

Birgit Glasmacher, Marc Müller

7 Verbundwerkstoffe

- 7.1 Einführung
- 7.2 Matrixwerkstoffe
- 7.3 Varianten der Verbundwerkstoffe
 - 7.3.1 Faserverstärkte Verbundwerkstoffe
 - 7.3.2 Partikel- und plättchenverstärkte Verbundwerkstoffe
 - 7.3.3 Poröse Verbundwerkstoffe
- 7.4. Herstellung von Verbundwerkstoffen

Zusammenfassung Verbundwerkstoffe, auch als Komposite bezeichnet, sind in der Regel aus zwei oder mehr Grundwerkstoffarten aufgebaut. Das Ziel ist hierbei, die vorteilhaften Eigenschaften der Ausgangswerkstoffe zu kombinieren und die Compositeigenschaften optimal auf die Anwendung einzustellen. Ein Komposit ist in der Regel aus einer kontinuierlichen Phase (Matrix) und einer oder mehreren diskontinuierlichen Phasen (Verstärkung; engl. reinforcement) aufgebaut. Die diskontinuierliche Phase kann als Fasern (Polymer-, Glas- oder Kohlenstofffasern), Partikel oder Plättchen (Kalziumphosphate) vorliegen, weshalb man auch von faser- oder partikelverstärkten Kompositen spricht. Als Matrixwerkstoffe werden häufig thermoplastische Polymere verwendet. Komposite finden vorwiegend zur Herstellung von Osteosyntheseimplantaten, Gelenkendoprothesen oder Knochenzement Anwendung. Die jeweiligen Herstellungsverfahren umfassen sowohl manuelle (Handlaminieren) als auch industriell etablierte Verfahren (Formpressen).

Abstract Composite materials consist of two or more basic materials, with the aim of combining their beneficial properties to adjust the composite properties to the specific requirements. A composite is typically made of a continuous phase (matrix) along with one or more discontinuous phases (reinforcement), which can be made of fibres (polymer fibres, glass fibres or carbon fibres), particles, or platelets (calcium phosphates). This is why they are also known as fibre- or particle-reinforced composites. The matrix materials are often thermoplastic polymers. Composites are commonly used to manufacture osteosynthesis implants, joint endoprosthesis or bone cement. The manufacturing techniques include manual methods (hand lay-up) and industrially established methods (compression moulding).

7.1 Einführung

Die ersten Bestrebungen zur Entwicklung und Herstellung kompositer Materialien fanden in den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts statt. Ein **Verbundwerkstoff** (Komposit; *engl. composite*) lässt sich auf verschiedene Arten definieren, wobei er zunächst als **Verbindung** aus mindestens zwei **Grundwerkstoffarten** (metallische, polymere, nichtmetallische anorganische Werkstoffe, ► Kap. I) galt. Diese Definition ist für heutige Maßstäbe zu eng gefasst. Mittlerweile werden Komposite als Verbundwerkstoffe aus zwei oder mehreren Bestandteilen angesehen, deren physikalische sowie chemische Eigenschaften sich stark voneinander unterscheiden [Chen 2015]. Die Bestandteile vom Kompositen sollten im **nano-, mikro-,** oder **makroskopischen** Bereich vorliegen und somit größer als Atome sein [Lakes 2015, Migliaresi 2013].

Der Begriff **Verbundwerkstoff** wird auch synonym für Komposite oder **Kompositwerkstoffe** gebraucht. Ein **Werkstoffverbund** hingegen stellt die **Kombination** unterschiedlicher Werkstoffklassen durch **Füge- oder Beschichtungstechniken** dar [VDI 5701]. Der Aufbau eines **Kompositwerkstoffs** beinhaltet in der Regel eine oder mehrere **diskontinuierliche Phasen**, die in eine **kontinuierliche Phase** eingebettet sind. Die kontinuierlich einbettende Phase wird in der Regel als **Matrix** bezeichnet (► Kap. I.1), wohingegen die diskontinuierliche Phase **Verstärkung** (*engl. reinforcement*) genannt wird [Migliaresi 2013].

