

KURZVERÖFFENTLICHUNG

Entwicklung und Herstellung eines nichtbrennbaren Materialverbunds mit einer kalthärtenden phosphatischen Keramikmatrix und Basaltfasern im Pultrusionsverfahren

Autoren: Martin-Uwe Witt¹
Bernhard Heidenreich²
Dr.-Ing. Sathis Kumar Selvarayan¹
Prof. Dr.-Ing. Markus Milwich¹

Forschungsstelle: (1) DITF – Institut für Textil- und Verfahrenstechnik
(2) Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.

Erschienen: 31.05.2023

Bearbeitungszeitraum: 01.10.2020 – 31.12.2022

Zusammenfassung

Das Bauwesen trägt bis zu 60% zum globalen Ressourcenverbrauch bei, mit weiter steigendem Verbrauch durch die weltweit wachsende Bevölkerung. Durch den Einsatz von Faserverbundwerkstoffen im Bauwesen - Stichwort Leichtbau - ergeben sich außergewöhnlich hohe Einsparpotentiale im Materialverbrauch, bei den Baustoffkosten, in der Bauzeit, beim Gewicht, in den Wandstärken, bei den Treibhausgasen und im Abfallaufkommen. Die meisten Faserverbundwerkstoffe bestehen aus einer Faserverstärkung (Glas, Carbon, Basalt oder Aramid) und einer organischen Matrix (duroplastisch, thermoplastisch). Aufgrund des organischen Anteils sind diese Verbundmaterialien allerdings brennbar. Für Hochtemperaturanwendungen bzw. für den Einsatz in nichtbrennbaren Anwendungen können solche Faserverbundwerkstoffe daher nicht verwendet werden. Bisher wurden in solchen Fällen u.a. nur keramische Faserverbundwerkstoffe (CMC) verwendet. Diese sind charakterisiert durch eine zwischen keramischen Langfasern eingebettete keramische Matrix. Die Prozesse zur Herstellung von Keramikfasern und von keramischen Faserverbundwerkstoffen sind aufgrund der hohen Temperaturen sehr energieintensiv. Daher sind CMCs relativ teuer und werden vorwiegend nur in speziellen Bereichen eingesetzt in denen konventionelle Faserverbundwerkstoffe und konventionelle technische Keramik nicht verwendet werden können. [1]

Eine Alternative zu den CMCs sind Faserverbundwerkstoffe, deren Matrix aus einer kalthärtenden Phosphatkeramik besteht und mit der sich auch nichtkeramische Faserverstärkungen verarbeiten lassen. Diese sogenannten „Chemically Bonded Phosphate Ceramics“ (CBPC) sind ebenso anorganisch und nicht-brennbar wie CMCs. [2] [3] Jedoch binden diese chemisch-thermisch bei Temperaturen unter 500°C ab und führen daher nicht zu einer thermischen Schädigung von Faserverstärkungen aus Basalt oder Glas. Dadurch kann der maximale Temperatureinsatzbereich von Basalt- und Glasfasern komplett ausgenutzt und die bestehende Temperatureinsatzlücke zwischen den konventionellen Faserverbundwerkstoffen und den CMCs deutlich verringert werden was in Abb. 1 veranschaulicht wird.

