Anwendung von Hartmetall:

- Trapezförmige Klingen zur Zerspnung von Holzwerkstoffen, Umfangfrsen von Spanplatten
- zylindrische Hartmetallstbe für Bohrer und Fräser
- Beschichtungen mit Titanlegierung, Cobalt-Chrom-Legierung

Beschichtungen:

- höchste Schnittleistungen und Standzeiten nur mit Hartstoffbeschichtungen

→ diese werden als Ein- oder Multilagendnnschichten über PVD oder CVD aufgebracht

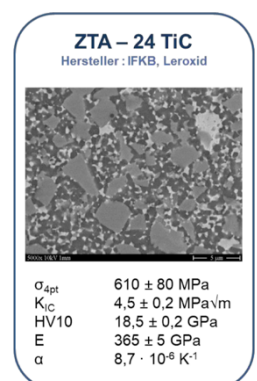
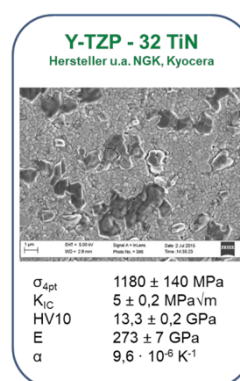
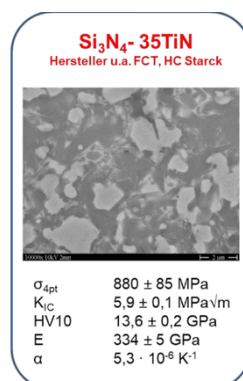
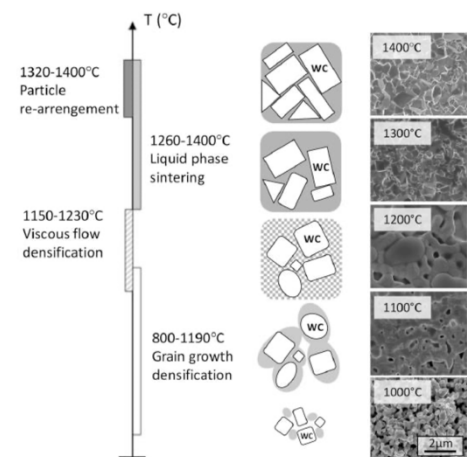
Zukunft:

- Hartmetallherstellung ist mit 60% der größte Wolframverbraucher

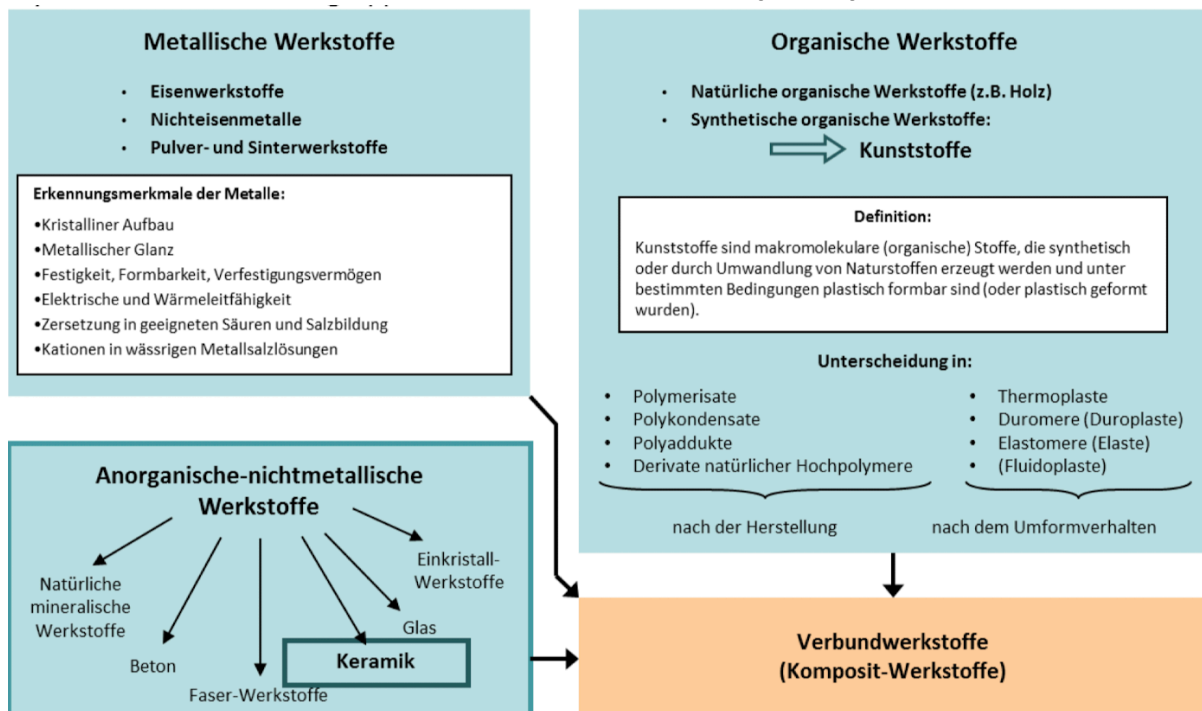
→ Alternativen gesucht: andere Matrixmaterialien als Cobalt → Legierungen mit Ni, Cr, Fe, andere Hartstoffe (TiN, TiCN, TiC, NbC ...), komplett weg von Hartmetall → Massivkeramik

