

## Herstellung einer neuen Generation oxidkeramischer Spezialfasern für den Einsatz in Hochleistungswerkstoffen (IGF 16098 N)

**Autoren** Dr. Bernd Clauß  
Dr. Christina Bauder  
Dipl.-Ing. Gerhard Kurz

**Erschienen** 18.10.2011

### Einleitung und Problemstellung

Keramikfasern sind essentielle Bestandteile von Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (Ceramic Matrix Composites oder CMCs). Oxid-Oxid-Verbundwerkstoffe mit oxidischem Matrixmaterial (z.B. Korund oder Mullit) und oxidkeramischen Fasern finden zunehmend Interesse als Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen unter oxidierenden Bedingungen. Andere CMC-Werkstoffe, in denen Carbonfasern oder nichtoxidische Kermamikfasern (SiC) verwendet werden, können in Anwendungsfeldern, in denen oxidierende Atmosphäre herrscht, nur eingeschränkt eingesetzt werden.

Keramische Verbundwerkstoffe haben ungewöhnlich hohe Bruchdehnungen und Schadens-toleranz – sie weisen nicht das von konventionellen Keramiken bekannte Spröbruchverhalten auf. Dadurch sind sehr dünnwandige bruchzähe Strukturen mit extremer Temperaturwechselbeständigkeit herstellbar.

Einsatzmöglichkeiten werden z. B. dort gesehen, wo Hochleistungs-Metalllegierungen an Grenzen stoßen was die mechanische Belastbarkeit und die Temperaturbeständigkeit anbetrifft. Neben Luft- und Raumfahrtanwendungen werden vor allem Vorteile in den Bereichen Brenner- und Turbinenbau gesehen. Zusätzlich erschließen sich mit den Materialien auch interessante Anwendungen im Bereich normaler Temperaturen z.B. als Knochenersatzmaterialien.

Wichtiges Qualitätskriterium der Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen ist die Langzeit- (Temperatur)-Beständigkeit (mehrere tausend Stunden bei  $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ). Hier besteht dringender Optimierungsbedarf bei den Fasern und den daraus hergestellten Flächengebilden. Die derzeit kommerziell verfügbaren oxidkeramischen Endlosfasern erfüllen die Anforderungen bezüglich Langzeitbeständigkeit nicht bzw. sind für die angestrebten Einsatzbereiche zu teuer.

## Zielsetzung

Ziel des Vorhabens war es, oxidische Keramikfasern basierend auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  und weiteren oxidischen Komponenten in einem kostengünstigen Prozess so herzustellen, dass diese zum einen optimal zu keramischen Verbundwerkstoffen verarbeitet werden können und zum anderen die für die entsprechenden Anwendung geforderten Langzeitbeständigkeiten aufweisen. Hauptzielrichtung war die Herstellung einer Faser, die durch Gefügeoptimierung bis  $1300^{\circ}\text{C}$  langzeitstabil ist.

## Ergebnisse

Die Strukturuntersuchungen der polykristallinen Korund-Keramikfasern ergeben, dass die selbst hergestellten Korund-Keramikfasern, mit unterschiedlichen Mengen an Silicium und Magnesium als Sinteradditive, eine Korund-Kristallstruktur aufweisen. Die Sinteradditive sind homogen in der Korund-Phase verteilt, so dass auch an den Korngrenzen keine Anreicherung der Sinteradditive festgestellt werden kann. Abhängig vom Brennprozess und der Menge an Sinteradditiven haben die untersuchten Korund-Keramikfasern Korngrößen zwischen 150 nm und 600 nm.

Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter im Brennprozess zeigen, dass die verschiedenen Parameter die mikrostrukturelle Entwicklung der Korund-Keramikfaser unterschiedlich stark beeinflussen. So haben die Heizraten bis zur Bildung der metastabilen Aluminiumoxid-Phase und nach deren Bildung keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Korund-Keramikfaser. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Heizrate bis  $600^{\circ}\text{C}$  langsam genug gewählt wird, dass keine Pyrolysegase in der Faser eingeschlossen werden.

