

***Festigkeits- und bruchmechanische  
Untersuchungen einer hochtempera-  
turbelasteten Forsterit-Keramik für  
die Anwendung in Festoxidbrennstoff-  
zellen (SOFC)***

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

**M. Sc. Manuel Grudenik**

Tag der mündlichen Prüfung: 03.05.2023

Erster Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Michael J. Hoffmann

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Volker Knoblauch



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>



# Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde eine dotierte Forsterit-Keramik ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) im Hinblick auf ihre Eignung als Substratmaterial in einer Festoxidbrennstoffzelle untersucht. Aufgrund der relativ hohen Betriebstemperaturen von 700 - 800 °C fand zur Absicherung der thermomechanischen Stabilität der dotierten Forsterit-Keramik eine Analyse des Verhaltens unter simulierten SOFC-Betriebsbedingungen statt, wobei die Auswirkungen von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften besonders berücksichtigt wurden. Für den Ausgangszustand konnte eine Härte (870 HV), Bruchzähigkeit ( $1,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ), charakteristische Festigkeit (110 MPa), der Weibull-Modul (8,4) und der E-Modul (172 GPa) ermittelt werden. Die Analyse der Mikrostruktur zeigt ein mehrphasiges Gefüge, bestehend aus der Forsteritmatrix, Poren und einer Al-, Zn-reichen Sekundärphase.

Für die Untersuchungen des zeit- und temperaturabhängigen Materialverhaltens unter einer statisch thermischen Auslagerung bei 750 °C und 950 °C konnte keine wesentliche Veränderung der mechanischen Eigenschaften oder der Gefügestruktur ermittelt werden. Durch eine thermische Zyklierung bei einer Temperatur von 900 °C kommt es jedoch zu einem deutlichen Abfall (ca. 50%) der charakteristischen Festigkeit. In-Situ Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen zeigen eine Zunahme der Bruchzähigkeit, während es bei erhöhten Temperaturen zu einer Abnahme der charakteristischen Festigkeit kommt.

Durch fraktographische Analysen der Bruchflächen konnten größere, bruchauslösende Defekte festgestellt werden. Es lässt sich vermuten, dass es aufgrund herstellungsbedingter Verunreinigungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Bildung einer  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase kommt, welche zu einem abnormalen Kornwachstum führt. Bedingt durch thermische Eigenspannungen kommt es infolge dieser kritischen Defekte zu einem frühzeitigen Materialversagen, was vor allem die charakteristische Festigkeit in allen untersuchten Zuständen in einem starken Maße beeinflusst.

# Abstract

In this work, a doped forsterite ceramic ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) was investigated with regard to its suitability as a substrate material in a solid oxide fuel cell. Due to the relatively high operating temperatures of 700 - 800 °C, an analysis of the behaviour under simulated conditions was carried out to verify the thermomechanical stability of the doped forsterite ceramic, whereby the effects of temperature and humidity on the microstructure and the mechanical properties were particularly taken into account. For the initial condition, a hardness (870 HV), fracture toughness ( $1.25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ), characteristic strength (110 MPa), Weibull modulus (8.4) and Young's modulus (172 GPa) was determined. The analysis of the microstructure shows a multiphase structure consisting of the forsterite matrix, pores and an Al-, Zn-rich secondary phase.

For the investigations of the time- and temperature-dependent material behaviour under static thermal ageing at 750 °C and 950 °C, no significant change in the mechanical properties or the microstructure could be determined. However, thermal cycling at a temperature of 900 °C results in a significant decrease (approx. 50%) in the characteristic strength of the material. In-situ investigations at elevated temperatures show an increase in fracture toughness, while the characteristic strength decreases at elevated temperatures.

Fractographic analyses of the fracture surfaces revealed larger, fracture-inducing defects. It can be assumed that a  $\text{Zn}(\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{0.6})\text{O}_4$  spinel phase is formed due to manufacturing-related impurities with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which leads to abnormal grain growth. Due to thermal residual stresses, these critical defects lead to premature material failure, which strongly influences the characteristic strength in all investigated conditions.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialforschung (IMFAA) der Hochschule Aalen sowie als Promotionsstudent an der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) innerhalb des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Projektes KerSOLife100.

Herrn Prof. Dr. Volker Knoblauch möchte ich für die Möglichkeit dieser Arbeit sowie die hervorragende Betreuung und das angenehme Arbeitsklima danken. Herrn Prof. Dr. Michael Hoffmann möchte ich für die interessanten Diskussionen sowie die Übernahme des Hauptreferats danken. Herrn Prof. Dr. Andreas Häger danke ich für die Ermutigung zu dieser Arbeit sowie die fortwährende Unterstützung.

Dem gesamten Konsortium des Projektes KerSOLife100 danke ich für die angenehme Zusammenarbeit. Im Besonderen möchte ich mich bei Frau Dr. Pinar Kaya für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung im Bereich der Rasterelektronen- und Transmissionsmikroskopie bedanken. Herrn B.Eng. Matthias Herzog für die gute Zuarbeit.

Dem gesamten Team des Instituts für Materialforschung gilt mein Dank für das hervorragende Arbeitsumfeld und Arbeitsklima sowie die stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank geht an meine Familie, meine bereits verstorbenen Eltern Roger und Heidi, die mich stets unterstützt und mir den Weg geebnet haben. An meine Brüder Fabian, Raphael und Marvin auf die ich mich stets verlassen konnte und die mich in jeder Situation unterstützt haben. Sowie an meine Partnerin und zukünftige Frau Rachel. Vielen Dank für die vielen aufgeopferten Stunden und Wochenenden sowie die stetige Unterstützung.

Danke

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	i
Abstract .....	ii
Danksagung .....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	iv
Abbildungsverzeichnis .....	vii
Tabellenverzeichnis .....	xiv
Abkürzungsverzeichnis.....	xvi
<b>1 Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik/ Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1 Festoxidbrennstoffzellen: Aufbau, Funktionsweise und Konzepte... 3	3
2.2 Forsterit-Keramik: Anwendung und mechanische Eigenschaften .... 8	8
2.3 Bruchmechanik keramischer Werkstoffe..... 16	16
2.3.1 Linear-elastische Bruchmechanik..... 16	16
2.3.2 Bestimmung des $K_I$ unter Verwendung der Gewichtsfunktionsmethode am Beispiel von einseitig gekerbten Scheiben mit einer aufgetragenen Umfangslast.. 18	18
2.3.3 R-Kurvenverhalten .....	21
2.3.4 Verstärkungsmechanismen.....	22
2.4 Rissausbreitung.....	27
2.4.1 Stabiles Risswachstum .....	27
2.4.2 Instabiles Risswachstum.....	28
2.4.3 Unterkritisches Risswachstum.....	29
2.5 Festigkeitsverhalten keramischer Werkstoffe.....	30
2.6 Thermisch induzierte Spannungen.....	31
2.6.1 Berechnung von Wärmespannungen .....	31
2.7 Normales und abnormales Kornwachstum .....	34

<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung.....</b>	<b>36</b>
3.1	Probenherstellung und Material.....	36
3.2	Charakterisierende Methoden.....	37
3.2.1	Analyse der Mikrostruktur.....	37
3.2.2	Ermittlung mechanischer Kennwerte.....	40
3.3	Methoden zur Bestimmung der thermo-mechanischen Beständigkeit	
	43	
3.3.1	Thermische Alterung.....	43
3.3.2	Thermozyklisierung.....	44
3.3.3	Hochtemperaturuntersuchungen der Doppelring- Biegefestigkeit.....	44
3.3.4	Hochtemperatur-Bruchzähigkeit.....	46
<b>4</b>	<b>Charakterisierung des Referenzzustandes bei Raumtemperatur .....</b>	<b>50</b>
4.1	Mechanische Eigenschaften.....	50
4.2	Mikrostruktur.....	54
4.3	Diskussion zum Einfluss herstellungsbedingter Verunreinigungen	63
4.3.1	Einfluss von herstellungsbedingten Verunreinigungen auf das Kornwachstum.....	63
4.3.2	Einfluss von Eigenspannungen infolge herstellungsbedingter Verunreinigungen/ abnormal gewachsener Körner auf die mechanischen Eigenschaften.....	70
<b>5</b>	<b>Einfluss statischer thermischer Alterung .....</b>	<b>86</b>
5.1	Mechanischen Eigenschaften.....	86
5.2	Mikrostruktur.....	89
5.2.1	Quantitative Analyse der Mikrostruktur.....	92
5.3	Diskussion des Einflusses thermischer Alterung auf das Materialverhalten.....	94
<b>6</b>	<b>Einfluss thermozyklischer Belastung .....</b>	<b>99</b>
6.1	Mechanische Eigenschaften.....	99
6.2	Mikrostruktur.....	101
6.3	Diskussion des Einflusses (thermo-)zyklischer Belastung auf die Festigkeit.....	102

<b>7 Einfluss hoher Temperaturen auf die Bruchzähigkeit und Festigkeit</b>	<b>111</b>
7.1 Untersuchung der Bruchzähigkeit bei erhöhten Temperaturen ....	111
7.1.1 Zähigkeitssteigernde Mechanismen bei der Hochtemperatur- Bruchzähigkeit.....	115
7.2 Hochtemperatur-Festigkeit .....	119
7.3 Diskussion des Einflusses erhöhten Temperaturen auf die Bruchzähigkeit und Festigkeit .....	122
<b>8 Zusammenfassung .....</b>	<b>127</b>
<b>9 Anhang.....</b>	<b>130</b>
<b>10 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>137</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) nach <sup>15</sup> .....	4
Abbildung 2.2: Schematischer Vergleich unterschiedlicher Trägerkonzepte für SOFCs nach <sup>15</sup> .....	5
Abbildung 2.3: Aufbau einer Elementarzelle von reinem Forsterit nach Zhou et al. <sup>4</sup> .....	8
Abbildung 2.4: Ternäres Phasendiagramm aus MgO, ZnO und SiO <sub>2</sub> nach <sup>28</sup> .	9
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Rissöffnungsmoden .....	17
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer einseitig gekerbten Kreisprobe unter Umfangslast <sup>63</sup> .....	20
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des (a) Spannungsintensitätsfaktor $K_I$ in Abhängigkeit der Risslänge $a$ , (b) temperaturabhängige Spannungsintensitätsfaktoren $K_I$ mit $T_3 > T_1$ aufgetragen über die Risslänge $a$ .....	20
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer R-Kurve .....	21
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer Rissablenkung an Partikeln (a) tilt, (b) twist nach <sup>84</sup> .....	25
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer Ligamentbrücke <sup>89</sup> .....	27
Abbildung 2.11: Schematischer Verlauf einer $v$ - $K_I$ -Kurve in Anlehnung an <sup>97</sup> .....	29
Abbildung 2.12: (a) Schematische Darstellung einer Kreisprobe, (b) exemplarisches Temperaturprofil mit den zugehörigen (c) Radial- und (d) Tangentialspannungen .....	33
Abbildung 3.1: Exemplarische lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme einer Kreisprobe im Querschliff mit erkennbarer Krümmung und Porensaum.....	37
Abbildung 3.2: REM-Aufnahme der Mikrostruktur, poliert, 5000x Vergrößerung .....	38

Abbildung 3.3: (a) REM-Aufnahme (SE) bei 2000x-Vergrößerung, thermisch geätzt; (b) Segmentierung der Forsteritkorngrenzen .....	39
Abbildung 3.4: Exemplarischer Härteeindruck mit Rissen für die Bestimmung der ICL-Bruchzähigkeit .....	41
Abbildung 3.5: Probenlagerung während der statischen thermischen Alterung .....	43
Abbildung 3.6: Aufbau zur Bestimmung der Hochtemperatur-Doppelring-Biegefestigkeit .....	45
Abbildung 3.7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Hochtemperatur-Bruchzähigkeit .....	46
Abbildung 3.8: Exemplarische mikroskopische Aufnahme einer gekerbten Probe zur Vermessung der Kerbtiefe und –breite .....	47
Abbildung 3.9: (a) gekerbte Probe mit Riss, (b) exemplarische WBK-Aufnahme einer Kreisprobe unter radialsymmetrischer Temperaturbeaufschlagung, (c) Temperaturverteilungen für 1 V – 5 V (d) zugehörige Tangentialspannungen infolge inhomogener Temperaturverteilung .....	49
Abbildung 4.1: Weibull-Verteilung des Referenzzustandes .....	51
Abbildung 4.2: Vergleich der Bruchzähigkeit zu Literaturkennwerten in Abhängigkeit der relativen Dichte .....	53
Abbildung 4.3: Mikrostruktur des Referenzzustandes (a) REM-Aufnahme SE, thermisch geätzt, (b) EDX-Spektrum der Forsteritmatrix, (c) EDX-Spektrum der Sekundärphase ...	55
Abbildung 4.4: XRD-Spektrum des (a) Pulvers und (b) Referenzzustandes.	56
Abbildung 4.5: TEM-Aufnahmen zur Bestimmung unterschiedlicher Sekundärphasen hinsichtlich Form und enthaltener Elemente; Orange = Mg, Blau = Al, Rot = Si, Grün = Zn	56
Abbildung 4.6: Fraktographische Untersuchung der Bruchfläche; REM-Aufnahmen (a) Übersicht der Bruchfläche, (c) Ausschnitt der glatten Bruchfläche bei höherer Vergrößerung, (e) Agglomerierte Sekundärphase bei höherer Vergrößerung; (b) EDX-Spektrum der Matrix, (d) EDX-Spektrum der	

glatten Bruchfläche, (f) EDX-Spektrum der Sekundärphase .....	58
Abbildung 4.7: REM-Aufnahme der Bruchfläche, thermisch geätzt (a) Übersichtsaufnahme des AGG ohne erkennbare Korngrenzen, (b) Detailaufnahme der Matrix mit gut sichtbaren Korngrenzen der Matrix.....	59
Abbildung 4.8: Hochauflösende REM-EDX Analysen (a) REM-BSE Aufnahme, (b) EDX-Mapping, Aluminiumanreicherungen in der Sekundärphase (pink), (c) EDX-Mapping, Calciumanreicherungen im äußeren Bereich des AGG (rot) .....	60
Abbildung 4.9: Hochauflösende TEM-Aufnahmen (a) Übersicht des untersuchten Bereiches, (b) STEM-EDS-Aufnahmen der Matrix (Region 1) mit sichtbaren Ca-anreicherungen an den Korngrenzen und Übergangsbereich Matrix-AGG (Region 3) mit sichtbaren Ca-anreicherung an ehemaligen Korngrenzen.....	61
Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Ausgangszustandes, Verunreinigung durch $Al_2O_3$ in Forsteritpulver .....	64
Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Übergangszustandes, (a) REM-Aufnahme des Übergangszustandes, (b) Diffusion von Zn und Fe zu $Al_2O_3$ ; Bildung des AGG .....	67
Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der einzelnen (Zwischen- )Zustände entsprechend der Hypothese in Form eines Ablaufdiagramms .....	68
Abbildung 4.13: (a) Aufbau der Elementarzelle von reinem Forsterit <sup>4</sup> , (b) die Temperaturabhängigkeit des $\alpha$ entlang der drei Gitterachsen a - c nach <sup>4</sup> , $\alpha_i$ , sowie die umgerechneten $\alpha$ entsprechend a' - c' .....	72
Abbildung 4.14: Vernetzung des Simulationsmodells, vergrößerte Darstellung des kugelförmig modellierten AGG und sowie des relevanten, fein vernetzten Bereiches .....	75

Abbildung 4.15: Gegenüberstellung der Koordinatensysteme des Gesamtsystems Matrix (kartesisch $x, y, z$ ) und des AGGs mit den Wärmeausdehnungskoeffizient $a, b, c$ .....	76
Abbildung 4.16: Tangentialspannungen infolge des anisotropen Wärmeausdehnungsverhaltens des AGG, (a) Spannungsverlauf in XY-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend a- und b-Achse .....	78
Abbildung 4.17: Schematische Darstellung eines sphärischen Einschlusses/Partikels mit einem ringförmigen Riss nach <sup>136</sup> .....	80
Abbildung 4.18: (a) Tangentialspannungsverlauf infolge thermischer Eigenspannungen durch das Abkühlen nach dem Sintern im Referenzzustand (b) zugehöriger thermischer Spannungsintensitätsfaktor $K^{th}$ in Abhängigkeit der Risslänge $a$ .....	81
Abbildung 4.19: Simulationsmodell des AGG mit einem abgelösten Spinelleinschluss modelliert als Pore mit einem Radius von $R = 30 \mu\text{m}$ .....	84
Abbildung 4.20: (a) Tangentialspannungsverlauf innerhalb des AGG mit einem abgelösten Spinelleinschluss (als Pore modelliert), (b) zugehöriger Spannungsintensitätsfaktorverlauf $K^{TH}$ für eine Pore der Größe $R = 30 \mu\text{m}$ .....	84
Abbildung 5.1: Einfluss der statischen thermischen ( $750^\circ\text{C}$ , gelb; $950^\circ\text{C}$ rot) Alterung auf (a) charakteristische Festigkeit, (b) Härte und Bruchzähigkeit im Vergleich zum Referenzzustand (blau) .....	88
Abbildung 5.2: XRD-Diffraktogramme der thermischen Alterung. Vergleich von (a) Referenzzustand, (b) $750^\circ\text{C}/240\text{h}$ , (c) $750^\circ\text{C}/720\text{h}$ , (d) $750^\circ\text{C}/2160\text{h}$ , (e) $950^\circ\text{C}/240\text{h}$ , (f) $950^\circ\text{C}/720\text{h}$ , (g) $950^\circ\text{C}/2160\text{h}$ .....	89
Abbildung 5.3: REM-Übersichtsaufnahmen der Mikrostruktur für (a) Referenzzustand, (b) thermisch gealtert $950^\circ\text{C}/2160\text{h}$ .....	90

Abbildung 5.4: Exemplarische fraktographische Analyse der Bruchfläche, thermisch gealtert 950 °C/2160 h; REM-Aufnahmen (a) Übersicht der Bruchfläche, (c) Sekundärphase bei höherer Vergrößerung, (e) Spinellphase im Randbereich der Sekundärphase; (b) EDX-Spektrum des AGG, (d) EDX-Spektrum der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phase, (f) EDX-Spektrum der Spinellphase .....	91
Abbildung 5.5: Entwicklung der (a) Sekundärphasengröße und (b) Porengröße bei 750 °C (orange) und 950 °C (rot) nach 240 h im Vergleich zum Referenzzustand (blau) .....	93
Abbildung 5.6: Entwicklung der Korngröße (kumulativ) in Abhängigkeit der Alterungsdauer, Vergleich des Referenzzustandes (blau) mit 750°C (orange) und 950°C (rot) .....	93
Abbildung 6.1: Weibull-Verteilung des thermozyklierten Zustandes .....	100
Abbildung 6.2: XRD-Spektrum des (a) Referenzzustandes und (b) thermozyklierten Zustandes .....	101
Abbildung 6.3: Exemplarische fraktographische Analyse der Bruchfläche, thermozykliert; REM-Aufnahmen (a) Übersicht der Bruchfläche, (b) Sekundärphase bei höherer Vergrößerung mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Kern und Spinellphase im Randbereich ....	102
Abbildung 6.4: Exemplarische fraktographische Analyse der Bruchfläche, thermozykliert; REM-Aufnahmen (a) Übersicht der Bruchfläche mit einem Riss ausgehend von der Sekundärphase, (b) Übergang AGG zu Sekundärphase bei höherer Vergrößerung mit der gestörten Anbindung und Riss.....	104
Abbildung 6.5: Simulationsergebnisse bei T = 100 °C (a) Simulationsmodell des AGG mit einem abgelösten Spinelleinschluss (als Pore modelliert), (b) zugehöriger Tangentialspannungsverlauf, (c) zugehöriger Spannungsintensitätsfaktorverlauf $K^{TH}$ für eine Pore der Größe R = 30 µm .....	108
Abbildung 6.6: Simulationsergebnisse bei T = 900 °C (a) Simulationsmodell des AGG mit einem abgelösten Spinelleinschluss (als Pore	

	modelliert), (b) zugehöriger Tangentialspannungsverlauf, (c) zugehöriger Spannungsintensitätsfaktorverlauf $K^{TH}$ für eine Pore der Größe $R = 30 \mu\text{m}$ .....	109
Abbildung 6.7:	(a) Tangentialspannungen infolge unterschiedlicher $\alpha$ AGG/Matrix bei RT (blau) $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (orange) und $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ (rot), (b) zugehöriger Spannungsintensitätsfaktor $K^{\text{th}}$ infolge des Tangentialspannungsverlaufes für eine Pore mit $R = 30 \mu\text{m}$ .....	110
Abbildung 7.1:	Exemplarische Darstellung (a) radialsymmetrischer Temperaturverlauf aufgetragen über den Probendurchmesser (b) zugehöriger Tangentialspannungsverlauf.....	112
Abbildung 7.2:	Exemplarischer Verlauf des Spannungsintensitätsfaktors $K_I$ für unterschiedliche Risslängen/Temperaturen der Probenmitte .....	113
Abbildung 7.3:	Entwicklung der Bruchzähigkeit mit (a) steigender Risslänge, (b) zunehmender Temperaturbelastung.....	114
Abbildung 7.4:	REM-Aufnahmen von zähigkeitssteigernden Mechanismen (R-Kurveneffekte) entlang des Risspfades, Rissausbreitung von oben nach unten (a) Rissablenkung und Rissbrücken (b) Ligamentbrücken, (c) Rissablenkung infolge Sekundärphase, (d) Rissablenkung und Rissbrücken infolge eines ausgebrochenen Korns .....	116
Abbildung 7.5:	Exemplarische REM-Aufnahmen (a) Übersichtsaufnahme des Risses, (b) Detailaufnahme einer duktilen Phase innerhalb des Risspfades, (c) duktilen Phase innerhalb des Risspfades .....	117
Abbildung 7.6:	REM-EDX Untersuchung des Risspfades (a) REM- Aufnahme des Risspfades, (b) EDX-Spektrum der Matrix, (c) EDX-Spektrum der duktilen Phase .....	118
Abbildung 7.7:	Weibull-Verteilung der Hochtemperatur-Untersuchungen	120

Abbildung 7.8: Exemplarische fraktographische Analyse der Bruchfläche, Hochtemperatur- Festigkeit; REM-Aufnahmen, Übersicht der Bruchfläche .....	121
Abbildung 9.1: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der thermischen Alterungszustände verglichen mit dem (a) Referenzzustand, (b) 750°C/240h, (c) 750°C/720h, (d) 750°C/2160h, (e) 950°C/240h, (f) 950°C/720h, (g) 950°C/2160 h .....	133
Abbildung 9.2: Radialspannungen infolge des anisotropen Wärmeausdehnungsverhaltens des AGG, (a) Spannungsverlauf in XY-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend a- und b-Achse; (c) Spannungsverlauf in XZ-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend a- und c-Achse; (c) Spannungsverlauf in YZ-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend b- und c-Achse .....	134
Abbildung 9.3: Tangentialspannungen infolge anisotropem Wärmeausdehnungsverhalten AGG-Matrix bei Raumtemperatur, (a) Spannungsverlauf in XY-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend a- und b-Achse; (c) Spannungsverlauf in XZ-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend a- und c-Achse; (c) Spannungsverlauf in YZ-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend b- und c-Achse .....	135
Abbildung 9.4: Exemplarische REM-Aufnahmen der gestörten Anbindung zwischen Spinelleinschluss und AGG für (a) den Referenzzustand, (b) thermisch gealtert (950 °C/2160 h), (c) thermisch gealtert (950 °C/2160 h).....	136

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Mechanische Eigenschaften gängiger Anodenmaterialien (Ni-YSZ cermets) .....	6
Tabelle 2.2: Zusammenfassung bislang publizierter mechanischer Eigenschaften und Kennwerte von Forsterit-Keramiken ..	15
Tabelle 4.1: Vergleich von Dichte und mechanischen Eigenschaften des Referenzzustandes mit literaturbekannten Kennwerten ....	52
Tabelle 4.2: Vergleich der enthaltenen Elemente zwischen Matrix und den unterschiedlichen Sekundärphasen .....	57
Tabelle 4.3: Berechnung der hydrostatischen Spannungen .....	74
Tabelle 4.4: Vergleich der mittels FE-Simulation ermittelten Spannungen mit der überschlägigen Berechnung der hydrostatischen Spannungen .....	79
Tabelle 5.1: Mechanische Kennwerte für die statische thermische Alterung	87
Tabelle 5.2: Korngröße $d_{99}$ der maximalen thermalen Alterungsdauer im Vergleich zum Referenzzustand.....	93
Tabelle 5.3: Vergleich der überschlägigen Berechnung der kritischen Defektgröße nach Gleichung 2.1 zur mikroskopisch gemessenen Größe $D_{max}$ des Spinelleinschlusses .....	97
Tabelle 6.1: Vergleich der mechanischen Kennwerte des thermozyklierten Zustandes zum Referenzzustand .....	100
Tabelle 7.1: Vergleich der charakteristischen Festigkeit und des Weibull-Moduls bei erhöhter Temperatur zum Referenzzustand..	120
Tabelle 9.1: Vergleich der mechanischen Kennwerte der thermalen Alterung, Thermozyklierung und Hochtemperaturversuche .....	130
Tabelle 9.2: Übersicht des umgerechneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von reinem Forsterit entlang der drei Gitterachsen .....	131

Tabelle 9.3: Korngröße  $d_{25}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{99}$  der thermalen Alterung im Vergleich zum Referenzzustand ..... 132

# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
3PB	Dreipunktbiegeversuch
AGG	engl.: abnormal grain growth, abnormales Kornwachstum
AGG	engl.: abnormally grown grain, abnormal gewachsenes Korn
Cermet	engl.: Ceramic metall, Keramik-Metall-Verbund
CS	engl.: conventional sintering, konventionelles Sintern
DRB	Doppelringbiegeversuch
EDS/ EDX	engl.: Energy dispersive x-ray spectroscopy, energiedispersive Röntgenspektroskopie
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	engl.: Focused ion beam, fokussierter Ionenstrahl
HAADF	engl.: high-angle annular dark field
HT	Hochtemperatur
ICL	engl.: indentation-crack-length
IR	Infrarot
QGA	Quantitative Gefügeanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SCG	engl.: subcritical crack growth, unterkritisches Risswachstum
SENB	engl.: single edge notched beam, einseitig gekerbter Prüfkörper
SOFC	engl.: Solid Oxide Fuel Cell, Festoxidbrennstoffzelle
SSR	engl. Solid State Reaction, Festkörperreaktion
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TSS	engl.: two-step-sintering, Zwei-Stufen-Sintern
XRD	engl.: X-ray diffraction, Röntgenbeugung

## Formelzeichen

Abkürzung	Einheit	Benennung
a	mm	Risslänge
$a_{HV}$	$\mu\text{m}$	Diagonale des Härteeindrucks
a,b,c	nm	Gitterparameter
$a_0$	mm	Minimale Größe versagensrelevanter Fehler
b	mm	Probenbreite
c	$\mu\text{m}$	Risslänge ausgehend eine Härteeindrucks
D	mm	Proben-/Scheibendurchmesser
d	mm	Probendicke
$d_1, D_L$	mm	Durchmesser Druckring
$d_2, D_S$	mm	Durchmesser Stützring
$d_{25,50,99}$	$\mu\text{m}$	Kumulierte Korngröße
E	Pa	Elastizitätsmodul
F	N	Kraft
G	$\text{J}/\text{m}^2$	Energiefreisetzungsrate
$G_K$	mm	Korngröße
$g_{(x,a)}$		Gewichtsfunktion
h	mm	Proben-/Scheibendicke
$h_{(x,a)}$		Gewichtsfunktion
$K_{I,appl}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Anliegender Spannungsintensitätsfaktor infolge äußerer Belastung
$K_{I,II,II}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Spannungsintensitätsfaktor Mode I,II,II
$K_{I0}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Intrinsische Bruchzähigkeit
$K_{IC}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Kritische Spannungsintensitätsfaktor, Bruchzähigkeit Mode I
$K_{IC,ICL}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Ermittelte Bruchzähigkeit mittels ICL-Methode
$K_{IR}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Bruchzähigkeit bei R-Kurvenverhalten Mode I
$\Delta K_{IR}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Zähigkeitssteigernde Betrag durch Verstärkungsmechanismen
$K^{TH}$	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Spannungsintensitätsfaktors infolge thermischer Eigenspannungen
L	mm	Probenlänge

$m_m$	kg	Masse
$m$		Weibull-Modul
$M$		Matrix
$M_b$	$m^2/J*s$	Korngrenzmobilität
$n$		Probenanzahl
$p$	N	Antriebskraft
$P$		Partikel
$P_f$	%	Ausfallwahrscheinlichkeit
$R$	mm	Proben-/Scheibenradius
$T$	°C	Temperatur
$V$	$mm^3$	Volumen
$V_{eff}$	$mm^3$	Effektive Volumen
$Y$		Geometriefaktor
$z$	%	Mittlere Fehlerdichte

## Formelzeichen

<b>Abkürzung</b>	<b>Einheit</b>	<b>Benennung</b>
$\alpha$	1/K	Wärmeausdehnungskoeffizient
$\alpha, \beta, \gamma$	°	Gitterwinkel
$\gamma_K$	Jm <sup>2</sup>	Korngrenzenergie
$\Delta$		Laplace Operator
$\theta, \varphi$	°	Winkel
$\nu$		Querkontraktionszahl
$\nu_K$	m/s	Kornwachstumsgeschwindigkeit
$\nu_P$	mm/min	Prüfgeschwindigkeit
$\nu_{ag}$	m/s	Kornwachstumsgeschwindigkeit bei abnormalem Kornwachstum
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	Dichte
$\sigma$	MPa	Spannungen
$\sigma_0$	MPa	Charakteristische Festigkeit
$\sigma_D$	MPa	Druckspannung
$\sigma_r$	MPa	Radialspannungen
$\sigma_{rr}$	MPa	Biegebruchspannung
$\sigma_t$	MPa	Tangentialspannungen
$\sigma_Z$	MPa	Zugspannung
$\nu$	mm/s	Risswachstumsgeschwindigkeit



# 1 Einleitung und Motivation

Hochtemperatur-Brennstoffzellen, auch Festoxidbrennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) genannt, ermöglichen ohne weitere verlustbehaftete Umwandelungsschritte eine direkte Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie und tragen somit zu einer umweltschonenden Energieerzeugung bei. <sup>1</sup> Neben der elektrischen Energie lässt sich die bei der „kalten Verbrennung“ entstehende Wärme als Abwärme nutzen, weshalb SOFCs zu den effizientesten Brennstoffzellen gehören <sup>1</sup> (Wirkungsgrad 85-90% <sup>5</sup>). Die relativ hohe Betriebstemperatur von 600-1000 °C <sup>1,2</sup> stellt jedoch die Materialien und deren Lebensdauer vor große Herausforderungen. Hierbei ist neben einer guten thermischen Stabilität auch eine hohe chemische Stabilität des Materials gefordert. Darüber hinaus müssen in dem System SOFC vor allem auch die Kombination der Funktions- und Leitschichten (Anode, Kathode, Elektrolyt) diese Stabilitäten aufweisen. Hier gilt es durch geeignete Materialien und Materialkombinationen die beschriebenen Anforderungen zu erfüllen. Die in dieser Arbeit verwendete neuartige Materialzusammensetzung (Zn- und Cadotierte Forsterit-Keramik [Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>]) <sup>6</sup> soll diese Lücke schließen und wird in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität, des Kurz- und Langzeitemperaturverhaltens sowie des Verhaltens unter thermozyklischer Belastung untersucht. Ein Überblick zum Thema SOFC wird in Kapitel 2.1 gegeben, wobei unterschiedliche Konzepte (Aufbau und Materialien) sowie deren Vor- und Nachteile beschrieben werden.

Obwohl Forsterit eines der häufigsten Materialien des Erdmantels ist, sind viele mechanische und thermomechanische Eigenschaften sowie das Materialverhalten bei hohen Temperaturen nur sporadisch oder überhaupt nicht untersucht. Bedingt durch seinen Einsatz als biokompatible Keramik wurde Forsterit in den letzten Jahren hauptsächlich hinsichtlich seiner Materialsynthese, Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften untersucht. Hierzu zählen vor allem die Charakterisierung der Härte und Bruchzähigkeit sowie der Einfluss von Sinterparametern (Temperatur und Dauer) auf Gefügeeigenschaften (Dichte) und dessen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften

(Härte und Bruchzähigkeit).<sup>3, 4, 7-12</sup> Obwohl bereits in einigen Publikationen erwähnt wurde, dass ein Einsatz von Forsterit-Keramiken aufgrund seines einstellbaren, linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie der guten Hochtemperaturstabilität auch im Bereich Festoxidbrennstoffzelle von Interesse sei<sup>13, 14</sup>, wurden bisher, zumindest nach dem Wissen des Autors, noch keine Untersuchungen hierzu publiziert.

Bedingt durch die hohen Betriebstemperaturen der SOFC gibt es einen deutlichen Bedarf an der Erprobung des Materials unter betriebsnahen Bedingungen. Diese Arbeit soll zu einem besseren Verständnis für den Einsatz der Forsterit-Keramik in Hochtemperaturanwendungen und dessen Materialverhalten bei hohen Temperaturen, unter wechselnder thermischer Belastung sowie unterschiedlicher Betriebsdauer dienen. Hierfür wurden entsprechende Versuche durchgeführt.

## 2 Stand der Technik/ Grundlagen

In diesem Kapitel soll auf wichtige Themen, die zum Verständnis dieser Arbeit dienen, eingegangen werden. Zunächst findet in Kapitel 2.1 eine kurze Zusammenfassung zum Aufbau und der Funktionsweise einer SOFC sowie ein Überblick über unterschiedliche Arten der SOFC statt. Das für diese Arbeit relevante Material sowie der aktuelle Stand der Technik ist in Kapitel 2.2 herausgearbeitet. In Kapitel 2.3 wird die Bruchmechanik keramischer Werkstoffe beschrieben und ein kurzer Überblick über relevante Themen gegeben. Das stabile, instabile und unterkritische Risswachstum werden in Kapitel 2.4 behandelt. Eine Betrachtung des Festigkeitsverhaltens keramischer Werkstoffe findet in Kapitel 2.5 statt. In Kapitel 2.6 werden thermisch induzierte Spannungen und deren Berechnungen beschrieben. Abschließend wird in Kapitel 2.7 eine Übersicht über normales und abnormales Kornwachstum bei Keramiken gegeben.

### 2.1 Festoxidbrennstoffzellen: Aufbau, Funktionsweise und Konzepte

Zunächst soll der generelle Aufbau und die Funktionsweise einer Festoxidbrennstoffzelle erläutert werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Funktion einer SOFC beruht auf dem Prinzip der Redoxreaktion, bei der die Reduktion und die Oxidation räumlich getrennt voneinander ablaufen. Hierbei gibt es eine luft- und eine brenngasumströmte Seite. Auf der luftumströmten Seite befindet sich die poröse Kathode (blau), bestehend aus einem keramischen Werkstoff. Auf der brenngasumströmten Seite befindet sich die poröse Anode (grün), bestehend aus einem keramisch-metallischen Verbundwerkstoff (Cermet).<sup>1</sup> Anode und Kathode sind sowohl für Ionen, wie auch für Elektronen leitfähig. Die beiden Seiten werden durch den dichten, keramischen Festelektrolyten getrennt, welcher ab einer erhöhten Temperatur (z.B.  $T > 500 \text{ °C}$  für YSZ<sup>1</sup>) für Sauerstoffionen leitend wird, jedoch isolierend

für Elektronen ist. Auf der luftumströmten Kathodenseite findet eine Reduzierung der Sauerstoffmoleküle mittels der Elektronen zu  $O^{2-}$  statt, was durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann: <sup>1, 2, 15</sup>



Durch die Ionisierung der Sauerstoffmoleküle ist nun eine Diffusion der  $O^{2-}$ -Ionen durch den leitfähigen Elektrolyten möglich. Auf der Brenngasseite findet eine katalytische Reaktion der Wasserstoffmoleküle des Brenngases mit den Sauerstoffionen unter Abgabe von Wärme und den jeweiligen Verbrennungsprodukten statt. Bei Verwendung von Wasserstoff als Brenngas führt dies zu Wasser ( $H_2O$ ), wobei die Elektronen der  $O^{2-}$ -Ionen wieder freigegeben werden. Dies lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung darstellen: <sup>15</sup>



Wird nun ein Verbraucher zwischen Anoden- und Kathodenschicht geschaltet, kann der Transport der Elektronen in Form von elektrischer Energie gewonnen werden. Als Gesamtreaktion und unter Verwendung von reinem Wasserstoff als Brenngas, ergibt sich somit folgende Gesamtreaktion: <sup>15</sup>

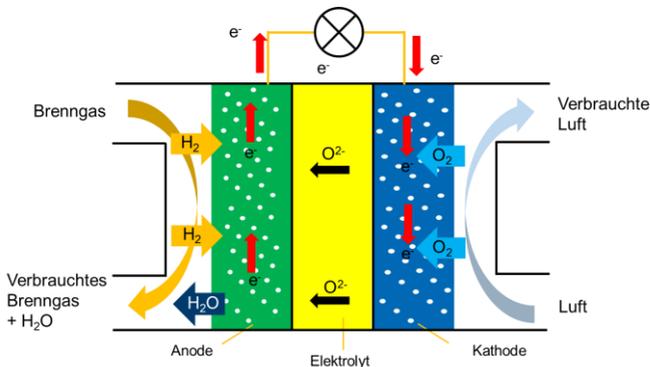


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) nach <sup>15</sup>

Der Aufbau einer SOFC kann, abhängig von den jeweiligen Funktions- und Leitschichten (Anode, Kathode, Elektrolyt) gestaltet werden, was zu unterschiedlichen Konzepten und Bauweisen führt. Neben den vollkeramischen Konzepten, welche in dieser Arbeit betrachtet werden, gibt es noch weitere Ausführungen bei denen z.B. die Interkonnektoren aus metallischen Materialien ausgeführt sein können. Die gängigsten Bauweisen für ein vollkeramisches Konzept sind der planare und der tubulare Aufbau. Der Vorteil des tubularen Aufbaus liegt neben einer höheren mechanischen und thermischen Stabilität vor allem in der einfacheren Abdichtung des Systems<sup>16,17</sup>. Eine komplette Zusammenfassung der Bauweisen kann u.a. in<sup>2,15</sup> gefunden werden. Neben der Bauweise kann auch die Ausführung der einzelnen Schichten variieren. Im Folgenden findet eine Beschränkung auf die in Abbildung 2.2 dargestellten Konzepte statt.

Die Vor- und Nachteile dieser Konzepte werden u.a. in folgenden Quellen<sup>5,15,16,18,19</sup> detailliert aufgeführt. Hier soll eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse dazu dienen, das für diese Arbeit relevante Konzept (substratgeträgertes Konzept) vorzustellen und dessen Vor- bzw. Nachteile aufzuzeigen.

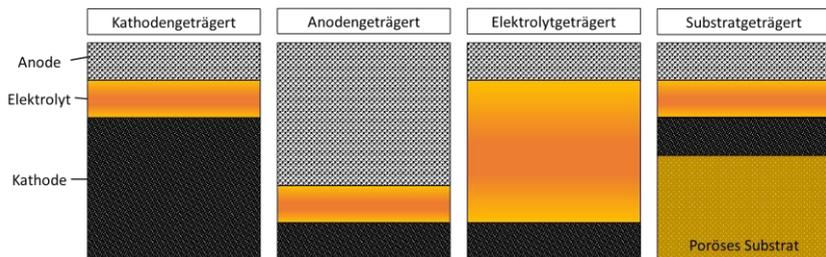


Abbildung 2.2: Schematischer Vergleich unterschiedlicher Trägerkonzepte für SOFCs nach<sup>15</sup>

Während bei allen Konzepten sowohl Kathode wie auch Anode aus einer porösen Schicht bestehen, besteht im Falle des substratgeträgerten Konzeptes auch das Substrat aus einer porösen Schicht. Diese dienen dazu, den Austausch

von Sauerstoff und Brenngas sicherzustellen. Die dichte Elektrolytschicht hingegen dient dazu, Sauerstoff und Brenngas voneinander getrennt zu halten. Das Trägermaterial gewährleistet die mechanische Stabilität wodurch die anderen Schichten dünner ausgeführt werden können. Anforderungen an ein solches Trägermaterial sind neben einer guten mechanischen Festigkeit auch eine hohe chemische und thermische Stabilität.<sup>5</sup>

Die besten mechanischen Eigenschaften zeigt ein elektrolytgetragertes Konzept<sup>15</sup>. Aufgrund seiner guten thermischen und elektrischen Eigenschaften wurde hierbei viel Aufmerksamkeit 8 mol % Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid, kurz: 8YSZ, gewidmet<sup>20</sup>. Mit einem E-Modul von  $E_0 = 220,3_{-0,8}^{+0,2}$  GPa<sup>21</sup>, einer charakteristischen Festigkeit  $\sigma_0 = 192 - 232$  MPa<sup>22, 23</sup> und einem Weibull-Modul  $m = 5,7 - 6,9$ <sup>23</sup> zeigt es jedoch verglichen mit 3YSZ lediglich eine geringe mechanische Festigkeit ( $\sigma_0 = 600 - 1300$  MPa,  $m = 6 - 14$ )<sup>24</sup>, welche für den Einsatz als Trägermaterial dennoch ausreichend ist.

Neben den mechanischen Eigenschaften spielen jedoch auch weitere Eigenschaften eine wichtige Rolle. So können durch eine dünn ausgeführte Elektrolytschicht die elektrolytischen Widerstandsverluste minimiert und gleichzeitig eine bessere Konduktivität bei niedrigeren Temperaturen erzielt werden<sup>16</sup>, weshalb ein anodenträgliches Konzept am häufigsten verwendet wird.<sup>15</sup> Hierbei sind vor allem die Ni-YSZ cermetts von besonderem Interesse<sup>20</sup> (**ce-ramic-metals**, Keramik-Metallverbunde). Eine Auflistung der mechanischen Eigenschaften kann Tabelle 2.1 entnommen werden. Dennoch führen zu stark ausgeprägte Elektrodenschichten (Anode oder Kathode) zu einem Problem der Massenlimitierung.<sup>15</sup>

Tabelle 2.1: Mechanische Eigenschaften gängiger Anodenmaterialien (Ni-YSZ cermetts)

Material	$E_0$ [GPa]	$\sigma_0$ [MPa]	$m$	Quelle
NiO-8YSZ	172	$290_{-13}^{+14}$	$6,81_{-1,44}^{+1,82}$	20
NiO-8YSZ	210	77,5 - 143,6	1,7 - 12,1	25
Ni8-8YSZ/8YSZ		83,6 - 136,6	3,5 - 12,6	26

Durch die Verwendung eines porösen Substrates können, wie bereits beschrieben, die Funktions- und Leitschichten (Anode, Elektrolyt, Kathode) dünner ausgeführt werden, was neben einer Reduzierung von Widerstandsverlusten und Massenlimitierung auch noch zu einer erheblichen Einsparung der Materialkosten führt. Ein Hauptproblem der Kommerzialisierung von SOFCs sind neben der Systemsicherheit/-lebensdauer vor allem die Produktionskosten<sup>5, 15</sup>. Hier gilt es durch geeignete, günstige Materialien die beschriebenen Anforderungen zu erfüllen.

## 2.2 Forsterit-Keramik: Anwendung und mechanische Eigenschaften

Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) ist ein häufig vorkommendes Mineral der Mineralklasse Germanate und Silikate, gehört zur Hauptgruppe der Olivine<sup>14</sup> und ist Hauptbestandteil des oberen Erdmantels<sup>27</sup>. Er besitzt ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe Pbnm und den Gitterparametern  $a = 4,756 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,195 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,981 \text{ \AA}$ . Die Gitterwinkel entsprechen hierbei jeweils  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Veranschaulicht wird dies anhand Abbildung 2.3.

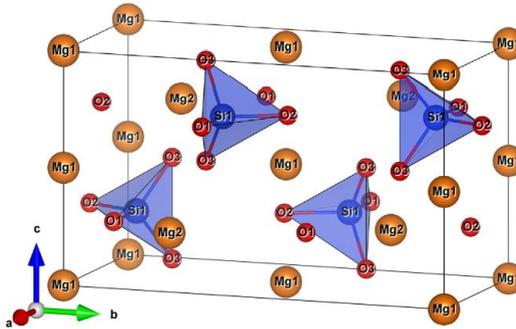
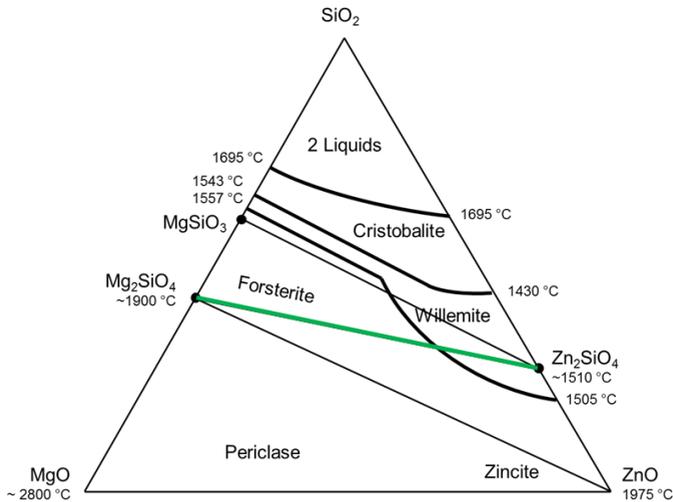


Abbildung 2.3: Aufbau einer Elementarzelle von reinem Forsterit nach Zhou *et al.*<sup>4</sup>

Die Zusammensetzung ist qualitativ anhand des ternären Phasendiagramms aus  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{SiO}_2$  in Abbildung 2.4 dargestellt.

