

**Technische Umsetzung der Herstellung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fasern aus  
alternativen, umweltfreundlichen Rohstoffen**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 27871 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl. Ing. (FH) R. Herborn, Dipl. Ing (FH) K. Heinrich, Dr. J. Clade, Dr. A. Nöth,  
Fraunhofer ISC  
Dr. V. Finke, Fa. Rath GmbH

06. Dezember 2013

Würzburg, Mönchengladbach

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>27871</b>	Referat	<b>24/0</b>	Fördersumme	<b>275.000</b>
----	--------------	---------	-------------	-------------	----------------

**Antragstitel** Entwicklung eines innovativen, emissionsarmen und Energie sparenden Verfahrens zur Herstellung von Hochtemperaturdämmstoffen – 1. Phase: Vorentwicklungen zur Übertragung von Forschungsergebnissen in den Technikumsmaßstab

**Stichworte** Umweltvorsorge; Emissionsreduktion; CO2 Minimierung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
21 Monate	01.01.2011	30.09.2012	1

Zwischenberichte

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Rath GmbH Krefelder Str. 680/682 41066 Mönchengladbach	Tel	02161 96920
		Fax	02161 969241

Projektleitung  
Dr. Vera Finke

Bearbeiter

**Kooperationspartner** Fraunhofer ISC  
Neunerplatz 2  
97082 Würzburg

### ***Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens***

Projektziel ist die Optimierung und Umsetzung einer chlorfreien Spinnmasse zur Herstellung von Stapelfasern im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> mit einem Aluminiumoxidgehalt zwischen 72 und 97%. Der Anlass des Vorhabens beruht auf den umweltschädlichen Emissionen des jetzigen Prozesses (Salzsäure und Dioxine). Diese sollen eliminiert werden.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Aus den Erkenntnissen des abgeschlossenen DBU-Fördervorhaben „Herstellung von Keramik-Fasern aus alternativen, umweltfreundlichen Rohstoffen“ (AZ 17417/01) und den daraus erarbeiteten Rezepturen werden die chlorfreien Faservorstufen zur Herstellung von Stapelfasern optimiert: Zunächst werden Ansätze in der Größenordnung 200 ml hergestellt, diese werden in einer Laborspinnapparatur (1 Filament) versponnen. Anschließend werden mindestens 2 Liter Sol hergestellt und diese im Technikum der Firma Rath zu Fasern verarbeitet. Damit können Spinnzeiten von bis zu einer Stunde realisiert werden.

Parallel werden die Grünfasern zunächst im Laborofen; die Technikumsfasern aber auch schon in der Produktionsanlage dekomponiert und kristallisiert um das Endprodukt herzustellen.

Die angewandten Methoden werden Untersuchungen der Spinnlösung mittels der Rheologie, Viskosität und des Kristallisationsverhaltens sein sowie die Bestimmung der physikalischen Parameter der gebrannten Faser wie Durchmesser, Kompressibilität der Fasermatten und Zugfestigkeit.

## ***Ergebnisse und Diskussion***

Die Tatsache, dass in diversen Patenten einerseits Synthesen zur Herstellung von Mullitfasern über chloridfreie Rohstoffe beschrieben werden, andererseits bislang jedoch keine Mullitfasern auf dem Markt verfügbar sind, die über eine chloridfreie Route hergestellt werden, zeigt die große Herausforderung auf, die bei Verwendung von Carbonsäuren anstelle von Salzsäure bei den Synthesen und nachgeschalteten Prozessen entstehen. In diesem Projekt ist es gelungen, lagerstabile Spinnmassen auf Basis von Carbonsäuren herzustellen. Die Qualität der Spinnmassen konnte so weit entwickelt werden, dass sie in stabilen Spinnprozessen zu Grünfasern verarbeitet werden konnten. Darüber hinaus wurde ein Verständnis geschaffen, welche rheologischen und strukturellen Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um die chloridfreien Ansätze zu Fasern spinnen zu können. Ausgewählte Spinnmassen wurden auf der Produktionsanlage bei der Fa. Rath versponnen und zeigten auch dort eine gute Spinnbarkeit. Es ist gelungen, durch Verbesserung der Trocknungsbedingungen der Fasern eine Steigerung der Faserlängen zu erzielen und einen Zerfall der Fasern zu kurzen Nadeln zu vermeiden. Gefügeuntersuchungen an Grünfasern deuten darauf hin, dass diese Ergebnisse durch eine Vermeidung oder Minimierung des Kern-Mantel-Effekts erreicht wurden. Ob alleine durch eine weitere Verbesserung der Spinn- und Trocknungsparameter die mechanischen Eigenschaften der chloridfreien Fasern dem Niveau der chloridhaltigen Fasern angeglichen werden können, oder ob weitere Parameter (z.B. die Solstruktur) einen bedeutenden Einfluss haben, konnte bisher noch nicht geklärt werden.

## ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Öffentlichkeitsarbeit wurde bis dato wegen des Projektstandes nicht betrieben. Die Ergebnisse wurden in Osnabrück bei der DBU als Präsentation vorgestellt.

## ***Fazit***

Als zukünftige Aufgabe ergibt sich aus den erlangten Ergebnissen, dass zunächst erforscht werden muss, weshalb genau die Fasern der chloridfreien Route eine geringere mechanische Stabilität als die der chloridhaltigen Route aufweisen. Die Fa. Rath und das Fraunhofer ISC/HTL haben sich darauf verständigt, dass diese Aufgabe vor Beantragung einer Projektphase 2 zunächst gelöst werden sollte. Ist dies geklärt, so wäre der nächste Schritt, eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Fasern nach der chloridfreien Route zu erarbeiten. Dies sollte Inhalt der Projektphase 2 sein.

# Inhalt

1	<b>Verzeichnis von Bildern, Grafiken und Tabellen .....</b>	<b>4</b>
2	<b>Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen .....</b>	<b>6</b>
3	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>7</b>
4	<b>Einleitung.....</b>	<b>8</b>
5	<b>Hauptteil.....</b>	<b>9</b>
5.1	Synthese und Optimierung von Cl-freien Faservorstufen für die Herstellung von Stapelfasern (AP 1).....	9
5.1.1	Synthese, Optimierung und Herstellung der Cl-freien Faservorstufen (AP 1.1).....	9
5.1.2	Untersuchungen zur Verspinnbarkeit der Cl-freien Vorstufen und Optimierung des Spinnverfahrens (AP 1.2).....	16
5.2	Entwicklung und Optimierung der thermischen Behandlung der Stapelfasern (AP 2).....	24
5.2.1	Thermische Aufarbeitung der Fasern im Labormaßstab (AP 2.1).....	24
5.3	Prozess Upscaling und Transfer der Verfahrensauslegung (AP 3).....	30
5.3.1	Vorbereitung und Prüfung der Machbarkeit der Vorstufensynthese im 300-Liter-Maßstab (AP 3.1).....	31
5.4	Neue Erkenntnisse weiterführender Untersuchungen seit April 2013.....	32
5.4.1	Synthese und Optimierung von Cl-freien Faservorstufen für die Herstellung von Stapelfasern (AP 1).....	32
5.4.2	Untersuchungen zur Verspinnbarkeit der Cl-freien Vorstufen und Optimierung des Spinnverfahrens (AP 1.2).....	36
6	<b>Fazit.....</b>	<b>38</b>
7	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>38</b>

# 1 Verzeichnis von Bildern, Grafiken und Tabellen

## Bildverzeichnis

Bild 1: <sup>27</sup>Al-NMR-Spektren von Spinnmassen. Unten: Standard-AHOC-Route; oben: Spinnmasse aus Aluminiumoxalat/Kieselzol/PVA. Seite 13

Bild 2: <sup>27</sup>Al-Festkörper-MAS-Spektren von Grünfasern, hergestellt nach der Standard-AHOC-Route (B72) bzw. der chloridfreien Route aus Aluminiumoxalat/Kieselzol/PVA (D33); SB = Rotationsseitenbande. Seite 14

Bild 3: <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektren von Grünfasern aus der Standard-AHOC-Route (B72) sowie aus einer chloridfreien Route (Ansatz D33 auf Basis von Aluminiumoxalat hergestellt aus Hydrargillit). Seite 15

Bild 4: Cole-Cole-Plot für verschiedene, nach unterschiedlichen Routen erhaltene Spinnmassen. Die für spinnbare Massen erhaltenen Kurven durchlaufen den Bereich  $2 \text{ Pa} \leq G' \leq 773 \text{ Pa}$  und  $0,2 \text{ Pa} \leq G'' \leq 344 \text{ Pa}$ . Seite 17

Bild 5: Temperaturabhängige Cole-Cole-Plots für die Spinnmasse D18 (Aluminiumoxalat-Route). Seite 18

Bild 6: Frequenzabhängige Oszillationsmessungen dargestellt als Cole-Cole-Plot; die Viskositäten der Spinnmassen sind in der Legende angegeben. Seite 19

Bild 7: Deformationsabhängige Oszillationsmessungen an den Spinnmassen aus Bild 6; die Viskositäten sind in der Legende angegeben. Seite 20

Bild 8: Rheologischer Struktur-Vergleich mit Hilfe der Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  von der Kreisfrequenz  $\omega$ . Die Viskositäten der Spinnmassen sind in der Legende angegeben. Seite 21

Bild 9: links: Faserhaufwerk nach Spinnen auf der Laborspinnanlage des Fraunhofer ISC; rechts: Aufnahme eines Faserbündels mittels Stereolupe. Seite 23

Bild 10: Chloridfreie Grünfasern erzeugt im Langfaserspinnprozess. Seite 24

Bild 11: DSC/TG-Diagramm einer chloridfreien Spinnmasse des ISC. Seite 25

Bild 12: Röntgenbeugungsdiagramm einer über die chloridfreie Route hergestellte Faserprobe nach Sinterung. Die roten Linie zeigen die Reflexlage von Mullit. Seite 25

Bild 13: DSC/TG-Diagramm einer Standardspinnmasse der Fa. Rath. Seite 26

Bild 14: links: Einzelaufnahme einer Keramikfaser; rechts: Aufnahme von mehreren Keramikfasern aus einem Faserhaufwerk. Seite 27

Bild 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit CSP längst angeschnittenen Keramikfaser hergestellt im ISC aus einer chloridfreien Spinnmasse. Seite 27

Bild 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer getrockneten Grünfaser (senkrecht mit CSP angeschnitten) hergestellt aus einer chloridfreien Spinnmasse. Seite 28

Bild 17: Rasterelektronische Aufnahme einer Keramikfaser mit zugesetzten Füllpulvern zur Erhöhung des Feststoffanteils. Die Faser zeigt keine Deformation des Querschnitts. Seite 29

Bild 18: Abbildung eines Teils des RB400-Synthesereaktors des ISC. Seite 31

Bild 19: Cole-Cole-Plot von Spinnmassen mit unterschiedlichen Gehalten an Mowiol 18/88. Die chloridhaltige Spinnmasse B72 ist als Referenz mit aufgeführt. Seite 34

Bild 20: Deformationsabhängige Oszillationsmessungen von Spinnmassen mit Mowiol 18/88 bei Variation von PVA-Menge und Viskosität. Die chloridhaltige Spinnmasse B72 ist als Referenz mit zwei verschiedenen Viskositäten aufgeführt. Seite 34

Bild 21: Rheologischer Struktur-Vergleich mit Hilfe der Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  von der Kreisfrequenz  $\omega$  für Spinnmassen mit unterschiedlichen PVA-Typen. Die chloridhaltige Spinnmasse B72 ist als Referenz aufgeführt. Seite 35

Bild 22: Am Fraunhofer ISC im Labormaßstab hergestellte chloridfreie Grünfasern mit Mowiol 18/88 als Spinnhilfsmittel. Die Grünfasern haben Längen  $> 20$  cm und sind flexibel. Seite 37

Bild 23: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer chloridfreien Keramikfaser (links) und der entsprechenden Faseroberfläche (rechts). Seite 37

### **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Zusammenfassung der Löseversuche verschiedener Al-Verbindungen in organischen Säuren und Säuregemischen. Seite 11

Tabelle 2: Eigenschaften der im Versuchsprogramm eingesetzten PVA-Typen. Seite 32

## 2 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

AHOC – Aluminiumhydroxychlorid (Basis der Cl-haltigen Standardroute der Fa. Rath)

CSP – Cross section polishing

DSC – Differential scanning calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)

DTA – Differenz-Thermoanalyse

HPDec/MAS – high power decoupling with magic angle spinning (NMR)

MAS – magic angle spinning (Rotation im magischen Winkel), Technik bei NMR

$M_w$  – Molmasse [g/Mol]

NMR – nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)

ppm – parts per million (Teile von einer Million Teilen)

PEO – Polyethylenoxid

PVA – Polyvinylalkohol

$P_w$  – Polymerisationsgrad

TEOS – Tetraethylorthosilicat

TG – Thermogravimetrie

VACP/MAS – variable amplitude cross polaritation with magic angle spinning (NMR)

