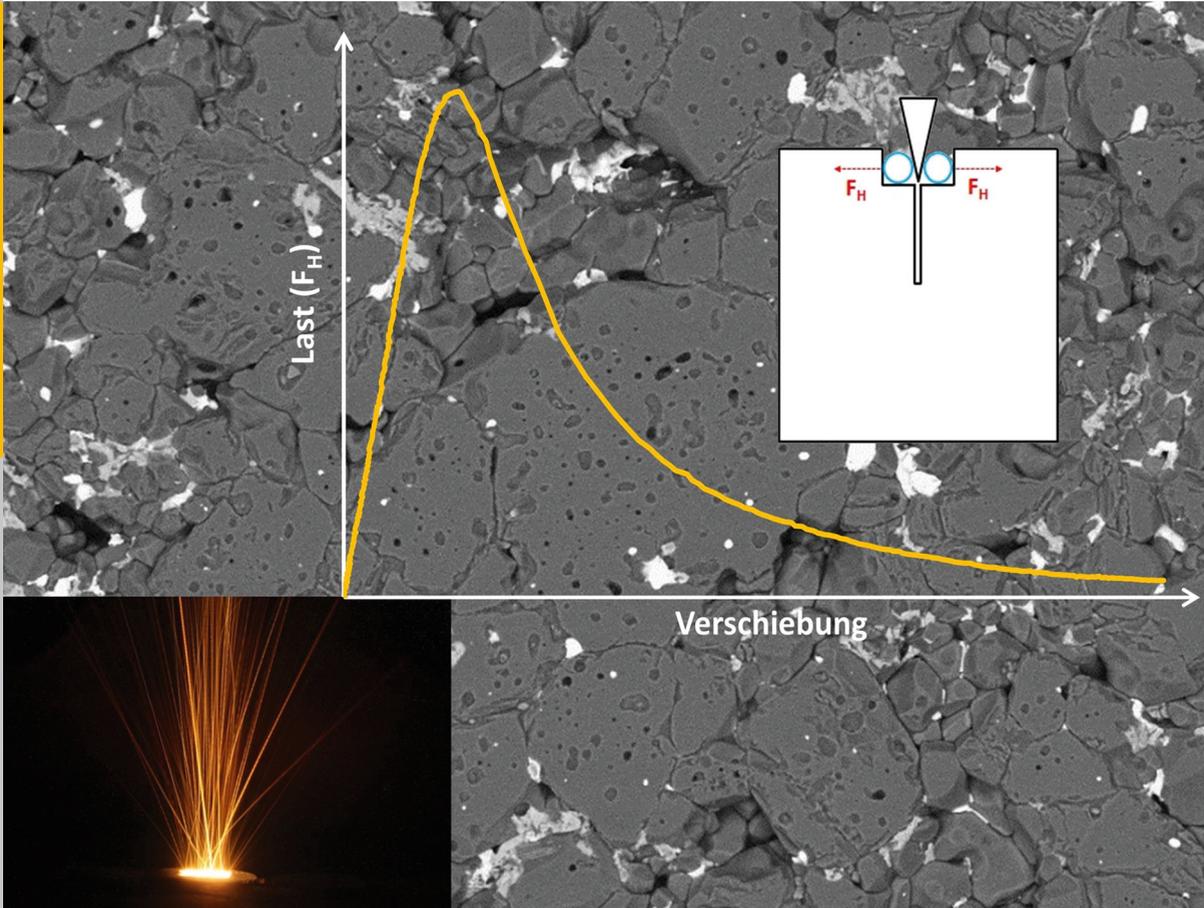


# Thermoschockverhalten und temperaturabhängige Eigenschaften kohlenstoffarmer und -freier Feuerfestwerkstoffe

Anna Böhm



Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 317  
ISBN 978-3-95806-139-2





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

# **Thermoschockverhalten und temperatur- abhängige Eigenschaften kohlenstoffarmer und -freier Feuerfestwerkstoffe**

Anna Böhm

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 317

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-139-2

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 317

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-139-2

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),  
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

# Kurzfassung

Neu entwickelte Feuerfestwerkstoffe mit reduziertem Kohlenstoffgehalt für den Einsatz in der Stahlindustrie wurden hinsichtlich ihrer thermomechanischen Eigenschaften untersucht. Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit war die Erprobung und Weiterentwicklung neuer bzw. die Optimierung etablierter Testmethoden (Aufheizthermoschock mittels Elektronenstrahl und Keilspalttest).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Zugaben von jeweils 2,5 Gew%  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  (AZT) kann das Thermoschockverhalten gegenüber reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erheblich verbessern. Temperaturabhängige Untersuchungen zeigten eine ausgeprägte thermische Hysterese für E-Modul, Schubmodul, Poissonzahl und thermische Ausdehnung, die auf eine  $\text{ZrO}_2$  Phasenumwandlung (monoklin  $\rightarrow$  tetragonal) zurückgeführt werden konnte. Hochtemperatur-Keilspalttests (800 - 1000 °C) mit optischer Kerböffnungsmessung wurden für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie für die AZT Werkstoffe durchgeführt. Die Phasenumwandlung von  $\text{ZrO}_2$  führt bei 800 °C zu einem spröderen Werkstoffverhalten, verglichen mit dem Verhalten bei Raumtemperatur.

Verschiedene Lasteinleitungsmöglichkeiten für den Keilspalttest mit reduzierter Probengeometrie ( $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ ) wurden an Alumina und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffen erprobt. Vielversprechende Ergebnisse resultieren aus einer einfachen Variante mit einer Aussparung in der Probe, in die zwei Stahlrollen eingelegt werden. Hier war die Bestimmung eines konstanten (nicht vom Probenmaterial abhängigen) Reibungskoeffizienten ( $\mu = 0,13$ ) möglich. Die Ergebnisse lieferten eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kompaktzugversuchen.

Aufheizthermoschocks an der Elektronenstrahlanlage JUDITH 1 an  $\text{MgO-C}$  Proben ermöglichten das Aufbringen eines gleichmäßigen Belastungsmusters. Dabei konnten Temperaturen von bis zu 1400 °C an der Oberfläche erreicht werden. Die hauptsächlich beobachtete Schädigung trat innerhalb der  $\text{MgO}$  Körner auf.



# Abstract

Novel developed refractories with reduced carbon content for application in steel industry were investigated regarding to their thermo-mechanical behaviour. Another major part of this work was focused on the development and trial of new/optimization of established test methods (thermal shock by heating via electron beam and wedge splitting test).

$\text{Al}_2\text{O}_3$  with the addition of 2.5 wt.%  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  respectively (AZT) leads to an improved thermal shock behaviour compared to pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  materials. Temperature dependent investigations revealed a thermal hysteresis of elastic modulus, shear modulus, Poisson's ratio and thermal expansion, accompanied by a phase transformation of  $\text{ZrO}_2$  (monoclinic  $\rightarrow$  tetragonal). High temperature (800 - 1000 °C) wedge splitting tests were performed with optical notch opening determination for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and AZT. The phase transformation of  $\text{ZrO}_2$  leads to a more brittle behaviour of AZT at 800 °C compared to room temperature.

Different loading configurations for the wedge splitting test were tested using Alumina and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  materials in order to apply the test method on small specimen geometries ( $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ ). Promising results were obtained from a simple approach using two rollers into a grooved sample. With this method, it was possible to determine a constant (sample material independent) friction coefficient ( $\mu = 0,13$ ). The results showed a good agreement with experimental data obtained from compact tension tests.

Thermal shock tests by heating using the electron beam facility JUDITH 1 allowed the application of a well distributed loading pattern on  $\text{MgO-C}$  Materials. Temperatures up to 1400 °C at the surface were achieved. The main damage was observed within the  $\text{MgO}$  grains.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Feuerfestwerkstoffe . . . . .	5
2.1.1	Feuerfest in der Stahlindustrie . . . . .	7
2.1.2	Untersuchte Feuerfestwerkstoffe . . . . .	8
2.1.2.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> Werkstoffe . . . . .	8
2.1.2.2	MgO-C Werkstoffe . . . . .	15
2.1.2.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C Werkstoffe . . . . .	19
2.2	Bruchmechanische Konzepte . . . . .	21
2.2.1	Linear-elastische Bruchmechanik . . . . .	21
2.2.2	Bruchenergie . . . . .	26
2.2.3	<i>R</i> -Kurven . . . . .	29
2.2.3.1	Rissverstärkungsmechanismen . . . . .	32
2.3	Thermoschock . . . . .	34
2.4	Kompaktzugversuch . . . . .	39
2.5	Keilspalttest . . . . .	40
2.6	Berechnung der <i>R</i> -Kurven . . . . .	44
2.6.1	Bestimmung der Risslänge . . . . .	46
2.6.1.1	Berechnung der Risslänge . . . . .	47
2.6.1.2	Optische Bestimmung der Risslänge . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Untersuchte Werkstoffe</b>	<b>51</b>
3.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und AZT Werkstoffe . . . . .	51
3.2	Alumina Werkstoffe . . . . .	53
3.3	MgO-C Werkstoffe . . . . .	55
3.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C Werkstoffe . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>57</b>
4.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	59
4.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	60
4.3	Dilatometrie . . . . .	61
4.4	Impulsanregungsverfahren . . . . .	62
4.5	4-Punkt-Biegeversuch . . . . .	68
4.6	Kompaktzugversuch . . . . .	69

4.7	Keilspalttest . . . . .	70
4.7.1	Durchführung des Keilspalttests bei RT . . . . .	71
4.7.1.1	Keilspalttest ohne Lasteinleitungs- vorrichtung . . . . .	72
4.7.1.2	Lasteinleitungs- vorrichtung 1 . . . . .	74
4.7.1.3	Lasteinleitungs- vorrichtung 2 . . . . .	75
4.7.2	Durchführung des Keilspalttests bei erhöhten Temperaturen . . . . .	76
4.8	Aufheizthermoschock mittels Elektronenstrahl . . . . .	77
4.8.1	Optimierung der Temperaturbestimmung . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>83</b>
5.1	AZT Werkstoffe . . . . .	83
5.1.1	Mikrostruktur . . . . .	83
5.1.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	85
5.1.3	Dilatometrie . . . . .	88
5.1.4	Elastische Eigenschaften . . . . .	91
5.1.4.1	Impulsanregung . . . . .	92
5.1.4.2	4 Punkt-Biegeversuche . . . . .	98
5.1.5	Kompaktzugversuch . . . . .	100
5.1.6	Keilspalttest . . . . .	100
5.1.6.1	Keilspalttest bei Raumtemperatur . . . . .	100
5.1.6.2	Keilspalttest bei erhöhten Temperaturen . . . . .	104
5.1.7	Diskussion . . . . .	114
5.2	Alumina Werkstoffe . . . . .	116
5.2.1	Kompaktzugversuch . . . . .	117
5.2.2	Keilspalttest . . . . .	118
5.2.2.1	Keilspalttest ohne Lasteinleitungs- vorrichtung . . . . .	119
5.2.2.2	Keilspalttest mit Lasteinleitungs- vorrichtung 1 . . . . .	120
5.2.2.3	Keilspalttest mit Lasteinleitungs- vorrichtung 2 . . . . .	121
5.2.3	Diskussion . . . . .	122
5.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C Werkstoffe . . . . .	124
5.3.1	Kompaktzugversuch und Kalibrierung des Reibungseinflusses . . . . .	125
5.3.2	Keilspalttest ohne Lasteinleitungs- vorrichtung . . . . .	126
5.3.3	Keilspalttest mit Lasteinleitungs- vorrichtung 2 . . . . .	127
5.3.4	Diskussion . . . . .	128
5.4	MgO-C Werkstoffe . . . . .	131
5.4.1	Aufheizthermoschock JUDITH 1 . . . . .	132
5.4.2	Diskussion . . . . .	136
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>139</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>141</b>

# 1 Einleitung

Feuerfestwerkstoffe werden in der Grundstoffindustrie bei der Produktion von Stahl und Eisen, Glas, Zement, Keramiken sowie Nichteisenmetallen eingesetzt [1]. Den größten Abnehmer an Feuerfestwerkstoffen macht dabei die Stahlindustrie aus. Im Einsatz sind Feuerfestwerkstoffe hohen mechanischen, chemischen wie auch thermischen Belastungen ausgesetzt, was ständigen Verschleiß zur Folge hat. Für die Produktion einer Tonne Stahl werden etwa 10 kg Feuerfestmaterial benötigt [2]. Die Verbesserung der Widerstandsfähigkeiten der eingesetzten Werkstoffe gegen alle Arten von Verschleiß und damit einhergehend die Senkung des Verbrauchs von Feuerfestkeramiken sind ständiger Gegenstand der Forschung.

Kohlenstoffhaltige Feuerfestwerkstoffe sind in der Stahl- und Eisenindustrie von großer Bedeutung. Einer der Vorteile von Kohlenstoff in Feuerfestwerkstoffen ist die schlechte Benetzbarkeit, woraus eine hohe Korrosionsbeständigkeit resultiert. Aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit und geringer thermischer Ausdehnung weisen sie eine gute Thermoschockbeständigkeit auf, die für den Einsatz unverzichtbar ist [3].

Innerhalb des DFG Schwerpunktprogramms (SPP) 1418: Feuerfest - Initiative zur Reduzierung von Emissionen („FIRE“) liegt der Fokus auf der Entwicklung neuer kohlenstoffarmer bzw. -freier Feuerfestkeramiken, die weiterhin eine hohe Thermoschockbeständigkeit aufweisen sollen. Die Reduzierung des Kohlenstoffs bringt mehrere Vorteile mit sich:

- Verringerung von CO<sub>2</sub> Emissionen
- Verbesserung von wärmedämmenden Eigenschaften → Energieeinsparungen
- Verminderung von Aufkohlen der Stahlschmelzen → Einsatzfähigkeit in der „Clean-Steel-Technologie“

Einige Ansätze für die Entwicklung kohlenstoffarmer bzw. -freier Feuerfestwerkstoffe ohne den Verlust der Thermoschockbeständigkeit liegen in der Entwicklung von Materialien mit komplexen Mikrostrukturen, z.B. durch die Verwendung von Mehrstoffsystemen oder auch durch den Einsatz von Nanopartikeln.

Ein vielversprechendes Mehrstoffsystem bilden dabei die AZT Keramiken, ein Verbund aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ . Hier soll die exzellente Korrosionsbeständigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgenutzt werden. Die mangelnde Thermoschockbeständigkeit von reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramiken wird durch die Zugabe von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  verbessert (z.B. [4–7]). Entscheidende Mechanismen werden Phasenumwandlungen (z.B.  $\text{ZrO}_2$ ) und -neubildungen (v.a.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) und der daraus folgenden Ausbildung von Mikrorissnetzwerken, resultierend aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen, zugesprochen. Mehr noch wird einem AZT System mit jeweils 2,5 Gew% Zusatz von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bei Sintertemperaturen von  $\geq 1600^\circ\text{C}$  die Ausbildung sogenannter „Feder-elemente“ zuerkannt, die zu einer besonders guten Kompensation von thermischen Spannungen beitragen und somit das Thermoschockverhalten deutlich verbessern [6].

Der Einsatz von Nanopartikeln (z.B. Aluminiumoxidplättchen, Spinell oder Kohlenstoffnanoröhrchen) hat sich vor allem in kohlenstoffhaltigen Feuerfestwerkstoffen als aussichtsvoll erwiesen [8]. Nanopartikel verfügen über hohe spezifische Oberflächen und sind deshalb besonders reaktiv. Chemische Reaktionen der Nanopartikel führen z.B. zur Bildung von Whiskern und Whiskernetzwerken (häufig bestehend aus Carbiden aber auch  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) und können das Thermoschockverhalten positiv beeinflussen [9–11]. Auch die Bildung neuer Phasen, wie z.B.  $\text{Al}_3\text{CON}$  durch Kombinationen von Nanopartikeln, werden mit einer deutlichen Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit in Verbindung gebracht [11].

Die Charakterisierung des Thermoschockverhaltens wird in der Praxis meist über Abkühlthermoschocks durchgeführt. Diese erzeugen, verglichen zum Anwendungsfall, ein umgekehrtes Spannungsprofil und spiegeln die reale Beanspruchung somit nicht wirklich wieder. Einen analytischen Ansatz zur Bestimmung der Thermoschockbeständigkeit aus bruchmechanischen Kennwerten bieten die Hasselman-Parameter  $R'''$  und  $R_{st}$  [12], die auch bei nichtlinearem Werkstoffverhalten, wie es bei Feuerfestwerkstoffen üblicherweise auftritt, angewendet werden können. Diese werden durch die Eigenschaften E-Modul, Festigkeit, thermische Ausdehnung und Brucharbeit definiert. Die Bestimmung der Brucharbeit für spröde Werkstoffe ist nicht trivial, da diese zu katastrophalem Versagen neigen. Bei

---

zusätzlich heterogenem Gefüge muss beachtet werden, dass die Probengeometrie einen repräsentativen Querschnitt des zu untersuchenden Materials darstellt. Zur Bestimmung der Brucharbeit hat sich für Feuerfestwerkstoffe der Keilspaltversuch nach Tschegg [13] durchgesetzt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Hochtemperatur- und Thermoschockverhalten einiger der innerhalb des SPP 1418: „FIRE“ neu entwickelten Feuerfestwerkstoffe. Dabei liegt ein besonderer Fokus auf der Erprobung und Weiterentwicklung von Untersuchungsmethoden zur phänomenologischen und analytischen Bewertung des Thermoschockverhaltens. Experimente zur Ermittlung von bruchmechanischen Kennwerten (Brucharbeit, Thermoschockparameter, Risswiderstandskurven) wurden mittels Kompaktzugversuch und Keilspalttest (auch bei erhöhten Temperaturen) durchgeführt. Nach Vorbild des bekannten Keilspaltversuchs nach Tschegg [13] wurden einige Modifikationen vorgenommen, um Tests mit deutlich verringerten Probendimensionen zu ermöglichen. Zusätzlich wurden temperaturabhängige Eigenschaften (Phasenanalyse, thermische Ausdehnung, elastische Eigenschaften) untersucht und mit dem bruchmechanischen Verhalten korreliert. Aufheizthermoschocks mittels Elektronenstrahl (an der Anlage JUDITH 2) wurden erstmals innerhalb der ersten Projektphase zur Charakterisierung der Thermoschockschädigung an Feuerfestwerkstoffen eingesetzt. Sie wurden an der Anlage JUDITH 1 weitergeführt. Die Auswahl der Belastungsparameter, sowie die daraus resultierende Thermoschockschädigung, wurde untersucht.



## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst eine kurze Einführung in die Feuerfestwerkstoffe und eine Übersicht zum Forschungsstand der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Werkstoffe gegeben. Des Weiteren werden die bruchmechanischen Konzepte, die die Grundlage für die Berechnung und das Verständnis des thermomechanischen Verhaltens liefern vorgestellt und ein Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten zur Bewertung des Thermoschockverhaltens gegeben.

### 2.1 Feuerfestwerkstoffe

Feuerfeste Werkstoffe werden hauptsächlich in der Eisen- und Stahl-, Zement-, Glas- sowie Nichteisenmetallindustrie eingesetzt. Sie werden für Auskleidungen von Schmelz- und Brennöfen, Aufbewahrungsgefäße für Stahl-, Metall-, und Glasschmelzen und auch als Funktionalprodukte wie Ausgussrohre, Schieberplatten oder Stopfen verwendet [14]. Nach Norm DIN 51 060 [15] wird ein feuerfester Werkstoff als nicht metallisches Material mit einem Kegelfallpunkt (bestimmbar nach ISO/R 528 [16]) von  $\geq 1500$  °C beschrieben. Inoffiziell werden jedoch auch solche Erzeugnisse, die bei hohen Temperaturen (600 - 2000 °C) zum Einsatz kommen, als feuerfest bezeichnet [14]. Es werden 4 verschiedene Typen unterschieden:

- Geformte Erzeugnisse (Steine)
- Ungeformte Erzeugnisse (Bau- und Reparaturmassen, Verfüguungsstoffe)
- Funktionalprodukte



### 2.1.1 Feuerfest in der Stahlindustrie

Bis zu 70 % des gesamten Verbrauchs an Feuerfestwerkstoffen geht auf die Eisen- und Stahlindustrie zurück [18]. Als wichtigste Routen zur Stahlherstellung haben sich die Hochofenroute und die Elektrostahlroute entwickelt. In der Hochofenroute wird Stahl aus Eisenerzen gewonnen. Der erste Schritt ist die Herstellung von Roheisen im Hochofen. Durch schichtweises Befüllen mit Eisenerz und Koks und Einblasen von etwa 1200 °C heißer Luft entsteht aus der Reaktion von Koks und Luftsauerstoff zunächst Kohlenmonoxid (CO). Die Reaktionswärme sorgt für einen Temperaturanstieg, wodurch die Reduktion von Eisenerz zu Eisen stattfinden kann und die Reaktionsprodukte Roheisen und Schlacke entstehen. Im zweiten Schritt werden Roheisen und Stahlschrott im Konverter zusammengeführt, durch das Einblasen von Sauerstoff werden Kohlenstoff und andere Elemente wie z. B. Schwefel, Silizium und Phosphor oxidiert (s. Abb. 2). Die Zugabe von Kalk wirkt unterstützend für die Überführung der Oxide in die Schlacke. Nach diesem Prozess erhält man den Rohstahl. Alternativ kann die Herstellung von Rohstahl, in der Elektrostahlroute, durch Einschmelzen von Stahlschrott im Elektrolichtbogenofen erfolgen. Als nächstes folgen Schritte zur Nachbehandlung des Rohstahls, diese werden auch unter dem Begriff Sekundärmetallurgie zusammengefasst. In der Stahlpfanne wird der flüssige Stahl aufbewahrt und für das Gießen vorbereitet, die Einstellung der Gießtemperatur wird hierbei möglichst genau vorgenommen. Zusätzlich werden - falls vorgesehen - in diesem Schritt Legierungselemente zugegeben. Über die Pfanne gelangt die Stahlschmelze in den Verteiler, von dem die Stahlschmelze in die Gießformen weitergeleitet wird. Die Funktion des Verteilers besteht in der Aufbewahrung und Weiterleitung der Stahlschmelze. Durch diese Zwischenstation wird sichergestellt, dass es beim Pfannenwechsel zu keiner Unterbrechung im Gießprozess kommt [19].

Während der einzelnen Schritte führen die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen (Roheisen, Schlacke, Rohstahl, legierter Stahl), Temperaturen (auch Temperaturgefälle vor allem im Hochofen) sowie Thermoschockbelastungen (Befüllung von Pfannen und Konvertern) zu unterschiedlich Anforderungen bzgl. der mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeiten. Die unterschiedlichen Anforderungen an die feuerfeste Auskleidung werden hier am Beispiel eines Converters erläutert: Bei der Befüllung mit Stahlschrott wird das Feuerfestmaterial extremen dynamischen Lasten (Schlagbeanspruchung) ausgesetzt. Der eingesetzte Werkstoff muss deshalb hohe Festigkeiten aufweisen. In der Ausgussmündung werden Materialien mit guter Erosionsbeständigkeit eingesetzt,

da es beim Abstich durch die hohen Fließgeschwindigkeiten hier zu großen Belastungen kommt. Im Bereich der Schlackenlinien muss die Zustellung gegen Infiltration und chemische Reaktionen mit der Schlacke resistent sein. In allen Bereichen ist eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit (Chargieren und Entleeren) sowie Toleranz gegenüber statischen Temperaturfeldern notwendig [20].

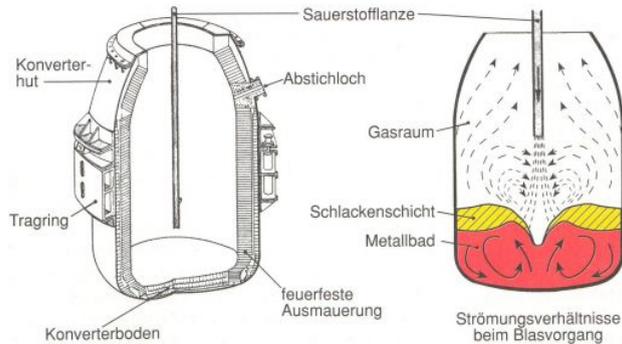


Abbildung 2: Darstellung eines Sauerstoffblaskonverters [21].

### 2.1.2 Untersuchte Feuerfestwerkstoffe

Die Senkung des Kohlenstoffgehalts aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten hat sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Forschungsschwerpunkt entwickelt [22, 23] und wird innerhalb des SPP 1418: „FIRE“ gefördert. Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über den Entwicklungsstand der in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffsysteme gegeben.

#### 2.1.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Werkstoffe

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  Werkstoff (AZT) handelt es sich um einen Verbundwerkstoff aus den drei Komponenten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A),  $\text{ZrO}_2$  (Z) und  $\text{TiO}_2$  (T). Dieses System wurde bereits detailliert untersucht, wobei der Anteil der drei Komponenten in den jeweiligen Studien stark variiert (z. B. [5, 24, 25]). In der vorliegenden

Arbeit wird der Begriff AZT Material für die an der TU Bergakademie Freiberg entwickelten Werkstoffe mit folgender Zusammensetzung benutzt: 95 Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,5 Gew% Mg-PSZ (Magnesia Partially Stabilized  $\text{ZrO}_2$ , mit 3,5 Gew% MgO) und 2,5 Gew%  $\text{TiO}_2$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiche Werkstoffe verfügen sowohl über eine hohe Feuerfestigkeit, als auch über sehr gute Korrosionsbeständigkeiten gegenüber Stahlschmelzen und Schlacken [7]. Allerdings weisen sie zumeist eine sehr schlechte Thermoschockbeständigkeit auf. Das Ziel der Entwicklung der AZT Materialien ist es, diese erheblich zu verbessern und damit neue Einsatzmöglichkeiten zu erschließen [6].

Innerhalb des quasiternären  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Systems können sich Mischverbindungen aus  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  (im Verhältnis 1:1 bis 1:2) und  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  bilden, diese können die Mikrostruktur des Materials und damit auch die Thermoschockigenschaften verändern [26].  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  werden sehr gute Thermoschockigenschaften, jedoch schlechte Korrosionsbeständigkeiten zugeschrieben, weshalb es sich in Kombination mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als vielversprechend erwiesen hat [4]. Die sehr guten Thermoschockigenschaften resultieren aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der kristallographischen Axen, die zur Bildung von Mikrorissen beitragen und damit zu geringer thermischer Ausdehnung führen [27]. Reines  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  zerfällt bei Temperaturen zwischen 1300 - 800 °C während des Abkühlens in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  [28], dieser Prozess kann durch die Zugabe von MgO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  gehemmt werden [29].

Ein weiterer möglicher Einfluss auf das Mikrogefüge von AZT Materialien ist die monoklin (m)  $\longleftrightarrow$  tetragonale (t) Phasenumwandlung von  $\text{ZrO}_2$  (s. Abb. 3), die von einer Hysterese mit einer Temperaturdifferenz von  $\geq 200$  K ( $\sim 900$  -  $1150$  °C) begleitet wird [30]. Dabei gibt es jeweils einen großen Temperaturbereich in dem beiden Phasen koexistent sind (m  $\rightarrow$  t 1090 - 1160 °C, t  $\rightarrow$  m 925 - 830 °C [31]). Die ausgeprägte Hysterese wird auf das unterschiedliche mechanische Verhalten der beiden Modifikationen zurückgeführt [32]. Die Reaktion t  $\rightarrow$  m wird als martensitische Phasenumwandlung beschrieben, die diffusionslos verläuft. Diese ist gleichzeitig mit einer Volumenzunahme von 3-5 % verbunden, die zur Bildung von Mikrorissen innerhalb der  $\text{ZrO}_2$  Körner führt [30]. Im System MgO- $\text{ZrO}_2$  kann eine Teilstabilisierung der dritten, kubischen Modifikation bis RT erreicht werden [33]. Die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bewirkt im Gegensatz dazu eine Destabilisierung dieser. Aneziris et al. [5] beobachteten eine Destabilisierung von tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  im System Mg-PSZ- $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Anteile der Phasen 98-1-1 Gew%; Sintertemperatur = 1600 °C). Sie nahmen an, dass  $\text{TiO}_2$  in das  $\text{ZrO}_2$  Kristallgitter eingebaut wurde, während das stabilisierende MgO aus dem Kristallgitter entfernt wurde

und mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  reagierte. Pandolfelli und Rodrigues [31] untersuchten den Einfluss von  $\text{TiO}_2$  auf die Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{ZrO}_2$ . Sie fanden heraus, dass der Einbau von  $\text{TiO}_2$  in das  $\text{ZrO}_2$  Kristallgitter die Phasenumwandlung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, wobei eine Stabilisierung der tetragonalen Phase bis zu RT nicht erreicht werden konnte.

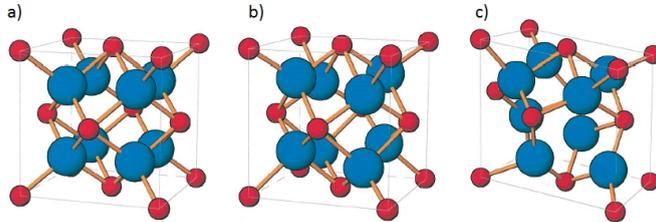


Abbildung 3: Polymorphe von  $\text{ZrO}_2$  a) kubisch, b) tetragonal, c) monoklin [34]. Rot = Zr, Blau = O.

Aneziris et al. [6] haben die Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur von feinkörnigen AZT Materialien (größte Kornfraktion  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $d_{50} = 55\mu\text{m}$ ) untersucht (s. Abb.4 und 5). Sie fanden dabei neben reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zu 4 Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung: Dabei handelte es sich um eine  $\text{ZrO}_2$ -reiche ( $\sim 90\text{Gew}\%$ ) Zone (1), eine  $\text{TiO}_2$ -reiche Zone ( $\sim 45 - 65\text{Gew}\%$ ) (2) und eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -reiche Zone (3). In den Proben, die bei  $1500^\circ\text{C}$  gesintert wurden, konnte zusätzlich  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  nachgewiesen werden (Zone 4).

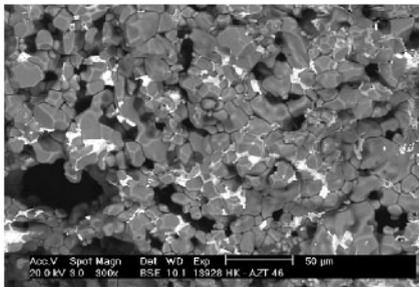


Abbildung 4: Mikrostrukturübersicht von feinkörnigem AZT Material, REM-Aufnahme, Vergrößerung  $300\times$  [6].



Abbildung 5: Mikrostrukturübersicht von feinkörnigem AZT Material, REM-Aufnahme, Vergrößerung  $1000\times$  [6].

Virro-Nic und Pilling [25] haben in einer früheren Arbeit die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  Systems untersucht, dabei fanden sie eine Variation der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $-4,18 - 8,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . Basierend auf diesen Ergebnissen und Rasterelektronenmikroskop (REM) Untersuchungen entwickelten Aneziris et al. [6] ein thermomechanisches Modell für die Mikrostruktur von AZT Materialien, die bei Temperaturen  $\geq 1600^\circ\text{C}$  gesintert wurden (s. Abb. 6), welche den verbesserten Thermoschockeigenschaften zugeschrieben werden. Das sogenannte „Federelement“ beschreibt ein Phasenagglomerat das sich aus den oben beschriebenen Phasen 1 - 3 zusammensetzt. Demnach kompensieren sich die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in den Zonen 1 und 2. Desweiteren trägt die Bildung von Mikrorissen zwischen den Zonen (s. Abb. 7) ebenfalls zu den verbesserten Thermoschockeigenschaften bei. Diese Zone wird auch als rekristallisierte Schmelze interpretiert, die zwischen den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Körnern als „Klebstoff“ fungiert.

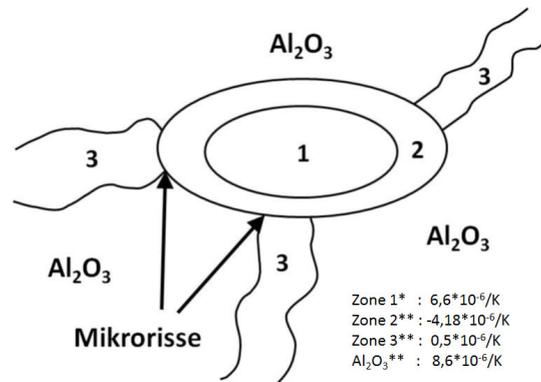


Abbildung 6: Modellannahme des „Federelements“ [6]. 1= $\text{TiO}_2$ -reiche Zone. 2= $\text{TiO}_2$ -reiche Zone. 3= $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ -reiche Zone. \*: Daten aus Aneziris et al. [5], \*\*: Daten aus Virro-Nic und Pilling [25].

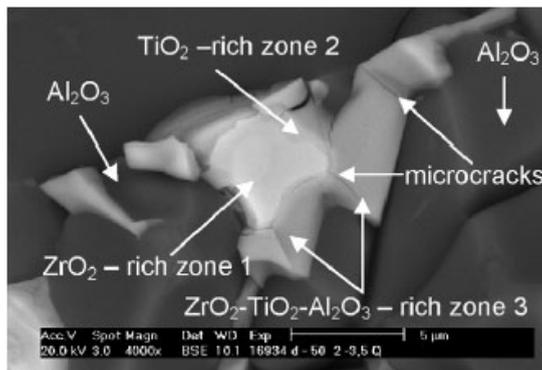


Abbildung 7: REM Aufnahme des „Federlements“ [6].

In einer weiteren Arbeit von Aniziris et al. [7] konnte  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  in bei  $1500^\circ\text{C}$  und  $1650^\circ\text{C}$  gesinterten, sehr feinkörnigen (Ausgangskorngröße  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1 \mu\text{m}$ ) AZT Materialien nachgewiesen werden. Nach Abkühlthermoschocks in Wasser von  $1200^\circ\text{C}$  auf RT wiesen die  $1650^\circ\text{C}$  gesinterten Proben eine höhere Biegefestigkeit auf als vor dem Thermoschock. Untersuchungen der Mikrostruktur zeigten, dass es durch das Sintern bei  $1650^\circ\text{C}$  zum Wachstum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Körner kommt. Nach den Thermoschocks konnte ein Anstieg der Mikrorissdichte innerhalb dieser beobachtet werden. Das sich zwischen den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Körnern befindliche  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  zersetzt sich zunehmend mit jedem Thermoschockzyklus in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Die damit verbundene Volumenabnahme führt zu Zugspannungen in diesen Bereichen, während an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Korngrenzen Druckspannungen entstehen, was zu den maßgeblich höheren Biegefestigkeiten nach den Thermoschocks führte. Es kann erwartet werden, dass diese nach vollständiger Zersetzung des  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  mit weiteren Thermoschockbehandlungen abnimmt [7].

Weitere Untersuchungen zur Thermoschockbeständigkeit von AZT Werkstoffen mit einer maximalen Korngröße von 1 mm (A1AZT) und 3 verschiedenen Sintertemperaturen ( $1500$ ,  $1600$  und  $1650^\circ\text{C}$ ) wurden von Skiera [35] durchgeführt. Zum Vergleich wurden alle Experimente auch an einem mit der gleichen Prozessroutine hergestellten (s. Kap. 3.1), reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoff (A1) vorgenommen. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Brucharbeit  $\gamma_{\text{wof}}$ , den Thermoschockparameter  $R'''$  und das  $R$ -Kurven Verhalten bei RT (Details zur Bestimmung in Kap. 2.2.2, 2.2.3 und 2.3). Diese wurden experimentell mittels Keilspalttest und Kompaktzugversuch ermittelt. Dabei konnte gezeigt werden,

dass der Thermoschockparameter  $R'''$  für AZT Materialien im Vergleich zu reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoffen signifikant höher ist (was hauptsächlich auf die Verringerung der Festigkeiten zurückzuführen ist) und AZT Materialien somit verbesserte Thermoschockeigenschaften aufweisen. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften von AZT aus den Arbeiten von Skiera [35] und Skiera et al. [36], wobei beachtet werden sollte, dass für den Keilspalttest und den Kompaktzugversuch zum Teil unterschiedliche Probengeometrien verwendet wurden, welche im Fall unzureichender Größe zur Unterschätzung der Daten führen.

Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT [35]. IET = Impulsanregungsverfahren, KST = Keilspalttest, CT = Kompaktzugversuch.

Probe	Sintertemp. °C	$E$ (IET) GPa	$\gamma_{\text{wof}}$ (KST) N/m	$R'''$ (KST) mm	$\gamma_{\text{wof}}$ (CT) N/m	$R'''$ (CT) mm
A1	1500	$198 \pm 3$	$40 \pm 3$	$1.0 \pm 0.1$	-	-
A1	1600	$230 \pm 5$	$37 \pm 4$	$0.8 \pm 0.1$	46	$1.0 \pm 0.2$
A1	1650	$222 \pm 5$	43	$2.5 \pm 1$	-	-
A1AZT	1500	$152 \pm 4$	$42 \pm 8$	$8 \pm 2$	$44 \pm 2$	$8 \pm 0.1$
A1AZT	1600	$91 \pm 4$	$27 \pm 3$	$8 \pm 3$	$35 \pm 2$	$11 \pm 2$
A1AZT	1650	$114 \pm 9$	$33 \pm 5$	$13 \pm 2$	-	-

Auch beim  $R$ -Kurven Verhalten konnten deutliche Unterschiede zwischen AZT und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet werden; während bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein linear ansteigendes  $R$ -Kurven Verhalten ermittelt werden konnte, zeigte AZT Material eine progressiv ansteigende  $R$ -Kurve (s. Abb. 8). Durch Differenzbildanalyse (s. Abb. 9) und in-situ Beobachtung des Rissverlaufs im REM, konnten die Risswachstumsmechanismen untersucht werden. Dabei wurde deutlich, dass es bei den AZT Materialien zu einer Rissverzweigung an der Risssspitze kommt. Durch Fortschreiten des Hauptrisses werden kleinere Risse wieder geschlossen. Die Rissverzweigung und die Ausbildung einer vorderen Prozesszone wurden mit der ansteigenden  $R$ -Kurve in Verbindung gebracht. Die Tatsache, dass kein Plateauwert für  $R$  beobachtet werden konnte, wurde auf die Probengeometrie zurückgeführt.

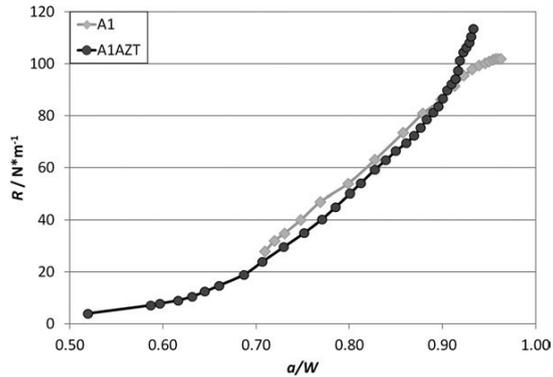


Abbildung 8: R-Kurven von A1 und A1AZT [36].

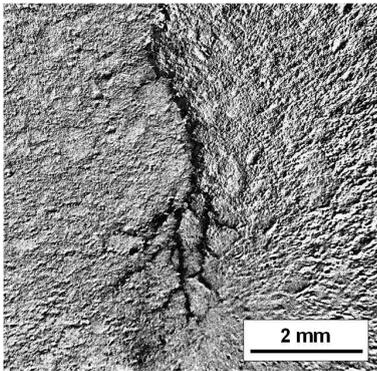


Abbildung 9: Rissverzweigung in AZT sichtbar gemacht durch Differenzbildanalyse [36].

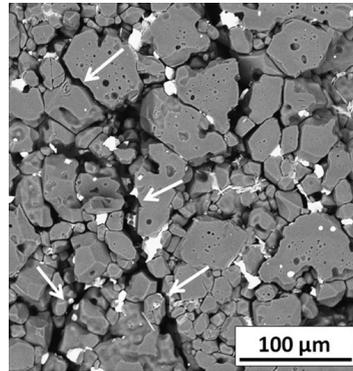


Abbildung 10: In situ REM Aufnahme des Rissfortschritts in AZT [36].

Des Weiteren wurden von Skiera [35] erste Messungen zum temperaturabhängigen elastischen Verhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT gemacht (Abb. 11 und 12). Es zeigte sich für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das für Keramiken typische Verhalten mit einer Abnahme des E-Moduls von etwa 1%/100 K [37]. Für AZT hingegen wurde ein deutlich abweichendes Verhalten beobachtet. Zuerst erfolgte ein steiler Abfall des E-Moduls bis etwa 500 - 600 °C, nach einem kurzen Plateau stieg der E-Modul bis zur beim Versuch gewählten Höchsttemperatur (1000 °C) steil an. Beim Abkühlen folgte der E-Modul bis etwa 700 °C dem für Keramiken typischen Verhalten mit einem leichten Anstieg von etwa 1%/100 K und ging dann in einen sehr steilen Abfall über, der bis zum Erreichen von RT langsam abflachte. Bei

Wiederholungsmessungen blieb der RT E-Modul konstant, der hohe RT E-Modul der ersten Temperaturzyklen konnte nicht reproduziert werden, die Hysterese zwischen 600 - 1000 °C blieb jedoch erhalten. Erste Vermutungen gingen davon aus, dass die Hysterese durch das Öffnen und Schließen von Mikrorissen ausgelöst wird, wie es z. B. von Gault [38] für Feuerfestwerkstoffe vermutet wurde. Die Bestimmung eines zugrundeliegenden Mechanismus war im Rahmen der Arbeit von Skiera [35] nicht möglich. In der vorliegenden Arbeit wurden einige weiterführende Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten dieser AZT Werkstoffe durchgeführt. Diese werden in Kapitel 5.1 beschrieben und diskutiert.

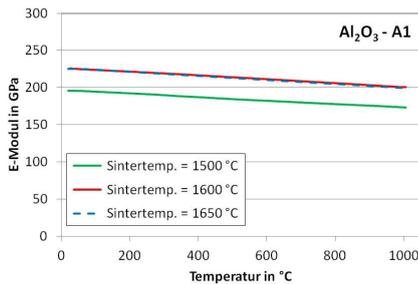


Abbildung 11: Temperaturabhängige Elastizitätsmoduln von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A1) [35].

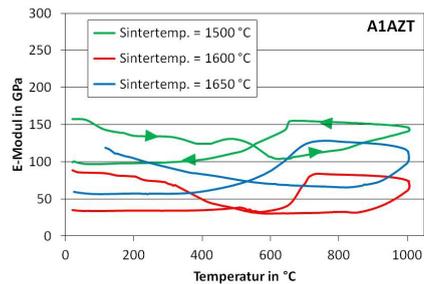


Abbildung 12: Temperaturabhängige Elastizitätsmoduln von AZT (A1AZT) [35]. Die Pfeile zeigen den Temperaturpfad beispielhaft für eine Messung.

### 2.1.2.2 MgO-C Werkstoffe

Kohlenstoff gebundene Feuerfestwerkstoffe verfügen aufgrund ihrer schlechten Benetzbarkeit über eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Stahl und Schlacke. Außerdem wirken sich der niedrige thermische Ausdehnungskoeffizient und die hohe thermische Leitfähigkeit positiv auf das Thermoschockverhalten aus. Zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit werden feinkörnige metallische Pulver (z. B. Si, Al) eingesetzt. Diese führen zum einen zu der Reduktion der CO-Gasphase und zum anderen zur Verkleinerung der Porengröße was zur Verringerung der Permeation der oxidierenden Gasphasen führt [39]. Außerdem führt die Zugabe von metallischen Pulvern zur Bildung von Whisker-Netzwerken, die mit der gleichzeitigen Erhöhung der Festigkeiten bei erhöhten Temperaturen in Verbindung gebracht werden [8]. Diese Whisker-Netzwerke variieren in ihrer Ausprägung, Zusammensetzung und Kristallinität in Abhängigkeit der thermischen Be-

handlung und der zugegebenen Additive (s. Abb. 13). MgO-C Produkte werden in vielen Variationen in der Zustellung von Konvertern, Elektrolichtbogenöfen oder Behandlungspfannen eingesetzt. Der Kohlenstoffgehalt in konventionellen MgO-C Werkstoffen beträgt etwa 5 - 20 % [20].

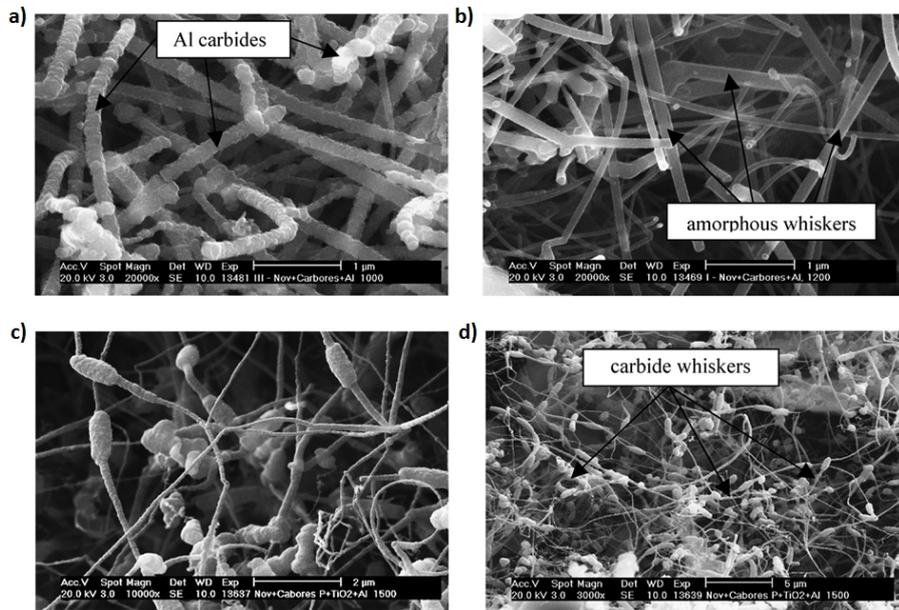


Abbildung 13: REM Aufnahmen von Whiskern auf Bruchfläche von MgO-C Werkstoffen. a) Verkokungstemperatur 1000 °C, Additiv: Al, Vergrößerung 20000×; b) Verkokungstemperatur 1200 °C, Additiv: Al, Vergrößerung 20000×; c) Verkokungstemperatur 1500 °C, Additiv: Al und TiO<sub>2</sub>, Vergrößerung 10000×; d) Verkokungstemperatur 1500 °C, Additiv: Al und TiO<sub>2</sub>, Vergrößerung 3000× [10].

Ein Ansatz zur Senkung des Kohlenstoffanteil ist die Zugabe von nanoskaligen Additiven [40]. In einer Studie von Roungos et al. [23] wurde das thermomechanische Verhalten von MgO-C Werkstoffen mit Zugabe von Al und verschiedenen Nanopartikeln (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Aluminiumoxidplättchen ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Kohlenstoffnanoröhrchen) und reduziertem Kohlenstoffgehalt (10 % → 5 %) untersucht. Die besten Ergebnisse bezogen auf die Theroschockbeständigkeit (getestet nach DIN EN 993-11 [41]) wurden durch die Zugabe von nanoskaligem Spinell oder Aluminiumoxidplättchen erreicht. Trotz reduziertem Kohlenstoffgehalt wurde in diesen Versätzen ein ähnlich gutes Theroschockverhalten

wie in einem Vergleichsversatz mit 10% Kohlenstoff (ohne Nanopartikel) erreicht. Die Ursache wurde hier in der Bildung von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Whiskern vermutet.