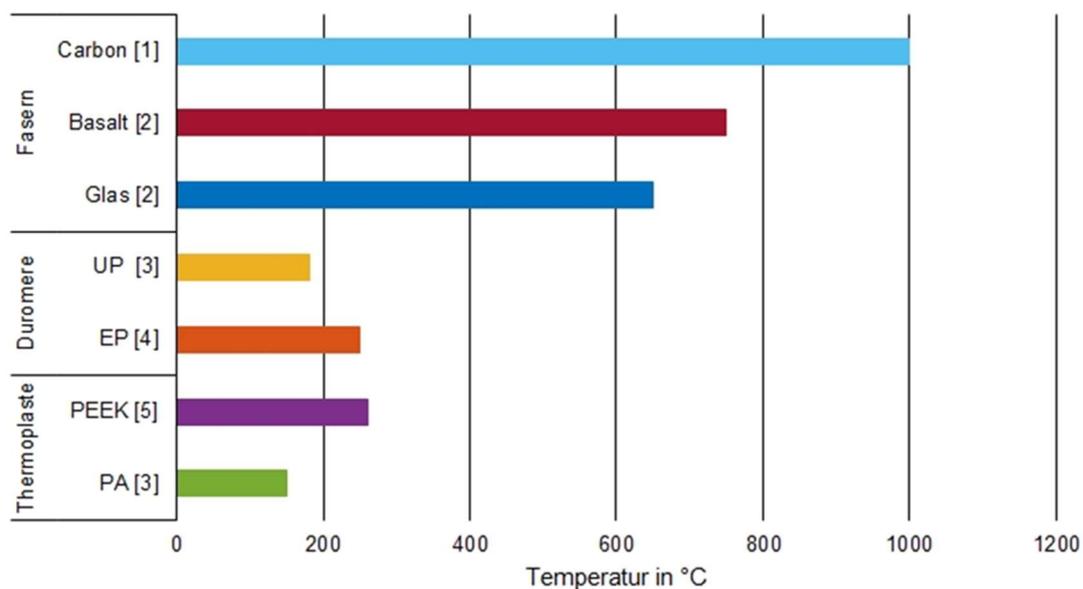


Abb. 1: Temperatureinsatzbereiche von mineralischen Fasern und organischen Matrices

Calcium-Phosphatkeramiken sind derzeit die verbreitetsten Phosphatkeramiken für technische Anwendungen. [4] So wurde vor etlichen Jahren bereits ein System unter dem Namen Vubonite entwickelt, welches einen Einsatz im Handlaminier-Verfahren findet. [5] Obwohl in einigen Publikationen von Pultrusionsversuchen mit Vubonite berichtet wurde, ist dieses System für das Pultrusionsverfahren grundsätzlich kaum geeignet. [6] Aufgrund des anisotropen Verhaltens des Calciumsilikates (Wollastonit) im Schlicker sind höhere Faservolumenanteile von mehr als 20% nicht realisierbar, da die Faser-Schlicker-Mischung sich bei der Kompression am Werkzeug-Eingang so stark verhakt, dass sich das Material

aufstaut und infolge der resultierenden Scherkräfte die Faserverstärkung abreißt. Ein weiterer Nachteil des Vubonite-Systems ist die geringe Verarbeitungszeit von 45 min, was für industrielle Anwendungen in kontinuierlichen Verfahren wie die Pultrusion eine wirtschaftliche und sichere Prozessführung nicht gewährleisten kann. Im AiF-Projekt „NiBreMa“ wurde ein Nicht-Brennbarer Materialverbund bestehend aus einer kalthärtenden phosphatischen Keramikmatrix und einer Verstärkung mit Basaltfaser-Rovings untersucht. Hierzu wurde ein für das Pultrusions-Verfahren praxistauglicher Keramik-Schlicker entwickelt.

Ergebnisse

In der mikroskopischen Aufnahme von Wollastonit (Abb. 2) sind die scharfen und nadelförmigen Partikel deutlich erkennbar und erklären die anisotropen Eigenschaften des Vubonite-Systems und somit die eingeschränkte Eignung des Vubonite-Systems für das Pultrusions-Verfahren. Daher lag im Projekt ein besonderer Schwerpunkt auf der Entwicklung eines geeigneten CBPC-Schlickers für den industriellen Einsatz in der Pultrusion mit den notwendigen Fabrikations- und Gebrauchseigenschaften.

