

AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V.

"Handbuch Faserverbundkunststoffe - Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen"

veröffentlicht 2009, 3. Auflage

Autor

Toho Tenax Europe GmbH

Dr. Bernd Wohlmann

Kasinostraße 19–21

42103 Wuppertal

Tel.: 0202 32-3241

Fax: 0202 32-3303

bernd.wohlmann@tohotenax-eu.com

Kohlenstoff-Fasern

Inhalt

1. Geschichte der Kohlenstoff-Faser
2. Herstellung von Kohlenstoff-Fasern
3. Struktur und Oberflächeneigenschaften
4. Präparationen
5. Eigenschaften/Verarbeitung/Anwendungen
6. Entwicklungstendenzen
7. Übersichtsliteratur

2.5.3 Kohlenstoff-Fasern

1. Geschichte der Kohlenstoff-Faser

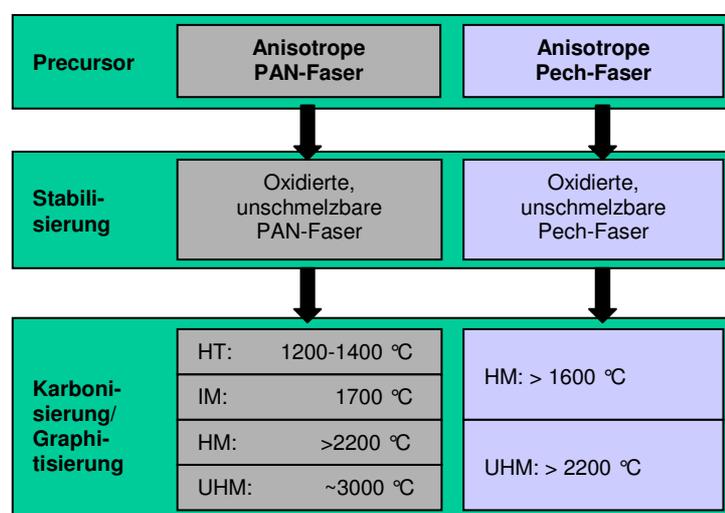
Die Geschichte der Kohlenstoff-Faser begann mit ihrer Verwendung als Glühfaden in elektrischen Beleuchtungsmitteln. Die Herstellung dieser Fäden aus natürlichen Fasern wurde bereits 1878 von Swan und 1879/1892 von Edison durch Patente geschützt. 1897 melden Fremery und Urban ein Verfahren zur Herstellung von Kupferseide an, aus der in Oberbruch, dem späteren Produktionsstandort der Tenax Kohlenstoff-Faser, Kohlenstoff-Glühfäden hergestellt wurden.

In der Zeit zwischen 1940 und 1950 wurden einige grundlegende Arbeiten zur Verwendung von Polyacrylnitril als Ausgangsmaterial (Precursor) zur Herstellung von Kohlenstoff-Fasern bei DuPont und Union Carbide durchgeführt. Shindo und Watt erkannten in den sechziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts unabhängig voneinander die Notwendigkeit, den Schrumpf des Polyacrylnitril-Precursors während der sogenannten Stabilisierungsreaktion zu steuern. Als Alternative zum Polyacrylnitril wurde 1963 von S. Otani ein Verfahren zur Herstellung von Hochmodul-Kohlenstoff-Fasern aus Pech entwickelt. Die kommerzielle Kohlenstoff-Faser-Produktion begann 1971 bei Toray, Japan. 1976 startete Toho Rayon, die heutige Toho Tenax, ihre kommerzielle Produktion in Japan. Akzo engagierte sich mit der Tenax Fibers auf diesem Sektor 1983. 1986 startete Tenax Fibers in Deutschland die Produktion von Kohlenstoff-Fasern und ist heute, eingebunden in die international tätige Toho Tenax Gruppe, der größte Kohlenstoff-Faser-Produzent Europas.

2. Herstellung von Kohlenstoff-Fasern

Im Wesentlichen werden zwei Wege zur Herstellung von Kohlenstoff-Fasern besprochen. Sie unterscheiden sich technisch gesehen darin, welche Vorstufen (Precursoren) im jeweiligen Prozess eingesetzt werden. Die Übersicht in Abbildung 1 zeigt, welche Prozessstufen dabei prinzipiell gleich sind. Das am weitesten verbreitete Verfahren ist die Herstellung aus Polyacrylnitril. Es führt zu Fasern, die sich im Markt breit durchgesetzt haben.