Während der ersten Projektphase wurden von Skiera [35] Thermoschockversuche mittels Elektronenstrahl an den von Roungos et al. [23] entwickelten MgO-C Werkstoffen durchgeführt. Alle Versuche wurden an der Anlage JUDITH 2 durchgeführt. Die Belastungsparameter wurde so festgelegt, dass sie bei einer belasteten Fläche von  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  in einer Leistungsdichte von  $42 \text{ MW/m}^2$  resultierten (40 kV, 500 mA; eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung ist in Kap. 4.8 zu finden). Die Intensität des Thermoschocks wurde über Variation der Thermoschockdauer (5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500 ms), der Anzahl der Zyklen (1, 10, 50, 100) oder der Pausenzeiten (2, 4, 10 s) gesteuert.

Eine sichtbare Schädigung konnte bei Thermoschocks  $\geq 25 \text{ ms}$  beobachtet werden; durch Partikelerosion bildeten sich Krater in dem belasteten Bereich (s. Abb. 14), deren Tiefe mit zunehmender Thermoschockdauer größer wurde. Die Betrachtung der Probenquerschnitte im REM zeigte, dass die Schädigung entweder durch Rissbildung zwischen Korn/Matrix oder entlang der Korn/Korn-Grenzen innerhalb der MgO Agglomerate verursacht wurde. Teilweise kam es auch zum Aufschmelzen einiger MgO-Körner an der Probenoberfläche, welche nicht mehr fest mit der Matrix verbunden waren (s. Abb. 15). Es wurde vermutet, dass die geringe thermische Leitfähigkeit der isolierten MgO-Körner zu lokalen Temperaturüberhöhungen führte. Eine Veränderung des Schädigungsbildes in Abhängigkeit der zugegebenen nanoskaligen Additive konnte nicht beobachtet werden.



Abbildung 14: Optisches Schädigungsbild von MgO-C bei unterschiedlichen Thermoschockdauern [35]. Die variierten Belastungsparameter sind der Abbildung zu entnehmen.

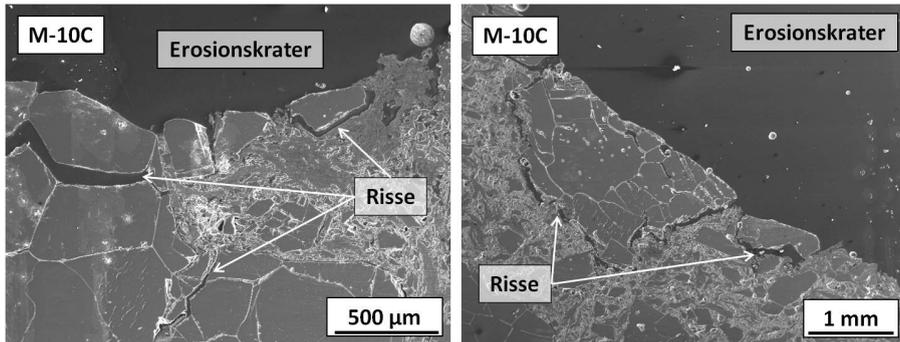


Abbildung 15: REM Aufnahme von MgO-C nach einer Thermoschockdauer von 100 ms (links) und 200 ms (rechts) mit einer Pausenzeit von 2 s [35].

Eine weitere Bewertung der Thermoschockbeständigkeit wurde über die Quantifizierung des abgetragenen Materials vorgenommen. Die in Abbildung 16 dargestellten Ergebnisse zeigen den erwartbaren Anstieg des Materialabtrags mit zunehmender Thermoschockdauer; eine signifikante Verbesserung des Thermoschockverhaltens durch Zugabe von nanoskaligen Additiven konnte in dieser Versuchsreihe nicht festgestellt werden.

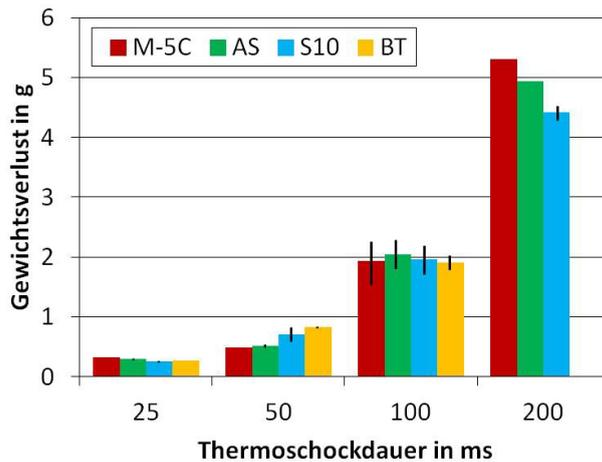


Abbildung 16: Gewichtverlust von MgO-C (5 % Kohlenstoff) nach Thermoschock (100 Zyklen, 4 s Pausenzeit) [35]. M-5C = ohne Additive, AS, Aluminiumoxidplättchen, S10 = Spinell, BT = Kohlenstoffnanoröhrchen.

### 2.1.2.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe

Durch ihre hohe Korrosions-, Oxidations- und Thermoschockbeständigkeit haben sich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe als Funktionalprodukte im Ausgussbereich (z. B. Schattenrohre, Stopfen oder Eintauchausgüsse) bewährt. Der Kohlenstoffanteil der in diesem Bereich eingesetzten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe beträgt etwa 30 % (nach dem Verkoken) [42]. Der hohe Graphitanteil kann jedoch zu einer Aufkohlung der Stahlschmelze führen, was sich auf die Eigenschaften des Stahls auswirkt [43]. Deshalb ist es wünschenswert, den Kohlenstoffanteil dieser Bauteile zu senken, bei gleichzeitigem Erhalt der Thermoschock- und Korrosionsbeständigkeit.

Roungos und Aneziris [11] untersuchten den Einfluss verschiedener nanoskaliger Additive (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Aluminiumoxidplättchen, Kohlenstoffnanoröhrchen) auf die thermomechanischen Eigenschaften von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffen (mit Si-Zugabe als Antioxidant). Dabei senkten sie den Kohlenstoffgehalt auf 20 %. Es zeigte sich, dass die Thermoschockbeständigkeit (getestet nach DIN EN 993-11 [41]) bei Verkokungstemperaturen von 1000 °C verglichen mit einem Referenzversatz (20 % Kohlenstoff, ohne nanoskalige Additive) in einigen Fällen verbessert werden konnte. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, dass die Additive die offene Porosität und auch den mittleren Porendurchmesser der Versätze beeinflussen. Die verbesserte Thermoschockbeständigkeit wurde auf die Ausbildung von Whisker-Netzwerken (hauptsächlich amorphes Si und SiO<sub>2</sub>) zurückgeführt (s. Abb. 17). Diese wurden zwar auch in einer Referenzprobe mit einem Kohlenstoffgehalt von 30 % beobachtet waren jedoch in dem Referenzversatz mit 20 % Kohlenstoffanteil nicht ausgebildet. Die äußere Form der Whisker unterschied sich in Durchmesser, Länge und Transparenz in den verschiedenen Versätzen. Es wurde angenommen, dass die unterschiedliche Porenstruktur zu unterschiedlichen Partialdrücken der beteiligten Gasphasen führen kann und damit die Ausbildung der Whisker beeinflusst. Noch bessere Thermoschockbeständigkeit konnte durch die Kombination von nanoskaligen Additiven erreicht werden. Die Bildung einer Al<sub>3</sub>CON-Phase wurde in einem Versatz (Zugabe von Aluminiumoxidplättchen und Kohlenstoffnanoröhrchen) mit besonders guter Thermoschockbeständigkeit nachgewiesen, sie soll eine Verbindung zwischen Graphit und den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Körnern bilden.

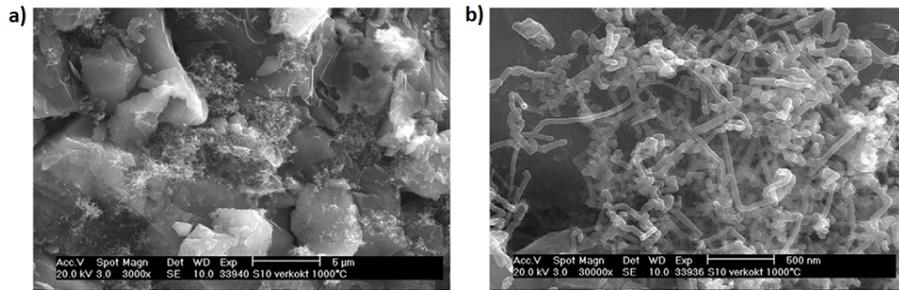


Abbildung 17: REM Aufnahmen einer Bruchfläche eines  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffs mit Zugabe von nanoskaligem Spinel. a) Vergrößerung 3000 $\times$ , b) Vergrößerung 30000 $\times$  [11].

Eine weitere Entwicklung erfolgte über die Zugabe von halbleitendem Silizium, wobei der Mechanismus, der zu der verbesserten Thermoschockbeständigkeit führt, in der Erhaltung einer höheren Kohlenstoffkonzentration nach dem Verkoken liegt [44]. In einer Arbeit von Mertke und Aneziris [45] wurde der Einfluss von halbleitendem Silizium und die Zugabe von Aluminiumoxidplättchen und Kohlenstoffnanoröhrchen untersucht. Hier zeigte sich, dass die Mischbedingungen bei der Herstellung der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffe entscheidenden Einfluss auf die physikalischen und thermomechanischen Eigenschaften ausüben, was sich in der Homogenität der Verteilung der Nanopartikel und damit in der Ausbildung der Whisker-Netzwerke widerspiegelt. Trotz geringerer Festigkeiten für vergleichbare kommerzielle Produkte zeigte sich, dass die Thermoschockbeständigkeit (1 Thermoschock, getestet nach DIN EN - 11 [41] mit Toluol als Abschreckmedium) durch die Zugabe von halbleitendem Silizium und/oder Aluminiumoxidplättchen und Kohlenstoffnanoröhrchen verbessert werden konnte. Bei optimiertem Mischregime konnte eine Verbesserung der Festigkeitswerte erreicht werden. Auch die Restfestigkeiten nach 1 oder 5 Thermoschocks deuten auf eine Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit hin. Die besten Ergebnisse wurden für den Versatz mit halbleitendem Silizium sowie Aluminiumoxidplättchen und Kohlenstoffnanoröhrchen erreicht. Vermutet wurde hier ebenfalls die Bildung von  $\text{Al}_3\text{CON}$ , konnte aber nicht nachgewiesen werden.

## 2.2 Bruchmechanische Konzepte

Bruchmechanische Modelle dienen dazu, das Versagen von Materialien zu beschreiben und zu charakterisieren und im besten Fall sogar vorherzusagen zu können. Eine wichtige Größe ist dabei die Festigkeit. Orowan [46] postulierte, dass die theoretische Festigkeit ( $\sigma_{theor.}$ ) perfekter kristalliner Körper nur von den Bindungskräften auf atomarer Ebene bestimmt wird. Mit der Annahme, dass die Spannungs-Dehnungskurve mit einer Sinusfunktion wiedergegeben werden kann, leitete er folgenden Zusammenhang ab:

$$\sigma_{theor.} = \left( \frac{E\gamma}{a_0} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Dabei entsprechen  $E$  dem E-Modul,  $\gamma$  der spezifischen Oberflächenenergie und  $a_0$  dem mittleren Bindungsabstand. Für Keramiken zeigt sich jedoch, dass die real gemessenen Festigkeiten deutlich geringer sind als die nach Gleichung 1 berechneten Werte. Diese Abweichungen lassen sich hauptsächlich dadurch erklären, dass Keramiken keine perfekten Festkörper sind, sondern bereits vor einer Belastung eine beträchtliche Anzahl an Fehlern (Mikrorissen) aufweisen. Bisher gibt es keine Theorie, die dieses komplexe Verhalten auf atomarer Ebene beschreibt, dennoch wurden im letzten Jahrhundert einige Konzepte entwickelt, die sich erfolgreich auf das komplexe Bruchverhalten von Keramiken anwenden lassen. Grundlage bilden hierbei die Konzepte der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM). Insbesondere für grobkeramische heterogene Feuerfestkeramiken wird das Bruchverhalten aber auch von nichtlinearen Effekten beeinflusst [47].

### 2.2.1 Linear-elastische Bruchmechanik

Die LEBM bietet mehrere Ansätze um bruchmechanische Eigenschaften von spröden Materialien mathematisch zu beschreiben. Um den Einfluss der Fehler im Material auf die Festigkeit zu erfassen hat Griffith [48] ein Konzept entwickelt, das die Energieerhaltung zugrunde legt. In seinem Model geht Griffith von einem Riss mit der Länge  $2a$  aus (s. Abb. 18). Die Gesamtenergie  $U_{tot}$  setzt sich aus der in der von außen eingebrachten Energie  $W$ , der in der Probe gespeicherten elastischen Energie  $U_{el}$  und der Oberflächenenergie des Risses  $U_S$  zusammen:

$$U_{tot} = W + U_S + U_{el} \quad (2)$$

Griffith nimmt an, dass die kritische Spannung  $\sigma_f$ , die zur Rissverlängerung führt bei infinitesimal kleiner Rissverlängerung durch das Gleichgewicht zwischen der beim Risswachstum aufgewendeten und verbrauchten Energien beschrieben werden kann:

$$\frac{d(W + U_S + U_{el})}{da} = 0 \quad (3)$$

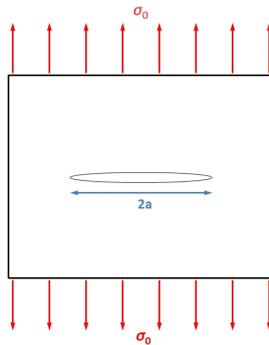


Abbildung 18: Rissmodell nach Griffith.  $\sigma_0$ =angelegte Last,  $2a$  = Ausgangsrisslänge,  $da$  = Rissverlängerung

Für den linear-elastischen Fall gilt:

$$dW = -2dU_{el} \quad (4)$$

Damit reduziert sich Gleichung 3 zu:

$$\frac{-dU_{el}}{da} + \frac{dU_S}{da} = 0 \quad (5)$$

Die elastische Energie für einen Riss innerhalb einer unendlich großen Platte wurde von Griffith aus Inglis [49] Modell zur Spannungsverteilung um den Riss mit

$$U_{el} = \frac{\pi a^2 \sigma^2}{E} \quad (6)$$

bestimmt. Die Oberflächenenergie eines Risses der Länge  $2a$  ist:

$$U_S = 4a\gamma \quad (7)$$

Aus den Gleichungen 5, 6 und 7 ergibt sich:

$$\frac{-2\pi a \sigma^2}{E} + 4\gamma = 0 \quad (8)$$

Aufgelöst nach der Spannung erhält man die Griffith-Gleichung zur Beschreibung der Bruchspannung im ebenen Spannungszustand:

$$\sigma_f = \left( \frac{2E\gamma}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Setzt man für  $a$  den mittleren atomaren Abstand ein, erhält man die theoretische Festigkeit, umgekehrt kann man durch Einsetzen der Bruchspannung für  $\sigma_f$  die Fehlergröße, die zum Versagen des Bauteils geführt hat, bestimmen. Verglichen mit Gleichung 1 unterscheidet sich die Griffith-Gleichung nur um den Faktor  $\sqrt{2/\pi}$ , der auf die unterschiedlichen theoretischen Ansätze zurückgeführt werden kann. Die Fehlergröße in Keramiken ist demnach entscheidend für die Festigkeit.

Eine weitere wichtige Größe in der Bruchmechanik ist die Energiefreisetzungsrates  $G$ , sie beschreibt die Energie, die durch die Erschaffung neuer Bruchfläche ( $dA$ ) frei wird. Nach dem hier beschriebenen Energiekonzept von Griffith wird diese durch eine Änderung der Summe der von außen wirkenden Kraft und der in der Probe elastisch gespeicherten

Energie beschrieben:

$$G = -\frac{d(W + U_{el})}{dA} = \frac{dU_{el}}{dA} \quad (10)$$

Dabei entspricht  $dA$  der neu geschaffenen Bruchfläche. Die Oberflächenenergie, die durch die Rissverlängerung frei wird, wirkt der Rissausbreitung entgegen und wird deshalb, ebenfalls bezogen auf die neu geschaffene Bruchfläche, als Risswiderstand  $R$  bezeichnet:

$$R = \frac{dU_S}{dA} \quad (11)$$

Für stabile Rissausbreitung gilt dann:

$$G = R \quad (12)$$

Von Irwin [50] wurde das Spannungsintensitätskonzept eingeführt, das das Spannungsfeld vor der Rissspitze betrachtet. Es werden in der Praxis 3 verschiedene Rissmoden unterschieden (vgl. Abb. 19). Dabei ist der Rissmodus I für Keramiken und andere Materialien mit überwiegend spröden Bruchverhalten der mit Abstand am häufigsten auftretende Fall. Die Spannungsverteilung an der Rissspitze im Rissmodus I kann wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (13)$$

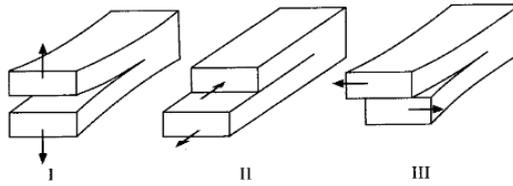
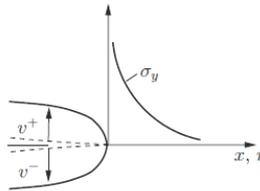


Abbildung 19: Schematische Darstellung der 3 Hauptrissmoden [51].

$K_I$  ist der von Irwin eingeführte Spannungsintensitätsfaktor und  $r$  ist der Abstand zur Rissspitze. Theoretisch ist demnach die Spannung an der Rissspitze unendlich groß (für den Fall  $r = 0$ ; vgl. Abb. 20), tatsächlich kommt es aber bei hohen Spannungen zu inelastischer Deformation, womit der rein linear-elastische Ansatz für die Rissspitze nicht mehr gilt.

Abbildung 20: Verlauf von  $\sigma_y$  vor dem Rissspitzenfeld im Rissmodus I [52].

Der Spannungsintensitätsfaktor an der Rissspitze kann näherungsweise über folgende Beziehung bestimmt werden:

$$K_I = \sqrt{a} \cdot \sigma \cdot Y \quad (14)$$

$Y$  ist ein Geometriefaktor der sowohl von der Probengeometrie als auch von der Risslänge abhängig ist. Setzt man für  $\sigma$  die Bruchspannung  $\sigma_{max}$  ein, erhält man die Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  die zum Versagen des Materials führt:

$$K_{IC} = \sqrt{a} \cdot \sigma_{max} \cdot Y \quad (15)$$

Die Energiefreisetzungsrate und der Spannungsintensitätsfaktor hängen unter linear-elastischen Bedingungen direkt voneinander ab. Für  $G$  ergibt sich:

$$G = \frac{\pi a \sigma^2}{E} \quad (16)$$

Für  $K_I$  ist der Geometriefaktor  $Y$  für einen Riss in einer unendlich großen Platte mit  $\sqrt{\pi}$  bestimmt:

$$K_I = \sqrt{a\pi} \cdot \sigma \quad (17)$$

Und es folgt:

$$G = \frac{K_I^2}{E} \quad (18)$$

### 2.2.2 Bruchenergie

Eine weitere wichtige bruchmechanische Kenngröße für die Bewertung von Feuerfestwerkstoffen ist die Bruchenergie [17]. Sie beschreibt die Energie, die zur Schaffung neuer Rissoberflächen aufgewendet werden muss. Experimentell kann diese aus sogenannten Last-Verschiebungskurven bestimmt werden, wofür Kraft und Verschiebung (auf Kraftangriffsebene) beim Rissfortschritt einer Probe bestimmt werden. Bedingung dafür ist ein stabil verlaufender Riss, eine Voraussetzung die in spröden Werkstoffen nicht immer einfach zu erfüllen ist (s. Abb. 21). Erste erfolgreiche Experimente wurden von Nakayama [53] durchgeführt, der mit der Entwicklung seines „Work of Fracture Tests“ zeigte, wie man Last-Verschiebungsdiagramme mit stabiler Rissausbreitung an sprödem Materialien aufnehmen kann. Die Bruchenergie ergibt sich dann aus der Fläche unter der Last-Verschiebungskurve:

$$U_S = \int P \cdot d\delta \quad (19)$$

Mit der Kraft  $P$  und der Verschiebung auf Kraftangriffsebene  $\delta$ . Bezogen auf die neu geschaffene Bruchfläche  $A$  ergibt sich die spezifische Bruchenergie  $G_F$ :

$$G_F = \frac{U_S}{A} \quad (20)$$

Häufig wird die Bruchenergie auch auf die doppelte Bruchfläche  $2A$  bezogen und dann als „Work of Fracture“ ( $\gamma_{wof}$ ) bezeichnet:

$$\gamma_{wof} = \frac{G_F}{2} = \frac{U_S}{2A} \quad (21)$$

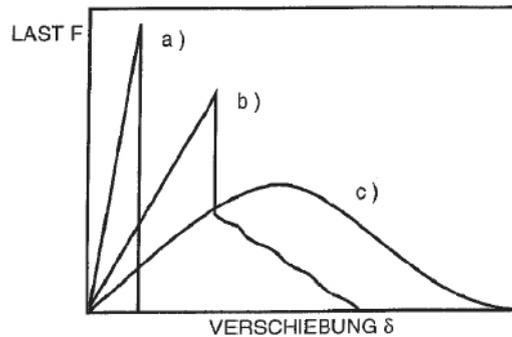


Abbildung 21: Schematische Darstellung 3 verschiedener Last-Verschiebungskurven a) instabile Rissausbreitung, b) teilweise stabile Rissausbreitung, c) stabile Rissausbreitung [54].

Inzwischen gibt es zahlreiche Ansätze und Testmethoden zur Bestimmung stabiler Last-Verschiebungskurven und damit auch der Bruchenergie [55]. Die Auswahl der passenden Methode hängt vor allem vom Materialverhalten und der realisierbaren Probengeometrie ab. Häufig eingesetzte Testmethoden im Bereich der keramischen Werkstoffe sind der (Short)-Double Cantilever Beam ((S)-DCB), der Compact Tension (CT), der Single Edge Notch Beam (SENB) und der Double Torsion (DT) Test (z. B. [56, 57]). Bei allen

Methoden kommen unterschiedliche Probengeometrien zum Einsatz (s. Abb. 22). Die beiden letztgenannten eignen sich aufgrund der eingesetzten Probengeometrien eher für Proben mit homogener Mikrostruktur und kleinem Maximalkorn, da durch ihre geringe Höhe (vor allem bei DT-Proben) in grobkörnigen heterogenen Werkstoffen keine repräsentative Ligamentfläche entstehen kann [17]. Dennoch kommt die SENB Geometrie auch oft bei Feuerfestwerkstoffen zum Einsatz, da hierbei die Last-Verschiebungskurve mit einer einfachen Stabgeometrie in einem relativ einfachen Versuchsaufbau (3-Punktbiegung) aufgezeichnet werden kann, wodurch der Test auch bei hohen Temperaturen leicht durchführbar ist [55]. Um dann aber einen repräsentativen Querschnitt zu erhalten, müssen die Probenabmessungen entsprechend groß gewählt werden, was zusätzlich dazu führt, dass das Eigengewicht der Probe nicht vernachlässigt werden kann. Außerdem ist dieser Versuchsaufbau bei geringen Kerbtiefen ungünstig um stabiles Rissauswachstum zu erreichen, welches die Ermittlung von vollständigen Last-Verschiebungskurven erschwert [17]. Bei den CT und DCB Proben handelt es sich um Geometrien, die gute Voraussetzungen auch für stabile Rissausbreitung in grobkeramischen Werkstoffen haben (der CT-Test wurde auch in dieser Arbeit verwendet; vgl. Kap. 2.4). Ein Nachteil kann - je nach Verhältnis Material- zu Maschinensteifigkeit - die gespeicherte elastische Energie in der Maschine sein, die sich dann ungünstig auf die Rissstabilität auswirkt [55]. Leider eignen sich beide Methoden nicht für Messungen bei hohen Temperaturen, da dann die Realisierung von Zugbelastungen sehr schwierig ist [17, 55]. Eine weitere Methode, die vor allem für Feuerfestmaterialien weit verbreitet ist (z. B. [17, 58–60]), ist der Keilspalttest, der in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde. Dieser wird ausführlich in Kapitel 2.5 beschrieben.

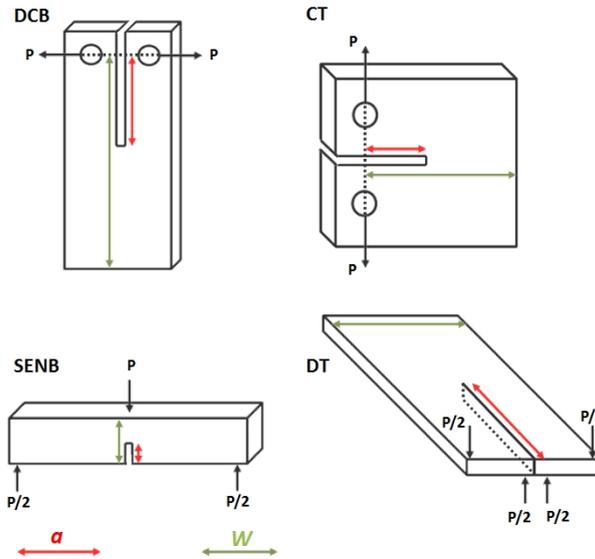


Abbildung 22: Verschiedene Testgeometrien zu Bestimmung von Last-Verschiebungskurven.  $P$  = Last,  $a$  = Risslänge,  $W$  = Probendimension (Länge oder Breite; abhängig von der Testmethode)

### 2.2.3 $R$ -Kurven

$R$ -Kurven beschreiben den Risswiderstand in Abhängigkeit der Risslänge. Daraus können Informationen über Rissausbreitung und Rissstabilität gewonnen werden. Werden diese Informationen noch mit visualisierten Aufnahmen von Rissen korreliert, können auch Aussagen über Rissausbreitungsmechanismen getroffen werden [36].

In der Literatur werden  $R$ -Kurven sowohl anhand der Bruchenergie ( $R$ ) als auch mit dem Spannungsintensitätsfaktor ( $K_I$ ) als Funktion der Risslänge dargestellt [17]. Wenn  $R$  bzw.  $K_I$  konstant sind (dies ist aber nur bei Werkstoffen mit perfektem Sprödbbruch, wie z. B. in Gläsern und sehr feinkörnigen  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramiken zu beobachten [61]) stellen sie die Materialkennwerte  $R_C$  bzw.  $K_{IC}$  dar (Abb. 23). Keramiken mit komplexen Mikrostrukturen (wie z. B. Feuerfestwerkstoffe) zeigen meistens kein konstantes  $R$ -Kurven Verhalten. Bei Feuerfestwerkstoffen ist dabei häufig ein Anstieg zu Beginn der  $R$ -Kurve zu sehen, der später in ein Plateau übergeht [17]. Dieses Verhalten kann

durch Rissverstärkungsmechanismen während des Risswachstums erklärt werden, die bei hinreichender Risslänge einen Gleichgewichtszustand erreichen (vgl. Kap. 2.2.3.1). Kumulierung der Verstärkungsmechanismen führt zu stetig ansteigendem  $R$ -Kurven-Verhalten [61].

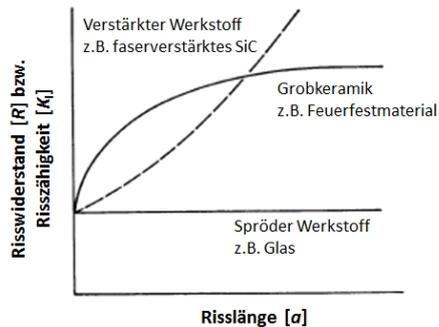


Abbildung 23: Schematische Darstellung des  $R$ -Kurven Verhaltens für spröde linear-elastische Werkstoffe und Feuerfestwerkstoffe [61].

$R$ -Kurven können aus Last-Verschiebungskurven unter stabilen Rissausbreitungsbedingungen berechnet werden. Es hat sich in der Vergangenheit herausgestellt, dass das Energiekonzept bei nichtlinear-elastischem Verhalten dem Spannungsintensitätskonzept überlegen ist, da es unter gewissen Voraussetzungen auch bei quasiplastischem Verhalten angewendet werden kann [62]. Der Risswiderstand kann nach Gleichung 10 aus der Energiefreisetzungsrate berechnet werden. Für die elastische Energie  $U_{el}$  ergibt sich aus den Last-Verschiebungspaaren folgender Zusammenhang:

$$U_{el} = \frac{1}{2} P \cdot \delta \quad (22)$$

Mit substituierter Compliance ( $C = \delta/P$ ):

$$U_{el} = \frac{1}{2} P^2 \cdot C \quad (23)$$

Damit ergibt sich für die Energiefreisetzungsrate in Abhängigkeit der Risslänge:

$$G = \frac{P^2}{2B} \cdot \frac{dC}{dA} = R \quad (24)$$

Bei nichtlinear-elastischem Materialverhalten wird ein Teil der Energie für irreversible Prozesse konsumiert (z. B. Mikrorissbildung). Das hat zur Folge, dass bei der Entlastung die Verschiebung nicht mehr auf den Wert 0 zurückfallen kann (s. Abb. 24a). Sakai und Bradt [55] haben mehrere grafische Methoden vorgeschlagen, den Risswiderstand aus Last-Verschiebungsdiagrammen zu ermitteln und dabei die in-elastischen Effekte beim Bruchvorgang mit einzubeziehen. Abbildung 24a zeigt ein Last-Verschiebungsdiagramm, welches die für den Rissfortschritt aufzuwendende Energie unter Berücksichtigung von in-elastischen Effekten darstellt. Demnach wird die für den Rissfortschritt zwischen A-C aufgewendete Energie durch die Fläche ACBD repräsentiert. Steinbrech [63] hingegen hat gezeigt, dass die irreversible Verformung, wenn sie z. B. durch Ent- und Wiederbelastung der Probe bestimmt wird, überschätzt werden kann. Da die Compliance nicht konstant ist, nimmt Steinbrech an, dass sie kurz vor dem erneuten Rissfortschritt bestimmt werden sollte. Beispielhaft für ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Material zeigt sich, dass die Compliancelinie kurz vor dem Rissfortschritt den Ursprung schneidet, was wiederum linear-elastischem Verhalten entspricht (s. Abb. 24b).

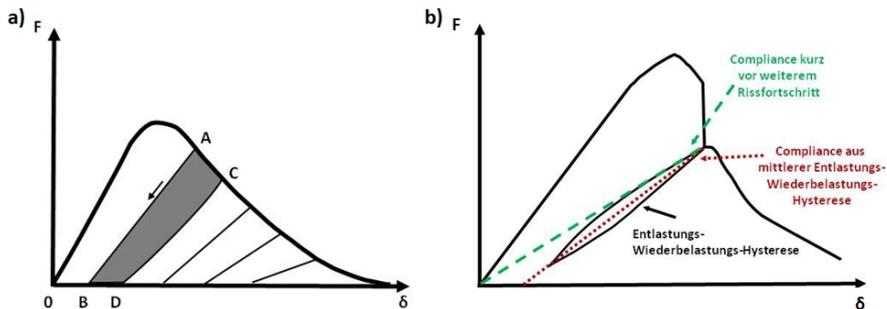


Abbildung 24: Bestimmung der für den Rissfortschritt aufgewendeten Energie aus Last-Verschiebungskurven. a) Schematische Darstellung der am Rissfortschritt beteiligten Energien für nichtlineares Materialverhalten im Last-Verschiebungsdiagramm [55]. b) Bestimmung der inelastischen Anteile aus der Compliance einer Last-Verschiebungskurve mit Ent- und Wiederbelastungshysterese [63].

2.2.3.1 Rissverstärkungsmechanismen

Die rissbehindernden Prozesse bei der Rissausbreitung in einem Feuerfestwerkstoff spielen sich nach heutigem Wissenstand im Wesentlichen vor bzw. an der Rissspitze oder im Bereich der Rissflanken ab. Es wird zwischen einer vor der Rissspitze verlaufenden Prozesszone, dem Rissflankenbereich und dem Bereich zwischen den Rissflanken unterschieden (s. Abb. 25a). Der Anstieg der  $R$ -Kurve eines typischen Feuerfestwerkstoffes wird auf Wechselwirkungen zwischen den neu gebildeten Rissoberflächen zurückgeführt, hat der Riss eine gewisse Länge erreicht, so dass die Zone, in der Wechselwirkungen zwischen den Rissoberflächen auftreten, konstant bleibt, geht die  $R$ -Kurve in ein Plateau über. Manchmal wird bei Feuerfestwerkstoffen ein Absinken der  $R$ -Kurve zum Probenende beobachtet (s. Abb. 25b). Dieses Verhalten wird mit dem Verkleinern der vor dem Riss befindlichen vorderen Prozesszone bei Erreichen des Probenendes erklärt (s. Abb. 26).

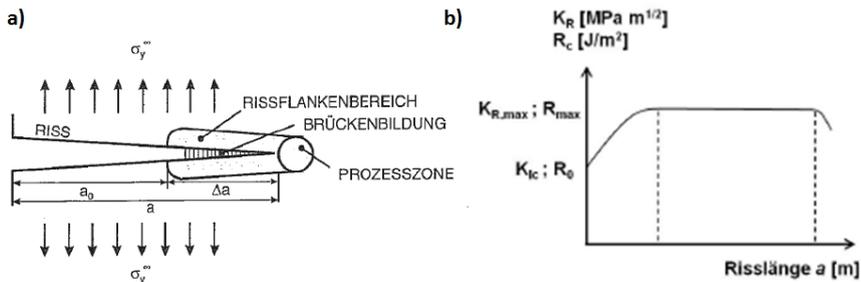


Abbildung 25: Rissbehindernde Prozesse bei Feuerfestwerkstoffen. a) Am Rissfortschritt beteiligte Zonen [17]. b) Typisches  $R$ -Kurven Verhalten von Feuerfestwerkstoffen [17].

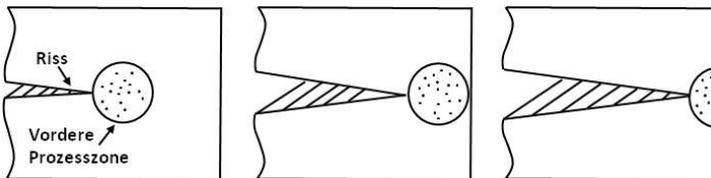


Abbildung 26: Modell der Entwicklung der vorderen Prozesszone während der Rissausbreitung [64].

Das Bruchverhalten wird auch vom Rissverlauf beeinflusst. Bilden sich intergranulare Risse in Keramiken mit heterogener Mikrostruktur verläuft der Riss nicht gerade, sondern wird abgelenkt und/oder verzweigt sich (s. Abb. 27). Dieser Mechanismus allein hat aber im Vergleich zu anderen Rissverstärkungsmechanismen einen geringen Einfluss auf das  $R$ -Kurven-Verhalten, da die Ausprägung der Rissablenkung durch eine Verlängerung des Risses nicht verstärkt wird [65]. Zusätzlich können Effekte um die Rissspitze die Bruchzähigkeit erhöhen. In Feuerfestwerkstoffen wird hierbei vor allem Mikrorisswachstum als Ursache vermutet. Dieses konzentriert sich dabei eher auf den Bereich nahe der Rissspitze, da dort die maximalen Spannungen entstehen, kann aber auch um die Rissflanken herum auftreten. In keramischen Werkstoffen, die zur Mikrorissbildung neigen, erhöht sich die Bruchzähigkeit mit zunehmender Korngröße, was auf die gleichzeitige Vergrößerung der Prozesszone zurückgeführt wird. Ein Abfall der Bruchzähigkeit tritt oberhalb einer kritischen Korngröße auf, bei der die Größe der Prozesszone die Abmessung der Probe überschreitet [66, 67]. Ebenso kann durch Umwandlungsverstärkung der Rissfortschritt erschwert werden, wie z. B. bei spannungsinduzierter Phasenumwandlung von tetragonalem  $ZrO_2$  zu monoklinem  $ZrO_2$ . Die Volumenausdehnung von  $ZrO_2$  Partikeln bei der Rissöffnung führt dann wieder zu einer Schließung des Risses [30]. Dieser Mechanismus ist bei Feuerfestwerkstoffen jedoch nicht relevant, da im Vergleich zu den hohen Porositäten die Volumenänderung zu gering ist [68].



Abbildung 27: Rissablenkung und -verzweigung als Rissverstärkungsmechanismus [69].

Abbildung 28: Zonenabschirmung im Rissflankenbereich als Rissverstärkungsmechanismus [69].

Nach Bradt [70] wird das  $R$ -Kurven-Verhalten von Keramiken hauptsächlich durch die rissbehindernden Prozesse an den Rissflanken beeinflusst. Abbildung 29 zeigt einige von Steinbrech et al. [69] zusammengefasste Rissverstärkungsmechanismen. In monolithischen

Keramiken, wie z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kann das ansteigende  $R$ -Kurven Verhalten mit Energiedissipation durch Reibung an den unebenen Rissflanken erklärt werden. Diese wird hauptsächlich durch die Korngröße und -form beeinflusst, daher wird auch bei sehr geringen maximalen Korngrößen keine ansteigende  $R$ -Kurve beobachtet. Bei keramischen Werkstoffen, die sich aus mehr als einer Phase zusammensetzen, können sich durch die verschiedenen bruchmechanischen Eigenschaften der unterschiedlichen Phasen Kornbrücken zwischen den Rissflanken bilden. Zusätzlich zu den Reibungsverlusten spielen dann auch noch die unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der Phasen eine Rolle [65]. Einen ähnlichen Effekt bewirkt das Auftreten einer duktilen Phase zwischen den Rissflanken, diesem Mechanismus kommt vor allem bei hohen Temperaturen besondere Bedeutung zu (z. B. [71]). Auch der Einsatz von Whiskern oder Fasern kann die Rissöffnung erschweren. Dabei können faserverstärkte Keramiken mit Rissverlauf senkrecht zur Faserrichtung ein extrem starkes Ansteigen der  $R$ -Kurve und deutlich höhere Risswiderstände als monolithische Keramiken aufweisen [61]. Die rissverstärkend wirkenden Mechanismen sind Entfestigung entlang der Faser/Matrix Grenze, Rissüberbrückung, Faserversagen und Faserauszug [68]. Die Rolle von Whiskern hingegen ist noch nicht abschließend geklärt, zwar konnten in bisherigen Studien verbesserte mechanische Eigenschaften beobachtet werden, allerdings wurde noch kein zufriedenstellendes Modell zur Erklärung entwickelt [72].



Abbildung 29: Rissverstärkungsmechanismen im Rissflankenbereich [69].

## 2.3 Thermoschock

Bei Chargier- und Entleerungsvorgängen oder Eintauchen in Schmelzen sind Feuerfestwerkstoffe hohen Temperaturwechselbelastungen ausgesetzt, die zu mechanischen Span-

nungen und im ungünstigsten Fall zum Versagen des Materials führen. Die Beurteilung der Thermoschockbeständigkeit ist komplex und wird in der Praxis durch verschiedene methodische Vorgehensweisen durchgeführt. Zum einen werden phänomenologische Verfahren angewendet, die den Vorteil haben, dass sie einfach durchzuführen und zum Teil sehr praxisnah sind. Zum anderen werden analytische Methoden genutzt, die eine bessere Interpretation der physikalischen Vorgänge zulassen [47].

Ein häufig eingesetzter Test zur phänomenologischen Beurteilung des Thermoschockverhaltens ist z. B. der Wasserabschreckversuch [73]. Dabei werden Proben wie z. B. Biegestäbe auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt und anschließend im Wasserbad abgekühlt. Das Thermoschockverhalten wird dann über die Bestimmung der Festigkeitsverluste nach verschiedenen Anzahlen von Thermoschocks und/oder verschiedenen Temperaturdifferenzen vorgenommen. Der zu erwartende Festigkeitsverlust durch Thermoschockbelastungen entsteht durch Verlängerung bereits vorhandener Risse bei Erreichen einer kritischen Temperatur ( $\Delta T_C$ ). Hasselmann [12] hat gezeigt, dass die Rissverlängerung von der Anfangsrislänge abhängt (s. Abb. 30). Die Rissverlängerung bei gleicher Temperaturdifferenz kann somit abhängig von der Ausgangsrislänge eine große oder eine kleine Änderung der Rislänge bewirken und damit einhergehend einen starken oder geringen Abfall der Festigkeit verursachen (s. Abb. 31).

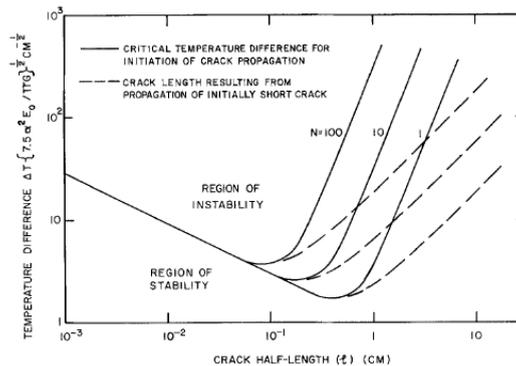


Abbildung 30: Abhängigkeit der kritischen thermischen Dehnung von der Rissverlängerung als Funktion der Ausgangsrislänge [12].

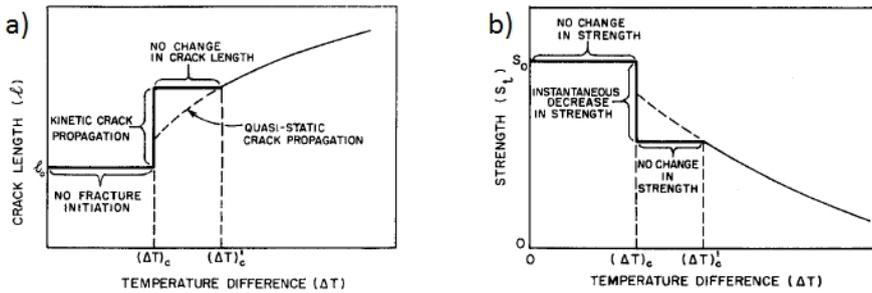


Abbildung 31: Darstellung der a) Risslänge und b) Festigkeit als Funktion der kritischen Temperaturdifferenz [12].

Ein weiteres Verfahren ist z. B. der Koltermanttest [74], dabei wird eine Probe in einem  $1350^\circ\text{C}$  heißen Ofen so aufgehängt, dass sie einem Temperaturgradienten ausgesetzt ist, nach Erreichen der Maximaltemperatur wird die Temperatur für weitere 10 Minuten gehalten und anschließend die Probe auf einer wassergekühlten Platte abgekühlt. Dieser Vorgang wird bis zum Versagen des Materials wiederholt (maximal werden 20 Zyklen durchgeführt), wobei die Anzahl der Zyklen sowie die beobachtete Schädigung als Maß für die Temperaturwechselbeständigkeit interpretiert wird. Der Nachteil an diesen Methoden ist, dass sie einen Abkühlthermoschock darstellen, was bedeutet, dass sich im Vergleich zum Aufheizthermoschock eine gegensätzliche Verteilung von Druck- und Zugspannungen ausbildet, womit der Anwendungsfall nicht korrekt repräsentiert wird [47]. Andere Methoden simulieren den Anwendungsfall besser, beim Pouring-Test z. B. wird Stahl durch ein vorgeheiztes Tauchrohr vergossen, eine Bewertung der Thermoschockbeständigkeit erfolgt dann über das optische Schädigungsbild [75]. Sehr anwendungsnah sind auch der Tiegel- oder Fingereintauchtest [76], dabei werden Feuerfestwerkstoffe in Kontakt mit Stahlschmelze oder Schlacke gebracht und anschließend untersucht. Diese Methoden dienen hauptsächlich zur Charakterisierung der korrosiven Schädigung, wobei unter Umständen auch eine Thermoschockschädigung beobachtet werden kann [77].

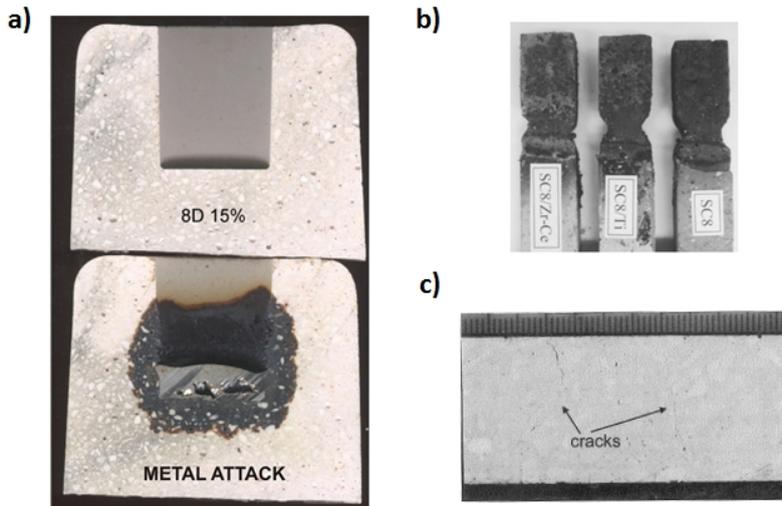


Abbildung 32: Feuerfestwerkstoffe nach Kontakt mit Stahlschmelze/Schlacke. a) Tiegeltest [78]. b) Fingereintauchtest [79]. c) Fingereintauchtest (10 Zyklen) [77].

Erste Untersuchungen zur Erzeugung von Aufheizthermoschocks mittels Elektronenstrahl wurden von Skiera et al. [80] und Skiera [35] durchgeführt. Mit dieser Methode können kurze und gleichzeitig starke Thermoschocks an den Oberflächen elektrisch leitfähiger Proben erzeugt werden. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass dabei die thermomechanische Beanspruchung isoliert von chemischen Wechselwirkungen zwischen Stahlschmelze und Feuerfestmaterial betrachtet werden kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 2.1.2.2 zusammengefasst, weitere Ergebnisse aus dieser Arbeit finden sich in Kapitel 5.4.