- Erodierbare Keramik:

- Sind in Teilbereichen gleichwertig oder überlegen
- Bei Hartmetall insgesamt vorteilhaftere Eigenschaftskombination



Teil IV: Keramikmatrixverbundwerkstoffe (CMC)



Grundlagen

= keramische Werkstoffe sind **anorganisch und nichtmetallisch** → werden in der Regel bei Raumtemperatur aus Rohmasse geformt und erhalten ihre **typischen Werkstoffeigenschaften** durch einen **Sintervorgang** bei hohen Temperaturen

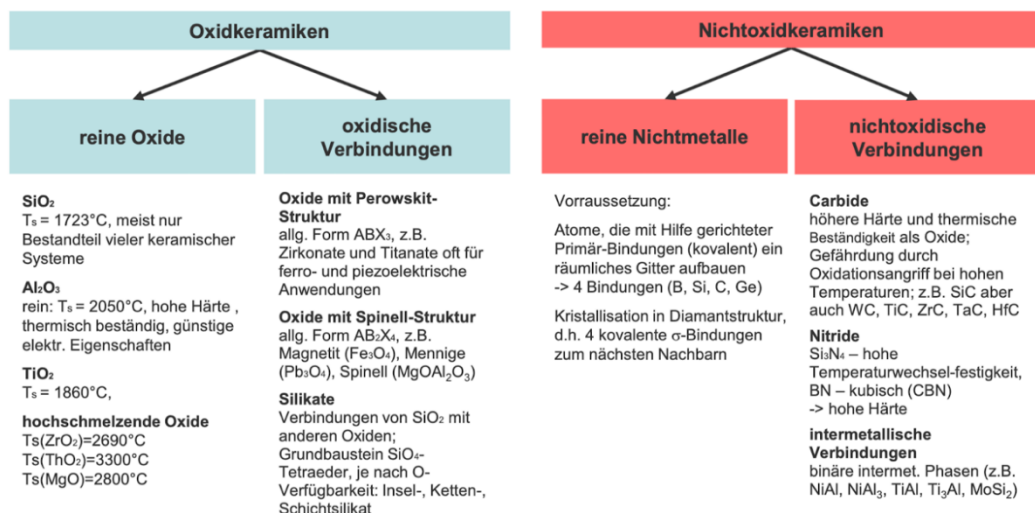
→ **Keramiken** sind teilweise oder vollständig kristallin

Eigenschaften:

- **Hochtemperaturbeständig**
- **hart, verschleißfest**
- **chemisch beständig**
- **mechanisch hoch belastbar**
- **leicht (geringe Dichte)**
- **steif (hoher E-Modul)**
- **nicht plastisch verformbar = sprödbrechend**

→ Diese positiven Eigenschaften möchten wir im Verbundwerkstoff ausnutzen

→ diese Eigenschaft möchten wir im Verbundwerkstoff unterdrücken

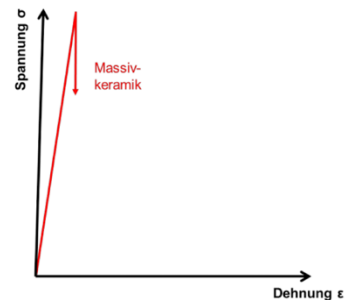


Wichtigste Matrix-Materialien für CMCs sind: **SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ und Mullit (Alumosilikat)**

- Keramiken erreichen bei ähnlicher Festigkeit nicht die Zähigkeit von Metallen

Warum sind Keramiken spröde?

- in Keramiken sind Versetzungen nicht beweglich → Keramiken können sich deswegen nicht plastisch verformen
- Spannungen im Kristallgitter können deswegen nicht durch plastische Verformung minimiert werden
- mech. Eigenschaften von Keramiken sind stark abhängig von Defektgrößen, Defektanzahl und Defektverteilung im Gefüge → werden durch Herstellprozess beeinflusst
- Keramiken zeigen linear elastisches Verformungsverhalten und brechen katastrophal
- die Festigkeit von Keramiken wird nach dem „weakest-link-Modell“ bestimmt
- sehr starke Abhängigkeit von Größe und Verteilung von Defekten
- typische Defekte: Poren, Glaseinschluss, Fremdpartikel



Bruchzähigkeit:

- Rissfortschritt findet statt, wenn K_I einen kritischen Wert K_{IC} überschreitet
- Griffith's law: $K_I = \sigma^\infty \sqrt{\pi a} \rightarrow K_{IC} = \sigma_r \sqrt{\pi a_c}$
- diese Materialeigenschaft nennt sich kritischer Spannungskoeffizient oder auch die Bruchzähigkeit

K_{IC} = Bruchzähigkeit
 σ_r = Biegefestigkeit
 a_c = Defektgröße

Ansatz 1: Prozesstechnik verbessern

Vermeidung kritischer Defekte

Fehlervermeidung über die komplette Prozesskette hinweg

- **Masseaufbereitung**
(Blasen, Agglomerate, Fremdpartikel)
- **Formgebung**
(Pressdefekte, Fließtexturen etc)
- **Sintern**
(vollst. Verdichtung, Drucksintern)
- **Nachbearbeitung**
(defektfrei Schleifen, Polieren)

Ansatz 2: Composite-Materialien

Verbesserung der Zähigkeit

Design zäherer Materialien, eher materialwiss. Ansatz

- **Nutzung verschiedener Zähigkeitssteigernder Verstärkungsmechanismen**
 - Fasern, Partikel
 - Mikrorisse
 - Eigenspannungen
 - Umwandlungsverstärkung
 - etc.

