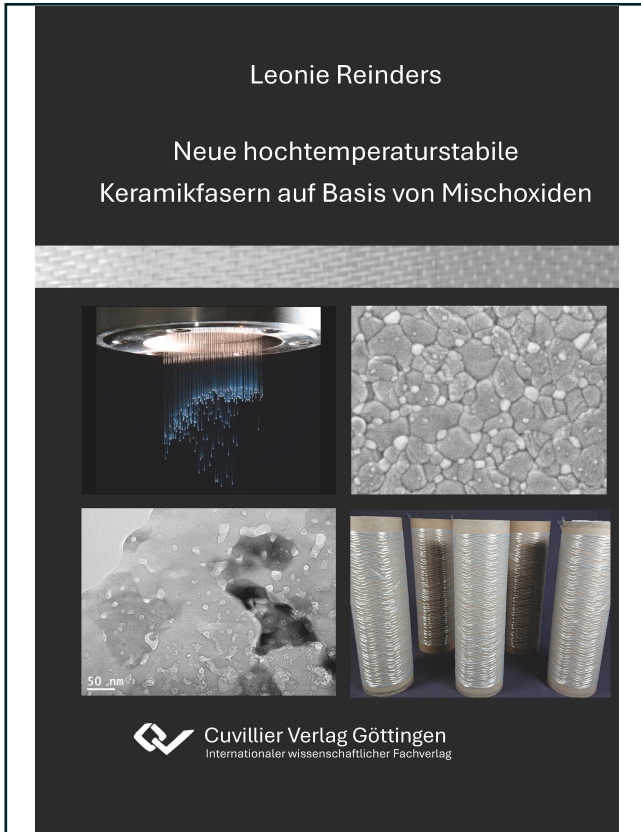




Leonie Reinders (Autor)
**Neue hochtemperaturstabile Keramikfasern auf
Basis von Mischoxiden**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/9006>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung und Zielsetzung

Keramische Werkstoffe weisen aufgrund ihres Eigenschaftsprofils ein sehr breites Anwendungsspektrum auf und sind aus vielen Bereichen des täglichen Lebens nicht mehr wegzudenken. Gebrauchs- und Baukeramiken wie Porzellan und Ziegel, Bio-keramiken als Zahnfüllungen und Hüftgelenksprothesen sowie technische Keramiken wie Katalysatorträger und isolierendes Elektroporzellan tragen zum technischen Fortschritt und zu einem höheren Lebensstandard bei.^[1] Keramiken verfügen über eine hohe elastische Steifigkeit und Festigkeit. Durch ihre niedrigen Wärmeleitfähigkeiten sind sie gute thermische Isolatoren.^[2, 3] Ihre herausragende Hochtemperaturbeständigkeit ermöglicht darüber hinaus den Einsatz in der Luft- und Raumfahrttechnik.^[4, 5] Aufgrund ihrer intrinsischen Sprödigkeit ist der Einsatz von monolithischen Keramiken als Strukturwerkstoff hingegen limitiert.^[6]

Durch die Einbettung von keramischen Fasern in eine keramische Matrix werden Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffe (*ceramic matrix composites*, CMCs) erhalten, die durch das Prinzip der Faserverstärkung dem Spröbruchverhalten monolithischer Keramiken entgegenwirken. Die Kombination der vorteilhaften Eigenschaften monolithischer Keramiken mit einem quasi-duktilen Bruchverhalten prädestinieren CMCs für den Einsatz im Hochtemperaturbereich. Sie können in Schutzsystemen für Brennkammern von Flugtriebwerken und stationären Gasturbinen, in Industriebrennerdüsen und in Hitzeschutzschildern von Wiedereintrittsraumfahrzeugen eingesetzt werden.^[5, 7-9] Die Eigenschaften der CMCs werden maßgeblich durch die Eigenschaften der verwendeten Verstärkungsfasern bestimmt; tritt eine Degradierung der mechanischen Eigenschaften der Keramikfasern durch Kornwachstum, Kriechen oder Reaktionen mit dem Matrixmaterial auf, folgt daraus auch eine Degradierung der thermomechanischen Eigenschaften des CMCs.^[8, 10-12]

