

Zur Herstellung von Isolationswerkstoffen für Hochtemperatur-Anwendungen mit nanoskaligen Bindemitteln

B. Reinhard, K. Endres, G. Gasparoni, S. Goedicke, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken, Germany

EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Thermische Isolationsmaterialien werden in einem breiten Temperaturbereich eingesetzt und bestehen je nach Anwendungstemperatur aus den unterschiedlichsten Materialien. Im Mittelpunkt des Interesses standen Isolationswerkstoffe, die für einen Einsatz oberhalb 200 °C geeignet sind und zu geometrisch anspruchsvollen Formkörpern zu verarbeiten sind. Wärmeleitfähigkeiten von $\lambda < 0,05$ W/mK und niedriges Gewicht waren weitere Kriterien, die ein neuer Isolationswerkstoff erfüllen sollte. Zur Herstellung von Formteilen finden Mikrohohlkugeln breite Verwendung. Abhängig vom Temperaturbereich werden Mikrohohlkugeln aus Gläsern [1] oder keramischen Materialien [2] eingesetzt, die entweder mittels organischer Polymere oder anorganischer Bindemittel gebunden werden. Die Einsatzgebiete werden durch die Eigenschaftsprofile der einzelnen Komponenten begrenzt. So erlauben Mikrohohlglaskugeln, die in eine organische Polymermatrix eingebettet sind, einen Einsatz bis maximal 200 °C bei exzellenten Isolationseigenschaften mit einem λ um 0,04 W/mK und niedrigen Dichten. Keramische Kompositmaterialien sind dagegen aus keramischen Mikrohohlkugeln und einem anorganischen Bindemittel aufgebaut. Die maximale Anwendungstemperatur liegt hier bei 1600 °C bei Wärmeleitfähigkeitswerten λ von 0,2 W/mK und höheren Dichten. Im unteren Hochtemperaturbereich oberhalb 200 °C besteht bisher noch eine Lücke an einsatzfähigen Isolationsmaterialien. Ansatz war, auf Basis eines anorganischen Bindemittels und des hier beschriebenen Leichtzuschlagsstoffes mit λ -Werten unterhalb 0,05 W/mK und nied-

rigen Dichten einen Isolationswerkstoff zu entwickeln, der diesen Temperaturbereich abdeckt.

Eine Anwendung im Temperaturbereich zwischen 200 und 600 °C stellt Anforderungen an das Eigenschaftsprofil von Isolationsmaterialien, die im Vorfeld der Entwicklung folgendermaßen definiert wurden. Wärmeleitfähigkeit und Dichte der Mikrohohlglaskugeln sollten durch das Bindemittel geringst möglich beeinflusst werden. Die Formkörper sollten eine gute Temperaturwechselbeständigkeit und mechanische Eigenschaften aufweisen, die ein problemloses Handling des Materials erlauben.

Ausgehend von kommerziell verfügbaren Leichtzuschlagsstoffen mit Wärmeleitfähigkeiten $\lambda < 0,05 \text{ W/mK}$, geringen Dichten sowie hoher Temperaturbeständigkeit und einem am INM nach dem Sol-Gel-Verfahren entwickelten Nanobinder waren geeignete Formkörper herzustellen, die bezüglich Wärmeleitfähigkeit, Dichte und mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren waren. Bei dem Bindemittel handelt es sich um eine ethanolische Dispersion von oberflächenmodifizierten nanoskaligen SiO_2 -Partikeln. Durch die Oberflächenmodifizierung der SiO_2 -Partikel mittels Silanen resultiert ein anorganisches Bindemittel, das sich durch ein polymertypisches Aushärteverhalten, durch hohe thermische Stabilität und durch eine geringere Sprödigkeit als anorganische Bindemittel des Standes der Technik auszeichnet.

EXPERIMENTELLES

Der Nanobinder wurde nach [3] synthetisiert und wurde zur besseren Lagerstabilität als Vorhydrolysat [4] hergestellt. Unmittelbar vor der Verarbeitung wird der Binder aktiviert. Dazu wird dem Binder zur vollständigen Hydrolyse nicht hydrolysierter Alkoxy-Gruppen eine definierte Menge Wasser zugesetzt. Der aktivierte Binder wird dem jeweiligen Zuschlagsstoff zugesetzt und von Hand intensiv vermischt. Als Leichtzuschlagsstoffe wurden geschlossporige Mikrohohlglaskugeln GBK20 ($\lambda = 0,045 \text{ W/mK}$, $\rho = 0,2 \text{ g/cm}^3$) sowie mikroporöser Dämmschaum auf Basis hochdispenser Kieselsäure WDS ($\lambda = 0,04 \text{ W/mK}$, $\rho = 0,3 \text{ g/cm}^3$) verwendet. Das Verfüllen und Pressen erfolgt unter definierten Bedingungen bei einem Pressdruck von beispielsweise $0,1 \text{ N/mm}^2$. Nach dem Entlasten und Ausformen des Probekörpers erfolgt eine Aushärtung des Bindemittels bei 80 °C und abschließend eine Verdichtung bei 600 °C, bei welchem die organischen Bestandteile pyrolysieren und das Bindemittel in eine glasartige Matrix überführt wird.