Abbildung 2.4: Ternäres Phasendiagramm aus MgO, ZnO und SiO<sub>2</sub> nach <sup>28</sup>

Neben der einfachen (synthetischen) Herstellung <sup>3, 14</sup>, des hohen Schmelzpunktes von 1890 °C <sup>14, 29</sup>, der guten chemischen Stabilität (selbst bei hohen Temperaturen) <sup>14</sup>, einer vergleichsweise geringen thermischen Ausdehnung <sup>14, 30</sup> und der geringen Materialkosten <sup>3, 31</sup> wurden Forsterit-Keramiken in den letzten Jahren hauptsächlich aufgrund des linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten, welcher optimal an die weiteren Zellkomponenten abgestimmt werden kann, sowie aufgrund seiner sehr hohen Stabilität in der Brennstoffzellenumgebung im Bereich der SOFC immer interessanter <sup>14</sup>. Die Hauptanwendung von Forsterit-Keramiken findet sich aktuell jedoch im Bereich der Biokeramiken als Knochenersatzprodukt, da es eine bessere Biokompatibilität und bessere mechanische Eigenschaften aufweist als z.B. Hydroxylapatit <sup>7, 9, 10, 12, 13, 33–36</sup>. Weitere Einsatzgebiete sind in der Elektronikindustrie <sup>10, 14, 30, 37</sup> und als Laserquellen <sup>38–41</sup> zu finden. Für den Einsatz als Biokeramik sind die mechanischen Eigenschaften wie Härte und Bruchzähigkeit von höchstem Interesse. Weitere mechanische Eigenschaften wurden deshalb nur sporadisch untersucht (siehe Tabelle 2.2). Hinsichtlich des Einsatzes in der Elektronikindustrie sowie

als Laserquelle sind Eigenschaften wie Konduktivität, elektrischer Widerstand, etc. von Interesse. Da diese Eigenschaften in dieser Arbeit nicht von Relevanz sind, werden diese nicht weitergehend betrachtet, können jedoch in diversen Arbeiten<sup>10, 14, 30, 37–41</sup> gefunden werden.

### Herstellung/Synthese

Für die Synthese von Forsterit werden in der Literatur hauptsächlich zwei Herstellverfahren erwähnt. Zum einen die bei relativ hohen Temperaturen ablaufende Festkörperreaktion, auch Solid State Reaction, kurz SSR genannt,<sup>8–11, 33, 36, 42–45</sup> zum anderen das nasschemische Verfahren der Sol-Gel-Methode<sup>3, 12, 14, 29, 31, 34, 46</sup>. Weitere Varianten der nasschemischen Methode wären noch die Citrat-Nitrat-Technik<sup>47</sup> oder die nasskolloidale Methode<sup>48</sup>.

Jede dieser Methode beeinflusst die Eigenschaften des Materials wie das Sinterverhalten und die Mikrostruktur. Der Hauptunterschied zwischen den beiden meistgenannten Synthesewegen besteht darin, dass für die Festkörperreaktion (SSR) eine Mischung aus gemahlenem oder zerkleinertem Pulver ohne Verwendung von Lösungsmitteln verwendet wird. Dagegen ist die Sol-Gel-Methode ein Verfahren zur Synthese eines Gels auf der Basis eines Sols. Ein Sol ist eine Dispersion von festen Teilchen in einer Flüssigkeit oder einem Gas. Bei Gelen kann zwischen Hydrogelen (wässrige Lösung), Alkogelen (alkoholische Lösung) und Xerogelen (gasförmige Lösung) unterschieden werden.<sup>37, 49</sup> Die Vorteile der SRR liegt vor allem in den niedrigeren Kosten und der geringeren Menge an chemischen Abfällen.

Die gängigsten Rohstoffe für die Synthese von Forsterit mittels der SSR sind Talkum ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4(\text{OH})_2$ <sup>8–11</sup> oder  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ <sup>32, 36, 42, 43</sup> in Kombination mit Magnesiumoxid (MgO). Die Ausgangsstoffe für die Sol-Gel-Methode sind vor allem hexahydratisiertes Magnesiumnitrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>3, 12, 29, 33, 34, 37</sup> in Kombination mit Tetraethylorthosilikat (TEOS)<sup>7, 29, 31, 34, 37</sup> oder kolloidalem  $\text{SiO}_2$ <sup>3, 12, 33</sup> mit Polyvinylalkoholpolymer (PVA)<sup>12, 31, 35</sup>. Eine mechanische Aktivierung durch Kugelmahlen wird für die SSR zwischen 1 h<sup>9, 42, 44</sup> - 60 h<sup>32, 36</sup> genannt. Für Sol-Gel wird eine Gelierung entweder bei Raumtemperatur<sup>7, 31</sup> oder höheren Temperaturen (60 °C<sup>3</sup>, 80 °C<sup>12, 35</sup>) für Zeiten zwi-

schen 2 h<sup>12, 35</sup> und 3 Tagen<sup>7</sup> erwähnt. Auf dem Gebiet der Synthese von nanokristallinem Forsterit<sup>12, 30-34</sup> wurden ebenfalls einige Arbeiten publiziert, welche sich mit dem Einfluss der Korngröße auf die Phasen- und Mikrostruktur sowie der mechanischen Eigenschaften befassten.

### Eigenschaften

#### Thermophysikalische Eigenschaften - Wärmeausdehnungskoeffizient

Bedingt durch die orthorhombische Kristallstruktur weist Forsterit ein anisotropes Wärmeausdehnungsverhalten auf. Entsprechend den Untersuchungen von Matsui und Manghnani<sup>50</sup> sowie Zhou *et al.*<sup>4</sup> ist hierbei die Ausdehnung in b-Richtung am größten, wobei sie in a-Richtung am geringsten ausfällt. Verglichen mit anderen Literaturquellen<sup>51, 52</sup> sowie einer Dilatometermessung des technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten (im Folgenden als  $\alpha_t$  bezeichnet) der Firma Robert Bosch GmbH für das in dieser Arbeit verwendete Material ( $\alpha_t = 10 \cdot 10^{-6}$  1/K für  $T = 25 - 950$  °C) gibt es große Abweichungen hinsichtlich der Kennwerte. Die auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) simulierten  $\alpha$  nach Zhou *et al.*<sup>4</sup> liegen für  $\alpha_a$  im Bereich von  $1 - 3,55 \cdot 10^{-6}$  1/K, für  $\alpha_b$  im Bereich von  $2,1 - 6,8 \cdot 10^{-6}$  1/K und für  $\alpha_c$  im Bereich von  $1,55 - 4,85 \cdot 10^{-6}$  1/K für 300 - 2000 K. Matsui und Manghnani<sup>50</sup> ermittelten mit Hilfe der Fizeau Interferometrie das Wärmeausdehnungsverhalten eines Forsterit-Einkristalls bis zu einer Temperatur von 1023 K. Hierbei lagen die  $\alpha$  für eine Temperatur von 309,4 K für a bei  $0,85 \cdot 10^{-6}$  1/K, für b bei  $0,86 \cdot 10^{-6}$  1/K und für c bei  $0,82 \cdot 10^{-6}$  1/K. Bei ca. 1000 K lagen die Werte für a bereits bei  $63,68 \cdot 10^{-6}$  1/K, für b bei  $94,63 \cdot 10^{-6}$  1/K und für c bei  $85,63 \cdot 10^{-6}$  1/K. Bouhifd *et al.*<sup>52</sup> untersuchten das Wärmeausdehnungsverhalten von Forsterit bis zu seinem Schmelzpunkt (400 – 2160 K). Anhand der Ausführungen in der publizierten Literatur konnte  $\alpha$  lediglich als Summe aus  $\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$  verglichen werden und lag hierbei im Bereich von  $\alpha \sim 29 \cdot 10^{-6}$  1/K für  $T = 500$  K und  $\alpha \sim 45 \cdot 10^{-6}$  1/K für  $T \sim 2160$  K.

### Mechanische Eigenschaften

Durch eine Anpassung des Sinterprozesses (Sintertemperatur und –dauer)<sup>8, 11, 42, 43, 53</sup> kann Einfluss auf die Mikrostruktur und die Dichte des Materials genommen werden, was zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften führt. Jeffrey *et al.*<sup>9</sup> konnte durch eine Anpassung des Aufbereitungs- und Sinterprozesses (Erhöhung der Sintertemperatur von 1200 °C auf 1500 °C) eine Steigerung der Dichte von ~ 70 % auf ca. 90 % erreichen wodurch eine Erhöhung der Härte von ~230 HV auf ~790 HV bzw. die Bruchzähigkeit von  $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  auf  $5,16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  erreicht wurde. Die Untersuchungen von Lee *et al.*<sup>10</sup> zeigten ebenfalls, dass eine Änderung der Sintertemperatur von 1200 auf 1500 °C mit einer Zunahme der Dichte einhergeht und somit die Härte von ~230 HV auf ~780 HV verbessert werden kann. Zusätzlich wurde hierbei die höchste Bruchzähigkeit von  $5,15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei 1500 °C erreicht. Neben der erhöhten Dichte wird hierbei auch das Vorhandensein von MgO als Sekundärphase bei Temperaturen unterhalb 1300 °C genannt, welche zu einer reduzierten Bruchzähigkeit führt. Ni *et al.*<sup>3</sup> zeigte ebenfalls durch eine Anpassung der Sintertemperatur von 1350 °C auf 1450 °C sowie eine Verlängerung der Sinterdauer von 3 h auf 8 h eine Steigerung der Biegefestigkeit von  $150 \pm 8 \text{ MPa}$  auf  $203 \pm 8 \text{ MPa}$  sowie der Bruchzähigkeit von  $1,8 \pm 0,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  auf  $2,3 \pm 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Tan *et al.*<sup>43</sup> konnte eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Härte und Bruchzähigkeit (~720 HV,  $K_{IC} = 4,88 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) mit zunehmender Sintertemperatur bis 1400 °C nachweisen, eine höhere Sintertemperatur führte zu einem verstärkten Kornwachstum und somit zu einer Abnahme von Härte und Bruchzähigkeit. Durch eine Veränderung der Aufheizrampe von 2 °C/min auf 10 °C/min bei gleichbleibender Sintertemperatur (1400 °C) konnten Teh *et al.*<sup>53</sup> die Härte von ~470 HV auf ~720 HV und die Bruchzähigkeit von  $3,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  auf  $4,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  steigern. Als Grund hierfür wird ebenfalls eine höhere Dichte sowie ein gehemmtes Kornwachstum angeführt.

Ein weiterer Ansatz für Erhöhung der Dichte und somit der mechanischen Eigenschaften ist ein zweistufiger Sinterprozess (engl.: two step sintering, kurz: TSS). Hierbei wird die eigentliche Sintertemperatur nur kurz gehalten und anschließend eine niedrigere Temperatur mit einer längeren Haltedauer gefahren, wodurch eine Kornvergrößerung verhindert wird. Fathi et al.<sup>33</sup> konnte durch ein Sintern bei 1300 °C für 6 min und ein anschließendes halten bei 750 °C und 15 h eine nanokristalline Forsterit-Keramik mit einer Korngröße von 60 – 75 nm, einer Dichte von ~ 98,5 %, einer Bruchzähigkeit von  $3,61 \pm 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  und einer Härte von  $940 \pm 10 \text{ HV}$  erreichen. Kharaziha et al.<sup>12</sup> erzielten durch ein Sintern bei 1200 °C für 6 min und ein anschließendes halten bei 750 °C für 5 h eine Korngröße von 120 – 150 nm, eine relative Dichte von 98,6 %, eine Härte von 1102 HV sowie eine Bruchzähigkeit von  $4,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Dem gegenüber stehen die Ergebnisse von Ramesh et al.<sup>8</sup>. Hierbei wurde ein konventioneller Sinterprozess (engl.: conventional sintering, kurz: CS) bei unterschiedlichen Temperaturen (1200, 1300 und 1400 °C für jeweils 2 h) mit einem TSS (T1 = 1400 °C/6 min, T2 = 750, 850 und 950 °C für jeweils 15 h) verglichen. Es wurde gezeigt, dass ein konventionelles Sintern zwar zu einer geringeren relativen Dichte ( $\rho_{\text{CS}} = \sim 86 \%$ ,  $\rho_{\text{TSS}} = \sim 90\%$ ), wie auch ein stärkeres Kornwachstum (Korngröße<sub>CS</sub> = ~ 2,5 µm, Korngröße<sub>TSS</sub> < 1,5 µm) führt, dennoch lies sich durch das CS eine höhere Bruchzähigkeit erzielen ( $K_{\text{IC,CS}} = 4,88 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ,  $K_{\text{IC,TSS}} = 2,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ). Für die Härte konnte kein Einfluss festgestellt werden ( $\text{HV}_{\text{CS}} \approx 700 \text{ HV}$ ,  $\text{HV}_{\text{TSS}} \approx 710 \text{ HV}$ ).

Als weitere „Stellschraube“ werden in der Literatur die Zugabe von Dotierungen auf das Materialverhalten untersucht.<sup>44–48, 54, 55</sup> So entsteht durch eine Zugabe von Aluminiumoxid (10 - 15%) als Dotierung ein MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell, wodurch sowohl die Dichte, wie auch die Kaltbruchfestigkeit von ~ 1300 kg/cm<sup>2</sup> auf ~ 2000 kg/cm<sup>2</sup> (ermittelt nach der ASTM C-773–87) gesteigert werden können<sup>44</sup>. Als Grund hierfür wird lediglich die Entstehung des Spinells genannt. Durch eine Zugabe von Strontium<sup>46</sup> kann Einfluss auf die Kristall- und Partikelgröße sowie die Gitterparameter genommen werden. Dies führte bei reinem Forsteritpulver bereits bei 0,2 at% zu einer Steigerung der Kristallitgröße von 25,3 nm auf 45,9 nm sowie der Partikelgröße von  $31,0 \pm 3,9 \text{ nm}$  auf  $62,9 \pm 11,8 \text{ nm}$ . Ein Einfluss auf mechanische Eigenschaften wurde jedoch nicht untersucht. Die in dieser Arbeit untersuchte Forsterit-

Keramik wurde mit Zink (Zn) und Calcium (Ca) dotiert. Diese Dotierungen sollen zu einer Reduktion der Sinteremperatur, zum Erreichen einer einphasigen Mikrostruktur wie auch dem passgenauen Einstellen des Wärmeausdehnungskoeffizienten zu den Funktions- und Leitschichten führen. Ein weiterer Vorteil der Zinkdotierung ist eine Verbesserung der elektrischen Isolation sowie der chemischen Stabilität. <sup>6</sup>

Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über bislang publizierten Arbeiten hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften. Zu erwähnen ist, dass bei Knochenersatzprodukten poröse Strukturen verwendet werden weshalb ein Unterschied in der Dichte/Porosität häufig einen direkten Vergleich erschwert.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die mechanischen Eigenschaften von Forsterit, bedingt durch seine bisherige Hauptanwendung als ein biokompatibles Knochenersatzmaterial lediglich im Bereich Härte und Bruchzähigkeit eingehend untersucht wurde. Hierbei können je nach Herstellparameter (Sinterverfahren, -temperatur und -dauer) Bruchzähigkeiten von bis zu  $5,16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  <sup>9,11</sup> und Härten von ca. 800 HV <sup>9</sup> erreicht werden. Eine Biegefestigkeit wurde mit Hilfe des 3 Punkt-Biegeversuchs mit 203 MPa ermittelt <sup>3</sup>. Lediglich eine geringe Anzahl an Literaturquellen befassen sich mit dotiertem Forsterit und damit einhergehenden Veränderungen der Mikrostruktur und den mechanischen Eigenschaften. Zu den thermophysikalischen Eigenschaften gibt es teils widersprüchliche Angaben. Es ist keine Arbeit bekannt, die sich mit dem thermischen Einfluss auf mikrostrukturelle oder mechanische Eigenschaften von Forsterit befasst.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung bislang publizierter mechanischer Eigenschaften und Kennwerte von Forsterit-Keramiken

	Sinter- temperaturen [°C]	Relative Dichte [%]	Härte [HV]	Bruchzähigkeit [MPa*m <sup>1/2</sup> ]	E-Modul [GPa]	Biegefestigkeit [MPa]
Ni <i>et al.</i> , 2007 <sup>3</sup>	1350 - 1550	81 - 93	-	2,1 - 2,4	-	152 - 203
Kharaziha <i>et al.</i> , 2010 <sup>12</sup>	950/ 850 (TSS)	66 - 99	520 - 1102 (HV1)	1,1 - 4,3	-	-
Ramesh <i>et al.</i> , 2013 <sup>11</sup>	1200 - 1500	58 - 90	<170 - ~ 790	0,8 - 5,16	11,5 - 87,3	-
Lee <i>et al.</i> , 2013 <sup>10</sup>	1200 - 1500	70 - 91	~230 - 780	~2,5 - 5,15	-	-
Teh <i>et al.</i> , 2014 <sup>53</sup>	1200 & 1400	68 - 88	~170 - 720	1,7 - 4,9	-	-
Tan <i>et al.</i> , 2015 <sup>42</sup>	1200 - 1500	68 - 91	~200 - 720	1,9 - 4,88	-	-
Tan <i>et al.</i> , 2015 <sup>43</sup>	1200 - 1500	70 - 91	~190 - 720	1,8 - 4,88	-	-
Jeffrey <i>et al.</i> , 2015 <sup>9</sup>	1200 - 1500	70 - 90	~200 - 800	2 - 5,16	11 - 89,7	-
Jeffrey <i>et al.</i> , 2015 <sup>48</sup>	1000 - 1200	-	~130	0,81 - 1,39	44 - 77	-

## 2.3 Bruchmechanik keramischer Werkstoffe

Keramische Werkstoffe sind besonders empfindlich gegenüber Inhomogenitäten und Gefügedefekten wie z.B. Einschlüsse, Poren oder Mikrorisse. Im Bereich solcher Fehlstellen kommt es zu Spannungsüberhöhungen, da keramische Werkstoffe keine ausreichende Duktilität aufweisen. Hierdurch treten lokale Spannungen auf, die um ein Vielfaches höher sind als die Nennspannung, was zu einem Spröbruchversagen des Werkstoffes führen kann. Eine Beschreibung des Verhaltens kann mit Hilfe der linear-elastischen Bruchmechanik erfolgen.

### 2.3.1 Linear-elastische Bruchmechanik

Durch die linear-elastische Bruchmechanik lässt sich das Werkstoffverhalten bei Raumtemperatur sehr gut beschreiben<sup>56</sup>. Hierbei wird ein rein elastisches Materialverhalten angenommen, was dazu führt, dass eventuell auftretende Verformungen an der Risspitze vernachlässigt werden. Die Grundlagen hierzu gehen auf die Arbeit von Griffith<sup>57</sup> zurück, wobei das Modell sowie die Erweiterung hiervon um den Spannungsintensitätsfaktor  $K$  von Irwin<sup>58</sup> entwickelt wurde. Dieser Faktor beschreibt die Beanspruchung an der Risspitze und lässt sich mit Hilfe der äußeren angelegten Spannung  $\sigma_a$ , der Risslänge  $a$  sowie des Geometriefaktors  $Y$  nach Gleichung 2.1 bestimmen.

$$K = \sigma_a * \sqrt{a} * Y \quad (2.1)$$

Betrachtet man den vereinfachten Fall einer unendlich ausgedehnten Platte mit einem innenliegenden Riss unter homogener Zugbelastung, so ergibt sich für den Geometriefaktor  $Y = \sqrt{\pi}$ .<sup>59</sup> und der Spannungsintensitätsfaktor wird zu

$$K = \sigma_a * \sqrt{a * \pi}$$

Hierbei lässt sich zwischen den drei grundlegenden Rissöffnungen (Abbildung 2.5) unterscheiden, wobei Mode I als wichtigste Belastungsart zu betrachten ist.<sup>56</sup>

- I : Zugbelastung senkrecht zur Rissöffnungsebene  
 II : Schubbelastung normal zur Rissöffnungsebene  
 III : Schubbelastung parallel zur Rissöffnungsebene

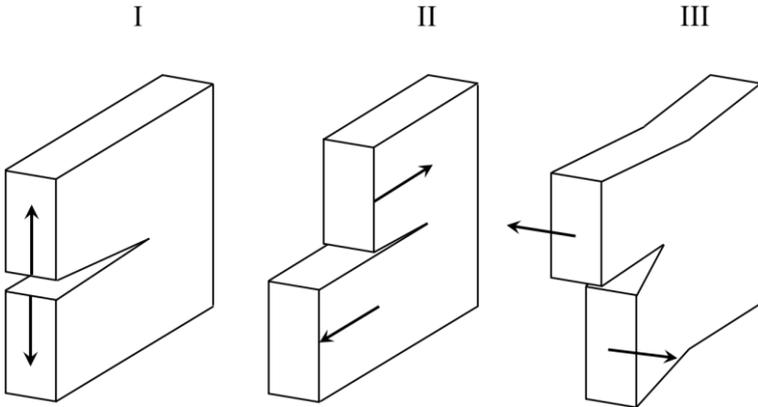


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Rissöffnungsmoden

Überschreitet nun der Spannungsintensitätsfaktor  $K$  einen materialspezifischen kritischen Wert, kommt es zu einem Risswachstum. In diesem Fall spricht man von der sogenannten Bruchzähigkeit  $K_C$ . Für den Fall der Mode I Beanspruchung kann somit folgende Beziehung für ein Risswachstum definiert werden

$$K_I \geq K_{IC} \quad (2.2)$$

In der linear-elastischen Bruchmechanik lässt sich das Spannungskonzept auch in das Energiekonzept überführen. Hierbei besteht zwischen dem Spannungsintensitätsfaktor  $K$  und der Energiefreisetzungsrate  $G$  folgender Zusammenhang<sup>60</sup>:

$$G_I = \frac{K_I^2}{E'} \quad (2.3)$$

Für einen ebenen Spannungszustand gilt  $E' = E$ , für den ebenen Dehnungszustand wird folgender Zusammenhang beschrieben,

$$E' = E / (1 - \nu^2) \quad (2.4)$$

wobei  $E$  dem E-Modul entspricht und  $\nu$  der Querkontraktionszahl. Hierdurch lässt sich folgende Bedingung definieren: Übersteigt die bei einem Rissfortschritt freigesetzte Energie der dafür benötigten Energie, so kommt es zu einem instabilen Risswachstum <sup>61</sup>.

### 2.3.2 Bestimmung des $K_I$ unter Verwendung der Gewichtsfunktionsmethode am Beispiel von einseitig gekerbten Scheiben mit einer aufgetragenen Umfangslast

Für viele gängige Proben-, Belastungs- und Rissgeometrien ist der Geometriefaktor  $Y$  bekannt, was eine einfache Bestimmung der Spannungsintensität  $K_I$  an der Rissspitze in Abhängigkeit der äußeren Belastung ermöglicht. Ist dieser Geometriefaktor nicht bekannt, kann über die sogenannte Gewichtsfunktionsmethode die Spannungsintensität  $K_I$  berechnet werden. Die Gewichtsfunktionsmethode geht auf Bueckner <sup>62</sup> zurück und bietet einen allgemeingültigen Ansatz zur Beschreibung der Spannungsintensität an der Rissspitze durch die Integration der Gewichtsfunktion  $h_{(x,a)}$  sowie der Spannungsfunktion  $\sigma_{(x)}$  über der Risslänge  $a$  (Gleichung 2.5). Hierdurch ist es möglich, inhomogene Spannungsverläufe zu betrachten.

$$K = \int_0^a h_{(x,a)} * \sigma_{(x)} dx \quad (2.5)$$

Im Folgenden soll auf die für diese Arbeit relevante Betrachtung eingegangen werden. Fett <sup>63</sup> beschreibt das Verhalten von einseitig gekerbten Scheiben mit einer aufgetragenen Umfangslast wie folgt:

$$h_{(x,a)} = \sqrt{\frac{2}{\pi * a}} \left[ \frac{\rho}{\sqrt{1-\rho}} + D_0 \sqrt{1-\rho} + D_1 (1-\rho)^{3/2} + D_2 (1-\rho)^{5/2} \right] \quad (2.6)$$

mit den Koeffizienten:

$$D_0 = \frac{1,5721 + 2,4109 * \alpha - 0,8968 * \alpha^2 - 1,4311 * \alpha^3}{(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (2.7)$$

$$D_1 = \frac{0,4612 + 0,5972 * \alpha + 0,7466 * \alpha^2 + 2,2131 * \alpha^3}{(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (2.8)$$

$$D_2 = \frac{-0,2537 + 0,4353 * \alpha - 0,2851 * \alpha^2 - 0,5853 * \alpha^3}{(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (2.9)$$

wobei  $\alpha = a/D$  und  $\rho = x/a$  entspricht. Eine Zuordnung der Koeffizienten  $a$ ,  $D$  und  $x$  kann Abbildung 2.6 entnommen werden, wobei  $D = 2 * R$ . Eine Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Berechnung der Umfangslast  $\sigma$  erfolgt in Kapitel 2.6.1.

Unter der Verwendung von Wärmespannungen (siehe Kapitel 2.6.1) für die Spannungsfunktion  $\sigma_{(x)}$  lässt sich nun ein temperaturabhängiger  $K_I$ -Verlauf über der Risslänge  $a$ , entsprechend Abbildung 2.7 (a) auftragen. Erfolgt nun eine Zunahme der aufgebrachten Last durch eine Steigerung der Temperatur, so können temperaturzugehörige  $K_I$ -Verläufe in Abhängigkeit der Risslänge  $a$  aufgetragen werden. Kommt es nun zu einem Risswachstum, da  $K_{Iappl} > K_{IC}$ , so lässt sich mit Hilfe der Gleichungen 2.5, 2.6 und 2.24 die Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  in Abhängigkeit der Risslänge  $a$  und der Spannungsfunktion  $\sigma_{(x)}$  bestimmen. Ein Risswachstum kann hierbei je nach Höhe der Belastung entweder stabil oder instabil erfolgen (auf die unterschiedlichen Risswachstumsformen sei an dieser Stelle auf Kapitel 2.4 verwiesen). Dies bildet die Grundlagen für die Untersuchungen der Hochtemperatur-Bruchzähigkeit in Kapitel 7.1.

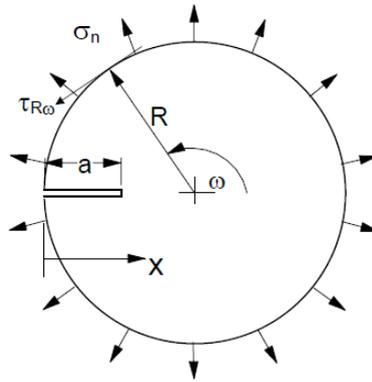


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer einseitig gekerbten Kreisprobe unter Umfangslast <sup>63</sup>

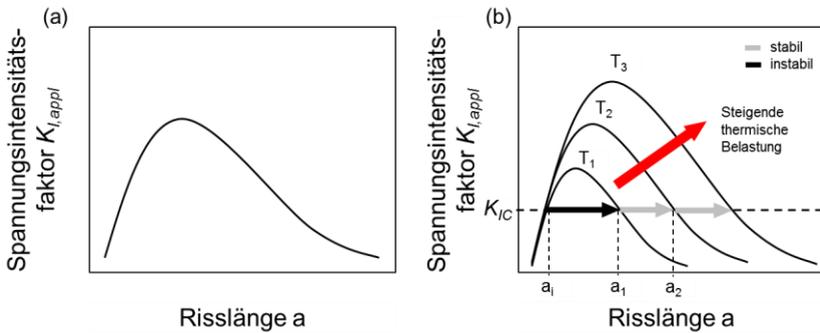


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des (a) Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  in Abhängigkeit der Risslänge  $a$ , (b) temperaturabhängige Spannungsintensitätsfaktoren  $K_I$  mit  $T_3 > T_1$  aufgetragen über die Risslänge  $a$

### 2.3.3 R-Kurvenverhalten

Für ideal spröde Materialien ist die Bruchzähigkeit konstant und unabhängig von der Rissverlängerung  $\Delta a$ . Bei einem R-Kurvenverhalten hingegen steigt die Bruchzähigkeit  $K_{IR}$  mit zunehmender Rissverlängerung und kann durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$K_{IR} = K_{I0} + \Delta K_R(\Delta a) \quad (2.10)$$

wobei  $K_{I0}$  dem Startwert oder auch der intrinsischen Bruchzähigkeit der R-Kurve entspricht (Abbildung 2.8). Mit der extrinsischen Bruchzähigkeit  $\Delta K_{IR}(\Delta a)$  werden die zähigkeitssteigernden Mechanismen im Rissspitzenbereich beschrieben, <sup>64</sup> welche in Kapitel 2.3.4 genauer betrachtet werden. Abhängig von der Mikrostruktur und der vorhandenen Verstärkungsmechanismen kann der Verlauf der R-Kurve von einigen wenigen  $\mu\text{m}$  bis hin zu einigen mm reichen. <sup>65-67</sup> Sobald der Plateaubereich erreicht ist, wird die Bruchzähigkeit nicht mehr von einem weiteren Rissfortschritt beeinflusst.

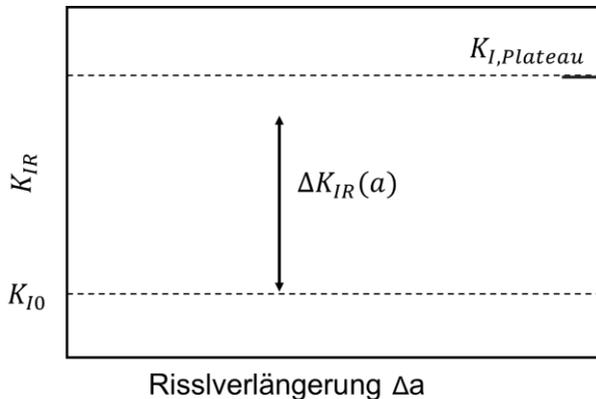


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer R-Kurve

### 2.3.4 Verstärkungsmechanismen

Verstärkungsmechanismen führen zu einer Steigerung der Festigkeit infolge einer Zähigkeitszunahme. Hierbei kann zunächst eine grobe Unterscheidung in geometrische Prozesse und Abschirmprozesse vorgenommen werden. Weiter kann hinsichtlich der Einflusszone unterschieden werden, d.h. findet der zähigkeitssteigernde Mechanismus direkt an der Rissspitze oder im Bereich des bereits entstandenen Risses hinter der eigentlichen Rissspitze statt. Eine grobe Unterteilung der zähigkeitssteigernden Mechanismen kann nach <sup>68, 69</sup> folgendermaßen erfolgen:

- Rissablenkung/-meandering infolge Fasern, Partikel, elongierter Körner
- Abschirmungsprozesse der Rissspitze
  - o Phasenumwandlung
  - o Mikrorisse
- Kontaktabschirmung
  - o Reibung im Risspfad
  - o Brückenbildung

Eine strikte Trennung der einzelnen Mechanismen ist jedoch normalerweise nicht möglich <sup>70</sup>, da häufig ein Zusammenspiel mehrerer Mechanismen stattfindet.

Einer der wichtigsten und bereits eingehend untersuchten Verstärkungsmechanismen in  $ZrO_2$ -Keramiken ist die Umwandlungsverstärkung <sup>71-75</sup>. Hierbei erfolgt die Zähigkeitssteigerung durch eine spannungsinduzierte Umwandlung der tetragonalen in eine monokline Phase, was zu einer Volumenexpansion und somit zu Druckeigenstressungen führt. Ein weiterer Mechanismus der hierbei eine wichtige Rolle spielt, sind Mikrorisse (herstellungsbedingte oder Bildung neuer Mikrorisse <sup>76, 77</sup>) in der Nähe der Rissspitze, welche zu einem Abbau von

Zugeigenspannungen infolge eines thermisch bedingten Mismatches oder einer Phasenumwandlung führt und somit zu einer Zähigkeitssteigerung beiträgt.<sup>76</sup> Eine eingehende Betrachtung der Verstärkungsmechanismen für dotiertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Dotierungszugaben MgLa, MgLu, MgY) wurde von Fünfschilling *et al.*<sup>78</sup> durchgeführt. Hierbei werden die einzelnen Mechanismen wie z.B. intergranulare Phasen/Filme, Kornmorphologie und Brückenbildung betrachtet und entsprechend ihres Auftretens und der Dotierungszugaben unterteilt. Der stärkste Anstieg der R-Kurve konnte in Folge nadelförmiger Körner, welche idealerweise senkrecht zur Rissflanke verlaufen, nachgewiesen werden.

Durch eine Zugabe von duktilen Partikeln oder Fasern (Langfaser oder Kurzfaser, z.B. Whisker) kann ebenfalls eine Zähigkeitssteigerung erzielt werden. Hierbei führen Langfaserverstärkungen zu einer Rissablenkung an der Grenzfläche zwischen Faser-Matrix, was zu einer Ablösung (engl.: debonding) von Faser-Matrix führt. Bei steigender Belastung kommt es zu einem Brechen der Faser (engl. rupture). Weiterführend kann es zu einem Herausziehen der Fasern aus der Matrix kommen (engl.: pull-out). Ähnlich verhält es sich bei Whiskerverstärkungen, obwohl der Mechanismus des pull-out aufgrund der kurzen Faserlänge vernachlässigbar ist<sup>79</sup>. Durch die Umwandlung der  $\alpha$ -reichen Phase in die  $\beta$ -Phase bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beim Sintern, kommt es zur Bildung von länglichen, nadelähnlichen Körnern, deren Seitenverhältnisse vergleichbar zu Whiskern sind.<sup>80</sup> Hierdurch kann eine Steigerung der Bruchzähigkeit von  $\geq 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit einem feinkörnigen Gefüge) auf  $10 - 12 \geq 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  erreicht werden.<sup>81</sup>

Neuste Arbeiten auf diesem Gebiet konzentrieren sich auf die Zugabe von Nanopartikeln. Dies führt durch Mechanismen wie Rissablenkungen, Rissbrücken, herausziehen der Partikel (pull-out) ähnlich Whiskerverstärkungen und spannungsinduzierter Phasenumwandlung zu einer Steigerung der Zähigkeit. So konnten Tian *et al.*<sup>82</sup> durch die Zugabe von nano-NbC in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine Zunahme der Bruchzähigkeit um 100 % erreichen. Cui *et al.*<sup>83</sup> erzielten durch nano-ZrO<sub>2</sub> eine Steigerung der Bruchzähigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  um 86 % auf  $11 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ .

Arbeiten die sich mit Zähigkeitssteigernden Mechanismen im Zusammenhang mit Forsterit-Keramiken beschäftigten wurden nicht gefunden.

Im Folgenden sollen für diese Arbeit relevante Zähigkeitssteigernde Mechanismen genauer erläutert werden.

### 2.3.4.1 Rissablenkung am Beispiel von Partikeln

In diesem Kapitel soll die Rissablenkung am Beispiel von Verstärkungspartikeln beschrieben werden. Neben Partikeln können jedoch auch Fasern oder elongierte Körner zu einer Ablenkung der Risspitze führen.

Ist die Matrix mit Verstärkungspartikeln versehen, die eine kollineare Rissausbreitung stört, so kommt es für den Fall  $\alpha_{\text{Partikel}} > \alpha_{\text{Matrix}}$ , infolge der Partikel entweder zu einer Rissbeugung oder zu einer Rissablenkung<sup>84</sup> und einer Vergrößerung der Bruchfläche.<sup>85</sup> Für den Fall  $\alpha_{\text{Partikel}} < \alpha_{\text{Matrix}}$  kann ein Risswachstum durch den Partikel erfolgen. Diese Rissablenkung und die damit verbundene Zähigkeitssteigerung ist in starkem Maße abhängig von dem Volumenanteil der Sekundärphasen/Partikel/Fasern, deren Morphologie und der Verteilung/Abstände zwischen den Partikeln<sup>84</sup>. Besonders Partikel/Sekundärphasen mit einem höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder E-Modul als die Matrix erzeugen tangential Druckspannungen an dem Übergangsbereich Matrix/Sekundärphase, was zu einer Rissablenkung führt<sup>84</sup>. Eine Rissablenkung kann entweder in Form einer Ablenkung (tilt) durch den Winkel  $\theta$  (Abbildung 2.9 (a)) oder durch eine Wendung (twist) erfolgen (Abbildung 2.9 (b)). Die größte Zähigkeitssteigerung zeigen hierbei stäbchenförmige Fasern in Kombination mit einer twist-Ablenkung des Risses<sup>84</sup>. Dennoch besitzt eine Rissablenkung alleine gesehen lediglich eine geringe Zähigkeitssteigernde Wirkung<sup>86</sup>.

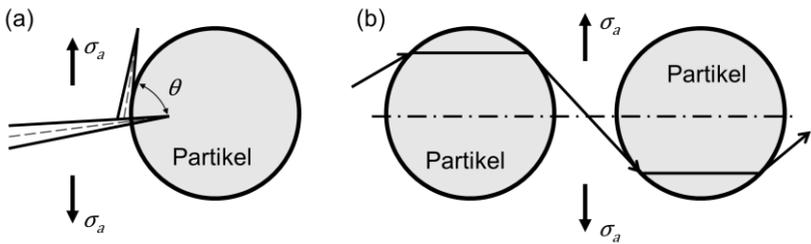


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer Rissablenkung an Partikeln  
(a) tilt, (b) twist nach <sup>84</sup>

Wie bereits erwähnt ist eine Trennung der Rissablenkung und der Rissbrückenbildung nicht immer möglich, da häufig Partikel, Fasern oder elongierte Körner, welche für eine Rissablenkung verantwortlich sind, auch zu einer Rissbrückenbildung führen. Aus diesem Grund wird dieser Mechanismus als nächstes betrachtet.

### 2.3.4.2 Rissbrückenbildung

Bei den Abschirmeffekten durch Rissbrückenbildung erfolgt die Zähigkeitssteigerung im Risspfad und somit hinter der eigentlichen Rissfront. Die Zähigkeitssteigerung kann durch unterschiedliche Brückeneffekte erzielt werden:

- Faserverstärkung
- Whiskerverstärkung
- Reibung und Verhakung durch rissüberbrückende Körner
- Ligamentbrücken

Für die Entstehung von Rissbrücken sind Rissablenkungen notwendig <sup>86</sup>. So führen z.B. die nadelförmigen Körner der  $\beta$ -Phase in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  neben Rissablenkungen auch zu einer Rissbrückenbildung. <sup>87</sup> Eine Unterteilung kann in intakte (elastische) Rissbrücken, Reibungsbrücken und mechanisch verhakte (elas-

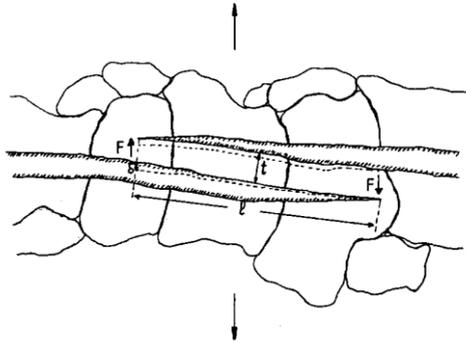
tisch-plastische) Rissbrücken stattfinden<sup>70</sup>. Dass Rissbrücken in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu einem R-Kurvenverhalten und somit zu einer Steigerung der Zähigkeit beitragen, wurde u.a. bereits 1987 von Swanson et al.<sup>88</sup> oder 1989 von Vekinis et al.<sup>89</sup> untersucht und nachgewiesen. Durch solche brückenbildenden Verstärkungsmechanismen lässt sich eine Steigerung der Zähigkeit um etwa das 3 - 5-fache erzielen<sup>65</sup>. So kann z.B. durch die Zugabe von 40 vol.% TZP (12 mol% Cer) die Bruchzähigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von  $K_{IC} = 3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  auf  $13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  gesteigert werden.<sup>65</sup> Die Untersuchungen von Lutz et al.<sup>90</sup> zeigen, dass bei einer Duplexkeramik mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix (CT 8000 SG) das R-Kurvenhalten lediglich durch die Rissüberbrückung hinter der Riss Spitze verursacht wird. Hierbei wurde allein durch die Rissbrücken eine Zähigkeitssteigerung von ca. 100 % erzielt. Für eine genauere Beschreibung der einzelnen Vorgänge und Mechanismen sei an dieser Stelle auf folgende Literatur<sup>65, 69, 70, 91</sup> verwiesen.

### Reibung und Verhakung

Reibungen und Verhakungen treten z.B. infolge rissüberbrückender Körner auf, welche häufig bei polykristallinen Keramiken zu finden sind. Hierbei sind die gegenüberliegenden Rissflanken aufgrund der rauen Bruchfläche und herausgebrochener Körner nicht mehr kompatibel weshalb es zu einer Wechselwirkung der Rissufer kommt<sup>92</sup>. Gründe für rissüberbrückende Körner sind u.a. Rissablenkungen an schwachen Korngrenzen<sup>86</sup> sowie grobe, elongierte Körner welche eine große Rissüberbrückung und somit mechanische Verhakung ermöglichen<sup>79</sup>.

### Ligamentbrücken

Bei Ligamentbrücken wird, wie in Abbildung 2.10 ersichtlich, der Riss seitlich versetzt wobei ein Überlappbereich  $l$  beider Risse vorhanden ist. Solche Ligamentbrücken üben eine rissschließende Kraft aus und führen somit zu weiteren Reibungs- und Verhakungseffekten<sup>89, 92</sup>. Ist die Rissöffnung zu groß, brechen diese Brücken auf, weshalb sie hauptsächlich in Riss spitzennähe zu finden sind. Solche Ligamentbrücken konnten u.a. von Kawashima et al.<sup>93</sup> für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Šajgalik et al.<sup>94</sup> für  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dotiertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , als einer der zähigkeitssteigernden Effekte identifiziert werden.

Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer Ligamentbrücke <sup>89</sup>

## 2.4 Rissausbreitung

Die bisherige Betrachtung der Bruchmechanik trifft lediglich eine Aussage ob ein Wachstum des Risses auftritt. Deshalb soll im Folgenden auf die Art und Weise des Risswachstums eingegangen werden. Es kann in stabil, instabil und unterkritisch unterteilt werden. Stabiles und instabiles Risswachstum begrenzen maßgeblich die Lebensdauer keramischer Werkstoffe und sind verantwortlich für ein Spontanausfall des Bauteils infolge katastrophalen Versagens oder bei (thermo-)mechanischer Beanspruchung.

### 2.4.1 Stabiles Risswachstum

Nach der Betrachtungsweise des bruchmechanischen Spannungskonzeptes erfolgt ein Risswachstum sobald  $K_{I,appl}$  den kritischen Wert  $K_{IC}$  bzw.  $K_{IR}$  erreicht:

$$K_{I,appl} = K_{IC} \text{ bzw. } K_{I,appl} = K_{IR} \quad (2.11)$$

Ein stabiles Risswachstum zeichnet sich dadurch aus, dass für eine weitere Rissverlängerung  $da$  eine Zunahme der äußeren Last  $\sigma$  notwendig ist. Dies erfolgt solange folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{dK_{I,appl}}{da} \leq \frac{dK_{IC}}{da} \text{ bzw. } \frac{dK_{I,appl}}{da} \leq \frac{dK_{IR}}{da} \quad (2.12)$$

Durch folgende Überlegungen nach <sup>79, 95</sup> kann die Geschwindigkeit des stabilen Risswachstums unter Vernachlässigung der Abhängigkeit des R-Kurvenverhaltens, wie folgt ausgerückt werden:

$$dK_{IC} = \frac{\partial K_{IC}}{\partial a} da \quad (2.13)$$

Durch eine Differentiation einer zeitabhängigen Belastung von  $K_{I,appl}$  sowie einer Kopplung des Werkstoffverhaltens ohne eine Berücksichtigung anderer Risswachstumsarten, ergibt sich die Risswachstumsgeschwindigkeit für stabiles Risswachstum nach folgender Gleichung:

$$v = \frac{da}{dt} = \frac{\partial K_{I,appl}}{\partial t} \left( \frac{\partial K_{IC}}{\partial a} - \frac{\partial K_{I,appl}}{\partial a} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

Eine detailliertere Herleitung kann unter anderem in <sup>95</sup> gefunden werden.

## 2.4.2 Instabiles Risswachstum

Im Gegensatz zum stabilen Risswachstum zeichnet sich ein instabiles Risswachstum durch eine hohe Rissgeschwindigkeit aus, welche der Schallgeschwindigkeit des Materials entspricht. Aufgrund der hohen Wachstumsgeschwindigkeit kommt es im Normalfall zu einem Versagen des Bauteils infolge eines Sprödbruchs, da die Belastung nicht entsprechend schnell abgebaut werden kann. Hierdurch findet ein unkontrolliertes Risswachstum ohne weitere Steigerung der äußeren Last statt. Ein instabiles oder auch dynamisches Risswachstum erfolgt sobald folgende Kriterien erfüllt sind <sup>92</sup>:

$$K_{I,appl} \geq K_{IR} \text{ und } \frac{dK_{I,appl}}{da} > \frac{dK_{IR}}{da} \quad (2.15)$$

Für Materialien mit einem R-Kurvenverhalten findet instabiles Risswachstum statt sobald die Steigung der Belastungskurve  $K_I \geq$  der Steigung der Risswiderstandskurve ist.

### 2.4.3 Unterkritisches Risswachstum

Selbst bei einer scheinbar unterkritischen mechanischen Belastung, sprich

$$K_{I,appl} < K_{IR} \quad (2.16)$$

kann ein Risswachstum ausgehend von Fehlstellen, Defekten, Mikrorissen oder auch Oberflächenfehlern erfolgen. Dies kann sowohl bei statischer wie auch dynamischer Belastung des Bauteils auftreten und zum Versagen führen, sobald eine kritische Defektgröße  $a_c$  erreicht wird. Ursache für ein unterkritisches Risswachstum können sowohl mechanische, thermische wie auch chemische Prozesse sein. Hierbei spielt das Aufbrechen einzelner Bindungen z.B. infolge Korrosion oder erhöhten Temperaturen eine wichtige Rolle. Eine Unterteilung des unterkritischen Risswachstums erfolgt entsprechend Abbildung 2.11 in 3 Bereiche. Für eine Belastung unterhalb des Schwellwertes  $K_{Ith}$  findet kein Risswachstum statt. Für eine ausführlichere Darstellung sei an dieser Stelle auf folgende Literatur verwiesen<sup>56, 96, 97</sup>.