Abb.1



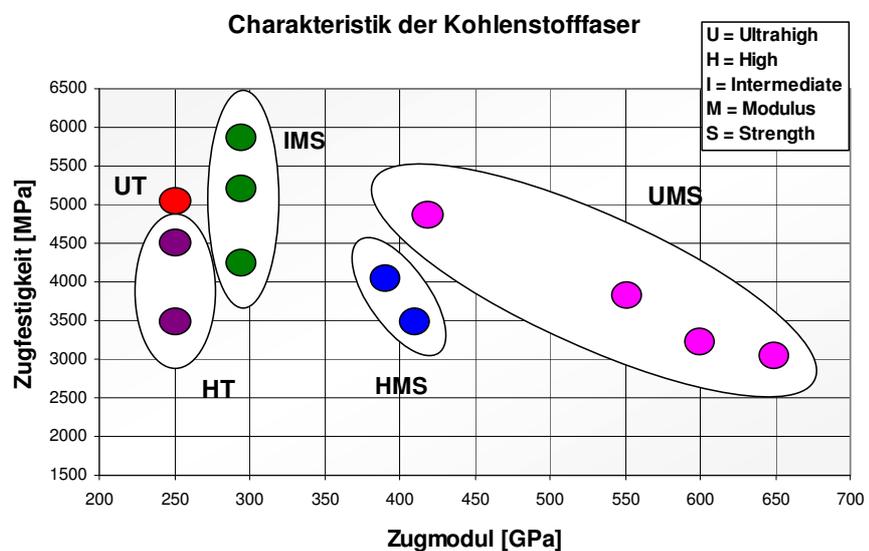
Vom PAN zur Kohlenstoff-Faser

Der Herstellprozess ist relativ energieaufwändig und als Fertigungslosverfahren quasikontinuierlich. Die Produktionsdauer eines Fertigungsloses beträgt dabei mehrere Wochen. Die Prozess-Schritte sind:

- Stabilisierung des Precursors
- Karbonisierung
- Behandlung der Faseroberfläche
- Aufbringen einer Präparation
- Aufspulen auf Hülsen

In der Stabilisierungsstufe reagiert das thermoplastische Polyacrylnitril in einem oxidierenden Milieu. Dabei erfolgt neben der Abspaltung von Wasserstoff eine Vororientierung des Moleküls zu einem sogenannten Leiterpolymeren, aus dem durch Cyclisierung eine Kette von Pyridin-Sechsringen entsteht. Die so erhaltene Faser ist unschmelzbar, was Voraussetzung für die nachfolgende Karbonisierung ist. Während der Karbonisierung lagern sich die Pyridin-Ketten unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Stickstoff zu molekularen Bändern zusammen. Gleichzeitig erfolgt eine Orientierung in der dritten Dimension, so dass eine graphitartige Struktur entsteht. Je nach Endbehandlungstemperatur unterscheidet man drei Faserklassen. Hochfeste Fasern (HT-Type) werden zwischen 1200 und 1500 °C, Zwischenmodulfasern (IM) zwischen 1500 und 1800 °C und Hochmodulfasern und Ultrahochmodulfasern (HM, UHM) bis 3000 °C gegläht. Abbildung 2 zeigt beispielhaft die unterschiedlichen Faserklassen von Zugfestigkeit und Zugmodul.

Abb. 2



Vom Mesophasen-Pech zur Kohlenstoff-Faser

Kohlenstoff-Fasern aus Mesophasen-Pech haben im Vergleich zu PAN-basierenden Kohlenstoff-Fasern einen höheren E-Modul und geringere Zugfestigkeiten.

Beim Herstellprozess werden flüssigkristalline Polyaromaten während des Spinnprozesses in Faserrichtung ausgerichtet. Diese Polyaromaten entstehen durch Wärmebehandlung von schmelzbaren Pechen. Durch diese Wärmebehandlung kommt es durch Kondensation zu einem Aufbau von Polyaromaten mit einer Molmasse zwischen 1000 und 2000. Diese Polyaromaten haben bei einer Temperatur von etwa 400 °C die Fähigkeit, sphärolytische

Flüssigkristalle zu bilden. Die Oberflächenspannung dieser Sphärolyte bewirkt, dass berührende Flüssigkristalle koaleszieren, d. h. sich zu einem größeren Flüssigkristall vereinigen. Während des sich anschließenden Spinnprozesses entstehen Fasern mit hohem Orientierungsgrad in axialer Richtung. Analog dem PAN-Herstellungspfad wird durch Oxidation die Faser unschmelzbar. Erst dadurch kann sie in der darauf folgenden Karbonisierung zu einer Kohlenstoff-Faser thermisch abgebaut werden.