Eine Beurteilung der Thermoschockbeständigkeit aus bruchmechanischen Kenngrößen kann auch über analytisch hergeleitete Beziehungen erfolgen. Kingery [81] definierte mehrere Thermoschockparameter ( $R$ ,  $R'$  und  $R''$ ) zur Beurteilung des Thermoschockverhaltens von Keramiken. Diese wurden allerdings auf den Grundlagen der LEBM abgeleitet und haben sich für Feuerfestmaterialien nicht als praxisrelevant etabliert [47, 82]. Weiter verbreitet sind dagegen die sogenannten Hasselman-Parameter  $R'''$  und  $R_{st}$ , die auch das nichtlineare Werkstoffverhalten mit einbeziehen [12]. Sie wurden theoretisch über das Verhalten einer fest eingespannten Platte mit Mikrorissen bekannter Größe und Anzahl

hergeleitet und sind wie folgt definiert:

$$R'''' = \frac{\gamma_{wof} E}{\sigma_f^2} \quad (25)$$

$$R_{st} = \sqrt{\frac{\gamma_{wof}}{\alpha^2 E}} \quad (26)$$

$R''''$  ist ein Maß des Widerstands gegen die kinetische Rissbildung, während  $R_{st}$  proportional zu der für den Rissfortschritt kritischen Temperatur ist (mit dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ ). Hasselman [12] zeigte auch, dass  $R''''$  proportional zum Verhältnis von Brucharbeit und Rissinitiierungsenergie ( $\gamma_{Ic}$ ) ist.

$$R'''' \propto \frac{\gamma_{wof}}{\gamma_{Ic}} \quad (27)$$

Für beide Parameter gilt, dass ein hoher Wert eine hohe Thermoschockbeständigkeit widerspiegelt. Aus den beiden Gleichungen ist zu erkennen, dass eine hohe spezifische Bruchenergie sich günstig auf das Thermoschockverhalten auswirkt, ebenso wie eine geringe thermische Ausdehnung. Für den E-Modul ist die Abhängigkeit nicht direkt offensichtlich, weil er einmal im Zähler und einmal im Nenner vorkommt. Isoliert betrachtet bewirkt also ein hoher E-Modul eine geringere Endrisslänge, wobei ein niedriger E-Modul die kritische Temperaturdifferenz erhöht [12]. Diese isolierte Betrachtung ist aber nur für das theoretische Verständnis sinnvoll, in der Praxis beeinflussen sich die Parameter - aufgrund ihrer Abhängigkeit von den grundlegenden Mikrostruktur- und Materialgegebenheiten - auch untereinander. Grundsätzlich gilt, dass ein geringerer E-Modul vorteilhaft für eine gute Thermoschockbeständigkeit ist. Da das Absenken des E-Moduls meist auch zu geringeren Festigkeiten führt, muss eine Balance zwischen den Parametern beachtet werden [47].

Harmuth [47] fasste die Bedeutung der einzelnen bruchmechanischen Kenngrößen für die Thermoschockbeständigkeit folgendermaßen zusammen: Positiv wirkt sich eine Absenkung der Rissinitiierungsenergie aus, die durch eine Verringerung der Bindung oder dem Erzielen von Mikrorissen zwischen Korn und Matrix erreicht werden kann. Auch

ein „elastischer Misfit“, wobei der E-Modul des Korns größer ist als der der Matrix, kann zur Absenkung der Rissinitiierungsenergie beitragen. Beachtet werden muss, dass durch diese Maßnahmen eine ausreichende Materialfestigkeit erhalten bleibt. Eine Erhöhung der Bruchenergie ist bei gleichzeitiger Senkung der Rissinitiierungsenergie häufig nicht möglich, weshalb die Beibehaltung der Bruchenergie als Ziel gilt. Um dieses zu erreichen, dient die Erhöhung des Anteils der nichtlinearen Effekte (s. Kap. 2.2.3.1), die z. B. durch eine geringere Versinterung oder durch Erhöhung des Grobkornanteils erreicht werden können. Beides dient der Förderung der Rissumlenkung und Rissverzweigung.

Der E-Modul, dessen Einfluss wie beschrieben nicht eindeutig ist, kann durch Erhöhung der Porosität, Einbringung von Mikrorissen und/oder Verminderung der Versinterung erniedrigt werden bzw. durch Umkehrung der Maßnahmen erhöht werden. Der Einfluss der Porosität auf den E-Modul wurde für Keramiken bereits in vielen Arbeiten untersucht (z. B. [83–85]). Ein verbreitetes Modell ist der von Phani und Niyogi [85] entwickelte Zusammenhang von E-Modul und Porosität, der sowohl die Randbedingung  $E = 0$  wenn  $P = 1$  erfüllt als auch die Porenstruktur einfließen lässt:

$$E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{Crit}}\right)^n \quad (28)$$

Dabei entsprechen  $E$  und  $E_0$  dem E-Modul des Werkstoffes mit einer Porosität von  $P$  bzw. 0,  $P_{Crit}$  der Porosität bei der der E-Modul 0 ist und  $n$  einem materialabhängigen Faktor, der durch Porenform und -vernetzung beeinflusst wird.

## 2.4 Kompaktzugversuch

Der Kompaktzugversuch gehört zu den etablierten Testmethoden, um Risszähigkeiten zu bestimmen. Ursprünglich wurde er hauptsächlich zur Charakterisierung metallischer Werkstoffe eingesetzt [86], kann jedoch auch für Werkstoffe mit überwiegend sprödem Bruchverhalten eingesetzt werden (z. B. [87, 88]). Die Kompaktzugprobe besteht aus einem quaderförmigen vorgekerbten Probenkörper, der mit zwei Bohrungen versehen wird. Die Bohrungen dienen als Halterung für die Kraftübertragungsstifte, die die Probe unter Zugbelastung setzen. Für Keramiken eignet es sich besser, wenn die Probe statt

mit Bohrungen mit einer Aussparung versehen wird (s. Abb. 33 b), wie es von Skiera et al. [36] durchgeführt wurde. Die Belastung wird dann über zwei Kraftübertragungsstäbe aufgebracht. Die Kerbaufweitung kann an der Probenoberseite über ein Extensometer gemessen werden. Nachteilig im Vergleich zum Keilspalttest ist die etwas aufwendigere Probenpräparation, sowie die größere erforderliche Mindestgröße der Proben. Vor allem aber ergeben sich aus dem Versuchsaufbau höhere Beträge für die gespeicherte elastische Energie im Zuggestänge, was sich negativ auf die Rissstabilität auswirkt [36]. Der große Vorteil des Kompaktzugversuchs ist die reibungsfreie Messung der Last-Verschiebungskurven, deshalb wurde er in dieser Arbeit vor allem zur Kalibrierung des Keilspalttests eingesetzt.

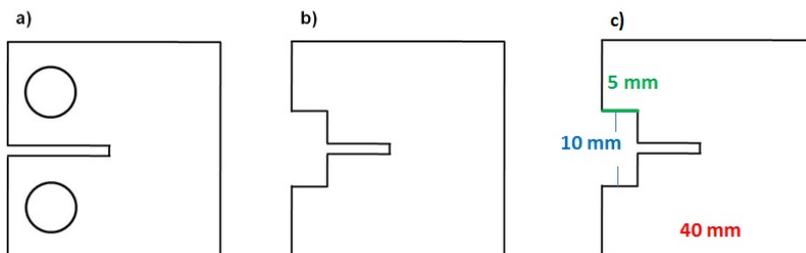


Abbildung 33: Schematische Darstellung unterschiedlicher Kompaktzugproben a) mit Bohrungen für Lastübertragungsstäbe b) mit Aussparung für Lastübertragungsstäbe c) wie b) mit Abmessungen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben.

## 2.5 Keilspalttest

Ein besonders für heterogene Werkstoffe - wie Feuerfestmaterialien oder Betone - bewährtes Verfahren zur Bestimmung von Last-Verschiebungskurven ist der Keilspalttest (z. B. [59, 89–92]). Das Prinzip dieses Tests besteht darin, an vorgekerbten Proben unter Keilbelastung eine Rissöffnung zu erzeugen. Erste Versuche wurden von Hoagland et al. [93] durchgeführt. Sie bestimmten Risswiderstandskurven von Kalk- und Sandsteinen und verwendeten DCB-Probengeometrien, wobei sie einen Keil zwischen den Lastübertragungsstäben setzten (s. Abb. 34a). Tschegg [94] entwickelte später den Keilspalttest, der vor allem bei Keramiken mit heterogener Mikrostruktur Anwendung findet. Im Vergleich mit dem Experiment von Hoagland et al. [93] unterscheidet sich Tscheggs [94] Experiment sowohl in der verwendeten Probengeometrie als auch in der Art und Weise der

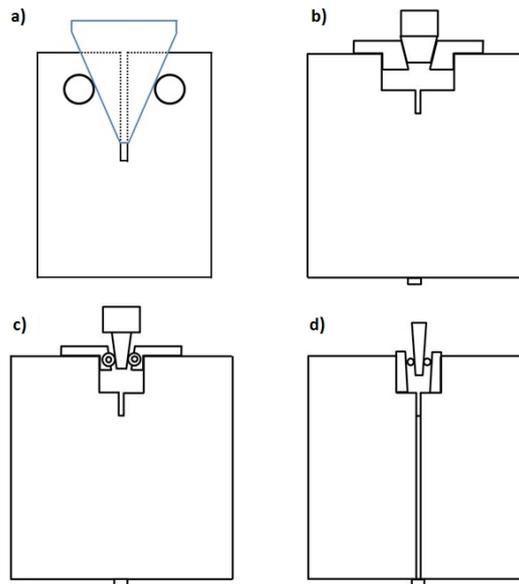


Abbildung 34: Entwicklung des Keilspalttests [93, 94]. a) DCB-Probe mit Bohrung und Kraftübertragung über Laststifte. b) Keilspaltprobe mit Gleitstücken zur Kraftübertragung. c) Keilspaltprobe mit Kugellager zur Kraftübertragung. d) Keilspaltprobe mit beweglichen Rollen zur Kraftübertragung.

Lasteinleitung. Grundsätzlich können würfel-, quader- oder zylinderförmige vorgekerbte Proben (s. Abb.35) verwendet werden.

Tschegg schlägt eine Probengeometrie von  $10 \times 10 \times 7,5 \text{ cm}^3$  vor, um der für die heterogene Mikrostruktur und hohe Maximalkorngröße benötigten repräsentativen Ligamentfläche gerecht zu werden. Zusätzlich soll bei dieser Prüfmethode eine rechteckige Aussparung (ähnlich wie beim Kompaktzugversuch) eingebracht werden, die von einer mittels Säge oder Schalblech eingebrachten Starterkerbe gefolgt wird. Die Aussparung dient zum Anbringen einer Lasteinleitungsvorrichtung, die von Tschegg [13, 94, 95] entwickelt und weiter optimiert wurde (s. Abb. 34b-d). Dabei entspricht die in Abbildung 34d dargestellte Lasteinleitungsvorrichtung nach heutigem Stand der bevorzugten Methode, da sie auch bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden kann. Der Keil wird dabei über zwei Rollen geführt, die entlang von zwei in der Kerbe angebrachten Kraftübertragungsteilen laufen. Außerdem soll das Einbringen von seitlichen Führungskerben, wie sie in Abbildung 36 dargestellt sind, die stabile Rissausbreitung gewährleisten.

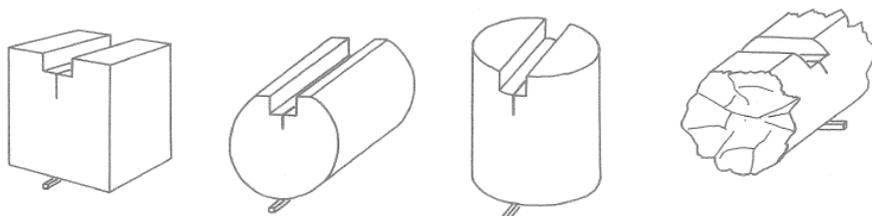


Abbildung 35: Mögliche Probengeometrien für die Anwendung des Keilsplattverfahrens [96].

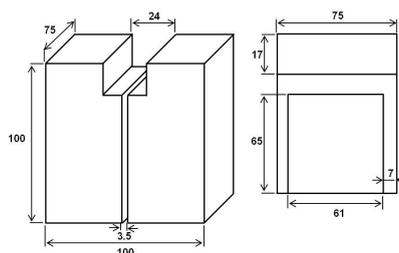


Abbildung 36: Vorgeschlagene Probenabmessungen für den Keilsplattversuch [91].

Die Bruchenergie, die zur Berechnung von Brucharbeit und  $R$ -Kurven benötigt wird (vgl. Kap. 2.2.2 und 2.6), wird aus Last-Verschiebungskurven bestimmt, bei denen die Horizontalkraft und die Horizontalverschiebung auf Kraftangriffshöhe (Kerbaufweitung oder -öffnung) aufgetragen sind. Die Horizontalkraft ( $F_H$ ) kann dabei aus der vertikal ausgeübten Maschinenkraft ( $F_M$ ) berechnet werden:

$$F_H = f \cdot \frac{F_M}{2 \cdot \tan(\beta/2)} \quad (29)$$

mit dem Reibungseinflussfaktor  $f$ :

$$f = \frac{1 - \mu \cdot \tan(\beta/2)}{1 + \mu/\tan(\beta/2)} \quad (30)$$

$\beta$  entspricht dabei dem Keilwinkel (s. dazu auch Abb. 37) und  $\mu$  dem Reibungskoeffizienten.

enten. Unter Verwendung der in Abbildung 34d dargestellten Lasteinleitungsvorrichtung kann die Reibung bei Raumtemperaturtests bei Benutzung optimaler Materialien (Rollen und Keil aus gehärtetem, poliertem Stahl) soweit reduziert werden, dass sie vernachlässigbar ist [97]. Gleichung 29 reduziert sich dann zu:

$$F_H = \frac{F_M}{2 \cdot \tan(\beta/2)} \quad (31)$$

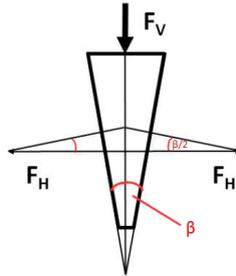


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Kraftverhältnisse am Keil [89].

Aus der maximalen Horizontalkraft ( $F_{(Max)}$ ) kann nach Rieder et al. [58] eine Kerbzugfestigkeit ( $\sigma_{KZ}$ ) bestimmt werden:

$$\sigma_{KZ} = \frac{F_{(Max)}}{B \cdot W} \cdot \left( 1 + \frac{6 \cdot \gamma}{W} \right) \quad (32)$$

Dabei entsprechen  $B$  und  $W$  der Ligamentbreite bzw. -höhe,  $\gamma$  bezeichnet den vertikalen Abstand des Schwerpunktes der Ligamentfläche zur Kraftangriffsebene ( $\frac{(W-a)}{2} + a$ ).

Die Kerbaufweitung kann bei RT je nach Lasteinleitungsvorrichtung über einen Dehnungsaufnehmer an der Probenoberseite oder über zwei Wegaufnehmer, links und rechts von der Probe, gemessen werden. Im Gegensatz zum Verhältnis von Vertikal- zu Horizontalkraft ist das Verhältnis von Vertikal- zu Horizontalverschiebung nicht durch einen konstanten - vom Keilwinkel abhängigen - Faktor verknüpft. Während die Vertikalverschiebung über den gesamten Versuch einen zeitlich konstanten Verlauf nimmt wird bei

der Horizontalverschiebung bis zur Rissinitiierung eine sehr geringe Kerbaufweitung gemessen, die nach der Rissöffnung überproportional ansteigt [89].

Eine Herausforderung ist die Durchführung des Keilspalttests bei erhöhten Temperaturen. Mehrere Arbeiten haben sich bereits mit der Umsetzung beschäftigt [59, 68, 98, 99]. Die Schwierigkeit besteht dabei sowohl in der Messung der Horizontalverschiebung als auch in der Kraftübertragung. Die Kraftübertragung erfolgte in den hier zitierten Arbeiten über mit der in Abbildung 34d dargestellten Lasteinleitungsvorrichtung mit dem Unterschied, dass die Rollen, Kraftübertragungstücke und der Keil aus Korund gefertigt waren. Die Reibung wird auch hier von den Autoren als vernachlässigbar eingestuft. Auf die Bestimmung des Horizontalweges wurde entweder komplett verzichtet [58, 59], was eine Berechnung von  $R$ -Kurven ausschließt oder sie wurde über ein empirisches Verfahren aus der Vertikalverschiebung berechnet [98]. Brochen et al. [99] entwickelten eine Messapparatur, bei der die Horizontalverschiebung mittels eines optischen Dilatometers gemessen werden kann.

### 2.6 Berechnung der $R$ -Kurven

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erwähnt, gibt es unterschiedliche Ansätze zur Bestimmung von  $R$  oder  $K_R$ . In der vorliegenden Arbeit wurde das Energie-Konzept gewählt, um den Risswiderstand zu ermitteln. Der Vorteil von Bruchenergie-Konzepten zur Bestimmung von  $R$  liegt darin, dass sie nicht nur das Spannungsfeld vor der Risspitze betrachten, sondern auch den Bereich der Rissflanken mit einschließt [62]. Da Skiera [35] in seiner Arbeit gezeigt hat, dass die Rissausbreitung für die hier getesteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Materialien sich sehr gut mit einem linear-elastischen Konzept [100] (vgl. Kap. 2.6.1) beschreiben lässt, wurde das Energie-Konzept nach Gleichung 24 ohne weitere Korrekturen angewendet. Die Bestimmung des Risswiderstands erfolgte direkt aus den Last-Verschiebungskurven, die einzelnen Schritte sind im Folgenden erläutert.

In Kapitel 2.2.2 wurde dargestellt, dass die Fläche unterhalb der Kurve im Last-Verschiebungsdiagramm mit stabiler Rissausbreitung der Gesamtenergie, die zur Trennung der Probenhälften notwendig ist, widerspiegelt. An einem beliebigen Punkt (z. B.  $a_1$  in Abb. 38a) im Last-Verschiebungsdiagramm setzt sich die Gesamtenergie ( $U_G$ ) aus der zum Rissfortschritt benötigten Energie ( $U_{ir}$ ) und der in der Probe gespeicherten elastischen

Energie ( $U_{el}$ ) zusammen:

$$U_{G(a1)} = U_{ir(a1)} + U_{el(a1)} \quad (33)$$

Die beiden Energien grenzen sich voneinander durch die Compliance-Linie (vom Punkt  $a_1$  zum Ursprung des Last-Verschiebungsdiagramms) ab. Breitet sich ein Riss zwischen zwei Punkten (z. B.  $a_1$  und  $a_2$  in Abb. 38b) stabil aus, entspricht die Energie, die für den Rissfortschritt verbraucht wird:

$$U_{ir(a2-a1)} = U_{G(a2)} - U_{el(a2)} - (U_{G(a1)} - U_{el(a1)}) \quad (34)$$

Oder kürzer geschrieben:

$$U_{ir(a2-a1)} = U_{ir(a2)} - U_{ir(a1)} \quad (35)$$

Bezogen auf die neu geschaffene Bruchfläche ( $dA$ ) ergibt sich der Risswiderstand:

$$R = \frac{U_{ir(a2-a1)}}{dA} \quad (36)$$

Mit

$$dA = da * B \quad (37)$$

Dabei entspricht  $B$  der Ligamentbreite und  $da$  dem Rissfortschritt zwischen den Punkten  $a_1$  und  $a_2$ .

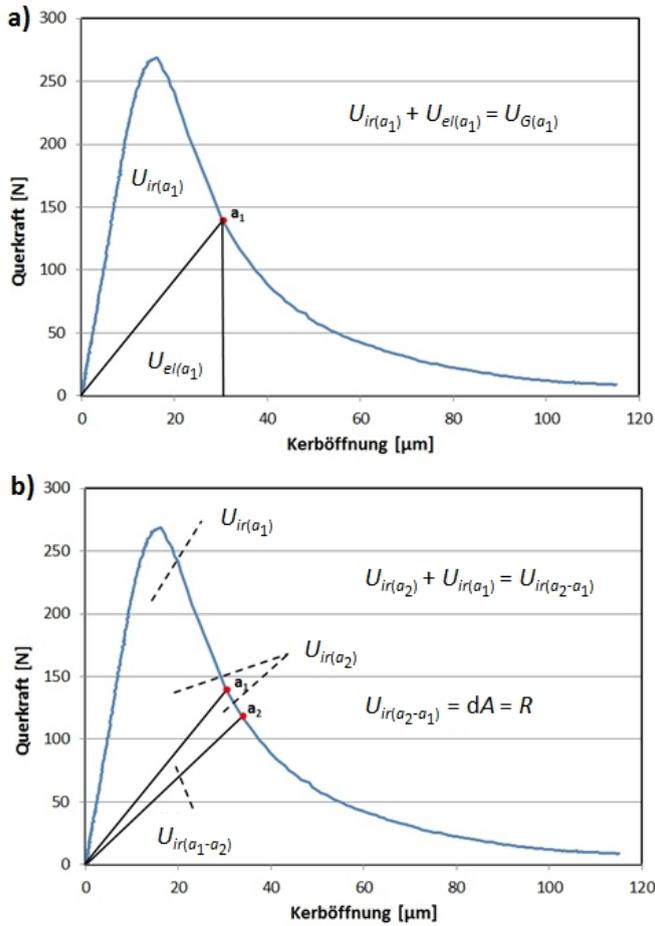


Abbildung 38: Berechnung der  $R$ -Kurven nach dem Energie-Konzept. a) Energieanteile bei Rissfortschritt  $a_1$ . b) Energieanteile bei Rissfortschritt zwischen  $a_1$  und  $a_2$ .

### 2.6.1 Bestimmung der Risslänge

Neben dem Risswiderstand ist auch die möglichst genaue Bestimmung der Risslänge essentiell für die Berechnung einer  $R$ -Kurve, da sie sowohl auf den Risswiderstands bezogen wird als auch für die Berechnung von diesem berücksichtigt werden muss. Außerdem ist

auch die Visualisierung der Risslänge von großem Interesse, da durch diese zum einen Rückschlüsse auf Rissausbreitungsmechanismen gezogen werden können und zum anderen auch der korrekte Ablauf des Experiments überprüft werden kann und somit ggf. Fehler im Verlauf des Experimentes (z. B. Riss startet nicht im Kerbgrund) erkannt und in die Dateninterpretation mit einbezogen werden können.

### 2.6.1.1 Berechnung der Risslänge

Die Berechnung der Risslänge erfolgt in dieser Arbeit mittels der von Saxena und Hudak [100] entwickelten Abhängigkeit von Compliance und Risslänge. Die normierte Compliance

$$C = \frac{BEV_x}{P} \quad (38)$$

setzt sich aus der Ligamentbreite  $B$ , dem E-Modul  $E$ , der gemessenen Verschiebung  $V_x$  an der Position  $x$  und der gemessenen Kraft  $P$  zusammen.

Saxena und Hudak [100] verglichen an zwei unterschiedlichen Probengeometrien jeweils die normierte Compliance an 4 verschiedenen Positionen der Probe mit der Risslänge. Diese wurde dabei mit einem Schlittenmikroskop mit 20facher Vergrößerung gemessen. Es wurde gezeigt, dass die Abhängigkeit zwischen normierter Compliance und relativer Risslänge sich innerhalb des Bereiches  $0,2 \leq a/W \leq 0,975$  am besten mit einem Polynom 5ten Grades beschreiben lässt:

$$a/W = C_0 + C_1 (U_x) + C_2 (U_x)^2 + C_3 (U_x)^3 + C_4 (U_x)^4 + C_5 (U_x)^5 \quad (39)$$

Wobei  $U_x$  eine Funktion der normalisierten Compliance ist, die in diesem Fall die beste Übereinstimmung mit

$$U_x = \frac{1}{\sqrt{\frac{BEV_x}{P} + 1}} \quad (40)$$

erreicht.

Die Bestimmung der relativen Risslänge erfolgte in der vorliegenden Arbeit immer über die Compliance auf Höhe der Lastlinie (die Regressionskoeffizienten sind in Tab. 2 dargestellt). Die durch Messung ermittelte horizontale Verschiebung stimmt in keinem der verschiedenen Versuchsaufbauten (vgl. Kap. 4.7) genau mit der Lastlinie überein, die horizontal Verschiebung auf Höhe der Lastlinie ( $\delta_{LL}$ ) wurde deshalb aus der Beziehung

$$\delta_{LL} = \delta_{gem} \cdot \frac{W_{LL}}{W_{gem}} \quad (41)$$

berechnet. Dabei entspricht  $\delta_{gem}$  der gemessenen Horizontalverschiebung,  $W_{LL}$  dem Abstand zwischen Probenende und Lasteinleitungslinie und  $W_{gem}$  dem Abstand zwischen Probenende und Wegaufnehmer. Die beiden von Saxena und Hudak [100] untersuchten Probengeometrien unterschieden sich in ihrem Länge (von der Lastlinie bis zur Probenunterseite) zu Breite-Verhältnis ( $W/B$ ). Bei der Work of Load (WOL) Probe entspricht die Breite 0,972  $W$  und 1,2  $W$  bei der Compact Tension (CT) Probe.

Tabelle 2: Regressionskoeffizien zur Bestimmung der relativen Risslänge nach Gleichung 39 [100].

Probentyp	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
WOL	1,0004	-4,1200	15,202	-228,94	1253,2	-2118,8
CT	1,0002	-4,0632	11,242	-106,04	646,33	-650,68

### 2.6.1.2 Optische Bestimmung der Risslänge

Eine zweite Möglichkeit ist die optische Bestimmung der Risslängen. Hierzu wurde in Unterstützung der Arbeit von Skiera [35] ein Programm entwickelt, das den direkten Vergleich zweier Bilder ermöglicht. Aus der Subtraktion der Grauwerte der einzelnen Pixel kann so ein Differenzbild erstellt werden, mit dem der Rissverlauf nachvollzogen werden kann. Die Risslänge kann dann nachgezeichnet und bestimmt werden. Untersuchungen von Skiera zeigten, dass die optische Ermittlung der Risslänge sehr gut mit den nach Saxena und Hudak [100] bestimmten Risslängen korreliert (s. Abb. 39). Allerdings galt dies nur für die Länge des Hauptrisses, trat Rissverzweigung auf, wurden die Nebenäste nicht berücksichtigt. Diese Ergebnisse zeigten, dass eine Bestimmung der Risslänge

nach der von Saxena und Hudak bestimmten Regression für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffe zulässig ist.

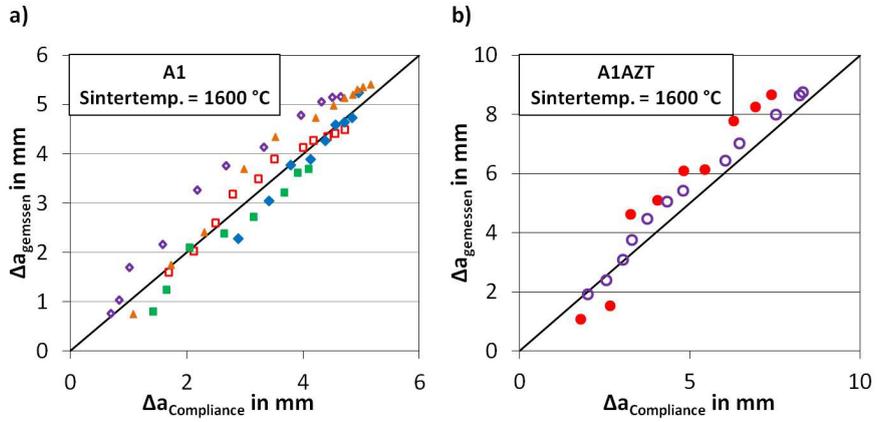


Abbildung 39: Vergleich der zwischen den Compliancelinien berechneten Risslängen und den gemessenen Risslänge von a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und b) AZT [35].



## 3 Untersuchte Werkstoffe

Im Rahmen des SPP 1418: „FIRE“ wurden aus verschiedenen Teilprojekten neu entwickelte Feuerfestwerkstoffe für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Alle im folgenden aufgeführten Werkstoffe wurden an der TU Bergakademie Freiberg hergestellt.

### 3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ und AZT Werkstoffe

Bereits in der ersten Projektphase wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffe untersucht [35]. Es handelt sich dabei zum einen um einen fast reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99$  Gew%) Werkstoff (als Vergleichsmaterial für AZT) und zum anderen um einen Werkstoff bestehend aus 95 Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sowie jeweils 2,5 Gew%  $\text{ZrO}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$ . Des Weiteren standen einige Proben zur Verfügung, die nur aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 2,5 Gew%  $\text{ZrO}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$  bestehen, zur Verfügung (AZ bzw. AT)

Die Zusammensetzung der untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffe ist in Tabelle 3 aufgeführt. Die Gehalte der einzelnen Kornfraktionen waren dem Model von Andreasen [101] mit einem Verteilungsmodul von  $n = 0,25$  angenähert. In einem Zwangsmischer wurden alle Komponenten unter stetiger Zugabe von deionisiertem Wasser und den darin gelösten organischen Additiven 20 min gemischt. Die entstandenen Gießmassen wurden zur Formgebung in Gipsformen ( $150 \times 150 \times 25 \text{ mm}^3$  oder  $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ ) eingegossen. Nach 12 h wurden sie aus den Formen gelöst und zunächst für weitere 6 h bei RT und nachfolgend für 6 h bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Im letzten Schritt wurden die Proben bei 1500, 1600 oder  $1650^\circ\text{C}$  für jeweils 2h gesintert, die Aufheizrate betrug dabei  $2\text{K}/\text{min}$  [36].

Tabelle 3: Zusammensetzung der untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AZT, AZ und AT Werkstoffe [35, 102].

Rohstoffe	Hersteller	Korngröße mm	Zusammensetzung Gew%					
			A1	A1AZT	A200	A200AZT	A200AZ	A200AT
Alumina, T60-64	Almatis	1,0 - 0,5	13	12,35				
		0,6 - 0,2	10	9,5				
		0,5 - 0	10	9,5				
		0,2 - 0	25	23,75	10	10	10	10
		0,045 - 0	12	11,4	10	10	10	10
Alumina, CT9FG	Almatis	0,020 - 0	10	9,5	10	10	10	10
Alumina, Martoxid	Martinswerk	0,007 - 0,002			20	20	20	20
Alumina, Martoxid	Saint Gobain	$d_{50} = 1,1 \mu\text{m}$	20	19	50	45	47,5	47,5
3,5 Gew% Mg-PSZ								
Titania, Tronox T-R	Crenox	$d_{50} = 1,0 \mu\text{m}$		2,5		2,5		2,5
Summe			100	100	100	100	100	100
deionisiertes Wasser			7,5	7,5	15	15	15	15
Dispex	Ciba		0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Optapix	Zschimmer &		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
AC 170	Schwarz							

Für die A1 und A1AZT Werkstoffe wurden Daten für offene Porosität (OP, gemessen mittels Quecksilberporosimetrie), E-Modul (gemessen über Ultraschalllaufzeit (ULZ)) und mittlere Biegefestigkeit (gemessen in 3 Punkt-Biegeversuchen (3PKB)) vom Projektpartner bereitgestellt.

Tabelle 4: Werkstoffdaten A1 und A1AZT [35].

Probe	Sintertemp. °C	OP %	E-Modul (ULZ) GPa	$\sigma$ (3PKB) MPa
A1	1500	$12,7 \pm 0,2$	$169 \pm 2$	$81 \pm 1$
A1	1600	$12,7 \pm 0,2$	$166 \pm 2$	$88 \pm 8$
A1	1650	$12,7 \pm 0,2$	$189 \pm 7$	$61 \pm 13$
A1AZT	1500	$14,4 \pm 0,3$	$84 \pm 3$	$21 \pm 1$
A1AZT	1600	$13,9 \pm 0,3$	$68 \pm 11$	$14,9 \pm 0,4$
A1AZT	1650	$13,2 \pm 0,3$	$77 \pm 4$	$14 \pm 1$

Für die unterschiedlichen Versuche war eine Weiterbearbeitung der Probenkörper für ei-

ne Reihe verschiedener Probengeometrien notwendig (s. Abb. 40). Die Säge- und Schleifarbeiten für die Probengeometrien für den Keilspalttest, den Kompaktzugversuch, das Impulsanregungsverfahren, den 4 Punkt-Biegeversuch und die Dilatometrie wurden am ZEA-1 durchgeführt. Für die Hochtemperatur-Keilspalttests wurden die Proben zusätzlich an der zu beobachtenden Fläche per Hand poliert. Die Endpolitur erfolgte mit Diamantsuspension mit Maximalkörnung von  $1\ \mu\text{m}$ . Die AZT Proben wurden für den Poliervorgang in Epoxidharz eingebettet, da sich aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Komponenten ein starkes Relief beim Polieren ohne Einbettmittel ausbildete. Anschließend wurde das Epoxidharz im Acetonbad wieder entfernt. Am IEK-1 wurde die Proben für die Röntgendiffraktometrie in einem Kugelmörser aufgemahlen. Die nachfolgend in der Arbeit verwendete Probenbezeichnung ergibt sich aus folgendem Schema: Maximalkorngröße der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fraktion (A1 = 1mm, A200 = 200  $\mu\text{m}$ ), AZT (Bestandteile der Matrix AZT, AZ, AT; bei reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde das Feld ausgelassen), Sintertemperatur ( $^\circ\text{C}$ ), Probencharge (römische Zahl), Probennummer (arabische Zahl)  $\rightarrow$  z. B. A1AZT-1650-I-02.

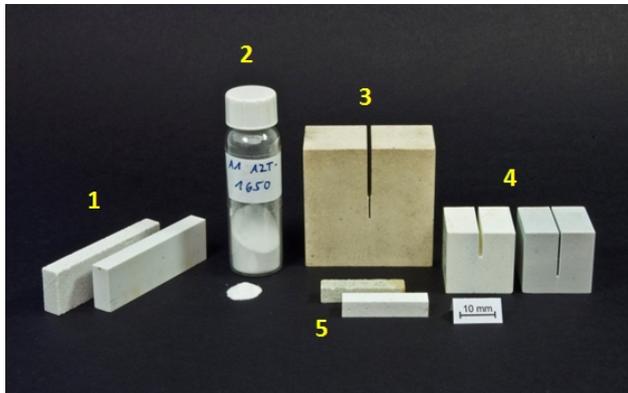


Abbildung 40: Übersicht verschiedener Probengeometrien für die Untersuchungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffen. 1 = Impulsanregungsverfahren, 2 = Röntgendiffraktometrie, 3 = Keilspalttest (Groß), 4 = Keilspalttest (Standard), 5 = Dilatometrie.

## 3.2 Alumina Werkstoffe

Ein weiterer fast reiner  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoff ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99\ \text{Gew}\%$ ) wurde zur Kalibrierung des Keilspalttests eingesetzt.

Die in Tabelle 5 aufgeführte Zusammensetzung wurde nach einem modifizierten Andreasenmodell [101] ermittelt. Dabei wurde der Verteilungsmodul  $n$  durch eine lineare Funktion ersetzt, wodurch für den Feinkornbereich ein  $n_{\min} = 0,4$  nahezu unabhängig vom  $n_{\max} = 0,5$  im Grobkornbereich definiert werden konnte. Die Rohstoffe wurden zunächst 1 min in einem Zwangsmischer trockengemischt, danach wurden der Binder Optapix PS17, das Press- und Gleitmittel Zusoplast WE53 sowie eine Lösung bestehend aus deionisiertem Wasser und 1,25% des Cellulosederivats Zusoplast C28 hinzugegeben und für weitere 5 min gemischt. Die Pressmassen wurden zu Normalsteinen mit einer Geometrie von  $250 \times 125 \times 55 \text{ mm}^3$  bei 80 MPa isostatisch verpresst, wobei sowohl bei 26 als auch bei 54 MPa entlüftet wurde. Anschließend wurden die Normalsteine bei  $1650^\circ\text{C}$  gesintert. Um den Dampfdruck des  $\text{CO}_2$  Gases, das beim Ausberennen der organischen Additive entsteht, möglichst gering zu halten, wurde bis  $800^\circ\text{C}$  eine Aufheizrate von 1 K/min eingestellt, anschließend wurde die Aufheizrate auf 2 K/min erhöht. Nach Erreichen von  $1650^\circ\text{C}$  wurde die Temperatur für 4 h gehalten, woraufhin die Ofentemperatur über freie Abkühlung auf Raumtemperatur gesenkt wurde. Aus den Normalsteinen wurden Stäbe mit einer Geometrie von  $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ , sowie Quader mit einer Geometrie von  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$  gesägt [103]. Ein weiterer Normalstein wurde im ZEA-1 bearbeitet, es wurden Quader mit einer Geometrie von  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$  mit und ohne Aussparung hergestellt. Die untersuchten Proben wurden mit dem Kürzel „A“ versehen. Zusätzlich wurde die Information über den ausgeführten Versuch (CT, L0, L1 oder L2; s. dazu Kap. 4.6 und 4.7) und die Probennummer angehängt.

Tabelle 5: Zusammensetzung der untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoffe [103].

Rohstoffe	Hersteller	Korngröße mm	Zusammensetzung Gew%
Alumina, T60/64	Almatis	0,5 - 1	25
		0 - 0,5	25
		0 - 0,2	40
		0 - 0,02	10
Summe			100
1,25%ige Zusoplast			
C28 Lösung	Zschimmer & Schwarz		0,5
Optapix PS17	„.“		3,0
Zusoplast WE52	„.“		1,0

### 3.3 MgO-C Werkstoffe

Bei den MgO-C Materialien handelt es sich um die bereits von Skiera [35] untersuchten Werkstoffe. In der vorliegenden Arbeit waren die Untersuchungen auf die Standardzusammensetzung mit 10 % C beschränkt (s. Tab. 6). Die Herstellung der Proben erfolgte nach industrieller Standardvorgehensweise. Zunächst wurden die Rohstoffe im Zwangsmischer für 1 Minute trockengemischt, für die Kohlenstoffbindung wurden ein Novolac Phenolharz und Hexamethylentetramin als Härter zugegeben. Es wurden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Höhe von 2 cm hergestellt. Der Druck betrug 100 MPa (uniaxial). Proben wurden bei 180 °C gehärtet und anschließend verkocht (im Koksbett bei 1000 °C für 5 h).

Tabelle 6: Zusammensetzung der Untersuchten MgO-C Werkstoffe [23].

Rohstoffe	Hersteller	Korngröße mm	Zusammensetzung Gew%
Schmelzmagnesia	Refratechnik	2 - 4	20,7
		1 - 2	33,3
		0 - 1	22,5
Sintermagnesia	Refratechnik	$\leq 0,071$	13,5
Graphit	Graphit Kropfmühl	$\geq 0,045$	10
Summe			100
Novolac flüssig	Momentive Specialty Company		2,2
Novolac Pulver			1,0
Härter			0,32
Al Grief	Hoesch Granueles		3,0

Für die Präparation der Querschliffe für die REM Untersuchungen wurden die Proben vor dem Sägen in Epoxidharz eingebettet, um eine weitere Schädigung möglichst zu vermeiden. Die Oberfläche des zu untersuchenden Querschliffs wurde vor der Weiterbearbeitung erneut in Epoxidharz eingebettet, da sich beim Schleifen von kohlenstoffhaltigen Werkstoffen aufgrund der unterschiedlichen Härten ein starkes Relief bildet, welches wiederum zu Ausbrüchen und Zerkratzen der Oberfläche führt. Beim Schleifen der Probe musste genau darauf geachtet werden den Materialabtrag möglichst gering zu halten, so dass die Oberfläche zwar frei liegt, die Poren und Risse aber noch mit Harz gefüllt sind.

### 3.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe wurden in der zweiten Projektphase entwickelt. Die Herstellung der Versätze erfolgte im ersten Schritt, wie für die MgO-C Versätze, nach industrieller Standardvorgehensweise, wobei die Zugabe von phosphordotiertem Silizium zwecks homogener Verteilung erst nach der Zugabe des Harzes erfolgte. Nach dem Mischprozess wurden Proben zu Normalsteinen mit einer Geometrie von 25 × 12 × 5,5 cm<sup>3</sup> verpresst. Der Pressdruck betrug 80 MPa (uniaxial). Anschließend wurden die Proben gehärtet und schrittweise auf 180 °C aufgeheizt ( $\xrightarrow{20 \text{ min}}$  85 °C, Haltezeit = 90 min  $\xrightarrow{30 \text{ min}}$  120 °C, Haltezeit = 120 min  $\xrightarrow{150 \text{ min}}$  180 °C, Haltezeit = 90 min) und zuletzt verkocht (im Koksbett bei 1000 °C für 5 h mit einer Aufheizrate von 3 K/min).

Tabelle 7: Zusammensetzung der Untersuchten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe [45].

Rohstoffe	Hersteller	Korngröße mm	Zusammensetzung	
			Gew%	Gew%
			A-C	A-Si-C
Schmelzkorund	Treibacher Industrie	0 - 0,2	29,1	29,1
Tabulartonerde	Almatis GmbH	0 - 0,6	38,9	38,9
Graphit (fein)	Graphit Kropfmühl	≤ 0,040	10	10
Graphit (grob)		≥ 0,071	10	10
metallisches Silizium	Elkem	≤ 0,150	6	5,5
phosphordotiertes Silizium	Silchem	≤ 0,064		0,5
Novolac flüssig	Mometive Specialty Company		2	2
Novolac Pulver			4	4
Summe			100	100
Härter			0,6	0,6

Für die Keilspalttests wurden Normalsteine in Quader mit Abmessungen von 40 × 40 × 20 mm<sup>3</sup> (mit Aussparung) oder 37,5 × 40 × 20 mm<sup>3</sup> (ohne Aussparung) am ZEA-1 gesägt und mit einer Kerbe versehen. Der Bezeichnung der Probenserie wurde (A-C oder A-Si-C) nach Untersuchung das Kürzel für das Experiment (CT, L0, L1 oder L2; s. dazu Kap. 4.6 und 4.7) und eine Probennummer angehängt.

## 4 Experimentelle Methoden

In der vorliegenden Arbeit lag der Fokus neben der Bestimmung temperaturabhängiger Eigenschaften mehrerer neu entwickelter Feuerfestwerkstoffe auch auf der Weiterentwicklung experimenteller Methoden. Hochtemperatur- (HT) Experimente wurden bis zu 1000 °C durchgeführt. Es wurde das Impulsanregungsverfahren (IET), 4-Punkt-Biegeversuche (4PKB) sowie Dilatometrie zur Bestimmung temperaturabhängiger physikalischer Eigenschaften eingesetzt. Phasenanalysen wurden mittels Röntgenbeugungsanalysen (XRD) durchgeführt. Ein weiterer wichtiger Punkt waren die Keilspalttests (KST) bei RT und auch bei erhöhten Temperaturen und die Erprobung verschiedener Lasteinleitungsrichtungen und damit auch die Verifikation anhand von Kompaktzugversuchen (CT). Aufheizthermoschocks wurden an der Elektronenstrahlanlage JUDITH 1 durchgeführt. Unterstützende Untersuchungen zur Beschreibung der Mikrostruktur und Thermoschockschädigung wurden am Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. In den folgenden Abschnitten wird ein Überblick über die eingesetzten experimentellen Methoden gegeben.

Ein Überblick über alle durchgeführten Experimente der bereits von Skiera [35] untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffe findet sich in Tabelle 8. Es wurden eine Reihe von Einzelmessungen durchgeführt, um den vorhandenen Datensatz zu vervollständigen und temperaturabhängige Effekte zu untersuchen. Des Weiteren wurden die Alumina und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffe zur Bestimmung der Bruchenergien mit verschiedenen Lasteinleitungsrichtungen eingesetzt (s. Tab. 10). Die Aufheizthermoschocktests an der JUDITH 1, die an den ebenso bereits von Skiera untersuchten  $\text{MgO-C}$  Werkstoffen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 11 aufgelistet.

## 4 Experimentelle Methoden

Tabelle 8: Übersicht der durchgeführten Untersuchungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffen.

Versuch	REM		XRD		Dilatometrie		IET	
	RT	RT	HT	HT	RT	RT	HT	
Probengeometrie in $\text{mm}^3$	Kompakt		Pulver	$25 \times 6 \times 5$	$45 \times 14 \times 6$	$45 \times 6 \times 5$	$45 \times 14 \times 6$	
A1-1500-I	-	-	-	1	-	-	-	
A1-1600-III	-	-	-	1	-	-	-	
A1-1650-I	-	-	-	-	-	-	1	
A200-1500-I	-	1	-	-	2	-	1	
A200-1600-I	-	1	-	-	2	-	1	
A200-1650-I	-	1	1	-	2	-	1	
A1AZT-1500-I	-	-	-	1	-	3	-	
A1AZT-1600-III	-	-	-	1	-	3	-	
A1AZT-1650-I	-	-	-	-	-	-	1	
A200AZT-1500-I	1	-	-	1	2	-	1	
A200AZT-1600-I	1	-	-	1	2	-	1	
A200AZT-1650-I	-	-	-	-	2	-	1	
A200AZ-1650-I	-	1	1	-	4	-	1	
A200AT-1650-I	-	-	-	-	4	-	1	

Tabelle 9: Übersicht der durchgeführten Untersuchungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffen (Fortsetzung Tab. 8).

Versuch	4 PKB			KST		CT
	RT	HT	RT	RT	HT	RT
Probengeometrie in $\text{mm}^3$	$45 \times 6 \times 5$	$45 \times 6 \times 5$	$20 \times 20 \times 20$	$40 \times 40 \times 20^*$	$20 \times 20 \times 20$	$40 \times 40 \times 20^{**}$
A1-1500-I	-	-	3	-	1	1
A1-1600-III	-	-	2	1	1	1
A1-1650-I	-	-	3	-	-	-
A200-1500-I	-	-	-	-	-	-
A200-1600-I	-	1	-	-	-	-
A200-1650-I	-	-	-	-	-	-
A1AZT-1500-I	3	1	-	-	-	-
A1AZT-1600-III	3	-	-	-	-	-
A1AZT-1650-I	-	-	-	-	-	-
A200AZT-1500-I	-	-	2	1	-	-
A200AZT-1600-I	-	-	3	1	-	-
A200AZT-1650-I	-	-	-	-	-	-
A200AZ-1650-I	-	-	-	-	-	-
A200AT-1650-I	-	-	-	-	-	-

RT = Raumtemperatur, HT = Hochtemperatur (bis 1000 °C)

Große KST Proben ( $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ ) waren mit der in Kapitel 4.6 beschriebenen Aussparung versehen. [\*] Lasteinleitung bei 35 mm. [\*\*] Lasteinleitung bei 37,5 mm.

Tabelle 10: Übersicht der durchgeführten Untersuchungen von Alumina und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffen. L0 = ohne Lasteinleitung, L1 = Lasteinleitungsrichtung 1, L2 = Lasteinleitungsrichtung 2 (Details in Kap. 4.6 und 4.7)

Versuch	KST			CT
	L0	L1	L2	
Lasteinleitung				
Probengeometrie in mm <sup>3</sup>	37,5×40×20*	40×40×20**	40×40×20***	40×40×20****
A	4	3	7	3
A-C-1	3	-	3	-
A-C-2	5	-	5	2
A-Si-C-1	5	-	-	-
A-Si-C-2	1	-	-	-

KST Proben CT, L1 und L2 waren mit der in Kapitel 4.6 beschriebenen Aussparung versehen. [\*] Bei der Probenserie A 40×40×20 mm<sup>3</sup>. [\*\*] Lasteinleitung bei 38,25 mm. [\*\*\*] Lasteinleitung bei 37 mm. [\*\*\*\*] Lasteinleitung bei 37,5 mm.

Tabelle 11: Übersicht der durchgeführten Thermoschocktests an MgO-C Werkstoffen.

Leistungsdichte mW/m <sup>2</sup>	Belastungsdauer ms	Probenanzahl	im REM untersucht
42	25	2	1
42	50	2	1
42	100	2	-
21	100	2	1

Es wurden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Höhe von 2 cm für die Tests verwendet.

## 4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Untersuchungen am Rasterelektromikroskop (REM) wurden zur Bildgebung und zur qualitativen (und quantitativen) Analyse der Elementzusammensetzung eingesetzt (vgl. Tab. 8 und 11). Durch Wechselwirkungen der Elektronen mit einer Oberfläche (s. Abb. 41) können zahlreiche Informationen über das Probenmaterial gewonnen werden. Die wichtigsten Informationsquellen sind Sekundär- und Rückstreuелеktronenkontrast (Topographie und Materialkontrast) sowie charakteristische Röntgenstrahlen (qualitative und quantitative Phasenanalyse) [104].

