

## KURZVERÖFFENTLICHUNG

### Weiterentwicklung von Zirkoniumoxid verstärkten Aluminiumoxidfasern für den Einsatz in Gasturbinen und anderen Hochtemperaturanwendungen (Optimierung von ZTA-Fasern)

Autoren:	Dr. Stephanie Pfeifer Dr. Bernd Clauß Charlyn Greiler Sarah Kröner Leonie Reinders Heiko Stolpmann Achim Renfftlen
Forschungsstelle:	DITF – Institut für Textilchemie und Chemiefasern
Erschienen:	31.05.2022
Bearbeitungszeitraum:	01.01.2019 – 31.12.2021

#### **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 aufwendig zu Flächengebilden verarbeiten.

Zielsetzung des Forschungsvorhabens war die Überführung des im Vorgängerprojekt erarbeiteten diskontinuierlichen Herstellungsprozesses von ZTA-Keramikfasern vom Labormaßstab in ein kontinuierliches Herstellungsverfahren im technischen Maßstab, wie es bereits zur Herstellung von Korund- und Mullit-Keramikfasern genutzt wird, und damit verbunden eine Optimierung der Fasereigenschaften, ggf. durch veränderte Zusammensetzungen. Die mechanischen und strukturellen Eigenschaften sollten charakterisiert werden, wobei der Fokus auf einer möglichen Verbesserung der textilen Verarbeitbarkeit durch eine erhöhte Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit sowie in einer möglichen Erhöhung der Temperaturstabilität und einer daraus resultierenden besseren Leistungsfähigkeit der ZTA-Keramikfasern im Vergleich zu reinen Korund-Keramikfasern lag.

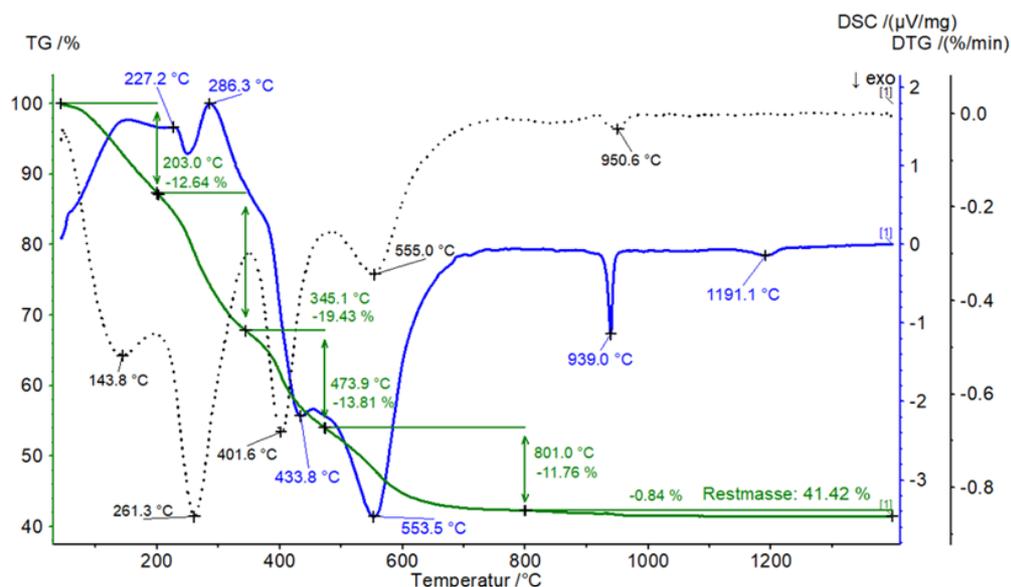
Im Rahmen des Projekts erfolgte für Spinnsysteme mit Zielstöchiometrien von  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$  von 97:3 bis 50:50 Gew.-% (ZTA3, ZTA10, ZTA15, ZTA50) die Hochskalierung des Herstellungsverfahrens von Spinnmassen auf den technischen Maßstab zur Verarbeitung im Trockenspinnverfahren an der Pilotanlage der DITF. Generell sind eine ausreichende Lagerstabilität der Spinnmassen und das entsprechende Fadenziehvermögen wichtige Voraussetzungen für die Faserherstellung. Die Fließeigenschaften der Spinnsysteme und ihre Stabilitäten wurden in rheologischen Messungen untersucht. Eine Anpassung der Menge an zuzugebendem Stabilisator in Spinnmassen mit höheren  $\text{ZrO}_2$ -Gehalten ( $\geq 15$  Gew.-%) führte auch bei größeren Spinnmassenvolumina zu einer Unterbindung der Gelbildung, so dass die für die Faserherstellung notwendigen Verarbeitungsparameter eingestellt werden konnten.

Die Optimierung hinsichtlich der Fließeigenschaften und Stabilitäten ermöglichte für die Spinnsysteme ZTA3, ZTA15 und ZTA50 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2 = 97:3, 85:15$  und  $50:50$  Gew.-%) die Verarbeitung der Spinnmassen zu Grünfasern über den Trockenspinnprozess im technischen Maßstab an der Pilotspinnanlage der DITF. Die Extrusion erfolgte über eine 468-Loch-Düse mit Lochdurchmessern von  $100 \mu\text{m}$ . Nach Einstellen der erforderlichen rheologischen Parameter ( $210 - 345 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  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.

