

Projekt-Abschlußbericht

RUBIN-Bündnis SAPHIR

Verbundprojekt VP 1: SAPHIR-Oxidkeramik - New Generation Oxides - Performancesprung durch Realisierung neuer chemischer, physikalischer und mechanischer Eigenschaften unter Verwendung ressourcenschonender und innovativer Herstellverfahren

Teilprojekt TP 1.6: Innovative Oxidkeramiken – InnOX

Teil 1: Kurzbericht

Zuwendungsgeber:	Bundesministerium für Bildung und Forschung
Förderkennzeichen:	03RU1U161F
Projektlaufzeit:	01.08.22 bis 31.07.25
Berichtslaufzeit:	01.08.22 bis 31.07.25

Berichtspflichtiger: Schott Quartz Glass GmbH // QSIL Quarzschmelze Ilmenau GmbH
Projektleitung: Dr. Lars Ortmann

Teil I: Kurze Darstellung zu

1. der Aufgabenstellung

Die Nachfrage nach keramischen Materialien mit einer deutlich verbesserten Temperaturwechselbeständigkeit und gleichzeitiger Gasdichtheit im Anwendungsbereich von Raumtemperatur bis 1500°C und die erweiterten Marktanforderungen nach Ofenbauteilen für die thermische Nachbearbeitung von additiv gefertigten Materialien in kohlenstofffreier Umgebung sowie die Möglichkeit die Formgebungsprozesse der Glastechnologie uneingeschränkt auf die Herstellung von keramischen Materialein anwenden zu können, was zu neuen Möglichkeiten in der Herstellung von Synthesereaktoren und den Einsatz von Sensortechnik im Bereich der technischen Hochtemperaturprozesse, insbesondere in Prozessen die unter speziellen Atmosphären und Vakuum ablaufen, führt, stellen die wesentlichen Motivationen für die Arbeiten im TP 1.6 dar.

Das QSIL-Teilprojekt 1.6 „InnOX“ im VB Oxidkeramik beinhaltet dafür grundlegende Untersuchungen

- zur Neuentwicklung einer chemisch stabilisierten Cristobalitkeramik (Glaskeramik) für Anwendungen im Ofen- und Anlagenbau im Hochtemperaturbereich bis 1500°C mit deutlich verbesserten thermischen Eigenschaften unter spezifischen definierten Atmosphären (Vakuum) und kohlenstofffreier Umgebung,
- zum vertiefenden Verständnis der chemischen Stabilisierung der β -Phase des Cristobalit (CB) bis Raumtemperatur als Grundvoraussetzung zur Vermeidung des Phasenübergangs erster Ordnung zwischen β - und α -Cristobalit im Temperaturbereich von 150 – 300°C und somit der Erzielung sehr geringer thermischer Ausdehnungskoeffizienten im Material
- zum Kristallisationsverhalten der aus den Granalien erschmolzenen dotierten Kieselgläser (> 92Ma% SiO₂) und dem tieferen Verständnis der Kristallisationsdynamik in dotierten Kieselgläsern sowie der Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit den Basisgläser
- zur Anwendungsfähigkeit von unterschiedlichen Granulierungsverfahren (Trockengranulierung; Sprühtrocknung; Wirbelbettgranulierung und Vertropfung zur Herstellung porenfreier Granalien, welche eine homogene Verteilung der Dotanden in den Granulaten erzielen
- zur Adaption von Schmelz- und Kristallisationstechnologien zur Erzeugung der Grundgläser und der chemisch stabilisierten Cristobalitkeramik (CSC)

2. der wissenschaftliche Stand an den angeknüpft wurde

Es ist wohlbekannt, dass Kieselglas, was aus nahezu 100% SiO₂ besteht im Temperaturbereich bis 1500°C einen sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und damit eine sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit aufweist. Allerdings ist das Material in diesem Temperaturbereich auf Grund seiner glasartigen Struktur nicht mehr deformationsstabil, was eine Anwendung als Ofenmaterial in diesem Temperaturbereich nicht zulässt. Hingegen zeigen die kristallinen Formen des SiO₂ (Cristobalit; Tridymit) im Temperaturbereich > 300°C bis 1500°C ebenfalls einen geringen Ausdehnungskoeffizienten, der sehr nahe bei dem des reinen Kieselglases liegt, und weisen eine Formstabilität bis in die Nähe des Schmelzpunktes von Cristobalit bei 1703°C