→ Am besten Kombination beider Konzepte !

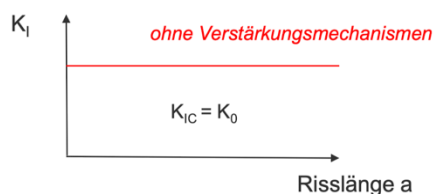
Bruchmechanik

- Keramiken sind spröde Materialien
- gegebene Defektpopulation: Festigkeit $\sigma \sim$ Zähigkeit K_{IC} → Aktivierung von Verstärkungsmechanismen (Mechanismen wirken additiv)

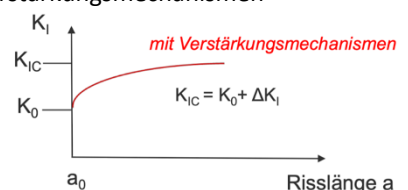
$$K_{IC} = K_0 + \sum K_I$$

K_0 = intrinsische Zähigkeit des Materials
 K_I = Zähigkeitsinkremente aus diversen Verstärkungsmechanismen

Klassisch
 Zähigkeit von der Risslänge unabhängig



R-Kurvenverhalten
 Zähigkeit steigt mit der Risslänge an



ΔK_I = „R-Kurvenanteil der Zähigkeit“ = Zähigkeitssteigerung, die sich durch Wechselwirkung des Risses mit dem Verstärkungselementen ergibt

- wächst ein Riss, bildet sich um den Riss eine Prozesszone aus in der der Riss mit dem Gefüge in Wechselwirkung tritt, dabei wird Rissenergie verzehrt → Zähigkeitssteigerung

Zähigkeitssteigernde Mechanismen

- Faserpullout (Wandreibung der Faser)
- Rissverbrückung (Faser ist fester als Matrix)
- Rissumlenkung, Enthftung am Interface
- Rissumlenkung und Pinning (Rissfixierung, Blockierung)
- Grundkonzepte
- „Verzehren“ der Bruchenergie=Umwandeln in andere Energiearten (Reibung, Oberflächenenergie)
- Einbau bruchfesterer Zweitphasen

I: Rissenergie umwandeln in Oberflächenenergie = Verlängerung des Risspfads

- Mikrorisse
- Rissumlenkung am Interface oder im Eigenspannungsfeld
- Rissverzweigung

II: Verformung duktiler Bestandteile (metallische Einlagerungen)

III: Rissverbrückung durch Partikel oder Fasern

- für optimale Zähigkeitssteigerung soll der Riss am Matrix-Faser-Interface abgelenkt werden und nicht gerade durch die Verstärkungsfaser weiterlaufen → wann passiert das?

→ der E-Modul der Faser > E-Modul der Matrix

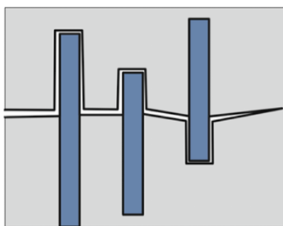
→ Bruchenergie der Grenzfläche < BE der Matrix

- je flacher der Riss auf die Grenzfläche trifft, desto eher tritt Rissumlenkung ein

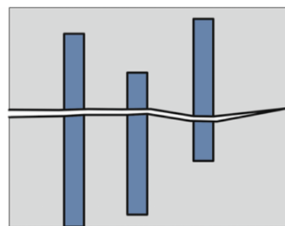
Faser-Matrix-Anbindung/Grenzflächenfestigkeit

- Verstärkungswirkung hängt maßgeblich von der Anbindung der Faser an die Matrix ab:

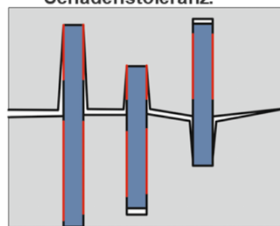
Zu schwache Anbindung: (keine Kraftübertragung)
Trotz Verlängerung des Risspfads wird nicht mehr Energie verbraucht.
→ Keine Erhöhung der Schadenstoleranz.



Zu starke Anbindung:
Es findet keine Rissumlenkung an der Faser statt
→ Keine Erhöhung der Schadenstoleranz (Spröbruch).



Optimale Anbindung:
Es findet Rissumlenkung an der Faser statt und die Faser-Matrix-Grenzfläche kann durch Pull-Out weitere (Reibungs-) Energie aufnehmen
→ Erhöhung der Schadenstoleranz.