Die Untersuchung des Einflusses des  $\text{ZrO}_2$ -Gehalts auf die strukturelle Stabilität von Spinnmassen sowie auf die Verarbeitbarkeit zu Grünfasern erfolgte im Labormaßstab. ZTA-Spinnsysteme mit einem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt bis zu 50 Gew.-% konnten durch Anpassung der Fließeigenschaften erfolgreich hergestellt und verarbeitet werden. Ebenso wie bei geringeren  $\text{ZrO}_2$ -Gehalten war eine Anpassung der Stabilisatormenge für Unterbindung der Gelbildung

notwendig. ZTA-Spinnsysteme mit einem  $ZrO_2$ -Gehalt von mehr als 50 Gew.-% konnten hingegen nicht mehr gegen Gelbildung stabilisiert werden.

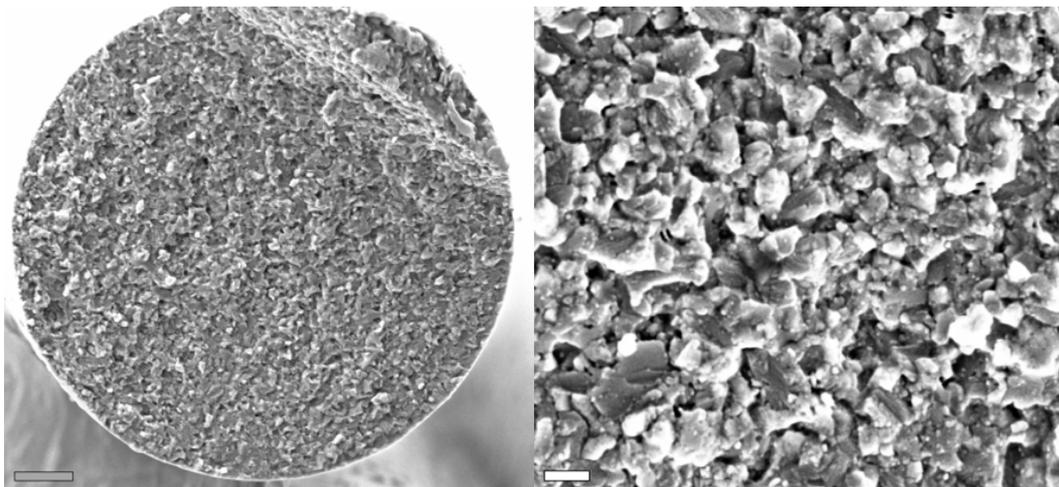
Die Hochskalierung des Brennprozesses auf ein kontinuierliches Verfahren im technischen Maßstab wurde demnach für die Zielstöchiometrien ZTA3, ZTA15 und ZTA50 realisiert. Das thermische Verhalten der Grünfasern sowie die Masseänderungen wurden in thermoanalytischen Messungen verfolgt und die entstehenden Pyrolyseprodukte per Emissionsgasanalyse im Massenspektrometer untersucht. Die intermediären und finalen Strukturen der Fasern wurden anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen analysiert. In der thermischen Analyse (DSC/TG) wurde ein Masseverlust der Grünfasern in fünf Stufen bis 800 °C beobachtet. In einem Temperaturbereich zwischen 50 und 600 °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 200 und 600 °C gefunden, und  $CO_2$  wurde zwischen 300 und 700 °C gebildet. Die Phasenbildung von  $\gamma$ -Aluminiumoxid unterhalb von 1000 °C und die Kristallisation von  $\alpha$ -Aluminiumoxid und tetragonalem Zirkonoxid oberhalb von 1000 °C erfolgten exotherm.



DSC/TG-Analytik von Grünfasern für ZTA15-Keramikfasern (Heizrate 20 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.

Mittels thermoanalytischer Charakterisierung der Strukturbildungsprozesse während der thermischen Umsetzung der ZTA-Grünfasern zu ZTA-Keramikfasern und die Bestimmung der Dichte von kalzinierten Fasern über He-Pyknometrie konnten die Prozessparameter für den kontinuierlichen Brennprozess entsprechend der Zielstöchiometrie zielgerichtet angepasst werden. Die Erhöhung der Maximaltemperatur während des Temperaturregimes Pyrolyse um 50 °C führte schließlich bei ZTA-Keramikfasern mit einem  $ZrO_2$ -Gehalt von 15 Gew.-% zu einer kompakten, porenarmen und sehr feinkörnigen Mikrostruktur und in Folge dessen zu einer sehr hohen Zugfestigkeit von 2092 MPa bei einem durchschnittlichen Einzelfaserdurchmesser von 10  $\mu m$ . Damit wurden ZTA-Keramikfasern auf dem Festigkeitsniveau von Korund-Keramikfasern (OxCeFi A99) erhalten.