In einigen Fällen kann die **diskontinuierliche Phase** aus **luftgefüllten Kavitäten** bestehen, wobei dann hier von **porösen Strukturen** oder **Schäumen** gesprochen wird (► Kap. I.7.3.3) [Lakes 2015, Migliaresi 2013].

Durch das beschriebene Vorgehen lassen sich die **Materialeigenschaften** des Komposits gezielt auf die **Anwendungen** einstellen bzw. gegenüber homogenen Materialien deutlich verändern, was einen der größten Vorteile der Komposite darstellt [Lakes 2015]. Es ist somit möglich, Komposite mit hoher **Steifigkeit** und **Festigkeit** herzustellen, welche gleichzeitig ein sehr geringes **Gewicht** aufweisen, oder aber Materialien mit einer hohen Dehnbarkeit [Lakes 2015, Chen 2015]. Durch Zugabe von **Partikeln** lässt sich beispielsweise **Schlagzähigkeit** oder die **Härte** spröder Materialien optimieren.

Die Eigenschaften der Komposite sind nicht nur von den Eigenschaften der **einzelnen Bestandteile**, deren **Verteilung** oder **Konzentration** abhängig, sondern auch von der Verbindung bzw. Haftung (*engl. interface*) zwischen den Bestandteilen.

Die Verbindung zwischen den jeweiligen Phasen darf, falls nicht explizit gefordert, im Rahmen der Anwendung **nicht degradieren**. Durch eine zu schwache oder geschwächte Verbindung zwischen Matrix und Verstärkung können die **mechanischen Festigkeiten** maßgeblich herabgesetzt werden und sogar geringer als die einer vergleichbaren homogenen Matrix ausfallen. [Migliaresi 2013, Lakes 2015].

Maßgeblich ist eine **gute Haftung** zwischen den unterschiedlichen **Phasen**, da hierdurch eine effiziente **Kraftübertragung** im Belastungsfall gewährleistet ist [Migliaresi 2013].

Der Einfluss auf die Materialeigenschaften durch Zugabe der Verstärkung ist stark an die **makroskopische Form** der Verstärkung gekoppelt. Die Art der Verstärkung hat neben der Konzentration einen großen Einfluss auf die späteren Eigenschaften des Komposits [Migliaresi 2013].

Verstärkungen werden in **Fasern, Partikel** (sphärisch, ellipsoid, polyedrisch, ungleichförmig) und **Plättchen** unterteilt (► Kap. I.7.3).

Fasern besitzen eine Geometrie, die im Vergleich zu ihrem **Querschnitt** eine um ein Vielfaches **größere Länge** aufweist. **Plättchen** sind hingegen in **zwei Dimensionen** in ihrer Länge ausgedehnt [Lakes 2015, Migliaresi 2013, Chen 2015].

Komposite lassen sich in Bezug auf ihre Verstärkung und Matrixwerkstoffe (► Kap. I.0) nach CHEN wie in ► Tab. I.7.1 dargestellt kategorisieren. In den folgenden Kapiteln werden die Verbundwerkstoffe entsprechend der enthaltenen Verstärkungen beschrieben.

Tab. I.7.1: Unterschiedliche Arten von Matrix- bzw. Verstärkungswerkstoffen für Komposite [Chen 2015].

Phase	Ausprägung
Matrix	<ul style="list-style-type: none"> · Polymermatrizen, welche am weitesten verbreitet sind. Hier werden in der Regel Fasern zur Verstärkung eingebunden. · Metallmatrizen, welche jedoch kaum verwendet werden · Keramikmatrizen, welche vor allem hinsichtlich des Verarbeitungsprozesses sehr anspruchsvoll sind
Verstärkung	<ul style="list-style-type: none"> · durch dispergierte Partikel verstärkte Komposite · durch kontinuierliche, ausgerichtete oder unausgerichtete Fasern verstärkte Monofilamentkomposite · durch kurze Faserstücke, welche ausgerichtet oder unausgerichtet sind, faserverstärkte Komposite · Multifilament- oder stukturell verstärkte Komposite, welche aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Ausprägungen (faserbasiert, partikelbasiert oder porös) bestehen

7.2 Matrixwerkstoffe

Als Matrix werden häufig **Polymere** und hier vorwiegend **Thermoplaste** verwendet. Hierzu zählen unter anderem Polysulfon (PSU), Polyetheretherketon (PEEK), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polymethacrylat (PMMA) (► Kap. I.5.2).

