

## KURZVERÖFFENTLICHUNG

### Untersuchungen zur kosteneffektiven Herstellung qualitativ hochwertiger oxidischer Keramikfasern für Hochtemperaturwerkstoffe (IGF 19244 N/1)

Autoren:	Dr. Bernd Clauß Dr. Stephanie Pfeifer
Forschungsstelle:	Institut für Textilchemie und Chemiefasern der DITF
Erschienen:	06.05.2019
Bearbeitungszeitraum:	01.01.2017 – 31.12.2018

#### 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  $T > 1000\text{ °C}$ ).

Zielsetzung des Vorhabens war, den bereits an den DITF etablierten Herstellungsprozess oxidischer Keramikfasern auf der Basis von Aluminiumoxid (Korund) und Mullit im Hinblick auf eine Maximierung der Produktivität und Reduzierung von Kosten zu untersuchen.

Basierend auf den Erkenntnissen, die vor Beginn des Forschungsprojektes vorlagen, wurden alle Prozessschritte bezüglich Produktionsgeschwindigkeiten bzw. Verweilzeiten optimiert. Während in bisherigen Forschungsvorhaben die Endeigenschaften der Keramikfasern, weitgehend unabhängig von den Herstellungsbedingungen, im Fokus standen, wurden nun die Grenzen ausgelotet, innerhalb derer hochwertige Fasern

hergestellt werden können. Im Hinblick auf mögliche Kosteneinsparungen wurde auch das Thema Recycling von Prozessabfällen näher beleuchtet.

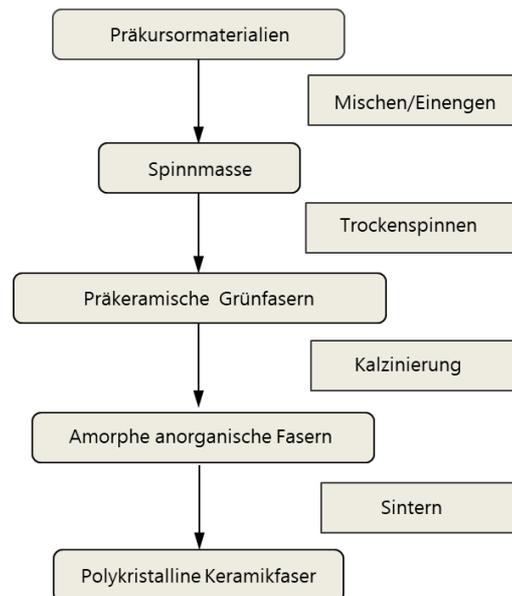


Abb. 1: Schema für die Herstellung oxidischer Keramikfasern

Bezüglich der maximalen Spinnengeschwindigkeiten, die beim Trockenspinnverfahren erzielt werden können, konnten im Rahmen des Projektes keine weiteren Steigerungen erreicht werden. Die Spinnengeschwindigkeit für Korund-Grünfasern beträgt 150 m/min und für Mullit-Grünfasern 155 m/min. Bei den Versuchen, die Geschwindigkeiten weiter zu steigern, wurden ungleichmäßige und sehr wellige Grünfaser-Rovings erhalten, die nicht weiterverarbeitet werden konnten. Allerdings ist die Produktivität beim Spinnprozess wesentlich höher als in den Folgeprozessen, so dass eine weitere Steigerung eher von akademischem als von wirtschaftlichem Interesse war.