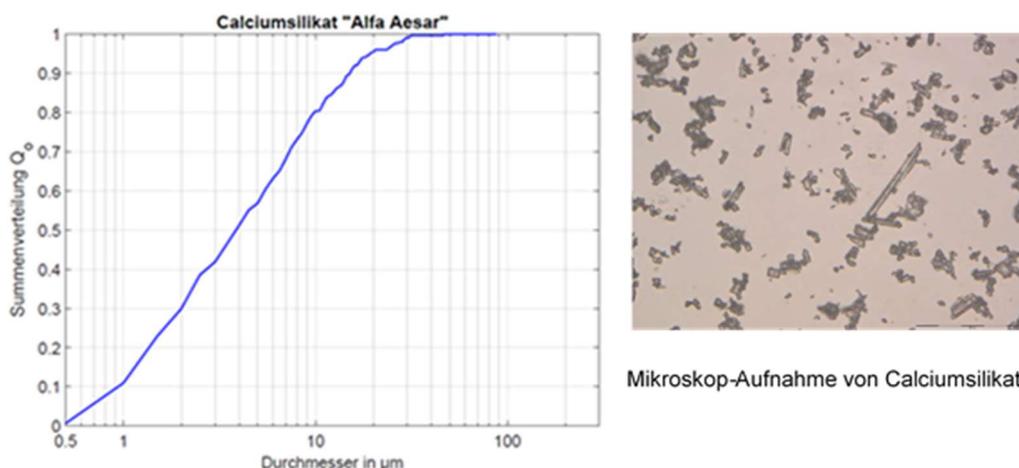


Abb. 2: Calciumsilikat (PD $\bar{\varnothing}$ = 3,9 μm), (Wollastonit-Mehl, Vubonite-System)

Für alle CBPC-Schlicker ist die chemische Reaktion, das heißt die Säure-Base-Reaktion charakteristisch und daher lag der Lösungsweg konsequenterweise im Austausch der Phosphorsäure und des Wollastonits. Hierbei wurden verschiedene Phosphatsalze und Kationenquellen wie Kalziumoxid, Kaolin und Metakaolin untersucht.

In einer umfangreichen Screening-Phase wurden über 80 unterschiedliche Schlickeransätze, die sich in ihren Komponenten bzw. in der anteiligen Zusammensetzung voneinander unterschieden, hergestellt und getestet. Dazu wurden K.O.-Kriterien anhand derer die Eignung und Weiterverwendung geprüft wurde, festgelegt. Hierbei waren der pH-Wert des Schlickers, die Rissbildung beim Aushärten sowie die Druckfestigkeit und Wasserlöslichkeit des ausgehärteten CBPC-Schlickers entscheidend. Nach der Screening-Phase konnte die Grundrezeptur (Tab. 1) für einen ersten funktionsfähigen Schlicker auf Basis von Metakaolin und eines sauren Aluminiumphosphatsalzes formuliert werden.

Tab. 1: Grundrezeptur für einen funktionsfähigen Schlicker

Komponente	Summenformel	Gewichtsanteil [%]
Aluminiumdihydrogenphosphat	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	21, 5
Dikaliumhydrogenphosphat	K_2HPO_4	10, 8
Wasser	H_2O	32, 5
Metakaolin	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	35, 2

Der entwickelte Aluminiumphosphat-Schlicker wurde in der Rheologie, in Hand-Pultrusions-Versuchen und insbesondere in der statischen Druckprüfung näher untersucht und charakterisiert. In der statischen Druckprüfung wurden die Druckeigenschaften von ausgehärteten nicht-Faser-verstärkten CBPC-Proben ermittelt. Hierbei wurde das neue Schlicker-System (Aluminium-Phosphat-Keramik) auch mit dem bestehenden Vubonite-System (Calcium-Phosphat-Keramik) verglichen. Hierbei zeigte sich, dass die Druck-Eigenschaften des Vubonite-Systems nicht erreicht werden konnten. Als Matrix in Faserverbundwerkstoffen ist dieser Nachteil jedoch weniger relevant. Hier sind die Faser-Matrix-Haftung und die Krafteinleitung weitaus wichtiger.

In einem Design of Experiments wurden mineralische Zuschlagstoffe, die sich chemisch und physikalisch voneinander unterschieden, für die Verwendung und Eignung als Verstärkungsstoffe untersucht. Hierbei konnten die Druckeigenschaften signifikant leicht verbessert werden. Zuletzt wurde die Grundrezeptur bezüglich ihres Wasser-Anteils und ihrer Stöchiometrie, das heißt dem Stoffmengenverhältnis von Aluminium zu Phosphor,

optimiert. Dadurch konnten das Verarbeitungsverhalten bzw. die chemische Härtung verbessert werden. Des Weiteren wurden das Aushärteverhalten und das Zeitfenster für die Verarbeitung ermittelt. Parallel zur Schlickerentwicklung wurden auch technische Lösungen und Fabrikationsvorschriften für die sichere Handhabung und reproduzierbare Herstellung der Keramikmatrix erarbeitet. Die sichere Handhabung wurde an einer entwickelten Rezeptur im größeren Maßstab (Ansatzgröße ≥ 500 g) verifiziert.