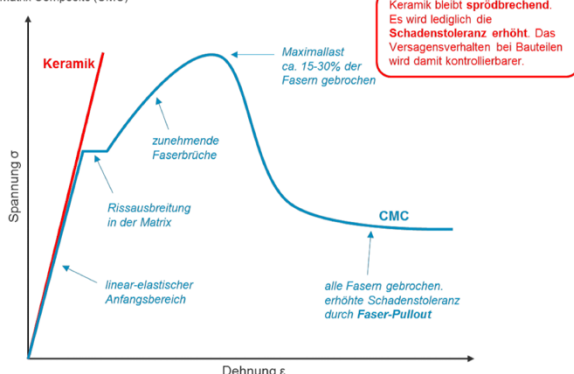
Fazit:

- die Faser-Matrix-Grenzfläche muss für jedes System eingestellt werden, dass die Bruchenergie an der Grenzfläche der Fasern zwar geringer ist, als die transgranulare Bruchenergie, aber trotzdem Energie aufnehmen kann

Bruchverhalten

Ceramic Matrix Composite (CMC)

Ceramic Matrix Composite (CMC)



Voraussetzungen für schadenstolerantes

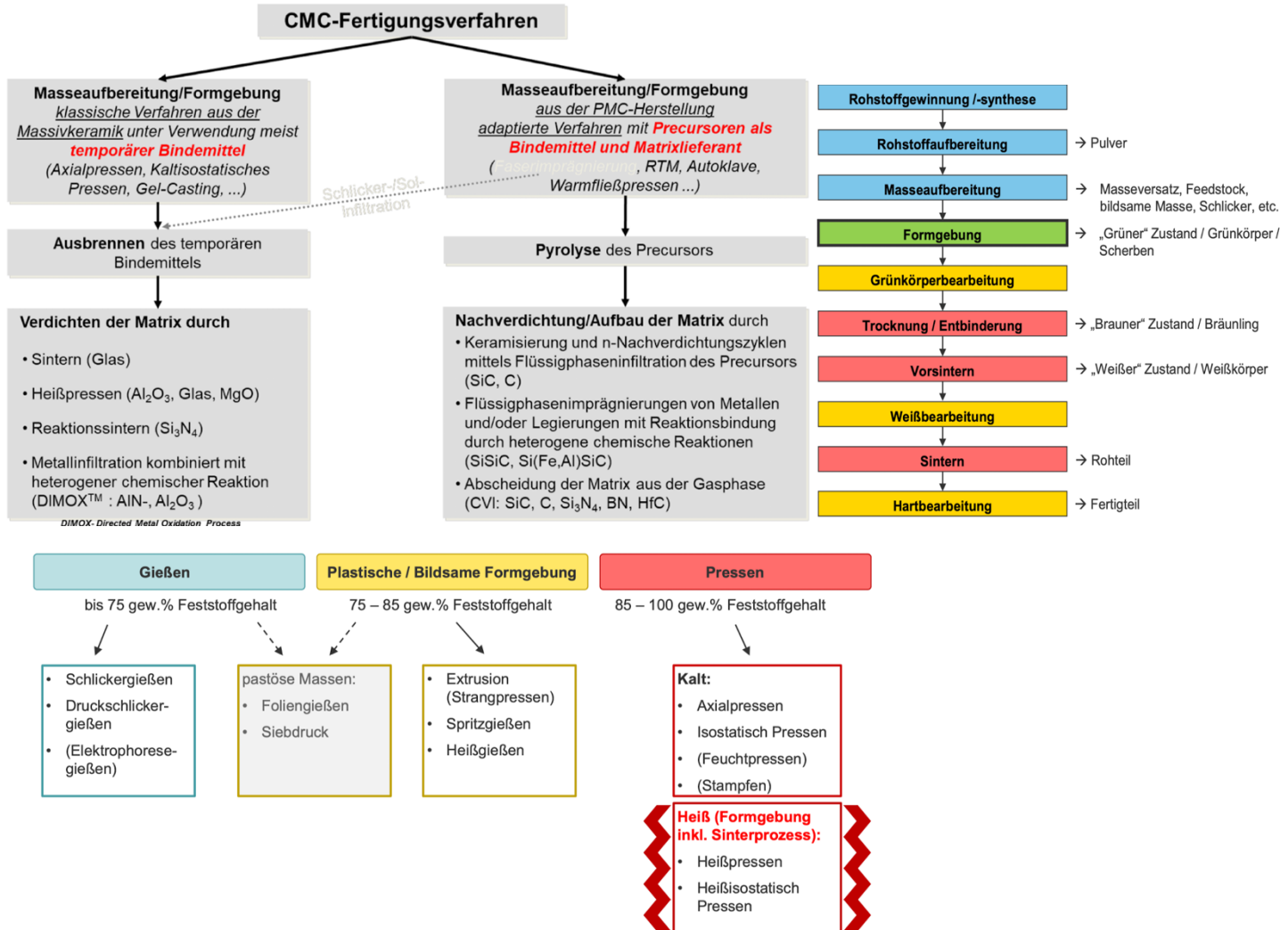
Bruchverhalten:

- Faser muss höhermodulig sein als Matrix
- Faser nimmt anteilig mehr Spannung auf als Matrix
- Grundvoraussetzung für Enthftung an Faser/Matrix- Interface
- Mäßig starkes Interface
- ermöglicht Enthftung
- hinreichende Kraftübertragung
- Faser zugfester als Matrix (trivial und erfüllt)

Problem:

- Keramiken sind sehr hochmodulig, wenn keine geeignete höhermodulige Faser eingesetzt werden kann, muss der E-Modul der Matrix gedrückt werden (z.B. durch Restporosität → weak matrix) & das Interface schwach ausgelegt werden (z.B. durch Beschichtung → weak interface)