Wesentlich wichtiger war die Untersuchung der thermischen Prozesse Kalzinierung und Sintern im Hinblick auf eine Produktivitätssteigerung. Ausgangspunkte für den Kalzinierungsschritt waren die bisher erreichten Geschwindigkeiten von jeweils 2,5 cm/min sowohl für Korund- als auch für Mullitfasern. Der Kalzinierungsschritt, bei dem die Grünfasern in die vorgebrannten Keramikfasern überführt werden, ist verfahrenstechnisch extrem anspruchsvoll, da sich hier entscheidet, ob am Ende kompakte, porenarme Keramikfasern erhalten werden können. Wird die Kalzinierung zu schnell durchgeführt, verlieren die Fasern ihre Festigkeit komplett und zerfallen zu Pulver. Ist die

Geschwindigkeit gering genug, damit die Faserform erhalten bleibt, besteht immer noch die Gefahr, dass Fasern mit hoher Porosität entstehen, die letztlich zu Keramikfasern mit geringen Festigkeiten führen. Im Rahmen des Projektes konnte gezeigt werden, dass die Kalziniergeschwindigkeit bei Korundfasern um 20 % auf 3,0 cm/min gesteigert werden kann, ohne dass die Endfestigkeit der Korundfasern abnimmt. Bei Mullitfasern war diese Geschwindigkeitserhöhung nicht möglich, da bei höheren Geschwindigkeiten poröse Fasern erhalten wurden.

Auf den Kalzinierungsschritt folgt der abschließende Sinterprozess, bei dem die Fasern in die gewünschte keramische Phase überführt und dicht gesintert werden. Hier konnte vor allen die Produktionsgeschwindigkeit bei Korundfasern deutlich erhöht werden von ursprünglichen 2,5 m/min auf 7,0 m/min, was einer Steigerung um 180 % entspricht.

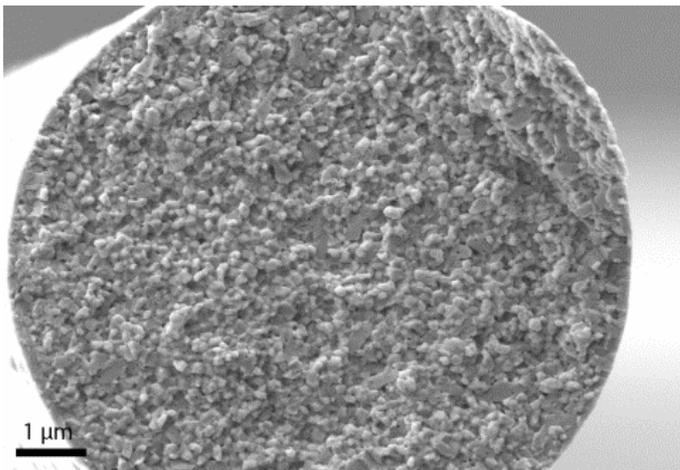


Abb.2: Bruchfläche einer mit 7,0 m/min gesinterten Korundfaser

Komplizierter war der Sachverhalt bei Mullitfasern. Hier wurden zwar bei Geschwindigkeiten bis 3,8 m/min kompakte keramische Fasern erhalten, allerdings wurde mittels thermoanalytischer Untersuchungen nachgewiesen, dass nur bei Geschwindigkeiten von maximal 2,7 m/min eine vollständige Umwandlung in die Mullitphase erfolgt, so dass dies als Maximalgeschwindigkeit angesehen werden muss. Damit konnte bei den Mullitfasern im Sinterprozess nur eine Steigerung um 8 % erreicht werden.