Keramische Fasern, die in CMCs eingesetzt werden, können sowohl oxidisch als auch nichtoxidisch sein. Nichtoxidische Keramikfasern basieren meist auf SiC und zeichnen sich u. a. durch hohe Kriechresistenzen aus. Nachteilig ist ihr aufwendiger und kostenintensiver Herstellungsprozess sowie ihre Neigung zur Oxidation.^[13, 14] Oxidische Keramikfasern weisen niedrigere Zugfestigkeiten und E-Moduln auf und neigen durch ihre feinkörnige, polykristalline Mikrostruktur zu Kornwachstum und Kriechen ab

Einsatztemperaturen von ca. 1000-1100 °C. Vorteilhaft sind aber ihre reduzierten Herstellungskosten im Vergleich zu nichtoxidischen Keramikfasern und ihre inhärente Oxidationsstabilität.^[15-18] Alle derzeit kommerziell verfügbaren polykristallinen oder semikristallinen Oxidkeramikfasern basieren auf Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) oder Mullit ($3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ bis $2\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).^[19, 20] Korundkeramikfasern sind durch ihre hohen Zugfestigkeiten und E-Moduln von jeweils bis zu 2800 MPa und 370 GPa charakterisiert.^[19] Ihre maximale Einsatztemperatur ist aber durch Kriechprozesse auf ca. 1000 °C begrenzt.^[16] Mullit-basierte Keramikfasern besitzen vergleichsweise niedrige Zugfestigkeiten von ca. 1700-1900 MPa und E-Moduln von 180-250 GPa, weisen aber eine höhere Kriechresistenz und ein reduziertes Kornwachstum im Hochtemperaturbereich im Vergleich zu Korundkeramikfasern auf.^[21-24] An den DITF Denkendorf werden Korund- (OxCeFi A99) und Mullitkeramikfasern (OxCeFi M75) im Pilotmaßstab für den Einsatz in oxidischen CMCs (OCMCs) hergestellt. Keramikfasern mit optimierten mechanischen Eigenschaften können die Einsatztemperaturen von OCMCs sowohl bei Kurzzeit- als auch bei Dauerbelastung im Hochtemperaturbereich erhöhen und damit neue Anwendungsfelder für OCMCs zugänglich machen.

Der Schlüssel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Oxidkeramikfasern liegt in der Optimierung ihrer Mikrostruktur. Die feinkörnige, polykristalline Mikrostruktur oxidischer Keramikfasern ist maßgeblich für die thermische Degradation der Zugfestigkeiten und Kriechprozesse im Hochtemperaturbereich verantwortlich.^[23, 25, 26] Insbesondere Oxide mit komplexen Kristallstrukturen weisen hohe Kriechresistenzen auf. Neben dem Mischoxid Mullit zählt dazu auch Yttrium-Aluminium-Granat (YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).^[27, 28] Die Modifikation der Mikrostrukturen von Keramikfasern basierten in dieser Arbeit auf zwei unterschiedlichen Konzepten. Zum einen sollten die thermomechanischen Eigenschaften von Korund- und Mullitkeramikfasern durch das Einbringen einer zweiten oxidischen Hauptphase verbessert werden. Durch die zweiphasige Mikrostruktur werden die Abstände zwischen Körnern der gleichen Oxidphase erhöht, was den Materialtransport und damit auch das Kornwachstum im Hochtemperaturbereich reduziert.^[29] Dies führt zu einer verbesserten Retention der Zugfestigkeit.^[30] Zum anderen sollte die Kriechbeständigkeit von Korundkeramikfasern durch die Dotierung mit weiteren Oxiden erhöht werden, die sich an Korngrenzen anreichern und dadurch Korngrenzdiffusion verringern.^[31-34]