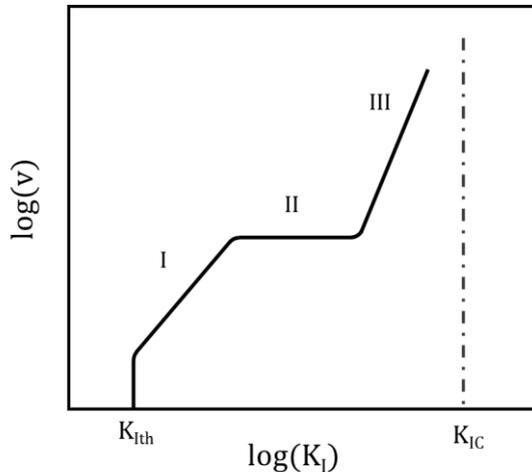


Abbildung 2.11: Schematischer Verlauf einer  $v$ - $K_I$ -Kurve in Anlehnung an<sup>97</sup>

Bereich I: Die Rissgeschwindigkeit wird durch die an der Risspitze ablaufenden chemischen Prozesse bestimmt und kann mit folgendem Potenzgesetz nach Paris <sup>98</sup> beschrieben werden

$$v = \frac{da}{dt} = A * (K_I)^n = A' * \left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^n \quad (2.17)$$

wobei die Parameter  $A$  bzw.  $A'$  und  $n$  sowohl werkstoffabhängige Größen sind, wie auch von der Temperatur und den Umgebungsmedien abhängen.

Bereich II: Hierbei ist die Beweglichkeit der reaktiven Stoffe stark eingeschränkt, wodurch dieser Bereich durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt wird. Es erfolgt keine Änderung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit.

Bereich III: In diesem Bereich steigt die Risswachstumsgeschwindigkeit stark an und kann die Schallgeschwindigkeit unter Vakuum erreichen.

## 2.5 Festigkeitsverhalten keramischer Werkstoffe

Das Festigkeitsverhalten keramischer Werkstoffe ist maßgeblich durch das spröde Materialverhalten bestimmt. Dies führt dazu, dass vorhandene Defekte wie Gefügefehler (z.B. Poren, Einschlüsse, Risse, Inhomogenitäten, etc.), aber auch bearbeitungsbedingte Fehlstellen (z.B. Schleifenriefen) oder Verschleiß dazu führen, dass ein Bauteil versagt. Da diese Fehler in ihrer Größe, Lage und Orientierung statistisch verteilt sind, kommt es zu einer starken Streuung der Festigkeit. <sup>79, 99</sup> Aus diesem Grund wird zur Beschreibung des Festigkeitsverhaltens bei keramischen Werkstoffen das Modell nach Weibull <sup>100</sup> verwendet. Hierbei kann eine Aussage über die Ausfallwahrscheinlichkeit  $P_f$  in Abhängigkeit der anliegenden Spannung  $\sigma$  getroffen werden,

$$P_f = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.18)$$

wobei der Weibullmodul  $m$  ein Maß für die Streuung ist. Die charakteristische Festigkeit  $\sigma_0$  ist wie folgt definiert <sup>56</sup>:

$$\sigma_0 = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{a_0}(zV)^{1/m}} \quad (2.19)$$

mit  $zV$  = der durchschnittlichen Anzahl an Fehlern in einem Volumen. Wobei eine Belastung, welche der charakteristischen Festigkeit entspricht, eine Ausfallwahrscheinlichkeit von 63,2 % besitzt.

## 2.6 Thermisch induzierte Spannungen

Thermisch induzierte Spannungen können in zwei Kategorien unterteilt werden. In konstruktionsbedingte Wärmespannungen, sprich einen äußeren Zwang, da eine Wärmausdehnung behindert wird, oder durch einen inneren Zwang, sprich thermisch induzierten Eigenspannungen. In mehrphasigen Werkstoffsystemen treten diese thermisch induzierten Eigenspannungen infolge eines unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen auf.<sup>101–103</sup> Hierdurch können Risse entstehen, welche zu einer Verringerung der mechanischen Eigenschaften führen, jedoch müssen solche thermisch induzierten Spannungen nicht immer zu einer Verringerung der mechanischen Eigenschaften führen (siehe Kapitel 2.3.4 Verstärkungsmechanismen – Spannungsinduzierte Umwandlung). Eine gezielte thermisch induzierte Mikrorissbildung kann zu einer Zähigkeitssteigerung führen und somit u.a. die Thermoschockbeständigkeit verbessern.<sup>104–106</sup> Zusätzlich kann durch eine thermisch induzierte Phasenumwandlung ebenfalls eine Zähigkeitssteigerung erzielt werden.<sup>79, 92, 107, 108</sup>

### 2.6.1 Berechnung von Wärmespannungen

Bei der Berechnung der Wärmespannungen müssen neben den physikalischen Eigenschaften ( $\alpha$ ,  $E$ ,  $\nu$ ,  $c$ ,  $\rho$ ) auch die thermischen und geometrischen Randbedingungen berücksichtigt werden. Hierbei zählen zu den thermischen Randbedingungen Ort und Menge der Wärmelast. Zusammen mit den thermophysikalischen Eigenschaften bestimmen die thermischen Randbedingungen die Art des Temperaturfeldes. Eine Dehnungsbehinderung wird durch die geometrischen Randbedingungen definiert.

Im Folgenden soll die in dieser Arbeit relevante Berechnung der Wärmespannungen an einer Kreisscheibe unter mittlerer thermischer Last betrachtet werden. Diese wird für die Bestimmung der Hochtemperatur-Bruchzähigkeit an Kreisproben mittels IR-Lampenprüfstand (Kapitel 7.1) benötigt.

Hierbei resultieren Wärmespannungen aus einem Temperaturgradienten zwischen Probenmitte und Probenrand. Nach Magerl <sup>92</sup> kann bei ausreichend großem Verhältnis der Scheibendicke  $h$  zum Probenradius  $R$  ( $h \ll R$ ) ein Temperaturgradient in Dickenrichtung, welcher zu Biegespannungen führen kann vernachlässigt werden. Dennoch sind dies nur Näherungen und werden exakter je dünner die Probe ist. Auf der anderen Seite fand Knoblauch <sup>79, 109</sup> heraus, dass die Probendicke einen signifikanten Einfluss auf den Temperaturgradienten in Dickenrichtung und somit das Ausbeulen der Probe haben kann. Dies führt zu Biegespannungen, die überlagert mit den tangentialen Spannungen zu einer fehlerhaften Berechnung der Bruchzähigkeit und Festigkeit führen können. Auf eine grundlegende Herleitung der Gleichungen sei an dieser Stelle verzichtet und auf folgende Arbeiten verwiesen <sup>92, 110, 111</sup>. Für eine radialsymmetrische Temperaturverteilung ergeben sich folgende Radialspannungen  $\sigma_r$  und Tangentialspannungen  $\sigma_t$ :

$$\sigma_r = \alpha * E * \left[ \frac{1}{R^2} \int_0^R Tr \, dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r Tr \, dr \right] \quad (2.20)$$

$$\sigma_t = \alpha * E * \left[ \frac{1}{R^2} \int_0^R Tr \, dr + \frac{1}{r^2} \int_0^r Tr \, dr - T \right] \quad (2.21)$$

Wird nun aus Messwerten der zeitabhängigen Temperaturverteilung das radialsymmetrische Temperaturfeld z.B. durch ein Polynom 4. Grades approximiert <sup>112</sup>:

$$T(r, t) = a_0(t) + a_2(t) * r^2 + a_4(t) * r^4 \quad (2.22)$$

und in die Gleichungen 2.20 bzw. 2.21 eingesetzt, so ergibt sich nach der Integration folgende Lösung:

$$\sigma_r(r, t) = \alpha E \left[ \frac{1}{4} a_2(t) * R^2 + \frac{1}{6} a_4(t) * R^4 - \frac{1}{4} a_2(t) * r^2 - \frac{1}{6} a_4(t) * r^4 \right] \quad (2.23)$$

$$\sigma_t(r, t) = \alpha E \left[ \frac{1}{4} a_2(t) * R^2 + \frac{1}{6} a_4(t) * R^4 - \frac{3}{4} a_2(t) * r^2 - \frac{5}{6} a_4(t) * r^4 \right] \quad (2.24)$$

Da durch eine zentrische Erwärmung der Scheibe die Radialspannungen lediglich zu Druckspannungen führen und Druckspannungen im Allgemeinen für keramische Werkstoffe unkritisch sind, sind diese hierbei zu vernachlässigen.<sup>92</sup> Aus der Tangentialspannungsverteilung erfolgen im Randbereich der Scheibe Zugspannungen, welche als kritisch zu betrachten sind (siehe Abbildung 2.12).

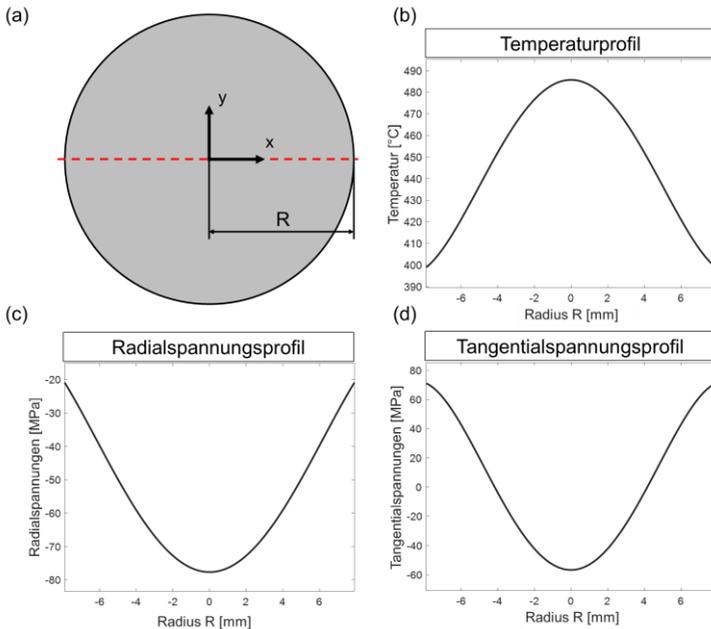


Abbildung 2.12: (a) Schematische Darstellung einer Kreisprobe, (b) exemplarisches Temperaturprofil mit den zugehörigen (c) Radial- und (d) Tangentialspannungen

## 2.7 Normales und abnormales Kornwachstum

Rekristallisation und Kornwachstum ist durch die Migration von Korngrenzen gekennzeichnet. Diese sind abhängig von einer Vielzahl von thermischen, chemischen und mikrostrukturellen Faktoren. Ausgehend von einem einphasigen Material ohne fixierte Korngrenzen kann die Kornwachstumsgeschwindigkeit  $v_K$  folgendermaßen ausgedrückt werden,

$$v_K = M_b * p \quad (2.25)$$

wobei  $p$  der Antriebskraft und  $M_b$  der Korngrenzmobilität entspricht. <sup>113</sup>

Normales Kornwachstum kann durch folgende zwei Beziehungen beschrieben werden <sup>114, 115</sup>

- i. Es besitzt einen engen Korngrößenbereich, d.h. die maximale Korngröße ist lediglich 2–3-mal größer als die mittlere Korngröße
- ii. Eine Zeitunabhängigkeit der normalisierten Korngrößenverteilung

Während normales Kornwachstum durch eine unimodale Korngrößenverteilung gekennzeichnet ist, zeichnet sich ein abnormales Kornwachstum durch eine bimodale Korngrößenverteilung aus, da hierbei einige wenige energetisch günstigere Körner schneller, auf Kosten kleinerer Körner der Matrix wachsen. Nach Kang <sup>116</sup> kann ein abnormales Kornwachstum auftreten, wenn eine der folgenden Bedingungen erfüllt sind

- i. Sekundärphasen oder Verunreinigungen hoher Konzentration
- ii. Eine hohe Anisotropie in der Grenzflächenenergie
- iii. Ein hohes chemisches Ungleichgewicht

Die Kornwachstumsgeschwindigkeit bei abnormalem Kornwachstum  $v_{ag}$  kann folgendermaßen ausgedrückt werden <sup>117</sup>:

$$v_{ag} = M_b \left( 2 * \alpha^2 * \gamma_K / G_K \right) \quad (2.26)$$

Wobei  $M_b$  der Korngrenzmobilität,  $\gamma_K$  der Korngrenzenergie und  $G_K$  der Korngröße entspricht. Jedoch ist in jedem Falle ein abnormales Kornwachstum das Ergebnis von einer lokal sehr hohen Grenzflächenmobilität.

Karato <sup>118</sup> untersuchte den Einfluss von Poren, Sekundärphasen und wassergefüllten Poren auf ein abnormales Kornwachstum bei Olivinen. Hierbei wurde festgestellt, dass sowohl Wasser, wie auch Sekundärphasen und Verunreinigungen einen Einfluss auf das Kornwachstum haben. Während wassergefüllte Poren einen hemmenden Einfluss auf das Kornwachstum der Matrix hatten, führte es zu einem starken Wachstum einiger weniger Körner. Bea und Baik <sup>119</sup> untersuchten den Einfluss von MgO und CaO auf das Kornwachstumsverhalten von Aluminiumoxid und konnten feststellen, dass bereits bei geringen CaO-Verunreinigungen (> 50 ppm) ein abnormales Kornwachstum beobachtet werden kann. Die Zugabe von MgO in gleicher Menge führte wiederum zu einem normalen Kornwachstum. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze von CaO und SiO<sub>2</sub> kam es zur Bildung einer schmelzflüssigen Phase, welche das abnormale Kornwachstum triggerte. Der Einfluss von Sekundärphasen, sowie einer kritischen Konzentration auf abnormales Kornwachstum bei Forsterit-Keramiken wurde von Ohuchi und Nakamura <sup>120</sup> für das System Forsterit – Diopsid (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]) sowie von Dong et al <sup>121</sup> in dem System Forsterit – Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> untersucht. In beiden Fällen konnte für einen Sekundärphasenanteil  $\geq 20\%$  ein abnormales Kornwachstum der Forsteritkörner festgestellt werden. Von Dong et al. wird hierzu keine Erklärung genannt. Ohuchi und Nakamura nehmen für das AGG die Bildung einer dünnen, schmelzflüssigen Phase bestehend aus Ca und Si an, wodurch eine erhöhte Korngrenzmigration gegeben ist.

## 3 Experimentelle Durchführung

Das zu untersuchende Material wurde durch den Projektpartner, die Robert Bosch GmbH, zur Verfügung gestellt. Hierbei wurde eine Forsterit-Keramik ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) mit Zink (Zn) und Calcium (Ca) dotiert. Der Einfluss dieser Dotierungen ist in Kapitel 2.2 beschrieben.

Für die Untersuchungen wurden Proben aus unterschiedlichen Chargen verwendet. So kamen für die Charakterisierung des Referenzzustandes sowie die Versuche der statischen thermischen Alterung die Proben aus Charge 1 zum Einsatz. Für die Untersuchungen der thermozyklischen Eigenschaften sowie der Hochtemperaturfestigkeit wurden Proben aus Charge 2 verwendet. Hierbei sei erwähnt, dass zwischen den einzelnen Chargen keine Änderung der Herstellparameter vorgenommen wurden. Diese wurden lediglich kapazitätsbedingt zu anderen Zeitpunkten hergestellt.

### 3.1 Probenherstellung und Material

Für die im Folgenden aufgeführten Versuche wurden Scheibenproben mit einem Durchmesser  $D = 15$  mm (Hochtemperatur-Bruchzähigkeit) sowie  $D = 20$  mm (Thermische Alterung, Thermozyklisierung, RT- und HT-Dopperringbiegeversuche) verwendet. Durch Vorversuche hat sich gezeigt, dass der as-fired Zustand aufgrund von Krümmungen der Proben, Porensäume im äußeren Bereich der Proben (in Dickenrichtung) (Abbildung 3.1) keine für die Versuche nutzbare Oberflächen- und Probenbeschaffenheit bietet. Aus diesem Grund wurden die Proben von einer anfänglichen Höhe von 1,5 mm auf eine Zielhöhe von 0,8 mm beidseitig geschliffen (Körnung D91, D25) und anschließend poliert ( $3 \mu\text{m}$ ). Um Proben ausschließen zu können, die bereits durch den Herstellungs- oder Bearbeitungsprozess eine Beschädigung aufweisen (z.B. Risse), wurden die Proben nach dem Polieren einer Farbeindringprüfung unterzogen.

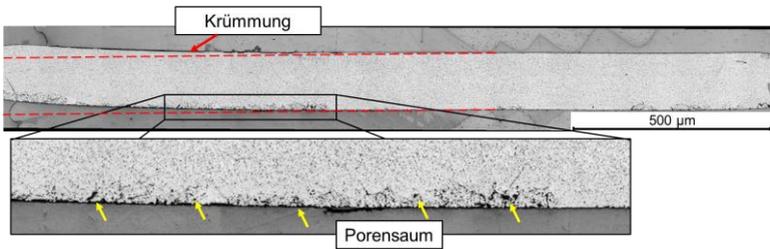


Abbildung 3.1: Exemplarische lichtmikroskopische Übersichtsaufnahme einer Kreisprobe im Querschnitt mit erkennbarer Krümmung und Porensaum

## 3.2 Charakterisierende Methoden

In diesem Kapitel soll auf Methoden eingegangen werden, die dazu dienen das Material hinsichtlich seiner Mikrostruktur sowie der mechanischen Kennwerte zu charakterisieren. Hierbei wird zunächst auf die Untersuchungsmethoden der Mikrostruktur mittels lichtmikroskopischer- und rasterelektronenmikroskopischer Analysemethoden eingegangen (Kapitel 3.2.1.1). Eine Phasenanalyse fand mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) statt und wird in Kapitel 3.2.1.2 behandelt. Weitergehend werden die Untersuchungsmethoden zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte wie Festigkeit, Bruchzähigkeit und Härte erläutert (Kapitel 3.2.2). Abschließend werden in den Kapiteln 3.2.3 - 3.2.7 die einzelnen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit und des Alterungsverhaltens beschrieben.

### 3.2.1 Analyse der Mikrostruktur

#### 3.2.1.1 Mikroskopische Analyse

Für eine Analyse der Mikrostruktur wurden sowohl lichtmikroskopische wie auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet. Übersichtsaufnahmen, wie in Abbildung 3.1 zu sehen, wurden mit Hilfe des Lichtmikroskops Zeiss AxioImager Vario und der Software Zen Core V2.4 - 3.0 der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH aufgenommen. Für eine detaillierte Analyse der

Mikrostruktur, exemplarisch Abbildung 3.2, wurden Aufnahmen mittels eines Rasterelektronenmikroskops (Sigma 300 VP der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH) in verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen. Gängige Vergrößerungen waren 200 x, 500 x, 2500 x, 5000 x und 10.000 x. Hochauflösende Transmissionselektronen-Mikroskopie, TEM-Untersuchungen, wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT-LEM) mit einem FEI Titan<sup>3</sup> 80-300 durchgeführt.

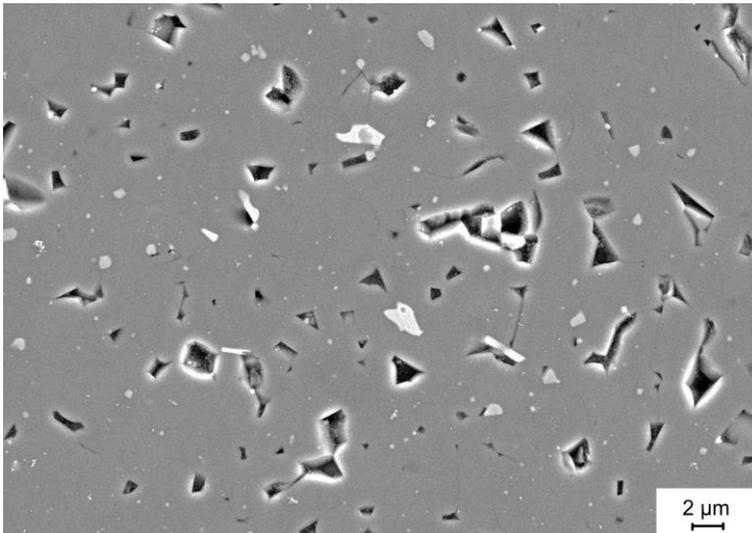


Abbildung 3.2: REM-Aufnahme der Mikrostruktur, poliert, 5000x Vergrößerung

Wie in Abbildung 3.2 ersichtlich, waren im polierten Zustand keine Korngrenzen sichtbar. Aus diesem Grund wurden die Proben für eine quantitative Gefügeanalyse (QGA) zunächst thermisch geätzt (1000 °C/ 2 h/ Luft) (Abbildung 3.3 (a)). Hierdurch konnte eine gute Kontrastierung der Korngrenzen gewährleistet werden. Für die QGA wurde eine Vergrößerung von 2000 x gewählt. Eine anschließende Auswertung wurde mit Hilfe der Software AxioVision SE Rel. 4.9 der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH durchgeführt. Hierdurch konnte durch mehrere Zwischenschritte eine grauwertbasierte Segmentierung

von Poren, Fremdphasen und Forsterit-Körnern vorgenommen werden (Abbildung 3.3 (b)). Für die Analyse wurden fünf Bilder je Zustand, was einer Anzahl von ca. 1900 Körnern je Zustand entspricht, ausgewertet.

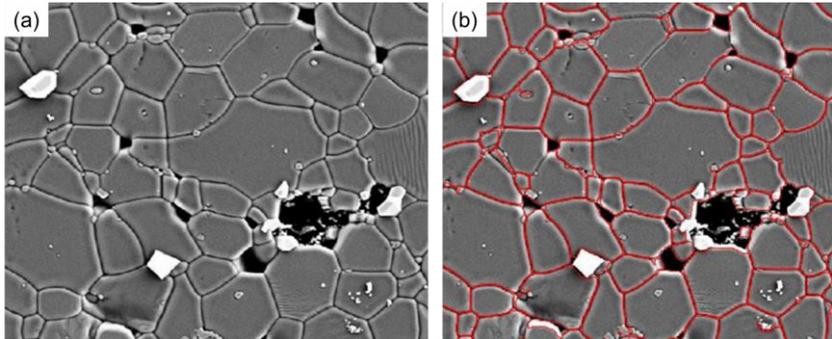


Abbildung 3.3: (a) REM-Aufnahme (SE) bei 2000x-Vergrößerung, thermisch geätzt; (b) Segmentierung der Forsteritkorn Grenzen

### 3.2.1.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Analyse der Phasen wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu kam das in-Situ XRD Seifert Sun X-Ray Diffraktometer 3003 zum Einsatz. Verwendet wurde eine  $\text{CoK}\alpha$ -Röntgenquelle über einen Winkelbereich ( $2\theta$ ) von  $25 - 80^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,026^\circ$  und einer Messdauer von ca. 30 min. Für die Auswertung wurden entsprechend der einzelnen Materialien folgende PDF-Karten verwendet:

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	PDF 01-080-1637
$\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase	PDF 01-082-1039

### 3.2.1.3 Dichtebestimmung nach Archimedes

Die Bestimmung der Dichte fand mit Hilfe des Archimedischen Prinzips nach Gleichung 3.1 statt. Hierfür wurden die Proben mit einer Waage (Shimadzu AYW220D), sowie einem zugehörigen Dichtebestimmungsset (Shimadzu

SMK-401) zunächst an Luft und anschließend in Wasser gewogen. Die durch die Auftriebskraft scheinbare Massendifferenz wurde durch die Dichte des Wassers geteilt, wodurch das Probenvolumen bestimmt werden konnte. Der Quotient aus Probenmasse und Probenvolumen liefert anschließend die Dichte.

$$\rho = m_m / V \quad (3.1)$$

## 3.2.2 Ermittlung mechanischer Kennwerte

### 3.2.2.1 Härte und Bruchzähigkeit (ICL)

Für die Ermittlung der Härte wurde eine Härteprüfung nach Vickers (HV3) mittels eines Härteprüfgerätes (Emco-Test Durascan 70 G5, Software: ecos Workflow CIS pro) durchgeführt. Für jeden Zustand wurde ein Mittelwert aus 25 Härtereindrücken, verteilt auf 5 Proben herangezogen. Durch eine anschließende mikroskopische Vermessung der ausgebreiteten Risslängen gemäß der ASTM F 2094 – 03a <sup>122</sup> konnte die Bruchzähigkeit mittels der Indentation-crack-length Methode (ICL-Methode) für Medianrisse nach Gleichung 3.2 bestimmt werden.

$$K_{IC(Median)} = 10,4 * E^{0,4} * P^{0,6} * (a_{HV}^{0,08} / c^{1,5}) \quad (3.2)$$

Wobei P der Eindruckkraft entspricht. Abbildung 3.4 zeigt einen exemplarischen Härteeindruck mit sich ausbreitenden Rissen. Während die Diagonale des Härteeindrucks  $2a_{HV}$  entspricht, entspricht die gesamte Risslänge  $2c$ .

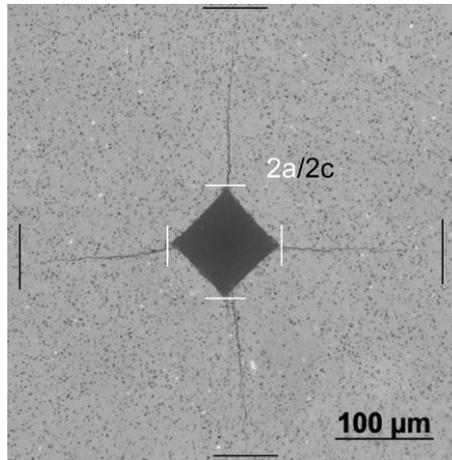


Abbildung 3.4: Exemplarischer Härteeindruck mit Rissen für die Bestimmung der ICL-Bruchzähigkeit

### 3.2.2.2 Charakteristische Festigkeit mittels Doppelring-Biegeversuchs

Für die Ermittlung der Biegebruchspannung  $\sigma_{rr}$  sowie der charakteristischen Festigkeit  $\sigma_0$  und des Weibull-Moduls  $m$  wurden Doppelring-Biegeversuche in Anlehnung an die DIN 51105<sup>123</sup> an Kreisproben durchgeführt. Hierzu wurde in eine Universal Zug- und Druck-Prüfmaschine Schenck RSA100 eine 1 kN Kraftmessdose adaptiert, um eine möglichst genaue Messung der Kraft erhalten zu können. Die Prüfgeschwindigkeit wurde mit  $v_p = 0,2$  mm/min gewählt. Ein federgelagerter Druckring des Durchmessers  $d_1 = 7,5$  mm drückt hierbei auf die Kreisprobe mit den Dimensionen  $D = 20$  mm und  $h = 0,8$  mm. Die Kreisprobe ist auf einem Stützring des Durchmessers  $d_2 = 15$  mm aufgelegt. Die Biegebruchspannung wird bei einem Doppelring-Biegeversuch nach folgender Gleichung berechnet<sup>123</sup>

$$\sigma_{rr} = \frac{3 * F}{2 * \pi * h^2} * \left[ (1 + \nu) * \ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right) + (1 - \nu) * \left(\frac{d_2^2 - d_1^2}{2 * d_3^2}\right) \right] \quad (3.3)$$

Dabei entsprechen  $F$  der Druckkraft,  $h$  der Probenhöhe,  $d_1$  dem Durchmesser Druckring,  $d_2$  dem Durchmesser Stützring,  $d_3$  dem Probendurchmesser und  $\nu$  der Poissonzahl. Für die Berechnungen und Simulationen wurde ein konstanter E-Modul = 172 GPa, welcher durch den Doppelring-Biegeversuch im Referenzzustand ermittelt wurde sowie eine Poissonzahl von  $\nu = 0,25$  verwendet. Die Bestimmung des E-Moduls fand nach Gleichung 3.4 statt <sup>124</sup>.

$$E = \frac{3 * (1 - \nu^2) * r_1^2 * F}{2 * \pi * w * h^2} \left[ \left( \frac{r_2^2}{r_1^2} \right) - 1 - \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{2} \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_3^2} \frac{r_2^2}{r_1^2} \right] \quad (3.4)$$

Wobei  $F$  der Prüfkraft,  $w$  der Durchbiegung,  $h$  der Probenhöhe,  $r_1$  dem Lastringradius,  $r_2$  dem Stützringradius und  $r_3$  dem Probenradius entsprechen. Die Durchbiegung wurde mit Hilfe eines induktiven Wegaufnehmers (Typ WI/2mm-T) der Firma HBM aufgenommen.

Eine Darstellung der Ergebnisse fand entsprechend der Bruchspannung und Ausfallwahrscheinlichkeit in einer Weibull-Verteilung statt, wobei mit Hilfe der Maximum-Likelihood-Methode ausgewertet wurde. Für die Streuung der charakteristischen Festigkeit und des Weibull-Moduls wurde das Konfidenzintervall herangezogen. Die Auftragung der primären Koordinatenachsen erfolgt hierbei in doppellogarithmischer Form nach Gleichung 3.5, wobei auf der primären Ordinate die Auftragung entsprechend  $\ln(\ln(1/(1-P_f)))$  und auf der primären Abszisse entsprechend  $\ln(\sigma)$  stattfindet. Die Steigung  $m$  wird als Weibull-Modul bezeichnet und ist ein Maß für die Streuung. Dies bedeutet, je höher der Weibull-Modul, desto geringer ist die Streuung der einzelnen Festigkeitswerte.

$$\ln \ln \frac{1}{1 - P_f} = m * \ln \sigma \quad (3.5)$$

In den Diagrammen der Weibull-Verteilung ab Kapitel 4 sind auf der sekundären Abszisse die Biegespannung  $\sigma$  und auf der sekundären Ordinate die Ausfallwahrscheinlichkeit  $P_f$  aufgetragen.

### 3.3 Methoden zur Bestimmung der thermo-mechanischen Beständigkeit

Im Folgenden wird auf die Untersuchungsmethoden zur thermo-mechanischen Beständigkeit eingegangen. Eine anschließende Charakterisierung der Mikrostruktur und der mechanischen Kennwerte fand entsprechend der in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 aufgeführten Methoden statt.

#### 3.3.1 Thermische Alterung

Statische thermische Alterungsversuche wurden bei Umgebungsdruck und –atmosphäre in einem Kammerofen (Nabertherm N7/H) durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 20 Kreisproben der Charge 1 bei 750 °C bzw. 950 °C für jeweils 240 h, 720 h und 2160 h ausgelagert. Damit die Proben von allen Seiten gleichermaßen der Ofenatmosphäre ausgesetzt sind, wurden die Proben entsprechend Abbildung 3.5 senkrecht in eine Cordieritplatte ((Mg,Fe)<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>) gestellt. Die Nut entsprach hierbei der Probenbreite + 0,05 mm und wurde mit dem Pulver der Forsterit-Keramik aufgefüllt, um eine mögliche Querkontamination zu vermeiden. Stäbchen aus Forsterit-Keramik verhinderten ein Herausrutschen der Proben beim Einlegen und Entnehmen der Proben aus dem Kammerofen.



Abbildung 3.5: Probenlagerung während der statischen thermischen Alterung

### 3.3.2 Thermozyklierung

Das thermozyklische Alterungsverhalten wurde mit 20 Kreisproben der Charge 2 durchgeführt, wobei die Kreisproben in einem Temperaturbereich von  $T_{\min} = 100\text{ °C}$  bis  $T_{\max} = 900\text{ °C}$  in einem Kammerofen (Nabertherm N7/H) für 50 Zyklen zyklert wurden. Der Aufheizprozess wurde mit einer Aufheizrate von 300 K/h (ca. 2,67 h) gefahren. Eine Abkühlung fand bei geschlossenem Ofen innerhalb von ca. 16 h auf RT statt. Wie bei der statischen thermischen Alterung, Kapitel 3.3.1 Abbildung 3.5, lagerten die Proben während des Versuchs in einer Cordieritplatte.

### 3.3.3 Hochtemperaturuntersuchungen der Doppelring-Biegefestigkeit

Zur Bestimmung des Festigkeitsverhaltens bei hohen Temperaturen wurden 20 Proben der Charge 2 verwendet. Die Versuche fanden mit Hilfe eines Hochtemperatur-Doppelringbiegeaufagers entsprechend Abbildung 3.6 statt, wobei die Auflagerringe aus SiC und die Belastungsrohre aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestanden. Hierzu wurden die Proben in einem Hochtemperaturprüfsystem der Firma ZwickRoell, bestehend aus einer Universalprüfmaschine ZwickRoell Z100 mit einer 100 kN Kraftmessdose der Firma GTM, Gassmann Theiss Messtechnik GmbH und einem Schwenkofen der Firma Heraeus (Typ 19.694.000, Nenntemperatur 1000 °C, 50 Hz) geprüft. Die Proben wurden bei RT in das Auflager eingelegt und anschließend innerhalb von ca. 2 h auf 700 °C erwärmt. Durch ein Thermoelement in Probennähe konnte die Temperatur während des Versuchs überwacht werden. Bei Erreichen der Prüftemperatur fand die in-situ Festigkeitsprüfung statt. Um ein anschließendes weiteres Brechen der Proben infolge Thermoschock zu vermeiden, wurde der Abkühlvorgang bei geschlossenem Ofen durchgeführt. Ein Versuchsdurchlauf benötigte somit ca. 4 h. Die Auflagermaße des Hochtemperatur-Doppelringbiegeaufagers entsprechen dem Auflager, welche für die Bestimmung der Festigkeit bei Raumtemperatur verwendet wurde, um eine Vergleichbarkeit gewährleisten zu können. Eine Auswertung fand wie in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben statt.

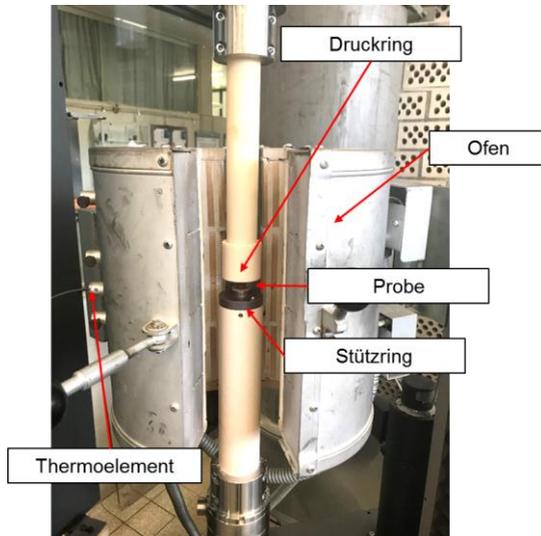


Abbildung 3.6: Aufbau zur Bestimmung der Hochtemperatur-Doppelring-Biegefestigkeit

### 3.3.4 Hochtemperatur-Bruchzähigkeit

Für die Untersuchung der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur und Risslänge wurde ein Infrarot (IR)-Lampenprüfstand entsprechend Abbildung 3.7 für dünne Kreisproben des Durchmessers  $D = 15$  mm, Höhe  $h = 0,5$  mm verwendet. Der Aufbau besteht aus einer IR-Lampe sowie Probenhalter und Probe, einer Wärmebildkamera, einem Long-Distance-Mikroskop und einer Videokamera. Die IR-Lampe dient hierbei zum Aufheizen der Kreisprobe. Mit Hilfe der Wärmebildkamera konnten lampenspannungsabhängige Temperaturprofile aufgezeichnet, und die Proben vor den Versuchen auf eine mittige Ausrichtung geprüft werden. Das Punktpyrometer dient zur Temperaturüberwachung während der Versuche. Mit Hilfe des Long-Distance-Mikroskops und der Videokamera konnte der Riss detektiert und ein Rissfortschritt aufgezeichnet werden. Vergleichbare Untersuchungen wurden unter anderem von Knoblauch <sup>79</sup>, Knoblauch und Schneider et al. <sup>109</sup> sowie Magerl <sup>92, 125</sup> durchgeführt.

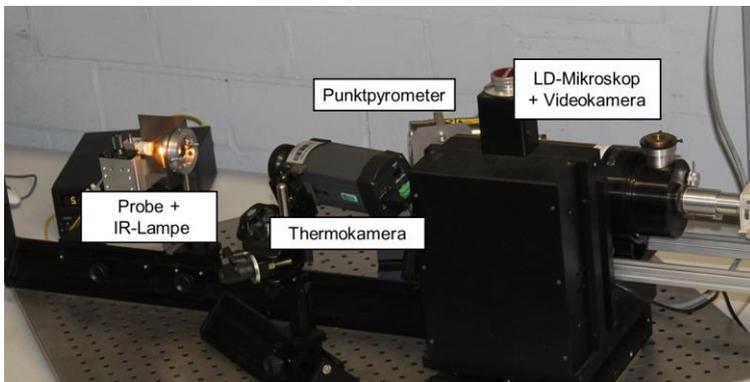


Abbildung 3.7: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Hochtemperatur-Bruchzähigkeit

Für die Versuche wurden die Proben einseitig, zunächst mit einer Diamantscheibe (Breite ca. 0,5 mm) auf eine Tiefe von 0,5 - 0,75 mm vorgekerbt und anschließend mit Hilfe einer Rasierklinge und 1  $\mu\text{m}$  Schleifpaste der Vorkerb auf einen Kerbradius von ca. 10  $\mu\text{m}$  verringert und auf 0,75 - 1,5 mm vertieft.

Die Erzeugung eines scharfen Anrisses, kann wie von Knoblauch<sup>79</sup> erwähnt, z.B. durch ein Dezentrieren des Brennflecks erfolgen. Dies führte jedoch bei der untersuchten Forsterit-Keramik nicht zu einem Risswachstum mit kurzer Stopprisslänge, weshalb dies nicht weiterverfolgt wurde. Ein Vermessen des Kerbes fand mit Hilfe des Lichtmikroskopes AxioImager der Firma Carl Zeiss bei 50-facher Vergrößerung für die Übersichtsaufnahmen und Vermessung der Kerbtiefe, entsprechend Abbildung 3.8, und 200-facher Vergrößerung für die Vermessung des Kerbradius statt.

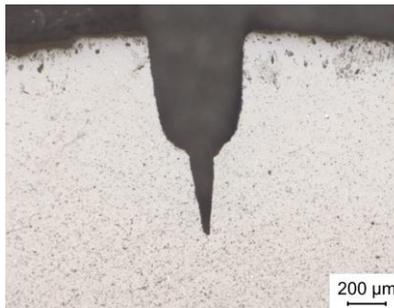


Abbildung 3.8: Exemplarische mikroskopische Aufnahme einer gekerbten Probe zur Vermessung der Kerbtiefe und -breite

Das Messprinzip beruht hierbei auf einem rotationsymmetrischen Wärmeeintrag in dünne Kreisproben (Abbildung 3.9 (b)). Durch das sich einstellende Temperaturfeld, in Abhängigkeit des Wärmeeintrags (welcher über die Leistung der IR-Lampe gesteuert werden kann) und der thermophysikalischen Materialkennwerte lassen sich die Spannungszustände wie in Abbildung 3.9 (d) schematisch dargestellt, entsprechend Kapitel 2.7.1 berechnen. Für einen definierten und vergleichbaren Wärmeeintrag wurden die Proben mittels eines schwarzen Emissionslackes ( $\epsilon = 0,9$ ), wie in Abbildung 3.9 (a) zu erkennen, behandelt. Die Verwendung vorgekerbter Proben erlaubt die Bestimmung der Bruchzähigkeit (Berechnung mit Hilfe der Gewichtsfunktionsmethode nach Kapitel 2.3.2), wobei der skizzierte Spannungsverlauf (Druckspannungen im Probeninnern) eine stabile Rissausbreitung ermöglicht. Hierdurch lässt sich die

#### Bruchzähigkeit für unterschiedliche Temperaturen und Risslängen bestimmen 109, 112

Im Vorfeld der eigentlichen Untersuchungen wurden die jeweiligen Temperaturverläufe entsprechend den Lampenleistungen (0 - 5 V im Abstand von 0,1 V) mit Hilfe der Wärmebildkamera aufgezeichnet. Exemplarische Temperaturprofile für 1 V, 2 V, 3 V, 4 V und 5 V können Abbildung 3.9 (c) entnommen werden. Die anhand der eingestellten, inhomogenen Temperaturverteilung resultierenden Tangentialspannungsverläufe sind in Abbildung 3.9 (d) dargestellt.

Für die Versuche wurden die vorgekerbten Proben mit Hilfe der IR-Lampe mit einer steigenden Temperaturbelastung beaufschlagt, bis  $K_{I,appl} > K_{IC}$  und ein Risswachstum beobachtet werden konnte. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Temperatur konstant gehalten. Sobald die anliegenden Spannungen abgebaut sind und somit  $K_{I,appl} < K_{IC}$ , findet kein weiteres Risswachstum statt. Mit Hilfe der Wärmebildkamera und des Punktpyrometers wurde die Temperatur zu Beginn des Risswachstums ermittelt und der zugehörige Tangentialspannungsverlauf entsprechend Kapitel 2.7.1 - Berechnung von Wärmespannungen berechnet. Der Rissfortschritt konnte mit Hilfe des Long-Distance-Mikroskops aufgezeichnet und vermessen werden. Unter Verwendung der Gewichtsfunktionsmethode (Kapitel 2.3.2) kann nun eine Bestimmung der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Risslänge stattfinden. Eine anschließende Steigerung der Temperatur führt zu einer Erhöhung der anliegenden Tangentialspannungen. Ist nun die Bedingung  $K_{I,appl} > K_{IC}$  erneut erfüllt, führt dies zu einem vorantreiben des bereits bestehenden Risses in Form eines stabilen Risswachstums. Hierdurch können für eine Probe mehrere temperatur- bzw. risslängenabhängige Bruchzähigkeiten bestimmt werden.

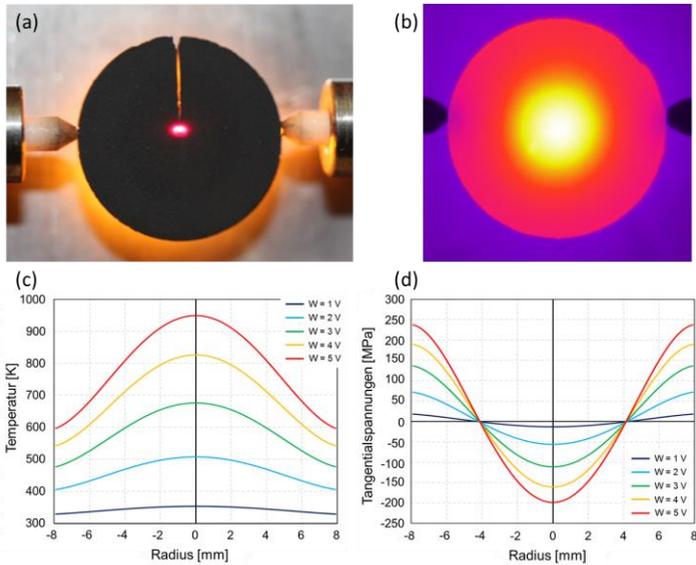


Abbildung 3.9: (a) gekerbte Probe mit Riss, (b) exemplarische WBK-Aufnahme einer Kreisprobe unter radialsymmetrischer Temperaturbeaufschlagung, (c) Temperaturverteilungen für 1 V – 5 V (d) zugehörige Tangentialspannungen infolge inhomogener Temperaturverteilung

## 4 Charakterisierung des Referenzzustandes bei Raumtemperatur

Im folgenden Kapitel wird auf die in Kapitel 3 genannten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Referenzzustandes (ungealtert, beidseitig entsprechend Kapitel 3.1 geschliffen und poliert) eingegangen. Zunächst wird in Kapitel 4.1 auf die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften eingegangen sowie ein anschließender Vergleich mit literaturbekannten Kennwerten hergestellt. Die Analyse der Mikrostruktur erfolgt in Kapitel 4.2. Die Ergebnisse der mikrostrukturellen Eigenschaften dienen zur abschließenden Diskussion des Einflusses von Verunreinigungen auf das Kornwachstum (Kapitel 4.3.1) sowie dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften (Kapitel 4.3.2).

### 4.1 Mechanische Eigenschaften

Die Doppelringbiegefestigkeit respektive charakteristische Festigkeit im Referenzzustand wurde wie in Kapitel 3.2.2.2, die Härte und Bruchzähigkeit wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben, ermittelt. In Abbildung 4.1 sind die Proben entsprechend der Weibull-Verteilung aufgetragen. Für den Referenzzustand wurde eine charakteristische Festigkeit von  $\sigma_{0,Ref} = 110_{-4}^{+4}$  MPa ( $P_f = 63,2\%$ ) und ein Weibull-Modul von  $m_{ref} = 8,4_{-2}^{+2}$  übermittelt, wobei die Streuung durch das Konvidenzintervall angegeben ist. Die Härte wurde mit  $873 \pm 28$  HV3, die Bruchzähigkeit mit  $K_{IC,ref} = 1,25 \pm 0,1$  MPa $\sqrt{m}$  ermittelt. Der E-Modul konnte mit  $172 \pm 7$  GPa bestimmt werden. Als Maß für die Streuung der Härtewerte, Bruchzähigkeit und des E-Moduls wurde jeweils die Standardabweichung verwendet.

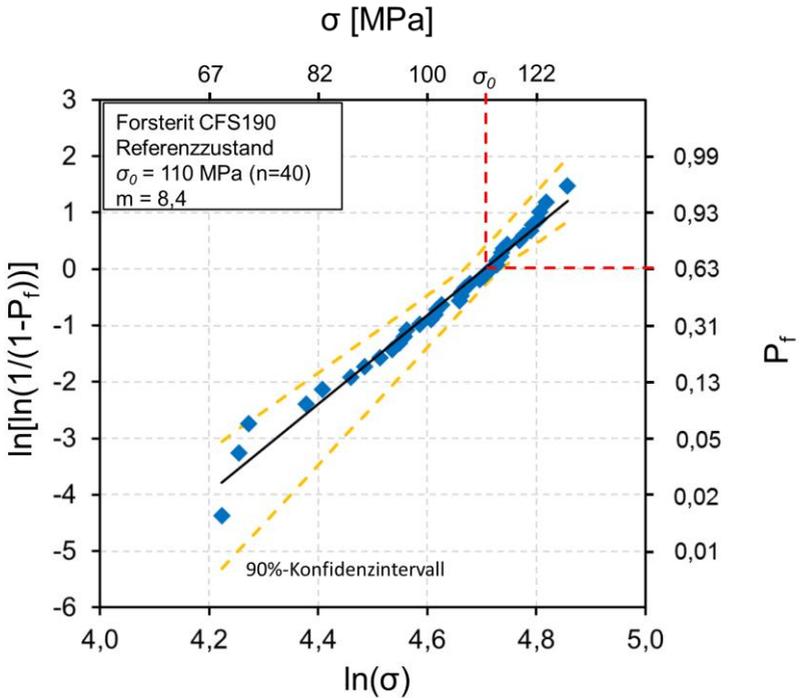


Abbildung 4.1: Weibull-Verteilung des Referenzzustandes

Vergleicht man die ermittelten Werte der Härte und Bruchzähigkeit des Referenzzustandes mit bekannten Literaturwerten vergleichbarer Dichte ( $\rho_{\text{Ref}} = 98 - 99 \%$ ,  $\rho_{\text{Literatur}} = 89 - 93 \%$ ), so fällt auf, dass trotz geringerer Dichte die ermittelten Bruchzähigkeiten der Literatur um  $\sim 100 - 400 \%$  oberhalb der Werte der in dieser Arbeit untersuchten Forsterit-Keramik liegen. Die literaturbekannten Härtewerte hingegen liegen um  $\sim 4 - 30 \%$  unterhalb der in dieser Arbeit gemessenen Werte. Eine Auflistung aller Kennwerte ist in Tabelle 4.1 zu finden. Für einen Vergleich der charakteristischen Festigkeit konnte lediglich eine Quelle<sup>3</sup> recherchiert werden, welche die Biegefestigkeit nachvollziehbar und unter Angaben einer Dichte untersucht hat.

