

Herstellung von zirkoniumoxidverstärkten Aluminiumoxidfasern für Hochleistungsverbundwerkstoffe (IGF 18214 N)

Autoren Dr. Stephanie Pfeifer
Dr. Bernd Clauß

Erschienen 14. September 2016

Zusammenfassung

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, z. B. als Komponenten in stationären Gasturbinen, in Fluggasturbinen, als Brennerdüsen oder Flügellüfter in Industrieöfen oder als Chargenträger in der Metallbehandlung.

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

Wichtiges Qualitätskriterium der Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen ist die Langzeit- (Temperatur-)Beständigkeit (mehrere tausend Stunden bei $T > 1000\text{ °C}$). Hier besteht dringender Optimierungsbedarf bei den Fasern und den daraus hergestellten Flächengebilden. Die derzeit kommerziell verfügbaren oxidkeramischen Endlosfasern erfüllen die Anforderungen bezüglich Langzeitbeständigkeit nur bedingt und lassen sich nur sehr aufwändig zu Flächengebilden verarbeiten.

Zielsetzung des Forschungsvorhabens war die Entwicklung von oxidkeramischen Fasern auf der Basis von zirkoniumoxidverstärkten Aluminiumoxidfasern (ZTA-Keramikfasern). Dabei sollte untersucht werden, ob, im Vergleich zu reinen Aluminiumoxidfasern, ein positiver Einfluss des Zirkoniumoxids auf die Eigenschaften und das Verarbeitungsverhalten der Fasern erhalten werden kann. Finales Ziel war es, Fasern zu erhalten, die kommerziell erhältliche Keramikfasern bezüglich Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit übertreffen.

In einem ersten Schritt wurden Präkursorssysteme entwickelt, die sich für eine Faserherstellung eignen. Wichtige Voraussetzungen sind dabei eine ausreichende (Lager-)Stabilität der Spinnmassen und das entsprechende Fadenziehvermögen. Als Präkursor für das Aluminiumoxid wurde wie bei den bisherigen Keramikfaserentwicklungen am ITCF Denkendorf Aluminiumhydroxychlorid ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$) verwendet. Der Präkursor für das ZrO_2 sollte in einer Konzentration zugesetzt werden, die Zielstöchiometrien von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ von 85:15 und 95:5 Gew.-% ergab, mit dem Schwerpunkt auf einem ZrO_2 -Gehalt von 15 Gew.-%. Die Herausforderung war dabei, eine Gelierung der Spinnmasse zu vermeiden. Als Spinnsystem mit den besten Eigenschaften erwies sich letztlich eine wässrige Lösung aus Aluminiumhydroxychlorid, Zirkoniumdichloridoxid-Octahydrat, Glycin und Poly(vinylpyrrolidon).

Die Fließeigenschaften der Spinnsysteme und ihre Stabilitäten wurden in rheologischen Messungen untersucht und die für die Faserherstellung notwendigen Verarbeitungsparameter entsprechend angepasst. Die Optimierung hinsichtlich der Fließeigenschaften und Stabilitäten ermöglichte eine Verarbeitung der Spinnsysteme zu Grünfasern über einen Trockenspinnprozess. Die Extrusion erfolgte über eine 90-Loch-Düse mit Lochdurchmessern von $100 \mu\text{m}$. Nach Einstellen der erforderlichen rheologischen Parameter ($210 - 330 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$) konnten aus diesen Spinnmassen bei $160 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ endlose, stabile Grünfasern mit Durchmessern von ca. $16 \mu\text{m}$ hergestellt werden. Die Grünfasern waren glasartig transparent ohne Anzeichen von Ausfällungen oder einer Vorkristallisation.

