

Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter Feuerfestwerkstoffe

Erik Skiera

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

Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter Feuerfestwerkstoffe

Erik Skiera

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

Band / Volume 179

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-885-3

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
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 179

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-885-3

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

„Wohltätig ist des Feuers Macht,
Wenn sie der Mensch bezähmt, bewacht,
Und was er bildet, was er schafft,
Das dankt er dieser Himmelskraft;“

Friedrich Schiller, 1799, Zitat aus: Das Lied von der Glocke.

Kurzfassung

In Hochtemperaturprozessen der Grundstoffindustrie, beispielsweise bei der Stahlerzeugung, kommen feuerfeste Materialien zum Einsatz. Um eine ausreichende Thermoschockbeständigkeit zu erzielen werden in Stahlwerken kohlenstoffhaltige Erzeugnisse eingesetzt, wobei die Verwendung des Kohlenstoffs zu erhöhtem Wärmeaustrag sowie erhöhter Kohlenstoffaufnahme führt. Zur Reduzierung des Wärmeaustrags, zur Kontrolle der Kohlenstoffaufnahme und zur Ermöglichung innovativer Prozessroutinen für die „Clean-Steel-Technologie“ werden neue kohlenstoffarme und -freie Feuerfestwerkstoffe entwickelt.

In der vorliegenden Arbeit wird das Thermoschockverhalten ausgewählter kohlenstoffarmer und -freier Feuerfestwerkstoffe charakterisiert. Dabei wird deren Weiterentwicklung für den Einsatz in Hochtemperaturprozessen über das Verständnis der mikrostrukturellen Mechanismen des Risswachstums vorangetrieben. Die thermomechanischen Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf kontrollierte Rissausbreitungsexperimente und Thermoschocktests. Kontrollierte isotherme Rissausbreitungsexperimente mit makroskopischer und mikroskopischer Beobachtung der Verformung wurden im Keilspalt- und Kompaktzugtest durchgeführt. Für die Bestimmung des Materialwiderstands gegen Risswachstum als Maß der potentiellen Thermoschockschädigung wurden analytische Beziehungen herangezogen.

Die Thermoschockuntersuchungen fokussierten sich auf Aufheizthermoschocks mittels Elektronenstrahlanlagen, welche durch schnelle Aufheizung im Vakuum, im Gegensatz zu konventionellen Thermoschocks in Luft oder Wasser, eine chemische Wechselwirkung der Werkstoffe mit einem Testmedium verhinderten.

Aufgrund der Probengrößenabhängigkeit der Messergebnisse in den kontrollierten Rissausbreitungsversuchen wurden nur kohlenstofffreie, aluminiumoxidbasierte Werkstoffe untersucht. Hierbei konnte der Einfluss des hinzugegebenen Zirkoniumdioxids und Titanoxids auf das Werkstoffverhalten beobachtet werden.

Thermoschockversuche mittels Elektronenstrahl wurden hauptsächlich an kohlenstoffhaltige Materialien durchgeführt, da es bei kohlenstofffreien Materialien zu elektrischer Aufladung kam. Für die untersuchten kohlenstoffhaltigen Materialien wurde die Thermoschockschädigung in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Dauer, Anzahl) dargestellt.

Abstract

In high temperature processes in the basic industry, e.g. steel mining, refractories are applied. To achieve a sufficient thermal shock resistance carbon containing refractories are used in steel mining, despite the fact that the utilization of carbon leads to higher heat losses and carbon pickup. To reduce the heat loss, to govern the carbon pickup and to enable innovative process routines for the clean steel technology novel carbon-reduced and carbon-free refractories are being developed.

To assess the application potential and to support the ongoing improvement of selected carbon-reduced and carbon-free refractories the thermal shock performance is investigated focusing on the understanding of the microstructural mechanisms of crack propagation. The thermomechanical investigations concentrate on controlled crack propagation experiments and thermal shock tests.

Controlled isothermal crack propagation experiments with macroscopic and microscopic observation are based on wedge splitting and compact tension test. To determine the resistance against crack propagation as an estimation of the potential thermal shock damage analytical relations have been applied.

The thermal shock experiments focused on upward mode thermal shocks via electron beam tests facilities. Due to the very fast (ms) upward mode thermal shock in vacuum in contrast to conventional thermal shocks in air or water effects related to chemical interactions can be excluded.

Due to a dependency on the sample size only carbon-free, alumina-based refractories were investigated. The influence due to the addition of zirconia and titania is shown.

Thermal shock experiments with electron beam were mainly performed on carbon-containing refractories, since carbon-free refractories tended to electrical charging. For the investigated carbon-containing refractories the thermal shock damage is shown in dependence of different parameters (duration, number).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Feuerfestkeramiken	5
2.1.1	AZT-Werkstoffe	7
2.1.2	MgO-C Werkstoffe	11
2.2	Grundlagen der Bruchmechanik	13
2.2.1	Linear-elastische Bruchmechanik	14
2.2.2	R-Kurven-Verhalten	15
2.2.3	Bruchenergie	23
2.3	Kompaktzugversuch	26
2.4	Keilspalttest	27
2.5	Thermoschock	31
2.5.1	Thermoschockparameter	31
2.5.2	Thermoschocktests	36
3	Untersuchte Werkstoffe	41
3.1	Aluminiumoxidbasierte Werkstoffe	41
3.2	MgO-C Werkstoffe	44
4	Prüfmethoden	47
4.1	Mechanische Testmethoden	48
4.1.1	Impulsanregungsverfahren	48
4.1.2	Keilspalttest	50

4.1.3	Kompaktzugversuch.....	57
4.2	Thermoschockversuche an der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2	59
4.2.1	Aufbau	59
4.2.2	Versuchsdurchführung	60
4.2.3	Optimierung der Thermoschockversuche	64
5	Ergebnisse und Diskussion.....	71
5.1	Aluminiumoxidbasierte Werkstoffe	71
5.1.1	Gefüge	71
5.1.2	Elastizitätsmodul	77
5.1.3	Kontrollierte Rissausbreitungsexperimente	82
5.1.4	R-Kurven	95
5.1.5	Bruchenergie γ_{WOF}	101
5.1.6	Thermoschockwiderstandsparameter R''''	102
5.2	MgO-C Proben	104
5.2.1	Gefüge	104
5.2.2	Simulation der Thermoschocks	106
5.2.3	Schädigungsmechanismus.....	108
5.2.4	Temperaturbestimmung	111
5.2.5	Quantifizierung der Schädigung	114
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	119
	Literaturverzeichnis	123

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Einsatz von feuerfesten Werkstoffen ist in der Grundstoffindustrie in allen industriellen Hochtemperaturprozessen notwendig [1]. Hauptanwendungsbereiche sind dabei die Eisen- und Stahlindustrie mit einem Verbrauch von mehr als zwei Dritteln der gesamten Feuerfestkeramikproduktion [2]. Feuerfeste Erzeugnisse werden außerdem in der Nichteisenmetall-, Glas-, Zement-, Kalk-, Keramik-, Umwelt-, Energie- und Chemieindustrie eingesetzt [2].

Feuerfeste Werkstoffe unterliegen im Einsatz thermischen, mechanischen und chemischen Beanspruchungen. Diese bestehen in der Eisen- und Stahlindustrie hauptsächlich aus dem korrosiven Angriff durch Eisen, Stahl oder Schlacke, dem Aufprall von Stahlschrott im Lichtbogenofen und Temperaturwechselbeanspruchungen beim Einfüllen beziehungsweise Abgießen der heißen Stahlschmelze [2].

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Werkstoffe wurden hinsichtlich der Verwendung unter Temperaturwechselbelastungen (TWB) charakterisiert. Bei diesem Lastfall treten Spannungen im Bauteil auf, welche bei Überschreiten eines kritischen Wertes zu Rissinitiierung und zu katastrophalem Versagen des Bauteils führen können.

In der Stahlherstellung haben sich kohlenstoffhaltige Feuerfestkeramiken wie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ oder MgO-C etabliert, da sie aufgrund des Kohlenstoffanteils über eine ausgezeichnete Thermoschockbeständigkeit verfügen [3]. Die Verwendung dieser kohlenstoffhaltigen Feuerfestmaterialien bei der Erzeugung hochwertiger, hochlegierter Stähle ist jedoch problematisch, da diese Stähle zum Aufkohlen neigen [3].

Das DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1418 FIRE – Feuerfestinitiative zur Reduzierung von Emissionen – befasst sich mit der Entwicklung neuer kohlenstofffreier oder kohlenstoffarmer Feuerfestmaterialien, die einen Innovationsschub bei der „Clean-Steel-Technologie“ ermöglichen sollen [3]. Die Reduzierung des Kohlenstoffgehalts in den Feuerfestwerkstoffen führt außerdem zu einer verbesserten Wärmedämmung, die eine Energieeinsparung zur Folge haben soll [3].

Die vorliegende Arbeit umfasst die Charakterisierung zweier von der TU Bergakademie Freiberg entwickelter Werkstoffgruppen hinsichtlich bruchmechanischer Beanspruchung und im Aufheiz-Thermoschock.

In der ersten Gruppe liegt der Fokus auf einem kohlenstofffreien aluminiumoxidbasierten Feuerfestwerkstoff, A1AZT, der mit je 2.5 Gew.-% Zirkoniumdioxid und Titandioxid versetzt wurde. Um den Einfluss des Zirkoniumdioxids und Titandioxids zu verdeutlichen, wurde zum Vergleich auch ein nahezu reiner Aluminiumoxid-Werkstoff, A1, untersucht. Der Entwicklungsansatz der AZT-Keramik basiert auf verbesserten Eigenschaften durch ein Mikrorissgefüge, das beim Abkühlen nach dem Sintern durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung der vorhandenen Phasen entsteht. Die Hypothese zur Begründung der verbesserten Eigenschaften ist, dass bei Thermoschock die verschiedenen Phasen mit ihren unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten wie „Federelemente“ wirken und damit die Auswirkungen des Thermoschocks mindern sollen [4].

Es werden nur dünnwandige Bauteilgeometrien mit Wanddicken von ca. 5-10 mm entwickelt und dementsprechend untersucht, da ansonsten die aus den durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten sowie Phasenumwandlungen (Bsp.: ZrO_2 – monoklin-tetragonal) induzierten Spannungen resultierende elastische Energie zum makroskopischen Versagen des Bauteils führen würden [5]. Mögliche Einsatzgebiete der Materialien im Stahlwerk sind zum Beispiel Tauchausgüsse, Spülsysteme oder Schieberklappen [6].

Die zweite untersuchte Werkstoffgruppe umfasst MgO-C Werkstoffe, die im Stahlwerk als Auskleidung von Konvertern oder Pfannen verwendet werden. Es wurden Zusammensetzungen mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten untersucht. Um auch bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten ein vergleichbares Thermoschockverhalten zu erreichen, wurden als Additive Spinell, Aluminiumoxidplättchen und Kohlenstoff-Nanoröhrchen zugesetzt [7, 8].

Bei Feuerfestkeramiken ist Rissinitiierung bei den im Einsatz auftretenden Temperaturwechseln nahezu unvermeidbar. Es kommt daher hinsichtlich der Werkstoffbe-

ständigkeit in erster Linie auf den Grad der Schädigung bzw. auf die Restfestigkeit nach Thermoschock an [9]. Die im Rahmen des Schwerpunktprogramms am Forschungszentrum Jülich durchgeführten Arbeiten konzentrierten sich somit auf die Beurteilung thermoschockinduzierter Schädigungen. Insbesondere wurde das Risswachstum unter Anwendung innovativer Testmethoden betrachtet.

Zur Untersuchung der Rissausbreitung wurden Keilspalt- und Kompaktzugversuche, im Feuerfestbereich etablierte Methoden, angewendet [10-12]. Anhand von Probengeometrien mit ähnlicher Dicke wie feuerfeste Funktionsbauteile wurde dabei die Rissausbreitung bei Raumtemperatur beobachtet und ausgewertet. Um den Effekt mikrostruktureller Einflüsse auf das Risswachstum zu ermitteln, wurden die Untersuchungen durch in-situ Tests im Rasterelektronenmikroskop ergänzt.

Zur Beschreibung des Risswiderstands in Abhängigkeit der Risslänge wurde diese anhand optischer Beobachtung und über Compliance-Beziehungen bestimmt. Neben der Untersuchung der Rissausbreitung und der Mechanismen der Rissbehinderung wurde abschließend auch der für den Vergleich von Feuerfestmaterialien oftmals herangezogene Thermoschockwiderstandsparameter R'''' nach Hasselman berechnet, der die für den Rissfortschritt benötigte Energie mit der für die Rissentstehung aufgewandten Energie in Beziehung setzt [13].

Der zweite Untersuchungsansatz befasste sich mit der Implementierung eines für Feuerfestkeramiken neuartigen Thermoschocktests. Es handelt sich dabei um den Einsatz einer Elektronenstrahlanlage, die üblicherweise für Thermoschocktests an Erste-Wand-Materialien für Fusionsreaktoren eingesetzt wird. Im Vergleich zu den im Feuerfestbereich weit verbreiteten Abkühl-Thermoschocks durch Abschrecken in Wasser oder Luft [14] werden die Werkstoffe hier einem schnellen (ms) Aufheizthermoschock ausgesetzt. Da die Versuche im Vakuum durchgeführt werden, kommt es zu keiner Wechselwirkung zwischen Probe und Medium (Wasser, Schmelze) und bei kohlenstoffhaltigen Werkstoffen wird der Kohlenstoff nicht oxidiert. Außerdem kann die eingebrachte Leistung klar definiert werden und Thermoschocktest können auch zyklisch durchgeführt werden [7, 15]. Die Untersu-

chungsmethode wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich für MgO-C Werkstoffe angewandt.

2 Grundlagen

2.1 Feuerfestkeramiken

Feuerfeste Werkstoffe, insbesondere Feuerfestkeramiken, werden üblicherweise über ihren Erweichungspunkt, der mit dem Segerkegel nach DIN 51063 [16] bestimmt werden kann, abgegrenzt. Liegt der Erweichungspunkt über 1500°C, spricht man von feuerfesten Erzeugnissen [17].

Für den technischen Einsatz ist der sogenannte Kegelfallpunkt jedoch nur von untergeordneter Bedeutung, da die Einsatzmöglichkeiten vorwiegend durch den Erweichungsgrad unter Druck oder Zug, die Festigkeit bei niedrigen und hohen Temperaturen, den Wärmetransport, die thermische Ausdehnung, die Temperaturwechselbeständigkeit, sowie den Widerstand gegen chemische und mechanische Belastungen bestimmt werden [17].

Hauptbestandteile feuerfester Keramiken sind die sechs Grundoxide, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 und ZrO_2 , Verbindungen derselben untereinander sowie mit Kohlenstoff [2].

Feuerfeste Keramiken können nach ihrem Anlieferungszustand in geformte (Steine) und ungeformte (Massen) Erzeugnisse sowie Funktionalprodukte und wärmedämmende Materialien unterteilt werden. Eine weitere Unterteilungsmöglichkeit stellt ihr chemisches Reaktionsverhalten dar (Tabelle 1) [2].

Tabelle 1: Charakterisierung oxidischer Werkstoffe nach dem chemischen Reaktionsverhalten [2].

Begriff	Reaktion	Feuerfeste Werkstoffe
sauer	$\text{Oxid} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Säure}$	SiO_2 , Al_2O_3 - SiO_2 -Produkte, Zirkonsilikat
basisch	$\text{Oxid} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Base (Hydroxid)}$	Produkte auf Magnesia- und Dolomitbasis
nahezu neutral	reagiert weder sauer noch basisch	Al_2O_3 , Chromit, Picro-chromit, Spinell, Forsterit

Eine geeignete Materialauswahl hinsichtlich des chemischen Reaktionsverhaltens reduziert den korrosiven Materialverschleiß [2]. Feuerfestwerkstoffe werden weiter-

hin nach ihren chemischen Hauptbestandteilen, der Art der Bindung oder dem Verwendungszweck unterschieden [2].

Feuerfeste Erzeugnisse werden bei der Auskleidung von Anlagen für thermische Prozesse (Schmelz-, Brenn –und Wärmebehandlungsanlagen) sowie Transportgefäßen, für feuerfeste Konstruktionselemente (beispielsweise Tauchausgüsse), sowie in der Wärmerückgewinnung und Wärmedämmung eingesetzt [2]. Welche Feuerfestmaterialien in einem Prozess zum Einsatz kommen, hängt von den spezifischen Betriebsanforderungen ab (beispielsweise Schlackenzusammensetzung oder Aufheizroutine) und muss anhand der individuellen Situation beim Endabnehmer festgelegt werden [2].

Bei der Stahlherstellung stellen Feuerfestwerkstoffe mit hohen Aluminiumoxid- und Magnesiumoxidgehalten in Verbindung mit Kohlenstoff zwei wichtige Werkstoffgruppen dar. Feuerfestwerkstoffe mit hohen Aluminiumoxidgehalten zeichnen sich durch sehr geringe Druckerweichung und exzellente Korrosionsbeständigkeit im Stahl/Schlacken-Milieu aus [2]. Trotz dieser positiven Eigenschaften werden sie aufgrund ihrer unzureichenden Thermoschockbeständigkeit üblicherweise in Verbindungen mit Kohlenstoff eingesetzt [2].

Im Gegensatz zu Aluminiumoxid weist Aluminiumtitanat eine bessere Thermoschockbeständigkeit, sowie den höchsten Thermoschockwiderstand (siehe Kapitel 2.5.1) aller oxidischen Keramiken auf, ist jedoch sehr anfällig für Korrosion in Stahl/Schlacken-Umgebungen [2].

Magnesiumoxid hat einen hohen Schmelzpunkt, ist gegen basische Fremdstoffe sehr beständig und weist eine hohe Heißfestigkeit auf [2]. Aufgrund der großen thermischen Dehnung hat MgO jedoch ein sehr schlechtes Thermoschockverhalten [2]. Im System MgO-C werden die hohen thermischen Dehnungen, die durch den großen Wärmeausdehnungskoeffizienten des MgO verursacht werden, durch die schnelle, homogene Durchwärmung aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kohlenstoffs ausgeglichen [18].

Die Zugabe von Kohlenstoff zu den oxidischen Werkstoffen stellte einen wichtigen Schritt in der modernen Stahlherstellung dar. Neben einer höheren Schlackenresistenz aufgrund schlechterer Benetzung verbessert der Kohlenstoff die Temperaturwechselbeständigkeit durch eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und Verringerung der Wärmedehnung [2].

Da Kohlenstoff in Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert [19], können kohlenstoffhaltige Werkstoffe nur in sauerstoffarmer Umgebung eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in Konvertern, Elektroöfen oder Stahlpfannen gegeben ist.

Die thermische Beanspruchung feuerfester Keramiken für den Einsatz im Stahlwerk sind meist wiederholte Thermoschocks mit großer Temperaturschwingbreite. Je nach Material und Einsatzbereich kann die Temperaturdifferenz mehrere hundert Kelvin bei vorgeheizten Bauteilen und bis zu maximal ca. 1600 Kelvin für nicht vorgeheizte Bauteile betragen [2]. So werden zum Beispiel Tauchausgüsse und Schieberplatten auf 1200°C vorgeheizt, während Transportpfannen auf nur 300°C vorgeheizt werden [2, 20]. Daher stellt die Vorhersage des Thermoschockverhaltens einen zentralen Aspekt bei der Entwicklung neuer feuerfester Produkte dar. Hierauf wird in Kapitel 2.5.1 näher eingegangen.

2.1.1 AZT-Werkstoffe

Ein Forschungsansatz, der an der TU Bergakademie Freiberg verfolgt wird, basiert auf dem pseudo-ternären System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [4]. Die schlechte Thermoschockbeständigkeit des Al_2O_3 soll dabei durch die Zugabe von je 2.5 Gew.-% ZrO_2 und TiO_2 verbessert werden [6]. Das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten soll zur Ausbildung von Mikrorissen führen, welche die bei Rissfortschritt zur Verfügung stehende elastische Energie begrenzen sollen [6].

Das pseudo-ternäre System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ weist zwei Hauptverbindungen auf, Aluminiumtitanat und Zirkoniumtitanat (Abbildung 1) [21].

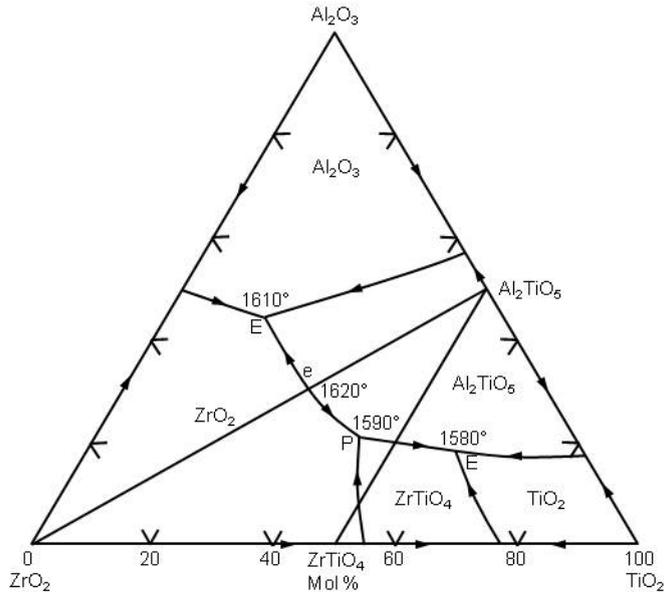


Abbildung 1: Phasendiagramm des pseudo-ternären Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [21].

Aluminiumtitanat besitzt anisotrope Ausdehnungskoeffizienten entlang der unterschiedlichen Kristallachsen [22]. Dies führt bei Abkühlung zur Ausbildung von Mikrorissen an den Korngrenzen [23]. Außerdem kommt es aufgrund eutektischer Reaktionen bei der Abkühlung zwischen 1250 – und 800°C zum Zerfall von Al_2TiO_5 in Al_2O_3 und TiO_2 [22].

Virro-Nic und Pilling [24] untersuchten als erste das thermische Ausdehnungsverhalten verschiedener Zusammensetzungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Dabei bestimmten sie für eine Zusammensetzung von 20 Mol-% Al_2O_3 , 20 Mol-% ZrO_2 und 60 Mol-% TiO_2 einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{\text{th}} = -4.18 \times 10^{-6}/\text{K}$, der hauptsächlich auf den hohen Anteil an Aluminiumtitanat zurückgeführt wurde. Für 40 Mol-% TiO_2 , 40 Mol-% ZrO_2 und 20 Mol-% Al_2O_3 ermittelten sie einen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{\text{th}} = 0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$. Für 100 Mol-% Al_2O_3 erhält man dagegen $\alpha_{\text{th}} = 8.6 \times 10^{-6}/\text{K}$, für 100 Mol-% ZrTiO_4 ist $\alpha_{\text{th}} = 7.3 \times 10^{-6}/\text{K}$, und für 100 Mol-% Al_2TiO_5 ist $\alpha_{\text{th}} = -3.5 \times 10^{-6}/\text{K}$. Durch gezieltes Mischen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ kann demnach der Ausdehnungskoeffizient beeinflusst werden.

Aneziris et al. untersuchten das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ hinsichtlich der Eignung als Diesel-Abgasfilter [4]. Als Proben wurden Wabenstrukturen der Maße $4 \times 6 \times 45 \text{ mm}^3$ verwendet. Eine Analyse der Zusammensetzungen für Sintertemperaturen oberhalb von 1500°C ergab folgende Phasenzusammensetzung: Al_2O_3 , ZrO_2 , ZrTiO_4 und Al_2TiO_5 , sowie $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ aufgrund einer Verunreinigung des Aluminiumoxidpulvers [4]. Außerdem wurde im REM das in Abbildung 2 dargestellte Phasenagglomerat beobachtet, dem großes Potential in Bezug auf eine Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit zugeschrieben wird.

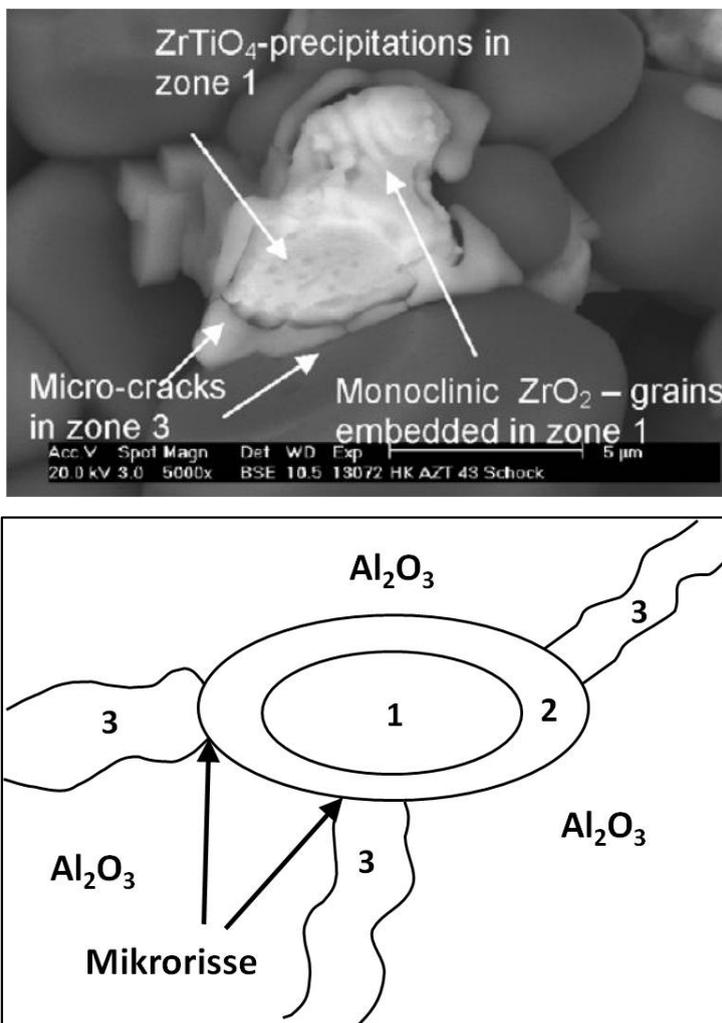


Abbildung 2: „Feder-element“ in AZT [4].

Tabelle 2: Zusammensetzung und thermische Ausdehnungskoeffizienten der in Abbildung 2 dargestellten Bereiche [4].

Material	Al₂O₃	ZrO₂	TiO₂	α
	Mol-%	Mol-%	Mol-%	10 ⁻⁶ /K
Al₂O₃	100			8.6
Zone 1	15	65	20	6.6
Zone 2	20	20	60	-4.2
Zone 3	20	40	40	0.5

In der in Abbildung 2 gezeigten REM-Aufnahme wurde Zone 1 als ZrO₂-reich, Zone 2 als TiO₂-reich und Zone 3 als ZrO₂-TiO₂-Al₂O₃ –reich identifiziert. Nach dem in Abbildung 2 vorgestellten Model, das sich auf die Ausdehnungskoeffizienten der unterschiedlichen Bereiche bezieht, besitzt Zone 1 einen positiven Ausdehnungskoeffizienten und dehnt sich beim Erwärmen aus. Diese thermische Dehnung wird jedoch durch Zone 2 mit einem negativen Ausdehnungskoeffizienten kompensiert. In der Matrix wurden außerdem mikrorissreiche Bereiche identifiziert, die zusätzlich das Thermoschockverhalten positiv beeinflussen. Zone 3 wurde als rekristallisierte Schmelze interpretiert, die den Zusammenhalt zwischen den Al₂O₃-Körnern erhöht [4, 6].

Aneziris et al. untersuchte auch das Thermoschockverhalten in Abhängigkeit der Sintertemperatur mit dem Ziel einen Werkstoff für die Anwendung im Stahlwerk zu entwickeln [6]. Die charakterisierten Proben hatten die Maße 3 x 4 x 45 mm³. Bei Thermoschock kam es zum Zerfall des Aluminiumtitanats [6]. Dies führt bei AZT-1500 zu einer Festigkeitsverringerung von ~ 70% nach einmaligem Wasser-Abkühl-Thermoschock von 950°C bzw. 1200°C auf RT [6]. Nach fünfmaligem Thermoschock sank die Festigkeit auf 20% (950°C) bzw. 14% (1200°C) des Ausgangswertes.

Im Gegensatz dazu wurde für AZT-1650 nach einmaligem Abkühlthermoschock von 950°C in Wasser kein, und nach fünfmaligem Thermoschock ein Festigkeitsverlust von nur ~ 15% gemessen. Thermoschocks von 1200°C in Wasser führten dagegen sogar zu einem Anstieg der Festigkeit um 90%, und auch nach fünfmaligem Thermoschock lag die Festigkeit noch 60% über dem Ausgangswert [6]. Diese Beobachtung lässt sich anhand der unterschiedlichen Mikrostrukturen erklären. Die Sinte-

nung bei 1500°C ergibt ein dichtes Gefüge, wohingegen es bei Sintertemperaturen oberhalb von 1600°C zur Ausbildung einer Mikrorissstruktur und zur Bildung der zuvor beschriebenen „Federelemente“ kommt [6, 25]. Der Zerfall des Aluminiumtitanats führt zu Zugspannungen in den Materialien, welche im dichten AZT-1500 zum Versagen führen. Im porösen, mikrorissbehafteten AZT-1650 stehen diese Zugspannungen jedoch mit Druckspannungen an den Korngrenzen zwischen den Aluminiumoxidkörnern im Gleichgewicht, was eine Erhöhung der Festigkeit des Materials nach Thermoschock zur Folge hat. Nach vollständigem Zerfall des Aluminiumtitanats kann mit einer kontinuierlichen Abnahme der Festigkeit gerechnet werden [6].

2.1.2 MgO-C Werkstoffe

Um den Kohlenstoffgehalt in MgO-C Feuerfeststeinen zu senken, ohne die Thermoschockbeständigkeit zu verschlechtern, wurde der Einfluss nanoskaliger Additive untersucht. Ausgehend von einem kommerziell erhältlichen MgO-C Material mit 10 Gew.-% Kohlenstoff (M-10C) wurde der Kohlenstoffgehalt halbiert (M-5C). Dem MgO-C Material mit reduziertem Kohlenstoffgehalt wurden dann nanoskalige Additive in Form von Aluminiumoxidplättchen (AS), Kohlenstoffnanoröhrchen (BT) und Spinell (S10) (Kapitel 3.2, Tabelle 11) zugefügt [8].

Die nach dem Archimedes-Prinzip bestimmten offenen Porositäten und Dichten der bei 1000°C verkokten Proben [8] sind in Tabelle 3 aufgeführt. Druckfestigkeit, Kalt- und Heißbiegefestigkeit im Ausgangszustand sind bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten im Vergleich zum Ausgangswerkstoff erhöht [8].

Der Festigkeitsverlust nach einem und nach fünf Thermoschocks ist bei allen untersuchten Werkstoffvarianten höher als für das Ausgangsmaterial M-10C. Die Verwendung der Additive zeigte dennoch einen positiven Einfluss auf das Thermoschockverhalten. Der Festigkeitsverlust nach fünf Thermoschocks war für das Material mit dem Aluminiumoxidplättchenadditiv am geringsten, und auch das Material mit dem Spinelladditiv zeigte einen reduzierten Festigkeitsverlust im Vergleich zum undotierten Probenmaterial M-5C. Einzig die Zugabe von Kohlenstoff-Nanoröhrchen

fürte zu einem stärkeren Festigkeitsabfall. Im Vergleich zum Ausgangswerkstoff weisen insbesondere die spinellhaltigen (S10) oder spinellbildenden (AS) Additive mit einem nur geringfügig höheren Festigkeitsverlust im Vergleich zum Ausgangsmaterial M-10C Potenzial für den Einsatz als Kohlenstoffersatz auf (siehe Abbildung 3) [8].

Tabelle 3: Eigenschaften der untersuchten MgO-C Varianten [8] OP – Offene Porosität, DF – Druckfestigkeit, KBF – Kaltbiegefestigkeit, HBF – Heissbiegefestigkeit, KBF_{TS} – Kaltbiegefestigkeit nach einem Thermoschock).

Zusammensetzung	Eigenschaften						
	OP [%]	ρ [kg/m ³]	DF [MPa]	KBF [MPa]	HBF [MPa]	KBF _{TS} [MPa]	Festigkeitsverlust nach 5 Thermoschocks [%]
M-10C	12.0	2.95	33 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	5 ± 1	25
M-5C	12.8	2.97	51 ± 3	7 ± 1	14 ± 2	4.0 ± 0.3	43
S10	11.5	2.84	51 ± 2	7.8 ± 0.3	8 ± 1	5.0 ± 0.5	36
AS	12.3	3.02	71 ± 5	8 ± 2	10 ± 1	6 ± 1	31
BT	12.8	3.00	53 ± 3	7 ± 1	7.5 ± 0.5	3.3 ± 0.4	52

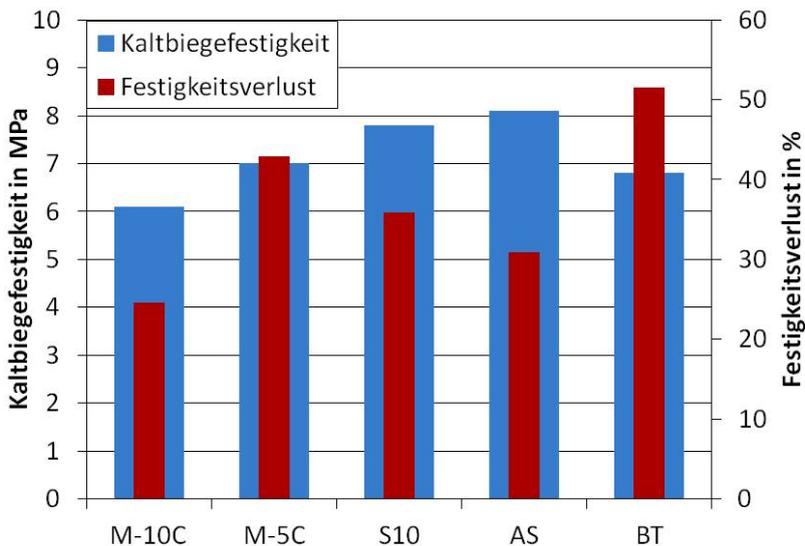


Abbildung 3: Bruchfestigkeit im Ausgangszustand und Festigkeitsverlust nach 5 Thermoschocks.

2.2 Grundlagen der Bruchmechanik

Dem Versagen keramischer Bauteile liegen Fehler wie Poren oder Risse zugrunde, die während der Herstellung oder der Bearbeitung entstanden sind.

Die Aufgabe der Bruchmechanik ist es, die Versagensbedingungen anhand von mechanischen Parametern vorherzusagen und daraus Lebensdauern oder Belastungsgrenzen abzuleiten.

Grundlegend lassen sich für einen Oberflächenriss in einer Platte drei verschiedene Rissöffnungsmodi unterscheiden (siehe Abbildung 4) [26]. Abhängig von der Belastung stellen sich folgende Spannungszustände an der Risspitze ein [26]:

- Modus I: Spannung senkrecht zur Rissebene - Zug
- Modus II: Spannung normal (in der Ebene) zur Rissfront - Scherung
- Modus III: Spannung tangential zur Rissfront – Torsion

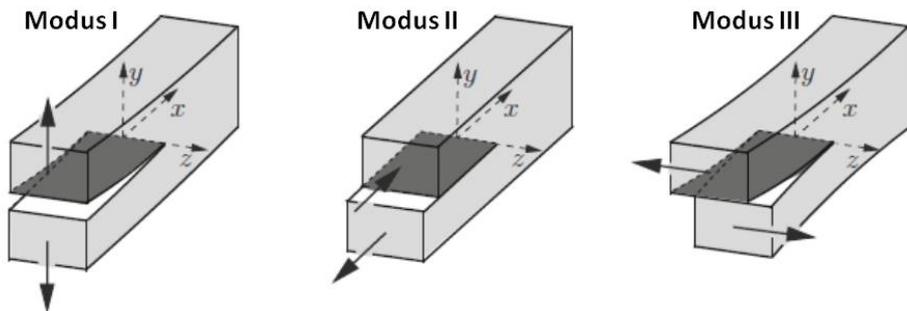


Abbildung 4: Rissöffnungsmodi für einen Oberflächenriss in einer Platte [26].

Am kritischsten für typischerweise durch Sprödbruch versagende Keramiken ist der Rissöffnungsmodus I. Daher beschränken sich die bruchmechanischen Betrachtungen in dieser Arbeit auf diesen Lastfall.

2.2.1 Linear-elastische Bruchmechanik

Die linear-elastische Bruchmechanik (LEBM) wurde zur Beschreibung spröden Bruchverhaltens entwickelt. Der LEBM liegen zwei Ansätze zugrunde: das Bruchenergiekonzept und das Spannungsintensitätskonzept.

Das Energiekonzept nach Griffith [27] geht davon aus, dass die freigesetzte Energie G bei Rissfortschritt komplett zur Schaffung neuer Oberflächen verbraucht wird:

$$G = 2 \cdot \gamma \quad (2-1)$$

wobei γ der Oberflächenenergie einer Rissflanke entspricht.

Die Energiefreisetzungsrate G , die benötigt wird, um einen Riss der Länge a um da zu verlängern, besteht dabei aus der Arbeit U_a , die durch die äußere Last geleistet wird, abzüglich der in der Probe gespeicherten, elastischen Energie U_{el} :

$$G = \frac{1}{B} \cdot \frac{d}{da} (U_a - U_{el}) \quad (2-2)$$

Dabei ist B die Breite der Probe. Die in der Probe gespeicherte, elastische Energie U_{el} in Abhängigkeit der Risslänge a_i ergibt sich aus:

$$U_{el}(a_i) = \frac{1}{2} \cdot \delta \cdot P = \frac{1}{2} \cdot P^2 \cdot C \quad (2-3)$$

wobei δ die Aufweitung der Probe ist, und $C = \delta/P$ die Probennachgiebigkeit (Compliance). Wenn es bei einer Last P zur Rissverlängerung um da kommt, ergibt sich die Energiefreisetzungsrate G zu:

$$G = \frac{P^2}{2 \cdot B} \cdot \frac{dC}{da} \quad (2-4)$$

Für einen kontrolliert durchgeführten Bruchversuch ist es notwendig, dass zwischen dem Risswiderstand R und der Energiefreisetzungsrate G ein Gleichgewicht besteht:

$$R = G \tag{2-5}$$

Irwin [28] führte die Spannungsintensitätsfaktoren in Abhängigkeit der äußeren Spannung σ als Kennwerte der Spannungsverteilung vor der Risspitze ein. Für den Rissöffnungsmodus I ergibt sich der Spannungsintensitätsfaktor K_I , aufgrund der Rissform und der endlichen Probenabmessung um die Korrekturfunktion $Y(a/W)$ ergänzt, zu:

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y\left(\frac{a}{W}\right) \tag{2-6}$$

Bruchenergie und Spannungsintensität sind miteinander verknüpft:

$$G = \frac{K^2}{E'} \tag{2-7}$$

mit dem effektiven Elastizitätsmodul $E' = E$ für den ebenen Spannungszustand und $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$ für den ebenen Dehnungszustand.

2.2.2 R-Kurven-Verhalten

Die Risslängenabhängigkeit des kritischen Spannungsintensitätsfaktors bzw. der Bruchenergie als Maß für den Widerstand gegen Rissausbreitung wird als R-Kurven-Verhalten bezeichnet, wobei, um diese Abhängigkeit zu kennzeichnen, meist die Symbole K_R für den kritischen Spannungsintensitätsfaktor und R_C für die Bruchenergie verwendet werden [29].

Ist der Widerstand gegen Rissausbreitung in einem Material zu jeder Zeit gleich, so erhält man einen konstanten R-Wert R_0 , auch bekannt als Spannungsintensitätsfaktor K_{R0} oder K_{Ic} (siehe Abbildung 5a).