Tabelle 4.1: Vergleich von Dichte und mechanischen Eigenschaften des Referenzzustandes mit literaturbekannten Kennwerten

	Dichte [%]	Härte [HV]	Bruchzähigkeit [MPa $\sqrt{\text{m}}$ ]	Char. Festigkeit / Mittlere Biegefestigkeit [MPa]
Diese Arbeit	~ 98 - 99	870 ± 28	1,25 ± 0,1	110 ± 4/ 104 ± 15
Ni et al. <sup>3</sup>	92,5	-	2,4 ± 0	- / 203 ± 8
Jeffrey et al. <sup>9</sup>	90	~775	5,2	-
Ramesh et al. <sup>11</sup>	89	~780 ± 90	5,16 ± 0,5	-
Hassanzadeh et al. <sup>37</sup>	93	~840 ± 26	3,1 ± 0,3	-
Tan et al. <sup>43</sup>	92	~600 ± 25	4,1 ± 0,1	-

Im Folgenden sollen nun die in dieser Arbeit und der Literatur verwendeten Untersuchungsmethoden gegenübergestellt und die Ergebnisse miteinander verglichen werden.

Die charakteristische Festigkeit  $\sigma_{0,Ref} = 110_{-4}^{+4}$  MPa ( $m_{ref} = 8,4 \pm 2$ ) wurde in dieser Arbeit im Doppelring-Biegeverfahren (gemäß Kapitel 3.2.2.2) ermittelt. Ni et al. <sup>3</sup> bestimmten die Biegefestigkeit von  $\sigma_{3PB} = 203 \pm 8$  im 3 Punkt-Biegeverfahren mit einer Spannweite von 30 mm (entsprechend JIS R 1601 Standard). Hinsichtlich der Probengeometrie wurden keine Angaben gemacht.

Die Bestimmung der Härte und Bruchzähigkeit erfolgten in dieser Arbeit mit Hilfe der ICL-Methode (vgl. Kapitel 3.2.2.1). Zur Bestimmung der Bruchzähigkeit wurden in der publizierten Literatur zwei Methoden angegeben. Ni et al. <sup>3</sup> verwendete die SENB-Methode (Single-edge-notched-beam), während der Großteil ebenfalls die ICL-Methode nutze. Hierbei wurden jedoch unterschiedliche Ansätze verfolgt. Während Ramesh et al. <sup>11</sup> keine Angaben zur Auswertung machen, verwendeten Jeffrey et al. <sup>9</sup> und Tan et al. <sup>43</sup> einen Ansatz

nach Niihara jedoch ohne Angaben einer Gleichung. Hassanzadeh-Tabrizi <sup>37</sup> nutzt den Ansatz nach Anstis <sup>126</sup> nach Gleichung 4.4.

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H_V} \right)^{1/2} * P / C^{3/2} \quad (4.4)$$

Anhand Abbildung 4.2 wird verdeutlicht, wie sich die Bruchzähigkeit literaturbekanntenen Kennwerte in Abhängigkeit der relativen Dichte entwickelt, wobei eine Steigerung der relativen Dichte durch eine Erhöhung der Sintertemperatur erreicht wurde. Obwohl die Dichte des Materials dieser Arbeit mit  $\rho_{ref} \approx 98 - 99 \%$  oberhalb der Literaturkennwerte ( $\rho_{Literatur} = 69 - 93 \%$  <sup>9, 37</sup>) liegt, liegt die ermittelte Bruchzähigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Fors-terit-Keramik mit  $K_{IC,ref} = 1,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  unterhalb literaturbekannter Werte  $K_{IC,Literatur} = 1,6 - 5,16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  <sup>3, 9</sup>. Die mittlere Biegebruchfestigkeit dieser Arbeit liegt mit  $\sigma_{rr} = 104 \text{ MPa}$  ebenfalls niedriger als eine bekannte publizierte Biegebruchfestigkeit  $\sigma_{3PB} = 152 - 203 \text{ MPa}$  <sup>3</sup>. Aus diesem Grund soll eine detaillierte Betrachtung der Mikrostruktur im folgenden Kapitel mögliche Ursachen für die niedrigeren mechanischen Eigenschaften identifizieren.

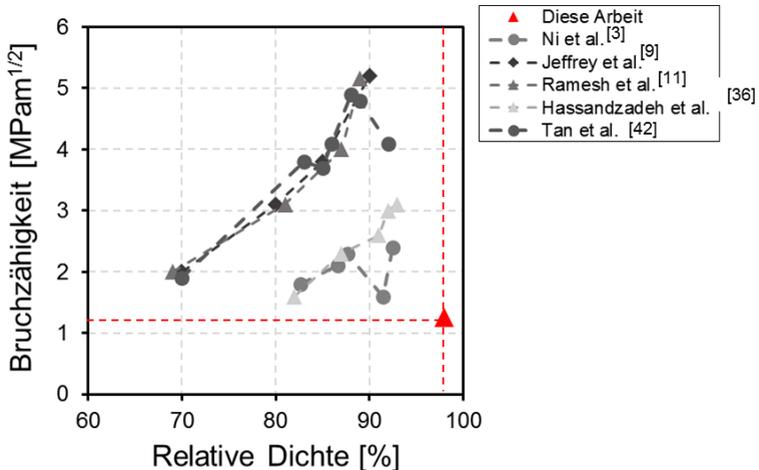


Abbildung 4.2: Vergleich der Bruchzähigkeit zu Literaturkennwerten in Abhängigkeit der relativen Dichte

## 4.2 Mikrostruktur

Die Analyse der Mikrostruktur mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskop zeigt ein mehrphasiges Gefüge (Abbildung 4.3 (a)). Neben der Forsteritmatrix mit einem Phasenanteil von  $96,2 \pm 0,51$  % und einem mittleren Korndurchmesser von  $d_{50} = 3 \mu\text{m}$  weist das Material Poren mit einem Phasenanteil von  $2,4 \pm 0,36$  % und Fremdphasen mit einem Anteil von  $1,4 \pm 0,23$  % auf. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit einer ermittelten relativen Dichte (nach Archimedes, siehe Kapitel 3.2.1.3) von ca. 99 %. Gegenüber der Forsteritmatrix (Abbildung 4.3 (b)) weisen die Fremdphasen einen erhöhten Aluminium-, Zink- oder Zirkoniumgehalt sowie Spuren von Eisen auf (Abbildung 4.3 (c)). Dies konnte durch XRD-Messungen bestätigt und die Sekundärphase als eine  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase identifiziert werden. Durch eine vergleichende XRD-Messung des Pulvers und des gesinterten Materials (Referenzzustand) lässt sich infolge der Sinterung eine leichte Zunahme des Reflexes der Spinellphase bei ca.  $37^\circ$  sowie ca.  $44^\circ$  feststellen (gelbe Markierungen Abbildung 4.4).

Weiter konnten in TEM-Untersuchungen (FEI Titan<sup>3</sup> 80-300) durch das Laboratorium für Elektronenmikroskopie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT-LEM), Abbildung 4.5, drei unterschiedliche Arten von Sekundärphasen identifiziert werden, welche sich in ihrer Form und Zusammensetzung unterscheiden, wobei die Forsterit-Matrix in Abbildung 4.5 (a) mit M gekennzeichnet ist. Eine komplette Auflistung der enthaltenen Elemente ist in Tabelle 4.2 zu finden, wobei die fett markierten Elemente den Verunreinigungselementen entsprechen. Hierbei enthalten Typ 1 (Abbildung 4.5 (a)) und Typ 2 (Abbildung 4.5 (b) und (d)) neben Al auch noch Ti und Fe als Verunreinigung und unterscheiden sich lediglich in ihrem Si-Anteil und der Form. Typ 3 (Abbildung 4.5 (c) und (d)) hingegen zeigt neben Al auch noch Verunreinigungen von Zr und Fe. Da sich die Auswertung auf einen kleinen Bereich beschränkt, können weitere Fremdphasen unterschiedlicher Zusammensetzung nicht ausgeschlossen werden.

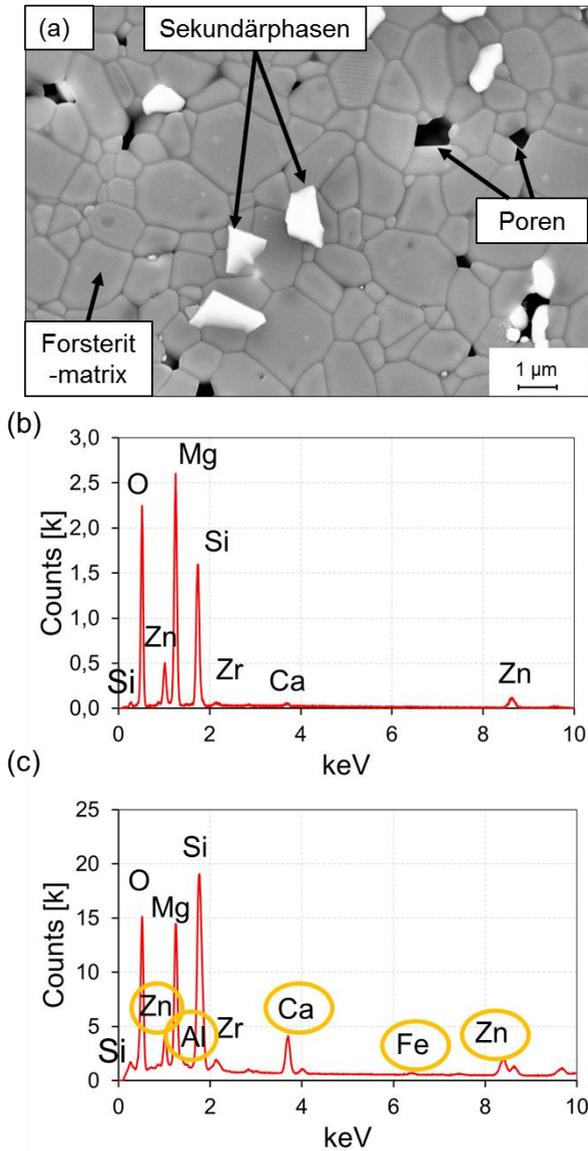


Abbildung 4.3: Mikrostruktur des Referenzzustandes (a) REM-Aufnahme SE, thermisch geätzt, (b) EDX-Spektrum der Forsteritmatrix, (c) EDX-Spektrum der Sekundärphase

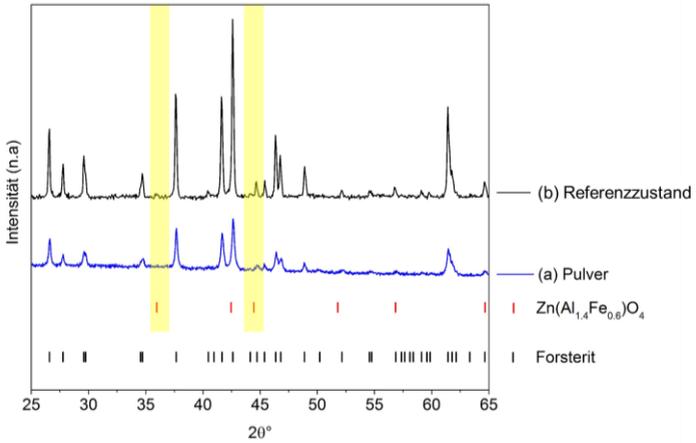


Abbildung 4.4: XRD-Spektrum des (a) Pulvers und (b) Referenzzustandes

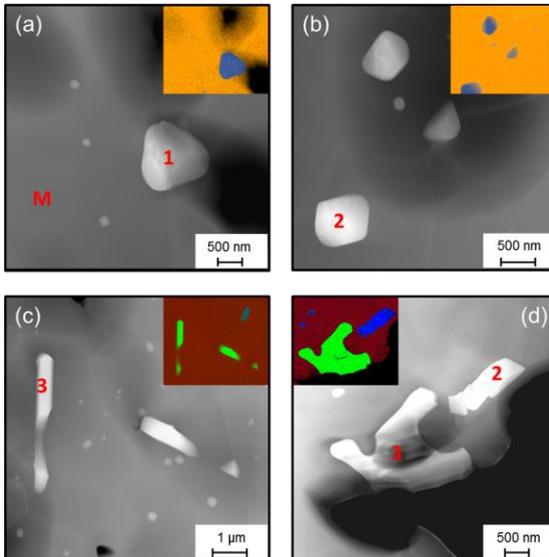


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahmen zur Bestimmung unterschiedlicher Sekundärphasen hinsichtlich Form und enthaltener Elemente; Orange = Mg, Blau = Al, Rot = Si, Grün = Zn

Tabelle 4.2: Vergleich der enthaltenen Elemente zwischen Matrix und den unterschiedlichen Sekundärphasen

Matrix	Enthaltene Elemente								
	Ca	Zn	Mg	Si	O	-	-	-	-
Typ 1	-	Zn	Mg	Si	O	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	-
Typ 2	-	Zn	Mg	Si	O	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	-
Typ 3	Ca	Zn	Mg	Si	O	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	-	<b>Zr</b>

Fraktographische Untersuchungen der Bruchfläche (Abbildung 4.6 (a)) zeigen, dass der Bruchspiegel in zwei Bereiche differenziert werden kann. Im Zentrum des Bruchspiegels ist eine größere Agglomeration der Sekundärphasen (59,2  $\mu\text{m}$ ) zu finden (Abbildung 4.6 (e)), welche von einer glatten Bruchfläche umgeben ist (Abbildung 4.6 (c)). Diese glatte Bruchfläche konnte durch thermisches Ätzen als abnormal gewachsenes Korn (engl.: abnormal grown grain, AGG) mit einer Größe von 221  $\mu\text{m}$  identifiziert werden, da zum einen keine Korngrenzen innerhalb des glatten Bereiches vorliegen (Abbildung 4.7 (a)) und zum anderen die chemische Zusammensetzung, entsprechend der EDX-Untersuchungen (Abbildungen 4.6 (d)), der Zusammensetzung der Forsteritmatrix entspricht (Abbildung 4.6 (b)). Außerhalb des Bruchspiegels ist die Forsteritmatrix zu erkennen, welche durch das thermische Ätzen eine gute Ausbildung der Korngrenzen aufweist (Abbildung 4.7 (b)). Die Sekundärphase hingegen weist einen erhöhten Gehalt von Aluminium sowie Verunreinigungen von Zink, Eisen und Zirkonium auf (Abbildung 4.6 (f)). Dies ist vergleichbar mit durch REM- und TEM-Aufnahmen untersuchten Sekundärphasen entsprechend Abbildung 4.3 bzw. Abbildung 4.5.

Für den ungealterten Zustand konnte so, anhand von 4 Bildern, die agglomerierten Sekundärphase mit einer Größe von 57,7  $\mu\text{m} \pm 7,7 \mu\text{m}$  und das abnormale Korn, anhand von 5 Bildern, mit einer Größe von 211  $\pm 32,7 \mu\text{m}$  bestimmt werden.

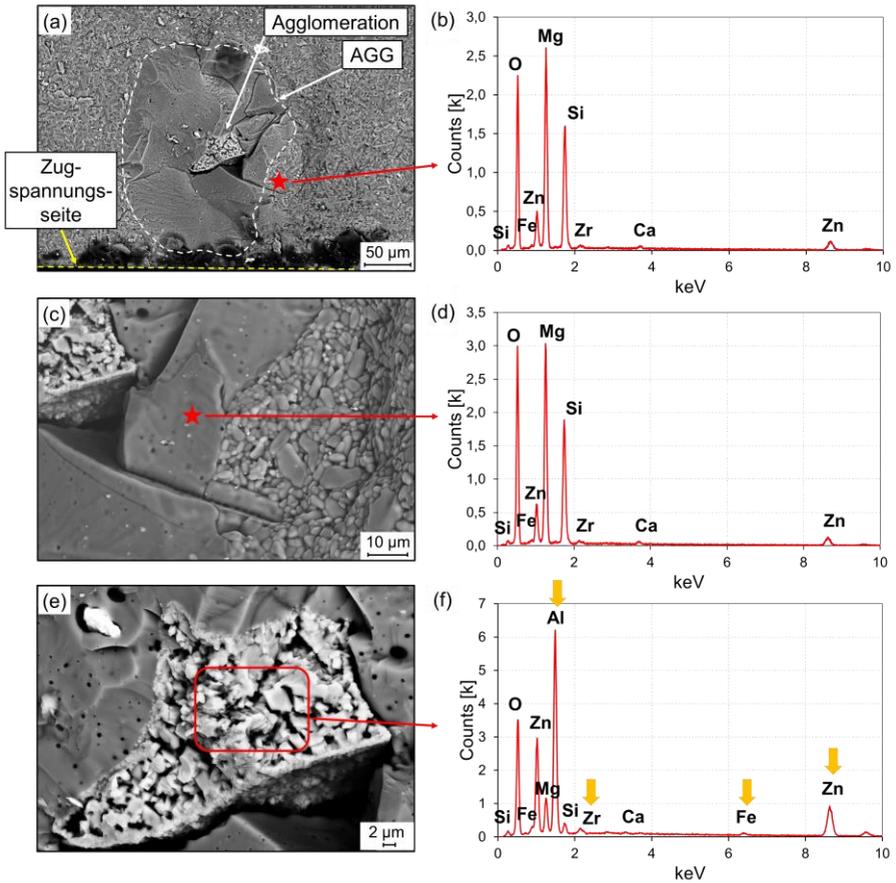


Abbildung 4.6: Fraktographische Untersuchung der Bruchfläche; REM-Aufnahmen (a) Übersicht der Bruchfläche, (c) Ausschnitt der glatten Bruchfläche bei höherer Vergrößerung, (e) Agglomerierte Sekundärphase bei höherer Vergrößerung; (b) EDX-Spektrum der Matrix, (d) EDX-Spektrum der glatten Bruchfläche, (f) EDX-Spektrum der Sekundärphase

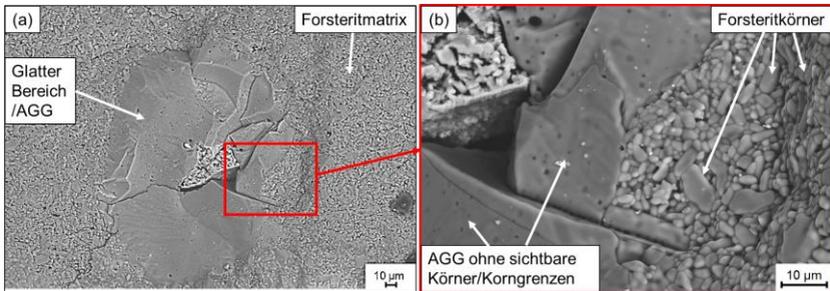


Abbildung 4.7: REM-Aufnahme der Bruchfläche, thermisch geätzt (a) Übersichtsaufnahme des AGG ohne erkennbare Korngrenzen, (b) Detailaufnahme der Matrix mit gut sichtbaren Korngrenzen der Matrix

Weiterführende hochauflösende REM/EDX- sowie TEM-Analysen (KIT-LEM) bestätigen eine hohe Al-Konzentration der Sekundärphase (Abbildung 4.8 (b), pink = Al), weiter konnten Ca-Anreicherungen an ehemaligen Korngrenzen im äußeren Bereich des AGG gefunden werden (Abbildung 4.8 (c), rot = Ca). Für eine bessere Übersicht ist in den Abbildungen 4.8 der Übergang AGG zu Forsteritmatrix, sowie im Zentrum in Abbildung 4.8 (c) die Agglomeration der Sekundärphase, durch eine weiße, gestrichelte Linie gekennzeichnet.

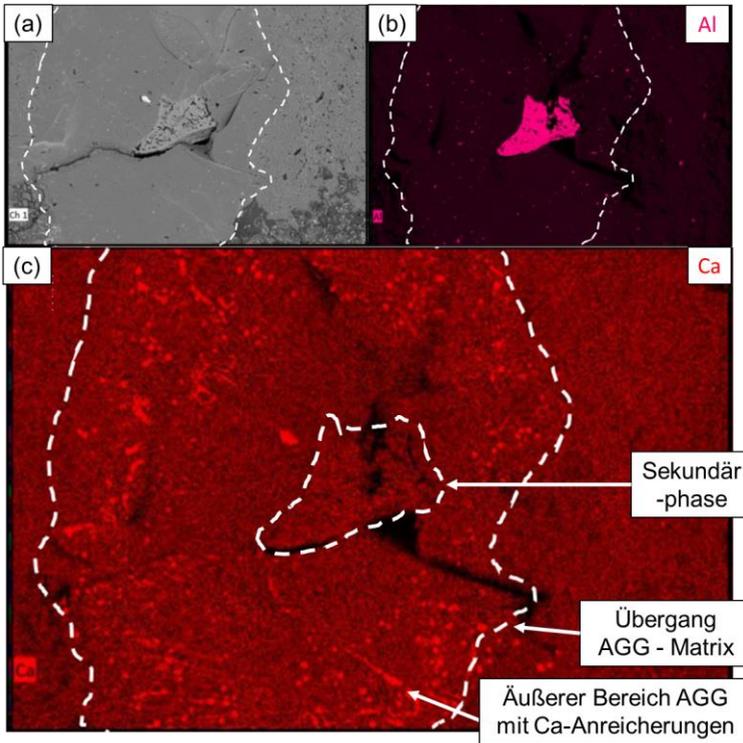


Abbildung 4.8: Hochauflösende REM-EDX Analysen (a) REM-BSE Aufnahme, (b) EDX-Mapping, Aluminiumanreicherungen in der Sekundärphase (pink), (c) EDX-Mapping, Calciumanreicherungen im äußeren Bereich des AGG (rot)

Weiterführende, hochaufgelöste TEM-Untersuchungen fanden im Bereich der Calciumanreicherungen am Rande des AGG statt. Hierfür wurde mit Hilfe eines FIB eine Lamelle entsprechend der gelb gekennzeichneten Linie Abbildung 4.9 (a) entnommen. Diese wurde anschließend in vier Bereiche, sogenannte regions of interest (ROI) unterteilt, wobei (1) der Matrix, (2) dem Übergangsbereich Matrix-AGG (vorwiegend Matrix), (3) dem Übergangsbereich Matrix-AGG (vorwiegend AGG) und (4) dem AGG entsprechen (Abbildungen 4.9 (a) Mitte und rechts) und detaillierter analysiert. Hierbei konnte

entsprechend Abbildung 4.9 (b) innerhalb der Matrix (1) gezeigt werden, dass Calciumanreicherungen an den Korngrenzen vorzufinden sind. Diese Ca-anreicherungen an ehemaligen Forsterit-Korngrenzen konnten ebenfalls innerhalb des AGGs (3) nachgewiesen werden.

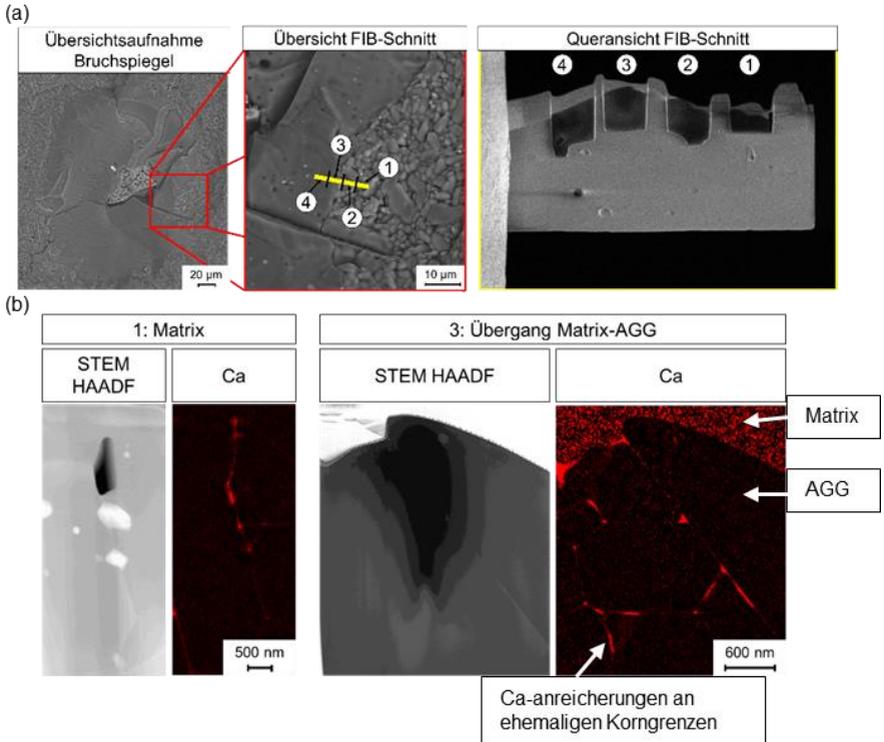


Abbildung 4.9: Hochauflösende TEM-Aufnahmen (a) Übersicht des untersuchten Bereiches, (b) STEM-EDS-Aufnahmen der Matrix (Region 1) mit sichtbaren Ca-anreicherungen an den Korngrenzen und Übergangsbereich Matrix-AGG (Region 3) mit sichtbaren Ca-anreicherung an ehemaligen Korngrenzen

Es lässt sich abschließend zusammenfassen, dass abnormal gewachsene Körner, ausgehend von einer großen agglomerierten Sekundärphase anhand des Bruchspiegels nachgewiesen werden konnten. Ein Beleg dieser Agglomerationen und der AGGs in einem Schliffbild war nicht möglich, da diese erst nach der mechanischen Untersuchung der Proben auf dem Bruchspiegel sichtbar wurden. Aufgrund der Größe der AGG lässt sich vermutet, dass diese als bruchauslösende Defekte fungieren. Zusätzlich liesen sich Ca-Anreicherungen an Korngrenzen innerhalb der Matrix sowie an ehemaligen Korngrenzen im äußeren Bereich des AGG feststellen. Weiterführend soll eine Betrachtung des Einflusses von Verunreinigungen und Sekundärphasen sowie intergranularen Filmen auf das Kornwachstum stattfinden.

## **4.3 Diskussion zum Einfluss herstellungsbedingter Verunreinigungen**

### **4.3.1 Einfluss von herstellungsbedingten Verunreinigungen auf das Kornwachstum**

Wie durch die Analyse der Bruchfläche gezeigt werden konnte, kam es um Agglomerationen großer Sekundärphasen zu einem abnormalen Kornwachstum. Anhand publizierter Literatur<sup>117, 119–121</sup> ist bekannt, dass Verunreinigungen/Sekundärphasen ein abnormales Kornwachstum begünstigen können. Folgend soll ein mögliches Modell aufgezeigt werden, wie es zu einem abnormalen Kornwachstum bei der in dieser Arbeit untersuchten Materialzusammensetzung kommen kann.

Das in dieser Arbeit untersuchte Material (Forsterit-Keramik,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) wurde, wie Anhand Kapitel 2.2 beschrieben, mit Calcium und Zink dotiert. Durch XRD- und EDX-Messungen konnten jedoch zusätzlich herstellungsbedingte Verunreinigungen wie Eisen (natürliche Verunreinigung des Forsteritpulvers), Zirkoniumoxid (vermutlich durch den Kugelmahlprozess) und Aluminiumoxid (vermutlich durch den Sprühtrockenprozess) gefunden werden (Abbildung 4.6). Der Ausgangszustand ist schematisch in Abbildung 4.10 dargestellt. Hierbei findet sich eine größere Agglomeration von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen im Forsteritpulver.

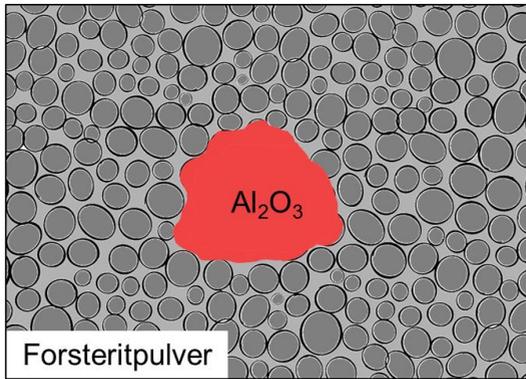


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Ausgangszustandes, Verunreinigung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Forsteritpulver

Bereits die Versuche von Bae und Baik<sup>119</sup> an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen, dass bereits eine geringe Verunreinigung des Pulvers mit CaO (50 ppm) für ein abnormales Kornwachstum ausreichend ist. Wie die Untersuchungen des Kornwachstumsverhaltens von Ohuchi und Nakamura<sup>120</sup> u.a. an Forsterit in Kombination mit Diopsid ( $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ) darlegen, konnte ein abnormales Kornwachstum für einen Fremdphasenanteil zwischen 10 – 20 % Diopsid festgestellt werden. Ab einem Fremdphasengehalt von > 30 % Diopsid fand kein abnormales Kornwachstum mehr statt. Die Versuche von Dong et al.<sup>121</sup> zum Kornwachstumsverhalten von Forsterit-dotiertem  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  zeigen, dass ab einem Forsteritanteil von > 50 wt % ein abnormales Kornwachstum festgestellt werden konnte. Hierbei führte dies dazu, dass die Korngröße der AGG 4x größer war als die mittlere Korngröße. In beiden Fällen konnte jedoch das stärkste AGG-Wachstum für eine Zusammensetzung bestehend aus 80 wt% Forsterit-Keramik und 20 wt% Sekundärphase beobachtet werden. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass Forsterit in Kombination mit geeigneten Fremdphasen, bereits im Bereich von 10 – 50°wt % zu einem abnormalen Kornwachstum neigen können.

Durch den anschließenden Sinterprozess und der damit eingebrachten thermischen Energie kommt es (i) zum Zusammensintern des Forsteritpulvers zu/r Forsteritkörnern/-matrix, (ii) zum Einschluss der großen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen in der Forsteritmatrix und (iii) zu einer Diffusion von Eisen und Zink aus dem Umgebungsbereich hin zu großen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen und somit zu einer Formation des  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinells. Eine schematische Darstellung des Vorgangs kann Abbildung 4.11 (b) entnommen werden. Eine REM-Aufnahme des Bruchspiegels ist in Abbildung 4.11 (a) dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Hypothese. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich bei Vorhandensein von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  eine  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Spinellphase bei Temperaturen zwischen  $750 - 950\text{ }^\circ\text{C}$  bildet <sup>127</sup>. Hierbei werden  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  ersetzt <sup>128</sup> (ein abnormales Kornwachstum bedingt durch eine  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Spinellphase in  $\text{ZnO}$  konnte jedoch nicht beobachtet werden). <sup>127, 128</sup> Eine Substitution von  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  konnte von Pathak *et al.* <sup>129</sup> nachgewiesen werden. Hierbei wird bei einer hohen Fe-Konzentration  $\text{Fe}^{3+}$  mit  $\text{Al}^{3+}$ , bei niedrigerer Fe-Konzentration  $\text{Fe}^{3+}$  mit  $\text{Zn}^{2+}$  substituiert, wodurch es zur Bildung einer  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase kommen kann. Mit zunehmender Diffusion von Fe und Zn hin zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nimmt zum einen die Bildung der Spinellphase zu, zum anderen das abnormale Kornwachstum. Zusätzlich kann ein "einfrieren" der Ca-Anreicherungen an ehemaligen Korngrenzen am äußeren Rand des AGG festgestellt werden (Abbildung 4.8). Dies kann durch eine erhöhte Korngrenzmobilität des AGG verursacht werden (Korngrenzmobilität des AGG > die Diffusionsgeschwindigkeit von Ca). Eine gesteigerte Korngrenzmobilität des AGG kann durch das Fehlen von Fe und Zn begünstigt werden, da wie bereits in Kapitel 2.7 erwähnt, eine der drei folgenden Bedingungen für ein abnormales Kornwachstum benötigt werden <sup>116</sup>:

- i. Sekundärphasen oder Verunreinigungen hoher Konzentration
- ii. Eine hohe Anisotropie in der Grenzflächenenergie
- iii. Ein hohes chemisches Ungleichgewicht

Als weiterer Grund für ein abnormales Kornwachstum in dem System Forsterit – Diopsid wird von Ohuchi und Nakamura <sup>120</sup> ein dünner, intergranularer Schmelzfilm aus Si und Ca aufgeführt, welcher die Korngrenzmobilität steigert. Ähnliche Beobachtungen wurden von Handwerker *et al.* <sup>130</sup> sowie Kays-  
ser *et al.* <sup>131</sup> für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gemacht. Hierbei kam es, in Abhängigkeit der Dotierung, zur Bildung einer Schmelzflüssigen Phase und somit zum Teil zu einer gesteigerten Korngrenzmobilität. Die Steigerung der Korngrenzmobilität infolge eines Schmelzfilms kann auf zwei Mechanismen zurückgeführt werden. Zum einen ist durch den Schmelzfilm eine hohe Diffusionsrate gegeben, zum anderen ist der hemmende Effekt des dünnen Schmelzfilms gegenüber einer Korngrenzmigration sehr gering. <sup>132</sup> Koh *et al.* <sup>133</sup> fanden für CMS-BBNT-Composite (CMS = Ca-Mg-Silikate, BBNT = Bi-Ba-Nd-Titanat) heraus, dass sich eine (Ca, Zn)-reiche Glasphase bereits ab einer Sintertemperatur von 1000 °C bilden kann. Obwohl sich das von Koh *et al.* untersuchte System deutlich zu dem in der Arbeit untersuchten Material unterscheidet, konnte anhand der TEM-Untersuchungen (Abbildung 4.9) eine sehr dünne, Ca-reiche Phase an Korngrenzen innerhalb der Matrix sowie an ehemaligen Korngrenzen innerhalb des AGGs gefunden werden. Diese kann wiederum zu einer gesteigerten Korngrenzmobilität und somit zu einem abnormalem Kornwachstum beigetragen haben.

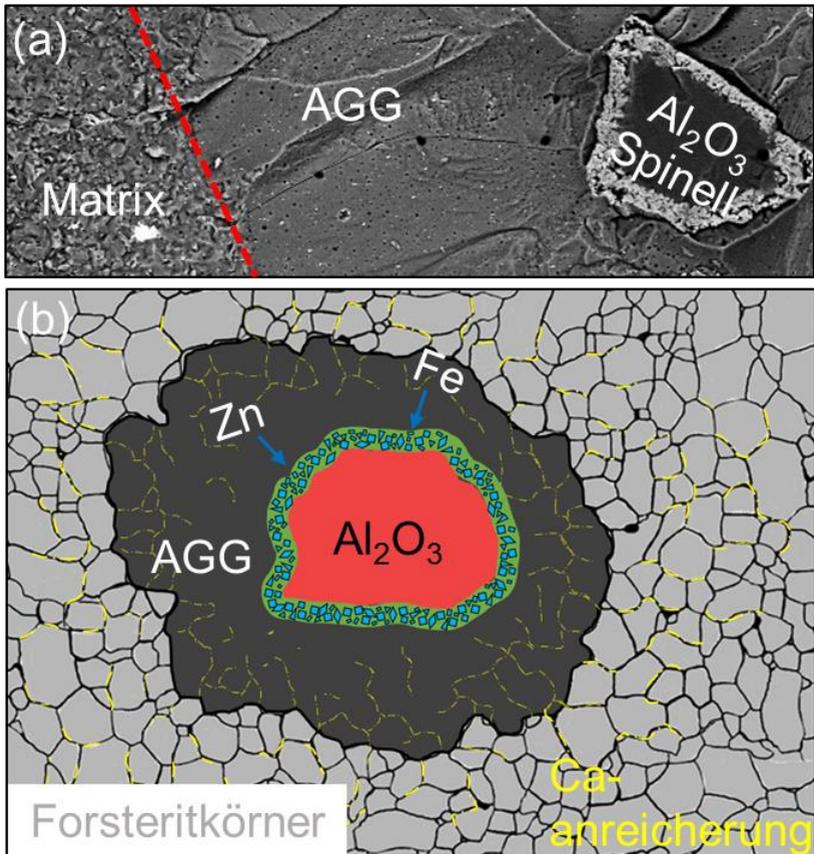
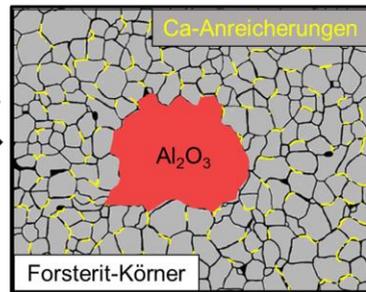
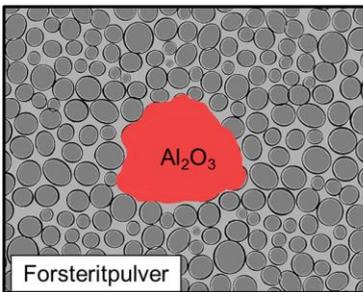


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Übergangszustandes, (a) REM-Aufnahme des Übergangszustandes, (b) Diffusion von Zn und Fe zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Bildung des AGG

Eine schematische Zusammenfassung der Hypothese ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Hierbei wurde versucht, die Ausführung der einzelnen Zustände und die resultierenden Änderungen des Materialsystems, welche Aufgrund der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigung zur Bildung der  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase und letztendlich zu einem abnormalen Kornwachstum führen, in Form eines Ablaufdiagramms darzustellen.

Vorliegen einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigung im Forsterit-Feedstock

- Ausbildung von Forsteritkörnern
- Ca-Anreicherungen an den Korngrenzen



- Diffusion von Fe und Zn hin zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigung – Bildung der Spinellphase
- Aufschmelzen der Ca-Anreicherung

- Abnormales Kornwachstum infolge
- einer schmelzflüssigen Korngrenzphase
- Verunreinigung hoher Konzentration

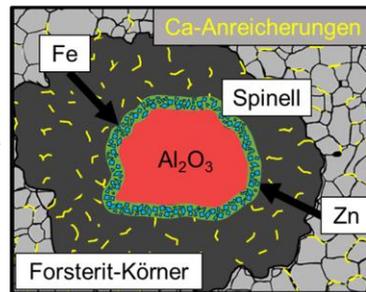
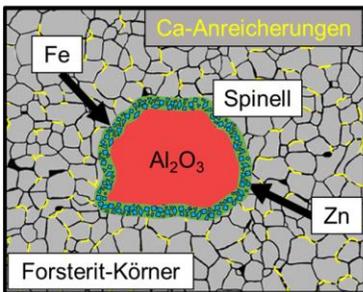


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der einzelnen (Zwischen-)Zustände entsprechend der Hypothese in Form eines Ablaufdiagramms

Als Gründe für das abnormale Kornwachstum konnten folglich zwei mögliche Mechanismen identifiziert werden:

- i. Eine Diffusion von Fe und Zn aus der Matrix hin zu großen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verunreinigungen was zur Bildung einer  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase und somit zu einer Sekundärphase mit einer mittleren Größe von  $57,7 \mu\text{m} \pm 7,7$  ( $n = 4$ ) führt. Dies wiederum resultiert in einer Verunreinigung hoher Konzentration sowie zu einer Verarmung der Matrix an Fe und Zn, was ein chemisches Ungleichgewicht zur Folge hat.
- ii. Eine dünne Ca-reiche Phase zwischen den Korngrenzen der Matrix und an ehemaligen Korngrenzen innerhalb des AGGs, was zu einer erhöhten Korngrenzmobilität geführt haben kann. Hierbei ist zum einen eine hohe Diffusionsrate durch diese Phase gegeben, zum anderen ist aber auch der hemmende Effekt gegenüber einer Korngrenzmigration sehr gering.

132

Abschließend kann nicht vollständig geklärt werden, welcher Mechanismus zu einem abnormalen Kornwachstum führt. Aus diesen Gründen ist ein Zusammenspiel dieser beiden Mechanismen am wahrscheinlichsten ursächlich für das abnormale Kornwachstum, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde.

### 4.3.2 Einfluss von Eigenspannungen infolge herstellungsbedingter Verunreinigungen/ abnormal gewachsener Körner auf die mechanischen Eigenschaften

Im folgenden Kapitel werden zunächst zwei mögliche Hypothesen zum Einfluss der Spinelleinschlüsse und der abnormal gewachsenen Körner auf die Gefügeeigenspannungen und somit auf die mechanischen Eigenschaften gegenübergestellt. Hierfür werden unterschiedliche Ansätze der bruchmechanischen Betrachtung sowie thermomechanische Finite-Element Berechnungen für die Bestimmung einer kritischen Defektgröße durchgeführt.

Verwendet man für eine erste Abschätzung der kritischen Defektgröße den Ansatz nach Griffith (Gleichung 2.1) und nutzt für die Festigkeit, die im Grundzustand ermittelte charakteristische Festigkeit  $\sigma_0 = 110 \text{ MPa}$ , die Bruchzähigkeit von  $K_{IC,ref} = 1,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  und den Geometriefaktor  $Y$  für einen innenliegenden Riss in einer unendlich ausgedehnten Platte ( $Y = \sqrt{\pi}$ ) so erhält man eine Defektgröße von  $2a_c = 82 \text{ }\mu\text{m}$ . Dies liegt zwar in guter Näherung zur Größe der Spinellphase ( $57,7 \text{ }\mu\text{m}$ ), jedoch in starkem Widerspruch zu der ermittelten Größe des AGGs  $211 \pm 32,7 \text{ }\mu\text{m}$ . Um klären zu können, welcher Defekt ursächlich für die vergleichsweise geringe Festigkeit verantwortlich ist, wird in Hypothese I das AGG und der Übergang AGG zu Matrix betrachtet, wohingegen in Hypothese II der Übergang Spinell zu AGG beleuchtet wird.

Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, weist Forsterit aufgrund der orthorhombischen Kristallstruktur ein anisotropes Wärmeausdehnungsverhalten auf (Abbildung 4.13 (a)). Für eine genauere Betrachtung sei an dieser Stelle auf Kapitel 2.2 verwiesen. Aufgrund der unterschiedlichen Literaturangaben sowie der Dilatometermessung fand eine Umrechnung der Wärmeausdehnungskoeffizienten nach Zhou et al. <sup>4</sup> hin zu  $\alpha_r = 10 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  statt (Abbildung 4.13 (b)). Die simulierten  $\alpha$ -Werte von Zhou et al. wurden gewählt, da sie zu den neueren Literaturquellen gehört, sowie einen gut nachvollziehbaren und temperaturabhängigen Verlauf von  $\alpha$  entlang der drei Gitterrichtungen enthält.

Hierfür wurde zunächst ein Mittelwert der jeweiligen  $\alpha$  entsprechend der einzelnen kristallographischen Orientierungen (a - c) in einem Temperaturbereich von 20 - 1200 °C gebildet.

$$MW_{\alpha a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_{ai}, MW_{\alpha b} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_{bi}, MW_{\alpha c} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_{ci}$$

Diese werden im Folgenden als  $MW_{\alpha a}$ ,  $MW_{\alpha b}$  und  $MW_{\alpha c}$  bezeichnet. Anschließend wurde aus den drei Mittelwerten für a - c ein gesamter Mittelwert gebildet

$$MW' = (MW_{\alpha a} + MW_{\alpha b} + MW_{\alpha c})/3$$

Durch die Erzeugung eines Verschiebungsfaktors, welcher sich aus dem technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha_t$ , dividiert durch den  $MW'$  zusammensetzt

$$\text{Verschiebungsfaktor} = \alpha_t/MW'$$

konnte nun eine Umrechnung der jeweiligen Kurven für a, b und c hin zu  $\alpha_t$  vorgenommen werden. Hierzu wurden die einzelnen  $\alpha$ -Werte aus Zhou et al. <sup>4</sup> mit dem Verschiebungsfaktor multipliziert.

$$\alpha_a'_{(T)} = \alpha_{a(T)} * \text{Verschiebungsfaktor}, \alpha_b'_{(T)} = \alpha_{b(T)} * \text{Verschiebungsfaktor}, \\ \alpha_c'_{(T)} = \alpha_{c(T)} * \text{Verschiebungsfaktor}$$

Hierdurch ergeben sich die angepassten Kurven der  $\alpha_a'$ ,  $\alpha_b'$  und  $\alpha_c'$ . Für die Matrix wurde der Mittelwert  $M$  aus den drei umgerechneten Kurven  $\alpha_a'$ ,  $\alpha_b'$  und  $\alpha_c'$  gebildet.

$$M = (\alpha'_a + \alpha'_b + \alpha'_c)/3$$

Die so berechneten  $\alpha$  wurden anschließend für die weitere Abschätzung der Eigenspannungen und als Input für die FE-Simulation verwendet. Eine genaue Angabe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten entsprechend einer tabellarischen Auflistung kann dem Anhang, Tabelle 9.2 entnommen werden

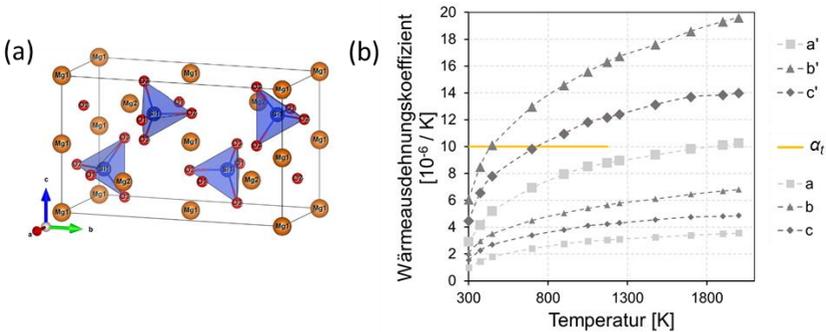


Abbildung 4.13: (a) Aufbau der Elementarzelle von reinem Forsterit <sup>4</sup>, (b) die Temperaturabhängigkeit des  $\alpha$  entlang der drei Gitterachsen a - c nach <sup>4</sup>,  $\alpha_r$ , sowie die umgerechneten  $\alpha$  entsprechend a' - c'

### Hypothese I

Durch die Annahme einer statistisch regellosen Verteilung der Forsteritkörner in der Matrix ergibt sich ein quasi-isotropes Wärmeausdehnungsverhalten der Matrix, wohingegen ein abnormal gewachsenes Forsteritkorn ein anisotropes Wärmeausdehnungsverhalten aufweist. Dies führt durch den Abkühlprozess nach dem Sintern zu thermisch bedingten Eigenspannungen. Eine mögliche Schädigung der Matrix infolge des anisotropen Wärmeausdehnungsverhaltens des AGG kann durch eine überschlägige Berechnung der radialen und tangentialen Spannungen entsprechend den Gleichungen 4.5 und 4.6 abgeschätzt werden <sup>134</sup>. Je nach Art der Spannungen (radial oder tangential) und in Abhängigkeit der Belastung (Zug oder Druck) kann es letztendlich zu unterschiedlichen Schädigungen der Matrix, des Partikels oder des Übergangs Matrix/Partikel kommen. Betrachtet man hierzu den vereinfachten, 2-dimensionalen Fall, so kann beim Abkühlen in zwei Arten unterschieden werden:

- Partikel mit einem größeren  $\alpha$  als die Matrix ( $\alpha_p > \alpha_m$ ) – dies führt zu einem stärkeren Schrumpfen des Partikels, was in radialen Zug- und tangentialen Druckspannungen resultiert. <sup>135</sup>

- Partikel mit einem geringeren  $\alpha$  als die Matrix ( $\alpha_p < \alpha_m$ ) – dies führt zu einem Aufschumpfen der Matrix auf den Partikel, was zu radialen Druck- und tangentialen Zugspannungen führt.<sup>135</sup>

$$\sigma_r = \frac{(\alpha_p - \alpha_M) * \Delta T}{\left[ \frac{1 + \nu_M}{2 * E_M} + \frac{1 - 2 * \nu_P}{E_P} \right]} \quad (4.5)$$

$$\sigma_t = \frac{(\alpha_M - \alpha_p) * \Delta T}{2 * \left[ \frac{1 + \nu_M}{2 * E_M} + \frac{1 - 2 * \nu_P}{E_P} \right]} \quad (4.6)$$

Mit den Koeffizienten  $\alpha$  = Wärmeausdehnungskoeffizient,  $\Delta T$  = Temperaturdifferenz,  $\nu$  = Querkontraktionszahl,  $E$  = Elastizitätsmodul und den Indizes  $P$  = Partikel und  $M$  = Matrix.

