

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

82. JAHRGANG 1970

HEFT 11

SEITE 401–452

Neuartige Kohlenstoffe

Von Otto Vohler, Peter-Ludwig Reiser, Renato Martina und Dieter Overhoff^{1*}

In jüngerer Zeit wurde eine Reihe neuartiger Werkstoffe aus Kohlenstoff entwickelt, die dank ihrer einzigartigen Eigenschaften vielfältige Anwendung finden: Pyrographitkörper sind ausgezeichnete elektrische und thermische Leiter in Richtung der Oberfläche, senkrecht dazu sind sie Halbleiter. Eine ähnliche Anisotropie zeigen die Graphitfolien, die ebenfalls gasdicht, aber auch sehr flexibel sind. Der gleichfalls gasdichte glasartige Kohlenstoff ist dagegen völlig isotrop. Schaumkohlenstoff und Kohlenstofffilze sind außerordentlich leicht und haben ein sehr gutes Wärmeisolationsvermögen bis zu hohen Temperaturen. Neben sehr hoher Festigkeit besitzen Kohlenstofffäden einen Elastizitätsmodul, der die Werte aller anderen Fasern und Drähte übersteigt. Kohlenstofffaser/Kunstharz-Verbundkörper sind deshalb steifer als alle bisher bekannten Werkstoffe; ihr spezifischer Elastizitätsmodul ist fünfmal so groß wie der von Stahl.

1. Einleitung

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts war graphitischer Kohlenstoff im wesentlichen nur in Form des bergmännisch abgebauten Naturgraphits bekannt. Man hatte zwar schon künstliche Kohlen durch Glühen von Mischungen aus Anthrazit, Koksen, Zucker-, Holz- und Retortenkohlen mit kohlenstoffspendenden Bindemitteln wie Zuckersirup, Teer und Pech hergestellt, auch war die teilweise Umwandlung dieser Kunstkohlen in künstlichen Graphit mehrfach beobachtet worden, z.B. im Lichtbogen, aber erst das 1896 patentierte Elektrographitierungsverfahren von Acheson^[1] ermöglichte es, künstlichen Graphit, sogenannten Elektrographit, wirtschaftlich zu produzieren.

Das zu graphitierende Material bildet dabei den thermisch und elektrisch isolierten Heizkern eines elektrischen Widerstandsofens, wie er in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist. Es wird – über eine Widerstandsschüttung – im direkten Stromdurchgang auf ca. 3000 °C aufgeheizt. Die bei dieser Temperatur ablaufende Graphitierung führt zu weitgehender Ord-

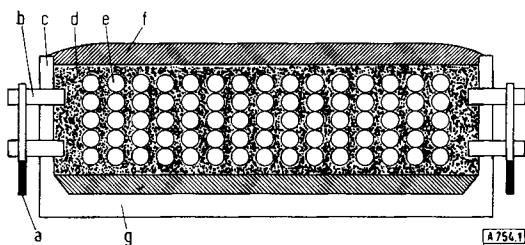


Abb. 1. Acheson-Graphitierungsofen, schematisch. a) Stromanschluß, b) Stromzuführungsselektroden, c) Ofenkopf, d) Widerstandsschüttung, e) zu graphitierende Kunstkohlekörper, f) Isolationsschicht, g) Ofenbett.

nung im intrakristallinen Bereich der Kokskörper und des Bindemittelkokses^[2].

Dank ihrer bemerkenswerten Kombination von chemischen, elektrischen, mechanischen und Hochtemperatur-eigenschaften^[3] haben Elektrographitformkörper inzwischen in Forschung und Industrie breite Anwendung gefunden, z.B. als Elektroden in Lichtbogenöfen zur Herstellung von Elektrostahl, in Carbid-, Reduktions- und Widerstandsofen, als Anodenmaterial in der wäßrigen und in der Schmelzfluß-elektrolyse, als Gießformen- und Auskleidungsmaterial, im chemischen Apparatebau, als Brennelement- und Moderator-material in Kernreaktoren, in Raketen, schließlich in Form von Kleinteilen, insbesondere in der Elektrotechnik (vgl. [2]).

[*] Dr. O. Vohler, Dr. P.-L. Reiser, Dr. R. Martina und Dr. D. Overhoff
SIGRI Elektrographit GmbH
8901 Meitingen

[1] E. G. Acheson, US-Pat. 568323 (1895).

[2] E. Dönges u. O. Vohler in K. Winnacker u. L. Kühler: Chemische Technologie. Band I, 3. Auflage, Hanser, München 1969.

[3] W. N. Reynolds: Physical Properties of Graphite. Elsevier, Amsterdam 1968.

In den letzten Jahren wurde – oftmals geboren aus extremen Forderungen der Raumfahrt – eine Reihe von Kohlenstoffkörpern neuer Art entwickelt, deren Herstellung nicht auf einer Veredelung oder Umwandlung des klassischen Elektrographits, sondern auf grundsätzlich andersartigen Verfahren beruht: Pyrographit durch Pyrolyse gasförmiger Kohlenstoffverbindungen, flexibler Graphit durch explosionsartige Zersetzung und anschließende Verdichtung von Graphiteinlagerungsverbindungen, glasartiger Kohlenstoff und Schaumkohlenstoff durch kontrollierte Carbonisierung von Kunstharzen und schließlich Kohlenstoff-Fasermaterialien durch Vernetzung und Carbonisierung geeigneter organischer Fasern.

Diese neuen Werkstoffe aus Kohlenstoff haben einzigartige Eigenschaften, die ihnen vielfältige Anwendungen erschließen. Extreme Einsatzgebiete sind z.B. elektrische Heizung und Wärmeisolation, Dichtung und poröse Fritten, flexible Verbindungen und schließlich Verbundkörper, die steifer als alle bisher bekannten Werkstoffe sind.

2. Graphiteinkristall

Diese neuen Kohlenstoffe weisen zum Teil nur in kleinen Bereichen die typische Struktur des Graphitgitters auf, und ihre Röntgeninterferenzen sind oft wegen der geringen Kristallitgrößen stark verbreitert; zum Teil kann auch nur zweidimensionale Ordnung nachgewiesen werden. Trotzdem ist es zweckmäßig, ihre Eigenschaften von der Kristallstruktur des Graphits abzuleiten.

Graphit kristallisiert vorwiegend in einem hexagonalen Schichtengitter der Raumgruppe D_{6h}^4 (Abb. 2). Innerhalb der Schichten ist jedes Kohlenstoffatom mit drei Nachbaratomen durch eine sehr starke kovalente sp^2 -Bindung verbunden; der C-C-Abstand beträgt 1.415 Å. Demgegenüber ist die π -Bindung zwischen den Schichten nur sehr schwach; der Abstand zweier benachbarter a,b-Ebenen ist 3.3539 Å.

Wegen dieses ausgeprägten Schichtengitters sind die Eigenschaften des Graphiteinkristalls stark richtungsabhängig (Tabelle 1), so z.B. der Elastizitätsmodul,

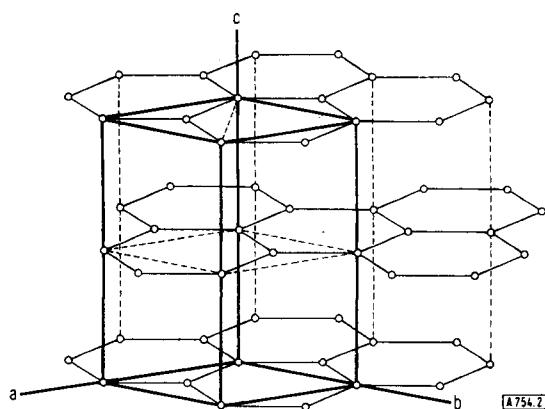


Abb. 2. Kristallgitter des Graphits (hexagonale Modifikation).

Tabelle 1. Eigenschaften von Graphiteinkristallen.

	parallel zu a,b-Ebenen	senkrecht zu a,b-Ebenen
Dichte (g/cm ³)		2.266
Elastizitätsmodul (kp/cm ²)	$\approx 1 \cdot 10^7$	$\approx 3.5 \cdot 10^5$
Spez. elektr. Widerstand (Ohm mm ² /m)	≈ 0.5	$\approx 1 \cdot 10^4$
Wärmeleitfähigkeit (kcal m ⁻¹ h ⁻¹ grad ⁻¹)	>350	<7
Wärmeausdehnungskoeffizient (20–200 °C) (grad ⁻¹)	$-1.5 \cdot 10^{-6}$	$+28.6 \cdot 10^{-6}$

der spezifische elektrische Widerstand und die Wärmeleitfähigkeit, die mit Art und Festigkeit der chemischen Bindung direkt zusammenhängt. Parallel zu den a,b-Ebenen ist die Leitfähigkeit des Graphiteinkristalls vergleichbar mit der guten metallischen Leiter wie Aluminium oder Kupfer; senkrecht zu den Schichten ist er ein Halbleiter. In ganz besonderem Maße kommt die Anisotropie in der Wärmeausdehnung zum Ausdruck [3].

Diese starke Richtungsabhängigkeit findet sich nur an besonders gut ausgebildeten Naturgraphitplättchen. In den Eigenschaften des porösen Elektrographitformkörpers, wie er nach den klassischen Methoden der Kunstkohlefabrication aus Feststoffkomponenten und pechartigen Bindemitteln hergestellt wird, kommt sie nur stark vermindert zum Ausdruck. Hier wird die Anisotropie des Einkristalls durch die unterschiedliche Orientierung der Kristallite, durch Mikrorisse und Poren im Kornbereich und durch das poröse Gefüge des Formkörpers stark abgeschwächt. In einigen Kohlenstoffkörpern neuer Art, z.B. dem Pyrographit, den Graphitfolien und den hochfesten Kohlenstoffäden, ist die Richtungsabhängigkeit jedoch stark ausgeprägt.