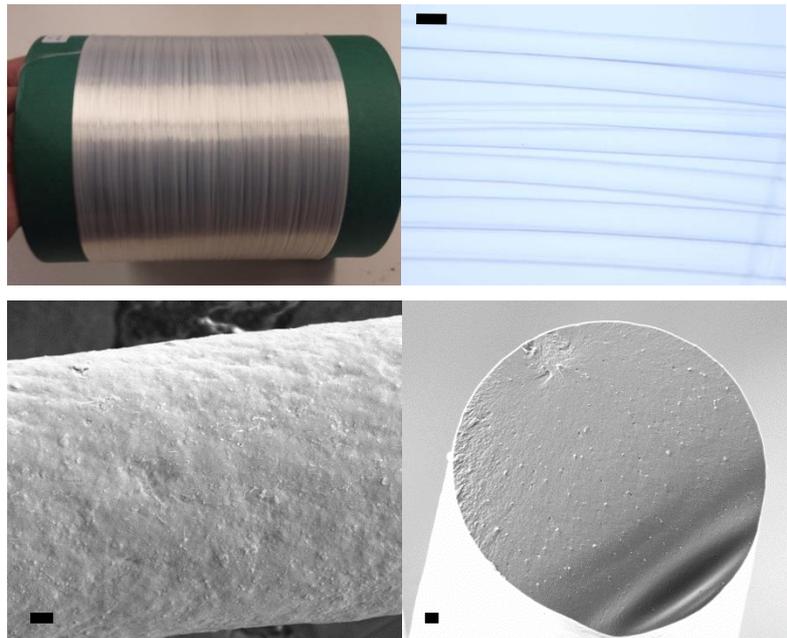


Abbildung 1: ZTA-Multifilamentgrünfasern, endlos auf einer Spule abgelegt (*oben links*); lichtmikroskopische Aufnahmen (*oben rechts*); REM-Aufnahmen eines Einzelfilaments (*unten*). [Maßstab = 20 µm].

Das thermische Verhalten der Grünfasern sowie die Masseänderungen wurden in thermoanalytischen Messungen verfolgt und die entstehenden Pyrolyseprodukte per Emissionsgasanalyse im Massenspektrometer untersucht. Die Phasenzusammensetzungen während der thermischen Umsetzung ließen sich mittels Pulverdiffraktometrie charakterisieren. Die intermediären und finalen Strukturen der Fasern sowie deren Zusammensetzungen wurden anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert. In der thermischen Analyse (DSC/TG) wurde ein Masseverlust der Grünfasern in vier Stufen bis 775 °C beobachtet.

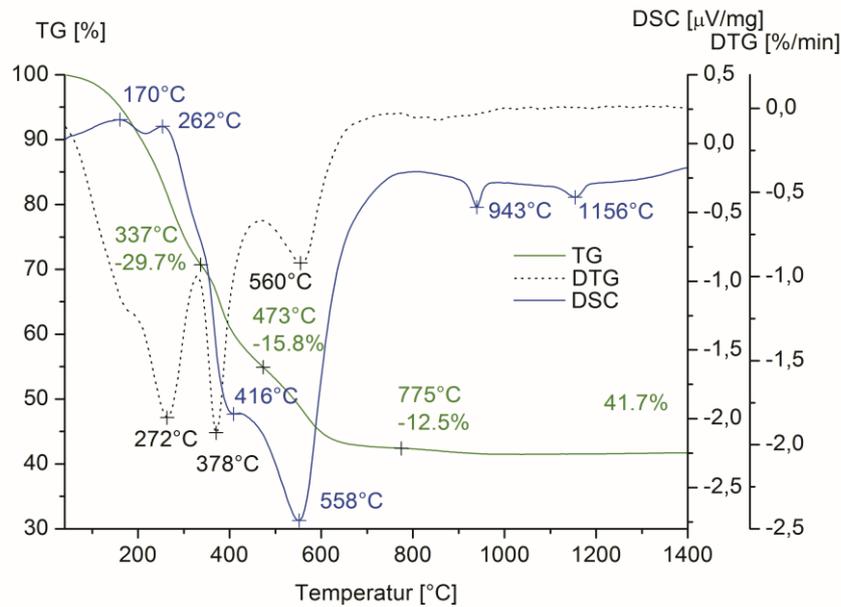


Abbildung 2: DSC/TG-Analytik von ZTA-Grünfasern (Heizrate $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{max}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) mit der Ableitung der TG-Kurve zur vereinfachten Interpretation der einzelnen Stufen des Masseverlusts.