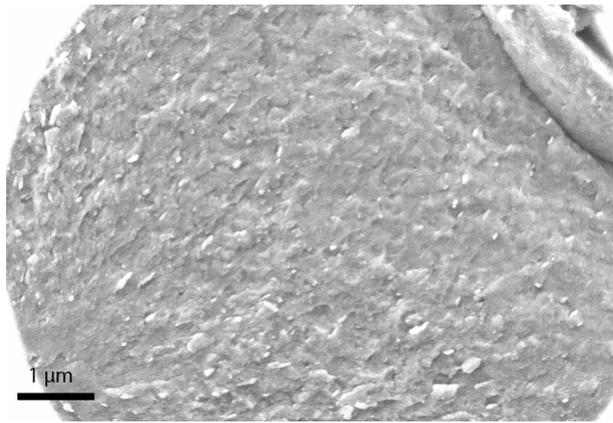


Abb.3: Bruchfläche einer mit 3,8 m/min gesinterten Mullitfaser

Im Projekt wurden zudem eingehend die klimatischen Randbedingungen für eine reproduzierbare Herstellung von hochwertigen Fasern ermittelt. Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass die als Zwischenprodukt hergestellten Grünfasern sehr empfindlich auf klimatische Bedingungen reagieren, d.h. dass die Fasern abhängig von den Umgebungsbedingungen Wasser aufnehmen oder abgeben können. Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass der Wassergehalt der Grünfasern auch entscheidenden Einfluss auf die Qualität der am Ende erhaltenen Keramikfasern hat, da er sich direkt auf die in den Fasern entstehende Porosität auswirkt. Aus wirtschaftlicher Sicht ist es also unabdingbar, beim Produktionsprozess die klimatischen Bedingungen sehr genau einzuhalten, damit Keramikfasern mit gleichbleibend hoher Qualität hergestellt werden können. Dabei sind die idealen Klimabedingungen von der Zusammensetzung des Fasermaterials abhängig. Bei der Investitionsplanung für eine Faserproduktion sind Kosten für eine entsprechende Klimatechnik zu berücksichtigen.

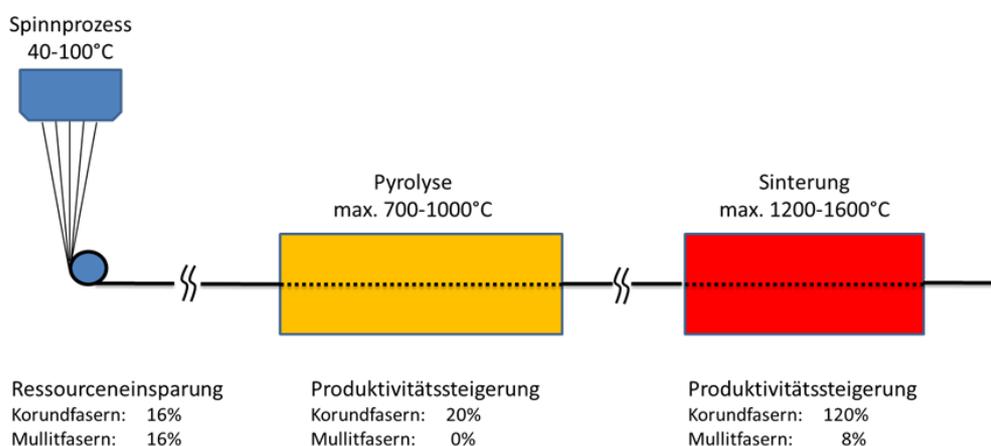


Abb.3: Im Projekt erreichte Ressourceneinsparungen und Produktivitätssteigerungen

Da bei den einzigen kommerziell verfügbaren Keramikfasern der Firma 3M zunehmend auch Rovings mit höherer Filamentzahl angeboten werden, sollte im Rahmen des Projektes untersucht werden, ob dies auch auf Basis von chlorhaltigen Präkursoren möglich ist. Hier bestand die Herausforderung bei der Verwendung von Cl-haltigen Präkursoren darin, die HCl-haltigen Pyrolysegase effektiv von den Fasern abzuführen, damit keine Schädigung der einzelnen Filamente auftritt bevor der Schrumpfungs- und Verdichtungsprozess eintritt. Im Projekt wurden, ausgehend von den Standard-Rovings mit 468 Filamenten, auch Rovings mit doppelter, dreifacher und sechsfacher Filamentzahl untersucht. Die mögliche Produktionssteigerung durch eine Vervielfachung der Filamentzahl in den Rovings liegt auf der Hand. Können die Prozessschritte Kalzinierung und Sintern mit gleichen Geschwindigkeiten durchlaufen werden wie mit einem Standard-Roving, dann verdoppeln, verdreifachen oder versechsfachen sich die im gleichen Zeitraum produzierten Fasermengen. Allerdings werden dann auch jeweils andere Gesamttiter bzw. Filamentzahlen produziert. Insofern ging es bei dieser Untersuchung um den Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit, d.h. um die Möglichkeit Faserrovings mit bis zu 2800 Filamenten herzustellen, und nicht vordergründig um eine Steigerung der Produktivität. Rovings mit 2800 Filamenten entsprechen den 10000 den Qualitäten der 3M Nextel-Fasern. Die Untersuchungen zur Herstellung von Rovings mit erhöhter Filamentzahl haben gezeigt, dass dies nicht ohne weitere Modifizierungen des Prozesses möglich ist. Rovings mit doppelter Filamentzahl (ca. 1K) konnten bei beiden Fasertypen zwar kontinuierlich kalziniert und gesintert werden, allerdings wurden ungleichmäßige Festigkeitsniveaus entlang der Faserbündel detektiert. Bei noch höheren Filamentzahlen traten erhebliche Schädigungen der Fasern durch die während der Kalzinierung freigesetzten Pyrolyseprodukte auf. Ein noch effektiverer Abtransport der sauren Pyrolysegase ist notwendig, um Rovings mit hoher Filamentzahl und guter mechanischer Beständigkeit herzustellen.