Typische Anwendungen sind **Fixierungen** von **Knochenbrüchen**, künstlicher **Gelenkersatz** sowie Knochenzement (► Kap. II.2). Verbundwerkstoffe mit **Hydrogelmatrix** werden häufig für den **Weichgewebeersatz** verwendet.

Zusätzlich können Matrixwerkstoffe aus **abbaubaren Polymeren** bestehen (► Kap. I.5.3), wodurch sich weitere Optionen hinsichtlich einer kontrollierten **Wirkstoff-** oder **Medikamentenfreisetzung** ergeben (► Kap. I.8.2). Durch die **Degradation** des Matrixwerkstoffes nimmt auch die mechanische Integrität und Festigkeit des Komposits ab, was die **Geweberegeneration** durch erhöhte **Lastübertragung** fördert [Migliaresi 2013].

7.3 Varianten der Verbundwerkstoffe

7.3.1 Faserverstärkte Verbundwerkstoffe

Faserverstärkte Verbundwerkstoffe zeigen in der Regel anisotropes Materialverhalten. Durch Erstellung von Laminatstrukturen können Steifigkeit und Festigkeit gesteigert werden. Sie weisen bei deutlich reduziertem Gewicht vergleichbare oder sogar höhere Werte als die von Stahl auf [Migliaresi 2013, Lakes 2015].

Anisotropes Materialverhalten beschreibt die Richtungsabhängigkeit z. B. der mechanischen Eigenschaften eines Materials. Unter anderem zeigen biologische Gewebe und faserverstärkte Materialien dieses Verhalten.

Werden **ausgerichtete Fasern** senkrecht zu ihrer **Ausrichtung** belastet, verschlechtern sich die Eigenschaften des Werkstoffverbundes drastisch und sind vergleichbar mit denen der Matrix.

Es ist zwingend erforderlich, die **Belastungsrichtung** bei der Anwendung von faserverstärkten Kunststoffen zu kennen.

Alternativ können **Verbundwerkstoffe** mit **unausgerichteten Fasern** für Belastungsfälle in unterschiedliche Richtungen verwendet werden. In diesem Fall lässt sich der E-Modul E eines solchen Verbundes in erster Näherung über folgende Formel berechnen:

$$(1.6) \quad E = \frac{E_v V_v}{6} + E_m$$

mit E_v ... E-Modul der Verstärkung, V_v ... Volumenanteil der Verstärkung und E_m ... E-Modul der Matrix.

Als mechanische Eigenschaften faserbasierter Komposite aus Kohlenstofffasern und Epoxidharz in Zugrichtung gibt SCHWARTZ für unausgerichtete Fasern einen E-Modul von 46 GPa und eine Festigkeit von 579 MPa an. Durch Ausrichtung der Fasern steigen die Werte auf 215 GPa bzw. 1240 MPa [Schwartz 1992].

Faserverbundwerkstoffe können kontinuierliche Fasern oder kurze Faserfragmente enthalten. Verbundwerkstoffe mit Faserfragmenten lassen sich mittels industrieller Fertigungsverfahren wie dem Spritzguss herstellen [Lakes 2015]. Kritisch ist die **Freilegung** der Fasern bei Materialversagen ► Abb. I.7.1).

Eine **Freilegung** der Faser kann einerseits auf ein **Versagen** der **Fasern** (Bruch, Knick) oder des **Matrixwerkstoffes** aufgrund zu hoher Belastung zurückgeführt werden. Andererseits sind auch Fehler in der **Einbettung** der Fasern in die Matrix möglich [Lakes 2015, Migliaresi 2013].