3. Struktur und Oberflächeneigenschaften

Die Ausprägung der graphitischen Bandstruktur nimmt mit zunehmender Endtemperatur bei der Karbonisierung zu. Die Ausrichtung der Bänder in Faserlängsrichtung ist die Voraussetzung für die Nutzung der starken Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen für hohe Faserfestigkeit und hohen Elastizitätsmodul. Wesentlich für das Eigenschaftsprofil der Kohlenstoff-Faser ist, dass diese Bänder nicht endlos parallel zur Faserachse verlaufen und keine perfekte Graphitstruktur besitzen. Dies hätte zur Folge, dass Schichten gegeneinander abgleiten würden und sich die Bindungsenergie der kovalenten Bindung nicht ausnutzen ließe.

Die Oberfläche der Kohlenstoff-Faser ist von der graphitischen Strukturierung und den Gitterfehlstellen geprägt. An diesen Fehlstellen haben die Kohlenstoffatome unabgesättigte Valenzen und stellen daher Zonen erhöhter Energie und Reaktivität dar. Mit zunehmender Temperatur, die die Faser im Herstellungsprozess gesehen hat, wird die Graphitstruktur perfekter, da die Orientierung der Bänder in Faserrichtung erhöht wird und die Fehlstellen ausheilen. Als direkte Folge davon werden die Angriffsmöglichkeiten der Matrix geringer. Damit sinkt die Faser/Matrix-Haftung. So misst man beispielsweise mit einem Epoxidharz auf Basis Bisphenol A bei HT-Fasern ohne Oberflächenbehandlung eine Kurzstabbiegefestigkeit von ca. 60 MPa, bei HM-Fasern mit dem gleichen Matrixharz nur ca. 25 MPa. Die nicht abgesättigten C-Randatome sind chemisch gesehen immer noch sehr reaktionsträge. Eine Ankopplung der Matrix ist lediglich über Van-der-Waals-Bindungen möglich und führt zu geringen mechanischen Eigenschaften im Verbundwerkstoff. Um die mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Faser-Verbundwerkstoffen zu optimieren, wurde eine Vielzahl von Oberflächenmodifikationsmethoden entwickelt.

Oberflächenmodifikationen

Die verschiedenen Verfahren lassen sich in nichtoxidative und oxidative Methoden unterteilen. In industriellen Prozessen spielen die oxidativen Verfahren eine große Rolle.

Nichtoxidative Verfahren

Wichtige Modifikationen der Kohlenstoff-Faser mit nichtoxidativen Verfahren sind:

- Whiskerbildung (Vergrößerung der Oberfläche)
- Elektropolymerisation (gezielte Veränderung *der* Schicht zwischen Faser und Matrix, die einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften im Verbund nimmt, z. B. Elastifizierung)
- Beschichten der Faser mit Pyrokohlenstoff (Erhöhung der mechanischen Verzahnung; einige Methoden führen zur Bildung von VGCF, also *vapor-grown carbon fibers*)

Oxidative Methoden

Oxidative Methoden sind die gängigen Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Kohlenstoff-Fasern. Hier gibt es die Nassoxidation in verschiedenen gelösten oder flüssigen Oxidationsmitteln – beispielsweise in Salpetersäure –, die thermische und die anodische Oxidation.

Die Gründe für diese Behandlung sind:

- Erhöhung der Benetzbarkeit der Kohlenstoff-Faser-Oberfläche mit dem Harz zur Bildung eines Verbundes
- Ausbildung von im Idealfall chemischen Bindungen zwischen den in der oxidativen Behandlung entstehenden aktiven Oberflächengruppen und den reaktiven Gruppen des Matrixharzes

Neben der Ausbildung der funktionellen Gruppen durch chemische Reaktion von Oberflächen-C-Atomen führt die oxidative Behandlung meist auch zur Veränderung der wahren Oberfläche der Kohlenstoff-Faser. Dies ist im Fall der oxidativen Behandlung mit Salpetersäure sehr ausführlich untersucht worden.