### 3 Zusammenfassung

In dem Projekt wurde eine chloridfreie Syntheseroute entwickelt, welche die Herstellung von keramischen Stapelfasern mit mullitischer Zusammensetzung  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ermöglicht (Kapitel 5.1.1). In Faserspinnversuchen wurden, gestützt durch analytische und rheologische Untersuchungen, gute Fortschritte bei dem Verständnis zwischen der Struktur der Spinnmassen und der Verarbeitbarkeit zu Grünfasern erarbeitet (Kapitel 5.1.2). Weiterhin wurden die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Spinnhilfsmittel, der Viskosität der Spinnmassen und den rheologischen Eigenschaften erarbeitet (Kapitel 5.4.1). Es konnte gezeigt werden, dass die Viskosität der Spinnmassen für das Schleuderspinnverfahren im Bereich zwischen 2 und 9 Pa•s liegen sollte und die Spinnmassen ein ausgeprägtes linear-viskoelastisches Verhalten zeigen müssen. NMR-Untersuchungen belegten, dass zwischen chloridfreien und chloridhaltigen Spinnmassen und den daraus hergestellten Grünfasern bei der Al-Koordination Unterschiede auftreten, in beiden Fällen jedoch noch keine mullitartigen Al-O-Si-Verknüpfungen vorliegen. Versuchsserien zur Fasertrocknung zeigten, dass unter nicht idealen Trocknungsbedingungen ein sogenannter Kern-Mantel-Effekt auftreten kann, wobei die erzeugten Fasern dann eine hohe Porosität im Faserkern aufweisen. Diese Fasern haben aufgrund der hohen Porosität eine geringe mechanische Stabilität und zerfallen nach der Trocknung zu kurzen Nadeln von wenigen Millimetern. Durch Optimierung der Spinnmassen bezüglich der eingesetzten Art und Menge des Spinnhilfsmittels sowie durch Anpassung der Trocknungsparameter beim Spinnprozess konnten Grünfasern mit Längen  $> 20$  cm im Labormaßstab gesponnen werden. Diese Grünfasern konnten erfolgreich in mechanisch stabile und flexible Keramikfasern mit mullitischer Zusammensetzung überführt werden. Gefügeuntersuchungen an Grünfasern und daraus hergestellten Keramikfasern zeigten, dass die unter den verbesserten Trocknungsparametern hergestellten Fasern keine hohe Porosität im Kern haben und die Ausbildung des Kern-Mantel-Effekts verhindert bzw. minimiert werden kann. Das unter dem Aktenzeichen 27871 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderte Projekt wurde von der Fa. Rath gemeinsam mit dem Fraunhofer ISC/HTL als Unterauftragnehmer bearbeitet.



## 4 Einleitung

Die Fa. Rath in Mönchengladbach stellt Stapelfasern im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  auf der Grundlage von chloridhaltigen Rohstoffen her. Bei der Produktion entstehen dabei große Mengen an HCl und in geringerem Umfang auch Dioxine. Bei der in 2008 von der Fa. Rath produzierten Menge von 240 t Keramikfasern entstanden ca. 96 t HCl und bei der Rohstoffsynthese nochmals ca. 13,3 t  $\text{H}_2$ . Der Ansatz dieses Projekts ist, die Entstehung dieser umweltschädlichen und korrosiven Gase durch die Verwendung von chloridfreien Rohstoffen zu vermeiden.

In einem früheren von der DBU geförderten Projekt (DBU Aktenzeichen: 17417/01) wurde ein Precursor auf Basis von Al-formiaten bzw. -oxalaten entwickelt, der alle Kriterien bzgl. Umweltverträglichkeit und nachhaltiger Rohstoffversorgung für die Herstellung der Stapelfasern erfüllte. Dieser Precursor konnte im erweiterten Labormaßstab (Liter-Maßstab) synthetisiert werden, zeigte eine gute Lagerstabilität und konnte zu Keramikfasern mit Mullitzusammensetzung verarbeitet werden. Allerdings konnte der technisch wichtige Längenbereich der Fasern von bis zu 20 cm nicht erreicht werden und die Fasern zeigten im Vergleich zu den Standardprodukten der Fa. Rath eine deutlich geringere mechanische Stabilität.

In dem aktuellen Projekt wurden auf Grundlage des früheren Projekts daher folgende Kriterien für den Meilenstein 1 festgelegt:

1. Es liegen Grünfasern (mit Längen von 3 bis 20 cm) aus dem neuen Rohstoff vor
2. Die Synthese kann im 300-Liter-Maßstab hergestellt werden.

Der Meilenstein sollte nach 15 Projektmonaten erreicht werden und die Phase 1 des Vorhabens beenden. In der anschließenden für 9 Monate geplanten Projektphase 2 sollen die Optimierung der thermischen Aufarbeitungs- und Trocknungsbedingungen sowie die Erhöhung des Faserdurchmessers der Keramikfasern Schwerpunkte sein. Diese Schwerpunkte sind mit dem Meilenstein 2 zum Projektende fixiert: keramisierte Stapelfasern erreichen die Zielvorgaben und die Machbarkeit für Grünfasern mit einem Durchmesser von  $> 8 \mu\text{m}$  ist nachgewiesen. Im Zuge der umfangreichen Untersuchungen der unterschiedlichen Syntheserouten und der damit verbundenen Analytik (siehe AP 1) wurde im 1. Quartal 2012 eine kostenneutrale Verlängerung um 6 Monate beantragt, um die Ziele der Phase 1 zu erreichen. Der kostenneutralen Verlängerung wurde seitens der DBU zugestimmt, so dass die 1. Projektphase zum 30.9.2012 beendet wurde. Anschließend wurden im Zeitraum vom 01.10.2012 bis 15.03.2013 weitere

eigenfinanzierte Untersuchungen durchgeführt, mit dem Ziel die Längen der Grünfasern zu erhöhen.

## 5 Hauptteil

### 5.1 Synthese und Optimierung von Cl-freien Faservorstufen für die Herstellung von Stapelfasern (AP 1)

Unter Verwendung von Aluminiumformiaten und -oxalaten sollten alternative Syntheserouten mit dem Ziel einer besseren Spinnbarkeit und einer Steigerung der Längen der Keramikfasern erarbeitet werden.

#### 5.1.1 Synthese, Optimierung und Herstellung der Cl-freien Faservorstufen (AP 1.1)

Ziel der Arbeiten war eine Rezeptur zur Synthese einer chloridfreien, verspinnbaren Masse zu entwickeln, die nach der Pyrolyse quantitativ in Mullit überführt werden kann. Der Lösungsweg besteht darin, die bei der herkömmlichen Route verwendete Salzsäure durch ein Gemisch organischer Säuren zu ersetzen und so Chloridfreiheit zu erreichen. Die Schwierigkeit dabei ist, dass organische Säuren (wie beispielsweise Essigsäure oder Oxalsäure) ein vollkommen anderes chemisches Verhalten zeigen als Mineralsäuren wie beispielsweise Salzsäure: Ihre Säurestärke ist um viele Größenordnungen geringer, und im Gegensatz zu den Chloridionen der Salzsäure wirken Anionen organischer Säuren komplexierend, da ihre Sauerstoffatome in der Ligandensphäre um  $Al^{3+}$  mit Wassermolekülen konkurrieren.

#### Löseversuche

Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Säuregemische auf ihre Eignung zur Synthese von Mullit-Spinnmassen getestet. Als Al-Quelle wurden außer Al-Grieß (wie bei der herkömmlichen Route der Fa. Rath) auch die Al-Hydroxide Hydrargillit („APYRAL 40CD“, Fa. Nabaltec) und Böhmit („DISPERAL 40“, Fa. Sasol; „ACTILOX 200SM“, Fa. Nabaltec) sowie das von der Fa. Zschimmer & Schwarz vertriebene Aluminiumformiat-trihydrat „KERAFLOC Al-Pulver“ verwendet. Tabelle 1 gibt hierüber eine Übersicht.

Die im Zuge der Löseversuche gemachten Beobachtungen zeigen, dass neben einer relativ starken Säure wie Ameisensäure als Protonenlieferant noch eine weitere Säure

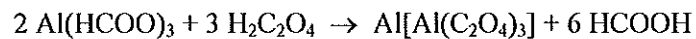
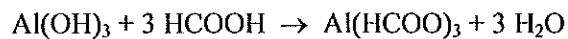
erforderlich ist, die in der Lage ist,  $\text{Al}^{3+}$  zu komplexieren. Letzteres ist mit solchen Säuren möglich, die in  $\alpha$ -Position zu einer Carboxylgruppe eine weitere Carboxyl- oder eine Hydroxylgruppe tragen; strukturell charakterisiert wurden die Komplexverbindungen  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  [Fen67] und  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2)_3]$  [Bom90].

Ziel der Verwendung der vierbasigen Carbonsäuren Weinsäure und Citronensäure war eine mögliche Ausbildung mehr- bzw. vielkerniger Aluminium-oxoionen, die über Wasserstoffbrücken zu einer gelartigen Struktur verknüpft werden sollten. Einen strukturanalytischen Hinweis auf die Bildung solcher Strukturen liefert die Kristallstruktur des dreikernigen Citratoaluminat-Komplexanions in der Verbindung  $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}_3(\text{H}_-1\text{Cit})_3(\text{OH})(\text{OH}_2)]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [Fen90]. Die Strukturen sollten die Spinnfähigkeit der Lösung verbessern und die daraus erhaltenen Grünfasern flexibler und weniger brüchig machen. Der gewünschte Effekt konnte jedoch nicht erzielt werden. Im Fall der Verwendung der Weinsäure konnte kein spinnfähiger Ansatz hergestellt werden. Die Verwendung der Citronensäure erschien zunächst vielversprechender. Es konnte ein spinnfähiger Ansatz hergestellt und zu Fasern verarbeitet werden. Die Fasern zeigten allerdings nach der Trocknung eine unzureichende mechanische Stabilität. Als Ergebnis der zahlreichen Untersuchungen zur Verwendung alternativer Carbonsäuren muss gefolgert werden, dass die Verwendung eines Gemisches aus Ameisensäure und Oxalsäure am erfolgversprechendsten ist.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Löseversuche verschiedener Al-Verbindungen in organischen Säuren und Säuregemischen

Al-Quelle	Säure(-gemisch)	Bemerkungen
Al-Grieß	Ameisensäure	unvollst. löslich
Al-Grieß	Essigsäure	unlöslich
Al-Grieß	Ameisensäure/Essigsäure	unvollst. löslich
Al-Grieß	Ameisensäure/Oxalsäure	löslich
Hydrargillit	Ameisensäure	unvollst. löslich
Hydrargillit	Essigsäure	unlöslich
Hydrargillit	Oxalsäure	löslich
Hydrargillit	Weinsäure	unvollst. löslich
Hydrargillit	Citronensäure	unvollst. löslich
Hydrargillit	Ameisensäure/Oxalsäure	löslich
Hydrargillit	Ameisensäure/Weinsäure	löslich
Hydrargillit	Ameisensäure/Citronensäure	löslich
Hydrargillit	Oxalsäure/Milchsäure	löslich
Böhmit	Essigsäure	unlöslich
Böhmit	Methoxyethoxyessigsäure	unvollst. löslich
Böhmit	Oxalsäure	unvollst. löslich
Al-Formiat	Oxalsäure	löslich
Al-Formiat	Weinsäure	löslich
Al-Formiat	Citronensäure	löslich

Als Al-Quelle wurde Hydrargillit ausgewählt, da es einerseits deutlich preiswerter ist als Aluminiumformiat und andererseits ohne Wasserstoffentwicklung in Säuren gelöst werden kann. Das Auflösen erfolgt mit einem Ameisensäure/Oxalsäure-Gemisch. Hydrargillit hat hier gegenüber Al-Grieß den Vorteil, sich ohne Wasserstoffbildung zu lösen. Der Lösevorgang kann so verstanden werden, dass zunächst Aluminiumformiat *in situ* gebildet wird, das dann mit Oxalsäure zu Aluminiumoxalat weiterreagiert. Die hierbei wieder frei werdende Ameisensäure wird durch Destillation abgetrennt und kann wiederverwendet werden.



Entsprechend zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum solcher Ansätze die Signale von komplex gebundenem Oxalat sowie von freier Ameisensäure. Löst man das bei 200 °C getrocknete Aluminiumoxalat in Wasser, so lassen sich im Raman-Spektrum allenfalls Spuren von Ameisensäure/Formiat nachweisen.

### Variation der Si-Quelle

Neben dem für die herkömmliche Syntheseroute der Fa. Rath verwendeten Kieselöl („Levasil 200E“, Fa. AkzoNobel) wurde versucht, Kieselöl *in situ* durch Hydrolyse von TEOS herzustellen. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich hieraus Kieselgel-Fasern gewinnen lassen [Kam78], [Mat89]. Auch wenn TEOS ein relativ hochpreisiges Ausgangsmaterial ist, war zu erwarten, dass ein zumindest teilweiser Ersatz des Kieselöls durch TEOS eine Verbesserung der Spinnneigenschaften mit sich bringt.

Ein partieller Ersatz des Kieselöls durch TEOS erwies sich jedoch als nicht möglich, da TEOS offenbar mit Kieselöl unter Ausfällung amorpher Kieselsäure reagiert. Ansätze, bei denen TEOS in der Lösung der Aluminium-Vorstufe hydrolysiert wurde, neigten stark zum Vergelen. Frisch zubereitete, nicht vergelte Ansätze zeigten zunächst keinerlei Fadenbildungsvermögen und sehr ungünstige rheologische Eigenschaften. Letztere verbesserten sich zwar nach wenigen Tagen „Reifung“, jedoch wurde kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt. Deshalb wurden TEOS-basierte Rezepturen nicht weiter verfolgt.