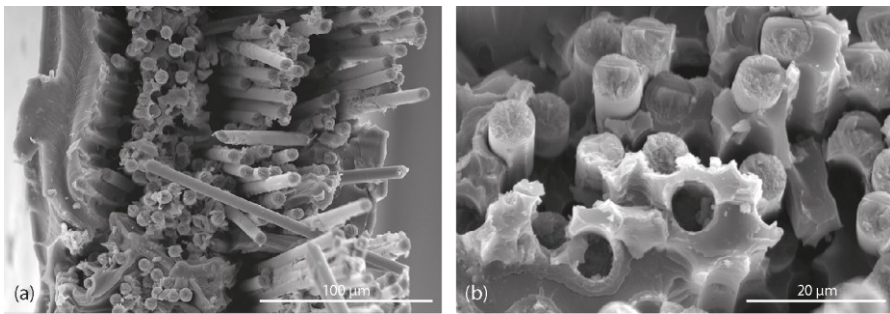


Abb. I.7.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kryobruchs. Hierbei wird das Material standardisiert in tiefkalten Temperaturen bis zum Bruch belastet, wodurch die Qualität der Einbettung überprüft wird. Das Material zeigt eine hohe Anzahl an verstärkenden Fasern (a), welche in eine Polyamidmatrix eingebettet sind (b).

Zur Herstellung von Medizinprodukten haben sich vor allem **Kohlenstofffasern** ► Kap. I.4.5), **Polymerfasern** ► Kap. I.5.2) und **Glasfasern** als vorteilhaft erwiesen. Verbundwerkstoffe aus **Kohlenstofffasern** besitzen durch ihre hohe **Zugfestigkeit** (bis zu 4,5 GPa), kombiniert mit ihrer niedrigen **Dichte** (1,7 ... 2,1 g/cm³), hervorragende Voraussetzungen für die Herstellung komplexer **orthopädischer Prothesen** ► Kap. II.2 & ● Band 10, Kap. 3, 5). Scher- oder Torsionsbelastungen sollten für diese **Verbundwerkstoffe** vermieden werden, da sie in diesem Fall ein eher **sprödes** und **brüchiges Materialverhalten** zeigen. **Polymerfasern** weisen, verglichen mit Kohlenstofffasern, geringere mechanische Eigenschaften auf. Sie bieten jedoch den Vorteil der Verwendung von **abbaubaren Polymeren** und damit der Herstellung **poröser Strukturen** ► Abb. I.7.2). Faserverbundwerkstoffe aus **Glasfasern** besitzen ebenfalls vorteilhafte **mechanische Eigenschaften** bei gleichzeitig geringem Gewicht. Weiterhin zeigen sie eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber hohen bzw. niedrigen Temperaturen sowie feuchten und korrosiven Medien [Migliaresi 2013].

7.3.2 Partikel- und plättchenverstärkte Verbundwerkstoffe

Keramische Partikel, eingebettet in **polymere Matrixwerkstoffe**, erhöhen maßgeblich die Härte des Verbundwerkstoffs. Die Verbesserung der Eigenschaften hängt hierbei direkt von der **makroskopischen Form** der Verstärkung ab und ist für Plättchen am größten.

Werden **Partikel** als Verstärkung genutzt und liegen diese homogen verteilt in der Matrix vor, zeigt der Verbundwerkstoff in der Regel ein **isotropes Materialverhalten**.

Kalziumphosphate wie **Trikalziumphosphat** (TCP) oder **Hydroxylapatit** (HA) finden häufig Anwendungen, da sie zu einer guten **Integration** des Materials in den **Knochen** führen (► Kap. I.4.4) [Migliaresi 2013]. Weiterhin werden keramische Partikel für die Herstellung von **Dentalimplantaten** in **Harze** oder zur Verankerung entsprechender Implantate in Knochenzement (► Kap. II.2.3.3 & II.5) eingebracht [Lakes 2015, Chen 2015]. Für die Herstellung von **Nanokompositen** kommen zudem **Kohlenstoffnanoröhrchen** (*engl. carbon nanotubes*), Siliziumdioxid- oder Hydroxylapatitpartikel zum Einsatz. **Kohlenstoffnanoröhrchen** besitzen aufgrund ihrer geringen Partikelgröße ein sehr hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis. Hierdurch resultiert eine vergleichsweise große Kontaktfläche zwischen Matrix und Verstärkung, wodurch bereits geringe Mengen dieser Nanopartikel die Eigenschaften des Verbundes maßgeblich beeinflussen [Migliaresi 2013].