3. Pyrokohlenstoff und Pyrographit

Die Abscheidung von Kohlenstoff durch pyrolytische Zersetzung gas- oder dampfförmiger kohlenstoffhaltiger Verbindungen ist keineswegs neu; schon vor dem Acheson-Elektrographitierungsverfahren wurden die Retortenschalen auf diese Weise erhalten. Erst im vergangenen Jahrzehnt konnten aber die apparativen Voraussetzungen geschaffen werden, um Pyrokohlenstoff als Schutzschichten und in Form kompakter selbsttragender Körper unter kontrollierten Bedingungen und dadurch mit gezielt varierten Eigenschaften herzustellen.

Pyrokohlenstoff-Schutzschichten und -Formkörper erzeugt man aus gas- oder dampfförmigen Kohlenstoffverbindungen, die an heißen Graphitunterlagen (800–2800 °C) pyrolytisch zersetzt werden [4–6]. Geeignete Kohlenstoffverbindungen sind u.a. Methan, Äthan, Propan, Acetylen, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

[4] R. J. Diefendorf, *J. Chim. physique* 57, 815 (1960).

[5] F. Tombrel u. J. Rappeneau: *Les Pyrocarbones in Les Carbones*. Band 2, S. 779; Masson, Paris 1965.

[6] B. Lersmacher, H. Lydtin u. W. F. Knippenberg, *Chemie-Ing.-Techn.* 39, 833 (1967).

3.1. Pyrokohlenstoff-Schutzschichten

Die Struktur und die Eigenschaften der erhaltenen Pyrokohlenstoffschichten hängen vor allem von Temperatur, Druck, Verweilzeit und Art des kohlenstoffhaltigen Gases ab. Die Variationsbreite im Pyrokohlenstoff ist extrem groß und reicht von nahezu isotropen über granulare bis zu den hoch anisotropen laminaren Strukturen.

Diese Pyrokohlenstoffstrukturen wurden vor allem bei der Abscheidung im Wirbelbett-Reaktor genauer untersucht^[7]. Diese Abscheidung hat beträchtliche technologische Bedeutung erlangt, und zwar zur Beschichtung von Brennstoffteilchen (Coated Particles) für Kernreaktoren. Man verwendet dabei Mehrfachschichten mit verschiedenem mechanischen und Bestrahlungsverhalten sowie gutem Spaltstoff-Rückhaltevermögen.

Von großer Bedeutung sind auch Pyrokohlenstoff-Schutzschichten auf Elektrographit-Grundkörpern (s. Abb. 3), wobei die Abscheidung nicht mehr im Wirbelbett, sondern auf dem stationären Grundkörper erfolgt. Durch die Pyrokohlenstoff-Schutzschicht erhält

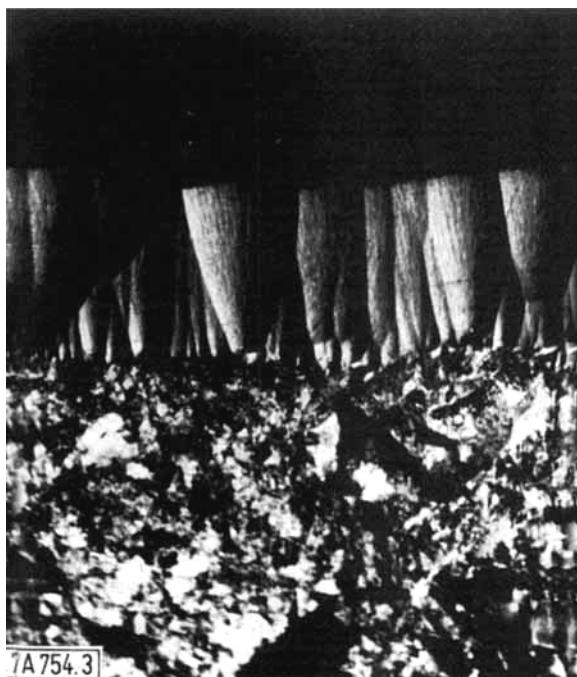


Abb. 3. Elektrographitkörper mit Pyrokohlenstoffschicht auf der Oberfläche (Vergrößerung 1000-mal).

der Elektrographit eine sehr glatte Oberfläche; er wird weitgehend gasdicht, und seine Oxidations- und Erosionsfestigkeit werden stark erhöht.

Wird die Schutzschicht jedoch nur auf der äußeren Oberfläche des Körpers aufgebracht, so schützt sie nur mangelhaft gegen langsame selektive Oxidation, wie sie z.B. an Graphiteilen in Kernreaktoren auftritt. Wird nämlich die oberflächliche Schutzschicht verletzt, so kann das oxidierende Gas in die Poren des Graphits eindringen und dadurch das Material zerstören. Will man dies verhindern, so ist es notwendig,

[7] J. C. Bokros u. R. J. Price, Carbon 3, 503 (1966).

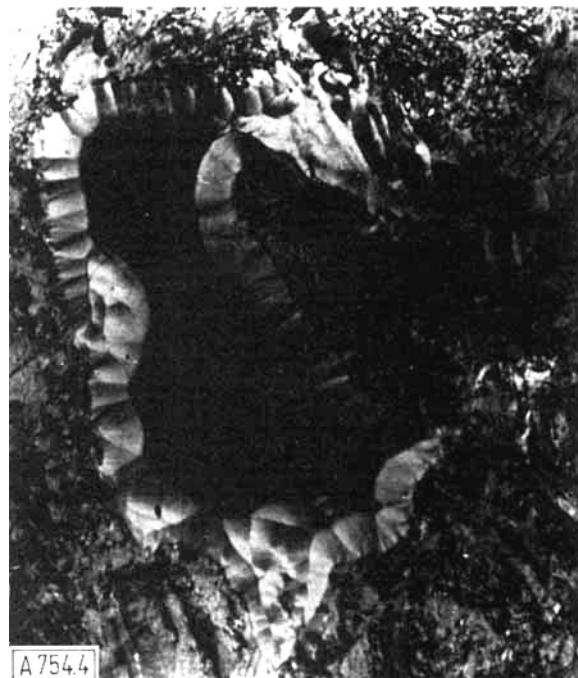


Abb. 4. Elektrographitkörper mit Pyrokohlenstoffschicht in den Poren (Vergrößerung 1000-mal).

den Pyrokohlenstoff in den Poren abzuscheiden (s. Abb. 4), was bei geringer Abscheidungsgeschwindigkeit (niedrige Temperatur, niedriger Partialdruck) gelingt^[8]. Auch nach oberflächlichem Angriff derart beschichteter Körper bleibt die schützende Wirkung des Pyrokohlenstoffs in den Poren erhalten.

Mit Pyrokohlenstoff beschichtete Graphite werden vor allem bei starker erosiver und oxidativer Beanspruchung eingesetzt, z.B. als Leitrohre in CO₂-gekühlten Kernreaktoren. Sie finden außerdem Sonderanwendungen, u.a. als Verdampferschiffchen in der Metallbedampfung oder als Graphitformen für das Eingießen der Anschlüsse in Röhrensockeln. Wegen ihrer hohen Reinheit werden mit Pyrokohlenstoff beschichtete Graphite in zunehmendem Maße auch in der Halbleitertechnik als Formenmaterial und als Platten für die Epitaxie verwendet. Da Blut in Gegenwart von Pyrokohlenstoffschichten nur wenig zur Gerinnung neigt, könnte dies eine Anwendung in der Medizin, z.B. für künstliche Herzklappen, eröffnen^[9].

3.2. Pyrographit-Formkörper

Kompakte Pyrographitformkörper werden bei konstanter Temperatur und konstantem Druck mit möglichst geringer Aufwachsgeschwindigkeit hergestellt. Dabei erhält man eine kristalline Ordnung nur innerhalb der Schichtebenen; das Material ist turbostratisch. Durch thermische Nachbehandlung bei Temperaturen bis 3000 °C können Wachstums- und Ordnungsprozesse eingeleitet werden, die auch in Richtung der c-Achse zu einer weitgehenden kristallinen Ordnung führen.

Aufwachsgeschwindigkeit, Dichte und Mikrostruktur hängen vor allem von der Abscheidungstemperatur ab^[10]. Während bei 1600 °C Pyrokohlenstoffkörper

[8] O. Vohler, P.-L. Reiser u. E. Sperk, Carbon 6, 397 (1968).
[9] J. C. Bokros, 9. Carbon Conference, Paper CP-inv., Boston 1969.

[10] J. C. Bokros u. R. J. Price, Carbon 6, 213 (1968).

mit einer Dichte von nur 1.35 g/cm^3 erhalten werden, liegt die geometrische Dichte (Raumgewicht) des bei ca. 2100°C abgeschiedenen Pyrographits zwischen 2.20 und 2.23 g/cm^3 .

Wegen der guten Ausrichtung der Schichtebenen zeigen Pyrographitformkörper eine ähnlich starke Anisotropie wie Einkristalle. So beträgt die Anisotropiezahldes spezifischen elektrischen Widerstandes (senkrecht/parallel) 1400 ; für die Wärmeleitfähigkeit liegt das Verhältnis parallel/senkrecht bei 440 . Wie beim Einkristall ist die Wärmeausdehnung in Richtung der Oberfläche negativ und senkrecht dazu stark positiv (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Eigenschaften von Pyrographitformkörpern.

	parallel zur Oberfläche	senkrecht zur Oberfläche
Raumgewicht (g/cm^3)		2.20
Elastizitätsmodul (kp/cm^2)	$2.5 \cdot 10^5$	—
Biegefestigkeit (kp/cm^2)	$1 \cdot 10^3$	—
Druckfestigkeit (kp/cm^2)	$1 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
Spez. elektr. Widerstand ($\text{Ohm mm}^2/\text{m}$)	5	$7 \cdot 10^3$
Wärmeleitfähigkeit ($\text{kcal m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{grad}^{-1}$)	350	0.8
Wärmeausdehnungskoeffizient (20 – 200°C) (grad^{-1})	$-0.8 \cdot 10^{-6}$	$+25 \cdot 10^{-6}$

Durch uniaxiales Heißpressen von Pyrographit, gefolgt von einem Ausheilvorgang bei sehr hoher Temperatur unter leichtem Druck, konnte ein kristallographisch nahezu idealer Graphit erhalten werden^[11], bei dem die Anisotropiezahldes elektrischen Widerstandes bei 300°K 4000 betrug; sie stieg bei Abkühlung auf 4.2°K sogar auf 90000 .