### Variation des Spinnhilfsmittels; gefüllte Ansätze

Als Spinnhilfsmittel wurde zunächst PVA (POVAL B-17, Fa. Denka) eingesetzt. Der Anteil betrug üblicherweise ca. 4 g PVA pro Mol Al. Ein Ersatz des PVA durch PEO führte zu Schwierigkeiten mit Entmischungen, so dass keine homogene, stabile Spinnmasse erhalten wurde. Verbesserungen des Spinnverhaltens wurden durch Verwendung eines längerkettigen<sup>1</sup> PVA (MOWIOL 18/88, Fa. Kuraray) in höheren Anteilen (ca. 4 Gew-%) erzielt. Die mit dem höheren PVA-Anteil verbundene geringere

<sup>1</sup> Mw: 85000 g/mol (POVAL B-17); 150000 g/mol (MOWIOL 18/88); Pw: 1700 (POVAL B-17); 3100 (MOWIOL 18/88)

keramische Ausbeute konnte dadurch kompensiert werden, dass den Ansätzen nanoskalige Pulver (pyrogenes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  „AEROXIDE Alu C“, pyrogenes  $\text{SiO}_2$  „AEROSIL OX50“, beides Fa. Evonik) beigemischt wurden.

### Strukturuntersuchungen an Spinnmassen und Grünfasern

Bild 1 zeigt die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren je einer Spinnmasse der AHOC- und der chloridfreien Route basierend auf Aluminiumoxalat.

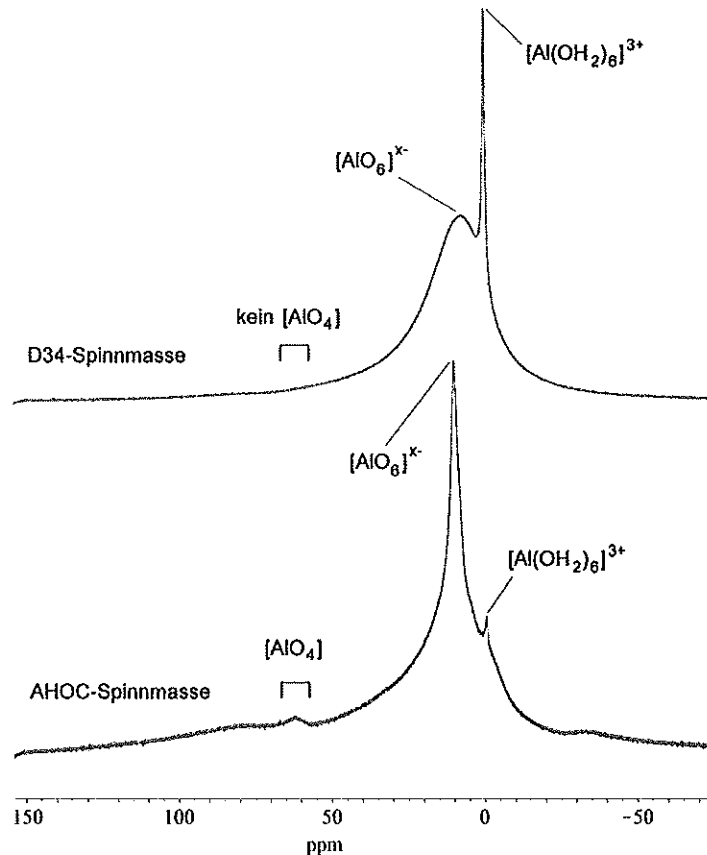


Bild 1:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren von Spinnmassen. Unten: Standard-AHOC-Route; oben: Spinnmasse aus Aluminiumoxalat/Kieselol/PVA.

Das Spektrum der AHOC-Spinnmasse zeigt die Signale der aus der Literatur bekannten Spezies, die sich beim Lösen von Aluminium in unterstöchiometrisch eingesetzter Mineralsäure bilden: Neben dem  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Kation, das den Nullpunkt der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Skala definiert, sieht man um ca. 10 ppm die Signale oligomerer hydratisierter Al-Kationen. Ein schwaches Signal um 60 ppm zeigt die Anwesenheit tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgebener Al-Atome; wahrscheinlich handelt es sich hier um Keggin-artig strukturierte Ionen.

Demgegenüber zeigen Spinnmassen aus Al-Vorstufen mit organischen Säuren *keine* Signale von tetraedrisch koordinierten Al-Atomen. Neben dem Signal von  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  ist – weitestgehend unabhängig von der verwendeten organischen Säure (Oxalsäure oder Citronensäure) – ein sehr breites Signal bei ca. 0-20 ppm zu sehen, das sich im Verschiebungsbereich für oktaedrisch koordinierte Al-Atome befindet. Für die große Signalbreite gibt es mehrere Gründe, wie die hohe Viskosität der Spinnmasse oder auch die aufgrund der koordinierenden organischen Anionen verursachte Verzerrung der Oktaedersymmetrie. Vor allem die Abwesenheit Keggin-artiger Ionen in diesen Spinnmassen steht im Einklang mit Literaturangaben [Mas94].

Bild 2 zeigt die  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-MAS-Spektren von Grünfasern, die nach der AHOC- bzw. nach einer chloridfreien Route (Aluminiumoxalat aus Hydrargillit) erhalten wurden.

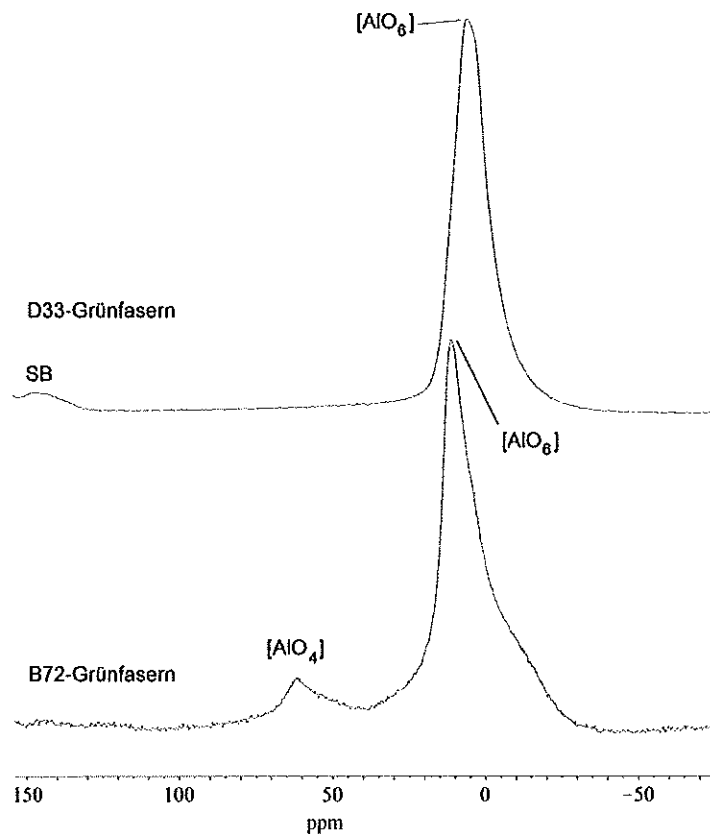


Bild 2:  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-MAS-Spektren von Grünfasern, hergestellt nach der Standard-AHOC-Route (B72) bzw. der chloridfreien Route aus Aluminiumoxalat/Kieselsol/PVA (D33); SB = Rotationsseitenbande.

Die  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Spektren zeigen, dass die Koordinationsgeometrie um Aluminium beim Trocknen des Spinnlösungs weitestgehend erhalten bleibt; lediglich das Signal von  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  verschwindet aufgrund des Wasserverlustes.

Um einen Hinweis darauf zu erhalten, ob bereits im Grünfaserzustand Mullit-ähnliche Al–O–Si-Verknüpfungen vorliegen, wurden  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren an Grünfasern gemessen (Bild 3).

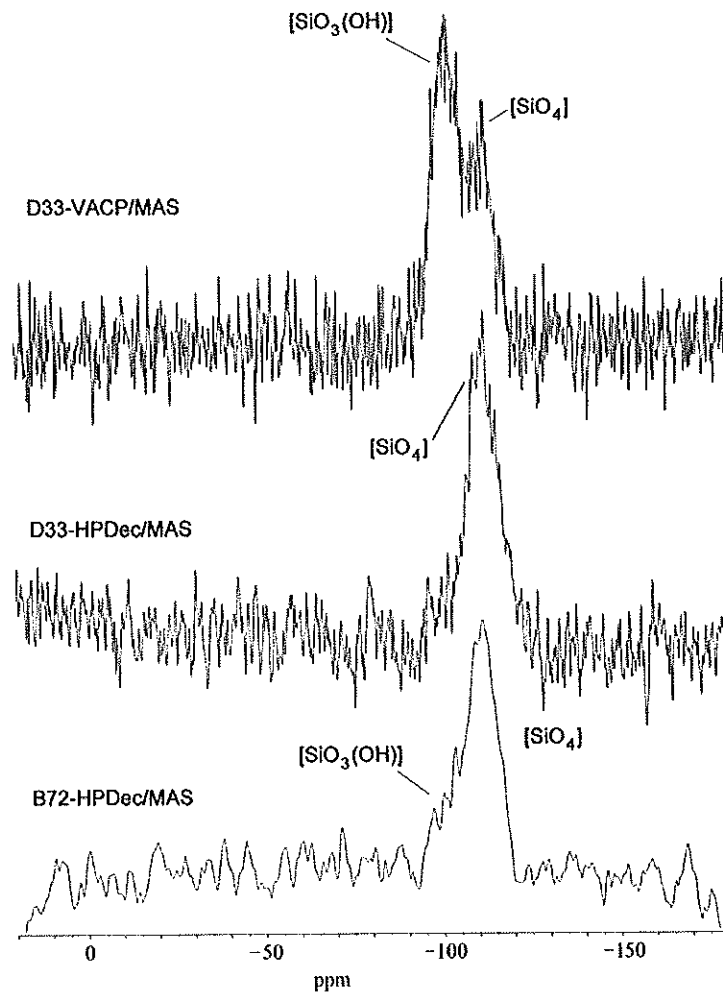


Bild 3:  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren von Grünfasern aus der Standard-AHOC-Route (B72) sowie aus einer chloridfreien Route (Ansatz D33 auf Basis von Aluminiumoxalat hergestellt aus Hydrargillit)

Die Spektren zeigen die für Kieselgel erwarteten Signale von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern (Netzwerkmittle) und  $\text{SiO}_3(\text{OH})$ -Gruppen (Netzwerkrand), wobei letztere unter Kreuzpolarisation überproportional verstärkt werden (siehe VACP/MAS-Spektrum der D33-Grünfasern im Vergleich zum HPDec-Spektrum derselben Probe). Die Si-Atome in Mullit erzeugen ein Festkörper-NMR-Signal bei ca.  $-85$  bis  $-95$  ppm [Mer91]. In diesem Verschiebungsbereich zeigen die hier abgebildeten Spektren kein Signal, d.h. Aluminium- und Siliciumvorstufe liegen in der Grünfaser noch nebeneinander vor; die Mullitbildung erfolgt erst im Zuge der Kalzination.



### 5.1.2 Untersuchungen zur Verspinnbarkeit der Cl-freien Vorstufen und Optimierung des Spinnverfahrens (AP 1.2)

#### Rheologische Charakterisierung der Vorstufen

Die Untersuchungen zur Spinnfähigkeit der Vorstufen werden durch rheologische Untersuchungen an einem Rotationsviskosimeter wirkungsvoll unterstützt.

In einem ersten Schritt wurde die Viskosität an allen hergestellten und versponnenen Ansätzen sowie deren Elastizität über den Verlustfaktor  $\tan \delta$  durch einen Amplitudensweep ermittelt. Der Abgleich zwischen Spinnergebnissen und rheologischen Daten der Spinnmassen zeigte folgende Grundvoraussetzung für die Spinnbarkeit im Schleuderspinnverfahren: die Viskosität muss zwischen 2 Pa·s und 9 Pa·s liegen, da die Spinnmasse sonst entweder aus der Düse tropft oder zu zähflüssig für den Spinnprozess ist. Der Verlustfaktor muss im Bereich von 2 bis 4 liegen. Liegt er tiefer, ist die Spinnmasse zu elastisch und der gesponnene Faden zieht sich zusammen. Ist der Faktor höher, kann sich kein Faden ausbilden. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die bisher genannten Daten alleine für eine zuverlässige Vorhersage zur Spinnfähigkeit nicht ausreichen. Zur Aufklärung struktureller Unterschiede auf molekularer Ebene zwischen der „Standardroute“ der Fa. Rath und den vom ISC verfolgten chloridfreien Routen wurden an den Spinnmassen weitere rheologische Analysen durchgeführt, die zuverlässigere Hinweise auf die Spinnbarkeit und die molekulare Struktur der Spinnmassen geben. In Oszillationsversuchen wurde das rheologische Verhalten in Abhängigkeit von der Frequenz getestet und in einem Cole-Cole-Plot der Verlustmodul  $G''$  gegen den Speichermodul  $G'$  aufgetragen. Bild 4 zeigt beispielhaft einige spinnbare bzw. nicht spinnbare Ansätze, die nach den verschiedenen Routen erhalten wurden.