Ein Beispiel eines plättchenverstärkten Werkstoffs stellt Perlmutter dar (● Band 1, Kap. 7). Künstliche perlmuttähnliche Strukturen aus Aluminiumoxidkeramiken, Hydroxylapatit und PVA wurden von DEVILLE beschrieben [Deville 2007]. WIENECKE untersuchte diese Perlmutterstruktur für Gelenkkomponenten, welche mittels gerichteter Erstarrung und Gefrietrocknung aus Al_2O_3 in Chitosanlösung mit PMMA hergestellt wurden [Wienecke 2014].

7.3.3 Poröse Verbundwerkstoffe

Lüftgefüllte Kavitäten führen neben einer starken **Reduzierung** der Dichte auch zu einer Abnahme der **Festigkeit** und **Steifigkeit** des Materials. Durch die Einbringung einer **offenporösen Strukturierung** entsteht eine starke Erhöhung des **Oberflächen-Volumenverhältnisses**. Hierdurch kann vor allem das **Einwachsen** von Gewebe und damit die **Verankerung** am Anwendungsort verbessert werden.

Die Eigenschaften eines porösen **Verbundwerkstoffes** unterscheiden sich maßgeblich bezüglich des Zustands vor und nach der **Zell-/Gewebeinfiltration**.

Generell berechnet sich der E-Modul eines porösen Werkstoffs näherungsweise über folgende Formel [Lakes 2015]:

$$(1.7) \quad E = E_m V_m^2$$

mit E_m ... E-Modul der Matrix und V_m ... Volumenanteil der Matrix [0;1].

7.4 Herstellung von Verbundwerkstoffen

Im Rahmen der Herstellung von Verbundwerkstoffen müssen sowohl die Anforderungen der Matrixwerkstoffe als auch die der eingebrachten **Verstärkungswerkstoffe** berücksichtigt werden. Hierzu werden im Folgenden die Prozesse des **Handlaminierens**, des **Wickelfahrens**, des **Pressens** und des **Spritzgusses** betrachtet.

Das **Handlaminieren** verwendet **dünne Folien**, welche bis zu 50 ... 60 Vol.% Fasern enthalten, die wiederum in einer entsprechenden Matrix eingebettet sind.

Ein häufig genutztes, wenn auch aufwendiges, Herstellungsverfahren von **Faser-verbundwerkstoffen** stellt das **Handlaminieren** dar.

Die Fasern können bereits innerhalb dieser Folien in einer **Vorzugsrichtung** ausgerichtet oder im Bereich von 0 ... 90° versetzt angeordnet sein (► Abb. 1.7.2) Sie werden in eine definierte Geometrie geschnitten und mit einer Schicht Harz überzogen. Dieser Prozess wird bis zur gewünschten Anzahl an Schichten wiederholt, wobei optional ein Winkelversatz von Schicht zu Schicht erzeugt werden kann.

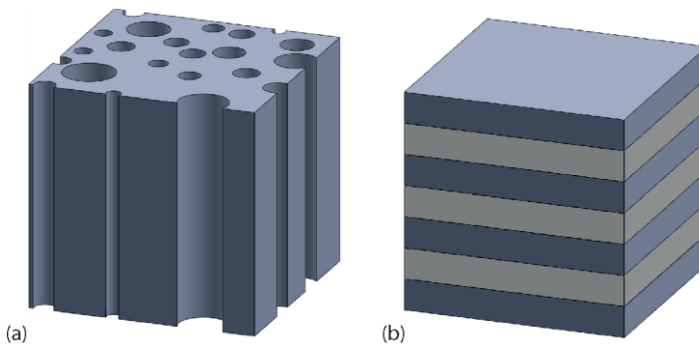


Abb. 1.7.2: Beispielhafte Möglichkeiten der Kompositherstellung: Tunnelartige Porenstrukturen können durch ausgerichtete, lösliche Faserwerkstoffe hergestellt werden **(a)**. Laminatstrukturen werden unter anderem durch Folien mit schichtweise unterschiedlich ausgerichteten Fasern, hier durch unterschiedliche Grautöne angedeutet, hergestellt **(b)**.