Verwendet man nun für die Berechnung die Werte entsprechend Tabelle 4.3, so lassen sich die beim Abkühlen entstehenden Spannungen abschätzen. Für den Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha$  wurde die Differenz der jeweiligen  $\alpha$  in a-, b- und c-Richtung, zwischen 1200 °C (Sintertemperatur) und der Raumtemperatur RT = 20 °C gebildet.

Bedingt durch den nahezu identischen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Matrix und der c-Achse, kommt es hierbei zu keinen nennenswerten Spannungen ( $\sigma_r = -43$  MPa,  $\sigma_t = 22$  MPa). In Bezug auf die a-Achsenrichtung hat hierbei die Matrix einen höheren  $\alpha$ , was zu radialen Druckspannungen in Höhe von 433 MPa und tangentialen Zugspannungen in Höhe von 216 MPa führt. Da in b-Achsenrichtung der  $\alpha$  des AGG größer ist, als der der Matrix, kommt es hierbei zu radialen Zugspannungen in Höhe von 476 MPa sowie tangentialen Druckspannungen in Höhe von 238 MPa. Eine Zusammenfassung der jeweiligen Spannungen sowie das Verhältnis der  $\alpha$  zwischen AGG und Matrix können ebenfalls Tabelle 4.3 entnommen werden.

Tabelle 4.3: Berechnung der hydrostatischen Spannungen

	AGG			Matrix
	a-Achse	b-Achse	c-Achse	
$\Delta\alpha$ [ $10^{-6}$ 1/K]	6,49	11,53	8,65	8,89
$\Delta T$ [K]	1180			
$\nu$	0,25			
E-Modul [GPa]	172			
Entstehende Spannungen innerhalb der Matrix				
	$\alpha$ -AGG < $\alpha$ -Matrix	$\alpha$ -AGG > $\alpha$ -Matrix	$\alpha$ -AGG $\approx$ $\alpha$ -Matrix	
$\sigma_r$ [MPa]	<b>-433</b>	<b>476</b>	<b>-43</b>	
$\sigma_t$ [MPa]	<b>216</b>	<b>-238</b>	<b>22</b>	

Diese überschlägig bestimmten Spannungen sollen nun im Folgenden mit einer thermisch-mechanischen Simulation verglichen werden. Hierfür wurde eine FEM-Simulation mit Hilfe der Simulationssoftware ANSYS R19.2 durchgeführt, wobei der Abkühlprozess sowie die dabei entstehenden Spannungen unter folgenden Randbedingungen simuliert wurden:

- i. Das abnormal gewachsene Korn wurde als Kugel (Verbund mit der Matrix) mit einem Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$  in einer quasi-unendlich ausgedehnten Platte (10 x 10 x 10 mm) modelliert. Hierdurch konnte gewährleistet werden, dass die Spannungen am Rande der Matrix gegen Null gehen und einen Einfluss von Randbedingungen ausgeschlossen werden.
- ii. Die Matrix weist ein isotropes Wärmeausdehnungsverhalten auf. Hierfür wurde der Mittelwert der Wärmeausdehnungskoeffizienten aus  $a'$ -,  $b'$ - und  $c'$ -Achsenrichtung in einem Temperaturbereich von RT – 1200 °C herangezogen.
- iii. Das abnormal gewachsene Korn weist ein anisotropes Wärmeausdehnungsverhalten entsprechend  $a'$ -,  $b'$ - und  $c'$ -Achsenrichtung in einem Temperaturbereich von RT – 1200 °C auf.

- iv. Ein spannungsfreier Zustand wurde bei einer Temperatur von 1200 °C (Sintertemperatur) definiert und das Modell anschließend auf Raumtemperatur (20 °C) abgekühlt.
- v. Als Materialeigenschaften wurden, teilweise auf Basis der Angaben der Robert Bosch GmbH, folgende Kennwerte verwendet,  $\nu_M = 0,25$ ,  $\nu_{AGG} = 0,25$ ,  $\alpha$  entsprechend Tabelle 9.2, E-Modul = 172 GPa, thermische Leitfähigkeit = 11,2 W/(m\*K), spezifische Wärmekapazität  $c_p = 930$  J/(kg\*K) und  $c_v = 1230$  J/(kg\*K), Dichte = 3,38 g/cm<sup>3</sup>.
- vi. Für Hypothese II wurde die Spinellphase als Pore mit einem Durchmesser von  $D = 60$  µm innerhalb des AGG modelliert.

Das Modell wurde im Bereich des AGG sowie im Übergangsbereich AGG-Matrix verfeinert (Abbildung 4.14). Hierbei wurde eine Elementgröße von 0,01 mm in einem Bereichsradius von 0,15 mm verwendet. Anschließend wurde das Netz, aus Gründen der Rechenleistung und -zeit auf bis zu 1,4 mm vergrößert, da dieser Bereich nicht von Relevanz ist. Entsprechend der Koordinaten des kartesischen Koordinatensystems wurde der Wärmeausdehnungskoeffizient  $a = x$ ,  $b = y$  und  $c = z$  gesetzt (Abbildung 4.15).

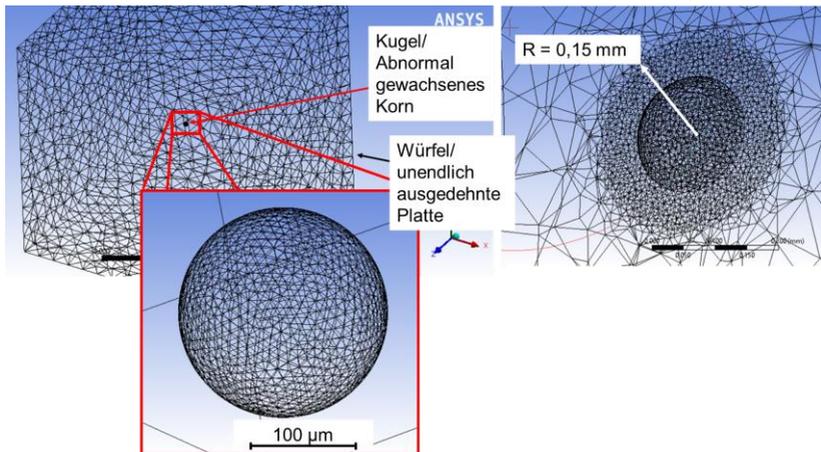


Abbildung 4.14: Vernetzung des Simulationsmodells, vergrößerte Darstellung des kugelförmig modellierten AGG und sowie des relevanten, fein vernetzten Bereiches

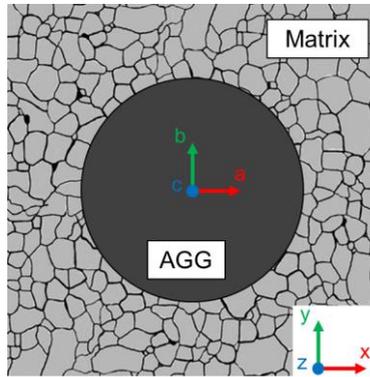


Abbildung 4.15: Gegenüberstellung der Koordinatensysteme des Gesamtsystems Matrix (kartesisch  $x, y, z$ ) und des AGGs mit den Wärmeausdehnungskoeffizient  $a, b, c$

Zunächst wurde eine statische thermische Analyse durchgeführt, bei der der Körper von einer Anfangstemperatur  $T_s = 1200\text{ °C}$  (Sintertemperatur) auf Raumtemperatur  $T_R = 20\text{ °C}$  abgekühlt wurde. Eine anschließende statisch-mechanische Analyse diente zur Bestimmung der Spannungen. Im Folgenden werden nun die jeweiligen Radial- und Tangentialspannungen in Abhängigkeit des  $\alpha$  in den unterschiedlichen Schnittebenen  $XY, XZ$  und  $YZ$  betrachtet, wobei der Ursprung des Koordinatensystems im Mittelpunkt des kugelförmig modellierten AGGs liegt.

### Kritische Spannungen infolge anisotropem Wärmeausdehnungsverhalten

Die Simulationsergebnisse der Spannungen werden exemplarisch anhand eines Schnittes der XY-Ebene in Abbildung 4.16 (a) und dem zugehörigen Spannungsverlauf der a- und b-Achsen in Abbildung 4.16 (b) erläutert. Obwohl auch radiale Spannungen im Bereich von  $\sim 400$  MPa auftreten, soll an dieser Stelle lediglich die tangentialen Spannungen der XY-Ebene (Abbildung 4.16) betrachtet werden, da diese zum einen höher sind als die radialen Spannungen und zum anderen für die spätere bruchmechanische Betrachtung der Rissbildung von größerer Bedeutung sind. Alle Simulationsergebnisse der radialen und tangentialen Spannungen können im Anhang den Abbildungen 9.2 bzw. 9.3 entnommen werden. Hierbei sind in den Abbildungen (a), (c) und (e) die Simulationsergebnisse in den unterschiedlichen Schnittebenen als farblicher Spannungsverlauf dargestellt. Für eine bessere Übersicht und Vergleichbarkeit der Spannungsverläufe, wurden diese entlang der x-/a-, y-/b- und z-/c-Achse in Form eines Diagrammes dargestellt, wobei aus Symmetriegründen hier lediglich eine Hälfte des AGGs/Matrix betrachtet wird (Abbildungen (b), (d) und (f)).

Wie Abbildung 4.16 (a) entnommen werden kann, steht das AGG entlang der a-Achse unter einer konstanten, tangentialen Zugspannungsbelastung von  $\sigma_{t,z,a} \sim 400$  MPa, am Übergang AGG zu Matrix ändert sich hierbei der Spannungszustand, was dazu führt, dass in der Matrix Druckspannungen von  $\sigma_{t,d,a,max} \sim 600$  MPa herrschen, welche mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche abnehmen. In b-Richtung steht das AGG unter einer nahezu konstanten Druckspannungsbelastung von  $\sigma_{t,d,b} \sim 370$  MPa. An der Grenzfläche kommt es hierbei erneut zu einer Änderung des Spannungszustandes in Zugspannungen, wobei die Matrix unter maximalen Zugspannungen von  $\sigma_{t,z,b,max} \sim 570$  MPa steht. Diese nehmen wiederum mit steigendem Abstand zur Grenzfläche ab. Da hier ein überlagertes Verhalten vier unterschiedlicher  $\alpha$  zu diesen Spannungszuständen führt, ist eine einfache Interpretation nach  $\alpha_p > \alpha_m$  bzw.  $\alpha_p < \alpha_m$  nur bedingt möglich.

Für die weitere bruchmechanische Betrachtung und die hieraus resultierende Entstehung von Rissen werden die tangentialen Zugspannungen am Übergang AGG zu Matrix in b-Richtung herangezogen.

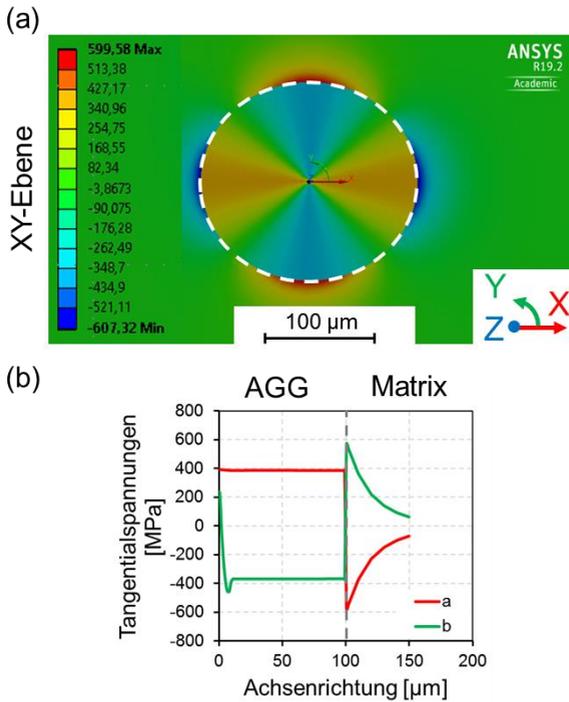


Abbildung 4.16: Tangentialspannungen infolge des anisotropen Wärmeausdehnungsverhaltens des AGG, (a) Spannungsverlauf in XY-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend a- und b-Achse

Anhand Tabelle 4.4 werden die radialen und tangentialen Spannungen, welche überschlägig nach Gleichung 4.5 und 4.6 berechnet wurden mit den Spannungen der Simulation am Übergang AGG – Matrix verglichen. Die Ergebnisse der FE-Simulation liegen hierbei in guter Näherung mit den überschlägig berechneten hydrostatischen Spannungen weshalb diese für die weitere bruchmechanische Betrachtung der Eigenspannungen herangezogen wurden. Es sei hierbei darauf hingewiesen, dass die maximalen Spannungen der FE-Simulation häufig kurz nach dem Übergang AGG zu Matrix auftreten, weshalb für den Vergleich in Tabelle 4.4 die Spannungen direkt am Übergang AGG zu Matrix genommen wurden.

Tabelle 4.4: Vergleich der mittels FE-Simulation ermittelten Spannungen mit der überschlägigen Berechnung der hydrostatischen Spannungen

			Berechnung nach <sup>134</sup>	FE-Simulation
$\alpha$ -AGG < $\alpha$ -Matrix	a	$\sigma_r$ [MPa]	-433	-360
		$\sigma_t$ [MPa]	216	390
$\alpha$ -AGG > $\alpha$ -Matrix	b	$\sigma_r$ [MPa]	475	410
		$\sigma_t$ [MPa]	-238	-360
$\alpha$ -AGG ~ $\alpha$ -Matrix	c	$\sigma_r$ [MPa]	-43	-18
		$\sigma_t$ [MPa]	22	-20

Wie bereits erwähnt sind vor allem die tangentialen Zugspannungen für die Bildung von Rissen als kritisch zu bewerten. Durch die Simulation konnten in  $b$ -Richtung, kurz nach dem Übergang AGG zu Matrix, die maximalen tangentialen Zugspannungen mit  $\sigma_{t,max} \sim 570$  MPa ermittelt werden. Durch diese thermisch bedingten Eigenspannungen, welche deutlich oberhalb der charakteristischen Festigkeit ( $\sigma_{0,ref} = 110$  MPa) liegen, kann es somit zu einer Schädigung der Matrix infolge (Mikro-)Rissbildung kommen. Eine Abschätzung der Risslänge aufgrund thermischer Eigenspannungen kann durch die Bestimmung des Spannungsintensitätsfaktors infolge thermischer Eigenspannungen um sphärische Partikel mit einem ringförmigen Riss entsprechend den Gleichungen 4.7 und 4.8 nach Fett <sup>136</sup> erfolgen. Eine schematische Darstellung des sphärischen Einschlusses sowie des ringförmigen Risses ist in Abbildung 4.17 zu finden,

$$K_{(A)}^{th} = \int_0^a h_{(A)} \sigma_n(x) dx \quad (4.7)$$

$$h_{(A)} = \frac{2}{\sqrt{\pi * a} \sqrt{1 - \frac{x}{a}} \sqrt{\frac{a}{R} + 1}} \left( \frac{1 + \frac{x}{R}}{\sqrt{2 + \frac{a}{R} + \frac{x}{R}}} - \frac{1 - \sqrt{\frac{x}{a}}}{\sqrt{\frac{a}{R} + 2}} \right) \quad (4.8)$$

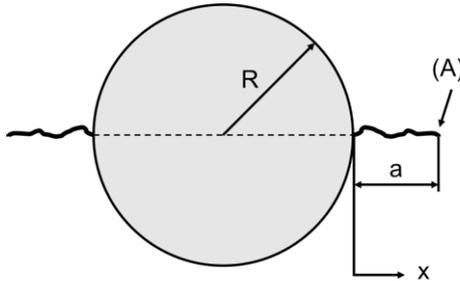


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung eines sphärischen Einschlusses/Partikels mit einem ringförmigen Riss nach <sup>136</sup>

wobei R dem Radius des Partikels und a der Risslänge entspricht.

Für  $\sigma_n(x)$  wurde der tangentielle Spannungsverlauf in b-Richtung entsprechend der Simulation verwendet (Abbildung 4.18 (a)). Hierdurch kann in Abhängigkeit der Risslänge um einen sphärischen Einschluss der thermische Spannungsintensitätsfaktor  $K^{th}$  gemäß Abbildung 4.18 (b) ermittelt werden.

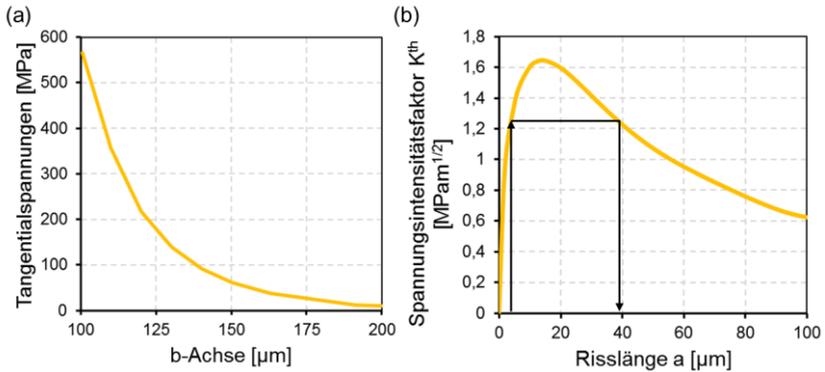


Abbildung 4.18: (a) Tangentialspannungsverlauf infolge thermischer Eigenspannungen durch das Abkühlen nach dem Sintern im Referenzzustand (b) zugehöriger thermischer Spannungintensitätsfaktor  $K^{th}$  in Abhängigkeit der Risslänge  $a$

Bei der ermittelten Bruchzähigkeit des Referenzzustandes  $K_{IC,ref} = 1,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  kommt es ab einer bereits bestehenden Defektgröße von ca. 7- 10  $\mu\text{m}$  zu einem Risswachstum, da  $K_{Iappl} > K_{IC}$ . Der Riss wächst hierbei instabil bis zu einer Risslänge von  $a \approx 40 \mu\text{m}$ , bis die Bedingung  $K_{Iappl} < K_{IC}$  erfüllt ist. Hieraus kann nun eine effektive Defektgröße mit der Größe von  $2a_c \sim 280 \mu\text{m}$  (Größe AGG  $\sim 200 \mu\text{m} + 2 \times$  Risslänge  $a \sim 40 \mu\text{m}$ ) bestimmt werden, dies liegt zunächst in guter Näherung im Bereich der Größe des AGGs  $211 \pm 32,7 \mu\text{m}$ . Betrachtet man jedoch die Abschätzung der kritischen Defektgröße von  $2a_c = 82 \mu\text{m}$  mit Hilfe der Griffith-Gleichung (Gleichung 2.1), so stehen diese beiden Abschätzungen in starkem Widerspruch. Da die meisten AGG oberflächennah gefunden werden konnten, vergleiche Abbildung 4.6 a), 6.3 a) und 8.4 b) & c), soll an dieser Stelle eine Abschätzung eines oberflächennahen Defektes nach Griffith mit  $Y = 1,12$  erfolgen. Hieraus ergibt sich eine Defektgröße  $2a_{c,o} = 66 \mu\text{m}$  (mit o für oberflächennah), welche in noch stärkerem Widerspruch zu der ermittelten Defektgröße mit Hilfe des Spannungintensitätsfaktors stehen.

Des Weiteren konnten in den fraktographischen Untersuchungen der Bruchfläche keine Defekte zwischen AGG und Matrix gefunden werden, hier konnte

lediglich eine gute Anbindung des AGGs an die Matrix festgestellt werden (Abbildungen 4.6 und 4.7).

Aus diesen Gründen soll im Folgenden Hypothese II behandelt werden, welche bei der Spannungsberechnung die Spinellphase berücksichtigt.

### Hypothese II

Da die Simulationsergebnisse und der daraus abgeleiteten bruchmechanischen Betrachtung der Rissentstehung für Hypothese I und der Abschätzung der kritischen Defektgröße nach Griffith im Widerspruch stehen, sowie keine relevanten Defekte zwischen AGG und Matrix gefunden werden konnten, wird in Hypothese II der  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinelleinschluss als kritischer Defekt betrachtet, welcher infolge der Abkühlung nach dem Sintern mit einer gestörten Anbindung zum AGG vorliegt. Eine derartige Ablösung kann z.B. aufgrund eines unterschiedlichen  $\alpha$  zwischen AGG und Spinelleinschluss begründet sein. Hinweise hierauf geben die Abbildungen 4.6 e), 4.11 a), 5.3 c), 6.2 b) sowie 8.4, welche eine gestörte Anbindung zwischen Spinelleinschluss und AGG erkennen lassen. Aus diesem Grund wurde das Simulationsmodell aus Hypothese I entsprechend angepasst und der Spinelleinschluss als eine kreisrunde Pore des Durchmessers  $D = 60 \mu\text{m}$  im inneren des AGG ( $D = 200 \mu\text{m}$ ) modelliert (Abbildung 4.19). Wie bereits in Hypothese I ausgeführt, sind für die weitere bruchmechanische Betrachtung des Risswachstums die tangentialen Spannungen relevant, weshalb im Folgenden lediglich auf diese genauer eingegangen wird.

Der resultierende Tangentialspannungsverlauf entsprechend Abbildung 4.20 (a) konnte durch das geänderte Simulationsmodell bestimmt werden. Während im Inneren der Pore keine Spannungen auftreten, sind die Tangentialspannungen in a-Richtung an der Grenzfläche Pore zu AGG mit  $\sigma_{i,z} \sim 990 \text{ MPa}$  maximal. Anschließend nimmt die Spannung innerhalb des AGGs auf ca.  $400 \text{ MPa}$  ab. Am Übergang AGG zu Matrix ändern sich die tangentialen Zugspannungen in Druckspannungen und sind am Übergang mit  $\sigma_{i,D} \sim 560 \text{ MPa}$  maximal, während diese mit zunehmendem Abstand abnehmen und sich  $\sigma_i = 0 \text{ MPa}$  annähern. Der Verlauf der tangentialen Spannungen

wurde für eine möglichst exakte mathematische Beschreibung und eine möglichst genaue Bestimmung des Spannungsintensitätsfaktors in drei Bereiche unterteilt. Wobei für den ersten Bereich ( $y_1$ ) die Funktion mit Hilfe eines Polynoms 3. Grades beschrieben wurde. Der zweite Bereich ( $y_2$ ) konnte durch eine lineare Funktion ausgedrückt werden. Bereich drei ( $y_3$ ) wurde mit Hilfe eines Polynoms 4. Grades angenähert. Wobei diese Funktionen jeweils für folgende Bereiche definiert wurden,  $y_1(30 \leq b \leq 69)$ ,  $y_2(69 \leq b \leq 100)$  und  $y_3(b \geq 100)$ . Anschließend erfolgte eine Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors  $K^{TH}$ .

Der  $K^{TH}$ -Verlauf ist in Abbildung 4.20 (b) dargestellt. Hierbei kann zunächst ein steiler Anstieg bis ca.  $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  beobachtet werden. Dies hängt mit den hohen Tangentialspannungen am Übergang Pore zu AGG ( $x = 30 \text{ }\mu\text{m}$ ) zusammen. Mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche Pore/AGG nimmt die tangentialen Spannung bis zu einem konstanten Wert von  $\sim 400 \text{ MPa}$  ab, dies führt dazu, dass der Spannungsintensitätsfaktor mit einer geringeren Steigung zunimmt und am Übergang AGG zu Matrix ( $x = 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) maximal wird ( $K^{TH}_{max} \sim 3,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ). Ab dieser Grenzfläche wechseln die tangentialen Spannungen von Zug in Druck was ebenfalls dazu führt, dass der  $K^{TH}$ -Verlauf zunächst stark abfällt ( $x > 100 \text{ }\mu\text{m}$ ). Abschließend nehmen mit zunehmendem Abstand sowohl die tangentialen Druckspannungen, wie auch der  $K^{TH}$  ab und nähern sich 0.

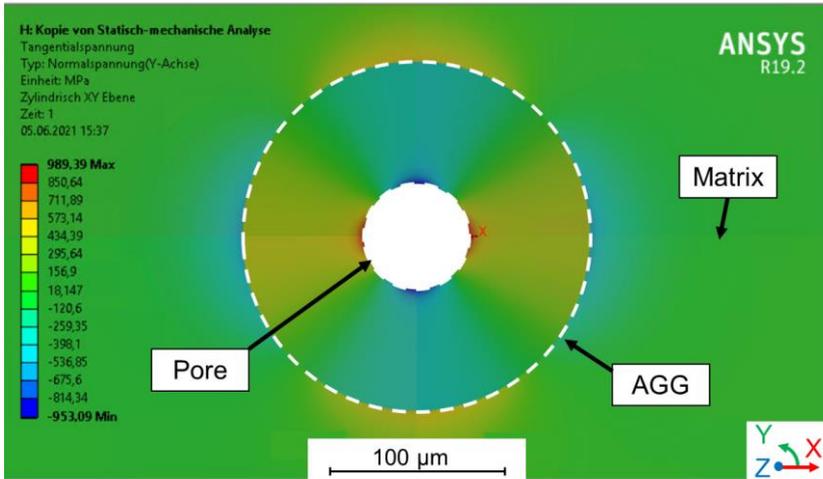


Abbildung 4.19: Simulationsmodell des AGG mit einem abgelösten Spinelleinschluss modelliert als Pore mit einem Radius von  $R = 30 \mu\text{m}$

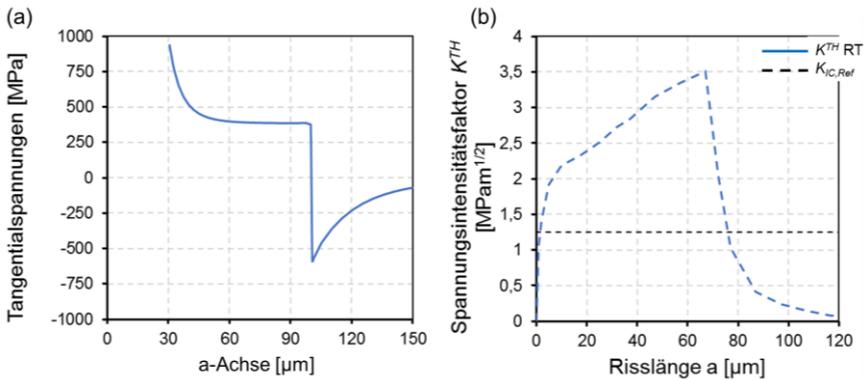


Abbildung 4.20: (a) Tangentialspannungsverlauf innerhalb des AGG mit einem abgelösten Spinelleinschluss (als Pore modelliert), (b) zugehöriger Spannungintensitätsfaktorverlauf  $K^{\text{TH}}$  für eine Pore der Größe  $R = 30 \mu\text{m}$

Anhand des resultierenden  $K^{TH}$ -Verlaufes lässt sich festhalten, dass es zu einem instabilen Risswachstum kommt, sobald ein bereits bestehender Defekt von  $a_c \geq 2 \mu\text{m}$  vorliegt. Dieser Defekt breitet sich spontan bis zu einer Länge von ca.  $80 \mu\text{m}$  aus, bevor  $K_{I,appl} \leq K^{TH}$ . Dies würde zu einer Defektgröße von  $2a_c \sim 220 \mu\text{m}$  (Größe Spinell =  $60 \mu\text{m} + 2x$  Risslänge  $a \sim 80 \mu\text{m}$ ), führen. Gegen diese Defektgröße bzw. den bereits bestehenden Defekt von  $a_c \geq 2 \mu\text{m}$  als Ursprung für ein solches Risswachstum sprechen folgende Punkte:

- Der Spinelleinschluss und das AGG weisen eine gestörte Anbindung auf, wodurch der Spinelleinschluss gelöst innerhalb des AGGs vorliegt. Hierdurch ist eine Interaktion zwischen Spinell und AGG nur eingeschränkt möglich und nicht zu erwarten.
- Innerhalb des AGGs sind keine Korngrenzen zu finden (Kapitel 4.2), was darauf schließen lässt, dass innerhalb des AGGs keine Defekte relevanter Größe zu erwarten sind von denen sich ein Riss ausbreiten kann

Dies lässt vermuten, dass im Grenzbereich Spinelleinschluss/AGG keine Defekte kritischer Größe vorliegen und somit kein Risswachstum erwartet wird. Aus diesem Grund kann mit höherer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass der  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinelleinschluss mit einer Größe von  $57,7 \mu\text{m}$  als bruchauslösender Defekt fungiert. Dies liegt auch in sehr guter Übereinstimmung mit der nach Griffith abgeschätzten kritischen Defektgröße für einen oberflächennahen Defekt mit  $2a_{c,o} = 66 \mu\text{m}$ .

## 5 Einfluss statischer thermischer Alterung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der statischen thermischen Alterung dargestellt. In Kapitel 5.1 werden zunächst die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften vorgestellt. Anschließend findet in Kapitel 5.2 eine Betrachtung der Analyse der Phasen und der Mikrostruktur sowie eine quantitative Gefügeanalyse, vergleichend zum Referenzzustand statt. Abschließend wird in Kapitel 5.3 der Einfluss der thermalen Alterung auf wichtige mikrostrukturelle Merkmale und die mechanischen Eigenschaften diskutiert. Die Versuchsdurchführung kann dem Kapitel 3.3.1 entnommen werden. Die Analysemethoden wurden analog zu den in Kapitel 4 dargestellten Ergebnissen verwendet und sind in den Kapiteln 3.2.1 (Analyse der Mikrostruktur) sowie 3.2.2 (Ermittlung der mechanischen Kennwerte) beschrieben.

### 5.1 Mechanischen Eigenschaften

Der Einfluss der statischen thermischen Alterung auf die charakteristische Festigkeit, Härte und Bruchzähigkeit ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die einzelnen Werte sowie die zugehörige Streuung können Tabelle 5.1 entnommen werden. Für die Angabe der Streuung der charakteristischen Festigkeit in Abbildung 5.1 (a) sowie Tabelle 5.2 wurden die Grenzen des 90%-Konfidenzintervall verwendet.

Die charakteristische Festigkeit zeigt für die ersten beiden Zustände der thermischen Alterung (240 h und 720 h) im Mittel eine leichte Zunahme um bis zu 13 % (950 °C/720 h). Für eine Alterungsdauer von 2160 h nähern sich die Werte wieder dem Referenzzustand an. Zieht man die Grenzen des 90 %-Konfidenzintervalls mit in Betracht, so ist festzuhalten, dass für beide Temperaturen bei höheren Auslagerungsdauern (2160 h) keine signifikante Veränderung festgestellt werden kann. Weiter lässt sich für alle Zustände eine Zunahme der

Streuung der Festigkeitswerte feststellen, was mit einer Abnahme des Weibull-Moduls von  $m_{ref} = 8,4 \begin{smallmatrix} +2 \\ -2 \end{smallmatrix}$  auf bis zu  $m_{950^{\circ}C/2160h} = 5,3 \begin{smallmatrix} +2 \\ -1 \end{smallmatrix}$  einhergeht.

Der Einfluss der thermischen Alterung auf die Härte und Bruchzähigkeit ist in Abbildung 5.1 (b) dargestellt. Auf der primären Ordinate ist die Härte (HV3), auf der sekundären Ordinate die Bruchzähigkeit  $K_{IC,ICL}$  aufgetragen, jeweils dargestellt in Abhängigkeit der Alterungsdauer. Betrachtet werden zunächst die Ergebnisse der Härteprüfung. Unter Berücksichtigung der Streuung (Standardabweichung) lässt sich hierbei keine Veränderung der Härte feststellen. Die Bruchzähigkeit zeigt für eine Auslagerungstemperatur von 750 °C zunächst eine leichte Zunahme um ~ 15 % von  $K_{IC,ICL,ref} = 1,25 \pm 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  auf  $K_{IC,ICL,750^{\circ}C/720h} = 1,44 \pm 0,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Für eine Alterungsdauer von 2160 h setzt sich dieser Trend allerdings nicht fort und die Bruchzähigkeit zeigt eine leichte Abnahme auf  $K_{IC,ICL,750^{\circ}C/720h} = 1,35 \pm 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Für eine Auslagerungstemperatur von 950 °C kann mit zunehmender Auslagerungsdauer eine Zunahme der Bruchzähigkeit um ca. 25 % auf bis zu  $K_{IC,ICL,950^{\circ}C/2160h} = 1,55 \pm 0,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  festgestellt werden.

Tabelle 5.1: Mechanische Kennwerte für die statische thermische Alterung

Zustand	Härte [HV3]	Bruchzähigkeit $K_{IC,ICL}$ [MPa $\sqrt{\text{m}}$ ]	Charakteristische Festigkeit $\sigma_0$ [MPa]	Weibull- Modul
Referenz	873 $\pm$ 28	1,25 $\pm$ 0,1	110 $^{+4}_{-4}$	8,4 $^{+2}_{-2}$
750°C/240h	871 $\pm$ 51	1,32 $\pm$ 0,1	111 $^{+6}_{-8}$	6,6 $^{+2}_{-2}$
750°C/720h	867 $\pm$ 45	1,44 $\pm$ 0,2	117 $^{+9}_{-8}$	5,6 $^{+2}_{-1}$
750°C/2160h	896 $\pm$ 39	1,35 $\pm$ 0,1	111 $^{+8}_{-7}$	6 $^{+2}_{-2}$
950°C/240h	897 $\pm$ 48	1,31 $\pm$ 0,2	115 $^{+8}_{-7}$	6,2 $^{+2}_{-2}$
950°C/720h	896 $\pm$ 58	1,36 $\pm$ 0,2	124 $^{+7}_{-7}$	6,9 $^{+3}_{-2}$
950°C/2160h	889 $\pm$ 60	1,55 $\pm$ 0,3	117 $^{+9}_{-9}$	5,3 $^{+2}_{-1}$

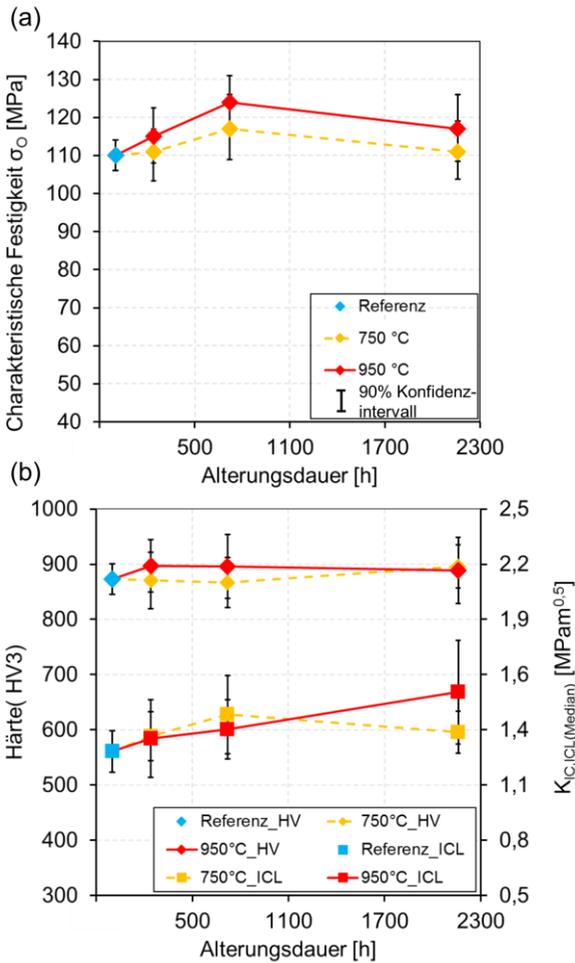


Abbildung 5.1: Einfluss der statischen thermischen (750°C, gelb; 950 °C rot) Alterung auf (a) charakteristische Festigkeit, (b) Härte und Bruchzähigkeit im Vergleich zum Referenzzustand (blau)

## 5.2 Mikrostruktur

Die Diffraktogramme der XRD-Untersuchungen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Hierbei wird mit dem Referenzzustand (a) von unten begonnen. Die weiteren Diffraktogramme (b), (c) und (d) entsprechen den Versuchen bei 750°C für jeweils 240h, 720h und 2160 h und (e), (f) und (g) den jeweiligen Versuchen bei 950 °C. Die Diffraktogramme sind entsprechend der Auslagerungstemperatur und -dauer von unten nach oben sortiert. Vergleicht man die Diffraktogramme der einzelnen Alterungszustände mit dem Referenzzustand, so lässt sich keine signifikante Veränderung der Forsterit-Phasenzusammensetzung nachweisen. Auch die Reflexe der  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase zeigen keine Veränderung und sind in allen Zuständen in quasiidentischer Ausprägung vorzufinden.

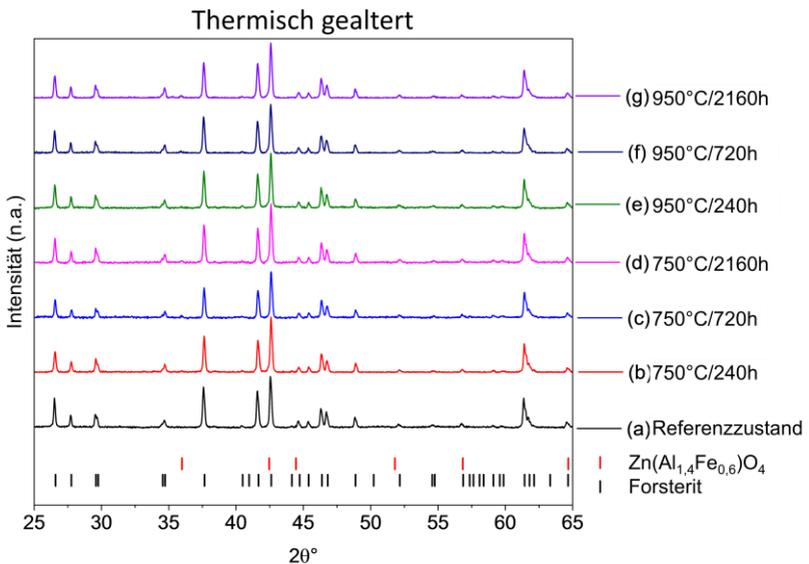


Abbildung 5.2: XRD-Diffraktogramme der thermischen Alterung. Vergleich von (a) Referenzzustand, (b) 750°C/240h, (c) 750°C/720h, (d) 750°C/2160h, (e) 950°C/240h, (f) 950°C/720h, (g) 950°C/2160h

Ein Vergleich der Mikrostruktur wird exemplarisch anhand der beiden Extremzustände vorgenommen, welche in Abbildung 5.3 (a) Referenzzustand und (b) thermisch gealtert 950 °C/2160h dargestellt sind. Eine komplette Übersicht aller Zustände kann dem Anhang Abbildung 9.1 entnommen werden. Qualitativ lässt sich eine leichte Abnahme der Sekundärphasenpartikel sowie der Porosität und eine leichte Kornvergrößerung erkennen. Dies bestätigt die quantitative Korngrößen- und Phasenanalyse entsprechend Kapitel 5.2.1.

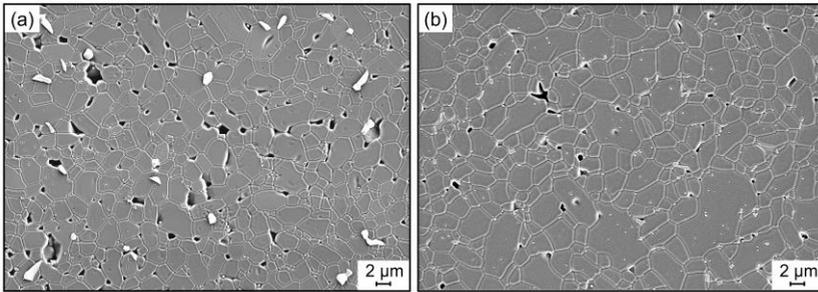


Abbildung 5.3: REM-Übersichtsaufnahmen der Mikrostruktur für (a) Referenzzustand, (b) thermisch gealtert 950 °C/2160h

Durch fraktographische Untersuchungen (exemplarisch in Abbildung 5.4 für den Zustand 950 °C/2160h) konnten, wie bereits im Referenzzustand eine große Sekundärphase mit einer hohen Al-Konzentration, umgeben von einem abnormal gewachsenen Korn auf der Bruchfläche identifiziert werden. In diesem exemplarischen Beispiel ist ebenfalls zu erwähnen, dass der Kern der Sekundärphase (Abbildung 5.4 (c)) zu einem Großteil aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht (Abbildung 5.4 (d)) und eine Umwandlung der  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase lediglich im Randbereich (Abbildung 5.4 (e)) stattgefunden hat. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit der in Kapitel 4.4.1 aufgestellten Hypothese zur Bildung der Spinellphase. Weiter kann, wie bereits im Referenzzustand zu beobachten war, eine gestörte Anbindung zwischen Spinelleinschluss und AGG festgestellt werden (Abbildung 5.4 (c)).

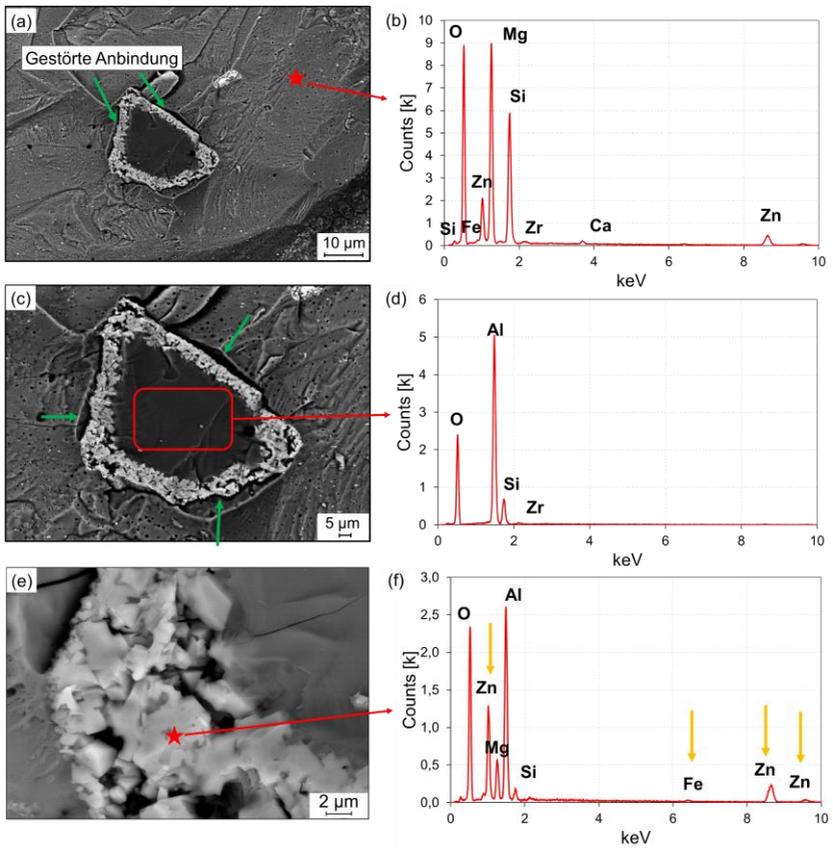


Abbildung 5.4: Exemplarische fraktographische Analyse der Bruchfläche, thermisch gealtert 950 °C/2160 h; REM-Aufnahmen (a) Übersicht der Bruchfläche, (c) Sekundärphase bei höherer Vergrößerung, (e) Spinellphase im Randbereich der Sekundärphase; (b) EDX-Spektrum des AGG, (d) EDX-Spektrum der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase, (f) EDX-Spektrum der Spinellphase

### 5.2.1 Quantitative Analyse der Mikrostruktur

Eine quantitative Gefügeanalyse (QGA) wurde mit Hilfe der in Abschnitt 3.2.1.1 beschriebenen Methode durchgeführt. Zunächst wurden die einzelnen Phasenanteile der Forsterit-Keramik (Körner), Sekundärphase und Poren bestimmt. In Abbildung 5.5 (a) ist die Größe der Sekundärphase, in (b) die Größe der Poren in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer aufgetragen. Der Referenzwert ist hierbei blau, die thermische Auslagerung bei 750 °C orange und 950 °C rot eingefärbt. Es werden für beide Diagramme jeweils der Verlauf der  $d_{25}$ -,  $d_{50}$ - und  $d_{99}$ -Werte betrachtet [ $d_{25}$  bzw.  $d_{50}$  bzw.  $d_{99}$  bedeutet, dass jeweils 25 % bzw. 50 % bzw. 99 % der untersuchten Phase kleiner sind als die angegebene Phasen-/Korngröße]. Nach einer thermischen Auslagerung von 240 h konnte hierbei eine Abnahme der Sekundärphasengröße um ca. 50 % ( $d_{25}$  und  $d_{50}$ ) bzw. ca. 15 % ( $d_{99}$ ), sowie eine Abnahme größerer Poren ( $d_{99}$ ) um ca. 25 % festgestellt werden. Kleinere Poren zeigten nahezu keine Veränderung. Bereits für eine Alterungsdauer von 720 h konnte keine statistisch verwertbare Aussage mehr über Sekundärphasen- und Porenanteil sowie -größe getroffen werden, da keine ausreichende Anzahl an kleineren Sekundärphasen und Poren vorhanden waren. Dies lässt auf eine Abnahme der Sekundärphase bzw. Poren infolge einer statischen thermischen Alterung schließen.