Wegen ihrer starken Anisotropie können Pyrographitformkörper allerdings nur in begrenzter Dicke hergestellt werden. Die derzeit erreichbare Maximaldicke liegt bei Plattenmaterial bei 10 mm ; bei Rohren ist sie dem Krümmungsradius proportional: Wandstärke/Krümmungsradius = 0.05 . Körper mit scharfen Kanten oder größeren Wandstärken können durch nachträgliche Bearbeitung oder durch Zusammensetzen aus dünneren Pyrographitplatten hergestellt werden.

Die starke Anisotropie des Pyrographits, seine erhöhte Resistenz gegen erosive und oxidative Beanspruchung, verbunden mit dem hohen Emissionskoeffizienten und dem hohen Sublimationspunkt des Kohlenstoffs, bieten große Vorteile z.B. beim Einsatz als Raketendüsen, als Wiedereintauchspitzen von Raumfahrzeugen, für die Rumpfspitzen und Flügelkanten von Raumgleitern oder als Schutzhülle. Durch die hervorragende Leitfähigkeit parallel zu den a,b-Ebenen des Graphitkristalls wird die Wärme gut über die Oberfläche verteilt, und die Abstrahlung sowie auch die Ablation erfolgen über die gesamte Oberfläche. Dahinterliegendes Konstruktionsmaterial wird dank der isolierenden Wirkung in Richtung der c-Achse thermisch abgeschirmt. Kompakte Pyrographitplatten werden vielfach verwendet, wenn eine sehr gleichmäßige Verteilung der Wärme über eine Fläche erzielt werden soll. Mit Vorteil wird Pyrographit auch in Elektronenröhren eingesetzt^[12].

Pyrographit-Legierungen, z.B. mit B, Si, Hf und Co erhält man, wenn man der gasförmigen Kohlenstoff-

[11] I. L. Spean, A. R. Ubbelohde u. D. A. Young, Second Conference on Industrial Carbon and Graphite, London 1965, S. 123, Society of Chemical Industry, London 1966.

[12] J. M. Osepchuk u. J. E. Simpson, 9. Carbon Conference, Paper CA-18, Boston 1969.

verbindung eine organische Verbindung des Legierungsbildners in Dampfform zugibt. Besonders bekannt ist die Pyrographit-Bor-Legierung, die sich durch höhere Elastizität, geringere Oxidierbarkeit, größeren Isolationswert senkrecht zu den Schichtebenen und durch Erhöhung der ohnedies hohen Festigkeit des Pyrographits auszeichnet.

4. Kohlenstofffolien und -membranen

Bekanntlich können zwischen die Schichten gut geordneter Graphitkristalle Fremdatome eingelagert werden. Man erhält dabei die Graphit-Einlagerungsverbindungen, z.B. das Graphitkalium, das Graphithydrogensulfat oder das Graphitoxid^[13–16]. Beim Graphitoxid befinden sich Sauerstoff- und Hydroxygruppen zwischen den Kohlenstoffschichten. Bereits um 1890 hatte Luzi gefunden, daß Graphitoxid thermisch auf mehr als das hundertfache Volumen expandiert werden kann. Ein neueres Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung flexibler Graphitfolien beruht darauf, daß dieses Expandat komprimiert wird^[17].

Als Ausgangsmaterial dient im allgemeinen möglichst grobkristalliner Naturgraphit hoher Reinheit. Der

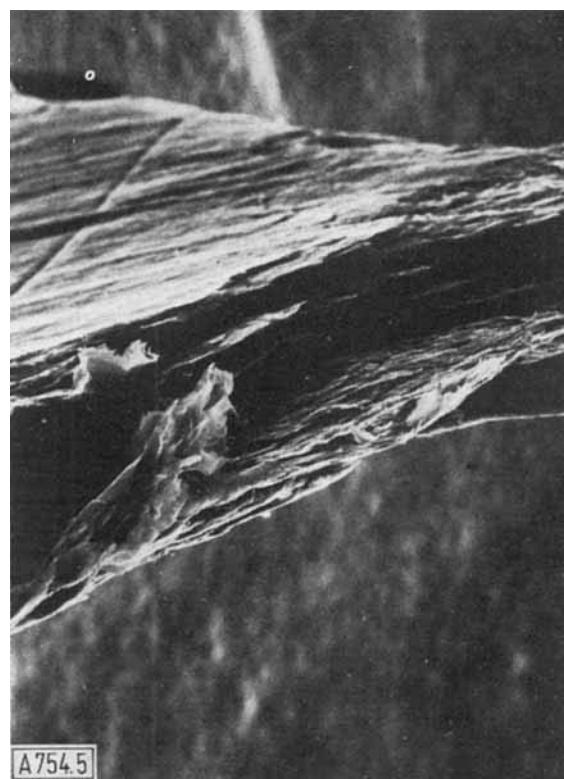


Abb. 5. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Bruchstelle einer Kohlenstofffolie (Vergrößerung 125-mal). Die Aufnahme wurde hergestellt im Labor für Raster-Elektronen-Mikroskopie Dr. H. Klingele, München.

[13] W. Luzi, Naturwissenschaften 64, 224 (1892).

[14] U. Hofmann u. A. Frenzel, Ber. disch. chem. Ges. 63, 1251 (1930).

[15] U. Hofmann u. E. König, Z. anorg. allg. Chem. 234, 311 (1937).

[16] H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 206, 407 (1932).

[17] J. H. Shane, R. J. J. Russel u. R. A. Bochman, Franz. Pat. 1395964 (1963), High Temperature Materials.

Graphit wird mit rauchender Salpetersäure oder einem Schwefelsäure/Salpetersäure-Gemisch oxidiert und anschließend hydrolysiert. Erhitzt man nun das Graphitoxid nach dem Trocknen innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde auf etwa 1000 °C, so zersetzt es sich explosionsartig. Die freiwerdenden Gase weiten das Graphitgitter senkrecht zu den Schichtebenen auf mehr als das Hundertfache auf. Die nunmehr voneinander getrennten Kohlenstoffschichten des Graphitgitters werden durch mechanischen Druck fest miteinander verbunden; es resultieren gasdichte, flexible, stark anisotrope Kohlenstofffolien mit einer Dichte von etwa 1.1 g/cm³. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 5) zeigt die ausgeprägte Schichtstruktur dieses Materials.

Diese Folien werden ohne Bindemittel hergestellt; sie bestehen aus reinem Kohlenstoff und sind deshalb bis über 3000 °C in inerter und reduzierender Atmosphäre oder im Vakuum beständig. Bemerkenswert ist wiederum die starke Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften. Die Anisotropiezahll des spezifischen elektrischen Widerstandes ist sogar größer als beim Pyrographit (vgl. Tabelle 3). Parallel zur Oberfläche ist die elektrische Leitfähigkeit mit der von gut geordnetem

- d) in der Elektrochemie und Elektrotechnik, z.B. als Flächenheizleiter: hohe Anisotropie von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit;
- e) als Auskleidungen von Chemieapparaten: sehr flexibel, korrosionsfest, gas- und flüssigkeitsdicht;
- f) als Folien für Berstscheiben: gas- und flüssigkeitsdicht, korrosionsfest, wärmebeständig.

Der expandierte Graphit kann auch – unter Verwendung von geringerem Druck – ohne Bindemittel zu porösen Schäumen (Dichte 0.05–0.1 g/cm³) verpreßt werden. Diese Schäume können dann beim Einsatz weiter komprimiert werden.

Auch selbstklebende oder mit Kunststoffen kaschierte Graphitfolien sind bereits im Handel. Inzwischen wurden auch Kohlenstoffmembranen entwickelt, die nur wenige µm dick sind. Diese Membranen sind wegen ihrer geringen Dicke durchscheinend, aber trotzdem gas- und flüssigkeitsdicht.

Bei ihrer Herstellung geht man ebenfalls von Graphitoxid aus, das in wässriger Suspension zu einem thixotropen Gel verarbeitet wird. Dieses Gel wird auf gut polierten Oberflächen abgeschieden. Nach sehr vorsichtigem Trocknen erhält man daraus eine Membran aus Graphitoxid, die im Wasserstoffstrom oberhalb 500 °C reduziert wird^[18]. Die entstandene Kohlenstoffmembran, die ein stark gestörtes Graphitkristallgitter hat, wird oberhalb 2500 °C graphitiert; dabei steigt die Dichte auf 1.8–2.2 g/cm³. Solche Kohlenstoffmembranen werden z.B. als Dialysefolien bei der Meerwasserentsalzung verwendet.

Tabelle 3. Eigenschaften von Kohlenstofffolien.

	parallel zur Oberfläche	senkrecht zur Oberfläche
Raumgewicht (g/cm ³)		0.9–1.1
Spez. elektr. Widerstand (Ohm mm ² /m)	8	$4 \cdot 10^4$
Wärmeleitfähigkeit (kcal m ⁻¹ h ⁻¹ grad ⁻¹)	150	3
Permeabilitätskoeffizient (Luft) (cm ² /s)	–	$< 10^{-6}$

Elektrographit vergleichbar. Hervorgehoben werden muß die Gas- und Flüssigkeitsdichtheit dieser Folien bis zu höchsten Temperaturen. Ferner sind Graphitfolien wesentlich oxidationsfester als die meisten Elektrographite. Ihre Oberfläche ist sehr glatt und abriebfest. Der flexible Graphit wird in Form von Folien in Stärken von 0.1 bis 0.3 mm gefertigt. Diese Folien werden direkt verwendet oder zu Schichtstoffen (Laminaten) von mehreren mm Stärke weiterverarbeitet, die mit carbonisierbaren Kunstharzbindemitteln verbunden werden können. Dichte Preßkörper lassen sich jedoch auch ohne Bindemittel herstellen. Sie gleichen dann in ihrer Korrosions- und Wärmebeständigkeit sowie den thermischen und elektrischen Eigenschaften den Folien. Wegen ihrer größeren Dicke sind sie jedoch nicht mehr hoch flexibel.