Die Compositeigenschaften lassen sich sowohl durch die **Anzahl der Schichten** als auch durch deren **Anordnung** anpassen.

In einer **Vakuumkammer** wird die eingeschlossene Luft entfernt sowie die Struktur zusätzlich verdichtet. Durch eine anschließende **Hitzebehandlung** härtet das Harz schließlich aus.

Weiterhin ist es möglich, Faserfilamente durch unterschiedliche **Wickelfahren** zu verarbeiten. Die **Filamente** werden hierzu durch ein **Bad** mit entsprechenden **Harzen** geführt und beispielweise auf einer **Welle** aufgewickelt. Die entstandene Struktur wird ebenfalls durch eine **Hitzebehandlung** ausgehärtet.

Durch das **Wickelverfahren** lassen sich sehr effizient **Hohlzylinder** mit **hohen Festigkeiten** für Anwendungen als Marknägel oder Bänder herstellen (► Kap. II.2.3).

Beim **Formpressen** werden vorgefertigte Harzmatten unter **hohem Druck** und bei hoher **Temperatur** in speziellen Formen zusammengepresst. Hierdurch entsteht eine Laminatstruktur. Zur Herstellung von Kompositen mittels **Strangpressen** werden Fasern zunächst mit einem entsprechenden Harz benetzt und anschließend durch eine Düse geführt. Strangpressen eignet sich sehr gut für die Herstellung von röhren- oder stabförmigen Strukturen. **Spritzgussverfahren** nutzen in der Regel flüssige **Harz-Fasergemische** zur Herstellung von beispielsweise Osteosyntheseplatten oder **Schrauben** (► Kap. II.2.3). Diese werden durch eine Düse mit hohem Druck in eine entsprechende Form gespritzt und innerhalb dieser bei hoher Temperatur ausgehärtet [Migliaresi 2013].

Testfragen

1. Definieren Sie den Begriff Komposit!
2. Wo liegt der Unterschied zu einem Werkstoffverbund?
3. Woraus sind Komposite aufgebaut?
4. Was sind Vor- und Nachteile von Kompositen?
5. Welche Kategorien von Kompositen kennen Sie?
6. Was ist eine Verstärkung, und woraus kann sie bestehen?
7. Welche Werkstoffe werden häufig als Matrix genutzt?
8. Nennen und beschreiben Sie Verfahren zur Herstellung von Kompositen!
9. Skizzieren Sie den Aufbau eines Komposits!
10. Was versteht man unter porösen Kompositen?

Quellenverzeichnis

- Chen Q, Thouas G: Composite Biomaterials. In: Chen Q, Thouas G (Hrsg.): Biomaterials. Boca Raton: Fla. CRC Press 2015: 385–408.
- Deville S, Saiz E, Tomsia AP: Ice-templated porous alumina structures. Acta Materialia 55(2007): 1965–1974.
- Lakes RS: Composite Biomaterials. In: Bronzino JD, Peterson DR (Hrsg.): Biomedical engineering fundamentals. Boca Raton: Fla. CRC Press 2015: 31.1–31.14.
- Migliaresi C: Composites. In: Ratner BD (Hrsg.): Biomaterials science. Waltham: Academic Press 2013: 223–241.
- Schwartz MM: Composite materials handbook. 2. ed. New York: McGraw-Hill 1992.
- Wienecke S: Gerichtet erstarrte Schichtstrukturen mit hierarchischem Aufbau. Dissertation Universität Hannover. 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier Verlag 2014.

Verzeichnis weiterführender Literatur

- Schwartz MM: Composite materials handbook. 2. ed. New York: McGraw-Hill 1992.

Richtlinien

Verein Deutscher Ingenieure: VDI Richtlinie 5701 Biomaterialien in der Medizin – Klassifikation, Anforderungen und Anwendungen. Berlin: Beuth Verlag 2016.

Abbildungsquellen

Abb. I.7.1 mit freundlicher Genehmigung des Instituts für Mehrphasenprozesse, Leibniz Universität Hannover

Abb. I.7.2 eigene Darstellung