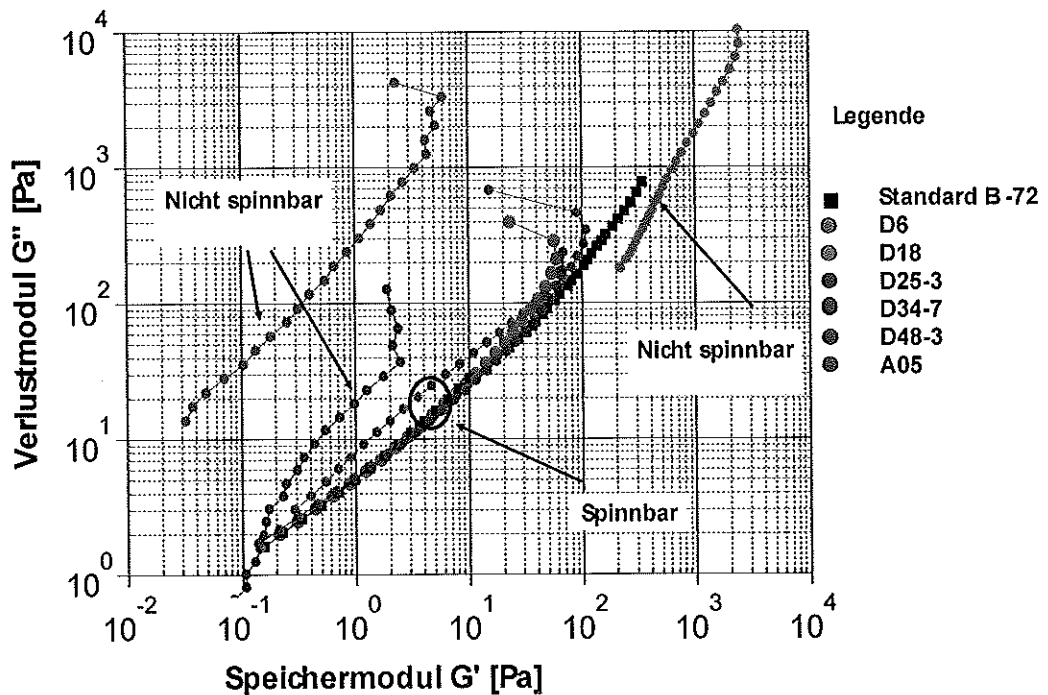


Bild 4: Cole-Cole-Plot für verschiedene, nach unterschiedlichen Routen erhaltene Spinnmassen. Die für spinnbare Massen erhaltenen Kurven durchlaufen den Bereich  $2 \text{ Pa} \leq G' \leq 773 \text{ Pa}$  und  $0,2 \text{ Pa} \leq G'' \leq 344 \text{ Pa}$ .

Wie in Bild 4 gut zu erkennen ist, weisen die Materialien, deren Kurven annähernd parallel zueinander und dicht an der Kurve der Referenzspinnmasse B-72 („Standardroute“ der Fa. Rath) liegen, eine gute Spinnbarkeit auf. Die Spinnmassen, die nicht spinnbar waren, zeigten entweder zu schwache (zu geringe  $G'$ -Werte; D25-3) oder zu starke Elastizität (zu hohe  $G'$ -Werte; D6). Schließlich zeigen Spinnmassen, die eine unzureichende Spinnbarkeit zeigen, in der Form der Kurve eine starke Abweichung von einem linearen Verlauf (bei doppelt logarithmischer Auftragung). Beispielhaft dafür ist die Spinnmasse D48-3 (Al-Citrat-Route mit TEOS; vgl. Kapitel 5.1.1), deren Kurve bei ca. 2-3 Pa nach oben abknickt.

### Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Spinnbarkeit

Die Temperatur der Spinnmasse hat einen erheblichen Einfluss auf die Spinnbarkeit. Daher wurden als Grundlage für die Spinntests Rheologiemessungen in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt (Bild 5).

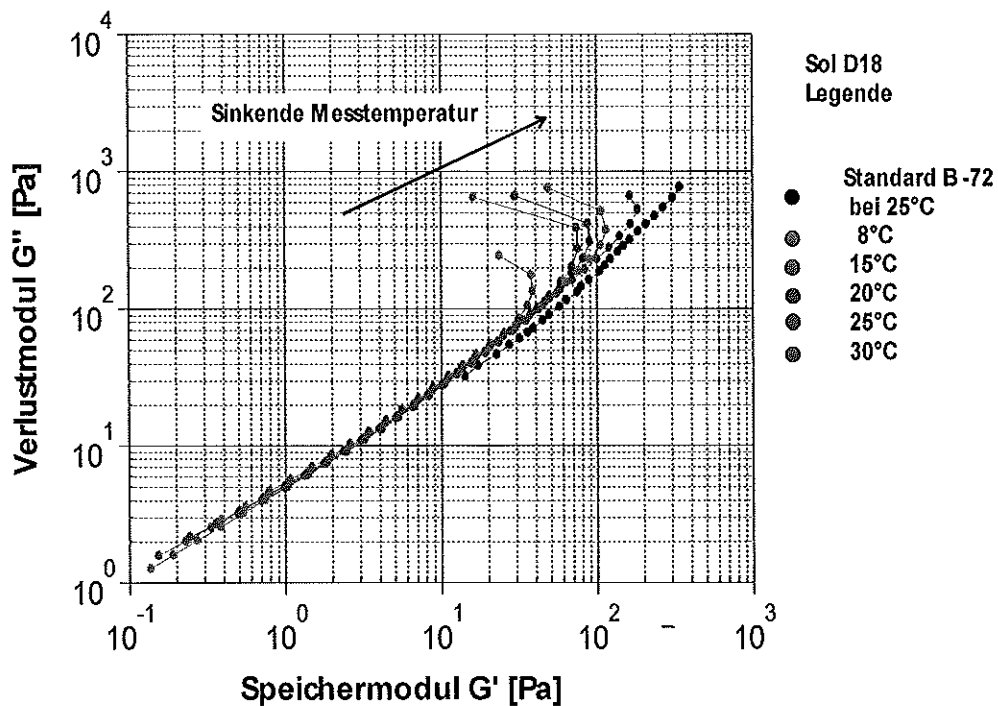


Bild 5: Temperaturabhängige Cole-Cole-Plots für die Spinnmasse D18 (Aluminiumoxalat-Route)

Wie in Bild 5 zu sehen ist, knickt der Speichermodul für die Spinnmasse D18 im Gegensatz zur Referenzkurve (B-72, „Standardroute“ der Fa. Rath) bei 30 Pa bis 110 Pa zu kleineren  $G'$ -Werten ab. Mit steigender Temperatur erfolgt dies bereits bei niedrigeren  $G'$ -Werten, d.h. die Struktur verändert sich bei höherer Temperatur bereits bei geringerer mechanischer Belastung. Dies verschlechtert die Spinnbarkeit. Dieser Effekt könnte auch einen Einfluss auf die mechanische Stabilität der Grünfasern haben (s.u.).

## Rheologische Untersuchungen nach Variation des Spinnhilfsmittels und Zusatz von Füllstoffen

Im Folgenden wurden Oszillationsmessungen in Abhängigkeit der Frequenz bzw. der Deformation an Spinnmassen aus Aluminiumoxalat, Kieselsol, PVA (MOWIOL 18/88, Fa. Kuraray) und pyrogenem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  „AEROXIDE Alu C“ bzw.  $\text{SiO}_2$  „AEROSIL OX50“ (vgl. Kap. 5.1.1.3 bzw. 5.1.3.2) durchgeführt (Bild 6). Die Rezepturen der hier diskutierten Ansätze sind identisch. Die Pulverzusätze sollten die keramische Ausbeute steigern, um die Fasertrocknung einfacher beherrschen zu können und somit zu einer mechanischen Stabilisierung der Grün- und vor allem der Keramikfasern führen.

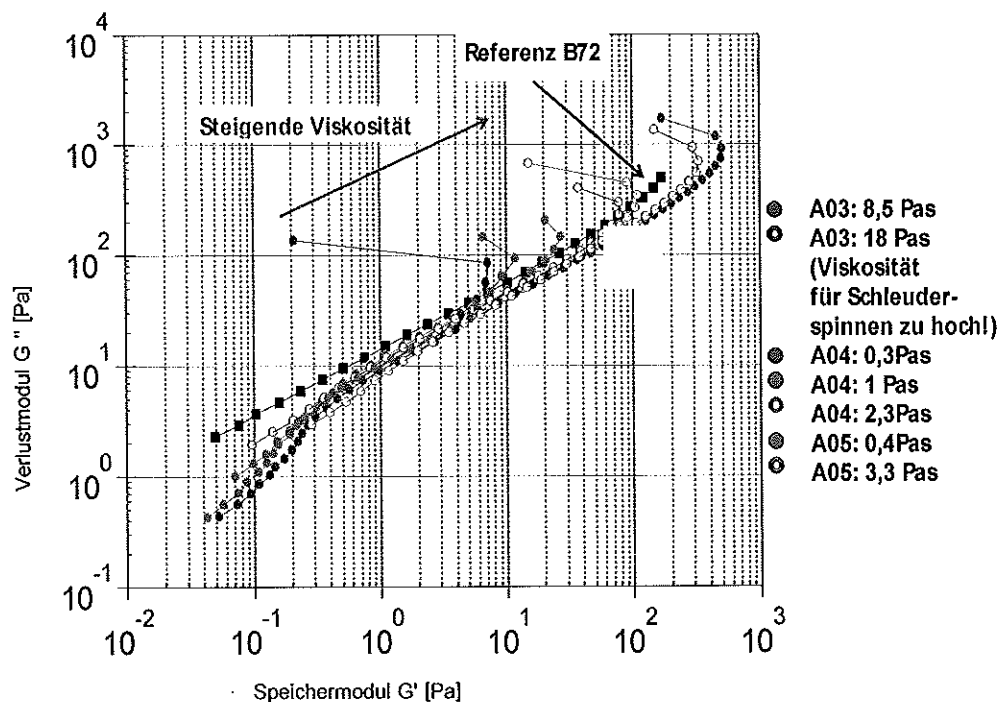


Bild 6: Frequenzabhängige Oszillationsmessungen dargestellt als Cole-Cole-Plot; die Viskositäten der Spinnmassen sind in der Legende angegeben

Alle Ansätze deren Viskosität zwischen 2 Pa·s und 9 Pa·s lag, konnten gut versponnen werden. Alle Kurven liegen nahe der Referenzkurve von B72, so dass sich hiermit von Seiten der Rheologie die Spinnbarkeit bestätigen lässt. Das Abknicken der Graphen der chloridfreien Spinnmassen im Gegensatz zur chloridhaltigen Standardroute von Rath könnte einen Einfluss auf die mechanische Stabilität der Fasern haben. Dieser Effekt kann allerdings nicht von anderen Effekten, z.B. der Fasertrocknung, separiert werden, so dass eine eindeutige Bewertung des Einflusses dieses Effekts nicht möglich ist. Noch deutlicher ist dieser Effekt im Amplitudensweep erkennbar (Bild 7).

Im Amplitudensweep wird die Elastizität in Abhängigkeit einer steigenden Deformation ermittelt. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde der Verlustfaktor  $\tan \delta$  als Maß für die Elastizität gewählt. An den jeweiligen Proben wurde außerdem die Viskosität ermittelt.

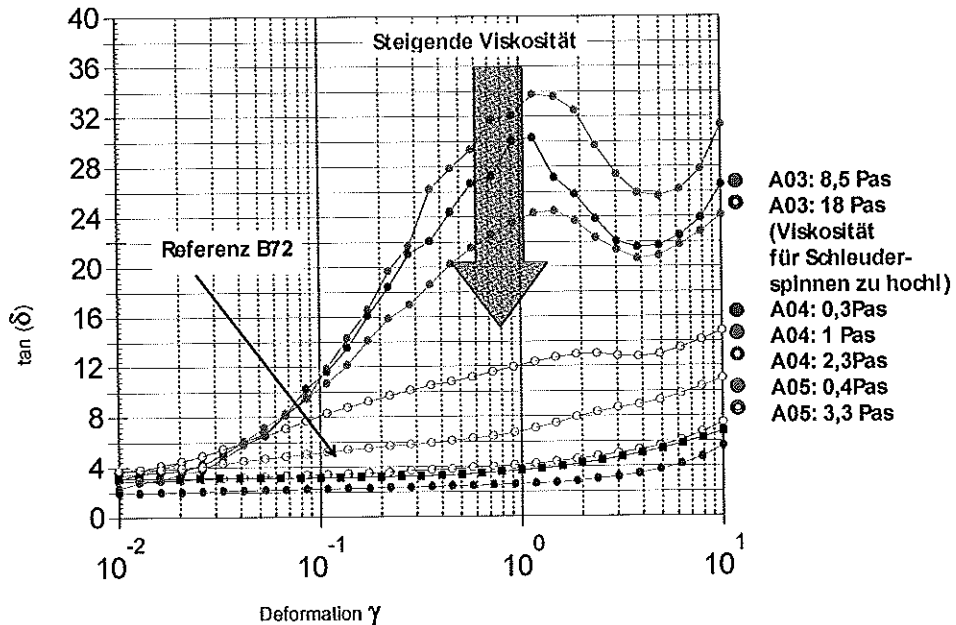


Bild 7: Deformationsabhängige Oszillationsmessungen an den Spinnmassen aus Bild 6; die Viskositäten sind in der Legende angegeben

Der Verlauf der Kurven sollte normalerweise analog zur Referenzprobe B-72 („Standardroute der Fa. Rath“) einen ausgeprägten linear-viskoelastischen Bereich aufweisen. Die Maxima, insbesondere bei den Messungen mit niedrigen Viskositäten, weisen auf die Instabilität der Fasern hin. Mit steigender Viskosität verschwindet dieser Effekt.

Durch die rheologischen Untersuchungen konnten Unterschiede im Vernetzungsgrad der beiden Varianten von Spinnmassen festgestellt werden. In Bild 8 ist der Speichermodul in Abhängigkeit der Kreisfrequenz dargestellt. Die Steigungen der Kurven sind mit dem Vernetzungsgrad korreliert. Je geringer die Steigung der Geraden verläuft, desto stärker ist das Polymer vernetzt. In Bild 8 ist deutlich zu erkennen, dass die Referenzprobe B72 eine stärkere Vernetzung bei gleicher Viskosität im Vergleich zu den Spinnmassen nach chloridfreien Routen aufweist.