Als kommerzielle technische Prozesse eignen sich die anodische und die thermische Oxidation. Bei der anodischen Oxidation wird die Faser durch ein Elektrolytbad geleitet und als Anode geschaltet. Als Elektrolyte werden verdünnte Säuren, Basen oder Salzlösungen verwendet. Typische Werte für das Anodenpotential liegen zwischen 1 und 12 Volt mit Verweilzeiten zwischen 0,5 und 5 min.

Die thermische Oxidation der Kohlenstoff-Faser findet in gasförmigen Medien wie Sauerstoff, Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen, Kohlendioxid oder anderen bei Temperaturen zwischen 400 und 1100 °C statt. Die Behandlung in gasförmigen Medien macht anschließende Waschprozesse überflüssig, die bei der anodischen Oxidation notwendig sind. Die Verweilzeit liegt je nach Temperatur und Gaszusammensetzung zwischen einigen Sekunden bis zu Minuten.

Typisch für alle oxidativen Behandlungen der Faseroberfläche ist, dass der Prozess gut kontrolliert sein muss, um Schädigungen der Faser zu vermeiden. Durch zu starken oxidativen Abbau können Kerbstellen entstehen, die eine Verminderung der Faserfestigkeit zur Folge haben.

Charakterisierung von Faser-Oberflächen

Viele der zur Verfügung stehenden hochentwickelten analytischen und spektroskopischen Methoden können zur Charakterisierung von Kohlenstoff-Fasern eingesetzt werden. Zur Bestimmung der chemischen Natur der Oberfläche ist die Photoelektronenspektroskopie (ESCA) weit verbreitet. Sie liefert quantitative und qualitative Informationen über die vorhandenen Elemente. Weiterhin gibt sie Auskunft über die Art und Menge der funktionellen Gruppen, die die Anbindung der Faser an die Harzmatrix prägen. Einfache nasschemische Methoden wie die Säure-Base-Titration oder elektrochemische Methoden eignen sich sehr gut als Zwischenproduktcharakterisierung zur Qualitätskontrolle der Oberflächenbehandlung der Kohlenstoff-Faser. Die elektronische Natur der Faseroberfläche kann z. B. über inverse Gaschromatographie bestimmt werden. Weitere spektroskopische Methoden im Ultrahochvakuum, thermische Desorption, Benetzungsmessungen, Messungen der Porengrößen und deren Verteilung und die Vielzahl der mikroskopischen und Rastersondenmethoden ergänzen diese Standardmethoden.

4. Präparationen (Ausrüstungen)

Präparationen sind Hilfsstoffe, die unterschiedliche Aufgaben haben:

- Verbesserung der Verarbeitbarkeit bei der Herstellung von flächigen oder dreidimensionalen textilen Halbzeugen
- Verbesserung der Benetzbarkeit mit der Matrix
- Modifikation der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes (Erhöhung der Ausnutzung der Fasereigenschaften im Verbundwerkstoff)

Unterschiedliche Verarbeitungsprozesse stellen unterschiedliche Anforderungen an das Kohlenstoff-Faser-Garn und damit an die Präparation. Beim unidirektionalen Ablegen des Garns auf einen Harzfilm zur Herstellung von Prepregs ist die durch Spreizung erreichbare Breite des Garns sehr wichtig zum Erzielen des gewünschten Faserflächengewichtes ohne Auftreten von Spalten. Die Präparation darf dabei keine sehr hohe Adhäsion zwischen den Filamenten bewirken, muss das Garn vor mechanischen Schädigungen schützen und darf die Penetration des Harzes in das Garnbündel nicht behindern.

Bei Verarbeitungsmethoden wie Weben, Flechten und Filamentwickeln wird das Garn relativ stark mechanisch beansprucht. Eine Präparation muss hier einen guten Fadenschluss bewirken, damit die einzelnen Filamente geschützt werden, damit das Garn einen geringen Reibungswiderstand an Leitorganen aufweist und gebrochene Filamente sich nicht in Ösen und Garnleitorganen aufstauen und zum Abriss des Garnes führen. Dieser Fadenschluss darf jedoch weder während des Herstellungsprozesses wie beim Filament-Wickelverfahren noch später bei der Durchtränkung des Halbzeugs einer Imprägnierung des Garnbündels und der Benetzung des Filaments entgegenwirken.