Bei der Verarbeitung des Schlickers mit Basaltfasern lag der Focus auf dem Pultrusionsverfahren. Das Wickel- und das Handlaminier-Verfahren wurden nur ansatzweise untersucht, um die Machbarkeit zu demonstrieren. Für die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen in der Pultrusion und im Wickelverfahren wurden Basaltfaser-Rovings mit unterschiedlicher Schlichte (Epoxy bzw. PEEK) von zwei verschiedenen Herstellern beschafft. Für die Handlaminier-Versuche wurden Basaltfasergewebe aus eigener Herstellung an den DITF verwendet.

In den Pultrusions-Versuchen wurden Profile mit unterschiedlicher Geometrie (Runder Vollstab $d = 4,1$ mm und Rechteck-Profil 10 mm x 3 mm) pultrudiert. Hierbei wurden alle relevanten Prozessparameter ermittelt. Der Nachweis für die Pultrudierbarkeit konnte somit erbracht werden. Die Prozess-Stabilität in der Pultrusion mit dem neuen CBPC-Schlickern ist ausreichend hoch für eine künftige Produktion. Eine Pultrusion von keramischer CBPC-Matrix mit einem hohen Faservolumengehalt von 30% und mehr ist möglich. Damit sind die Voraussetzungen zur Herstellung von flächigen Profilen und Rebars geschaffen.

In weiteren Pultrusionsversuchen zur Probenherstellung für die Materialprüfungen am DLR wurden verschiedene Variationen durchgeführt:

- Basaltfaser-Rovings mit unterschiedlicher Schlichte
- Variation des Faservolumengehalts (24% bis 42%)
- Variation der Abziehgeschwindigkeit
- Variation der Temperatur beim thermischen Nachhärten im Heißluftkanal

Die Materialuntersuchungen der Verbunde wurden am DLR durchgeführt. Die Bestimmung der CMC-Werkstoffeigenschaften erfolgte an pultrudierten Stäben mit rechteckigen und runden Probenquerschnitten sowie an zwei Platten, die im Kernwickel-Verfahren hergestellt wurden. Der Untersuchungsprogramm am DLR beinhaltete eine Reihe von unterschiedlichen Prüfungen wie das Archimedes-Verfahren, REM-Aufnahmen von Schliffproben, quasistatische Biege-, Zug- und Druckscher-Versuchen sowie die Ermittlung der

mechanischen Eigenschaften nach Auslagerung bei hohen Temperaturen im 3-Punkt-Biege-Versuch.

Die wichtigste Eigenschaft von CMC-Werkstoffen im Vergleich zu monolithischen Keramiken ist ihre hohe Bruchzähigkeit unter thermischer und mechanischer Belastung. Daher wurden folgende Werkstoffeigenschaften von den gewickelten und pultrudierten Materialverbunden ermittelt:

- Offene Porosität und Dichte
- Faservolumengehalt und Verteilung der Fasern im Verbundwerkstoff
- Mechanische Eigenschaften
- Interlaminare Scherfestigkeit an gekerbten Druckproben
- Ermittlung der thermischen Einsatzgrenze der Verbundwerkstoffe
- Ermittlung der thermischen Werkstoffkennwerte

Aus den Versuchsergebnissen konnten viele Materialkenndaten generiert und ein umfangreiches Eigenschaftsprofil zur Beschreibung der neuen Keramik-Verbundwerkstoffe erstellt werden. Basierend auf den gewonnenen Materialkenndaten wurden die Verbunde mit herkömmlichen CMC-Werkstoffen wie WHIPOX und C/C-SiC verglichen (Abb).