auf. Leider ist bei den Materialien aus Cristobalit und auch Tridymit die Existenz eines reproduzierbaren Phasenübergang erster Ordnung im Bereich zwischen 120 – 300°C mit einer Volumenänderung von 10 – 15% verbunden. Bei Abkühlung unter 300°C führt das Durchlaufen des Phasenüberganges zu einer Rissbildung und Zerstörung des Materials. Möchte man ein Material das formstabil und feuerfest bis 1500°C sowie gleichzeitig gasdicht und mit einer sehr guten Temperaturwechselbeständigkeit bis in den Bereich der Raumtemperatur, ähnlich der des Kieselglases, die von bisher in diesem Bereich eingesetzten keramischen Werkstoffen nicht erreichbar wird, herstellen, kommt man um eine Unterdrückung des Phasenübergangs erster Ordnung bei Abkühlung auf Raumtemperatur im Material nicht umhin. In den 90ziger Jahren und in den frühen 2000er Jahren haben weltweit unterschiedliche Forschergruppen sich mit dem Problem der chemischen Stabilisierung des Cristobalits in seiner Hochtemperaturform(β -Form) bis in Bereich von Raumtemperatur beschäftigt [1;2;3;4]. Es konnte dabei gezeigt werden das eine chemische Stabilisierung des Cristobalits in Körnungen und Granulaten im Korngrößenbereich von 1-300 μm in verschiedenen 3 Stoffsystemen ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ReO/ReO}_2$) möglich ist. Der Nachweis wurde häufig über XRD-Messungen erbracht. Dabei wurden die verschiedenen Wege (Sol-gel Verfahren; Incipient Wetness Verfahren, aktives Reaktionssintern etc.) zur Herstellung der Granalien beschrieben. Ein einfaches Verständnis der dabei ablaufenden Vorgänge konnte dabei allerdings nicht gewonnen werden und man versucht die Vorgänge mit 3 unterschiedlichen Stabilisierungshypothesen (Stabilisierung durch Besetzung der Gitterholräume; Stabilisierung durch Defekte und Stapelfehler – Tridymitpenetration; Druckverspannung der Kristallphase durch Anwesenheit einer umgebenden Glasmatrix) die alle zwar plausibel sind, aber ihr genuiner Inhalt führt zu unterschiedlichen technologischen Herangehensweisen zur Lösung des Problems bei der Materialentwicklung. Hier soll ein tieferes Verständnis der Zusammenhänge gefunden werden, um den erfolgversprechenden technologischen Ansatz zu verwenden. Die in [5;6] unternommenen Versuche aus den Granalien in nachfolgenden Sinterprozessen Volumenkörper zu erzeugen konnten nur mit einhergehenden starken Deformationen [5] oder nur in sehr kleinteiligen Dimensionen [6] deformationsfrei erreicht werden. Um dieses Dilemma zu umgehen, soll ein neuer Weg zur Herstellung von kristallinen Volumenkörpern aus chemisch stabilisiertem Cristobalit (Phasenanteil $\geq 92\%$) über die Glas-Keramische-Route eingeschlagen werden. Dazu werden im ressourcenschonenden und energieeffizienten Plasmaschmelzverfahren die entsprechenden Grundgläser aus den 3 Stoffsystem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ReO/ReO}_2$ mit einem Mindestgehalt an SiO_2 von $> 92\%$ erschmolzen und dann in einem Kristallisationsprozess in einen kompakten kristallinen Werkstoff, der als technisches Merkmal keinen Phasenübergang erster Ordnung im Temperaturbereich zwischen RT und 300°C und im Bereich 300°C bis 1500°C einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $< 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist, umgewandelt. Dies ermöglicht zum einen die gesamte Vielfalt der Glasformgebung zu nutzen und gleichzeitig eine sehr endmaßnahen Kristallisationsprozess für die Materialherstellung zu etablieren.

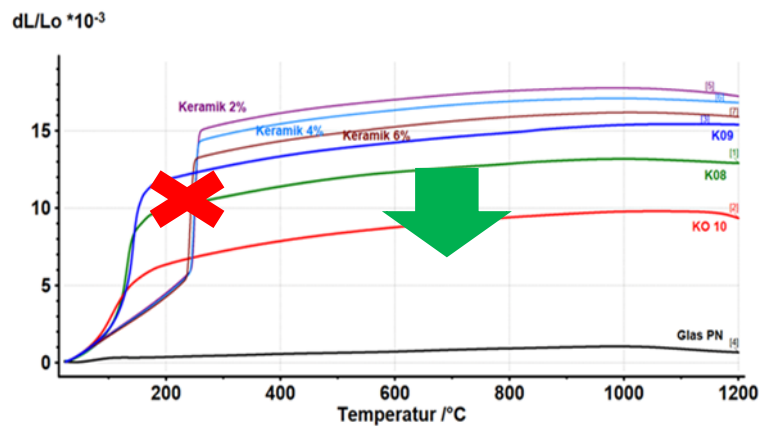


Abbildung 1: Darstellung der Veränderung des Phasenüberganges 1. Ordnung durch unterschiedliche Dotandenkonzentration im Stoffsystems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit CaO