Graphitfolien und Lamine haben sich schon in mehreren Einsatzgebieten ausgezeichnet bewährt:

- a) als korrosionsfeste Dichtungen (Flachdichtungen und Stopfbuchspackungen) für sehr tiefe und bis zu höchsten Temperaturen: hohe Wärmeleitfähigkeit und deshalb gute Wärmeableitung, selbstschmierend, dicht mit und ohne Kühlung, lange Lebensdauer, keine Wartung, korrosionsbeständig;
- b) für die Auskleidung von Preß- und Gießformen: glatte Oberfläche, geringe Reibung, dicht, abriebfest;
- c) als Strahlungsschirme in Hochtemperaturöfen: gutes Reflexionsvermögen, gute Wärmeleitfähigkeit parallel zur Oberfläche in Verbindung mit schlechter Wärmeleitfähigkeit senkrecht dazu;

5. Glasartiger Kohlenstoff

Bei der Verkokung von Steinkohlenteerpechen oder Rückständen der Erdöldestillation werden Kokse erhalten, die bei anschließender Graphitierungsbehandlung oberhalb 2500 °C in mehr oder weniger gut geordneten Graphit übergehen. Dreidimensional vernetzte Kunstharze hingegen zersetzen sich, ohne eine flüssige Phase zu durchlaufen; sie ergeben daher schlecht graphitierende Kohlenstoffe. Auch nach Erhitzen auf etwa 2800 °C bleiben die Kristallite klein (z.B. $L_a \approx 70 \text{ \AA}$, $L_c \approx 30 \text{ \AA}$ ^[19]). Der Schichtebenenabstand beträgt noch 3.44 Å gegenüber 3.354 Å bei einem gut geordneten Graphit.

Der erhaltene Kohlenstoff ist sehr hart und ähnelt auch in Dichtheit und Bruchverhalten dem Glas; man nennt ihn deshalb „glasartigen Kohlenstoff“.

Dieser Kohlenstoff weist in seiner Struktur kleine Bereiche graphitähnlicher Schichten auf, die über zahlreiche Vernetzungsstellen verbunden sind. Der große Anteil vernetzender C-Atome ist die Ursache für die Nichtgraphitierbarkeit des glasartigen Kohlenstoffs und für seine Isotropie.

Die Dichte des glasartigen Kohlenstoffs ist sehr gering (ca. 1.5 g/cm³). Trotzdem ist seine Gasdichtheit hervorragend; die Permeabilität – massenspektrome-

[18] J. Maire, H. Colas u. P. Maillard, Carbon 6, 555 (1968).

[19] F. C. Cowlard u. J. C. Lewis, J. Materials Sci. 2, 507 (1967).

trisch mit Helium bestimmt – liegt bei $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ und damit in der gleichen Größenordnung wie die von Silicatgläsern [20].

Glasartiger Kohlenstoff ist wesentlich fester und steifer als konventionelle Kohlenstoffe und Graphite (Tabelle 4). Seine elektrische und thermische Leitfähigkeit ist mit der von Kunstkohle vergleichbar.

Tabelle 4. Eigenschaften von glasartigem Kohlenstoff.

Raumgewicht (g/cm ³)	1.45–1.50
Porenvolumen (Vol.-%)	<1
Elastizitätsmodul (kp/cm ²)	$2.6 \cdot 10^5$
Biegefestigkeit (kp/cm ²)	700
Spez. elektr. Widerstand (Ohm mm ² /m)	50
Wärmeleitfähigkeit (kcal m ⁻¹ h ⁻¹ grad ⁻¹)	3
Wärmeausdehnungskoeffizient (grad ⁻¹)	$3 \cdot 10^{-6}$
Permeabilitätskoeffizient (Luft) (cm ² /s)	10^{-11}

Wegen seiner wenigen zugänglichen Poren und seiner hohen Dictheit ist der glasartige Kohlenstoff sehr korrosionsbeständig. Alkalimetalle greifen ihn aber unter Bildung von Einlagerungsverbindungen an, ebenso carbidbildende Metalle [19].

Zur Herstellung von glasartigem Kohlenstoff werden Vorkondensate, z. B. von Phenol- oder Furanharzen, mit Katalysatoren versetzt und in Formen mit sehr glatten Oberflächen vergossen und gehärtet. Das Material wird danach den Formen entnommen und nach einem genau einzuhaltenden Aufheizschema carbonisiert. Die dabei auftretende Schrumpfung ist stark, aber genau definiert und isotrop, so daß Formkörper mit einer Genauigkeit der Abmessungen von $\pm 0.5\%$ hergestellt werden können. Wegen seiner Härte kann glasartiger Kohlenstoff nur mit Diamant-Werkzeugen oder nach der Ultraschall-Technik bearbeitet werden. Deshalb ist es zweckmäßiger, das ausgehärtete Harz vor der Carbonisierung unter Berücksichtigung der weiteren Schrumpfung zu bearbeiten [21].

Der glasartige Kohlenstoff wird in Form von Platten, Rohren, Tiegeln, Schiffchen usw. mit Wandstärken von ca. 3 mm gefertigt. Er hat vor allem im Laboratorium schon eine Reihe von Anwendungen gefunden. Die Ähnlichkeit seines Ausdehnungskoeffizienten mit dem mancher Borosilikatgläser gibt die Möglichkeit, beide Materialien dauerhaft zu verbinden. Da glasartiger Kohlenstoff von den meisten Metallschmelzen nicht benetzt wird, kann er auch in der Metallurgie als Schmelziegel verwendet werden, ferner als Einleitungsrohr für korrosive Gase in geschmolzene Metalle und als Verdampferschiffchen für die Metallbedampfung. Glasartiger Kohlenstoff hat eine hohe Erosionsfestigkeit und wird deshalb u. a. auch als Raketenauskleidung erprobt [22].

6. Hochporöser Kohlenstoff, Schaumkohlenstoff

Kohlenstoffkörper, die bis zu 75% ihres Volumens aus offenen Poren sehr einheitlicher Struktur bestehen lassen sich aus mikrokristalliner Cellulose ohne Bindemittel herstellen [23, 24].

[20] S. Yamada u. H. Sato, Nature (London) 193, 261 (1962).

[21] Franz. Pat. 1475809 (1966), Carbone Lorraine.

[22] Chem. Engng. 76, Nr. 27, S. 38 (1969).

[23] O. Vohler u. R. Martina, Allg. prakt. Chemie 17, 500 (1966).

Diese homöoporösen Kohlenstoffkörper wurden in erster Linie als Elektrodenmaterialien für die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie in elektrochemischen Brennstoffzellen entwickelt. Wegen der sehr gleichmäßigen Poren sind diese Elektroden hoch belastbar.

Kohlenstoffkörper mit wesentlich höherem Porenvolumen (Schaumkohlenstoffkörper) werden durch Carbonisieren geschaumter Kunstharze erhalten. Als Ausgangsmaterialien dienen offenporige Kunstharz-Hartschäume. Es bieten sich grundsätzlich zwei Typen an:

a) Ein Gerüst aus einem Schaum, der bei der Pyrolyse nur eine geringe Kohlenstoffausbeute liefert, z. B. ein Schaum auf Basis Polyurethan, der mit einem kohlenstoffspendenden Kunstharz, z. B. einem Phenolharz, imprägniert wurde [25].

b) Ein Schaum aus einem Kunstharz, das selbst eine relativ hohe Koksausbeute liefert, z. B. einem Phenolharzschaum [26, 27].

Die durch Carbonisierung erhaltenen Schaumkohlenstoffe sind außerordentlich leicht; ihre Dichte beträgt nur etwa 0.05 g/cm³. Die prozentuellen Abnahmen von Volumen und Gewicht entsprechen sich, so daß der Schaumkohlenstoff das gleiche Raumgewicht aufweist wie der verwendete Kunstharzschaum. Schaum-

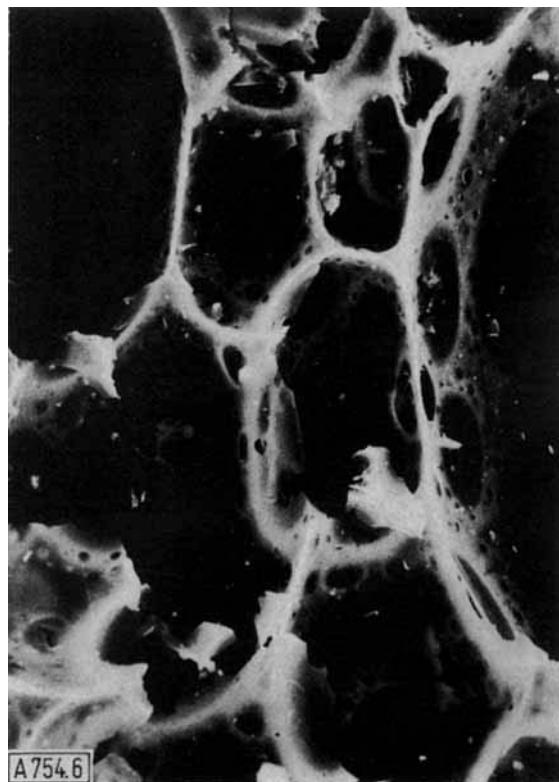


Abb. 6. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Bruchstelle von Schaumkohlenstoff (Vergroßerung 250-mal). Die Aufnahme wurde hergestellt im Labor für Raster-Elektronen-Mikroskopie Dr. H. Klingele, München.

[24] O. Vohler, R. Martina, M. Schmid u. F. Königsheim, DBP 1254520 (1964), SIGRI.

[25] Franz. Pat. 1388818 (1963), Carbone Lorraine.

[26] W. D. Ford, US-Pat. 3121050 (1960), Union Carbide Corporation.

[27] B. R. Atkins, Brit. Pat. 1016449 (1963), Nobrac Carbon.

kohlenstoff ist aus sehr dünnen Kohlenstoffzellwänden aufgebaut (vgl. Abb. 6); er kann bis über 3000 °C unter Inertgas oder Vakuum eingesetzt werden.