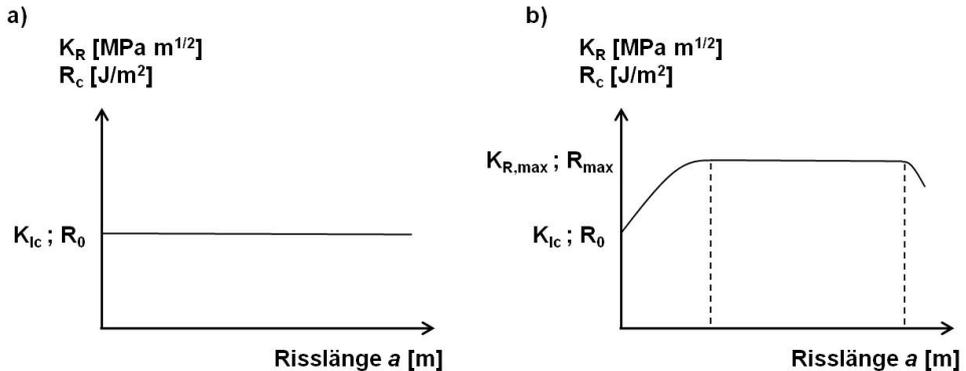


Abbildung 5: Schematische Darstellung a) einer konstanten R-Kurve ($K_{Ic}; R_0 = \text{konstant}$) und b) einer ansteigenden R-Kurve mit Plateau [29].

Treten jedoch nichtlineare Effekte wie Kornbrücken, Reibung oder plastische Verformungen bei der Rissausbreitung auf, so steigt die R-Kurve an und geht für hinreichend große Proben in einen Plateauwert über. Der typische Verlauf einer R-Kurve mit Plateau ist in Abbildung 5b dargestellt. In diesem Fall kann der R-Wert nicht mehr als fester Materialkennwert betrachtet werden.

Erstmals wurde ein Ansteigen des Risswiderstands mit zunehmender Rissverlängerung von Hübner und Jillek [30] beschrieben. Seitdem wurden in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen das R-Kurven-Verhalten (bspw. für Graphit, Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid) und die zugrundeliegenden Mechanismen untersucht [31-34].

Läuft der Riss auf den Rand einer Probe zu, so kann die R-Kurve auch abfallen, sobald die vordere Prozesszone, d.h. der Bereich, in dem Wechselwirkungen vor der Risspitze stattfinden, das Probenende erreicht [34].

Zur experimentellen Ermittlung von R-Kurven sind prinzipiell alle Testmethoden geeignet, die stabile Rissausbreitung, meist an gekerbten Proben, ermöglichen. Dabei kann der Verlauf der ermittelten R-Kurve von der Geometrie der Probe abhängen,

wenn die Probe klein ist im Vergleich zur vorderen Rissprozesszone oder wenn es aufgrund von Wechselwirkungen hinter der Risspitze, beispielsweise Rissüberbrückung, nicht zur vollständigen Separation der Rissflanken kommt [33].

Um aus einer gemessenen Last-Verschiebungskurve die Risswiderstandskurve herzuleiten, muss der Zusammenhang zwischen Kraft-Weg-Kurve und Risslänge bekannt sein oder bestimmt werden. Der einfachste Ansatz hierfür ist die direkte Messung der Risslänge, was jedoch je nach Testmethode oder Probegeometrie nicht ohne weiteres, bzw. nicht mit hinreichender Genauigkeit, möglich ist.

Ausgehend von der LEBM wurden in der Vergangenheit für verschiedene Testmethoden Beziehungen zwischen der Compliance ($C = \delta/F$) der Probe und der Risslänge berechnet [35, 36]. Dies erfolgte beispielsweise durch wiederholte Belastungen und Entlastungen der jeweiligen Probe. Entsprechend der LEBM geht die Kraft-Weg-Kurve dabei direkt zum Ursprung zurück.

Für Materialien, bei denen Mechanismen auftreten, die die Rissöffnung behindern, kann auch das Riss schließen z.B. infolge von Reibung zwischen unebenen Rissflanken oder ausgebrochenen Körnern beeinflusst werden (siehe Kapitel 2.2.2.1). Bei Entlastung und Wiederbelastung verläuft die Kurve dann in einer Hysterese, die auf diese Rissflankenwechselwirkungen zurückzuführen ist. Bestimmt man eine Compliance aus dem mittleren Verlauf dieser Kurve, so weicht diese von der linear-elastischen Compliance ab (Abbildung 6). Die Compliance ist die Steigung der Mittellinie von Entlastungs- und Wiederbelastungs-Hysterese (Abbildung 7). Die in Abbildung 6 für den Rissfortschritt von Punkt A nach Punkt C zu leistende Arbeit entspricht der Fläche ACDB.

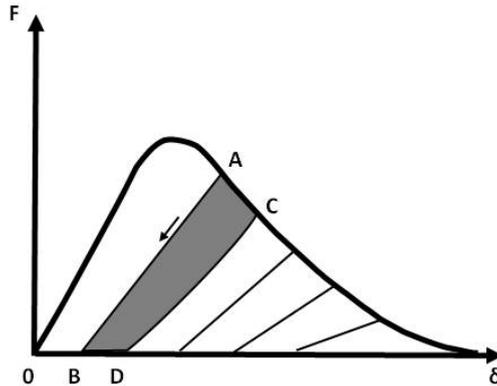


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Last-Verschiebungskurve bei wiederholter Belastung. Die gekennzeichnete Fläche entspricht der Arbeit, die bei einem Rissfortschritt um Δa verbraucht wird [37].

Es wurden verschiedene energiebasierte Konzepte eingeführt, die diese bleibende Verformung der Probe berücksichtigen [37]. Betrachtet man jedoch nur den letzten Teil der Kraft-Weg-Kurve bei Wiederbelastung und legt eine Tangente an, so stellt man fest, dass diese den Ursprung schneidet (Abbildung 7). Der letzte Teil der Wiederbelastungskurve spiegelt die Steifigkeit der Probe direkt vor weiterem Risswachstum wieder [32]. Daher gilt der Ansatz der LEBM (Gl. 2-4) auch für nichtlineare Last-Verschiebungskurven.

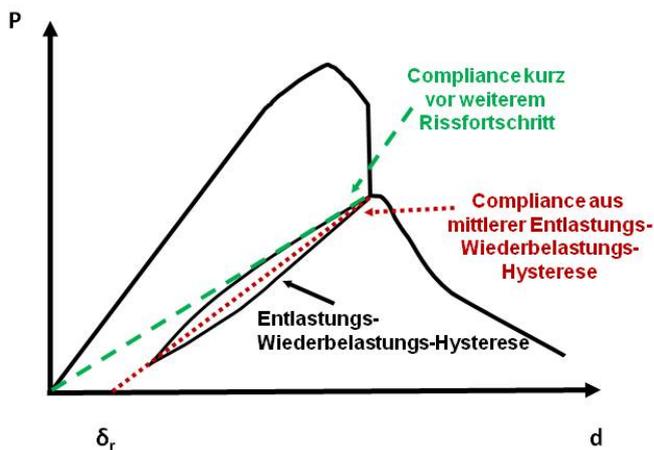


Abbildung 7: Schematische Last-Verschiebungskurve mit Entlastungs-Wiederbelastungs-Hysterese. Die Tangente am letzten Teilstück bei Wiederbelastung geht durch den Ursprung [32].

Je nach Testmethode und Probengeometrie können experimentell unterschiedliche R-Kurven-Verläufe beobachtet werden.

So zeigt Abbildung 5b eine steigende R-Kurve, die nach kurzem Risswachstum in einen Plateauwert übergeht. Erreicht die vordere Rissprozesszone das Probenende, so wird sie bei weiterem Rissfortschritt zunehmend vom Probenende abgeschnitten (Abbildung 8). Mit kleiner werdender Rissprozesszone sinkt der Widerstand gegen Rissausbreitung, und die R-Kurve fällt ab (Abbildung 5b). Nur wenn die vordere Rissprozesszone im Vergleich zur Probengröße klein ist, erhält man eine ‚typische‘ R-Kurve mit Plateauwert. Dies konnte von Sakai durch Variation der Startrisslänge bei konstanter Probengröße verifiziert werden (Abbildung 9) [38]. Sakai beobachtete auch, dass die Spannungsintensität für die Rissinitiierung (K_{R0} oder R_0) für große Kerbtiefen sinkt. Die Energie, die zum Rissstart benötigt wird, nimmt ab, sobald der Abstand von Kerbgrund und Probenrand kleiner wird als die Größe der Prozesszone (Abbildung 8b), da sie nicht mehr vollständig ausgebildet werden kann (Abbildung 8c) [38]. Für das in Abbildung 9 gezeigte Graphit-Feuerfestmaterial ließ sich demnach die minimale Ligamenthöhe, d.h. die Höhe des erforderlichen nicht gekerbten Probenbereichs, zu 10 mm bestimmen [38].

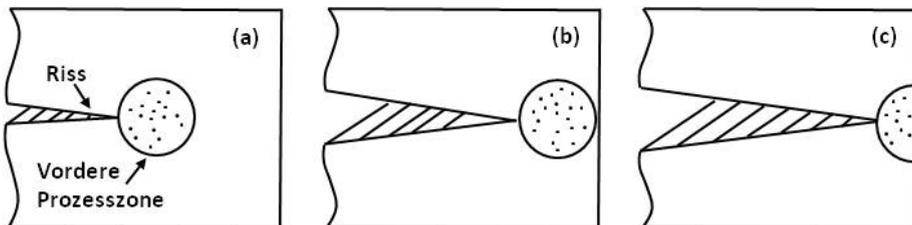


Abbildung 8: Geometrische Beziehung zwischen fortschreitender vorderer Prozesszone und dem Rand der Probe nach Sakai [38].

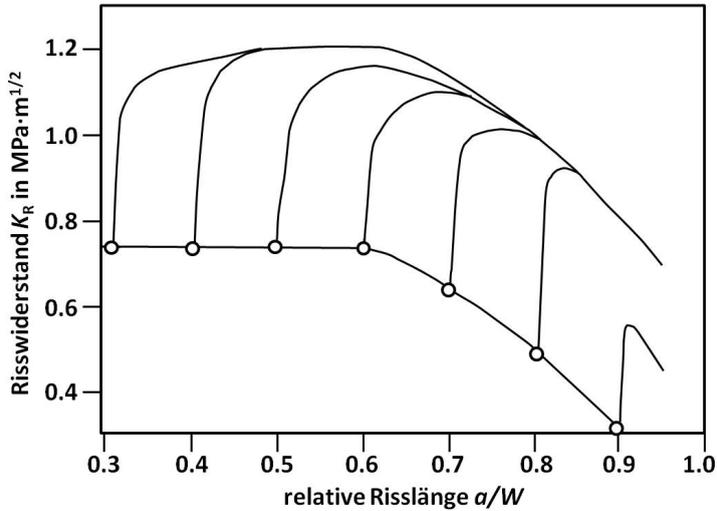


Abbildung 9: R-Kurvenverhalten eines isotropen Graphit-Feuerfestmaterials im CT-Test mit sieben verschiedenen Starttrisslängen ($a/W= 0.3-0.9$) [38].

Mit Erreichen des Probenendes kann es auch zu einem erneuten, starken Anstieg der R-Kurve kommen, der auf Geometrieeffekte der gewählten Probenform zurückzuführen ist [33]. Nach Lutz et al. handelt es sich um ein Artefakt verstärkter Rissöffnung mit Erreichen des Probenendes einhergehend mit ausgeprägter Rissüberbrückung [33]. Die Verwendung größerer Probengeometrien reduziert den Einfluss dieser Geometrieeffekte, wodurch das tatsächliche Materialverhalten ermittelt werden kann.

Für eine faserverstärkte CVI-SiC-Keramik wurde von White & Bradt in [39] eine mit wachsender Rissverlängerung progressiv ansteigende R-Kurve bestimmt (Abbildung 10). Bei Risswachstum steigt hier die Anzahl an Fasern, die die Rissflanken verbinden, an, weshalb die Energie für weiteres Risswachstum kontinuierlich zunimmt, da immer mehr Fasern aus der Matrix gezogen werden müssen [39].

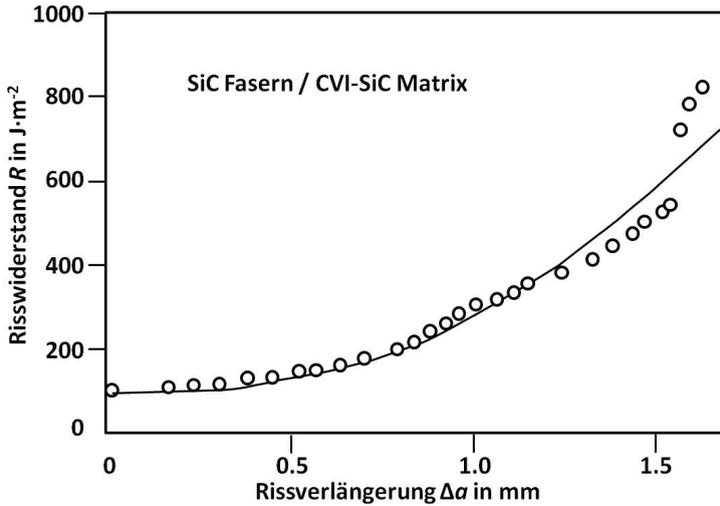


Abbildung 10: R-Kurve einer faserverstärkten CVI-SiC Keramik (White & Bradt in [39]).

Tabelle 4: Startwert und Plateauwert der R-Kurven typischer Feuerfestwerkstoffe [12, 18].

Probe	K_{IC} [N/mm ^{3/2}]	$K_{R\infty}$ [N/mm ^{3/2}]
S60c (dichter Schamottestein)	43	73
B85z (aluminareicher Stein 1)	42	84
CT8510c (aluminareicher Stein 2)	-	-
L50588 (dichter Feuerbeton 1)	62	85
BS-2 (dichter Feuerbeton 2)	-	-
JM 30 (Feuerleichtstein 1)	3.7	6
BFR-FI 30 (Feuerleichtstein 2)	7.6	10.3
VS (MgO-Stein)	63	108
EZ (MgO-Stein)	33	75
R2 (MgO-Stein)	25	84
K99 (aluminareicher Korundstein)	46	117
K90 (aluminareicher Korundstein)	35	80

Zur quantitativen Beschreibung des Rissausbreitungsverhaltens werden für Feuerfestkeramiken zunehmend auch R-Kurven untersucht [12, 18, 40]. Dabei werden insbesondere der Startwert sowie der Plateauwert verwendet (Tabelle 4). Bei den aufgeführten Feuerfestkeramiken fällt auf, dass der Plateauwert ungefähr doppelt so hoch

wie der Startwert ist, was ein stark ansteigendes Risswiderstandsverhalten wieder spiegelt.

2.2.2.1 Nichtlineare Effekte

Verschiedene Mechanismen führen zu einer ansteigenden Risswiderstandskurve. So können Rissablenkung und Rissverzweigung eine Erhöhung des Risswiderstands bewirken (Abbildung 11).

Rissablenkung und - verzweigung



Abbildung 11: Schematische Darstellung von Rissablenkung und Rissverzweigung [41].

Darüber hinaus gibt es Verstärkungsmechanismen, die im Bereich der Risspitze auftreten und zur Abschirmung der vorderen Prozesszone führen, sowie Verstärkungsmechanismen, die im Bereich der Rissflanken Kontaktabschirmung verursachen (Abbildung 12) [41, 42].

Zonen Abschirmung



Mikrorisse



Phasen Umwandlung

Kontakt Abschirmung



grobe Körner



längliche Körner



spröde zweite Phase



duktiler zweite Phase



Whisker



Fasern

Abbildung 12: Verstärkungsmechanismen, die zur Reduzierung der Spannung an der Risspitze und dadurch zu ansteigenden Risswiderstandskurven führen [41, 42].

Sowohl die Ausbildung von Mikrorissen als auch Phasenumwandlungen mit positivem Volumensprung im Bereich vor der Rissspitze führen zur Reduzierung der mechanischen Belastung, und damit zu einem Ansteigen des Risswiderstandes [34, 41, 42]. Grobe Körner können bei Rissöffnung Reibung und Verhaken der Rissflanken verursachen, was ebenso wie Rissüberbrückung durch elongierte Körner, Whisker oder Fasern zu einer Erhöhung des Risswiderstands beiträgt [34, 39, 41, 42]. Bei hohen Temperaturen kann außerdem eine duktile zweite Phase, wie bspw. SiO_2 , zum ‚Verkleben‘ der Rissflanken führen [41, 42].

2.2.3 Bruchenergie

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung des Bruchverhaltens von Keramiken ist die Bruchenergie. Dabei unterscheidet man die Bruchenergie γ_{IC} , die zur Initiierung des Risswachstums notwendig ist, von der Bruchenergie (work of fracture) γ^{WOF} , die für die Rissausbreitung in einem stabilen Rissausbreitungsexperiment aufgewandt wird.

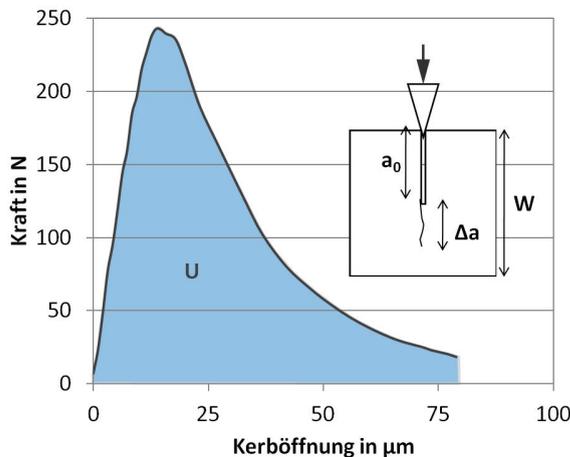


Abbildung 13: Bestimmung der für den Rissfortschritt aufgewendeten Energie ΔU aus dem Last-Verschiebungsdiagramm [13].

Aus der Fläche unter der Last-Verschiebungskurve (F - δ , Abbildung 13) kann die für den Rissfortschritt aufgewendete Energie ΔU bestimmt werden:

$$\Delta U = \int_0^{\delta_{max}} \mathbf{F} \cdot d\delta \quad (2-8)$$

Die ermittelte Energie ΔU wird auf die projizierte Bruchfläche A bezogen:

$$A = (W - a) \cdot B \quad (2-9)$$

wobei $(W-a)$ die Ligamenthöhe der Probe und B die Probenbreite ist. Der Quotient aus Energie und Bruchfläche ergibt die Bruchenergie γ_{WOF} :

$$\gamma_{WOF} = \frac{1}{2A} \cdot \int_0^{\delta_{max}} \mathbf{F} \cdot d\delta \quad (2-10)$$

Die Bruchfläche A geht zweimal ein, da zwei Bruchflächen entstehen.

Die Verknüpfung der Brucharbeit γ_{WOF} mit dem Bruchwiderstand R ergibt sich nach Sakai & Ichikawa [43] über:

$$\gamma_{WOF} = \frac{\langle R \rangle}{2} \quad (2-11)$$

wobei $\langle R \rangle$ der Durchschnittswert des Risswiderstands R über die gesamte Bruchfläche A ist.

Die Bruchinitiierungsenergie γ_{IC} wird üblicherweise an gekerbten Proben unter instabilen Risswachstumsbedingungen (siehe Abbildung 14) bestimmt. Ein im Feuerfestbereich vielfach angewandtes Testverfahren ist der ‚notched beam‘ Test (Abbildung 15a) [11].

Im Gegensatz dazu wird zur Bestimmung der Bruchenergie γ_{WOF} ein Experiment mit stabiler Rissausbreitung (siehe Abbildung 14) benötigt. Hierzu führte Nakayama [44] Biegetests an schräg (invers V-förmig) gekerbten Proben durch (Abbildung 15b), was eine stabile Rissausbreitung ermöglicht. Dieser Versuchsaufbau ist auch als ‚work-of-fracture‘ Test bekannt [11].

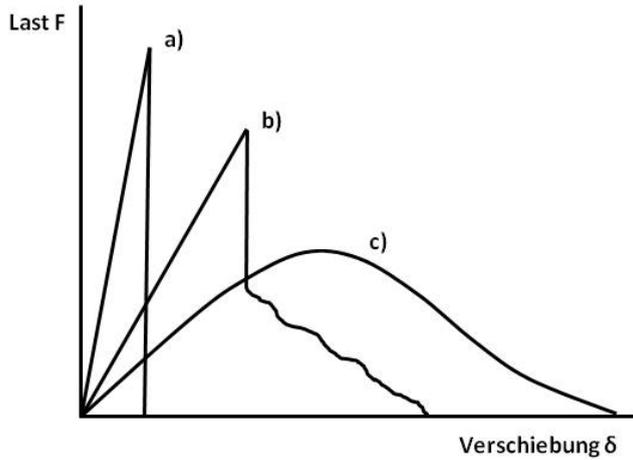
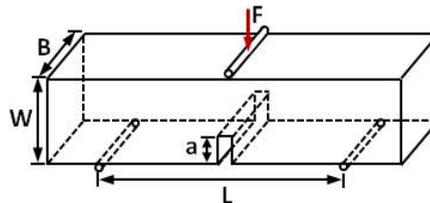


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Last-Verschiebungsdiagramms nach Nakayama [45] bei a) instabilem Rissfortschritt, b) teilweise stabilem Rissfortschritt und c) stabilem Rissfortschritt.

a) notched beam Test



b) work-of-fracture Test

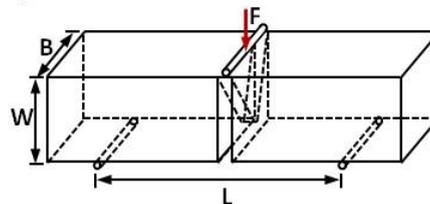


Abbildung 15: Schematischer Aufbau a) des notched beam und b) work-of-fracture Tests [29].

2.3 Kompaktzugversuch

Der Kompaktzugversuch (engl.: CT = Compact Tension) wurde ursprünglich zur Untersuchung von duktilen Materialien, zum Beispiel Metallen, eingesetzt. Er kann jedoch auch für spröde Materialien eingesetzt werden [46].

Eine typische Kompaktzugprobe nach ASTM E399-81 zeigt Abbildung 16a [47]. In die Bohrungen werden 2 Stifte eingesetzt, über welche die Probe auf Zug belastet wird. Die Kerböffnung unter Last kann mit handelsüblichen Wegaufnehmern gemessen werden [47, 48].

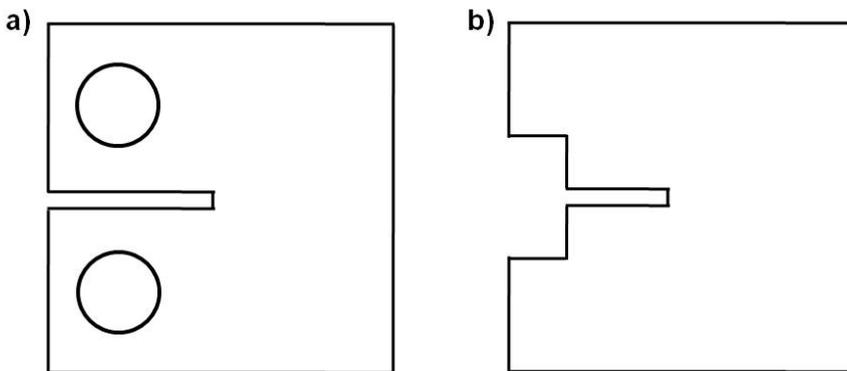


Abbildung 16: Schematischer Aufbau einer CT-Probe a) mit Bohrungen zur Aufnahme der Laststifte [47] und b) Aussparung für Kraftübertragungsstäbe [49].

Alternativ kann die Probe auch mit einer größeren Aussparung versehen werden, in die Kraftübertragungsstäbe eingebracht werden (Abbildung 16b) [49]. Nachteilig ist in beiden Fällen die komplizierte Probenherstellung, weshalb sich diese Testmethode im Bereich der Keramik nicht etablieren konnte. Ein Vorteil des CT-Versuchs ist, dass im Gegensatz zum Keilspaltversuch Last-Verschiebungskurven ohne Reibungseinfluss bestimmt werden können. Da ein Reibungseinfluss ausgeschlossen werden kann, können bei CT-Versuchen der Elastizitätsmodul und die Bruchenergie direkt aus den gemessenen Last-Verschiebungskurven ermittelt werden.

2.4 Keilspalttest

Neben dem 3-Punkt-Biegeversuch nach Nakayama und dem Kompaktzugversuch ist der Keilspalttest zur Durchführung kontrollierter Rissausbreitungsexperimente und zur Bestimmung der Bruchenergie geeignet. Erste Anwendung fand der Keilspalttest bei Rissausbreitungsuntersuchungen an Sandstein und später zur Untersuchung zementgebundener Werkstoffe [48, 50]. Dabei wurden die Laststifte einer Kompaktzug-Probe über einen Keil belastet (Abbildung 17).

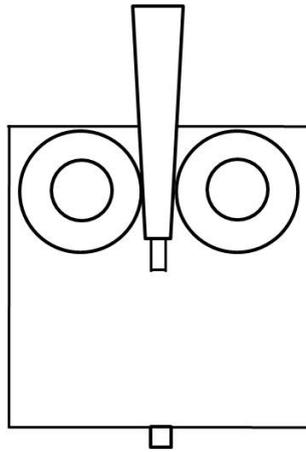


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Keilspalttests nach Hoagland [50].

Tschegg entwickelte eine einfache Belastungseinrichtung, um Tests an heterogenen, grobkörnigen Materialien wie beispielsweise Betonen oder feuerfesten Werkstoffen durchzuführen [51]. Dabei wird eine quaderförmige oder zylinderförmige (Bohrkern) Probe mit einer Aussparung versehen, die die Lasteinleitungsvorrichtung aufnimmt (Abbildung 18a). Um den Rissbeginn zu definieren, wird dann eine Anfangskerbe eingebracht.

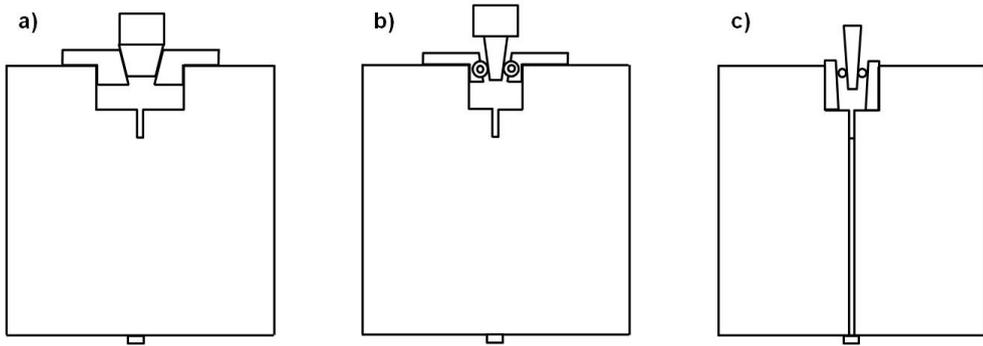


Abbildung 18: Keilspaltversuch nach Tschegg [51]. a) Kraft wird vom Keil über Gleitübertragungsstücke an die Probe übertragen. b) Kugellager reduzieren die Reibung auf nahezu Null. c) Statt Kugellagern werden Rollen aus Stahl oder Keramik verwendet, um die Reibung bei der Kraftübertragung zu minimieren.

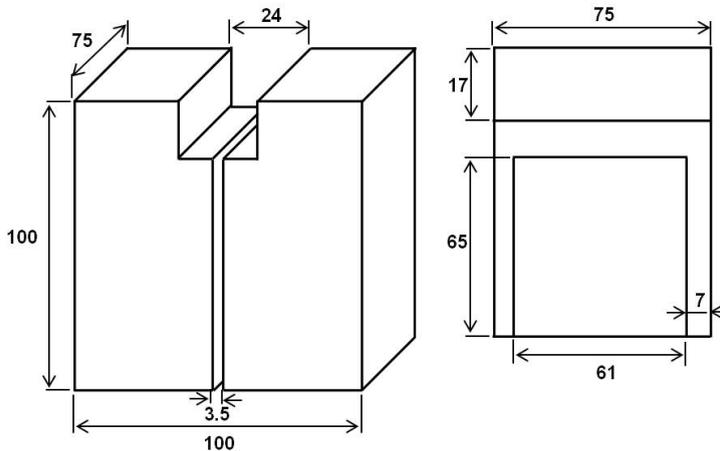


Abbildung 19: Probenabmessung in Millimeter für den Keilspalttest nach Tschegg [52].

Tschegg veränderte die ursprünglich verwendete Lasteinleitungsrichtung, nachdem sich gezeigt hatte, dass trotz der Verwendung von Fetten oder Teflonfolien zur Reibungsreduzierung der Einfluss der Reibung nicht vernachlässigt werden konnte und daher für jedes Material Kalibrierversuche durchzuführen waren. Die Belastungseinrichtung wurde dahingehend modifiziert, dass die Kraftübertragung des Keils auf die Belastungseinrichtung/Probe über Kugellager erfolgte (Abbildung 18b) [53].

Zunächst wurden mit diesem Test Betone, und später auch Feuerfestkeramiken, untersucht [29, 54]. Dabei wurde der Versuchsaufbau weiterentwickelt. Anstelle von Kugellagern wurden Rollen aus Stahl oder Keramik verwendet (Abbildung 18c) [29]. Dies ermöglicht auch Tests bei erhöhten Temperaturen [52]. Um die Ausbreitung des Risses zu kontrollieren und einen mittigen Rissverlauf sicherzustellen, wurden die Proben beidseitig mit Führungskerben versehen (Abbildung 18c, Abbildung 19).

Um aus kontrollierten Rissausbreitungsexperimenten die Bruchenergie berechnen zu können, wird die horizontale Last-Weg-Kurve benötigt. Aus der vertikalen Last wird gemäß folgender Beziehung die horizontal wirkende Last berechnet (Abbildung 20) [55]:

$$F_H = \frac{F_V}{2 \cdot \tan(\alpha/2)} \quad (2-12)$$

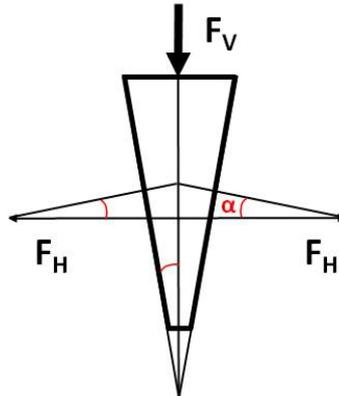


Abbildung 20: Kräfte am Keil [55].

Die Reibung ist bei Verwendung von Kugellagern bzw. Rollen so gering (< 1%), dass sie vernachlässigt werden kann [46, 56]. Die Messung der horizontalen Kerbaufweitung auf Kraftangriffshöhe erfolgte bei Raumtemperatur mit Wegaufnehmern [46]. Die Versuche wurden gestoppt, sobald die Last auf 1/10 der Maximallast abgesunken war [56]. Aus den Last-Verschiebungskurven wurde dann die Brucharbeit $G_f = 2 \cdot \gamma_{\text{WOF}}$ nach (Gleichung 2-10) ermittelt.

Es hat sich gezeigt, dass die Ermittlung bruchmechanischer Kenngrößen wie γ_{wof} auch von der Probengröße abhängig ist (size-effect) [38, 57], da die Effekte, die das R-Kurven-Verhalten verursachen, auch einen direkten Einfluss auf die ermittelten Kenngrößen haben. Die Bruchenergie ist beispielsweise direkt mit dem durchschnittlichen R-Wert verbunden (vgl. Gleichung 2-11). Die minimale Probengröße, die von Harmuth & Tschegg vorgeschlagen wird, beträgt dementsprechend $100 \times 100 \times 65 \text{ mm}^3$. Dabei wird von einer maximalen Korngröße von 3-5 mm ausgegangen. Diese minimale Probengröße folgt dabei den Ergebnissen der Diplomarbeit von Rieder, der feststellte, dass der Größeneffekt für diese Maximalkorngröße ab einer Probenhöhe bzw. -länge von 100 mm vernachlässigt werden kann (Abbildung 21) [46].

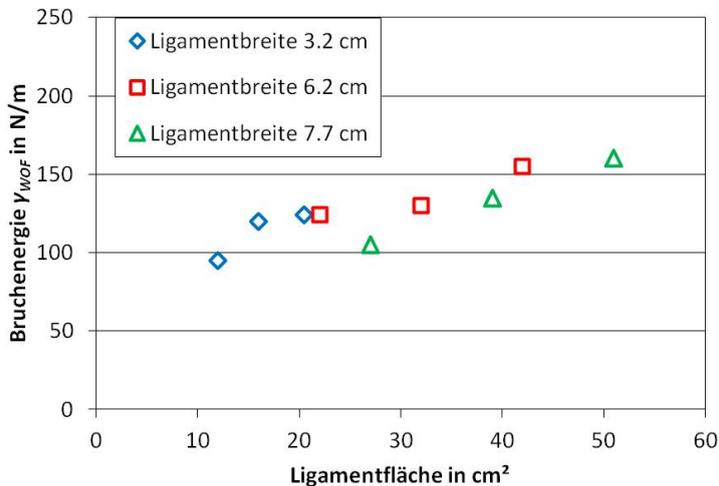


Abbildung 21: Bruchenergie γ_{wof} in Abhängigkeit der Ligamentfläche [46].

Neben der Berechnung der Bruchenergie schlagen Rieder et al. vor, aus der maximalen Horizontalkraft F_H eine Kerbzugfestigkeit σ_{KZ} zu ermitteln [46, 58]:

$$\sigma_{\text{KZ}(max)} = \frac{F_{H(max)}}{b \cdot h} \cdot \left(1 + \frac{6 \cdot y}{h} \right) \quad (2-13)$$

wobei y der vertikale Abstand der Kraftangriffslinie vom Schwerpunkt des Ligaments ist.

2.5 Thermoschock

Als Thermoschock werden Belastungssituationen bezeichnet, bei denen ein Material schnell großen Temperaturdifferenzen ausgesetzt ist. Die entstehende Spannung ist im elastischen Fall proportional zur Temperaturdifferenz über die Bauteildicke. Daher können große Temperaturgradienten zum Überschreiten einer kritischen, rissbildungsrelevanten Spannung und damit zum Versagen des Materials führen.

Es wird zwischen Aufheizthermoschocks, zum Beispiel beim Kontakt einer Schmelze mit einer Feuerfestkeramik, und Abkühlthermoschock, zum Beispiel beim Kontakt einer heißen Keramik mit Wasser oder Luft, unterschieden.

Für Feuerfestkeramiken ist außerdem die Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) wichtig, d.h. das Verhalten bei wiederholtem Thermoschock.

Hasselman untersuchte insbesondere die Restfestigkeit von Aluminiumoxidkeramiken nach Abkühl-Thermoschocktests und unterschied folgende Bereiche: kein Risswachstum, langsame Rissausbreitung und schnelle Rissausbreitung [59]. Diese Bereiche werden in Zusammenhang mit den relevanten Thermoschockparametern diskutiert.

2.5.1 Thermoschockparameter

Kingery [60] führte 1955 erstmals Thermoschockparameter ein. Hasselman erweiterte diese 1970 auf 12 [61] und 1978 auf 22 [62] unterschiedliche Varianten. Im folgenden werden die gebräuchlichsten Thermoschockparameter [63] vorgestellt und ihre Bedeutung diskutiert.

Bei Thermoschock entstehen zwischen den kalten und den heißen Bereichen eines Bauteils Spannungen, die bei Überschreiten eines kritischen Wertes zum Versagen führen können. Die maximale Spannung σ_f , die ein Bauteil ohne Schädigung tolerieren kann, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\sigma_f = \frac{\alpha \cdot E}{(1-\nu) \cdot c} \cdot \Delta T_{max} \quad (2-14)$$

Dabei ist α der Wärmeübergangskoeffizient, E der Elastizitätsmodul, ν die Poissonzahl und ΔT_c die kritische Temperaturdifferenz, bei der es zu einer thermoschockbedingten Werkstoffschädigung kommt. Stellt man nach ΔT_c um, so erhält man die maximale Temperaturdifferenz, die ein Bauteil als Temperaturgradient ertragen kann, ohne geschädigt zu werden [62]:

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu) \cdot C}{\alpha \cdot E} \quad (2-15)$$

Lässt man den Geometriefaktor C unberücksichtigt, so erhält man für einen unendlich großen Wärmeübergang den Thermoschockparameter R :

$$R = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu)}{E \cdot \alpha} \quad (2-16)$$

Dieser Parameter beschreibt die maximale Temperaturdifferenz im Falle eines an der Oberfläche eingebrachten Thermoschocks, wie sie beispielsweise bei Kontakt mit der Schmelze oder in Thermoschockversuchen beim schnellen Erhitzen oder Abkühlen auftreten könnte.

Betrachtet man das langsamere Erwärmen eines Bauteils bei konstantem Wärmeübergang, so muss man den Thermoschockparameter R um die Wärmeleitfähigkeit λ erweitern und erhält:

$$R' = \frac{\sigma_f \cdot (1-\nu) \cdot \lambda}{E \cdot \alpha} = R \cdot \lambda \quad (2-17)$$

Sowohl R als auch R' beschreiben insbesondere das Verhalten für Keramiken, bei denen es im Schädigungsfall zu einem großen Festigkeitsabfall kommt (Abbildung 22) [62].

Für die kritische Temperaturdifferenz ΔT_c gilt bei Rissausbreitung für große Ausgangsrisse:

$$\Delta T_c = \alpha \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha^2 \cdot E}} \quad (2-18)$$

wobei γ die Oberflächenenergie ist. Hasselman stellte fest, dass γ am ehesten der Bruchenergie γ_{WOF} (vgl. Kapitel 2.2.3) entspricht [64]. Hasselman führte zur Beschreibung der Rissausbreitung großer Ausgangsrisse den Parameter R_{st} ein:

$$R_{st} = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{WOF}}}{\alpha^2 \cdot E}} \quad (2-19)$$

Eine geringe Schädigung durch Thermoschock wird durch eine niedrige Länge thermisch induzierter Risse charakterisiert. Dementsprechend sollte der Hasselman-Parameter R'''' möglichst groß sein:

$$R'''' = \frac{E \cdot \gamma_{\text{WOF}}}{\sigma_f^2} \quad (2-20)$$

In der Literatur wird zur Beschreibung der Länge der thermisch induzierten Risse auch die charakteristische Länge l_{ch} verwendet, die dem halben R'''' -Parameter entspricht [29]:

$$l_{ch} = \frac{E \cdot G_F}{\sigma_f^2} = \frac{R''''}{2} \quad (2-21)$$

wobei hier die Bruchenergie $G_F = 2 \cdot \gamma_{\text{WOF}}$ verwendet wird.

Definiert man die kritische Bruchspannung nach der Griffith-Theorie [65]:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{\gamma_{IC} \cdot E}{a_0}} \quad (2-22)$$

und setzt diese in Gleichung (2-4) ein, so erhält man:

$$R'''' = \alpha \frac{\gamma_{WOF}}{\gamma_{IC}} \cdot a_0 \quad (2-23)$$

Ein hoher Wert für das Verhältnis von Bruchenergie γ_{WOF} zu Bruchinitiierungsenergie γ_{IC} führt daher neben relativ großen Ausgangsrissen a_0 zu einem hohen Widerstand gegen Thermoschock.

Zusammenfassend sind die zuvor dargestellten Thermoschockparameter in Abhängigkeit der Ausgangsrisslänge und das entsprechende Festigkeitsverhalten in Abbildung 22 dargestellt.