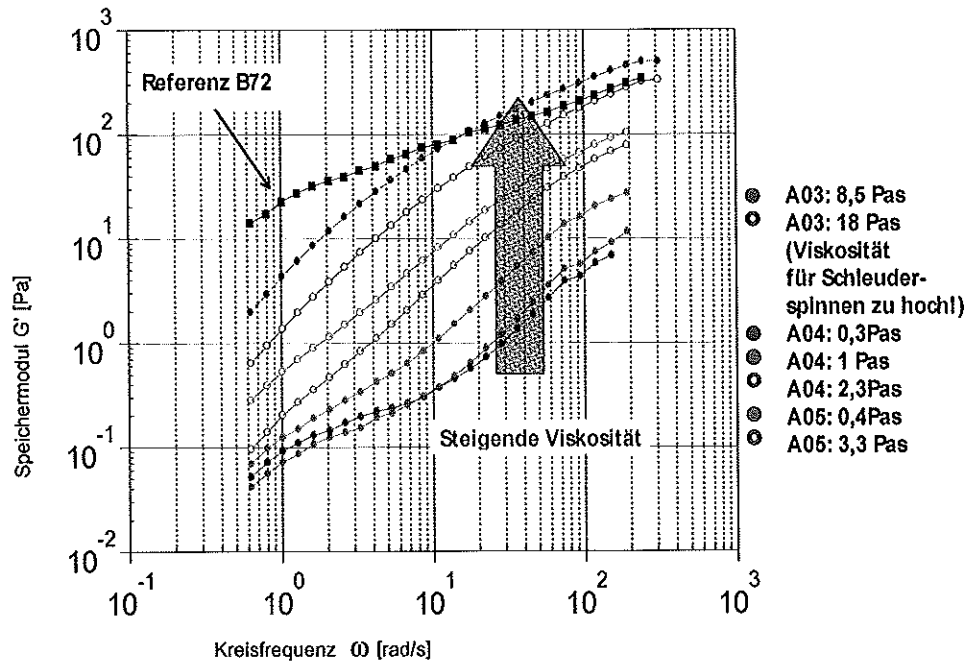


Bild 8: Rheologischer Struktur-Vergleich mit Hilfe der Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  von der Kreisfrequenz  $\omega$ . Die Viskositäten der Spinnmassen sind in der Legende angegeben.

### Untersuchungen zur Spinnfähigkeit der Vorstufen

Die in AP1.1 entwickelten Spinnmassen wurden nach Untersuchung der rheologischen Eigenschaften zunächst auf einer Laborspinnanlage im ISC auf Spinnbarkeit getestet. Sehr gut verarbeitbare Spinnmassen wurden anschließend in Mengen von ca. 4-10 t hergestellt und auf der Produktionsanlage bei der Fa. Rath versponnen.

Für die Spinnuntersuchungen im Labormaßstab wurde eine bestehende Spinnanlage umgebaut, um möglichst vergleichbare Spinnbedingungen zwischen dem Labormaßstab am ISC und dem Technikums-/Produktionsmaßstab bei Fa. Rath zu ermöglichen. Nach der Auswertung der ersten Versuchsreihe wurde die Düsengeometrie auf einen Durchmesser  $d$  von 0,35 mm und einer Kapillarlänge  $l$  von 3 mm festgelegt. Es ergibt sich daraus ein  $l/d$ -Verhältnis von ca. 8,5. Im Labormaßstab wurden Düsen mit 10 Kapillaren verwendet. Beim Schleuderspinnverfahren werden die frisch erzeugten Filamente radial von der Düse nach außen geschleudert. Die Anlage des ISC erlaubt es mit Düsendrehzahlen bis maximal 7000 U/min zu arbeiten. Die Fasern werden dabei in einen zwei Meter langen Glasschacht mit einem Durchmesser von 0,19 m gesponnen und fallen dann nach unten, wo sie am Ende des Schachts in Drahtkörben aufgefangen werden. Die Fasern müssen nach Verlassen der Düse mit Trocknungsluft angeblasen und rasch getrocknet werden, damit ein Verkleben der Fasern vermieden wird. Dazu wurden

für die Trocknungsbedingungen im Spinnshacht der ISC-Laboranlage zunächst als Parameter eine Temperatur von 70 °C und eine relative Feuchte von 10 % gewählt.

Mit diesen Parametern konnte beobachtet werden, dass lange Fäden nach Austritt aus den Düsen gebildet werden, diese jedoch nach der Fadenbildung bei dem einsetzenden Trocknungsprozess relativ schnell zu kurzen Nadeln von wenigen Millimetern Länge zerfallen. Zunächst wurde vermutet, dass dies in der sich ausbildenden Struktur der gesponnenen Grünfasern auf atomarer Ebene begründet liegt. Es wurde angenommen, dass sich bei der chloridfreien Route im Vergleich zur chloridhaltigen Route keine Kettenstruktur ausbildet, und die frisch gesponnenen chloridfreien Fasern dadurch mechanisch deutlich instabiler sind als die chloridhaltigen Fasern. Aufgrund dieser These wurden umfangreiche Strukturuntersuchungen mittels spektroskopischer Methoden in AP 1.1 (siehe Kapitel 5.1.2) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die chloridhaltigen Grünfasern auch tetraedrisch koordiniertes Al im Gegensatz zu den chloridfreien Grünfasern enthalten. Ein Auftreten von Al-O-Si-Bindungen konnte allerdings in keiner der beiden Routen nachgewiesen werden.

Gefügeuntersuchungen an chloridfreien Keramikfasern zeigten, dass diese einen sogenannten Kern-Mantel-Effekt aufweisen. Der äußere Bereich der Faser (Mantel) ist dicht, wohingegen der innere Bereich der Fasern (Kern) eine hohe Porosität besitzt (siehe Kap. 5.2.1 –

Bild 14). Dies deutet darauf hin, dass die Trocknungsbedingungen der Fasern nicht ideal sind. Die großen Poren im Faserkern wirken als Defektstellen und reduzieren die mechanischen Eigenschaften der Fasern deutlich, was als Folge vermutlich den oben beschriebenen Zerfall zu kurzen Nadeln nach sich zieht. Im Folgenden wurde versucht, die Spinn- und Trocknungsbedingungen so einzustellen, dass die hohe Porosität der Fasern vermieden wird, um so bessere mechanische Eigenschaften der Fasern zu erzielen.

Durch Variation der Trocknungsbedingungen im Spinnshacht konnte gezeigt werden, dass eine Steigerung der Faserlängen möglich ist. Mit einem Absenken der Schachttemperatur auf 40 °C und einer Anhebung der relativen Feuchte auf 25 % konnte eine verbesserte und schonendere Trocknung der Fasern erreicht werden. Die Effekte des Zerfalls der gesponnenen Fäden zu kurzen Nadeln konnten unter diesen Bedingungen deutlich verringert werden.

Bild 9 zeigt im Labormaßstab mit verbesserten Trocknungsbedingungen hergestellte Fasern mit Längen von mehreren Zentimetern, welche die Kriterien für Meilenstein 1 (Länge > 3 cm) erfüllen. Allerdings zeigen die chloridfreien Grün- und Keramikfasern

noch immer eine geringere mechanische Festigkeit im Vergleich zu den Standardfasern der Fa. Rath. Es wird erwartet, dass eine Optimierung der Trocknungsbedingungen eine Verbesserung mechanischen Eigenschaften bringt. Diese Aufgabe muss allerdings noch gelöst werden.

Bild 9: links: Faserlaufwerk nach Spinnen auf der Laborspinnanlage des Fraunhofer ISC; rechts: Aufnahme eines Faserbündels mittels Stereolupe

Alternativ zum Schleuderspinnverfahren zur Herstellung von Stapelfasern wurde die Machbarkeit der Herstellung von Langfasern getestet. Der Vorteil dieses Verfahrens beruht auf der Möglichkeit den Faserdurchmesser sehr exakt im Spinnprozess einstellen zu können. Man erzielt damit eine sehr enge Durchmesser-Verteilung im Gegensatz zum Schleuderspinnen, wo die Streuungen wesentlich höher sind, und kann auch größere Faserdurchmesser einstellen. Von Nachteil sind im Langfaserspinnverfahren die benötigten, höheren Spinnviskositäten, was mit einer aufwändigeren Synthese im Labormaßstab verbunden ist. Im Projekt konnte gezeigt werden, dass aus den chloridfreien Ansätzen prinzipiell Langfasern erzeugt werden können. Dazu wurde die Laborspinnanlage des ISC modifiziert, um damit hochvernetzte Spinnansätze zu Langfasern verarbeiten zu können. Für diese Spinnversuche waren die Trocknungsbedingungen noch nicht angepasst. Trotzdem konnten Faserlängen von mehreren Zentimetern erreicht werden (Bild 10). Es zeigte sich jedoch auch in diesem Fall die Problematik einer geringeren mechanischen Stabilität der Fasern im Vergleich zu den chloridhaltigen Fasern aufgrund des nicht optimierten Trocknungsprozesses.



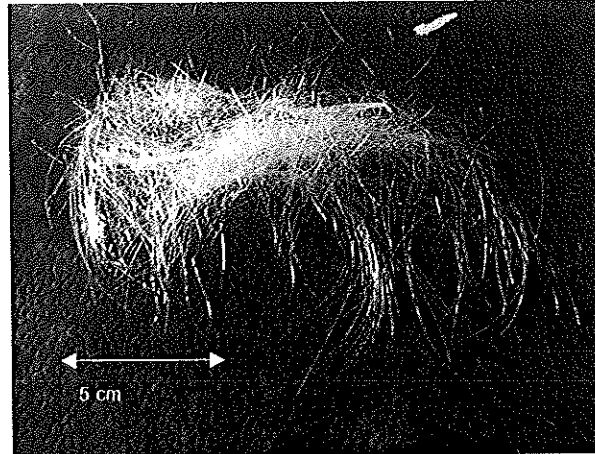


Bild 10: Chloridfreie Grünfasern erzeugt im Langfaserspinnprozess

## 5.2 Entwicklung und Optimierung der thermischen Behandlung der Stapelfasern (AP 2)

In Projektphase 1 sollte der thermische Prozess zur Herstellung der Keramikfasern im Labormaßstab untersucht werden. Ein Übertrag in den Technikumsmaßstab bei der Fa. Rath ist Inhalt der Projektphase 2. Das Arbeitspaket umfasst Untersuchungen zur Trocknung und Keramisierung der gesponnenen Grünfasern sowie zur Phasen- und Gefügeausbildung der keramisierten Stapelfasern.

### 5.2.1 Thermische Aufarbeitung der Fasern im Labormaßstab (AP 2.1)

Von den im ISC entwickelten chloridfreien Spinnmassen wurden nach Trocknung DSC/TG-Messungen mit einem Analysegerät der Fa. Netzsch vom Typ STA 449 C durchgeführt und mit Standardspinnmassen der Fa. Rath verglichen. Die Analysen wurden in Luft mit einer Heizrate von 10 K/min bis 1350 °C durchgeführt. Bild 11 zeigt die Analyse einer Spinnmasse auf Basis von Hydrargillit und einem Säuregemisch aus Ameisen- und Oxalsäure. Bis 400 °C wird hier ein hoher Masseverlust von ca. 68 % der chloridfreien Spinnmasse detektiert. Im Massenspektrometer wird für die erste Entbinderungsstufe bis ca. 200 °C Wasser gefunden. Ab 200-400 °C werden zwei weitere Entbinderungsstufen beobachtet. Das Massenspektrometer erfasst dabei neben Wasser vor allem CO<sub>2</sub>. Oberhalb 400 °C ist der Massenverlust nahezu abgeschlossen. Im Massenspektrometer werden keine weiteren Spaltprodukte mehr erfasst. Bei ca. 900 °C und 1320 °C werden zwei exotherme Peaks detektiert, die auf Kristallisationsvorgänge hindeuten. Bei 900 °C entstehen die metastabilen Übergangstonerden  $\delta$ - und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei 1320 °C bildet sich die thermodynamisch stabile Modifikation des Mullit mit der Summenformel  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ .

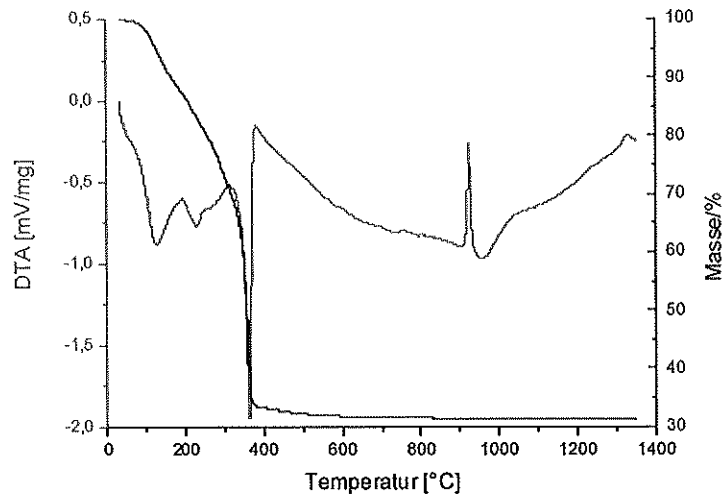


Bild 11: DSC/TG-Diagramm einer chloridfreien Spinnmasse des ISC

Von den keramisierten Fasern wurden Röntgenuntersuchungen durchgeführt, um die sich während der Sinterung bildenden Phasen festzustellen. Da im Projekt mit einer Zusammensetzung von 72 Masse-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 28 Masse-%  $\text{SiO}_2$  gearbeitet wurde, sollte sich bei der Sinterung auch reiner Mullit bilden. Dies konnte in den Röntgenuntersuchungen bewiesen werden (Bild 12).