Ganz hervorragend ist sein Wärmedämmvermögen (vg. Tabelle 5); das Wärmedämmvermögen von geschäumten Kunstharzen ist nur geringfügig besser (Wärmeleitfähigkeit ca. 0.03 kcal m⁻¹ h⁻¹ grad⁻¹). Kunststoffschäume können aber nur unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur, d. h. im allgemeinen unter 180 °C, eingesetzt werden.

Tabelle 5. Eigenschaften von Schaumkohlenstoff.

Raumgewicht (g/cm ³)	0.055–0.065
Porenvolumen gesamt (Vol.-%), davon offen (Vol.-%)	97 95
Elastizitätsmodul (kp/cm ²)	1200
Druckfestigkeit (kp/cm ²)	4.8
Spez. elektr. Widerstand (Ohm mm ² /m)	5500
Wärmeleitfähigkeit (kcal m ⁻¹ h ⁻¹ grad ⁻¹)	0.04
Wärmeausdehnungskoeffizient (20–200 °C) (grad ⁻¹)	2.1 · 10 ⁻⁶
(20–1000 °C) (grad ⁻¹)	2.5 · 10 ⁻⁶
Permeabilitätskoeffizient (cm ² /s)	≈ 10 ²

Schaumkohlenstoff übertrifft das Wärmedämmvermögen von Schamotte um das Dreißigfache und wiegt darüber hinaus nur etwa 1/20. Bezogen auf das gleiche Gewicht ist das Wärmedämmvermögen von Schaumkohlenstoff somit sechshundertfach besser.

Die Druckfestigkeit des hochporösen Schaumkohlenstoffs ist relativ gering. Sie lässt sich jedoch durch Variation des Ausgangsmaterials oder der Verschäumung ohne weiteres erhöhen; dabei steigt allerdings auch die thermische Leitfähigkeit. Durch Imprägnierung, z.B. mit Pyrokohlenstoff, kann die Druckfestigkeit auf 1000–2500 kp/cm² erhöht werden; die thermische Leitfähigkeit nimmt dabei etwa den zehnfachen Wert an (ca. 0.35 kcal m⁻¹ h⁻¹ grad⁻¹) [28].

Das wichtigste Einsatzgebiet für Schaumkohlenstoff ist die Isolation, und zwar bis zu hohen und höchsten Temperaturen. Er dient außerdem als Filter für korrosive Medien und für Fritten zur gleichmäßigen Verteilung von Gasen in Reaktionsgemischen. Ferner wird er als Trägermaterial für Katalysatoren eingesetzt. Schließlich dient er für feuerhemmende Sandwich-Konstruktionen.

7. Kohlenstoff-Fasermaterialien

Als erstem gelang es um 1880 *Edison*, Fäden aus Cellulosematerial zu verkoken und daraus Kohlenstofffäden für die neu entwickelten Glühlampen herzustellen.

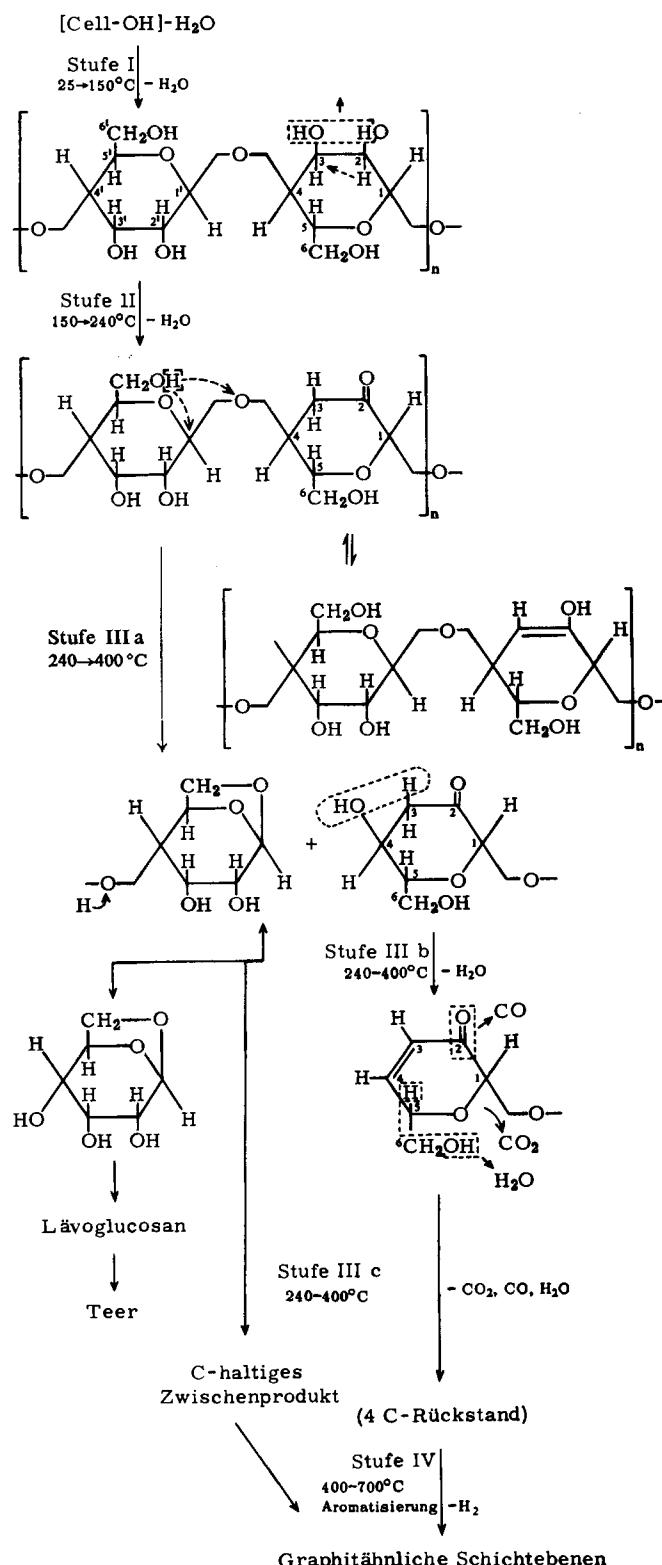
Diese ersten Kohlenstofffäden hatten nur geringe mechanische Festigkeit und waren nicht sehr flexibel. 1959 wurden erstmals flexible Kohlenstofffasern und -gewebe, die damals gerade im Laboratoriumsmaßstab verfügbar waren, in der Fachliteratur vorgestellt [29, 30]. Als Ausgangsmaterial diente ebenfalls Cellulose, jetzt in Form von Rayon.

[28] B. Lersmacher, DGLR-Jahrestagung Bremen 1969, Vortrag Nr. 57.

[29] Metal Progr. 75, 115 (1959).

[30] J. A. Mock, Mat. Design Engng. 49, 149 (1959).

1961 hat *Shindo* den thermischen Abbau von Polyacrylnitrilfasern untersucht und gefunden, daß dieses Material – besonders nach einer Voroxidation – mit guten Kohlenstoffausbeuten zu hervorragend festen Kohlenstofffasern führt [31]. Auf diesen Arbeiten baut



Schema 1. Thermischer Abbau der Cellulose [38, 39].

Stufe I: Desorption von physikalisch adsorbiertem H_2O ; Stufe II: Abspaltung von chemisch gebundenem H_2O ; Stufe III: Depolymerisation und Kettenauflösung unter Dehydrierung, Decarbonylierung und Decarboxylierung; Stufe IV: Dehydrierung, Demethanisierung.

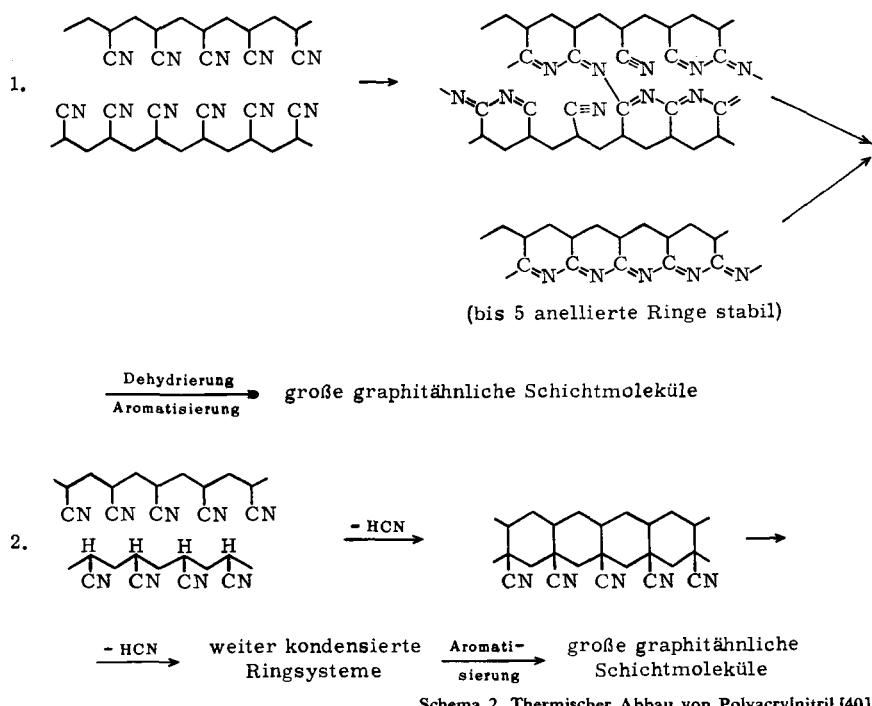
[31] A. Shindo: Studies on Graphite Fiber. Rep. Government Ind. Res. Inst., Osaka, Nr. 317 (1961).

vor allem die Entwicklung hochfester und hochsteifer Kohlenstoffäden in Farnborough auf [32].

Daneben wurde der thermische Abbau anderer Ausgangsmaterialien untersucht, z.B. von tierischen Fasern [33], Polyvinylacetat [34], Polyvinylalkohol [35], Pyrolyseprodukten des Polyvinylchlorids [36], Copolymeren aus Vinylchlorid, Vinylestern und Vinylalkohol [37], Furfurylalkoholkondensaten und in neuerer Zeit Phenolformaldehydkondensaten.

jeder Celluloseeinheit erhält man schließlich im Mittel vier C-Atome, die unter Aromatisierung graphitische Schichten bilden.