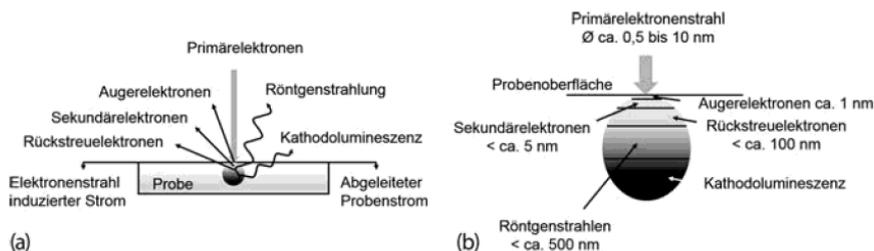


Abbildung 41: Wechselwirkungen Elektronenstrahl - Materie. a) Entstehung verschiedener Signaltypen. b) Anregungsvolumen des Elektronenstrahls (Anregungsbirne)[104].

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden am Gerät Leo 440 (Leo, Zeiss) durchgeführt. Für die AZT Proben wurden bereits getestete Keilspaltproben verwendet (s. Tab. 8). Die Untersuchungen der MgO-C Proben wurden an polierten Querschnitten der thermogeschockten Proben durchgeführt (s. Tab. 11).

## 4.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie wurde in der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung der AZT und AZ Proben bei RT sowie temperaturabhängig bis zu 1000 °C durchgeführt. Treffen Röntgenstrahlen auf einen Festkörper (es können Pulver- sowie Kompaktproben gemessen werden), wird ein Teil der Strahlung an der Netzebene gebeugt, während ein anderer Teil in die nächste Ebene durchdringt (s. Abb.42) .

Wenn der Weglängenunterschied (Gangunterschied), der an den verschiedenen Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt, tritt ein Interferenzmaximum auf. Dieser Fall wird mathematisch durch das Braggsche Gesetz [105] beschrieben:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) \quad (42)$$

Dabei ist  $n$  eine beliebige ganze Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $d$  der Netzebenenabstand und

$\Theta$  der Beugungswinkel.

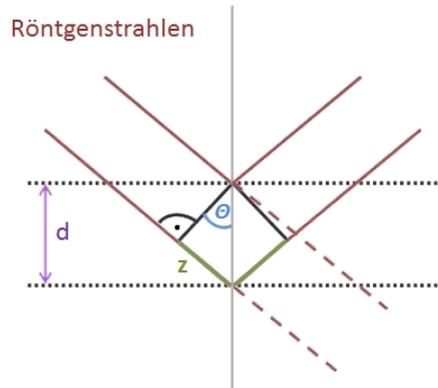


Abbildung 42: Schematische Darstellung zur Röntgenbeugung.  $z$  = Gangunterschied

Die Messungen für diese Arbeit wurden an den Geräten D4 ENDEAVOR, D8 ADVANCE (beide Bruker AXS GmbH, Deutschland) oder dem D5000 (Siemens AG, Deutschland) mit Hochtemperaturkammer durchgeführt.

Bei Raumtemperatur wurden die Untersuchungen an Kompaktproben durchgeführt wie sie auch für die Messungen am GrindoSonic Gerät verwendet wurden. Für temperaturabhängige Analysen wurden Pulverproben eingesetzt, da an dem genutzten Gerät keine Kompaktproben gemessen werden können (s. Tab. 8). Die Heizrate für den Hochtemperaturversuch betrug 360 K/h, bei den gewünschten Temperaturen wurde vor der Messung eine Haltezeit von 10 min abgewartet.

### 4.3 Dilatometrie

Die Ermittlung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde mittels eines Dilatometers am IEK-1 durchgeführt. Dazu wurde ein Schubstangendilatometer DIL402 C (Netzsch Gruppe, Deutschland) zur Messung der temperaturabhängigen Längenänderung (s. Abb. 43) verwendet. Messung und Auswertung erfolgte nach DIN 51045 [106]. Aus der temperaturabhängigen Längenänderung eines Materials kann der thermische

Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  über die folgende Beziehung bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dT} \quad (43)$$

$L$  ist die Ausgangslänge der Probe und  $dL/dT$  ist die Änderung der Länge mit der Änderung der Temperatur.

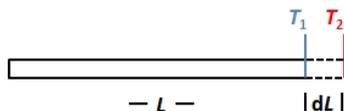


Abbildung 43: Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Längenänderung einer Probe der Länge  $L$ .  $T_2 - T_1 = dT$

Alle Experimente wurden mit Proben der Geometrie  $25 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$  durchgeführt (s. Tab. 8). Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von  $20 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, beim Abkühlen wurden die Experimente bei Erreichen von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  beendet. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug  $180 \text{ K/h}$ , mit einer Haltezeit von  $120 \text{ min}$  bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.4 Impulsanregungsverfahren

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls, des Schubmoduls und der Poissonzahl wurde das Impulsanregungsverfahren angewendet. Dieses Verfahren ist standardisiert nach ASTM E 1876-01 [107]. Das Impulsanregungsverfahren ist eine zerstörungsfreie Methode, bei der eine Probe durch einen mechanischen Impuls in Schwingung versetzt wird. Die Schwingungsantwort der Probe wird über ein Mikrophon aufgezeichnet und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Abbildung 44 zeigt einen schematischen Versuchsaufbau einer Testvorrichtung. Das Signal einer einzelnen Schwingungsmode stellt sich als gedämpfte Sinusschwingung dar (s. Abb. 45).

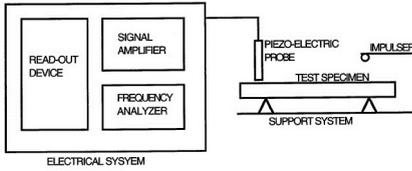


Abbildung 44: Schematische Darstellung der Testvorrichtung [108].

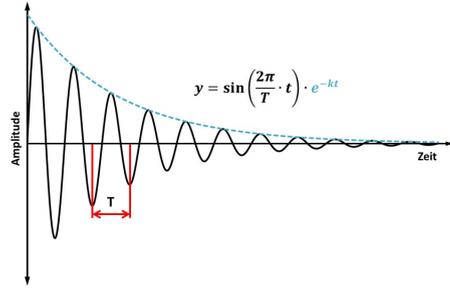


Abbildung 45: Gedämpfte Sinusschwingung.

Zur Bestimmung von E-Modul und Schubmodul müssen die Resonanzfrequenzen (1. Ordnung) der Biege- bzw. Torsionsschwingung bekannt sein. Diese wurden zunächst nach den in Abbildung 46 und 47 dargestellten Versuchsanordnungen für rechtwinkelige Proben bestimmt. Die Berechnung des E-Moduls erfolgte dann nach Gleichung:

$$E = 0,9465 \cdot \frac{m f_r^2}{b} \cdot \left(\frac{L}{t}\right)^3 \cdot T_1 \quad (44)$$

Der Schubmodul wurde über folgende Beziehung bestimmt:

$$G = \frac{4Lm f_t^2}{bt} \cdot \left(\frac{B_G}{1 + A_G}\right) \quad (45)$$

$m$  steht für die Masse der Probe,  $f_r$  und  $f_t$  sind die Resonanzfrequenzen der Biege- bzw. der Torsionsschwingung.  $L$ ,  $b$  und  $t$  beschreiben die Probengeometrie (Länge, Breite, Höhe) und  $T_1$  ist die Geometriekorrekurfunktion (abhängig von  $t/L$  und der Poissonzahl  $\nu$ ) für die Bestimmung des E-Moduls.  $A_G$  und  $B_G$  sind Geometriekorrekurfaktoren (abhängig von  $b/t$ ) für die Berechnung des Schubmoduls.

Die Poissonzahl wurde dann aus folgendem Zusammenhang von E-Modul und Schubmodul berechnet:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (46)$$

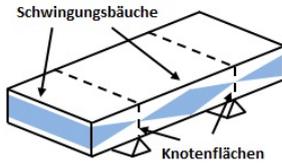


Abbildung 46: Empfohlene Lagerung einer rechteckigen Probe zur Bestimmung der Biegeschwingungsfrequenz.

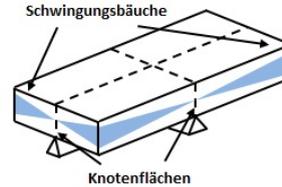


Abbildung 47: Empfohlene Lagerung einer rechteckigen Probe zur Bestimmung der Torsionsschwingungsfrequenz.

In der Praxis werden durch die stoßartige Beanspruchung einer Probe meistens mehrere Schwingungsmoden angeregt. Um die mittels Impulsanregungsverfahren gewonnenen Messdaten optimal nutzen zu können wurde die Auswertungsmethode erweitert. Dazu wurde ein LabVIEW-Programm entwickelt, das die komplette Abklingkurve (Zeitfenster ist variierbar) aufzeichnet und abspeichert. Somit kann jeder Datenpunkt auch nach der Messung noch einmal überprüft werden. Aus den gemessenen Abklingkurven kann über ein Analyseprogramm (hier wurde Origin (OriginLab, Northampton, MA) verwendet) mit einer Fast Fourier Transformation (FFT) das Frequenzspektrum berechnet werden. Um die verschiedenen Frequenzen aus dem Frequenzspektrum den Schwingungsmoden zuzuordnen, wurden bei RT einige Versuche mit einer starr (auf Stahlrollen) gelagerten Probe durchgeführt, um die unterschiedlichen Schwingungen möglichst zu isolieren.

In Abbildung 48 sind die Frequenzspektren einer reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Probe dargestellt, wie sie aus unterschiedlicher Probenlagerung und Anregungspunkten resultieren. Die Auswertung der Abklingkurven zeigt, dass durch die unterschiedliche Lagerung die verschiedenen Resonanzfrequenzen angeregt werden können. Damit kann zum einen der E-Modul zuverlässig auch nach der Messung verifiziert bzw. korrigiert werden und zum anderen können auch Schubmodul und Poissonzahl bestimmt werden. E-Modul und Poissonzahl wurden mittels Gleichung 44 und 46 berechnet. Da sie jeweils voneinander abhängen, wurden sie endgültig durch einen iterativen Prozess numerisch ermittelt. Zunächst wurden E-Modul und Schubmodul nach Gleichungen 44 und 45 berechnet, wobei die Poissonzahl festgelegt

wurde (0,2 - 0,3). Danach wurde die Poissonzahl nach Gleichung 46 berechnet und mit der berechneten Poissonzahl wiederum der E-Modul. Dieser Vorgang wurde beendet, sobald die Abweichung zwischen der Poissonzahl zweier aufeinander folgenden Iterationen  $\leq 0,001$  war (meist nach 3 Iterationszyklen).

Um die Biege- und Torsionsschwingungsfrequenz mit einer Messung zu bestimmen, eignet sich eine weiche Lagerung (Aluminiumsilikatwolle) der Probe mit Impuls und Signalaufnahme an der Probenecke, womit die Schwingungsbüuche für beide Schwingungsmoden getroffen werden (vgl. Abb. 46 und 47). Die Schwingungsantwort zeigt dann eine größere Anzahl von Resonanzfrequenzen (vgl. Abb. 49) verglichen mit den Experimenten, bei denen die Probe auf Stahlrollen gelagert wurden. Die richtige Zuordnung der Schwingungsmoden zu den gesuchten Frequenzen kann, wenn die Materialeigenschaften abgeschätzt werden können, über das Ausschlussprinzip erfolgen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Probengeometrien war zu beobachten, dass die Biegeschwingung fast immer die größte Amplitude aufwies (was der Probengeometrie geschuldet ist, nach ASTM Norm E 1876-01 [107] soll bei der Ermittlung der Biegeschwingung das Länge/Höhe-Verhältnis  $\geq 5$  sein).

Bei Messungen bei erhöhten Temperaturen kann die Probe aufgrund der Versuchsvorrichtung nicht beliebig gelagert werden. Außerdem sind Impulsgeber und Mikrophon vertikal zueinander positioniert, welches die Versuchsanordnung beschränkt. Wenn bei den temperaturabhängigen Untersuchungen auch der Schubmodul und die Poissonzahl gemessen werden sollte, wurde die Probenecke oberhalb des Impulsgebers bzw. unterhalb des Mikrophons platziert. Ein Problem bei der Durchführung mit den in dieser Arbeit verwendeten Probengeometrien war, dass die Probe aufgrund des geringen Eigengewichts durch den Impuls manchmal leicht verrutschte, was dazu führte, dass die Probe driftete. Verschoob sich der Anregungspunkt dadurch über den Randbereich der Probe hinaus, wurde diese nicht mehr angeregt und das Experiment musste abgebrochen werden. Wanderte der Anregungspunkt zu sehr in die Probenmitte, wurde die Intensität der Torsionsschwingung immer weiter abgeschwächt bzw. nicht mehr angeregt. Das führte dazu, dass die Messungen dann unvollständig waren und wiederholt werden mussten. Deshalb wurde bei den Experimenten, bei denen auch Schubmodul und Poissonzahl bestimmt werden sollte, die Anzahl der Einzelmessungen verringert. Die Aufzeichnung der Datenpunkte wurde von 5 K Schritten auf 20 K Schritte erhöht.

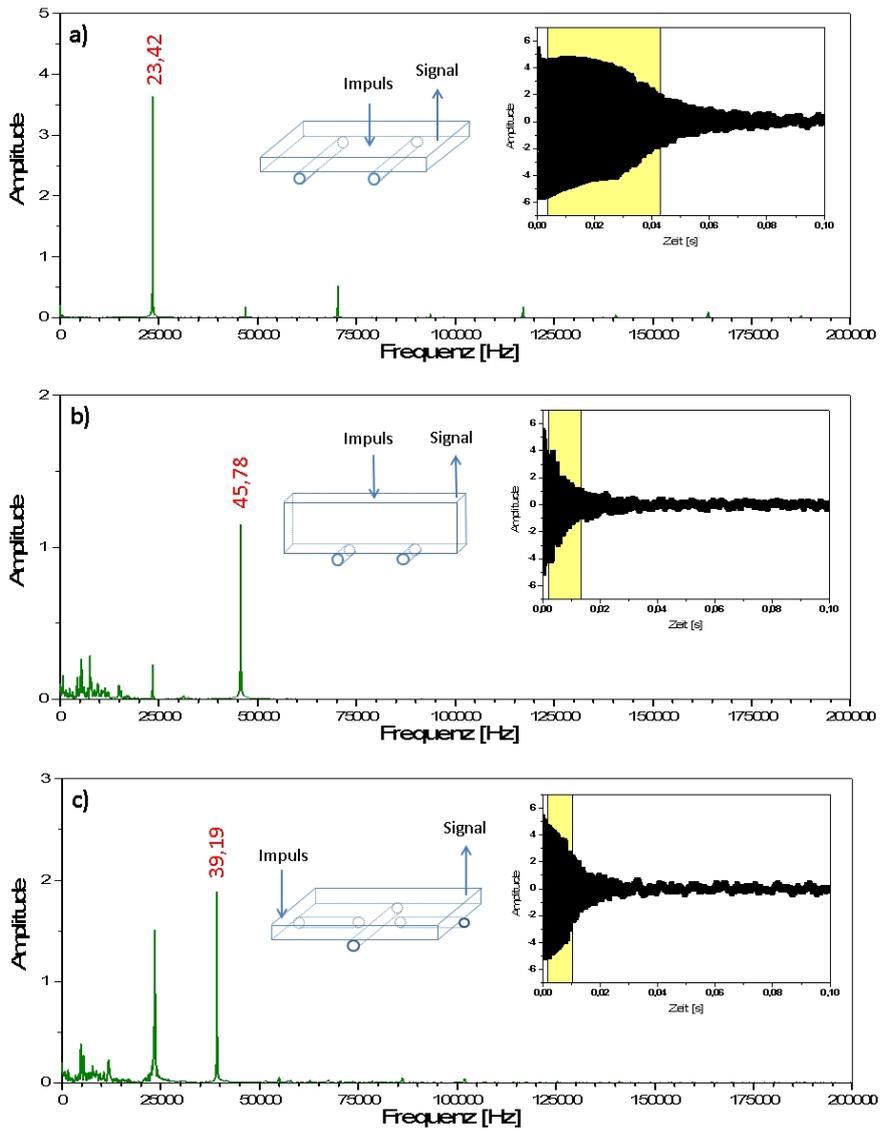


Abbildung 48: Frequenzspektren aus Fourier transformierten Abklingkurven von A1-1600. Die Proben wurden dabei auf Stahlrollen gelagert. a) Biegeschwingung in X-Richtung. b) Biegeschwingung in Y-Richtung. c) Torsionsschwingung in X-Richtung. Das gelb markierte Feld in den Abklingkurven zeigt den Bereich, aus dem das Frequenzspektrum berechnet wurde.

In Abbildung 49 sind zwei Frequenzspektren bei 1000 °C von jeweils einer A1-1650 und A1AZT-1650 dargestellt. Die Ausprägungen der Torsionsschwingungsfrequenzen sind dabei deutlich unterschiedlich, dies ist aber nicht als materialabhängiges Verhalten zu interpretieren, sondern resultiert aus den nicht-konstanten Anregungspunkten, weshalb die Intensität der Biege- und Torsionsschwingungsfrequenz über den Temperaturzyklus stark variiert.

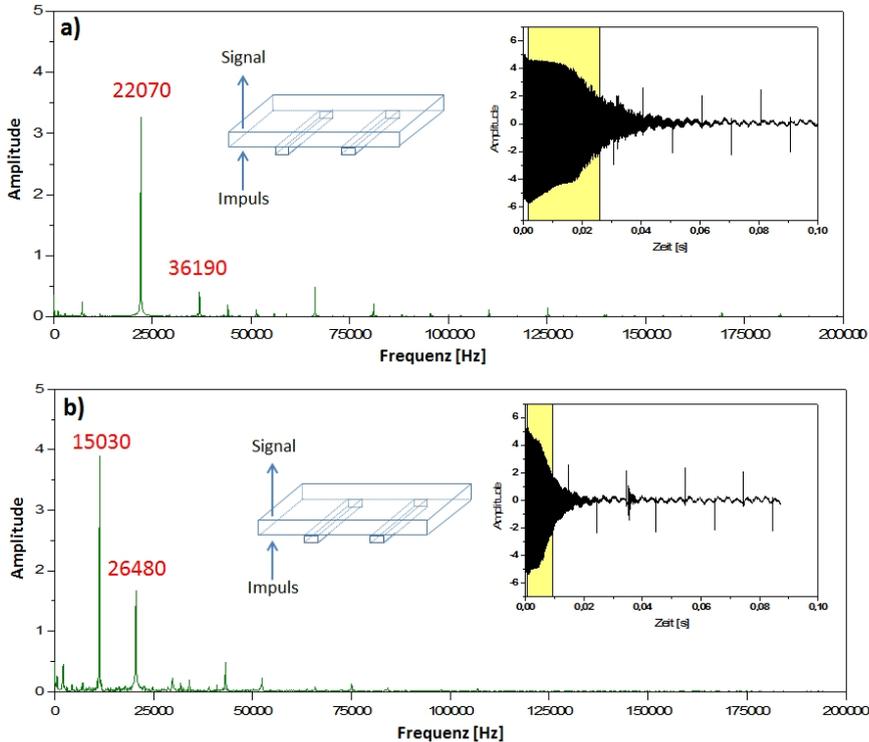


Abbildung 49: Frequenzspektren aus Fourier transformierten Abklingkurven bei 1000 °C. a) A1-1650. b) A1AZT-1650. Das gelb markierte Feld in den Abklingkurven zeigt den Bereich, aus dem das Frequenzspektrum berechnet wurde.

Für die Versuche in der vorliegenden Arbeit wurden das GrindoSonic Gerät (J.W. Lemmens N.V., Belgien) mit integriertem Widerstandsofen verwendet. Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von RT bis zu 1000 °C durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 300 K/h. Für die Bestimmung der dynamischen elastischen Eigenschaften wurden

quaderförmige Proben mit den Abmessungen  $45 \times 14 \times 6 \text{ mm}^3$  verwendet (s. Tab. 8). Datenpunkte wurden in einem Intervall zwischen 5 und 20 K aufgezeichnet.

## 4.5 4-Punkt-Biegeversuch

Eine weitere Methode zur Bestimmung der E-Moduln ist der 4-Punkt-Biegeversuch. Im Gegensatz zum Impulsanregungsverfahren wird das elastische Verhalten hier unter statischer Last ermittelt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 50 dargestellt. Die Belastung der Probe wird in der Regel kraftgeregelt ausgeführt, die Steigung  $\Delta F / \Delta d$  des linearen Bereichs der Last-Verschiebungskurve (s. Abb. 51) ist proportional zum E-Modul. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau wurde die Vertikalverschiebung auf der Seite der Stützrollen in der Probenmitte gemessen, damit ergibt sich der E-Modul aus folgender Gleichung [109]:

$$E = \frac{3L_S^3}{16bh^3} \cdot \frac{\Delta F}{\Delta d} \quad (47)$$

Dabei entspricht  $L_S$  dem Abstand zwischen den Stützrollen und  $b$  sowie  $h$  den Probenabmessungen (Breite bzw. Höhe).

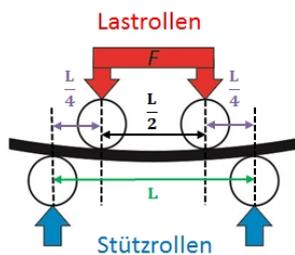


Abbildung 50: Schematische Darstellung eines 4-Punkt-Biegeversuchs.

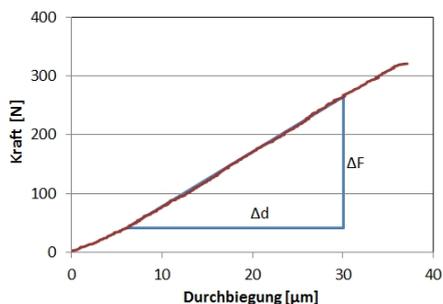


Abbildung 51: Beispiel einer Last-Durchbiegungskurve aus einem 4-Punkt-Biegeversuch von A1-1500.

Die Untersuchungen wurden in einer elektromechanischen Universalprüfmaschine Typ

Instron 1362 mit digitaler Fast Track 8800 - Regelung durchgeführt. Die Wegmessung erfolgte über einen analogen Messtaster (Solartron Metrology, Messbereich  $\pm 1000 \mu$ , Messprinzip Linear Variabler Differential Transformator). Für die Kraftmessung wurde eine Kraftmessdose (Lebow, Messbereich  $\pm 1000$  N, Genauigkeit 0,025 %) verwendet. Die Temperaturmessung wird mittels eines Thermoelements Typ B durchgeführt, zur Überwachung und Aufzeichnung der Temperatur in Probennähe wurde zusätzlich ein K-Typ Thermoelement eingesetzt.

Für die Tests wurden Proben mit einer Geometrie von  $45 \times 6 \times 5 \text{ mm}^3$  verwendet (s. Tab.8). Die Belastung wurde kraftgeregelt aufgebracht mit einer Geschwindigkeit von 100 N/min. Bei temperaturabhängigen Untersuchungen wurde eine Aufheizrate von 480 K/h gewählt. Bei Erreichen der gewünschten Temperatur wurde eine Haltezeit von mindestens 30 min abgewartet, um ein thermisches Gleichgewicht einzustellen. Zur Bestimmung des E-Moduls wurden jeweils 3 Last-Verschiebungskurven aufgezeichnet, der E-Modul wurde dann nach Gleichung 47 aus der zweiten und dritten Kurve berechnet, um den Einfluss von Setzeffekten möglichst gering zu halten.

## 4.6 Kompaktzugversuch

Der Versuchsaufbau des Kompaktzugversuchs, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde ist in Abbildung 52 dargestellt. Er entspricht dem Versuchsaufbau von Skiera [35] und Skiera et. al [36]. Die Probe wird zwischen den beiden Kraftübertragungsstäben eingespannt (s. Abb. 53), dabei dient der untere Teil des Zuggestänges zur Fixierung, die Belastung der Probe wird nur über das Verfahren des oberen Teils ausgeübt. Die Versuche wurden an der Spindelprüfmaschine Instron 5567 (Digitale Regeltechnik DOLI EDC 220) durchgeführt, die Kerbaufweitung wurde mittels eines dehnungsmessstreifenbasierten Extensometers vom Typ INSTRON 2620-603 (Messbereich  $\pm 1$  mm, Linearität 0,15 %) gemessen. Mit einer Kamera Basler A 402k (mit Nikon Teleobjektiv, Brennweite 28 - 200 mm) wurden zur Visualisierung des Rissfortschritts Bilder während des Versuchs aufgenommen. Die anschließende Berechnung der Brucharbeit und Thermoschockparameter aus den Last-Verschiebungskurven erfolgte nach den in den Kapiteln 2.2.2 und 2.3 beschriebenen Vorgehensweisen.

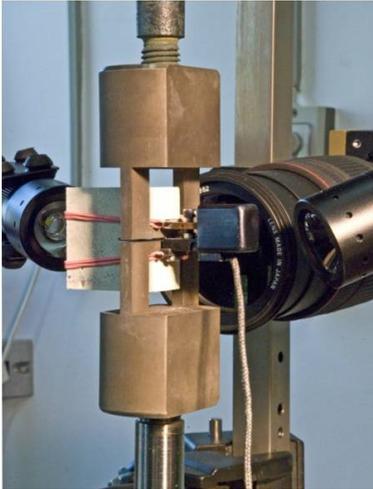


Abbildung 52: Versuchsaufbau des Kompaktzugversuches mit Kamera und Beleuchtung.

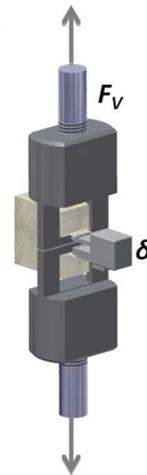


Abbildung 53: Schematische Darstellung des Kompaktzugversuches.  $F_V$  = Vertikalkraft,  $\delta$  = Kербöffnung

Die Versuche wurden an Proben mit einer Geometrie von  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ , die mit einer Aussparung von  $10 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$  versehen waren, durchgeführt (s. Tab. 9). Links und rechts neben der Aussparung wurden zwei 0,2 mm tiefe Kerben eingebracht, die zur Anbringung des Extensometers dienen.

### 4.7 Keilspalttest

Keilspalttests wurden in dieser Arbeit sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei erhöhten Temperaturen durchgeführt; dafür wurden unterschiedliche Versuchsstände verwendet. Bei Raumtemperatur wurde der Versuchsaufbau von Skiera [35] übernommen und die Möglichkeiten der Lasteinleitung variiert.

#### 4.7.1 Durchführung des Keilspalttests bei RT

In dieser Arbeit wurden mehrere neue Varianten zur Durchführung des Keilspalttests bei RT untersucht mit dem Ziel, den Keilspalttest auch für deutlich kleinere Probengeometrien (in der vorliegenden Arbeit wurden Proben mit Abmessungen von  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$  bis zu  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$  getestet) anwendbar zu machen. Die Reduzierung der Probengröße bringt einige Vorteile mit sich: Zum einen werden deutlich geringere Kräfte für den Rissfortschritt benötigt, zum anderen sind die kleineren Proben leichter zu handhaben. Das Verfahren wird dadurch vereinfacht und der Zeitaufwand für die Testreihen deutlich verringert. Des Weiteren kann durch die Verkleinerung der Proben Material eingespart werden. Ein Nachteil kann u. U. die kleine Ligamentfläche sein, daher wurden in dieser Arbeit nur Materialien mit einem Maximalkorn  $\leq 1 \text{ mm}$  getestet. Die eingesetzten Methoden sind in Abbildung 54 dargestellt und in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

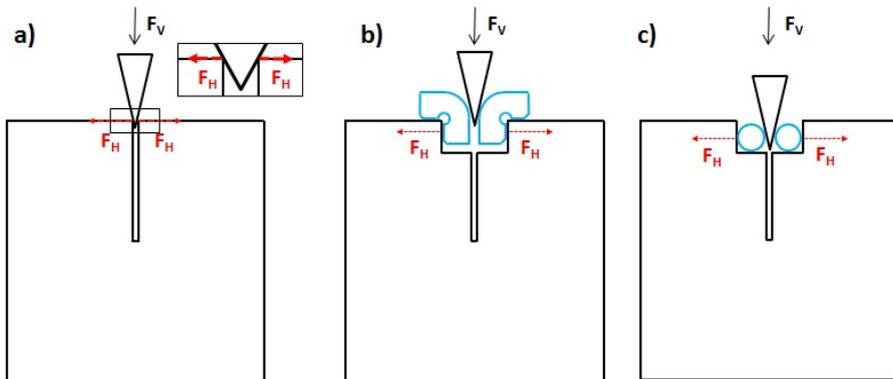


Abbildung 54: Schematische Darstellung der verschiedenen, in dieser Arbeit angewendeten Varianten des Keilspalttests. a) ohne Lastleitvorrichtung nach Skiera [35] b) Lastleitung über zwei eingelegte Winkel mit abgerundeten Kontaktflächen c) Lastleitung über 2 nicht bewegliche Rollen.

Alle RT-Versuche wurden - wie der Kompaktzugtest - an der Spindelprüfmaschine Instron 5567 (Digitale Regeltechnik DOLI EDC 220) durchgeführt. Die Vertikalkraft wurde mit einer 10 kN Kraftmessdose (Instron, Genauigkeit  $\pm 0,5\%$  bis  $1/100$  des Messbereichs) gemessen. Die Messung der Kerbaufweitung erfolgte über 2 Digitaltaster des Typs DT2S (Solartron, Messbereich  $\pm 1 \text{ mm}$ , Auflösung  $0,122 \mu\text{m}$ , Genauigkeit  $0,1\%$  des Messwerts).

Die Beobachtung des Rissfortschritts erfolgte ebenfalls mit der Kamera Basler A 402k (mit Nikon Teleobjektiv, Brennweite 28 - 200 mm). Die Berechnung der Brucharbeit,  $R$ -Kurven und Thermoschockparameter aus den Last-Verschiebungskurven erfolgte nach den in den Kapiteln 2.2.2, 2.2.3 und 2.3 beschriebenen Vorgehensweisen.

### 4.7.1.1 Keilspalttest ohne Lasteinleitungsvorrichtung

Skiera [35] entwickelte in seiner Arbeit eine Testvorrichtung für würfelförmige Proben mit einer Geometrie von  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$  (s. Abb. 56) und verzichtete dabei komplett auf eine Lasteinleitungsvorrichtung, um die Ligamentfläche nicht noch weiter zu verkleinern. Die sehr geringe Probengeometrie wurde gewählt, um Tests mit einer in-situ Rissbeobachtung im REM zu ermöglichen, was die Probengröße aber erheblich limitierte. Zusätzlich wurde auf das Einbringen von seitlichen Führungskerben verzichtet, um die Rissbeobachtung an der Probenoberfläche zu erlauben.

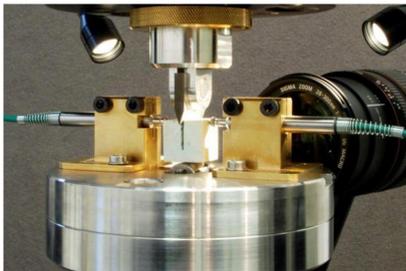


Abbildung 55: Versuchsaufbau des Kompaktzugversuches mit Kamera und Beleuchtung.

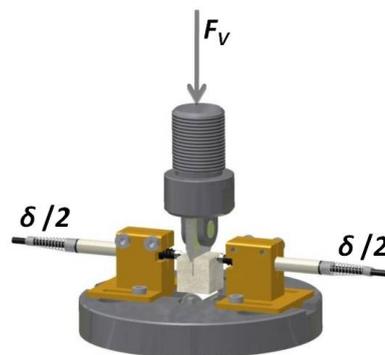


Abbildung 56: Schematische Darstellung des Keilspalttests nach Skiera [35].

Ein Vorteil dieser Geometrie ist auch der geringe Präparationsaufwand, da die Würfel nur noch mit der Starterkerbe versehen werden müssen. Das Fehlen der Lasteinleitungsvorrichtung führt aber auch zu einem nicht vernachlässigbaren Einfluss der Reibung zwischen Probe und Keil, die durch diese eigentlich minimiert werden sollte, deshalb mussten alle Kraftwerte reibungskorrigiert werden. Ein Reibungseinfluss wurde in der Dissertation von Skiera [35] bestimmt, dazu wurden die Last-Verschiebungskurven eines Keilspalttests mit

der eines Kompaktzugtests verglichen (s. Abb. 57). Mit dem von Skiera [35] bestimmten Reibungseinflussfaktor  $f$  (vgl. Gl. 30) ergibt sich die reibungskorrigierte Horizontalkraft für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffe:

$$F_H = 0,24 \cdot \frac{F_M}{2 \cdot \tan(\beta/2)} \quad (48)$$

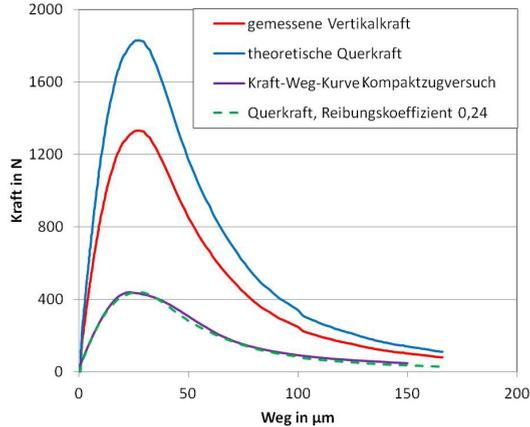


Abbildung 57: Reibungskorrektur der Last-Verschiebungskurven nach Skiera [35].

Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass die von Skiera eingeführte Methode für Materialien mit z. B. schlechten Kornbindungseigenschaften nicht erfolgreich angewendet werden kann (vgl. Kap. 5.2.2.1). Deshalb wurden zwei einfache Lasteinleitungsrichtungen eingesetzt, um den direkten Kontakt zwischen Probe und Keil zu vermeiden.

Für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffe wurden hauptsächlich Proben mit Abmessungen von  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$  untersucht. Einzelne Messungen wurden an großen Proben mit Abmessungen von  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$  (s. Tab. 9). Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Proben wurden mit einer relativen Kerbtiefe von  $a/W = 0,7$  getestet, da bei geringeren Kerbtiefen das Risswachstum nicht mehr stabil verläuft. Die Variation der Bruchfläche erfolgte deshalb über die Probengröße. Bei den AlAZT-Werkstoffen wurde stabiles Risswachstum auch bei geringeren Kerbtiefen erreicht, weshalb die Kerbtiefe variiert ( $a/W = 0,4 - 0,7$ ) wurde.

Die Alumina Werkstoffe wurden mit einer Probengeometrie von  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$  mit relativer Anfangsriszlänge von 0,7 getestet (s. Tab. 10).

Für die  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffe wurden Proben mit einer Geometrie von  $37,5 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$  hergestellt, damit stimmte die Position der Lasteinleitung bei den Versuchen ohne Lasteinleitungsrichtung mit der der Kompaktzugversuche überein, was für die Kalibrierung bezüglich des Reibungseinflusses von Vorteil war (s. Tab. 10).

### 4.7.1.2 Lasteinleitungsrichtung 1

Die erste Variante der Lasteinleitungsrichtung besteht aus zwei einlegbaren Winkeln mit abgerundeter Oberfläche (s. Abb. 58). Für diese Methode wurde auf die Probengeometrie, die auch für die Kompaktzugtests eingesetzt wurde, zurückgegriffen ( $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ ), da eine Aussparung notwendig ist und die Ligamentfläche nicht noch weiter verkleinert werden sollte. Um eine optimale Auflage zu gewähren und Verkantungen zu vermeiden, wurden die beiden Winkel mit einer runden Aussparung versehen, sowie die Enden des Auflagenbereiches gefast (s. Abb. 59). Die abgerundete Oberfläche wurde poliert, um die Reibung zu verringern, für die Endpolitur wurde eine  $1 \mu\text{m}$  Diamantsuspension verwendet.

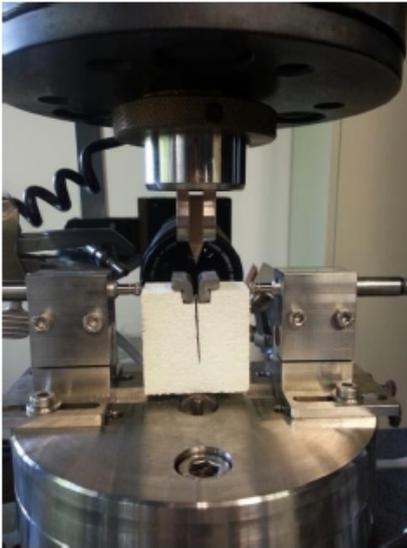


Abbildung 58: Versuchsaufbau des Keilspalttests mit Lasteinleitung 1.

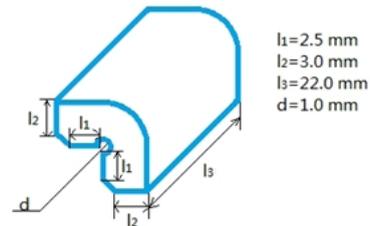


Abbildung 59: Zubehör für die Lasteinleitung 1 mit Geometrien.

Die Idee dieser Vorrichtung basiert auf dem ersten Lasteinleitungskonzept von Tschegg (vgl. Abb 34b). Der Unterschied ist zum einen die abgerundete Oberfläche, womit die Kontaktfläche zwischen Keil und Winkel auch während der Kerbaufweitung konstant bleibt. Zum anderen wurde die Auflagefläche der Winkel mit einer runden Aussparung versehen und an den Enden gefast, um eine möglichst gute Auflage zu erreichen. Der Vorteil liegt nicht nur in der Verringerung der Reibung, sondern auch darin, dass die Kraft hier über eine größere Fläche übertragen wird, womit auch eventuelle Einflüsse durch Deformation vermieden werden können.

#### 4.7.1.3 Lasteinleitungsvorrichtung 2

Als zweite Methode wurde eine von der Umsetzung her sehr einfache Methode gewählt. Es wurde wie bei der Lasteinleitungsvorrichtung 1 die Probengeometrie der Kompaktzugproben verwendet. Es wurden zwei Stahlrollen mit einem Durchmesser von 4 mm in die Aussparung eingelegt, zwischen denen der Keil geführt wird (s. Abb. 60). Im Gegensatz zu der üblich verwendeten Methode sind die beiden Stahlrollen hier fixiert, was

dazu führt, dass die Reibung nicht von vornherein vernachlässigt werden kann (vgl. Kap. 2.5). Das Einsetzen von beweglichen Rollen war aufgrund der geringen Probenabmessung nicht möglich.

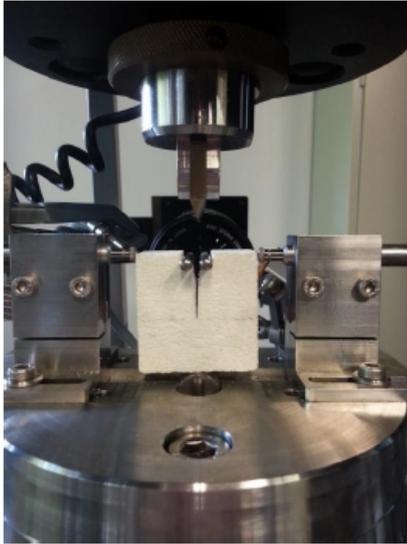


Abbildung 60: Versuchsaufbau des Keilspalttests mit Lasteinleitung 2.



$L=40\text{ mm}$   
 $d=4\text{ mm}$

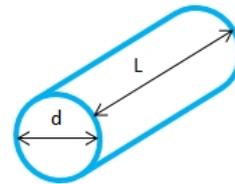


Abbildung 61: Zubehör für die Lasteinleitung 2 mit Geometrien.

### 4.7.2 Durchführung des Keilspalttests bei erhöhten Temperaturen

Für die Durchführung des Keilspalttests bei erhöhten Temperaturen wurde eine Belastungsvorrichtung in der auch für die 4-Punkt-Biegeversuche verwendeten elektromechanischen Universalprüfmaschine Typ Instron 1362 mit digitaler Fast Track 8800 - Regelung eingebaut (s. Abb. 62). Kraft-, Weg- und Temperaturregelung erfolgten wie in Kap. 4.5 beschrieben. Die Ofenvorrichtung war mit einem Fenster ausgestattet, so dass mit einem Fernbereichsmikroskop während des Versuchs Bilder der Probe aufgenommen werden konnten. Es konnten maximal 30 Bilder/Minute aufgenommen werden, die Bildnummern wurden mit Hilfe einer LabVIEW-Anwendung mit den Vertikalkraftdaten synchronisiert. Die Kerbauflerung wurde nachträglich mit einem Bildbearbeitungsprogramm bestimmt, wobei die Auflösung  $1,68\text{ }\mu\text{m}/\text{Pixel}$  betrug. Es wurde ein Keramikkeil mit einem Winkel von  $20^\circ$  verwendet.



Abbildung 62: Versuchsaufbau für den Keilspalttest bei erhöhten Temperaturen mit Detailansicht.

## 4.8 Aufheizthermoschock mittels Elektronenstrahl

Untersuchungen der Schädigung durch einen Aufheizthermoschock wurden an den Elektronenstrahlanlagen JUDITH 1 & 2 (*Juelich Divertor Test Facilities in the Hot Cells*) durchgeführt. Diese Anlagen werden u. a. zur Untersuchung des Thermoschockverhaltens von Werkstoffen für den Einsatz in Fusionskraftwerken eingesetzt [110–113]. Die Anwendung im Bereich der Feuerfestmaterialien erfolgte bereits erstmals im Rahmen der 1. Projektphase des SPP 1418: „FIRE“ [80, 114].

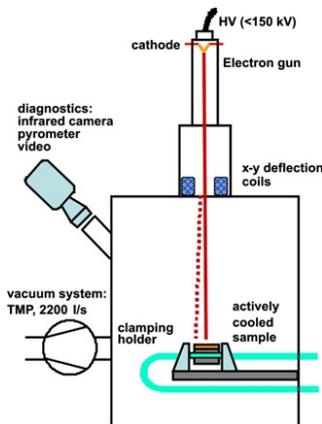


Abbildung 63: Schematische Darstellung der Elektronenstrahlanlage JUDITH 1 [115].

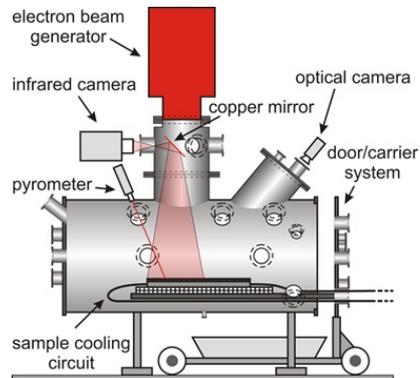


Abbildung 64: Schematische Darstellung der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 [116].

Der Aufbau der beiden Elektronenstrahlanlagen ist schematisch in den Abbildungen 63 und 64 dargestellt. Die Anlagen bestehen aus einer Elektronenkanone, einer Vakuumkammer und verschiedenen Geräten zur Datenaufzeichnung (Thermokamera, Pyrometer, optische Kamera). Die Proben befinden sich in der Vakuumkammer. Dort wird ein Vakuum von  $10^{-4}$  mbar erreicht. Um den Thermoschock aufzubringen, werden die Proben mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Die Parameter Beschleunigungsspannung und Strahlstrom können dabei variiert werden, unterliegen aber in beiden Anlagen gewissen Grenzbereichen (s. auch Tab.12).

Tabelle 12: Geräteparameter der Elektronenstrahlanlagen JUDITH 1 & 2 [115, 116].

		JUDITH 1	JUDITH 2
Beschleunigungsspannung	[kV]	$\leq 150$	40 - 60
Strahlstrom	[mA]	$\leq 400$	$\leq 3300$
Strahldurchmesser	[mm]	1	3
Pulsdauer (ohne Rampe)	[ms]	1 - 100	0,005 - $\infty$
Pulsdauer (mit Rampe)	[ms]	100 - $\infty$	
Max. belastbare Fläche	[cm <sup>2</sup> ]	$10 \times 10$	$40 \times 40$
Scanfrequenz	[kHz]	0 - 100	-

Ein weiterer Unterschied der beiden Geräte liegt in der Strahlführung. Im Fall der JUDITH 1 ist der Weg des Elektronenstrahls innerhalb einer definierbaren quadratischen Flächen vorgegeben. Abhängig von der Belastungszeit ergibt sich dann das in Abbildung 65a dargestellte Belastungsmuster. Bei der Anlage JUDITH 2 ist die Strahlführung deutlich flexibler, hier kann innerhalb der maximal belastbaren Fläche jeder Punkt mit zugehöriger Belastungsdauer einzeln definiert werden. Für die Versuche in der vorliegenden Arbeit wurde das in Abbildung 65b dargestellte Belastungsmuster genutzt, um bei einem Strahldurchmesser von  $\sim 3$  mm eine möglichst homogene Temperaturverteilung zu erreichen.

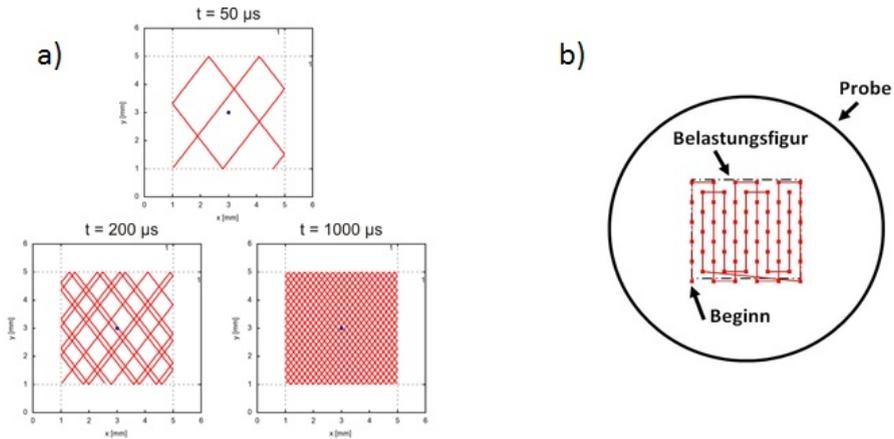


Abbildung 65: Belastungsmuster der Elektronenstrahlanlagen a) JUDITH 1 für verschiedene Belastungsdauern b) JUDITH 2 (die Belastungsdauer pro Punkt beträgt hier  $5 \mu\text{s}$ ).

Die Ergebnisse an der JUDITH 2 offenbarten einige Probleme hinsichtlich der kontrollierten Aufbringung der Thermoschockbelastung. Da in der vorliegenden Arbeit keine komplexen Belastungsmuster nötig waren, war die Anwendung der JUDITH 1 eine vielversprechende Alternative zur Erprobung von Aufheizthermoschocks an Feuerfestmaterialien.

#### 4.8.1 Optimierung der Temperaturbestimmung

Die Temperaturbestimmung erfolgte zum einen durch eine direkte Messung mittels Einfarbepyrometer und zum anderen über eine Simulation. Der Emissionsgrad von MgO-C wurde von Skiera [35] über Kalibration mit einem Thermoelement auf  $\epsilon = 0,8$  festgelegt.