Fertigungsverfahren



- die Matrix wird aus feinem Pulver ($\sim 1\mu\text{m}$ Korngröße) aufgebaut → Fasern müssen gleichmäßig von Pulver umgeben sein
- das **starre Fasergerüst** hält das Bauteil beim drucklosen Sintern dimensionsstabil, d.h. nur die Matrix schwindet, Porenstruktur ändert sich aber, somit ist kein dichtes Bauteil herstellbar
- vollständig verdichtet werden kann nur mit **Drucksinterverfahren**
- Porosität kann auch durch **Nachimprägnierung** vermindert werden
- Oxide: Sol-Gel-Verfahren
- Nichtoxide: präkeramische Prekursoren

Klassische pulvertechnologische Route

- Preprgeherstellung über Tauchinfiltrationsverfahren → kontinuierliche Imprägnierung von Langfaserrovings mit einem Keramikschlicker
- Aufwickeln auf Wickelblock, Trocknen
- Zuschneiden und Laminieren (beliebiger UD und 2D-Aufbau)
- Bindemittel ausbrennen
- Heißpressen im beheizten Graphitosenk (Axialpressen und Sintern in einem Schritt)

Vorteile:

Konsolidierung des Bauteils/Halbzeugs in einem Schritt
UD und 2D-Faserarchitektur möglich
Bei glasartigen Matrices vollständige Verdichtung

Nachteile:

Faserschädigung durch hohen Pressdruck
Abscheren der Faser bei nicht UD-Architektur
Fasern können bei hohen Sintertemperaturen rekristallisieren
Faser und Matrix dürfen bei hoher Temperatur nicht miteinander reagieren oder Versintern (kritisch bei Oxidfasern)
bei schlecht sinterfähigen kristallinen Keramiken oft noch Restporosität vorhanden
Begrenzte net-shape-Bauteilgeometrien (Platten, Zylinder)
unproduktive Einzelfertigung
Teure Nachbearbeitung „aus dem Vollen“

Nicalonfaser/Glas-Composite (eig. Kein echtes CMC)

- dichtes Gefüge
- Verfahren funktioniert sehr gut bei Gläsern, eher schlecht bei refraktäre Keramikmatrices

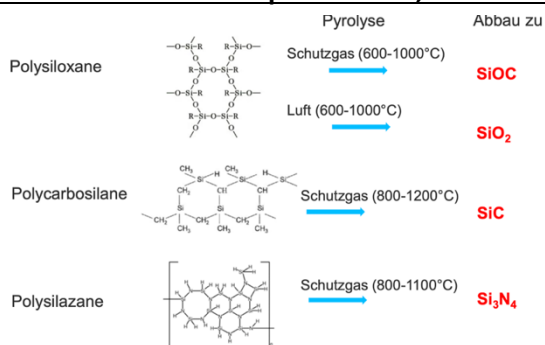
Oxid/Oxid CMC mit drucklosem Sinterprozess

Ablegen von Schlickerinfiltrieren, Gewebepressen → Trocknen, Sintern

- es entstehen faserdominierte Composites, d.h. die Matrix wird bewusst nicht voll verdichtet
→ dadurch entstehen sehr leichte, schadentolerante Composites mit mäßiger Festigkeit
- sehr schadentolerantes Bruchverhalten bei Raumtemperatur
- bei 1000°C Spröbruch (vermutl. durch anderen Eigenspannungszustand)
- Anhäufung von Matrixmaterial im Bereich zwischen den Faserlagen bewirkt im Kurzbiegeversuch (SBS) eine Delamination entlang der Faserlagen
- gekerbte Proben zeigen faserdominiertes Versagensverhalten
- diese CMCs sollten nicht über Herstellertemperatur hinaus beansprucht werden → sonst Rekristallisation der Faser, Versintern und Spröbruchanfälligkeit

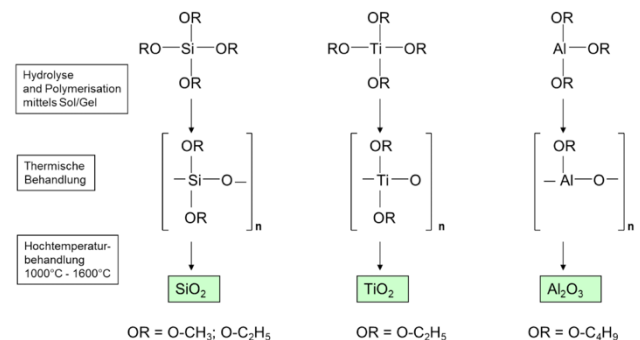
Aus der PMC-Herstellung adaptierte Verfahren