Polyacrylnitril als Ausgangsmaterial wird vor dem thermischen Abbau bei 200 bis 300 °C mit Sauerstoff behandelt. Dabei treten Vernetzung und Cyclisierung ein; es bildet sich eine Struktur aus kondensierten Dihydropyridinringen. Oberhalb 350 °C wird der Stickstoff als Ammoniak oder Cyanwasserstoff abgespalten.



Schema 2. Thermischer Abbau von Polyacrylnitril [40].

Im allgemeinen sind nur solche Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Kohlenstofffasern geeignet, die folgenden grundsätzlichen Anforderungen genügen:

1. Bei der Pyrolyse soll die Faserform erhalten bleiben, d.h. das Material darf bei Temperaturerhöhung nicht schmelzen, oder es muß sich unterhalb des Schmelzpunktes pyrolytisch abbauen lassen.
2. Das Kohlenstoffskelett soll sich leicht in eine zweidimensionale Graphitstruktur umwandeln lassen.
3. Die Pyrolyse soll ohne wesentliche Abgabe kohlenstoffhaltiger flüchtiger Anteile erfolgen.

Diese Voraussetzungen erfüllen Cellulose und vernetzbare Polymere wie Polyacrylnitril. Nach *Tang* und *Bacon* wird die Cellulose wie in Schema 1 abgebaut [38, 39].

Die Dehydratisierung wird durch Behandeln mit Phosphaten, Boraten, Vanadaten usw. gefördert. Aus

Oberhalb 600 °C tritt unter Dehydrierung weitere Vernetzung zu großflächigen graphitähnlichen Schichtmolekülen ein. IR-spektroskopisch belegte Reaktionen sind in Schema 2 zusammengestellt.

Die Kohlenstoff-Fasermaterialien verbinden aufgrund ihrer Faserstruktur die Kennwerte von Kohlenstoffkörpern (geringer Dampfdruck bis zu hohen Temperaturen, hoher Sublimationspunkt, chemische Beständigkeit) mit charakteristischen Textileigenschaften wie Flexibilität, Elastizität und geringem Gewicht.

7.1. Kohlenstofffilze, -wolle und -gewebe

Unterwirft man Textilien aus organischen Fasern einer entsprechenden Temperaturbehandlung, so werden die organischen Substanzen schließlich restlos in Kohlenstoff umgewandelt, wobei die textile Form erhalten bleibt. Auf diese Weise können Filze, Wolle und Gewebe aus Kohlenstoff hergestellt werden [41]. Kohlenstoffgewebe werden in besonderen Fällen auch durch Verweben von fertigen Kohlenstoff-Endlosfäden (s. Abschnitt 7.2) hergestellt.

Als Ausgangsmaterialien werden im allgemeinen Textilien aus Cellulosefasern, für spezielle Zwecke auch

[32] *W. Watt, L. N. Phillips u. W. Johnson*, *Engineer* 815, 221 (1966).

[33] *E. Sperk, O. Vohler, F. Jeitner u. V. Gierth*, *DBP 1255629 (1963)*, *SIGRI*.

[34] *A. Shindo*: Highly crystallite-oriented Carbon Fibers from Polymeric Fibers. *ACS Polymer Preprints* Vol. 9, No. 2, 1327 (1968).

[35] *A. Shindo*, *Symp. on Carbon*, Tokio 1964.

[36] *S. Otani*, *Carbon* 3, 31 (1965).

[37] *Brit. Pat. 1177739 (1967)*, *Wacker*.

[38] *M. M. Tang u. R. Bacon*, *Carbon* 2, 211 (1964).

[39] *R. Bacon u. M. M. Tang*, *Carbon* 2, 221 (1964).

[40] *E. Bähr*: *Hochtemperaturbeständige Kunststoffe*. Hanser, München 1969.

[41] *O. Vohler u. E. Sperk*, *Ber. dtsch. keram. Ges.* 43, 199 (1966).

Tabelle 6. Eigenschaften von Kohlenstoff- und Graphitfilzen.

	SIGRATHERM FA 5 G		SIGRATHERM F 1/3		SIGRATHERM FD 400	
	Kohlenstoff	Graphit	Kohlenstoff	Graphit	Kohlenstoff	Graphit
Flächengewicht (g/m ²)	200	180	330	280	350	320
Raumgewicht (g/cm ³)	0.05	0.05	0.20	0.17	0.08	0.08
Wärmeleitfähigkeit (20 °C) (kcal m ⁻¹ h ⁻¹ grad ⁻¹)	0.05	0.10	0.08	0.15	0.05	0.30
Quadratwiderstand (Ohm)	3.5	1.5	2	0.2	0.5	0.1
Zugfestigkeit (kp/cm ²)	0.5	0.3	4	1.5	1	0.5
Reißdehnung (%)	25	20	15	5	10	5

aus vollsynthetischen Fasern wie Polyacrylnitril verwendet. Aus diesen Fasern können jedoch nur genadelte Filze hergestellt werden, die relativ locker sind. Für dichtere Kohlenstofffilze bieten sich als Rohmaterial gewalkte Filze aus tierischen Fasern an, in erster Linie aus Schafwolle. Wie Abbildung 7 zeigt, bleibt auch nach der Carbonisierung die schuppenartige Struktur der Wollfäden erhalten.

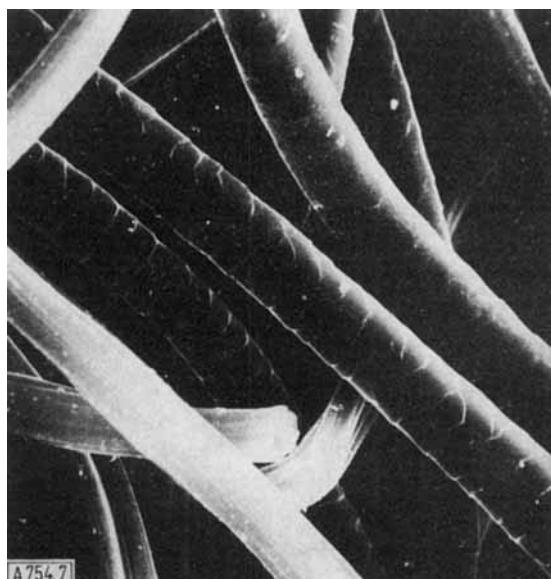


Abb. 7. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Kohlenstofffilz auf Basis Schafwolle (Vergrößerung 1250-mal). Die Aufnahme wurde hergestellt im Labor für Raster-Elektronen-Mikroskopie Dr. H. Klingele, München.

Die Temperaturbehandlung der Textilien erfolgt im allgemeinen in drei Stufen:

erste Stufe (bis etwa 300 °C): Vorverkokung,

zweite Stufe (bis etwa 1000 °C): Verkokung,

dritte Stufe (bis über 2500 °C): Graphitierung.

In der ersten Stufe wird das Fasermaterial zu bereits schwarzen Produkten abgebaut. Dabei muß zum Teil durch Vernetzungsagentien ein Erweichen oder gar Schmelzen vor dem chemischen Abbau verhindert werden. Bei Polyacrylnitril wird z.B. Luftsauerstoff verwendet, für tierische Fasern wurde ein besonderes Verfahren entwickelt^[33]. Man kann die thermische Zersetzung auch in hochsiedenden Flüssigkeiten^[42,43]

[42] G. R. Hogg jr. u. J. L. Allison, DAS 1234608 (1963), Great Lakes Carbon.

[43] M. T. Cory, DOS 1469250 (1963), Basic Carbon.

[44] C. L. Gutzeit, DAS 1272801 (1965), Hitco.

[45] R. O. Moyer jr., D. R. Ecker u. W. J. Spry jr., US-Pat. 3333926 (1963), Union Carbide Corp.

oder in halogen- oder stickstoffmonoxidhaltiger Atmosphäre^[44,45] durchführen.

In der zweiten Stufe wird das vorverkokte Material unter Luftausschluß bis zum elementaren Kohlenstoff abgebaut.

Diese Kohlenstofffilze, -wolle und -gewebe können bereits für die meisten Anwendungsfälle eingesetzt werden. Für spezielle Zwecke werden die Materialien in einer dritten Stufe noch bis über 2500 °C erhitzt (Graphitierung). Die so entstehenden Produkte werden Graphitfilze, -wolle und -gewebe genannt, obwohl kristallographisch keine ausgeprägte Graphitstruktur vorliegt.

Durch die große Palette an Ausgangsmaterialien können Produkte mit den verschiedensten Kombinationen von Eigenschaften erzeugt werden, wie Tabelle 6 am Beispiel von Kohlenstoff- und Graphitfilzen zeigt.

So reicht z.B. die geometrische Dichte (scheinbare Dichte, Raumgewicht) dieser Filze von 0.05 bis 0.20 g/cm³. Die Filze mit den höheren Raumgewichten sind bei praktisch gleichem Wärmedämmvermögen steifer und können dadurch z.B. als freistehende Isolationschirme eingesetzt werden. Abbildung 8 soll das Isolationsvermögen dieser Kohlenstofffilze veranschaulichen.

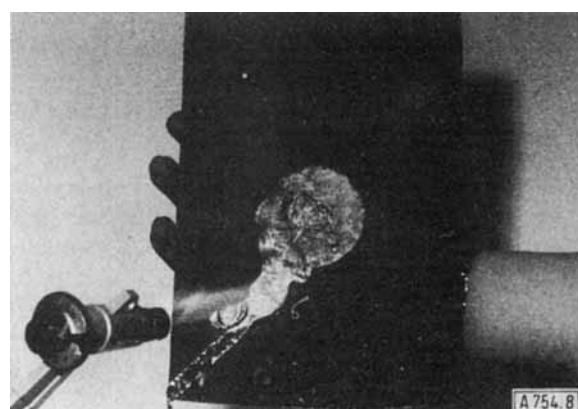


Abb. 8. Isolationsvermögen von Kohlenstofffilz (Aufschmelzen von Aluminium auf einer durch Kohlenstofffilz isolierten Hand).