Als weiteres wichtiges Projektergebnis konnte nachgewiesen werden, dass Prozessabfälle problemlos in den Prozess zurückgeführt werden können, was zu einer Kosteneinsparung auf Seiten der Rohstoffe von ca. 16 % führt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es im Rahmen des Projektes gelungen ist, den Herstellungsprozess für oxidische Keramikfasern im Hinblick auf mögliche Produktionssteigerungen und Kosteneinsparungen zu untersuchen und diese zu quantifizieren.

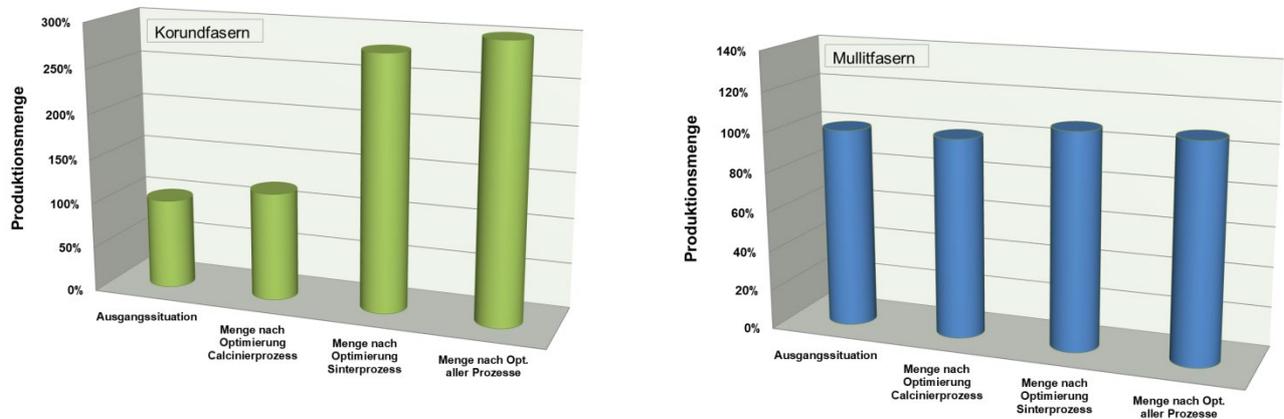


Abb.4: Im Projekt erreichte Produktivitätssteigerungen für die beiden untersuchten Fasertypen

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Projektziele erreicht wurden. Es wurden wichtige Ergebnisse zur Erhöhung der Produktivität und in Richtung Kosteneinsparungen für die Herstellung oxidischer Keramikfasern erhalten.

## Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 19244 N/1 der Forschungsvereinigung  
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 14-16,  
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 IGF 19244 N/1 ist an den Deutschen  
Instituten für Textil- und Faserforschung Denkendorf (DITF) erhältlich.

Ansprechpartner

Dr. Bernd Clauß (bernd.clauß@ditf.de)