x – Unterdrückung ↓ Senkung

Nach eigenen eingehenden Patentrecherchen stehen keine Schutzrechte oder Schutzrechtsansammlungen Dritter einer eigenen Ergebnisverwertung entgegen.

3. der Ablauf des Vorhabens

In den einzelnen Arbeitspaketen sollen die notwendigen Entwicklungen in Bezug zur Herstellung eines CSC-Keramik über die Glas-Keramische-Route, welche einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $< 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, eine Biegefestigkeit $> 150 \text{ MPa}$ und gasdicht ist, durchgeführt werden. Die theoretischen Grundlagen zur Definition der geforderten Eigenschaften, der Zielgeometrie und der möglichen Dotanden zu deren Realisierung sollen, in Simulationen und Modellierungen sowie in theoretischen Erwägungen mit dem Verbundpartnern IKTS und dem IMWS, gelegt werden. Im Themenschwerpunkt 2 sollen in einem Screeningverfahren auf Basis der theoretischen Erwägung weitere 3 Stoffsystem, außer dem bisher angedachten System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, unter der Maßgabe der Stabilisierung der β -Christobalits in den kristallinen Materialien, untersucht und Schluss endlich identifiziert werden. Dazu werden Schmelzversuche am Induktionsofen der QSIL durchgeführt und mit vom vom IKTS bereitgestellten Pulvermischungen durchgeführt. Der externe Partner IMWS, welcher eine hohe Expertise auf dem Gebiet der Entwicklung und Charakterisierung von Kristallisationsprozessen aus Gläsern besitzt, werden die Proben analysiert, kristallisiert und hinsichtlich der Stabilisierungsfähigkeit bewertet, was die Grundlage für die Entscheidung bildet, welche 3 Stoffsysteme in den technologischen Prozess eingespeist werden. Im Themenschwerpunkt 2 werden für die identifizierten 3 Stoffsysteme die möglichen Rohstoffe validiert und für die anschließend notwendigen Granuliersuche bereitgestellt. In einem weiteren Arbeitspaket im Themenschwerpunkt 3 werden die Rohstoffe am IKTS und bei der QSIL in Suspensionen überführt, welche stabilisiert und charakterisiert werden müssen und Verwendung in vier unterschiedlichen Granulierverfahren (trocken Aufbaugranulierung, Sprühtrocknung, Wirbelbettgranulierung, Vertropfung sowie der Core-shell Beschichtung im Wirbelbett) zur Erzeugung von porenfreien Granulaten mit einer Korngrößenverteilung von $100 - 500 \mu\text{m}$ und einer Rütteldichte von $> 1,2$ finden. Die hier entstehenden Grüngranulate haben für die Verwendung im Plasmaschmelzprozess zur Herstellung der Grundgläser noch nicht die ausreichende Rütteldichte. Um diese für den Plasmaschmelzprozess

