

## Untersuchungen zur Herstellung von hochkriechbeständigen YAG-Fasern für den Einsatz in Faserkeramiken (IGF 17822 N)

**Autoren** Dr. Stephanie Pfeifer  
Dr. Bernd Clauß  
Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

**Erschienen** 30.10.2015

### Kurzzusammenfassung

Eine Vielzahl oxidischer Keramikfasern wurde in den letzten Jahrzehnten für technische Anwendungen in keramischen Faserverbundwerkstoffen im Bereich der Luft- und Raumfahrt sowie der Energietechnik entwickelt und optimiert. Trotz hoher Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit sowie hoher mechanischer Belastbarkeit ist deren Einsatzbereich auf Temperaturen bis maximal 1150 °C limitiert. Kriechneigung unter mechanischer Belastung und Versprödung durch Kornwachstum sind die Hauptgründe für den Bedarf an oxidischen Keramikfasern mit optimierten oder neuartigen Strukturen. Darüber hinaus ist die Entwicklung und Optimierung von Hochleistungsmaterialien mit stetig wachsenden Anforderungen bezüglich der chemischen und mechanischen Stabilität in Langzeithochtemperaturanwendungen, insbesondere in oxidierender Atmosphäre, verbunden. Aus diesem Grund wurden in dem Forschungsvorhaben Untersuchungen zur Herstellung oxidischer Keramikfasern mit der Zielzusammensetzung  $Y_3Al_5O_{12}$  durchgeführt. Dieses System ist wegen der chemischen Zusammensetzung und seiner Eigenschaften wie der hohen Kriechbeständigkeit und der chemischen Stabilität in oxidierender Atmosphäre besonders zum Einsatz in keramischen Faserverbundwerkstoffen geeignet.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden Spinnsysteme entwickelt, die sich sowohl über manuelle Verfahren im Labormaßstab als auch über ein Trockenspinnverfahren im großtechnischen Maßstab zu sogenannten „Grünfasern“ verarbeiten ließen. Die Spinnsysteme enthielten neben den keramikbildenden Präkursoren noch ein polymeres Spinnadditiv, um ein gutes Fadenziehvermögen zu erhalten, sowie ein Stabilisierungsreagenz. Die keramikbildenden Präkursoren wurden gemäß der Stöchiometrie der Zielkeramik YAG kombiniert. Durch manuelle

Seite 1 von 7

Verfahren konnten aus verschiedenen Spinnssystemen Grünfasern hergestellt werden, wobei die Stabilitäten teilweise stark eingeschränkt waren. Die Verwendung von basischem Aluminiumchlorid (Locron L®), Yttriumchlorid-Hexahydrat und Poly(vinylpyrrolidon) resultierte bei Zugabe des Komplexbildners Malonsäure in stabilen Spinnssystemen auf wässriger Basis. Dabei genügte bereits substöchiometrische Mengen von Malonsäure zur Stabilisierung der Spinnssysteme gegenüber Vernetzung. Bei Verzicht auf das Stabilisierungsreagenz neigten die Spinnssysteme zur Gelbildung. Mit Poly(vinylpyrrolidon) als Spinnadditiv wurden die besten Ergebnisse bezüglich des Fadenziehvermögens erzielt. Die Fließeigenschaften der Spinn-systeme und ihre Stabilitäten wurden in rheologischen Messungen untersucht und die für ein Verfahren zur Faserherstellung notwendigen Verarbeitungsparameter entsprechend angepasst. Die Optimierung hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften und Stabilitäten ermöglichte eine Verarbeitung der Spinnssysteme zu Grünfasern über einen Trockenspinnprozess im Kilogramm-Maßstab. Die Extrusion erfolgte über eine 90-Loch-Düse mit Lochdurchmessern von 100 µm. Die Spinnssysteme zeigten dabei eine große Toleranz im Hinblick auf die Viskosität. Es ließen sich bei Verarbeitungstemperaturen zwischen 20 und 25 °C Spinnssysteme mit Viskositäten von 250 Pa·s ebenso verarbeiten wie Spinnssysteme mit bis zu 900 Pa·s, sofern die Verarbeitungsparameter im Spinnprozess dementsprechend angepasst wurden. Die Spinnssysteme waren im eingeeengten Zustand unter Erhalt ihrer viskoelastischen Fließeigenschaften bis zu einer Woche stabil, was als Verarbeitungsfenster völlig ausreichend war.