Präkeramische Matrixprecursoren, meist Nichtoxide

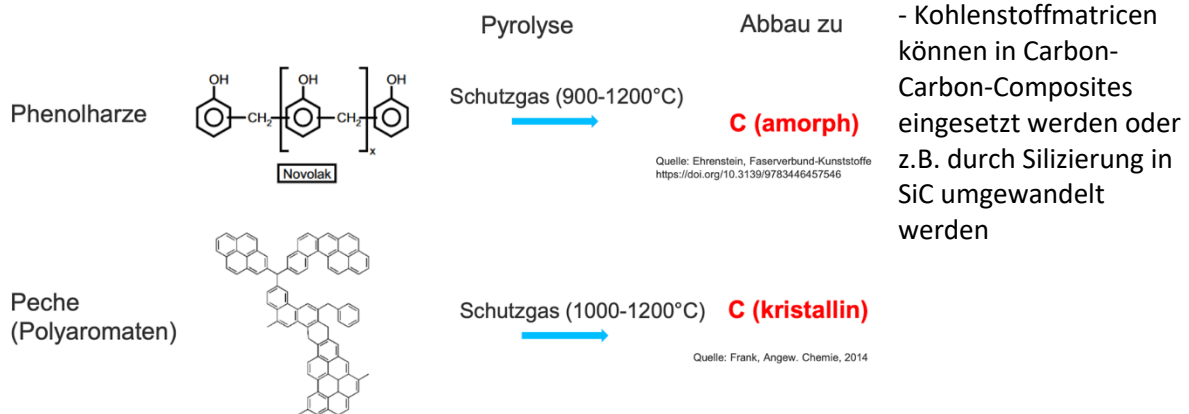


Sol-Gel-Precursoren für Oxidkeramiken

- Imprägnierung mit anhydrolisierten (Wasser & Säure) Alkoxidlösungen (Sol) → dann thermisch gealtert (Gel) und thermisch zum Oxid abgebaut
→ starker Masseverlust und Volumenschwindung



Kohlenstoffprecursoren



Formgebung: Niederdruckverfahren aus der PMC-Herstellung

- Resin Transfer Molding (RTM)

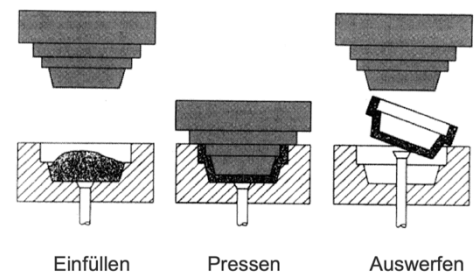
- hohe Reproduzierbarkeit
- Faserimprägnierung und Formgebung in einem Schritt
- nur für spezielle, niederviskose Harze

- Autoclavprozess

- hohe Reproduzierbarkeit
- hohe Prozesszeiten

- Warmfließpressen

- Befüllung der Pressform durch ebene Halbzeuge (z.B. SMC), BMC oder rieselfähige Granulate
- geschlossene Form → Net-shape fähig
- kurze Taktzeiten → hochproduktiv
- nur kleine bis mittlere Bauteilgröße



- Taktzeit-Vergleich: Autoklave >200min, RTM 30-60min, Warmfließpressen 5-15min

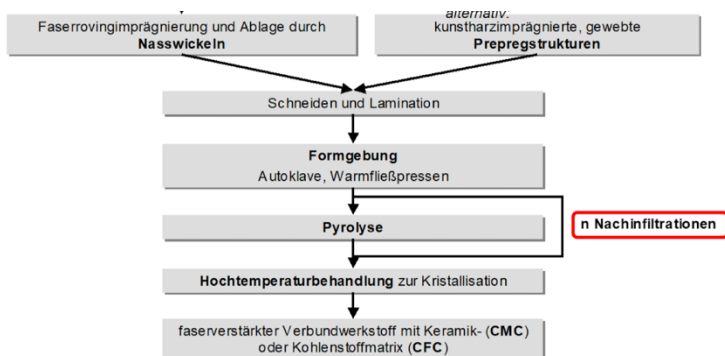
Wärmebehandlung und Nachverdichtung

- bei der Wärmebehandlung im Bereich zwischen 600-1200°C wandelt sich der Matrixprecursor unter Abspaltung von gasförmigen Spaltprodukten von einem vernetzten Polymer zu einem glas- oder keramikartigen Material um

Masseverlust & Dichtezunahme → innere Porosität

- für gute mechanische Eigenschaften ist eine Nachverdichtung der Matrix erforderlich
- gängige Nachverdichtungsmethoden sind Precursorinfiltration (LPI), chemische Gasphaseninfiltration (CVI) und Metallinfiltration

Nachverdichtung durch Liquid precursor infiltration LPI

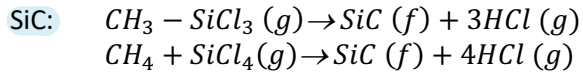


- die Massezunahme pro Nachverdichtungszyklus nimmt exponentiell ab, irgendwann ist eine technische und wirtschaftliche Grenze erreicht
- der Grad der Nachverdichtung hängt vom keramischen Rückstand und der Viskosität des Precursors ab
- Heterogene Porenstruktur → Porenverschluss vor vollständiger Verdichtung

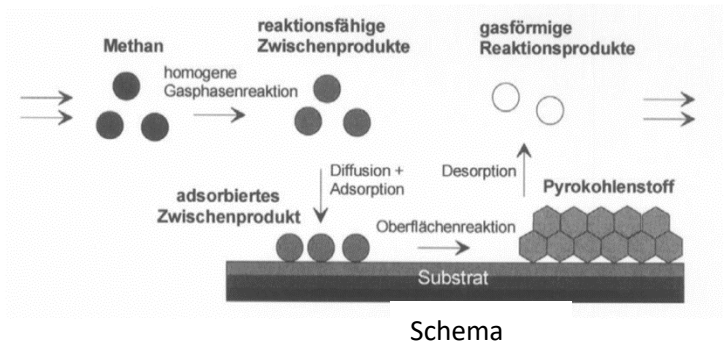
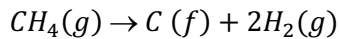
- durch **reaktive Filler (Metalle oder Legierungen)**, die mit der Atmosphäre (CO, N_2) oder dem Precursor unter Volumenzunahme reagieren lässt sich die Schwindung reduzieren & Nachinfiltration minimieren/vermeiden