Kohlenstoff- und Graphitfilze werden also vor allem für die thermische Isolation bis zu höchsten Temperaturen sowohl in Widerstands- als auch in Induktionsöfen eingesetzt. Sie sind billiger und wirksamer als metallische Schilde. Ihr Isolationsvermögen übertrifft auch das von Rußschüttungen.

Da das Raumgewicht nur einen Bruchteil des Schüttgewichtes von Kohlenstoffpulver beträgt, können entsprechend isolierte Öfen schneller aufgeheizt und abgekühlt werden. Darüber hinaus haben Filzschilder ausreichende Festigkeit, die bei Temperatursteigerung sogar noch zunimmt. Da sie mit Schere oder Messer zugeschnitten und mit Kohlenstoffaden

zusammengenäht werden können, sind Isolationen in allen gewünschten Formen schnell und leicht herzustellen. Das Material ist außerdem so einheitlich, daß sich keine Überhitzungsstellen bilden und im Ofeninnern einheitliche Temperaturen herrschen.

Ihre chemische Korrosionsbeständigkeit bietet weitere Einsatzmöglichkeiten: als Filtermaterial für korrosive Medien (Gase, Lösungen, Metallschmelzen), als Trägermaterial für Katalysatoren, als korrosionsfeste Auskleidungen im Chemieapparatebau, ferner — auch in metallisierter Form^[46] — als faserporöse Elektroden in Akkumulatoren und Brennstoffzellen.

Die elektrischen Eigenschaften der Kohlenstoff- und Graphitfilze gestatten einzigartige und neue Wege der Widerstandsheizung (flexibler als feinste metallische Leiter, Emissionsvermögen schwarzer Körper, sehr gute Wärmeabstrahlung, große Leistungsdichten, geringe Wärmekapazität, schnelles Aufheizen und Abkühlen).

Wegen der geringen Neutronenabsorption finden Kohlenstofffilze und -wolle auch in der Kerntechnik Anwendung^[47]. Kohlenstoff- und Graphitwolle, die aus Zellstoffwolle oder ähnlichen Rohmaterialien hergestellt wird, eignet sich vor allem als Packungsmaterial für Hochtemperaturisolierungen. Kohlenstoff- und Graphitgewebe werden im Prinzip wie die Filze verwendet, nur nicht als Isolationsmaterial.

Alle Kohlenstoff-Fasermaterialien haben jedoch den Nachteil, daß sie an Luft wegen ihrer Oxidierbarkeit bei über 300 °C nur beschränkt einsatzfähig sind. Ihre Hochtemperaturreigenschaften sind nur in inerter oder reduzierender Atmosphäre bis über 3000 °C voll nutzbar. Die Korrosions- und Erosionsbeständigkeit kann aber durch Pyrographit-, Carbid- oder Silicidschichten erhöht werden.

7.2. Kohlenstofffäden

Kohlenstofffilze, -wolle und dergleichen haben im allgemeinen keine hohe mechanische Festigkeit; der Graphiteinkristall besitzt jedoch wegen seiner starken kovalenten Bindung in Richtung der a,b-Ebenen einen extrem hohen Elastizitätsmodul von ca. $1 \cdot 10^7$ kp/cm² und eine Zugfestigkeit von etwa $1 \cdot 10^6$ kp/cm².

Nun ist bei der Fertigung von Kohlenstoff-Endlosfäden eine weitgehende Orientierung dieser a,b-Ebenen parallel zur Fadenachse zu erzielen, wenn man z.B. carbonisierte Rayonfäden bei ca. 2500 °C verstreckt^[48]. Durch eine Verstreckung um 50% steigt der Elastizitätsmodul z.B. von $1 \cdot 10^6$ auf $4 \cdot 10^6$ kp/cm². Gleichzeitig wird die Zugfestigkeit von etwa 100 auf 300 kp/mm² erhöht.

Bei Polyacrylnitrilfäden als Ausgangsmaterial wird die Verstreckung bereits zwischen 200 und 300 °C durchgeführt^[32]. Das Maximum ihrer Festigkeit erreichen Kohlenstofffäden aus Polyacrylnitril nach einer Temperaturbehandlung bis 1500 °C (vgl. Tabelle 7: hochfest). Bei weiterer Erhöhung der Behandlungs-temperatur steigt der Elastizitätsmodul stark an; die

Tabelle 7. Mechanische Eigenschaften von Kohlenstofffäden, kohlenstoffaserverstärkten Kunststoffen und anderen Werkstoffen.

	Zugfestigkeit (kp/cm ²)	Elastizitätsmodul (10 ³ kp/cm ²)	Reißlänge (km)	Spezifischer Elastizitätsmodul [a] (km)
<i>Fäden und Drähte</i>				
Kohlenstoff (Hochmodul)	21 000	4 200	110	22 000
Kohlenstoff (hochfest)	30 000	2 300	170	13 000
Bor (auf Wolfram)	30 000	3 800	115	14 500
Asbest	60 000	1 900	240	7 600
Glas	28 000	700	110	2 800
Stahl	42 000	2 100	53	2 650
Titan	20 000	1 200	44	2 600
Aluminium	1 700	700	6	2 600
<i>Werkstoffe</i>				
Kohlenstofffaser/ Kunstharz-Verbundkörper (V _f = 0.5) [b]	8 400	2 100	54	13 600
Glasfaser/ Kunstharz-Verbundkörper (V _f = 0.5) [b]	9 000	500	50	2 800
Stahl	14 000	2 100	18	2 650

[a] Spezifischer Elastizitätsmodul = Elastizitätsmodul/Dichte.

[b] V_f = Füllfaktor (bezogen auf Volumenanteile).

Hochmodulfäden der Tabelle 7 wurden auf 2500 °C erhitzt. Eine zusätzliche Hochtemperaturverstreckung bei über 2500 °C bringt eine weitere Steigerung von Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit.

Die Zugfestigkeit hochfester Kohlenstofffäden wird nur noch von der der Asbestfasern und Graphitwhisker übertroffen.

Ihren enormen Vorteil gegenüber Metallen zeigen aber Kohlenstofffäden bei Betrachtung der spezifischen, d.h. auf gleiches Gewicht bezogenen Festigkeiten und Elastizitätsmoduli. Die spezifische Zugfestigkeit entspricht der Reißlänge, d.h. der Minilänge eines Fadens oder Drahtes, bei der er unter seinem eigenen Gewicht reißt. Der hochfeste Kohlenstofffaden besitzt eine Reißlänge von 170 km. Wie Tabelle 7 zeigt, haben Metallfäden nur einen Bruchteil dieser Reißlänge.

Der entscheidende Vorteil der Kohlenstofffäden liegt jedoch in ihrer extrem hohen Steifigkeit, ausgedrückt durch den Elastizitätsmodul. Der Elastizitätsmodul hochverstreckter Kohlenstofffäden wird lediglich von dem der Graphitwhisker übertroffen. Der spezifische Elastizitätsmodul des Hochmodul-Kohlenstofffadens ist achtmal so groß wie der eines Metalldrahtes.

Die Kohlenstofffäden werden in Tauen mit 2000 bis 10000 Einzelfäden hergestellt. In den Einzelfäden mit einem Durchmesser von etwa 8 µm sind die zweidimensional geordneten Graphitschichtebenen parallel zur Fadenachse ausgerichtet. Ähnlich wie bei Textilfäden sind größere kristalline Bereiche zu übermolekularen Strukturen zusammengelagert; sie zeigen im Elektronenmikroskop eine fibrilläre Struktur in Form bändchenförmiger, weitgehend parallel zur Faserachse gerichteter Bezirke.

Kohlenstofffäden werden in erster Linie zur Herstellung hochfester und hochsteifer Verbundwerkstoffe verwendet, die in Abschnitt 7.4 behandelt werden.

[46] P. Faber, DAS 1299056 (1966), Rheinisch-Westfälische Elektrizitätswerke.

[47] K. Schoen, DAS 1242 766 (1965), AVR GmbH.

[48] G. E. Cranch u. J. S. Shinko, DOS 1469 492 (1963), Union Carbide Corp.

7.3. Kohlenstoffwhisker

Noch höhere Elastizitätsmoduli und Festigkeitswerte als bei den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Kohlenstoffäden können durch Kohlenstoffwhisker erreicht werden. Das sind haarförmige Kristalle aus Kohlenstoff von einigen Zentimetern Länge, deren Durchmesser (ca. $0.5\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$) wesentlich geringer ist als bei den Kohlenstoffäden. Da die Festigkeit von Fäden generell mit sinkendem Durchmesser stark ansteigt, werden mit diesen Kohlenstoffwhiskern die bisher höchsten Festigkeitswerte überhaupt erreicht: Zugfestigkeiten bis zu 2000 kp/mm^2 und Elastizitätsmoduli bis zu $7\cdot 10^6\text{ kp/cm}^2$.

Erstmalig wurden Graphitwhisker Mitte der fünfziger Jahre von *Bacon* und *Bowman*^[49] erhalten, und zwar aus Graphitdampf durch eine starke Stromentladung. Die heute angewendeten Verfahren gehen jedoch von gasförmigen Kohlenstoffverbindungen aus. Unter sehr eng begrenzten Abscheidungsbedingungen kann man nämlich erreichen, daß der bei deren Pyrolyse gebildete Pyrokohlenstoff (vgl. Abschnitt 3) in Form von Whiskern wächst. Dabei entstehen zunächst sehr dünne Primärwhisker von ca. $0.01\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser^[50], die dann durch sekundäre Pyrokohlenstoffabscheidung verdicken. Die Schwierigkeiten bei der Whiskerherstellung liegen vor allem darin, dieses Sekundärwachstum zu unterdrücken. Dazu sind mehrere Wege beschritten worden, z. B. Zugabe von Katalysatoren zum pyrolyzierenden Gas^[51, 52]. Als sehr günstig hat sich die Abscheidung der Whisker unter starkem Temperatur- und Konzentrationsgefälle erwiesen^[53].

Alle diese Verfahren werden zur Zeit erst im Laboratoriumsmaßstab ausgeführt. Wegen ihrer hervorstechenden Festigkeitseigenschaften werden Kohlenstoffwhisker in Zukunft sicherlich für extrem beanspruchte Werkstücke verwendet werden, obwohl sie wesentlich kostspieliger bleiben werden als Kohlenstoffäden.