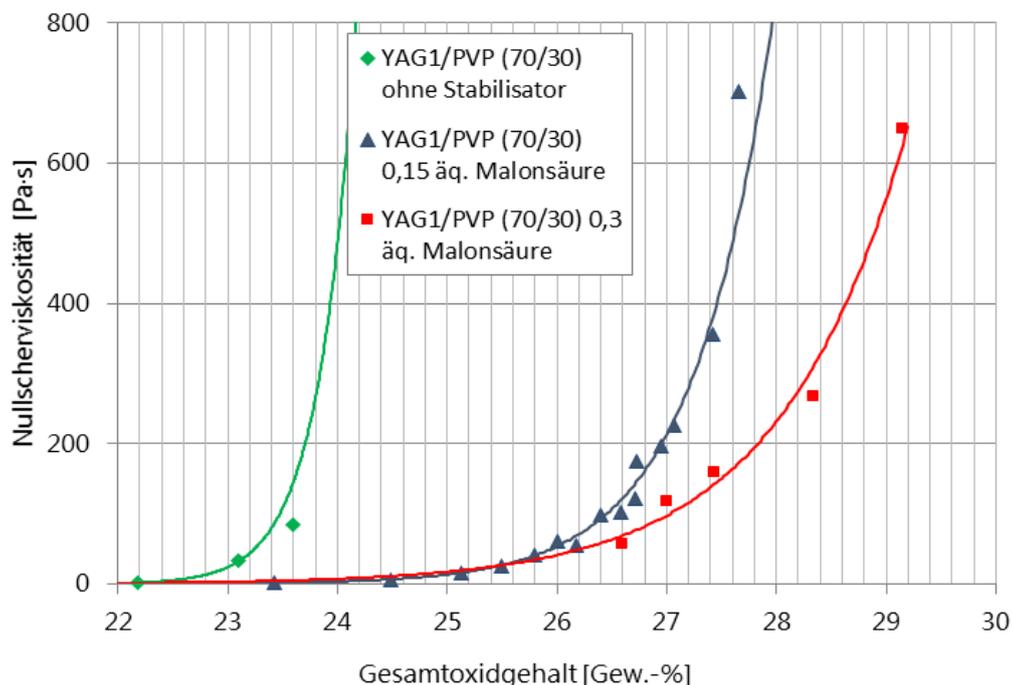


Abbildung 1: Abhängigkeit der Nullscherviskosität  $\eta_0$  vom Gesamtoxidgehalt der Spinnssysteme und von variierenden Anteilen an Malonsäure (Referenztemperatur: 25 °C; Stress 1000 Pa).

Die in Fadenziehversuchen und im technischen Maßstab aus den Spinnsystemen hergestellten Grünfasern wurden über entsprechende Temperaturbehandlung zu YAG Keramikfasern umgesetzt. Das thermische Verhalten der Fasern sowie die Masseänderungen wurden in thermoanalytischen Messungen verfolgt (Abbildung 2) und die entstehenden Pyrolyseprodukte per Emissionsgasanalyse im Massenspektrometer untersucht.