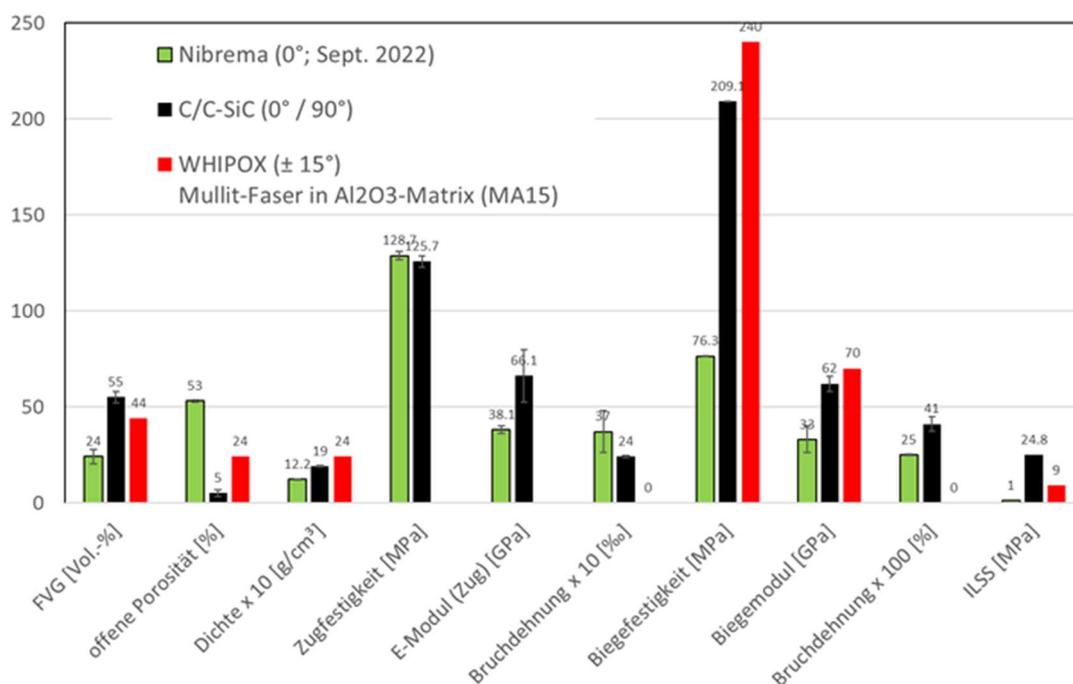


Abb. 3: Eigenschaftsvergleich von NiBreMa mit herkömmlichen CMC-Werkstoffen

Im hier durchgeführten Projekt konnten keramische Verbundwerkstoffe auf der Basis von Basaltfasern und einer Aluminium-Phosphat-Keramik-Matrix erfolgreich hergestellt werden. Die mechanischen Kennwerte liegen allerdings auf einem niedrigen Niveau aufgrund geringer Schubfestigkeiten. Die Ursachen hierfür liegen materialbedingt in der hohen Matrixporosität und der unvollständigen Infiltration der Faserbündel im Pultrusionsprozess während der Imprägnierung und Aushärtung.

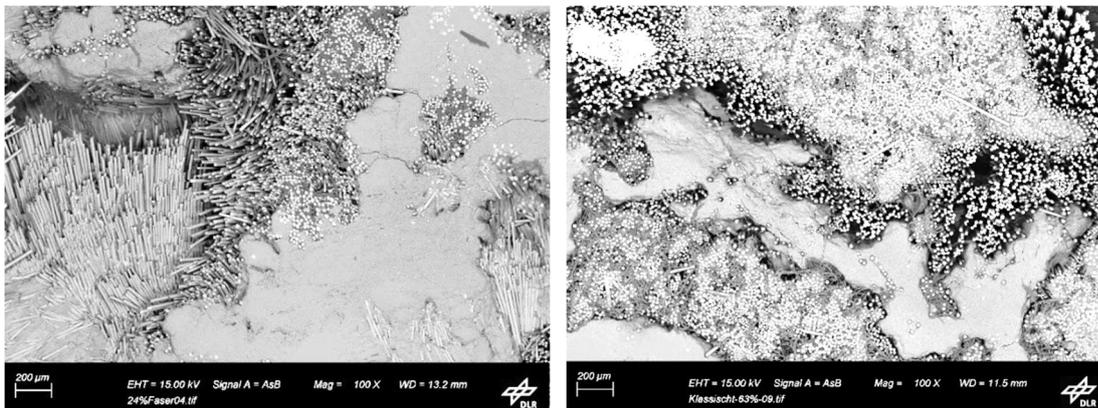


Abb. 4: REM Aufnahmen der Oberfläche von Verbundwerkstoffproben mit deutlich erkennbarer Matrixporosität.