Bei der Weiterentwicklung der Mullitkeramikfasern lag der Fokus auf der Erhöhung der Zugfestigkeit. Dazu wurden bis zu 15 Gew.-% Zirkoniumdioxid (ZrO_2) in die Mullitkeramikfasern eingebracht. ZrO_2 kann durch eine spannungsinduzierte Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Modifikation sowie durch Mikrorissverstärkung zu einer Erhöhung der Festigkeit von monolithischen Keramiken beitragen.^[35-40] Die Entwicklung von ZrO_2 -verstärkte Mullitkeramikfasern (*ZrO₂-toughened mullite*, ZTM) stellt dabei einen neuen Ansatz zur Optimierung der Hochtemperaturzugfestigkeit von Mullitkeramikfasern dar. Die Modifikation von Korundkeramikfasern zielte hingegen auf eine Verbesserung der Kriechresistenz ab. Dazu wurden einerseits zweiphasige Keramikfasern aus Korund und YAG und andererseits Y_2O_3 -dotierte Korundkeramikfasern entwickelt und ihr Potential als Verstärkungsfasern in OCMCs bewertet.

Der Herstellungsprozess dieser neuartigen Fasern sollte sich lückenlos in die an den DITF Denkendorf etablierte Herstellung von Korund- und Mullitkeramikfasern im Pilotmaßstab eingliedern lassen. Es sollten geeignete keramikbildende Präkursoren mit einem wasserlöslichen Polymer kombiniert werden, um fadenbildende Spinnmassen über einen Lösungsprozess zu erhalten. Die Spinnmassen sollten über strukturviskose rheologische Eigenschaften verfügen und über einen Trockenspinprozess zu Grünfasern versponnen werden. Die Herstellung der Grünfasern erfolgte zunächst im Labormaßstab (1.5 kg Spinnmasse, 90 Filamente), bevor eine Hochskalierung in den Pilotmaßstab möglich war (25 kg Spinnmasse, 468 Filamente). Die Prozessparameter sollten dabei auf das vorliegende Spinnsystem angepasst und optimiert werden, um qualitativ hochwertige Grünfasern in ausreichenden Mengen für die kontinuierlichen thermischen Folgeprozesse zu erhalten. Durch systematische Variationen der Prozessparameter sollte der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Struktur- bildung, die chemischen und mechanischen Eigenschaften und die Mikrostruktur der Keramikfasern vergleichend untersucht werden. Die thermische Behandlung sollte nach Möglichkeit kontinuierlichen erfolgen; im Kalzinierungsprozess sollten zunächst alle flüchtigen Komponenten pyrolysiert und die Fasern verdichtet werden, während im nachfolgenden Sinterprozess die Umwandlung in die Zielkeramik erfolgen sollte. Dabei wurden möglichst phasenreine Keramikfasern angestrebt. Die Mikrostruktur der kalzinierten und gesinterten Fasern konnten mittels Elektronenmikroskopie ermittelt werden, ihre mechanischen Eigenschaften wurden über Zugprüfungen, insbesondere an Einzelfilamenten, bestimmt. Mittels simultaner Thermoanalyse, Röntgen-

diffraktometrie und Dichtemessungen wurde die Strukturbildung während der Brennprozesse verfolgt. Das Hochtemperaturverhalten der Keramikfasern sollte über Röntgendiffraktometrie sowie mechanische und elektronenmikroskopische Untersuchungen (Rasterelektronenmikroskopie, REM und Transmissionselektronenmikroskopie, TEM) nach thermischer Auslagerung analysiert werden. An ausgewählten Keramikfaserproben sollten Kriechtests durchgeführt werden. Abschließend sollte das Potential der neuartigen oxidkeramischen Fasern für den Einsatz in OCMCs abgeschätzt und Chancen und Schwierigkeiten im Vergleich zu bereits etablierten Korund- und Mullitkeramikfasern dargelegt werden.

2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden oxidische Keramikfasern mit neuartigen Zusammensetzungen auf Basis zweier oxidischer Systeme entwickelt und über verschiedene chemische, mechanische und mikroskopische Verfahren untersucht. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse dargestellt.