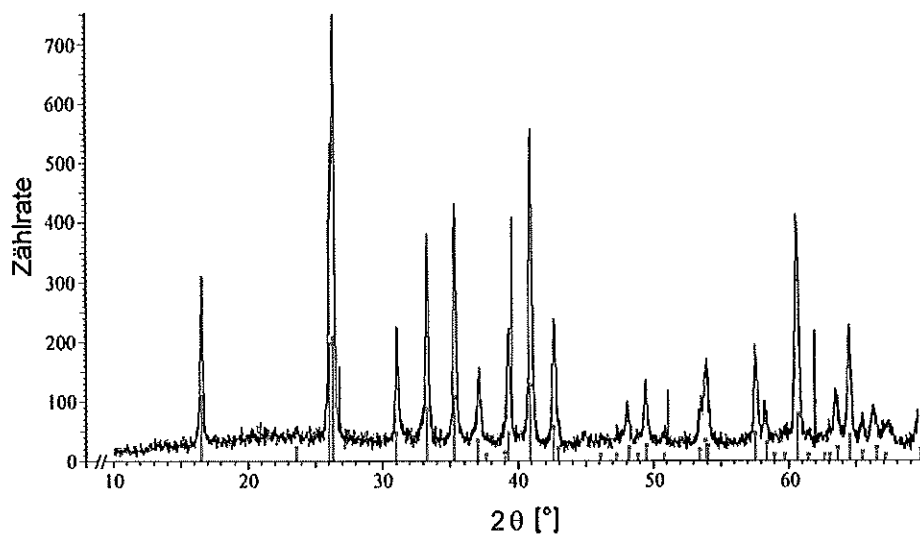


Bild 12: Röntgenbeugungsdiagramm einer über die chloridfreie Route hergestellte Faserprobe nach Sinterung. Die roten Linien zeigen die Reflexlage von Mullit.

Im Gegensatz zu den chloridfreien Ansätzen des ISC zeigt die getrocknete Standardspinnmasse der Fa. Rath einen deutlich geringeren Masseverlust bis 1350 °C, der lediglich bei 50 Masse-% liegt (Bild 13). Die Entbinderung verläuft bis 400 °C in zwei

Stufen. In der ersten Stufe wird bis ca. 200 °C ebenfalls Wasser abgespalten. In der zweiten Entbinderungsstufe wird bis ca. 400 °C neben Wasser und CO<sub>2</sub> im Massenspektrometer vor allem die Freisetzung von Salzsäure detektiert. In der dritten Entbinderungsstufe wird bis ca. 650 °C CO<sub>2</sub> abgespalten. Der Masseverlust endet bei etwa 650 °C. Darüber werden bis 1300°C ähnlich zu der chloridfreien Probe ebenfalls zwei Exothermien festgestellt, die wiederum für die Bildung der metastabilen Übergangstonerden bzw. des Mullits stehen.

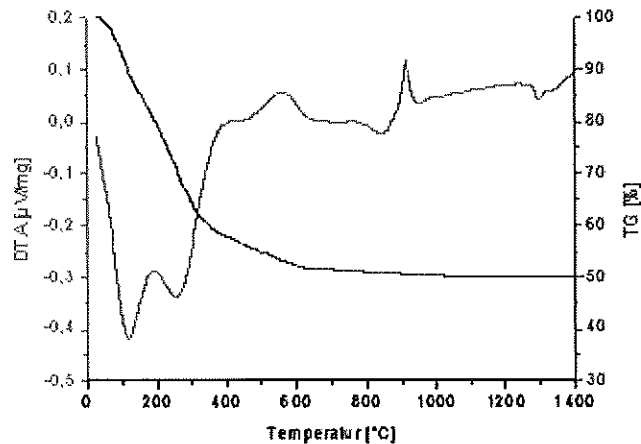


Bild 13: DSC/TG-Diagramm einer Standardspinnmasse der Fa. Rath

Der geringe Feststoffgehalt der chloridfreien Route ist zugleich die Ursache für die Schwierigkeiten bei der Herstellung von Mullitfasern über chloridfreien Rohstoffen. Für die Trocknung der gesponnenen chloridfreien Grünfasern muss im Vergleich zu den chloridhaltigen Grünfasern eine größere Menge an Lösemittel entfernt werden. Beim Abdampfen von Lösemittel aus den äußeren Faserbereichen bildet sich ein dichter, fester Mantel, wobei im Faserrinneren noch größeren Mengen an Lösemittel vorliegen. Diffundiert dieses Lösemittel an die Faseroberfläche, um zu verdampfen, so entstehen Poren im Faserrinneren. Diese Poren können nicht geschlossen werden, da der starre Fasermantel nicht mehr schwinden kann. Entstehen beim Trocknungsprozess zu große Poren, so können diese im nachfolgenden Sinterprozess nicht mehr geschlossen werden (siehe Bild 15). Auf diese Weise entsteht der oben genannte Kern-Mantel-Effekt.

Es wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Grün- und Keramikfasern durchgeführt, um die Fasern bezüglich möglicher Defekte wie beispielsweise größere Poren oder Materialinhomogenitäten zu untersuchen. Zunächst konnten bei diesen Untersuchungen keine besonders hohe Porosität oder größere Poren festgestellt werden (

Bild 14). Die von der runden Form abweichende Geometrie wird teilweise auch bei den Standardfasern der Fa. Rath gefunden. Dies resultiert entweder aus einer Deformation

während des Spinnens, wo große Kräfte auf die noch feuchte Faser ausgeübt werden, oder die Faser deformiert während der Trocknung aufgrund eines ungünstigen Verhältnisses zwischen Verdampfungs- und Diffusionsrate des Lösemittels.

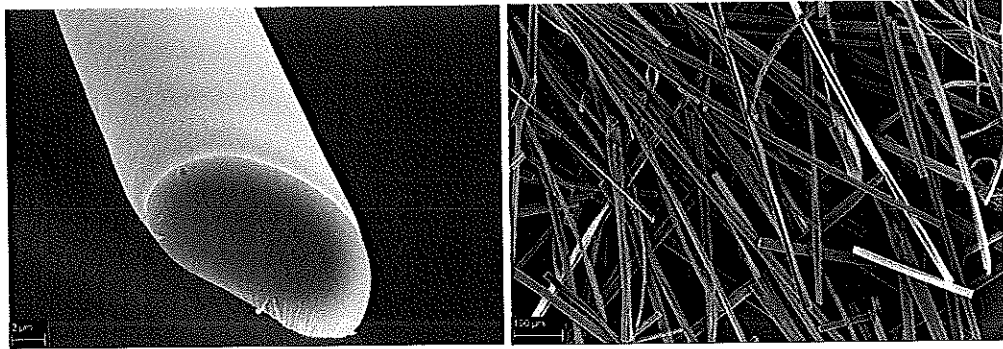


Bild 14: links: Einzelaufnahme einer Keramikfaser; rechts: Aufnahme von mehreren Keramikfasern aus einem Faserhaufwerk

Somit konnten diese Gefügeuntersuchungen keinen Aufschluss über die geringen mechanischen Eigenschaften der Fasern geben. Um das Gefüge der Fasern besser abbilden zu können, wurden Proben mit einer speziellen Probenpräparationsmethode, dem Cross Section Polishing (CSP), präpariert. Dazu wurde von einer Keramikfaserprobe, die zuvor in einem Harz eingebettetet wurde, mit dem Cross Section Polisher der Fa. Jeol Typ SM-09010 ein Probenanschnitt durchgeführt. Dabei wird mit einem Ar-Ionenstrahl Material von der Probenoberfläche abgetragen, wobei auch in porösen oder mehrphasigen Systemen sehr gute Oberflächenqualitäten erreicht werden.

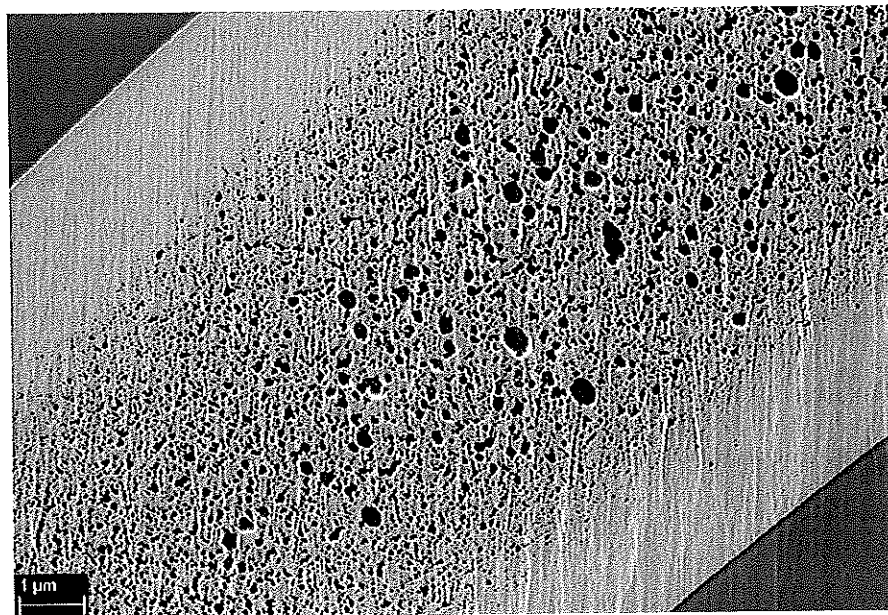


Bild 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit CSP längst angeschnittenen Keramikfaser hergestellt im ISC aus einer chloridfreien Spinnmasse

Bild 15 zeigt eine Gefügeaufnahme einer mit CSP präparierten Keramikfaserprobe. Es ist eine sehr hohe Porosität mit teils großen Poren (Durchmesser > 500 nm) im Faserrinneren zu erkennen. Die Fasern wurden im ISC mit Trocknungsparametern im Spinnsticht von 70 °C und einer relativen Feuchte von 10 % hergestellt. Unter diesen Bedingungen trocknen die Fasern im Randbereich sehr schnell und es bildet sich ein Kern-Mantel-Effekt wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Dies resultiert in einer hohen Porosität im Fasernkernbereich, was zu einer deutlichen Verringerung der mechanischen Eigenschaften führt. Aus diesem Grund sind die unter diesen Bedingungen gesponnenen Grünfasern sowie auch die daraus hergestellten Keramikfasern sehr brüchig und zerfallen bei geringer mechanischer Beanspruchung zu kurzen nadelartigen Bruchstücken.

Aufgrund dieser Erkenntnisse zu der Trocknung der chloridfreien Fasern, wurde im Anschluss an Projektphase 1 an einer Verbesserung der Trocknungsbedingungen während des Faserspinnens gearbeitet. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben konnten dadurch mechanisch stabilere Grünfasern mit Längen von > 5-10 cm hergestellt werden (Bild 9). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mittels CSP angeschnittenen Grünfasern sollten zeigen, ob die stabileren Grünfasern porenfrei sind. Die Fasern wurden dazu nach dem Spinnprozess nochmals bei 120 °C getempert, damit diese mit der CSP-Methode präpariert werden konnten. Nicht getemperte Proben lösten sich bei der Probenpräparation im verwendeten Kleber auf. Bild 16 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit CSP präparierten Grünfaserprobe.

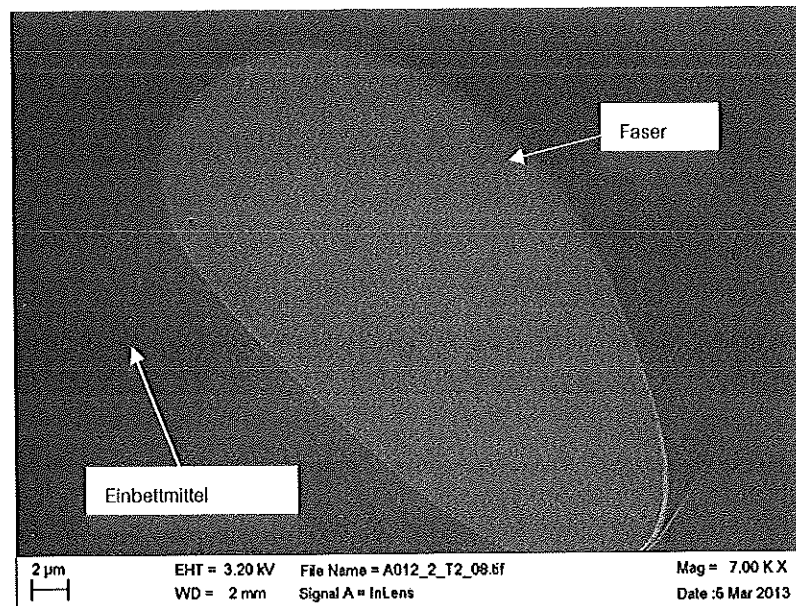


Bild 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer getrockneten Grünfaser (senkrecht mit CSP angeschnitten) hergestellt aus einer chloridfreien Spinnmasse

Als sehr positives Ergebnis konnte gezeigt werden, dass durch Verbesserung der Trocknungsbedingungen sowohl große Faserlängen als auch porenfreie Grünfasern erzeugt werden können.