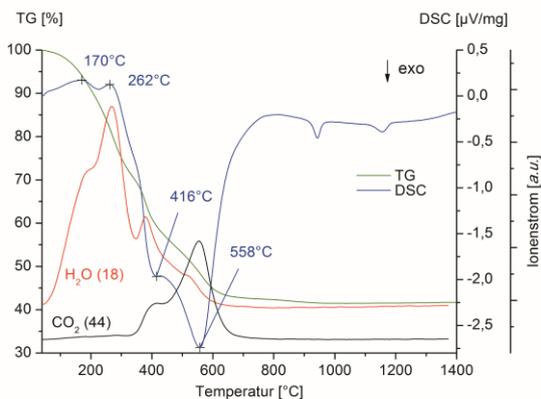


Abbildung 3: DSC/TG-Analytik und zugehörige Ionenströme von $m/z = 18$ (H_2O^+ , rot) und 44 (CO_2^+ , schwarz) von ZTA-Grünfasern (Heizrate $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{max}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$).

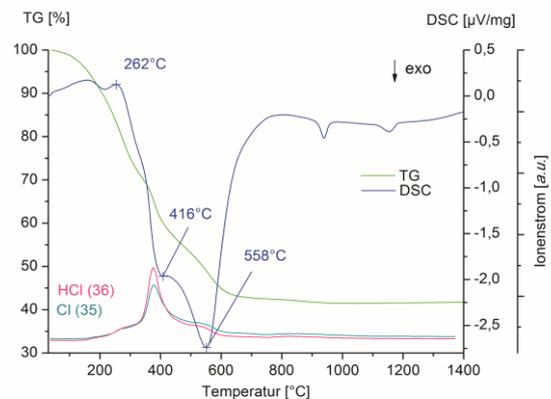


Abbildung 4: DSC/TG-Analytik und zugehörige Ionenströme von $m/z = 35$ (Cl^+ , türkis) und 36 (HCl^+ , pink) von ZTA-Grünfasern (Heizrate $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $T_{\text{max}} = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$).

In einem Temperaturbereich zwischen 50 und 560 °C wurde Wasserdampf abgespalten. Bei niedrigen Temperaturen verdampfte das in den Grünfasern herstellungsbedingt enthaltene Wasser, aber auch bei höheren Temperaturen wurde noch Wasserdampf in den Pyrolysegasen

gefunden. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um Wasserdampf, der bei der oxidativen Zersetzung des Polymers freigesetzt wurde. HCl-Abspaltung wurde in einem Temperaturbereich zwischen 250 und 560 °C gefunden, und CO₂ wurde zwischen 350 und 700 °C gebildet.

Als exotherme Phasenbildungsreaktionen konnten, durch Abgleich mit den Röntgenbeugungsuntersuchungen, die Bildung von γ -Aluminiumoxid bei 943 °C und die Bildung von α -Aluminiumoxid und tetragonalem Zirkoniumoxid bei 1156 °C nachgewiesen werden.

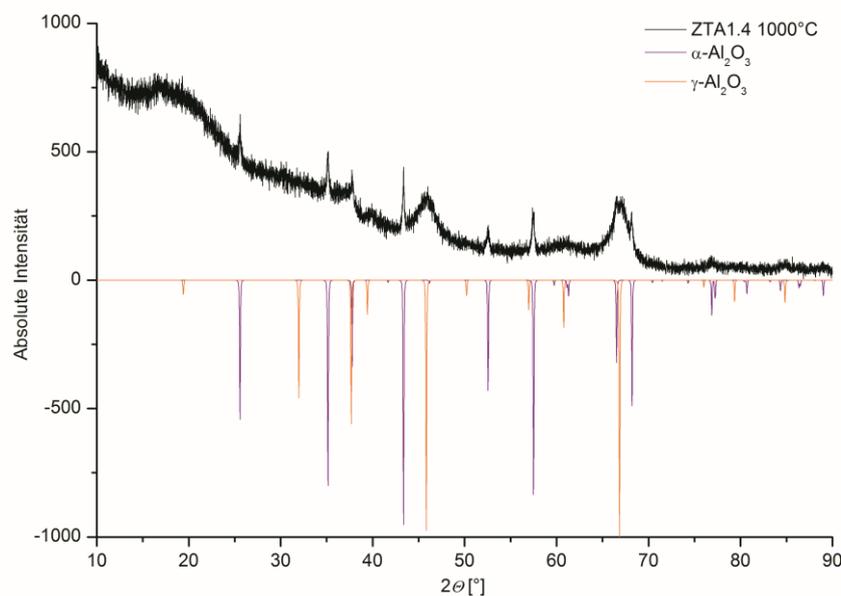


Abbildung 5: Röntgenbeugungsdiffraktogramm der bei 1000 °C gebrannten Grünfasern im Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten von γ -Al₂O₃ und α -Al₂O₃.