Seite 2 von 6

Haltetemperaturen (850 - 950°C) und Haltezeiten (0 - 30 min) im Bereich der Bildung des metastabilen Aluminiumoxides hingegen beeinflussen die mikrostrukturelle Entwicklung der Korund-Keramikfaser. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Haltetemperatur und Haltezeit eine Strukturvergrößerung der metastabilen Phase stattfindet. Lange Haltezeiten bei 900°C und 950°C führen zum Versintern des metastabilen Aluminiumoxides, was sich nachteilig auf die Umwandlung in Korund und dessen mikrostrukturelle Entwicklung auswirkt. Die Untersuchungen zeigen, dass eine thermische Vorbehandlung von 10 min bei 850°C eine optimale mikrostrukturelle Entwicklung induziert, die bei entsprechendem Sinterprozess zu den besten Festigkeiten der Korund-Keramikfaser führt. Neben der thermischen Vorbehandlung im Bereich der Aluminiumoxid-Bildung hat die Sintertemperatur einen großen Einfluss auf die mikrostrukturelle Entwicklung und die Festigkeit der Korund-Keramikfaser. Mit steigender Sintertemperatur nimmt die Korngröße der Korund-Körner exponentiell zu. Die Sintertemperatur beeinflusst nicht nur die Korngröße der Keramikfasern, sondern auch das Gefüge. Dabei ist der Einfluss auf die Veränderung des Gefüges auch abhängig von der thermischen Vorbehandlung. Aufgrund der Einflüsse von Sintertemperatur und thermischer Vorbehandlung auf die mikrostrukturelle Entwicklung der Korund-Keramikfaser kann eine maximale Festigkeit bei Raumtemperatur mit  $2100 \pm 200$  MPa bei einer thermischen Vorbehandlung von 10 min bei 850°C und einer Sintertemperatur von 1375°C erreicht werden. Alle vorgenannten Befunde beziehen sich auf Korund-Keramikfasern mit  $\text{SiO}_2$  und MgO als Sinteradditive.

Es wurden außerdem Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Art und Menge der Sinteradditive (Si und Mg) in Korundfasern verändert wurde. Diese Untersuchungen zeigen, dass Sinteradditive die Mikrostruktur und die daraus resultierenden Fasereigenschaften beeinflussen. Während die Veränderung der Parameter im Brennprozess die Kornmorphologie und das Gefüge der polykristallinen Korund-Keramikfasern vergleichsweise gering beeinflusst, haben die Sinteradditive einen sehr starken Einfluss auf die Mikrostruktur. Bei gleichem Herstellungsprozess der Korund-Keramikfaser haben Si-arme (94 ppm Silicium) und Korund-Keramikfasern mit MgO (94 ppm Silicium und 0,5 Gew% MgO) deutlich größere Körner als hochreine und Korund-Keramikfasern mit  $\text{SiO}_2$  und MgO (0,7 Gew%  $\text{SiO}_2$ , 0,5 Gew% MgO). Ursache hierfür ist, dass die unterschiedlichen Mengen an Sinteradditiven die Korngrenzenmobilität beim Kornwachstum beeinflussen, indem sie die Diffusionsgeschwindigkeit der  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen hemmen oder beschleunigen. Die Kornmorphologie wird ebenfalls durch die Sinteradditive beeinflusst. Im hochreinen Korund sind die Körner globular und stark facettiert, die anderen Korund-Typen haben weniger symmetrisch geformte Körner. Auch das thermische Verhalten und die Entwicklung der Porosität der Korund-Keramikfaser werden durch die Sinteradditive verändert.

Wie in der Literatur beschrieben, nimmt die Porosität der Korund-Keramikfasern mit steigender Menge an Silicium zu und mit steigender Menge an Magnesium ab. Die großen Unterschiede in der Mikrostruktur machen sich auch in den Fasereigenschaften bemerkbar. Die geringsten Festigkeiten weisen die hochreine und die Si-arme Korund-Keramikfasern mit 1000 - 1300 MPa (abhängig vom Brennprozess) auf. Etwas bessere Festigkeiten hat die Korund-Keramikfaser mit MgO, die bei den meisten Brennprozessen Festigkeiten zwischen 1100 - 1400 MPa hat und bei einer thermischen Vorbehandlung mit 10 min bei 900°C und 1400°C Sintertemperatur ein Maximum von 1600 ± 200 MPa aufweist. Die mit Abstand besten Festigkeiten hat die Korund-Keramikfaser mit SiO<sub>2</sub> und MgO. Bei vergleichbaren Brennprozessen liegen die Festigkeiten dieser Fasern mindestens 200 MPa höher als die Fasern der anderen Korund-Typen.

Da für die Anwendung von Korund-Keramikfasern in keramischen Verbundwerkstoffen (CMCs) nicht nur die Festigkeit bei Raumtemperatur ausschlaggebend für deren Eignung als Faserverstärkung ist, sondern auch ihr Hochtemperaturverhalten, wurden Untersuchungen zum Kornwachstum und Hochtemperaturkriechverhalten durchgeführt.

Auslagerungen bis zu 100 h bei 1200°C zeigen, dass die Fasern der verschiedenen Korund-Typen bei dieser Temperatur eine stabile Mikrostruktur haben und es zu keinem Festigkeitsverlust kommt. Als Vergleich wurde bei diesen Auslagerungsversuchen ebenfalls die kommerzielle Faser Nextel 610 untersucht, da diese Faser in CMCs Anwendung findet. Für diese Faser wurde bereits bei 1200°C geringes Kornwachstum festgestellt.