Als weitere Maßnahme zur Verbesserung der Fasertrocknung, wurden nanoskalige Füllpulvern den Spinnmassen zugesetzt, um den Feststoffanteil der Spinnmassen zu erhöhen. Es wurden dabei 20 Masse-% des entstehenden Mullits als Füllpulver zugesetzt. Diese konnten erfolgreich in die Spinnmassen eingearbeitet und versponnen werden. Jedoch zeigte sich sowohl an den Grün- wie auch an den gesinterten Keramikfasern eine unzureichende mechanische Stabilität. In rasterelektronischen Aufnahmen (Bild 17) konnte im Anschluss gezeigt werden, dass diese Füllpulver noch isoliert vorliegen und sich nicht mit der Fasermatrix homogen in Mullit umgewandelt haben. Der Grund dafür liegt in einer unzureichenden Dispergierung der Pulver in der Spinnmasse. Dadurch liegen Agglomerate in den Fasern vor, welche eine hohe Oberflächenrauigkeit bewirken und große Defektstellen darstellen. Aufgrund dieser Defekte konnte keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beobachtet werden. Allerdings zeigten diese Fasern einen kreisrunden, nicht deformierten Querschnitt. Dies deutet darauf hin, dass durch eine Erhöhung des Feststoffanteils die Fasertrocknung einfacher zu beherrschen ist.

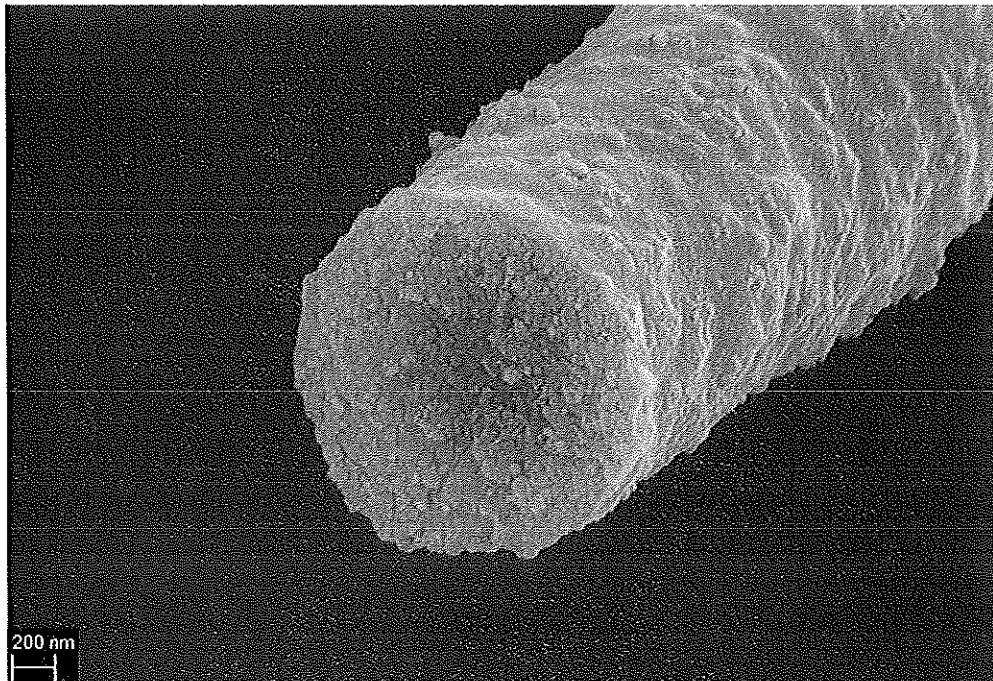


Bild 17: Rasterelektronische Aufnahme einer Keramikfaser mit zugesetzten Füllpulvern zur Erhöhung des Feststoffanteils. Die Faser zeigt keine Deformation des Querschnitts.

Eine Verbesserung der Gefügebildung könnte durch Verwendung von optimierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -haltigen Dispersionen erreicht werden, da dabei die Agglomeratbildung weitgehend vermieden werden sollte. Die erste Versuchsreihe mit Produkten der Fa. Evonik (AERODISP W 630 bzw. AERODISP W 1836) scheiterten allerdings zunächst

an einer unzureichenden chemischen Stabilität der Spinnansätze nach Zugabe der Dispersionen. Weitere Untersuchungen zu diesem Ansatz müssten in Projektphase 2 verfolgt werden.

### **5.3 Prozess Upscaling und Transfer der Verfahrensauslegung (AP 3)**

Zu Beginn des Projekts wurde eine im ISC vorhandene Technikums-Syntheseanlage (RB400) entsprechend den Syntheseanforderungen der chloridfreien Spinnmassen modifiziert. Der dort eingesetzte Reaktor kann Rohstoffmengen bis 300 l verarbeiten. Diese Größe stellt einen Pilotmaßstab zwischen den Laboranlagen im ISC und den Produktionsanlage der Fa. Rath dar.

### 5.3.1 Vorbereitung und Prüfung der Machbarkeit der Vorstufensynthese im 300-Liter-Maßstab (AP 3.1)

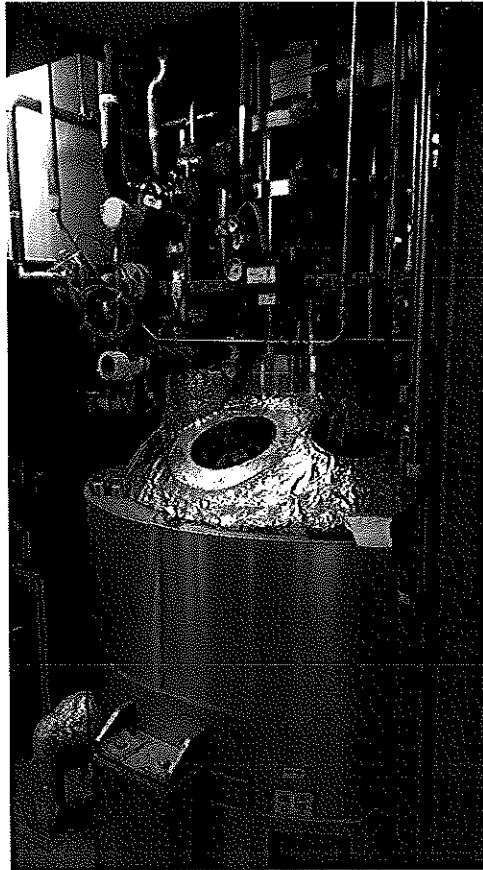


Bild 18: Abbildung eines Teils des RB400-Synthesereaktors des ISC

Zunächst wurde die Machbarkeit der Herstellung von chloridhaltigen Standardsolen der Fa. Rath im RB400 (

Bild 18) getestet, da diese Systeme bekannt sind und bei der Erprobung auf das Know-how und die Unterstützung des Personals der Fa. Rath zurückgegriffen werden konnte. Des Weiteren waren die Entwicklungen der chloridfreien Route im Labormaßstab noch nicht so weit fortgeschritten, dass eine Synthese in diesem großen Maßstab sinnvoll gewesen wäre. Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Standardsole der Fa. Rath im Technikumsmaßstab am ISC bis Mengen von ca. 100 l mit der notwendigen Zielviskosität von ca. 2-9 Pas herstellbar sind. Da erst nach Ende der Projektphase 1 gute chloridfreie Fasern aus Synthesen im Labormaßstab hergestellt werden konnten, war eine Übertragung des Syntheseprozesses der chloridfreien Route auf den Technikumsmaßstab nicht mehr möglich. Die prinzipiellen Voraussetzung für die Synthesen im Technikumsmaßstab wurden aber in Projektphase 1 geschaffen.



## 5.4 Neue Erkenntnisse weiterführender Untersuchungen seit April 2013

Die in Kapitel 5.1 bis 5.3 beschriebenen Ergebnisse mit Stand März 2013 zeigten, dass zu diesem Zeitpunkt noch nicht erarbeitet werden konnte, ob die mechanische Instabilität der hergestellten Fasern ausschließlich aufgrund der nicht-idealen Trocknungsbedingungen oder auch in der molekularen Solstruktur begründet ist. Die bis dahin erzielten Ergebnisse deuteten zwar an, dass mit Optimierung der Trocknungsparameter beim Fasernspinnen eine Verbesserung der mechanischen Stabilität der Fasern erzielt werden kann, ob dies alleine aber ausreichen würde, war zu diesem Zeitpunkt unklar. Um dies bewerten zu können, wurden weitere, eigenfinanzierte Untersuchungen ab April 2013 durchgeführt. Dabei sollte am Fraunhofer ISC eine Verbesserung der Faserqualität und ein Verständnis des Zusammenhangs zwischen „Spinnhilfsmittel – Rheologie – Spinnverhalten“ erarbeitet werden. Im Folgenden werden die seit April 2013 erarbeiteten Erkenntnisse in Ergänzung zu den Kapiteln 5.1 bis 5.3 dargestellt.

### 5.4.1 Synthese und Optimierung von Cl-freien Faservorstufen für die Herstellung von Stapelfasern (AP 1)

Für das oben erwähnte Versuchsprogramm wurden drei verschiedene Typen PVA als Spinnhilfsmittel eingesetzt (Tabelle 2). Die PVA-Arten unterschieden sich bezüglich der Kettenlänge und teilweise bezüglich des Hydrolysegrads. Beim Einsatz des Spinnhilfsmittel Mowiol 18/88 wurden der Gehalt an Spinnhilfsmittel von 0,5 Gew-% bis 20 Gew-% variiert. Für die jeweiligen PVA-Konzentration wurden Ansätze mit unterschiedlichen Viskositäten hergestellt. Beim Mowiol 4/88 und Mowiol 28/99 wurde der Gehalt auf 10 Gew-% festgelegt und lediglich die Viskosität der Spinnmassen variiert. Die Spinnmassen wurden anschließend rheologisch charakterisiert. Aufgrund der umfangreichen Datenmengen wird im Folgenden nur eine Auswahl der wichtigsten Ergebnisse gezeigt. Am Ende des Kapitels werden die Erkenntnisse aus dem Versuchsprogramm zusammengefasst.

Tabelle 2: Eigenschaften der im Versuchsprogramm eingesetzten PVA-Typen.

	Mowiol 18/88	Mowiol 28/99	Mowiol 4/88
Viskosität 4-%ige Lösung in Wasser bei 20 °C [mPas]	18±1,5	28±2	4±0,5
Hydrolysegrad [%]	87,7±1	99,4±0,4	87,7±1
mittlere Molmasse $M_w$ [g/mol]	~130.000	~145.000	~31.000
mittlerer Polymerisationsgrad $P_w$	~2.700	~3.300	~630
Restacetylgehalt[w/w-%]	10,8±0,8	0,6±0,4	10,8±0,8
Na <sub>2</sub> O-Gehalt	0,5	0,5	0,5

Beim Einsatz von 0,5 Gew-% PVA des Typs Mowiol 18/88 konnten keine stabilen Spinnmassen hergestellt werden. Die Ansätze zeigten Ausfällungen und waren nicht zu verarbeiten. Bei 2 Gew-% PVA und auch bei höheren PVA-Gehalten waren die Spinnmassen verarbeitbar und auch lagerstabil.

Bild 19 zeigt eine Auftragung des Verlustmoduls  $G''$  gegen den Speichermodul  $G'$  in Form eines Cole-Cole-Plots. Es ist zu erkennen, dass mit steigenden PVA-Gehalten und Viskositäten der lineare Bereich der Kurvenverläufe zunimmt und ein Abknicken der Kurven erst bei höheren Speichermodulen erfolgt. Dadurch können die Spinnmassen mit steigenden PVA-Gehalten und Viskositäten mehr Last aufnehmen, was sich positiv auf die Verspinnbarkeit auswirken kann. Beim Einsatz von 10 Gew-% Mowiol 18/88 kann bei ähnlichen Viskositäten ein nahezu identischer Kurvenverlauf wie für die chloridhaltige Spinnmasse B72 der Fa. Rath beobachtet werden. Aus rheologischer Sicht ist somit ein ähnliches Spinnverhalten zwischen den beiden Spinnmassen zu erwarten. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass in früheren Ansätzen (vor April 2013) der PVA-Gehalt tendenziell zu gering eingestellt war.

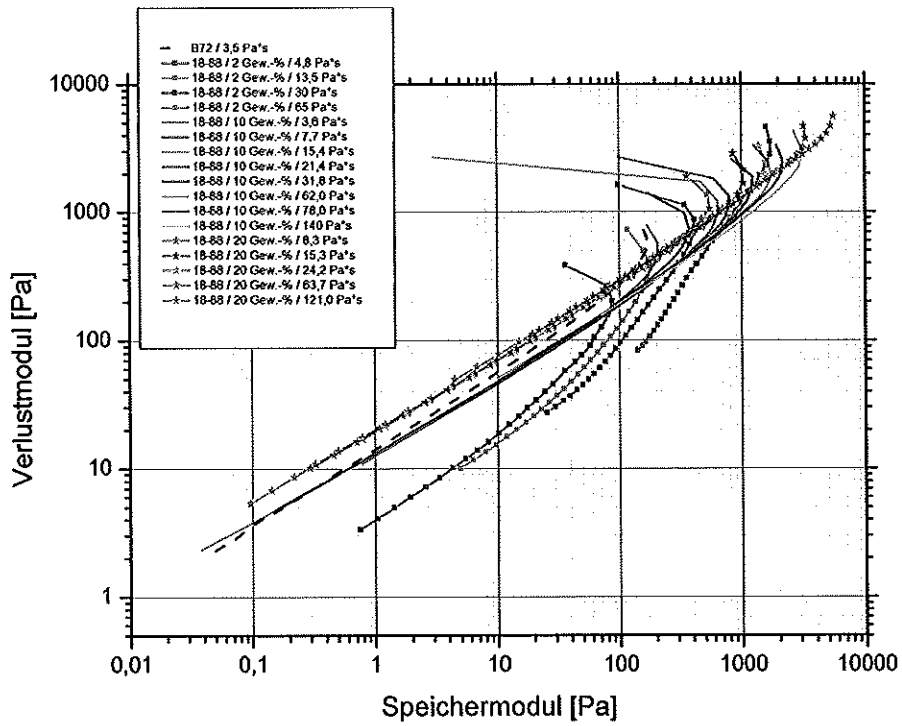


Bild 19: Cole-Cole-Plot von Spinnmassen mit unterschiedlichen Gehalten an Mowiol 18/88. Die chloridhaltige Spinnmasse B72 ist als Referenz mit aufgeführt.