Damit ein Garn von 1.000 bis 48.000 Einzelfilamenten gleichmäßige Garneigenschaften (z. B. Reibung, Spreizbarkeit, Garnschluß) aufweist, müssen die außen und innen liegenden Filamente des Garnbündels gleichmäßig mit der Präparation überzogen sein. Zur Lösung dieser technisch anspruchsvollen Aufgabe müssen zum einen spezielle Appliziermethoden eingesetzt werden, zum anderen muss die Präparationslösung hinsichtlich ihrer Imprägnier- und Benetzungsfähigkeit optimiert sein. Verarbeitbarkeit in unterschiedlichen Prozessen, Imprägnierfähigkeit und der Einfluss der Präparation auf die Haftung und die Grenzschicht zwischen Faser und Matrix müssen sehr gut aufeinander abgestimmt sein.

Oft sind Epoxidharze die Basis für Präparationen von Kohlenstoff-Fasern, die auch in Epoxidharzen eingebettet werden. Bei anderen duromeren und thermoplastischen Matrixsystemen führen solche Präparationen oft zu nicht optimaler Ausnutzung der mechanischen Eigenschaften der Faser. Dies liegt an chemischen Inkompatibilitäten (z. B. Epoxidpräparation/PVE-Matrix), störenden Ausgasungen bei hohen Verarbeitungstemperaturen (z. B. Epoxidmatrix/PEEK) oder schlechter Benetzbarkeit und Imprägnierbarkeit der Faser mit dem Matrixsystem (z.B. Polyurethanpräparation/Phenolharzmatrix).

5. Eigenschaften/Verarbeitung/Anwendungen

Kohlenstoff-Fasern haben vielseitig nutzbare Eigenschaften. Sie weisen bei relativ niedrigem spezifischem Gewicht eine hohe Festigkeit und hohe Steifigkeit auf, sind chemisch weitgehend inert, elektrisch leitend, thermisch stabil, unschmelzbar, biokompatibel und durchlässig für Röntgenstrahlen. Dies ermöglicht einen Einsatz in den unterschiedlichsten Bereichen. Verantwortlich für diese hervorragenden Eigenschaften ist die Art der chemischen Bindungen der Kohlenstoff-Atome in der graphitähnlichen Struktur der Fasern.

Die Verarbeitung von Kohlenstoff-Fasern erfolgt direkt zum Endprodukt oder über Halbzeuge. Im Filamentwickelverfahren können direkt rotationssymmetrische Bauteile wie Druckbehälter, Wellen und Rohre hergestellt werden. Dabei wird das Garn mit Harz getränkt und auf einen Wickelkörper abgelegt und anschließend ausgehärtet. Im Profilizverfahren wird das mit Harz getränkte Garn durch eine beheizte Form gezogen. Stäbe und Profile können so direkt und kontinuierlich hergestellt werden.

Verarbeitungsverfahren, die zu einem Halbzeug führen sind:

- Weben
- Flechten
- Multiaxial-Gelege-Herstellung
- Vorimprägnieren (unidirektionales Ablegen des gespreizten Garns auf einen Harzfilm oder Tränken eines Gewebes mit flüssigem Harz oder Harzlösungen)
- Sticken

Die Einsatzmöglichkeiten der Kohlenstoff-Fasern sind sehr vielfältig und das Potential ist noch lange nicht ausgeschöpft.

Ohne Kohlenstoff-Fasern wären viele konstruktive Lösungen im Bereich Luft- und Raumfahrt nicht zu realisieren gewesen. Im Bereich der Energieindustrie werden diese Verstärkungsfasern zur Realisierung von Windkraftanlagen, Schwungrädern, in der Brennstoffzellentechnik für Gas-Hochdruckbehälter und Gasdiffusionslagen, für die Erdölexploration in Steigleitungen und für die Aufarbeitung nuklearer Brennstoffe in Zentrifugen eingesetzt. In der Medizintechnik findet man Kohlenstoff-Fasern in Röntgentischen, Prothesen und Fixateuren wieder. Industrielle Anwendungen sind beispielsweise Walzen für die Papier- und Druckindustrie. Für Anwendungen im Bereich Freizeit stehen Sportgeräte (Tennisschläger, Golfschläger-Schäfte, Fahrradrahmen, Masten für Segelboote und Surfbretter, Helme, Angelruten) und Musikinstrumente (Streichinstrumente).