Teil I: Mullit-basierte Keramikfasern

Um Mullitkeramikfasern mit verbesserten Zugfestigkeiten zu erhalten, wurde ZrO_2 als zweite oxidische Phase in die Fasern eingebracht. Der Hauptfokus der Arbeit lag auf Mullitkeramikfasern mit 15 Gew.-% ZrO_2 (ZTM15). Es wurden wasserbasierte, molekular-disperse Spinnmassen über einen Lösungsprozess hergestellt. Als keramikbildende Präkursoren wurden basisches Aluminiumchlorid ($Al_2(OH)_5Cl \cdot 2.5 H_2O$), ein SiO_2 -Partikelsol und Zirconylchlorid ($ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$) in der Stöchiometrie der Zielkeramik eingesetzt. Als Spinnpolymer wurde Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) verwendet. Mit zunehmendem Gehalt an Zirconylchlorid verschlechterte sich die Fadenbildung der Spinnmassen bis zur Gelbildung. Durch die Zugabe von substöchiometrischen Mengen organischer Säuren wurde eine Gelbildung unterbunden, sodass fadenbildende Spinnmassen erhalten wurden. Als besonders geeignete Additive erwiesen sich die Aminosäuren L-Serin und Glycin. Spinnmassen, die ein sehr gutes Fadenziehvermögen und strukturviskoses rheologisches Verhalten aufwiesen, wurden über Trockenspinprozesse zu Grünfasern gesponnen. Eine Hochskalierung vom Labor- in den Pilotmaßstab war erfolgreich; es wurden qualitativ hochwertige ZTM15-Grünfasern mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 155 m/min in ausreichenden Mengen für kontinuierliche thermische Folgeprozesse hergestellt.

Die Strukturbildung der ZTM15-Fasern in den thermischen Folgeprozessen wurde über simultane Thermoanalysen (STA) gekoppelt an Massenspektrometrie (MS) und Röntgendiffraktometrie (XRD) vergleichend zu reinen Mullitfasern untersucht. Während in reinen Mullitfasern erste Reflexe von kristallinen Aluminiumoxiden bei 900 °C detektiert wurden, traten diese Reflexe bei ZTM15-Fasern erst ab ca. 1000 °C auf. Die Kristallisation des Mullits erfolgte aus den intermediären Aluminiumoxiden und amorphem SiO_2 ab ca. 1200 °C. Eine Erhöhung des ZrO_2 -Gehalts führte sowohl zu einer Reduzierung der Aktivierungsenergie der Mullitbildung, als auch zu einer

Reduzierung der Kristallisationstemperatur. Die Kristallisation des ZrO_2 erfolgte, unabhängig vom ZrO_2 -Gehalt, aus dem amorphem Präkursor parallel zur Kristallisation der Übergangsaluminiumoxide. Während der kontinuierlichen Kalzinierung kam es im Temperaturbereich bis ca. 800 °C zur Freisetzung von H_2O , CO_2 , HCl und organischen Pyrolyseprodukten aus den eingesetzten Präkursoren. Der Masseverlust war vor der Kristallisation der Übergangsaluminiumoxide und des tetragonalen ZrO_2 abgeschlossen. Die Kombination der Ergebnisse aus XRD- und STA-Untersuchungen lieferte Hinweise zur Optimierung des Temperaturprofils im Kalzinierungsprozess.