Nachverdichtung durch **Chemische Gasphaseninfiltration CVI**

- Aufbau der Matrix durch thermisches Zersetzen einer gasförmigen Reaktivkomponente an einer (inneren) Oberfläche



Pyrokohlenstoff:



Verkettete Teilprozesse

→ der langsamste Teilschritt ist geschwindigkeitsbestimmend

1. Antransport der Edukte durch Konvektion
2. Diffusion durch die ruhende Grenzschicht (**Filmdiffusion**)
3. Diffusion in die offene Porosität (**Porendiffusion**)
4. Adsorption an der Oberfläche
5. Reaktion an der Oberfläche (**Oberflächenreaktion**)
6. Desorption von der Oberfläche
7. Diffusion durch die offene Porosität
8. Diffusion durch die ruhende Grenzschicht
9. Abtransport durch Konvektion

- wenn in der inneren Oberfläche Produkt abgeschieden werden soll, muss der **Stofftransport (2,3)**

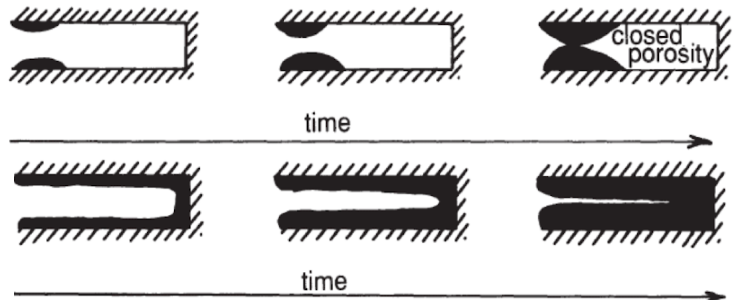
schnell und die **Reaktion (5)** **langsam** sein

→ langer Prozess und teuer!

- abhängig von Temperatur und Partialdruck werden unterschiedliche Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend (RDS: rate determining step)

- **Diffusionskontrolle:**

Reaktion schnell, Diffusion langsam, Porenöffnung geht zu



- **Reaktionskontrolle:**

Reaktion langsam, Diffusion schnell, Pore füllt sich gleichmäßig

- Betrieb unter reaktionskontrollierten

Bedingungen bei niedrigen Drucken, niedrigen Temperaturen und niedrigen Abscheidengeschwindig.

Aufbau einer CVI-Anlage: Dosiereinheit, Reaktor, Vakuumpumpe, Gaswäscher

- **homogener dichter und spannungsfreier Matrixaufbau, hervorragende Bauteilqualität**

- **apparativ aufwändig, giftige Reaktionsprodukte (HCl), langsamer, teurer**

SiC/SiC-Composites für Extremanwendungen bei hohen Temperaturen (Raketentriebwerk usw.)

- **CVD-basierte SiC Fasern** sind hochtemperaturbeständiger als Precursor basierte

- CVI ermöglicht nacheinander In situ Faserbeschichtungen (BN) und Matrixnachverdichtung (SiC)

Anwendungen: Flugzeugbremsen (Carbon-Carbon-Composite), extreme Verzögerungen, extrem leicht und hochtemperaturstabil

Nachverdichtung durch **Metallinfiltration/Reaktionsbindung**

= Infiltration von schmelzflüssigem/gasförmigen Silizium in porösen Vorkörper und simultane heterogene chemische Reaktion zwischen und festem Kohlenstoff → reaktionsgebundenes SiC

Prozessvarianten:

- Si-Dampfsilizierung bei Atmosphärendruck & Temperaturen von 2000 bis 2200°C
- Si-Kapillar- oder Flüssigsilizierung bei reduziertem Druck bei Temperaturen von 1450 bis 1900°C
- Si- Tauchimprägnierung

Parameter: Siliziumangebot, Temperatur, Reaktivität des Matrixkohlenstoffs, Porosität des Grünkörpers

Zweistufiger Prozess:

1. Si-Antransport und spontane Grenzflächenreaktion
2. Diffusionskontrollierte heterogene Reaktion

Prinzip: flüssiges Silizium wird durch Kapillarwirkung in die offene Porosität eines Kohlenstoffhalbzeugs gezogen und reagiert dort zu SiC ab

→ Voraussetzung: Benetzung der Oberfläche, passende

Hauptkriterium Benetzungswinkel θ

$\theta > 90^\circ$ keine Benetzung

ist $\theta < 90^\circ$ teilweise Benetzung

Porenradienverteilung

→ Problem: Konkurrenz Infiltration und Reaktion

- der Infiltrationsgeschwindigkeit ist stark abhängig von dem Porenradius, hat ein parabolisches Strömungsprofil

- die SiC-Schicht wächst nach einem parabolischen Zeitgesetz $d_{SiC} \sim \sqrt{t}$

- mit zunehmender Schichtdicke steigen Diffusionsweg und Stofftransportwiderstand