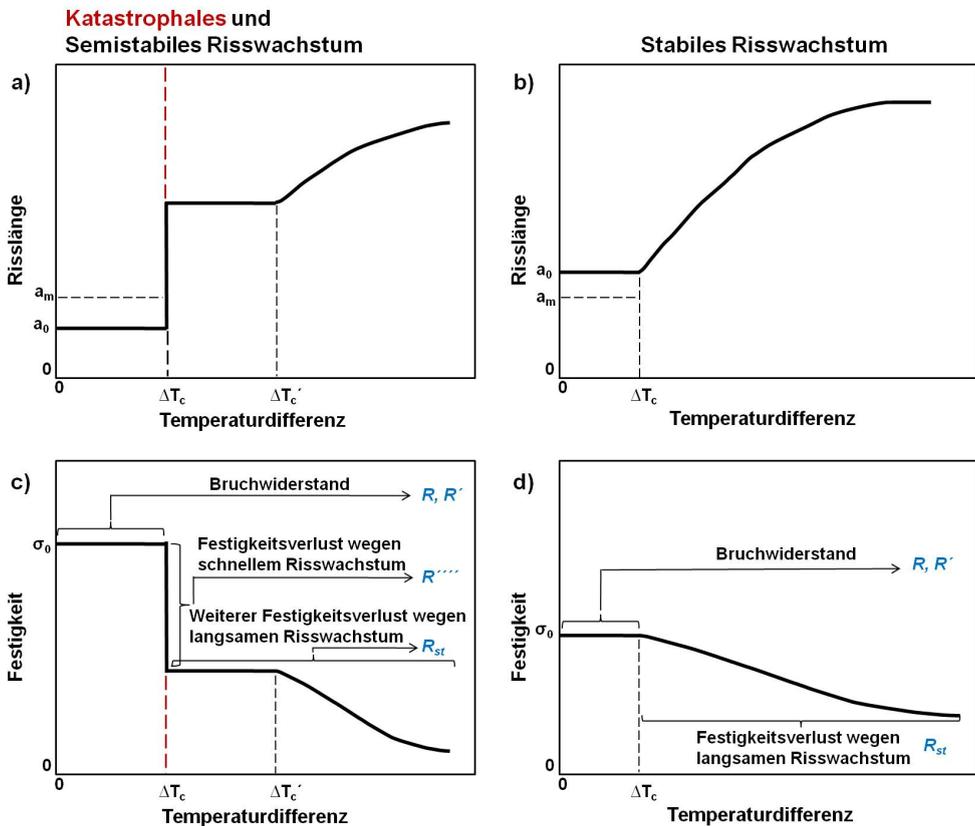


Abbildung 22: Abhängigkeit der Risslänge von ΔT bei instabilem (katastrophalem) Risswachstum (a) und bei stabilem Risswachstum (b) sowie entsprechendes Festigkeitsverhalten (c bzw. d) [64].

Unabhängig von der Ausgangsrisslänge existiert zunächst ein stabiler Bereich, in dem es bei einem Temperaturwechsel um ΔT zu keinem Risswachstum und dementsprechend auch zu keinem Festigkeitsabfall kommt. Dieser Bereich wird über die Thermoschockparameter R und R' beschrieben.

Bei Überschreiten einer kritischen Temperaturdifferenz ΔT_c kommt es zu Risswachstum. Sind die Ausgangsrisse a_0 kleiner als eine kritische Risslänge a_m , tritt instabiles Risswachstum auf, das auch zum Totalversagen führen kann (Abbildung 22a). Aufgrund des schnellen Risswachstums kommt es zu einem großen Festigkeitsverlust (Abbildung 22b). Die Beschreibung erfolgt über den Thermoschockparameter R'''' .

Nach dem Risswachstum ist die neue Risslänge größer als die kritische Risslänge a_m , weshalb die weitere Rissentwicklung vergleichbar ist mit der großer Ausgangsrisse. Das Risswachstum für große Ausgangsrisse verläuft stabil, weshalb die Temperaturdifferenz ΔT immer weiter ansteigen muss, um den Riss weiter voran zu treiben (Abbildung 22b). Die Festigkeit nimmt bei diesem Risswachstum nur langsam ab (Abbildung 22d). Zur Beschreibung dieses unterkritischen Risswachstums wird der Thermoschockparameter R_{st} (vgl. Gleichung 2-19) verwendet.

In Tabelle 5 sind die Materialkennwerte verschiedener feuerfester Werkstoffe (vgl. Kapitel 2.1) aufgeführt, die zur Ermittlung des Thermoschockwiderstandsparameters R'''' benötigt werden. Gute Feuerfestmaterialien weisen eine Bruchenergie γ_{WOF} (Kapitel 2.2.3) in der Größenordnung von $\sim 200 \text{ J/m}^2$ auf [66]. Die niedrigen Elastizitätsmoduln und Bruchspannungen der in Tabelle 5 aufgeführten Feuerfestwerkstoffe reflektieren den Ansatz, die elastische Energie, die bei Rissinitiierung im Werkstoff gespeichert ist, zu reduzieren.

Tabelle 5: Materialparameter verschiedener Feuerfestwerkstoffe [12, 18].

Probe	γ_{wof} [N/m]	E [GPa]	σ_B [MPa]	R'''' [mm]
S60c (dichter Schamottestein)	96	18	14	9
B85z (aluminareicher Stein 1)	132	19	11	21
CT8510c (aluminareicher Stein 2)	179	10	9	22
L50588 (dichter Feuerbeton 1)	96	23	7	45
BS-2 (dichter Feuerbeton 2)	109	34	11	31
JM 30 (Feuerleichtstein 1)	8	3	2	6
BFR-FI 30 (Feuerleichtstein 2)	15	2	1	29
VS (MgO-Stein)	112	46	16	20
EZ (MgO-Stein)	69	11	8	12
R2 (MgO-Stein)	113	6	5	27
K99 (aluminareicher Korundstein)	87	34	16	12
K90 (aluminareicher Korundstein)	162	13	10	21

2.5.2 Thermoschocktests

Neben der Ermittlung mechanischer Kenngrößen zur Beschreibung der TWB stellen Thermoschocktests bei der Entwicklung von Feuerfestkeramiken einen wichtigen Aspekt dar. Man unterscheidet dabei wie bereits erwähnt zwischen Abkühl- und Aufheizthermoschocks. Bei Feuerfestkeramiken werden vielfach Abkühlthermoschockversuche durch Abschrecken in Wasser oder an Luft durchgeführt [14] obwohl im Einsatz meist Aufheizthermoschocks vorliegen.

Beim Abkühlthermoschock zieht sich das Material an der abgeschreckten Oberfläche zusammen und Zugspannungen werden in der Oberfläche induziert, wohingegen es im Inneren zur Ausbildung von Druckspannungen kommt. Übersteigen die Zugspannungen an der Oberfläche die Zugfestigkeit des Materials, kommt es zur Riss-

bildung. Dies spiegelt sich auch im Festigkeitsverhalten wieder. In Abbildung 23 ist die Festigkeit in Abhängigkeit der Thermoschock-Temperaturdifferenz aufgetragen. Die Zunahme der Rissdichte mit der Höhe der Temperaturdifferenz ist in den entsprechenden Abbildungen dargestellt.

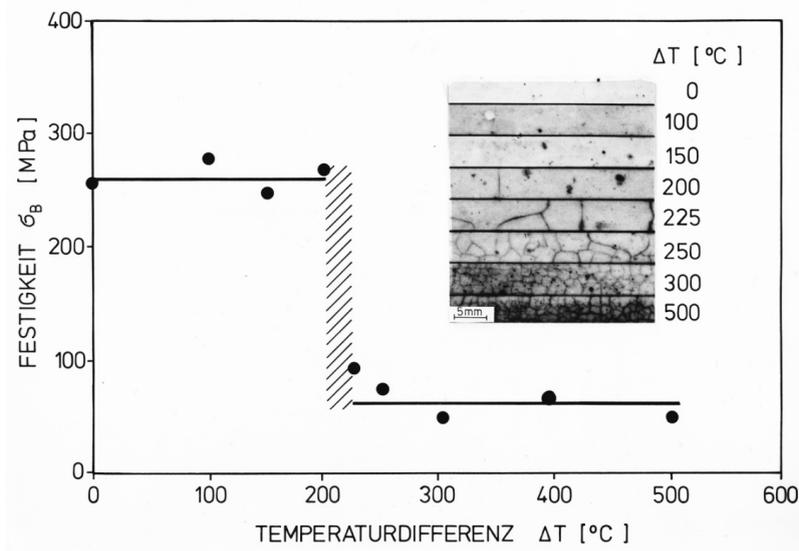


Abbildung 23: Festigkeit in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz der Abkühlthermoschocks und beobachtetes Schädigungsmuster für Al_2O_3 [67].

Die beim Aufheizthermoschock auftretenden Temperaturgradienten verursachen hingegen Druckspannungen in der Oberfläche und Zugspannungen im Inneren der Probe. Die Schädigung kann dabei nicht äußerlich beurteilt werden, da es an der Oberfläche keine Hinweise auf die Risse im Inneren gibt.

Im Folgenden werden unterschiedliche Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Thermoschock – oder Temperaturwechselbeständigkeit vorgestellt.

Ein Standardtest, um die Temperaturwechselbeständigkeit zu bestimmen, ist in DIN EN 993-11 beschrieben [68]. Dabei werden auf 950°C erwärmte Probekörper in Wasser oder durch Anblasen mit Luft abgeschreckt. Die Zyklenanzahl bis zum Bruch wird als Kenngröße herangezogen. Bei einer auch in DIN EN 993 beschriebenen Variante dieses Versuchs wird nach dem Abkühlthermoschock noch eine Biegeprüfung

mit einer Randspannung von 0.3 N/mm^2 durchgeführt. Beide Versuche werden nach 30 Zyklen ohne Bruch abgebrochen.

Der Thermoschocktest nach DIN EN 820-3 basiert auf Biegeproben, bei denen nach Abschreckung Risse über Farbeindringtests [69] bestimmt werden oder die Restfestigkeit im Biegeversuch gemessen wird [70]. Hasselman verwendete die Restfestigkeit nach Thermoschock zur Berechnung seiner Thermoschockparameter [59, 71, 72]. Abkühlthermoschocks in Wasser oder Luft stellen jedoch meist nicht die tatsächliche Thermoschocksituation dar. Beim Abschrecken in Wasser können zudem Siedeeffekte an der Probenoberfläche auftreten, die den Wärmeübergang stark verändern. Außerdem kann es je nach Material zu Wechselwirkungen zwischen der Probe und dem Abkühlmedium kommen. Bei kohlenstoffhaltigen Proben sind dies zum Beispiel die Oxidation des Kohlenstoffs oder die Bildung von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) [20].

Eine weitere Variante der Abschreckthermoschockversuche stellt das Abschrecken bereits vorgeschädigter (beispielsweise durch Härteeindrücke [73]) Proben dar. Die Messung der Rissverlängerung stellt hierbei den Parameter zur Beurteilung der Thermoschockbeständigkeit dar.

Um die Thermoschocksituation im Aufheizthermoschock zu erfassen, wurden neue Thermoschocktests entwickelt. Die Oberfläche scheibenförmiger Proben (Durchmesser 2 - 5 cm, Dicke 2.5 - 6 mm) wird hierbei mittig erhitzt. Dabei können unterschiedliche Wärmequellen eingesetzt werden, beispielsweise Laserstrahlen [74, 75], Elektronenstrahlen [76], Mikrowellen [77], Halogen-Lampen [78] oder Gasbrenner. Der Vorteil dieser Testverfahren ist die Möglichkeit der direkten Beobachtung der Temperaturverteilung und einer eventuellen Rissinitiierung oder -verlängerung (für gekerbte oder vorgeschädigte Proben), sowie im Gegensatz zu Abkühlthermoschocks in Wasser die Verifikation der Experimente durch Modellrechnungen, da der Wärmeübergang nicht durch Siedeeffekte beeinflusst wird [63].

Weitere Ansätze stellen das Eintauchen in metallische Schmelze als Thermoschocktest [79] sowie die Bestimmung der Änderung mechanischer Parameter, wie bspw.

des Elastizitätsmoduls bzw. der Dämpfung des elastischen Schwingungsverhaltens, als Maß der Schädigung, dar [80-82].

Auch wenn diese Versuche den realen Einsatzbedingungen teilweise nahe kommen, stellt die mögliche chemische Wechselwirkung mit dem Thermoschockmedium (bspw. Schmelze) bzw. die Oxidation des Kohlenstoffs ein Hauptproblem bei den Aufheizthermoschocktests dar, da eine Separation der Einflussparameter nicht möglich ist.

Daher wird bei feuerfesten Erzeugnissen weiterhin auf Wasserabschreckversuche gesetzt [14], da diese einfach durchführbar sind, und es außer Feldversuchen bisher keine Methode zu geben scheint, die die Anwendungsbedingungen realitätsnah wiedergeben [83].

3 Untersuchte Werkstoffe

Von den Projektpartnern des Schwerpunktprogramms 1418 – FIRE wurden verschiedene Materialvarianten zur Durchführung von Tests bereitgestellt. Details hierzu finden sich in den folgenden Abschnitten.

3.1 Aluminiumoxidbasierte Werkstoffe

An der Technischen Universität Bergakademie Freiberg wurden zwei Feuerfestmaterialien auf der Basis von Aluminiumoxid hergestellt: Ein neu entwickeltes Feuerfestmaterial aus 95 Gew.-% Al_2O_3 , 2,5 Gew.-% ZrO_2 und 2,5 Gew.-% TiO_2 und zum Vergleich ein fast reiner (99 Gew.-%- Al_2O_3) Aluminiumoxidwerkstoff.

Die Zusammensetzung aller getesteten Varianten findet sich in Tabelle 6, die auch eine vom Projektpartner zur Verfügung gestellte Korngrößenverteilung nach Andreasen [84] mit einer maximalen Korngröße von 1 mm und einem Korngrößenverteilungskoeffizienten von 0,25 enthält. Die Keramikpulver wurden, bezogen auf die Feststoffe, mit 7,5 Gew.-% deionisiertem Wasser und, als organische Additive, 0,4 Gew.-% Dispex A40 (Ciba, Deutschland) und 0,2 Gew.-% Optapix AC170 (Zschimmer & Schwarz, Deutschland) gemischt. In einem Eirich Mixer wurden alle Komponenten 20 min lang gemischt und homogenisiert, wobei das Wasser mit den darin gelösten organischen Additiven in mehreren Schritten hinzugefügt wurde. Die so hergestellten Gießmassen wurde in Gipsformen mit den Maßen $150 \times 150 \times 25 \text{ mm}^3$ und $150 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ gegossen und nach 12 Stunden aus der Form gelöst. Sie wurden dann 24 Stunden bei Raumtemperatur, und danach 6 Stunden bei 120°C getrocknet. Die Platten wurden nachfolgend bei 1600°C in oxidierender Atmosphäre in einem Elektrofurn (Nabertherm HT 21/18) mit einer Aufheizrate von 2 K/min und einer Haltezeit von 2 Stunden gesintert [13]. Zusätzlich wurden Proben auch bei 1500°C und 1650°C gesintert.

Die offene Porosität wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie (Pascal 140/440, Thermo Electron) bestimmt. Für A1 ist keine Veränderung der offenen Porosität in

Abhängigkeit der Sintertemperatur feststellbar, während die offene Porosität für A1AZT mit steigender Sintertemperatur abnimmt (Tabelle 7).

Tabelle 6: Zusammensetzung von A1AZT und A1 [13].

Rohmaterial	Hersteller	Korngröße	Gew.	Gew.
		[mm]	[%]	[%]
			A1AZT	A1
Aluminiumoxid	Almatis	1.0 - 0.5	12.35	13
T60/64		0.6 - 0.2	9.50	10
		0.5 - 0	9.50	10
		0.2 - 0	23.75	25
		0.045 - 0	11.40	12
		0.020 - 0	9.50	10
Aluminiumoxid Martoxid	Martinswerk	0.0008	19.00	20
3.5 Gew.-% MgO-teilstabilisiertes Zirkoniumoxid	Saint Gobain	d ₅₀ = 1.1 µm	2.50	
Titandioxid	Crenox T-R	d ₅₀ = 1.0µm	2.50	

Tabelle 7: Offene Porosität von A1AZT und A1 in Abhängigkeit der Sintertemperatur [85].

Zusammensetzung	Sintertemperatur in °C	Offene Porosität	Standardabweichung
A1	1500	12.9	0.3
	1600	12.7	0.3
	1650	12.7	0.3
A1AZT	1500	14.4	0.2
	1600	13.9	0.2
	1650	13.2	0.2

Die erforderlichen Proben für Keilspalttests, Kompaktzugtests und Impulsanregung (siehe Kapitel 4.1) wurden im Zentralinstitut für Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich an einer Planschleifmaschine des Typs Hanni-Blohm HFS 204 mittels Diamanttrennscheiben (D126-75-K400; Effgen GmbH, DE) aus dem vom Projektpartner zur Verfügung gestellten Probenmaterial hergestellt.

Die Probenbezeichnung wird an folgendem Beispiel veranschaulicht: A1-1600-I-(KST)-08: A1 Zusammensetzung – 1600°C Sintertemperatur – I Probencharge – (KST Versuchskürzel Keilspalttest) – 08 Probennummer.

Zur Beobachtung des Risswachstums im Keilspalttest wurden zunächst alle Proben poliert. Um die Anzahl der Ausbrüche zu minimieren war für die relativ porösen

AZT-Proben das Einbetten der zu polierenden Fläche erforderlich. Einbetten der ganzen Keilspaltprobe in Epoxidharz Epoxy 2000 (Cloeren Technology, DE) führte beim Ausbrennen des Harzes zur Beschädigung der Probe, weshalb diese nur an der zu polierenden Fläche ca. 2-3 mm tief eingebettet wurde. Dies begrenzte die Beschädigung der Probe beim Ausbrennen. Die A1-Proben wurden gemäß den in Tabelle 8, und die A1AZT -Proben gemäß den in Tabelle 9 dargestellten Arbeitsschritten von Hand geschliffen und poliert (Schleifgerät ATM Saphir 360, ARM GmbH).

Tabelle 8: Arbeitsschritte beim Schleifen und Polieren der A1-Proben.

Präparationsschritt	Schleif- und Polierparameter	Schleif-, Polier- und Schmiermittel
Schleifen	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: Je Körnung max. 10 min Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	Buehler-Met II SIC Nassschleifpapier Körnung 1200, 2500 Schmiermittel: Wasser
Polieren	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: 30 min Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	PT Super Plan perforiert Poliertuch (Cloeren Technology GmbH), Buehler-MetaDi II Diamantpolierpaste 6 µm (Buehler GmbH), basische Silica-Endpoliersuspension (Cloeren Technology GmbH)
	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: min. 15 min, danach optische Prüfung Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	PT Silk perforiert Poliertuch (Cloeren Technology GmbH), Buehler-MetaDi II Diamantpolierpaste 3 µm (Buehler GmbH), basische Silica-Endpoliersuspension (Cloeren Technology GmbH)
	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: min. 15 min, danach optische Prüfung Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	PT Flock Poliertuch (Cloeren Technology GmbH), Buehler-MetaDi II Diamantpolierpaste 1 µm (Buehler GmbH), basische Silica-Endpoliersuspension (Cloeren Technology GmbH)

Tabelle 9: Arbeitsschritte beim Schleifen und Polieren der A1AZT-Proben.

Präparationsschritt	Schleif- und Polierparameter	Schleif-, Polier- und Schmiermittel
Schleifen	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: Je Körnung max. 10 min Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	Buehler-Met II SIC Nassschleifpapier Körnung 1200, 2500, 4000 Schmiermittel: Wasser
Polieren	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: ~ 2 h, danach optische Prüfung Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	PT Super Plan perforiert Poliertuch (Cloeren Technology GmbH), Buehler-MetaDi II Diamantpolierpaste 3 µm (Buehler GmbH), basische Silica-Endpoliersuspension (Cloeren Technology GmbH)
	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: min. 30 min, danach optische Prüfung Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	PT Super Plan Poliertuch (Cloeren Technology GmbH), Buehler-MetaDi II Diamantpolierpaste 1 µm (Buehler GmbH), basische Silica-Endpoliersuspension (Cloeren Technology GmbH)

Bei den Vorversuchen stellte sich heraus, dass polierte Proben in Bezug auf die Beobachtung der Rissausbreitung mittels Kamera nachteilig sind. Aufgrund der notwendigen Beleuchtung und der stark reflektierenden Aluminiumoxidkörner kam es zu Überstrahlung von Probenbereichen und der Rissverlauf konnte nicht genau beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.1.2, Abbildung 28). Es wurden daher nur Proben poliert, die für REM-Untersuchungen vorgesehen waren. Alle anderen Proben konnten im Anlieferungszustand nach dem Zuschnitt durch die ZAT verwendet werden.

3.2 MgO-C Werkstoffe

Verschiedene MgO-C-basierte Feuerfestwerkstoffe mit 10, 5 und 2.5 Gew.-% Kohlenstoff wurden ebenfalls an der TU Bergakademie Freiberg hergestellt. Um den Einfluss nanoskaliger Additive zu untersuchen, wurden auch entsprechende Proben des Werkstoffs mit 5 Gew.-% Kohlenstoff bereitgestellt.

Als Ausgangsmaterialien wurde MgO (schmelz-hergestellt) mit einer maximalen Korngröße von 4 mm, MgO (sinter-hergestellt) mit einer maximalen Korngröße von 45 µm und natürlicher Flockengraphit mit einer Korngröße > 75 µm (Graphit Kropfmühl/DE) verwendet [8]. Als Binder kam ein Phenolharz in Flüssig- und in Pulverform (Momentive Specialty Chemicals/DE) und als Härter Hexamethylentetramin (Momentive Specialty Chemicals/DE) zum Einsatz [8].

Die Zusammensetzungen der MgO-C-basierten Feuerfestwerkstoffe sind in Tabelle 10 und die verwendeten Additive in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 10: Untersuchte MgO-C Zusammensetzungen [7].

Rohmaterialien	Korngröße (mm)	Zusammensetzung (Gew.-%)					
		M-10C	M-5C	M-2.5C	S10	AS	BT
MgO	2-4	20.7	21.8	22.4	21.8		
	1-2	33.3	35.1	36.1	35.1		
	0-1	22.5	23.7	24.4	23.7		
	< 0.045	13.5	14.2	14.6	14.2		
Graphit	> 0.071	10	5	2.5	5		
Summe		100.0	100.0	100.0	100.0		
Härter		0.3	0.3	0.3	0.3		
Spinell					0.1		
Aluminiumoxidplättchen						0.1	
Kohlenstoff-Nanoröhrchen							0.3

Tabelle 11: Technische Daten der nanoskaligen Additive [7].

Nanoskalige Rohmaterialien	Hersteller	Abkürzung	Reinheit (Gew.-%)	Durchschnittliche Partikelgröße (nm)	Spezifische Oberfläche (m ² /g)
Spinell (MgAl₂O₄)	IBUtec (DE)	S10	> 99.0	10 ± 3	100 ± 5
Aluminiumoxid-plättchen (α-Al₂O₃)	Sawyer (USA)	AS	95.0-99.8	10-250	9-40
Kohlenstoff-Nanoröhrchen	Bayer Material Science (DE)	BT	> 95.0	-	>200

Die Herstellung folgte der industriellen Standardpraxis: Alle Rohmaterialien wurden bei Raumtemperatur in einem EIRICH Intensivmischer vermengt. Nach dem Mi-

schen wurden die Probenkörper mit 10 MPa uniaxial gepresst, bei 180°C getrocknet und anschließend bei 1000°C für 5 Stunden verkocht [8].

Für die an den MgO-C-Materialien durchgeführten Thermoschocktests war keine weitere Vorbereitung der Proben erforderlich. Die Anzahl der getesteten Proben ist in Tabelle 14 aufgelistet.

Um die beim Thermoschock erzeugte Schädigung von der bei der mechanischen Bearbeitung eventuell eingebrachten Schädigung unterscheiden zu können, wurden die Proben in Epoxidharz Epoxy 2000 (Cloeren Technology, DE) eingebettet, dann geteilt und von Hand poliert. Die MgO-C Proben wurden gemäß den in Tabelle 12 dargestellten Arbeitsschritten an einem Schleifgerät ATM Saphir 360 (ARM GmbH) von Hand geschliffen und poliert. Die so präparierten Proben wurden dann im Lichtmikroskop und im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Tabelle 12: Arbeitsschritte beim Schleifen und Polieren der MgO-C Thermoschockproben.

Präparationsschritt	Schleif- und Polierparameter	Schleif-, Polier- und Schmiermittel
Schleifen	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: Je Körnung max. 10 min Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	Buehler-Met II SIC Nassschleifpapier Körnung 400, 1200, 2500 Schmiermittel: Wasser
Polieren	Geschwindigkeitsstufe: 150 Schleifzeit: min. 30 min, danach optische Prüfung Regelmäßiges Drehen der Probe um 90° zwecks gleichmäßigem Materialabtrag	PT Super Plan perforiert Poliertuch (Cloeren Technology GmbH), Buehler-MetaDi II Diamantpolierpaste 3 µm (Buehler GmbH), basische Silica-Endpoliersuspension (Cloeren Technology GmbH)

4 Prüfmethoden

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war neben der Ermittlung mechanischer Kennwerte zur Unterstützung der Materialentwicklung die Erprobung und Weiterentwicklung neuer Testmethoden. Hier sind neben der Implementierung von Keilspalt- und Kompaktzugversuch und deren in-situ Beobachtung, der in-situ Keilspaltversuch im REM sowie Einsatz und Anpassung der Jülicher Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 zur Durchführung von Aufheiz-Thermoschocktests unter inerten Umgebungsbedingungen zu nennen.

Die für die Untersuchung kohlenstofffreier, aluminiumoxidbasierter Werkstoffe und kohlenstoffhaltiger MgO-C Werkstoffe der TU Bergakademie Freiberg eingesetzten experimentellen Methoden werden im Folgenden dargestellt.

Die getesteten Materialien, Probengeometrie und -anzahl für die durchgeführten mechanischen Tests sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die in Thermoschocktests an der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 untersuchten Materialien sowie deren Probengeometrie und -anzahl finden sich in Tabelle 14.

Tabelle 13: Mechanische Versuche, Probengeometrien und Probenanzahl für die aluminiumoxid-basierten Werkstoffe. (KST = Keilspalttest, CT = Kompaktzugversuch).

	Versuch	KST	KST (REM)	KST	CT	Impulsanregungsverfahren
	Geometrie in mm ³	20x20x20	20x20x20	40x40x20	40x40x20	45x14x6
Probe						
A1	1500	1	-	1	1	2
	1600	14	2	-	2	2
	1650	1	-	-	-	2
A1AZT	1500	5	-	1	2	4
	1600	23	3	-	2	4
	1650	5	-	-	-	4

Tabelle 14: Für JUDITH 2 Thermoschockversuche verwendete Proben.

Versuch	Thermoschocktests JUDITH 2
Geometrie	Zylindrische Probe: Durchmesser 50 mm x Höhe 20 mm
Probe	
A1-1600	7
A1AZT-1600	6
M-10C	36
M-5C	5
M-2.5C	10
S10	10
AS	7
BT	6

4.1 Mechanische Testmethoden

4.1.1 Impulsanregungsverfahren

Die Ermittlung des Elastizitätsmoduls ist sowohl aus Keilspalt- als auch Kompaktzugversuchen möglich, da E aus dem linearen Anstiegsbereich der Kraft-Weg-Kurven bestimmt werden kann. Der Elastizitätsmodul bildet außerdem die Grundlage für das Compliance - Auswerteverfahren (vgl. Kapitel 4.1.2) und geht direkt in die Thermoschockparameter ein.

Als zerstörungsfreie Prüfmethode zur Ermittlung des Elastizitätsmoduls wurde das Impulsanregungsverfahren eingesetzt. Dabei wird die Probe durch einem leichten mechanischen Impuls in Schwingung versetzt. Über ein Mikrofon wird diese Schwingung aufgenommen und die Eigenfrequenz ermittelt (Abbildung 24).

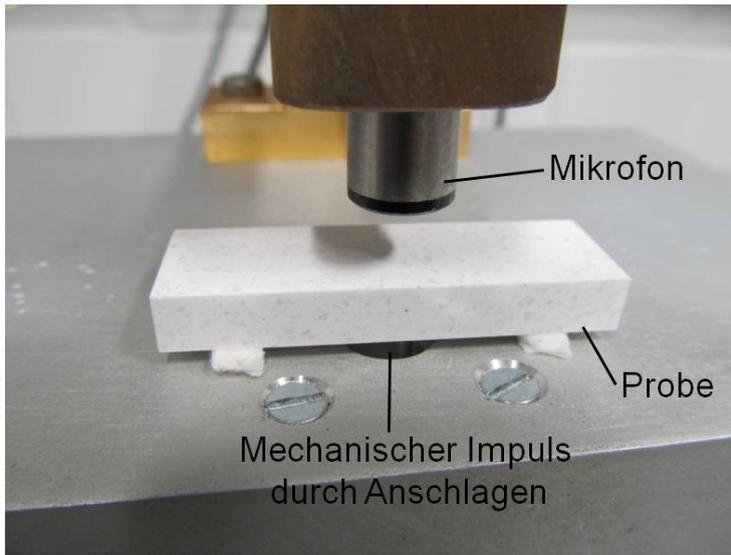


Abbildung 24: Impulsanregungsverfahren.

Aus der Eigenfrequenz f_f ergibt sich für die rechteckigen Proben mit Länge l , Breite b , Höhe h ($45 \times 14 \times 6 \text{ mm}^3$) und Masse m unter der Bedingung $l > b$ der dynamische Elastizitätsmodul nach folgender Gleichung mit der Korrekturfunktion $T(h/l)$ [86]:

$$E = 0,9465 \cdot \frac{m \cdot f_f^2 \cdot l^3}{b \cdot h^3} \cdot T\left(\frac{h}{l}\right) \quad (4-1)$$

Die Bedingung, dass die Probenbreite größer ist als die Probenhöhe, erhöht die Berechnungsgenauigkeit und erleichtert die Abgrenzbarkeit der Eigenfrequenzen [86]. Das verwendete Gerät GrindoSonic (J.W. Lemmens N.V., Belgien) ist in Abbildung 25 gezeigt. Bestandteil der Anlage ist ein Widerstandsofen mit einer maximalen Prüftemperatur von 1200°C . Zur Bestimmung des temperaturabhängigen Elastizitätsmoduls wurden Experimente in Luft mit einer Aufheizrate von $300^\circ\text{C}/\text{Stunde}$ und nachfolgender freier Abkühlung durchgeführt.

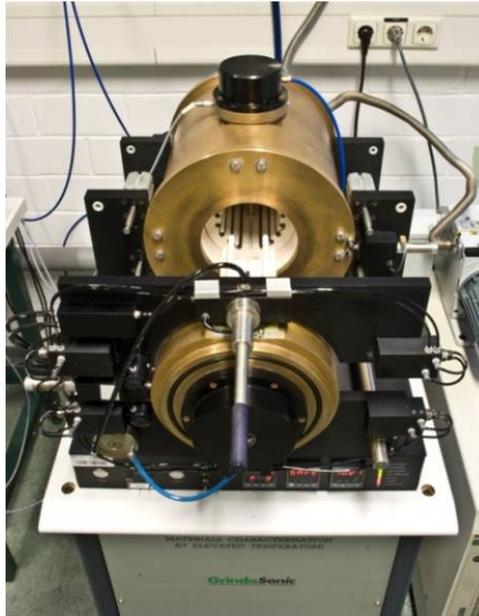


Abbildung 25: GrindoSonic Anlage mit geöffnetem Ofen.

4.1.2 Keilspalttest

Ausgehend von Erfahrungen mit in-situ Keilspalttests im REM [87] wurde eine Probengeometrie entwickelt, die sowohl Versuche im REM als auch an der Spindelprüfmaschine Instron 5567 (Digitale Regeltechnik DOLI EDC 220) ermöglicht. Dazu wurde eine würfelförmige Probengeometrie mit einer Kantenlänge von 20 mm gewählt (Abbildung 26). In die Probe wurde mit einer Bandsäge eine Nut (Breite 370 μm) eingebracht. Diese wurde zusätzlich durch Anschneiden mit einer Rasierklinge mit einer scharfen Kerbe (Breite $\sim 20 \mu\text{m}$) versehen, um eine möglichst scharfe Rissstartkerbe zu erzeugen. Um ein gleichmäßiges, ungehindertes Öffnen des Risses zu gewährleisten, lag die Probe an der gegenüberliegenden Seite auf einem Halbzylinder auf. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Verfahren nach Tschegg & Harmuth oder Brühwiler [29, 51, 88] waren keine seitlichen Führungskerben notwendig, da Vorversuche gezeigt hatten, dass sich der Riss stabil in der Mitte der Pro-

be ausbreitete. Der Verzicht auf Führungskerben ermöglichte außerdem die (in-situ) Beobachtung der Rissausbreitung in der Oberfläche der Probe.

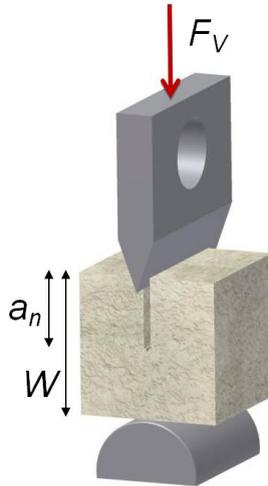


Abbildung 26: Schematischer Aufbau des Keilspaltversuchs mit gekerbter Probe, Halbzylinder als Auflage und Keil.

Das Verhältnis von Kerbtiefe a_n zur Probendicke W , welches stabile Rissausbreitung gewährleistet, ist abhängig von der Steifigkeit des Werkstoffs bzw. der in der Probe zum Zeitpunkt der Rissinitiierung gespeicherten Energie. Es wurden daher Proben mit $a_n/W = 0.4 - 0.8$ getestet, da Vorversuche zeigten, dass geringere Kerbtiefen zu einer zu hohen in der Probe gespeicherten elastischen Energie führten, und bei zu tiefen Kerben Randeffekte dominierten.

Die Beobachtung des Risswachstums erfolgt mit Hilfe einer Kamera Basler A 402k mit einem Nikon Teleobjektiv (Brennweite 28-200 mm) (Abbildung 27). Um ein möglichst gutes Bild zu erhalten, erfolgten sowohl Tests mit polierten Oberflächen als auch mit unpolierten Oberflächen.

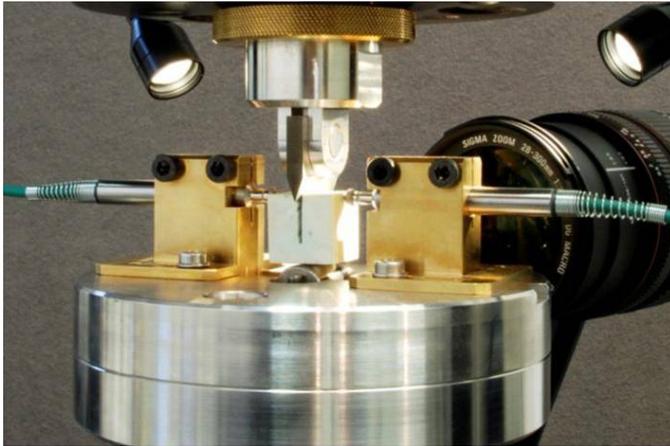


Abbildung 27: Der Keilspaltversuch im LM.

Um die Bildqualität zu optimieren, wurde mit verschiedenen Beleuchtungsvarianten gearbeitet (vgl. Abbildung 28). Ein Überstrahlen oder teilweises Reflektieren der Probenoberfläche (Abbildung 28a + c) behinderte die Bestimmung des Rissverlaufs. Ein seitlicher Lichteinfall mit einem möglichst die ganze Probe erfassenden Lichtkegel gleichmäßiger Helligkeitsverteilung stellte die beste Beleuchtungsoption dar. Trotzdem war die Risslänge nicht immer eindeutig zu ermitteln. Daher wurde ein Korrelationsverfahren entwickelt, welches eine genaue Risslängenberechnung ermöglicht (Kapitel 4.1.2.1). Hierbei wurde letztlich festgestellt, dass eine Rissdarstellung für unpolierte Proben im Vergleich zu polierten Proben besser möglich war.

Die Risslänge wurde außerdem über Compliance-Beziehungen nach Saxena&Hudak bestimmt [36]. Dazu wurde a/W über folgende Gleichung berechnet:

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

mit dem Term U_x , der von der Breite B , dem Elastizitätsmodul E , der Kerböffnung auf Kraftangriffshöhe δ und der Last P abhängt:

$$U_x = \frac{1}{\left(\frac{BE\delta x}{P}\right)^{1/2} + 1} \quad (4-3)$$

sowie den in Tabelle 15 aufgeführten Konstanten.

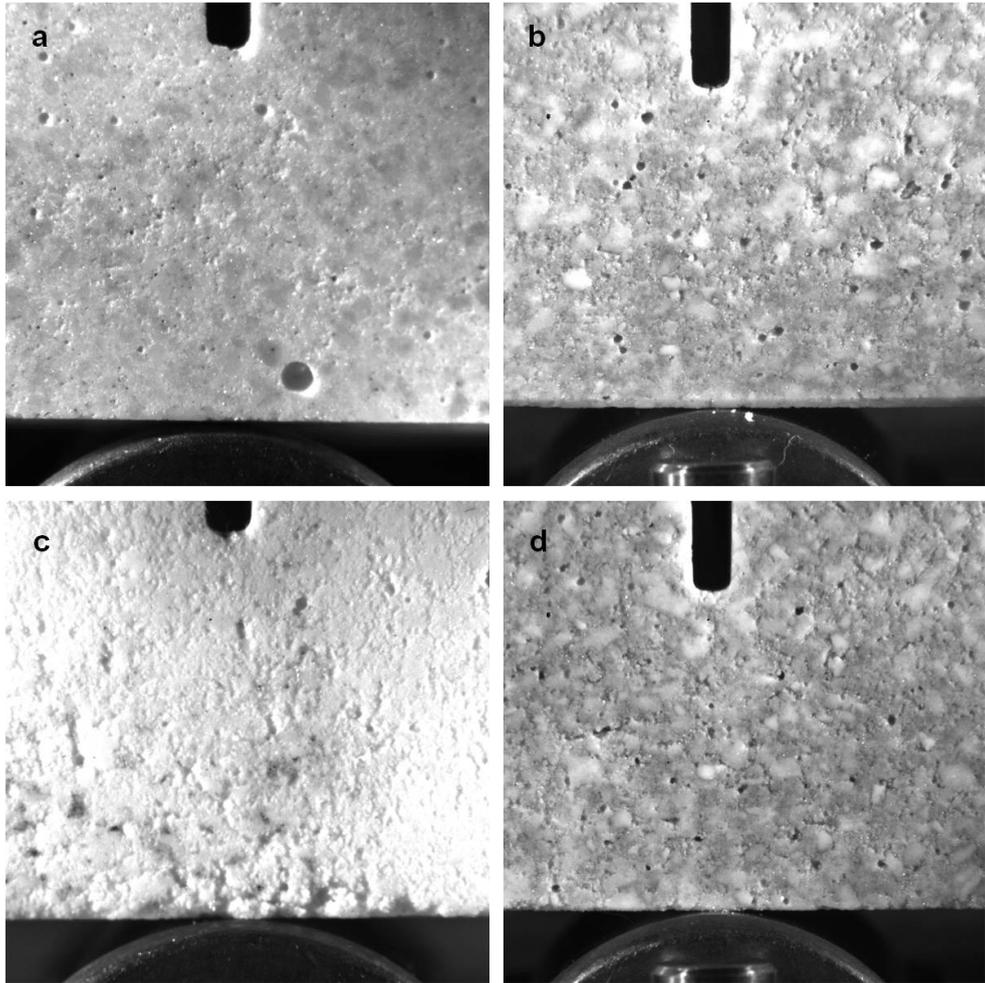


Abbildung 28: Vergleich unterschiedlicher Beleuchtungsoptionen anhand des Materials A1AZT. a) Polierte Oberflächen mit seitlichem Lichteinfall. b) Polierte Oberfläche mit Lichteinfall von oben. c) Unpolierte Oberfläche mit zwei Lichtquellen. d) Unpolierte Oberfläche mit einem die ganze Probe erfassenden Lichtkegel gleichmäßiger Helligkeitsverteilung.

Tabelle 15: Konstanten zur Berechnung der normalisierten Risslänge nach Saxena&Hudak [36].

	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
KST	1.0004	- 4.664	15.202	- 228.94	1253.20	- 2118.8
CT	1.002	- 4.0632	11.242	- 106.04	464.33	- 650.68

Die Versuche wurden weggesteuert mit einer konstanten Querschiebgeschwindigkeit von 25 µm/min durchgeführt. Die Belastung der Probe erfolgte dabei über einen Keil mit einem Winkel von 40° (Abbildung 26). Um ein für die Auswertung relevantes Kraft-Verschiebungsdiagramm zu erhalten, wurde die Aufweitung der Probe beidseitig über Digitaltaster des Typs DT2S (Solartron, Messbereich ± 1 mm, Auflösung 0.122 µm, Genauigkeit 0.1% des Messwerts) gemessen. Die horizontale Kraft wurde gemäß Gleichung 2-12 aus der vertikalen Kraft, gemessen mit einer 10 kN Kraftmessdose (Instron, Genauigkeit ± 0.5% bis 1/100 des Messbereichs), berechnet. Es stellte sich jedoch heraus, dass der Einfluss der Reibung für den direkten Kontakt zwischen Keil und Probe nicht vernachlässigt werden konnte. Gleichung 2-12 musste daher um den Reibungskoeffizienten μ erweitert werden:

$$F_H = \mu \cdot \frac{F_V}{2 \cdot \tan(\alpha/2)} \quad (4-4)$$

Eine direkte Messung der resultierenden Querkraft während des Versuchs war aufgrund der aus der Montage der Kraftmessdosen (an Stelle der Digitaltaster) resultierenden Versteifung nicht möglich. Auch der Einsatz von reibungsverringernenden Kraftübertragungsaufbauten wie bspw. Rollen oder Kugellagern war wegen der geringen Probenabmessung keine Option.