notwendige Rütteldichte zu erreichen ist die Entwicklung eines angepassten Sinterregimes zwingend notwendig, was in Zusammenarbeit mit den IKTS erfolgen soll. Ein weiteres Augenmerk wird hierbei auf eine möglichst homogene Verteilung der Dotanden in den Granalien gelegt, da im Plasmaschmelzprozess eine durchgreifende Homogenisierung der Schmelze prozessbedingt nicht möglich ist. Mit den im vorherigen AP hergestellten Granulaten werden mit dem ressourcenschonenden Plasmaschmelzprozess auf einer Laborplasmaanlage die Grundgläser erschmolzen und umfassend hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Dotandenverteilung und ihrer für die nachfolgenden thermischen Prozess wesentlichen Eigenschaften (z. B. das Viskositäts-Temperatur-Verhalten) charakterisiert. Hier erfolgt dann auch eine Bewertung der Granulier- und Sinterprozesse sowie eine Entscheidung mit welchem Granulierverfahren die weiteren Untersuchungen fortgeführt werden sollen. In anschließenden Kristallisationsprozess wird die QSIL eng mit dem IMWS in Halle zusammenarbeiten um, zum einen einen optimalen Kristallisationsprozess (Zeit & Deformation) mit gleichzeitiger Stabilisierung der β -Cristobalitphase zu etablieren und zum anderen grundlegenden Untersuchungen zum Verständnis der Stabilisierungsvorgänge in hoch SiO_2 -haltigen kristallinen Materialien durchzuführen, um tiefere Einblicke in den Stabilisierungsvorgang zu bekommen. Handelt es sich bei der Stabilisierung um einen Lösungsvorgang im Kristall oder sind eher raumgreifende Korngrößeneffekte dafür verantwortlich. Des Weiteren soll erforscht werden, ob mit einer gezielten Impfung der Schmelze mit definierten Elementen Keimbildungsmechanismen in Gang gesetzt werden können, die eine Volumenkrystallisation im SiO_2 ermöglichen, ohne die Stabilisierung zu gefährden. Die erzeugten Materialien werden hinsichtlich ihrer Eignung vom IKTS dem IMWS und der Qsil gemeinsam analysiert und charakterisiert, wobei die wesentlichen zur Anwendung kommenden Methoden die XRD-Analyse und die Dilatometrie, sprich die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten, sein werden. Es soll hier eine definitive Zusammensetzung ermittelt werden, die die angestrebten Zielparameter erfüllt, ein sogenanntes Mastermaterial. Dieses Material ist die Grundlage für die Versuche zur Erzeugung von Material im halbindustriellen Maßstab. Dies ist notwendig, um die wesentlichen Untersuchungen zur Fügefähigkeit und die Auswirkung des Fügeprozesse auf das Kristallisationsverhalten zu verifizieren. Dabei werden die Auswirkung von thermischen Nachfolgeprozessen wie Rohrzug; Verarbeitung vor der Flamme, Resizing und Senkprozess (HIP) auf die Glaseigenschaften und mithin auf das zu erwartende Kristallisationsverhalten untersucht. In einem weiteren Schritt soll mit den erzeugten Demonstratoren eine Untersuchung zum Alterungsverhalten der stabilisierten β -Cristobalitphase unter wechselnden thermischen Bedingungen in Zusammenarbeit mit dem IKTS durchgeführt werden. Damit soll eine Aussage zum Einsatzzeitfenster und zur Dauerhaftigkeit der erzeugten Eigenschaften im Material möglich werden. Abschließend soll in Zusammenarbeit mit dem IKTS eine umfängliche Bestimmung der wesentlichen mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften erfolgen, die eine Erstellung eines Datenblattes möglich machen. thermischen und elektrischen Eigenschaften erfolgen, die eine Erstellung eines Datenblattes möglich machen.

4. die wesentlichen Ergebnisse und ggf. die Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Die wesentlichen Ergebnisse, die durch die Bearbeitung des Projektes entstanden, lassen sich in einen wissenschaftlichen Aspekt und in einen ingenieurtechnischen Aspekt zusammenfassen. Im wissenschaftlichen Teil lassen sich folgende Ergebnisse darstellen:

- Identifikation eines passenden Glassystem, dass die Anforderungen an den Kristallisierungsprozess erfüllt ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$)
- Beschreibung der notwendigen und hinreichenden Bedingungen zur Stabilisierung der β -Phase im Christobalit, sowie der dadurch einhergehenden intrinsischen Eigenschaften der Glaskeramik – Verständnis des Stabilisierungsprozesses von beta-Christobalit
- Entwicklung einer Zielzusammensetzung für die Schmelze des Grundglases im Plasmaprozess
- Beschreibung und Entdeckung der Grenzen der Stabilisierung der β -Phase und damit Definition des Anwendungsbereiches des Materials der gewählten Zusammensetzung

Im ingenieurtechnischen Teil lassen sich die wesentlichen Ergebnisse wie folgt darstellen:

- Entwicklung eines Granulierungs- und Sinterprozesse der eine homogene Elementverteilung in den Granalien sichert und eine Rütteldicht $> 1,3 \text{ g/cm}^3$ erreicht
- Gelungene Erschmelzung eines glasigen Mehrkomponentenglases im Plasmaprozess, Entwicklung und Validierung der Grenzen des Schmelzprozesse hinsichtlich des CTE der zu schmelzenden Materialien $\text{CTE} < 1,36 \text{ g/cm}^3$
- Entwicklung eines Kristallisationsprozesses, der immer noch auf der Oberflächenkristallisation fußt und sich einer Volumenkristallisation in dem nutzbaren Zusammensetzungsbereich entzieht
- Herstellung eines halben Prototyps und partielle Charakterisierung der mechanischen und thermischen Eigenschaften des Materials