6. Entwicklungstendenzen

Die Kohlenstoff-Faser hat hervorragende Aussichten. Die Lösung vieler technischer Herausforderungen ist ohne den Einsatz von Kohlenstoff-Fasern nicht denkbar. Beispiele sind der zunehmende Anteil von CFK-Strukturen in Verkehrsflugzeugen wie dem Airbus A380, der Boeing 787 oder deren Nachfolgern, der Bau sehr großer Windkraftanlagen vor unseren Küsten, der Bau von Wasserstoff-Druckbehältern zur Verwirklichung einer Wasserstoffwirtschaft, die Verringerung des Treibstoffverbrauchs von Pkw durch Gewichtsreduzierung und die Verbreitung technischer Lösungen aus faserverstärkter Keramik.

Kosten

Ein wichtiger Aspekt für die breite Verwendung von Kohlenstoff-Fasern ist ihr Preis. Die Kosten der Kohlenstoff-Faser-Herstellung werden im Wesentlichen vom Precursor und den Herstellkosten der Konvertierung geprägt. Da man zur Herstellung eines Kilogramms Kohlenstoff-Faser etwa zwei Kilogramm Precursor braucht, schlägt die Preisentwicklung des Rohöls hier besonders zu Buche.

Für den Einsatz von Kohlenstoff-Fasern in der Automobilindustrie im Hochvolumensegment rückt neben dem Preis auch die Ökobilanz der Herstellkette der Verbundwerkstoffe stärker in den Fokus. Dabei ist die Ökobilanz der Kohlenstoff-Faser-Herstellung von großer Bedeutung im Wettbewerb der Materialien.

Weltweit gibt es Forschungsanstrengungen, preiswertere und energieeffizientere Precursoren und Herstellverfahren zu entwickeln. Eine Alternative zum heutigen, hochspezialisierten Polyacrylnitril zu entwickeln, ist jedoch eine recht anspruchsvolle Herausforderung, da es hinsichtlich Kohlenstoffausbeute und Hochorientierbarkeit während der Stabilisierungs- und Pyrolyseprozesse ideale Eigenschaften besitzt.

Die Herstellung von Hochleistungs-Kohlenstoff-Fasern nach heutigen Methoden ist technisch anspruchsvoll und läuft relativ langsam ab. Mit der 2007 von Toho Tenax Japan in Betrieb genommenen größten Produktionsanlage der Welt wurde ein großer verfahrenstechnischer Fortschritt erreicht. Für deutlich größere Produktionskapazitäten wird es vermutlich einen grundlegenden Fortschritt in der Produktionstechnologie geben müssen. Insbesondere der exotherme Schritt der Stabilisierung ist ein langsamer Prozess, bei dem die Fasern vor der Karbonisierung unerschmelzbar gemacht werden. Hier sind in der Zukunft sicher verfahrenstechnisch bessere Lösungen zu erwarten. Auf diesem Feld prüfen einige Forschergruppen die Verwendung von Mikrowellen- und Plasmatechnologie für die Konvertierung vom Precursor zur C-Faser.

Mechanische Eigenschaften

Der Einsatz der Zwischenmodulfaser wird künftig eine größere Verbreitung erfahren als gegenwärtig. Aus Kostengründen gibt es auch eine Tendenz zu Kohlenstoff-Fasern mit höherer Feinheit, soweit es das Verarbeitungsverfahren zulässt.

Über die potentiellen Anwendungen von Kohlenstoff-Nanotubes als Verstärkungsstrukturen und deren Verbundwerkstoffe wird heute noch sehr intensiv diskutiert. Diese Röhren haben faszinierende Eigenschaften. Sie haben eine sehr hohe Festigkeit, große Elastizität, hohe Korrosionsfestigkeit und sehr gute thermische und elektrische Leitfähigkeit. Sie besitzen das Potential, Metalle, Polymere und Keramiken zu verstärken – es wird aber auch über Anwendungen in ganz anderen Bereichen nachgedacht (z. B. Medizin, Elektrotechnik). Besonders interessant ist die Kombination aus Nanopartikeln, Kohlenstoff-Fasern und entsprechenden Matrixsystemen. Durch die hier erreichten Fortschritte zeichnet sich ein großes Potential für die Materialentwicklung der Verbundwerkstoffe ab.

7. Übersichtsliteratur

- Peebles, L.H., Carbon fibers: formation, structure, and properties, CRC Press, 1995
Donnet, J.B. et al., Carbon fibers, third edition, revised and expanded, Marcel Dekker, Inc, 1998,
Morgan, P., Carbon Fibers and their composites, CRC Press, 2005
Kim, J.K., Mai, Y.W., Engineered interfaces in fiber reinforced composites, Elsevier science, 1998