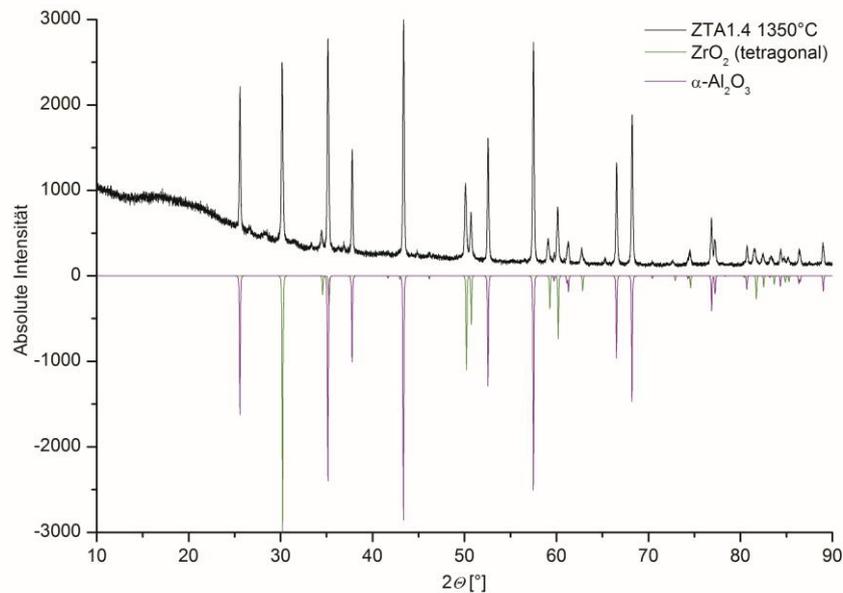


Abbildung 6: Röntgenbeugungsdiffraktogramm der bei 1350 °C gebrannten Grünfasern im Vergleich mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus Literaturdaten von t-ZrO₂ und α-Al₂O₃.

Vorteilhaft für die Ausbildung einer kompakten, porenarmen Struktur ist die Tatsache, dass die Bildung dieser keramischen Phasen erst bei Temperaturen erfolgt, bei denen die Freisetzung von Pyrolysegasen bereits abgeschlossen ist. Nach Sinterung bei 1350 °C konnten nur noch die phasenreinen Komponenten α-Al₂O₃ und t-ZrO₂ detektiert werden. Die ZTA-Keramikfasern hatten Durchmesser von ca. 10 µm.

Mikrostrukturelle Untersuchungen mittels FIB-Technologie, bei der im Rasterelektronenmikroskop mit einem Ga-Ionenstrahl glatte Schnitte in den Fasern erzeugt werden können, haben gezeigt, dass eine Kombination von Calcinierung der Fasern bei 800 °C und Sintern bei 1350 °C die porenärmste, kompakteste Struktur ergibt.