Bei einem Einfarbepyrometer wird die Strahlungsintensität bei einer definierten Wellenlänge gemessen, diese kann dann bei bekanntem Emissionsgrad der Temperatur zugeordnet werden. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Emissionsgrad kann aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz [117] abgeleitet werden:

$$T_{BB}^4 \cdot 1 = T_{Probe}^4 \cdot \epsilon_{Probe} \quad (49)$$

Dabei entspricht  $T_{BB}$  der Temperatur bei einem Emissionsgrad von 1 (solche Körper werden auch Black Bodies genannt). Aufgrund der gegebenen Abhängigkeit von Temperatur und Emissivität wirkt sich ein Fehler bei der Bestimmung der Emissivitäten nur geringfügig auf die Temperaturberechnung aus. Im vorliegenden Fall würde eine Abweichung von  $0,8 \pm 0,1$  zu einem Fehler der Temperatur von  $\leq 4\%$  führen.

Die Simulation wurde mit demselben Model und Eingangsdaten wie in der Arbeit von Skiera [35] durchgeführt. Es wurde das Finite-Elemente-Methode (FEM) Programm „ANSYS“ (ANSYS® Workbench™ 2.0 Framework, Version 14.0.0) verwendet. Zur Berechnung des Temperaturfeldes wurde eine thermische transiente Analyse durchgeführt. Dafür wurden die Materialparameter Dichte, thermische Leitfähigkeit, spezifische Wärme sowie der Emissionsgrad benötigt (von Skiera [35] übernommen).

Bei Leistungsdichten von  $42 \text{ MW/m}^2$  tritt eine deutliche Diskrepanz zwischen gemessener und simulierter Temperatur auf, die mit zunehmender Belastungsdauer größer wird, wohingegen bei verringerter Leistungsdichte die Resultate beider Methoden übereinstimmende Werte liefern (s. Abb. 66). Durch eine genaue Betrachtung der zeitlichen Entwicklung des Probenstroms konnten diese unterschiedlichen Ergebnisse erklärt werden. So zeigte sich, dass der Probenstrom bei hoher Leistungsdichte nicht über den gesamten Belastungszeitraum konstant war, sondern nur Anfangs ein kurzes Plateau aufweist woraufhin ein langsames Absinken erfolgte (s. Abb. 67a). Bei verringerter Leistungsdichte hingegen war der Verlauf des Probenstroms über die gesamte Belastungsdauer konstant (s. Abb. 67b). Das nicht konstante Verhalten des Probenstroms führt zu einer Überschätzung der Leistungsdichte bei der Simulation, da die angegebenen  $42 \text{ MW/m}^2$  im Experiment nicht erreicht werden. Weil die Länge des Anfangsplateaus und auch der Abfalls des Probenstroms unabhängig von der Belastungsdauer sind, steigt die Abweichung von theoretischer und realer Leistungsdichte mit steigender Belastungsdauer und damit auch die Diskrepanz zwischen Messung und Simulation. Bei zeitlich konstantem Verlauf des Probenstroms wurde eine gute Übereinstimmung von Messung und Simulation erreicht, weshalb die Pyrometermessung als verlässlich eingeschätzt werden kann und zur Interpretation der Schädigung herangezogen wurde.

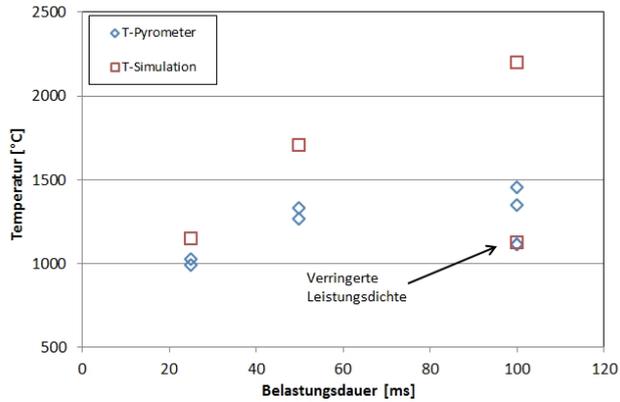


Abbildung 66: Vergleich der Ergebnisse der Temperaturbestimmung mittels Pyrometermessung und Simulation.

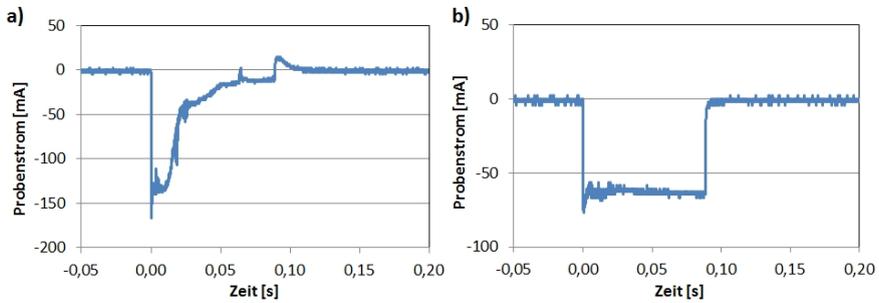


Abbildung 67: Zeitlicher Verlauf des Probenstroms bei einer Belastungsdauer von 100 ms a) Leistungsdichte  $42 \text{ MW/m}^2$ . b) Leistungsdichte  $21 \text{ MW/m}^2$ .

Als eine mögliche Ursache für den nicht konstanten Verlauf des Probenstroms kann angenommen werden, dass sich beim Elektronenbeschuss die Oberfläche der Probe elektrisch auflädt, was zur Reflektion weiterer eintreffender Elektronen führen könnte. Da sich dieser Effekt zeitlich verstärkt, steigt der Anteil der reflektierten Elektronen über die Belastungszeit an, wodurch die kontinuierliche Abnahme des Probenstroms erklärt werden kann.



# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 AZT Werkstoffe

Die AZT Werkstoffe wurden bereits in der ersten Projektphase hinsichtlich ausgesuchter thermomechanischer Eigenschaften charakterisiert (vgl. Kap. 2.1.2.1). In der vorliegenden Arbeit wurden diese Untersuchungen fortgeführt, hierbei wurde der Schwerpunkt auf die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur gelegt. Zum Vergleich wurden die meisten Untersuchungen auch für reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeführt, welches mit der gleichen Korngrößenverteilung und Prozessroute hergestellt wurde.

### 5.1.1 Mikrostruktur

Mikrostrukturuntersuchungen wurden an den A1 und A1AZT Serien bereits in der Arbeit von Skiera [35] durchgeführt. Ergänzende Untersuchungen der Mikrostruktur wurden an Proben der Serie A200AZT-1500 und A200AZT-1600 vorgenommen.

In Abbildung 68 sind die REM Aufnahmen der A200AZT-1500 und A200AZT-1600 Proben dargestellt. Wie bereits von Skiera bei den A1 und A1AZT Werkstoffen beobachtet, wächst die Größe der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Körner mit steigender Sintertemperatur. Die untersuchten Proben zeigen ein poröses Gefüge. Anhand der unterschiedlichen Intensitäten der Rückstreuielektronen (hell = hohe mittlere Ordnungszahl, dunkel = niedrige mittlere Ordnungszahl) konnten drei Bereiche unterschieden werden: 1.  $\text{ZrO}_2$ -reich (weiß im Rückstreubild), 2.  $\text{TiO}_2$ -reich (hellgrau im Rückstreubild) und 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (grau im Rückstreubild). Die  $\text{ZrO}_2$ -reichen und  $\text{TiO}_2$ -reichen Phasen liegen zwischen den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Körnern entlang der Korngrenzen. Beim Sintern können sich in diesen Bereichen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (vor allem bei der Bildung

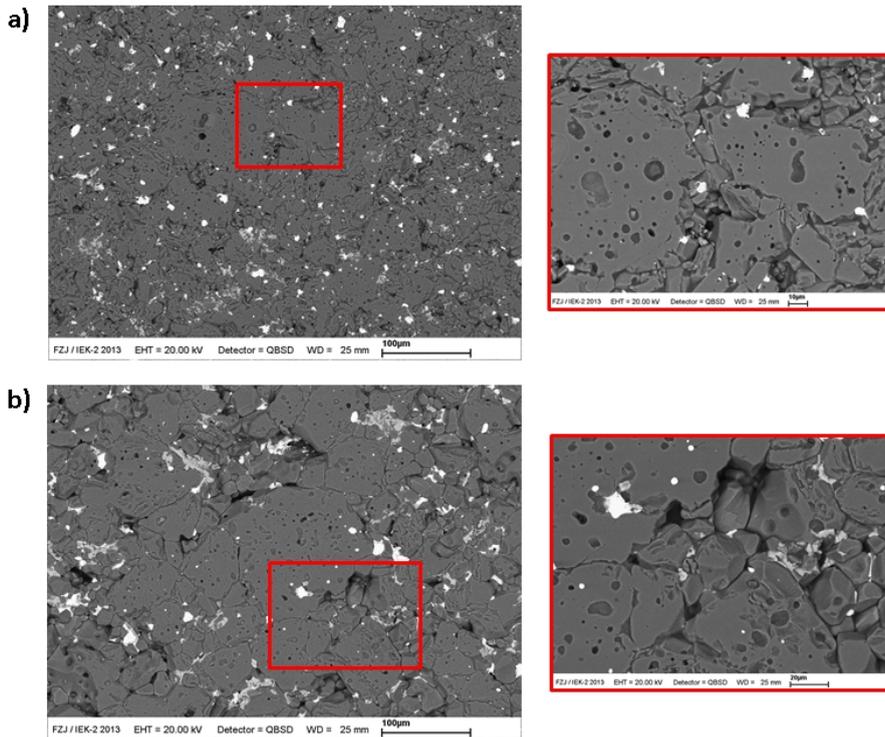


Abbildung 68: Mikrostrukturübersicht und Detailaufnahmen. a) A200AZT-1500. b) A200AZT-1600.

von  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) Mikrorisse bilden, was in einer verbesserten Thermoschockbeständigkeit resultiert [6].

Mittels einer EDX Analyse wurde die Zusammensetzung der drei verschiedenen Bereiche bestimmt (s. Abb. 69). Im  $\text{ZrO}_2$ -reichen Bereich konnte zusätzlich Ti nachgewiesen werden, welches vermutlich durch den Sinterprozess im  $\text{ZrO}_2$  gelöst wurde. Der nominell  $\text{TiO}_2$ -reiche Bereich weist einen großen Anteil an Al auf, ob es sich dabei jedoch tatsächlich um eine  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ -reiche Phase handelt, ist äußerst ungewiss, da aufgrund der sehr kleinen Strukturen der zu analysierende Bereich möglicherweise kleiner als der Messbereich (Anregungsbirne) war, womit die umgebenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Körner die Messung „verfälscht“ haben könnten. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiche Bereich weist keinerlei Mischphasen oder Verunreinigungen auf.

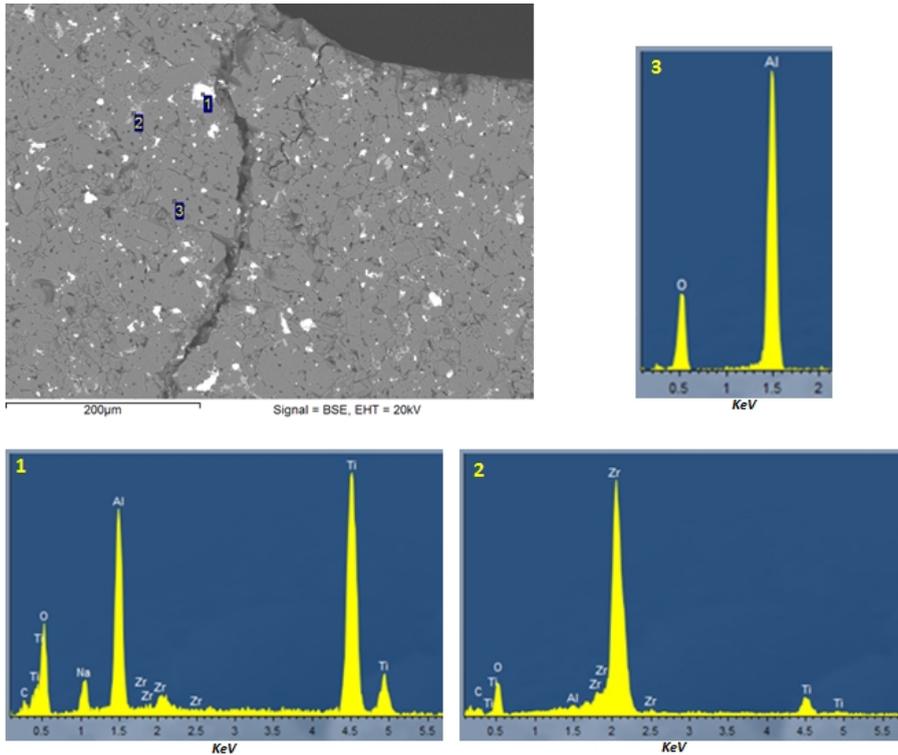


Abbildung 69: EDX Analysen der verschiedenen Zonen in einer A200AZT-1500 Probe.

### 5.1.2 Röntgendiffraktometrie

Eine Phasenanalyse des AZT Materials wurde zur Bestimmung des Phasenbestands bei RT durchgeführt. Eine zusätzliche temperaturabhängige Analyse (RT - 1000 °C) sollte Aufschluss darüber geben, ob Phasenumwandlungen oder -neubildungen für die von Skiera [35] beschriebene thermische Hysterese des E-Moduls verantwortlich sind.

Das Röntgenbeugungsmuster für eine A1AZT-1650 Probe ist in Abbildung 70 dargestellt. Es konnten 4 verschiedene Phasen identifiziert werden. Als Hauptphasen dieser Probe wurde Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , rhomboedrisch) identifiziert. Als Nebenphasen traten Baddeleyite ( $\text{ZrO}_2$ , monoklin) und Anatas ( $\text{TiO}_2$ , tetragonal) auf. Einige nicht zu einer dieser drei

Phasen zugehörigen Peaks wurden einem nicht genau identifizierbaren Hexaaluminat zugeordnet. Mischphasen wie  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  oder  $\text{ZrTiO}_4$  konnten nicht nachgewiesen werden. Das gleiche Ergebnis ergab sich auch für die A1AZT-1500 und A1AZT-1600 Proben.

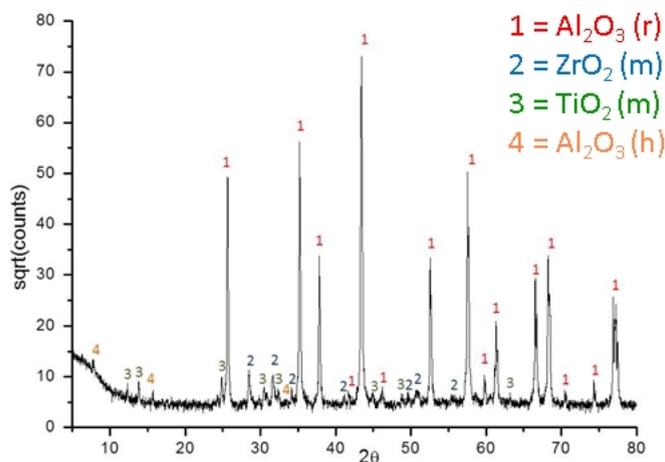


Abbildung 70: Röntgenbeugungsmuster von A1AZT-1650 bei RT.

Die temperaturabhängige Messung wurde an einer A1AZT-1650 Probe durchgeführt. Die Phasenzusammensetzung wurde bei 700, 800, 900 und 1000 °C (beim Aufheizen) und bei 700, 600 und 500 °C (beim Abkühlen) analysiert. Aus den Röntgenpeaks ist ersichtlich, dass bei höheren Temperaturen eine Phasenumwandlung von monoklinem  $\text{ZrO}_2$  zu tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  stattfindet. Abbildung 71 zeigt die Entwicklung der Hauptpeaks von  $\text{ZrO}_2$  während des Aufheizens und Abkühlens. Die Phasenumwandlung beginnt demnach bereits bei Temperaturen  $\leq 700$  °C und ist zwischen 800 und 900 °C abgeschlossen. Beim Abkühlen der Probe startet die Umwandlung von tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  zu monoklinem  $\text{ZrO}_2$  zwischen 700 und 600 °C und endet erst bei Temperaturen  $\leq 500$  °C. Auch bei A1AZT-1500 und A1AZT-1600 konnte die Phasenumwandlung beobachtet werden.

In der Literatur wird die Phasenumwandlungstemperatur der monoklinen zur tetragonalen Phase von reinem  $\text{ZrO}_2$  mit Temperaturen zwischen 1090 und 1170 °C angegeben, sowie 925 - 830 °C bei der Umwandlung der tetragonalen zur monoklinen Phase (z. B. [30, 31, 118]). Die Zugabe von  $\text{MgO}$ , wie sie in dem hier untersuchten AZT-Werkstoffen

eingesetzt wurde, dient der (teilweisen) Stabilisation der kubischen Phase [1]. Pandolfelli et. al [31] haben gezeigt, dass der Einbau von  $\text{TiO}_2$  die tetragonale Phase deutlich stabilisieren kann. Bei einem Zr/Ti-Verhältnis von 78,5/21,5 wurde die Umwandlungstemperatur bis auf 454 - 600 °C ( $m \rightarrow t$ ) bzw. 326 - 220 °C ( $t \rightarrow m$ ) verringert. Bereits aus den REM Untersuchungen ist zu erkennen, dass die  $\text{ZrO}_2$ -reichen Bereiche in den AZT Werkstoffen auch einen Anteil an  $\text{TiO}_2$  aufweisen, Mg konnte hingegen in diesen Bereichen nicht nachgewiesen werden. Es ist davon auszugehen, dass sich durch die Sinterbedingungen eine Feststofflösung von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  gebildet hat. Ein Vergleich der Umwandlungstemperaturen mit den Daten von Pandolfelli et al. [31] lässt auf einen  $\text{TiO}_2$  Anteil von etwa 12 - 18 mol% schließen.

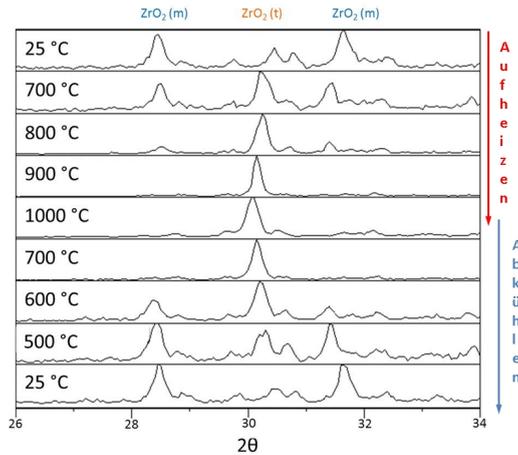


Abbildung 71: Ausschnitt aus dem Röntgenbeugungsmuster von A1AZT-1650 bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Überprüfung, ob die Herabsetzung der Phaseumwandlungstemperaturen durch den Einbau von  $\text{TiO}_2$  hervorgerufen werden, wurde eine HT Phasenanalyse an einer AZ200-1650 Probe ( $\text{TiO}_2$ -frei) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse zeigen, dass der Phasenbestand von  $\text{ZrO}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur (bis 1000 °C) konstant bleibt (s. Abb. 72). Es dominiert deutlich die monokline Phase, wobei auch ein schwacher Peak bei  $2\theta \approx 30^\circ$  auftritt, der der tetragonalen oder kubischen Modifikation zugeordnet werden könnte. Diese liegt aber in so geringen Konzentrationen vor, dass weitere Beugungsreflexe nicht nachgewiesen werden können. Eine Unterscheidung zwischen tetragonal oder kubisch ist deshalb nicht möglich, auch ist die Identifizierung als  $\text{ZrO}_2$  aufgrund eines ein-

zelen Peaks nicht sicher. Da es sich hierbei aber um ein teilstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  handelt, ist das Vorkommen von kubischen oder tetragonalen Anteilen zu erwarten. Schlussendlich lässt sich zusammenfassen, dass bei Abwesenheit von  $\text{TiO}_2$  keine Phasenumwandlung bis  $1000^\circ\text{C}$  stattfindet. Dieses Ergebnis unterstützt die Vermutung, dass die Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{ZrO}_2$  in den AZT Werkstoffen durch den Einbau von  $\text{TiO}_2$  hervorgerufen wurde

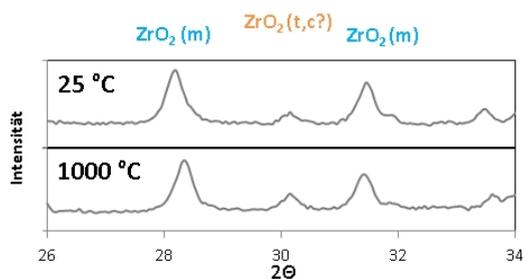


Abbildung 72: Ausschnitt aus dem Röntgenbeugungsmuster von A200AZ-1650 bei RT und  $1000^\circ\text{C}$ .

### 5.1.3 Dilatometrie

Mit der thermischen Ausdehnung wurde eine weitere temperaturabhängige Eigenschaft untersucht. Sie spielt eine wichtige Rolle für das Thermoschockverhalten (vgl. Kap. 2.3). In der vorliegenden Arbeit stellte sich außerdem die Frage, ob die beobachtete Phasenumwandlung von  $\text{ZrO}_2$  auch einen Einfluss auf die temperaturabhängige Längenänderung hat.

Die Dilatometerkurven sind in Abbildung 73 dargestellt. Für die A1 Proben wurde jeweils ein Heizzyklus aufgezeichnet, bei allen AZT Proben wurde eine Wiederholungsmessung durchgeführt.

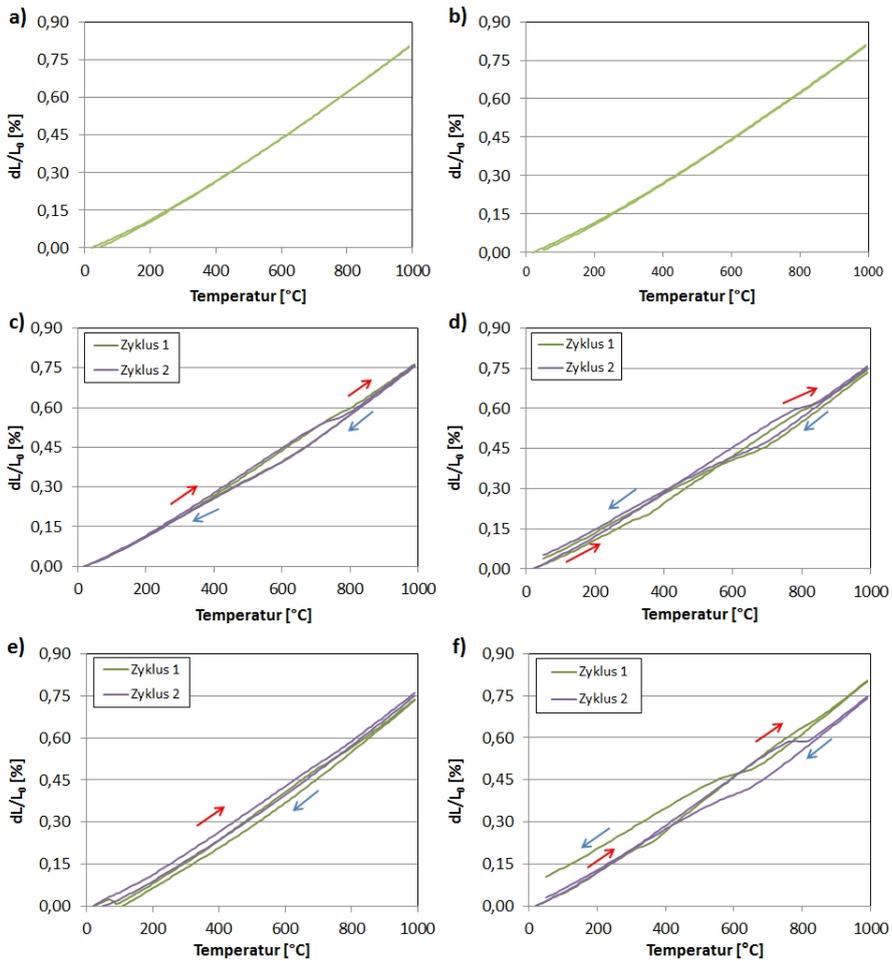


Abbildung 73: Dilatometerkurven verschiedener A1 und AZT Werkstoffe. a) A1-1500. b) A1-1600. c) A1AZT-1500. d) A1AZT-1600. e) A200AZT-1500. f) A200AZT-1600.

Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden aus der Längenänderung der Aufheizkurven für das Temperaturintervall von 20 - 1000 °C ( $\alpha_{T(20-1000)}$ ) nach Einstellen des Temperaturgleichgewichts berechnet (s. Tab. 13). Bereits aus den Dilatometerkurven ist zu erkennen, dass eine thermische Hysterese in Bezug auf die Wärmeausdehnung bei AZT-Werkstoffen auftritt. Zwischen 700 - 800 °C verlangsamt sich die Längenausdeh-

nung der ansonsten fast linear verlaufenden Dilatometerkurven. Das führt dazu, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für AZT-Materialien etwas geringere Werte ( $7,69 - 8,03 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) aufweisen als die reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Proben ( $8,28 - 8,33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Tabelle 13: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von A1, A1AZT und A200AZT Werkstoffen.

Probe	$\alpha_T(20-1000)$ $\text{K}^{-1}$
A1-1500	8,28
A1-1600	8,33
A1AZT-1500	$7,81 \pm 0,01$
A1AZT-1600	$7,69 \pm 0,13$
A200AZT-1500	7,83
A200AZT-1600	$8,03 \pm 0,44$

Aus den Dilatometerkurven wurden die technischen und die wissenschaftlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet und als Funktion der Temperatur aufgetragen (s. Abb. 74 und 75), wobei die technischen Ausdehnungskoeffizienten für die Aufheizkurven bezogen auf  $20^\circ\text{C}$  und für die Abkühlkurven bezogen auf  $50^\circ\text{C}$  (Endtemperatur der Versuche) berechnet wurden. Die wissenschaftlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten stellen die relative Längenänderung für ein 10 K Intervall dar.

Der Vergleich der technischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von A1 und A1AZT zeigt, dass diese bis etwa  $700^\circ\text{C}$  eine ähnliche Entwicklung nehmen, woraufhin die AZT-Kurve etwas nach unten abknickt. Die Abkühlkurve von A1AZT startet dann bei einem niedrigeren Wert bei  $1000^\circ\text{C}$  verglichen mit A1 und knickt bei etwa  $600^\circ\text{C}$  leicht ab und nähert sich der A1-Kurve an.

Noch deutlicher sichtbar kann dieser Effekt gemacht werden, wenn man die wissenschaftlichen Ausdehnungskoeffizienten betrachtet. Sowohl in der Aufheizkurve als auch in der Abkühlkurve weisen die AZT Werkstoffe in den entsprechenden Temperaturbereichen einen deutlichen Peak auf.

Die beobachtete Phasenumwandlung von  $\text{ZrO}_2$  geht mit einer Volumenänderung von 3 - 5% [30] einher, wobei die Umwandlung monoklin  $\rightarrow$  tetragonal (Aufheizen) eine Verringerung des Volumens zur Folge hat. Die Umwandlung tetragonal  $\rightarrow$  monoklin (Ab-

kühlen) führt wiederum zu einer Erhöhung des Volumens. Aufgrund des geringen Anteils von  $\text{ZrO}_2$  (2,5 Gew%) wirkt sich dieser Effekt nur geringfügig auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus, dennoch weisen alle AZT Werkstoffe geringere Werte auf als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

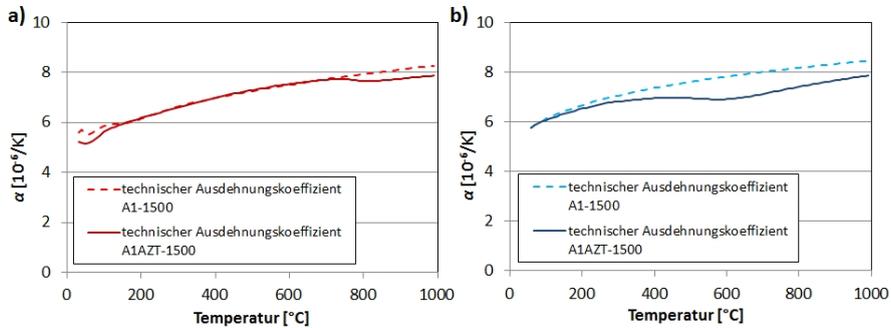


Abbildung 74: Technische thermische Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur von A1-1500 und A1AZT-1500. a) Aufheizzyklus. b) Abkühlzyklus.

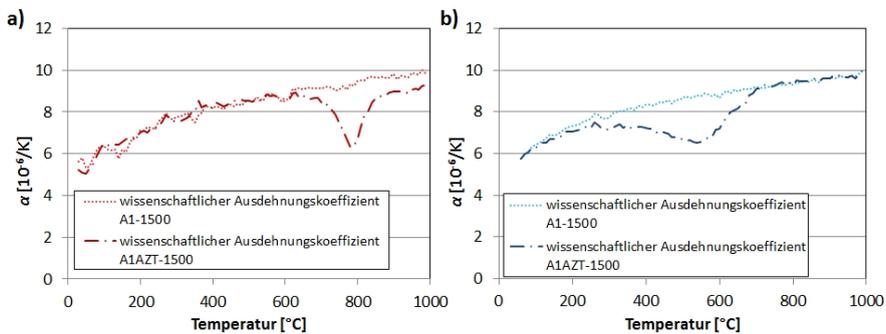


Abbildung 75: Wissenschaftliche thermische Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur von A1-1500 und A1AZT-1500. a) Aufheizzyklus. b) Abkühlzyklus.

#### 5.1.4 Elastische Eigenschaften

Der E-Modul ist eine wichtige Einflussgröße für das Thermoschockverhalten von Feuerfestwerkstoffen und wird deshalb in der Entwicklung aktiv beeinflusst (vgl. Kap. 2.3). Erste Messungen des dynamischen E-Moduls mittels Impulsanregungsverfahren in der

ersten Projektphase zeigten eine sehr stark ausgeprägte Hysterese bei erhöhten Temperaturen (s. Kap. 2.1.2.1). Dieses Verhalten und weitere elastische Eigenschaften (Schubmodul und Poissonzahl) wurden genauer untersucht wobei sowohl eine dynamische (Impulsanregungsverfahren) als auch eine statische (4 Punkt-Biegung) Methode eingesetzt wurden.

#### 5.1.4.1 Impulsanregung

Die Frequenzen, die die Basis zur Bestimmung des dynamischen E-Moduls bilden, wurden entweder über die GrindoSonic Software ermittelt oder konnten manuell mittels eines LabVIEW-Programms während und nach der Messung überprüft werden (vgl. Kap. 4.4). Aufgrund des durch die vermutlich hohe Mikrorissdichte verursachten starken Dämpfungsverhaltens der AZT Proben versagte die Software aber häufig, so dass es zu einer sehr starken Streuung der Messwerte kam und nur mithilfe der manuellen Auswertung eine vollständige Messkurve bestimmt werden konnte (s. Abb. 76). Dabei ist auffällig, dass bei den AZT Proben immer die gleichen Bereiche extreme Streuungen in den Messdaten aufweisen. Dies ist zum einen die erste Hälfte der Aufheizkurve (besonders ausgeprägt im ersten Aufheizzyklus), sowie der ansteigende und abfallende Bereich der Hysterese-schleife.

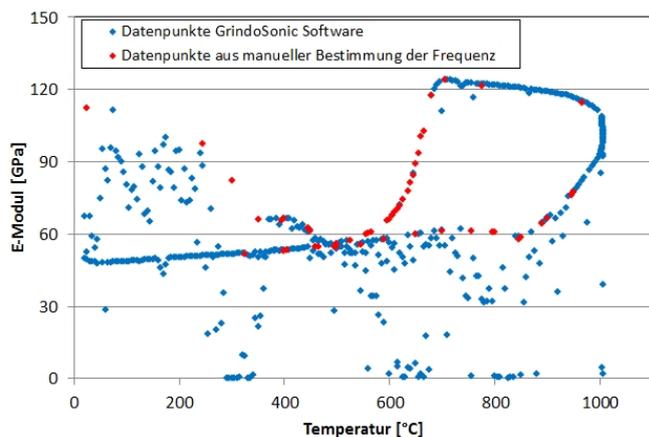


Abbildung 76: Temperaturabhängiger E-Modul von A200AZT-1600. Die blauen Punkte zeigen die unkorrigierten Datenpunkte der GrindoSonic Software. Die roten Punkte stellen die Resultate der manuellen Auswertung der Abklingkurve während der Messung dar.

In Abbildung 77 sind die E-Moduln als Funktion der Temperatur für die A200-Serien dargestellt. Bei diesen Serien konnte ebenfalls das bereits von Skiera [35] beschriebene temperaturabhängige Verhalten beobachtet werden.

Die reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Proben weisen einen für Keramiken typischen linearen Temperaturabfall von etwa 11-12%/1000 °C auf [37] und erreichen nach dem Abkühlen wieder den Ausgangswert (Abweichung  $\leq 1\%$ ; vgl. Tab. 14). Dieses Verhalten zeigen auch die zusätzlich untersuchten AZ und AT Werkstoffe. Bei den AZT Materialien ist wiederum eine ausgeprägte Hysterese zu beobachten, die mit der Phasenumwandlung von  $\text{ZrO}_2$  korreliert, sowie ein extremer Abfall des RT E-Moduls nach durchlaufen eines Temperaturzyklus bis 1000 °C.

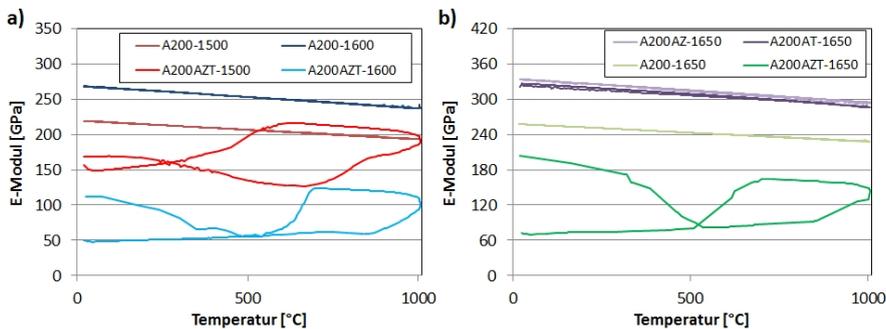


Abbildung 77: Temperaturabhängiger E-Modul von feinkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basierten Materialien. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT gesintert bei 1500 und 1600 °C. b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AZ, AT und AZT gesintert bei 1650 °C. Die Daten wurden aus automatischer und manueller Auswertung gewonnen.

Der extreme Abfall der dynamischen RT E-Moduln nach thermischer Belastung kann auf einen Bearbeitungseffekt zurückgeführt werden. In Tabelle 14 sind die RT E-Moduln vor und nach thermischer Belastung einer A1AZT-1600 Probe dargestellt. Nach dem ersten Aufheizzyklus fällt der E-Modul um  $\sim 38\%$  ab und bleibt nach einem wiederholten Aufheizzyklus etwa konstant (-4%). Nach erneutem Bearbeiten der Probe (Schleifen der Oberflächen) erreicht der RT E-Modul wieder einen deutlich höheren Wert (106 GPa), der nach einem weiteren Aufheizen stark abfällt und wieder in einem Bereich liegt, der nach den vorherigen thermischen Belastungen gemessen wurde (für den statischen E-Modul wurde dieses Verhalten nicht beobachtet; vgl. dazu auch 5.1.4.2).

Die hohen E-Modul Werte nach der Bearbeitung werden wahrscheinlich durch einen

Rückstand des zur Bearbeitung verwendeten Hartklebewachses (Deiberit 502<sup>®</sup>, Siladent, Deutschland) verursacht, das bei etwa 540 °C rückstandslos verbrennt. Diese Temperatur deckt sich mit dem Bereich, in dem der Abfall des temperaturabhängigen E-Moduls endet (500 - 600 °C, vgl. Abbildung 77). Die Tatsache, dass dieser Effekt nur bei AZT-Materialien beobachtet wurde, während die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, AZ- und AT-Materialien unbeeinflusst sind, legt die Schlussfolgerung nahe, dass die komplexe Mikrostruktur der AZT-Materialien stärker durch die Rückstände des Klebstoffs beeinflusst wird. Eine Hypothese ist, dass eine höhere Vernetzung von Poren und Mikrorissen zu einem tieferen Eindringen des Klebstoffs führt und diese „versiegelt“, was dann einen starken Einfluss auf das Schwingungsverhalten der Proben ausübt. Der RT E-Modul der AZT Proben nach der Bearbeitung (ohne weitere Temperaturbehandlung) kann somit nicht als Materialeigenschaft interpretiert werden.

Tabelle 14: RT E-Modul einer A1AZT-1600 Probe, vor und nach thermischen Belastungen.

Probe	E (RT)	E (RT)	Änderung E (RT)
		nach 1000 °C	nach 1000 °C
A1AZT-1600	GPa	GPa	%
1. therm. Belastung	72	45	-38
2. therm. Belastung	45	43	-4
1. therm. Belastung	106	48	-55
nach erneuter Bearbeitung			

Die von Skiera [35] ermittelten E-Moduln für die grobkörnigen (A1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und AZT Proben sind mit den Ergebnissen für die feinkörnigen (A200) Proben in Tabelle 15 verglichen. Da der E-Modul bei RT durch den Bearbeitungseffekt keine verlässlichen Werte liefert, wurden die RT E-Moduln nach dem ersten Aufheizzyklus bestimmt (nach 1000 °C). Es zeigte sich, dass die Sintertemperatur bei verschiedener Korngrößenverteilung tendenziell den gleichen Einfluss auf den E-Modul der untersuchten Werkstoffe hat.

Für die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben ist der E-Modul der bei 1600 °C gesinterten Proben am höchsten und am niedrigsten bei einer Sintertemperatur von 1500 °C. Umgekehrt verhält es sich bei den AZT Werkstoffen, wo für Sintertemperaturen von 1500 °C der höchste E-Modul gemessen wurde, während die bei 1600 °C gesinterten Proben den geringsten E-Modul aufweisen.

Tabelle 15: E-Moduln von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und AZT-Werkstoffen für unterschiedliche maximalen Korngrößen.

Probe	E (RT)	E (RT)	Änderung E (RT)	E (1000 °C)	Änderung E (RT)
	GP	nach 1000 °C GP	nach 1000 °C %	GP	zu E (1000 °C) %
A1-1500	195	195	0,0	172,9	-11,3
A1-1600 <sup>a</sup>	225	226	0,4	200,3	-11,4
A1-1650	224	225	0,4	199,4	-11,4
A200-1500	217	219	0,9	193,5	-11,6
A200-1600	267	268	0,4	236,7	-11,7
A200-1650	256	257	0,4	227,7	-11,4
A1AZT-1500	146	100	-32	146	46
A1AZT-1600 <sup>a,b</sup>	71	35	-51	73,5	110
A1AZT-1650	109	59	-46	113,7	93
A200AZT-1500 <sup>b</sup>	205	158	-23	197,1	25
A200AZT-1600	110	50	-55	108,8	118
A200AZT-1650	118	72	-39	148,6	106
A200AZ-1650	323	327	1,2	286	-12,5
A200AT-1650	333	334	0,3	294	-12,0

E (RT) wurde nach Bearbeitung gemessen. E (1000 °C) und E (RT) nach 1000 °C wurden aus dem ersten Aufheizzyklus bestimmt. Die Haltezeit bei 1000 °C betrug 10 min.

<sup>a</sup> Probencharge III

<sup>b</sup> E (1000 °C) und E (RT) im zweiten Aufheizzyklus bestimmt da erster Aufheizzyklus bei 300 bzw. 800 °C ungenügender Datenaufzeichnung abgebrochen werden musste.

Die Unterschiede im E-Modul der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AZ und AT Proben sind auf die unterschiedlichen Dichten bzw. Porositäten zurückzuführen. In Abbildung 78 sind die E-Moduln als Funktion der Gesamtporosität dargestellt (diese wurde der Einfachheit halber aus dem Verhältnis von Probendichte zu Dichte des Werkstoffes mit einer Porosität von 0 berechnet). Die Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Phani und Niyogi [85] (vgl. Gl. 28) hergeleiteten Beziehung zur Abhängigkeit von E-Modul und Porosität.

Der aus der Anpassung ermittelte  $E_0$ -Wert liegt mit  $\sim 404$  GPa (vgl. Tab. 16) in einem Bereich, der mit den Literaturdaten von dichten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Materialien übereinstimmt (z. B. [119–121]). Für die AZT-Materialien ist eine solche Abhängigkeit nicht zu erkennen. Die feinkörnigen Proben weisen eine fast identische Dichte/Porosität auf, schwanken aber im E-Modul um Werte im Bereich von 25 bis 110 GPa. Dieses Verhalten spricht dafür, dass andere Faktoren in der Mikrostruktur (z. B. Mikrorissdichte) hier Einfluss auf den E-Modul ausüben (vgl. Kap.5.1.1). Eine Diskussion bzgl. der möglichen Einflüsse der Sintertemperatur auf die mechanischen Eigenschaften von AZT Werkstoffen findet sich

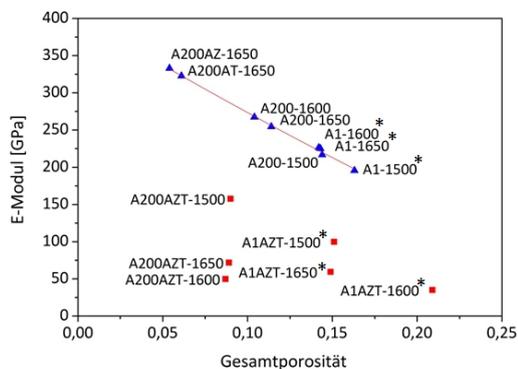


Abbildung 78: E-Modul als Funktion der Gesamtporosität. \* Daten von Skiera [35].

Tabelle 16: Fitparameter für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AZ und AT Werkstoffe nach Gleichung 28.

	Wert	Standardfehler
$E$ [GPa]	404	11
$P_{\text{crit}}$	0,39	0,14
$n$	1,3	0,7

in Kapitel. 5.1.7.

Mittels der in Kapitel 4.4 beschriebenen Vorgehensweise wurden E-Moduln, Schubmoduln und Poissonzahlen für A1-1650 und A1AZT-1650 in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt (s. Abb. 79). Beide Proben hatten vorher bereits einen (A1) oder zwei (A1AZT) HT-Zyklen durchlaufen, bei denen der Datenbereich aufgrund des Verrutschens der Proben unvollständig war.

Das A1 Material weist für alle 3 Parameter einen linearen Zusammenhang auf. Während für E-Modul und Schubmodul ein Abfall um  $\sim 11 - 12\%$  von RT - 1000 °C gemessen wurde, steigt die Poissonzahl im gleichen Temperaturintervall um  $\sim 4\%$  (da der Schubmodul etwas steiler fällt als der E-Modul). Verglichen mit Literaturdaten entspricht dieser Trend dem erwarteten Verhalten für reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramiken (z. B. [111]).

Das A1AZT Material zeigt auch bei Schubmodul und Poissonzahl die thermische Hysterese, die schon von Skiera [35] für den E-Modul beobachtet wurde. Insgesamt ist festzustellen, dass die elastischen Eigenschaften von AZT-Werkstoffen deutlich geringere Werte aufweisen als im Fall der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe. Das kann bereits als Hinweis auf höhere Porositäten oder Mikrorissdichte gedeutet werden (vgl. Kap. 2.3). Es fällt auf, dass das Material bei hohen Temperaturen in der Abkühlphase tendenziell das gleiche Verhalten aufweist wie das A1 Material: E-Modul und Schubmodul steigen mit sinkender Tempe-

ratur, während die Poissonzahl leicht sinkt. Bei geringeren Temperaturen können solche Zusammenhänge nicht beobachtet werden. Beim Aufheizen sinken zu Beginn sowohl E-Modul, Schubmodul als auch Poissonzahl und auch beim Abkühlen Verhalten sich, bei niedrigen Temperaturen, alle 3 Parameter gleich, so dass einem leichten Abfall mit sinkender Temperatur kurz vor Erreichen von RT wieder ein leichter Anstieg folgt. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass nach vollzogener Phasenumwandlung  $m \rightarrow t$  ein weniger mikrorissbehaftetes Gefüge vorliegt. Der Einfluss auf das bruchmechanische Verhalten wurde in Kapitel 5.1.6.2 untersucht und diskutiert.

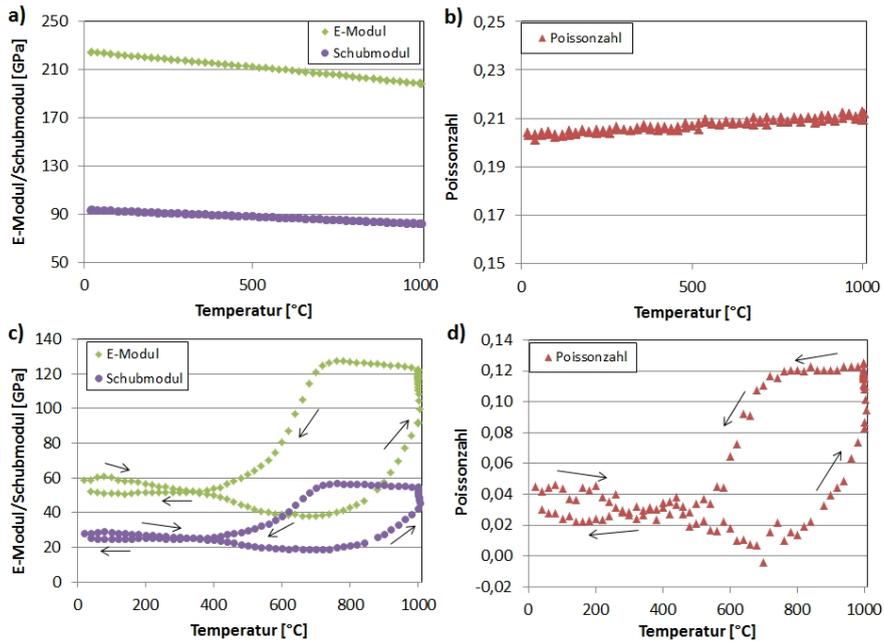


Abbildung 79: Temperaturabhängige elastische Eigenschaften. a) E-Modul und Schubmodul von A1-1650. b) Poissonzahl von A1-1650. c) E-Modul und Schubmodul von A1AZT-1650. d) Poissonzahl von A1AZT-1650.

### 5.1.4.2 4 Punkt-Biegeversuche

Um zu überprüfen, ob verschiedene Untersuchungsmethoden einen Einfluss auf die beobachteten Effekte ausüben, wurden 4-Punkt-Biegeversuche zur zusätzlichen Bestimmung der statischen E-Moduln an AZT Materialien durchgeführt.

In Abbildung 80 sind zwei Hochtemperatur E-Modul Messkurven dargestellt. Auch bei den 4 Punkt-Biegeversuchen zeigten die AZT-Werkstoffe eine thermische Hysterese, ein deutlicher Abfall des E-Moduls bei RT nach dem Aufheizzyklus konnte aber nicht beobachtet werden.

Zusätzliche Versuche wurden bei RT durchgeführt, wobei die Proben bei 1000 °C ausgeheizt wurden und jeweils vor und nach der thermischen Behandlung untersucht wurden. Dadurch sollten eventuelle Einflüsse durch inelastische Deformation bei erhöhten Temperaturen ausgeschlossen werden. Um die Ergebnisse besser mit den Resultaten des dynamischen Verfahrens vergleichen zu können, wurde der E-Modul derselben Proben auch mittels Impulsanregungsverfahren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 81 verglichen.