Weitergehend wird deshalb für längere Auslagerungsdauern (> 240 h) lediglich auf die Entwicklung der Korngröße eingegangen. In Abbildung 5.6 ist die Entwicklung der Korngröße in Abhängigkeit der Alterungsdauer dargestellt. Hierbei sind jeweils die Korngrößenkennwerte  $d_{25}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{99}$  der einzelnen Zustände abgebildet. Für kleine und mittlere Korngrößen ( $d_{25}$  bzw.  $d_{50}$ ) konnte kein signifikantes Wachstum beobachtet werden. Große Körner ( $d_{99}$ ) hingegen zeigen ein stärkeres Kornwachstum mit zunehmender Alterungsdauer. So konnte für beide untersuchte Temperaturen der thermischen Alterung ein Wachstum um ~ 100 % (von ~ 5  $\mu\text{m}$  auf ~ 10  $\mu\text{m}$ ) nach einer Alterung von 2160 h festgestellt werden. Die Korngröße  $d_{99}$  für den Referenzzustand sowie die maximale Alterungsdauer für 750 °C und 950 °C sind in Tabelle 5.2 gegenübergestellt. Eine komplette Auflistung der einzelnen Korngrößen aller Zustände kann Tabelle 9.3 im Anhang entnommen werden.

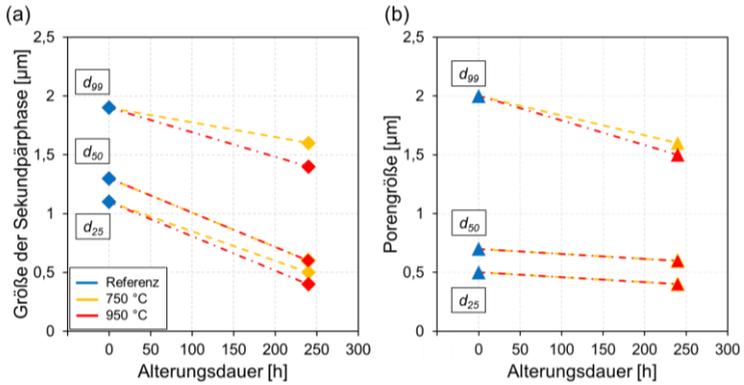


Abbildung 5.5: Entwicklung der (a) Sekundärphasengröße und (b) Porengröße bei 750 °C (orange) und 950 °C (rot) nach 240 h im Vergleich zum Referenzzustand (blau)

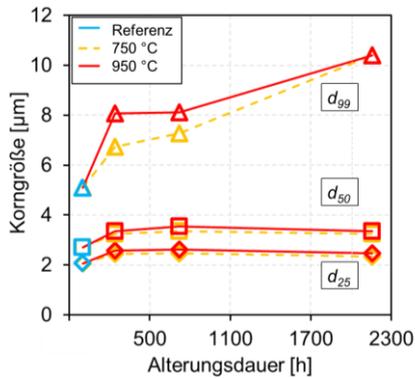


Abbildung 5.6: Entwicklung der Korngröße (kumulativ) in Abhängigkeit der Alterungsdauer, Vergleich des Referenzzustandes (blau) mit 750°C (orange) und 950°C (rot)

Tabelle 5.2: Korngröße  $d_{99}$  der maximalen thermalen Alterungsdauer im Vergleich zum Referenzzustand

	Referenz	750°C/2160h	950°C/2160h
$d_{99}$ [µm]	$5,1 \pm 0,4$	$10,4 \pm 0,9$	$10,4 \pm 0,9$

### 5.3 Diskussion des Einflusses thermischer Alterung auf das Materialverhalten

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Kapiteln 5.1 und 5.2 aufgearbeitet und in einen gemeinsamen Kontext gebracht. Hierzu fließen die Erkenntnisse entsprechend der Hypothese II aus Kapitel 4 mit ein.

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zeigt, dass während für die Härte keine signifikante Veränderung verzeichnet werden konnte, sich für die charakteristische Festigkeit zunächst für Auslagerungsdauern  $\leq 720$  h eine leichte Zunahme um bis zu 13 % feststellen lässt. Eine Steigerung der Bruchzähigkeit um bis zu 25 % lies sich für eine Auslagerung von 950 °C/2160h beobachten. Wie bereits in Kapitel 4.4.2 aufgezeigt, kommt es bedingt durch einen Mismatch des Wärmeausdehnungskoeffizienten zu thermischen Eigenspannungen durch das Abkühlen nach dem Sintern. Deshalb soll im ersten Schritt der Abbau von Eigenspannungen infolge einer thermischen Behandlung, was mit einer thermischen Alterung gleichzusetzen ist, diskutiert werden.

Grundsätzlich kann durch eine anschließende „Wärmebehandlung“ ein Abbau von Eigenspannungen<sup>137</sup>, wie auch ein „Ausheilen“ von (Mikro-)Rissen<sup>138</sup> beobachtet werden. Der Abbau von Oberflächen-Eigenspannungen, infolge einer mechanischen Bearbeitung (Schleifen), konnte von Tokuda et al.<sup>139</sup> für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durch ein nachgelagertes Glühen nachgewiesen werden. Eine Begründung hierfür wird allerdings nicht geliefert. In der Arbeit von Fischer et al.<sup>137</sup> wurden 5 Dental-Glass-Keramiken hinsichtlich ihrer bearbeitungsinduzierten Eigenspannungen untersucht. Hierbei wurde vor allem die optimale Temper-Temperatur gesucht, welche 100 K unterhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) liegen soll. Zunächst fand eine Charakterisierung der Materialien bei Raumtemperatur statt. Anschließend wurden die Proben der jeweiligen Materialien bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch ausgelagert ( $T_g - 200$  K,  $T_g - 100$  K,  $T_g - 50$  K,  $T_g$ ,  $T_g + 10$  K,  $T_g + 50$  K) und die Festigkeit bei RT bestimmt. Hierbei konnte eine Zunahme der Festigkeit um 4,9 – 129,6 % ermittelt werden. Bei einer Temper-Temperatur von  $T_g - 100$  K wurde im Mittel eine Steigerung um ca. 18 % erreicht. Als Gründe hierfür werden bei gerin-

geren Temperaturen der Abbau von Eigenspannungen genannt. Bei Temperaturen nahe der Glasübergangstemperaturen führen Risssschließungen und ein Abrunden von Risspitzen infolge Mikrofließens zu einer weiteren, sprunghaften Steigerung der Festigkeit.

Das sogenannte „crack healing“ kann, wie eben beschrieben, zu einer Riss-schließung und somit zu einer Steigerung der Festigkeit beitragen. Dies wurde u.a. von Tavangarian und Li<sup>140</sup> für  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , Gupta bei  $\text{MgO}$ <sup>141</sup> und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>142</sup> sowie Lange und Radford<sup>143</sup> bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet. Für  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  konnten Tavangarian und Li<sup>140</sup> ein sowohl ein normales, wie auch ein abnormales Kornwachstum für das Ausheilen identifizieren. Bereits nach 1 h bei 1200 °C führte das Ausheilen von Rissen zu einer Zunahme der Festigkeit um 13 %. Eine zunehmende Ausheilung wurde mit steigender Temperatur und Auslagerungsdauer erreicht. Für  $\text{MgO}$  wird von Gupta<sup>141</sup> die „Umformung“ von zylindrischen in sphärische Poren und eine anschließende Verkleinerung der sphärischen Poren als „Ausheilungsprozess“ angeführt. Eine Abnahme der Porengröße konnte, wie aus Abbildung 5.5 ersichtlich, auch in dieser Arbeit beobachtet werden.

Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnte für ein Tempern bei 1600 °C und 1700 °C und einer „längeren“ Temperdauer (> 60 min) nach einer anfänglichen Zunahme der Festigkeit, eine erneute Abnahme verzeichnet werden<sup>142</sup> (Sintertemperatur 1800 °C). Für diese Abnahme der Festigkeit werden zwei Effekte angeführt. Zum einen wurde ein Verschwinden von Poren festgestellt, zum anderen aber auch ein Kornwachstum um ca. 10 %.<sup>142</sup> Lange und Radford<sup>143</sup> konnten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zunächst ebenfalls eine Erholung der Festigkeit infolge Rissheilung durch Kornwachstum beobachten. Eine Abnahme der Festigkeit erfolgte jedoch ab 25 h bei einer Auslagerungstemperatur von 1700 °C (diese entspricht ebenfalls der Sintertemperatur). Als Grund hierfür wird eine Kornvergrößerung von ca. 23 % (für eine Auslagerungsdauer von  $\geq 25$  h) genannt.

Es konnte durch mehrere publizierte Arbeiten gezeigt werden, dass eine thermische Nachbehandlung von Keramiken zu einer Steigerung der Festigkeit beitragen kann. Häufig steht dies im Zusammenhang mit einem Ausheilen von Rissen<sup>137, 138</sup> z.B. infolge von einem Kornwachstum<sup>140–143</sup> und einem Abbau von Eigenspannungen<sup>137</sup>. Ein Kornwachstum von größeren Körnern ( $d_{99}$ )

konnte, wie anhand von Abbildung 5.6 in dieser Arbeit ebenfalls beobachtet werden, was diesen leichten Anstieg der charakteristischen Festigkeit durch eine thermische Alterung erklären lässt. In diesem Fall begünstigt ein leichtes Kornwachstum ebenfalls eine Riss-schließung, bevor es durch eine weitere Kornvergrößerung zu einer Abnahme der Festigkeit kommt.

Eine Abschätzung der kritischen Defektgröße nach Griffith wurde analog zu Kapitel 4.4.2 durchgeführt. Verglichen mit den gemessenen Größen ( $D_{max}$ ) des Spinelleinschlusses anhand mikroskopischer Aufnahmen des Bruchspiegels (Tabelle 5.3), liegen diese erneut in sehr guter Näherung zu der Größe eines oberflächennahen Defektes ( $2a_{c,o}$ ). Aufgrund der geringen Anzahl der gemessenen Größen des Spinelleinschlusses im gealterten Zustand kann lediglich vermutet werden, dass es infolge der thermischen Alterung zu einem Wachstum des  $Zn(Al_{1,4}Fe_{0,6})O_4$ -Spinelleinschlusses kommt. So zeigt vor allem die thermische Auslagerung bei  $950^{\circ}C/2160$  h das stärkste Wachstum um  $\sim 60$  %. Obwohl die kritische Defektgröße mit zunehmender Auslagerungsdauer zu steigen scheint, nimmt auch die charakteristische Festigkeit zu. Dies steht zunächst im Widerspruch, da mit einer steigenden Defektgröße eine Abnahme der Festigkeit erwartet wird. Da jedoch im gleichen Zuge auch die Bruchzähigkeit mit der Auslagerungsdauer zunimmt, scheinen sich die beiden Effekte zu kompensieren bzw. die Zunahme der Bruchzähigkeit das Wachstum der Spinellphase zu überkompensieren, was in einer leichten Zunahme der Festigkeit resultiert. Als Gründe für die Zunahme der Bruchzähigkeit können vor allem das Ausheilen von (Mikro-)Rissen angenommen werden.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Anzahl der auswertbaren Aufnahmen entsprechend Tabelle 5.3 variiert und mit  $n$  angegeben ist. Aufgeführt sind die Mittelwerte sowie die jeweilige Standardabweichung.

Tabelle 5.3: Vergleich der überschlägigen Berechnung der kritischen Defektgröße nach Gleichung 2.1 zur mikroskopisch gemessenen Größe  $D_{max}$  des Spinelleinschlusses

Probenzustand	$K_{IC}$ [MPam <sup>1/2</sup> ]	$\sigma_0$ [MPa]	$2a_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	$2a_{c,o}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_{max}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Referenzzustand	1,25	110	82	66	57,7 $\pm$ 7,7 (n=4)
750°C/240h	1,32	111	90	72	77 (n=1)
750°C/720h	1,44	117	96	77	76 (n=1)
750°C/2160h	1,35	111	94	75	-
950°C/240h	1,31	115	83	66	-
950°C/720h	1,36	124	77	61	84,5 (n=1)
950°C/2160h	1,55	117	112	89	94,9 $\pm$ 4,6 (n=3)

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass es infolge der thermischen Alterung zu einer leichten Zunahme der charakteristischen Festigkeit, überlagert von einer Abnahme des Weibull-Moduls kommt, weshalb diese Änderungen nicht als signifikant betrachtet werden. Ähnliches gilt für die Veränderungen der Härte und Bruchzähigkeit. Als Gründe für einen Anstieg der charakteristischen Festigkeit können der Abbau von Zugeigenspannungen sowie ein leichtes Kornwachstum ursächlich sein. Diese Effekte (Ausheilen von Rissen <sup>137, 138</sup>, Abbau von Eigenspannungen <sup>137</sup> und Kornwachstum <sup>140-143</sup>) führten ebenfalls anhand der aufgeführten Arbeiten zum Teil zu einer Zunahme der mechanischen Eigenschaften. Jedoch ist anzumerken, dass die Übertragbarkeit infolge der unterschiedlichen Materialsysteme und Auslagerungstemperaturen der Literatur nur sehr eingeschränkt möglich ist. Eine zunehmende Alterungsdauer führt jedoch nicht zu einem weiteren Anstieg der Festigkeit, was mit dem überlagerten Wachstum der Zn(Al<sub>1,4</sub>Fe<sub>0,6</sub>)O<sub>4</sub>-Spinellphase einhergehen kann, wie der Vergleich anhand Tabelle 5.3 nahelegt. Da davon ausgegangen wird, dass die Spinellphase als bruchauslösender Defekt fungiert, kann geschlussfolgert werden, dass das Kornwachstum der Matrix (Abbildung 5.6) nur eine untergeordnete Rolle für das Festigkeitsverhalten des Materials spielt.

Es lässt sich also festhalten, dass für die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften mehrere, sich überlagernde Effekte betrachtet werden müssen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden konnten.

## 6 Einfluss thermozyklischer Belastung

In diesem Kapitel wird auf die Untersuchungen der Thermozyklenfestigkeit eingegangen. Hierzu werden in Kapitel 6.1 zunächst die mechanischen Eigenschaften dargestellt. Die Versuchsdurchführung hierzu ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Die Charakterisierung der mikrostrukturellen Eigenschaften findet in Kapitel 6.2 statt. Die Mechanismen, welche zu einer Verringerung der Festigkeit infolge (thermo-)zyklischer Belastung führen können werden in Kapitel 6.3 diskutiert. Die Analysemethoden wurden analog zu den in Kapitel 4 und 5 dargestellten Ergebnissen verwendet und sind in den Kapiteln 3.2.1 (Analyse der Mikrostruktur) sowie 3.2.2 (Ermittlung der mechanischen Kennwerte) beschrieben.

### 6.1 Mechanische Eigenschaften

Für die charakteristische Festigkeit kann nach einer Thermozyklisierung von 1200 h bzw. 50 Zyklen eine starke Abnahme um  $\sim 50\%$  auf  $\sigma_{0,zykl} = 53_{-4}^{+4}$  MPa festgestellt werden ( $\sigma_{0,ref} = 110_{-4}^{+4}$  MPa). Der Weibull-Modul liegt mit  $m_{zykl} = 5_{-2}^{+2}$  ebenfalls deutlich unterhalb des Referenzwertes ( $m_{ref} = 8,4_{-2}^{+2}$ ), was aus einer stärkeren Streuung der Festigkeitswerte resultiert. Eine Auftragung der Festigkeitswerte anhand einer Weibull-Verteilung kann Abbildung 6.1 entnommen werden. Härte ( $HV_{ref} = 873 \pm 28$ ,  $HV_{zykl} = 857 \pm 33$ ) und Bruchzähigkeit ( $K_{IC,ref} = 1,25 \pm 0,1$  MPa $\sqrt{m}$ ,  $K_{IC,zykl} = 1,16 \pm 0,1$  MPa $\sqrt{m}$ ) zeigen mit einer geringen Abnahme um ca. 2 % bzw. 8 % keine signifikante Veränderung. Eine Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften der beiden Zustände kann Tabelle 6.1 entnommen werden.

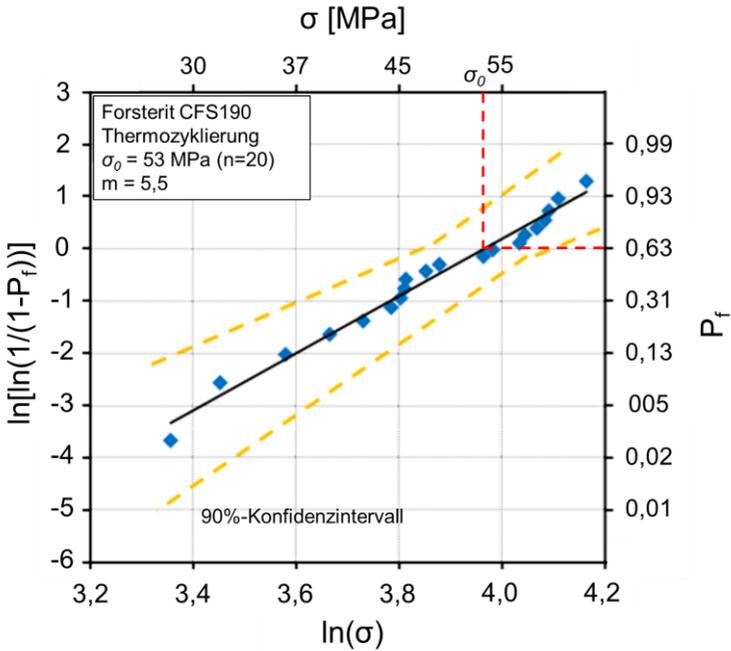


Abbildung 6.1: Weibull-Verteilung des thermozyklierten Zustandes

Tabelle 6.1: Vergleich der mechanischen Kennwerte des thermozyklierten Zustandes zum Referenzzustand

	$\sigma_0$ [MPa]	Härte [HV3]	$K_{IC,ICL}$ [MPa $\sqrt{m}$ ]	Weibull-Modul $m$
Referenz-zustand	$110_{-4}^{+4}$	$873 \pm 28$	$1,25 \pm 0,1$	$8,4_{-2}^{+2}$
900 °C/1200h	$53_{-4}^{+4}$	$857 \pm 34$	$1,16 \pm 0,1$	$5_{-2}^{+2}$

## 6.2 Mikrostruktur

Eine Veränderung der Mikrostruktur durch die Thermozyklierung konnte weder durch XRD-Messungen (Abbildung 6.2) noch durch mikroskopische Aufnahmen festgestellt werden. Es wurden bei fraktographischen Untersuchungen ebenfalls abnormal gewachsene Körner mit einer Sekundärphase im Zentrum gefunden (Abbildung 6.3 (a)). Vergleichbar zum exemplarischen Beispiel des thermisch gealterten Zustandes Abbildung 5.4, unterscheidet sich auch hierbei der Kern der Sekundärphase, welcher aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht zum Randbereich, der  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase (Abbildung 6.3 (b)). Ebenfalls zu erkennen ist eine gestörte Anbindung der Sekundärphase zum AGG.

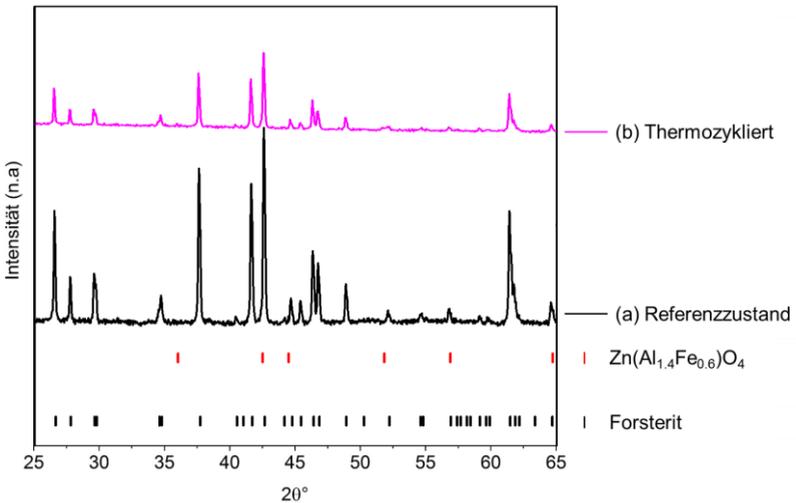


Abbildung 6.2: XRD-Spektrum des (a) Referenzzustandes und (b) thermozyklierten Zustandes

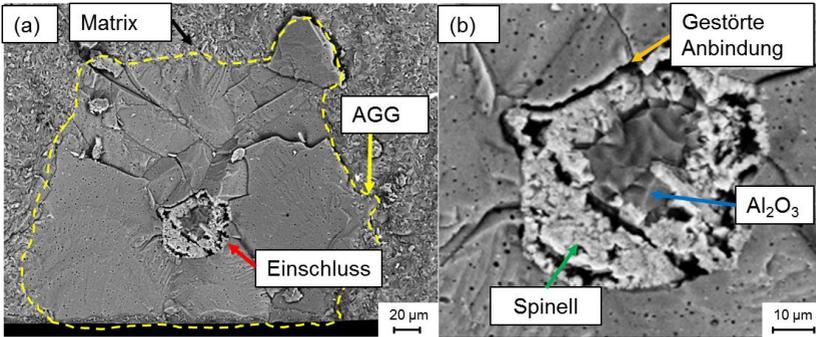


Abbildung 6.3: Exemplarische fraktographische Analyse der Bruchfläche, thermozykliert; REM-Aufnahmen (a) Übersicht der Bruchfläche, (b) Sekundärphase bei höherer Vergrößerung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Kern und Spinellphase im Randbereich

### 6.3 Diskussion des Einflusses (thermo-)zyklischer Belastung auf die Festigkeit

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Kapiteln 6.1 und 6.2 aufgearbeitet und in einen gemeinsamen Kontext gebracht. Infolge der thermozyklischen Belastung konnte keine signifikante Veränderung der Bruchzähigkeit oder der mutmaßlich bruchauslösenden Spinellphase festgestellt werden. Des Weiteren kann aufgrund der Thermozyklisierung nicht von einer Änderung des Spannungszustandes ausgegangen werden. Aus diesem Grund sollen im Folgenden vor allem ein unterkritisches Risswachstum (SCG) diskutiert werden, welches infolge der thermozyklischen Belastung zu einem gesteigerten Risswachstum und somit zu einer reduzierten Festigkeit führen kann. Eine Abschätzung der kritischen Größe für einen oberflächennahen Defekt mit Hilfe der Griffith-Gleichung ergibt mit den ermittelten mechanischen Kennwerten aus Tabelle 6.1 eine Defektgröße von  $2a_{c,o} = 243 \mu\text{m}$ . Für eine Abschätzung der Spannungen wird mit Hilfe des Simulationsmodells der Hypothese II aus Kapitel 4 der Lastfall unter zyklischer Temperaturbelastung simuliert und der zugehörige Spannungs- sowie der  $K^{TH}$ -Verlauf bestimmt.

Bei einer thermischen, mechanischen oder thermo-mechanischen Zyklisierung gibt es unterschiedliche Mechanismen, die zu einem Risswachstum führen können. Ein unterkritisches Risswachstum (subcritical crack growth, SCG) spielt dabei eine entscheidende Rolle bei der Begrenzung der Lebensdauer. Hierbei kann bereits unterhalb einer kritischen Last ( $K_{I,appl} < K_{IC}$ ) ein Risswachstum auftreten, was zu einem Materialversagen führen kann (siehe Kapitel 2.4.3). Sinkt die anliegende Last unter einen bestimmten Schwellwert (engl. threshold) bzw.  $K_{I,threshold}$  (kurz:  $K_{I,thres}$ ) kann kein SCG mehr nachgewiesen werden. So konnte durch die Arbeit von Sglavo und Green<sup>144</sup> an Silikatgläsern gezeigt werden, dass ein unterkritisches Risswachstum bis zu einem  $K_{I,thres}$  von ca.  $1/3 * K_{IC}$  auftritt. Die Arbeit von de Aza et al.<sup>145</sup> befasste sich unter anderem mit dem Risswiderstand von  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$ . Für  $Al_2O_3$  konnte ein  $K_{I,thres} = 2,5 \text{ MPam}^{1/2}$  ermittelt werden, was ca.  $0,6 * K_{IC}$  entspricht ( $K_{IC,Al_2O_3} = 4,2 \text{ MPam}^{1/2}$ ). Der Threshold-Wert für  $ZrO_2$  wurde mit  $K_{I,thres} = 3,1 \text{ MPam}^{1/2}$  ermittelt, dies entspricht bei  $K_{IC,ZrO_2} = 5,5 \text{ MPam}^{1/2}$  ca.  $0,56 * K_{IC}$ . Auch wenn die Materialsysteme der publizierten Arbeiten nur bedingt mit der Forsterit-Keramik dieser Arbeit vergleichbar sind, wurde, als Näherung, für die weiteren Berechnungen der  $K_{I,thres}$  in einem Bereich von  $1/3 - 2/3 * K_{IC}$  herangezogen.

Sofern die Belastung periodisch mit der Zeit variiert, spricht man von einem Ermüdungsrisswachstum oder auch fatigue crack growth (kurz FCG) genannt<sup>125</sup>. Dies bedeutet, dass ein Risswachstum auf eine sich abwechselnde Belastung und Entlastung zurückgeführt werden kann<sup>146</sup>. Hierbei auftretende Effekte, die sich auf die Zykleneigenschaften auswirken können, finden sich zum einen in der Mikrostruktur im Allgemeinen (Korngröße, Mikrorisse, ...) sowie im Risspfad durch Unebenheiten, Mikrorisse und Rissbrücken<sup>147</sup> und unterscheiden sich nicht zu den Mechanismen einer statischen Belastung<sup>56</sup>. Wie die Untersuchungen von Horibe und Hiraha<sup>146</sup> zeigen, tritt lediglich bei Keramiken mit einem intergranularen Versagen ein zyklisch bedingtes Risswachstum auf. Dabei sind folgende Mechanismen von Relevanz:

- i. Verzweigung oder Ablenkung des Risses
- ii. gelöste Körner/Partikel innerhalb des Risspfades

## iii. Unebenheiten an der Rissoberfläche

Wobei i bei der Belastung, ii und iii bei der Entlastung des Materials auftreten.<sup>146</sup>

Solche mechanischen Effekte im Risspfad führen unter statischer Belastung bekannterweise zu einer Zähigkeitssteigerung und somit zu einem R-Kurvenverhalten. Guiu *et al.*<sup>148</sup> stellten bereits 1991 einen Zusammenhang zwischen einem ausgeprägten R-Kurvenverhalten und einem stärkeren Risswachstum unter dynamischer Belastung infolge entstehender Rissbrücken fest. Ähnliche Beobachtungen wurden von Urashima *et al.* für  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  gemacht. Hierbei zeigten die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Materialien mit einem stärker ausgeprägten R-Kurvenverhalten eine höhere Anfälligkeit für ein Ermüdungsrisswachstum.<sup>149</sup> Magerl *et al.*<sup>125</sup> konnten für ein 20%-SiC-Whiskerverstärktes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein ausgeprägteres SCG für eine dynamische wie auch für eine statische Belastung ermitteln. Dies hängt mit einem Brechen sowie einer Ablösung der Whisker zusammen, welche im Normalfall für das ausgeprägte R-Kurvenverhalten sorgen. Wie später in Kapitel 7.1 aufgezeigt wird, sind bei dem in dieser Arbeit untersuchten Material ebenfalls zähigkeitssteigernde Mechanismen zu finden, die auf ein R-Kurvenverhalten schließen lassen.

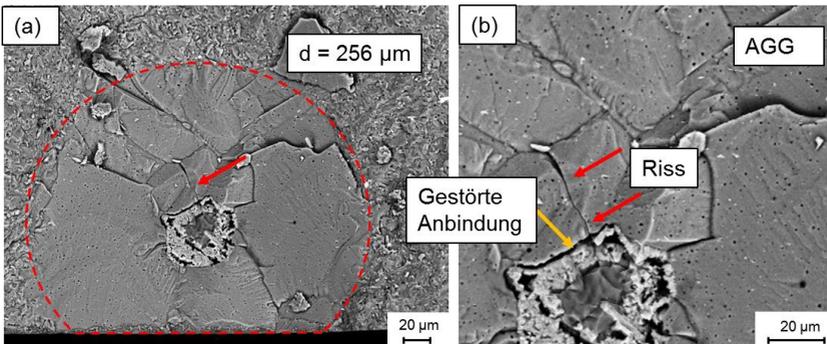


Abbildung 6.4: Exemplanische fraktographische Analyse der Bruchfläche, thermozykliert; REM-Aufnahmen (a) Übersicht der Bruchfläche mit einem Riss ausgehend von der Sekundärphase, (b) Übergang AGG zu Sekundärphase bei höherer Vergrößerung mit der gestörten Anbindung und Riss

Wie anhand der fraktographischen Analyse der Bruchfläche in Abbildung 6.4 gezeigt wird, kann trotz einer gestörten Anbindung zwischen AGG und Sekundärphase ein Riss innerhalb des AGGs, ausgehend von der Sekundärphase gefunden werden. Ob dieser Riss durch die thermozyklische Belastung oder das Versagen der Probe entstanden ist, lässt sich im Nachhinein nicht eindeutig klären. Allerdings wird dies, sowie die Erkenntnisse der Berechnungen in Kapitel 4.3.2, als Indiz genommen, um bei der weiteren bruchmechanischen Betrachtung des thermozyklierten Zustands Hypothese II entsprechend Kapitel 4.3.2 zu verwenden. Eine Abschätzung nach Griffith für einen oberflächennahen Defekt ergibt eine Defektgröße von  $2a_{c,o} = 243 \mu\text{m}$ . Dies liegt in guter Übereinstimmung mit der AGG-Größe von  $d = 256 \mu\text{m}$  in Abbildung 6.4, was ebenfalls vermuten lässt, dass in Folge der thermozyklischen Belastung Risse ausgehend von der Sekundärphase zu einer Schädigung des AGGs führen, was ebenfalls für Hypothese II spricht. Aus diesen Gründen wird im Folgenden auch auf Berechnung mit Hypothese I verzichtet.

Aufgrund der unterschiedlichen  $\alpha$  zwischen AGG und Matrix entstehen durch das Abkühlen nach dem Sintern thermische Eigenspannungen. Durch die thermozyklische Belastung werden diese Eigenspannungen bei höheren Temperaturen zunächst abgebaut und beim Abkühlen auf niedrigere Temperaturen wieder aufgebaut. Dies führt zu einer sich abwechselnden Belastung des Materials. Aus diesem Grund wurde das Simulationsmodell aus Kapitel 4.3 entsprechend der maximalen und minimalen Temperatur der thermozyklischen Belastung angepasst. Hierzu wurden die jeweiligen Zustände bei  $T_{\min} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T_{\max} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Hilfe der FE-Simulation berechnet und die zugehörigen Tangentialspannungsverläufe bestimmt. Wie bereits in Kapitel 4.3.2 soll im weiteren Verlauf lediglich auf die für ein Risswachstum relevanten Tangentialspannungen eingegangen werden, eine Betrachtung der Radialspannungen erfolgt an dieser Stelle nicht.

Die jeweilige Darstellung des FE-Modells des AGGs mit einem abgelösten Spinelleinschluss (modelliert als Pore) sind für  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abbildung 6.5 (a) bzw. für  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abbildung 6.6 (a) zu finden. Hierbei wurde, wie bereits in Kapitel 4, das AGG mit einem Durchmesser von  $D = 200 \mu\text{m}$  und die Pore mit einem Durchmesser von  $D = 60 \mu\text{m}$  modelliert. Die zugehörigen

Tangentialspannungsverläufe der XY-Ebene in a-Richtung finden sich für  $T = 100\text{ °C}$  in Abbildung 6.5 (b) und für  $T = 900\text{ °C}$  in Abbildung 6.6 (b). Die Beschreibung der Tangentialspannungsverläufe erfolgte analog zu der Ausführung in Kapitel 4.4.2, wobei die Funktion in drei Bereiche unterteilt wurde ( $y_1$  ( $30 \leq x \leq 69$ ),  $y_2$  ( $69 \leq x \leq 100$ ) und  $y_3$  ( $x \geq 100$ )). Für den ersten Bereich wurde die Funktion mit Hilfe eines Polynoms 3. Grades, für den zweiten Bereich durch eine lineare Funktion und für den dritten Bereich mit Hilfe eines Polynoms 4. Grades beschrieben. Anschließend erfolgte, analog der Beschreibung in Kapitel 4.3.2, eine Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors  $K^{TH}$  für die jeweilige Zyklisierungstemperatur (Abbildung 6.5 (c) bzw. 6.6 (c)).

Anhand des Tangentialspannungsverlaufes bei einer Temperatur von  $T = 100\text{ °C}$  (Abbildung 6.5 (b)) kann festgestellt werden, dass innerhalb der Pore, bis zu einem Radius von  $R = 30\text{ }\mu\text{m}$ , keine Spannungen auftreten. An der Grenzfläche Pore zu AGG ( $x \geq 30\text{ }\mu\text{m}$ ) sind die tangentialen Zugspannungen mit  $\sim 950\text{ MPa}$  maximal. Anschließend nehmen die Spannungen innerhalb des AGGs auf  $\sim 400\text{ MPa}$  ab, bis am Übergang AGG zu Matrix ( $x = 100\text{ }\mu\text{m}$ ) ein Wechsel von tangentialen Zug- in Druckspannungen von  $\sim 590\text{ MPa}$  erfolgt. Mit zunehmendem Abstand zu dieser Grenzfläche nehmen die Spannungen innerhalb der Matrix ab. Der Verlauf sowie der Betrag der anliegenden Spannungen unterscheidet sich hierbei temperaturbedingt nur marginal zu dem vorherrschenden Zustand bei RT.

Der gleiche Verlauf, jedoch auf einem deutlich niedrigeren Niveau kann für den Tangentialspannungsverlauf bei  $T = 900\text{ °C}$  festgestellt werden. Hierbei liegen die maximalen Zugspannungen am Übergang Pore zu AGG bei  $\sim 300\text{ MPa}$ , wobei diese Spannungen innerhalb des AGGs auf  $\sim 120\text{ MPa}$  abnehmen. An der Grenzfläche erfolgt die Änderung der tangentialen Zug- in Druckspannungen auf  $\sim 200\text{ MPa}$ , welche ebenfalls mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche AGG zu Matrix abnehmen. Der zugehörige Verlauf des Spannungsintensitätsfaktors  $K^{TH}$ , zeigt zunächst für beide Temperaturen einen sprunghaften Anstieg, wobei für  $T = 100\text{ °C}$  auf  $\sim 2\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , für  $T = 900\text{ °C}$  auf  $\sim 0,5\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Anschließend nimmt der Verlauf nahezu linear zu, bis er am Übergang AGG zu Matrix ( $x = 100\text{ }\mu\text{m}$ ) maximal wird.

( $K^{TH}_{max,100\text{ }^\circ\text{C}} \sim 3,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bzw.  $K^{TH}_{max,900\text{ }^\circ\text{C}} \sim 1,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ). Ab diesem Übergang der Zug- in Druckspannungen nimmt auch der Verlauf des Spannungsin-  
tensitätsfaktors  $K^{TH}$  abrupt ab und nähert sich 0.

Wie aufgrund der Erkenntnisse der vorhergehenden Kapitel zu erwarten war, liegen die maximalen Tangentialspannungen bei einer Temperatur von 100 °C deutlich oberhalb der Tangentialspannungen bei 900 °C. Dies bedeutet, dass es durch ein Aufheizen auf 900 °C zu einem Abbau der Eigenspannungen und durch das Abkühlen auf 100 °C zu einem erneuten Aufbau der Eigenspannungen kommt.

Eine direkte Gegenüberstellung der Tangentialspannungsverläufe und der  $K^{TH}$ -Verläufe für RT, 100 °C und 900 °C findet in Abbildung 6.7 statt. Hierbei wird ersichtlich, dass sich die Tangentialspannungen und damit auch der  $K^{TH}$ -Verlauf zwischen RT und 100 °C kaum unterscheiden. Die maximalen tangentialen Zugspannungen sind für alle 3 Zustände am Übergang Pore zu AGG ( $x = 30 \mu\text{m}$ ) zu finden, welche mit zunehmendem Abstand in b-Richtung abnehmen. Am Übergang AGG zu Matrix ( $x = 100 \mu\text{m}$ ) findet der Wechsel des Spannungsfeldes von tangentialen Zug- in Druckspannungen statt. Bei der Betrachtung des  $K^{TH}$ -Verlaufes kann das Risswachstum und die damit einhergehende Entstehung der kritischen Defektgröße bzw. Risslänge für die Thermozyklisierung in drei Bereiche unterteilt werden.

Bereich I: Aufgrund der Thermozyklisierung und der damit einhergehenden Be- und Entlastung kommt es in diesem Bereich, da  $K_{Iappl} < K_{IC}$ , zu einem unterkritischen Risswachstum (SCG).

Bereich II: Sobald eine kritische Risslänge erreicht ist ( $> 2 \mu\text{m}$ ) kommt es zu einem instabilen Risswachstum bis  $K_{Iappl} < K_{IC}$ . Dies führt zu einer Risslänge von  $\sim 75 \mu\text{m}$ .

Bereich III: Hierbei kommt es infolge der thermischen Zyklisierung erneut zu einem unterkritischen Risswachstum (SCG) bis  $K_{Iappl} < K_{Ithreshold}$ . Wird für den Theshold-Wert der zu Beginn des Kapitels erwähnte Bereich von ca.  $1/3 - 2/3 K_{IC}$  zu Grunde gelegt, entspricht dies bei der ermittelten Bruchzähigkeit

$K_{IC,zykl} = 1,16 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  einem  $K_{Ithreshold} \sim 0,38 - 0,76 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Hieraus ergeben sich Risslängen im Bereich von 80 - 90  $\mu\text{m}$ .

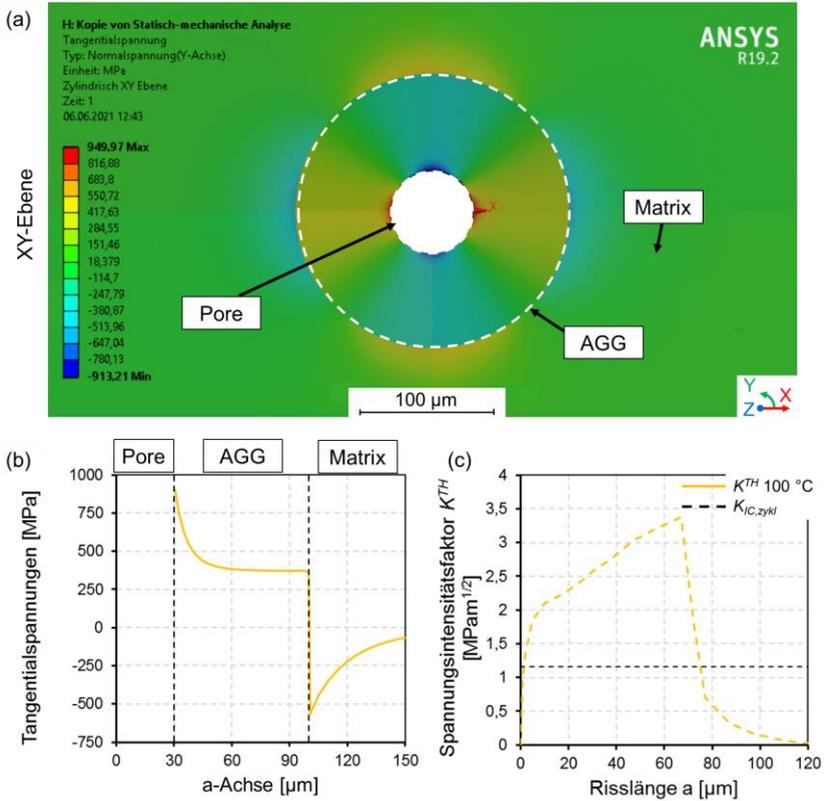


Abbildung 6.5: Simulationsergebnisse bei  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) Simulationsmodell des AGG mit einem abgelösten Spinelleinschluss (als Pore modelliert), (b) zugehöriger Tangentialspannungsverlauf, (c) zugehöriger Spannungsintensitätsfaktorverlauf  $K^{TH}$  für eine Pore der Größe  $R = 30 \text{ } \mu\text{m}$

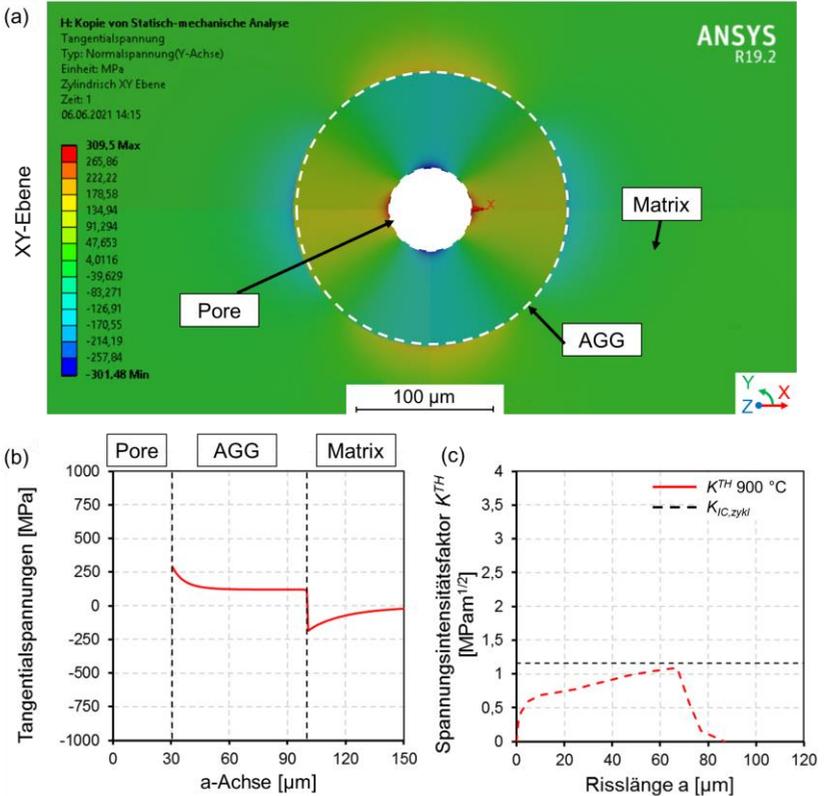


Abbildung 6.6: Simulationsergebnisse bei  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) Simulationsmodell des AGG mit einem abgelösten Spinelleinschluss (als Pore modelliert), (b) zugehöriger Tangentialspannungsverlauf, (c) zugehöriger Spannungsintensitätsfaktorverlauf  $K^{TH}$  für eine Pore der Größe  $R = 30 \mu\text{m}$

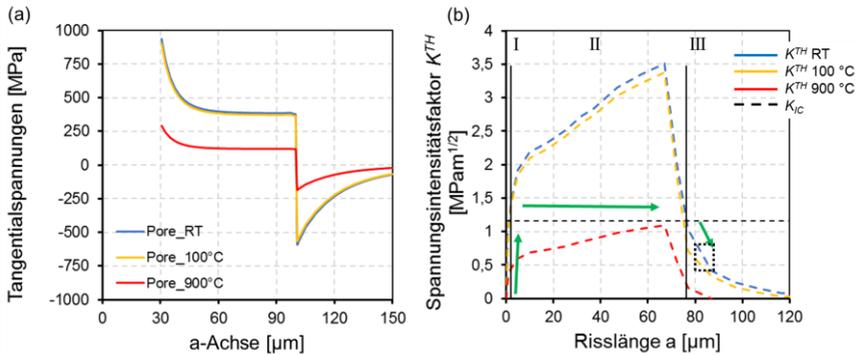


Abbildung 6.7: (a) Tangentialspannungen infolge unterschiedlicher  $\alpha$  AGG/Matrix bei RT (blau)  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (orange) und  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (rot), (b) zugehöriger Spannungintensitätsfaktor  $K^{th}$  infolge des Tangentialspannungsverlaufes für eine Pore mit  $R = 30\text{ }\mu\text{m}$

Es lässt sich zusammenfassen, dass es bedingt durch die thermischen Eigenspannungen infolge eines  $\alpha$ -Mismatch durch die Thermozyklierung zu einem sich abwechselnden Auf- und Abbau von Eigenspannungen und somit zu einer wechselnden Be- und Entlastung kommt. Durch ein unterkritisches Risswachstum kann, auch wenn  $K_{I,appl} < K_{IC}$  ein Risswachstum bis  $K_{I,threshold}$  stattfinden. Dieser wurde aufgrund publizierter Arbeiten im Bereich von ca.  $1/3 - 2/3 * K_{IC}$ <sup>144, 145</sup> angenommen. Bei der Betrachtung des Spannungintensitätsfaktors  $K^{TH}$ , kommt es aufgrund der thermischen Eigenspannungen infolge der Thermozyklierung zu einem Risswachstum der Länge  $a = 80 - 90\text{ }\mu\text{m}$ , was zu einer Defektgröße von  $2a_c = 220 - 240\text{ }\mu\text{m}$  führt ( $2a_c = 60\text{ }\mu\text{m} + 2*a$ ). Durch eine Abschätzung nach Griffith konnte die kritische Defektgröße mit  $2a_{c,o} = 243\text{ }\mu\text{m}$  bestimmt werden. Diese beiden Defektgrößen liegen in sehr guter Übereinstimmung, was die Schlussfolgerung zulässt, dass die thermozyklische Belastung zu einem unterkritischen Risswachstum, ausgehend von dem Spinelleinschluss führt. Aus diesem Grund kann das thermozyklischbedingte, unterkritische Risswachstum als wahrscheinlichste Ursache für die starke Abnahme der charakteristischen Festigkeit um ca. 50 % von  $\sigma_{0,Ref} = 110^{+4}_{-4}\text{ MPa}$  auf  $\sigma_{0,zykl} = 53^{+4}_{-4}\text{ MPa}$  betrachtet werden.