Der kontinuierliche Kalzinierungsprozess von ZTM15-Fasern wurde hinsichtlich der Maximaltemperatur (T_{max}), der Luftfeuchtigkeit und der Kalzinierungsgeschwindigkeit variiert, wobei T_{max} die größte Auswirkung auf die Phasenzusammensetzung, die Dichte und die Einzelfaserzugfestigkeit der kalzinierten Fasern hatte. Eine Maximaltemperatur von 935 °C führte zu kalzinierten ZTM15-Fasern mit einer semikristallinen und kompakten Mikrostruktur und herausragenden Weibullfestigkeiten von bis zu 2050 MPa. ZTM15-Fasern wiesen damit Zugfestigkeiten in der Größenordnung kommerzieller semikristalliner Fasern mit Mullitstöchiometrie auf. Bei konstanter T_{max} von 935 °C konnten die höchsten Weibullfestigkeiten bei trockenen klimatischen Bedingungen (18-21 % r. F.) und einer hohen Kalzinierungsgeschwindigkeit erzielt werden. Während röntgenamorphe kalzinierte ZTM15-Fasern nicht kontinuierlich sinterbar waren, konnten semikristalline Fasern erfolgreich gesintert werden. Unter gleichen Bedingungen (Durchlaufgeschwindigkeit 2.5 m/min, T_{max} 1450 °C) konnte durch den Zusatz von 15 Gew.-% ZrO_2 die Weibullfestigkeit von Mullitkeramikfasern um 30 % von 1320 auf 1740 MPa erhöht werden. ZTM15-Keramikfasern wiesen des Weiteren eine sehr gute textile Verarbeitbarkeit auf. Die Mikrostruktur der ZTM15-Keramikfasern war kompakt und die Oberflächen waren frei von Rissen. TEM-Aufnahmen konnten eine homogene Verteilung von ZrO_2 -Körnern sowohl intragranular als auch intergranular an Korngrenzen und Tripelpunkten nachweisen. Die mittlere Korngröße der Matrixkörner konnte durch den Zusatz von 15 Gew.-% ZrO_2 nicht signifikant reduziert werden (90 ± 50 nm), der Anteil großer Körner von > 180 nm wurde hingegen deutlich verringert, was zu einer Erhöhung der Faserzugfestigkeit beitragen kann. Die Korngrößenverteilungen waren lognormal. ZrO_2 wies eine mittlere Korngröße von 30 ± 10 nm auf. Über Rietveld-Analysen wurde die quantitative Phasenzusammensetzung der Mullit-basierten Keramikfasern ermittelt. Mullit lag als

kristalline Hauptphase vor, unabhängig von der Durchlaufgeschwindigkeit im Sinterprozess war die Kristallisation der Zielkeramik jedoch nicht abgeschlossen. Es wurden Gehalte von intermediärem γ - Al_2O_3 von ca. 8-27 Gew.-% berechnet. Der Al_2O_3 -Gehalt in der Mullitphase lag mit ca. 65-66 Mol-% nahe dem stöchiometrischen 2/1-Mullit.

Das Hochtemperaturverhalten von Mullit- und ZTM15-Keramikfasern wurde nach 25-stündiger thermischer Auslagerung im Temperaturbereich von 1000-1500 °C vergleichend untersucht. Bis 1200 °C schritt die Mullitkristallisation fort. Ab 1400 °C traten keine signifikanten Änderungen der Phasenzusammensetzung mehr auf. Bis 1300 °C lag ZrO_2 ausschließlich in der tetragonalen Modifikation vor, ab 1400 °C wurde auch monoklines ZrO_2 nachgewiesen. Mit zunehmender Temperatur nahm der Al_2O_3 -Gehalt im Mullit ab und es bildeten sich Korund und ein SiO_2 -reicher Mullit mit ca. 61-62 Mol-% Al_2O_3 . Des Weiteren trat Kornwachstum auf, das zu einer Begrädigung der Korngrenzen führte. Durch den Zusatz von 15 Gew.-% wurde auch im Hochtemperaturbereich die mittlere Korngröße nicht signifikant reduziert, das Wachstum großer Körner aber weiterhin eingeschränkt. Die Weibullfestigkeiten von ZTM15- waren denen von Mullitkeramikfasern auch nach thermischer Auslagerung überlegen. Während Mullitkeramikfasern nach thermischer Auslagerung bei 1300 °C nicht mehr prüfbar waren, wiesen ZTM15-Keramikfasern eine hohe Retention ihrer Weibullfestigkeit von 66-76 % auf. Im Vergleich zu Korundkeramikfasern waren Mullitbasierte Keramikfasern deutlich kriechresistenter. Der Zusatz von 15 Gew.-% ZrO_2 erhöhte die Kriechrate von ZTM-Keramikfasern im Vergleich zu Mullitkeramikfasern um eine Größenordnung. ZrO_2 -verstärkte Keramikfasern stellen damit einen vielversprechenden neuen Fasertyp dar, der lückenlos in die bestehende Herstellung von Mullitkeramikfasern integriert und dessen Einsatz in Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffen zukünftig untersucht werden kann.