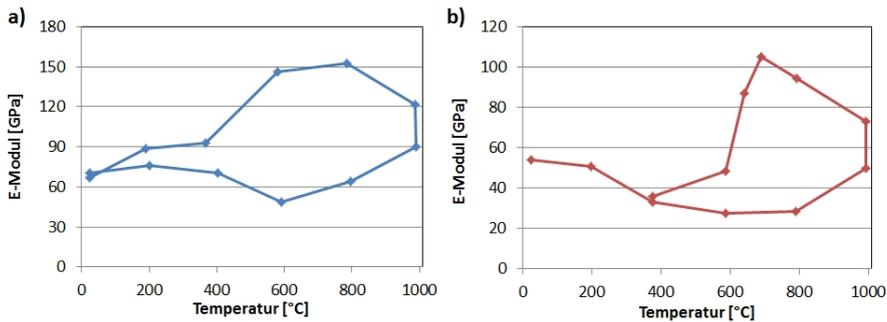


Abbildung 80: Temperaturabhängiger E-Modul. a) A1AZT-1500. b) A200AZT-1600.

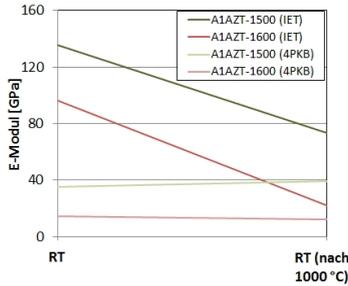


Abbildung 81: E-Modul AZT statisch und dynamisch.

Tabelle 17: Relative Änderung des statischen und dynamischen E-Moduls nach Ausheizen bei 1000 °C.

Probe	Änderung E (RT)	Änderung E (RT)
	nach 1000 °C (4PKB)	nach 1000 °C (IET)
	%	%
A1AZT-1500	11	-46
A1AZT-1600	-14	-78

Die gemessenen E-Moduln bei RT vor und nach thermischer Behandlung zeigen deutlich unterschiedliche Ergebnisse für statische und dynamische Messmethodik. So bleibt der in 4 Punkt-Biegeversuchen ermittelte E-Modul auch nach dem Ausheizen etwa konstant, während der dynamische E-Modul stark abfällt. Der Bearbeitungseffekt zeigt sich also nur beim Impulsanregungsverfahren (vgl. Kap. 5.1.4.1), nicht aber bei 4 Punkt-Biegeversuchen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Versiegelung durch das Hartklebewachs vermutlich nur sehr oberflächennah stattfindet und sich somit zwar auf das Schwingungsverhalten auswirkt, bei der Verformung der Gesamtprobe aber nicht zum Tragen kommt.

Der Vergleich der statischen und dynamischen E-Moduln bei RT (nach thermischer Behandlung), offenbart einen Unterschied von etwa Faktor 2 (s. Tab. 15 und Abb. 81). Solche Unterschiede sind allerdings für Feuerfestmaterialien nicht ungewöhnlich (z. B. [122]). Da viele Feuerfestmaterialien schon bei kleinen Verformungen ein nichtlineares Werkstoffverhalten zeigen, ergeben sich aus unterschiedlichen Messmethoden z.T. sehr große Differenzen der Messwerte, wobei in der Regel mit dynamischen Methoden höhere Werte ermittelt werden als mit statischen [1].

### 5.1.5 Kompaktzugversuch

Kompaktzugversuche wurden von Skiera [35] zur Kalibrierung des Keilspalttests und Berechnung von  $R$ -Kurven durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde der Datensatz um zwei weitere Proben erweitert und die  $R_{st}$ -Parameter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Sie werden zusammen mit den Ergebnissen der Keilspaltversuche in Kapitel 5.1.6 diskutiert.

Tabelle 18: Brucharbeit und Thermoschockparameter aus dem Kompaktzugversuch für A1 und A1AZT (inklusive Daten von Skiera [35]).

Probe	$a/W$	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m	$R'''$ mm	$R_{st}$ $K\sqrt{m}$
A1-1500	0,6	49	1,3	2,1
A1-1600 <sup>a</sup>	0,7	$49 \pm 3$	$1,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
A1AZT-1500	0,4 - 0,7	$45 \pm 3$	$8,3 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,1$
A1AZT-1600 <sup>a</sup>	0,4 - 0,7	$35 \pm 2$	$10,7 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,2$

<sup>a</sup> Probencharge-III

### 5.1.6 Keilspalttest

Keilspalttests wurden in der vorliegenden Arbeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Der von Skiera [35] untersuchte Raumtemperaturdatensatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffen wurde auch hier erweitert und zusätzlich der  $R_{st}$ -Parameter bestimmt.

#### 5.1.6.1 Keilspalttest bei Raumtemperatur

Die Raumtemperaturuntersuchungen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffe wurden ohne Lasteinleitungsrichtung durchgeführt, da diese für die REM Untersuchungen von Skiera [35] überwiegend zu Probengeometrien von  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$  zugesägt worden waren. Die Ergebnisse des erweiterten Datensatzes der A1 und A1AZT Werkstoffe sind in Tabelle 19 zusammengefasst und in den Abbildungen 82 und 83 dargestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen für A1, A1AZT und A200AZT (inklusive Daten von Skiera [35]).

Probe	$a/W$	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m	$R'''$ mm	$R_{st}$ $K\sqrt{m}$
A1-1500	0,7	$39 \pm 4$	$1,0 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
A1-1600 <sup>a</sup>	0,7	$37 \pm 4$	$0,8 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
A1-1600 <sup>b</sup>	0,7	$37 \pm 5$	$0,8 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$
A1-1650	0,7	$42 \pm 2$	$2,1 \pm 0,1$	-
A1AZT-1500	0,4 - 0,7	$42 \pm 7$	$7,8 \pm 1,4$	$2,8 \pm 0,3$
A1AZT-1600 <sup>a</sup>	0,5 - 0,7	$18 \pm 2$	$5,6 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,2$
A1AZT-1600 <sup>b</sup>	0,4 - 0,7	$28 \pm 3$	$8,5 \pm 1,0$	$2,6 \pm 0,2$
A1AZT-1650	0,4 - 0,7	$35 \pm 2$	$13,6 \pm 0,8$	-
A200AZT-1500	0,7	$47 \pm 1$	-	-
A200AZT-1600	0,7	$28 \pm 5$	-	-

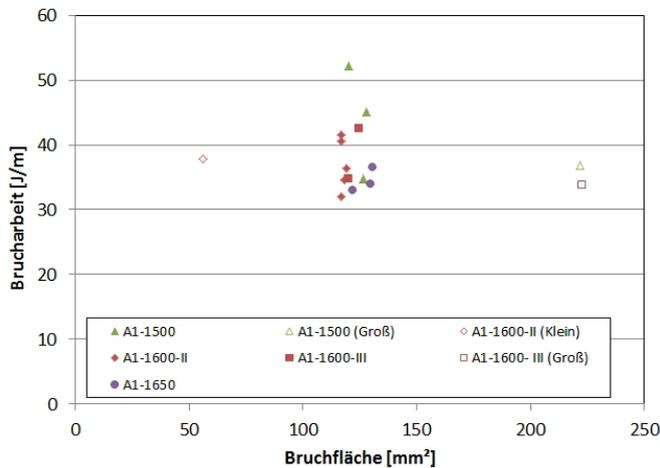
<sup>a</sup> Probencharge-II<sup>b</sup> Probencharge-III

Abbildung 82: Brucharbeit vs. Bruchfläche von A1. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Probengeometrien findet sich im Text.

Abbildung 82 zeigt die Brucharbeit in Abhängigkeit der Bruchfläche der A1 Werkstoffe (inklusive der Daten von Skiera [35]). Alle Proben wurden mit einer relativen Kerbtiefe von  $a/W = 0,7$  getestet. Die Variation der Bruchfläche erfolgte deshalb über die Probengröße. Die „große“ Probe stellt die auch für die Kompaktzugversuche verwendeten

Probengeometrie dar ( $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ ). Zusätzlich zu den in Tabelle 9 aufgeführten Probengeometrien taucht auch noch eine „kleine“ Probe auf, dabei handelt es sich um eine Probe mit Abmessungen von  $20 \times 20 \times 9,3 \text{ mm}^3$  (halbiertes Würfel der Standardgeometrie  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ ) die bereits in der Arbeit von Skiera [35] getestet wurde.

Bei den A1AZT-Werkstoffen wurde sowohl die Probengröße als auch die relative Kerbtiefe ( $a/W$ ) variiert, da stabiles Risswachstum auch bei einem  $a/W = 0,4$  erreicht wurde. Die „kleinen“-Proben entsprachen ebenfalls den von Skiera [35] untersuchten halbierten Standardproben und betragen  $20 \times 20 \times 9,2$  bzw.  $9,1 \text{ mm}^3$ .

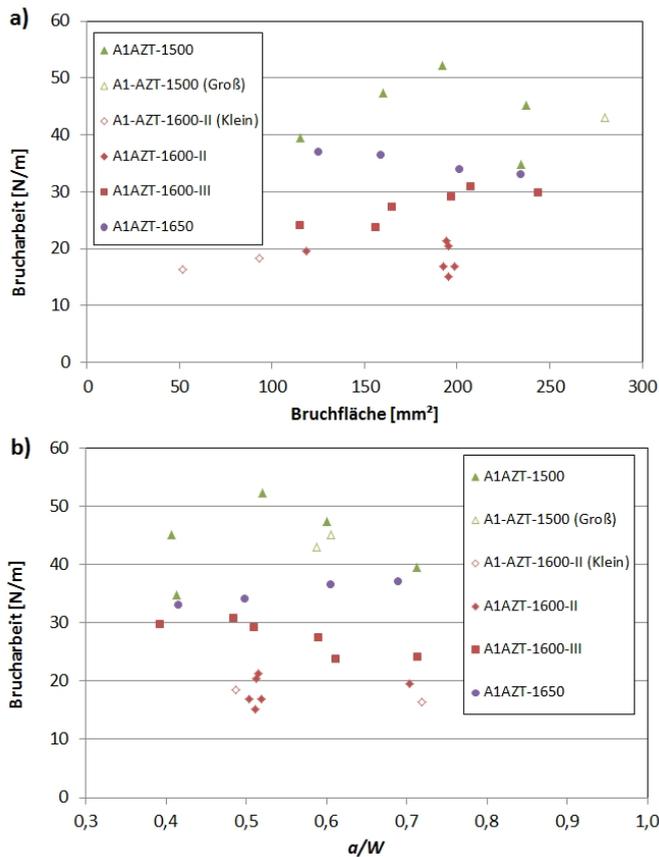


Abbildung 83: Brucharbeit von A1AZT. a) vs. Bruchfläche. b) vs. relative Risslänge ( $a/W$ ). Eine genaue Beschreibung der verwendeten Probengeometrien findet sich im Text.

Bei den A1 Proben kann keine Abhängigkeit zwischen Brucharbeit und Bruchfläche beobachtet werden. Sowohl die „kleine“-Probe als auch die beiden „großen“-Proben weisen Brucharbeiten auf, die im Bereich der gemessenen Werte der Standardproben liegen. Für die A1AZT Materialien hingegen kann z. B. für die 1600-III Probenserie ein Anstieg der Brucharbeit mit zunehmender Bruchfläche beobachtet werden, der schon von Skiera [35] beschrieben wurde. Bei den anderen Materialien der A1AZT Serie ist dieser Trend nicht eindeutig feststellbar. Die Abhängigkeit von Probengeometrie und Brucharbeit wurde bereits in der Literatur beschrieben [89, 123] und als „size-effect“ bezeichnet. Basierend auf dem Modell der Rissspitzen-Prozesszone verringert sich die benötigte Energie für den Rissfortschritt, sobald diese das Ende der Probe erreicht, weshalb die Ligamentlänge ausreichend groß im Vergleich zur Prozesszone sein muss. Außerdem stellt sich erst bei einer gewissen Rissöffnung ein Gleichgewicht der am Rissfortschritt beteiligten Prozesse ein, eine geometrieunabhängige Brucharbeit kann erst erreicht werden, wenn die Größe des Bereichs, in dem sich die am Rissfortschritt beteiligten Prozesse abspielen, mit weiterem Risswachstum nicht mehr ansteigt [124].

Betrachtet man nur die Ergebnisse der verschiedenen Probengeometrien der A1-Serie beim Keilspalttest, scheint es, als würde man bereits mit Standardproben mit einer relativen Risslänge von  $a/W = 0,7$  (Ligamentlänge = 6 mm) einen geometrieunabhängigen Wert für die Brucharbeit erhalten. Bei den A1AZT-Proben kann kein eindeutiger Trend abgelesen werden. Nur für die Serie 1600-III ist ein Anstieg der Brucharbeit mit sinkender relativer Kerbtiefe zu beobachten. Die Serien 1500 und 1600-II lassen keinen Trend erkennen und die Serie 1650 weist sogar einen gegenläufigen Trend auf (Abfall der Brucharbeit mit sinkender Kerbtiefe). Ein offensichtlicher „size-effect“ konnte auch hier nicht festgestellt werden.

### Vergleich Kompaktzugversuch/Keilspalttest

Vergleicht man die ermittelten Brucharbeiten aus dem Keilspalttests mit denen des Kompaktzugversuchs (s. Abbildung 84), kann man für die meisten der Probenserien einen Anstieg der Brucharbeit mit zunehmender Ligamentfläche beobachten (dieser Trend spiegelt sich auch in den Thermoschockparametern wieder). Diese Beobachtung trifft für alle getesteten Probenserien mit Ausnahme der Serie A1AZT-1500 zu. Zu dieser Beobachtung muss angemerkt werden, dass der von Skiera [35] ermittelte Kalibrierungsfaktor, der zur Korrektur des Reibungseinflusses bestimmt wurde, anhand dieser Probenserie

durchgeführt wurde. Möglicherweise wurde der Kalibrierungsfaktor aufgrund von Messwertstreuung bei dem Vergleich von Einzelproben als zu niedrig eingeschätzt. Möglich ist auch, dass der Reibungseinflussfaktor bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffen nicht gleichzusetzen ist. Aufgrund der geringen Anzahl an getesteten Proben und der beobachteten Messwertstreuung kann dies aber nicht sicher verifiziert werden.

Die bestimmten Brucharbeiten in Kompaktzugversuch und Keilspalttest weisen eine Abhängigkeit von der Sintertemperatur auf, die sich auch in den Thermoschockparametern widerspiegelt. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoffe weisen nur sehr geringe Unterschiede und insgesamt sehr niedrige Thermoschockparameter auf. Die AZT Werkstoffe weisen für alle Serien höhere Thermoschockparameter auf als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die geringsten Werte weisen die Proben der A1AZT-1600 Serie auf. Hier wurden zwei verschiedene Chargen (II und III) getestet, die ebenfalls signifikante Unterschiede aufweisen. Das beste Thermoschockverhalten wurde bei der Probenserie A1AZT-1650 erhalten (hier wurde nur  $R'''$  bestimmt). Der Einfluss der Sintertemperatur auf das bruchmechanische Verhalten von AZT Werkstoffen wird in Kapitel 5.1.7 diskutiert.

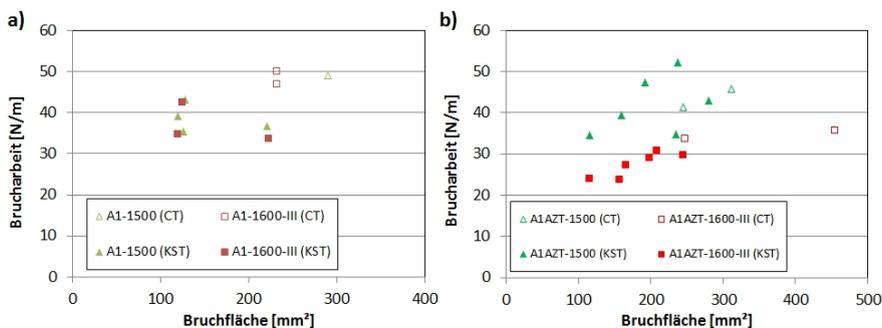


Abbildung 84: Vergleich der Brucharbeit von Keilspalttest (KST) und Kompaktzugtest (CT). a) A1. b) A1AZT.

### 5.1.6.2 Keilspalttest bei erhöhten Temperaturen

Die Anwendung des Keilspalttests wurde zu erhöhten Temperaturen erweitert, um das bruchmechanische Verhalten unter Einsatzbedingungen zu untersuchen. Es wurden Last-Verschiebungskurven für A1 Proben bestimmt und die Messroutine angepasst sowie der

Einfluss der Phasenumwandlung am Beispiel von A200AZT Proben untersucht.

Da die Messung der Kerbaufweitung über die aufgenommenen Bilder der Probe erfolgte, wurden die ersten Versuche an A1 Proben mit polierter Oberfläche durchgeführt, da hier eine hohe Oberflächenqualität im Vergleich zu den AZT-Proben erreicht werden konnte. Es zeigten sich bei hohen Temperaturen (Proben wurden bei 800 - 1000 °C getestet) starke Schwankungen der Bildqualität, so dass kein durchgängig fokussiertes Bild festgehalten werden konnte (s. Abb. 85). Anfangs wurde manuell jeweils ein Bild alle 15 s aufgenommen, im weiteren Verlauf wurde die in Kapitel 4.7.2 beschriebene LabVIEW-Software benutzt.

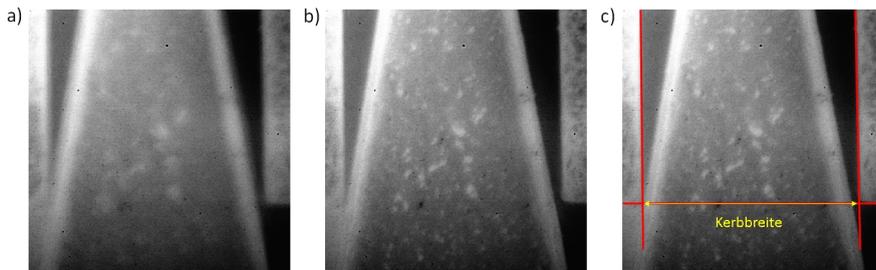


Abbildung 85: Beispielbilder einer A1-1600-III Probe im Keilspalttest bei 1000 °C. a) Schlechte Fokussierung. b) gute Fokussierung. c) Beispiel mit Hilfslinien zur Messung der Kerböffnung.

Da für die Hochtemperaturversuche ein Keramikkeil (Alumina) eingesetzt wurde, musste der Reibungseinflussfaktor  $f$  (vgl. Gl. 29) neu bestimmt werden. Dazu wurden an 2 Proben der A1-1500 Serie RT Versuche mit einem Keilwinkel von 20° und 40° durchgeführt. Für die Versuche wurden Proben mit Standardgeometrie  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$  verwendet, so dass der Reibungseinfluss vergleichend zu dem von Skiera [35] ermittelten Reibungseinflussfaktor bestimmt wurde. Für die Kalibrierung des Reibungseinflusses wurden nur Proben mit der gleichen nominellen Kerbtiefe ( $a/W = 0,7$ ) verwendet. Durch das Einbringen der Anfangskerbe mit einer Bandsäge ist die tatsächliche Kerbtiefe aber geringen Schwankungen unterlegen. Dies führt dazu, dass die Maximalkraft nicht für die Kalibration verwendet werden kann, weil diese wiederum von der Kerbtiefe abhängig ist. Deshalb wurde aus der Maximalkraft die Kerbzugfestigkeit bestimmt (Gleichung 32), die wiederum die Kerbtiefe berücksichtigt. Der Reibungseinflussfaktor wurde aus der relativen Abweichung der Kerbzugfestigkeiten der Experimente mit Stahlkeil und der Kerbzugfestigkeit der Experimente mit Keramikkeil berechnet. Die Messwerte und Ergebnisse der

Kalibrierung sind in Tab. 20 aufgeführt. Es ergibt sich ein Reibungseinflussfaktor von 0,21 (20°) und 0,3 (40°). Bestimmt man nach Gleichung 30 den Reibungskoeffizienten, ergibt sich in beiden Fällen ein Wert von 0,59. Für die im folgenden beschriebenen Versuche wurde der Keramikkeil mit einem Winkel von 20° verwendet, es wird, wie bei Skiera, davon ausgegangen, dass für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und AZT Materialien der gleiche Reibungskoeffizient gilt, so dass alle Daten mit einem Faktor von 0,21 reibungskorrigiert wurden. Die Unsicherheit des Mittelwertes der Kerbzugfestigkeit betrug für die A1-1500 Serie etwa 5%. Für den Fehler einer Einzelmessung ergab sich etwa 10% (gemessen mit Stahlkeil). Es wird deshalb für die Messungen mit Keramikkeil von einem Fehler von 10% ausgegangen. Aus diesen Annahmen resultiert für den Reibungseinflussfaktor eine Unsicherheit von  $\pm 0,03$  (Keramikkeil 20°) und  $\pm 0,04$  (Keramikkeil 40°).

Tabelle 20: Messwerte und Ergebnisse der Bestimmung des Reibungseinflussfaktors.

Verwendeter Keil	$a/W$	$F_{\text{Max}}$ N	$f$	$\mu$
Stahl (40°)	0,688	37,8	0,24	0,75
Keramik (20°)	0,704	43,2	$0,21 \pm 0,03$	0,59
Keramik (40°)	0,711	30,3	$0,30 \pm 0,04$	0,59

In Abbildung 86 sind die resultierenden Last-Verschiebungskurven, die mittels manueller Bildaufnahme und Bildaufnahme über die LabVIEW-Software ermittelt wurden, dargestellt. Für den Fall, dass die Bildaufnahme über die LabVIEW-Software erfolgte, konnte eine präzisere Last-Verschiebungskurve bestimmt werden. Dieses Ergebnis ist wenig überraschend, da hier auch eine höhere Frequenz der Bildaufnahme (30 Bilder/s) verwendet wurde. Zusätzlich von Vorteil ist bei dieser Methode, dass aufgrund der ausreichenden Anzahl an Bildern nur diese für die manuelle Auswertung herangezogen werden müssen, bei welchen die Bilder „gut“ fokussiert waren. Außerdem wird durch die Synchronisation der Last-Verschiebungsdaten mit den zugehörigen Bildern der steile Abfall der Last-Verschiebungskurve genauer erfasst.

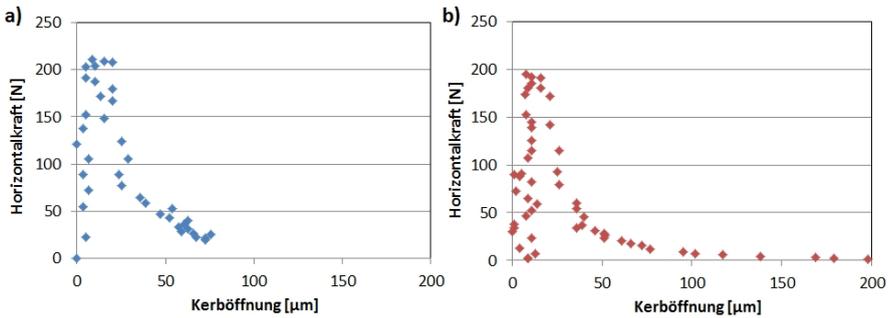


Abbildung 86: Last-Verschiebungskurven bei 1000 °C. a) A1-1600-III-02 (manuelle Bildaufnahme).  
b) A1-1600-III-03 (Bildaufnahme mit LabVIEW-Software).

Um die Streuung der Kerböffnungswerte zu verringern und jedem gemessenen Kraftwert ein Kerböffnungswert zuordnen zu können, wurde die Kerböffnung zusätzlich mittels einer Anpassungsfunktion aus gemessener Kerböffnung und Traversenweg bestimmt (s. Abb. 87). Für den Bereich bis zum Erreichen der Maximalkraft wurde eine lineare Gleichung angewendet:

$$y = mx + b \quad (50)$$

Für den Bereich des Kraftabfalls ergab sich die beste Übereinstimmung mit einer logarithmischen Funktion:

$$y = a + b \cdot \ln(x + c) \quad (51)$$

Die Fitparameter für die Proben A1-1600-III-02 und A1-1600-III-03 sind in Tabelle 21 aufgeführt. Die größere Streuung der gemessenen Kerbaufweitung spiegelt sich hier in den Standardfehlern der Fitparameter wieder.

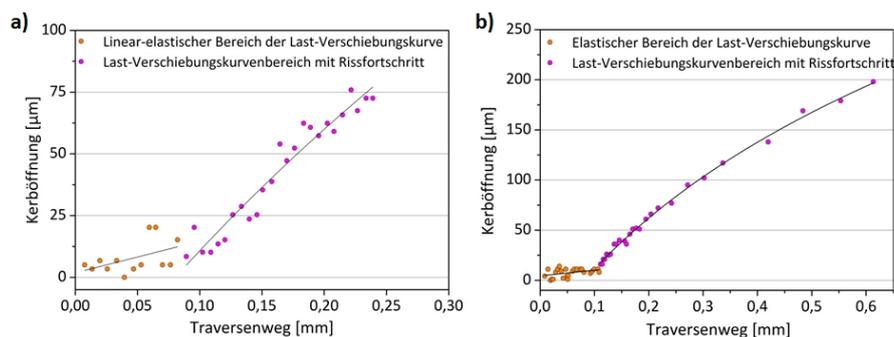


Abbildung 87: Kerböffnung als Funktion des Traversenwegs. a) A1-1600-III-02. b) A1-1600-III-03.

Tabelle 21: Fitparameter für A1-1600-III-03 nach Gleichungen 50 und 51.

Parameter	$y = mx + b$		$y = a + b \cdot \ln(x + c)$		
	Wert	Standardfehler	Parameter	Wert	Standardfehler
<i>A1 – 1600 – III – 02</i>					
m	1,82	3,63	a	191,56	214,12
b	128,06	70,74	b	-284,122	452,050
			c	0,4292	0,9366
<i>A1 – 1600 – III – 03</i>					
m	4,47	1,64	a	221,96	10,90
b	55,59	25,95	b	215,76	24,22
			c	0,2767	0,0618

Der Vergleich der Last-Verschiebungskurven mit gemessener bzw. berechneter Kerböffnung zeigt eine gute Übereinstimmung, mit Ausnahme des Bereichs, in dem die Maximalkraft gemessen wurde. Kurz vor Erreichen der Maximalkraft kann der Anstieg der Last-Verschiebungskurve in der Regel nicht mehr mit einer linearen Funktion beschrieben werden, da die Proben-Nachgiebigkeit nicht mehr konstant ist (bei nichtlinear-elastischem Verhalten). Auch direkt nach Rissinitiierung treten offenbar Effekte auf, die sich mit einer einfachen Anpassungsfunktion nicht vollständig beschreiben lassen. Für die resultierenden Brucharbeiten ergeben sich nur geringfügige Unterschiede, die sich bei der Probe A1-1600-III-03 im Rahmen der Messgenauigkeit nicht auf das Ergebnis auswirkt (s. Tab. 22).

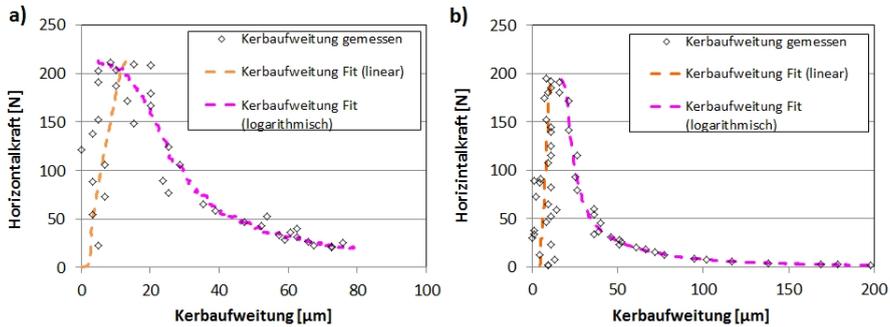


Abbildung 88: Bestimmung des Last-Verschiebungsdiagramms mit gemessener und berechneter Kerböffnung. a) A1-1600-III-02. b) A1-1600-III-03.

Tabelle 22: Brucharbeiten für A1-1600 bei 1000 °C.

Probe	$\gamma_{\text{wof}}$ 1000 °C	
	gemessene Kerböffnung	berechnete Kerböffnung
	N/m	N/m
A1-1600-III-02	22	24
A1-1600-III-03	19	19

Da die Anpassungsfunktion nicht physikalisch begründet ist und besonders die Berechnung der  $R$ -Kurve (im Gegensatz zur Brucharbeit) sehr sensitiv auf geringe Änderungen der Kerböffnung reagiert, wurde eine Überprüfung hinsichtlich der Allgemeingültigkeit der Anpassungsfunktion bei RT durchgeführt (s. Abb. 89).

Bei der Probe mit Standardgeometrie ( $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ ) ist offensichtlich, dass die Anpassungsfunktion für einen kurzen Bereich nach Erreichen der Maximalkraft nicht genau den Verlauf der Last-Verschiebungskurve wiedergibt, was sich auch in der  $R$ -Kurve widerspiegelt (s. Abb. 89a). Allerdings kann dieser Effekt verringert werden, wenn man eine größere Probengeometrie verwendet (s. Abb. 89b; Probengeometrie  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ ). Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, dass sich der Bereich, der durch die Anpassungsfunktion unzureichend wiedergegeben wird, auf wenige mm Risslänge nach der Rissinitiierung bezieht, weshalb bei größeren Ligamentlängen die Abweichungen geringer sind. Trotz dieser Einschränkung bei den Standardproben kann der Risswiderstand mit der Anpassungsfunktion relativ gut abgeschätzt werden, es sollte jedoch von Interpretationen des genauen  $R$ -Kurvenverlaufs abgesehen werden.

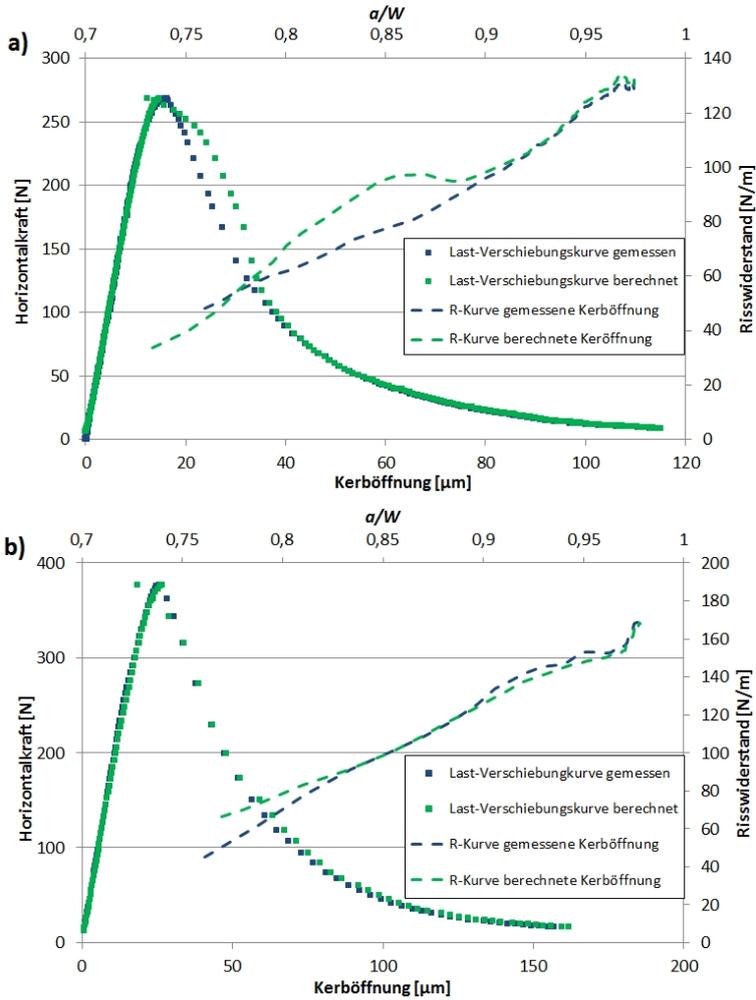


Abbildung 89: Last-Verschiebungsdiagramm mit gemessener und berechneter Kerböffnung sowie zugehöriger  $R$ -Kurve von a) A1-1500-12 (Geometrie  $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ ). b) A1-1500-10 (Geometrie  $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ ).

Die  $R$ -Kurven der A1-1600 Proben bei  $1000^\circ\text{C}$ , sowie eine RT  $R$ -Kurve sind in Abbildung 90 dargestellt. Die Berechnung der Risslängen und des Risswiderstands wurde mit dem in Kapitel 2.6 und 2.6.1 beschriebenen Konzept bestimmt. Für den E-Modul wurde für

die Berechnung der Risslänge ein Wert von 150 GPa angenommen (ausgehend von einer Abnahme von etwa 1%/100 K).

Die  $R$ -Kurven aus gemessener bzw. berechneter Kerböffnung der Probe A1-1600-III-02 zeigen einen abweichenden Trend. Bei gemessener Kerböffnung ist tendenziell ein exponentieller Anstieg zu sehen, während die  $R$ -Kurve mit berechneter Kerböffnung fast linear ansteigt. Bei Probe A1-1600-III-03 resultieren beide Methoden in übereinstimmenden  $R$ -Kurven, dabei ist die Streuung der Datenpunkte bei gemessener Kerböffnung etwas höher.

Eine Abschätzung der Unsicherheit für die Messung der Kerböffnung gestaltet sich hier sehr schwierig, weil die Messungenauigkeiten aufgrund fehlender Kalibrierungsmöglichkeiten nicht quantifiziert werden konnten. Bei der Bestimmung des Anfangsbereichs der  $R$ -Kurven sind die größten Ungenauigkeiten zu erwarten, die sich, wie gezeigt, bei kleinen Proben stärker auswirken. Für eine genauere Bestimmung von  $R$ -Kurven empfiehlt es sich, größere Proben zu verwenden oder die Kerböffnungsmessung zu verbessern. Ein genereller Trend ist hier trotzdem ablesbar: Im Vergleich zu RT ist der Risswiderstand insgesamt geringer, was auch für die Brucharbeit gilt. Für reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist dieser Trend zu erwarten, da mit steigender Temperatur die Bruchzähigkeit sinkt, aber nur geringfügig duktiler Bruchverhalten auftritt (Kriechrate bei 150 MPa und  $1000^\circ\text{C}$ :  $4 \cdot 10^{-9} \text{ /s}^{-1}$  [125]).

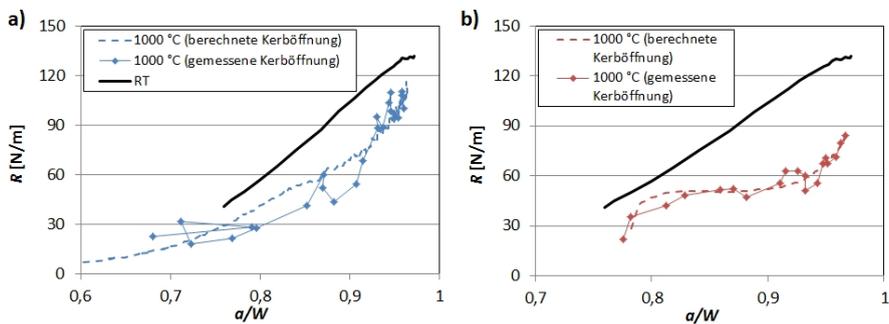


Abbildung 90:  $R$ -Kurven Vergleich RT und  $1000^\circ\text{C}$ . a) A1-1600-III-02. b) A1-1600-III-03.

Hochtemperatur-Keilspalttests an AZT Materialien konzentrierten sich auf A200AZT Proben, weil bei diesen durch Polieren eine bessere Oberflächenqualität als bei A1AZT-

Werkstoffen erreicht werden konnte. Diese ist wichtig für die Qualität der auszuwertenden Bilder. Für die A200-Serien standen keine Daten für den E-Modul aus Ultraschalllaufzeitmessungen vom Projektpartner zur Verfügung. Der E-Modul variiert bei Feuerfestwerkstoffen oft mit der Untersuchungsmethode (vgl Kap. 5.1.4). Da dieser für die Berechnung der Risslängen und Thermoschockparameter benötigt wird, wurden diese nicht berechnet. Die Bewertung des bruchmechanischen Verhaltens wurde anhand der Brucharbeiten, Maximallasten und der Flexibilität (Verschiebung bei 10 % Maximallast;  $\delta$  bei 0,1·F<sub>Max</sub>) vorgenommen.

Es wurden zwei Versuche bei 800 °C durchgeführt. Der erste Versuch wurde direkt nach dem Aufheizen und Erreichen des thermischen Gleichgewichts durchgeführt, während im zweiten Versuch eine Probe zunächst auf 1000 °C aufgeheizt und nach Abkühlen auf 800 °C getestet wurde. Damit sollte das bruchmechanische Verhalten einmal vor und einmal nach der Phasenumwandlung untersucht werden.

In Abbildung 91 sind die Last-Verschiebungskurven der beiden untersuchten Proben zusammen mit den RT-Kurven dargestellt. Die Brucharbeit der Probe, die vor der Phasenumwandlung untersucht wurde (A200AZT-1600), weist eine Erhöhung der Brucharbeit, verglichen mit den Raumtemperaturdaten, auf. Bei der Probe, die nach der Phasenumwandlung untersucht wurde (A200AZT-1500), ist eine geringe Verringerung der Brucharbeit, verglichen mit den Raumtemperaturdaten, zu verzeichnen (vgl. Tab 23). Bei A200-AZT-1500 kann anhand der Form der Last-Verschiebungskurve eine Änderung des Materialverhaltens beobachtet werden. Im Vergleich zu RT hat sich die Maximallast deutlich erhöht, wohingegen die Flexibilität deutlich abnimmt. Damit Verhält sich die Probe nach der Phasenumwandlung bei erhöhten Temperaturen „spröder“ als bei RT. Bei der A200AZT-1600 Probe, die bei 800 °C vor der Phasenumwandlung getestet wurde, ist ein gegensätzliches Verhalten zu beobachten: Im Vergleich zu den Raumtemperaturdaten ist Maximallast etwa konstant geblieben, durch die deutlich erhöhte Flexibilität steigt jedoch die Brucharbeit.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stützen die Vermutung, dass die Phasenumwandlung von ZrO<sub>2</sub> einen starken Einfluss auf die Mikrostruktur von AZT Werkstoffen ausübt. Nach der Phasenumwandlung verhält sich der Werkstoff bei 800 °C deutlich spröder als bei RT, was aus Verdichtung bzw. Verringerung der Mikrorissdichte resultieren könnte. Eine Erhöhung der Brucharbeit mit der Temperatur, wie sie bei 800 °C vor der Phasenumwandlung von ZrO<sub>2</sub> gemessen wurde, entspricht dem erwarteten Verhalten für

Feuerfestwerkstoffe (z. B. [58, 126]). Harmuth und Bradt [126] zeigten, dass bei erhöhten Temperaturen der Anteil der Risse entlang der Korn/Matrix-Grenze ansteigt, wodurch es zwar zu einer Verringerung der Festigkeit kommt, gleichzeitig aber auch durch stärkere Verzweigung der Risse die Verstärkungsmechanismen wie Kornbrücken oder Reibung entlang der Rissflanken sowie Mikrorissbildung an Einfluss gewinnen.

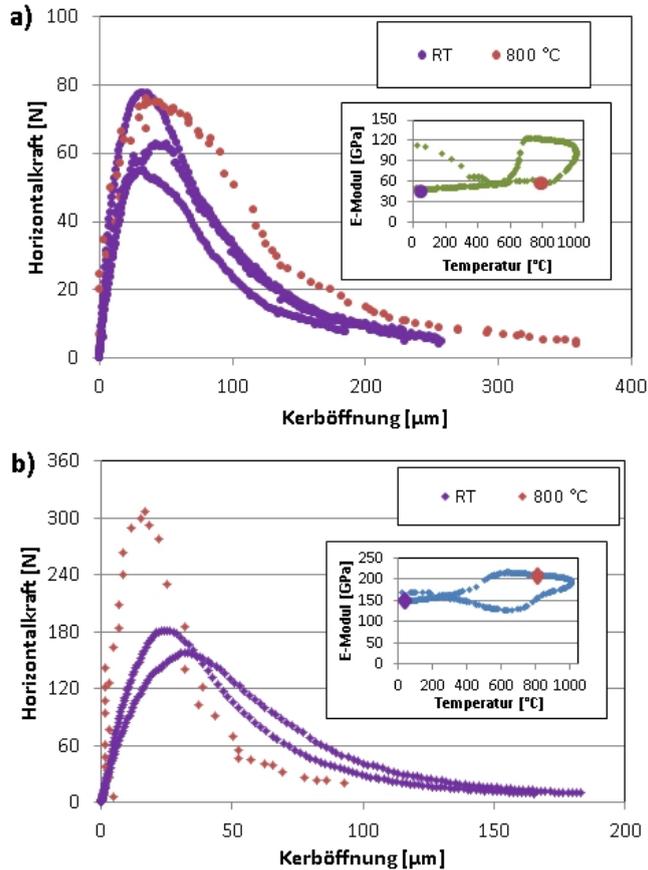


Abbildung 91: Last-Verschiebungskurven bei 800 °C und Raumtemperatur. a) A200AZT-1600. b) A200AZT-1500.

Tabelle 23: Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchungen bei RT und 800 °C.

A200AZT	$\gamma_{\text{wof}}$ RT	$\delta_{0,1F_{\text{Max}}}$	$\gamma_{\text{wof}}$ 800 °C	$\delta$ bei 0,1·F <sub>Max</sub>
	N/m	µm	N/m	µm
1500	47 ± 1	136 ± 19	42*	78*
1600	28 ± 5	219 ± 22	43**	293**

\* im Abkühlzyklus nach vorherigem Aufheizen auf 1000 °C.

\*\* im Aufheizzyklus.

Für die Bewertung der Hochtemperatur-Keilspalttests sollte angemerkt werden, dass die Quantifizierung der Materialeigenschaften bei erhöhten Temperaturen immer noch einige Unsicherheiten aufweist (Einfluss der Reibung oder Deformation durch den Kontakt von Keil und Probe). Da hier jedoch relativ große Unterschiede im bruchmechanischen Verhalten gemessen wurden, würde auch die Berücksichtigung der geschätzten Unsicherheiten des Reibungskoeffizienten keinen Einfluss auf die beobachteten Trends bewirken. Auch der Einfluss der Deformation wird in den untersuchten Proben als gering eingeschätzt, da selbst bei 1000 °C keine deutlichen plastischen Verformungen auftraten.

### 5.1.7 Diskussion

Bereits Untersuchungen bei RT offenbaren das komplexe mechanische Verhalten von AZT Werkstoffen, welches in früheren Arbeiten [6, 35, 36] untersucht wurde und auf eine komplexe Mikrostruktur zurückgeführt wird. Die mechanischen Eigenschaften von AZT variieren stark mit der Sintertemperatur und lassen sich im Gegensatz zu den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AZ und AT Materialien nicht einfach von Dichte/Porosität ableiten (vgl. Abb. 78). E-Modul, Brucharbeit und Festigkeit (bestimmt über ULZ, IET, 4PKB, CT, KST und 3PKB) weisen bei AZT Werkstoffen die höchsten Werte bei einer Sintertemperatur von 1500 °C auf, die zu Sintertemperaturen von 1600 °C deutlich abfallen. Bei 1650 °C Sintertemperatur erfolgt wiederum ein Anstieg von E-Modul und Brucharbeit, während die Festigkeit etwa konstant bleibt. Der wichtigste Einflussfaktor für die Ausbildung der Mikrostruktur wird in der Bildung von Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> gesehen. Auf der Basis einer Studie von Fruhstorfer et al. [127, 128], die sich mit dem Einfluss verschiedener Phasen im AZT System auf das thermomechanische Verhalten beschäftigte, wurde eine Hypothese für das Materialverhalten in Abhängigkeit der Sintertemperatur abgeleitet. Demnach steigt bei steigender Sintertemperatur der Gesamtanteil der Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Phase an, was mit einer Erhöhung von

Mikrorissen (Sinken des E-Moduls) assoziiert werden kann. Dabei spielt wiederum die Porosität und Porengrößenverteilung eine Rolle, da die expansive Aluminiumtitanatbildung erst vorhandene Poren füllen könnte, bevor es zu Verspannungen und später zu Rissbildung kommt. Die Bildung von  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ist wahrscheinlich bis ca.  $1600^\circ\text{C}$  abgeschlossen, womit bei weiterer Temperaturerhöhung eine stärkere Sinteraktivität erwartet werden kann. Dieses Verhalten wird als mögliche Ursache für den Peak von E-Modul und Brucharbeit angesehen, wobei die Festigkeiten durch diesen Mechanismus weniger beeinflusst werden können, wieder in Wechselwirkung mit der Porosität [129]. Die Tatsache, dass in den XRD Untersuchungen kein  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  nachgewiesen werden konnte, ist auf die hohe Nachweisgrenze dieser Methode zurückzuführen ( $\sim 1\%$  [130]). Der Thermoschockparameter  $R'''$ , der sich aus diesen drei Eigenschaften berechnet, weist den höchsten Wert für A1AZT1650 auf, da hier die beste Kombination aus Erhaltung der Brucharbeit und Verringerung der Festigkeit erreicht wurde. Für den  $R_{\text{st}}$  Parameter ergab sich der größte Wert für die bei  $1500^\circ\text{C}$  gesinterte Probe, er wurde aber auch nur für die bei  $1500$  und  $1600^\circ\text{C}$  gesinterten Werkstoffe bestimmt. Insgesamt wurde für  $R_{\text{st}}$  nur ein geringer Einfluss der verschiedenen Sinteremperaturen festgestellt, der hauptsächlich aus den unterschiedlichen Brucharbeiten resultieren. Das beste Thermoschockverhalten der untersuchten AZT Werkstoffe ist, wie bereits von Skiera SkieraDiss berichtet wurde, bei einer Sinteremperatur von  $1650^\circ\text{C}$  zu erwarten.

Temperaturabhängige Untersuchungen der AZT Werkstoffe zeigen eine thermische Hysterese des E-Moduls, Schubmoduls, Poissonzahl sowie der thermischen Ausdehnung (gemessen mit Impulsanregungsverfahren, 4 Punkt-Biegeversuchen und Dilatometrie), die mit einer Phasenumwandlung von  $\text{ZrO}_2$  einhergeht. Diese tritt bei geringeren Temperaturen auf, als es anhand von Literaturdaten für reines  $\text{ZrO}_2$  erwartet würde. Eine Herabsetzung der Phasenumwandlungstemperaturen durch den Einbau von  $\text{TiO}_2$  in das  $\text{ZrO}_2$  Gitter wurde bereits von Virro-Nic und Pilling [25] und Pandolfelli beschrieben und konnte auch hier durch EDX Analyse nachgewiesen werden. Nach der Phasenumwandlung zu tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  zeigen die elastischen Eigenschaften des Werkstoffs ein lineares Verhalten in Abhängigkeit der Temperatur, wie es typischerweise bei monolithischen Oxidkeramiken beobachtet wird, während im Bereich, in dem die monokline Phase stabil ist, nichtlineares Verhalten überwiegt.