## **7 Einfluss hoher Temperaturen auf die Bruchzähigkeit und Festigkeit**

In diesem Kapitel wird auf die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen eingegangen. Dabei werden zunächst in Kapitel 7.1 die Untersuchungen der Bruchzähigkeit mittels IR-Lampenprüfstand dargestellt und die Analyse der Mikrostruktur betrachtet. Die Beschreibung der Versuchsdurchführung ist in Kapitel 3.3.4 – Hochtemperatur-Bruchzähigkeit zu finden. In Kapitel 7.2 werden die Untersuchungen der Festigkeit bei erhöhter Temperatur behandelt. Die zugehörige Durchführung ist in Kapitel 3.3.3 - Hochtemperaturuntersuchungen der Doppelring-Biegefestigkeit beschrieben. Abschließend wird in Kapitel 7.3 der Einfluss erhöhter Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften zusammengefasst. Hierbei wird vor allem auf die Erkenntnisse der Analyse der Mikrostruktur aus Kapitel 4 und 7.1 eingegangen. Die Analysemethoden wurden analog zu den vorherigen Kapiteln 4-6 verwendet und sind in den Kapiteln 3.2.1 (Analyse der Mikrostruktur) sowie 3.2.2 (Ermittlung der mechanischen Kennwerte) beschrieben.

### **7.1 Untersuchung der Bruchzähigkeit bei erhöhten Temperaturen**

Der Einfluss von Temperatur und Risslänge wurden bei Hochtemperatur-Bruchzähigkeitsuntersuchungen an einseitig gekerbten Proben mittels IR-Lampenprüfstand untersucht. Eine Ermittlung des temperaturabhängigen Spannungsprofils erfolgte wie in „Kapitel 2.6.1 - Berechnung von Wärmespannungen“ erläutert. Die Bestimmung der temperatur- und risslängenabhängigen Bruchzähigkeit erfolgte mit Hilfe der Gewichtsfunktionsmethode, Kapitel 2.3.2. Die Proben wurden vor den Versuchen, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben und in Abbildung 3.8 exemplarisch dargestellt, vorgekerbt. Exemplarische

Beispiele einer gekerbten Probe mit einem Riss bis zur Probenmitte, eine Aufnahme mit Hilfe der Wärmebildkamera einer ungekerbten Kreisprobe unter radialsymmetrischer Temperaturbeaufschlagung sowie den hieraus resultierenden Temperaturverteilungen und den zugehörigen Tangentialspannungen können Abbildung 3.9 und 3.10 entnommen werden. Eine exemplarische Darstellung des radialsymmetrischen Temperaturverlaufes mit einer Temperatur der Probenmitte von 540 K kann Abbildung 7.1 (a) entnommen werden. Der zugehörige Tangentialspannungsverlauf ist in Abbildung 7.1 (b) abgebildet. Hierbei zu erkennen ist, dass eine Temperatur der Probenmitte von 540 K zu tangentialen Spannungen am Probenrand in Höhe von 100 MPa führen. In Abhängigkeit der Risslänge und der anliegenden Temperatur kann mit Hilfe der Gewichtsfunktionsmethode ein temperatur-/risslängenabhängiger Verlauf des Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$  ermittelt werden, dieser ist für Probe 6 exemplarisch in Abbildung 7.2 dargestellt. Hierbei ist der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  in Abhängigkeit der Risslänge aufgetragen. Zusätzlich sind die temperaturabhängigen Verläufe des Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$  von 175 °C (blau) – 250 °C (grün) dargestellt.

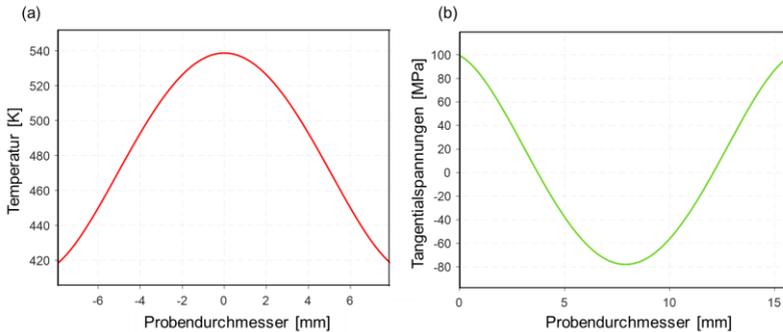


Abbildung 7.1: Exemplarische Darstellung (a) radialsymmetrischer Temperaturverlauf aufgetragen über den Probendurchmesser  
(b) zugehöriger Tangentialspannungsverlauf

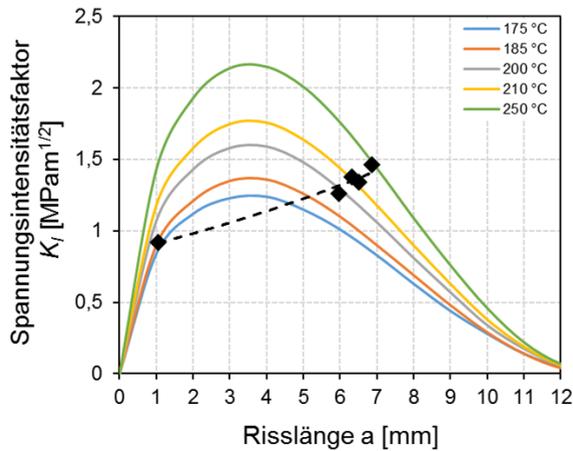


Abbildung 7.2: Exemplarischer Verlauf des Spannungsintensitätsfaktors  $K_I$  für unterschiedliche Risslängen/Temperaturen der Probenmitte

Eine direkte Gegenüberstellung der Bruchzähigkeiten mehrerer Proben, in Abhängigkeit der Risslänge bzw. der Temperatur der Probenmitte ist in Abbildung 7.3 (a) bzw. Abbildung 7.3 (b) zu finden. Die einzelnen Proben sind hierbei jeweils mit unterschiedlichen Farben bzw. Symbolen gekennzeichnet. Die mit Hilfe der ICL-Methode bei Raumtemperatur ermittelte Bruchzähigkeit  $K_{IC,ref} = 1,25 \pm 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  ist durch die blau gestrichelte Linie gekennzeichnet und dient als Anhaltspunkt für die ermittelten Bruchzähigkeiten.

Die initiale Bruchzähigkeit  $K_{IC,ini} = 1,26 \pm 0,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  die mit dieser Methode ermittelt werden konnte, liegt in guter Übereinstimmung mit den Bruchzähigkeitswerten, die für den Referenzzustand mittels der ICL-Methode ermittelt wurden ( $K_{IC,ref} = 1,25 \pm 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ), wobei diese im Bereich von  $K_{IC,ini,1} = 0,92 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bis  $K_{IC,ini,3} = 1,42 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  streuen. Ein Risswachstum ist ab einer mittleren Temperatur der Probenmitte von ca. 260 °C zu beobachten (Abbildung 7.3 (b)). Diese Temperatur führt zu tangentialen Zugspannungen am Probenrand in Höhe von ca. 100 MPa (Abbildung 7.1 (b)), wodurch das Kriterium für ein Risswachstum  $K_{I,appl} \geq K_{IC}$  erreicht ist und es zunächst zu

einem sprunghaften, instabilen Rissfortschritt von mind. 4000  $\mu\text{m}$  kommt. Ab diesem Zeitpunkt führt eine weitere Steigerung der Temperatur, respektive der tangentialen Zugspannungen, zu einem kontrollierten, stabilen Risswachstum mit Risswachstumslängen von 100 - 200  $\mu\text{m}$ . Je Probe konnten somit zwischen 3 und 5 Bruchzähigkeitswerte ermittelt werden, ehe eine Steigerung der Temperatur zu keinem weiteren Risszuwachs führte, da der Riss bis in das Zentrum der Probe vorangetrieben wurde. Alle Proben weisen einen vergleichbaren Verlauf auf, dass mit zunehmender Risslänge bzw. Temperatur auch eine Zunahme der Bruchzähigkeit zu beobachten ist.

Für Probe 3 konnte eine maximale Risslänge von 5,97 mm bei einer Temperatur der Probenmitte von 338  $^{\circ}\text{C}$  ermittelt werden, was zu einer Zunahme der Bruchzähigkeit um 60 % von  $K_{IC} = 1,46 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  auf  $2,3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  führte.

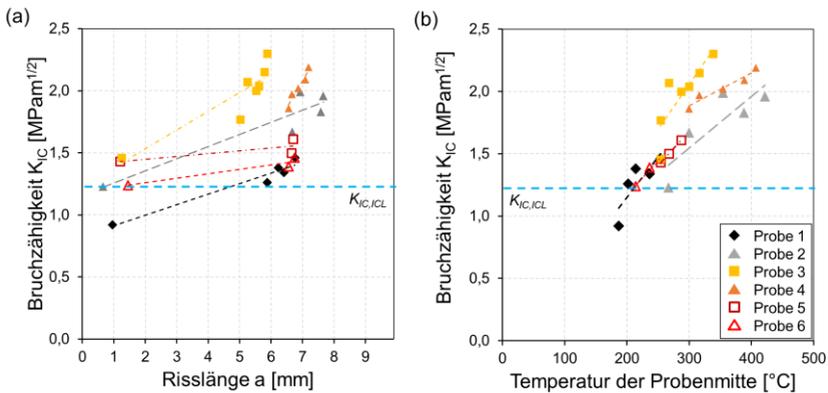


Abbildung 7.3: Entwicklung der Bruchzähigkeit mit (a) steigender Risslänge, (b) zunehmender Temperaturbelastung

### 7.1.1 Zähigkeitssteigernde Mechanismen bei der Hochtemperatur-Bruchzähigkeit

Während der Hochtemperatur-Bruchzähigkeitsmessungen konnte mit zunehmender Risslänge  $a$  bzw. Temperatur  $T$  eine Zunahme der Zähigkeit beobachtet werden (R-Kurvenverhalten). Vergleichbare Arbeiten wurden von Schneider et al.<sup>112</sup> an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Knoblauch et al. an Y-PSZ<sup>109</sup> sowie an CMC (Keramikmatrix-Verbundwerkstoff auf der Basis einer Polymerprecursor-Keramik)<sup>79</sup> durchgeführt. Hierbei konnte für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine Zunahme der „Thermoschock“-Zähigkeit von ca.  $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei  $T = 200 - 750^\circ\text{C}$  auf ca.  $12 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  bei  $T = 930^\circ\text{C}$  beobachtet werden<sup>112</sup>. Gründe hierfür wurden in der Publikation nicht angeführt. Knoblauch<sup>79</sup> konnte als Verstärkungsmechanismen für die Versuche an CMC zum einen thermisch bedingte Druckeigenstressungen infolge fein dispergierter SiC-Partikel sowie Rissablenkungen, Rissbrücken und Reibungsbrücken bzw. mechanische Verhakung identifizieren. Zusätzlich konnte eine rissspitzennahe Mikrorissbildung nachgewiesen werden.

Mögliche Gründe für die Zunahme der Bruchzähigkeit in dieser Arbeit wurden weiterführend in mikroskopischen Betrachtungen des Risspfades gesucht. REM-Aufnahmen des Risspfades legen unterschiedliche Verstärkungsmechanismen (Kapitel 2.3.4) dar. Diese Mechanismen konnten bei allen untersuchten Proben festgestellt werden und wurden als Rissablenkungen, Rissbrücken, Ligamentbrücken sowie „Reibung und Verhakung“ im Risspfad identifiziert. Diese sind exemplarisch in Abbildung 7.4 dargestellt.

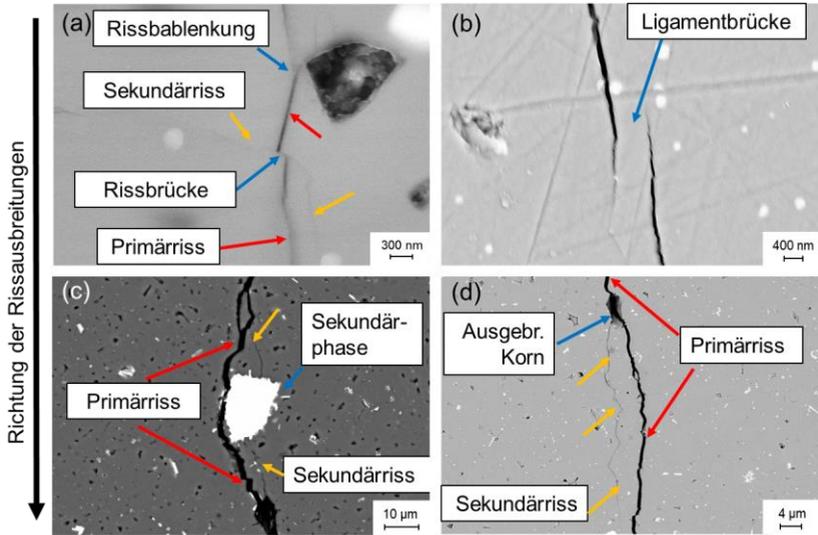


Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen von zähigkeitssteigernden Mechanismen (R-Kurveneffekte) entlang des Risspfades, Rissausbreitung von oben nach unten  
 (a) Rissablenkung und Rissbrücken (b) Ligamentbrücken, (c) Rissablenkung infolge Sekundärphase, (d) Rissablenkung und Rissbrücken infolge eines ausgebrochenen Korns

Als weiterer zähigkeitssteigernder Effekt konnte, wie aus Abbildung 7.5 ersichtlich, eine duktile Phase innerhalb des Risspfades identifiziert werden. Durch EDX-Untersuchungen in Abbildung 7.6 wurde hierbei ein erhöhter Gehalt an Ca und Zn innerhalb des Risspfades detektiert. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass diese Ca-reiche Korngrenzphase bereits in dem Kapitel 4.2 beschrieben und u.a. ebenfalls in den TEM-Aufnahmen gefunden wurde (Abbildung 4.9).

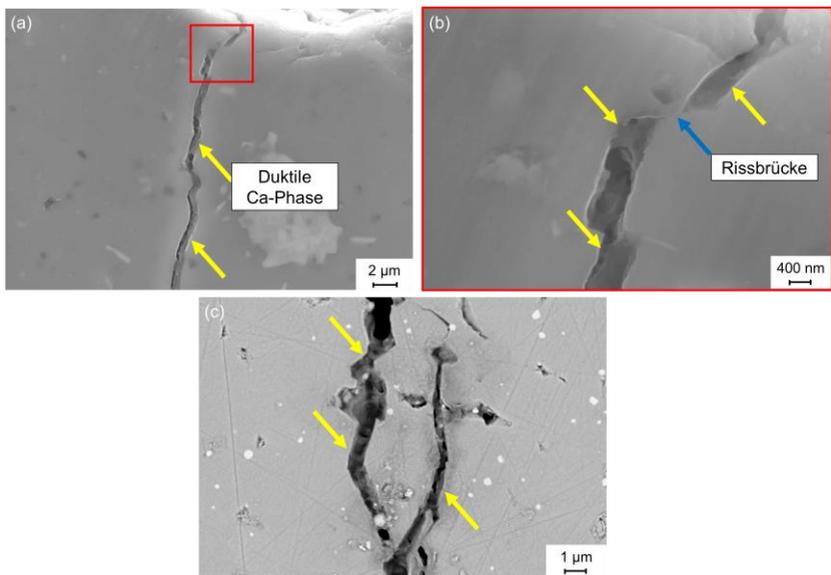


Abbildung 7.5: Exemplarische REM-Aufnahmen (a) Übersichtsaufnahme des Risses, (b) Detailaufnahme einer duktilen Phase innerhalb des Risspfades, (c) duktilen Phase innerhalb des Risspfades

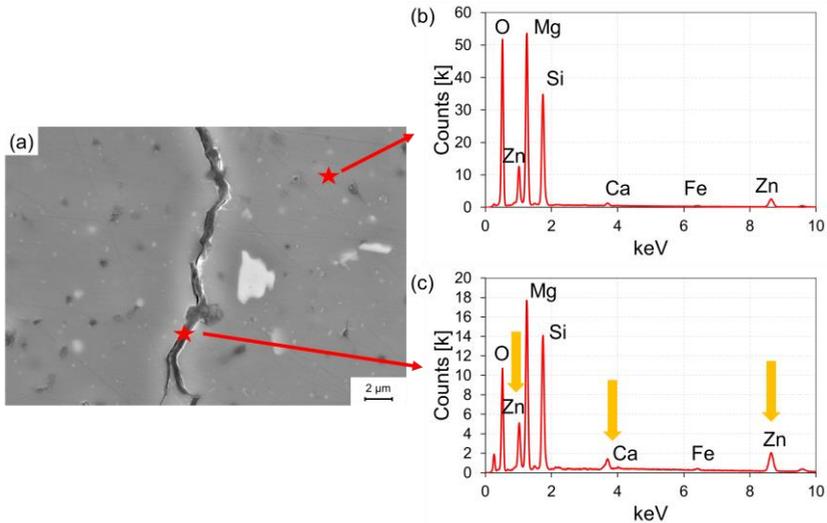


Abbildung 7.6: REM-EDX Untersuchung des Risspfades (a) REM-Aufnahme des Risspfades, (b) EDX-Spektrum der Matrix, (c) EDX-Spektrum der duktilen Phase

Abschließend lässt sich für die Untersuchungen der Hochtemperatur-Bruchzähigkeit an einseitig gekerbten Proben mittels IR-Lampenprüfstand folgendes Fazit ziehen.

- Die initiale Bruchzähigkeit ( $K_{IC,mi} = 1,26 \pm 0,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) liegt in guter Übereinstimmung mit den Bruchzähigkeitswerten die für den Referenzzustand mittels der ICL-Methode ermittelt wurden ( $K_{IC,ref} = 1,25 \pm 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ).
- Ab einer Temperatur der Probenmitte von 540 K bzw. der hieraus resultierenden Tangentialspannungen am Probenrand von ca. 100 MPa kommt es zu einem sprunghaften, instabilen Risswachstum von mind. 4000 µm. Durch eine weitere Erhöhung der Temperatur respektive der tangentialen Spannungen kann ein stabiler Rissfortschritt von 100 – 200 µm je Temperaturerhöhung erreicht werden.

- Mit einer zunehmenden Risslänge bzw. Temperatur kann eine Zunahme der Bruchzähigkeit festgestellt werden. Hierfür konnten durch mikroskopische Untersuchungen zähigkeitssteigernde Mechanismen wie Rissablenkungen, Rissbrücken, Ligamentbrücken, Reibung und Verhakung im Risspfad sowie eine Ca-reiche Korngrenzphase nachgewiesen werden. Eine Differenzierung der Temperatureffekte und der R-Kurveneffekte ist an dieser Stelle jedoch nicht möglich.

## 7.2 Hochtemperatur-Festigkeit

Der Einfluss hoher Temperaturen (engl. high temperature, im Folgenden abgekürzt als HT) auf die Festigkeit ist anhand einer Weibull-Verteilung in Abbildung 7.7 dargestellt, sowie in Tabelle 7.1 gegenübergestellt. Die Proben wurden hierbei auf eine Temperatur von 700 °C erwärmt und anschließend, wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, in-situ die Biegebruchspannung ermittelt und die Festigkeit bestimmt. Für die charakteristische Festigkeit konnte somit bei einer Temperatur von 700 °C eine Abnahme von ca. 30 % auf  $\sigma_{0,HT} = 78_{-10}^{+12}$  MPa, im Vergleich zum Referenzzustand festgestellt werden ( $\sigma_{0,Ref} = 110_{-4}^{+4}$  MPa,). Zusätzlich ist eine deutliche Zunahme der Streuung festzustellen, was sich anhand des geringen Weibull-Moduls von  $m_{HT} = 2,8$  erkennen lässt ( $m_{ref} = 8,4$ ).

Wie bereits im Ausgangszustand Kapitel 4 und den Untersuchungen der thermozyklischen Belastung Kapitel 6 konnten bei fraktographischen Untersuchungen der Bruchfläche ebenfalls abnormal gewachsene Körner mit einer Sekundärphase im Zentrum gefunden werden (Abbildung 7.8).

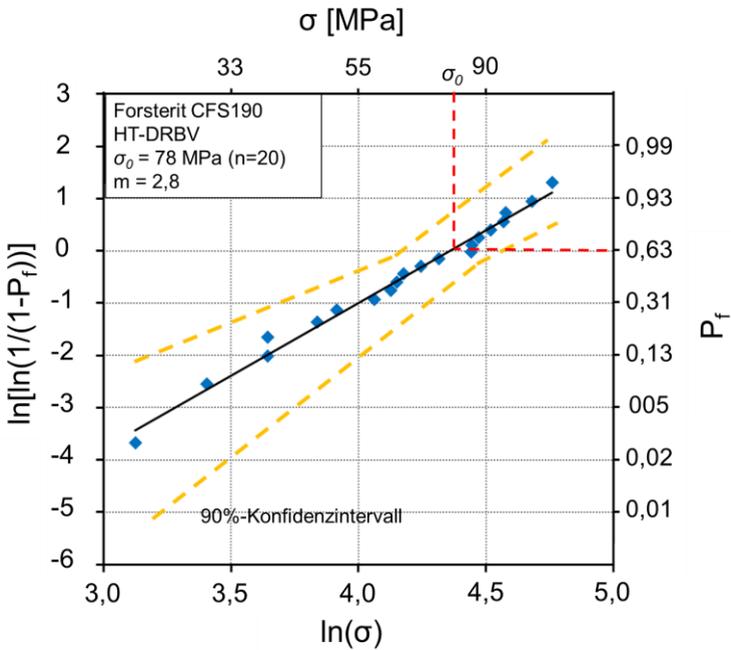


Abbildung 7.7: Weibull-Verteilung der Hochtemperatur-Untersuchungen

Tabelle 7.1: Vergleich der charakteristischen Festigkeit und des Weibull-Moduls bei erhöhter Temperatur zum Referenzzustand

	$\sigma_0$ [MPa]	Weibull-Modul $m$
Referenzzustand	$110^{+4}_{-4}$	$8,4^{+2}_{-2}$
700 °C	$78^{+12}_{-10}$	$2,8^{+1}_{-1}$

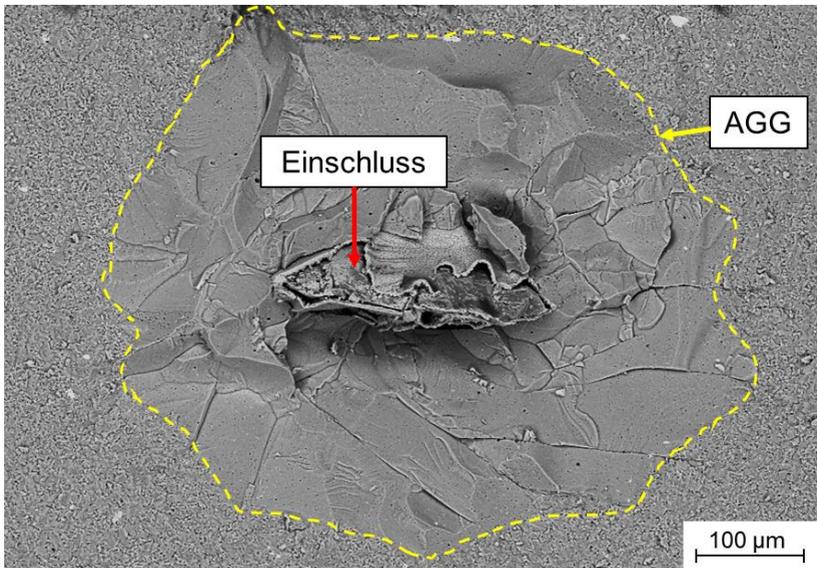


Abbildung 7.8: Exemplarische fraktographische Analyse der Bruchfläche, Hochtemperatur-Festigkeit; REM-Aufnahmen, Übersicht der Bruchfläche

### 7.3 Diskussion des Einflusses erhöhten Temperaturen auf die Bruchzähigkeit und Festigkeit

Entsprechend den Ergebnissen der Untersuchungen der Bruchzähigkeit und Festigkeit bei erhöhten Temperaturen aus Kapitel 7.1 und 7.2, sollen zwei Hypothesen der untersuchten Temperaturbereiche getrennt betrachtet und das Materialverhalten anhand der charakteristischen Eigenschaften modelliert werden.

#### Untersuchung der Bruchzähigkeit bei Temperaturen bis ca. 420 °C

Mit der in Kapitel 7.1 verwendeten Methode zur Untersuchung der Bruchzähigkeit bei erhöhten Temperaturen, konnte ein Temperaturbereich bis ca. 420 °C abgedeckt werden. Eine differenzierte Betrachtung der Temperatureffekte und der rissüberbrückenden Effekte war nicht möglich. Ein Nachkerben eines kurzen Anrisses, wie von Knoblauch<sup>79</sup> beschrieben, um mögliche rissüberbrückende Effekte zu eliminieren, konnte aufgrund der geringen Festigkeit der untersuchten Forsterit-Keramik nicht durchgeführt werden. Dies führt dazu, dass eine Zunahme der Risslänge stets mit einer Steigerung der Temperatur verknüpft war. Bei niedrigeren Temperaturen ist davon auszugehen, dass die temperaturunabhängigen, zähigkeitssteigernden Mechanismen wie Rissablenkungen, Rissbrücken, Ligamentbrücken, Reibung und Verhakung im Risspfad überwiegen und zu der Zunahme der Bruchzähigkeit beitragen. Mit einer Steigerung der Temperatur können zwei Effekte vermutet werden. Zum einen nehmen, wie aus Kapitel 6 ersichtlich, mit steigender Temperatur die Eigenspannungen im Material ab was zu einer Zunahme der Bruchzähigkeit führen kann, zum anderen kann die Ca-reiche Korngrenzphase mit zunehmender Temperatur zu einer Steigerung der Bruchzähigkeit führen, insbesondere wenn diese Phase mit steigender Temperatur an Duktilität gewinnt. So konnten Jakus et al.<sup>150</sup> an 85 wt % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 15 wt % Glas zeigen, dass die vorliegende Glasphase in Abhängigkeit der Verschiebungsrate, Temperatur (Viskosität der Phase) und ihrer Position innerhalb des Risses zu einer Risssschließung infolge entstehender Brückenspannungen führen kann. Der zähigkeitssteigernde Effekt von duktilen Phasen wurde u.a. von Flinn et al.<sup>151</sup> an Al-verstärktem

$\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Zähigkeitssteigerung infolge plastischer Arbeit der duktilen, rissüberbrückenden Al-Phase bestimmt wird. Pezzotti und Sbaizero<sup>152</sup> untersuchten ebenfalls das R-Kurvenverhalten von 30 % Al-verstärktem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hierbei wurde eine Zunahme der initialen Bruchfestigkeit  $K_{I0} = 2,15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  mit steigender Risslänge  $\Delta a \approx 900 \mu\text{m}$  auf eine Bruchzähigkeit von  $K_R \approx 5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  festgestellt. Als Gründe hierfür werden zum einen thermisch induzierte Eigenspannungen infolge eines Mismatches des  $\alpha$  angegeben, welche durch das Abkühlen nach dem Sintern entstanden, zum anderen konnten Ligamentbrücken der metallischen Phase gefunden werden. Kalantar und Fantozzi<sup>153</sup> konnten für  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  dotiertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beobachten, dass ein Aufweichen der Korngrenzphase bei höheren Temperaturen zu einem stabileren Risswachstum und zu einem gesteigerten R-Kurvenverhalten führte (eine genaue Definition der gefundenen Korngrenzphase fand allerdings nicht statt). Ein ähnliches Verhalten kann bei dem in dieser Arbeit untersuchten Material beobachtet werden. Nach einem anfänglich instabilen Risswachstum mit mind.  $4000 \mu\text{m}$  kommt es bei höheren Temperaturen zu einem stabilen Risswachstum mit Risslängen von  $100 - 200 \mu\text{m}$  (Abbildung 7.1 (b)).

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Zunahme der Bruchzähigkeit auf vermutlich 2 voneinander unabhängige Ursachen zurückzuführen ist.

1. Die temperaturunabhängigen R-Kurveneffekte im Risspfad
2. Mögliche temperaturabhängige Effekte der Ca-reichen Korngrenzphase, temperaturabhängige R-Kurveneffekte und eine Abnahme der Gefügeeigenspannungen infolge der Temperatursteigerung

Aufgrund der erhöhten Temperatur, der Abnahme von Gefügeeigenspannungen und der Zunahme der Bruchzähigkeit ist, bei gleichbleibender Defektgröße davon auszugehen, dass bei erhöhter Temperatur ebenfalls eine Zunahme der Festigkeit erwartet werden kann. Weshalb dies in Kapitel 7.2 nicht bestätigt werden konnte, soll im Folgenden betrachtet werden.

### Untersuchung der Festigkeit bei $T > 700\text{ °C}$

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse

1. Zunahme der Bruchzähigkeit bei erhöhten Temperaturen bis  $420\text{ °C}$
2. Reduzierung von Gefügeeigenstressungen bei höheren Temperaturen (Simulationen Kapitel 4.3 und 6.3)

könnte davon ausgegangen werden, dass eine erhöhte Temperatur zu einer Abnahme der Eigenspannungen und somit zu einer gesteigerten Festigkeit führt. Zwar kann für die Auslagerung bei hohen Temperaturen entsprechend Kapitel 5 eine Zunahme der Defektgröße mit zunehmender Temperatur/Dauer festgestellt werden, da die Proben für die Festigkeitsuntersuchungen bei  $700\text{ °C}$  jedoch nur kurz bei dieser Temperatur gehalten wurden, wird keine Gefügeveränderung respektive eine Zunahme der kritischen Defektgröße erwartet. Entsprechend den Ergebnissen aus Tabelle 7.1 kann jedoch keine Zunahme der Festigkeit bei höheren Temperaturen beobachtet werden, weshalb andere Effekte für eine Abnahme der Festigkeit sorgen. Aus diesem Grund soll im Folgenden auf das Festigkeitsverhalten von Keramiken bei hohen Temperaturen eingegangen und mögliche Mechanismen für eine Abnahme der Festigkeit diskutiert werden.

Deformationen und das Versagensverhalten von Keramiken bei hohen Temperaturen sind vor allem durch Kriecheffekte bestimmt<sup>56</sup>. Der Prozess des Kriechens bzw. die Kriechrate ist durch die Belastung, Zeit und Temperatur definiert und kann wie folgt zusammengefasst werden:<sup>154</sup>

$$\dot{\epsilon} = f(\sigma, t, T)$$

Kriecheffekte können wie folgt kategorisiert werden <sup>154</sup>, wobei i und ii für Keramiken irrelevant sind und hier nur zur Vollständigkeit mit aufgeführt sind.

- i. Versetzungsgleiten
- ii. Klettern von Versetzungen
- iii. Korngrenzenbewegung
- iv. Diffusionsbewegung infolge Fehlstellen

Eine signifikante Rolle spielt die Bewegung von Korngrenzen (iii) wobei das viskose Fließverhalten einer amorphen Korngrenzphase einen wichtigen Korngrenzeneffekt darstellen kann <sup>56</sup>. Eine weitverbreitete und häufig verwendete Darstellung einer Keilrissbildung (w-type cracks) infolge Korngrenzbewegungen wurde erstmalig von *Chang und Grant 1956* veröffentlicht <sup>154</sup>. Bereits 1948 wurde von Zener in "Elasticity and anelasticity of metals" <sup>155</sup> angenommen, dass eine Bildung solcher Keilrisse an Tripelpunkten bei einer hohen Belastungskonzentration startet.

Entsprechend den Ergebnissen der Untersuchungen der Mikrostruktur aus Kapitel 4.3 und 7.1.1 soll infolge der Ca-reichen Korngrenzphase im Folgenden auf den Einfluss des Fließverhaltens einer amorphen Phase entlang der Korngrenzen eingegangen werden. Chang <sup>156</sup> konnte bereits 1959 nachweisen, dass Dotierungszugaben von MgO in BeO sowie Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einer Steigerung der Korngrenzviskosität und somit zu einer Verschlechterung des Hochtemperatur-Bruchverhaltens beitragen. Lee und Moore <sup>157</sup> wie auch Oliveira und Ferreira <sup>158</sup> konnten für MgO, CaO und BaO-dotierte Aluminosilikate (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>) feststellen, dass es zu einer Bildung einer niedrigschmelzenden Glasphase kommt, welche einen starken Einfluss auf die Hochtemperaturfestigkeit haben kann. Ein ähnliches Verhalten bei erhöhten Temperaturen konnte von Lube und Dusza <sup>159</sup> sowie Lange <sup>160</sup> für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> beobachtet werden. Lube und Dusza <sup>159</sup> untersuchten hierfür das Verhalten von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mit ~ 3wt.% Al und ~ 3wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Rahmen eines Testprogramms derESIS (European Structural Integrity Society) u.a. bei Temperaturen zwischen 800 und 1300 °C. Es konnte eine Abnahme der Biegefestigkeit von 11 - 36 %,

in Abhängigkeit der Prüfgeschwindigkeit festgestellt werden. Als Grund für diese Abnahme wird das Aufweichen einer amorphen Phase bei 950 °C genannt. Lange <sup>160</sup> konnte für zwei unterschiedliche Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Materialien zeigen, dass ab 800 °C eine Abnahme der 4-Punkt-Biegefestigkeit um ca. 9 % festzustellen ist (Prüfgeschwindigkeit = 0,5 mm/min), wobei eine steigende Verunreinigung des Materials mit einer stärkeren Abnahme der Festigkeit einherging. Dies wird mit einem Aufweichen der CaO-Phase entlang der Korngrenzen begründet. Eine Abnahme der Festigkeit unter erhöhten Temperaturen von MgO-dotiertem β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2% MgO) konnte von Dai et al. <sup>161</sup> beobachtet werden. Hierbei führt eine niedrigschmelzende Mg-Phase zu einer Abnahme der Festigkeit von ca. 950 MPa bei RT auf ca. 680 MPa bei 1200 °C, was einer Abnahme von ca. 30 % entspricht. De With <sup>162</sup> konnte für CaO und MgO dotiertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufzeigen, dass die Dotierung von CaO zu einer Abnahme der Festigkeit um ca. 30 % bei einer Temperatur von T = 826 °C führt ( $\sigma_{RT} = 210$  MPa,  $\sigma_{826\text{ °C}} \approx 150$  MPa). Dies wird zum einen damit erklärt, dass sich CaO bevorzugt an den Korngrenzen ausscheidet, was zu einer weicheren Korngrenze führt, zum anderen konnte gleichzeitig ein stärkeres Kornwachstum einiger weniger Körner beobachtet werden, welche wiederum als bruchauslösende Defekte fungieren können. Von einem abnormalen Kornwachstum wird in diesem Zusammenhang jedoch nicht gesprochen. Dagleish et al. <sup>163</sup> konnten durch Untersuchungen für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Verunreinigungen aus SiO<sub>2</sub>, MgO und CaO aufzeigen, dass ein Aufweichen der Glasphase bereits ab T = 650 °C zu beobachten ist. Ab einer Temperatur > 800 °C führt ein aufschmelzen dieser Korngrenzphase zu einer Abnahme der Bruchzähigkeit.

Wie aus den hier aufgeführten Arbeiten hervor geht, spielt häufig eine niedrigschmelzende Korngrenzphase eine wichtige Rolle bei der Degradation der Festigkeit. Dies kann zu einer Abnahme der Festigkeit zwischen ~ 9 - 30 % <sup>160-162</sup> führen. Durch die TEM-Aufnahmen Abbildung 4.9 sowie die REM-Aufnahme Abbildung 7.3 und EDX-Messungen 7.4 konnte eine Phase mit einem erhöhten Ca-Gehalt nachgewiesen werden. Dies kann als starker Hinweis gedeutet werden, dass es bei einer Temperatur von 700 °C, durch eine Ca-reiche Korngrenzphase zu einer gesteigerten Korngrenzviskosität und somit zu einer Verringerung der Festigkeit um ca. 30 % ( $\sigma_{0,Ref} = 110^{+4}_{-4}$  MPa,  $\sigma_{0,HT} = 78^{+12}_{-10}$  MPa) kommen kann.

## 8 Zusammenfassung

Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) ist ein häufig vorkommendes Mineral der Mineralklasse „Germanate und Silikate“ und zeichnet sich vor allem durch seine günstigen Herstellkosten, gute Prozessierbarkeit sowie eine gute chemische Stabilität aus. Bedingt durch seine bisherige Hauptanwendung als biokompatible Keramik im Bereich von Knochenersatzmaterialien wurden vor allem mechanische Eigenschaften wie Härte und Bruchzähigkeit untersucht. Arbeiten, die sich mit dem Materialverhalten bei hohen Temperaturen befassen, sind bis dato nicht bekannt. Für den Einsatz in Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) bei Betriebstemperaturen im Bereich von  $600 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>1,2</sup> ist ein wesentlicher Aspekt die mechanische Zuverlässigkeit des Materials bei hohen Temperaturen, wechselnder Temperatur, unter Betriebsatmosphäre sowie wechselnden Betriebsdauern. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit das thermische Kurz- und Langzeit-Alterungsverhalten, die Thermozyklrierbeständigkeit sowie das in-situ Verhalten unter hohen Temperaturen untersucht.

Hierbei erfolgte zunächst eine eingehende Grundcharakterisierung des Referenzzustandes (ungealterter Zustand), wobei die mechanischen Eigenschaften Härte ( $873 \pm 27 \text{ HV3}$ ), Bruchzähigkeit ( $K_{IC,ref} = 1,25 \pm 0,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ), charakteristische Festigkeit ( $\sigma_{0,ref} = 110_{-4}^{+4} \text{ MPa}$ ), der Weibull-Modul ( $m_{ref} = 8,4 \pm 2$ ) und der E-Modul ( $172 \pm 7 \text{ GPa}$ ) bestimmt wurden. Die Analyse der Mikrostruktur zeigte ein mehrphasiges Gefüge bestehend aus Forsterit ( $d_{50} = 3 \text{ }\mu\text{m}$ ), Poren und einer Al-, Zn-reichen Sekundärphase, welche innerhalb der Matrix mit einer Größe von  $1 - 5 \text{ }\mu\text{m}$  vorliegt. Durch herstellungsbedingte Verunreinigungen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kam es zur Bildung dieser Al-, Zn-reichen Sekundärphase, welche in Form von größeren Agglomerationen als eine  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase bestimmt wurden. Diese wiederum diente als Keim für ein abnormales Kornwachstum. Durch fraktographische Untersuchungen der Bruchfläche konnten diese abnormal gewachsenen Körner, mit einer Größe von  $211 \text{ }\mu\text{m} \pm 32,7$  bestimmt werden. Im Zentrum dieser abnormal gewachsenen Körner lag in den allermeisten Fällen ein größerer Kern, bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$

und  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase vor ( $57,7 \mu\text{m} \pm 7,7$ ), während eine Umwandlung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je nach Zustand teilweise oder bereits vollständig stattgefunden hat. Entgegen erster Annahmen wurde dargelegt, dass diese abnormal gewachsenen Körner mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht als bruchauslösender Defekt fungieren. Durch eine Betrachtung der kritischen Defektgröße  $a_c$  mit Hilfe der Griffith-Gleichung, sowie eine Bestimmung des Spannungsintensitätsfaktors infolge thermischer Eigenspannungen ( $K^{TH}$ ) konnte gezeigt werden, dass die  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase innerhalb des AGGs mit höherer Wahrscheinlichkeit als kritischer Defekt für das Materialversagen verantwortlich ist. Verglichen mit bekannten Biegebruchfestigkeitswerten der Literatur  $\sigma_{3PB} \approx 150 - 200 \text{ MPa}$  <sup>3</sup> führt dies zu einer reduzierten charakteristischen Festigkeit von  $\sigma_{0,ref} = 110_{-4}^{+4} \text{ MPa}$  mit einem Weibull-Modul von  $m_{ref} = 8,4 \pm 2$ .

Für die Untersuchungen des zeit- und temperaturabhängigen Materialverhaltens wurde eine statische thermische Alterung unter Umgebungsatmosphäre bei Temperaturen von  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Dauer von jeweils 240, 720 und 2160 h durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Streuungen und der Abnahme des Weibull-Moduls bei allen Alterungszuständen um bis zu 37 %, zeigt die Alterung keinen signifikanten Einfluss auf die Härte, Bruchzähigkeit und die charakteristische Festigkeit. Durch eine quantitative Gefügeanalyse konnte eine geringe Zunahme der mittleren Korngröße  $d_{50}$  um ca. 30 %, jedoch ein stärkeres Wachstum größerer Körner ( $d_{99}$ ) um ca. 100 % auf ca.  $10 \mu\text{m}$  nachgewiesen werden. Dies ist jedoch bei den vorherrschenden thermischen Eigenspannungen sowie der Größe der  $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_4$ -Spinellphase und der abnormal gewachsenen Körner nicht relevant für eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften.

Das Materialverhalten unter wechselnder Temperaturbelastung wurde in einem Temperaturbereich von  $T_{min} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T_{max} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$  für 50 Zyklen mit einer Heizrate von  $300 \text{ K/h}$  untersucht. Eine Veränderung der Härte und Bruchzähigkeit konnte hierbei nicht festgestellt werden. Die charakteristische Festigkeit zeigte jedoch eine starke Abnahme um ca. 50 % auf  $\sigma_{0,zykl} = 53 \text{ MPa}$  sowie eine Zunahme der Streuung, was zu einer Abnahme des Weibull-Moduls auf  $m_{zykl} = 5$  führte. Dies kann auf thermisch bedingte Eigenspannungen in-

folge des anisotropen Wärmeausdehnungsverhaltens von Forsterit<sup>4</sup> zurückgeführt werden, welche insbesondere im Bereich des abnormal gewachsenen Kornes zu erwarten sind. Eine bruchmechanische Betrachtung mit Hilfe der Gewichtsfunktionsmethode legt ein zyklisch bedingtes Ermüdungsrisswachstum gefolgt von einem instabilen Rissfortschritt durch das AGG nahe. Anschließend kommt es infolge der zyklischen Belastung zu einem unterkritischen Risswachstum (SCG) bis  $K_{Iappl} < K_{Ithreshold}$ .

Die Untersuchungen der Hochtemperatur-Bruchzähigkeit mit Hilfe eines IR-Lampenprüfstandes zeigt, mit zunehmender Risslänge, eine Steigerung der Bruchzähigkeit um bis zu 60 %, was auf ein R-Kurverhalten der untersuchten Forsterit-Keramik hindeutet. Als zähigkeitssteigernde Mechanismen wurden u.a. Rissbrücken, Rissablenkungen sowie eine Ca-reiche Korngrenzphase innerhalb des Risspfades identifiziert. Die Hochtemperatur-Festigkeitsuntersuchungen bei 700 °C zeigen sowohl eine Abnahme der charakteristischen Festigkeit um ca. 30 % auf  $\sigma_{o,HT} = 78$  MPa, wie auch des Weibull-Moduls um 77 % auf  $m_{HT} = 2,8$ . Hierbei wird ein Aufweichen der Ca-reichen Korngrenzphase vermutet.

Aufgrund der herstellungsbedingten Verunreinigungen, dem damit verbundenen abnormalen Kornwachstum und der hieraus resultierenden thermischen Eigenspannungen nach dem Sintern, lässt sich nur eingeschränkt eine Aussage über das Temperaturverhalten von Forsterit im Allgemeinen, sowie der in dieser Arbeit untersuchten Forsterit-Keramik treffen. Die  $Zn(Al_{1,4}Fe_{0,6})O_4$ -Spinellphase in Kombination mit den abnormal gewachsenen Körnern beeinflussen vor allem die charakteristische Festigkeit in allen Zuständen/untersuchten Temperaturversuchen in einem starken Maße. Alles in allem lässt sich festhalten, dass vorwiegend der Einfluss der herstellungsbedingten Verunreinigungen und nicht die eigentlichen mechanischen Eigenschaften von Forsterit bei erhöhten Temperaturen untersucht wurden.