Teil II: Korund-basierte Keramikfasern

Um die Kriechresistenz von Korundkeramikfasern zu verbessern, wurden einerseits Fasern mit einer Zusammensetzung von jeweils 50 Vol.-% Korund und YAG (A50YAG50) in der Zielkeramik hergestellt, zum anderen wurden Korundkeramikfasern mit geringen Mengen Y_2O_3 dotiert (0.2 und 1 Gew.-%). Zur Herstellung der molekulardispersen Spinnmassen wurden die Präkursoren basisches Aluminiumchlorid ($\text{Al}_2(\text{OH})_5 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) und Yttriumchlorid-Hexahydrat ($\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) in der

Stöchiometrie der Zielkeramik eingesetzt, sowie ein Magnesiumsalz und ein wasserlösliches Silan als Präkursoren für die Dotierung mit MgO und SiO₂. Die Variation der geringen Mengen der Dotierungsoxide hatte keinen Einfluss auf das Fadenziehvermögen und die rheologischen Eigenschaften der Spinnmassen. Mit zunehmendem Gehalt des Yttriumchlorid-Hexahydrats trat eine Gelbildung auf. Malonsäure und Zitronensäure reduzierten in substöchiometrischen Mengen die pH-Werte der A50YAG50-Spinnmassen signifikant und verhinderten erfolgreich eine Gelbildung.

Das Trockenspinnen von A50YAG50-Spinnmassen stellte eine wesentliche Herausforderung dar. Im Labormaßstab wurden u.a. die Viskosität, der Gesamtoxidgehalt und das Verhältnis von nieder- und hochmolekularem PVP in der Spinnmasse variiert. Den größten Einfluss auf die Spinnbarkeit hatte das PVP-Verhältnis; qualitativ hochwertige Grünfasern wurden nur erhalten, wenn niedermolekulares PVP eingesetzt wurde. Das Hochskalieren auf den Pilotmaßstab war möglich, aber von verschiedenen Problemen begleitet. Es konnten Grünfasern mit einer vergleichsweise geringen Aufnahmegeschwindigkeit von 70 m/min hergestellt werden, deren Durchmesser aber zu hoch waren, um über kontinuierliche thermische Folgeprozesse qualitativ hochwertige A50YAG50-Keramikfasern zu bilden. Die Kristallisationsprozesse wurden über STA-Messungen und XRD-Analytik verfolgt. Bei Temperaturen unterhalb von 950 °C waren die Fasern röntgenamorph, ab ca. 950 °C traten die intermediären kristallinen Phasen γ - und δ -Al₂O₃ auf. Erste Reflexe von YAG wurden ab 1000 °C detektiert, ab 1200 °C lagen Korund und YAG als einzige detektierbare kristalline Phasen vor. Die Korundbildung wurde durch den Zusatz von 50 Vol.-% YAG retardiert; in reinen Korundfasern war α -Al₂O₃ bereits ab 1000 °C die kristalline Hauptphase. Die Ausbildung der Mikrostruktur wurde über REM-Aufnahmen von thermisch behandelten Fasern verfolgt. Bei 1000 °C lag eine ausgeprägte Kern-Mantel-Struktur vor, ab 1100 °C waren einzelne Körner identifizierbar. Mit zunehmender Temperatur bildeten sich zunächst nadelartige Kristalle an der Faseroberfläche (1000 °C), bei 1200 °C lag eine duale Struktur aus facettierten und YAG- und Korundkörnern vor. In diskontinuierlich gesinterten Keramikfasern konnte die mittlere Korngröße von Korund durch die zweite oxidische YAG-Phase signifikant reduziert sowie die Korngrößenverteilung verschmälert werden. Kontinuierliche Kalzinierungsversuche führten, unabhängig von der Maximaltemperatur, der Kalzinierungsgeschwindigkeit und der Luftfeuchtigkeit, zu sehr

brüchigen Fasern mit ausgeprägten Kern-Mantel-Strukturen, deren mechanische Eigenschaften nicht bestimmbar waren.