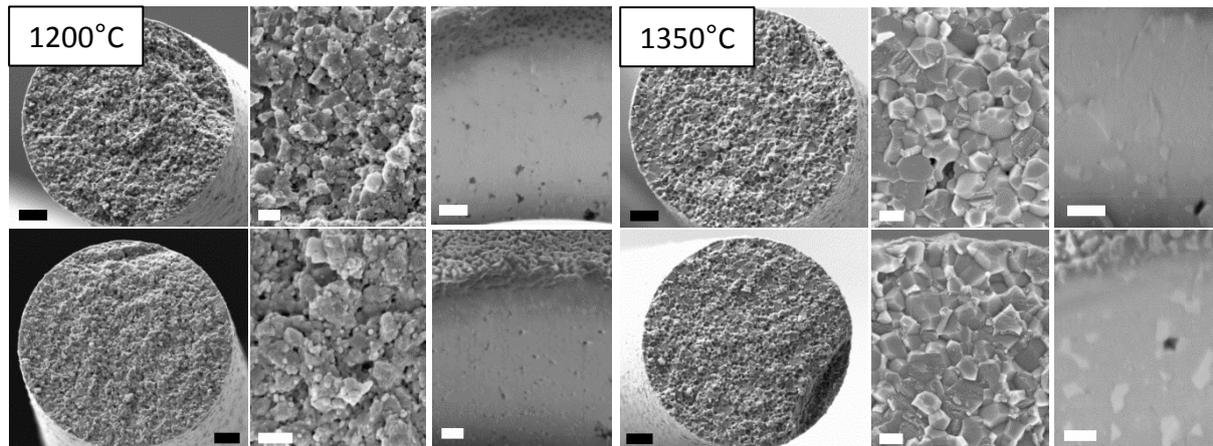


Abbildung 7: Mikrostrukturen und FIB-Anschnitte der ZTA-Keramikfasern nach Calcinierung bei 600 °C (*oben*) oder 800 °C (*unten*) und anschließendem Sintern bei 1200 °C (*links*) oder 1350 °C (*rechts*).
[Maßstab: weiß = 200 nm, schwarz = 1 µm]

Mittels EDX und REM (Rückstreuелеktronenaufnahmen) konnte die gleichmäßige Verteilung der ZrO_2 -Körner im Al_2O_3 -Gefüge deutlich sichtbar gemacht werden. Eine strukturelle Optimierung der Fasern erfolgte über die Bestimmung von offener und geschlossener Porosität mittels Kr-BET und He-Pyknometrie. Es wurden Fasern mit Dichtewerten von ca. $4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ erhalten.

Die Faserfestigkeiten wurden in Einzelfaserzugversuchen bei Raumtemperatur ermittelt und betragen durchschnittlich 1000 MPa mit Einzelwerten über 1500 MPa. Der E-Modul der Fasern betrug 229 GPa. Die mechanischen Kennwerte sind für dieses frühe Entwicklungsstadium als sehr vielversprechend zu sehen.

In Auslagerungsversuchen bei hohen Temperaturen (1000, 1100, 1200 und 1300 °C) wurde festgestellt, dass oberhalb von 1200 °C eine signifikante Unterdrückung des unerwünschten, beim reinen Aluminiumoxid gefundenen Kornwachstums erfolgt. Außerdem wurde nach 4 h Auslagerung bei 1200 °C keine Festigkeitsabnahme festgestellt.