Der Effekt der Reibung auf die Last-Verschiebungskurven wurde daher über vergleichende Kompaktzugversuche korrigiert (siehe Kapitel 5.1.3). Der Keilspaltversuch ist in Abbildung 29 dargestellt, während der Kompaktzugversuch in Kapitel 4.1.3 behandelt wird.

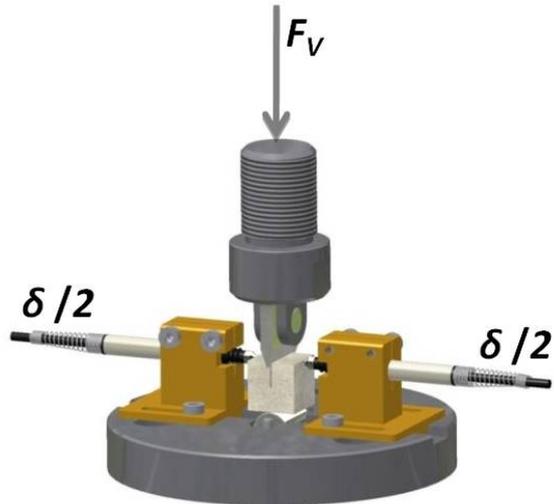


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Keilspalttests [13].

Keilspaltversuche mit in-situ Rissbeobachtung wurden in einem Rasterelektronenmikroskop LEO 440 durchgeführt. Dieses REM zeichnet sich durch eine große Probenkammer mit breiter Öffnung aus, was den Einbau einer Belastungseinrichtung (Kamrath&Weiß, DE) ermöglichte (Abbildung 30). Hiermit konnten in-situ Keilspalttests durchgeführt werden, jedoch war es nicht möglich, die Kerbaufweitung direkt zu messen.

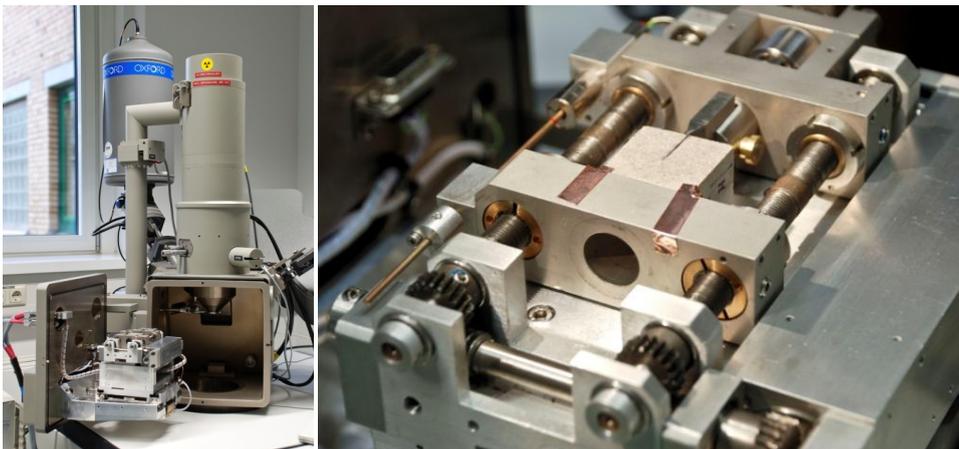


Abbildung 30: Keilspaltversuch im REM.

4.1.2.1 Darstellung der Rissausbreitung und Ermittlung der Risslänge

Um die Risslänge zu ermitteln und die Rissausbreitung genauer darzustellen, wurde ein Labview-Programm entwickelt, welches ein Differenzbild aus zwei Bildern ermittelt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten und damit Belastungssituationen während eines Versuchs aufgenommen wurden. Das Differenzbild entsteht aus der Subtraktion der Grauwerte der einzelnen Pixel, und ermöglicht wegen des stark erhöhten Bildkontrastes am Riss eine präzise Bestimmung des Rissverlaufs und der Risslänge. Die Benutzeroberfläche mit Erläuterung der Funktionen ist in Abbildung 31 gezeigt. Der Rissverlauf kann dabei nur durch den eingezeichneten Verlauf nachvollzogen werden, wohingegen er im Differenzbild direkt identifiziert werden kann (siehe Kapitel 5.1.3, Abbildung 66).

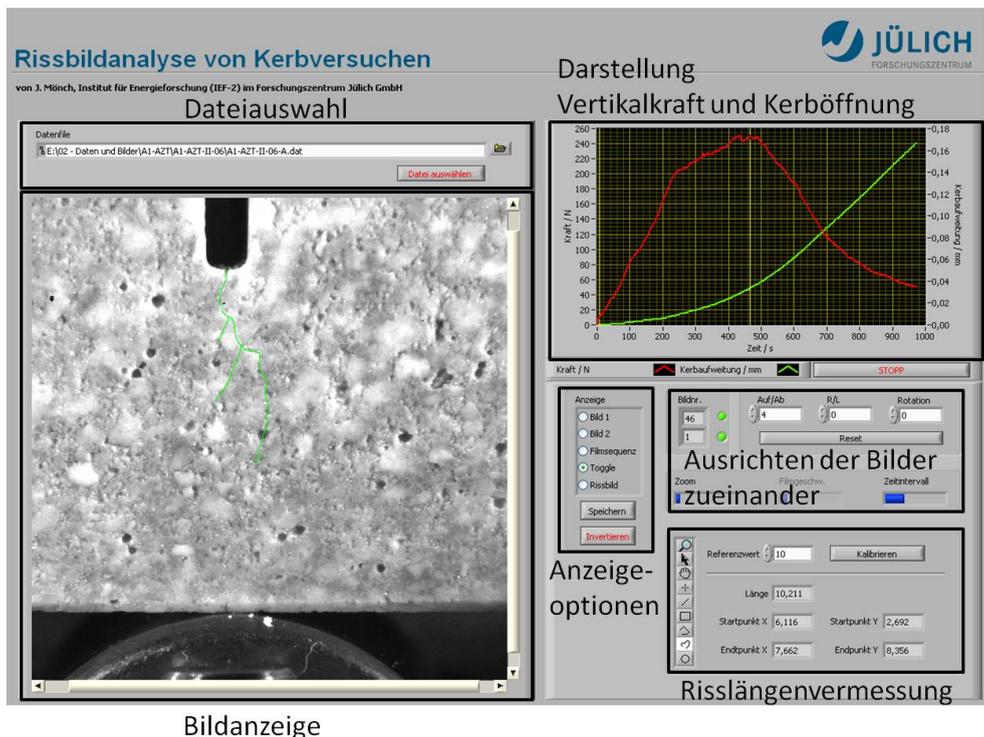


Abbildung 31: Benutzeroberfläche des Programms zur Rissbildanalyse von Kerbversuchen. Der Rissverlauf ist im Kamerabild angedeutet.

4.1.3 Kompaktzugversuch

Für die Kompaktzugversuche wurde eine im Vergleich zum Keilspaltversuch größere Probengeometrie gewählt, die einen längeren Rissweg und damit eine größere Wechselwirkungszone ermöglichte. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Bestimmung der R-Kurven wichtiger Aspekt (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Proben mit den Maßen $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ wurden mit einer Aussparung für das Zugestänge versehen (Abbildung 32). Zwei schmale Kerben fixierten das dehnungsmessstreifenbasierte Extensometer vom Typ INSTRON 2620-603 (Messbereich $\pm 1 \text{ mm}$, Linearität 0.15%), das mit einem Gummiband festgehalten wurde und die direkte Messung der als Regelgröße verwendeten Kerböffnung ermöglichte.

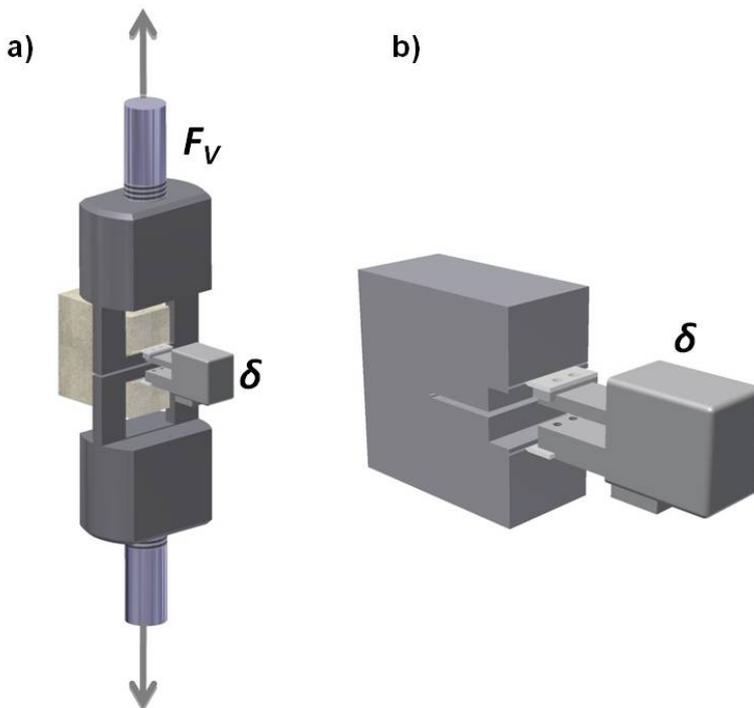


Abbildung 32: Schematischer Aufbau a) des Kompaktzugversuchs und b) der Probe mit Extensometer.

Während des Versuchs wurde die Rissausbreitung in der Probenoberfläche mit einer Kamera Basler A 402k mit einem Nikon Teleobjektiv (Brennweite 28-200 mm) verfolgt und dokumentiert (Abbildung 33). Die Risslänge wurde aus den Compliance-Beziehungen nach Saxena & Hudak [36] bestimmt (Gleichung 4-2, 4-3 und Tabelle 15).

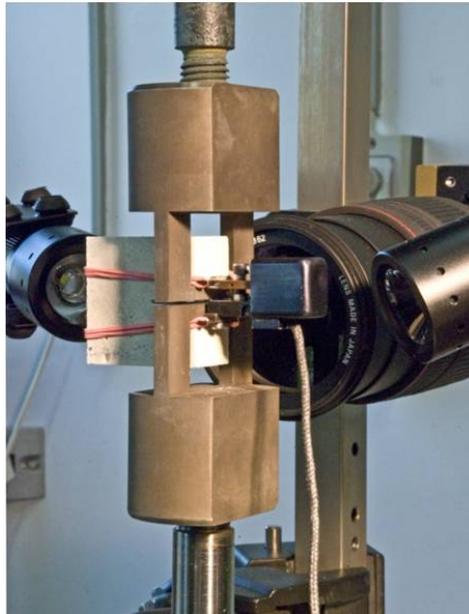


Abbildung 33: Kompaktzugversuch mit eingebauter Probe, Beleuchtung und Kamera.

4.2 Thermoschockversuche an der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2

Die Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 (JUlisch DIvertor Testanlage in den Heißen Zellen des Forschungszentrums Jülich) wird hauptsächlich zur Durchführung von Thermoschockexperimenten an Erste-Wand- und Divertor-Materialien für Fusionsreaktoren eingesetzt. Dies sind beispielsweise Beryllium, Wolfram oder kohlenstoffbasierte Werkstoffe [89]. Im Rahmen des DFG SPP 1418 wurde die Anlage erstmals für Thermoschocktests an Feuerfestwerkstoffen verwendet.

4.2.1 Aufbau

Der schematische Aufbau und ein Bild der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 finden sich in Abbildung 34. Die eingesetzte Elektronenstrahlkanone EH800V (VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH) hat eine maximale Leistung von 200 kW. Die Beschleunigungsspannung kann zwischen 40 kV und 60 kV variiert werden [90].

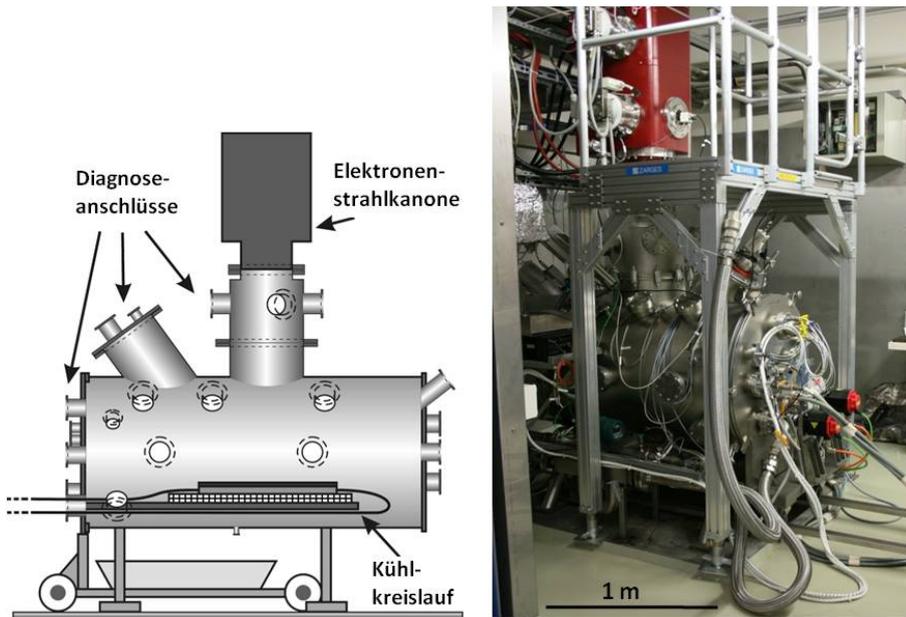


Abbildung 34: Schematischer Aufbau [90] und Bild der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 [89].

Die zylindrische Vakuumkammer (TRINOS Vakuum-Systeme GmbH) hat einen Durchmesser von 800 mm und eine Länge von 1800 mm. Die zu testenden Proben

und Komponenten werden auf einem Probentisch montiert, der an der Probenkammertür befestigt ist, und numerisch über einen x-y Tisch gesteuert wird [90]. Optional kann zum Kühlen der Proben ein Wasserkühlsystem eingesetzt werden, das Kühltemperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C mit Drücken bis zu 30 bar und Flussraten bis zu 200 l/min zulässt [90].

Abhängig von den gewählten Einstellungen ist eine große Anzahl an verschiedenen Testparametern möglich. So können Leistungsdichten von bis zu 1 GW/m² für eine Zeitspanne von weniger als 1 Millisekunde bis zu mehreren Sekunden eingestellt werden [90]. Der Elektronenstrahl wird über magnetische Linsen, die über eine Software gesteuert werden, abgelenkt und fokussiert. Es wird dabei ein Verlauf programmiert, dem der Elektronenstrahl folgt. Dabei kann die Haltezeit für jeden Punkt zwischen 5 µs und 1 s variiert werden [90].

Die maximale Fläche, die getestet werden kann, beträgt 400 x 400 mm². Die Eindringtiefe der Elektronen liegt bei nur wenigen Mikrometern, weshalb angenommen werden kann, dass der Wärmeeintrag an der Oberfläche erfolgt [90].

Der Elektronenstrahl hat ein Querschnittsprofil ähnlich einer Gauß'schen Normalverteilung mit einem Durchmesser zwischen ~ 3 mm und ~ 17 mm, abhängig von Beschleunigungsspannung, Vakuumqualität und Strahlstärke. Details hierzu wurden von Löwenhoff et al. beschrieben [91].

4.2.2 Versuchsdurchführung

Die untersuchten Proben hatten eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 20 mm. Je Versuchsserie wurden 6 Proben auf dem Probentisch eingebaut (Abbildung 35). Zwei seitlich installierte Beam Dumps (wassergekühlte Kupferkörper) dienten als Strahlfallen.

Für die durchgeführten Versuche wurde eine Beschleunigungsspannung von 40 kV gewählt. Bei einem gemessenen Vakuum von 3.5×10^{-4} mbar hatte der Elektronenstrahl einen Durchmesser von ~ 3 mm [15, 91].

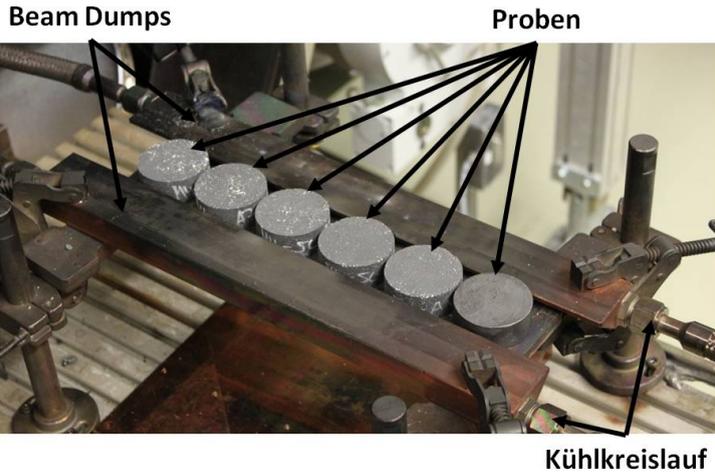


Abbildung 35: Testaufbau mit sechs Feuerfestproben sowie den zwei wassergekühlten Beam Dumps [15].

Es wurde eine Fläche von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ durch den Elektronenstrahl erhitzt. Dabei wurde der Elektronenstrahl mäanderförmig über die Oberfläche geführt, wodurch eine nahezu homogene Hitzeverteilung erreicht wurde. Die in Abbildung 36 programmierte Strahlführung wurde gewählt, da sie gut simulierbar ist und eine relativ homogene Belastung erzeugt. Die Haltezeit für jeden Punkt betrug $5 \mu\text{s}$, wonach sich für einen Durchlauf der gesamten Figur (61 Punkte) eine Dauer von $305 \mu\text{s}$ ergab.

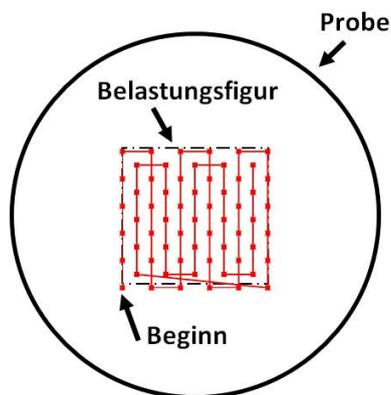


Abbildung 36: Schematische Darstellung einer Probe und des bestrahlten Bereichs mit der programmierten Strahlführung [15].

Die resultierende absorbierte Leistungsdichte beträgt für die belastete Fläche ~ 42 MW/m², ausgehend von einer Elektronenreflexion von 8.1% (MgO-C) bzw. 8.4% (Al₂O₃). Absorption und Reflexion wurden über eine Monte-Carlo-Simulation mit dem Programmpaket CASINO [92] berechnet (Abbildung 37 und Abbildung 38). Die berechnete Eindringtiefe liegt bei nur wenigen μm .

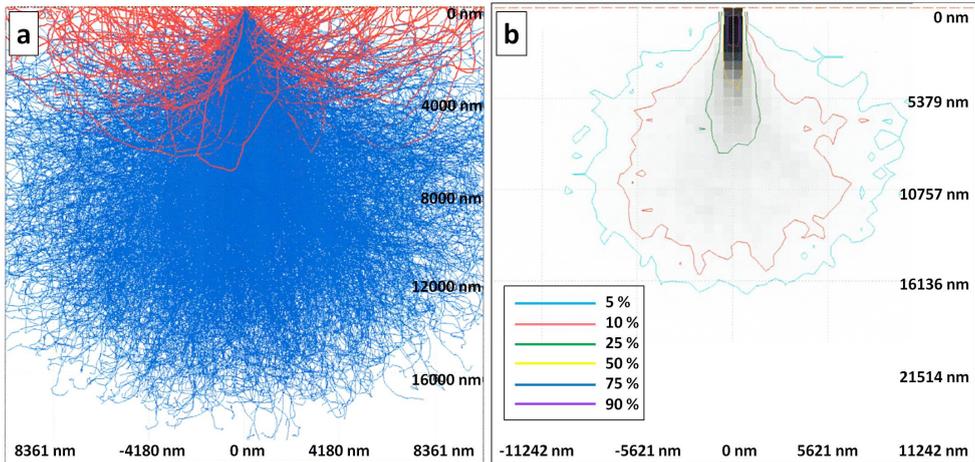


Abbildung 37: Monte Carlo Rechnung für MgO-C mit 10 Gew.-% C. a) Elektronen-Trajektion; rot: rückgestreute Elektronen; blau: absorbierte Elektronen, die ihre Energie in die Probe einbringen. b) Energieverteilung.

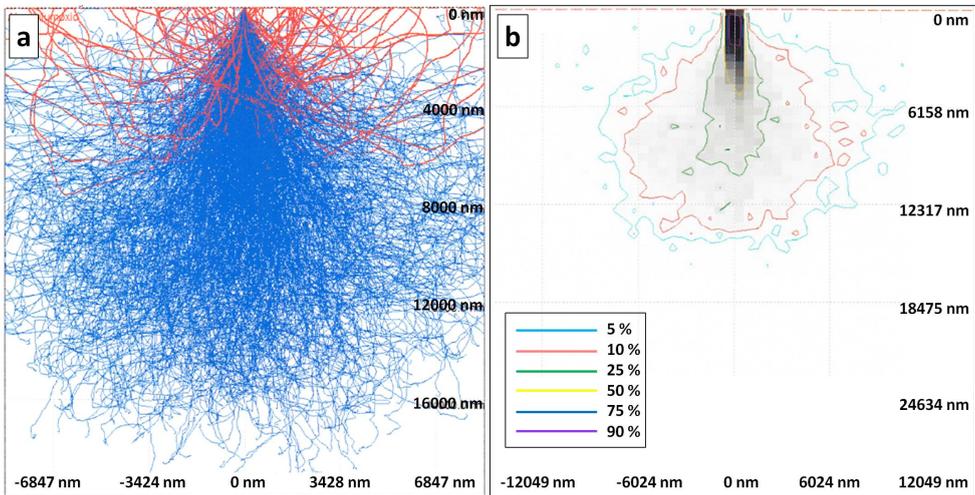


Abbildung 38: Monte Carlo Rechnung für Al₂O₃. a) Elektronen-Trajektion; rot: rückgestreute Elektronen; blau: absorbierte Elektronen, die ihre Energie in die Probe einbringen. b) Energieverteilung.

Tabelle 16: Parameter der Thermoschocktests.

Zyklenzahl	Thermoschockdauer in ms	Pausenzeit in s
1, 10, 50, 100	5, 10, 15, 25, 50, 100, 200, 300, 500	2, 4, 10

Es wurden Experimente mit unterschiedlicher Zyklenzahl und Thermoschockdauer durchgeführt (Tabelle 16). Dabei wurde der Strahl so lange auf der programmierten Strahlführung (Abbildung 36) geführt, bis die gewünschte Thermoschockdauer erreicht war (5-500 ms). In der Pausenzeit zwischen zwei Thermoschocks wurde der Elektronenstrahl auf die wassergekühlten Beam Dumps gelenkt, da er nicht kurzzeitig aus- und wieder eingeschaltet werden kann. Die Pausenzeiten waren 2, 4 und 10 Sekunden. Um sicherzustellen, dass die Proben vor dem nächsten Thermoschock ausreichend abgekühlt waren, wurde der Temperaturverlauf folgendermaßen bestimmt.

Prinzipiell ist die Temperaturmessung berührungslos über drei verschiedene Messsysteme möglich. Neben einer Thermokamera des Typs SC 9000 (FLIR, CH) mit einer maximalen Messtemperatur von 2100°C kam ein Zweifarbenpyrometer des Typs QKTR 1085-1L (Maurer, DE) mit einem Messbereich von 1000 - 3300°C sowie ein Einfarbenpyrometer des Typs KMGA 740-USB (Kleiber) mit einem Messbereich von 350 - 3500°C zum Einsatz. Von der Thermokamera wird die Temperaturverteilung der gesamten Probe erfasst, wohingegen die Pyrometer die Temperatur in einem Messfleck (Durchmesser ~ 3 mm) auf der Probenoberfläche bestimmen. Thermokamera und Zweifarbenpyrometer haben eine zeitliche Auflösung von 15 respektive 20 ms und das Einfarbenpyrometer hat eine zeitliche Auflösung von 10 μ s. Bei den untersuchten kurzen Thermoschocks ist nur das Einfarbenpyrometer schnell genug, um den Temperaturverlauf zu erfassen.

Zur Kalibrierung der Temperaturmessung und zur Ermittlung der Emissivitätskoeffizienten wurde ein Thermoelement Typ K (Durchmesser 0.5 mm) in eine mittige Bohrung einer Kalibrierprobe eingebracht. Die Probe wurde über kontinuierliche Thermoschocks niedriger Leistungsdichte auf eine konstante Temperatur von ca. 900°C erhitzt. Die Emissivitätskoeffizienten zur Kalibrierung der Thermokamera und

der Pyrometer wurden so eingestellt, dass die ermittelten Temperaturen mit denen des Thermoelements übereinstimmten.

Geeignete Leistungsdichten und Belastungsdauern für die Thermoschocktests wurden in einer FEM-Simulation mit dem Programm ANSYS 12.0 bestimmt [93]. Aufgrund der Symmetrie wurde nur ein Viertel der Probe modelliert. Das Modell sowie das gewählte FE-Netz sind in Abbildung 39 dargestellt. Für die Simulation wurde angenommen, dass die Probe an den freien Flächen über Wärmestrahlung mit Emmissivität $\varepsilon = 0.8$ abkühlt. Eingangsdaten für die thermisch-transiente Rechnung waren dabei die Dichte, die spezifische Wärme und die Wärmeleitfähigkeit.

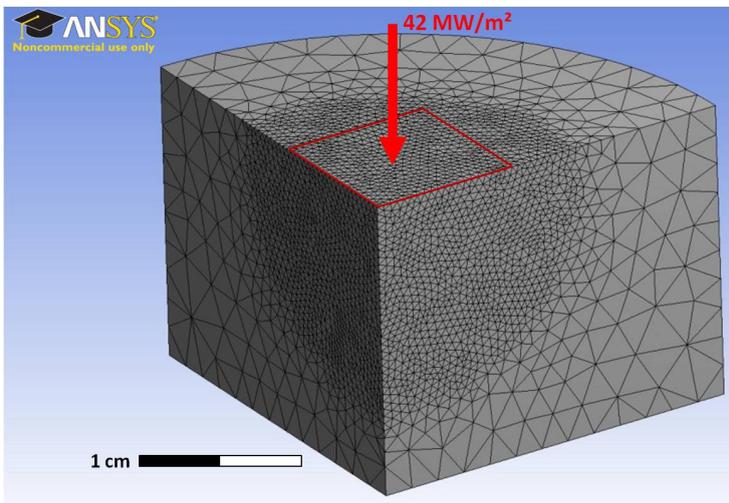


Abbildung 39: Modell der simulierten Viertelprobe mit FE-Netz, belasteter Fläche und Wärmestromdichte [93].

4.2.3 Optimierung der Thermoschockversuche

Exemplarisch für die getesteten kohlenstofffreien Werkstoffe sollen anhand der Al_2O_3 -basierten Proben der TU Bergakademie Freiberg (A1AZT) die während der Versuchsdurchführung der Thermoschocktest an der Elektronenstrahlanlage JU-DITH 2 aufgetretenen Probleme und Lösungsansätze dargestellt werden. Es wurden nur bei 1600°C gesinterte Proben untersucht. Für die aluminiumoxidbasierten Werkstoffe wurden die in Tabelle 17 aufgeführten Kennwerte verwendet. Die Tempera-

turverteilung bei einer Leistungsdichte von 42 MW/m^2 und einer Thermoschockdauer von 50 ms ist in Abbildung 40 dargestellt [93]. Der zeitliche Temperaturverlauf ist in Abbildung 41 gezeigt. Die Probenoberfläche sollte demnach durch den Thermoschock auf 1535°C erhitzt werden, und dann innerhalb einer Sekunde wieder bis auf $< 200^\circ\text{C}$ abkühlen.

Tabelle 17: Materialkennwerte für einen aluminiumoxidbasierten Werkstoff (95 Gew.-% Al_2O_3 bei 30°C) [2].

Dichte	spezifische Wärme	Wärmeleitfähigkeit
g/cm^3	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
3.5	0.85	16

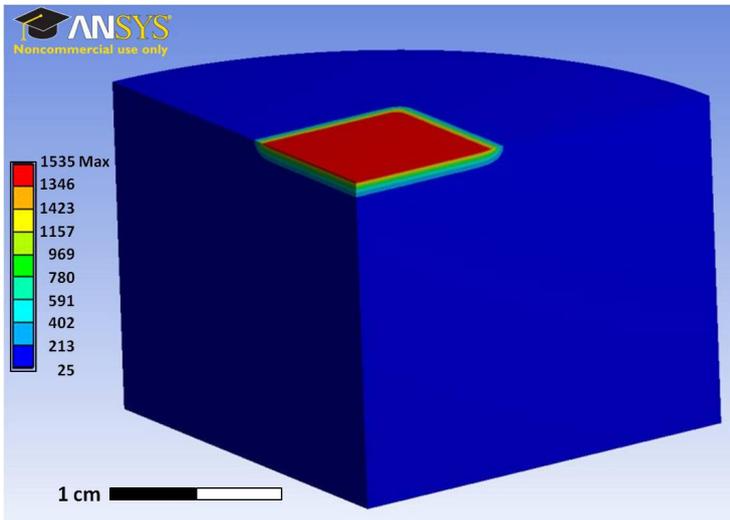


Abbildung 40: Simulationsergebnis der Temperaturverteilung nach einem Thermoschock mit einer Leistungsdichte von 42 MW/m^2 und einer Thermoschockdauer von 50 ms für einen aluminiumoxidbasierten Werkstoff [93].

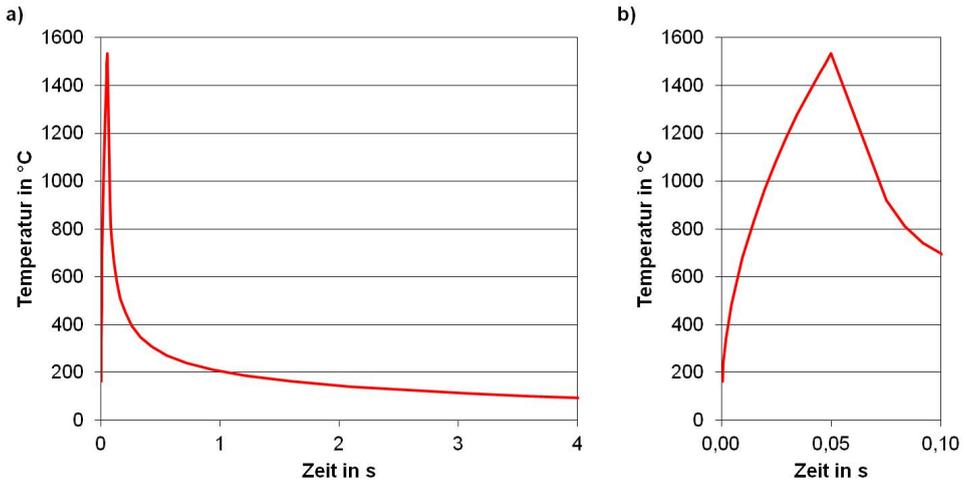


Abbildung 41: a) Temperaturverlauf des in Abbildung 40 dargestellten Thermoschocks mit einer Leistungsdichte von 42 MW/m^2 , einer Thermoschockdauer von 50 ms und 4 s Pausenzeit für einen aluminiumoxidbasierten Werkstoff, sowie b) detaillierter Temperaturverlauf der ersten 100 ms [93].

Bei den ersten Experimenten mit den oben genannten Parametern kam es zu elektrostatischen Aufladungen der A1AZT-Proben (siehe Abbildung 42a), die zur Ablenkung des Elektronenstrahls führten.

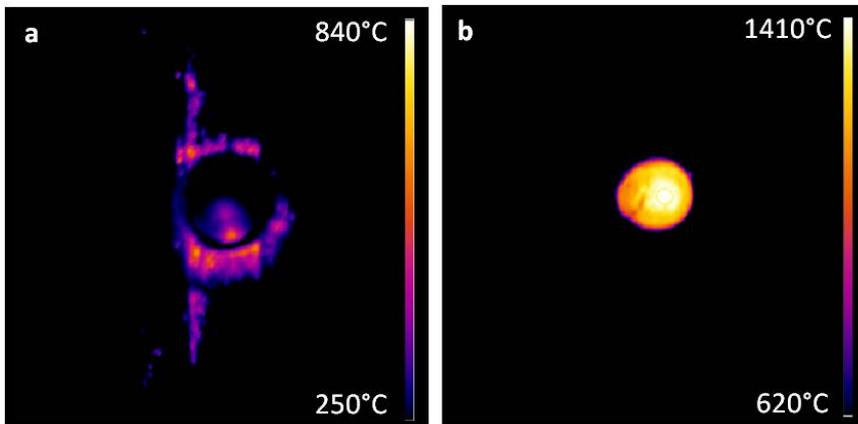


Abbildung 42: Thermographiebilder nach Thermoschock an A1AZT nach 5 Zyklen (50 ms, 4 s Pausenzeit). a) Elektronen werden abgelenkt und die eingebrachte Leistungsdichte kann nicht ermittelt werden. b) Graphitbeschichtete Probe (eingebrachte Leistungsdichte 42 MW/m^2).

Da bei Ablenkung des Elektronenstrahls nur noch ein Bruchteil der Energie in die Probe eingebracht wird, war eine Modifizierung der Tests für kohlenstofffreie bzw. elektrisch nichtleitende Werkstoffe erforderlich.

Als Lösungsansatz wurde eine Graphitbeschichtung der seitlichen und unteren Probenoberflächen mittels Graphitspray gewählt, die eine elektrische Entladung der Probe ermöglichte (siehe Abbildung 42b). Dabei wurde die bestrahlte Fläche nicht durch das Aufbringen von Kohlenstoff verändert.

Trotz dieser Verbesserung kam es bei einer Thermoschockdauer von 50 ms zu starken, lokalen Aufschmelzungen der Oberfläche. Die Dauer der einzelnen Thermoschocks wurde daher verkürzt, und die Pausenzeiten erhöht.

Die in Abbildung 43 gezeigte Probe wurde in 50 Zyklen mit einer Thermoschockdauer von 15 ms und einer Pausenzeit von 10 s getestet. Nach den Ergebnissen der FEM-Simulation beträgt die maximale Temperatur an der Oberfläche 843°C . Über das schnelle Pyrometer wurde in der Mitte der belasteten Fläche eine Temperatur von $\sim 1750^{\circ}\text{C}$ (bei einer Emissivität von 0.7) gemessen.



Abbildung 43: Aufsicht auf eine A1AZT-Probe nach 50 Thermoschockzyklen mit einer Dauer von je 15 ms und einer Pausenzeit von 10 s bei einer Leistungsdichte von 42 MW/m^2 .

Obwohl 100 Thermoschockzyklen geplant waren, wurde der Versuch nach 50 Zyklen gestoppt, da die thermographische Beobachtung der Probe zeigte, dass die Probe kaum abkühlte, was als beginnende Schmelzbildung interpretiert wurde.

Die A1AZT-1600-Probe wies nach dem Versuch Oberflächenstrukturen auf, die bei geringer Vergrößerung als Rissnetzwerk erscheinen. REM-Untersuchungen zeigten jedoch, dass es sich um lokale Aufschmelzungen handelte (Abbildung 44).

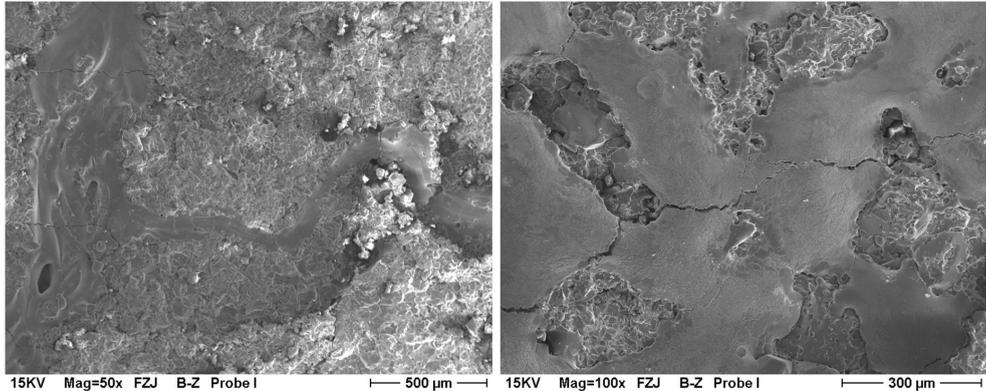


Abbildung 44: REM-Aufnahmen der Aufschmelzungen der A1AZT-1600-Probe.

Da die gemessene Temperatur bei $\sim 1750^{\circ}\text{C}$ lag, und die Schmelzpunkte der in A1AZT enthaltenen Phasen deutlich höher liegen, wurde zunächst vermutet, dass es sich um eine eutektische Schmelze (Schmelzpunkte $1580 - 1620^{\circ}\text{C}$) handelt (siehe Kapitel 2.1.1, Abbildung 1). Die Ergebnisse einer Phasenbestimmung im REM mittels EDX-Analyse sind in Abbildung 45 und Tabelle 18 dargestellt.

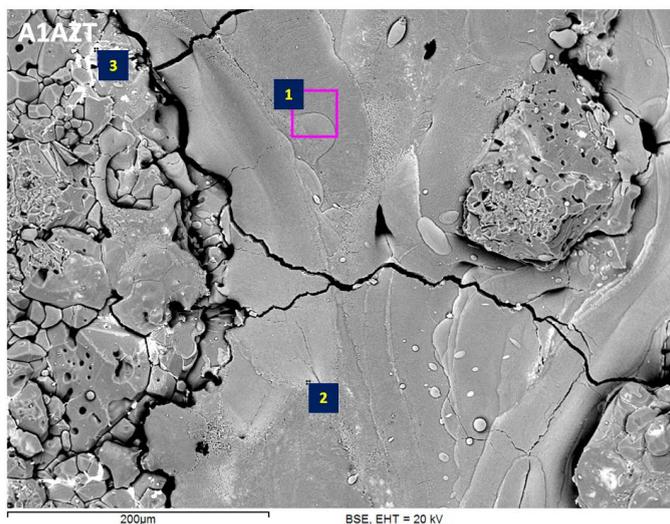


Abbildung 45: REM-Bild der A1AZT-Schmelze und analysierte Bereiche.

Tabelle 18: Zusammensetzung der analysierten Bereiche. Der Sauerstoffgehalt wurde über die Stöchiometrie bestimmt. Ergebnisse in Atom-%.

Spektrum-Nr.	Na	Al	Ti	Zr	O
1	0.1	39.4	0.3	0.2	60.1
2	0.3	38.4	0.7	0.4	60.1
3	2.0	3.0	8.5	21.3	65.2

Die Zusammensetzung der erstarrten Bereiche lässt den Schluss zu, dass es sich nicht um eine eutektische Schmelze, sondern um eine nahezu reine Aluminiumoxidschmelze handelt. Wegen des Schmelzpunktes von 2050°C für reines Aluminiumoxid muss angenommen werden, dass die Temperatur zumindest lokal wesentlich höher war als durch die Messung erfasst.

Nicht geklärt werden konnte, weshalb Simulation und Messung einen derart großen Unterschied in den maximalen Temperaturen aufweisen. Einen möglichen Ansatz für zukünftige Versuche stellen niedrigere Leistungsdichten und längere Thermoschockzyklen dar. Die durchgeführten Thermoschocktests mit der Elektronenstrahlanlage Judith 2 resultierten für elektrisch nicht-leitende Keramiken entweder in keiner signifikanten Schädigung oder es kam zum Aufschmelzen der Keramiken. Die vorliegende Arbeit fokussierte sich daher auf elektrisch leitende - kohlenstoffhaltige - Keramiken.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der an den aluminiumoxidbasierten Werkstoffen durchgeführten mechanischen Untersuchungen zusammengestellt und diskutiert. Anschließend werden die Resultate der Thermoschockversuche an der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 für die MgO-C-Werkstoffe dargestellt und erörtert.