Durch die Phasenumwandlung monoklin  $\rightarrow$  tetragonal kommt es zu einer Volumenabnahme der  $\text{ZrO}_2$  Kristalle, gleichzeitig konnte eine starke Erhöhung der elastischen Eigenschaften beobachtet werden. Umgekehrt bewirkt die Phasenumwandlung tetragonal  $\rightarrow$

monoklin eine Erhöhung des Volumens der  $\text{ZrO}_2$  Kristalle und bringt eine Verringerung der elastischen Eigenschaften mit sich. Ähnliche Beobachtungen bezüglich des temperaturabhängigen E-Moduls wurden schon von Gault et al. [38] und Chotard et al. [131] gemacht. Dabei wird der Anstieg und Abfall des E-Moduls durch Schließen und Öffnen von Mikrorissen erklärt. Eine Volumenabnahme einer einzelnen Phase wird grundsätzlich eher mit einer Erhöhung von Porosität und Mikrorissen assoziiert, allerdings lässt die Erhöhung der elastischen Eigenschaften und das Verhalten bei erhöhten Temperaturen eher auf eine Verringerung der Mikrorissdichte schließen.

Die Phasenumwandlung und die damit verbundenen Änderungen der Materialeigenschaften wirken sich auch deutlich auf das bruchmechanische Verhalten aus. Bei erhöhten Temperaturen konnte vor der Phasenumwandlung eine erhöhte Flexibilität und Brucharbeit (ermittelt im KST) im Vergleich zu RT bestimmt werden. Nach der Phasenumwandlung wurde ein spröderes Verhalten (geringere Brucharbeit, geringere Flexibilität aber höhere Maximallasten) als bei RT beobachtet. Diese Ergebnisse lassen auf eine Verschlechterung des Thermoschockverhaltens bei erhöhten Temperaturen schließen. Allerdings waren die Hochtemperaturversuche in dieser Arbeit aufgrund der experimentellen Randbedingungen auf 800 - 1000 °C limitiert. Bei dem AZT Werkstoffverbund wird erwartet, dass die Bildung von  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (bei 1300 - 1600 °C) [118] ein gutes Thermoschockverhalten begünstigt [7]. Die Stabilität einzelner Phasen ist wie hier beobachtet z.T. stark abhängig von der Gesamtzusammensetzung des Werkstoffs und kann auch durch geringe Veränderungen (Dotierungselemente, Verunreinigungen) in der Bildung und Stabilisierung einzelner Phasen beeinflusst werden, was weiterhin Potential für die Entwicklung birgt.

## 5.2 Alumina Werkstoffe

Die Alumina Werkstoffe wurden zur erstmaligen Erprobung der in Kapitel 4.7 beschriebenen Lasteinleitungsvorrichtungen eingesetzt. Zur Ermittlung des Reibungseinflusses wurden zusätzlich einige Kompaktzugversuche durchgeführt.

### 5.2.1 Kompaktzugversuch

Die resultierenden Last-Verschiebungskurven aus den Kompaktzugversuchen sind in Abbildung 92 dargestellt. Aufgrund des vertikalen Versuchsaufbaus übt der untere Teil des Zuggestänges immer eine Kraft auf die Probe aus (abhängig auch vom Eigengewicht der Probe, hier zwischen 12 bis zu 15 N), die nicht unterschritten werden kann. Dadurch kann bei geringen Maximallasten ( $\leq 150$  N) das Experiment nicht bis zum Erreichen von  $0,1 \cdot F_{\text{Max}}$  ausgeführt werden, weshalb die Kurven zur Berechnung der Brucharbeiten durch Extrapolation vervollständigt werden mussten.

Zhao et al. [132] zeigten am Beispiel von Betonen, dass sich Last-Verschiebungskurven mit einer einfachen Potenz- bzw. Exponentialfunktion extrapolieren lassen, wenn die Regression von  $1/3 F_{\text{Max}}$  bis zum Endpunkt der Messung angewendet wird. Yin [133] überprüfte diese Methode mit den hier untersuchten Alumina Werkstoffen anhand der vollständigen Last-Verschiebungskurven, die mit Lasteinleitungsvorrichtung 1 und 2 bestimmt wurden, und stellte fest, dass die Anwendung einer Exponentialfunktion ( $y = a \cdot e^{bx}$ ) das beste Resultat lieferte. Jedoch wurde gezeigt, dass die Anwendung der Regression zu einer signifikanten Unterschätzung der Brucharbeiten von 6 - 15% führte. Trotz dieser Tatsache erwies sich diese Methode als die beste Möglichkeit, die Brucharbeiten zu bestimmen, weshalb sie auch hier in dieser Form angewendet wurde.

Bei Betrachtung der Last-Verschiebungskurven fällt auf, dass die Probe A-CT-03 mit einer Anfangskerbtiefe von  $a/W = 0,4$  verglichen mit den anderen beiden Proben ein deutlich abweichendes Verhalten zeigt. So wurde eine deutlich höhere Kerböffnung bei Erreichen der Maximalkraft gemessen und auch der Abfall erfolgt flacher im Vergleich zu den Proben A-CT-01 und A-CT-02, was sich in der hohen Brucharbeit widerspiegelt (s. Tab. 24). Schon während des Versuchs konnte über die simultane Bildaufnahme festgestellt werden, dass sich ein Riss senkrecht zur Starterkerbe in der Probenmitte ausbreitete. Auch von der Kerbspitze startete ein Riss; das Zusammentreffen beider Risse führte zum Versagen der Probe. Deshalb können Aussagen zu den Abhängigkeiten der ermittelten Eigenschaften von der Anfangskerbtiefen nur über die beiden Proben A-CT-01 und A-CT-02 getroffen werden.

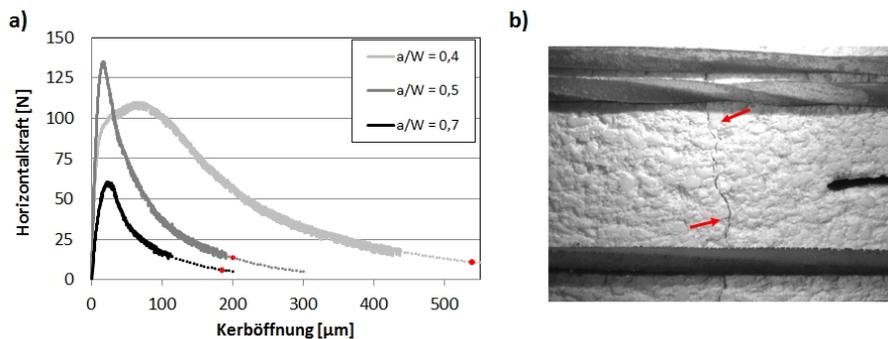


Abbildung 92: a) Last-Verschiebungskurven für A-CT mit variierender Kerbtiefe ( $a/W = 0,4 - 0,7$ ). b) Aufnahme der Probe A-CT-02 kurz vor Ende des Versuchs. Die Pfeile weisen auf den Horizontalriss in der Probenmitte (s. Text).

Brucharbeiten, Maximallasten sowie die Kerböffnung bei  $0,1 \cdot F_{\text{Max}}$  (Flexibilität) sind in Tabelle 24 aufgeführt. Mit steigender Kerbtiefe steigt auch die Brucharbeit, was auf einen „size-effect“ hindeutet (weitere Diskussion hierzu in Kap. 5.2.3). Mit Verringerung der Anfangskerbtiefe steigt  $F_{\text{Max}}$  erwartungsgemäß. Die gleiche Tendenz zeigt sich bei der Flexibilität, allerdings muss hier beachtet werden, dass die Vervollständigung der Last-Verschiebungskurve zu einer Unterschätzung dieser führt. Aufgrund der unterschiedlichen Maximallasten fällt der zu vervollständigende Bereich bei der Probe A-CT-01 deutlich länger aus, weshalb auch von einer größeren Unterschätzung der Flexibilität und Brucharbeit auszugehen ist.

Tabelle 24: Brucharbeit, Maximallast und Flexibilität von A-CT.

Probe	$a/W$	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m	$F_{\text{Max}}$ N	$\delta$ bei $0,1 \cdot F_{\text{Max}}$ $\mu\text{m}$
A-CT-01	0,7	10	61	185
A-CT-02	0,5	15	135	200
A-CT-03	0,4	60	110	536

## 5.2.2 Keilspalttest

Keilspalttests wurde sowohl ohne (L0) als auch mit (L1 = einlegbarer Winkel; L2 = nicht bewegliche Rollen) Lasteinleitungsvorrichtung durchgeführt. In den folgenden Ab-

schnitten werden die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsdurchführungen vorgestellt und diskutiert.

### 5.2.2.1 Keilspalttest ohne Lasteinleitungsvorrichtung

Die Ergebnisse der 4 untersuchten Proben sind in Abbildung 93 dargestellt. Die ermittelten Brucharbeiten zeigen eine starke Streuung (s. Tab. 25). Auch die zugehörigen Last-Verschiebungskurven machen diese Unterschiede deutlich. Zum einen ist die Schwankung der Maximallast zwischen den 4 Proben sehr hoch (163 - 256 N). Zum anderen ist der ansteigende Teil der Last-Verschiebungskurve sehr instabil und zeigt nicht den erwarteten linearen Verlauf (s. Abbildung 93b). Der Vergleich mit der erreichten Maximalkraft beim Kompaktzugversuch (60 N) bestätigt einen starken Einfluss der Reibung.

Die hier untersuchten Alumina Werkstoffe weisen im Gegensatz zu den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffen schwache Kornbindungseigenschaften auf. Schon beim Bearbeiten der Proben fiel auf, dass die Rauigkeit der Proben durch das Sägen stark zunahm, da Alumina Körner aus der Matrix herausbrachen. Durch den direkten Kontakt von Keil und Probe kann es dadurch bei steigender Belastung ebenfalls leicht zu Ausbrüchen kommen, die wiederum zu dem unsteten Verhalten der Last-Verschiebungskurve führen. Außerdem kann aufgrund von Ausbrüchen am Kerbrand (während der Bearbeitung oder während des Experiments) nicht von einer gleichmäßigen Kontaktfläche zwischen Probe und Keil ausgegangen werden. Basierend auf den Erkenntnissen, dass die Last-Verschiebungskurven ohne Lasteinleitungsvorrichtung nicht reproduzierbar sind und keine repräsentativen Daten liefern konnten, konnte auch kein für diesen Werkstoff allgemeingültiger Reibungskoeffizient bestimmt werden.

Tabelle 25: Brucharbeit, Maximallast und Flexibilität von A-L0.

Probe	$a/W$	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m	$F_{\text{Max}}$ N	$\delta$ bei $0,1 \cdot F_{\text{Max}}$ $\mu\text{m}$
A-L0-01	0,7	75	243	385
A-L0-02	0,7	31	171	318
A-L0-03	0,7	85	255	488
A-L0-04	0,7	44	163	356

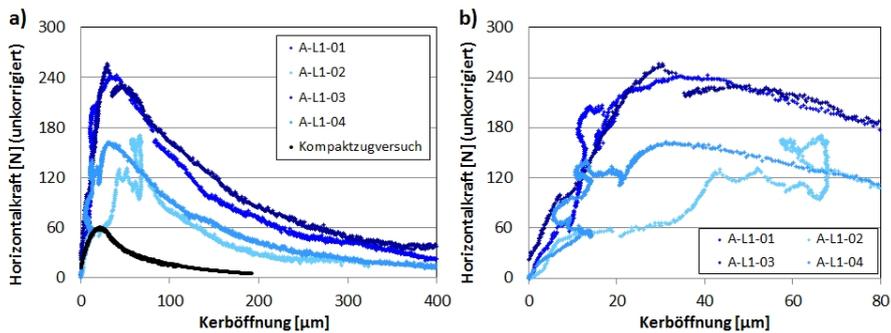


Abbildung 93: Last-Verschiebungskurven für A-L0. a) Gesamte Last-Verschiebungskurven. b) Bereich mit ansteigender Last.

### 5.2.2.2 Keilspalttest mit Lasteinleitungsvorrichtung 1

Mithilfe einlegbarer Winkel (vgl. Kap. 4.7.1.2) konnten Last-Verschiebungskurven mit stabilem und gleichzeitig linearem Anstieg aufgezeichnet werden. Anhand des in Abbildung 94 dargestellten Vergleichs der Last-Verschiebungskurven aus dem Kompaktzugversuch und dem Keilspalttest kann kein signifikanter Einfluss der Reibung festgestellt werden. Dennoch ergeben sich für die Brucharbeiten höhere Werte, was aber aus den höheren gemessenen Kerböffnungswerten resultiert (s. Tab 27). Aufgrund der geringen Anzahl von Einzelmessungen kann nicht sicher geschlossen werden, ob es sich hierbei nur um einen statistischen Effekt handelt oder ob die erhöhten Kerböffnungswerte aus der Methode selbst resultieren. Eine weitere mögliche Ursache für die höheren Kerböffnungswerte ist eine unsaubere Kraftübertragung, die z. B. durch Verkippen oder unebene Auflageflächen ausgelöst werden kann (allerdings geben makroskopische Beobachtungen keine Hinweise hierauf). Da zur Klärung dieser Ursache vermutlich eine große Anzahl weiterer Tests notwendig wären, wurden die Untersuchungen im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf die Lasteinleitung 2 konzentriert.

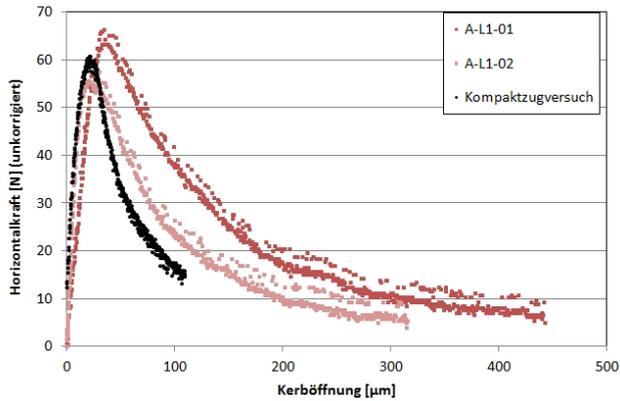


Abbildung 94: Last-Verschiebungskurven für A-L1.

Tabelle 26: Brucharbeit, Maximallast und Flexibilität von A-L1.

Probe	$a/W$	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m	$F_{\text{Max}}$ N	$\delta$ bei $0,1 \cdot F_{\text{Max}}$ $\mu\text{m}$
A-L1-01	0,7	22	66	443
A-L1-02	0,7	14	58	315

### 5.2.2.3 Keilspalttest mit Lasteinleitungsvorrichtung 2

Weitere Untersuchungen wurden unter Einsatz von zwei nicht beweglichen Rollen zur Kraftübertragung durchgeführt (vgl. Kap.4.7.1.3). Aus dem in Abbildung 95a dargestellten Vergleich von Keilspalt- und Kompaktzugtests konnte, wie im Fall von Lasteinleitungsvorrichtung 1, kein Reibungseinfluss bei der Kraftübertragung festgestellt werden. Zusätzlich wurden Last-Verschiebungskurven mit verschiedenen Kerbtiefen ( $a/W$ ) aufgenommen (s. Abb. 95b). Die zugehörigen Eigenschaften sind in Tabelle 27 aufgeführt. Zwei der gemessenen Proben (A-L2-03 und A-L2-06) zeigen ein untypisches Verhalten, das sich in sehr hoher Flexibilität und Brucharbeit darstellt. Dieses Verhalten ähnelt sehr dem Verhalten der Probe A-CT-03 (Kompaktzugversuch), welches durch einen Materialdefekt, der zur Ausbreitung eines Risses innerhalb der Probe führte, erklärt werden konnte. Bei den Proben A-L2-03 und A-L2-06 konnten keine entsprechenden Beobachtungen gemacht werden, die ermittelten Brucharbeiten werden dennoch nicht als repräsentativ

angesehen.

Der Vergleich der Brucharbeiten bei verschiedenen Kerbtiefen zeigt, dass mit sinkender Kerbtiefe die Brucharbeit ansteigt (weitere Diskussion in Kap. 5.2.3) bei gleichzeitiger Verringerung der Flexibilität. Die Verringerung der Flexibilität könnte möglicherweise aus einer unzureichenden Probenabmessung resultieren („size-effect“). Bei hohen Kerbtiefen resultieren längere relative Risslängen, was zu größerer Kerböffnung bei  $0,1 \cdot F_{\text{Max}}$  führt.

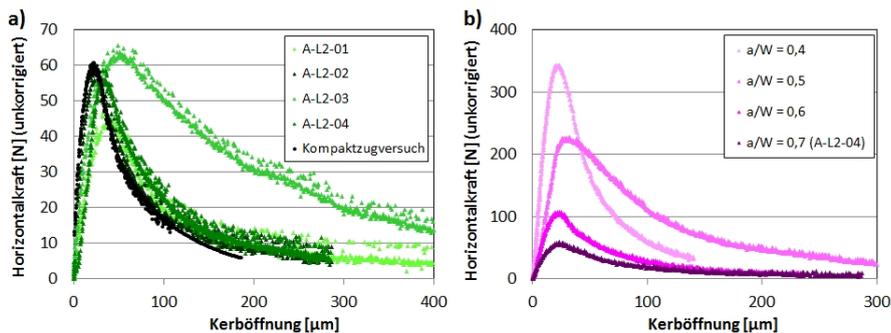


Abbildung 95: Last-Verschiebungskurven für A-L2. a) Last-Verschiebungskurven für Kerbtiefen von  $a/W = 0,7$ . b) Last-Verschiebungskurven für variierende Kerbtiefen von  $a/W = 0,4 - 0,7$ .

Tabelle 27: Brucharbeit, Maximallast und Flexibilität von A-L2.

Probe	$a/W$	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m	$F_{\text{Max}}$ N	$\delta$ bei $0,1 \cdot F_{\text{Max}}$ μm
A-L2-01	0,7	14	49	389
A-L2-02	0,7	12	59	287
A-L2-03	0,7	40	66	788
A-L2-04	0,7	13	58	285
A-L2-05	0,6	13	107	179
A-L2-06	0,5	37	227	316
A-L2-07	0,4	21	343	141

### 5.2.3 Diskussion

Die ersten Untersuchungen zum Einsatz verschiedener Lasteinleitungsvorrichtungen an Alumina Werkstoffen haben gezeigt, dass eine Lasteinleitung mit direktem Kontakt von

Keil und Probe für Werkstoffe mit schwachen Kornbindungseigenschaften nicht geeignet ist. Bessere Resultate konnten erzielt werden, wenn eine Lasteinleitung über zwei einlegbare Winkel oder fest eingesetzte Rollen stattfand. Für beide Methoden war kein Reibungseinfluss erkennbar. Dennoch resultierten bei der Lasteinleitung mit einlegbaren Winkeln größere Kerböffnungswerte, deren Ursache nicht genau ergründet werden konnte. Es ist hier bereits vorweg zu nehmen, dass nachfolgende Untersuchungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffen die Vernachlässigbarkeit des Reibungseinflusses widerlegten (s. Kap. 5.3.1). Am wahrscheinlichsten ist, dass es sich bei der verwendeten Kalibrierprobe (Kompaktzugversuch) um ein nicht repräsentatives Experiment handelte, womit die Relationen verschoben wurden. Diese Unsicherheit übt jedoch nur Einfluss auf die absoluten Werte der Brucharbeiten aus, Aussagen über relative Veränderungen können trotzdem zuverlässig getroffen werden.

Messungen mit variierenden Anfangskerbtielen (CT und L2) zeigten einen Anstieg der ermittelten Brucharbeiten mit sinkenden Kerbtiefen (s. Abb. 96). Es ist davon auszugehen, dass die berechneten Brucharbeiten durch zu geringe Probenabmessungen unterschätzt werden. Ein Plateauwert kann selbst bei einer Kerbtiefe von  $a/W = 0,4$  nicht erahnt werden. Bei den ebenfalls in der vorliegenden Arbeit untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffen konnten bei gleicher Maximalkorngröße annähernd geometrieunabhängige Brucharbeiten bestimmt werden. Dass dieses für die Alumina Werkstoffe nicht erreicht wurde, könnte durch Unterschiede in der Mikrostruktur begründet sein. Zum einen könnte die Größe der vorderen Rissspitzen Prozesszone eine Rolle spielen, die für die Alumina Werkstoffe möglicherweise größer ausfällt als für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffe. Zum anderen könnte die Länge des Bereichs, in dem Rissflankenwechselwirkungen auftreten, größer sein, was zum Beispiel aus einer stärkeren Rissablenkung oder größeren Kornbrücken resultieren könnte.

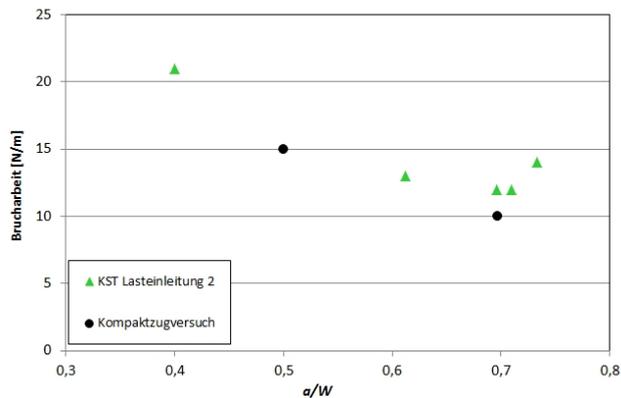


Abbildung 96: Brucharbeit vs. Kerbtiefe von Alumina Werkstoffen.

### 5.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe wurden, ebenso wie die Alumina Werkstoffe, mittels Kompaktzug und Keilspalttest hinsichtlich ihres bruchmechanischen Verhaltens untersucht. Die Keilspalttests wurden sowohl ohne als auch mit Lasteinleitungsvorrichtung durchgeführt, wobei hier nur die Lasteinleitungsvorrichtung 2 mit den fest eingesetzten Rollen (L2) verwendet wurde. Zusätzlich wurde das Materialverhalten in Abhängigkeit der Pressrichtung untersucht. Beim Pressen richten sich die Graphitplättchen in den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffen aus, weshalb es zu der in Abbildung 97 schematisch dargestellten Lagenbildung kommt. In der vorliegenden Arbeit wurde sich auf die in Abbildung 97 dargestellten Probengeometrien 1 und 2 konzentriert.

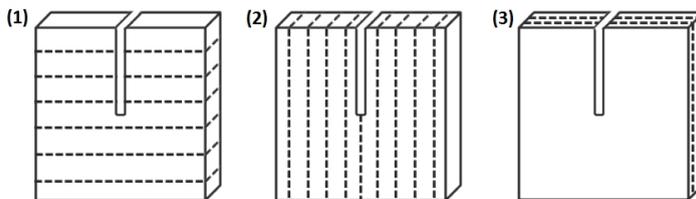


Abbildung 97: Schematische Darstellung der resultierenden Probengeometrien für die Ermittlung der bruchmechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Pressrichtung.

### 5.3.1 Kompaktzugversuch und Kalibrierung des Reibungseinflusses

Die Kompaktzugversuche konnten für die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffe nur an Proben mit Pressrichtung 2 vorgenommen werden, da in den anderen Fällen kein stabiles Risswachstum erreicht werden konnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 dargestellt. Die Ermittlung der Brucharbeiten erfolgte, ebenso wie für die Alumina Werkstoffe, aus den mittels exponentieller Regression vervollständigten Last-Verschiebungskurven (vgl. Kap. 5.2.1).

Tabelle 28: Brucharbeit und Maximallast von A-C-2-CT.

Probe	$a/W$	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m	$F_{\text{Max}}$ N
A-C-2-CT-01	0,761	30	43
A-C-2-CT-02	0,610	32	94

Für die Kalibrierung des Reibungseinflusses des Keilspalttests ohne und mit Lasteinleitungsvorrichtung 2 wurden Last-Verschiebungskurven von jeweils 1-2 Proben mit gleicher nomineller Kerbtiefe aufgenommen. Die Bestimmung des Reibungseinflussfaktors wurde wie in Kapitel 5.1.6.2 über die Kerbzugfestigkeit vorgenommen. Alle Daten für die Kalibrierung sind in Tabelle 29 aufgelistet. Mit der Annahme, dass der Reibungseinflussfaktor mit einer Genauigkeit von 0,05 angegeben werden kann, ergibt sich ein Reibungseinflussfaktor von  $\sim 0,45$  ohne Lasteinleitungsvorrichtung und  $\sim 0,7$  mit Lasteinleitungsvorrichtung 2. Die korrigierten Last-Verschiebungskurven ohne und mit Lasteinleitungsvorrichtung 2 und die Last-Verschiebungskurven der Kompaktzugversuche sind in Abbildung 98 verglichen.

Die Reibungskoeffizienten wurden aus Gleichung 30 numerisch ermittelt und betragen 0,34 ohne Lasteinleitungsvorrichtung bzw. 0,13 mit Lasteinleitungsvorrichtung 2. Ohne Lasteinleitung ergibt sich ein deutlich höherer Reibungskoeffizient, der vermutlich stark Materialabhängig ist. Für die Lasteinleitungsvorrichtung 2 ergibt sich ein Wert, der dem Reibungskoeffizienten von Stahl auf Stahl entspricht [134]. In den folgenden Abschnitten wurden alle Darstellungen und Berechnungen mit den korrigierten Last-Verschiebungskurven durchgeführt.

Tabelle 29: Maximallast und Kerbzugfestigkeit, der für die Kalibrierung des Reibungseinflusses verwendeten Proben.

Probe	$a/W$	$F_{\text{Max}}$ N	$\sigma_{KZ}$ MPa
A-C-2-CT-01	0,761	43	6,08
A-C-2-CT-02	0,610	94	5,15
A-C-2-L0-03	0,755	93	11,35
A-C-2-L0-04	0,755	90	11,00
A-C-2-L0-06	0,584	242	9,65
A-C-2-L0-12	0,602	244	10,71
A-C-2-L2-02	0,764	58	7,76
A-C-2-L2-08	0,607	148	6,73
A-C-2-L2-09	0,613	138	6,52

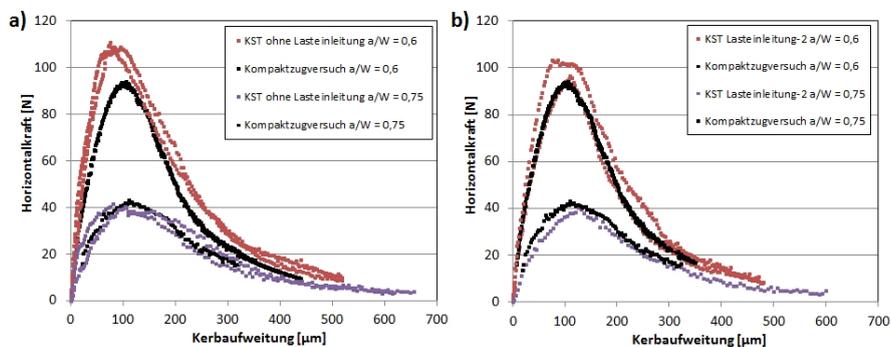


Abbildung 98: Kalibrierung des Reibungseinflusses. a) ohne Lasteinleitung (Reibungseinflussfaktor = 0,45). b) mit Lasteinleitung 2 (Reibungseinflussfaktor = 0,70).

### 5.3.2 Keilspalttest ohne Lasteinleitungsvorrichtung

Die Keilspalttests ohne Lasteinleitungsvorrichtung wurden an A-C und A-Si-C Proben mit Pressrichtung 1 und 2 durchgeführt. Die Brucharbeiten sind in Abhängigkeit der Kerbtiefe in Abbildung 99 zusammengefasst. Die zugehörigen Durchschnittswerte sind in Tabelle 30 aufgelistet. Es ist offensichtlich, dass die Brucharbeit in beiden Probenserien sehr stark Richtungsabhängig ist: Verläuft die Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung, ist die Brucharbeit etwa doppelt so hoch wie im Fall der Rissausbreitung parallel

zur Pressrichtung. Der Vergleich der beiden Probenserien zeigt geringfügig höhere Werte der Brucharbeit bei der Probenserie A-Si-C. Es ist auch ein Anstieg der Brucharbeit mit sinkender Kerbtiefe ist zu erkennen („size-effect“). Diese Ergebnisse werden im Vergleich von allen 3 verwendeten Methoden zur Bestimmung der Brucharbeit in Kapitel 5.3.4 weiter diskutiert, da somit eine größere Datengrundlage gegeben ist.

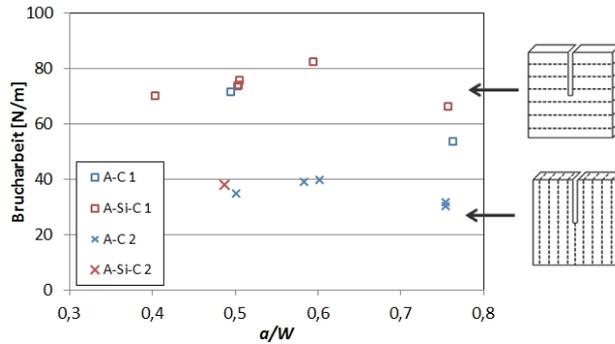


Abbildung 99: Brucharbeit vs. Kerbtiefe L0. 1 = Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung, 2 = Rissausbreitung parallel zur Pressrichtung.

Tabelle 30: Brucharbeit und Maximallast von A-C und A-Si-C (L0).

Probenserie	$a/W$	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m
A-C-1	0,4 - 0,75	$66 \pm 11$
A-C-2	0,5 - 0,75	$35 \pm 4$
A-Si-C-1	0,5 - 0,75	$74 \pm 7$
A-Si-C-2	0,5	38

### 5.3.3 Keilspalttest mit Lasteinleitungsvorrichtung 2

Versuche mit Lasteinleitungsvorrichtung 2 wurden nur an der Probenserie A-C durchgeführt. Die resultierenden Brucharbeiten sind in Abbildung 100 als Funktion der Kerbtiefe aufgetragen. Die beobachteten Trends decken sich mit den Beobachtungen, die für die Experimente ohne Lasteinleitung gemacht wurden: Es zeigt sich sowohl eine Verdoppelung der Brucharbeit, wenn die Rissausbreitung senkrecht statt parallel zur Pressrichtung

tung verläuft (s. Tab. 31), als auch steigende Werte für die Brucharbeit mit abnehmender Kerbtiefe.

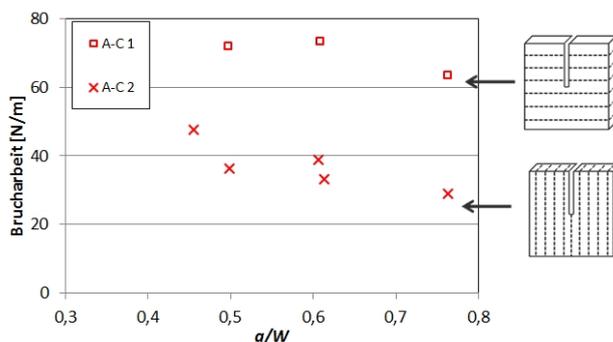


Abbildung 100: Brucharbeit vs. Kerbtiefe mit L2. 1 = Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung, 2 = Rissausbreitung parallel zur Pressrichtung.

Tabelle 31: Brucharbeit und Maximallast von A-C und A-Si-C.

Probenserie	$a/W$	$\gamma_{wof}$ N/m
A-C-1	0,5 - 0,75	$70 \pm 6$
A-C-2	0,45 - 0,75	$37 \pm 8$

### 5.3.4 Diskussion

Bei der Berechnung von Brucharbeiten aus den Last-Verschiebungskurven von  $Al_2O_3$ -C wurde bei allen drei Untersuchungsmethoden (CT, L0, L2) eine Abhängigkeit der Brucharbeit von der Kerbtiefe beobachtet. In Abbildung 101 sind alle Brucharbeiten als Funktion der Kerbtiefe für den Fall von Rissausbreitung parallel und senkrecht zur Pressrichtung verglichen. Aus der Auftragung geht hervor, dass die Brucharbeiten bei einer Kerbtiefe von  $a/W = 0,75$  wahrscheinlich unterschätzt werden. Bei Kerbtiefen von  $a/W = 0,6 - 0,4$  scheint ein Plateauwert erreicht zu sein. Abweichungen von diesem Verhalten kann nur an Einzelproben ausgemacht werden und wird als Messwertstreuung interpretiert. Aufgrund dessen wurde die mittlere Brucharbeit für jede Probenserie nur für Kerbtiefen von  $a/W = 0,6 - 0,4$  neu berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 aufgeführt.

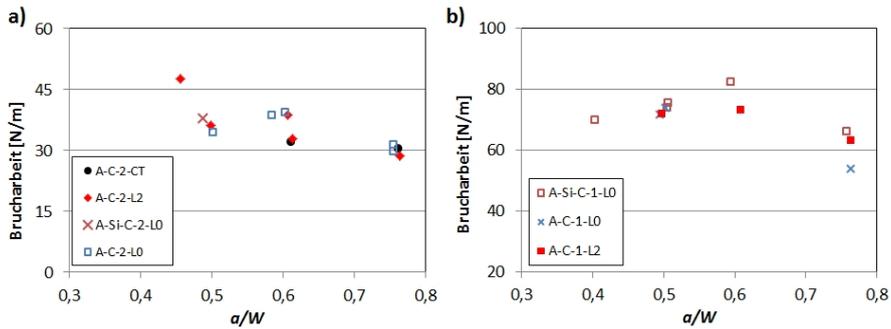


Abbildung 101: Brucharbeit vs. Kerbtiefe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. a) Rissausbreitung parallel zur Pressrichtung (2). b) Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung (1).

Tabelle 32: Brucharbeit von A-C und A-Si-C mit  $a/W \leq 0,6$ .

Probenserie	$\gamma_{\text{wof}}$ (CT) N/m	$\gamma_{\text{wof}}$ (L0) N/m	$\gamma_{\text{wof}}$ (L2) N/m
A-C-1	-	$72 \pm 2$	$73 \pm 1$
A-C-2	32	$36 \pm 4$	$39 \pm 7$
A-Si-C-1	-	$75 \pm 6$	-
A-Si-C-2	-	38	-

Durch die Neuberechnung der Brucharbeiten minimiert sich der Unterschied zwischen den beiden Probenserien A-C und A-Si-C (vgl. Tab. 30). Es zeigt sich, dass ohne den vermeintlichen Geometrieffekt kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Probenserien auszumachen ist.

Der deutliche Unterschied zwischen den Brucharbeiten bei Rissausbreitung parallel und senkrecht zur Pressrichtung bleibt auch nach Neuberechnung der Daten bestehen und bestätigt eine Verdoppelung der Brucharbeit bei Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung. Eine Erklärung für die deutlichen Unterschiede bietet die Betrachtung des Rissverlaufs (s. Abb. 102): Breitet sich der Riss parallel zur Pressrichtung aus, verläuft er gerade mit leichten Ablenkungen um die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Körner. Bei Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung ist eine deutlich stärkere Rissablenkung zu beobachten, die bis zu 90° beträgt. Daraus ergibt sich ein „gezackter“ Rissverlauf, der zu einer größeren Rissflankenwechselwirkungszone führt und daher die auftretende Reibung zwischen den Rissflanken als Hauptgrund für die deutliche Erhöhung der Brucharbeit angenommen

werden kann. Außerdem tragen vermutlich auch weitere Rissverstärkungsmechanismen wie Rissverzweigung (s. Abb. 102b) oder Kornbrücken zu der Erhöhung der Brucharbeit bei.

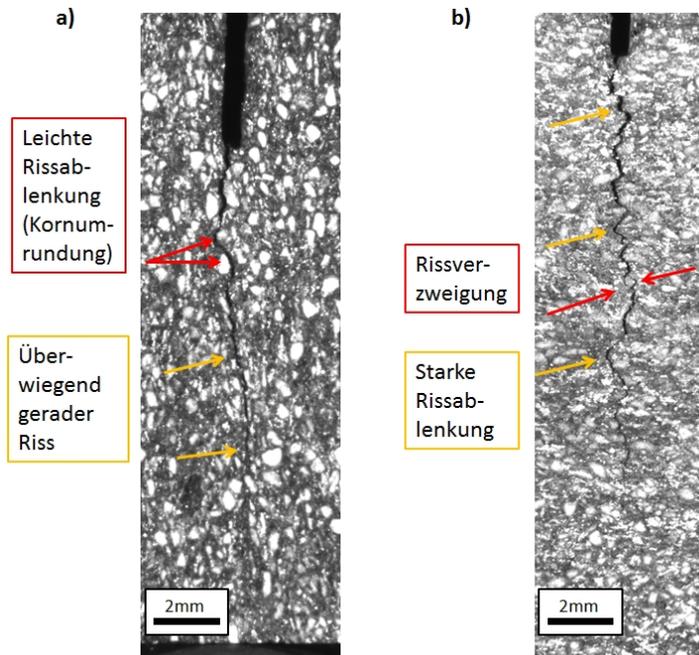


Abbildung 102: Rissverlauf in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Proben. a) Rissverlauf parallel zur Pressrichtung. b) Rissverlauf senkrecht zur Pressrichtung.

Der Vergleich aller verwendeten Methoden (CT, L0, L2) zur Bestimmung der Brucharbeit zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse (vgl. Tab. 32). Für die mittels Keilspalttest bestimmten Brucharbeiten ergeben sich keine signifikanten Unterschiede für die verschiedenen Lasteinleitungsverfahren. Beim Kompaktzugversuch zeigt sich zwar eine geringere Brucharbeit, allerdings sollte hier beachtet werden, dass die Brucharbeit aus einer rechnerisch vervollständigten Last-Verschiebungskurve bestimmt wurde, was nach Untersuchungen von Yin [133] bei Alumina Werkstoffen dazu führte, dass die Brucharbeit um 6 - 15% unterschätzt wurde (vgl. Kap. 5.2.1). Wird dieses Verhalten auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffe übertragen, ergibt sich für die Brucharbeit beim Kompaktzugversuch ein Wert von 34 - 37 N/m, womit auch eine Übereinstimmung der Ergebnisse mit

den Keilspalttests als gegeben angesehen werden kann.

Da mit allen verwendeten Methoden zuverlässige Ergebnisse erzielt werden können, stellt sich die Frage, welche Methode am besten geeignet ist. Der Kompaktzugversuch, der hier hauptsächlich zur Kalibrierung des Reibungseinflusses eingesetzt wurde, wurde bereits mehrfach als ungeeignete Methode eingestuft (z. B. [17, 55]). Da es bei hohem Verhältnis von Maschinensteifigkeit/Probensteifigkeit teilweise nicht möglich ist, stabile Last-Verschiebungskurven aufzuzeichnen (wie auch hier für die  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Proben mit Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung). Außerdem ist eine Durchführung bei erhöhten Temperaturen nicht möglich. Für die Keilspalttests ist die Differenzierung etwas schwieriger. Die Durchführung ohne Lasteinleitung hat den Vorteil, dass die Probenpräparation stark vereinfacht wird und auch sehr kleine Proben untersucht werden können. Auch die Übertragung zu erhöhten Temperaturen ist hier mit geringem Aufwand möglich. Nachteilig ist, dass ein Reibungskoeffizient materialabhängig bestimmt werden muss (womit auch wieder Kompaktzugproben vorliegen müssen), sowie die Tatsache, dass bei Proben mit schlechten Kornbindungseigenschaften keine zuverlässigen Ergebnisse erzielt werden können. Bei der Lasteinleitungsvorrichtung 2 ist ein großer Vorteil, dass der Reibungskoeffizient nicht materialabhängig bestimmt werden muss (eine einmalige Bestimmung des Reibungskoeffizienten zwischen Keil/Rollen genügt). Außerdem kann der Versuch auch für Proben mit schlechten Kornbindungseigenschaften angewendet werden. Allerdings ist hier eine aufwendigere Probenpräparation notwendig und auch die Probengröße ist durch die für die Lasteinleitungsvorrichtung verwendete Aussparung nicht beliebig verringernbar.

## 5.4 MgO-C Werkstoffe

In Weiterführung der Arbeit von Skiera [35] wurden weitere Untersuchungen an MgO-C Werkstoffen zur Entwicklung eines Aufheizthermoschocktests mittels Elektronenstrahl durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde die in Kap. 4.8 vorgestellte Elektronenstrahlanlage JUDITH 1 für die Versuche genutzt.

### 5.4.1 Aufheizthermoschock JUDITH 1

Um eine Vergleichbarkeit der Thermoschockschädigung mit den JUDITH 2 Ergebnissen von Skiera [35] zu ermöglichen, wurden die Belastungsparameter Strahlstrom und Beschleunigungsspannung für die ersten Versuche so eingestellt, dass sie in der gleichen Leistungsdichte ( $42 \text{ MW/m}^2$ ) resultierten. Da die Beschleunigungsspannung der JUDITH 1 nicht geringer als  $120 \text{ kV}$  gewählt werden kann, ergab sich für den Strahlstrom ein Wert von  $165 \text{ mA}$  (bei einer Elektronenabsorption von  $0,85$ ). Ein weiterer Versuch wurde mit verringerter Leistungsdichte von  $21 \text{ MW/m}^2$  (Strahlstrom =  $83 \text{ mA}$ ) durchgeführt. Die gemessenen Temperaturen nach 100 Thermoschocks sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33: Temperatur (gemessen) nach 100 Thermoschocks bei variierenden Belastungsparametern.

Leistungsdichte $\text{MW/m}^2$	Belastungsdauer $\text{ms}$	Temperatur $^\circ\text{C}$
42	100	1700
42	50	1400
42	25	1050
21	100	1400

Die makroskopische Betrachtung der Probe nach der Belastung zeigt einen klar definierten geschädigten Bereich, der den Abmessungen der vorgegebenen Belastungsfläche entspricht. Die Oberflächenschädigung nimmt dabei mit steigender Belastungsdauer zu (s. Abb. 103). Auch bei verringerter Leistungsdichte ist die Oberflächenschädigung gering. Rein optisch ist die geringste Schädigung bei den Proben, die mit einer Leistungsdichte von  $42 \text{ MW/m}^2$  und einer Belastungsdauer von  $25 \text{ ms}$  untersucht wurden, auszumachen. Diese Proben wurden auch der geringsten Thermoschock-Temperatur ausgesetzt.

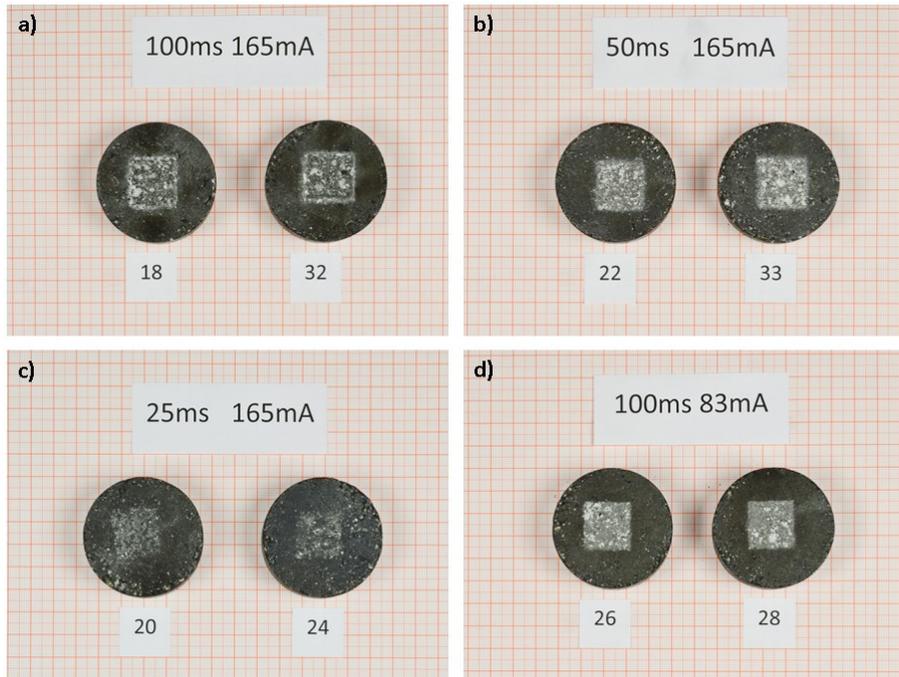


Abbildung 103: Proben nach der Thermoschockbelastung.

Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung der geschädigten Oberfläche konnten einige wiederkehrende Beobachtungen gemacht werden (s. Abb. 104):

1. Stark beschädigte bzw. regelrecht „zersprengte“ MgO Körner
2. Das Auftreten von Rissen entlang Korn/Matrix Grenzen und auch innerhalb der MgO Körner
3. Weiße Ablagerungen auf den MgO Körnern

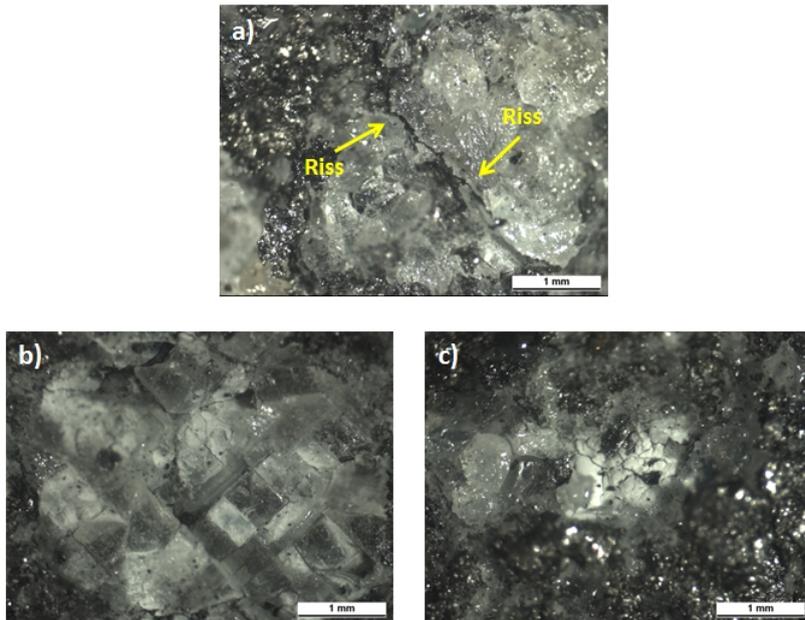


Abbildung 104: Beobachtete Schädigung von MgO-C im Aufheizthermoschock. a) Riss in MgO. b) „Zersprengtes“ MgO Korn. c) Weiße Ablagerungen auf MgO

Die Proben, die mit einer Leistungsdichte von  $42 \text{ MW/m}^2$  und einer Belastungsdauer  $\geq 50 \text{ ms}$  untersucht wurden, zeigen einen deutlichen Materialverlust an der Oberfläche, das führt auch dazu, dass der belastete Bereich immer wieder neu abgetragen wird. Bei den weißen Ablagerungen handelt es sich vermutlich um reoxidiertes MgO-C. Eine häufig berichtete Reaktion in MgO-C Steinen bei erhöhten Temperaturen ist die Reduktion von MgO [3]. Bei etwa  $1400^\circ\text{C}$  dominiert bei geringen Sauerstoffpartialdrücken (Vakuum) folgende Reaktion [135]:



Da Mg unter oxidierenden Bedingungen nicht stabil ist, bildet sich beim Kontakt mit Luft sofort wieder MgO, welches sich dann als weiße Ablagerung auf der Probe wiederfindet.

Zur erfolgten weiteren Charakterisierung wurden Querschliffe der belasteten Proben im REM untersucht (s. Abb. 105). Bei einer Leistungsdichte von  $42 \text{ MW/m}^2$  und einer Be-

lastungsdauer von 50 ms ist bereits eine Schädigung der Oberfläche zu beobachten. Risse treten häufig innerhalb der MgO Körner auf, Matrixrisse hingegen waren in den REM Aufnahmen nicht eindeutig aufzulösen. Einige MgO Körner weisen eine Vorzugsrichtung der Risse auf, die die gleichen Strukturen bilden, die auch an der Oberfläche als „zersprengte“ MgO Körner charakterisiert wurden. Ein ähnliches Schädigungsmuster wurde auch bei anderen Belastungsintensitäten beobachtet, wobei die Oberflächenschädigung mit reduzierter Leistungsdichte oder Thermoschockdauer stark verringert war. Trotzdem konnten auch bei einer Thermoschockdauer von 25 ms Risse innerhalb der MgO Körner beobachtet werden. Insgesamt war das Schadensbild hier aber am geringsten ausgeprägt.

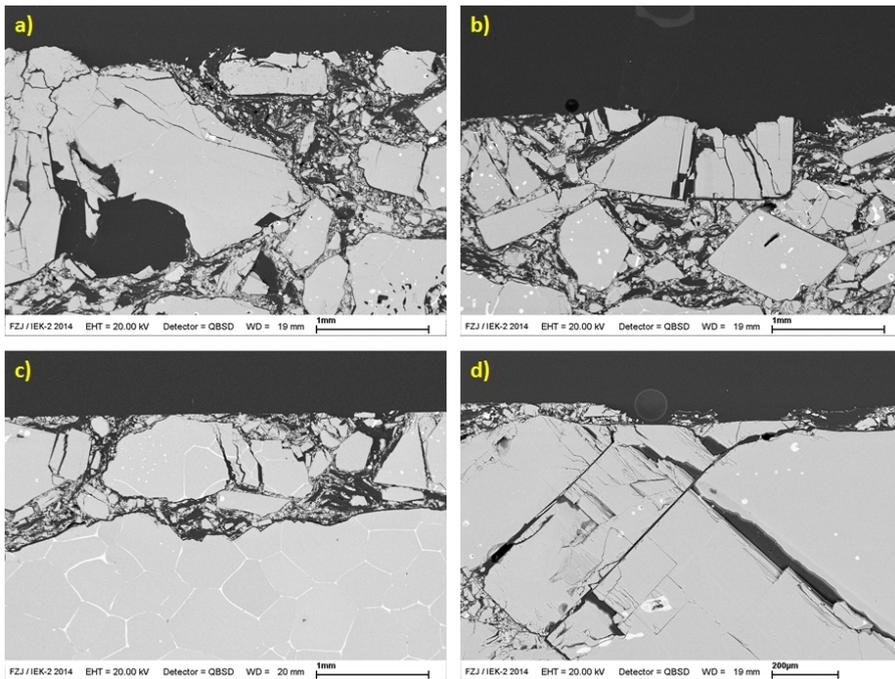


Abbildung 105: REM-Aufnahmen der Thermoschockproben. a)  $42 \text{ MW/m}^2$  & 50 ms. b)  $21 \text{ MW/m}^2$  & 100 ms. c)  $42 \text{ MW/m}^2$  & 25 ms. d)  $21 \text{ MW/m}^2$  & 100 ms.

### 5.4.2 Diskussion

Die Untersuchungen an der JUDITH 1 wurden zur Festlegung der Belastungsparameter und zum Vergleich der von Skiera [35] generierten Ergebnisse an der JUDITH 2 durchgeführt. Obwohl die Belastungsparameter der JUDITH 1 Versuche so gewählt wurden, dass sie der Leistungsdichte der JUDITH 2 Versuche entsprachen, resultierten sehr unterschiedliche makroskopische Schädigungsbilder. Bei den JUDITH 2 Versuchen bildete sich immer ein runder Erosionskrater auf der nominell quadratischen belasteten Oberfläche. Die in der JUDITH 1 getesteten Proben wiesen ebenfalls einen Materialabtrag an der belasteten Oberfläche auf, dieser verlief jedoch gleichmäßig über die vorgegebene Geometrie der belasteten Fläche. Da beide Anlagen bei der Variation der Belastungsparameter gewissen Grenzbereichen unterliegen (vgl. Tab. 12), wird zum Erreichen der gleichen Leistungsdichte in der Anlage JUDITH 2 mit deutlich höheren Strahlströmen gearbeitet. Wie bereits in Kapitel 4.8.1 gezeigt, führen höhere Ströme zur schlechteren Elektronenabsorption und es kommt vermutlich zu einer „Elektronen-Übersättigung“ und starken Wechselwirkungen mit den immer wieder neu eintreffenden Elektronen an der Oberfläche. Der zur Belastung vorgegebene Bereich wird dann nicht mehr vollständig „getroffen“. Des Weiteren variieren auch die Belastungsfigur und der Strahldurchmesser bei den beiden Anlagen, vor allem der größere Strahldurchmesser bei den JUDITH 2 Experimenten ist eine weitere mögliche Ursache für die unterschiedlichen Schädigungsmuster.

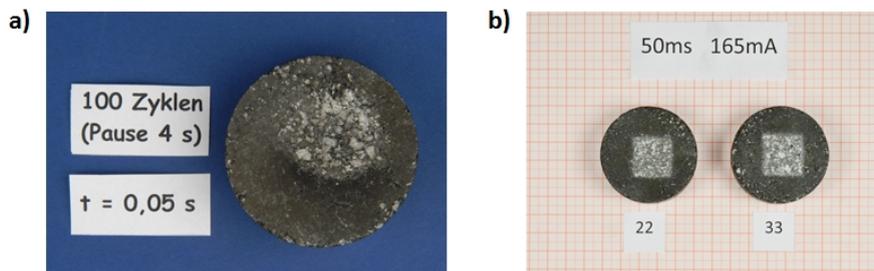


Abbildung 106: Vergleich von. a)  $42 \text{ MW/m}^2$  & 50 ms. b)  $21 \text{ MW/m}^2$  & 100 ms.

Zusammenfassend erscheint die JUDITH 1 die vielversprechendere Anlage für die Durchführung von Aufheizthermoschocktests zu sein. Die Versuche mit der JUDITH 1 zeigten, dass es möglich ist, einen Thermoschock von bis zu  $1400^\circ\text{C}$  zu erzeugen, ohne dass es

zu einer nennenswerten erosiven Schädigung kommt. Die höheren Spannung führen zwar zu einem etwas tieferen Eindringen der Elektronen, doch dies scheint erforderlich für eine ausreichende Energieübertragung und damit Erreichen von anwendungsrelevanten Temperaturen zu sein. Die gute Übereinstimmung von Temperatursimulation (die von einem reinen Energieeintrag auf der Oberfläche ausgeht) und Temperaturmessung bei konstanter Leistungsdichte zeigt auch, dass durch die höhere Spannung nicht mit einem wesentlich tieferen Eindringen der Elektronen zu rechnen ist.



## 6 Schlussfolgerungen

Thermomechanische Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und AZT Werkstoffen konzentrierten sich auf das temperaturabhängige Verhalten. Hochtemperatur-Keilspalttests wurden an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoffen erprobt. Brucharbeit und  $R$ -Kurvenverhalten folgen den erwarteten Trends (Abnahme zu hohen Temperaturen ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ )). Für AZT konnte bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (nach vorherigem Aufheizen auf  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) ein spröderes Bruchverhalten als bei RT beobachtet werden. Dieses Verhalten wird auf die Phasenumwandlung von  $\text{ZrO}_2$  zurückgeführt, die einen starken Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften ausübt (starker Anstieg von E-Modul, Schubmodul und Poissonzahl). Der Einbau von  $\text{TiO}_2$  in das  $\text{ZrO}_2$  Kristallgitter (nachgewiesen in EDX-Analyse) verringert die Temperaturen der Phasenumwandlung monoklin  $\leftrightarrow$  tetragonal.

In Keilspalttests bei RT mit verschiedenen Lasteinleitungsvorrichtungen, konnten übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden. Die untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basierten Werkstoffe wiesen dabei deutliche Unterschiede in der Brucharbeit auf ( $10 - 75\text{ N/m}$ ; s. Tab. 34). Die geringsten Werte ergaben sich dabei für die Alumina Proben ( $10 - 21\text{ N/m}$ ), diese resultieren vermutlich aus schwachen Kornbindungseigenschaften und den damit verbundenen geringen Festigkeiten. Allerdings wurde hier ein ausgeprägter „size-effect“ beobachtet, der darauf schließen lässt, dass ein Plateauwert noch nicht erreicht wurde.

Bei den AZT Werkstoffen war die Brucharbeit abhängig von der Sintertemperatur. Bei einer Sintertemperatur von  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  wurden die geringsten Werte gemessen ( $18$  oder  $28\text{ N/m}$ ), mit deutlicher Variation der Brucharbeit in zwei verschiedenen Probenchargen. Es wird vermutet, dass bei etwa  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  der Einfluss der  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  Bildung abnimmt und die Sinteraktivität zunimmt. Bei  $1500$  und  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  Sintertemperatur ist die Brucharbeit von AZT Werkstoffen höher ( $42$  bzw.  $35\text{ N/m}$ ) und ähnlich der Brucharbeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoffe ( $37 - 42\text{ N/m}$ ). Trotz ähnlicher Brucharbeiten wiesen die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Werkstoffe aufgrund ihres spröden Bruchverhaltens ein schlechteres Thermoschockverhalten

(vgl.  $R'''$  Parameter) auf.

Die höchsten Brucharbeiten wurden für  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffe ermittelt (bis zu  $75 \text{ N/m}$ ). Diese hohen Werte resultierten bei Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung. Bei Rissausbreitung parallel zur Pressrichtung wurden Werte zwischen  $32$  und  $39 \text{ N/m}$  ermittelt. Die großen Unterschiede von etwa einem Faktor 2 konnten auf die verschiedenen Rissverläufe und die deutlich stärker verzahnten Rissoberflächen bei Rissausbreitung senkrecht zur Pressrichtung zurückgeführt werden.

Vergleiche mit Arbeiten von Rieder et al. [58] und Harmuth et al. [59] sowie Harmuth und Bradt [126] zeigen deutlich höhere Brucharbeiten für Feuerfestwerkstoffe (meist  $\geq 100 \text{ N/m}$ ). Viele dieser Werkstoffe weisen maximale Korngrößen von  $3 - 5 \text{ mm}$  auf. Weil in mikrorissbehafteten Feuerfestwerkstoffen die Rissausbreitung überwiegend zwischen Matrix und Korn verläuft, resultieren bei höheren Maximalkorngrößen stärkere Wechselwirkungen zwischen den Rissflanken, die zu einer Erhöhung der Brucharbeit führen.

Zur phänomenologischen Untersuchung des Thermoschockverhalten wurde die Elektronenstrahlanlage JUDITH 1 an  $\text{MgO-C}$  Werkstoffen erprobt. Dabei konnte eine Verbesserung bezüglich der homogenen Belastung der Oberfläche, sowie der Temperaturbestimmung im Vergleich zu vorherigen Experimenten an der JUDITH 2 [35] erreicht werden. Probleme bei der Temperaturbestimmung traten auf, wenn Unregelmäßigkeiten bei der Übertragung der Elektronen in die Probe vorlagen (zu erkennen durch unregelmäßigen Probenstrom). Die Messung des Probenstroms stellt somit ein sinnvolles Werkzeug für die kontrollierte Durchführung von Aufheizthermoschocktests mittels Elektronenstrahl dar.

Tabelle 34: Experimentell bestimmte Brucharbeiten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basierter Werkstoffe.

Werkstoff	$\gamma_{\text{wof}}$ N/m	Bemerkung
$\text{Al}_2\text{O}_3$	37 - 42	kaum Abhängig von der Sintertemperatur
AZT	18 - 42	stark Abhängig von der Sintertemperatur
Alumina	10 - 21	kein geometrieunabhängiger Wert bestimmt
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	32 - 75	stark richtungsabhängig

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Feuerfestwerkstoffe für den Einsatz in der Stahlindustrie müssen hohe Ansprüche erfüllen. Durch den direkten Kontakt mit flüssigem Stahl/Schlacke sind die Werkstoffe hohen und, durch Befüllungs- und Entleerungsvorgänge, auch schnellen Temperaturwechseln ausgesetzt. Der Einsatz von Kohlenstoff fördert die Thermoschockbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit der Feuerfestwerkstoffe. Allerdings ist heute eine Verringerung des Kohlenstoffanteils aus energietechnischer Sicht und auch im Hinblick auf die Stahlqualität von Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Thermoschockverhalten und die temperaturabhängigen Eigenschaften von neu entwickelten kohlenstoffarmen bzw. -freien Feuerfestwerkstoffen untersucht. Zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte wurde der Keilspalttest in optimierter Form für kleine Probengeometrien eingesetzt. Zur Weiterentwicklung der Realisierung von Aufheizthermoschocks unter Vakuum wurden Versuche an der Elektronenstrahlanlage JUDITH 1 durchgeführt.

An neu entwickelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basierten Werkstoffen mit Zugaben von jeweils 2,5 Gew%  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  (AZT) wurde bereits in vorherigen Arbeiten eine gute Thermoschockbeständigkeit in RT Experimenten nachgewiesen [7, 36]. In der vorliegenden Arbeit lag der Fokus auf der Charakterisierung der temperaturabhängigen Eigenschaften von RT bis  $1000^\circ\text{C}$ . Es zeigte sich, dass die reversible Phasenumwandlung von  $\text{ZrO}_2$  (monoklin  $\leftrightarrow$  tetragonal) durch den Einbau von  $\text{TiO}_2$  zu geringeren Temperaturen verschoben wurde ( $m \rightarrow t$  bei  $600 - 800^\circ\text{C}$ ;  $t \rightarrow m$  bei  $650 - 450^\circ\text{C}$ ). Die Phasenumwandlung  $m \rightarrow t$  führt zu einer Erhöhung der elastischen Eigenschaften (E-Modul, Schubmodul und Poissonzahl), die bei der Rückumwandlung  $t \rightarrow m$  wieder auf die Ausgangswerte fallen. Aus der großen Temperaturdifferenz resultiert eine thermische Hysterese der elastischen Eigenschaften. Bei hohen Temperaturen (nach vollzogener Phasenumwandlung) weisen die elastischen Eigenschaften ein lineares Verhalten auf, das häufig bei Oxidkeramiken beobachtet wird.

Die Phasenumwandlung ist mit einer Volumenänderung von 3 - 5% verbunden, was sich auch in einer thermischen Hysterese der Längenänderung widerspiegelt. Allerdings ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt, da der Anteil von  $\text{ZrO}_2$  gering ist. Weiter wird auch das bruchmechanische Verhalten durch die Phasenumwandlung beeinflusst. Bei Stabilität der tetragonalen Phase zeigt der Werkstoff ein deutlich spröderes Verhalten, das sich vermutlich negativ auf das Thermoschockverhalten auswirkt. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit waren auf Temperaturen bis  $1000^\circ\text{C}$  begrenzt. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperaturen ( $1300 - 1600^\circ\text{C}$ ) wird die Bildung von  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  erwartet, dem ebenfalls eine wichtige Einflussnahme auf die Ausbildung des Mikrogefüges („Feder-elemente“) zugesprochen wird. Weitere Untersuchungen bei Temperaturen bis mindestens  $1600^\circ\text{C}$  wären notwendig, um das Thermoschockverhalten von AZT Werkstoffen zu bewerten.

Der Keilspalttest wurde basierend auf den Ideen von Tschegg [13] mit einigen Modifikationen und deutlich verringerter Probengeometrie durchgeführt. Alumina und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffe wurden zur Erprobung des modifizierten Keilspalttests eingesetzt. Zur Kalibrierung des Reibungseinflusses wurden Kompaktzugversuche durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass sowohl ohne (direkter Kontakt zwischen Keil und Probe), als auch mit Lasteinleitung (über zwei unbewegliche Rollen) eine zuverlässige Bestimmung der Last-Verschiebungskurven möglich ist. Der Vorteil der Vorgehensweise ohne Lasteinleitung liegt in der sehr einfach herzustellenden Probengeometrie (Würfel oder Quader) und der Möglichkeit der Verkleinerung der Probengröße, die nur durch die Notwendigkeit einer ausreichend großen Ligamentfläche begrenzt ist. Allerdings muss zur Auswertung der bruchmechanischen Kennwerte ein materialabhängiger Reibungskoeffizient bestimmt werden. Zusätzlich hat sich herausgestellt, dass eine zuverlässige Bestimmung von Last-Verschiebungskurven bei Proben mit schwachen Kornbindungseigenschaften nicht möglich ist. Bei Einsatz der Lasteinleitung über unbewegliche Stahlrollen ist der Reibungskoeffizient nur abhängig von dem verwendeten Material der Rollen und des Keils, womit eine einmalige Bestimmung ausreichend ist. Durch die Notwendigkeit einer Aussparung verkompliziert sich die Herstellung der Probengeometrien und die Probengröße kann nicht beliebig verkleinert werden. Allerdings können mit dieser Methode auch Last-Verschiebungsdiagramme für Proben mit schwachen Kornbindungseigenschaften bestimmt werden.

Bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  Werkstoffen konnte ein starker Einfluss der Pressrichtung auf das bruchmechanische Verhalten festgestellt werden. Bei Rissfortschritt senkrecht zur Pressrich-

---

tung zeigte sich eine Verdoppelung der Brucharbeit im Vergleich zum Rissfortschritt parallel zur Pressrichtung. Die Zugabe von phosphordotiertem Silizium führte zu keinen signifikanten Änderungen der Brucharbeit, weder bei Rissfortschritt senkrecht noch parallel zur Pressrichtung. Der Einfluss von Nanopartikeln wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Dieser und die Kombination von Nanopartikeln und phosphordotiertem Silizium sollten in weiteren Arbeiten untersucht werden. In diesem Rahmen könnte ebenfalls eine weitere Erprobung der Lasteinleitungsvorrichtung 1 (einlegbare Winkel) erfolgen.

Die Durchführung der Thermoschockexperimente an MgO-C Werkstoffen mittels Elektronenstrahl an der Anlage JUDITH 1 offenbarte trotz Einstellen gleicher Leistungsdichten deutliche Unterschiede im Schädigungsbild, verglichen mit den Ergebnissen der von Skiera [35] untersuchten Proben an der Anlage JUDITH 2. Die in der Anlage JUDITH 1 getesteten Proben wiesen eine deutlich homogenere Belastung über die gesamte belastete Fläche auf, was auf die Variation der Belastungsparameter Beschleunigungsspannung und Strahlstrom zurückgeführt wird. Bei Erhöhung des Strahlstroms nimmt die Elektronenabsorption ab, was vermutlich aus starken Wechselwirkungen der Elektronen an der Probenoberfläche resultiert und der daraus folgenden ungleichmäßigen Belastung. Eine Bestimmung der Thermoschocktemperatur erfolgte über Simulation und Messung mittels eines Pyrometers und zeigte eine gute Übereinstimmung im Falle eines konstanten Probenstroms. Weitere Arbeiten an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Werkstoffen mit Zusätzen von Nanopartikeln und phosphordotiertem Silizium an der JUDITH 1 sind vorgesehen.



# Literaturverzeichnis

- [1] Routschka, G. and Granitzki, K.E. *Refractory ceramics*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 31, 2000:363–409.
- [2] Semler, C. *The ongoing evolution of refractories technology*. Ceramic News Special Refractories, 7(2), 2000:44–47.
- [3] Ewais, E.M.M. *Carbon based refractories*. J. Ceram. Soc. Jpn., 112(1310), 2004:517–532.
- [4] Aneziris, C.G., Pfaff, E. and Maier, H. *Ceramic Materials in the System  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $Al_2O_3$  for Applications in the Ferrous and Non Ferrous Metallurgy*. Key Eng. Mater., 132, 1997:1829–1833.
- [5] Aneziris, C., Pfaff, E. and Maier, H. *Fine grained Mg-PSZ ceramics with titania and alumina or spinel additions for near net shape steel processing*. J. Eur. Ceram. Soc., 20(11), 2000:1729–1737.
- [6] Aneziris, C., Schärfl, W. and Ullrich, B. *Microstructure evaluation of  $Al_2O_3$  ceramics with Mg-PSZ- and  $TiO_2$ -additions*. J. Eur. Ceram. Soc., 27(10), 2007:3191–3199.
- [7] Aneziris, C.G., Dudczig, S., Gerlach, N., Berek, H. and Veres, D. *Thermal shock performance of fine grained  $Al_2O_3$  ceramics with  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  additions for refractory applications*. Adv. Eng. Mater., 12(6), 2010:478–485.
- [8] Yamaguchi, A. *Self-repairing function in the carbon-containing refractory*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 4(6), 2007:490–495.
- [9] Aneziris, C.G., Klippel, U., Schärfl, W., Stein, V. and Li, Y. *Functional refractory material design for advanced thermal shock performance due to titania additions*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 4(6), 2007:481–489.
- [10] Aneziris, C., Hubáľková, J. and Barabás, R. *Microstructure evaluation of MgO-C refractories with  $TiO_2$ - and Al-additions*. J. Eur. Ceram. Soc., 27(1), 2007:73–78.
- [11] Roungos, V. and Aneziris, C. *Improved thermal shock performance of  $Al_2O_3$ -C refractories due to nanoscaled additives*. Ceram. Int., 38(2), 2012:919–927.
- [12] Hasselman, D.P.H. *Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 52(11), 1969:600–604.
- [13] Tschegg, E.K. *New equipments for fracture tests on concrete*. Materialprüfung, 33(11-12), 1991:338–343.
- [14] Routschka, G. *Feuerfeste Werkstoffe*. Vulkan-Verlag GmbH, 2007.
- [15] *DIN 51060: Feuerfeste keramische Rohstoffe und feuerfeste Erzeugnisse - Definition der Begriffe feuerfest, hochfeuerfest*, 1975.
- [16] *ISO/R 528: Refractory products - Determination of pyrometric cone equivalent (refractoriness)*, 1983.
- [17] Harmuth, H., Tschegg, E. and Zednicek, W. *Bruchmechanische Charakterisierung heterogener hydraulisch und keramisch gebundener Werkstoffe aus dem Bereich der Gesteinshüttenindustrie*. Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 11(10), 1994:391–408.
- [18] Buhr, A. *Refractories for steel secondary metallurgy*. CN-Refractories, 6(3), 1999:19–30.
- [19] Janke, D. *Moderne Stahlerzeugung*. Chem. unserer Zeit, 15(1), 1981:10–20.

- [20] Lee, W.E. and Moore, R.E. *Evolution of in situ refractories in the 20<sup>th</sup> century*. J. Am. Ceram. Soc., 81(6), 1998:1385–1410.
- [21] <http://www.stahl-online.de/index.php/themen/stahltechnologie/stahlerzeugung/>. Zuletzt aufgerufen: 20.03.2015.
- [22] Zhang, S.W. *Next generation carbon-containing refractory composites*. Advances in Science and Technology, 45, 2006:2246–2253.
- [23] Rongos, V., Aneziris, C., Berek, H., Skiera, E. and Thomser, C. *Advances of nanoscaled additives on the thermo-mechanical performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C and MgO-C refractories*. Refractories Worldforum, 4(1), 2012:91–104.
- [24] Osendi, M. and Moya, J. *Role of titania on the sintering, microstructure and fracture toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites*. J. Mater. Sci. Lett., 7, 1988:15–18.
- [25] Virro-Nic, P. and Pilling, J. *Thermal expansion and microstructures of melted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics*. J. Mater. Sci. Lett., 13, 1994:950–954.
- [26] Parker, F.J. *Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-ZrTiO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites: A new family of low-thermal-expansion ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 73(4), 1990:929–932.
- [27] Ohya, Y., Nakagawa, Z.e. and Hamano, K. *Grain-boundary microcracking due to thermal expansion anisotropy in aluminum titanate ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 70(8), 1987:C-184–C-186.
- [28] Bayer, G. *Thermal expansion characteristics and stability of pseudobrookite-type compounds, Me<sub>3</sub>O<sub>5</sub>*. J. Less-Common Met., 24(2), 1971:129–138.
- [29] Kim, I.J. and Supkwak, H. *Thermal shock resistance and thermal expansion behaviour with composition and microstructure of Al*. Can. Metall. Q., 39(4), 2000:387–396.
- [30] Bocanegra-Bernal, M.H. and de la Torre, S.D. *Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics*. J. Mater. Sci., 37, 2002:4947–4971.
- [31] Pandolfelli, V., Rodrigues, J. and Stevens, R. *Effects of TiO<sub>2</sub> addition on the sintering of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> compositions and on the retention of the tetragonal phase of zirconia at room temperature*. J. Mater. Sci., 26, 1991:5327–5334.
- [32] Subbarao, E.C., Maiti, H.S. and Srivastava, K.K. *Martensitic transformation in zirconia*. Phys. Status Solidi, 21(1), 1974:9–40.
- [33] Porter, D.L. and Heuer, A.H. *Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ)*. J. Am. Ceram. Soc., 62(5-6), 1979:298–305.
- [34] Hannink, R.H.J., Kelly, P.M. and Muddle, B.C. *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 83(3), 2000:461–487.
- [35] Skiera, E. *Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter Feuerfestwerkstoffe*. Ph.D. thesis, RWTH Aachen, 2012.
- [36] Skiera, E., Malzbender, J., Mönch, J., Dudczig, S., Aneziris, C.G. and Steinbrech, R.W. *Controlled crack propagation experiments with a novel alumina-based refractory*. Adv. Eng. Mater., 14(4), 2012:248–254.
- [37] Wachtman, J., Tefft, W., Lam, D. and Apstein, C. *Exponential temperature dependence of Young's modulus for several oxides*. Phys. Rev., 122, 1961:1754–1759.
- [38] Gault, C., Platon, F. and Bras, D.L. *Ultrasonic measurements of Young's modulus of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based refractories at high temperatures*. Mater. Sci. Eng., 74(1), 1985:105–111.
- [39] Yamaguchi, A. *Behaviours of SiC and aluminum added to carbon-containing refractories*. Taikabutsu Overseas, 4(3), 1984:14–18.
- [40] Tamura, S.i., Ochiai, T., Takanaga, S., Kanai, T., Nakamura, H. et al.. *The development of the nano structural matrix*. In *Proceedings of UNITECR*, vol. 3. 2003, 517–520.
- [41] *DIN EN 993-11: Prüfverfahren für dichte geformte Erzeugnisse - Teil 11: Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit*, 2007.

- [42] Amavis, R. *Refractories for the steel industry*, vol. 12541. Springer Science & Business Media, 1990.
- [43] Kunz, G. *Ladle refractories for clean steel production*. RHI Bull., 2, 2010:30–40.
- [44] Stein, V. and Aneziris, C. *Low-carbon carbon-bonded alumina refractories for functional components in steel technology*. J. Ceram. Sci. Technol., 5(2), 2014:115–124.
- [45] Mertke, A. and Aneziris, C. *The influence of nanoparticles and functional metallic additions on the thermal shock resistance of carbon bonded alumina refractories*. Ceram. Int., 41(1), 2015:1541–1552.
- [46] Orowan, E. *Fracture and strength of solids*. Rep. Prog. Phys., 12, 1949:185–232.
- [47] Harmuth, H. *Bruchmechanische Charakterisierung grobkeramischer feuerfester Werkstoffe - Bedeutung, Durchführung und Anwendung*. Ber. Dt. Keram. Ges, 10(3), 1994:27–61.
- [48] Griffith, A.A. *The phenomena of rupture and flow in solids*. Philos. Trans. R. Soc., A221, 1921:163–198.
- [49] Inglis, C. *Stress in a plate due to the presence of sharp corners and cracks*. Trans. Roy. Inst. Naval Architects, 60, 1913:219–241.
- [50] Irwin, G.R. *Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate*. J. appl. Mech., 24, 1957:361–364.
- [51] Lawn, B. *Fracture of brittle solids*. Cambridge Music Handbooks. Cambridge University Press, 1993.
- [52] Gross, D. and Seelig, T. *Lineare Bruchmechanik*. In *Bruchmechanik*. Springer Berlin Heidelberg, 2011, 65–149.
- [53] Nakayama, J. *Direct measurement of fracture energies of brittle heterogeneous materials*. J. Am. Ceram. Soc., 48(11), 1965:583–587.
- [54] Nakayama, J., Abe, H. and Bradt, R. *Crack stability in the work-of-fracture test: refractory applications*. J. Am. Ceram. Soc., 64(11), 1981:671–675.
- [55] Sakai, M. and Bradt, R.C. *Fracture toughness testing of brittle materials*. Int. Mater. Rev., 38(2), 1993:53–78.
- [56] Bartolome, J., Requena, J., Moya, J., Li, M. and Guiu, F. *Cyclic fatigue crack growth resistance of  $Al_2O_3$  -  $Al_2TiO_5$  composites*. Acta Mater., 44(4), 1996:1361–1370.
- [57] Deuerler, F., Knehans, R. and Steinbrech, R. *Testing methods and crack resistance behaviour of  $Al_2O_3$* . J. Phys., 47(2), 1986:617–621.
- [58] Rieder, K., Krobath, M., Tschegg, E. and Harmuth, H. *Bruchmechanische Kalt- und Heißprüfung Feuerfester grobkeramischer Werkstoffe*. Ber. Dt. Keram. Ges, 10, 1995:62–70.
- [59] Harmuth, H., Rieder, K., Krobath, M. and Tschegg, E. *Investigation of the nonlinear fracture behaviour of ordinary ceramic refractory materials*. Mater. Sci. Eng., 214(1 - 2), 1996:53–61.
- [60] Ribeiro, S. and Rodrigues, J. *The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables*. Ceram. Int., 36(1), 2010:263–274.
- [61] Sakai, M. and Bradt, R.C. *The crack growth resistance curve of non-phase transforming ceramics*. Nippon Seram. Kyo. Gak., 86(8), 1988:801–809.
- [62] Bornhauser, A., Kromp, K. and Pabst, R.F. *R-curve evaluation with ceramic materials at elevated temperatures by an energy approach using direct observation and compliance calculation of the crack length*. J. Mater. Sci., 20, 1985:2586–2596.
- [63] Steinbrech, R.W. *R-curve behavior of ceramics*. In *Fracture Mechanics of Ceramics*. Springer, 1992, 187–208.
- [64] Sakai, M. *Fracture mechanics of refractory materials*. Taikabutsu Overseas, 8(2), 1988:4–12.
- [65] Steinbrech, R. *Toughening mechanisms for ceramic materials*. J. Eur. Ceram. Soc., 10(3),

- 1992:131–142.
- [66] Rice, R.W., Freiman, S.W. and Becher, P.F. *Grain-size dependence of fracture energy in ceramics: I, experiment*. J. Am. Ceram. Soc., 64(6), 1981:345–350.
- [67] Evans, A.VANS, A. and Faber, K. *Crack-growth resistance of microcracking brittle materials*. J. Am. Ceram. Soc., 67(4), 1984:255–260.
- [68] Rieder, K. *Bruchmechanische Untersuchung und Beurteilung grobkeramischer feuerfester Werkstoffe*. Ph.D. thesis, Technische Universität Wien, 1995.
- [69] Steinbrech, R.W., Skiera, E. and Malzbender, J. *Rissausbreitungs- und Thermoschockverhalten keramischer Werkstoffe*. 2. Freiburger Feuerfestforum, 2011; und darin aufgeführte Referenzen.
- [70] Bradt, R.C. *Elastic moduli, strength and fracture characteristics of refractories*. Key Eng. Mater., 88, 1993:165–199.
- [71] Soboyejo, W.O., Mercer, C., Schymanski, J. and Laan, S.R. *Investigation of thermal shock in a high-temperature refractory ceramic: a fracture mechanics approach*. J. Am. Ceram. Soc., 84(6), 2001:1309–1314.
- [72] Telle, R. *The role of whiskers for the reinforcement of refractories*. In *55th International Colloquium on Refractories*. 2012.
- [73] *DIN EN 820-3: Hochleistungskeramik - Prüfverfahren für monolithische Keramik - Thermomechanische Eigenschaften - Teil 3: Bestimmung der Thermoschockbeständigkeit mit dem Wasserabschreckversuch*, 2004.
- [74] Oberfeuer, B. and Koltermann, M. *Untersuchung und Beurteilung von Tonerdesilikatsteinen mit mehr als 50 %  $Al_2O_3$  für den Einsatz in der Eisenhüttenkunde*. Radex-Rundschau, 3, 1976:747–758.
- [75] Ikeda, M., Nakamura, Y. and Imawaka, H. *Improving thermal shock resistance of continuous casting nozzles*. In *Proceedings of International Symposium on Refractories: Refractory Raw Materials and High Performance Refractory Products*. 1988, 591–600.
- [76] *DIN CEN/TS 15418: Prüfverfahren für dichte feuerfeste Erzeugnisse - Leitlinien zur Prüfung von durch Flüssigkeiten hervorgerufene Korrosion an feuerfesten Erzeugnissen*, 2006.
- [77] Simmat, R. and Dannert, C. *Combined corrosion-erosion testing of refractories for aluminium melting furnaces*. In *55th International Colloquium on Refractories*. 2012.
- [78] Díaz, L., Torrecillas, R., De Aza, A. and Pena, P. *Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables*. J. Eur. Ceram. Soc., 27(16), 2007:4623–4631.
- [79] Vernilli, F., Justus, S., Mazine, A., Baldo, J., Longo, E., Varela, J. and Silva, S. *Hot metal corrosion behavior for graphite refractory impregnated with  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  carrying solutions*. Mater. Corros., 56(7), 2005:475–480.
- [80] Skiera, E., Thomser, C., Linke, J., Rungos, V. and Aneziris, C. *Thermal shock testing of different carbon bonded MgO-C materials by application of an electron beam test facility*. Refractories Worldforum, 4(1), 2012:125–129.
- [81] Kingery, W.D. *Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials*. J. Am. Ceram. Soc., 38(1), 1955:3–15.
- [82] Starzacher, A. *Einige theoretische Aspekte im Zusammenhang mit der Beanspruchung basischer feuerfester Steine auf Temperaturwechsel*. Radex-Rundschau, 1968:276–284.
- [83] Spriggs, R.M., Mitchell, J.B. and Vasilos, T. *Mechanical properties of pure, dense aluminum oxide as a function of temperature and grain size*. J. Am. Ceram. Soc., 47(7), 1964:323–327.
- [84] Nielsen, L.F. *Elasticity and damping of porous materials and impregnated materials*. J. Am. Ceram. Soc., 67(2), 1984:93–98.
- [85] Phani, K. and Niyogi, S. *Young's modulus of porous brittle solids*. J. Mater. Sci., 22(1), 1987:257–263.

- [86] *ASTM E 399: Standard test method for linear-elastic plane-strain fracture toughness  $K_{Ic}$  of metallic materials*, 2012.
- [87] Dauskarat, R.H., Marshall, D.B. and Ritchie, R.O. *Cyclic fatigue-crack propagation in magnesia-partially-stabilized zirconia ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 73(4), 1990:893–903.
- [88] Meschke, F., Raddatz, O., Kolleck, A. and Schneider, G.A. *R-curve behavior and crack-closure stresses in barium titanate and (Mg, Y)-PSZ ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 83(2), 2000:353–361.
- [89] Rieder, K. *Bruchmechanismen und Bruchverhalten von heterogenen keramischen Werkstoffen*. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 1993.
- [90] Tan, D.M. and Rieder, K. *Determination of R-curves of ordinary refractory ceramics from measurements of a new wedge splitting test method*. Ber. Dt. Keram. Ges., 10(3), 1994:71–76.
- [91] Harmuth, H. and Tschegg, E.K. *A fracture mechanics approach for the development of refractory materials with reduced brittleness*. Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., 20(11), 1997:1585–1603.
- [92] Kim, J.K. and Kim, Y.Y. *Fatigue crack growth of high-strength concrete in wedge-splitting test*. Cem. Concr. Res., 29(5), 1999:705–712.
- [93] Hoagland, R.G., Hahn, G.T. and Rosenfield, A.R. *Influence of microstructure on fracture propagation in rock*. Rock Mech., 5(2), 1973:77–106.
- [94] Tschegg, E. and Linsbauer, H. *Prüfeinrichtung zur Ermittlung von bruchmechanischen Kennwerten sowie hierfür geeignete Prüfkörper*, 1989.
- [95] Tschegg, E. *Lasteinleitungsvorrichtung*, 1994.
- [96] Brühwiler, E. and Wittmann, F. *The wedge splitting test, a new method of performing stable fracture mechanics tests*. Eng. Fract. Mech., 35(1), 1990:117–125.
- [97] Zigmunda, W. *Bruchmechanische Charakterisierung des Haftvermögens zementgebundener Werkstoffe*. Master's thesis, Technische Universität Wien, 1992.
- [98] Mittler, G., Klima, R., Alapin, B. and Pötschke, J. *Bestimmung und Verwendung thermo-mechanischer Kennwerte zur Optimierung feuerfester Konstruktionen*. Tech. Rep., DIFK - Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik GmbH, 2002.
- [99] Brochen, E. *Thermo-mechanical characterisation of magnesia-carbon refractories by means of wedge splitting test under controlled atmosphere at high-temperature*. In *UNITECR 2013: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories*. 2013.
- [100] Saxena, A. and Hudak, S.J., J. *Review and extension of compliance information for common crack growth specimens*. Int. J. Fracture, 14, 1978:453–468.
- [101] Andreasen, A. *Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten)*. Kolloid-Zeitschrift, 50(3), 1930:217–228.
- [102] Dudczig, S. *Schriftliche Mitteilung*, 2013.
- [103] Fruhstorfer, J. *Schriftliche Mitteilung*, 2014.
- [104] Biermann, H. and Krüger, L. *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2014.
- [105] Bragg, W. and Bragg, W. *The reflection of X-rays by crystals*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1913:428–438.
- [106] *DIN 51045: Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper*, 2005.
- [107] *ASTM Standard E 1876: Dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impuls excitation of vibration*, 2005.
- [108] Atri, R., Ravichandran, K. and Jha, S. *Elastic properties of in-situ processed Ti-TiB composites measured by impulse excitation of vibration*. Mater. Sci. Eng., 271(1), 1999:150–159.

- [109] *DIN EN 843-2: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl*, 2006.
- [110] Linke, J., Bolt, H., Doerner, R., Grübmeier, H., Hirooka, Y., Hoven, H., Mingam, C., Schulze, H., Seki, M. and Wallura, E. *Performance of boron/carbon first wall materials under fusion relevant conditions*. J. Nucl. Mater., 176, 1990:856–863.
- [111] Takatsu, H., Seki, M., Araki, M., Yamamoto, M., Fukaya, K., Ogawa, M., Etoh, M., Yamazaki, S., Koga, S. and Kobayashi, T. *Electron beam heating tests of newly-developed C/C composites for application to JT-60U divertor plate*. J. Nucl. Mater., 179, 1991:344–348.
- [112] Singheiser, L., Hirai, T., Linke, J., Pintsuk, G. and Rödiger, M. *Plasma-facing materials for thermo-nuclear fusion devices*. T. Indian I. Metals, 62(2), 2009:123–128.
- [113] Thomser, C., Schmidt, A., Bellin, B., Buerger, A., Linke, J., Roediger, M. and Zaccchia, F. *High heat flux testing of beryllium components with improved diagnostics*. Fusion Eng. Des., 86(9), 2011:2409–2412.
- [114] Thomser, C., Skiera, E., Buerger, A., Linke, J., Loewenhoff, T., Schmidt, A., Singheiser, L. and Steinbrech, R. *Thermal shock testing of refractory materials using an electron beam materials test facility*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 9, 2012:1098–1103.
- [115] Duwe, R., Kühnlein, W. and Münstermann, H. *The new electron beam facility for materials testing in hot cells-design and preliminary experience*. Fusion Technology, 1994:22–26.
- [116] Majerus, P., Duwe, R., Hirai, T., Kühnlein, W., Linke, J. and Rödiger, M. *The new electron beam test facility JUDITH II for high heat flux experiments on plasma facing components*. Fusion Eng. Des., 75, 2005:365–369.
- [117] Boltzmann, L. *Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie*. Annalen der Physik, 258(6), 1884:291–294.
- [118] Michalowsky, L. and Hermann, M. *Neue keramische Werkstoffe*. Wiley Online Library, 1994.
- [119] Soga, N. and Anderson, O.L. *High-temperature elastic properties of polycrystalline MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Am. Ceram. Soc., 49(7), 1966:355–359.
- [120] Green, D.J., Nader, C. and Brezny, R. *Elastic behavior of partially-sintered alumina*. In *Sintering of Advanced Ceramics. Proc. Symposium on Sintering of Advanced Ceramics*. 1988, 345–356.
- [121] Goto, T., Anderson, O.L., Ohno, I. and Yamamoto, S. *Elastic constants of corundum up to 1825 K*. J. Geophys. Res. - Sol. Ea., 94(B6), 1989:7588–7602.
- [122] Das, T. and Jeschke, P. *Spannungen und Verformungen in feuerfestem Mauerwerk*. Ber. Dt. Keram. Ges, 52, 1975:126–130.
- [123] Bazant, Z.P. *Size effect in blunt fracture: concrete, rock, metal*. J. Eng. Mech., 110(4), 1984:518–535.
- [124] Steinbrech, R.W., Reichl, A. and Schaarwächter, W. *R-curve behavior of long cracks in alumina*. J. Am. Ceram. Soc., 73(7), 1990:2009–2015.
- [125] Munro, R.G. *Evaluated material properties for a sintered alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Am. Ceram. Soc., 80, 1997:1919–1928.
- [126] Harmuth, H. and Bradt, R. *Investigation of refractory brittleness by fracture mechanical and fractographic methods*. Keram. Z., 62(4), 2010:264–269.
- [127] Fruhstorfer, J., Möhmel, S., Schmidt, G., Thalheim, M. and Aneziris, C.G. *Influence on the phase composition on the thermomechanical properties of fused alumina-zirconia-titania materials*. In *90. DKG Jahrestagung 2015*. 2015.
- [128] Fruhstorfer, J., Möhmel, S., Schmidt, G., Thalheim, M. and Aneziris, C.G. *Microstructure and strength of fused high alumina materials with 2.5 wt% zirconia and 2.5 wt% titania*

- additions for refractory applications*. Ceram. Int., 41(9), 2015:10644–10653.
- [129] Fruhstorfer, J. *Persönliche Mitteilung*, 2015.
- [130] Zevin, L., Mureinik, I. and Kimmel, G. *Quantitative X-Ray Diffractometry*. Springer New York, 2011.
- [131] Chotard, T., Soro, J., Lemercier, H., Huger, M. and Gault, C. *High temperature characterisation of cordierite–mullite refractory by ultrasonic means*. J. Eur. Ceram. Soc., 28(11), 2008:2129–2135.
- [132] Zhao, Z., Zhu, M., Pang, B., Yang, L. and Zhao, Z. *Effect of processing of tail section of tested curve on fracture energy of dam concrete*. In *Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures*. 2010.
- [133] Yin, X. *Improvement of the wedge splitting test for small refractory specimens*. Master's thesis, RWTH Aachen University, 2014.
- [134] <http://www.forum-sondermaschinenbau.de/seiten/Reibungszahlen.htm>. Zuletzt aufgerufen: 24.02.2015.
- [135] Faghihi-Sani, M.A. and Yamaguchi, A. *Oxidation kinetics of MgO–C refractory bricks*. Ceram. Int., 28(8), 2002:835–839.



# Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Energie- und Klimaforschung - Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEK-2) des Forschungszentrums Jülich GmbH.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser für die Möglichkeit der Durchführung und die Unterstützung meiner Arbeit. Außerdem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Christos G. Aneziris für die Übernahme des Korreferates sowie die gute Kooperation und dem Interesse an meiner Arbeit bedanken. Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Müller bedanke ich mich für die spontane Übernahme des zweiten Korreferates. Für den Vorsitz meiner mündlichen Promotionsprüfung danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann.

Für die Finanzierung meiner Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1418: Feuerfest - Initiative zur Reduzierung von Emissionen bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Weiterer Dank geht an Dr. Jürgen Malzbender für die Betreuung meiner Arbeit und die Unterstützung bei wissenschaftlichen und organisatorischen Fragen. Auch möchte ich mich bei meinen Kollegen aus dem SPP 1418: „FIRE“ für die gute Zusammenarbeit und den fachlichen Austausch bedanken. Besonders hervorzuheben sind: Annika, Jens und Jonas.

Zuletzt bedanke ich mich bei meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Werkstoffmechanik: Josef, Tatjana, Ralf, Goran, Vanessa, Jianping, Slava, Erik, Sebastian, Xiaoyan und Ying für fachliche, technische und moralische Unterstützung.



Band / Volume 304

**Thermo-mechanical Properties of Mixed Ionic-Electronic  
Conducting Membranes for Gas Separation**

V. K. Stournari (2016), 167 pp

ISBN: 978-3-95806-117-0

Band / Volume 305

**Untersuchungen zu suspensionsplasmagespritzten  
Wärmedämmschichtsystemen**

N. Schlegel (2016), X, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-118-7

Band / Volume 306

**Laser processing for the integrated series connection  
of thin-film silicon solar cells**

B. Turan (2016), xii, 188 pp

ISBN: 978-3-95806-119-4

Band / Volume 307

**Development and Application of a Multiscale Model  
for the magnetic Fusion Edge Plasma Region**

F. Hasenbeck (2016), 190 pp

ISBN: 978-3-95806-120-0

Band / Volume 308

**Emissions of Biogenic Volatile Organic Compounds and  
Ozone Balance under Future Climate Conditions**

C. Wu (2016), VI, 105 pp

ISBN: 978-3-95806-121-7

Band / Volume 309

**Computerunterstützte Auslegung eines Brennstoffzellen-Batterie-  
Hybridsystems für die Bordstromversorgung**

C. Krupp (2016), iii, 207 pp

ISBN: 978-3-95806-124-8

Band / Volume 310

**Influence of H<sub>2</sub>O, HCl and H<sub>2</sub>S on the Release and  
Condensation of Trace Metals in Gasification**

M. Benito Abascal (2016), XIX, 172 pp

ISBN: 978-3-95806-125-5

Band / Volume 311

**Mechanical and Thermochemical Properties of Nano-structured  
Membranes for Gas Separation in Fossil-fired Power Plants**

J. Zhang (2016), II, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-126-2

Band / Volume 312

**Development of Embedded Thermocouple Sensors for Thermal Barrier Coatings (TBCs) by a Laser Cladding Process**

Y. Zhang (2016), II, 108 pp

ISBN: 978-3-95806-129-3

Band / Volume 313

**Streamwater transit time distributions at the catchment scale: constraining uncertainties through identification of spatio-temporal controls**

M. Stockinger (2016), XIX, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-131-6

Band / Volume 314

**Entwicklung eines metallbasierten Substratkonzeppts für energieeffiziente Gastrennmembranen**

J. A. Kot (2016), xi, 201 pp

ISBN: 978-3-95806-134-7

Band / Volume 315

**Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie II (1998 – 2015)**

P. Zoriy, H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2016), ca 104 pp

ISBN: 978-3-95806-137-8

Band / Volume 316

**Oxidation Mechanisms of Metallic Carrier Materials for Gas Separation Membranes**

M. Schiek (2016), 148 pp

ISBN: 978-3-95806-138-5

Band / Volume 317

**Thermoschockverhalten und temperaturabhängige Eigenschaften kohlenstoffarmer und -freier Feuerfestwerkstoffe**

A. Böhm (2016), VI, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-139-2

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 317  
ISBN 978-3-95806-139-2**