7.4. Kohlenstofffaserverstärkte Werkstoffe

Alle gebräuchlichen Metalle sind bei gleichem Gewicht etwa gleich steif; sie haben etwa den gleichen spezifischen Elastizitätsmodul. Dies ist eine inhärente Eigenschaft der Metalle und kann durch Legierungsbildung oder ähnliches nicht grundsätzlich verändert werden.

Wegen der geringeren Fehlstellen-Konzentration haben Drähte, Fäden und vor allem Whisker immer höhere Festigkeiten und Elastizitätsmoduli als kompakte Werkstoffe. Bei der Entwicklung neuer Werk-

[49] *R. Bacon u. J. C. Bowman*, Bull. Amer. physic. Soc. Ser. II, 2, 131 (1957).

[50] Siehe [5], S. 832.

[51] *H. F. Kauffmann, D. J. Griffiths u. J. S. Mackay*, US-Pat. 2796331 (1954), Pittsburgh Coke and Chemical Comp.

[52] *R. J. Diefendorf*, US-Pat. 3107180 (1961), General Electric Comp.

[53] *E. Fitzer u. H. G. Schlesinger*, DAS 1269933 (1966), SIGRI.

stoffe mit extrem hoher spezifischer Steifheit geht man deshalb von dünnen Fasern oder Drähten aus, die mit Matrixmaterialien zu Verbundwerkstoffen verarbeitet werden. Die Festigkeit solcher Verbundwerkstoffe ist etwa dem Volumenanteil der parallel zur Beanspruchungsrichtung ausgerichteten Fasern proportional.

Graphitwhisker sind zwar um eine Zehnerpotenz fester als Kohlenstoffäden; ihre gerichtete Einbettung in eine Matrix ist jedoch sehr schwierig. Beim Elastizitätsmodul ist außerdem der Unterschied zu den Kohlenstoffäden nicht so bedeutend.

Kohlenstoff-Endlosfäden hingegen lassen sich – ähnlich den Glasfasern – z. B. nach dem Wickelverfahren ohne weiteres mit Volumenanteilen von über 50% in eine Kunstarzmatrix einbetten. Es werden im allgemeinen Epoxidharze, aber auch Polyester- und Phenolharze verwendet. Abbildung 9 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Bruchstelle eines Kohlenstofffaser/Kunstharz-Verbundkörpers. Die gute Haftung der Kunstarzmatrix an der Faseroberfläche ist deutlich zu erkennen.

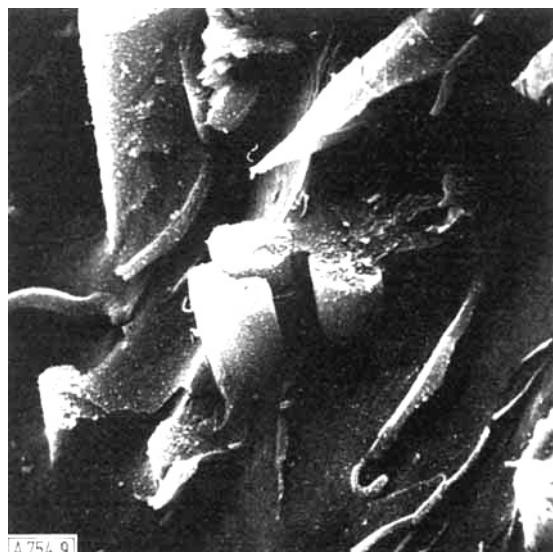


Abb. 9. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Bruchstelle eines Kohlenstofffaser/Kunstharz-Verbundkörpers (Vergrößerung 1250-mal). Die Aufnahme wurde hergestellt im Labor für Raster-Elektronen-Mikroskopie Dr. H. Klingele, München.

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, ist ein solcher Verbundkörper mit einem Füllfaktor von 0.5, d. h. bei 50 Vol.-% Fäden auf 50 Vol.-% Kunstarz, ebenso steif wie ein Stahlkörper gleicher Abmessungen; der spezifische Elastizitätsmodul beträgt jedoch das Fünffache des Wertes für Stahl. Das bedeutet, daß ein Bauteil aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff unter Belastung fünfmal schwächer verformt wird als ein vergleichbarer Stahlkörper.

Die hohe Steifigkeit der kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffe wird durch Abbildung 10 illustriert: Streifen gleicher Abmessungen aus Aluminium, glasfaserverstärktem Kunststoff, Stahl und kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff wurden mit dem gleichen Gewicht belastet. Es ist deutlich ersichtlich, daß der Stab aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff und der Stahlstab am wenigsten abgebogen werden; der

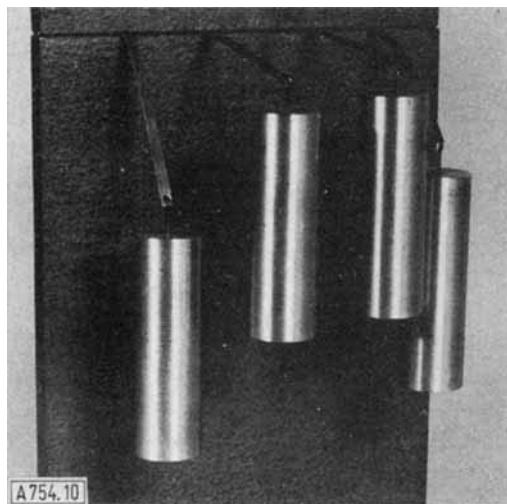


Abb. 10. Steifheit von Werkstoffen, von links nach rechts: Aluminium, kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff, Stahl, glasfaserverstärkter Kunststoff.

Stahlstab wiegt aber fünfmal mehr als das Kohlenstofffaser-Produkt.

Kohlenstofffaser-Systeme werden außerdem durch Feuchtigkeit nicht beeinträchtigt. Von besonderem Vorteil ist auch ihre gute elektrische und thermische Leitfähigkeit.

Man wird diese Systeme insbesondere dort einsetzen, wo hohe Festigkeit und hohe Steifigkeit bei geringem Gewicht benötigt werden, also bei schnell rotierenden Bauteilen und

im Flugzeug- und Fahrzeugbau. Beispiele sind Turbinenschaufeln im Rolls-Royce-Mantelstromtriebwerk RB 211, Hochlast-Düsengehäuse, Kanten von Flugzeug-Tragflächen und Böden in Flugzeugen (in Kombination mit Wabenstrukturen).

Außerhalb der Luft- und Raumfahrttechnik bieten sich weitere Anwendungsmöglichkeiten, z.B. große Zentrifugen, Spinn- und Webereimaschinen, Sportwagenkarosserien, Bergsteigerausrüstungen sowie Maste für Segelboote.

Die Einsatztemperatur kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffe wird durch die begrenzte Wärmebeständigkeit der Kunstharze beschränkt. Wesentliche Vorteile werden hier Kunstharze mit höherer Wärmebeständigkeit wie Polyimide und Polyimidazole bieten. Die Wärmebelastbarkeit der Verbundkörper wird sich durch Verwendung von Gläsern oder Metallen als Matrixmaterialien weiter erhöhen lassen^[54, 55]. Kohlenstofffaserverstärkte Kohlenstoffkörper schließlich sind in inerter oder reduzierender Atmosphäre bis 3000 °C beständig. Allerdings ist ihre Herstellung noch im Versuchsmaßstab.

Die Weiterentwicklung dieser neuen faserverstärkten Hochtemperaturwerkstoffe wird den Kohlenstofffasern umfassende Anwendungsmöglichkeiten erschließen.

Eingegangen am 11. März 1970 [A 754]

[54] D. H. Bowen, R. A. J. Sambell, K. A. D. Lambe u. N. J. Maitlingley, DAS 1925009 (1968), U.K.A.E.A.

[55] A. A. Baker u. R. J. Bache, Brit. Pat. 1177301 (1968), Rolls Royce.

Kunststoffgalvanisieren in Theorie und Praxis

Von Kurt Heymann, Wolfgang Riedel und Günter Woldt^[*]

Galvanisierte Kunststoffe verbinden viele Vorzüge von Kunststoffen und Metallen: zum niedrigen Gewicht und der einfachen Formgebung des Kunststoffs kommen Glanz, Härte und elektrische Leitfähigkeit des Metalls. Wesentlich bei allen Verfahren zur Kunststoffgalvanisierung ist eine Vorbehandlung, die das Haften der Metallhaut auf der Kunststoffoberfläche gewährleistet. Das Beizaktivieren stellt ein neues, verkürztes und wirtschaftlicheres Verfahren der Kunststoffgalvanisierung dar.

1. Einleitung

Die stürmische Entwicklung des Kunststoff-Verbrauchs in den letzten 20 Jahren ist in erster Linie auf die bequeme und unproblematische Art der Formgebung zu Gebrauchsgegenständen zurückzuführen. Dies kam den Ansprüchen der industriellen Verbraucher auf Vielgestaltigkeit der Typen und Formen sehr zugute, ohne daß dabei die Herstellungskosten wesentlich gestiegen wären, wie dies beispielsweise bei der Metallverarbeitung der Fall ist.

[*] Dr. K. Heymann, Dipl.-Phys. W. Riedel und Dr. G. Woldt
Schering AG, Galvanotechnik
1 Berlin 65, Postfach 59

Aus diesem Grunde nahm man auch Nachteile, die in der Farbabstimmung, der elektrostatischen Anziehung von Staubteilchen und in der relativ weichen Oberfläche gespritzter Thermoplasten lagen, in Kauf.

Diese „Werkstoffe nach Maß“, wie die Kunststoffe manchmal bezeichnet werden, bieten dem Chemiker ein weites Betätigungsfeld. Durch die Art der Monomeren, der Polymerisationsbedingungen und der Pigmentierung sowie die Möglichkeit der Glasfaserverstärkung, um nur einige Beispiele zu nennen, können die Polymeren den verschiedensten Verwendungszwecken angepaßt werden. Aber dennoch steht der Kunststoff in Konkurrenz mit dem althergebrachten Werkstoff Metall.