- die Kapillaren verengen sich und die Austauschfläche sinkt

- Infiltration bei $T > T_{m,Si} = 1420^\circ\text{C}$, Ofenatmosphäre Argon oder Vakuum

- Kurzfaserverstärkte Composites sind vollständig verdichtet

- bei Gewebeverstärkung ist ggf. noch Restporosität vorhanden

- Silizium greift nicht nur Matrixkohlenstoff, sondern auch Fasern → Faserschutz durch Schichten oder milde Silizierungsbedingungen

- im Gefüge ist immer noch Restsilizium vorhanden

Anwendungen:

- Abrasionsbeständigkeit (keramische Bremscheiben) → bessere Performance, geringere ungefederte Massen, hohe Lebensdauer, sehr hoher Preis

- Hochtemperaturbeständigkeit (Wärmetauscher aus C_f-SiC)

- geringe Wärmedehnung, hohe Steifigkeit (Kalibrierplatte für Messtisch)

Produktivitätsvergleich:

- die Schmelzinfiltration führt in einem Schritt zur vollständigen Verdichtung und stellt den wirtschaftlichsten Nachverdichtungsprozess dar

- near net-shape fähig

- keine Schwindung kein Verzug

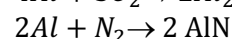
Sonderverfahren: DIMOX-Prozess (Lanxide Corp.)

- Partikel und Fasern als Verstärkungsphase einsetzbar

- immer noch 6-7% unreaktiertes Metall (Aluminium) im Composite

- erhöht Zähigkeit und reduziert die Anwendungstemperatur

- Simultane Metallinfiltration & Reaktion der Gasphase $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$



Prozeß	Gasphaseninfiltration (CVI)	Flüssigsilizierungsverfahren	Flüssigphaseninfiltration mit organischen Precursoren
	Vorlage eines porösen Fasergerüsts Abscheidung des Matixmaterials aus der Gasphase (z.B. Methytrichlorsilan für SiC-Matrix)	Vorlage eines porösen C-haltigen Vorkörpers (pyrolysiertes CFK bzw. pulvertechnologisch aufbereiteter Formkörper) durch 'in-situ' Reaktion mit flüssigen Silizium entsteht RB-SiC	Infiltration eines Fasergerüsts mit flüssigen, organischen bzw. metallorganischen Precursoren, teilweise mit Zusatz reaktiver Füller (Al, Ti, Si, Cr), um Pyrolyseschwindung zu vermeiden
Prozeßtemperatur	1000 °C	1450–1700 °C	1100–1400 °C
Prozeßzeit	mehrere Wochen	wenige Tage	mehrere Tage
Vorteile	schonende Behandlung der Faser genaue Einstellung der chemischen Zusammensetzung und Eigenschaften möglich	kurze Prozeßzeiten, hohe Wirtschaftlichkeit	akzeptable mechanische Eigenschaften bei angemessener Wirtschaftlichkeit
Nachteile	hohe Prozeßdauer eingeschränkte Wirtschaftlichkeit, hohe Porosität	hohe Reaktivität des flüssigen Siliziums spezieller Faserschutz notwendig	schwierige Prozeßführung aufgrund komplexer chemischer Reaktionen, besonders bei Zugabe reaktiver Füller, eingeschränkte Oxidationsbeständigkeit

		Gasphase Infiltration (CVI) Processes		Liquid Infiltration Processes		
		CVI (isothermic)	CVI (p,T-Gradient)	LPI		LSI
Property	Unit	C/SiC	C/SiC	C/SiC	C/SiC	C/C-SiC
Tensile strength	MPa	350	300–320	250	240–270	80–190
Strain to failure	%	0.9	0.6–0.9	0.5	0.8–1.1	0.15–0.35
Young's modulus	GPa	90–100	90–100	65	60–80	50–70
Compression strength	MPa	580–700	450–550	590	430–450	210–320
Flexural strength	MPa	500–700	450–500	500	330–370	160–300
Interlam. shear strength	MPa	35	45–48	10	35	28–33
Porosity	%	10	10–15	10	15–20	2–5
Fibre content	Vol. %	45	42–47	46	42–47	55–65
Density	g/cm ³	2.1	2.1–2.2	1.8	1.7–1.8	1.9–2.0
Coefficient of thermal expansion	10 ⁻⁶ K ⁻¹ ⊥	3 ⁽¹⁾ 5 ⁽¹⁾	3 5	1.16 ⁽⁴⁾ 4.06 ⁽⁴⁾	3 4	–1 bis 2.5 ⁽²⁾ 2.5–7 ⁽²⁾
Thermal conductivity	W/mK ⊥	14.3–20.6 ⁽¹⁾ 6.5–5.9 ⁽¹⁾	14 7	11.3–12.6 ⁽²⁾ 5.3–5.5 ⁽²⁾	– –	17.0–22.6 ⁽³⁾ 7.5–10.3 ⁽³⁾
Specific heat	J/kgK	620–1400	–	900–1600 ⁽²⁾	–	690–1550
Manufacturer		SNECMA	MAN	Dornier	MAN	DLR

|| and ⊥ = Fibre orientation (1) = RT – 1000 °C (2) = RT – 1500 °C (3) = 200 – 1650 °C (4) = RT – 700 °C