Mit zunehmendem Gehalt der Dotierungsoxide MgO , SiO_2 und Y_2O_3 in Korundspinnmassen wurde die Korundbildung zu höheren Temperaturen verschoben. Den größten Einfluss auf die Korundbildungstemperatur hatte Y_2O_3 . Unter vergleichbaren Bedingungen zu Standard-Korundfasern konnten Spinnversuche im Pilotmaßstab mit Spinnmassen durchgeführt werden, die unterschiedliche Mengen Y_2O_3 enthielten. Vermutlich wurde die Grünfaserqualität durch Tropfen reduziert, was sich auch negativ auf die Qualität der kalzinierten und gesinterten Fasern auswirkte. Kontinuierliche Kalzinierungsversuche wurden mit variierten Prozessparametern durchgeführt und Fasern erhalten, deren mechanische Eigenschaften teilweise im Größenordnungsbereich der Standard-Korundfasern lagen. Die Variation des Y_2O_3 -Gehalts zeigte scheinbar keinen Einfluss auf die Mikrostruktur der kalzinierten Fasern. Kontinuierliche Sinterversuche waren aufgrund der schlechten Faserbündelqualität nur teilweise erfolgreich; es konnten Korundkeramikfasern mit 0.2 Gew.-% Y_2O_3 hergestellt werden, deren Weibullfestigkeiten aber unter denen von Standard-Korundkeramikfasern lagen. In TEM-Aufnahmen und EDX-Analysen konnte keine Anreicherung von Y_2O_3 an Korngrenzen nachgewiesen werden. Um das Potential von A50YAG50-Keramikfasern und Y_2O_3 -dotierten Korundkeramikfasern als Verstärkungsfasern in OCMCs abschließend bewerten zu können, muss zunächst die Qualität der Spinnversuche weiter verbessert werden.

3 Abstract

In the present work, oxide ceramic fibers with novel compositions based on two oxidic systems have been developed and characterized using various chemical, mechanical and microscope techniques. In the following, relevant results are summarized.

Part I: Mullite-based ceramic fibers

ZrO₂ was used as a second oxide phase to increase tensile strength in mullite ceramic fibers. The main focus of this work was a composition based on 15 wt.-% ZrO₂ (ZTM15). Water-based spinning dopes were developed via a solution process. Basic aluminum chloride (Al₂(OH)₅·2.5 H₂O), a SiO₂ sol and zirconyl chloride (ZrOCl₂·8 H₂O) were used as ceramic precursors in the stoichiometry of the final ceramic. Poly(vinylpyrrolidone) was used as spinning additive. With increasing amounts of zirconyl chloride the thread formation of the spinning dope was reduced until gel formation occurred. Adding sub-stoichiometric amounts of organic acids, gelation was suppressed and thread forming spinning dopes obtained. Most suitable were the amino acids glycine and L-serine. Spinning dopes with excellent thread drawing properties and shear-thinning rheological properties were used for the dry spinning of green fibers. Upscaling from laboratory to pilot scale was successful; ZTM15 green fibers of high quality were obtained with winding speeds of 155 m/min in large enough quantities for subsequent thermal processing.

Structure formation in ZTM15 fibers during thermal processing was followed in comparison to mullite fibers, using simultaneous thermal analysis (STA) coupled to mass spectrometry (MS) and X-ray diffraction (XRD). Reflections of crystalline transition alumina were detected at 900 °C for mullite fibers and at 1000 °C for ZTM15 fibers. Mullite crystallization occurred from transition alumina and amorphous SiO₂ at temperatures above 1200 °C. An increasing amount of ZrO₂ led to a reduced activation energy of mullite formation, as well as to reduced mullitization temperature. ZrO₂ crystallization occurred directly from the amorphous precursor parallel to the crystallization of transition alumina. During continuous calcination, H₂O, CO₂, HCl and organic pyrolysis products were released from the precursors up to 800 °C. Prior to crystallization of transitional alumina and ZrO₂ mass loss was complete. Combining the