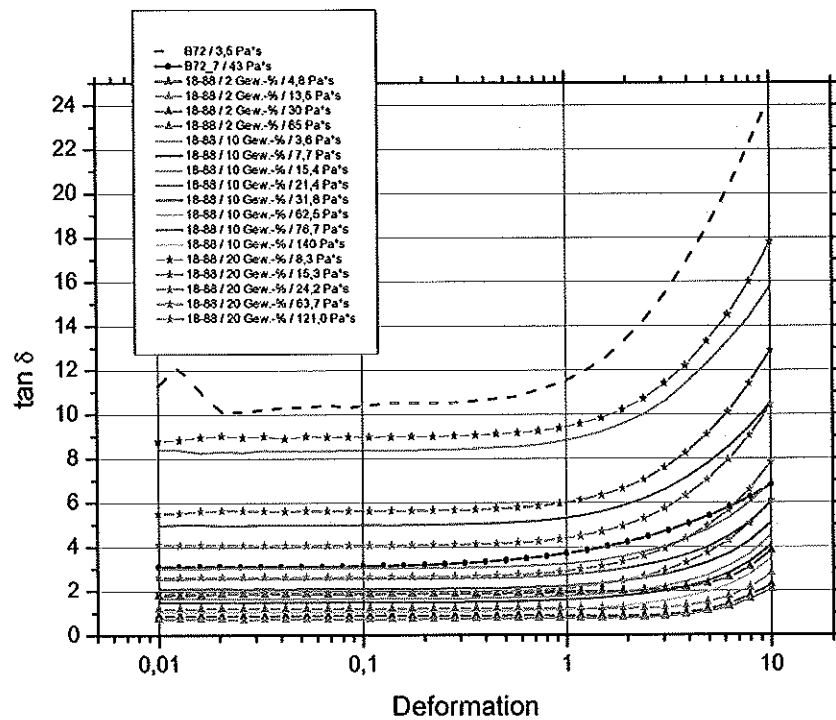


Bild 20: Deformationsabhängige Oszillationsmessungen von Spinnmassen mit Mowiol 18/88 bei Variation von PVA-Menge und Viskosität. Die chloridhaltige Spinnmasse B72 ist als Referenz mit zwei verschiedenen Viskositäten aufgeführt.

Bild 20 zeigt den Verlustfaktor gegen die Deformation für Spinnmassen mit Mowiol 18/88 aufgetragen. Es wurden die PVA-Menge und die Viskosität variiert. Bei allen Spinnmassen wird ein ausgeprägter linearer Verlauf über die Deformation beobachtet. Mit steigender Viskosität wird eine Erhöhung des elastischen Anteils festgestellt, was auch für die chloridhaltige Spinnmasse B72 gültig ist. Es zeigt sich, dass bei steigenden PVA-Gehalten eine höhere Viskosität der Spinnmassen benötigt wird, um eine ähnliche Elastizität zu erreichen. Weiterhin kann festgehalten werden, dass geringere Elastizitäten der Spinnmassen bei gleichbleibenden Viskositäten durch eine Erhöhung der PVA-Menge eingestellt werden können.

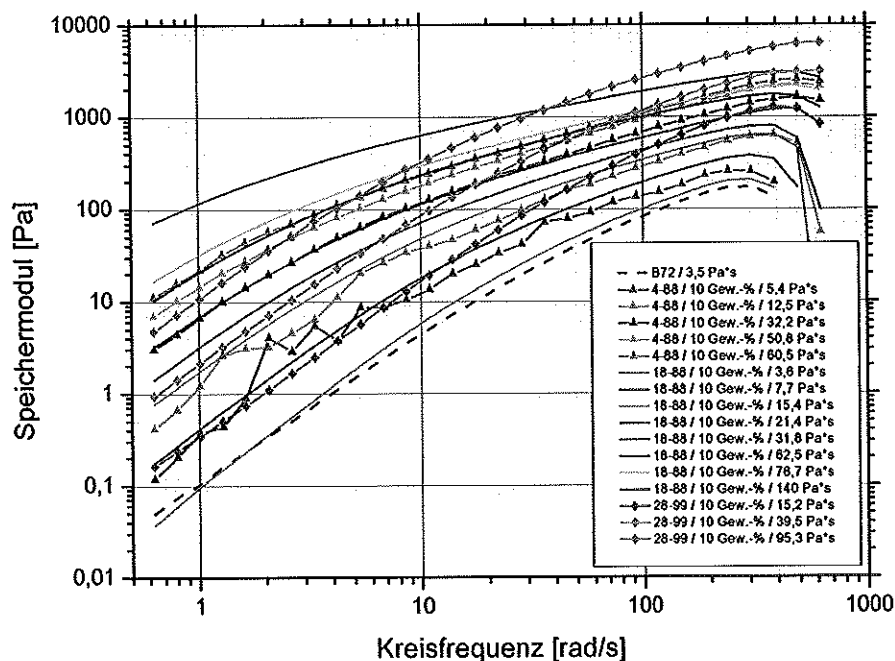


Bild 21: Rheologischer Struktur-Vergleich mit Hilfe der Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  von der Kreisfrequenz  $\omega$  für Spinnmassen mit unterschiedlichen PVA-Typen. Die chloridhaltige Spinnmasse B72 ist als Referenz aufgeführt.

In

Bild 21 wird die Abhängigkeit des Speichermoduls von der Kreisfrequenz für Spinnmassen mit unterschiedlichen PVA-Typen bei einem Gehalt von 10 Gew-% dargestellt. Wie bereits erwähnt korreliert die Steigung der Kurven mit dem Vernetzungsgrad der Spinnmassen. Es zeigt sich, dass beim Einsatz von 10 Gew-% Mowiol 18/88 bei ähnlichen Viskositäten ein nahezu identischer Kurvenverlauf wie bei der Referenzspinnmasse B72 beobachtet wird. Mit steigenden Viskositäten nimmt der Vernetzungsgrad der Spinnmassen für alle eingesetzten PVA-Typen zu. Während beim

Einsatz von Mowiol 4/88 und Mowiol 18/88 ähnliche Vernetzungsgrade beobachtet werden, zeigen die Spinnmassen mit Mowiol 28/99 geringere Vernetzungsgrade.

Zusammenfassend lassen sich folgende Erkenntnisse aus dem Versuchsprogramm ziehen:

- Mit steigenden Viskositäten und PVA-Mengen können die Spinnmassen mehr Last aufnehmen
- Mit zunehmender Viskosität steigt der elastische Anteil der Spinnmassen
- Bei geringerer Kettenlänge sinkt die Elastizität bei gegebener Viskosität
- Der Vernetzungsgrad der Spinnmassen steigt mit geringerer PVA-Menge

#### **5.4.2 Untersuchungen zur Verspinnbarkeit der Cl-freien Vorstufen und Optimierung des Spinnverfahrens (AP 1.2)**

Die mit Mowiol 18/88 hergestellten Spinnmassen wurden am Fraunhofer ISC zu Fasern versponnen. Für die Spinnversuche wurde eine Düsenplatte mit 20 Loch und 150 µm Durchmessern eingesetzt. Es zeigte sich, dass die Gehalte an Mowiol 18/88 größer 4 Gew-% liegen sollten, um ein gutes Spinnverhalten zu erzielen. Die Spinnparameter konnten so eingestellt werden, dass Grünfasern mit Längen größer 20 cm herstellbar waren (siehe Bild 22). Die Grünfasern waren trocken und flexibel.



Bild 22: Am Fraunhofer ISC im Labormaßstab hergestellte chloridfreie Grünfasern mit Mowiol 18/88 als Spinnhilfsmittel. Die Grünfasern haben Längen > 20 cm und sind flexibel.

Die Grünfasern konnten ohne einen Zerfall zu kurzen Nadeln in Keramikfasern überführt werden.

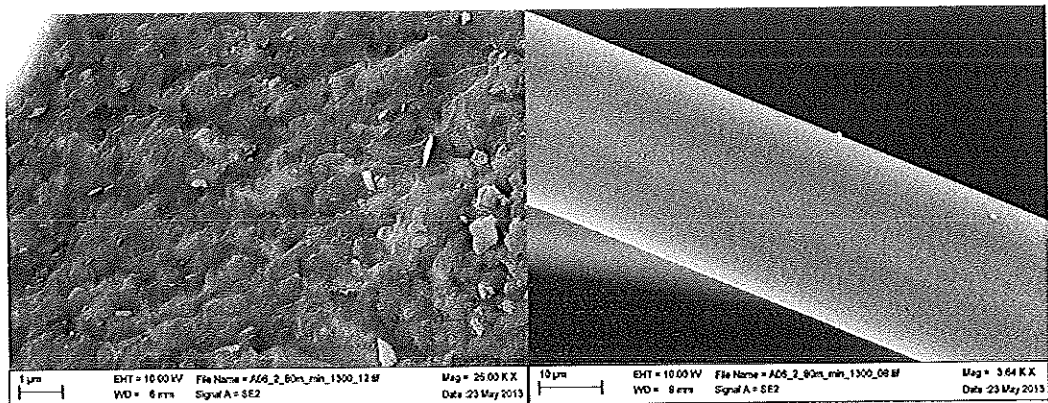


Bild 23: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer chloridfreien Keramikfaser (links) und der entsprechenden Faseroberfläche (rechts).

Die Keramikfasern waren flexibel und zeigten Mullit als Hauptbestandteil. In REM-Aufnahmen konnten keine größeren Poren festgestellt werden, was darauf hindeutet, dass die Fasertrocknung so gesteuert werden konnte, dass ein Kern-Mantel-Effekt mit Bildung von großen Poren vermieden werden konnte (Bild 23). Die Faseroberflächen waren glatt und ohne auffällige Defektstellen.

## 6 Fazit

Die Tatsache, dass in diversen Patenten (z.B. [Weg92], [Woo90]) einerseits Synthesen zur Herstellung von Mullitfasern über chloridfreie Rohstoffe beschrieben werden, andererseits bislang jedoch keine Mullitfasern auf dem Markt verfügbar sind, die über eine chloridfreie Route hergestellt werden, zeigt die große Herausforderung auf, die bei Verwendung von Carbonsäuren anstelle von Salzsäure bei den Synthesen und nachgeschalteten Prozessen entstehen. In diesem Projekt ist es gelungen, lagerstabile Spinnmassen auf Basis von Carbonsäuren herzustellen. Die Qualität der Spinnmassen konnte so weit entwickelt werden, dass sie in stabilen Spinnprozessen zu Grünfasern verarbeitet werden konnten. Darüber hinaus wurde ein Verständnis geschaffen, welche rheologischen und strukturellen Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um die chloridfreien Ansätze zu Fasern spinnen zu können. Es konnte erarbeitet werden, wie sich die unterschiedlichen Eigenschaften von Spinnhilfsmitteln und die Viskosität der Spinnmassen auf die rheologischen Eigenschaften auswirken. Auf Basis dieser Erkenntnisse und durch Anpassung der Trocknungsparameter beim Spinnprozess konnten am Fraunhofer ISC im Labormaßstab Grünfasern mit Längen > 20 cm gesponnen werden. Diese Grünfasern wurden erfolgreich keramisiert. Die Keramikfasern waren mechanisch stabil und flexibel. Die Fa. Rath und das Fraunhofer ISC haben sich darauf verständigt, dass diese im Labormaßstab erzielten Resultate auf den Technikumsanlagen bei Fa. Rath reproduziert werden sollen, bevor eine Projektphase 2 beantragt wird.

## 7 Literaturverzeichnis

- [Bom90] G.G. Bombi, B. Corain, A. Scheik Osman, G.C. Valle, *Inorg. Chim. Acta* 171(1990)79-83
- [Fen67] R.H. Fenn, A.J. Graham, R.D. Gillard, *Nature* 213(1967)1012-1013
- [Fen90] T.L. Feng, P.L. Gurian, M.D. Healy, A.R. Barron, *Inorg. Chem.* 29(1990)408-411

- [Kam78] K. Kamiya, S. Sakka, T. Mizutani, J. Ceram. Soc, Jap. 86(1978)553-559
- [Mas94] A. Masion et al., Langmuir 10(1994)4349-4356
- [Mat89] K. Matsuzaki, D. Arai, N. Tanabe, T. Mukaiyama, M. Ikemura, J. Non-Cryst. Solids 112(1989)437-441
- [Mer91] L.H. Merwin et al., Phys. Chem. Minerals 18(1991)47-52
- [Weg92] Internationale Patentanmeldung WO 92/01644 (1992)
- [Woo90] Internationale Patentanmeldung US 5185299 (1990)