5.1 Aluminiumoxidbasierte Werkstoffe

Um die Thermoschockbeständigkeit vorherzusagen, wurden mechanische Kennwerte ermittelt, die zur Bestimmung des Thermoschockwiderstandsparameters R''' (vgl. Kapitel 2.5.1) erforderlich sind. Jedoch ist auch ein Verständnis der zu Grunde liegenden mikromechanischen Mechanismen erforderlich. Daher wurde der Zusammenhang zwischen der Rissausbreitung und den Risswiderstandsmechanismen, die anhand des R-Kurvenverhaltens beschrieben werden, untersucht.

5.1.1 Gefüge

Die Werkstoffe A1 und A1AZT (vgl. Kapitel 3.1) unterscheiden sich wesentlich in ihrer Mikrostruktur. Bei A1 handelt es sich um ein relativ dicht gesintertes Material, bei dem sich große Aluminiumoxidkörner in einer deutlich feineren Aluminiumoxidmatrix finden (Abbildung 46, 47 und 48). Mit zunehmender Sintertemperatur ist eine Vergröberung der Aluminiumoxidkörner in der Matrix zu erkennen, die auf verstärktes Kornwachstum bei höheren Temperaturen zurückführbar ist. Die Materialien A1-1500 und A1-1600 weisen auch herstellungsbedingte größere Risse auf.

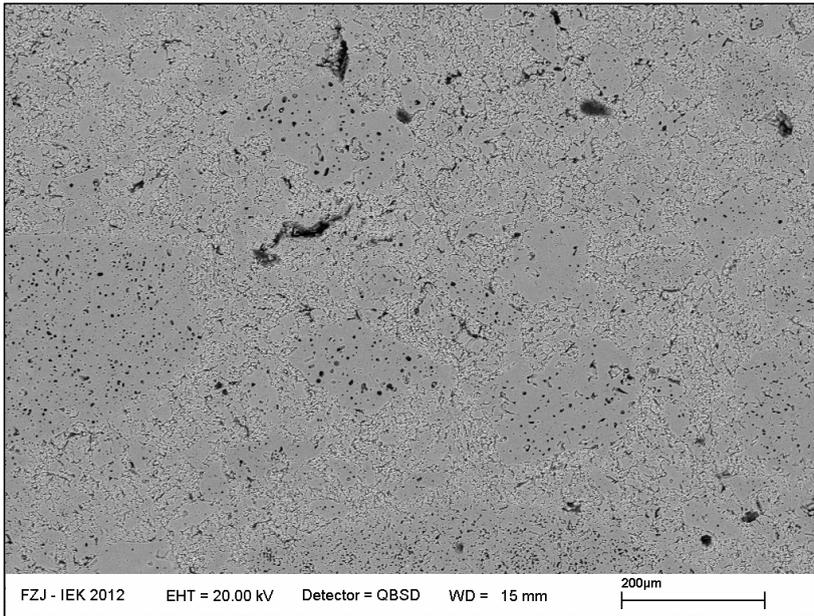


Abbildung 46: REM-Übersichtsaufnahme des Gefüges von A1-1500.

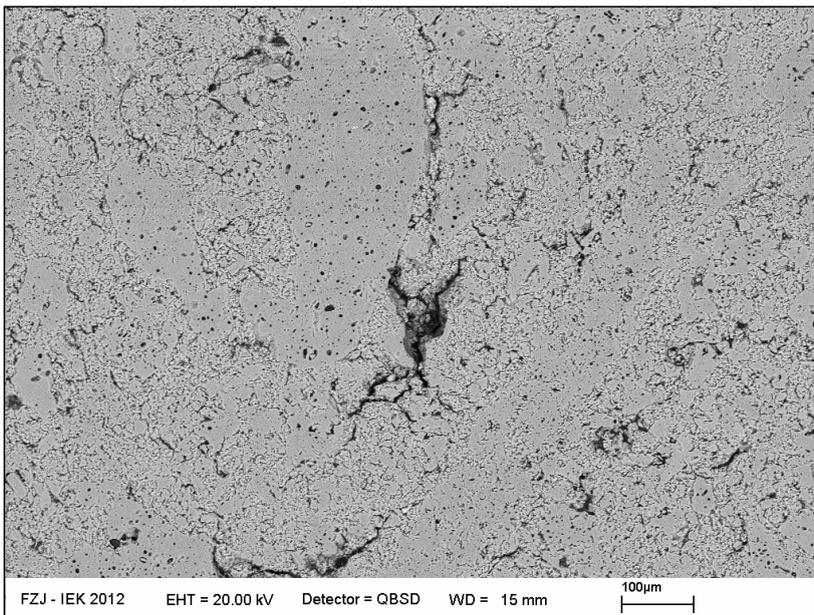


Abbildung 47: REM-Übersichtsaufnahme des Gefüges von A1-1600.

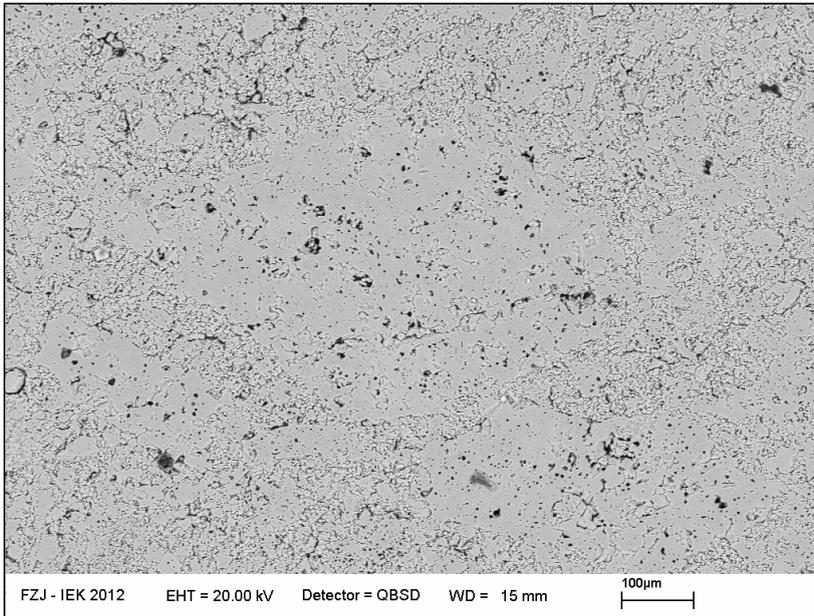


Abbildung 48: REM-Übersichtsaufnahme des Gefüges von A1-1650.

Im Gegensatz zu A1 handelt es sich bei A1AZT um ein poröseres, stark mikroriss-behaftetes Gefüge. Große Aluminiumoxidkörner finden sich in einer Matrix aus kleinen Aluminiumoxidkörnern, Zirkoniumoxid- und Titanoxidphasen (Abbildung 49, 50 und 51).

Auch bei A1AZT sind mit zunehmender Sintertemperatur eine Zunahme der Korngröße und eine stärkere Versinterung der Matrix feststellbar. Bei A1AZT-1500 treten nur kleine Risse in der Matrix auf (Abbildung 49),

Eine vergrößerte Darstellung des Gefüges von A1AZT (Abbildung 52) zeigt, dass sich die Zirkoniumoxid- und Titanoxidphasen vorwiegend an den Korngrenzen des Al_2O_3 befinden (im Rückstreuelektronenbild erscheinen ZrO_2 und TiO_2 heller aufgrund der höheren Ordnungszahl von Zr und Ti im Vergleich zum Al). Außerdem existiert eine große Anzahl von Mikrorissen zwischen den groben Aluminiumoxidkörnern und der Matrix. Das mikrorissbehaftete Gefüge ist auf die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der vorhandenen Phasen sowie den Zerfall

des Aluminiumtitanats bei der Abkühlen nach dem Sintern zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1.1).

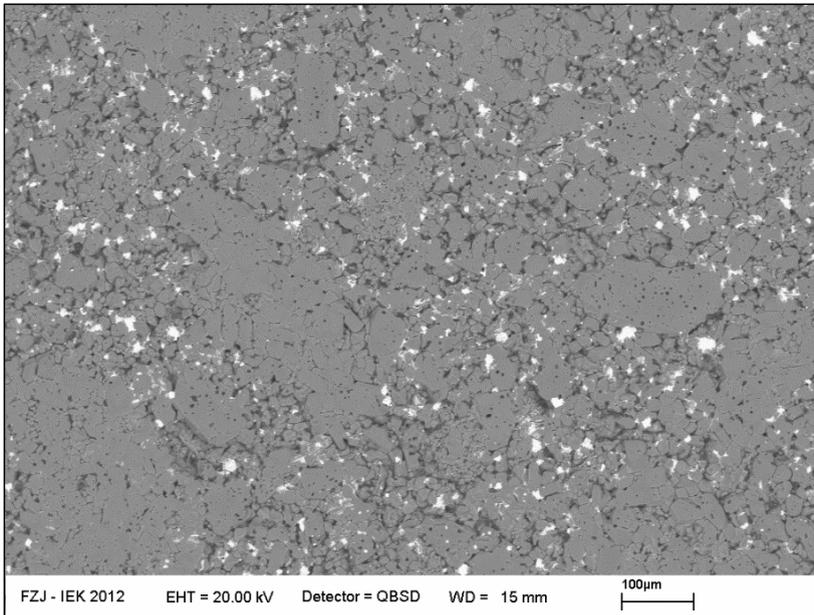


Abbildung 49: REM-Übersichtsaufnahme des Gefüges von A1AZT-1500.

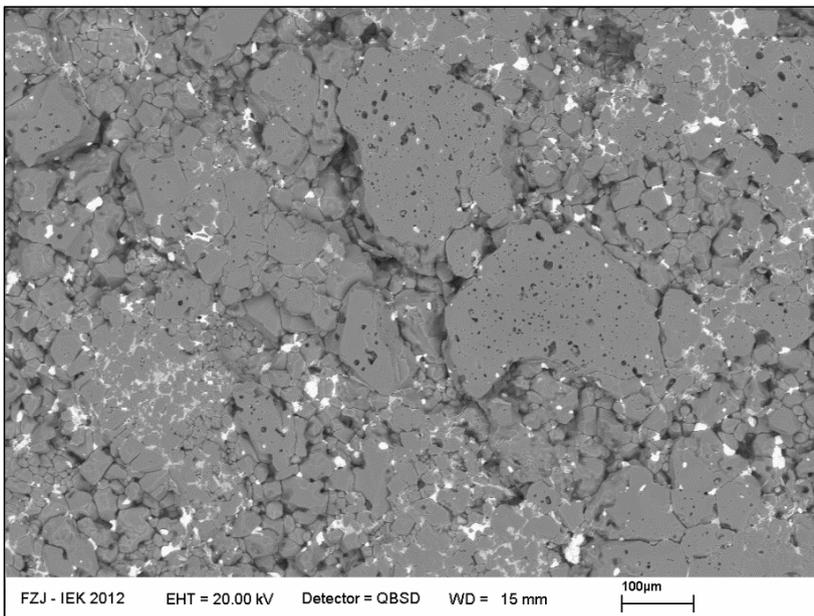


Abbildung 50: REM-Übersichtsaufnahme des Gefüges von A1AZT-1600.

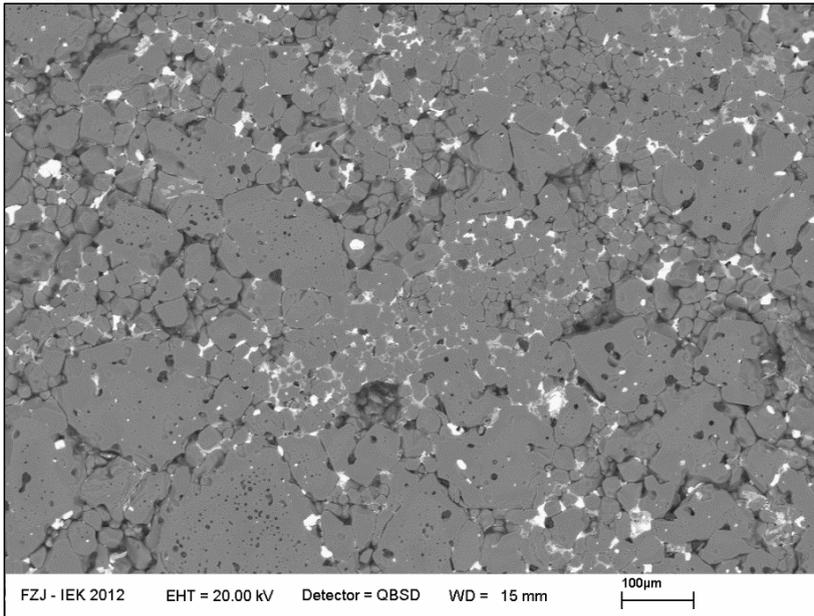


Abbildung 51: REM-Übersichtsaufnahme des Gefüges von A1AZT-1650.

Die Untersuchung der auftretenden Phasen mittels EDX ergab für alle drei A1AZT-Varianten eine Zusammensetzung aus Al_2O_3 , ZrO_2 (darin gelöst ein geringer Anteil TiO_2) und TiO_2 . Die Messpunkte für A1AZT-1600 und die dazugehörigen Spektren sind als Beispiel in Abbildung 52 und 53 gezeigt. Im Gegensatz zu den an der TU Bergakademie Freiberg untersuchten AZT-Materialien in kleinen Probengeometrien ($4 \times 5 \times 45 \text{ mm}^3$) (Kapitel 2.1.1) wurde hier kein Aluminiumtitanat gefunden. Das Aluminiumtitanat war hier aufgrund der größeren Probenabmessungen ($25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ und $25 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$) und der dadurch längeren Abkühlzeit nach dem Sintern bereits vollständig zerfallen [85].

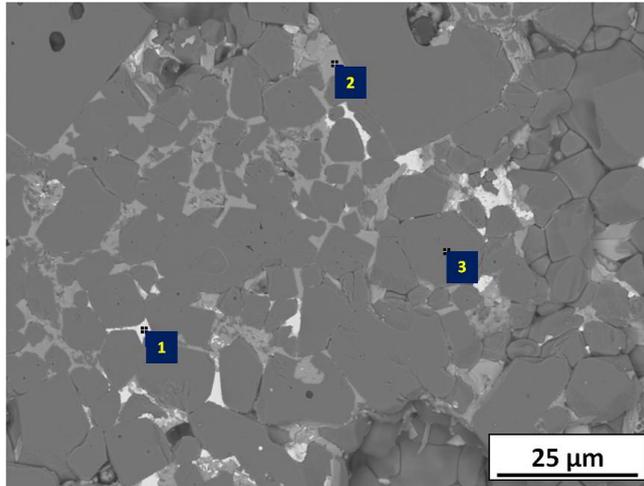


Abbildung 52: REM-Detailaufnahme der Matrix von A1AZT-1600.

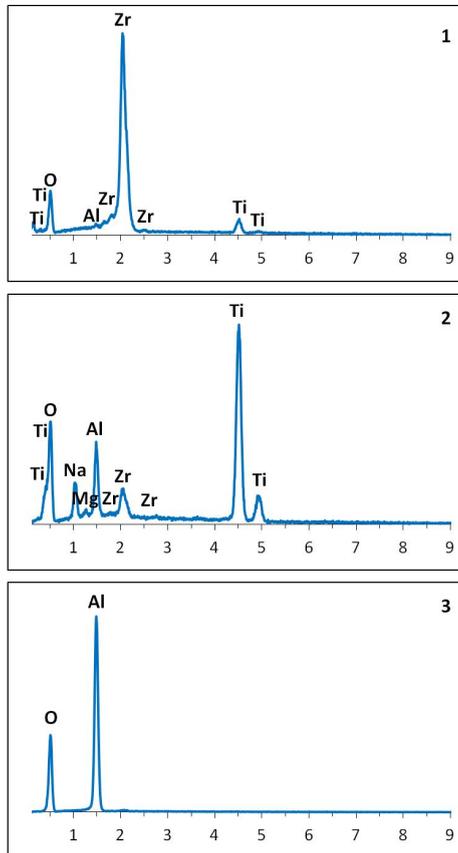


Abbildung 53: EDX-Spektren der verschiedenen Phasen aus Abbildung 52.

5.1.2 Elastizitätsmodul

Von der TU Bergakademie Freiberg wurden aus Ultraschallimpuls-Laufzeitmessungen [94] (Probengeometrie (150 x 25 x 25 mm³) berechnete Elastizitätsmoduln zur Verfügung gestellt. Zu Vergleichszwecken wurde in der vorliegenden Arbeit der Elastizitätsmodul über das Impulsanregungsverfahren (Kapitel 4.1.1) bestimmt (Probengeometrie 45 x 6 x 5 mm³, siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Vergleich der ermittelten Elastizitätsmoduln.

Probe	Sintertemperatur °C	Impulsanregungs- verfahren (Jülich)		Ultraschalllaufzeit (Freiberg)	
		Mittelwert GPa	Standardab- weichung	Mittelwert GPa	Standardab- weichung
A1	1500	198	3	169	2
	1600	230	5	166	2
	1650	222	5	189	7
A1AZT	1500	152	4	84	3
	1600	91	4	68	11
	1650	114	9	77	4

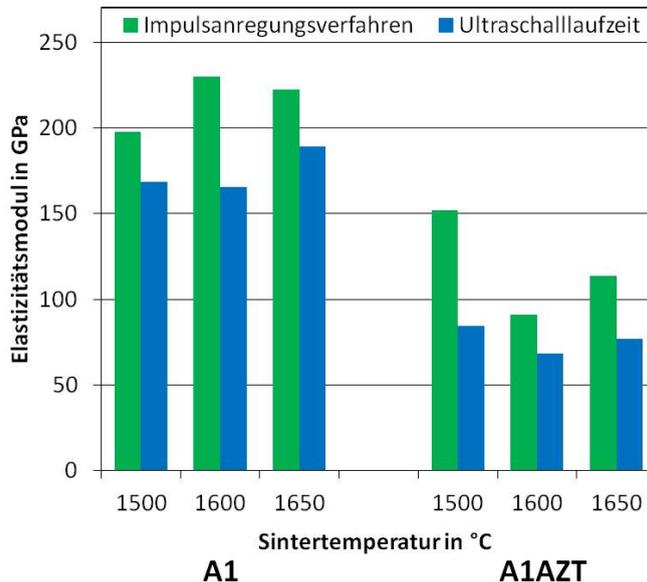


Abbildung 54: Elastizitätsmoduln von A1 und A1AZT in Abhängigkeit der Sintertemperatur.

Bei der Probenherstellung für das Impulsanregungsverfahren wurden aus dem angelieferten Probenmaterial die homogensten, am wenigsten mit Defektstellen behafteten Bereiche ausgewählt. Die im Impulsanregungsverfahren ermittelten Elastizitätsmoduln sind daher ohne Ausnahme wesentlich höher als die aus Ultraschallimpuls-Laufzeitmessungen gewonnenen Werte.

A1 zeigt einen Anstieg der Elastizitätsmoduln mit der Sintertemperatur, der auf zunehmende Sinterdichte zurückzuführen ist (Kapitel 5.1.1). Eine eindeutige Unterscheidung anhand der Elastizitätsmoduln ist jedoch nicht möglich, da die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden kein vergleichbares Verhalten zeigen (Abbildung 54).

Für A1AZT ist die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Sintertemperatur in beiden Testverfahren qualitativ gleich (Abbildung 54). Die, im Vergleich zu A1AZT-1500 niedrigeren Elastizitätsmoduln von A1AZT-1600 und A1-1650 lassen sich nicht anhand der offenen Porosität erklären (vgl. Kapitel 3.1). Bei Sintertemperaturen oberhalb 1600°C führen die von Aneziris et al. beschriebene Ausbildung der „Federelemente“ und der Zerfall des Aluminiumtitanats bei A1AZT zur Ausbildung einer größeren Anzahl von Mikrorissen, welche offensichtlich den Elastizitätsmodul verringern (vgl. Kapitel 2.1.1). Der Anstieg des Elastizitätsmodul von $T_{\text{Sinter}} = 1600^{\circ}\text{C}$ auf $T_{\text{Sinter}} = 1650^{\circ}\text{C}$ ist auf verstärktes Kornwachstum und eine stärkere Versinterung zurückzuführen.

Die mittels Impulsanregungsverfahren bestimmten temperaturabhängigen Elastizitätsmoduln für die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten A1 Varianten sind in Abbildung 55 dargestellt. Der Elastizitätsmodul aller A1-Materialien nimmt ähnlich anderer keramischer Materialien linear mit 1%/100 K ab [95].

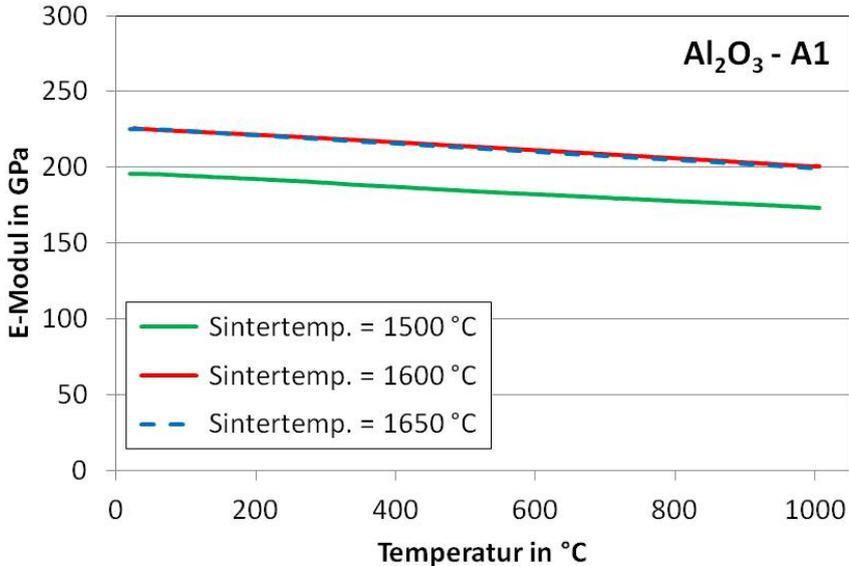


Abbildung 55: Temperaturabhängige Elastizitätsmoduln von A1.

Für das bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterte A1AZT Material erhält man die in Abbildung 56 gezeigten Verläufe. Die Elastizitätsmoduln fallen mit zunehmender Temperatur zunächst ab, steigen dann oberhalb 800°C stark an, und verringern sich deutlich beim Abkühlen im Bereich von 600-700°C. Nach Durchlaufen einer Heiz-Kühl-Sequenz erhält man im Vergleich zum Ausgangszustand deutlich niedrigere Elastizitätsmoduln.

Der Abfall der Elastizitätsmodul-Werte nach Durchlaufen des ersten Heiz-Kühlzyklus wurde nur bei den im Rahmen dieser Arbeit am Forschungszentrum Jülich durchgeführten Messungen beobachtet. Ein Erklärungsansatz sind Oberflächenspannungen, die bei der Bearbeitung eingebracht wurden, und die sich bei der Auslagerung bei hohen Temperaturen entspannen. Zur Klärung dieses Effekts sollten Impulsanregungsversuche am Forschungszentrum Jülich und an der TU Bergakademie Freiberg an Proben identischer Präparationsroutine durchgeführt werden.

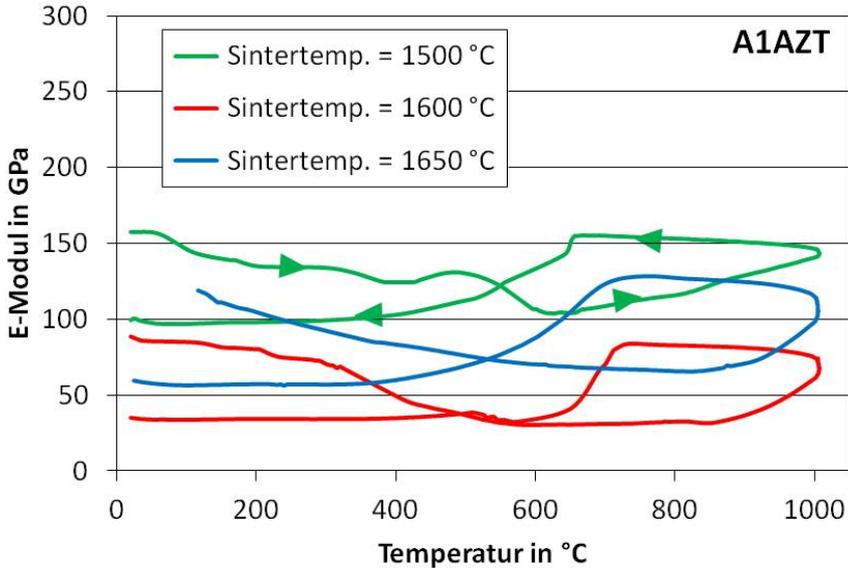


Abbildung 56: Temperaturabhängige Elastizitätsmoduln von A1AZT. Der Verlauf des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit der Temperatur ist beispielhaft anhand von Pfeilen für A1AZT-1500 dargestellt.

Wiederholt man den Heiz-Kühlzyklus, so wird eine ähnliche Hysterese wie bei Messungen ausgehend vom Anlieferungszustand durchlaufen, jedoch kehrt der Elastizitätsmodul wieder zum Ausgangswert zurück (Abbildung 57). Vergleichbare Kurvenverläufe wurden von Gault et al. für Feuerfestmaterialien beschrieben, und mit dem Öffnen und Schließen von Mikrorissen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten der enthaltenen Phasen erklärt [96, 97]. Einen weiteren Erklärungsansatz stellen mögliche Phasenumwandlungen, wie beispielsweise die monoklin-tetragonale Umwandlung des ZrO_2 dar.

Der maximale Elastizitätsmodul bei hohen Temperaturen wird bei wiederholten Heizzyklen erst nach längerer Haltezeit erreicht. Im vierten Heiz-Kühlzyklus wurde zusätzlich eine Haltezeit von fünf Stunden bei Maximaltemperatur verwendet. Zum Erreichen des Sättigungswerts ist eine längere Haltezeit notwendig, die jedoch beim verwendeten Impulsanregungsgerät GrindoSonic technisch nicht realisierbar war, da die Thermoelemente nach langen Haltezeiten bei hoher Temperatur korrosionsbedingt versagten. Der in Abbildung 58 verwendete exponentielle Fit erlaubt eine gro-

be Abschätzung der zum Erreichen des maximalen Elastizitätsmoduls benötigten Haltezeit auf > 10 Stunden.

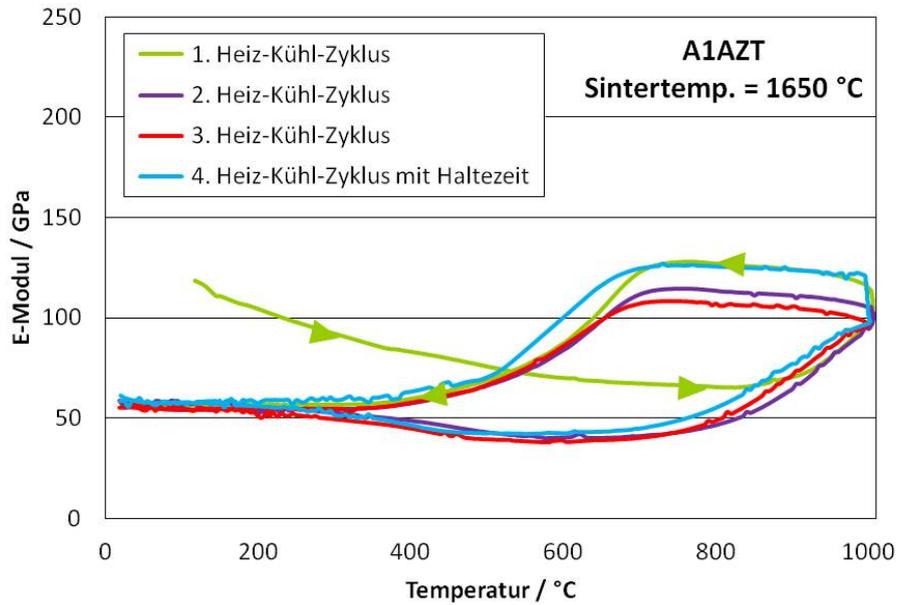


Abbildung 57: Temperaturabhängiger Elastizitätsmodul von A1AZT-1650 bei wiederholtem Heiz-Kühl-Zyklus.

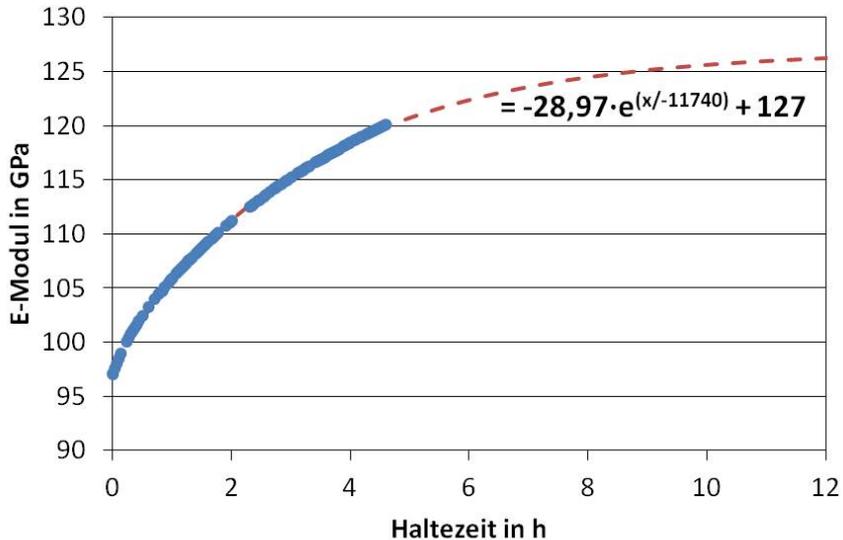


Abbildung 58: Anstieg des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit der Haltezeit von A1AZT-1650 bei 1000°C während des 4. Zyklus in Abbildung 57.

5.1.3 Kontrollierte Rissausbreitungsexperimente

Zur Beobachtung der Rissausbreitungskinetik, zur Analyse der Rissbehinderungsmechanismen und für die Bestimmung der Bruchenergie wurden kontrollierte Rissausbreitungsexperimente durchgeführt.

Zunächst wurde die Reibungskorrektur der Kraft-Weg-Kurven experimentell ermittelt und mathematisch beschrieben. Im nächsten Schritt konzentrierten sich die Arbeiten auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und die Unterscheidung verschiedener Werkstoffvarianten anhand ihrer Kraft-Weg-Kurven.

Nachfolgend wird die Darstellung des Rissverlaufs und die Bestimmung der Risslänge erläutert, bevor abschließend die Wechselwirkung von Mikrostruktur und Riss anhand von in-situ Keilspaltversuchen im REM diskutiert wird.

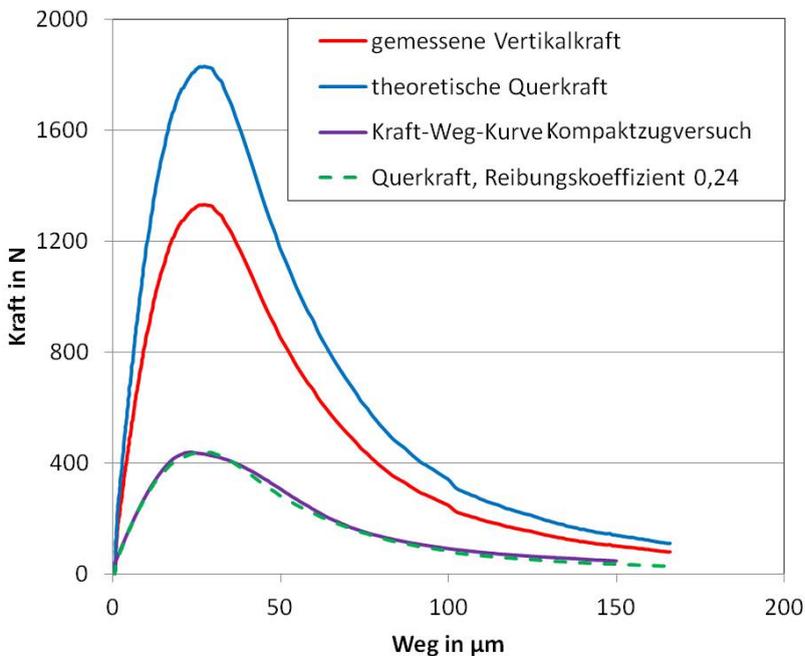


Abbildung 59: Vergleich der gemessenen Vertikalkraft-Weg-Kurve und der theoretischen Horizontalkraft-Weg-Kurve im Kerbversuch mit der im Kompaktzugversuch gemessenen Kraft-Weg-Kurve, sowie reibungskorrigierte Kraft-Weg-Kurve für den Keilspaltversuch.

In Abbildung 59 ist die Reibungskorrektur der gemessenen Kraft-Weg-Kurven dargestellt. Ohne Berücksichtigung der Reibung würden aus der Vertikalkraft zu hohe

Horizontalkräfte berechnet werden, die in unrealistisch hohen Risswiderstandswerten resultieren würden. Zur Kalibrierung wurden Resultate eines Keilspaltversuchs und eines Kompaktzugversuchs mit identischen Probenabmessungen und gleicher Ausgangskerbtiefe a_0/W verglichen.

Eine Übereinstimmung der Messkurven wird erreicht, wenn in Gleichung 4-4 ein Reibungskoeffizient von 0.24 für A1AZT angenommen wird.

Für A1-1600 wurde auch ein Kompaktzugversuch durchgeführt. Der aus diesem Versuch ermittelte Elastizitätsmodul stimmte sehr gut mit dem in Freiberg nach dem Ultraschallverfahren ermittelten Wert von 166 GPa überein. Korrigiert man die Kraft-Weg-Kurven der Keilspalttests für A1 mit dem für A1AZT ermittelten Reibungskoeffizienten, und berechnet aus den linearen Anfangssteigungen die Elastizitätsmoduln, so stimmen diese mit den in Freiberg gemessenen Werten überein. Daher wurde auch für das A1 Material ein Reibungskoeffizient von 0.24 verwendet.

Um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für die bei den meisten Keilspaltversuchen verwendeten kleineren Proben (Kapitel 4, Tabelle 13) zu verifizieren, wurden je fünf Proben mit einer identischen für stabile Rissausbreitung notwendigen Ausgangskerbtiefe getestet. Die Ergebnisse für A1-1600 mit einer Kerbtiefe $a_0/W = 0.7$ und für A1AZT-1600 mit einer Kerbtiefe $a_0/W = 0.5$ sind in Abbildung 60 und 61 dargestellt. Die unterschiedliche Kerbtiefe ist darin begründet, dass in einem Material mit höherer Festigkeit eine höhere für den Rissfortschritt verfügbare elastische Energie in der Probe gespeichert wird. Stabile Rissausbreitung erfordert daher im Kompaktzug- und Keilspaltversuch eine für das jeweilige Material hinreichend tiefe Kerbe. Für die A1AZT-Materialien konnten Experimente mit stabiler Rissausbreitung ab einer relativen Kerbtiefe von $a_0/W = 0.4$ durchgeführt werden, wohingegen für die A1-Materialien eine relative Kerbtiefe von $a_0/W = 0.7$ notwendig war.

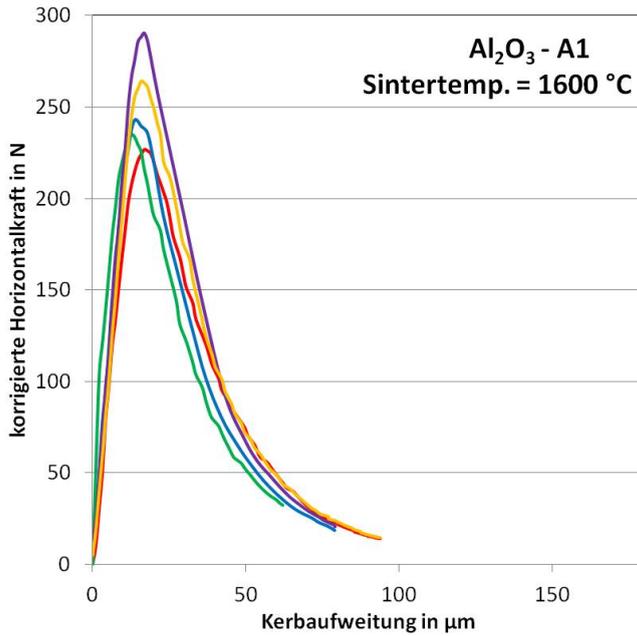


Abbildung 60: Last-Weg-Kurven aus Keilsplattversuchen an A1-1600 mit einer Kerbtiefe $a_0/W = 0.7$.

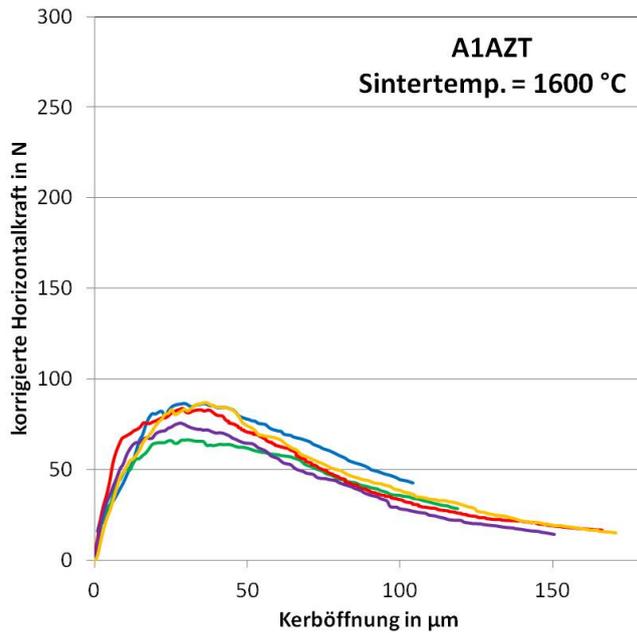


Abbildung 61: Last-Weg-Kurven aus Keilsplattversuchen an A1AZT-1600 mit einer Kerbtiefe $a_0/W = 0.5$.

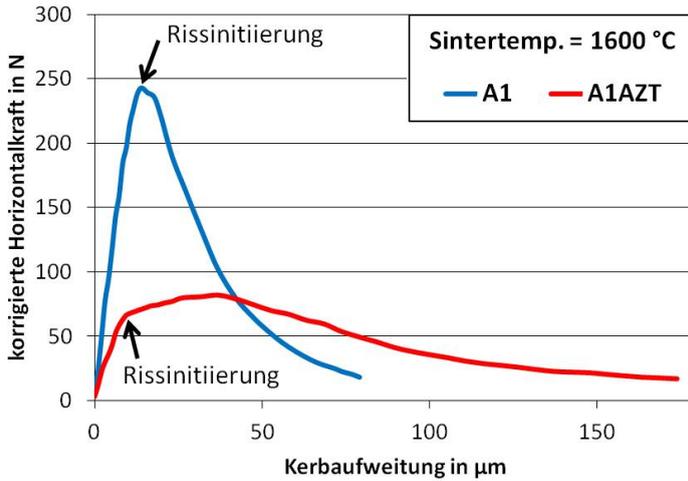


Abbildung 62: Vergleich der Last-Weg-Kurven von A1-1600 mit einer Kerbtiefe $a_0/W = 0.7$ und A1AZT-1600 mit einer Kerbtiefe $a_0/W = 0.5$.

Vergleicht man den Verlauf der Kraft-Weg-Kurve für A1 und A1AZT (Abbildung 62), so beobachtet man für A1 einen steileren Lastanstieg zu Versuchsbeginn. Nach Erreichen der Maximallast fällt die Kurve sehr schnell ab (Abbildung 62). Im Gegensatz dazu steigt die Last bei A1AZT langsamer an. Auch nach der optisch bestimmten Rissinitiierung wurde ein weiterer Lastzuwachs gemessen. Nach Überschreiten der Maximallast fällt die Last sehr langsam ab (Abbildung 62). Neben den unterschiedlichen Kurvenverläufen, die das unterschiedliche Rissausbreitungsverhalten widerspiegeln, fällt insbesondere der Unterschied in der Maximallast auf: Obwohl das Material A1 deutlich tiefer gekerbt wurde, ist die Maximallast mehr als doppelt so hoch. Dies ist auf die höhere Rissinitiierungsenergie bei A1 zurückzuführen, wohingegen der langsame Abfall der Kraft-Weg-Kurven bei A1AZT eine hohe Rissausbreitungsenergie widerspiegelt.