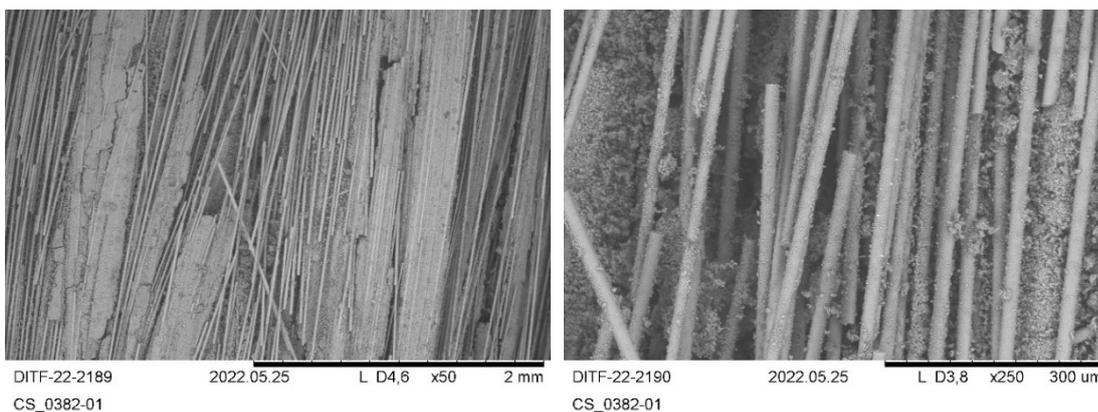


Abb. 5: REM Aufnahmen des Querschnitts von Verbundwerkstoffproben mit niedrigem und hohem Faservolumengehalt (links 24%, rechts 36%)

Im Vergleich zu herkömmlichen CMC-Werkstoffen bestehen somit deutliche Eigenschaftsunterschiede. Allerdings sind diese CMC-Werkstoffe auch Hoch-Temperatur-Keramik-Verbundwerkstoffe und haben verfahrensbedingt dadurch prinzipiell bessere

Eigenschaften als CBPC-Keramik-Verbunde. Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften können in Zukunft aber durch eine bessere Tränkung der Fasern mit der keramischen Schlicker-Matrix und durch eine Verringerung der Matrixporosität noch erreicht werden. Bei den untersuchten Pultrudaten wurde kein signifikanter Abfall der Festigkeiten und Bruchdehnungen bei Temperaturen bis 600 °C festgestellt. Damit wird der angestrebte Temperatureinsatzbereich für den neuen Verbundwerkstoff bestätigt.

Mit der im Projekt entwickelten CBPC-Matrix und Basaltfaser-Rovings können im wirtschaftlichen Pultrusions-Verfahren temperaturbeständige, nicht-brennbare und nicht-korrodiierende Faserverbundprofile hergestellt werden. Der keramische Faserverbundwerkstoff kann zudem als kostengünstige Alternative zu herkömmlichen CMCs für solche Anwendungen genutzt werden bei denen es primär um die Nicht-Brennbarkeit und/oder um Korrosionsschutz geht. Der entwickelte CBPC Schlicker lässt sich gut in den etablierten Faserverbundverfahren Pultrusion, Wickel-Verfahren und Handlaminieren verarbeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Krenkel, „Anwendungspotenziale faserverstärkter C/C-SiC-Keramiken,“ in *Keramische Verbundwerkstoffe*, Weinheim, Wiley-VCH, 2003, p. 220.
- [2] A. Westman, „Phosphate ceramics,“ in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Wiley, New York, vol. 9 edition, 1977, pp. 231-381.
- [3] A. S. Wagh, „CHEMICALLY BONDED PHOSPHATE CERAMICS,“ *Matthew Deans*, Bd. 2 edition, Nr. Amsterdam, Netherlands, 2016.
- [4] T. Sugama, M. Allan und J. M. Hill, „Calcium Phosphate Cements Prepared by Acid-Base Reaction,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 75 (8), pp. 2076-2087, 1992.
- [5] Vubonite, „Vubonite Quick Start 01,“ *Technical report*, 2005.
- [6] H. A. Colorado, C. Hiel und J. M. Yang, „Pultruded Composites with a novel ceramic resin matrix exposed to temperatures up to 1000C,“ *Society for the Advancement of Material and Process Engineering*, Bd. SAMPE 2013 Proceedings:, Nr. Education & Green Sky - Materials Technology for a Better World, pp. 507-517, Long Beach, California 2013.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 21441 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 21441 N ist an den Deutschen Instituten für Textil- und Faserforschung Denkendorf (DITF) erhältlich.

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Sathis Kumar Selvarayan, sathiskumar.selvarayan@ditf.de