Das Hochtemperaturverhalten und die strukturelle Stabilität der ZTA-Keramikfasern wurde in Kriechversuchen und anhand von Auslagerungsversuchen bei hohen Temperaturen zwischen 1000 und 1300 °C und anschließender Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften sowie der Mikrostruktur untersucht. Es wurde festgestellt, dass bis zu einer Temperatur von 1200 °C eine Hemmung des Kornwachstums in ZTA3- und ZTA15-Keramikfasern erfolgte. Dies war mit einem Festigkeitserhalt verbunden, während reine Korund-Keramikfasern bei dieser Temperatur bereits einen enormen Festigkeitsverlust erlitten. Hinsichtlich des Kriechverhaltens bewirkte die Inkorporation von  $ZrO_2$  in das Korundgefüge bei ZTA15-Keramikfasern eine leichte Erhöhung der Kriechrate im Vergleich zu reinen Korund-Keramikfasern.



Mikrostruktur der ZTA15-Keramikfaser; Faserquerschnitt links, vergrößerter Ausschnitt aus der Bruchfläche rechts. [Maßstab: grau = 1  $\mu m$ , weiß = 200 nm]

Hinsichtlich der Verarbeitbarkeit der Keramikfasern zu Geweben zeigte sich ein positiver Einfluss durch die Inkorporation von  $ZrO_2$  in das  $Al_2O_3$ -Gefüge. Die höhere Bruchzähigkeit und damit bessere Verarbeitbarkeit der ZTA-Keramikfasern wurde im speziell entwickelten Biegebruchversuch bestätigt. Zur abschließenden Beurteilung der Leistungsfähigkeit von ZTA-Keramikfasern im Vergleich zu Korund-Keramikfasern wurden OCMCs aus Korund- und Korund/ZTA3-Geweben hergestellt und deren mechanischen Kennwerte bestimmt. Für Korund/ZTA3-basierte OCMCs wurde eine Biegefestigkeit von 426 MPa erreicht und lag damit sogar geringfügig über der von Korund-basierten OCMCs. Die Ergebnisse zeigten, dass sich die höhere Bruchzähigkeit der ZTA-Keramikfasern positiv auf die Biegefestigkeit der OCMCs auswirkt.

## Ergebnisse

Im Rahmen des Vorhabens wurden verschiedene Zirkoniumoxid verstärkte Aluminiumoxidfasern (ZTA-Fasern) erstmals in Europa im Pilotmaßstab kontinuierlich hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass hierbei ein Zirkoniumoxid-Gehalt von bis zu 15 Gew.-% realisiert werden kann. Bereits beim Einbau von 3 Gew.-% Zirkoniumoxid wurden im Vergleich zu reinen Aluminiumoxidfasern eine verbesserte Biegebruchfestigkeit bei kleinen Biegeradien und eine tendenziell verbesserte Performance in einem keramischen Verbundwerkstoff beobachtet. Das verbesserte Biegebruchverhalten wirkt sich direkt positiv auf die Verarbeitbarkeit der Fasern, z.B. im Webprozess, aus. Der Vorteil der Erhöhung der Bruchfestigkeit von keramischen Verbundwerkstoffen bei Verwendung der neuen Fasern, die in weiteren Versuchen noch statistisch untermauert werden muss, liegt auf der Hand.

Die Einzelfaserzugfestigkeiten von Fasern mit 3 und 15 Gew.-% Zirkoniumoxid lagen mit 1960 MPa und 2090 MPa wenig unter dem Niveau der reinen Aluminiumoxidfasern (2140 MPa), die allerdings bereits über Jahre optimiert wurden.

Außerdem wurde im Projekt untersucht, ob prinzipiell auch noch höhere Zirkoniumoxidgehalte realisierbar sind. Hier wurden Spinnmassen mit bis zu 85 Gew.-% Zirkoniumoxid hergestellt. Dabei zeigte sich, dass bis zu einem Gehalt von 50 Gew.-% durch entsprechende Erhöhung eines zugesetzten Stabilisators noch stabile fadenziehende Spinnmassen erzeugt werden können. Bei noch höheren Gehalten trat eine Gelierung der Systeme auf, so dass kein Fadenziehvermögen mehr vorhanden war.

Die im Projekt gewonnen Erkenntnisse bieten die Grundlage zur Herstellung neuer Keramikfasertypen und damit auch zur Herstellung von neuen keramischen Verbundwerkstoffen mit verbesserten Eigenschaften. Diese Werkstoffe werden in den Bereichen

Industrieofenbau, Energietechnik (Reaktoren zur Synthesegaserzeugung) und in der Luft- und Raumfahrttechnik zunehmend wichtiger als Komponenten für den Hochtemperaturleichtbau.

## Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 20488 N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 14-16, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens 20488 N ist an den Deutschen Instituten für Textil- und Faserforschung Denkendorf (DITF) erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Stephanie Pfeifer, [stephanie.pfeifer@ditf.de](mailto:stephanie.pfeifer@ditf.de)