ERGEBNIS

Die Charakterisierung der Probekörper erfolgte mittels Bestimmung von Wärmeleitfähigkeit [5], Dichte, Biegefestigkeit [6] und Druckfestigkeit [7]. Diese vier Kennzahlen wurden in zwei Untersuchungsreihen zum einen in Abhängigkeit vom eingesetzten Bindemittelgehalt und zum anderen in Abhängigkeit vom bei der Herstellung anliegenden Pressdruck ermittelt.

Die geschlossenenporigen Mikrohohlglaskugelsysteme zeichneten sich durch das beste Gesamteigenschaftsprofil aus. Die Wärmeleitfähigkeit erwies sich als unabhängig vom Bindemittelgehalt und vom bei der Formgebung angelegten Pressdruck (siehe Bild 1).

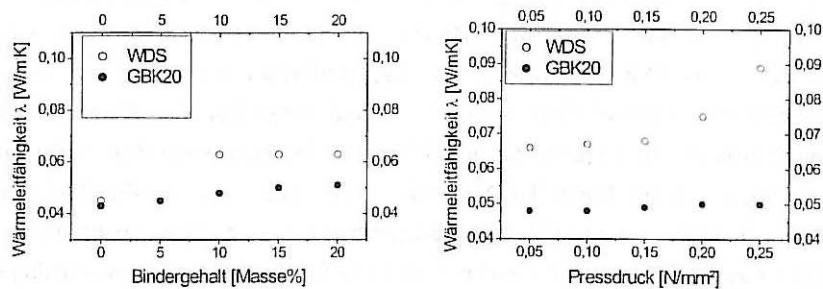


Bild 1: λ -Abhängigkeit vom Bindergehalt

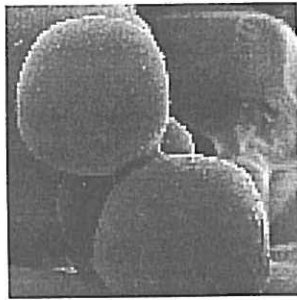
λ -Abhängigkeit vom Pressdruck

Aus den beiden Abbildungen ist ersichtlich, dass die beiden Nanobinder gebundenen Leichtzuschlagsstoffsysteme sich deutlich voneinander unterscheiden. Während die Wärmeleitfähigkeit des GBK20-Systems geringfügig von λ 0,042 zu 0,051 W/mK linear mit zunehmendem Bindemittelgehalt ansteigt, macht die Wärmeleitfähigkeit beim WDS-System mit dem Bindemittelintrag einen Sprung von λ 0,045 zu 0,062 W/mK und bleibt bei weiterer Erhöhung des Bindemittelgehaltes konstant. Untersucht man den Einfluß des Pressdruckes auf die Wärmeleitfähigkeit, so erkennt man, dass sich die Werte beim GBK20-System nur geringfügig verändern. Dagegen erweist sich der mikroporöse WDS-Schaum als drucksensibel; d.h. oberhalb eines Verdichtungsdruckes von 15 N/mm² kommt es offenbar infolge eines Gefügebrechens innerhalb des Schaumes zu einer starken Zunahme der Wärmeleitfähigkeit. Dieses Verhalten konnte für die untersuchten Leichtzuschlagsstoffe auch bei der Dichteentwicklung in Abhängigkeit vom Bindemittelgehalt und Pressdruck

beobachtet werden. Während sich die Dichte der Mikrohohlglaskugelsysteme mit zunehmendem Bindemittelgehalt und Pressdruck nur unwesentlich veränderte, kam es beim WDS-Schaum zu einer deutlichen Dichtezunahme.

Die mechanischen Eigenschaften konnten beim GBK20-System mit steigenden Bindemittelgehalt und auch mit steigenden Pressdrücken deutlich verbessert werden. Dagegen konnte beim WDS-Schaum weder die Biegefestigkeit noch die Druckfestigkeit durch höhere Bindemittelgehalte oder Pressdrücke beeinflusst werden.

Desweiteren wurden die Kenndaten des GBK20-Systemes in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur untersucht. Es zeigte sich, dass die Kennwerte unabhängig von einer Härtungstemperatur bei 120 °C oder 600 °C sind. In REM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass das Bindemittel in Form geometrisch klar definierter Brücken an den Stellen des geringsten Abstandes zwischen den einzelnen Mikrohohlglaskugeln optimal eingelagert ist (siehe Bild 2).



**Bild 2: REM-Aufnahme des Nanobinder gebundenen GBK20-Systems
Vergrößerung 10000 fach
Au-gesputtert**

Die Charakterisierung des neuartigen Isolationsmaterials hinsichtlich Temperaturwechselbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit bei höheren Temperaturen und anderer anwendungsspezifischer Kriterien sollte Gegenstand weiterer Arbeiten sein.

Abschließend kann gesagt werden, dass durch das Sol-Gel-Verfahren Bindemittel auf molekularer Ebene maßgeschneidert und somit an die jeweiligen Substrate und Anforderungsprofile angepaßt werden können. Auf diese Weise eröffnen sich für solche Isolationswerkstoffe interessante Anwendungsgebiete.

-
- [1] Patent CN 1188775
 - [2] Patent WO 9948837
 - [3] Patent DE 19647369A1
 - [4] S. Goedicke, PhD thesis, Saarbrücken, 2001
 - [5] modifizierte DIN 51046
 - [6] DIN EN ISO 178
 - [7] DIN EN ISO 604