## 9 Anhang

Tabelle 9.1: Vergleich der mechanischen Kennwerte der thermalen Alterung, Thermozyklierung und Hochtemperaturversuche

		$\sigma_0$ [MPa]	Härte [HV3]	$K_{IC,ICL}$ [MPa $\sqrt{m}$ ]	Weibull- Modul $m$
	Referenz- zustand	110 $^{+4}_{-4}$	873 $\pm$ 28	1,25 $\pm$ 0,1	8,4 $^{+2}_{-2}$
Thermische Alterung	750°C/240h	111 $^{+6}_{-8}$	871 $\pm$ 51	1,3 $\pm$ 0,1	6,6 $^{+2}_{-2}$
	750°C/720h	117 $^{+9}_{-8}$	867 $\pm$ 45	1,4 $\pm$ 0,2	5,6 $^{+2}_{-1}$
	750°C/2160h	111 $^{+8}_{-7}$	896 $\pm$ 39	1,3 $\pm$ 0,1	6 $^{+2}_{-2}$
	950°C/240h	115 $^{+8}_{-7}$	897 $\pm$ 48	1,3 $\pm$ 0,2	6,2 $^{+2}_{-2}$
	950°C/720h	124 $^{+7}_{-7}$	896 $\pm$ 58	1,4 $\pm$ 0,2	6,9 $^{+3}_{-2}$
	950°C/2160h	117 $^{+9}_{-9}$	889 $\pm$ 60	1,6 $\pm$ 0,3	5,3 $^{+2}_{-1}$
Zykl.	700°C/1200h	53 $^{+4}_{-4}$	858 $\pm$ 34	1,2 $\pm$ 0,1	5 $^{+2}_{-2}$
HT	900°C	78 $^{+12}_{-10}$	-	-	2,8 $^{+1}_{-1}$

Tabelle 9.2: Übersicht des umgerechneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von reinem Forsterit entlang der drei Gitterachsen

Temperatur [K]	$\alpha_a$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ]	$\alpha_b$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ]	$\alpha_c$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ]	$\alpha_{Matrix}$ [ $10^{-6}/\text{K}$ ]
300	2,88	6,05	4,47	4,47
450	5,19	10,09	7,78	7,69
700	6,92	12,97	9,8	9,9
900	7,93	14,56	10,95	11,15
1050	8,5	15,57	11,82	11,96
1250	8,94	16,72	12,40	12,68
1475	9,37	17,58	13,12	13,36
1700	9,8	18,59	13,69	14,03
1900	10,09	19,31	13,84	14,41
2000	10,23	19,6	13,98	14,61

Tabelle 9.3: Korngröße  $d_{25}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{99}$  der thermalen Alterung im Vergleich zum Referenzzustand

		RT	750 °C	950 °C
$d_{25}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Referenz	$2,1 \pm 0,1$	-	-
	240 h	-	$2,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$
	720 h	-	$2,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$
	2160 h	-	$2,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$
$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Referenz	$2,7 \pm 0,1$	-	-
	240 h	-	$3,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$
	720 h	-	$3,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$
	2160 h	-	$3,3 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,1$
$d_{99}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Referenz	$5,1 \pm 0,4$	-	-
	240 h	-	$6,7 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,3$
	720 h	-	$7,3 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,5$
	2160 h	-	$10,4 \pm 0,9$	$10,4 \pm 0,9$

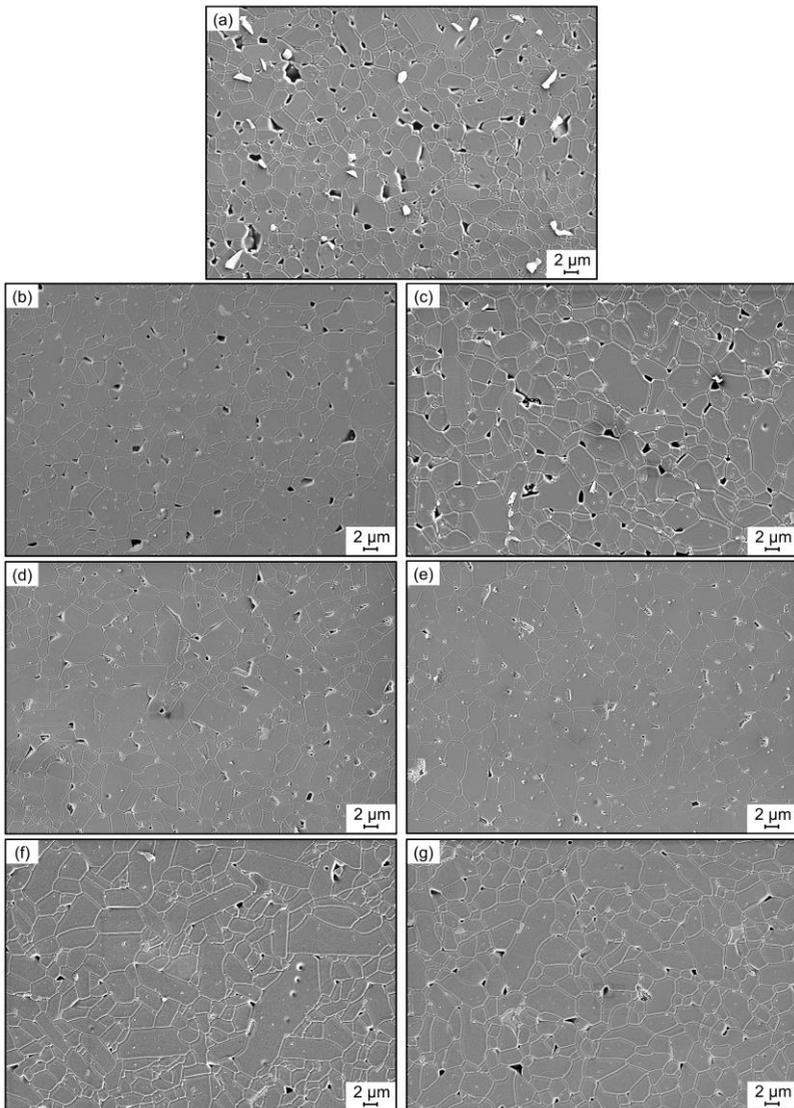


Abbildung 9.1: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der thermischen Alterungszustände verglichen mit dem (a) Referenzzustand, (b) 750°C/240h, (c) 750°C/720h, (d) 750°C/2160h, (e) 950°C/240h, (f) 950°C/720h, (g) 950°C/2160 h

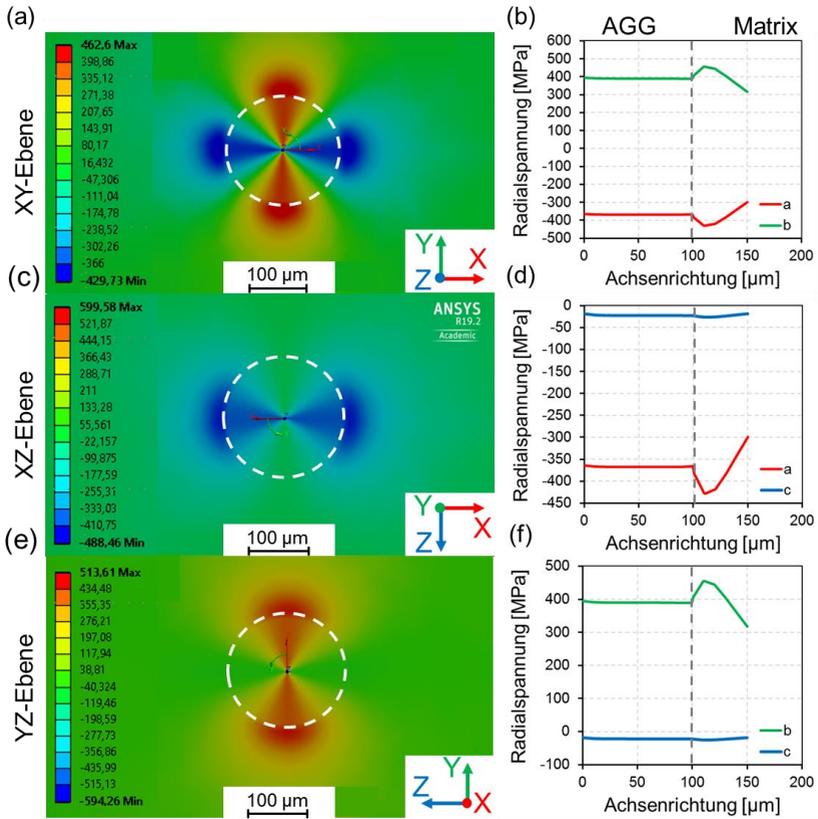


Abbildung 9.2: Radialspannungen infolge des anisotropen Wärmeausdehnungsverhaltens des AGG, (a) Spannungsverlauf in XY-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend a- und b-Achse; (c) Spannungsverlauf in XZ-Ebene, (d) Spannungsverlauf entsprechend a- und c-Achse; (e) Spannungsverlauf in YZ-Ebene, (f) Spannungsverlauf entsprechend b- und c-Achse

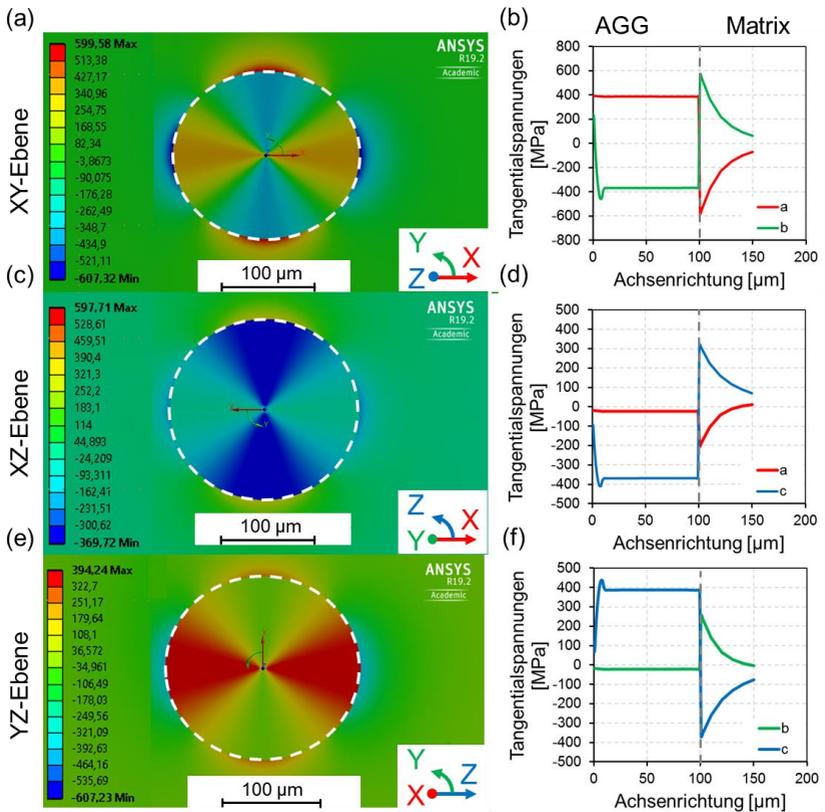


Abbildung 9.3: Tangentialspannungen infolge anisotropem Wärmeausdehnungsverhalten AGG-Matrix bei Raumtemperatur, (a) Spannungsverlauf in XY-Ebene, (b) Spannungsverlauf entsprechend a- und b-Achse; (c) Spannungsverlauf in XZ-Ebene, (d) Spannungsverlauf entsprechend a- und c-Achse; (e) Spannungsverlauf in YZ-Ebene, (f) Spannungsverlauf entsprechend b- und c-Achse

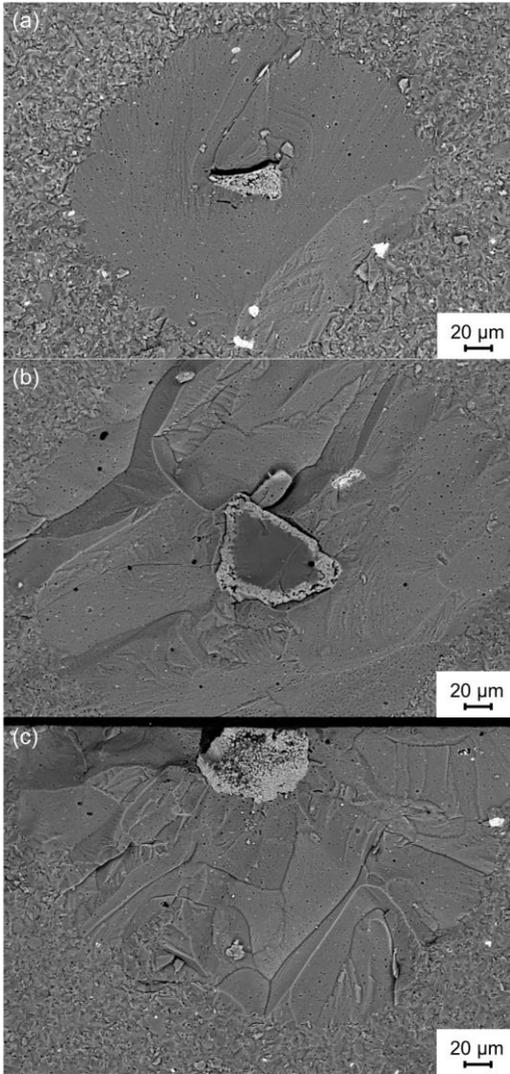


Abbildung 9.4: Exemplarische REM-Aufnahmen der gestörten Anbindung zwischen Spinelleinschluss und AGG für (a) den Referenzzustand, (b) thermisch gealtert (950 °C/2160 h), (c) thermisch gealtert (950 °C/2160 h)

## 10 Literaturverzeichnis

1. Subotic, V., Schluckner, C., Schroettner, H., and Hochenaauer, C., "Festoxidbrennstoffzellen als zukunftssträchtige, umweltfreundliche und dezentrale Energietechnologie für die Emissionsreduktion und Effizienzsteigerung," 2016.
2. Stambouli, A.B., and Traversa, E., "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 6, No. 5, 2002, pp. 433–455.
3. Ni, S., Chou, L., and Chang, J., "Preparation and characterization of forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) bioceramics," *Ceramics International*, V. 33, No. 1, 2007, pp. 83–88.
4. Zhou, J., Zhang, H., Chen, Y., Shong, J., Chen, Z., Yang, J., Zheng, Z., and Wang, F., "Prediction study on mechanical and thermodynamic properties of orthorhombic  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  under high temperature," *Physica B: Condensed Matter*, V. 449, 2014, pp. 95–103.
5. Huang, K., and Singhal, S. C., "Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review," *Journal of Power Sources*, V. 237, 2013, pp. 84–97.

6. Reinsch, B., Schubert, M., Moc, A., and Heeren, I., 2013, *Zinkdotiertes Magnesiumsilikat*, DE102013216187A12015.02.19.
7. Choudhary, R., Chatterjee, A., Venkatraman, S. K., Koppala, S., Abraham, J., and Swamiappan, S., "Antibacterial forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) scaffold: A promising bioceramic for load bearing applications," *Bioactive materials*, V. 3, No. 3, 2018, pp. 218–224.
8. Ramesh, S., Tan, S. S., Bang, L. T., Tan, C. Y., Purbolaksono, J., and Teng, W. D., "Effects of sintering profile on the densification behaviour of forsterite ceramics," *Journal of Ceramic Processing Research*, No. 16, 2015, pp. 722–728.
9. Jeffrey Chin, K. L., Ramesh, S., Kelvin Chew, W. J., Ganesan, P., Bang, L. T., Ching, Y. C., Niakan, A., Tan, C. Y., Purbolaksono, J., and Teng, W. D., "Sintering and properties of magnesium orthosilicate ceramic," *Ceramics International*, V. 41, No. 10, 2015, pp. 13614–13623.
10. Lee, K. Y. S., Chin, K. M. C., Ramesh, S., Purbolaksono, J., Hassan, M. A., Hamdi, M., and Teng, W. D., "Characterization of forsterite ceramics," *Journal of Ceramic Processing Research*, No. 14, 2013, pp. 131–133.

11. Ramesh, S., Yaghoubi, A., Lee, K. Y. S., Chin, K. M. C., Purbolaksono, J., Hamdi, M., and Hassan, M. A., "Nanocrystalline forsterite for biomedical applications: synthesis, microstructure and mechanical properties," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, V. 25, 2013, pp. 63–69.
12. Kharaziha, M., and Fathi, M. H., "Improvement of mechanical properties and biocompatibility of forsterite bioceramic addressed to bone tissue engineering materials," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, V. 3, No. 7, 2010, pp. 530–537.
13. Barzegar Bafrooei, H., Ebadzadeh, T., and Majidian, H., "Microwave synthesis and sintering of forsterite nanopowder produced by high energy ball milling," *Ceramics International*, V. 40, No. 2, 2014, pp. 2869–2876.
14. Kosanovic, C., Stubicar, N., Tomasic, N., Bermanec, V., and Stubicar, M., "Synthesis of a forsterite powder by combined ball milling and thermal treatment," *Journal of Alloys and Compounds*, V. 389, 1-2, 2005, pp. 306–309.
15. Timurkutluk, B., Timurkutluk, C., Mat, M. D., and Kaplan, Y., "A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 56, 2016, pp. 1101–1121.

16. Du, Y., and Sammes, N. M., "Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, V. 136, No. 1, 2004, pp. 66–71.
17. Du, Y., Sammes, N. M., Tompsett, G. A., Zhang, D., Swan, J., and Bowden, M., "Extruded Tubular Strontium- and Magnesium-Doped Lanthanum Gallate, Gadolinium-Doped Ceria, and Ytria-Stabilized Zirconia Electrolytes," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 150, No. 1, 2003, A74.
18. Jamil, S. M., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., and Li, K., "Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 35, No. 1, 2015, pp. 1–22.
19. Lawlor, V., Griesser, S., Buchinger, G., Olabi, A. G., Cordiner, S., and Meissner, D., "Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, V. 193, No. 2, 2009, pp. 387–399.
20. Nakajo, A., Kuebler, J., Faes, A., Vogt, U. F., Schindler, H. J., Chiang, L.-K., Modena, S., van herle, J., and Hocker, T., "Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. Constitutive materials of anode-supported cells," *Ceramics International*, V. 38, No. 5, 2012, pp. 3907–3927.

21. Selçuk, A., and Atkinson, A., "Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC)," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 17, No. 12, 1997, pp. 1523–1532.
22. Kondoh, J., "Aging strengthening of 8 mol% yttria-fully-stabilized zirconia," *Journal of Alloys and Compounds*, V. 370, 1-2, 2004, pp. 285–290.
23. Atkinson, A., "Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes," *Solid State Ionics*, V. 134, 1-2, 2000, pp. 59–66.
24. Malzbender, J., and Steinbrech, R. W., "Fracture test of thin sheet electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 27, No. 7, 2007, pp. 2597–2603.
25. Radovic, M., and Lara-Curzio, E., "Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen," *Acta Materialia*, V. 52, No. 20, 2004, pp. 5747–5756.
26. Lara-Curzio, E., Radovic, M., Trejo, R. M., Cofer, C., Watkins, T. R., and More, K. L., "Effect of Thermal Cycling and Thermal Aging on the Mechanical Properties of, and Residual Stresses in, Ni-YSZ/YSZ Bi-Layers," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2008, pp. 383–391.

27. Zhou, P., Wu, G., Zuo, C., Li, L., Zheng, Z., Zhang, W., Pan, G., and Wang, F., "Study on electronic structures and mechanical properties of new predicted orthorhombic  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  under high pressure," *Journal of Alloys and Compounds*, V. 630, 2015, pp. 11–22.
28. Segnit, E. R., and Holland, A. E., "The System  $\text{MgO-ZnO-SiO}_2$ ," *J American Ceramic Society*, V. 48, 1965, pp. 409–413.
29. Douy, A., "Aqueous Syntheses of Forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) and Enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ )," *Xenophon's Spartan Constitution: Introduction. Text. Commentary*, Reprint 2012, M. Lipka, ed., DE GRUYTER, Berlin, Boston, 2002, pp. 221–228.
30. Fathi, M. H., and Kharaziha, M., "Mechanically activated crystallization of phase pure nanocrystalline forsterite powders," *Materials Letters*, V. 62, No. 27, 2008, pp. 4306–4309.
31. Naghiu, M. A., Gorea, M., Mutch, E., Kristaly, F., and Tomoaia-Cotisel, M., "Forsterite Nanopowder: Structural Characterization and Biocompatibility Evaluation," *Journal of Materials Science & Technology*, V. 29, No. 7, 2013, pp. 628–632.

32. Tavangarian, F., and Emadi, R., "Synthesis of nanocrystalline forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) powder by combined mechanical activation and thermal treatment," *Materials Research Bulletin*, V. 45, No. 4, 2010, pp. 388–391.
33. Fathi, M. H., and Kharaziha, M., "Two-step sintering of dense, nanostructural forsterite," *Materials Letters*, V. 63, No. 17, 2009, pp. 1455–1458.
34. Furtos, G., Naghiu, M.-A., Declercq, H., Gorea, M., Prejmorean, C., Pana, O., and Tomoaia-Cotisel, M., "Nano forsterite biocomposites for medical applications: Mechanical properties and bioactivity," *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, V. 104, No. 7, 2016, pp. 1290–1301.
35. Kharaziha, M., and Fathi, M. H., "Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder," *Ceramics International*, V. 35, No. 6, 2009, pp. 2449–2454.
36. Tavangarian, F., and Emadi, R., "Nanostructure effects on the bioactivity of forsterite bioceramic," *Materials Letters*, V. 65, No. 4, 2011, pp. 740–743.
37. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., "Spark plasma sintering of forsterite nanopowder and mechanical properties of sintered materials," *Ceramics International*, V. 43, No. 17, 2017, pp. 15714–15718.

38. Boppart, S. A., Tearney, G. J., Bouma, B. E., Southern, J. F., Brezinski, M. E., and Fujimoto, J. G., "Noninvasive assessment of the developing *Xenopus* cardiovascular system using optical coherence tomography," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, V. 94, No. 9, 1997, pp. 4256–4261.
39. Liu, X., Qian, L., Wise, F., Zhang, Z., Itatani, T., Sugaya, T., Nakagawa, T., and Torizuka, K., "Femtosecond Cr:forsterite laser diode pumped by a double-clad fiber," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, V. 23, No. 2, 1998, pp. 129–131.
40. Petričević, V., Gayen, S. K., Alfano, R. R., Yamagishi, K., Anzai, H., and Yamaguchi, Y., "Laser action in chromium-doped forsterite," *Appl. Phys. Lett.*, V. 52, No. 13, 1988, pp. 1040–1042.
41. Washburn, B. R., Diddams, S. A., Newbury, N. R., Nicholson, J. W., Yan, M. F., and Jørgensen, C. G., "Phase-locked, erbium-fiber-laser-based frequency comb in the near infrared," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, V. 29, No. 3, 2004, pp. 250–252.
42. Tan, Y. M., Tan, C. Y., Ramesh, S., Teh, Y. C., Ching, Y. C., Lwin, N., Yap, B. K., and Agrawal, D., "Study on the effects

- of milling time and sintering temperature on the sinterability of forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )," *J. Ceram. Soc. Japan*, V. 123, No. 1443, 2015, pp. 1032–1037.
43. Tan, C. Y., Singh, R., Teh, Y. C., Tan, Y. M., and Yap, B. K., "Sinterability of Forsterite Prepared via Solid-State Reaction," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, V. 12, No. 2, 2015, pp. 437–442.
44. Mustafa, E., Khalil, N., and Gamal, A., "Sintering and microstructure of spinel–forsterite bodies," *Ceramics International*, V. 28, No. 6, 2002, pp. 663–667.
45. Li, M., Zhou, N., Luo, X., Zhang, G., Xie, Z., Xu, L., and Liu, P., "Effects of doping  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2$  on the structure and properties of magnesium matrix ceramic," *Materials Chemistry and Physics*, V. 175, 2016, pp. 6–12.
46. Gheitanchi, R., Kharaziha, M., and Emadi, R., "Sr-doped forsterite nanopowder: Synthesis and biological properties," *Ceramics International*, V. 43, No. 15, 2017, pp. 12018–12025.
47. Saberi, A., Negahdari, Z., Alinejad, B., and Golestani-Fard, F., "Synthesis and characterization of nanocrystalline forsterite through citrate–nitrate route," *Ceramics International*, V. 35, No. 4, 2009, pp. 1705–1708.

48. Jeffrey, C. K. L., Kumanan, A., Pang, M. M., Yong, L. C., and Sivakumar, S., "Sintering behavior of Forsterite with Manganese Oxide as doping agent," *Journal of Engineering Science and Technology*, V. 2015, 2015, pp. 1–7.
49. Hench, L. L., and West, J. K., "The sol-gel process," *Chemical Reviews*, No. 90, 1990, pp. 33–72.
50. Matsui, T., and Manghnani, M. H., "Thermal expansion of single-crystal forsterite to 1023 K by Fizeau interferometry," *Phys Chem Minerals*, V. 12, No. 4, 1985, pp. 201–210.
51. Anderson, O. L., "Equations of state of solids for geophysics and ceramic science," Oxford University Press, New York, 1995, 405 pp.
52. Bouhifd, M. A., Andrault, D., Fiquet, G., and Richet, P., "Thermal expansion of forsterite up to the melting point," *Geophys. Res. Lett.*, V. 23, No. 10, 1996, pp. 1143–1146.
53. Teh, Y. C., Tan, C. Y., Ramesh, S., Christopher Chin, K. M., Tan, Y. M., Yap, B. K., and Aimiriyan, M., "The effect of sintering ramp rate on the sinterability of forsterite ceramics," *Materials Research Innovations*, V. 18, sup6, 2014, S6-61-S6-64.

54. Khattab, R. M., Wahsh, M.M.S., and Khalil, N. M., "Ceramic compositions based on nano forsterite/nano magnesium aluminate spinel powders," *Materials Chemistry and Physics*, V. 166, 2015, pp. 82–86.
55. Kuntz, M., Meier, B., and Grathwohl, G., "Residual Stresses in Fiber-Reinforced Ceramics due to Thermal Expansion Mismatch," *J American Ceramic Society*, V. 76, No. 10, 1993, pp. 2607–2612.
56. Munz, D., and Fett, T., eds., "Ceramics: Mechanical properties, failure behaviour, materials selection," Corr. 2. print, Springer, Berlin, 2001, 298 pp.
57. Griffith, A. A., "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, No. 221, 1921, pp. 163–198.
58. Irwin, G., "Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack Traversing a Plate," *Journal of Applied Mechanics*, No. 24, 1957, pp. 361–364.
59. Murakami, Y., "Stress intensity factors handbook," Pergamon Press, Oxford, 1987.
60. Heckel, K., "Einführung in die technische Anwendung der Bruchmechanik," 2., vollst. neubearb. u. erw. Aufl., Hanser, München, Wien, 1983, 220 pp.

61. Gross, D., and Seelig, T., "Bruchmechanik," Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016, 377 pp.
62. Bueckner, H. F., "Novel Principle for the Computation of Stress Intensity Factors," *Zeitschrift für Angewandte Mathematik & Mechanik*, No. 50, 1970, pp. 529–546.
63. Fett, T., and MUNZ, D., "Stress intensity factors and weight functions," Computational Mechanics Publ, Southampton, 1997, 385 pp.
64. Lawn, B., "Fracture of Brittle Solids," 2010.
65. Becher, P. F., "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J American Ceramic Society*, V. 74, No. 2, 1991, pp. 255–269.
66. Bowling, J., and Groves, G. W., "The propagation of cracks in composites consisting of ductile wires in a brittle matrix," *J Mater Sci*, V. 14, No. 2, 1979, pp. 443–449.
67. Chantikul, P., Bennison, S. J., and Lawn, B. R., "Role of Grain Size in the Strength and R-Curve Properties of Alumina," *J Am Ceram Soc*, V. 73, No. 8, 1990, pp. 2419–2427.

68. Ritchie, R. O., "Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: Role of crack tip shielding," *Materials Science and Engineering: A*, V. 103, No. 1, 1988, pp. 15–28.
69. Steinbrech, R. W., "Toughening mechanisms for ceramic materials," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 10, No. 3, 1992, pp. 131–142.
70. Rödel, J., "Crack closure forces in ceramics: Characterization and formation," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 9, No. 4, 1992, pp. 323–334.
71. Evans, A. G., and HEUER, A. H., "REVIEW-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields," *J American Ceramic Society*, V. 63, 5-6, 1980, pp. 241–248.
72. Evans, A. G., and Cannon, R. M., "Overview no. 48," *Acta Metallurgica*, V. 34, No. 5, 1986, pp. 761–800.
73. Hannink, R. H. J., and Swain, M. V., "Progress in Transformation Toughening of Ceramics," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, V. 24, No. 1, 1994, pp. 359–408.
74. Becher, P. F., and Swain, M. V., "Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal

- Zirconia," *J American Ceramic Society*, V. 75, No. 3, 1992, pp. 493–502.
75. Wu, D., San, J., Niu, F., Zhao, D., Huang, Y., and Ma, G., "Directed laser deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> melt-grown composite ceramics with multiple composition ratios," *J Mater Sci*, V. 55, No. 16, 2020, pp. 6794–6809.
76. Rühle, M., Evans, A. G., McMeeking, R. M., Charalambides, P. G., and Hutchinson, J. W., "Microcrack toughening in alumina/zirconia," *Acta Metallurgica*, V. 35, No. 11, 1987, pp. 2701–2710.
77. RUHLE, M., CLAUSSEN, N., and HEUER, A. H., "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO<sub>2</sub>-Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J American Ceramic Society*, V. 69, No. 3, 1986, pp. 195–197.
78. Fünfschilling, S., Fett, T., Hoffmann, M. J., Oberacker, R., Schwind, T., Wippler, J., Böhlke, T., Özcoban, H., Schneider, G. A., BECHER, P. F., and Kruzic, J. J., "Mechanisms of toughening in silicon nitrides: The roles of crack bridging and microstructure," *Acta Materialia*, V. 59, No. 10, 2011, pp. 3978–3989.
79. Knoblauch, V., Schneider, G. A., and Schulte, K., "Thermoschockprüfung und bruchmechanische Charakterisierung hochtemperaturbelasteter Keramiken und

- Composite," Zugl.: Hamburg-Harburg, Techn. Univ., Arbeitsbereich Technische Keramik, Diss., 2000, Als Ms. gedr, VDI-Verl., Düsseldorf, 2001, 144 pp.
80. Hoffmann, M. J., "Analysis of Microstructural Development and Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics," *Tailoring of Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics*, M. J. Hoffmann, and G. Petzow, eds., Springer Netherlands, Dordrecht, 1994, pp. 59–72.
81. BECHER, P. F., Hwang, S. L., Lin, H. T., and Tiegs, T. N., "Microstructural Contributions to the Fracture Resistance of Silicon Nitride Ceramics," *Tailoring of Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics*, M. J. Hoffmann, and G. Petzow, eds., Springer Netherlands, Dordrecht, 1994, pp. 87–100.
82. Tian, L., Hou, Q., Wang, Y., Hou, Y., and Li, L., "Study of the Mechanical Properties and Toughening Mechanism of Nano-NbC Particles Toughened Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Ceramics," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, V. 20, No. 3, 2020, pp. 1709–1714.
83. Cui, E., Zhao, J., and Wang, X., "Effects of nano-ZrO<sub>2</sub> content on microstructure and mechanical properties of GNPs/nano-ZrO<sub>2</sub> reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C, N) composite ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 40, No. 4, 2020, pp. 1532–1538.

84. Faber, K. T., and Evans, A. G., "Crack deflection processes—I. Theory," *Acta Metallurgica*, V. 31, No. 4, 1983, pp. 565–576.
85. Götz, M., "Modulare Keramik-Komposite mit periodischer Mikrostruktur," 2014, 202 pp.
86. Rödel, J., "Interaction between crack deflection and crack bridging," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 10, No. 3, 1992, pp. 143–150.
87. Tajima, Y., and Urashima, K., "Improvement of Strength and Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *Tailoring of Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics*, M. J. Hoffmann, and G. Petzow, eds., Springer Netherlands, Dordrecht, 1994, pp. 101–109.
88. SWANSON, P. L., FAIRBANKS, C. J., Lawn, B. R., MAI, Y.-W., and HOCKEY, B. J., "Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance I, Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina," *J Am Ceram Soc*, V. 70, No. 4, 1987, pp. 279–289.
89. Vekinis, G., Ashby, M. F., and Beaumont, P.W.R., "R-curve behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics," *Acta Metallurgica et Materialia*, V. 38, No. 6, 1990, pp. 1151–1162.

90. Lutz, H. E., Hu, X. Z., and Swain, M. V., "Crack tip bridging stresses in alumina and duplex ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 9, No. 2, 1992, pp. 133–142.
91. Evans, A. G., "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," *J American Ceramic Society*, V. 73, No. 2, 1990, pp. 187–206.
92. Magerl, F., "Thermoschock- und thermisches Ermüdungsverhalten von keramischen Werkstoffen unter bruchmechanischen Aspekten," Als Ms. gedr, VDI-Verl., Düsseldorf, 1994, 238 pp.
93. KAWASHIMA, T., OKAMOTO, H., YAMAMOTO, H., and KITAMURA, A., "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, V. 99, No. 1148, 1991, pp. 320–323.
94. Šajgalik, P., Dusza, J., and Hoffmann, M. J., "Relationship between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics," *J American Ceramic Society*, V. 78, No. 10, 1995, pp. 2619–2624.
95. Schneider, G. A., Magerl, F., and Petzow, G., "Thermal Shock and Thermal Fatigue Behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ceram-

- ics," *SUPERCONDUCTORS SURFACES AND SUPERLATTICES*, H. SAKAKI, ed., Elsevier, AMSTERDAM, 2013, pp. 837–849.
96. Wiederhorn, S. M., "Subcritical Crack Growth in Ceramics," V. 1974, 1974, pp. 613–646.
97. Green, D. J., Dwivedi, P. J., and Sglavo, V. M., "Characterisation of subcritical crack growth in ceramics using indentation cracks," *British Ceramic Transactions*, V. 98, No. 6, 1999, pp. 291–295.
98. Paris, P., and Erdogan, F., "A Critical Analysis of Crack Propagation Laws," *Journal of Basic Engineering*, V. 85, No. 4, 1963, pp. 528–533.
99. Speicher, R., Schneider, G. A., and Hoffmann, M. J., "Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Zuverlässigkeit keramischer Ventilplatten in Diesel-Einspritzpumpen," Zugl.: Hamburg-Harburg, Techn. Univ., Arbeitsbereich Technische Keramik, Diss., 2000, Als Ms. gedr, VDI-Verl., Düsseldorf, 2000, 131 pp.
100. Weibull, W., "A Statistical Theory of the Strength of Materials," *Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar*, V. 1939, No. 151.

101. Davidge, R. W., and Green, T. J., "The strength of two-phase ceramic/glass materials," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, V. 3, No. 6, 1968, pp. 629–634.
102. Hsueh, C.-H., and Becher, P. F., "Residual thermal stresses in ceramic composites. Part I: with ellipsoidal inclusions," *Materials Science and Engineering: A*, V. 212, No. 1, 1996, pp. 22–28.
103. SELSING, J., "Internal Stresses in Ceramics," *J American Ceramic Society*, V. 44, No. 8, 1961, p. 419.
104. Evans, A. G., "Microfracture from thermal expansion anisotropy—I. Single phase systems," *Acta Metallurgica*, V. 26, No. 12, 1978, pp. 1845–1853.
105. HOCELLA, M. F., and BROWN, G. E., "Structural Mechanisms of Anomalous Thermal Expansion of Cordierite-Beryl and Other Framework Silicates," *J American Ceramic Society*, V. 69, No. 1, 1986, pp. 13–18.
106. PREDECKI, P., HAAS, J., FABER, J., and HITTERMAN, R. L., "Structural Aspects of the Lattice Thermal Expansion of Hexagonal Cordierite," *J American Ceramic Society*, V. 70, No. 3, 1987, pp. 175–182.

107. Claussen, N., "Umwandlungsverstärkte Keramische Werkstoffe," *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, V. 13, No. 4, 1982, pp. 138–147.
108. Kirchhoff, G., Pompe, W., and Bahr, H.-A., "Structure dependence of thermally induced microcracking in porcelain studied by acoustic emission," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, V. 17, No. 10, 1982, pp. 2809–2816.
109. Knoblauch, V., Schneider, G. A., Schneider, G., and Böder, H., "Evaluation of the thermal shock behaviour of tape cast ceramic substrates by means of lamp irradiation," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 20, No. 1, 2000, pp. 57–66.
110. Göldner, H., "Lehrbuch höhere Festigkeitslehre," 3., durchges. Aufl., Fachbuchverlag, Leipzig, 1992, 355 pp.
111. Timoshenko, S. P., and Goodier, J. N., eds., "Theory of elasticity," 3. ed., McGraw-Hill, New York, 1987, 567 pp.
112. Schneider, G. A., and Petzow, G., "Thermal Shock Testing of Ceramics—A New Testing Method // Thermal Shock Testing of Ceramics-A New Testing Method," *J American Ceramic Society*, V. 74, No. 1, 1991, pp. 98–102.

113. Zöllner, D., "Grain Growth," *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, S. Hashmi, ed., Elsevier, Amsterdam, 2016.
114. Anderson, M.P., Srolovitz, D.J., Grest, G.S., and Sahni, P.S., "Computer simulation of grain growth—I. Kinetics," *Acta Metallurgica*, V. 32, No. 5, 1984, pp. 783–791.
115. Atkinson, H. V., "Overview no. 65," *Acta Metallurgica*, V. 36, No. 3, 1988, pp. 469–491.
116. Kang, S.-J. L., "Sintering," 2005.
117. BROOK, R. J., "Controlled Grain Growth," *Treatise on Materials Science & Technologie*, V. 9, 1976, pp. 331–364.
118. Karato, S., "Grain growth kinetics in olivine aggregates," *Tectonophysics*, V. 168, No. 4, 1989, pp. 255–273.
119. Bea S. Ik, and Baik S., "Critical Concentration of MgO for the Prevention of Abnormal Grain Growth in Alumina," *J American Ceramic Society*, V. 1994, No. 77, 1994, pp. 2499–2504.
120. Ohuchi, T., and Nakamura, M., "Grain growth in the forsterite–diopside system," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, V. 160, No. 1, 2007, pp. 1–21.

121. Dong, X., Sun, C., Yang, H., Yang, L., and Zhang, S., "Influence of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> addition on crystal structure and microwave properties of Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> ceramic system," *J Mater Sci: Mater Electron*, V. 29, No. 20, 2018, pp. 17967–17973.
122. ASTM F 2094 - 03a, 2003, *Specification for Silicon Nitride Bearing Balls*, ASTM International, West Conshohocken, PA, V. 21.100.01, ASTM F 2094 - 03a.
123. Deutsches Institut für Normung e.V., DIN 51105, 2010, *Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Bestimmung der Doppelring-Biegefestigkeit*, V. 81.060.30, DIN 51105.
124. Schmitt, W. R., Blank, K., and Schoenbrunn, G., "Experimentelle Spannungsanalyse zum Doppelringverfahren," *internat. ceramics & glass magazine*, No. 116, 1983, pp. 397–405.
125. Magerl, F., Schneider, G. A., and Petzow, G., "Thermal Fatigue and Subcritical Crack Growth in Ceramics," pp. 407–418.
126. ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R., and MARSHALL, D. B., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct

- Crack Measurements," *J American Ceramic Society*, V. 64, No. 9, 1981, pp. 533–538.
127. Han, L., van Nong, N., Le Hung, T., Holgate, T., Pryds, N., Ohtaki, M., and Linderoth, S., "The influence of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases on the thermoelectric properties of Al-doped ZnO," *Journal of Alloys and Compounds*, V. 555, 2013, pp. 291–296.
128. Kim, K. H., Shim, S. H., Shim, K. B., Niihara, K., and Hojo, J., "Microstructural and Thermoelectric Characteristics of Zinc Oxide-Based Thermoelectric Materials Fabricated Using a Spark Plasma Sintering Process," *J American Ceramic Society*, V. 88, No. 3, 2005, pp. 628–632.
129. Pathak, N., Gupta, S. K., Sanyal, K., Kumar, M., Kadam, R. M., and Natarajan, V., "Photoluminescence and EPR studies on Fe<sup>3+</sup> doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: an evidence for local site swapping of Fe<sup>3+</sup> and formation of inverse and normal phase," *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, V. 43, No. 24, 2014, pp. 9313–9323.
130. Handwerker, C. A., Morris, P. A., and Coble, R. L., "Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J American Ceramic Society*, V. 72, No. 1, 1989, pp. 130–136.

131. KAYSSER, W. A., SPRISLER, M., Handwerker, C. A., and BLENDALL, J. E., "Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina," *J American Ceramic Society*, V. 70, No. 5, 1987, pp. 339–343.
132. Powers, J. D., and Glaeser, A. M., "Grain Boundary Migration in Ceramics," *Interface Science*, V. 6, ½, 1998, pp. 23–39.
133. Koh, Y.-H., Knapp, A., Halloran, J. W., Kim, H.-W., and Kim, H.-E., "Co-Firing of Spatially Varying Dielectric Ca-Mg-Silicate and Bi-Ba-Nd-Titanate Composite," *J American Ceramic Society*, V. 88, No. 10, 2005, pp. 2690–2695.
134. Evans, A. G., "The role of inclusions in the fracture of ceramic materials," *J Mater Sci*, V. 9, No. 7, 1974, pp. 1145–1152.
135. Wang, L., Qi, Q., Wu, H., Zhang, H., Yin, J., Yang, Y., Huang, J., Yang, X., Liu, X., and Huang, Z., "Stress distribution around Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and its effect on interface status and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics," *J Am Ceram Soc*, V. 101, No. 2, 2018, pp. 856–864.
136. Fett, T., "Stress Intensity Factors - T-Stresses - Weight Functions," Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2008, IKM IKM-051, Karlsruhe, 2009, 98 pp.

137. Fischer, H., Hemelik, M., Telle, R., and Marx, R., "Influence of annealing temperature on the strength of dental glass ceramic materials," *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, V. 21, No. 7, 2005, pp. 671–677.
138. Matsudaira, T., Matsumura, Y., Kitaoka, S., and Awaji, H., "Effect of microstructure on the fatigue behavior of aluminum titanate ceramics," *J Mater Sci*, V. 44, No. 6, 2009, pp. 1622–1632.
139. Tokuda, T., Wang, R. G., Kido, M., and Katayama, G., "Measuring Residual Stress with the Indentation Method in Structural Ceramics," *KEM*, 297-300, 2005, pp. 515–520.
140. Tavangarian, F., and Li, G., "Crack-healing in spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ceramic," *Materials Science and Engineering: A*, V. 641, 2015, pp. 201–209.
141. GUPTA, T. K., "Crack Healing in Thermally Shocked MgO," Ancestors Unlimited, Jonesboro Ga. (P.O. Box 1507 Jonesboro 30236), 1975, 260 pp.
142. GUPTA, T. K., "Crack Healing and Strengthening of Thermally Shocked Alumina," *J American Ceramic Society*, V. 59, 5-6, 1976, pp. 259–262.

143. LANGE, F. F., and RADFORD, K. C., "Healing of Surface Cracks in Polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J American Ceramic Society*, V. 53, No. 7, 1970, pp. 420–421.
144. Sglavo, V. M., and Green, D. J., "Indentation Determination of Fatigue Limits in Silicate Glasses," *J Am Ceram Soc*, V. 82, No. 5, 1999, pp. 1269–1274.
145. Aza, A. H. de, Chevalier, J., Fantozzi, G., Schehl, M., and Torrecillas, R., "Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses," *Biomaterials*, V. 23, No. 3, 2002, pp. 937–945.
146. Horibe, S., and Hirahara, R., "Cyclic fatigue of ceramic materials: Influence of crack path and fatigue mechanisms," *Acta Metallurgica et Materialia*, V. 39, No. 6, 1991, pp. 1309–1317.
147. Horibe, S., and Choi, G., "Cyclic fatigue in ceramics; Mechanisms and effects of microstructure and environment," V. 1993, 1993, pp. 929–935.
148. Guiu, F., Reece, M. J., and Vaughan, D. A. J., "Cyclic fatigue of ceramics," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, V. 26, No. 12, 1991, pp. 3275–3286.

149. Urashima, K., Tajima, Y., and Watanabe, M., "R-Curve and Fatigue Behavior of Gas Pressure Sintered Silicon Nitride," *Fracture Mechanics of Ceramics*, R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, D. MUNZ, M. Sakai, and V. Y. Shevchenko, eds., Springer US, Boston, MA, 1992, pp. 235–249.
150. Jakus, K., Ritter, J. E., and Schwillinski, R. H., "Viscous Glass Crack Bridging Forces in a Sintered Glassy Alumina at Elevated Temperatures," *J Am Ceram Soc*, V. 76, No. 1, 1993, pp. 33–38.
151. Flinn, B. D., Rühle, M., and Evans, A. G., "Toughening in composites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced with Al," *Acta Metallurgica*, V. 37, No. 11, 1989, pp. 3001–3006.
152. Pezzotti, G., and Sbaizero, O., "Residual and bridging microstress fields in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al interpenetrating network composite evaluated by fluorescence spectroscopy," *Materials Science and Engineering: A*, V. 303, 1-2, 2001, pp. 267–272.
153. Kalantar, M., and Fantozzi, G., "Thermo-mechanical properties of ceramics: Resistance to initiation and propagation of crack in high temperature," *Materials Science and Engineering: A*, V. 472, 1-2, 2008, pp. 273–280.
154. Pelleg, J., "Creep in Ceramics," Springer International Publishing, Cham, 2017, 448 pp.

155. Zener, C. M., and Siegel, S., "Elasticity and Anelasticity of Metals," *J. Phys. Chem.*, V. 53, No. 9, 1949, p. 1468.
156. Chang, R., "High temperature creep and anelastic phenomena in polycrystalline refractory oxides," *Journal of Nuclear Materials*, V. 1, No. 2, 1959, pp. 174–181.
157. Lee, W. E., and Moore, R. E., "Evolution of in Situ Refractories in the 20<sup>th</sup> Century," *J Am Ceram Soc*, V. 81, No. 6, 1998, pp. 1385–1410.
158. Oliveira, M., and Ferreira, J.M.F., "Structural and mechanical characterisation of MgO-, CaO- and BaO-doped aluminosilicate ceramics," *Materials Science and Engineering: A*, V. 344, 1-2, 2003, pp. 35–44.
159. Lube, T., and Dusza, J., "A silicon nitride reference material—A testing program of ESIS TC6," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 27, 2-3, 2007, pp. 1203–1209.
160. LANGE, F. F., "High-Temperature Strength Behavior of Hot-Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Evidence for Subcritical Crack Growth," *J Am Ceram Soc*, V. 57, No. 2, 1974, pp. 84–87.
161. Dai, J., Li, J., Chen, Y., and Yang, L., "Effect of the residual phases in  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seed on the mechanical properties of self-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 23, No. 9, 2003, pp. 1543–1547.

162. With, G. de, "Fracture of translucent alumina: temperature dependence and influence of CaO dope," *J Mater Sci*, V. 19, No. 7, 1984, pp. 2195–2202.
163. Dagleish, B. J., Fakhr, A., Pratt, P. L., and Rawlings, R. D., "The temperature dependence of the fracture toughness and acoustic emission of polycrystalline alumina," *J Mater Sci*, V. 14, No. 11, 1979, pp. 2605–2615.