Auslagerungen bei 1300°C ergeben, dass die Korund-Keramikfaser mit SiO<sub>2</sub> und MgO bei 100 h anomales Kornwachstum und die hochreine Korund-Keramikfaser starkes Kornwachstum aufweist, so dass diese beiden Fasern bei 1300°C nicht langzeithochtemperaturstabil sind. Die Si-arme, die Korund-Keramikfaser mit MgO und die Faser Nextel 610 zeigen beide starkes Wachstum.

Ab 1400°C zeigen alle untersuchten Fasern sehr starkes Kornwachstum, was mit einem großen Festigkeitsverlust einhergeht, so dass sie bei dieser Temperatur nicht mehr langzeithochtemperaturstabil sind.

Bezüglich der Temperaturbeständigkeit kann zusammenfassend gesagt werden, dass mit dem im Vorhaben hergestellten Fasern eine Verbesserung der Beständigkeit bis 1200°C gegenüber kommerziellen Korundfasern erhalten werden konnte, dass aber das Ziel, eine Dauerbeständigkeit bis 1300°C zu erzielen, nicht erreicht werden konnte.

Die Untersuchungen zum Kriechverhalten bei 1000°C ergeben, dass die Kriechraten der untersuchten Korund-Keramikfasern abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Faser sind. Die Korund-Keramikfaser mit MgO zeigt ein ähnliches Kriechverhalten wie die Faser Nextel 610, wohingegen die hochreine Korund-Keramikfaser und die Korund-Keramikfaser mit SiO<sub>2</sub> und MgO geringere Kriechraten bei gleicher Belastung aufweisen. Auch in diesem Bereich konnten mit dem im Rahmen des Vorhabens hergestellten Fasern Verbesserungen gegenüber den besten kommerziellen Fasern erzielt werden.

Untersuchungen zur Struktur- und Gefügeverbesserung in Mullitfasern (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> im Molverhältnis 3:2) haben gezeigt, dass hier ebenfalls die Temperaturführung (Temperatur, Heizraten, Haltezeiten) erheblichen Einfluss auf die Strukturbildung und die Festigkeiten der Fasern haben. Die besten Festigkeitswerte von 1400 MPa ± 200 MPa wurden bei einer thermischen Vorbehandlung mit 10 min bei 950°C und Sintertemperaturen von 1300°C erhalten.

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass, bei Verwendung eines Sols als Si-Komponente, keine zu großen Partikel vorliegen dürfen, da sonst keine homogene Verteilung in der Faser erreicht werden kann, wodurch die Mullitbildung unterbunden wird. Ein Sol mit mittleren Partikeldurchmessern von 35 nm führt zu homogenen Mullitfasern, während mit einem Sol mit mittleren Partikeldurchmessern von 87 nm inhomogene Fasern mit sehr geringen Festigkeiten entstehen.

Versuche zum Einbau von Zirconiumoxid in das Mullit-Gefüge haben gezeigt, dass 1-3 Gew.% stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> in Form einer Partikel-Dispersion (100 nm) in die Mullitfasern eingebaut werden können, ohne dass die rheologischen Eigenschaften der Spinnmassen und die Spinnfähigkeit beeinflusst werden. Die so modifizierten Keramikfasern besitzen glatte Oberflächen und ein gleichmäßiges kompaktes Gefüge.

Mit den im Vorhaben entwickelten Fasern konnten Verbundwerkstoffproben mit Mullit-Matrix hergestellt werden, deren Festigkeit mittels 3-Punkt-Biegeversuchen ermittelt wurde. Die gemessenen Biegefestigkeiten von 265 N/mm<sup>2</sup> (Korundfasern) und 180 N/mm<sup>2</sup> (Mullitfasern) sind auf einem Niveau, das auch mit kommerziellen Fasern erreicht wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es im Rahmen des Vorhabens gelungen ist, systematische Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und Eigenschaften von oxidkeramischen Fasern aufzuzeigen. Es konnten modifizierte Mullitfasern hergestellt werden und Korundfasern, die in ihren Eigenschaften (Kornwachstum bei 1200°C und Kriechgeschwindigkeit) besser sind als die derzeit besten kommerziellen Fasern (Nextel 610).

## Danksagung

Das IGF-Vorhaben 16098 N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Herstellung einer neuen Generation oxidkeramischer Spezialfasern für den Einsatz in Hochleistungswerkstoffen“ (IGF 16098 N) ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern, Denkendorf erhältlich.

## Ansprechpartner

Dr. rer. nat. Bernd Clauß ([bernd.clauss@itcf-denkendorf.de](mailto:bernd.clauss@itcf-denkendorf.de))