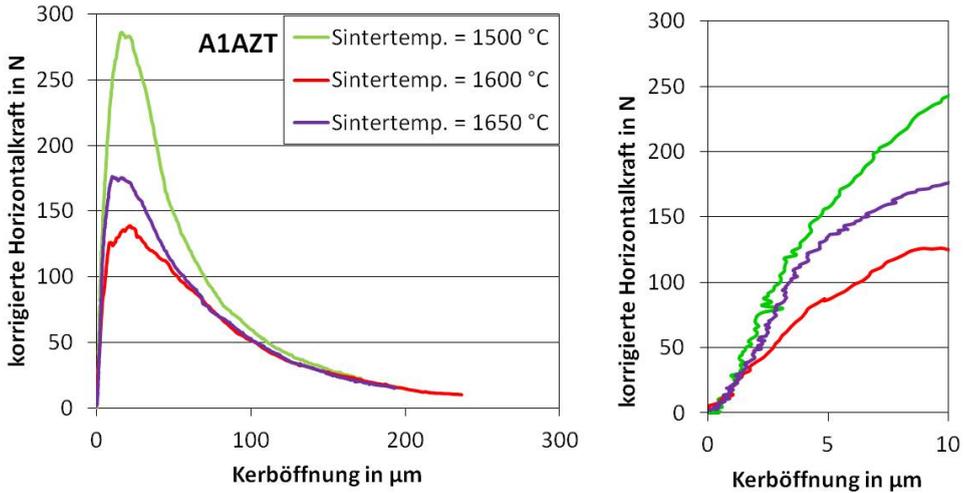


Abbildung 63: Kraft-Kerböffnungs-Kurven der bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten A1AZT-Materialien mit einer Kerbtiefe $a_0/W=0.5$.

Bei gleicher Kerbtiefe beobachtet man für die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten A1AZT-Proben einen qualitativ gleichen Verlauf der Kraft-Kerböffnungscurven (Abbildung 63). Jedoch weisen die linear-elastischen Bereiche aufgrund unterschiedlicher Elastizitätsmoduln unterschiedliche Steigungen auf (siehe Kapitel 5.1.2). Aus den Steigungen lassen sich Elastizitätsmoduln (A1AZT-1500 = 88 GPa, A1AZT-1600 = 49 GPa und A1AZT-1650 = 82 GPa) bestimmen, die qualitativ mit den in Tabelle 19 angegebenen Werten übereinstimmen.

Die Horizontalkraft bei Rissinitiierung als Maß der Spannung unterscheidet sich für die drei Materialvarianten (Abbildung 63). Die bei 1500°C gesinterte Variante zeigt die höchste Horizontalkraft bei Rissinitiierung, da diese Materialvariante keine ausgeprägte Mikrorissstruktur aufweist (siehe Kapitel 5.1.1, Abbildung 49). Die Energie, die zur Bruchinitiierung aufgewandt werden muss, ist für A1AZT-1500 entsprechend größer als für die bei höheren Temperaturen gesinterten Varianten.

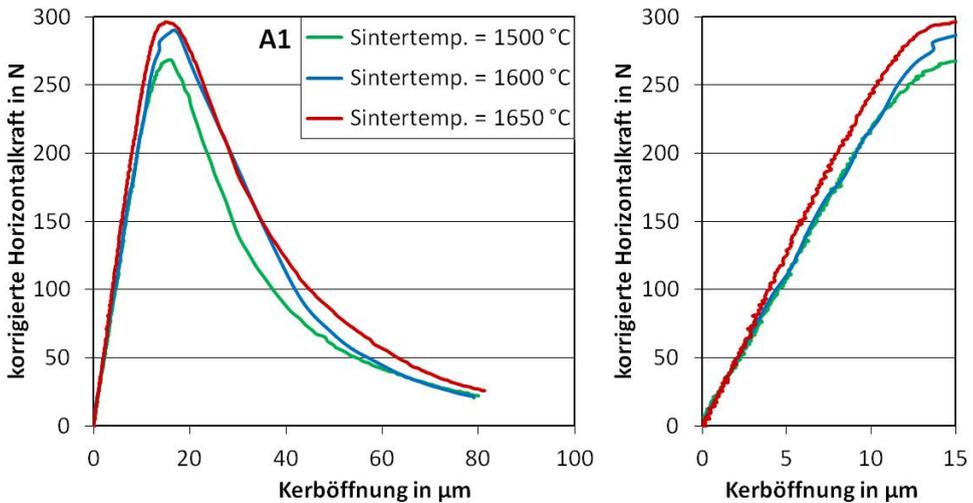


Abbildung 64: Kraft-Kerböffnungs-Kurven der bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten A1-Materialien mit einer Kerbtiefe $a_0/W=0.7$.

Für die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten A1-Proben beobachtet man einen ähnlichen Verlauf der Kraft-Kerböffnungs-Kurven (Abbildung 64) für alle untersuchten Sintertemperaturen.

Zur Bestimmung von Rissverlaufs und Risslänge wurde das in 4.1.2.1 beschriebene Bildverarbeitungsprogramm verwendet. Zunächst soll die im Vergleich zu konventionellen Auflichtbildern durch dieses Programm erzielte Verbesserung dargestellt werden. In Abbildung 65 werden zwei Bilder verglichen, die vor und gegen Ende des Risswachstums an einer A1AZT-Probe aufgenommen wurden. Ein Rissverlauf lässt sich im rechten Bild nicht erkennen. Betrachtet man jedoch das Differenzbild (Abbildung 66), so kann der Rissverlauf genau vermessen werden, und Rissverzweigungen sind eindeutig erkennbar. Für A1 ist der Rissverlauf im Auflichtbild zwar erkennbar, durch das Differenzbild wird die Darstellung jedoch verbessert und die Bestimmung des Rissverlaufs deutlich vereinfacht (Abbildung 67).

Unter Verwendung dieses Rissbildanalyseprogramms konnte neben der projizierten (vertikale Komponente der Risslänge mal Probenbreite) auch die tatsächliche Risslänge (Summe aller Einzelrisse) berechnet werden.

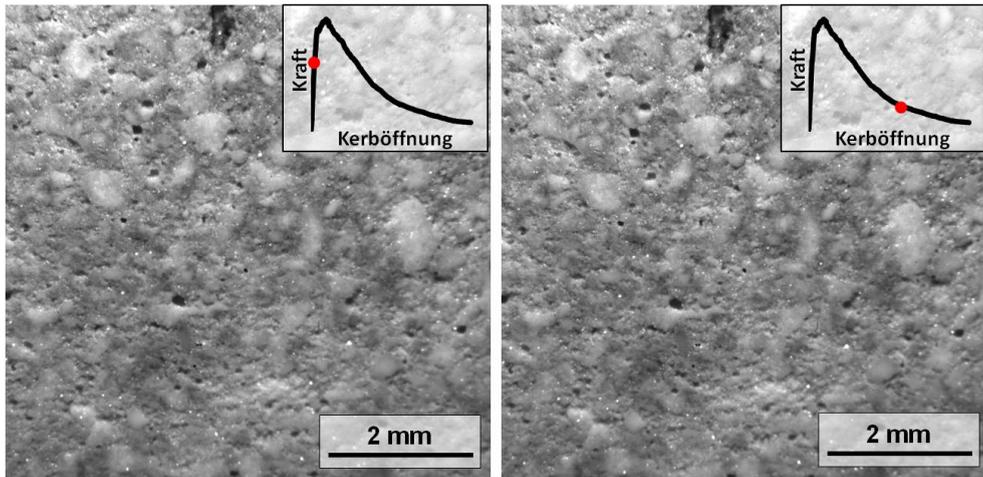


Abbildung 65: Aufnahmen zu Beginn (Horizontalkraft 80 N) und gegen Ende (Horizontalkraft 20 N) des Keilspaltversuchs an einer A1AZT-1600-Probe (vgl. Abbildung 61).

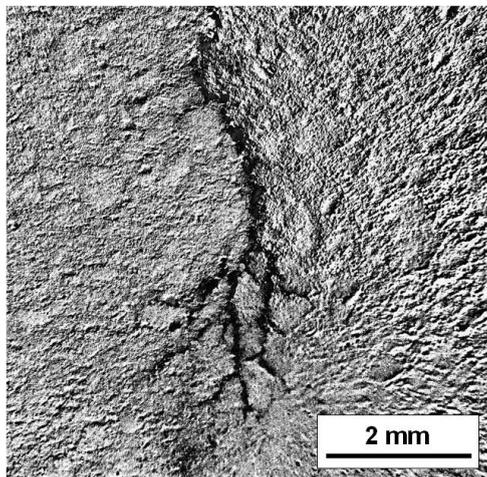


Abbildung 66: Differenzbild der in Abbildung 65 gezeigten Aufnahmen. Der Rissverlauf entspricht der rechten Aufnahme in Abbildung 65.

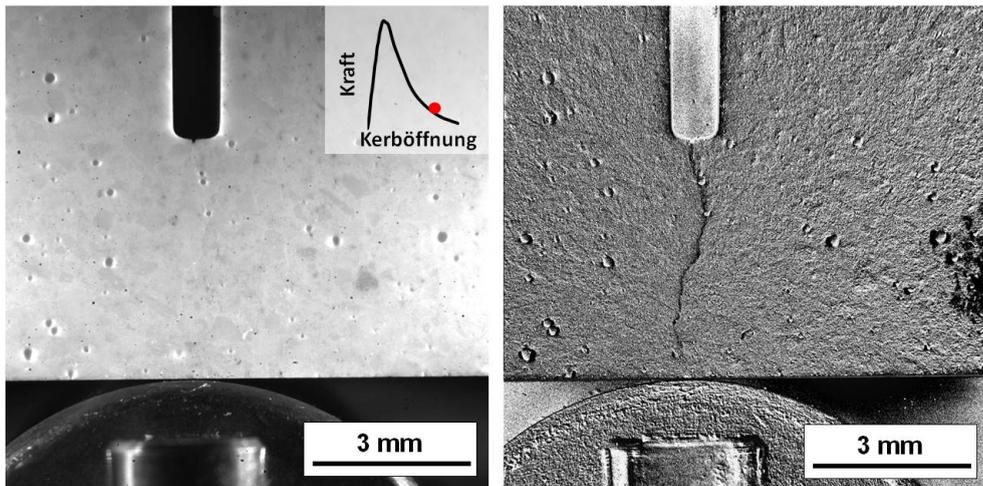


Abbildung 67: Vergleich des Rissverlaufs im Kamerabild und Differenzbild für A1 gegen Ende der Last-Verschiebungskurve (Horizontalkraft 28 N).

Zur Berechnung von Risswiderstandskurven muss der Zusammenhang zwischen Risslänge und Last-Weg-Kurve bekannt sein. Risslängen können dabei sowohl optisch als auch über Compliance-Beziehungen aus den Kraft-Weg-Kurven bestimmt werden. Die Risslängenberechnung über Compliance-Beziehungen hat den Vorteil, dass die Probenoberfläche nicht kontinuierlich beobachtet werden muss, wodurch auch eine Risslängenbestimmung in Hochtemperaturversuchen ermöglicht werden kann.

Ein Vergleich zwischen den optisch gemessenen und über Compliance-Beziehungen berechneten Risslängen ist in Abbildung 68 für A1-1600 und A1AZT-1600 dargestellt. Da der Riss bei der optischen Beobachtung nur in der polierten Seitenfläche betrachtet werden kann, jedoch die Übereinstimmung zwischen optischer Risslänge und anhand der Compliance-Funktion (Kapitel 4.1.2, Gleichung 4-2) berechneter Risslänge weitestgehend gut ist, wurden im Weiteren für die Ermittlung der Risswiderstandskurven die aus den Compliance-Beziehungen bestimmten Risslängen verwendet.

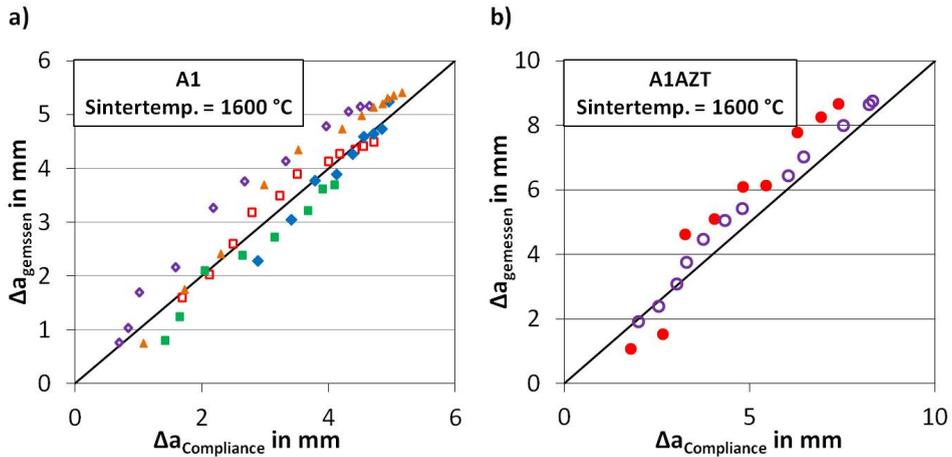


Abbildung 68: Vergleich zwischen optisch bestimmter und über Compliance-Funktion berechneter Risslänge für a) A1-1600 und b) A1AZT-1600.

Über die Korrelationsbilder ist wie bereits erwähnt auch eine Vermessung der Gesamtlänge aller Risse mit Verzweigungen und Ablenkungen möglich. In Abbildung 69 sind die projizierte und die gesamte Risslänge für eine A1AZT-1600 Probe gegenübergestellt. Die Gesamtrisslänge weicht um etwa 50% von der projizierten Risslänge ab. Sie kann jedoch nicht zur Bestimmung des R-Kurvenverhaltens herangezogen werden, da dieses von einem stetigen Risslängenwachstum ausgeht. Die tatsächliche Risslänge weist jedoch Sprünge auf, die auf die beobachtete Rissablenkung und -verzweigung zurückzuführen sind.

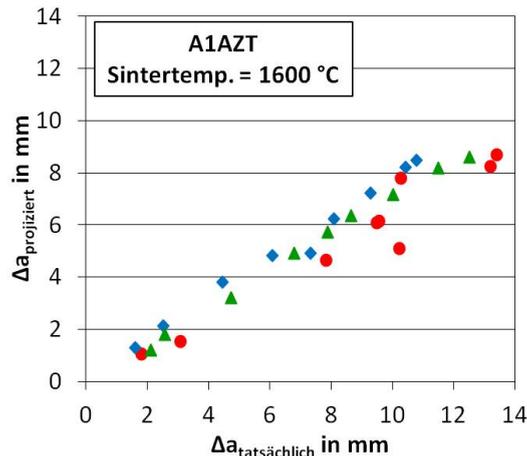


Abbildung 69: Vergleich der projizierten und tatsächlichen Risslänge.

Informationen über den dreidimensionalen Verlauf des Risses wurden mittels Röntgen-Mikrotomographie in Zusammenarbeit mit der Firma Xradia gewonnen. Die Probe wurde dabei in einem Röntgen-Mikrotomographen (MicroXCT-400, Xradia) durchstrahlt. Abbildung 70 zeigt die Lage des durchstrahlten Volumens mit einem Radius von 5 mm in der Mitte der Keilspaltprobe.

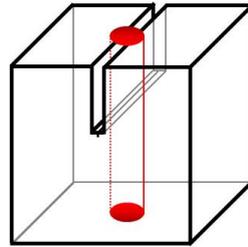


Abbildung 70: Schemabild des analysierten Volumens in der Keilspaltprobe.

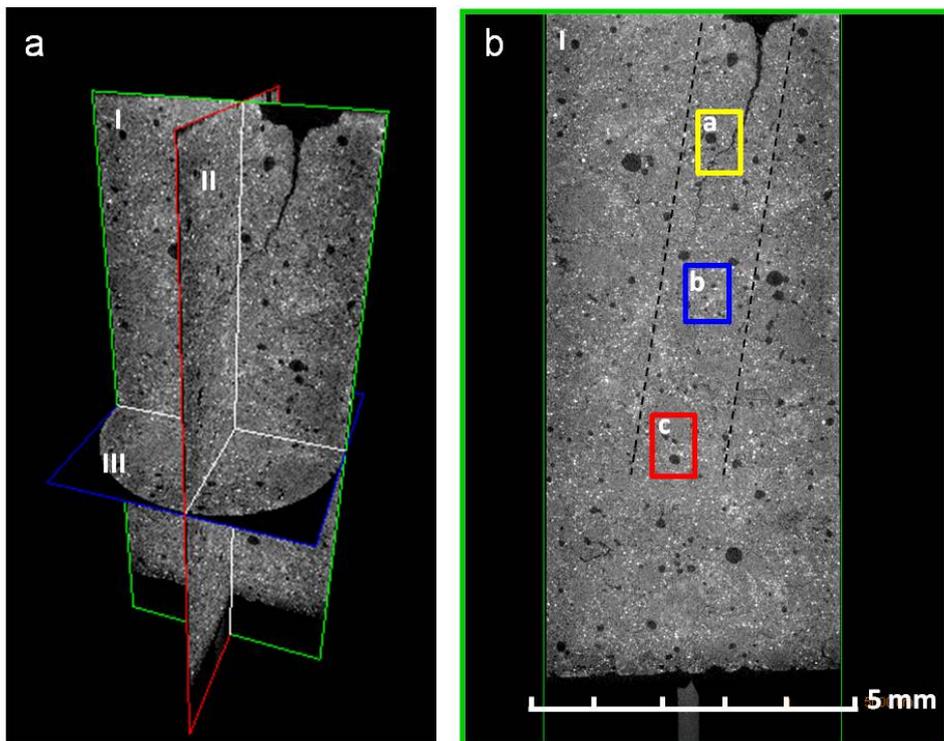


Abbildung 71: a) Querschnitte des im Röntgentomographen betrachteten Volumens einer A1AZT-1600-Probe mit $a_0/W = 0.5$, b) Übersichtsaufnahme des Querschnitts I [98].

In Abbildung 71 und 72 sind Querschnitte und Detailaufnahmen des durchstrahlten Volumens gezeigt. Die Auflösungsuntergrenze für dieses Volumen liegt bei $4.6 \mu\text{m}$. Die Untersuchungen zeigten eindrucksvoll, dass die Rissfront in der Probe nicht gerade, sondern gekrümmt verläuft, was zu einer Unsicherheit im ermittelten R-Kurven Verhalten führen kann [98]. Die Breite der Wechselwirkungszone wurde zu $\sim 1.5 \text{ mm}$ bestimmt.

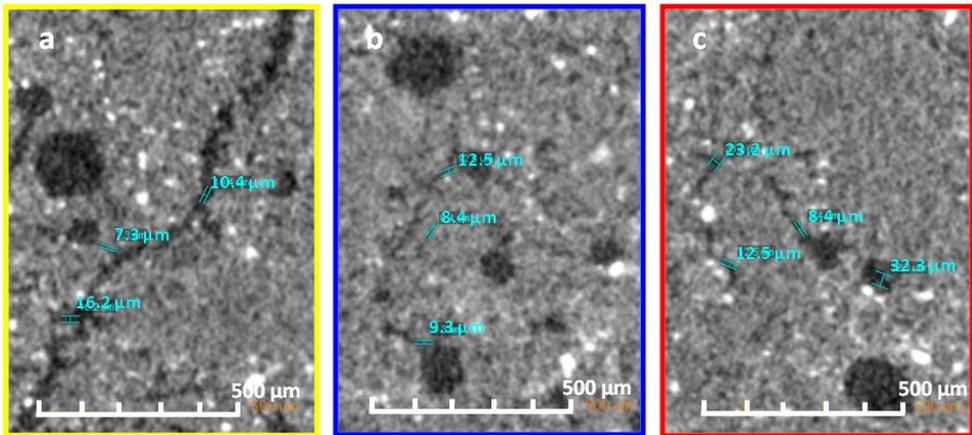


Abbildung 72: Detailaufnahmen der in Querschnitt I (Abbildung 71) markierten Bereiche a), b) und c). Rissöffnungen bis zu wenigen μm sind auflösbar. c) Rissverzweigung [98].

Zur detaillierten Betrachtung der Rissausbreitung und etwaiger Wechselwirkungen mit der Mikrostruktur wurden ergänzende in-situ Keilspaltversuche im REM durchgeführt. Der beobachtete Rissfortschritt in A1AZT-1600 ist in Abbildung 73 dargestellt. Es handelt sich um intergranulares Risswachstum, wobei es zu Rissablenkung, Rissverzweigung, zur Ausbildung von Kornbrücken und zum Öffnen und Schließen kleinerer Risse kommt. Die Breite der Wechselwirkungszone um den Riss konnte für A1AZT-1600 anhand der REM-Bilder auf $\geq 1.2 \text{ mm}$ (Abbildung 74) eingrenzt werden.

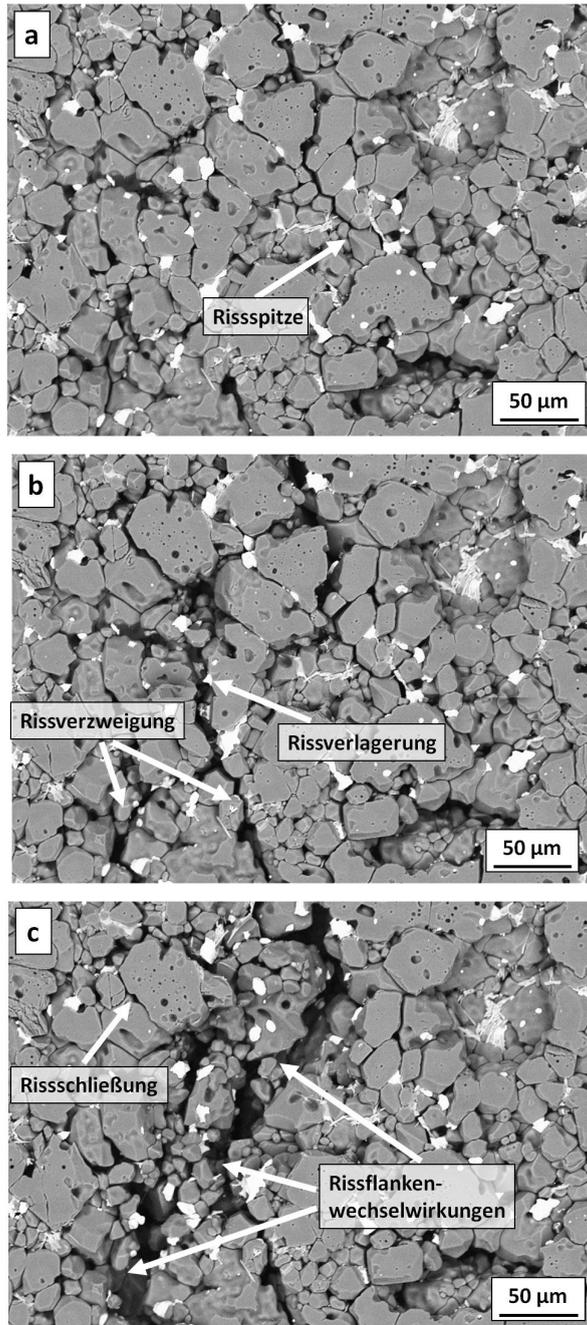


Abbildung 73: Rissfortschritt in A1AZT-1600 im in-situ Keilspaltversuch im REM. a) Vertikalkraft = 500 N, vor Erreichen der Maximallast (570 N), die Risspitze läuft von der Mitte oben nach rechts weg. b) nach Überschreiten der Maximallast, Vertikalkraft = 420 N, der Riss verlagert sich, im unteren Bereich kommt es zur Verzweigung. c) Vertikalkraft = 275 N, der Riss öffnet sich weiter, kleinere Risse schließen sich wieder.

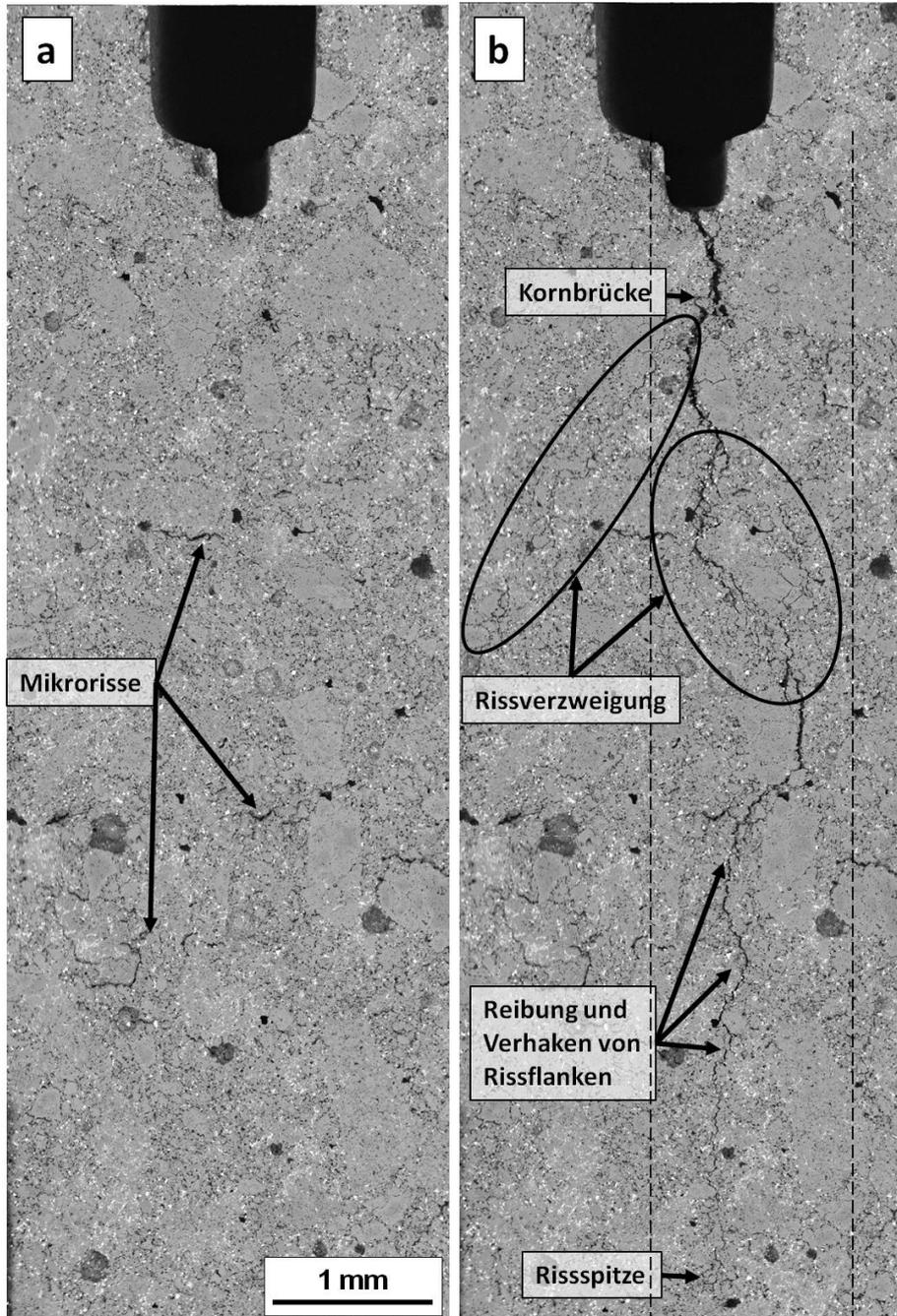


Abbildung 74: Vergleich des Gefüges vor und nach Rissausbreitung in A1AZT-1600. a) Im Gefüge sind die Mikrorisse zwischen den Aluminiumoxidkörnern und der Matrix zu erkennen. b) Die Breite der Wechselwirkungszone des Hauptrisses erstreckt sich über einen Bereich von ≥ 1.2 mm. Eingetragen sind auch die wesentlichen Wechselwirkungen, die beobachtet wurden.

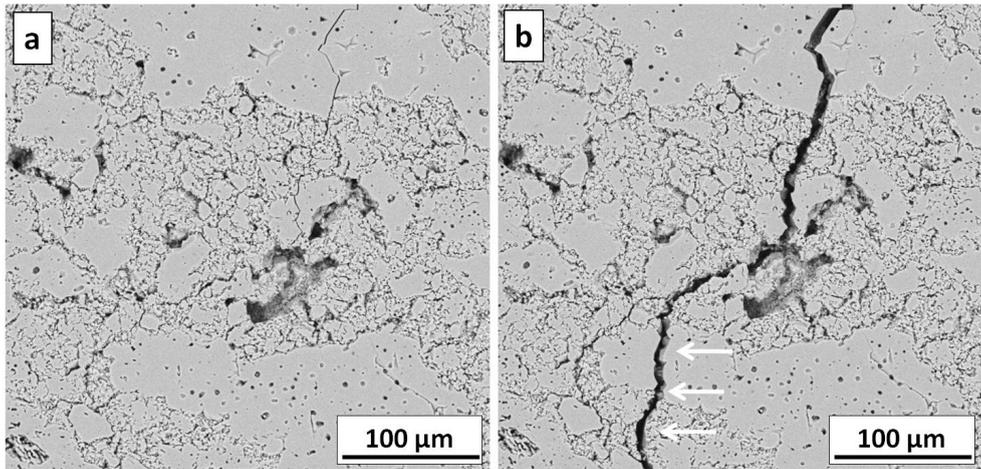


Abbildung 75: Rissfortschritt in A1-1600. a) Risssspitze bei einer Vertikalkraft von 1500 N. b) gleicher Bereich nach Lastabfall auf 770 N.

Im Gegensatz dazu ergibt sich bei A1-1600 ein gemischtes trans- und intergranulares Risswachstum. Es kommt auch hier teilweise zu kleineren Rissablenkungen und zu Reibung durch Kontakt zwischen den Rissflanken, jedoch beschränken sich die Wechselwirkungen auf die direkte Umgebung des Risses (vgl. Abbildung 75).

5.1.4 R-Kurven

Die Rissausbreitungsversuche im Kompaktzug- und Keilspalttest bildeten die Grundlage für die Beschreibung des R-Kurven-Verhaltens. Die Ergebnisse der Keilspaltversuche an $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ großen Proben zeigten durchweg mit zunehmender Risslänge ansteigende Risswiderstandskurven, jedoch wurde kein Plateauwert erreicht. Dies impliziert, dass sich die Wechselwirkungszone aufgrund der begrenzten Probengröße nicht komplett ausbilden konnte (Abbildung 76).

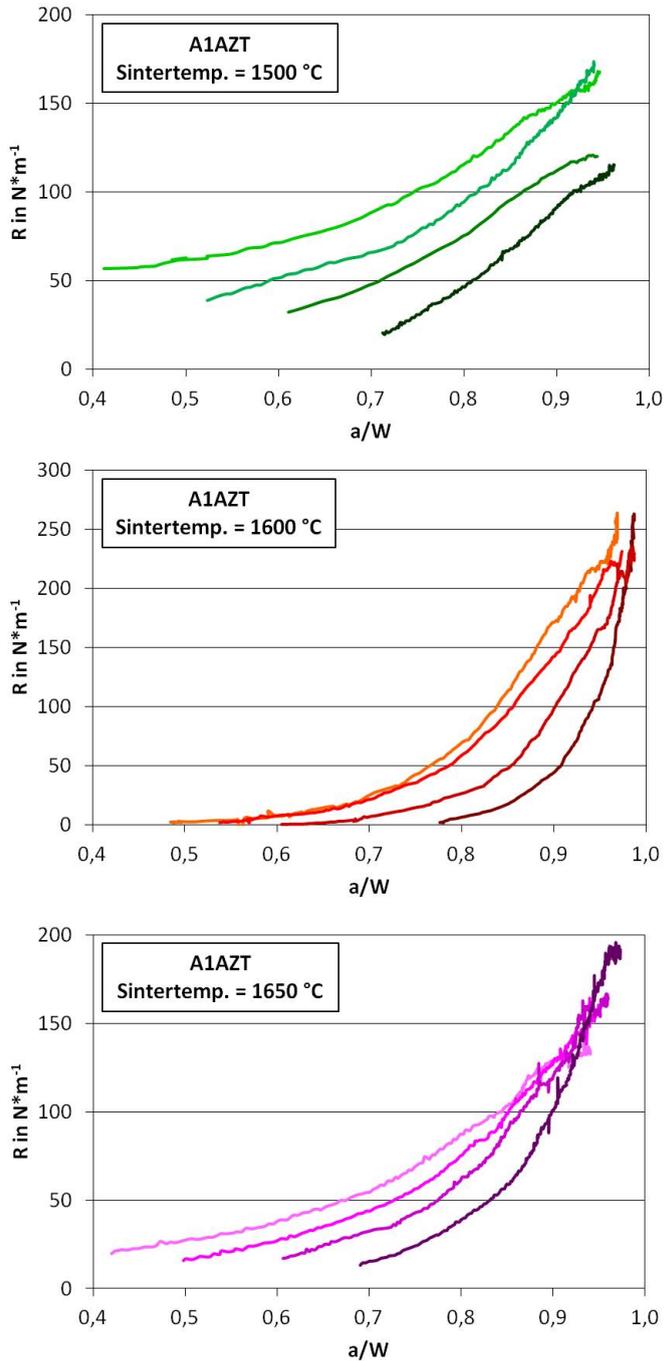


Abbildung 76: R-Kurven im Keilsplattversuch (Probenabmessung: $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$) für die drei A1AZT-Varianten in Abhängigkeit der nominellen Kerbtiefe a_n/W .

Die dargestellten Kurven lassen den Schluss zu, dass zum Erreichen eines Plateauwerts größere Proben notwendig sind. Die Abnahme der Rissinitiierungsenergie mit steigender Anfangskerbtiefe (8, 10, 12 und 14 mm) für A1AZT-1500 weist nach Sakai [38] auf die Ausbildung einer vorderen Prozesszone hin (vgl. Kapitel 2.2.2).

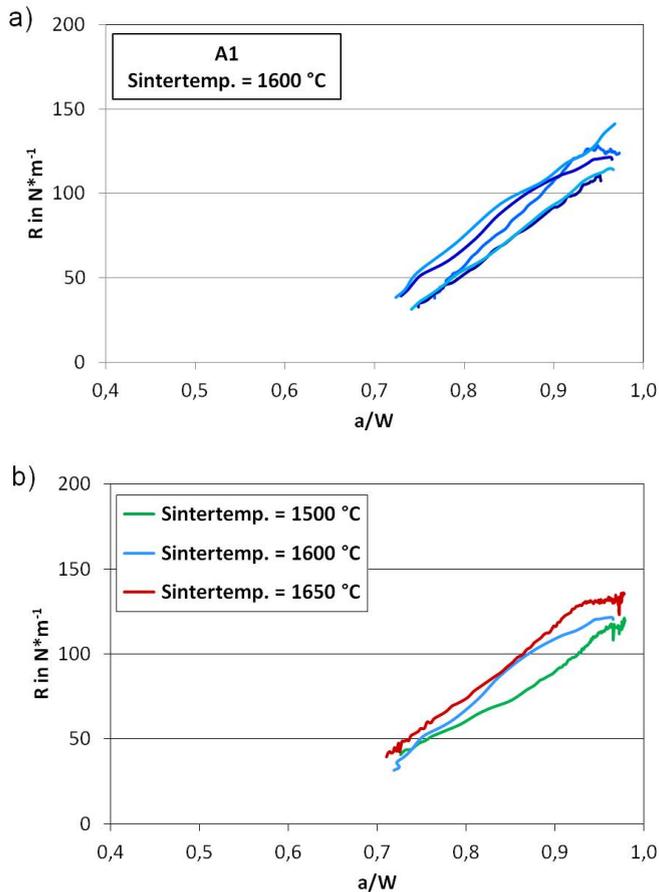


Abbildung 77: R-Kurven im Keilspaltversuch (Probenabmessung: $20 \times 20 \times 20\text{ mm}^3$) für a) A1-1600 und b) die drei A1-Varianten im Vergleich mit der nominellen Kerbtiefe $a_0/W = 0,7$.

Die A1-Materialien wurden bei einer Kerbtiefe von $a_0/W = 0,7$ getestet. Es ist ein Anstieg des Risswiderstands mit der Risslänge zu beobachten (Abbildung 77). Ein Plateauwert wird jedoch nicht erreicht. Wie bereits bei den Kraft-Kerböffnungs-Kurven

beobachtet, unterscheiden sich die bei unterschiedlichen Temperaturen gesinterten Materialien kaum.

Die Ergebnisse von größeren, in späteren Keilspalt- und Kompaktzugversuchen getesteten Proben zeigen für A1 1600 (Abbildung 78) und A1AZT 1500 (Abbildung 79) den erwarteten Übergang in einen Plateauwert.

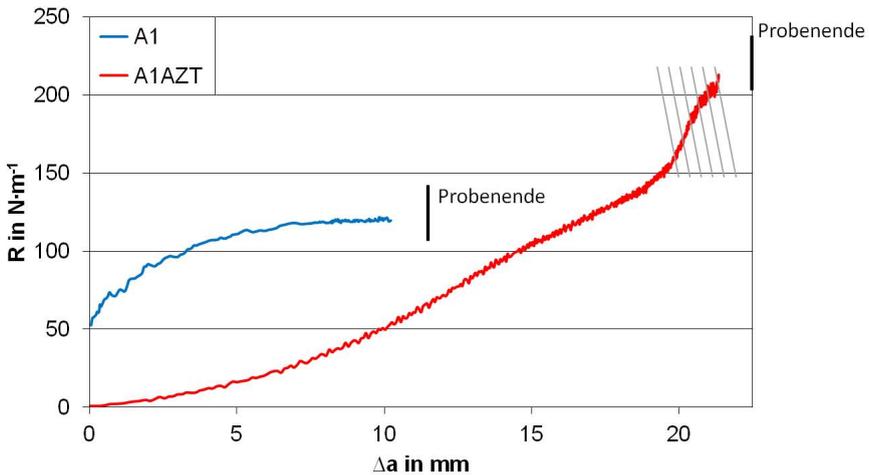


Abbildung 78: R-Kurven in Abhängigkeit der Risslängen im CT-Versuch für A1-1600 (Kerbtiefe $a_0/W = 0.7$) und für A1AZT-1600 ($a_0/W = 0.4$). Der Anstieg im schraffierten Bereich ist auf Geometrieeffekte zurückzuführen.

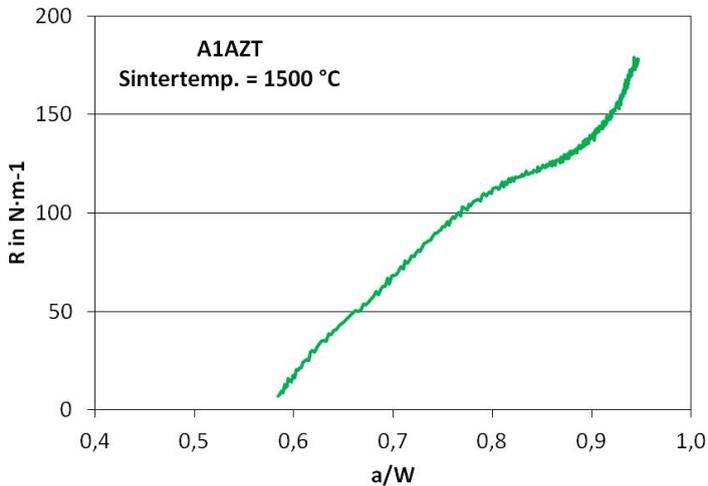


Abbildung 79: R-Kurve aus dem CT-Versuch an A1AZT-1500 ausgehend von einer Kerbtiefe $a_0/W = 0.56$.