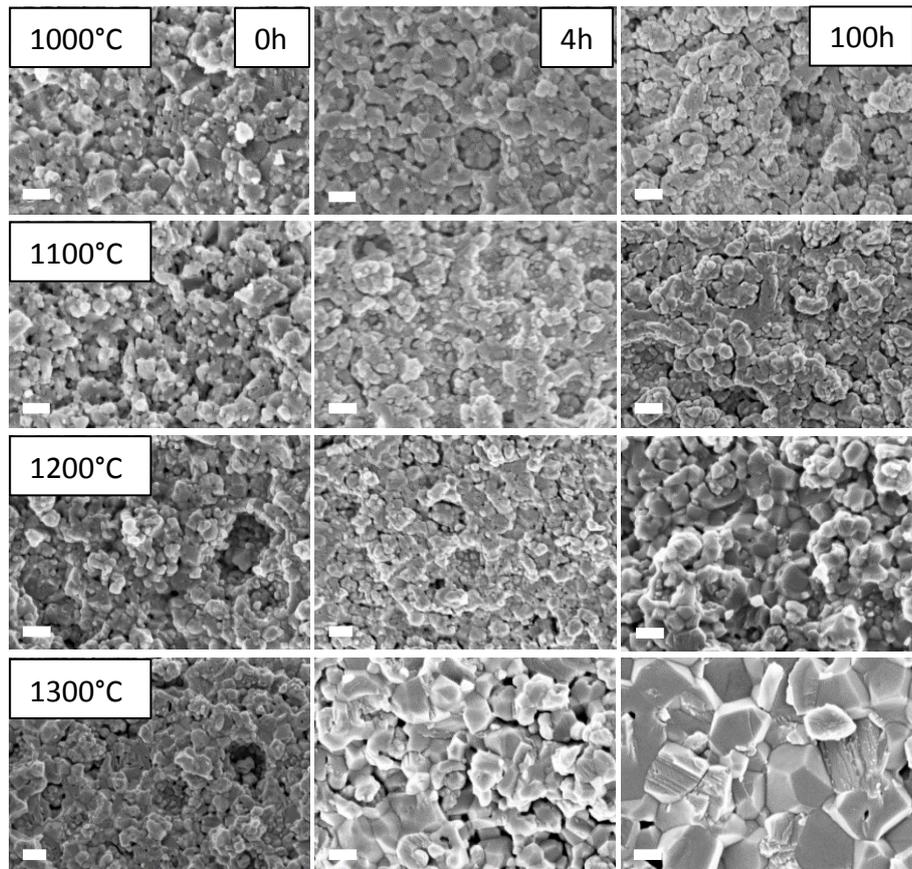


Abbildung 8: Ausschnitte von Bruchflächen der bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten ausgelagerten ZTA-Keramikfasern, wie dargestellt. [Maßstab: weiß = 200 nm]

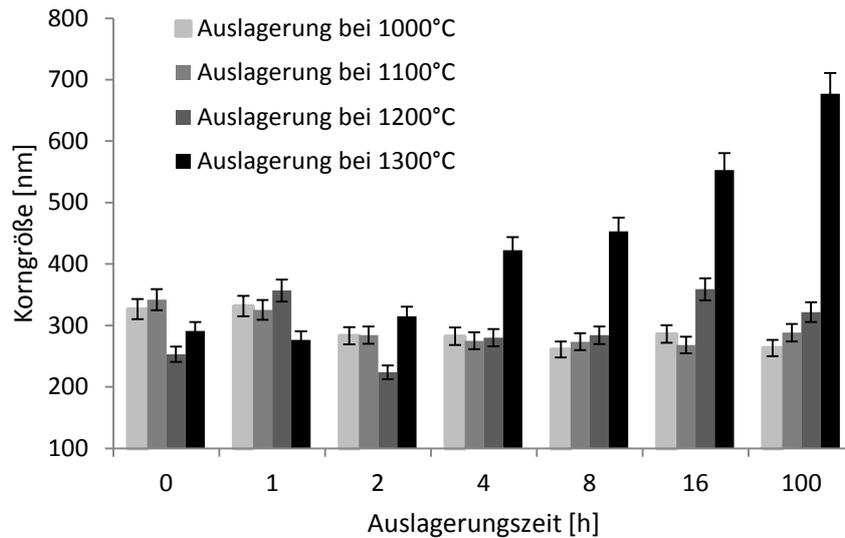


Abbildung 9: Korngrößen der bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen und –zeiten behandelten ZTA-Keramikfasern.

Die im Rahmen des Projektes herstellbaren geringen Fasermengen (90-Filament-Rovings) erlaubten noch keine belastbaren Aussagen bezüglich des Verarbeitungsverhaltens und der Funktion der Fasern in CMCs. Es wurden zwar Versuche zur Herstellung von CMCs durchgeführt, diese ermöglichten allerdings noch keine reproduzierbare Durchführung von Biegebruchversuchen. Dazu müssen größere Fasermengen hergestellt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es im Rahmen des Projektes gelungen ist, einen Herstellungsprozess für ZTA-Keramikfasern zu entwickeln und deren Strukturbildung und Eigenschaften eingehend zu charakterisieren. Es wurden erste positive Effekte durch den ZrO_2 -Zusatz zum Aluminiumoxid nachgewiesen. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, wie sich dies auf die Eigenschaften von oxidischen Faserverbundwerkstoffen auswirkt.

Danksagung

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 18214 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.

und AiF-Mitglied



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

Der Schlussbericht des Forschungsvorhabens „Herstellung von Zirkoniumoxid verstärkten Aluminiumoxidfasern für Hochleistungsverbundwerkstoffe“ (IGF 18214 N) ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern in Denkendorf erhältlich.