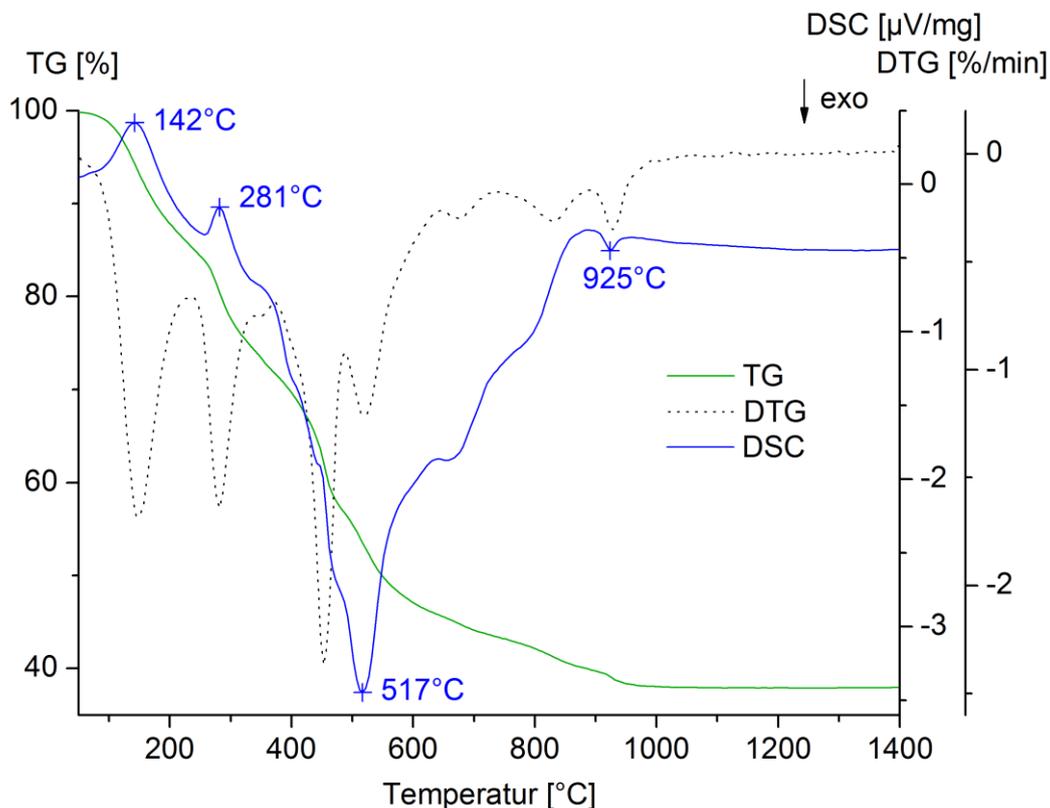


Abbildung 2: DSC/TG-Analytik von Grünfasern des Systems YAG1/PVP/H<sub>2</sub>O/0,15MA (Heizrate 10 K·min<sup>-1</sup>, T<sub>max</sub> = 1400 °C) mit der Ableitung der TG-Kurve zur vereinfachten Interpretation der einzelnen Stufen des Masseverlusts.

Die Phasenzusammensetzungen während der thermischen Umsetzung ließen sich mittels Pulverdiffraktometrie charakterisieren (Abbildung 3). Die intermediären und finalen Strukturen der Fasern sowie deren Zusammensetzungen wurden anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und Energiedispersiver Röntgen-spektroskopie analysiert. Die Umsetzung der keramikbildenden Präkursoren Al<sub>2</sub>(OH)5Cl•2,5 H<sub>2</sub>O und YCl<sub>3</sub>•6 H<sub>2</sub>O erfolgte über mehrere anorganische Festkörperreaktionen. Die beiden intermediär auftretenden kristallinen Phasen waren Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und YAM. Die YAG-Phase bildete sich ab einer Temperatur von 875 °C aus. Bei einer Temperatur von 1600 °C konnte schließlich vollständige Phasenreinheit nachgewiesen werden.

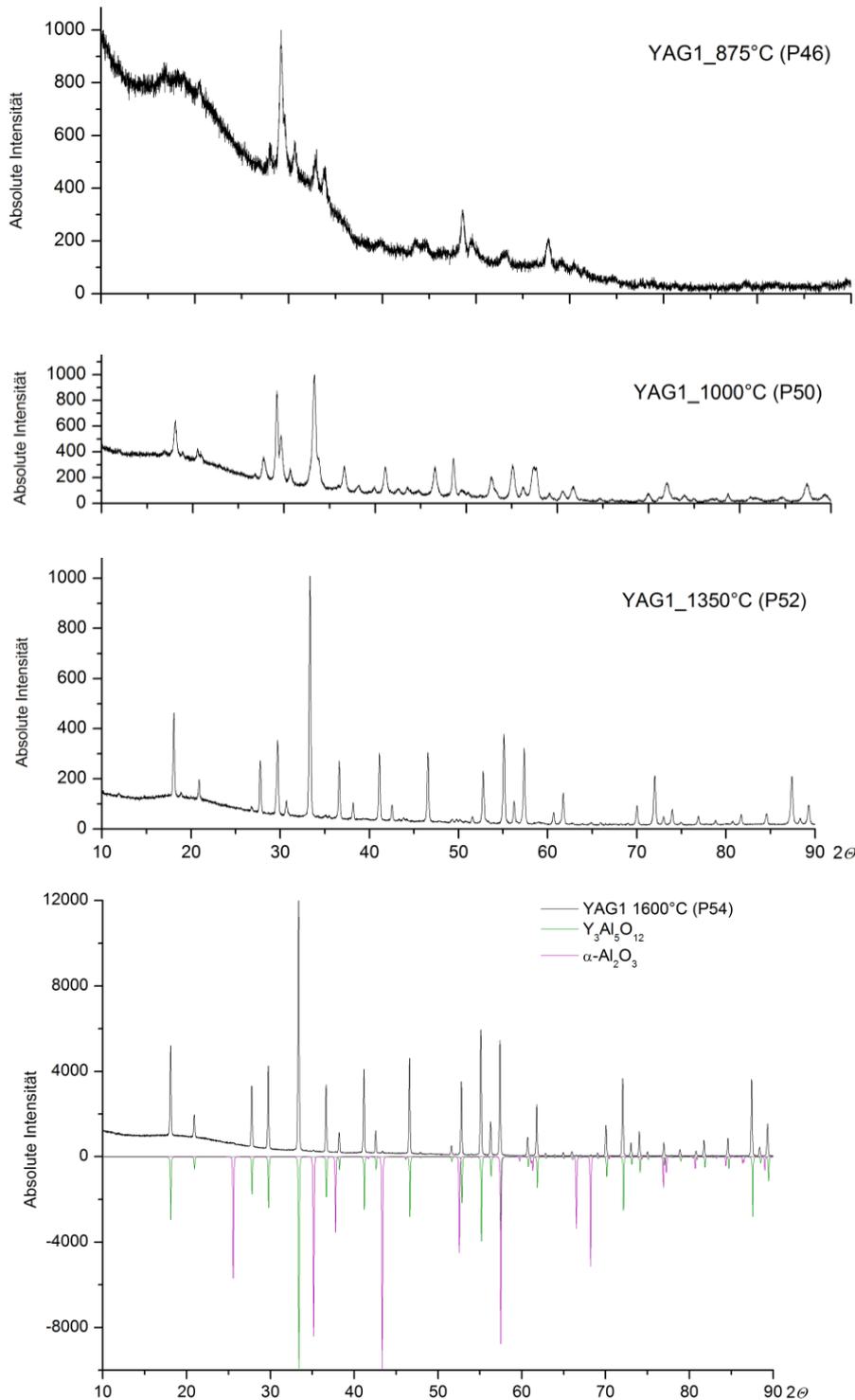


Abbildung 3: Röntgenbeugungsdiffraktogramme der bei 875, 1000, 1350 und 1600 °C gebrannten Grünfasern. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte durch Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten.

Die Korngrößen der YAG-Keramikkfasern lagen auf Grund der bekanntermaßen geringen Kornwachstumsgeschwindigkeit von YAG im Bereich zwischen 80 und 400 nm. Trotz der zunächst sehr feinkristallinen Gefüge wiesen die erhaltenen YAG-Keramikkfasern durch das langsame Voranschreiten des Sinterprozesses Kern/Mantel-Strukturen auf (Abbildung 4). In diesen Strukturen zeigte sich, dass unterschiedliche Sinterstadien erzielt wurden. Während die Gefüge im Mantel bereits relativ dicht waren, zeichnete sich die Mikrostruktur im Kern stets durch ein offenporiges Gefüge aus. Eine Verdichtung konnte auf Grund des drucklosen Sinterprozesses und der mangelnden Mobilität des Systems nicht erzielt werden. Bei höheren Sintertemperaturen wurden schließlich makroporöse Gefüge erhalten, sodass die Festigkeiten der Fasern unzureichend waren. Die Variation der Prozessparameter zeigte keinen Einfluss auf die Strukturbildung während der thermischen Umsetzung und führte zu keiner Verbesserung der Gefüge und der Eigenschaften der YAG-Keramikkfasern.

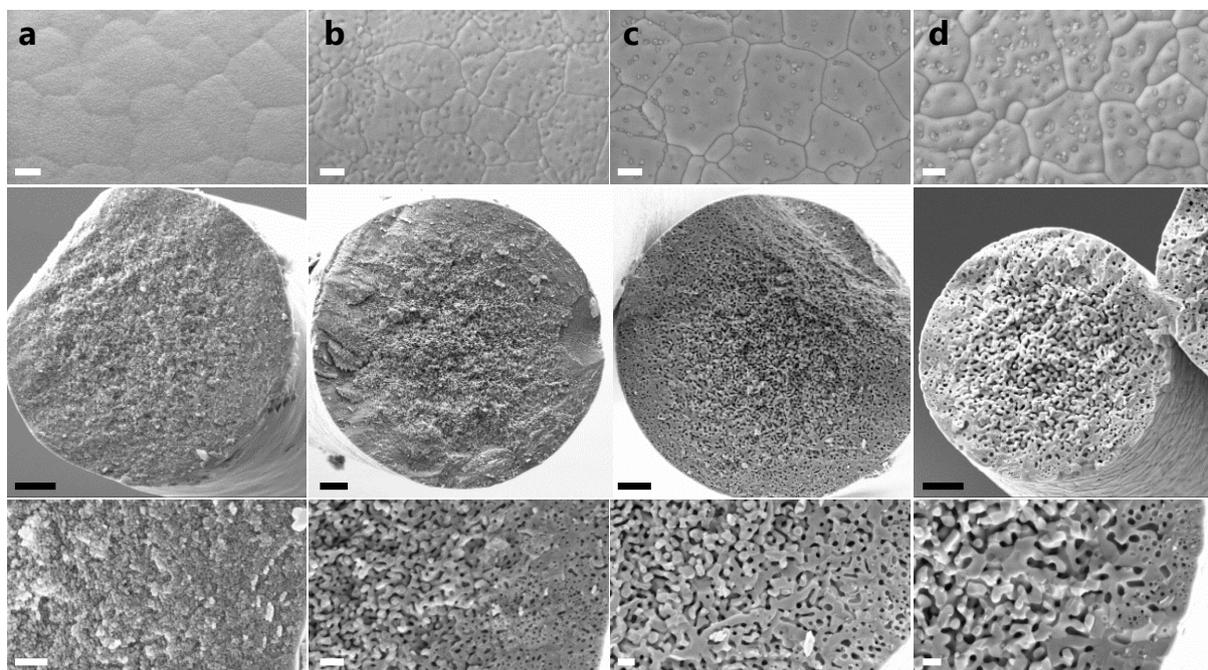


Abbildung 4: Oberflächen (oben), Bruchflächen (Mitte) und vergrößerter Ausschnitt der Bruchflächen (unten, zur detaillierten Darstellung) der Keramikfasern nach Sintern bei variierenden Endtemperaturen (a) 1000 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C und (d) 1350 °C [Maßstab: weiß = 200 nm, schwarz = 1 µm].

Zur Optimierung der Mikrostruktur und der daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften der YAG-Keramikkfasern wurden die Spinnsysteme modifiziert, indem in geringen Mengen Sinteradditive beigefügt wurden. Als erfolgreich erwies sich die Verwendung von SiO<sub>2</sub>. Zu klären bleibt, ob das SiO<sub>2</sub> im Sinne von Flüssigphasensintern oder Additivsintern die Mobilität

der YAG-Körner erhöht und damit zur Verdichtung der YAG-Keramikkfasern beiträgt. Sämtliche modifizierten Spinnsysteme wurden ebenso wie das Standardspinnsystem hinsichtlich ihres Fließverhaltens und ihrer Stabilitäten charakterisiert. Durch einen Anteil von 10 Gew.-% SiO<sub>2</sub> bezüglich der Zielkeramik konnte die Sintermobilität des Systems so weit erhöht werden, dass bis auf wenige isolierte Poren dichte Gefüge resultierten. Die Strukturbildung innerhalb der modifizierten YAG-Keramikkfasern wurde über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und die Phasenzusammensetzung durch pulverdiffraktometrische Messungen und EDX-Analytik untersucht. Es zeigte sich, dass mit Hilfe des Sinteradditivs SiO<sub>2</sub> der Sinterprozess beschleunigt werden und dadurch bei erhöhter Sinter Temperatur kompakte Fasern mit verbesserter Handhabbarkeit erhalten werden konnten (Abbildung 5). Trotz der verbesserten Mikrostruktur besaßen sämtliche Keramikkfasern auf Grund zu optimierender Verfahrensparameter nur befriedigende mechanische Eigenschaften, sodass eine Bestimmung der Zugfestigkeiten und des Kriechverhaltens auf Grund der noch vorhandenen Sprödigkeit der Fasern nicht möglich war.

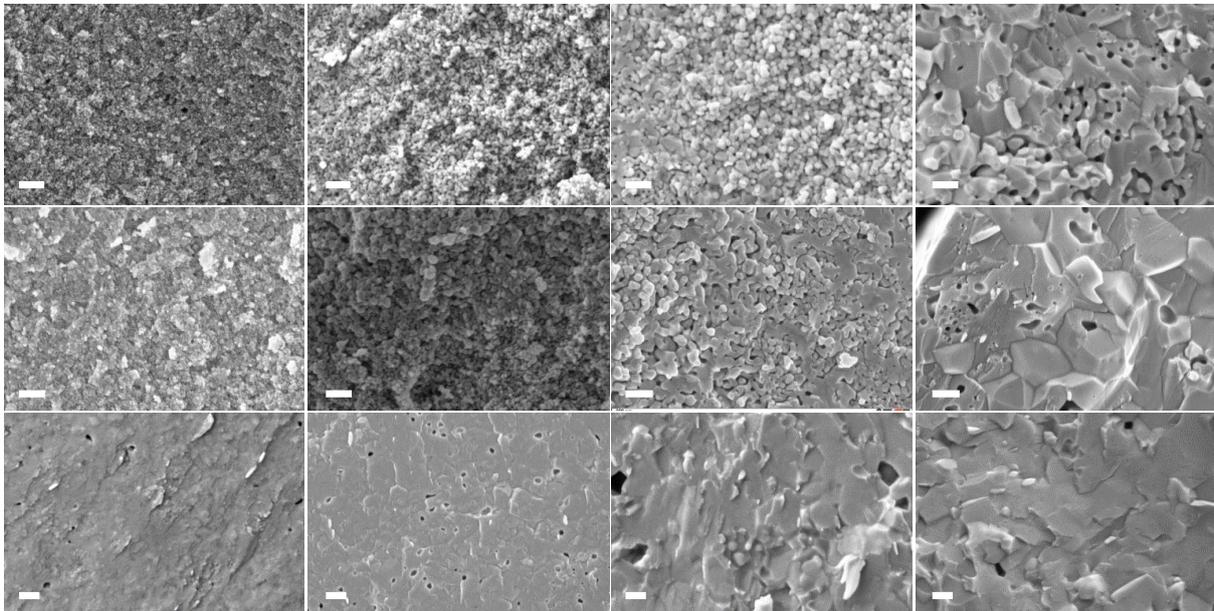


Abbildung 5: Vergrößerte Ausschnitte von unterschiedlich mit SiO<sub>2</sub> modifizierten YAG-Keramikkfasern (von oben nach unten: 2, 3, 10 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) bei thermischer Umsetzung mit zunehmender Sinter Temperatur T<sub>2</sub> (von links nach rechts: 1000, 1200, 1300, 1350 °C) [Maßstab = 200 nm].

Insgesamt stellten die zunächst offene und später geschlossene Porosität sowie die Kern/Mantel-Strukturen die wesentlichen Herausforderungen bei der Herstellung hochkriechfester YAG-Keramikkfasern dar. Die Untersuchungen zeigten, dass die langsame Diffusion der Pyrolyseprodukte an die Faseroberfläche und der damit einhergehende

Einschluss derselben innerhalb der Fasern hauptsächlich für die Entstehung der Porosität und der Kern/Mantel-Strukturen verantwortlich waren.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass das Forschungsvorhaben sehr wichtige und grundlegende Erkenntnisse zur präkursorbasierten Herstellung von YAG-Fasern lieferte. Das Projektziel, oxidkeramische Fasern auf der Basis von YAG herzustellen, wurde erreicht. Auf Grund des speziellen Sinterverhaltens sowie der Morphologie der hergestellten Fasern konnten allerdings im Rahmen des Projekts keine Fasern mit ausreichender mechanischer Stabilität für die angestrebten Anwendungen und Einsatzgebiete erhalten werden.

## Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

Das IGF-Vorhaben 17822 N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardstraße 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 Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert.

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

und AiF-Mitglied

FORSCHUNGS  
KURATORIUM **textil**

Unser Dank gilt weiterhin den Firmen des Projektbegleitenden Ausschusses für die freundliche Unterstützung des Projekts.

Der Schlussbericht des Forschungsvorhabens „Untersuchungen zur Herstellung von hochkriechbeständigen YAG-Fasern für den Einsatz in Faserkeramiken (IGF 17822 N)“ ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern in Denkendorf erhältlich.