Für A1AZT 1600 wurde jedoch trotz der größeren Probenabmessungen anscheinend die maximale Ausdehnung der Wechselwirkungszone noch nicht erreicht, weshalb die R-Kurve mit zunehmender Risslänge bis zum Versuchsende ansteigt (Abbildung 78). Der letzte starke Anstieg kurz vor Erreichen des Probenendes ist auf Geometrieeffekte durch die bei großem Rissfortschritt großen Kerböffnungen [13, 33] zurückzuführen, bei denen kleine Messfehler der Risstiefe oder der Aufweitung bereits große Auswirkungen auf die Berechnungen haben. Die verwendeten Compliance-Beziehung befinden sich außerdem für $a/W > 0.9$ am Rande ihres Gültigkeitsbereichs. Die ansteigenden R-Kurven von A1AZT-1600 könnten einerseits ein Artefakt einer weiterhin zu kleinen Probengeometrie sein. Andererseits wurde ein exponentiell ansteigendes R-Kurven-Verhalten von White & Bradt für faserverstärkte CVI-SiC Werkstoffe beschrieben (siehe Kapitel 2.2.2) [38]. In A1AZT-1600 wirken die großen Al_2O_3 -Körner nach Rissbeginn offenbar ähnlich wie die Fasern in Faserverbundkeramik rissverstärkend, und werden bei Rissfortschritt nur langsam aus der Matrix gelöst (vgl. Abbildung 73).

Um diese Hypothese zum Einfluss von Wechselwirkungen auf den Risswiderstand zu untersuchen, wurde ein CT-Versuch an einer A1AZT-1500 Probe, bei der ein Übergang zum Plateau beobachtet worden war, nach einem vorher festgelegten Rissfortschritt von ~10 Millimetern abgebrochen und die Probe ausgebaut. Die Kerbe wurde bis zur Risspitze vertieft, und der Versuch fortgesetzt. Durch das Nachkerben wurden Rissflankenwechselwirkungen hinter der Risspitze unterbunden. Die Risswiderstandskurve beginnt dann bei einem höheren a_0/W , jedoch vom gleichen Startwert für $R \approx 7$ und steigt erneut an (Abbildung 80). Dies zeigt, dass die ansteigende R-Kurve von A1AZT vor allem durch Prozesse hinter der Risspitze verursacht wird. Wie in Kapitel 2.2.2.1 dargestellt, sind dies insbesondere Rissflankenwechselwirkungen wie Kornbrücken und Reibung, die den Rissfortschritt behindern. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit den im REM beobachteten Mechanismen (vgl. Abbildung 73). Die nach den Kurvenverläufen in Abbildung 76a zunächst vermutete Ausbildung einer vorderen Prozesszone spielt demnach höchstens eine untergeord-

nete Rolle. Um den Einfluss der Kerbtiefe zu erfassen, sind weitere Versuche mit größeren Proben und verschiedenen Kerbtiefen notwendig.

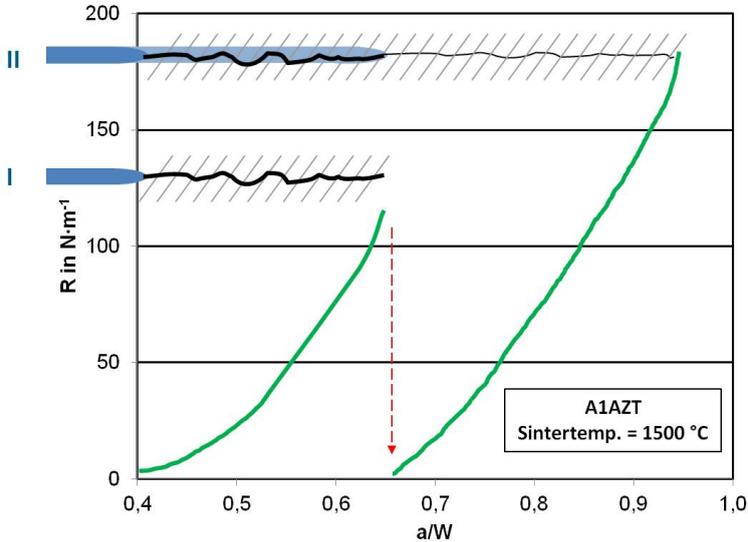


Abbildung 80: R-Kurve für A1AZT-1500 mit einer Startkerbe $a_0/W = 0.4$. Nach Rissverlängerung wurde bis zur Rissspitze nachgekerbt ($a/W = 0.67$) und der Versuch fortgesetzt.

Zusammenfassend lässt sich der R-Kurvenverlauf von A1 auf Rissflankenwechselwirkungen, hauptsächlich Reibung zwischen den unebenen Rissflanken, zurückführen. Für ausreichend große Proben (CT) geht die R-Kurve hier in den zu erwartenden Plateauwert über.

Für A1AZT konnte, insbesondere über das Nachkerbexperiment, gezeigt werden, dass die Hauptprozesse, die den Risswiderstand erhöhen, hinter der Rissspitze stattfinden. Es handelt sich dabei um in den REM-Untersuchungen beobachtete Rissablenkungen, Kornbrücken und Reibung der Rissflanken (Kapitel 5.1.3). Aufgrund der im Vergleich zu A1 deutlich größeren Kerböffnung und des damit verbundenen größeren Biegemoments werden der Rissverlauf, und damit auch die R-Kurven, durch das Probenende beeinflusst.

Die Ergebnisse zeigen, dass für die grobkörnigen Feuerfestwerkstoffe bei Verwendung kleiner Proben Randeffekte eine große Rolle spielen. Daher ist die von Rieder

vorgeschlagene große KST-Probengeometrie (Kapitel 2.4) bei der Ermittlung kompletter R-Kurven unabdingbar. Der hier vorgestellte Versuch ermöglicht jedoch aufgrund der in-situ Beobachtungsmöglichkeit im REM eine detaillierte Analyse der Wechselwirkung von Rissausbreitung und Gefüge.

5.1.5 Bruchenergie γ_{wof}

Da, wie in Gleichung 2.11 dargestellt, die Bruchenergie γ_{wof} und das R-Kurven-Verhalten miteinander verknüpft sind, hängt auch die Bruchenergie von der Probengröße ab. Dies wird durch Abbildung 81 bestätigt. Für A1AZT-1600 ist, bei gleicher Rissbreite, mit zunehmender Bruchfläche fast eine Verdoppelung der Bruchenergie festzustellen, wohingegen dieser Effekt bei A1-1600 weniger deutlich ausfällt. Der CT-Versuch an A1-1600 zeigt jedoch, dass der Plateauwert der R-Kurve bei einer Bruchfläche der CT-Probe von $\sim 230 \text{ mm}^2$ erreicht wird, wohingegen für die A1AZT-Materialien selbst bei einer Bruchfläche von $\sim 450 \text{ mm}^2$ noch kein Plateauwert auftritt.

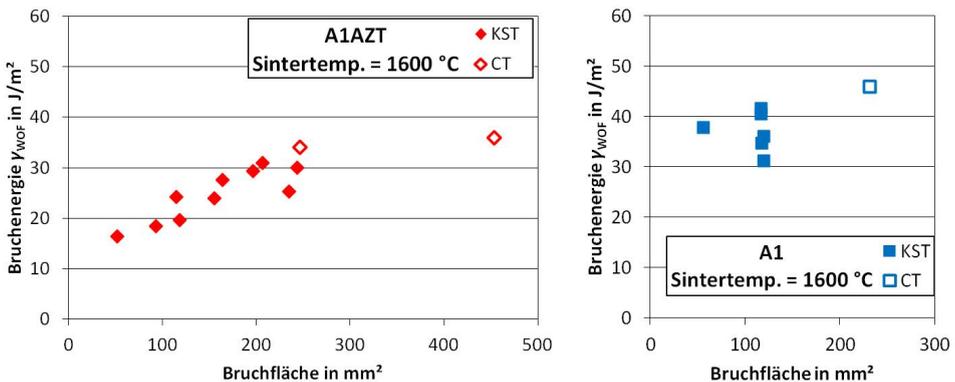


Abbildung 81: Abhängigkeit der Bruchenergie von der Bruchfläche für A1AZT-1600 und A1-1600.

Dass die Bruchenergie von der Bruchfläche abhängt, bestätigen auch die Ergebnisse von Rieder für grobkörnige, industrielle Feuerfestwerkstoffe [46]. Die von Rieder vorgeschlagene weitere Vergrößerung der Proben bis zum Erreichen eines Plateauwerts der Bruchenergie ist für die praktische Anwendung nur bedingt zielführend,

da die untersuchten A1AZT-Materialien für Bauteile mit Dicken bis zu 10 mm vorgesehen sind. Daher ist insbesondere die Bruchenergie für kleine Probengeometrien und kurze Risslängen von Interesse. Die in KST- und CT-Test (Probenanzahl siehe Kapitel 4, Tabelle 13) bestimmten Bruchenergien γ_{WOF} sind in Tabelle 20 aufgeführt.

5.1.6 Thermoschockwiderstandsparameter R''''

Zur Bestimmung des Thermoschockwiderstandsparameters R'''' sind nach Gleichung 2-20 der Elastizitätsmodul E , die Bruchspannung σ und die Bruchenergie γ_{WOF} notwendig.

Die entsprechend der Ausführungen in den vorigen Abschnitten ermittelten Werte sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Der Einfluss der Unterschiede der an kleinen (KST: $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$) und großen Proben (CT: $40 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$) ermittelten Bruchenergie ist ebenfalls dargestellt. Die für große Proben ermittelten R'''' -Werte sind aufgrund der höheren Bruchenergie geringfügig höher. Nach den vorliegenden Ergebnissen sollte A1AZT-1650 die beste Thermoschockbeständigkeit aufweisen, während sich die zu erwartende schlechte Thermoschockbeständigkeit von Aluminiumoxid in den niedrigen R'''' -Werten von A1 widerspiegelt. Die Bruchenergien sind hierfür nicht ausschlaggebend, sondern der große Unterschied der Bruchspannungen, die quadratisch in die Berechnung eingeht (vgl. Gleichung 2-20).

Tabelle 20: Thermoschockparameter R'''' in Abhängigkeit der Probengeometrie. (KST = Keilspalttest, CT = Kompaktzugversuch).

Probe	Sinter-temp.	E	σ	γ_{WOF} (KST)	R'''' (KST)	γ_{WOF} (CT)	R'''' (CT)
	°C	GPa	MPa	N/m	mm	N/m	mm
	1500	169 ± 2	81 ± 1	40 ± 3	1.0 ± 0.1		
A1	1600	166 ± 2	88 ± 8	37 ± 4	0.8 ± 0.1	46	1.0 ± 0.2
	1650	189 ± 7	61 ± 13	43	2.5 ± 1		
	1500	84 ± 3	21 ± 1	42 ± 8	8 ± 2	44 ± 2	8 ± 0.1
A1AZT	1600	68 ± 11	14.9 ± 0.4	27 ± 3	8 ± 3	35 ± 2	11 ± 2
	1650	77 ± 4	14 ± 1	33 ± 5	13 ± 2		

Im Vergleich zu industriellen Feuerfestwerkstoffen (vgl. Kapitel 2.1) liegen die R''' -Werte der A1AZT-Materialien im unteren Bereich. Da aus den R-Kurven geschlossen werden kann, dass die Wechselwirkungszone noch nicht vollständig ausgebildet ist wenn der Riss das Probenende erreicht, wird der ermittelte R''' -Wert für A1AZT bei den hier durchgeführten Untersuchungen möglicherweise unterschätzt.

Dass A1AZT-1650 die beste Thermoschockbeständigkeit der hier untersuchten Al_2O_3 -basierten Werkstoffe aufweist, bestätigt die Ergebnisse der Thermoschockversuche von Aneziris und Dudczig, die für AZT-1650 den geringsten Festigkeitsverlust nach Abschreckthermoschocktests in Wasser feststellten (vgl. Kapitel 2.1.1) [6, 25].

5.2 MgO-C Proben

An den MgO-C Proben der TU Bergakademie Freiberg wurden keine mechanischen Tests durchgeführt, da aufgrund der maximalen Korngröße von 4 mm bei den verfügbaren Probengeometrien mit den vorhandenen Testmethoden keine materialspezifischen Kennwerte bestimmt werden konnten (Größeneffekt). Daher fokussierten sich die Untersuchungen auf Thermoschocktests unter Verwendung der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 (vgl. Kapitel 4.2).

5.2.1 Gefüge

Die Mikrostrukturen der untersuchten Materialien sind in Abbildung 82 und 83 dargestellt. Große MgO-Körner sind von einer Matrix aus feinen MgO-Körnern und Graphit umgeben. Die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen zeigen keine Unterschiede in der Mikrostruktur. Einzig die Additivvariante BT weist teilweise Risse zwischen den MgO-Körnern und der Matrix auf, die auch als makroskopische Risse im Anlieferzustand sichtbar waren.

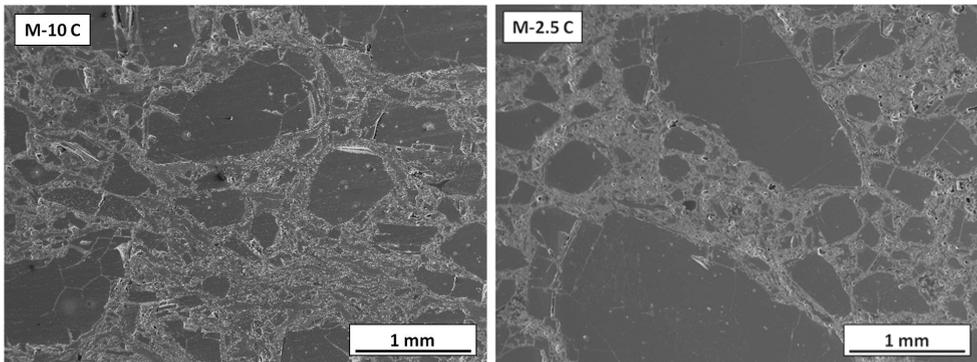


Abbildung 82: REM-Bilder der Materialien M-10C und M-2.5C im Ausgangszustand.

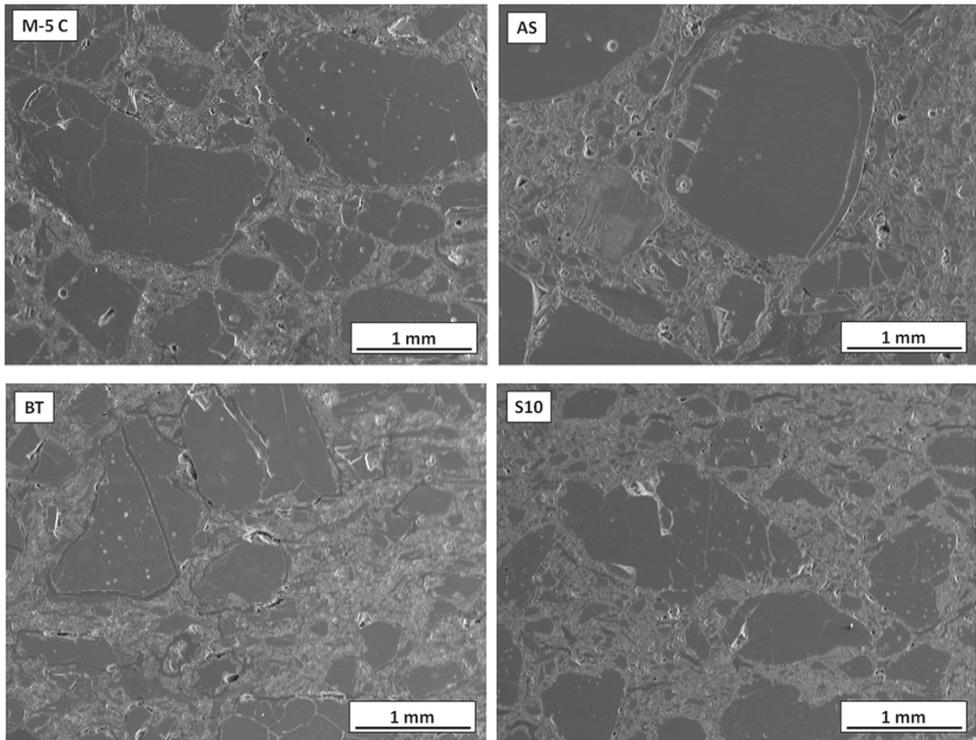


Abbildung 83: REM-Bilder der Materialien MgO-5C, AS, BT und S10 im Ausgangszustand.

5.2.2 Simulation der Thermoschocks

Die Auswahl der Thermoschockdauer erfolgte auf der Grundlage von FEM-Berechnungen (siehe Kapitel 4.2.2). Die für MgO-C zugrundegelegten Materialdaten sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Materialkennwerte für MgO-C mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten [2].

C-Gehalt	Dichte g/cm ³	spezifische Wärme kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	Wärmeleitfähigkeit W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	
			500°C	1000°C
5	3.05	1.33	6	5
10	2.95	1.36	11	9
14	2.88	1.38	14	12

Der simulierte zeitliche Oberflächentemperaturverlauf für einen Thermoschock von 50 ms ist in Abbildung 84 dargestellt. Abbildung 85 zeigt die simulierte Temperaturverteilung und die zeitliche Entwicklung der Temperaturverteilung in der Probe. Demnach wird die Probe einem Thermoschock von $\Delta T = 1675^\circ\text{C}$ ausgesetzt. Die Wärmefront breitet sich nach dem Thermoschock kontinuierlich in der Probe aus.

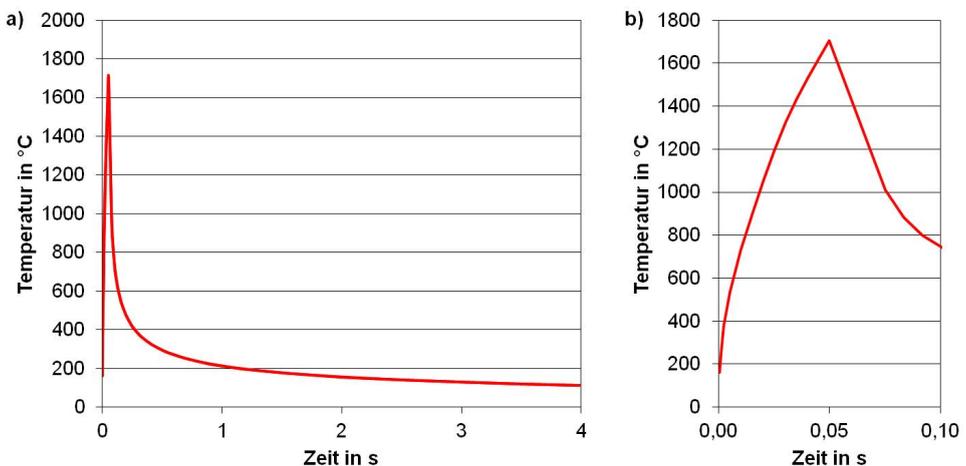


Abbildung 84: Simulierter Temperaturverlauf für M-10C an der Oberfläche für eine Thermoschockdauer von 50 ms und eine absorbierte Leistungsdichte von 42 MW/m² [93].

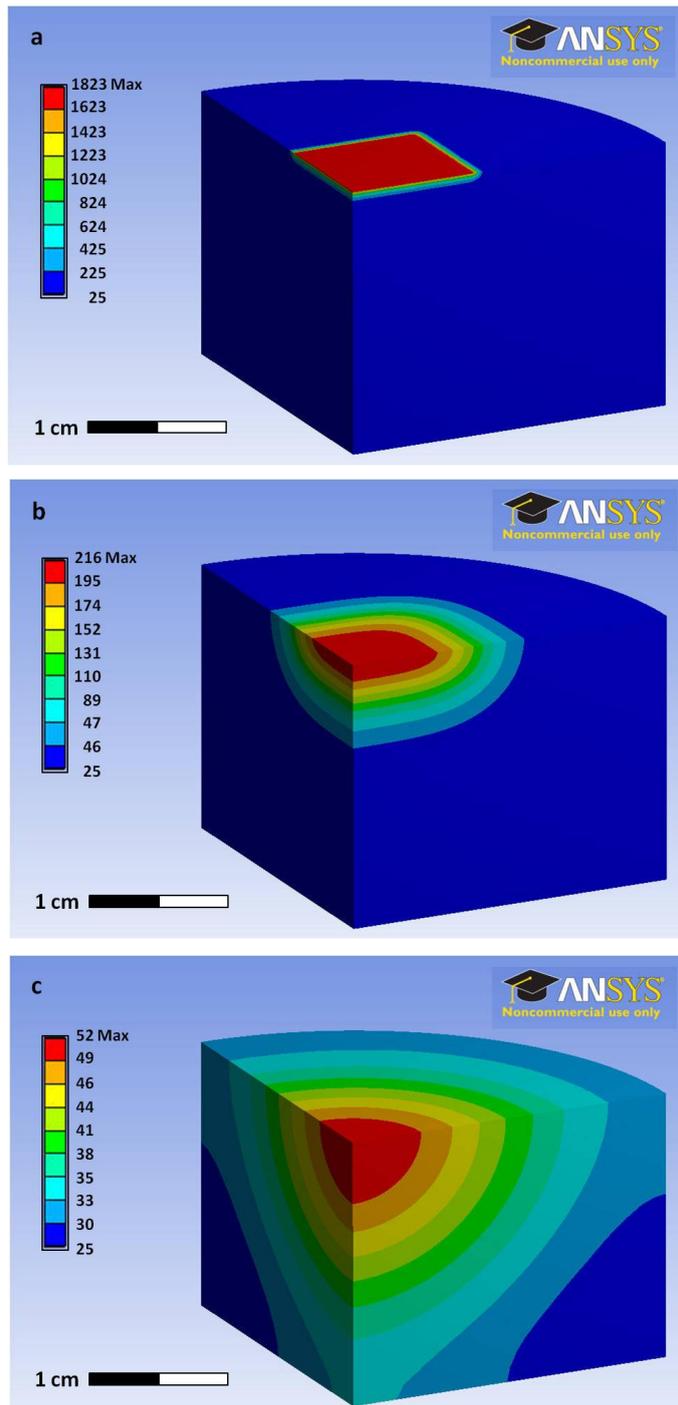


Abbildung 85: Simulierte Temperaturverteilung und zeitliche Entwicklung nach a) einem Thermoschock von 50 ms bei einer absorbierten Leistungsdichte von 42 MW/m^2 , b) nach 1 s Pausenzeit und c) nach 10 s Pausenzeit [93].

5.2.3 Schädigungsmechanismus

Zunächst wurden nur Thermoschocktests an MgO-C mit 10 Gew.-% Kohlenstoff (M-10C) durchgeführt. Für kurze Thermoschockdauern < 25 ms wurde keine sichtbare Schädigung beobachtet. Erst bei einer Thermoschockdauer von 25 ms und 100 Zyklen wurde eine Schädigung der Oberfläche festgestellt. Die Thermoschockdauer wurde auf 50, 100, 200, 300 und 500 ms erhöht. Bereits während der Tests konnte bei derart langen Thermoschockzeiten beobachtet werden, dass Partikel aus der Probe herausgeschleudert wurden (Abbildung 86). Diese Partikelerosion führte zur Ausbildung von Erosionskratern (Abbildung 87). Mit steigender Thermoschockdauer nehmen der Materialabtrag und damit die Tiefe der Erosionskrater zu.

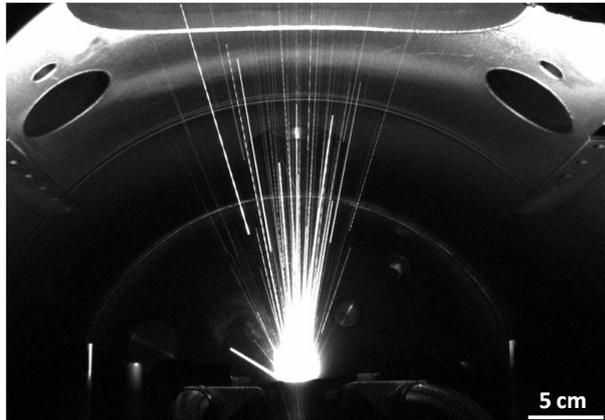


Abbildung 86: Blick in die Probenkammer: Partikelerosion bei einer M-10C-Probe (10 Gew.-% Kohlenstoff), aufgenommen mit einer CCD-Kamera.



Abbildung 87: Erosionskrater nach jeweils 100 Zyklen mit einer Pausenzeit von 2 s und einer absorbierten Leistungsdichte von 42 MW/m^2 für M-10C. a) Thermoschockdauer von 50 ms und b) 200 ms.

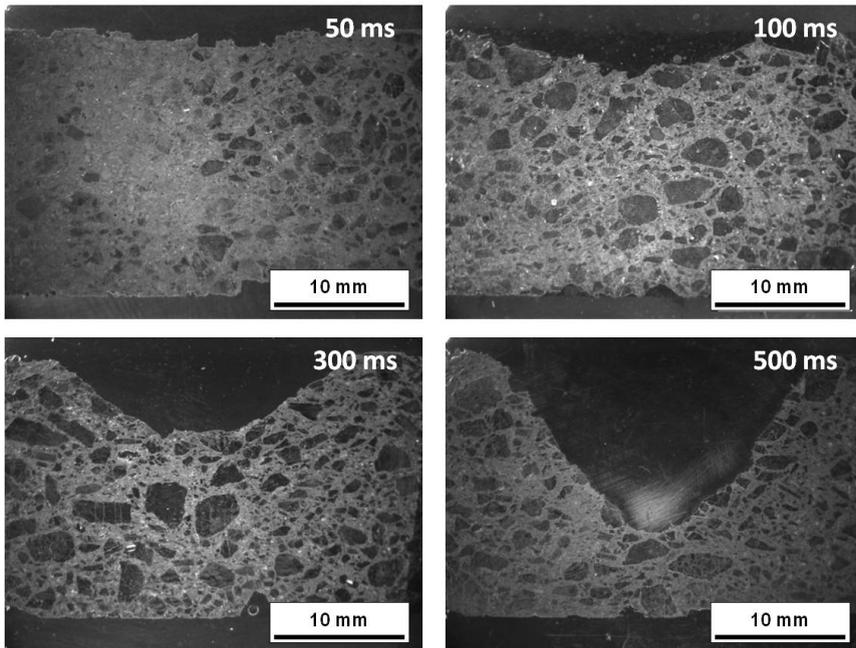


Abbildung 88: Entwicklung des Erosionskraters in Abhängigkeit der Thermoschockdauer (100 Zyklen, Pausenzeit 2 s, absorbierte Leistungsdichte 42 MW/m^2) für M-10C (Stereomikroskop Olympus SZH 10).

In Abbildung 88 ist die Entwicklung der Erosionskrater mit steigender Thermoschockdauer anhand von Querschliffen des M-10C veranschaulicht. Gut erkennbar ist die Zunahme der Erosionskratertiefe mit steigender Thermoschockdauer. Eine REM-Untersuchung bestätigte, dass die MgO-Körner durch den Thermoschock aus der Matrix herausgelöst werden (Abbildung 89). Große MgO-Kornagglomerate brechen an Korngrenzen auseinander. Bei keiner der untersuchten M-10C-Proben wurde die Bildung einer Schmelze festgestellt. Die Schädigung lässt sich auf die große thermische Dehnung des MgO zurückführen, die zur Ausbildung von Spannungen zwischen MgO-Körnern und der Matrix bzw. innerhalb eines Kornagglomerats führt. Aufgrund dieser Spannungen kommt es zur Ausbildung von Rissen und zur Erosion der MgO-Körner.

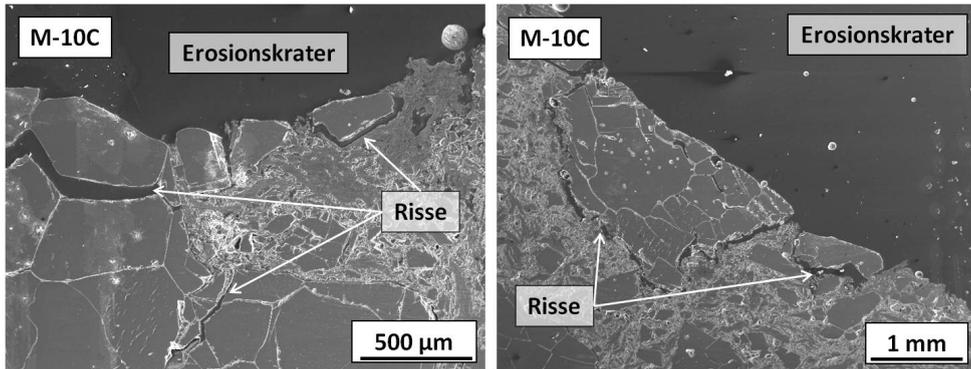


Abbildung 89: REM-Untersuchung der Erosion in M-10C nach 100 Zyklen mit einer absorbierten Leistungsdichte von 42 MW/m² und 2 s Pausenzeit für eine Thermoschockdauer von 100 ms (links) und 200 ms (rechts).

An den kohlenstoffreduzierten und additivhaltigen MgO-C-Materialien wurden Thermoschockbelastungen mit 100 Zyklen, Pausenzeiten von 4 s und Thermoschockdauern von 25, 50, 100 und 200 ms durchgeführt. Das beobachtete Schädigungsverhalten entspricht dem des M-10 C.

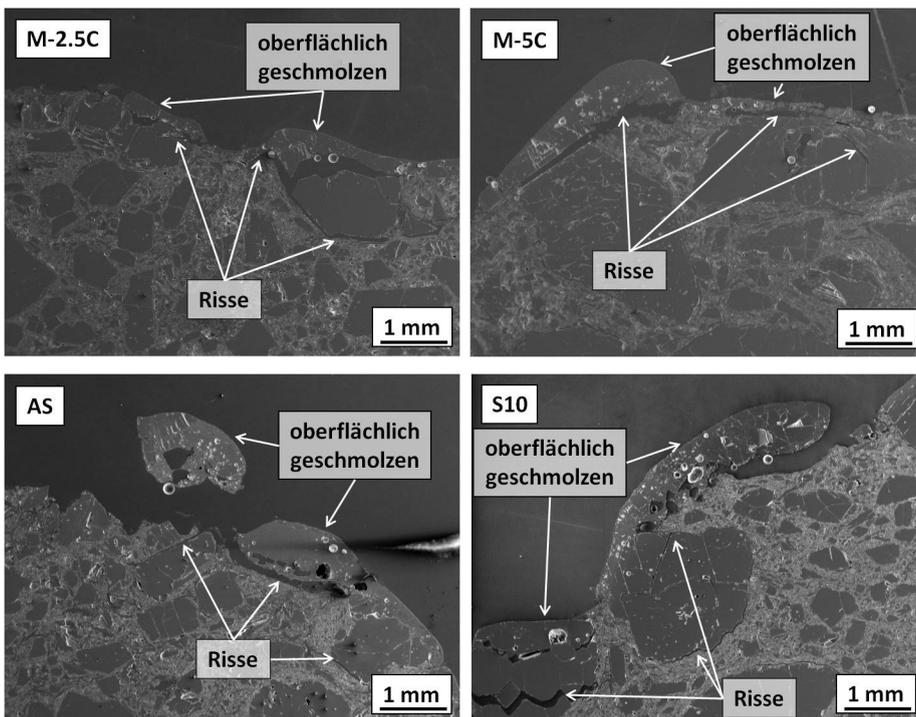


Abbildung 90: REM-Untersuchung der Erosion in M-2.5C, M-5C, AS und S10 (Thermoschockdauer 100 ms, 100 Zyklen, 4 s Pausenzeit, abs. Leistungsdichte 42 MW/m²).

Es wurde jedoch zusätzlich das oberflächennahe Aufschmelzen von MgO-C-Körnern beobachtet. Dies ist in Abbildung 90 dargestellt. Aufgrund der niedrigeren Kohlenstoffgehalte und der daraus resultierenden geringeren Wärmeleitfähigkeit kam es zu lokalen Temperaturüberhöhungen, die ein Anschmelzen einzelner, nicht mehr fest mit der Matrix verbundener MgO-Körner zur Folge hatten.

5.2.4 Temperaturbestimmung

Ein Vergleich der gemessenen mit den simulierten Temperaturen ergab erhebliche Abweichungen (Tabelle 22). Es wurde keine Abhängigkeit der Temperaturmessung von den untersuchten MgO-C-Materialien festgestellt. Insbesondere bei kurzen Thermoschockdauern liegt die simulierte Temperatur weit unter der gemessenen Temperatur. Die starke Erosion, und damit die Schaffung neuer, kälterer Oberfläche, die bei langen Thermoschocks (200 ms) beobachtet wurde, konnte im Modell nicht berücksichtigt werden. Die in der Simulation berechneten Temperaturen lagen daher bei 200 ms Thermoschockdauer höher als die gemessenen.

Tabelle 22: Vergleich der gemessenen und simulierten [99] maximalen Temperaturen am Ende eines Thermoschocks für MgO-C.

Thermoschockdauer in ms	gemessene Temperatur in °C	simulierte Temperatur in °C
25	2330 ± 90	1201
50	2530 ± 150	1705
100	2810 ± 110	2371
200	2960 ± 80	3149

Um die Simulation der Temperatur und die gemessene Temperatur zu vergleichen, wurde eine Probe mit einem Thermoelement Typ K (Durchmesser 0.5 mm) in einer mittigen Bohrung 10 mm unter der belasteten Oberfläche verwendet. Es wurde eine Thermoschockdauer von 50 ms untersucht. Betrachtet wird die Probe nach zuvor durchgeführten Thermoschocks, die dementsprechend bereits auf eine Basistemperatur von 236°C erhitzt worden war. Abbildung 91 zeigt den simulierten und den gemessenen Temperaturverlauf an der Oberfläche. Deutlich wird dabei der zuvor erwähnte Unterschied der maximalen Temperatur. Dem großen Unterschied zwischen

Simulation und Versuch bei der Oberflächentemperatur steht eine gute Übereinstimmung des Temperaturverlaufs am Thermoelement in der Mitte der Probe (10 mm unterhalb der Oberfläche) mit maximal 4°C Abweichung gegenüber (Abbildung 92).

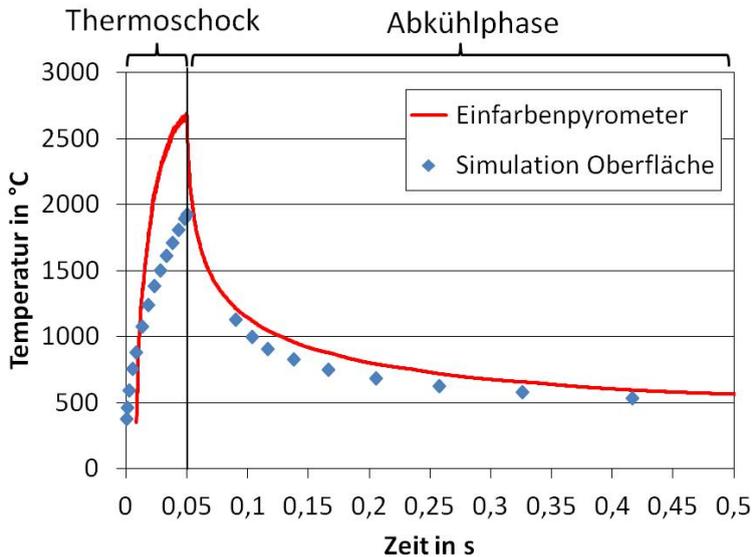


Abbildung 91: Vergleich des simulierten [99] und gemessenen Temperaturverlaufs an der Oberfläche für eine Thermoschockdauer von 50 ms und eine absorbierte Leistungsdichte von 42 MW/m².

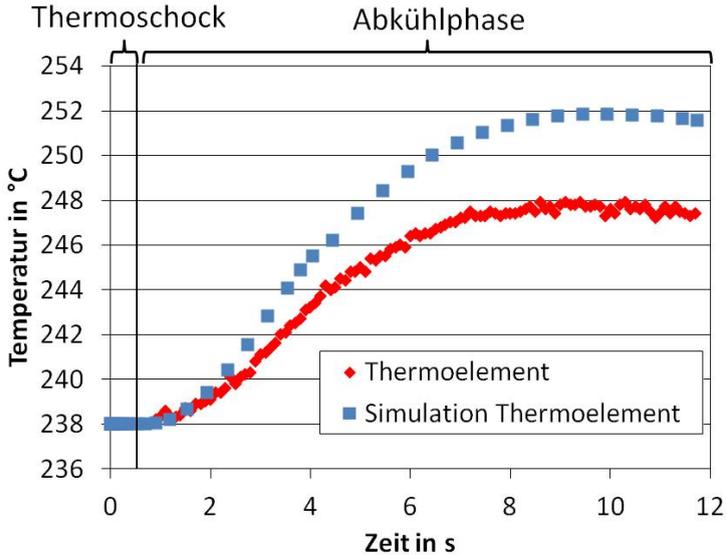


Abbildung 92: Vergleich des simulierten [99] und gemessenen Temperaturverlaufs 10 mm unterhalb der Probenmitte nach einem 50 ms Thermoschock mit einer absorbierten Leistungsdichte von 42 MW/m^2 .

Die Unterschiede bei den Temperaturverläufen können folgende Ursachen haben:

- Die lokale Schädigung der Oberfläche wird im Modell nicht adäquat erfasst.
- Lokale Oberflächeneffekte stören die Temperaturmessung mit dem Einfarbenpyrometer.
- Die lokale Zusammensetzung wird nicht ausreichend durch die Werkstoffkenndaten des Gesamtsystems wiedergegeben.
- Die Werkstoffdaten als Eingangsgrößen der Simulation sind nur bis 1000°C bekannt.
- Die Emissivität der Oberfläche verändert sich während des Versuchs im Vergleich zur Kalibrierung.

Um die genaue Ursache abgrenzen zu können, sind Versuche mit veränderten Parametern notwendig, z.B. reduzierte Leistungsdichte, veränderte Strahlfigur oder ein Vergleich von polierten und unpolierten Probenoberflächen.

5.2.5 Quantifizierung der Schädigung

Um die Schädigung in Abhängigkeit der Zyklendauer zu quantifizieren, wurde zunächst die maximale Tiefe der Erosionskrater vermessen (Abbildung 93). Dabei wurde auch der Einfluss der Pausenzeit von 2 s und 4 s verglichen. Bei einer Thermoschockdauer von 50 ms und einer Pausenzeit von 2 s kühlte die Probe auf 155°C ab, wohingegen sie bei einer Pausenzeit von 4 s auf 110°C abkühlte. Die Temperaturdifferenz, die durch den Thermoschock aufgebracht wird, ist bei kürzerer Pausenzeit dementsprechend kleiner. Dennoch konnten keine signifikanten Unterschiede der Schädigung für verschiedene Pausenzeiten festgestellt werden. Mit steigender Thermoschockdauer nahm die Schädigung bei beiden Pausenzeiten zu.

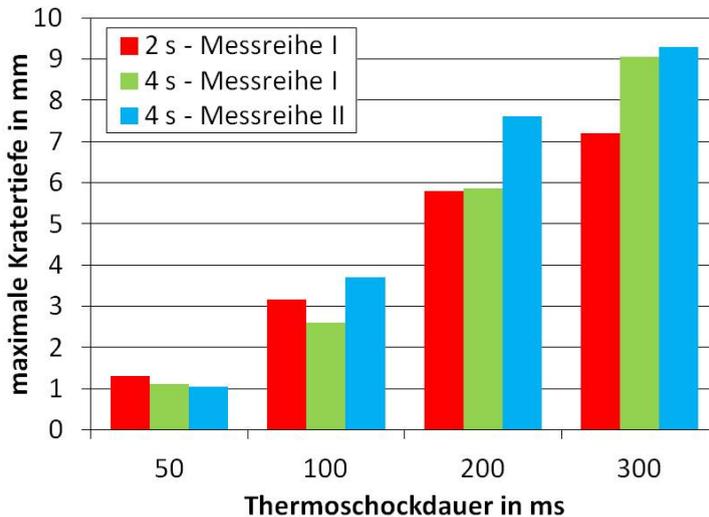


Abbildung 93: Kratertiefe in Abhängigkeit der Thermoschockdauer (je 100 Zyklen) mit Pausenzeiten von 2 und 4 Sekunden an M-10C mit einer absorbierten Leistungsdichte von 42 MW/m².

Bei der nachfolgenden Messreihe wurde zusätzlich zur Tiefe der Erosionskrater der Gewichtsverlust der Proben bestimmt. Die Abhängigkeit des Gewichtsverlusts von der Thermoschockdauer für 100 Thermoschockzyklen bei M-10C ist in Abbildung 94 dargestellt. Die Zunahme der Schädigung in Abhängigkeit der Thermoschockdauer, die bei der Vermessung der Erosionskratertiefen zu beobachten war, ist auch hier

klar zu erkennen. Jedoch lässt sich die Schädigung über den Gewichtsverlust genauer quantifizieren, da der Gewichtsverlust den gesamten Materialabtrag erfasst und nicht nur den Bereich der größten Schädigung.

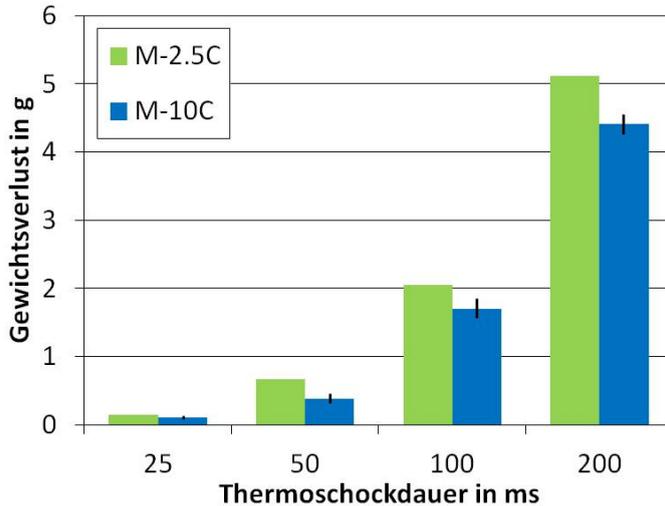


Abbildung 94: Abhängigkeit des Gewichtsverlusts von der Thermoschockdauer (je 100 Zyklen, 4 s Pausenzeit) und dem C-Gehalt für M-2.5C und M-10C bei einer absorbierten Leistungsdichte von 42 MW/m^2 .

In Abbildung 94 ist auch der Vergleich von M-10C zu M-2.5C dargestellt. Die Schädigung ist bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten höher, da aufgrund der geringeren thermischen Leitfähigkeit im Vergleich zu M-10C steilere Temperaturgradienten und dadurch höhere thermisch induzierte Spannungen auftreten. Dies führt zu verstärkter Schädigung und damit Erosion.

Zur Analyse des Schädigungsfortschritts mit zunehmender Zyklenzahl wurden Versuche mit 1, 10 und 100 Zyklen durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen ein Ansteigen des Gewichtsverlusts mit der Anzahl der Thermoschocks (Abbildung 95). Der durchschnittliche Gewichtsverlust nimmt von 95 mg/Schuss für einen Einzelthermoschock auf 58 mg/Schuss für 10 Thermoschocks und 44 mg/Schuss für 100 Thermoschocks ab. Von Linke et al. wurde eine Abnahme des Gewichtsverlusts pro Thermoschock bei mehrfachen Thermoschock im Vergleich zu Einzelthermoschocks

für kohlenstoffhaltige Werkstoffe wie SiC und Graphit beschrieben [100]. Dieser Effekt lässt sich auf die erosionsbedingte Veränderung der Probenoberfläche zurückführen, wodurch die absorbierte Leistungsdichte im Vergleich zum theoretisch berechneten Wert für eine glatte Oberfläche abnimmt.

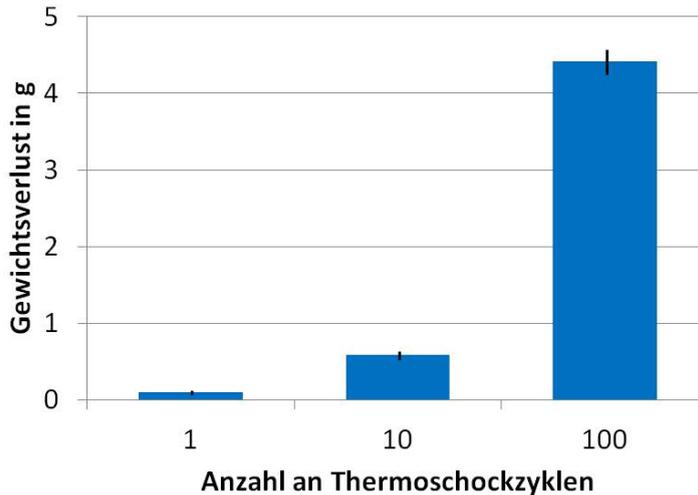


Abbildung 95: Abhängigkeit des Gewichtsverlusts von der Anzahl der Thermoschockzyklen (4 s Pausenzeit) für M-10C bei einer Thermoschockdauer von 200 ms bei einer absorbierten Leistungsdichte von 42 MW/m^2 .

Der Materialvariante M-5C wurden an der TU Freiberg im Rahmen der Werkstoffentwicklung verschiedene Additive zugegeben (vgl. Kapitel 2.1.2). Für den Ausgangswerkstoff und die neuen Werkstoffe mit Additiven wurden Versuche mit unterschiedlichen Thermoschockdauern durchgeführt. Der Gewichtsverlust nimmt bei allen Varianten erwartungsgemäß mit steigender Thermoschockdauer zu (Abbildung 96). Es war jedoch nicht möglich, den Effekt der Additive klar abzugrenzen, da pro Zusammensetzung und Thermoschockdauer aufgrund der begrenzten Messkapazität nur ein oder zwei Proben getestet werden konnten.

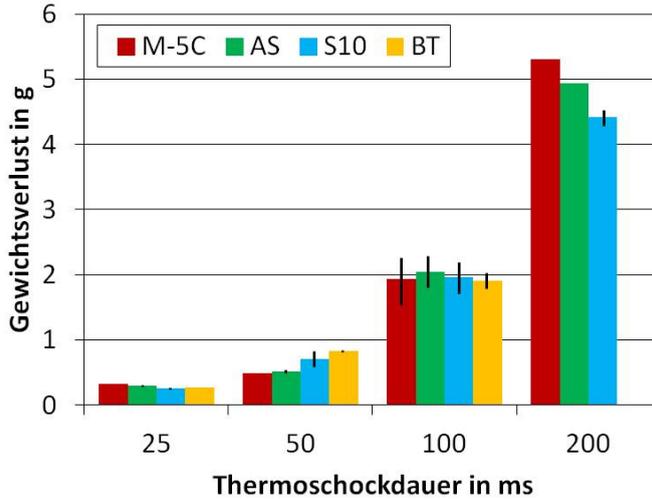


Abbildung 96: Gewichtsverlust nach 100 Zyklen und 4 s Pausenzeit für Proben ohne Additiv (M-5C) und mit Additiven (S10: Spinell, AS: Aluminiumoxidplättchen, BT: Kohlenstoff-Nanoröhrchen) nach Belastung mit verschiedenen Thermoschockdauern und einer absorbierten Leistungsdichte von 42 MW/m^2 (Streubänder sind für Varianten angegeben, an denen zwei Versuche durchgeführt wurden).

Anhand der vorliegenden Ergebnisse konnte keine signifikante Verbesserung durch die Zugabe der Additive festgestellt werden. Die in den Abkühlthermoschocks beobachtete Verbesserung des Thermoschockverhaltens durch die spinellhaltigen und spinellbildenden Additive S10 und AS, die auf die rissüberbrückende Wirkung des Spinells zurückgeführt wurde (vgl. Kapitel 2.1.2), konnte hier nicht beobachtet werden. Beim untersuchten Aufheizthermoschock mittels Elektronenstrahl tritt an der Probenoberfläche ein sehr hoher Wärmefluss auf, der einen steilen, in das Probeninnere hinein abfallenden Temperaturgradienten erzeugt. Dieser führt zu hohen lokalen Druckspannungen an und direkt unter der Oberfläche, die zum Herausbrechen von Körnern führen. Bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten, und dementsprechend niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten, kam es außerdem zum Aufschmelzen einzelner, nicht mehr mit dem Rest der Probe verbundener Körner. Da jedoch nur eine begrenzte Probenanzahl zur Verfügung stand, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Verwendung der nanoskaligen Additive auch eine Verbesserung des Verhaltens im

Aufheizthermoschock zur Folge hat. Folgeuntersuchungen sollten daher mit einer ausreichend großen, statistisch relevanten Probenanzahl durchgeführt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Thermoschockverhalten spröder Werkstoffe und damit auch von Feuerfestkeramiken ergibt sich aus der Interaktion der aufgeprägten Thermospannungen mit den vorhandenen Materialdefekten (Rissen). Bei Überschreiten eines Spannungsgrenzwerts kommt es zu Risswachstum, das einen Festigkeitsabfall zur Folge hat. Um das Thermoschockverhalten neu entwickelter Feuerfestkeramiken zu charakterisieren und damit die Weiterentwicklung zu unterstützen, wurden in der vorliegenden Arbeit etablierte und innovative Testmethoden eingesetzt. Das Rissausbreitungsverhalten wurde im Kompaktzug- und Keilspalttest untersucht. Thermoschockversuche wurden mit der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 durchgeführt.

Zur Kalibrierung des Keilspaltversuchs hinsichtlich des Reibungseinflusses wurde der Kompaktzugversuch eingesetzt. Keilspalt- und Kompaktzugversuch ermöglichten die Bestimmung der Bruchenergien und des Thermoschockparameters R'''' . Die in-situ Beobachtung des Risswachstums und die Berechnung der Risslänge aus der Probencompliance lässt eine alternative Beschreibung des Rissausbreitungsverhaltens über Risswiderstandskurven zu. Sowohl die R'''' -Parameter als auch die R-Kurven bestätigen, dass das neu entwickelte Material A1AZT der TU Bergakademie Freiberg bessere Thermoschockeigenschaften aufweist als das vergleichend untersuchte reine Aluminiumoxid. Die R-Kurven lassen außerdem den Schluss zu, dass die Wechselwirkungszonen für das Material A1AZT in den untersuchten Probengeometrien nicht vollständig ausgebildet wird. Bei größeren Bauteilgeometrien ist eine weitere Erhöhung der Bruchenergien und damit des R'''' -Parameters für A1AZT zu erwarten.

Die mit der Rissausbreitung einhergehenden, energieverzehrenden Prozesse konnten anhand der in-situ Beobachtung des Rissfortschritts im Licht- und Rasterelektronenmikroskop identifiziert werden. Die entsprechenden Wechselwirkungen finden in A1AZT und reinem Al_2O_3 hauptsächlich hinter der Riss Spitze statt. Das bessere Thermoschockverhalten der A1AZT-Materialien ist daher neben dem niedrigeren

Elastizitätsmodul im Ausgangszustand auf den erhöhten Energieverzehr bei Rissausbreitung zurückzuführen.

Die Anwendung des Kompaktzug- und Keilspaltversuchs ist mit den verwendeten Probengeometrien auf Materialien mit einer Korngröße ≤ 1 mm begrenzt, da das beanspruchte Materialvolumen ansonsten zu gering ist. Die Abhängigkeit der bruchmechanischen Kenngrößen von der Probengröße soll im Rahmen anschließender Arbeiten untersucht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten temperaturabhängigen Elastizitätsmoduln weisen für die A1AZT-Materialien auf eine deutliche Anomalie des elastischen Verhaltens bei hohen Temperaturen hin. Um zu prüfen, ob die Ergebnisse der bei Raumtemperatur durchgeführten Versuche trotzdem auch bei erhöhten Temperaturen Gültigkeit haben, sollten in weiterführenden Arbeiten Keilspalttests bei erhöhten Temperaturen erfolgen.

Die durchgeführten Thermoschocktests mit der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 ergaben für kohlenstofffreie Feuerfestkeramiken keine zielführenden Ergebnisse. Neben weiteren Anpassungen der Versuchsparameter stellen Thermoschocks mit einem Laser eine alternative Möglichkeit für zukünftige Tests dar. Für die untersuchten kohlenstoffhaltigen MgO-C Materialien erwies sich der Thermoschockversuch mit der Elektronenstrahlanlage JUDITH 2 hinsichtlich mehrerer Punkte als erfolgreich. Da die Versuche im Vakuum durchgeführt wurden, kam es weder zur Oxidation des Kohlenstoffs noch zur Bildung von Brucit. Dies erlaubte die Analyse des Aufheizthermoschockverhaltens ohne überlagerte chemische Wechselwirkungen zwischen Thermoschockmedium und Probe.

Die Analyse der Thermoschockschädigung erfolgte sowohl quantitativ über den Gewichtsverlust als auch qualitativ über REM-Untersuchungen an Querschliffen durch den geschädigten Bereich. MgO-C Materialien mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten, die in Keilspaltversuchen keine Unterschiede aufweisen, zeigten mit steigendem C-Gehalt aufgrund zunehmender thermischer Leitfähigkeit bessere Thermoschockbeständigkeiten. Ein Einfluss der untersuchten nanoskaligen Additive Spi-

nell, Aluminiumoxidplättchen und Kohlenstoffnanoröhrchen auf das Thermoschockverhalten konnte nicht festgestellt werden. Im Rahmen zukünftiger Arbeiten sollte der Fokus neben einer Untersuchung der Variation von Thermoschockdauer, Zyklenzahl, Leistungsdichte und Pausenzeit auf der verbesserten Kalibrierung der Temperaturmessung in der Elektronenstrahlanlage liegen.

Literaturverzeichnis

1. RHI AG. Zuletzt aufgerufen: 11:29 Uhr, 18.06.2012; Online im Internet: URL: http://www.rhi.at/internet_de/mr_de/photo_archives_channel_de/applications_channel_de/.
2. Routschka, G., *Feuerfeste Werkstoffe*. 2007: Vulkan Verlag.
3. Brachhold, N., *Low carbon content and carbon-free refractory materials with high thermal shock resistance | Thermoschockbeständige feuerfeste Erzeugnisse mit geringerem Kohlenstoffgehalt bzw. kohlenstofffreie Erzeugnisse*. *Keramische Zeitschrift*, 2012. 64(2): S. 109-114.
4. Aneziris, C.G., W. Schaerfl und B. Ullrich, *Microstructure evaluation of Al₂O₃ ceramics with Mg-PSZ- and TiO₂-additions*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. 27(10): S. 3191-3199.
5. Dudczig, S., *Persönliche Mitteilung*, 2012.
6. Aneziris, C.G., S. Dudczig, N. Gerlach, H. Berek und D. Veres, *Thermal Shock Performance of Fine Grained Al₂O₃ Ceramics With TiO₂ and ZrO₂ Additions for Refractory Applications*. *Advanced Engineering Materials*, 2010. 12(6): S. 478-485.
7. Skiera, E., C. Thomser, J. Linke, V. Rongos und C.G. Aneziris, *Thermal shock testing of different carbon bonded MgO-C materials by application of an electron beam test facility*. *Refractories Worldforum*, 2012. 1: S. 125-129.
8. Rongos, V., C.G. Aneziris, H. Berek, E. Skiera und C. Thomser, *Advances of Nanoscaled Additives on the Thermo-mechanical Performance of Al₂O₃-C and MgO-C Refractories*. *Refractories Worldforum*, 2012. 1: S. 91-104.
9. Aneziris, C.G., *FIRE Feuerfest Initiative zur Reduzierung von Emissionen, Leit Antrag für DFG Schwerpunktprogramm 1418*, 2008: Freiberg.
10. Harmuth, H., *Bruchmechanische Charakterisierung grobkeramischer feuerfester Werkstoffe - Bedeutung, Durchführung und Anwendung*. *Cfi-Ceramic Forum International*, 1995. 10(3): S. 27-61.
11. Sakai, M. und R.C. Bradt, *Fracture-Toughness Testing of Brittle Materials*. *International Materials Reviews*, 1993. 38(2): S. 53-78.
12. Mittler, G., R. Klima, B. Alapin und J. Pötschke, *Bestimmung und Verwendung thermomechanischer Kennwerte zur Optimierung feuerfester Konstruktionen*, in *Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12354 N*, 2003: Düsseldorf.
13. Skiera, E., J. Malzbender, J. Monch, S. Dudczig, C.G. Aneziris und R.W. Steinbrech, *Controlled Crack Propagation Experiments with a Novel Alumina-Based Refractory*. *Advanced Engineering Materials*, 2012. 14(4): S. 248-254.
14. Quintela, M.A., T.M.F. Melo, I.G. Lage, J.A. Rodrigues und V.C. Pandolfelli, *Thermal Shock Resistance of Carbon Containing Refractories*. *Interceram Refractories Manual*, 2003: S. 40-44.
15. Thomser, C., E. Skiera, A. Bürger, J. Linke, T. Löwenhoff, A. Schmidt, L. Singheiser und R. Steinbrech *Thermal Shock Testing of Refractory Materials Using an Electron Beam Materials Test Facility*. *Journal of Applied Ceramic Technology*, 2012. DOI: DOI:10.1111/j.1744-7402.2011.02714.x.
16. DIN 51063, *Seegerkegel*. 1972.
17. Elstner, I. und H. Leistner, *Feuerfeste Werkstoffe*, in *Keramik*, R. Telle, Editor 2007, Springer-Verlag: Berlin.

18. Mittler, G., R. Klima, M. Jilko, P. Quirnbach und J. Pötschke, *Bestimmung und Verwendung thermomechanischer Kennwerte zur Optimierung feuerfester Konstruktionen*, in *Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 14068 N*, 2005: Düsseldorf.
19. Ewais, E.M.M., *Carbon based refractories*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004. 112(1310): S. 517-532.
20. Aneziris, C.G., *Persönliche Mitteilung*, 2011.
21. ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database, V., 2005.
22. Bayer, G., *Thermal expansion characteristics and stability of pseudobrookite- type compounds, Me₃O₅*. Journal of the Less Common Metals, 1971. 24(2): S. 129-138.
23. Ohya, Y. und Z. Nakagawa, *Grain-Boundary Microcracking Due to Thermal Expansion Anisotropy in Aluminum Titanate Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. 70(8): S. C184-C186.
24. Virro-Nic, P. und J. Pilling, *Thermal expansion and microstructures of melted Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ ceramics*. Journal of Materials Science Letters, 1994. 13(13): S. 950-954.
25. Dudczig, S., D. Veres, C.G. Aneziris, E. Skiera und R.W. Steinbrech, *Nano- and micrometre additions of SiO₂, ZrO₂ and TiO₂ in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance*. Ceramics International, 2012. 38(3): S. 2011-2019.
26. Gross, D. und T. Seelig, *Bruchmechanik*. 1992, Heidelberg: Springer.
27. Griffith, A.A., *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1921. 221(Series A): S. 163-198.
28. Irwin, G.R., *Fracture*, in *Handbuch der Physik* 1958, Springer-Verlag: Berlin. S. 551-590.
29. Harmuth, H., E.K. Tschegg und W. Zednicek, *Bruchmechanische Charakterisierung heterogener hydraulisch und keramisch gebundenen Werkstoffe aus dem Bereich der Gesteinshüttenkunde*. BHM, 1994. 139. Jg.(11): S. 391-408.
30. Hübner, H. und W. Jillek, *Subcritical Crack Extension and Crack Resistance in Polycrystalline Alumina*. Journal of Materials Science, 1977(12): S. 117-125.
31. Knehans, R. und R. Steinbrech, *Memory Effect of Crack Resistance during Slow Crack-Growth in Notched Al₂O₃ Bend Specimens*. Journal of Materials Science Letters, 1982. 1(8): S. 327-329.
32. Steinbrech, R.W., *R-Curve Behavior of Ceramics*, in *Fracture Mechanics of Ceramics*, R.C. Bradt, et al., Editors. 1990, Plenum Press: New York. S. 187-208.
33. Lutz, E.H., A. Reichl und R.W. Steinbrech, *Size Dependence of the R-Curve of Quasi-Brittle Materials*, in *Fracture Mechanics of Ceramics*, R.C. Bradt, et al., Editors. 1996, Plenum Press: New York.
34. Sakai, M., J.L. Yoshimura, Y. Goto und M. Inagaki, *R-Curve Behavior of a Polycrystalline Graphite: Microcracking and Grain Bridging in the Wake Region*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. 71: S. 609-616.
35. Murakami, Y., *Stress Intensity Factors Handbook*. Vol. 1, 1987, Oxford: Pergamon Press.
36. Saxena, A. und S.J. Hudak, *Review and Extension of Compliance Information for Common Crack Growth Specimens*. International Journal of Fracture, 1978. 14(5): S. 453-468.
37. Sakai, M. und R.C. Bradt, *Graphical methods for determining the nonlinear fracture parameters of silica and graphite refractory composites*, in *Fracture Mechanics of Ceramics*, R.C. Bradt, D.P. Hasselman und F.F. Lange, Editors. 1986, Plenum Press: New York. S. 127-142.

38. Sakai, M., *Fracture Mechanics of Refractory Materials*. Taikabutsu Overseas, 1988. 8(2): S. 4-12.
39. Sakai, M. und R.C. Bradt, *The Crack Growth Resistance of Non-Phase-Transforming Ceramics*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1988. 96(8): S. 801-809.
40. Tan, D.M., K.A. Rieder, H. Harmuth und E.K. Tschegg, *Determination of R-Curves of Ordinary Refractory Ceramics from Measurements of a new Wedge Splitting Test Method*. Cfi-Ceramic Forum International, 1995. 10(3): S. 71-76.
41. Ritchie, R.O., *Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites; role of crack tip shielding*. Materials Science and Engineering, 1988. A103: S. 15-28.
42. Steinbrech, R.W., E. Skiera und J. Malzbender. *Rissausbreitungs- und Thermoschockverhalten keramischer Werkstoffe*. in 2. Freiburger Feuerfestforum. 2011. Freiberg.
43. Sakai, M. und H. Ichikawa, *Work-of-Fracture of Brittle Materials with Microcracking and Crack Bridging*. International Journal of Fracture, 1992. 55(1): S. 65-79.
44. Nakayama, J., *Bending Method for Direct Measurement of Fracture Surface Energy of Brittle Materials*. Japanese Journal of Applied Physics, 1964. 3(7): S. 422-423.
45. Nakayama, J., *Direct Measurement of Fracture Energies of Brittle Heterogeneous Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1965. 48: S. 583-587.
46. Rieder, K.-A., *Bruchmechanismen und Bruchverhalten von heterogenen keramischen Werkstoffen*. Angewandte und Technische Physik, 1993. Diplomarbeit.
47. ASTM Standard E399-81, *Standard Test Method for Plane-strain Fracture Toughness of Metallic Materials*. 1981.
48. Hillemeier, B., *Bruchmechanische Untersuchungen des Rissfortschritts in Zementgebundenen Werkstoffen*. Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, 1976. Dissertation.
49. Sakai, M., K. Urashima und M. Inagaki, *Energy Principle of Elastic-Plastic Fracture and Its Application to the Fracture-Mechanics of a Polycrystalline Graphite*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. 66(12): S. 868-874.
50. Hoagland, R.C., G.T. Hahn und A.R. Rosenfield, *Influence of Microstructure on Fracture Propagation in Rock*. Rock Mechanics, 1973. 5: S. 77-106.
51. Tschegg, E., *Prüfeinrichtung zur Ermittlung von bruchmechanischen Kennwerten sowie hierfür geeignete Prüfkörper*. 1990. Österreichische Patentschrift 390 328 B.
52. Rieder, K., M. Krobath, E. Tschegg und H. Harmuth, *Bruchmechanische Kalt- und Heissprüfung feuerfester grobkeramischer Werkstoffe*. Cfi-Ceramic Forum International, 1995. 10(3): S. 62-70.
53. Tschegg, E., *Lasteinleitungsvorrichtung*. 1994. Österreichische Patentschrift 396 997 B.
54. Tschegg, E.K., *New Equipments for Fracture Tests on Concrete*. Materialprüfung, 1991. 33: S. 338-342.
55. Milella, P.P., C.W. Marschall und A.R. Rosenfield, *A method to obtain the crack-opening force in transverse-wedge loading*. International Journal of Fracture, 1981. 17: S. 77-81.
56. Rieder, K.-A., *Bruchmechanische Untersuchung und Beurteilung grobkeramischer feuerfester Werkstoffe*. Technisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, 1995. Dissertation.

57. Bazant, Z.P. und M.T. Kazemi, *Size effect in fracture of ceramics and its use to determine fracture energy and effective process zone length*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. 73: S. 417-421.
58. Harmuth, H., K. Rieder, M. Krobath und E. Tschegg, *Investigation of the nonlinear fracture behaviour of ordinary ceramic refractory materials*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1996. 214(1-2): S. 53-61.
59. Hasselman, D.P.H., *Strength Behavior of Polycrystalline Alumina Subjected to Thermal Shock*. Journal of the American Ceramic Society, 1970. 53(9): S. 490-495.
60. Kingery, W.D., *Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1955. 38(1): S. 3-15.
61. Hasselman, D.P.H., *Thermal Stress Resistance Parameters for Brittle Refractory Ceramics - a Compendium*. American Ceramic Society Bulletin, 1970. 49(12): S. 1033-1037.
62. Hasselman, D.P.H., *Figures-of-Merit for Thermal Stress Resistance of High-Temperature Brittle Materials: a Review*. Ceramurgia International, 1978. 4: S. 147-150.
63. Swain, M.V., *Thermal shock of brittle materials*. Fracture Mechanics of Ceramics, Vol 11, 1996. 11: S. 473-484.
64. Hasselman, D.P.H., *Rolle der Bruchzähigkeit bei der Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Erzeugnisse*. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1977. 54(6): S. 195-201.
65. Griffith, A.A. *Theory of rupture*. in *First Int. Congress for Applied Mechanics*. 1924. Delft, Holland: J. Waltman jr.
66. Pandolfelli, V.C., *Persönliche Mitteilung*, 2010: SPP-Herbstschule Aachen.
67. Steinbrech, R.W., *Persönliche Mitteilung/Unveröffentlichte Arbeit*, 2011.
68. 993-11, D.E., *Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit von feuerfesten Steinen nach DIN 51068 (Wasserabschreckverfahren)*. 1997.
69. Baumann, S., *Einfluss von Aluminiumoxid- und Titanoxid-additiven auf die Thermoschockbeständigkeit von MgO-teilstabilisiertem Zirkonoxid*. Fakultät für Maschinenwesen, 2007. Dissertation.
70. 820-3, D.E., *Hochleistungskeramik - Prüfverfahren für monolithische Keramik - Thermomechanische Eigenschaften - Teil 3: Bestimmung der Thermoschockbeständigkeit mit dem Wasserabschreckversuch*. 2004.
71. Larson, D.R., J.A. Coppola, D.P.H. Hasselman und R.C. Bradt, *Fracture Toughness and Spalling Behavior of High-Al₂O₃ Refractories*. Journal of the American Ceramic Society, 1974. 57(10): S. 417-421.
72. Coppola, J.A., D.A. Krohn und D.P.H. Hasselman, *Strength Loss of Brittle Ceramics Subjected to Severe Thermal Shock*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. 55(9): S. 481.
73. Andersson, T. und D.J. Rowcliffe, *Indentation Thermal Shock Test for Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. 79(6): S. 1509-1514.
74. Akiyama, S. und S. Amada, *Estimation of fracture conditions of ceramics by thermal shock with laser beams based on the maximum compressive stress criterion*. JSME International Journal, 1992. 35(1): S. 91-95.
75. Triantafyllidis, D., L. Li und F.H. Scott, *Investigation of the effects of nonconventional beam geometries in laser surface treatment of ceramics: Experimental analysis* Journal of Laser Applications, 2006. 4(4): S. 549-562.

76. Schubert, C., H.-A. Bahr und H.-J. Weiss, *Crack Propagation and Thermal Shock Damage in Graphite Disks Heated by Moving Electron Beam*. Carbon, 1986. 24: S. 21-28.
77. Li, J., X. Kong, Z. Xie und Y. Huang, *Improved Strength Recovery of a Titanium Carbide / Silicon Nitride Composite from Thermal Shock Damage via Microwave Heating*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. 82(6): S. 1576-1578.
78. Schneider, G.A. und G. Petzow, *Thermal Shock Testing of Ceramics – A New Testing Method*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. 74(1): S. 98-102.
79. Dienst, W., H. Scholz und H. Zimmermann, *Thermal Shock Resistance of Ceramic Materials on Melt Immersion Test*. Journal of the European Ceramic Society, 1989. 5(6): S. 365-370.
80. Traon, N., T. Tonnesen und R. Telle, *The Understanding of the Microstructural Changes of Refractory Castables after Thermal Shocks through Damping Measurements*. Refractories Worldforum, 2012: S. 119-124.
81. Bradt, R.C., *Elastic Properties of Refractories: Their Role in Characterization*. Refractories Applications and News, 2007. 12(3): S. 11-25.
82. Damhof, F., W. Tesselaar und J.C. Van den Eynden, *A novel experimental approach to investigate thermal shock damage in refractory materials*. Cfi-Ceramic Forum International, 2007. 84(9): S. 75-79.
83. Morell, R., *Thermal Shock Testing and the Problem of Standardisation*, in *Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics*, G.A. Schneider und G. Petzow, Editors. 1993, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. S. 27-32.
84. Andreasen, A.H.M. und J. Andersen, *Ueber die Beziehungen zwischen Kornabstufungen und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten)*. Kolloid-Zeitschrift, 1930. 50: S. 217-228.
85. Dudczig, S., *Persönliche Mitteilung*, 2010.
86. ASTM E 1876-01, *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*. 2005.
87. Malzbender, J., T. Wakui, E. Wessel und R.W. Steinbrech, *Fracture Behaviour of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*, in *Fracture Mechanics of Ceramics*, R.C. Bradt, et al., Editors. 2005, Springer: New York. S. 421-436.
88. Brühwiler, E. und F.H. Wittmann, *The Wedge Splitting Test, A New Method Of Performing Stable Fracture Mechanics Tests*. Engineering Fracture Mechanics, 1990. 35(1/2/3): S. 117-125.
89. Singheiser, L., T. Hirai, J. Linke, G. Pintsuk und M. Rödig, *Plasma-facing materials for thermo-nuclear fusion devices*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2009. 62(2): S. 123-128.
90. Schmidt, A., A. Bürger, K. Dmniczak, S. Keusemann, T. Löwenhoff, J. Linke, M. Rödig und C. Thomser. *High Heat Flux Testing of components for future fusion devices by means of the facility JUDITH 2*. in *Proceedings of the International Conference "High Power Electron Beam Technology 2010"*. 2010. Reno, Nevada, USA: Curran Associates, Inc.
91. Loewenhoff, T., T. Hirai, S. Keusemann, J. Linke, G. Pintsuk und A. Schmidt, *Experimental simulation of Edge Localised Modes using focused electron beams - features of a circular load pattern*. Journal of Nuclear Materials, 2011. 415(1): S. S51-S54.

92. Gauvin, R., P. Hovongton, D. Drouin, P. Horny, H. Demers und A.R. Couture. *CASINO - monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids*. Zuletzt aufgerufen: 16:12 Uhr, 12.05.2012; Online im Internet: URL: <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>.
93. Thomser, C. und E. Skiera, *ANSYS Case Study - Thermal Shock Test of Refractories*. 2010.
94. Veres, D., *Untersuchungen zur Eigenschafts- und Phasenentwicklung in TiO₂ und ZrO₂ bzw. TiO₂, ZrO₂ und SiO₂ dotierten Aluminiumoxidkeramiken für Feuerfestanwendungen*. Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik, 2010. Diplomarbeit.
95. Wachtman, J.B., W.R. Cannon und M.J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics*. 2009: Wiley.
96. Gault, C., *Ultrasonic non destructive evaluation of microstructural changes and degradation of ceramics at high temperatures*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1989. 142.
97. Gault, C., M. Huger, J.M. Auvray, J. Soro und E. Yeugo Fogaing. *Contribution of high temperature ultrasonic measurements to investigations of the thermomechanical behaviour of refractories*. in *10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*. 2007. Berlin.
98. Lau, S.H., E. Skiera, J. Malzbender, C.G. Aneziris und R.W. Steinbrech. *3D Fracture Behavior Monitoring of a Novel Alumina-Based Refractory and other Composites*. in *36th International Advanced Ceramics and Composites Conference*. 2012. Daytona Beach, USA.
99. Böhm, A., *Persönliche Mitteilung*, 2012.
100. Linke, J., M. Akiba und I. Mazul, *Performance of ceramics and fiber composites under severe thermal shocks applied by energetic electron beams or accelerated plasma*, in *Thermal Shock and Thermal Fatigue Behaviour of Advanced Ceramics*, G.A. Schneider und G. Petzow, Editors. 1993, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London. S. 343-354.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energie- und Klimaforschung – Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEK-2) des Forschungszentrums Jülich GmbH.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. T. Beck für die Möglichkeit der Durchführung und die wohlwollende Unterstützung und Betreuung meiner Arbeit.

Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser danke ich für die Aufnahme an seinem Institut und die Übernahme des Korreferates. Für die Übernahme des Beisitzes geht mein Dank an Prof. Dr. Lehnert und für die Übernahme des Vorsitzes an Prof. Dr.-Ing. Weichert.

Der DFG danke ich für die Finanzierung im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1418 „FIRE“ – Feuerfest Initiative zur Reduzierung von Emissionen.

Weiterhin gilt mein Dank Dr. R.W. Steinbrech und Dr. J. Malzbender für die Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit sowie die anregenden Fachgespräche.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IEK-2 möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung bedanken, im Besonderen J. Mönch, T. Osipova und R. Küppers für die Unterstützung bei der Durchführung der mechanischen Experimente, Dr. E. Wessel für die Durchführung der REM-Untersuchungen sowie V. Gutzeit und J. Bartsch für die Betreuung der metallografischen Arbeiten.

Für die wissenschaftliche Betreuung der Thermoschockversuche an JUDITH 2 danke ich Dr. J. Linke und Dr.-Ing. C. Thomser. Dem gesamten Team des HML und insbesondere A. Bürger, K. Dominiczak und M. Lowis möchte ich für die Betreuung und Umsetzung der Thermoschockversuche an JUDITH 2 danken.

Schließlich gilt ein herzliches Dankeschön meiner Familie, meinen Freunden und ganz besonders meiner Freundin Angela Baumbach für den Rückhalt und das Verständnis während der Erstellung dieser Arbeit.

Band / Volume 165

**Interest Mediation and Policy Formulation in the European Union
Influence of Transnational Technology-Oriented Agreements on European Policy
in the Field of Carbon Capture and Storage
Advances in Systems Analysis 3**

O. Schenk (2013), XIII, 253 pp
ISBN: 978-3-89336-852-5

Band / Volume 166

**Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten
unter Thermozyklierung**

S. M. Ebert (2013), X, 173 pp
ISBN: 978-3-89336-853-2

Band / Volume 167

**Coupled modeling of water, vapor and heat in unsaturated soils -
Field applications and numerical studies**

C. Steenpaß (2013), X, 123 pp
ISBN: 978-3-89336-854-9

Band / Volume 168

**An analysis of the global atmospheric methane budget under different
climates**

A. Basu (2013), v, 110 pp
ISBN: 978-3-89336-859-4

Band / Volume 169

**Experimental determination of the partitioning coefficient of nopinone
as a marker substance in organic aerosol**

B. Steitz (2013), 132 pp
ISBN: 978-3-89336-862-4

Band / Volume 170

Ion Beam Treatment of Functional Layers in Thin-Film Silicon Solar Cells

W. Zhang (2013), xi, 191 pp
ISBN: 978-3-89336-864-8

Band / Volume 171

**Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und
von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen**

M. Bram (2013), X, 238 pp
ISBN: 978-3-89336-866-2

Band / Volume 172

**IEK-3 Report 2013. Langlebige Elektrochemische Verfahrenstechnik
(2013), ca. 185 pp**

ISBN: 978-3-89336-868-6

Band / Volume 173

Combined Steady State and High Cycle Transient Heat Load Simulation with the Electron Beam Facility JUDITH 2

Th. Loewenhoff (2013), XVI, 108 pp

ISBN: 978-3-89336-869-3

Band / Volume 174

High-Quality Thorium TRISO Fuel Performance in HTGRs

K. Verfondern, H. Nabilek, M.J. Kania, H.-J. Allelein (2013), viii, 109 pp

ISBN: 978-3-89336-873-0

Band / Volume 175

Characterization of effective hydraulic properties of unsaturated porous media using spectral induced polarization (SIP)

K. Breede (2013), xiv, 72 pp

ISBN: 978-3-89336-875-4

Band / Volume 176

Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik

F. Köhler (2013), i, 100 pp

ISBN: 978-3-89336-876-1

Band / Volume 177

Grundlagen für die Transformation von Energiesystemen

Texte und Ergebnisse der Cadenabbia-Tagung 2012
der Konrad-Adenauer-Stiftung und des Forschungszentrum Jülich GmbH

L. Gruber, J.-F. Hake (Eds.) (2013), VI, 114 pp

ISBN: 978-3-89336-877-8

Band / Volume 178

**Thermo - mechanical investigations and predictions
for oxygen transport membrane materials**

G. Pećanac (2013), 143 pp

ISBN: 978-3-89336-878-5

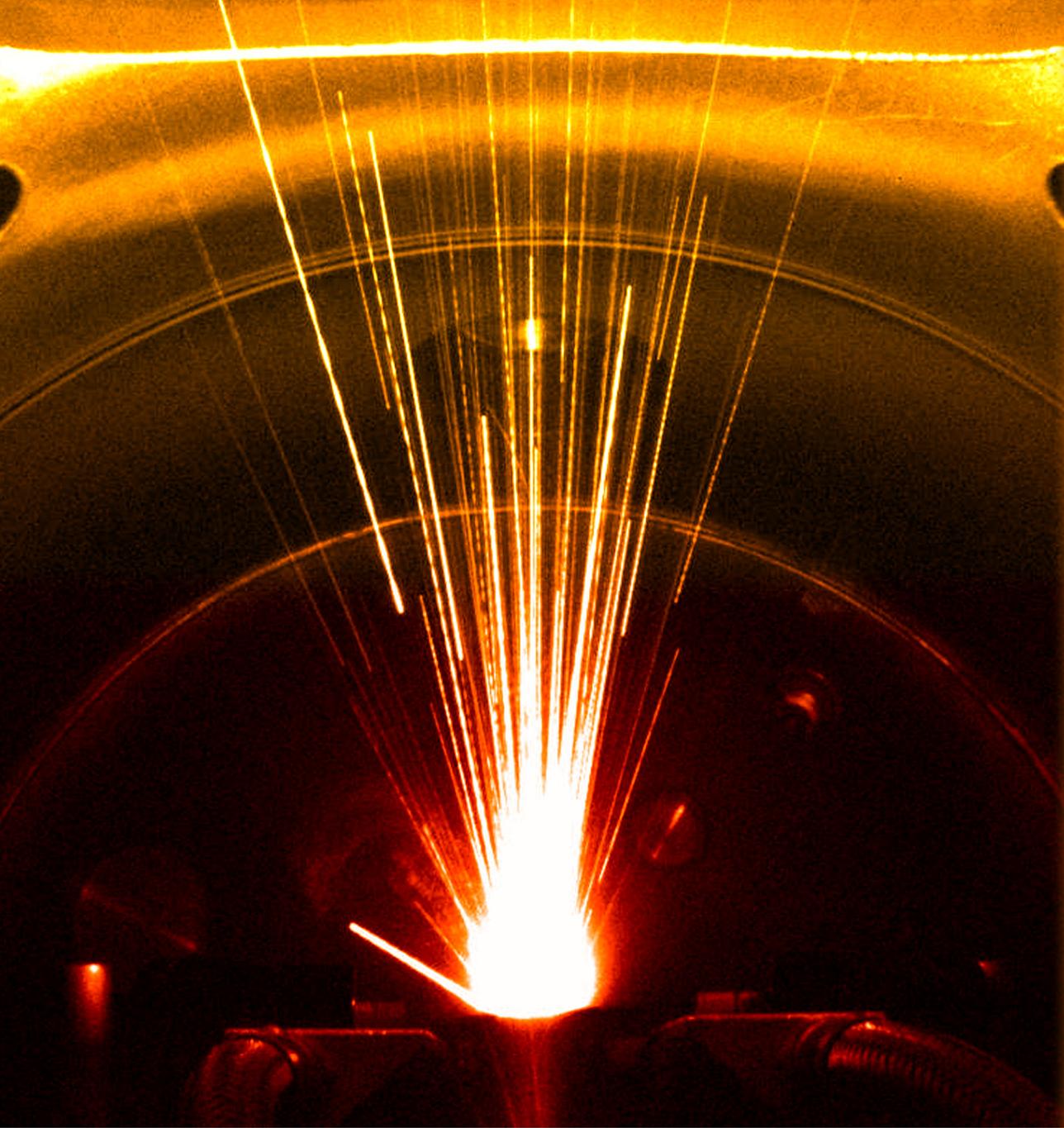
Band / Volume 179

**Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter
Feuerfestwerkstoffe**

E. Skiera (2013), 129 pp

ISBN: 978-3-89336-885-3

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 179
ISBN 978-3-89336-885-3

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM