

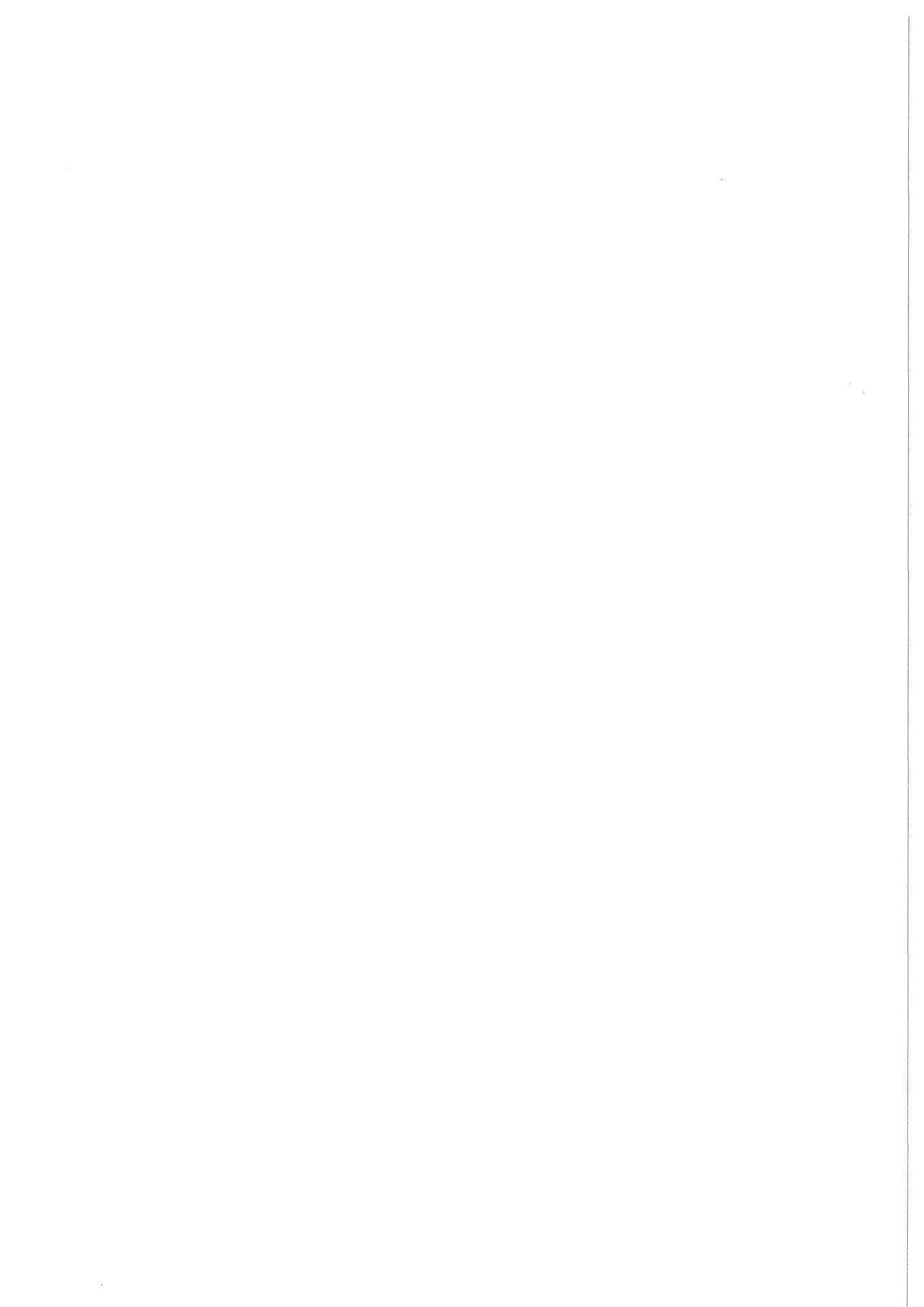


KfK 4469
Oktober 1988

Zur Thermoschockfestigkeit mehrphasiger Werkstoffe

U. Jauch
Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4469

Zur Thermoschockfestigkeit mehrphasiger Werkstoffe*

Uwe Jauch

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Im Gegensatz zu Metallen zeigen keramische Werkstoffe kein tolerantes Verhalten im veränderlichen Temperaturfeld. Dies bedeutet, daß ein Thermoschock beim Abschrecken von bestimmten Temperaturen zum Versagen des Materials führt. Der Zerstörungsgrad hängt von der Art des Temperaturfeldes und anderen Zustands- bzw. Randbedingungen ab. Die Temperaturdifferenz, bei der Versagen auftritt, entspricht einer Proportionalität der Art:

$$\Delta T_{\max} \approx \frac{R_m \cdot \lambda}{\alpha \cdot E}$$

(R_m = Bruchfestigkeit; λ = Wärmeleitfähigkeit; α = thermischer Ausdehnungskoeffizient; E = Elastizitätsmodul)

Die die maximale Temperaturdifferenz beschreibenden Eigenschaftskenngrößen sind abhängig von der Gefügestruktur des Werkstoffes, d.h. es ist mit geeigneten Gleichungen möglich, das eigenschaftsspezifische Verhalten in Abhängigkeit vom Gefüge zu berechnen und so auf theoretischem Weg ein Material zu konzipieren, dessen Thermoschockverhalten nach Belieben variiert werden kann.

Es wurden Untersuchungen an porösen Keramiken sowie an keramischen Materialien mit induzierten metallischen Dispergenten durchgeführt. Der Verlauf der Eigenschaftskenngrößen dieser Verbundwerkstoffe wurde sowohl experimentell als auch mit Hilfe der sogenannten "Modellgleichungen" bestimmt. Auf der Grundlage der berechneten Daten wurde mit verschiedenen theoretischen Ansätzen die Thermoschockfestigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der zweiten Phase berechnet und mit experimentell gewonnenen Ergebnissen verglichen, wobei eine im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung der Werte gefunden wurde.

Thermal shock strength of multiphase materials

Abstract

Ceramic materials show in contrast to metals no tolerant behaviour in a changing temperature field. That means that a thermal shock by quenching from a certain temperature leads to damage of the material. The degree of damage depends on the sort of temperature field and other conditions. The difference in temperature, at which damage occurs is corresponding to a proportionality of the following kind:

$$\Delta T_{\max} \approx \frac{R_m \cdot \lambda}{\alpha \cdot E}$$

(R_m = rupture strength; λ = thermal conductivity; α = coefficient of thermal expansion; E = Young's modulus)

The properties, which describe the maximum temperature difference depend on the structure of the material. That means it is possible to describe the property specific behaviour as a function of the structure. Therefore one is able to conceive theoretically a material with randomly variable thermal shock behaviour.

Investigations were taken out with porous ceramics and ceramics with dispersed metal phases. The influence of the dispersed phase on the material properties was examined experimentally as well as in a theoretical way, using the so called model concept.

On the basis of the calculated data with different theoretical approaches, the thermal shock strength in dependence on the concentration of the dispersed phase was calculated and compared with experimental values. Good agreement was found between theoretical and experimental results.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1 Temperaturwechselfestigkeit und Thermoschockfestigkeit	3
2.1.1 Methoden zur Bestimmung der Temperaturwechselfestigkeit (TWF)	5
2.1.2 Methoden zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit (TSF)	7
2.1.2.1 <u>Abschreckversuche</u>	7
2.1.2.2 <u>Aufschreckversuche</u>	8
2.2 Einflußgrößen auf die Temperaturwechsel- bzw. Thermoschockfestigkeit	9
2.2.1 Der Wärmetransport	10
2.2.2 Temperaturveränderungen im Probenkörper	11
2.2.3 Thermisch induzierte Dehnungen	12
2.2.4 Thermisch induzierte Spannungen und Ribbildung	13
3. Zur Theorie der Thermoschockfestigkeit	15
3.1 Theoretische Bestimmung der Thermoschockfestigkeit einphasiger Materialien	15
3.1.1 Empirisch-rechnerische Methode zur Bestimmung der TSF	15
3.1.2 Berechnung der TSF unter Berücksichtigung der "Theorie der kritischen Spannungen"	18
3.1.3 Berechnung der TSF unter Berücksichtigung des viskoelastischen Verhaltens	26
3.1.4 Berechnung der TSF semitransparenter Materialien	30
3.1.5 Berechnung der TSF unter Berücksichtigung der linearelastischen Bruchmechanik	31
3.1.6 Berechnung der TSF unter Berücksichtigung der Bruchstatistik	35
3.1.7 Bemerkungen zu den Ansätzen der theoretischen Bestimmung der Thermoschockfestigkeit	37
3.2 Bestimmung der Thermoschockfestigkeit mehrphasiger und poröser Werkstoffe	38

3.2.1	Literaturansätze	38
3.2.2	Bestimmung der TSF mehrphasiger Werkstoffe mit dem Grenzwertkonzept	43
3.2.3	Bestimmung der TSF mehrphasiger Werkstoffe mit Hilfe des Modellkonzepts	49
4.	Zur experimentellen Bestimmung der TSF	58
4.1	Experimentelle Methoden	58
4.1.1	Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit über die Laser-Flash-Methode	58
4.1.2	Bestimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens	59
4.1.3	Bestimmung des Elastizitätsmoduls	61
4.1.4	Bestimmung der Bruchfestigkeit	62
4.1.5	Bestimmung der Thermoschockfestigkeit	62
4.2	Probenherstellung	65
4.2.1	Pulvercharakterisierung	66
4.2.1.1	<u>Das Verbundglas VG 98/12</u>	66
4.2.1.2	<u>Antimon (Sb)</u>	68
4.2.1.3	<u>Calciumtitanat (CaTiO₃)</u>	69
4.2.1.4	<u>Titanoxid (TiO₂)</u>	71
4.2.1.5	<u>Palladium (Pd)</u>	72
4.2.2	Herstellung von porösen Glaskörpern	74
4.2.3	Herstellung von Glaskörpern mit metallischen Einlagerungen	76
4.2.4	Herstellung von porösen, kristallinen Keramikkörpern	76
4.2.5	Herstellung von kristallinen Keramikkörpern mit metallischen Einlagerungen	77
4.3	Probencharakterisierung	78
4.3.1	Qualitative Gefügeanalyse	78
4.3.2	Quantitative Gefügeanalyse	86
4.4	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	91
4.4.1	Versuchsergebnisse der Temperaturleitfähigkeitsmessungen	91
4.4.2	Experimentelle Bestimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens	100
4.4.3	Versuchsergebnisse der Elastizitätsmodulmessungen	101

4.4.4	Versuchsergebnisse der Biegebruchfestigkeitsbestimmung	107
4.4.5	Versuchsergebnisse der Thermoschockfestigkeitsmessungen	109
4.4.6	Bestimmung der Abkühlrate	119
5.	Auswertung der experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit	121
6.	Zusammenfassung	131
7.	Literatur	135
	Anhang	143

Nomenklatur

A	= Fläche	m ²
A ₁	= Proportionalitätskonstante	K/s
C	= Geometriefaktor	-
D	= Diffusionskoeffizient	m ² /s
E	= Elastizitätsmodul	Pa
F	= Bruchlast	N
F _D	= Formfaktor	-
F _ζ	= Strahlungsenergieanteil im Wellenlängenbereich < ζ	-
G	= Gleitmodul	Pa
G _E	= Energiefreisetzungsrate	N/m
J	= Besselfunktion	-
K	= Kompressionsmodul	Pa
K _I	= Spannungsintensitätsfaktor	N·m ^{-3/2}
N _{Gr}	= Grashofzahl	-
N _{Pr}	= Prandtlzahl	-
P	= Porosität	-
P'	= Bruchwahrscheinlichkeit	-
Q	= Aktivierungsenergie	
R	= allgemeine Gaskonstante (8,3143 J/molK)	J/molK
R _m	= Bruchfestigkeit	Pa
R _{TS}	= Thermoschockfestigkeit	Pa
T	= Temperatur	K
U	= Energie	J
a	= Aussenradius	m
a'	= halbe Rißlänge	m
b	= bestimmende Größe der Probenkörperform	m
c	= Konzentration	-
c _p	= spezifische Wärme	J/kgK
d	= Durchmesser	m
d ₁	= Entfernung von der Rißspitze	m
d ₂	= durchschnittliche Korngröße	m
g	= Gravitationskonstante	m ² /s
h	= Wärmeübergangskoeffizient	W/m ² K
h _{rel}	= relativer Wärmeübergangskoeffizient = h/λ	m ⁻¹
k	= Boltzmann-Konstante (1,3805·10 ⁻²³ J/K)	J/K

l	= Länge	m
m	= Homogenitätsfaktor	-
r	= Radialkoordinate	m
t	= Zeit	s
x	= Länge der Nebenachse der Rotationsellipsoiden	m
z	= Länge der Rotationsachse der Rotationsellipsoiden	m
α	= linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient	1/K
$\cos^2\alpha$	= Orientierungsfaktor	-
β	= Biotzahl	-
β_n	= Wurzel der Gleichung $\beta_n \cdot J_1(\beta_n) = h_{rel} \cdot a \cdot J_0(\beta_n)$	-
β_v	= Volumenausdehnungskoeffizient	1/K
γ	= Oberflächenenergie	J/m ²
δ	= Beugungswinkel	rad
ε	= Dehnung	-
ε_m	= Absorptionsvermögen im opaken Bereich	-
ϕ	= Wärmestrom	J/s
$\phi_{1,2}$	= Feldeigenschaft der Phase 1, 2	-
η	= Viskosität	Pa s
κ	= Temperaturleitfähigkeit	m ² /s
λ	= Wärmeleitfähigkeit	W/mK
μ_n	= Nullstellen der Besselfunktion Nullter Ordnung	-
ν	= Poissonzahl	-
ρ	= Dichte	Mg/m ³
σ	= Spannung	Pa
τ_T	= Torsionsspannung	Pa
ψ	= Verdrehungswinkel	rad
ζ	= Wellenlänge	m

1. Einleitung

Keramische Materialien repräsentieren diejenigen Werkstoffe, die aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften wie gute Korrosionsbeständigkeit, große Härte und Abriebbeständigkeit, insbesondere aber wegen ihres hohen Schmelzpunktes und der thermodynamischen Stabilität genau den Anforderungen entsprechen, die für eine Anwendung bei hohen Temperaturen erforderlich sind. Sie kommen damit hauptsächlich in Arbeitsgebieten zur Anwendung, in denen Metalle wegen ihres relativ niedrigen Schmelzpunktes keine Einsatzmöglichkeiten mehr bieten können. Die starke Bindung von keramischen Materialien ist aber auch gleichzeitig Ursache für die hohe Sprödigkeit und das damit verbundene intolerante Verhalten im veränderlichen Temperaturfeld. Dies bedeutet, daß ein entsprechender Thermoschock zum Versagen des Materials führt. Der Zerstörungsgrad hängt von der Art des Temperaturfeldes und anderen Zustands- bzw. Randbedingungen ab. Hier liegt die Problematik nahezu aller keramischen Materialien. Eine plastische Verformung wie etwa bei Metallen ist kaum zu beobachten, d.h. Versagen tritt quasi ohne jede Vorwarnung auf. Ein Ziel wissenschaftlicher Untersuchungen sollte daher sein, die Vorgänge in keramischen Werkstoffen bei hohen Temperaturen und plötzlichen Temperaturänderungen besser zu verstehen. Eine sowohl theoretische wie auch experimentelle Verhaltensbeschreibung der Temperaturwechselfestigkeit und deren Einflußgrößen ist notwendig, um keramische Werkstoffe für die späteren, im praktischen Einsatz gestellten Anforderungen optimal entwickeln zu können.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Temperaturdifferenz, bei der Versagen auftritt, einer Proportionalität der Art

$$\Delta T_{\text{krit}} \approx \frac{R_m \cdot \lambda}{\alpha \cdot E} \quad (1.1)$$

entspricht.

(R_m = Bruchfestigkeit; λ = Wärmeleitfähigkeit; α = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient; E = Elastizitätsmodul)

Die die maximale Temperaturdifferenz beschreibenden Eigenschaftskenngrößen eines Werkstoffs können durch Einbringen einer weiteren Phase innerhalb gewisser Grenzen variiert werden; das heißt, durch Kombination von Werkstoffen zu mehrphasigen Verbundwerkstoffen können Materialien ent-

wickelt werden, deren Eigenschaften sich von denen der reinen Phasen wesentlich unterscheiden. Die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes hängen neben den Eigenschaften der reinen Phasen von der Konzentration und der Gefügestruktur ab. Die Bestrebungen der Werkstoffwissenschaften, den Zusammenhang zwischen Gefüge und Eigenschaften zu erklären, finden ihren Niederschlag in Konzepten, die entweder empirisch oder rein physikalisch fundiert sind. Ziel all dieser Konzepte ist die Vorhersagbarkeit von Eigenschaften gewisser Werkstoffe ausschließlich aus quantitativen Gefügeanalysen. Über mathematische Zusammenhänge wird mit diesen Modellen versucht, die Eigenschaften oder wenigstens Eigenschaftsbereiche vorzuberechnen. Die theoretische Abschätzung von Materialeigenschaften und deren Bestätigung ermöglicht nicht nur ein besseres Verständnis der physikalischen Zusammenhänge, sondern ist sehr wohl von praktischem Nutzen für die Herstellung und Weiterentwicklung von Werkstoffen.

Die Frage, ob diese voneinander für die jeweiligen Eigenschaften, nämlich

- thermochemische Eigenschaften (z.B. thermische Ausdehnung, Dampfdruck)
- Feldeigenschaften (z.B. Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit)
- mechanische Eigenschaften (z.B. Festigkeit, Umformverhalten)

verschiedenen Modellgleichungen zu einem komplexen, technischen Eigenschaftskriterium verknüpft werden können, soll im Rahmen dieser Arbeit anhand von Untersuchungen zur Thermoschockfestigkeit spröder Materialien geklärt werden. Die experimentelle Verifizierung dieser Hypothese wird an geeigneten Verbundwerkstoffen durchgeführt, deren Verhalten sowohl theoretisch wie auch im praktischen Versuch bestimmt wird.

2. Grundlagen

2.1 Temperaturwechselfestigkeit und Thermoschockfestigkeit

Da im deutschen Sprachraum Begriffe wie Thermoschockbeständigkeit, Thermoschockverhalten, Temperaturwechselbeständigkeit und Temperaturwechselverhalten sehr undifferenziert gebraucht werden, soll an dieser Stelle eine Nomenklatur der Begriffe erstellt werden.

Zunächst sind die Bezeichnungen "-verhalten" und "-beständigkeit" durch "-festigkeit" zu ersetzen. Denn bei Thermoschock- bzw. Temperaturwechselbeständigkeitsuntersuchungen wird nichts anderes als die Festigkeit bzw. die Festigkeitsveränderung eines Materials untersucht, welches sich in einem veränderlichen Temperaturfeld befindet. Daraus ergeben sich folgende Definitionen:

- **Temperaturwechselfestigkeit:** Festigkeit bzw. Festigkeitsveränderung, die ein Prüfkörper erfährt, der zyklischen Temperaturveränderungen unterworfen wird.

Hierbei wird das Ergebnis natürlich stark von der gewählten Anzahl der Zyklen und der Temperaturdifferenz beeinflusst. Das Maß für die Temperaturwechselfestigkeit ist der Festigkeitsverlust nach einer bestimmten Anzahl von Zyklen. Häufig findet man aber auch eine Bestimmung des Gewichtsverlustes, die nach einer vorgegebenen Anzahl von Zyklen durchgeführt wird, während andere Autoren die Anzahl der Zyklen als Maß für die Temperaturwechselfestigkeit ansehen, bei der Zerstörung, Ribbildung oder aber ein vorgegebener Gewichtsverlust auftritt. In jedem Fall jedoch wird die Festigkeit des Prüfkörpers maßgeblich vermindert.

- **Thermoschockfestigkeit:** Thermoschockfestigkeit ist der Spannungswert, dem ein Körper gegebener Form und Abmessungen widersteht, ohne daß Brucherscheinungen, hervorgerufen durch eine einmalige, plötzliche und schroffe Temperaturveränderung, auftreten. Die Bestimmung der Thermoschockfestigkeit erfolgt entweder durch die Untersuchung der Festigkeit abgeschreckter Probe in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz, oder aber, durch Bestimmung einer kritischen, gerade zur Reißbildung* führenden Temperaturdifferenz und anschließender Berechnung des zugehörigen Spannungswerts.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Thermoschockversuche durchgeführt, wobei die zylindrischen Prüfkörper von hohen Temperaturen sehr schnell Raumtemperatur abgekühlt werden. Gemessen wurde die kritische Temperaturdifferenz, die zugehörigen Spannungswerte wurden berechnet.

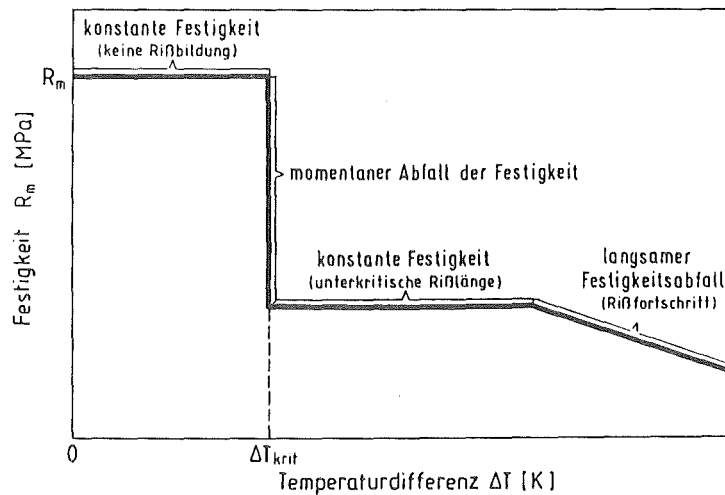


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Festigkeitsverhaltens in Abhängigkeit vom Thermoschock [1].

Von den vielen Methoden und Variationen von Meßmethoden zur Bestimmung von Temperaturwechsel- und Thermoschockfestigkeit, die in der Fachwelt angewandt werden, sollen im folgenden einige der gebräuchlichsten Methoden vorgestellt werden.

* Reißbildung liegt dann vor, wenn ein Riß durch lichtoptische Untersuchung eindeutig detektiert werden kann.

2.1.1 Methoden zur Bestimmung der Temperaturwechselfestigkeit (TWF)

Die Prüfverfahren zur Bestimmung der TWF sehen in der Regel eine Abkühlung durch Luft vor. Abschrecken in Flüssigkeiten ist wegen des dort herrschenden, im Vergleich zur Luftabschreckung guten Wärmeübergangs nicht sehr verbreitet, da der Versagensfall sehr viel schneller eintritt und deshalb nur niedrige Probertemperaturen erreicht werden können.

In Deutschland wird die TWF nach dem normierten Verfahren DIN 51068 [2] gemessen, das sowohl Luft- als auch Wasserabkühlung vorsieht. Dieses Verfahren ist damit direkt mit einem französischen Prüfverfahren [3] zu vergleichen, das ebenfalls die Luft- oder Wasserabschreckung von Temperaturen zwischen 1223 K und 1673 K auf 293 K (Raumtemperatur) vorschreibt. Zur Schadensermittlung werden insgesamt sieben Variationen zugelassen. Die Analyse der TWF erfolgt optisch, durch die Bestimmung der Gasdurchlässigkeit bzw. der Festigkeit und nach der Ultraschallmethode (Laufzeitmessungen).

Die russische Norm [4] dagegen sieht ausschließlich das Abschrecken in Wasser vor. Die ganzen Normalsteine werden von 1623 K in Wasser abgekühlt. Maß für die TWF ist diejenige Anzahl von Abschreckungen, bei der der Prüfkörper 20 % seines ursprünglichen Gesamtgewichts verloren hat. Zusätzlich wird nach jeder Abschreckung eine visuelle Prüfung der Normalsteine auf Risse durchgeführt. Die visuelle Prüfung des Materials erfolgt auch nach einem belgischen Verfahren [5]. Hier wird ein prismatischer Körper von 1223 K in Wasser abgeschreckt und anschließend beurteilt. In den Niederlanden wird ein zylindrischer Körper von 1223 K in Wasser abgekühlt. Diese Vorgehensweise entspricht der nicht mehr gültigen DIN 1068 [6].

Sogenannte Kleinprismen werden bei dem britischen Normverfahren [7] benutzt. Die 1273 K heißen Proben werden 10 min. lang mit ihrer Basisfläche auf einen Steinfußboden gelegt und dort durch unbewegte Luft abgekühlt. Anschließend werden die Proben wieder in den heißen Ofen eingebracht. Die Anzahl der überstandenen Temperaturwechsel wird hier als Maß für die TWF benutzt.

Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang das amerikanische Prüfverfahren, der Planel-Spalling-Test. Die Unterschiede im Materialver-

halten einzelner Feuerfeststeine werden hier besonders berücksichtigt, womit sich diese Methode durch Praxisnähe auszeichnet [8,9,10,11,12]. Die Tests zur Bestimmung der TWF werden an Versuchswänden durchgeführt. Diese werden nach besonderer Vorschrift aufgeheizt und anschließend durch Anblasen mit kühler Luft bzw. einem Luft-Wassergemisch abgekühlt. Wie bei anderen Prüfverfahren ist auch hier der Gewichtsverlust der Steine nach erfolgter Abkühlung Maß für die TWF. Um den Einfluß des Nachbrandes während des praktischen Einsatzes möglichst genau zu erfassen, werden die Materialien einem wesentlich längeren Vorbrand im Vergleich zu den sonst üblichen Zeiten ausgesetzt. Dadurch soll eine möglicherweise während des Einsatzes vonstattengehende Veränderung des Gefüges miterfaßt werden.

Ein ebenfalls in den USA entwickeltes Verfahren ist der sogenannte "Ribbon-Test" [13,14,15]. Hier wird ein quaderförmiger Probenkörper auf einer Seite mit einem Gasbrenner auf ca. 1300 K aufgeheizt und anschließend durch Anblasen mit kalter Luft auf 420 - 470 K abgekühlt. Die Aufheiz- bzw. Abkühldauer beträgt jeweils 15 Min. Die Anzahl der Zyklen kann zwischen 5 und 36 variiert werden. Als Maß für die TWF wird in den zitierten Arbeiten die Festigkeitsverminderung vorgeschlagen.

Die "Österreichische Methode" [16] arbeitet ebenfalls mit Luftabkühlung. Probenkörper mit normalem Feuerfeststeinformat werden von 1223 K mittels Preßluft aus 150 mm Entfernung abgeschreckt. Während des Abkühlvorgangs liegt der Stein flach auf einer 10 mm starken Eisenplatte.

Eine Variation der "Österreichischen Methode" stellt das "Radentheilverfahren" dar. Hier werden die Steine im Ofen mit Hilfe einer wassergekühlten Preßluftlanze abgeschreckt. Die untere Abschrecktemperatur hängt bei dieser Methode von der Ofentemperatur und dem Abstand zwischen Probe und Lanze ab. D. h. die untere Abschrecktemperatur kann auch weit über der Raumtemperatur liegen.

Lindner et al. [17] beschreiben ein Verfahren, in dem die Probenkörper zunächst in einen auf 1223 K aufgeheizten Ofen eingesetzt werden, wobei sich das Material auf zwei parallelen Unterlagen im Abstand von 80 mm befindet, um eine allseitige Erwärmung zu gewährleisten. Nach einer Verweilzeit von 75 Min. werden die Proben auf zwei im Abstand von 130 mm befindliche Eisenbahnschienen gelegt und an ruhender Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ein anderer Versuchsaufbau besteht aus einem Haubenofen und einem Ringdüsengebläse, die fest miteinander verbunden sind [18,19]. Diese Apparatur wird schnell über einer feststehenden zylindrischen Probe, deren Stirnflächen wärmeisoliert sind, verfahren, wobei die Probe periodisch aufgeheizt bzw. abgekühlt wird. Die Anzahl der Zyklen liegt zwischen 1 und 100.

Nakayama und Ishizuka [20] schlagen ein Verfahren vor, bei dem die Proben derart in die Öffnung eines Ofens gesteckt werden, daß sie mit dem Wandmaterial abschließen und quasi selbst als Wandmaterial fungieren. Nach einer Verweildauer von 15 Min. im 1473 K heißen Ofen wird die erhitzte Seite der Probenkörper für 3 Min. in fließendes Wasser eingetaucht. Nach einer anschließenden Trocknungszeit von 12 Min. werden die Proben wieder in den Ofen gesteckt. Abgeplatzte Teilchen werden nach dem Zyklus gesammelt, getrocknet und gewogen.

Eine Methode, bei der die Proben ebenfalls in die Öffnung eines Ofens gesteckt werden, beschreibt Mohr [21]. Die Steine werden solange im Ofen belassen bis sichtbare Risse an der Außenseite auftreten.

Neben diesen Methoden sind in der einschlägigen Literatur noch eine ganze Anzahl von Verfahren zur Bestimmung der TWF zu finden, die sich alle in ihren Konzepten sehr ähnlich sind. Die meisten Methoden können auch zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit benutzt werden, sofern die Temperaturdifferenz zwischen Ausgangs- und Endtemperatur ausreichend groß gewählt wird. Daher stellen die im nächsten Abschnitt aufgeführten Verfahren zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit im wesentlichen nur eine Ergänzung zu den hier schon vorgestellten Methoden dar.

2.1.2 Methoden zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit

2.1.2.1 Abschreckversuche

Bei den meisten Thermoschockexperimenten werden die Materialien von hohen Temperaturen abgeschreckt.

Bock [22] beschreibt einen Versuchsaufbau, bei dem die Prüfkörper ($l = 120 \text{ mm}$, $\varnothing = 10 \text{ mm}$) auf freistehenden Schamottestützen jeweils auf 673, 1073

und 1473 K erhitzt werden. Nach einer Haltezeit von 30 Min. werden sie mit einer erwärmten Tiegelzange aus dem Ofen genommen und in einem Abkühlbehälter abgeschreckt. Die Thermoschockfestigkeit ergibt sich anschließend aus der prozentualen Veränderung der Biegefestigkeit gegenüber dem nichtbeanspruchten Material.

Die kritische Temperaturdifferenz ΔT_{krit} bis zum Auftreten des ersten Risses wird von Beauvy [23] bestimmt. Pellets aus Borkarbid werden 15 Min. lang in einem Ofen bei vorgegebener Temperatur gehalten und anschließend in einen Wasserbehälter (Raumtemperatur) eingetaucht. Die Temperaturdifferenz wird solange erhöht bis Rißbildung auftritt.

Die Abschreckversuche in Wasser bei Raumtemperatur stellen die am häufigsten angewandte Testmethode zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit dar [24-37]. Andere aufgeführte Abschreckmedien sind:

- destilliertes Wasser [38]
- Eiswasser [39,40]
- kochendes Wasser [29,38]
- Silikonöl [24,41-44]
- flüssiges Metall [28,45,46]
- Salzbad [44]
- flüssiger Stickstoff [44].

Eine weitere Methode stellt das Abschrecken im Wirbelbett dar. Unter einem Wirbelbett versteht man eine Säule, in der granuliert Teilchen durch einen Gasstrom aufgewirbelt und dispergiert werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Variationsmöglichkeit des Wärmeübergangskoeffizienten. Dieses Verfahren wird u.a. von Glenney und Royston [47], Glenney et al. [48] und Nihara et al. [49] beschrieben.

2.1.2.2 Aufschreckversuche

Aufschreckversuche stellen nur einen kleinen Teilabschnitt der Thermoschockexperimente dar. Die erforderlichen Temperaturdifferenzen innerhalb des Probenmaterials, die notwendig sind, um Spannungen aufzubauen, die die Bruchfestigkeit des Materials überschreiten und damit zum Versagen führen,

sind so groß, daß durch schnelles Aufheizen induzierte Spannungen nur für wenige Anwendungen in Betracht gezogen werden müssen.

Speziell für Schieberplatten an Hochöfen wurde von Elstner et al. [50] der sogenannte "Peeling-Test" entwickelt. Hier wird die Plattenoberfläche von der normalen Arbeitstemperatur (800 - 1100 K) mit Hilfe eines Autogenschweißbrenners im Abstand von 50 mm 15 s. lang erhitzt, wobei Plattentemperaturen um 1800 K erreicht werden. Die dabei auftretenden Spannungen führen zum Abplatzen von schalenförmigen Teilchen. Die Beurteilung der Thermoschockfestigkeit beruht auf der visuellen Prüfung der Oberfläche; der Zerstörungsgrad wird nicht mitberücksichtigt.

King und Webb [51] beschreiben ein Verfahren, bei dem Glaskugeln von 77 K (flüssiger Stickstoff) in flüssiges Zinn bei 1000 K eingetaucht werden. Maß für die Thermoschockfestigkeit ist die Zeit vom Eintauchen in das Zinnbad bis zum Bruch (Schallemissionsanalyse). Weitere Aufheizversuche, wie sie von verschiedenen Autoren [30,47,50-55] beschrieben werden, sind ähnlich den schon vorgestellten Methoden und sollen hier nicht näher betrachtet werden.

2.2 Einflußgrößen auf die Temperaturwechsel- bzw. Thermoschockfestigkeit

Um das Festigkeitsverhalten eines einem veränderlichen Temperaturfeld ausgesetzten Materials beurteilen zu können, müssen einige wesentliche Zusammenhänge bekannt sein:

- Die Temperaturdifferenz im Probenkörper wird durch seine Temperaturleitfähigkeit sowie den Wärmeübergang zwischen dem Material und dem Abkühl- (Aufheiz-) Medium bestimmt.
- Der Spannungsverlauf im Probenkörper wird durch die auftretende Temperaturdifferenz zwischen Probenmitte und Randbereich, das thermische Ausdehnungsverhalten und die elastisch-plastischen Eigenschaften sowie durch die Form und Geometrie des Probenkörpers beeinflusst.

Damit sind zur Beschreibung der Problematik die Gebiete des Wärmetransports, der Thermoelastizität und der Bruchmechanik notwendig.

Im folgenden wird nun die Rolle einzelner Einflußgrößen auf die Temperaturwechsel- bzw. Thermoschockfestigkeit etwas näher dargestellt [56].

2.2.1 Der Wärmetransport

Zunächst wird davon ausgegangen, daß ein mechanisch nicht beanspruchter Körper bei konstanter Temperatur keinerlei thermisch induzierte Spannungen aufweist. Solche Spannungen treten erst dann auf, wenn die Umgebungstemperatur verändert wird oder eine inhomogene Temperaturverteilung im System vorliegt. Solche Temperaturveränderungen können durch plötzliches Auf- oder Abheizen zustande kommen, wobei der Wärmetransport durch Konvektion, Strahlung, Wärmeleitung oder durch die Kombination der drei Mechanismen vonstatten geht.

Unter dem Wärmeübergang versteht man den Wärmeaustausch zwischen einem festen Körper und einem ihn umgebenden Medium. Für den Wärmestrom ϕ zwischen einem Flächenelement dA der Grenzfläche gilt dann:

$$d\phi = h \cdot dA \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

mit

$$\Delta T = T_{\text{Körper}} - T_{\text{Medium}}$$

$$h = \text{Wärmeübergangszahl (Proportionalitätsfaktor)}$$

Die Bestimmung von h auf rechnerischem Weg wird in [57] für die Abschreckung eines zylindrischen Körpers in Silikonöl und Wasser beschrieben. Es gilt:

$$h = 0,53 (N_{\text{Gr}} \cdot N_{\text{Pr}})^{1/4} (\lambda_f/d) \quad (2.2)$$

$$N_{\text{Gr}} = g \cdot \beta_v (T_0 - T_f) \cdot d^3 / \eta_f^2 \quad (2.3)$$

mit

N_{Gr}	= Grashofzahl
N_{Pr}	= Prandtlzahl
λ_f	= Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit
d	= Zylinderdurchmesser
g	= Gravitationskonstante
β_v	= Volumenausdehnungskoeffizient
T_0	= Anfangstemperatur des Körpers
T_f	= Temperatur der Flüssigkeit
η_f	= Viskosität der Flüssigkeit

Für flüssige Metalle gilt:

$$h = 0,53 (N_{Gr} \cdot N_{Pr}^2)^{1/4} (\lambda_f/d) \quad (2.4)$$

Da h eine Funktion der Temperatur ist, muß der aktuelle Wert von $(T_0 - T_f)$ entweder experimentell oder durch sukzessive Approximation bestimmt werden. In der Praxis wird meist ein mittlerer Wärmeübergangskoeffizient angegeben.

Der Wärmeübergangskoeffizient ist von der Anströmgeschwindigkeit des Kühlmediums, der Mediumtemperatur und -konsistenz, der Temperatur des Prüfkörpers sowie seiner Körpergeometrie und Oberflächenbeschaffenheit abhängig und ist mithin keine materialspezifische Größe. Diesen Sachverhalt bestätigten Becher et al. [58] durch entsprechende Versuche. Der Einfluß der Badtemperatur wurde ebenfalls von Becher et al. [59] und Singh et al. [60] untersucht. Sie weisen auch auf den Einfluß von Siedeeffekten hin, die beim Eintauchen von Proben in eine Flüssigkeit auftreten können.

2.2.2 Temperaturveränderungen im Probenkörper

Als direkte Folge des Wärmetransports findet im Material eine Temperaturveränderung und/oder eine Veränderung der Temperaturverteilung statt. Wie stark und in welchem zeitlichen Verlauf sich diese Veränderungen auswirken, hängt von mehreren Bedingungen ab. Unter Berücksichtigung des Wärmeübergangs zwischen Umgebung und Probenkörper sowie dem vorherrschenden Wärmetransportmechanismus wird die Temperaturveränderung in der Probe hauptsächlich von folgenden Größen beeinflusst:

- Wärmeleitfähigkeit
- spezifischer Wärme
- Dichte
- Emission und Reflexion
- Absorption

Die Temperaturverteilung sowie die Temperaturveränderung kann nun unter Kenntnis des Wärmeübergangs, sowie der zur Beschreibung des Temperaturverlaufs notwendigen Eigenschaftskenngrößen berechnet werden. Von Carslaw und Jaeger [61] wurde eine analytische Berechnung durchgeführt. Es ist aber, zumindest für geometrisch komplizierter aufgebaute Körper mit möglicherweise inhomogener Temperaturverteilung zweckmäßiger, numerische Methoden anzuwenden, die z.B. auf der Methode der finiten Elemente aufgebaut sein können. Grundsätzlich müssen allerdings die Ergebnisse solcher theoretischer Berechnungen durch geeignete Versuche verifiziert werden.

2.2.3 Thermisch induzierte Dehnungen

Ein Temperaturwechsel hat in der Regel eine Veränderung der Abmessungen des Probenkörpers (Ausdehnung ↔ Schrumpfung) zur Folge. Wie stark etwa eine Ausdehnung in irgendeinem beliebigem Volumenelement dV im Material ist, hängt von der Temperaturveränderung in genau diesem Volumenelement dV und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials ab. Die Dehnung (oder Schrumpfung) ist berechenbar durch das Produkt des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit der auftretenden Temperaturdifferenz:

$$\varepsilon = \alpha \cdot \Delta T \quad (2.5)$$

ε = Dehnung (Schrumpfung)

α = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

Das thermische Ausdehnungsverhalten ist gerade diejenige Materialeigenschaftskenngröße, die für den Aufbau von thermischen Spannungen und damit letztendlich für das Versagen verantwortlich ist. Sowohl für die Konstruktion wie auch für eine Versagensanalyse ist eine exakte Bestimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens sowie die Kenntnis um sein möglicherweise anisotropes Verhalten zwingend erforderlich.

2.2.4 Thermisch induzierte Spannungen und Ribbildung

Wird die thermische Ausdehnung, sei es durch äußere oder innere Kräfte behindert, so entstehen Spannungen. Innere Kräfte gegen die räumliche Ausdehnung treten dann auf, wenn die Temperaturverteilung in einem Körper nicht homogen ist und/oder ein polykristalliner Körper mit anisotropen Kristalliten bzw. ein mehrphasiger Verbundwerkstoff mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen vorliegt.

Die mechanischen Eigenschaften, die den Aufbau von thermisch induzierten Spannungen verantwortlich bewirken, sind:

- der Elastizitätsmodul
- die Querkontraktion

Im Falle eines Thermoschocks erreicht die aufgebaute Spannung genau zu dem Zeitpunkt t_0 ihr Maximum, an dem auch der Temperaturgradient innerhalb eines Körpers maximal wird. Insbesondere für Gläser sind, je nach Temperaturbereich, in dem die Temperaturveränderung (Abkühlung) stattfindet, drei Fälle zu unterscheiden:

1. Der maximale Temperaturgradient wird im plastisch verformbaren Zustand erreicht.

Dies führt dazu, daß ein spannungsfreies Abkühlen bis zu dem Zeitpunkt möglich ist, an dem der Körper an der Außenseite seine Endtemperatur erreicht. Mit Erreichen der Endtemperatur an der Außenseite werden im Körper Spannungen aufgebaut, und zwar im äußeren Bereich Druckspannungen und im inneren Bereich Zugspannungen.

2. Der maximale Temperaturgradient wird nicht vollständig im plastisch verformbaren Bereich erreicht.

Das heißt, der maximale Temperaturgradient wird erst dann erreicht, wenn sich der Körper bereits im festen, elastischen Zustand befindet. Dies führt zum Aufbau von Zugspannungen im Außenbereich und Druckspannungen im Inneren des Körpers. Nach Erreichen der Endtemperatur an der Außenwand werden diese induzierten Spannungen wieder abgebaut und entgegengesetzt Spannungen in den entsprechenden Bereichen aufge-

baut, so daß bei völligem Temperatenausgleich der Außenbereich unter Druckspannung und der Innenbereich unter Zugspannung steht.

3. Der Temperaturgradient bildet sich im festen Bereich aus.

Sobald ein Körper abgekühlt wird, werden Spannungen induziert. Bis zum Erreichen des maximalen Temperaturgradienten werden außen Zugspannungen und innen Druckspannungen aufgebaut, die nach Überschreiten von ΔT_{\max} wieder abgebaut werden.

Dieser dritte Punkt ist derjenige, der für die vorliegende Arbeit von Relevanz ist. Der Spannungsverlauf innerhalb einer zylindrischen Probe bei ΔT_{\max} ist für diesen Fall in Abb. 2.2 dargestellt, und zwar zu dem Zeitpunkt, bei dem gerade der Temperaturgradient zwischen Zylindermitte und Zylinderaußenwand maximal wird.

Übersteigt die induzierte Spannung im Körper den Festigkeitswert des betreffenden Materials, so führt dies zur Rißentstehung. Die durch den Thermoschock zugeführte Energie wird durch die Bildung neuer Oberflächen abgebaut.

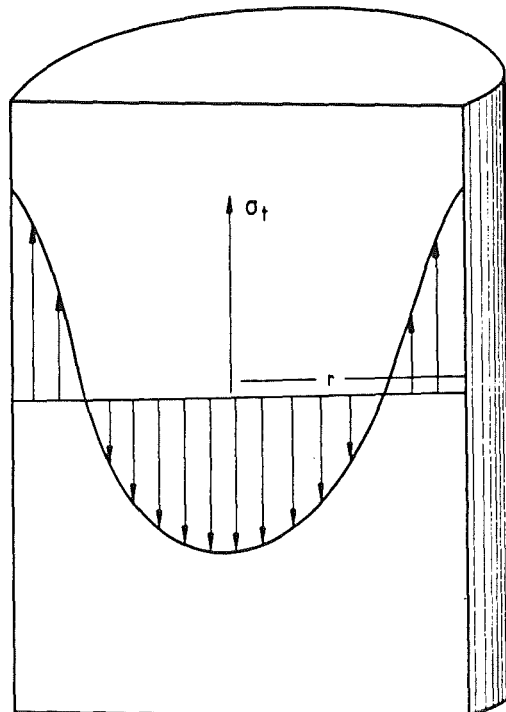


Abb. 2.2: Schematischer Verlauf der Tangentialspannung σ_t innerhalb eines Zylinders bei $\Delta T_{\max} (= T_{\text{Mitte}} - T_{\text{Aussen}})$.

3. Zur Theorie der Thermoschockfestigkeit

Wie aus Kap. 2.1 hervorgeht, gibt es eine Vielzahl von experimentellen Methoden zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit. Bis heute hat sich kein einheitlicher Aufbau durchgesetzt, der letztendlich notwendig wäre, um vergleichbare Meßergebnisse zu erhalten. Dagegen sind die theoretischen Ansätze zur Berechnung thermisch induzierter Spannungen bzw. zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit schon relativ weit entwickelt. Man kennt die Größen, die Rißbildung und Rißfortschritt beeinflussen und ist daher in der Lage, Spannungsverläufe und Temperaturverteilung bei thermischer Beanspruchung zu berechnen. Trotzdem werden auch hier Vereinfachungen vorgenommen. Wegen der Vielzahl der Einflußfaktoren, die die Thermoschockfestigkeit bestimmen, wird bei der analytischen Betrachtung des Problems der Werkstoff als Kontinuum betrachtet. Das Material wird als homogen und in seinem Ausdehnungs- und Temperaturleitungsverhalten als isotrop angenommen. Der Einfluß von Gefügefaktoren wird völlig vernachlässigt. Und gerade über diesen Punkt soll die vorliegende Arbeit mehr Klarheit verschaffen.

Zunächst werden die verschiedenen analytischen Verfahren zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit einphasiger Werkstoffe vorgestellt und erläutert. Ausgehend von einigen dieser Ansätze wird dann in Kap. 3.2 der Gefügeeinfluß mitberücksichtigt und die Bestimmungsgleichungen werden derart modifiziert, daß der Einfluß einer zusätzlichen Phase auf die Thermoschockfestigkeit theoretisch vorhersehbar wird. Inwieweit diese Modifikationen zulässig sind und mit der Realität übereinstimmen, wird dann in Kap. 4 an realen Körpern überprüft.

3.1 Theoretische Bestimmung der Thermoschockfestigkeit einphasiger Materialien

3.1.1 Empirisch-rechnerische Methode zur Bestimmung der T_{SF}

Schon 1894 wurde von Schott und Winkelmann [62] versucht, die T_{SF} durch einen quantitativen Formalismus zu beschreiben. Aufgrund experimenteller Untersuchungen leiteten sie eine Beziehung ab, die für Materialien gleicher Gestalt einen Vergleich der T_{SF} erlaubt. Diese bekannte Gleichung lautet:

$$R_{TS} = \frac{R_m}{E \cdot \alpha} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}} \quad (3.1)$$

mit

- R_{TS} = Thermoschockfestigkeit
- R_m = Bruchfestigkeit
- E = Elastizitätsmodul
- α = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- c_p = spezifische Wärme
- λ = Wärmeleitfähigkeit

Trotz vereinfachender Annahmen bei der Ableitung der Formel fand die Schott-Winkelmann-Gleichung im technischen Bereich weitgehende Anwendung. Durch das Weglassen des Wurzelausdrucks in der Beziehung von Schott und Winkelmann fand Haase [63,64] eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten. Er stellte fest, daß die kritische Temperaturdifferenz ΔT_{krit} , bei der gerade Versagen auftritt durch das Verhältnis der größtmöglichen Dehnung zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten beschrieben werden kann:

$$\Delta T_{krit} = \frac{\varepsilon_{max}}{\alpha} \quad (3.2)$$

- ε = Dehnung
- α = thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der Ausdruck von Klasse und Heinz [65] zur Bestimmung der TSF entspricht im wesentlichen dem von Haase. Zusätzlich jedoch wird der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit, der spezifischen Wärme, der Dichte sowie des Wärmeübergangs mitberücksichtigt. Zur Bestimmung des Einflusses der letztgenannten Größen wird bei diesem speziell auf Feuerfeststeine zugeschnittenen Verfahren ein halber Normalstein auf 1150 °C aufgeheizt und anschließend an ruhiger Luft abgekühlt. Der Wärmeentzug erfolgt nur an einer Seite des Steins. Zur formelmäßigen Berechnung der TSF wird dann diejenige Temperaturdifferenz gemessen, die sich nach 2 Std. Abkühlzeit im Inneren des Steines ausgebildet hat. Dies führt zu der Beziehung:

$$R_{TS} = \frac{\varepsilon_{\max}}{\alpha} \cdot \Delta T^{-1} \quad (3.3)$$

Unter Berücksichtigung der Temperaturleitfähigkeit, der maximalen Torsionsspannung und der räumlichen Wärmeausdehnung entwickelte Norton [66] eine Formel zur Bestimmung der TSF, die zum Vergleich von Körpern mit annähernd gleicher Porosität und Temperaturleitfähigkeit herangezogen werden kann:

$$R_{TS} = \frac{\kappa \cdot \tau_{t_{\max}}}{\alpha} \quad (3.4)$$

wobei

- κ = Temperaturleitfähigkeit
- $\tau_{t_{\max}}$ = maximale Torsionsspannung
- α = thermischer Ausdehnungskoeffizient.

In Anlehnung an das Verfahren von Norton wurde von Endell eine Formel entwickelt, bei der anstelle der maximalen Torsionsspannung ein Verdrehungswinkel ψ benutzt wird, bei dem das Material noch nicht bricht. Diese Gleichung lautet:

$$R_{TS} = \frac{\psi \cdot \kappa}{\alpha} \quad (3.5)$$

mit

- ψ = Verdrehungswinkel im Bogenmaß bei Torsionsspannung zwischen 0 und 10 MPa.

Begründet hat Endell die Modifizierung des Norton'schen Ansatzes damit, daß wegen der unterschiedlichen Torsionsspannungen beim Bruch ein Vergleich verschiedener Materialien nicht möglich war.

3.1.2 Berechnung der TSF unter Berücksichtigung der "Theorie der kritischen Spannungen"

Es wird zunächst angenommen, daß das betrachtete Material homogen und isotrop ist und daß der Werkstoff sich bis zum Bruch ideal elastisch verhält. Wird ein solcher Körper einer Temperaturveränderung ausgesetzt, so erfährt er eine Längenänderung:

$$\Delta l = l_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (3.6)$$

bzw.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T = \varepsilon \quad (3.6a)$$

- l_0 = Ausgangslänge der Probe
- α = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- ΔT = Temperaturveränderung
- ε = Längenänderung (Dehnung oder Schrumpfung)

Wenn nun ein Körper beispielsweise in sehr kurzer Zeit ($t \rightarrow 0$) abgeschreckt wird, dann wird die Oberfläche des Materials augenblicklich auf die Temperatur des Abkühlmediums abgekühlt, während im Inneren der Probe wegen der im allgemeinen schlechten Temperaturleitfähigkeit von keramischen Werkstoffen zu diesem Zeitpunkt noch keine Temperaturänderung stattgefunden hat. Die Abkühlung würde zu einem Zusammenschrumpfen der Probe führen, wenn dieses nicht durch das noch heiße Innere des Körpers verhindert würde. Die Verhinderung der Kontraktion an der Oberfläche aber stellt genau das Spannungs-Deformationsverhalten dar, das für den linearen Spannungsverlauf durch das Hook'sche Gesetz beschrieben wird:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (3.7)$$

- σ = Spannung
- E = Elastizitätsmodul

Timoshenko [70] hat diese Formel unter Berücksichtigung der Querkontraktion für den ebenen Spannungszustand modifiziert. Dies führt zu dem Ausdruck:

$$\sigma = \frac{E \cdot \alpha}{(1 - \nu)} \cdot \Delta T \quad (3.8)$$

ν = Poissonzahl

Wird nun noch die Spannung σ durch die Bruchfestigkeit R_m ersetzt, so erhält man für die maximale (kritische) Temperaturdifferenz ΔT , bei der der Körper gerade Rißbildung aufweist.

$$\Delta T_{\text{krit}} = \frac{R_m (1 - \nu)}{E \cdot \alpha} = R_1 \quad (3.9)$$

Dieser Ausdruck, der in der Literatur als erster Wärmespannungsparameter R_1 bezeichnet wird, ist nur von den Materialeigenschaften, nicht aber von der Form und Dimension des Körpers abhängig. Da ein Vergleich zwischen verschiedenen Materialien identische Geometrie und Abmessungen erfordert, hat Kingery [71] für einfache Körperformen (Kugel, Zylinder, Platte) einen Geometriefaktor C eingeführt, der so auch eine Betrachtung unterschiedlich geformter Probenkörper erlaubt. Damit beträgt ΔT_{krit} :

$$\Delta T_{\text{krit}} = R_1 \cdot C \quad (3.10)$$

Bei der Herleitung von R_1 wurde davon ausgegangen, daß die Oberfläche des Körpers in sehr kurzer Zeit abkühlt und damit die maximale Spannung σ_{max} quasi zum Zeitpunkt $t = 0$ auftritt. Das bedeutet, daß der Wärmeübergangskoeffizient h gegen Unendlich strebt ($h \rightarrow \infty$). Eine solch große Wärmeübergangszahl h kann zwar beim Abschrecken in flüssigen Metallen, vielleicht auch beim Wasser als Kühlmedium annähernd angenommen werden, doch ist eine Betrachtung der Thermoschockfestigkeit unter dem Gesichtspunkt, daß die maximale Spannung erst nach einer gewissen Zeit $t > 0$ eintritt (h ist endlich) sicherlich zweckmäßiger.

Die Zeit, die zum Aufbau von Spannungen benötigt wird, hängt ab von der Probengröße, der Wärmeleitfähigkeit des Materials und dem Wärmeübergangskoeffizienten. Dieser Sachverhalt wird durch die sogenannte Biotzahl β beschrieben:

$$\beta = \frac{b \cdot h}{\lambda} \quad (3.11)$$

- β = Biotzahl
- b = Kugel-, Zylinderradius, 1/2 Plattenhöhe

Die Biotzahl ist ein dimensionsloser Parameter, der umso kleiner wird, je länger die erforderliche Zeit zum Aufbau von σ_{\max} wird. Inwieweit Betrag und Zeitpunkt das Erreichen von σ_{\max} durch die Biotzahl bestimmen, wurde u.a. in der Arbeit von Manson [77] aufgezeigt. Es sei σ_{\max}^0 die maximal auftretende Spannung für $h \rightarrow \infty$ und σ_{\max} die für endliche Wärmeübergangszahlen tatsächlich auftretenden Spannungen. Trägt man nun den als relative Spannung σ_{\max}^* bezeichneten Quotienten aus beiden Spannungen

$$\sigma_{\max}^* = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\max}^0} = \frac{\sigma_{\max} (1 - \nu)}{E \cdot \alpha \cdot \Delta T_{\text{krit}}} \quad (3.12)$$

über der relativen Zeit t^*

$$t^* = \frac{\kappa \cdot t}{b^2} \quad (3.13)$$

- κ = Temperaturleitfähigkeit
- t = Zeit
- b = Kugel-, Zylinderradius, 1/2 Plattenhöhe

auf, wie dies in Abb. 3.1 dargestellt wird, so ist deutlich die Verminderung der Spannungshöhe bei kleiner werdender Biotzahl bzw. das Anwachsen der erforderlichen relativen Zeit bis zum Erreichen von σ_{\max}^* zu erkennen.

Da die analytischen Relationen ein sehr komplexes Problem darstellen, gab eine Anzahl von Autoren Näherungsformeln an, die das Verhältnis von maximaler Beanspruchung zum Wärmeübergangskoeffizienten beschreiben. Für relativ niedrige Werte von β wurden folgende Beziehungen zur Bestimmung der Oberflächenbeanspruchung vorgeschlagen:

Bradshaw [74,75]:
$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} \approx \frac{4}{\beta} \quad (3.14)$$

Buessem [72]:
$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} \approx 1 + \frac{4}{\beta} \quad (3.15)$$

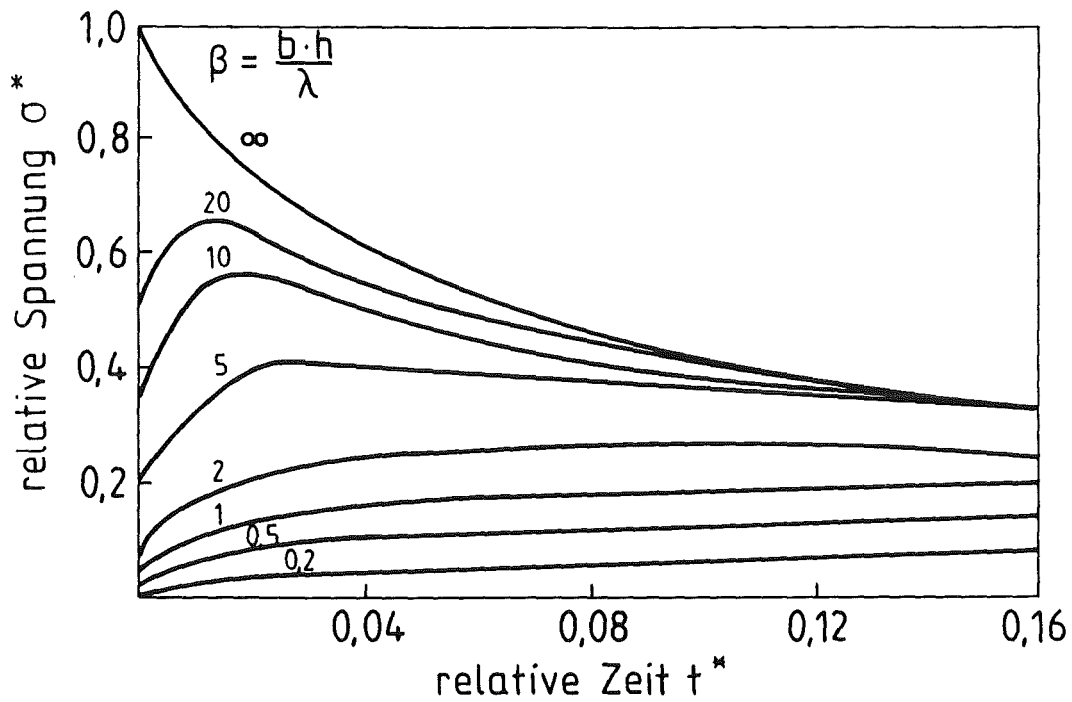


Abb. 3.1: Relative Spannung σ^* in Abhängigkeit von der relativen Zeit t^* [73].

Cheng [76]:
$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} \approx \frac{3}{\beta} \quad (3.16)$$

Manson [77]:
$$\frac{1}{\sigma_{\max}^*} \approx \frac{3,25}{\beta} \quad (3.17)$$

Ausgehend von Gl. (3.9) und Gl. (3.12) wird von Kingery [71] der zweite Wärmespannungsparameter abgeleitet. Unter der Annahme, daß $\sigma_{\max}^* = \text{konst.} \cdot \beta$, gilt:

$$\frac{(1 - \nu)}{E \cdot \alpha \cdot \Delta T_{\text{krit}}} = \text{konst.} \cdot \beta = \text{konst.} \cdot \frac{b \cdot h}{\lambda} \quad (3.18)$$

und daraus folgt:

$$\Delta T_{\text{krit}} = \frac{(1 - \nu)}{E \cdot \alpha} \cdot \lambda \cdot \left| \frac{1}{\text{konst.} \cdot b \cdot h} \right| \quad (3.19)$$

Der zweite Wärmespannungsparameter R_2 lautet dann:

$$R_2 = \frac{R_m \cdot (1 - \nu)}{E \cdot \alpha} \cdot \lambda = R_1 \cdot \lambda \quad (3.20)$$

Ersetzt man $1/\text{konst} \cdot b$ durch einen Geometriefaktor C , so berechnet sich die kritische Temperaturdifferenz T_{krit} analog zu Gl. (3.9), aus:

$$\Delta T_{\text{krit}} = R_2 \cdot C \cdot \frac{1}{h} \quad (3.21)$$

Unter der Annahme, daß die Zahlenwerte von R_2 für nahezu alle keramischen Werkstoffe zwischen ungefähr 40 W/m und 400 W/m liegen, berechnet Buessem [78] für Scheiben der Stärke $2b = 6 \cdot 10^{-2}$ m und einem Wärmeübergang h von ca 8 W/m²K sowie $C = 3/b$:

$$\text{für } R_2 = 40 \Rightarrow \Delta T_{\text{krit}} = 500 \text{ K}$$

$$\text{für } R_2 = 400 \Rightarrow \Delta T_{\text{krit}} = 5000 \text{ K}$$

Dies bedeutet, daß der Wärmespannungsparameter R_2 zumindest für sehr kleine Wärmeübergangszahlen nur bedingt von praktischer Relevanz sein kann, da die erforderlichen Temperaturdifferenzen so hoch sind, daß in dem zu betrachtenden Temperaturintervall nicht mehr von ideal sprödem Material ausgegangen werden kann. Die Sprödigkeit aber ist die grundlegende Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. (3.21).

Buessem [78] folgert daraus, daß man, um das Materialverhalten bei Wärmeübergangszahlen realistischer Größe beschreiben zu können, nicht die Wärmespannungsparameter R_1 und R_2 einzeln betrachten darf, sondern daß sie in geeigneter Weise kombiniert werden müssen. Diese Überlegungen führten zu den folgenden Gleichungen:

Für die gekühlte Platte gilt:

$$\Delta T_{\text{krit}} = 1,5 R_1 - 0,5 R_1 \exp \frac{(-16 R_2)}{b \cdot h \cdot R_1} + \frac{3,25 R_2}{b \cdot h} \quad (3.22)$$

mit $2b$ = Plattenstärke

Für den Vollzylinder gilt [72]:

$$\Delta T_{\text{krit}} = 2,0 R_1 - R_1 \exp \frac{(-16 R_2)}{a \cdot h \cdot R_1} + \frac{4,3 R_2}{a \cdot h} \quad (3.23)$$

Für die Kugel gilt [72]:

$$\Delta T_{\text{krit}} = 2,5 R_1 - 1,5 R_1 \exp \frac{(-16 R_2)}{a \cdot h \cdot R_1} + \frac{5 R_2}{a \cdot h} \quad (3.24)$$

mit a = Außenradius.

In Öfen, die eine konstante Abkühlung erlauben, muß berücksichtigt werden, daß der Wärmeübergangskoeffizient h sich in Abhängigkeit von der Temperatur ändert. In diesem Fall hängen die auftretenden Temperaturgradienten und damit die induzierten Spannungen von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Auch für diesen Fall hat Kingery [71] einen Wärmespannungsparameter abgeleitet, der die Bestimmung der maximal erlaubten Abkühlgeschwindigkeit erlaubt. Dies führt zu der Beziehung:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{max}} = \frac{R_m (1 - \nu)}{E \cdot a} \cdot \kappa \cdot C = R_3 \cdot C = R_2 \cdot \frac{C}{c_p \cdot \rho} = R_1 \cdot \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \cdot C \quad (3.25)$$

- κ = Temperaturleitfähigkeit
- c_p = spezifische Wärme
- ρ = Dichte
- C = Geometriefaktor

Die Dimension von R_3 ist $[Km^2/s]$. Buessem [78] gibt Werte von $0,4 \cdot 10^{-4}$ für Zirkonoxid bis $11,5 \cdot 10^{-4}$ für BeO an.

Die drei Wärmespannungsparameter R_1 , R_2 und R_3 , die unter Mitberücksichtigung des Hook'schen Gesetzes abgeleitet wurden, setzen demzufolge ideal elastisches Verhalten der zu betrachtenden Werkstoffe voraus. Sie gestatten die Berechnung der maximal erlaubten Temperaturdifferenz bzw. Abkühlgeschwindigkeit, ab welcher Rißbildung auftritt. Diese Rißbildung führt zum Abbau der thermisch induzierten Spannungen. Die Wärmespannungsparameter R_1 , R_2 , R_3 geben jedoch die in der Realität maximal erreichbaren Temperaturdifferenzen nur unzureichend wieder. Untersuchungen von Gebauer und Hasselmann [41] zeigten, daß an Aluminiumsilikatproben selbst beim Abschrecken von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur keine Erniedrigung der Biegebruchfestigkeit auftrat, während die berechnete maximale Temperaturdifferenz bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ lag. Starzacher [79] fand ähnliche Resultate für einen Magnesitstein. Die schlechte Übereinstimmung der berechneten und in der Praxis gemessenen Werte liegt möglicherweise darin begründet, daß insbesondere bei hohen Temperaturen die Annahme des rein elastischen Verhaltens

nicht mehr zutrifft. Dies führte zur Ableitung weiterer Wärmespannungsparameter, die einen möglichen Einfluß des plastischen bzw. pseudoviskosen Verhaltens der Materialien mitberücksichtigt (vgl. Kap. 3.1.3).

Speziell für geometrisch einfache Körperformen existieren aufgrund der nicht zu komplizierten Anfangs- und Randbedingungen analytische Lösungen zur Berechnung der thermisch induzierten Spannungen. Voraussetzung ist wieder ein homogener, isotroper Probenkörper, der als "Kontinuum" betrachtet wird.

Diese Ansätze basieren auf den aus der Literatur bekannten Gleichungen zur Bestimmung der Temperaturverteilung in den Proben in Abhängigkeit von Zeit und Ort (z.B. Carslaw und Jaeger [61], Gröber et al. [80] und Tautz [81]) und den elementaren thermoelastischen Grundgleichungen von Timoshenko und Goodier [70].

Eine Lösung für die Berechnung der auftretenden Spannungen bei der Abkühlung eines Zylinders, wobei der Temperaturentzug nur über die Mantelflächen vonstatten geht (d.h. Simulation eines unendlich langen Zylinders), findet sich u.a. in den Arbeiten von Jaeger [82] und Kersting [83]:

$$\sigma_R = \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot a \cdot h_{rel} \cdot e^{-\kappa \beta_n^2 \cdot t/a}}{\beta_n (a^2 \cdot h_{rel}^2 + \beta_n^2) J_0(\beta_n)} \cdot \left\{ J_1(\beta_n) - \frac{a}{r} J_1\left(\frac{r \cdot \beta_n}{a}\right) \right\} \quad (3.26)$$

$$= \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu} \cdot f(a, h_{rel}, \kappa, \beta_n, t, r) \quad (3.26a)$$

und

$$\sigma_T = R_{TS} = \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot a \cdot h_{rel} \cdot e^{-\kappa \beta_n^2 \cdot t/a^2}}{\beta_n (a^2 \cdot h_{rel}^2 + \beta_n^2) J_0(\beta_n)} \cdot \left\{ J_1(\beta_n) - \frac{a}{r} J_1\left(\frac{r \cdot \beta_n}{a}\right) - J_0\left(\frac{r \cdot \beta_n}{a}\right) \right\}$$

(3.27)

$$= \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu} \cdot f(a, h_{rel}, \kappa, \beta_n, t, r) \quad (3.27a)$$

σ_T = Tangentialspannung

σ_R = Radialspannung

- a = Außenradius
- r = Radialkoordinate
- J_0, J_1 = Besselfunktion Nullter und Erster Ordnung
- $h_{rel} = h/\lambda$ = relative Wärmeübergangszahl
- h = Wärmeübergangszahl
- λ = Wärmeleitfähigkeit
- β_n = Wurzel der Gleichung: $\beta_n \cdot J_1(\beta_n) = h_{rel} \cdot a \cdot J_0(\beta_n)$
- t = Zeit
- κ = Temperaturleitfähigkeit

Da beim Thermoschock durch Abkühlen die Tangentialspannungen im Außenbereich des Zylinders diejenigen sind, die zum Versagen des Werkstoffes führen können, gilt für ΔT_{krit} (mit $\sigma_T = R_m$):

$$\Delta T_{krit} = \frac{R_m \cdot (1 - \nu)}{E \cdot a \cdot f(a, h_{rel}, \kappa, \beta_n, t, r)} \quad (3.27b)$$

R_m = Bruchfestigkeit

Ein ähnlicher Ansatz, ebenfalls für den "unendlich langen" Zylinder wurde von Mazilu [84] abgeleitet, der allerdings im Gegensatz zu den oben beschriebenen analytischen Lösungen (Gl. 3.26 und 3.27) von einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit ausgeht.

Damit werden die Temperaturveränderungen während des Abkühlvorgangs in einem Kühlmedium zwar physikalisch nicht so konsequent beschrieben wie etwa bei der Berücksichtigung eines Wärmeübergangskoeffizienten, doch liegen die Abweichungen der berechneten und gemessenen Temperaturkurven im Inneren der Probenkörper im Rahmen der Meßgenauigkeit, wie die Untersuchungen in Kap. 4.4.6 bestätigen.

Der Ansatz von Mazilu lautet:

$$\sigma_R = 2G \left| \epsilon_r + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (\epsilon_r + \epsilon_T) - \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu} \cdot \alpha (T(r, t) - T_A) \right| \quad (3.28)$$

$$\sigma_T = R_{TS} = 2G \left| \epsilon_T + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (\epsilon_r + \epsilon_T) - \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu} \cdot \alpha (T(r, t) - T_A) \right| \quad (3.29)$$

mit σ_R = Radialspannung

- σ_T = Tangentialspannung
- G = Schubmodul
- ε_r = radiale Verzerrung¹⁾
- ε_T = tangentielle Verzerrung¹⁾
- ν = Poissonzahl
- r = Radialkoordinate
- t = Zeit
- $T(r,t)$ = Temperatur an der Stelle r zum Zeitpunkt t ²⁾
- T_A = Anfangstemperatur

(1) Die ausführliche Berechnung von ε_T , ε_r und $T(r,t)$ wird in Anhang I beschrieben; 2) vgl. Kap. 4.4.6)

Wird auch in diesem Fall die beim Abschrecken zum Versagen führende Tangentialspannung durch die Bruchfestigkeit R_m ersetzt, so gilt für ΔT_{krit} :

$$\Delta T_{\text{krit}} = \frac{\frac{R_m}{2G} - \left[\varepsilon_r + \frac{\nu}{1-2\nu} (\varepsilon_r + \varepsilon_T) \right]}{\left[- \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha \right]} \quad (3.29a)$$

3.1.3 Berechnung der TSF unter Berücksichtigung von Kriechvorgängen

Bei der Prüfung der TSF in einem entsprechend hohen Temperaturbereich kann ein Teil der auftretenden Spannungen durch Kriechen abgebaut werden. Dadurch ist das Material in der Lage, zusätzliche thermische Spannungen aufzunehmen. Kriechen erfolgt in Werkstoffen hauptsächlich in Gebieten hoher Unordnung, d.h. Korngrenzen, glasigen Phasen und Gebieten mit hoher Fehlstellenkonzentration und hoher Versetzungsdichte.

In kristallinen Materialien findet während des Kriechens ein durch Versetzungsbewegung ermöglichtes Kristallgleiten statt. Am leichtesten ist die Versetzungsbewegung in den Gleitebenen selbst, kann aber durch Korngrenzen, andere Versetzungen oder gelöste Fremdatome behindert werden. Ein weiterer Mechanismus, der allerdings erst bei höheren Temperaturen einsetzt, ist das Versetzungsklettern. Der Platzwechsel von Bausteinen, der zum Kriechen führt, erfolgt über Leerstellen mittels Diffusion. Nach Nabarro [85] und Herring [86] läßt sich für kristalline Werkstoffe die Deformations-

geschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\dot{\epsilon} = \frac{40 \cdot \sigma \cdot D \cdot \Omega}{3 \cdot d_2^2 \cdot k \cdot T} \quad (3.30)$$

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/R \cdot T) \quad (3.30a)$$

- $\dot{\epsilon}$ = Deformationsgeschwindigkeit
- σ = vorherrschende Spannung
- D = Diffusionskoeffizient
- Ω = Leerstellenvolumen
- d_2 = durchschnittliche Korngröße
- k = Boltzmann-Konstante
- T = absolute Temperatur
- R = allgemeine Gaskonstante
- Q = Aktivierungsenergie

In amorphen Werkstoffen brechen die dort im allgemeinen vorherrschenden schwachen dipolaren Bindungen durch die äußere Spannungseinwirkung ab und führen zu einer Deformation und damit auch zu einem Abbau der Spannungen. Dabei verhält sich der viskose Formänderungswiderstand direkt proportional zum Versetzungsgrad des amorphen Materials [87].

Die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ von der Temperatur kann nach [86,88] durch folgenden Zusammenhang bestimmt werden:

$$\dot{\epsilon} = A_1 \cdot T^{-1} \cdot \exp(-Q/R \cdot T) \quad (3.31)$$

A_1 = Proportionalitätskonstante

Unter Berücksichtigung der Viskosität kann die Kriechgeschwindigkeit auch wie folgt berechnet werden:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (3.32)$$

η = Viskosität

Differenziert man den bekannten Spannungs-Dehnungs-Zusammenhang

$$\sigma = \epsilon \cdot E \quad (3.33)$$

nach der Zeit und setzt das Ergebnis in Gl. (3.32) ein, so erhält man die Spannungserholungsgeschwindigkeit

$$\dot{\sigma} = \frac{-\sigma \cdot E}{\eta} \quad (3.34)$$

bzw. den Spannungsabbau in Abhängigkeit von der Zeit

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta} \cdot t\right) \quad (3.35)$$

σ_0 = Spannung zum Zeitpunkt $t = 0$.

Unter der Berücksichtigung der dargestellten Zusammenhänge geben Dauknis et al. [89] eine Formel zur Berechnung der maximalen Abkühlgeschwindigkeit unter Berücksichtigung des Phänomens "Kriechen" an:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max} = \frac{\dot{\epsilon}}{\alpha \left(1 - \frac{\partial R_1}{\partial T}\right)} \quad (3.36)$$

α = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

R_1 = erster Wärmespannungsparameter

Daraus folgt für die kritische Temperaturdifferenz ΔT_{krit} :

$$\Delta T_{\text{krit}} = R_1 + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max} \cdot t_0 \quad (3.37)$$

t_0 = Zeit der Spannungseinwirkung

Auch von Hasselman [90] wurden zwei Wärmespannungsparameter entsprechend R_1 und R_2 abgeleitet. Ausgehend von der Überlegung, daß ein Körper beim Abschrecken in einer Zeit $t = 0$ (d.h. unendlicher Wärmeübergang $h \rightarrow \infty$) die induzierte Spannung aufbaut, wird bei stattfindendem Kriechen die maximale Temperaturdifferenz ΔT_{krit} erhöht. Die maximale Steigerung der Temperaturdifferenz ΔT_{krit} in Abhängigkeit von der Zeit führt zu der Gleichung:

$$\frac{C \cdot \Delta T_{\text{krit}}}{(1 - \nu)} = \frac{R_m}{\eta} \quad (3.39)$$

Daraus folgt nach [90],

$$\Delta T_{\max}(t) = \frac{R_m(1-\nu)}{C \cdot \alpha \cdot \eta} \cdot t + \frac{R_m(1-\nu)}{C \cdot \alpha \cdot E} \quad (3.40)$$

C = Geometriefaktor

und zwar unter der Randbedingung, daß

$$\Delta T_{\text{krit}}(0) = \frac{R_m(1-\nu)}{C_2 \cdot \alpha \cdot E} \quad (3.40a)$$

Die entsprechenden Wärmespannungsparameter lauten [90]:

$$R_4 = \frac{R_m(1-\nu)}{\alpha \cdot \eta} \quad (3.41)$$

und

$$R_5 = \frac{R_m(1-\nu)}{\alpha \cdot \eta} \cdot \lambda \quad (3.42)$$

Ersetzt man in R_4 und R_5 die Viskosität η durch den Elastizitätsmodul E , so entsprechen R_4 und R_5 genau den schon beschriebenen Wärmespannungsparametern R_1 und R_2 .

Die Parameter R_4 und R_5 sind natürlich nur für Temperaturbereiche zugelassen, in denen plastische Verformung auch tatsächlich möglich ist. Dies sind für keramische Werkstoffe Bereiche relativ hoher Temperaturen. Da die Viskosität sehr stark temperaturabhängig ist, wird die Anwendung von R_4 und R_5 problematisch, d.h. sinnvollerweise müßte die Temperaturabhängigkeit der Viskosität $\eta(T)$ in den beiden Formeln mitberücksichtigt werden. Ähnliches gilt auch für die anderen eingehenden Parameter, da hier eine Annäherung der Werte durch Raumtemperaturgrößen nicht mehr erlaubt sein darf.

3.1.4 Berechnung der TSF semitransparenter Materialien

Wenn halbtransparente Materialien durch Wärmestrahlung sehr schnell von einer Temperatur T_0 auf T_1 ($T_1 > T_0$) erhitzt werden, dann muß im Gegensatz zu opaken Materialien die Strahlungsdurchlässigkeit mitberücksichtigt werden. Gazlon [91] stellte fest, daß, wenn eine durchsichtige Glasplatte sehr schnell von 300 auf 980 K aufgeheizt wird, der Temperaturgradient in der Platte nur die Hälfte des Wertes beträgt, der in einer opaken Glasplatte unter sonst gleichen Bedingungen erreicht wird.

Gemäß dem Absorptionsspektrum der betreffenden Werkstoffe kann man denjenigen Wellenlängenbereich bestimmen, in dem die Materialien transparent bzw. undurchsichtig sind. Interessant für die Temperaturwechselfestigkeit ist derjenige Bereich, der ab einer bestimmten Grenzwellenlänge ζ_0 den Körper undurchsichtig erscheinen läßt. Der Anteil der Energie, $U_{\zeta_0 < \zeta < \infty}$, der von einem schwarzen Körper in einem Wellenlängenbereich größer als ζ_0 emittiert wird, kann wie folgt berechnet werden [92]:

$$U_{\zeta_0 < \zeta < \infty} = (1 - F_{\zeta_0}) \cdot k \cdot T^4 \quad (3.43)$$

mit U = Energie

F_{ζ_0} = Strahlungsenergieanteil im Wellenlängenbereich $< \zeta_0$

k = Boltzmann-Konstante

Werden die Proben nun von einer niederen Temperatur in einem schwarzen Körper aufgeheizt, kann der Wärmefluß nach [22] berechnet werden zu:

$$\phi = (1 - F_{\zeta_0}) \varepsilon_m \cdot k \cdot T^4 \quad (3.44)$$

ϕ = Wärmefluß

ε_m = Absorptionsvermögen im opaken Wellenlängenbereich

Unter Berücksichtigung, des maximalen Wärmeflusses, dem Materialien ausgesetzt werden können [93]:

$$\phi_{\max} = \frac{C \cdot R_m (1 - v)}{b \cdot a \cdot E} \quad (3.45)$$

folgt Hasselman [92], daß die maximal ertragbare Temperaturdifferenz, der ein semitransparenter Körper ausgesetzt werden darf, mit Gl. (3.46) berechnet werden kann:

$$\Delta T_{\max} = \left| \frac{C}{k \cdot b} \right|^{\frac{1}{4}} \cdot \left| \frac{R_m (1 - \nu) \cdot \lambda}{\alpha \cdot E \cdot \varepsilon_m \cdot (1 - F_{\zeta_0})} \right|^{\frac{1}{4}} \quad (3.46)$$

C = Geometriefaktor

b = bestimmende Größe der Probenkörperform

Im Rahmen dieser Betrachtungen wird von Hasselman [92] ein weiterer Wärmespannungsparameter definiert:

$$R_{\text{trans}} = \left| \frac{R_m (1 - \nu) \cdot \lambda}{\alpha \cdot E \cdot \varepsilon_m \cdot (1 - F_{\zeta_0})} \right|^{\frac{1}{4}} \quad (3.47)$$

Da es sich bei dieser Betrachtung um Aufheizversuche handelt, müßten hier die eingehenden Parameter ebenfalls in Abhängigkeit von der Temperatur in die Berechnung einfließen. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß in diesem Ansatz keine Wellenlängenabhängigkeit des Emmissionsvermögens berücksichtigt wird.

3.1.5 Berechnung der TSF unter Berücksichtigung der linearelastischen Bruchmechanik

Obwohl die berechnete Festigkeit keramischer Werkstoffe gemäß ihrer atomaren Bindungskräfte relativ hohe Werte aufweist, liegen die an realen technischen Keramikkörpern gemessenen Ergebnisse weit unterhalb des theoretisch Erreichbaren. Dies wird in der einschlägigen Literatur darauf zurückgeführt, daß Spannungsspitzen an Rissen, Poren oder sonstigen mechanischen Fehlstellen nicht durch plastische Verformung abgebaut werden und diese so Keimzellen der Rißbildung darstellen. Die linearelastische Bruchmechanik versucht die Beschreibung der Vorgänge bei mechanischer Belastung am Verhalten eines Einzelrisses qualitativ und quantitativ zu erfassen, wobei der Werkstoff wiederum als homogenes, isotropes Kontinuum angesehen wird. Die in der Praxis auftretenden komplizierten

Spannungsfelder an realen Materialien können durch die Superposition von drei einfachen, charakteristischen Belastungsfällen dargestellt werden.

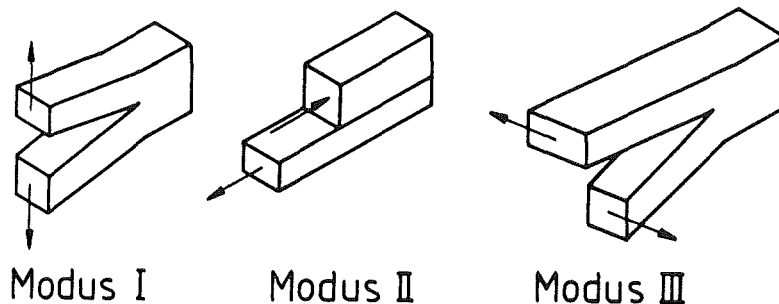


Abb. 3.2: Belastungsfälle bei der Rißbildung: I) Modus I (einfache Rißbildung) II) Modus II (Lngsscherung), III) Modus III (Querscherung).

Da der Modus I den für den bei keramischen Werkstoffen auftretenden Sprödbruch wesentlichen Belastungsfall darstellt, soll dieser im Folgenden etwas näher betrachtet werden. In ausführlicher Schreibweise gilt für die beim Modus I auftretenden Spannungen (in Polarkoordinaten):

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi d_1}} \cos \frac{\rho}{2} \left(1 - \sin \frac{\rho}{2} \cdot \sin \frac{3}{2} \rho \right) \quad (3.48a)$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi d_1}} \cos \frac{\rho}{2} \left(1 + \sin \frac{\rho}{2} \cdot \sin \frac{3}{2} \rho \right) \quad (3.48b)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi d_1}} \sin \frac{\rho}{2} \cos \frac{\rho}{2} \cdot \cos \frac{3}{2} \rho \quad (3.48c)$$

mit d_1 = Entfernung von der Rißspitze

K_I = Spannungsintensitätsfaktor für den Modus I (Durch den Spannungsintensitätsfaktor K wird die Spannungskonzentration an der Rißspitze quantitativ beschrieben)

Insbesondere gilt für den Fall, daß die Rißachse senkrecht zu der in y -Richtung angelegten äußeren Spannung steht:

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi d_1}} \quad (3.49)$$

Das aber bedeutet, daß die Spannung am Kerbgrund selbst, d.h. $d_1 \rightarrow 0$ unendlich groß werden müßte. Dieser Sachverhalt läßt sich jedoch im Versuch leicht widerlegen. Für $d_1 = 0$ tritt eine Singularität auf.

Paris [94] zeigt, daß für die Beanspruchungsart I am Kerbgrund gilt:

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{\pi \cdot a'}} \quad (3.50)$$

a' = halbe Rißlänge

Ausgehend davon, daß sich in keramischen Festkörpern immer Mikrorisse befinden, erarbeitete Griffith [95] ein Konzept zur Beschreibung des Festigkeitsverhaltens von keramischen Werkstoffen. Der Grundgedanke ist, daß sich ein Riß immer dann ausbreitet, wenn die elastische Verformungsenergie größer wird als die zur spontanen Bildung neuer Oberflächen (Rißfortschritt) benötigte Energie. Geht man zum Beispiel davon aus, daß sich in einer unendlichen Platte ein Riß senkrecht zur Beanspruchungsrichtung befindet, dann muß an dieser Stelle gelten:

$$U = U_0 - \Delta U_{el} + \Delta U_y \quad (3.51)$$

U = Gesamtenergie

U_0 = die im rißfreien Körper gespeicherte Energie

$-\Delta U_{el}$ = Abnahme der elastischen Energie durch Rißbildung

ΔU_y = Zunahme der Oberflächenenergie durch Bildung neuer Oberfläche

Kommt es nun zu einer differentiellen Rißausweitung um eine Strecke dc , dann muß die dabei freiwerdende elastische Energie dU gleich groß sein wie die Oberflächenenergie der sich neu gebildeten Oberflächen. Bei der differentiellen Energieänderung in Abhängigkeit von dc spricht man von der Energiefreisetzungsrates G_E [95] mit:

$$G_E = \frac{dU}{dc} \quad (3.52)$$

Für die verschiedenen Belastungsmodi, insbesondere auch für den Modus I berechnet sich G_E zu [96]:

$$G_E = \frac{K_I^2}{E} \quad (3.53)$$

mit E = Elastizitätsmodul

Löst man Gl. (3.50) nach K_I auf und setzt sie dann in Gl. (3.53) ein, dann erhält man:

$$G_E = \frac{\sigma^2 \cdot \pi \cdot a}{E} \quad (3.54)$$

Setzt man diesen Term mit der durch den Aufbau zweier neuer Oberflächen erzielten Oberflächenenergie gleich, so folgt daraus:

$$\frac{\sigma^2 \cdot \pi \cdot a}{E} = 2\gamma \quad (3.55)$$

bzw.

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma \cdot E}{\pi \cdot a}} \quad (3.56)$$

Ersetzt man noch in Gl. (3.56) die Rißlänge a durch die kritische Rißlänge a_{krit} und berücksichtigt die dazugehörige kritische Spannung R_m , dann führt dies zu dem bekannten Griffith-Kriterium für Rißausbreitung:

$$R_m = \sqrt{\frac{2\gamma \cdot E}{\pi \cdot a_{\text{krit}}}} \quad (3.57)$$

Ausgehend von dem Griffith'schen Ansatz ergeben sich nach Hasselman [97,98] weitere das Widerstandsvermögen eines Materials gegenüber Rißfortschritt kennzeichnende Wärmespannungsparameter:

$$R_6 = \frac{E}{R_m^2 (1 - \nu)} \quad (3.58)$$

und

$$R_7 = \frac{E \cdot \gamma_{\text{Eff}}}{R_m^2 (1 - \nu)} \quad (3.59)$$

Vergleicht man R_6 und R_7 mit den Wärmespannungsparametern R_1 oder R_2 so wird deutlich, daß Materialien, die zu einem hohen Widerstand gegen Rißfortschritt tendieren, gleichzeitig einen geringen Widerstand gegen Rißbildung aufweisen und umgekehrt (vgl. auch Abb. 2.1).

Dies bedeutet, daß ein Werkstoff, der möglicherweise plötzlichen Temperaturwechseln ausgesetzt wird, nach zwei Gesichtspunkten ausgewählt werden sollte. Primär soll die Rißbildung möglichst vermieden werden. Das erfordert hohe Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit bzw. kleiner thermischer Ausdehnungskoeffizient und Elastizitätsmodul. Sind die möglichen Temperaturwechsel allerdings so extrem, daß kein den Anforderungen entsprechendes Material gefunden werden kann, dann muß ein Werkstoff ausgewählt werden, der ein möglichst großes Widerstandsvermögen gegenüber Rißfortschritt aufweist, d.h. ein Material mit hohem Elastizitätsmodul und hoher effektiver Oberflächenenergie. Die Maximierung der entsprechenden Wärmespannungsparameter R_6 und R_7 darf natürlich nicht dadurch erfolgen, daß man die Festigkeit gegen Null streben läßt. Der optimale Werkstoff sollte in jedem Fall einen möglichst hohen Festigkeitswert aufweisen.

3.1.6 Berechnung der TSF unter Berücksichtigung der Bruchstatistik

Festigkeitsmessungen an keramischen Proben ergeben im allgemeinen große Streuwerte der gemessenen Werte, d.h. die erforderliche Bruchspannung läßt sich nicht genau angeben.

Wie der Ansatz von Griffith zeigt, gibt es Risse, die eine kritische Rißlänge aufweisen, ab der sich bei einer bestimmten Spannung der Riß ohne weitere Energiezufuhr ausbreitet. Nimmt man nun an, daß sich im Material Risse kritischer und unterkritischer Länge befinden, und diese statistisch verteilt über dem gesamten Volumen vorliegen, dann folgt daraus, daß nicht nur die Höhe der angelegten Spannung allein für den Bruch verantwortlich ist, sondern auch das unter Spannung stehende Volumen. Selbst wenn sich im gesamten Körper nur ein überkritischer Riß befindet, gilt auch hier, daß der schwächste Probenanteil die Gesamtfestigkeit der Probe bestimmt. Der sogenannten Bruchstatistik kommt es nun zu, einen Zusammenhang zwischen der äußeren Spannung, dem Volumen und der "Bruchwahrscheinlichkeit" herzustellen. Die Statistik, die normalerweise zur Beschreibung des Bruchverhaltens keramischer Werkstoffe benutzt wird, ist die "Weibull-Statistik" [99,100,101], die in ihrer allgemeinen Form lautet:

$$P(V, \sigma) = 1 - e^{-(V \cdot f(\sigma))} \quad (3.60)$$

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma^*} \right)^m \quad (3.61)$$

- mit P' = Bruchwahrscheinlichkeit
 V = Volumen unter Spannung
 σ = Spannung im jeweiligen Volumen
 σ_u = Spannungsgrenze, unter der Bruchwahrscheinlichkeit $P = 0$
 σ^* = Spannungsparameter des Materials
 m = Homogenitätsfaktor des Materials

Werden Proben desselben Volumens miteinander verglichen und setzt man $\sigma_u = 0$, dann wird Gl. (3.60) zu:

$$P'(\sigma) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma^*}\right)^m} \quad (3.62)$$

Durch m und σ^* wird die Wahrscheinlichkeitsfunktion eindeutig definiert und hat folgendes schematisches Aussehen.

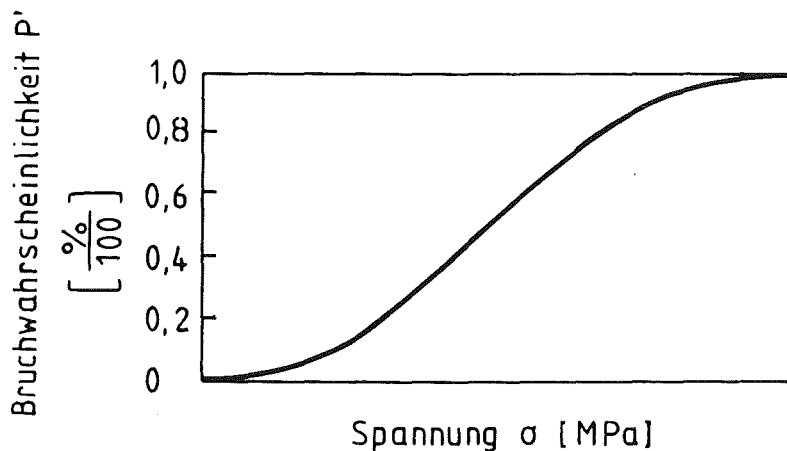


Abb. 3.3: Bruchwahrscheinlichkeit als Funktion der Spannung.

Da die beim Thermoschock im Material induzierte Spannung σ direkt proportional zu ΔT ist, läßt sich nun mit Hilfe von Gl. (3.62) und einer geeigneten Gleichung zur Bestimmung von σ in Abhängigkeit von ΔT die Versagenswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von ΔT direkt berechnen. Berücksichtigt man weiterhin das in Abhängigkeit von ΔT und Δt unter Spannung stehende Volumen, wie dies Manson und Smith [73,102] bei ihren theoretischen Überlegungen und Thermoschockexperimenten an Steatit- und Glasplatten getan haben, so zeigt sich, daß das maximale Versagensrisiko nicht zeitgleich

mit der maximalen Spannung auftritt, wobei der temporäre Unterschied vor allem vom Homogenitätsfaktor m des Materials abhängt.

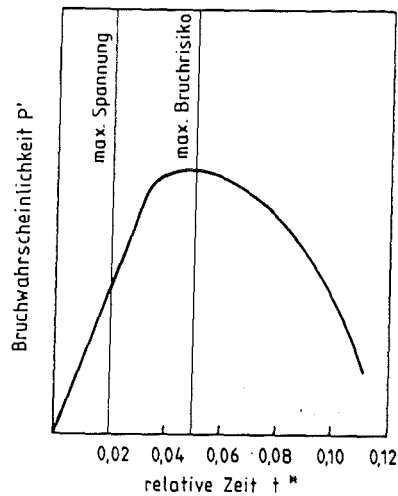


Abb. 3.4: Bruchwahrscheinlichkeit P' in Abhängigkeit von der relativen Zeit $t^* (= \kappa \cdot t/b^2)$ [73].

3.1.7 Bemerkungen zu den Ansätzen der theoretischen Bestimmung der Thermoschockfestigkeit

Die im vorliegenden Kap. 3 zusammengefaßten Gleichungen zur Berechnung der Thermoschockfestigkeit müssen, bis auf die Gleichungen 3.27 und 3.29 als Näherungslösungen bezeichnet werden, die zwar die Einflüsse der verschiedenen Eigenschaften auf die Thermoschockfestigkeit richtig beschreiben, eine quantitative Berechnung des Zahlenwertes aber nicht zulassen. Die Vernachlässigung der Probengröße allein macht eine exakte Lösung unmöglich. Daneben ist eine genaue Beschreibung des Wärmeübergangs zwischen Probe und umgebendem Medium notwendig, eine Unterteilung in etwa $h \rightarrow 0$ oder $h \rightarrow \infty$ ($h =$ Wärmeübergangskoeffizient) ist mit Sicherheit zu ungenau. Weiterhin fällt an allen Ansätzen negativ auf, daß die eingehenden Eigenschaftswerte (E-Modul, Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit, Festigkeit) nicht als Funktion der Temperatur berücksichtigt werden und damit eine genaue Erfassung der Spannungen in Abhängigkeit von der Temperatur nicht möglich ist.

Die Beschränkung auf geometrisch einfache Formen ermöglicht zwar den Vergleich der Thermoschockfestigkeit verschiedener Materialien derselben einfachen Form, doch wäre eine Weiterentwicklung der Formeln auf komplizierte Körperformen erstrebenswert.

Für die weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit kommen daher nur die Gleichungen 3.26, 3.27, 3.28, 3.29 in Frage, die der Forderung an eine genauere Beschreibung der Spannungen als Funktion von Ort und Zeit als einzige nachkommen.

Desweiteren soll der Ansatz von Buessem [72], Gl. 3.23 mitberücksichtigt werden. Da auch hier Form, Größe und Wärmeübergang mit in die Berechnung eingehen, ist zu vermuten, daß die Ergebnisse den wahren Sachverhalt in etwa widerspiegeln. Sollte sich diese Vermutung bestätigen, so wären für spätere Anwendungen die aufwendigen Lösungsansätze (Gl. 3.26 und 3.29) zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit nicht mehr notwendig. Zur Beschreibung der Spannung als Funktion von Ort und Zeit ist Gl. 3.23 jedoch nicht geeignet.

3.2 Bestimmung der Thermoschockfestigkeit mehrphasiger und poröser Werkstoffe

3.2.1 Literaturansätze

Es sind in der Literatur immer wieder Hinweise darauf zu finden, daß bei einer gewissen Porosität eine Erhöhung der Temperaturwechselfestigkeit zu erkennen ist. Diese empirische Feststellung wird von Scholze [104] wie folgt zusammengefaßt: "Die meisten der in die Wärmespannungsparameter eingehenden Werte wurden durch Poren erniedrigt. In der Praxis beobachtet man allerdings oft bei etwa 20 Vol.% Porosität ein Maximum der Temperaturwechselbeständigkeit..."

Diesem Sachverhalt widersprechen jedoch Untersuchungen von Coble und Kingery [105], die Thermoschockexperimente an gesintertem Aluminiumoxid mit Porositäten von 4 bis 50 % durchführten. Sie stellten eindeutig fest, daß die Thermoschockfestigkeit mit wachsender Porosität absinkt. Dies wird auch durch die Ergebnisse unterstützt, die Glandus und Boch [106] für $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Proben in Abhängigkeit von der Porosität fanden ($P = 0, 8, 16 \%$). In derselben Arbeit zeigen die Autoren aber auch, daß unter Umständen ganz andere Ergebnisse erzielt werden können. So erhielten sie für AlN mit 0 % Porosität eine kritische Temperaturdifferenz ΔT_{krit} von 250 °C, während für $P = 12 \%$ $\Delta T_{\text{krit}} = 310 \text{ °C}$ war. Diesen Umstand führen sie hauptsächlich auf das

Festigkeitsverhalten des Materials zurück, das bis zu einer Porosität von ca. 12 % einen nur schwachen Abfall der Festigkeit in Abhängigkeit von der Porosität aufweist, dann aber den normalen, im Grunde zu erwartenden, Verlauf zeigt. Da der Elastizitätsmodul im selben Bereich wesentlich stärker abnimmt, ergibt sich daraus eine vorübergehende Erhöhung der Thermoschockfestigkeit. Man sieht an diesen Beispielen, daß eine pauschale Aussage: Porosität \Rightarrow Erniedrigung der Thermoschockfestigkeit nicht ohne weiteres möglich ist.

Das Verhalten von Materialien bei thermischer Beanspruchung ist abhängig vom Verhalten einzelner, schon vorgestellter Eigenschaften, die je nach Form und Orientierung der zweiten Phase differieren. Eine unzureichende Gefügebildung bzw. die Nichtberücksichtigung des Gefügeeinflusses auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs kann zu Aussagen führen, die so im Grunde nicht zu halten sind. Denn obwohl Coble und Kingery [105] eine Verringerung der Thermoschockfestigkeit an porösem Al_2O_3 mit steigender Porosität finden, weisen Smith et al. [107] ein Maximum von ΔT_{krit} zwischen 3 und 5 % Porosität nach. In einem Bereich also, der von Coble und Kingery [105] überhaupt nicht betrachtet wurde. Leider wurden von Smith et al. [107] Poren unterschiedlicher Form untersucht, so daß ein Einfluß der Porenform auf den quantitativen Verlauf der Thermoschockfestigkeit-Porosität-Kurve angenommen werden muß. Es ist offensichtlich, daß bei bestimmter Form und Konzentration der Porosität ein Maximum ΔT_{krit} existieren kann, wobei allerdings die Ursache dafür aus der einschlägigen Literatur nicht eindeutig zu entnehmen ist, da entweder zu große Porositätsbereiche überfahren werden und/oder die Gefügeanalyse bzw. der Gefügeeinfluß nicht konsequent mitberücksichtigt wird.

Ebenso führt die Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit durch Einbringen einer zweiten, gut leitenden Phase zu einer Verringerung der im System gespeicherten Energie und damit kann auch hierin eine Möglichkeit zur Verbesserung der Thermoschockfestigkeit vermutet werden. Mögliche thermisch gut leitende Werkstoffe sind Metalle, aber auch SiC oder BeO.

Wie sich der Einfluß einer zweiten Phase auf die Thermoschockfestigkeit berechnen läßt, wird in Kap. 3.2.2 und 3.3.3 gezeigt. Dazu wird das "Grenzwertkonzept" und das "Modellkonzept" von Ondracek [108] mit Ansätzen zur theoretischen Berechnung der TSF verknüpft und damit der Verlauf von ΔT_{krit} bzw. den auftretenden Spannungen berechnet.

Einen ähnlichen Ansatz beschreiben Hasselman et al. [103] für sphärische Dispergenten. Zunächst werden die die Thermoschockfestigkeit beschreibenden Eigenschaften des Verbundwerkstoffs in Abhängigkeit der Eigenschaftskenngrößen der Matrix und Einlagerung berechnet. Nach Hashin [110] gilt für den E-Modul zweiphasiger Werkstoffe mit sphärischen Einlagerungen und einer Matrixpoissonzahl $\nu_m = 0,2$:

$$E_C = E_M \left| 1 + \frac{2(E_D/E_M - 1) \cdot c_D}{1 + [E_D/E_M - (E_D/E_M - 1) \cdot c_D]} \right| \quad (3.63)$$

mit E_C = E-Modul des Verbundwerkstoffs
 E_D = E-Modul des Dispergenten
 E_M = E-Modul der Matrix
 c_D = Volumenkonzentration des Dispergenten

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient berechnet sich nach Turner [111] zu:

$$\alpha_C = \frac{\alpha_M \cdot c_M + \alpha_D \cdot c_D (K_D/K_M)}{\alpha_M + c_M (K_D/K_M)} \quad (3.64)$$

mit α_C = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Verbundwerkstoffes
 α_D = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Dispergenten
 α_M = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Matrix
 c_M = Volumenkonzentration der Matrix
 K_D = Kompressionsmodul des Dispergenten
 K_M = Kompressionsmodul der Matrix

Die Wärmeleitfähigkeit wird auf der Basis der Raleigh-Maxwell-Gleichung für sphärische Einlagerungen berechnet [112,113]:

$$\lambda_C = \lambda_M \cdot \frac{\left| 1 + \frac{2c_D(1 - \lambda_M/\lambda_D)}{2\lambda_M/\lambda_D + 1} \right|}{\left| 1 - \frac{c_D(1 - \lambda_M/\lambda_D)}{2\lambda_M/\lambda_D + 1} \right|} \quad (3.65)$$

mit λ_M = Wärmeleitfähigkeit der Matrix
 λ_C = Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffs

λ_D = Wärmeleitfähigkeit des Dispergenten.

Und für die Festigkeit des 2-Phasen-Materials wird von Hasselman [103] die folgende Gleichung angegeben:

$$R_{mC} = R_{mM} \left[1 + \frac{\left\{ \frac{\eta - 1}{\eta + 1} \right\}}{\left\{ \frac{\eta + 3}{2(\eta + 1)} \right\}} \right] \quad (3.66)$$

R_{mM} = Bruchfestigkeit der Matrix

R_{mC} = Bruchfestigkeit des Verbundwerkstoffs

$$\eta = \frac{G_D}{G_M} \quad (3.67)$$

G_D = Gleitmodul des Dispergenten

G_M = Gleitmodul der Matrix.

Nach der Berechnung der jeweiligen Eigenschaft für den Verbundwerkstoff werden diese Werte in die Bestimmungsgleichungen für die Wärmespannungsparameter R_1 und R_2 eingesetzt und die Thermoschockfestigkeit von ZrC mit 50 Vol.% Graphit sowie von Al_2O_3 mit 30 Vol.% BN berechnet.

Da der erste Wärmespannungsparameter R_1 für Thermoschockversuche mit sehr großem Wärmeübergangsparameter h , wie er bei Abkühlung in Wasser in erster Näherung erreicht wird [78], diejenige kritische Temperaturdifferenz ΔT_{krit} bestimmt, bei der gerade Ribbildung auftritt, ergibt sich nach Hasselman et al. [104] ein ΔT_{krit} von 95 K für Aluminiumoxid und 116 K für Aluminiumoxid mit 30 Vol.% BN.

Der zweite Wärmespannungsparameter R_2 für Wärmeübergänge mit sehr kleinem h gibt in diesem Zusammenhang nur einen qualitativen Verlauf der Thermoschockfestigkeit an, wobei sich aus den angegebenen Daten eine Erhöhung des Wertes R_2 von Aluminiumoxid mit 30 Vol.% BN um etwa 13 % gegenüber dem Wert des reinen Aluminiumoxids ergibt. Die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung von ΔT_{krit} sind in Abb. 3.5 dargestellt. Quantitative Ergebnisse von ZrC und ZrC mit 50 Vol.% Graphit werden nicht angegeben.

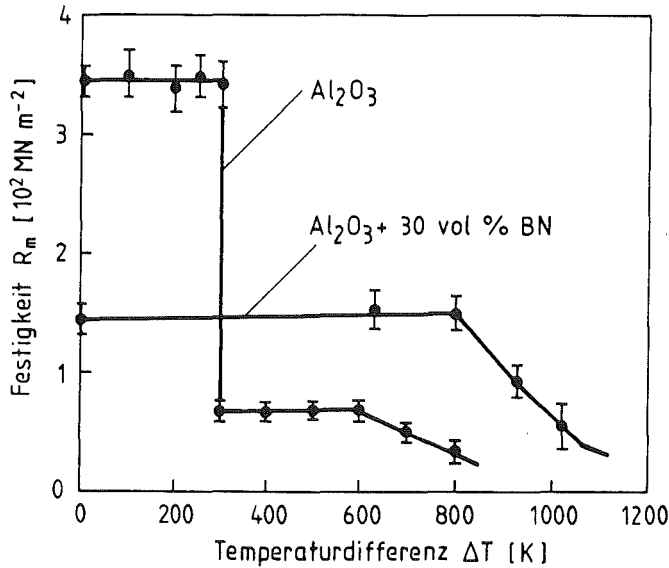


Abb. 3.5: Festigkeitsverhalten von Al_2O_3 und Al_2O_3 mit 30 Vol.% BN nach Abschrecken im Wasserbad [103].

Eine weitere Methode zur Erhöhung der Thermoschockfestigkeit stellt Borom [109] vor. Er zeigt, daß eine zweite Phase mit höherem thermischen Ausdehnungsverhalten die Festigkeitscharakteristik positiv beeinflusst. Diese Untersuchungen wurden an einem teilweise kristallisiertem Glas durchgeführt. Die Festigkeitserhöhung führt Borom auf die durch die Kristallite induzierten Druckspannungsbereiche in der Matrixphase zurück. Claussen et al. [114-119] verbessert die Thermoschockfestigkeit von Keramiken durch Umwandlungsverstärkung, wobei der Begriff "umwandlungsverstärkte Keramik" synonym zu "ZrO₂-verstärkte Keramiken" verwendet wird. Durch die Ausnutzung einer Phasenumwandlung von ZrO₂-Teilchen können keramische Werkstoffe beträchtlich verstärkt werden. Dabei sind drei Hauptverstärkungsmechanismen wirksam:

- spannungsinduzierte Umwandlung
- Mikrorißbildung
- Rißablenkung.

Die ersten beiden Punkte stellen dabei die wesentlichen Rißabschirmungsmechanismen dar. Bei beiden wird das Spannungsfeld um die Rißspitze verändert und damit die Spannungskonzentration reduziert. Rißablenkung erfolgt durch die induzierten Eigenspannungsfelder oder die eingelagerten ZrO₂-Teilchen selbst. Es ist möglich, die Erhöhung des Bruchwiderstandes durch dispergierte ZrO₂-Teilchen zu berechnen, wie dies u.a. von Evens et al. [120], McMecking et al. [121] und Buckinsky et al. [122] gezeigt wird.

3.2.2 Bestimmung der TSF mehrphasiger Werkstoffe mit dem Grenzwertkonzept

Ausgehend vom Verhalten von Werkstoffen in Temperaturfeldern sowie elektrischen und magnetischen Feldern und der Tatsache, daß eine Wechselwirkung zwischen einem "primären" Feld und einem darin eingebrachten Werkstoff stattfindet und der Zusammenhang zwischen der äußeren Feldstärke und den induzierten Feldgrößen im Werkstoff durch Feldgleichungen als Korrelationsfunktionen beschrieben werden kann [123], gibt Ondracek [108] Grenzwertgleichungen für zweiphasige Verbundwerkstoffe an, die für die jeweilige Konzentration der beiden Phasen obere und untere Grenzen der effektiven Feldeigenschaft des Verbundwerkstoffs bestimmen.

Verfügt man lediglich über die Information, daß ein Verbundwerkstoff aus zwei verschiedenen Phasen besteht, so kann man mit den Grenzwertgleichungen I. Ordnung in Abhängigkeit von der Konzentration der Phasen eine obere und untere Grenzkurve berechnen, innerhalb derer sich der effektive Wert der jeweils betrachteten Feldeigenschaft des Verbundwerkstoffs befinden muß. Diese Grenzwertgleichungen I. Ordnung entsprechen formal den Kirchhoff-Gesetzen für Reihen- und Parallelschaltung.

Die Grenzkurven II. Ordnung, die immer innerhalb der Grenzkurven I. Ordnung liegen müssen, können dann berechnet werden, wenn die zusätzliche Information vorliegt, daß es sich um einen isotropen Werkstoff (statistisch verteilte Einlagerungen) handelt. Ist weiterhin bekannt, daß eine der beiden Phasen als kontinuierliche Matrix vorliegt, so können die Grenzkurven III. Ordnung bestimmt werden. In Tab. 3.1 werden die Grenzwertgleichungen für die Feldeigenschaften zusammengefaßt dargestellt.

Neben den Grenzwertgleichungen für Feldeigenschaften sind auch Grenzkurven für den Elastizitätsmodul zweiphasiger Werkstoffe entwickelt worden. So ergibt sich die obere Grenzkurve I. Ordnung für die Parallelanordnung der beiden Phasen bei einachsigem Spannungszustand [124,125]:

	untere Grenzkurve	obere Grenzkurve
I. Ordnung	(3.68a) $\phi_{IC} = \frac{\phi_1 \phi_2}{c_2 \phi_1 + (1 - c_2) \phi_2}$	(3.68b) $\phi_C^I = c_2 \phi_2 + (1 - c_2) \phi_1$
II. Ordnung	(3.69a) $\phi_{IIC} = \phi_1 \frac{3\phi_2 + 2(1 - c_2)(\phi_1 - \phi_2)}{3\phi_1 - (1 - c_2)(\phi_1 - \phi_2)}$	(3.69b) $\phi_C^{II} = \phi_2 \frac{3\phi_2 + 2c_2(\phi_1 - \phi_2)}{3\phi_2 - c_2(\phi_1 - \phi_2)}$
	$\phi_1 < \phi_2$	
III. Ordnung	(3.70a) $1 - c_D = \frac{\phi_{IIC} - \phi_D \phi_M + 2\phi_D}{\phi_M - \phi_D \phi_{IIC} + 2\phi_D}$	(3.70b) $1 - c_D = \frac{\phi_C^{III} - \phi_D}{\phi_M - \phi_D} \sqrt[3]{\frac{\phi_M}{\phi_C^{III}}}$
	$\phi_D < \phi_M$	

Tab. 3.1: Grenzwertgleichungen der Feldeigenschaften (ϕ_1, ϕ_2 = Feldeigenschaftswerte der Phasen 1,2; ϕ_M, ϕ_D = Feldeigenschaftswerte der Phasen M, D; c_1, c_2, c_D = Volumenkonzentration der Phasen 1, 2, D).

$$E_C = (1 - c_2) E_1 + c_2 \cdot E_2 \quad (3.71)$$

$E_{1,2}$ = Elastizitätsmodul der Phase 1,2; $E_1 < E_2$

c_2 = Volumenanteil der Phase 2.

Die untere Grenzkurve I. Ordnung bei Reihenanzordnung der Phasen lautet [124,126]:

$$E_C = \frac{E_1 \cdot E_2}{(1 - c_2) \cdot E_2 + c_2 \cdot E_1} \quad (3.72)$$

Liegt weiterhin die zusätzliche Information vor, daß der zweiphasige Werkstoff isotrop aufgebaut ist, ergeben sich unter Berücksichtigung der allgemeinen Beziehung [87]:

$$E_C = \frac{9G_C \cdot K_C}{3K_C + G_C} \quad (3.73)$$

die oberen und unteren Grenzkurven II. Ordnung für den Elastizitätsmodul. Es gilt für die obere Grenzkurve II. Ordnung [127,128]:

$$K_C = \frac{E_2}{3(1-2\nu_2)} + \left[\frac{1-c_2}{\frac{3(1-2\nu_1)(1-2\nu_2)}{E_1(1-2\nu_2)-E_2(1-2\nu_1)} + \frac{c_2(1-2\nu_2)(1+\nu_2)}{E_2(1-\nu_2)}} \right] \quad (3.74a)$$

$$G_C = \frac{E_2}{2(1+\nu_2)} + \frac{1-c_2}{\frac{2(1+\nu_1)(1+\nu_2)}{E_1(1+\nu_2)-E_2(1+\nu_1)} + \frac{4c_2(4-5\nu_2)(1+\nu_2)}{15E_2(1-\nu_2)}} \quad (3.74b)$$

Für die untere Grenzkurve II. Ordnung gilt [127]:

$$K_C = \frac{E_1}{3(1-2\nu_1)} + \frac{c_2}{\frac{3(1-2\nu_2)(1-2\nu_1)}{E_2(1-2\nu_1)-E_1(1-2\nu_2)} + \frac{(1-c_2)(1-2\nu_1)(1+\nu_1)}{E(1-\nu_1)}} \quad (3.75a)$$

$$G_C = \frac{E_1}{2(1+\nu_1)} + \frac{c_2}{\frac{2(1+2\nu_2)(1+\nu_1)}{E_2(1+\nu_1)-E_1(1+\nu_1)} + \frac{4(1-c_2)(4-5\nu_1)(1+\nu_1)}{15E_1(1-\nu_1)}} \quad (3.75b)$$

K = Kompressionsmodul

G = Gleitmodul

$G_1 < G_2$

$K_1 < K_2$

Aufbauend auf den Gleichungen 3.74 und 3.75 entwickelte Kreuzberger [130] durch Optimierungsstudien obere und untere Grenzkurven II. Ordnung für den E-Modul, die die explizite Angabe der Poissonzahl ν_1 und ν_2 nicht mehr verlangen. Damit berechnet sich die obere Grenzkurve II. Ordnung zu:

$$E_C = \frac{E_2 \left[21 E_2 (3c_2 - 2c_2^2) + 2 E_1 (45 - 51 c_2 + 14 c_2^2) \right]}{3 E_2 (30 - 36 c_2 + 13 c_2^2) + 2 E_1 (21 c_2 - 13 c_2^2)} \quad (3.76)$$

und die untere Grenzkurve II. Ordnung lautet:

$$E_c = \frac{E_1 \left| E_1 + E_2 + c_2(E_2 - E_1) \right|}{E_1 + E_2 - c_2(E_2 - E_1)} \quad (3.77)$$

$$E_1 < E_2.$$

Obwohl damit die effektiven Eigenschaften von Verbundwerkstoffen ingenieurmäßig erfaßt werden können, weist das Grenzwertkonzept einige Nachteile auf, die seine Benutzung doch einschränken [108]:

- Für den Fall, daß Poren die zweite Phase darstellen, existieren keine unteren Grenzkurven.
- Unterscheiden sich die Eigenschaftswerte der beiden Phasen sehr stark, dann wird der Wertebereich für die jeweilige effektive Eigenschaft so groß, daß nicht mehr von einer Näherung gesprochen werden kann.
- Auf der Basis des Grenzwertkonzepts können keine Angaben über den Gefügeeinfluß bei einer bestimmten Konzentration gemacht werden, d.h. es ist keine Aussage darüber möglich, wie das Gefüge verändert werden sollte, damit sich der effektive Eigenschaftswert in Richtung der oberen oder unteren Grenzkurven verschiebt.

Dennoch liefert das Grenzwertkonzept für viele Fälle Lösungen, die als erste Näherung in der praktischen Anwendung ausreichend sind.

Unter Berücksichtigung der Grenzkurven I. und II. Ordnung für die Wärmeleitfähigkeit und den Elastizitätsmodul lassen sich auch Grenzkurven für die Thermoschockfestigkeit berechnen. Da der Wert der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Phasen möglichst gleich groß gehalten werden sollte, um Spannungen bzw. Abriß der Phasenbindung im Werkstoff zu vermeiden, kann auf die Anwendung der von Nazaré et al. [129] angegebenen Grenzkurve für den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verzichtet werden. Die Festigkeit des Verbundwerkstoffs (zwei feste Phasen) soll über den betrachteten Bereich hinweg als linear veränderlich angenommen werden. Grenzkurven für die Festigkeit insbesondere spröder Materialien existieren noch nicht. Im Realfall müßte daher zumindest der Verlauf der Festigkeit durch den Versuch bestimmt werden, um damit die Grenzkurven für die Thermoschockfestigkeit entsprechend modifizieren zu können.

Betrachtet man nun einen Abkühlvorgang, bei dem der Wärmeübergangskoeffizient keinem Extremwert zustrebt, bietet sich zur Bestimmung der Grenzkurven I. und II. Ordnung für die Thermoschockfestigkeit der Näherungsansatz von Buessem [2] an (vgl. Kap. 3.1.2). So gilt, etwa für den Fall

einer zylindrischen Probe:

$$\Delta T_{\text{krit}} = 2,0 R_1 - R_1 \exp \frac{(-16 R_2)}{a \cdot h \cdot R_1} + \frac{4,3 R_2}{a \cdot h} \quad (3.23)$$

mit

$$R_1 = \frac{R_m (1 - \nu)}{E \cdot \alpha} = 1. \text{ Wärmespannungsparameter } (h \rightarrow \infty) \quad (3.9)$$

$$R_2 = R_1 \cdot \lambda = 2. \text{ Wärmespannungsparameter } (h \rightarrow 0) \quad (3.20)$$

- h = Wärmeübergangskoeffizient
- a = Zylinderaußenradius
- R_m = Bruchfestigkeit
- E = Elastizitätsmodul
- ν = Poissonzahl
- α = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- λ = Wärmeleitfähigkeit.

Ersetzt man nun in den Gleichungen (3.9, 3.20, 3.23) die Wärmeleitfähigkeit λ und den Elastizitätsmodul E durch die jeweils (konzentrationsabhängigen) Werte der respektiven oberen bzw. unteren Grenzkurve, so erhält man

$$\Delta T_{\text{krit}}^{ij} = 2 \cdot R_1^{ij} - R_1^{ij} \exp \left(\frac{-16 R_2^{ij}}{a \cdot H \cdot R_1^{ij}} \right) + \frac{4,3 \cdot R_2^{ij}}{a \cdot H} \quad (3.78)$$

- i = I, II = Grenzkurven I. bzw. II. Ordnung
- j = obere bzw. untere Grenzkurven

mit den Werten von R₁ und R₂ (Grenzkurven I. Ordnung):

$$R_1^{I,0} = \frac{R_m (1 - \nu)}{E^{IU} \cdot \alpha} \quad (3.79a)$$

und

$$R_2^{I,0} = R_1^{I,0} \cdot \lambda^{I,0} \quad (3.80a)$$

bzw.

$$R_1^{IU} = \frac{R_m (1 - \nu)}{E^{I,0}} \quad (3.79b)$$

und

$$R_2^{IU} = R_1^{I,U} \cdot \lambda^{IU} \quad (3.80b)$$

Die Grenzkurven II. Ordnung ergeben sich entsprechend.

Aus diesen Gleichungen zur Bestimmung der Grenzkurven I. und II. Ordnung der Thermoschockfestigkeit wird gleichzeitig deutlich, daß im Gegensatz zu den Grenzkurven für die Wärmeleitfähigkeit bzw. den Elastizitätsmodul für den Porenfall nicht die unteren sondern die oberen Grenzkurven I. und II. Ordnung nicht existieren. D.h. ein eventuelles Ansteigen der Thermoschockfestigkeit mit zunehmender Porosität kann aufgrund der Grenzkurventheorie nicht ausgeschlossen werden.

In den folgenden Abbildungen 3.6, 3.7 und 3.8 werden einige Beispiele der Grenzkurven I. und II. Ordnung des auf die Thermoschockfestigkeit der Matrix normierten Thermoschockverhaltens in Abhängigkeit von der Konzentration der Phasen für verschiedene Verhältnisse der Elastizitätsmoduli E und der Wärmeleitfähigkeit λ dargestellt.

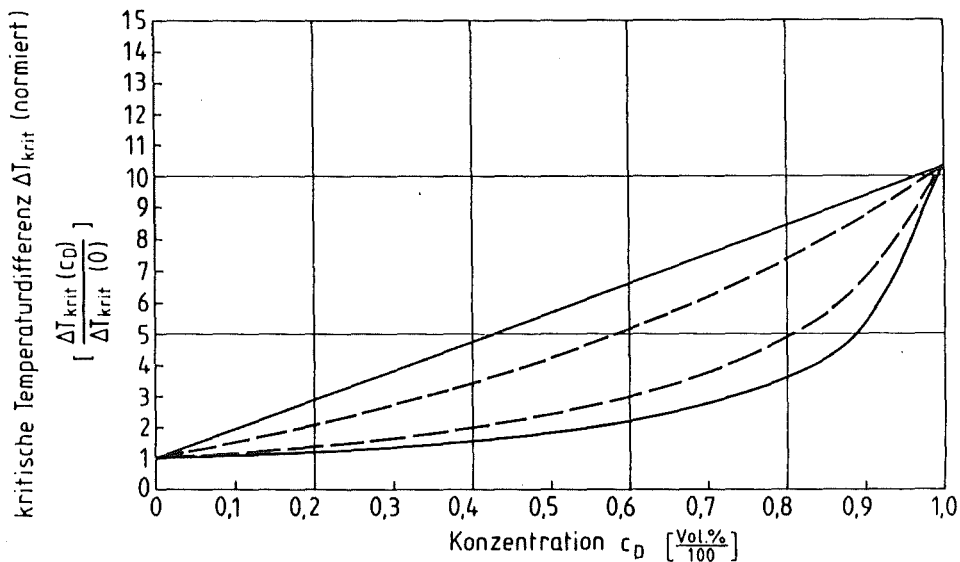


Abb. 3.6: Normierter Verlauf der Grenzkurven I. (—) und II. (--) Ordnung der Thermoschockfestigkeit ($\lambda_1/\lambda_2 = 1/10$, $E_1/E_2 = 10/1$, α und R_m konst., $\nu = 0,25$, $h = 5000 \text{ W/m}^2\text{K}$).

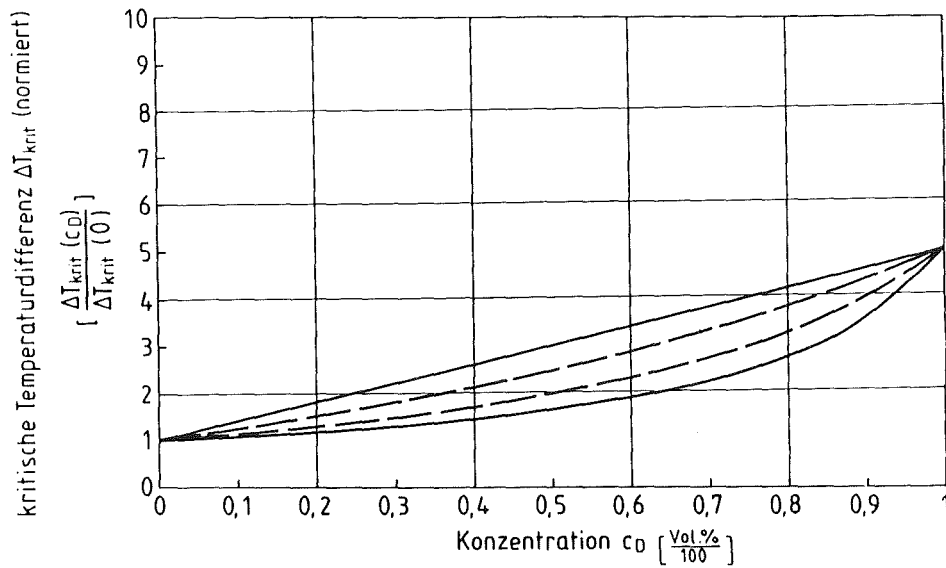


Abb. 3.7: Normierter Verlauf der Grenzkurven I. (—) und II. (--) Ordnung der Thermoschockfestigkeit ($\lambda_1/\lambda_2 = 1/5$, $E_1/E_2 = 5/1$, α und R_m konst., $\nu = 0,25$, $h = 5000 \text{ W/m}^2\text{K}$).

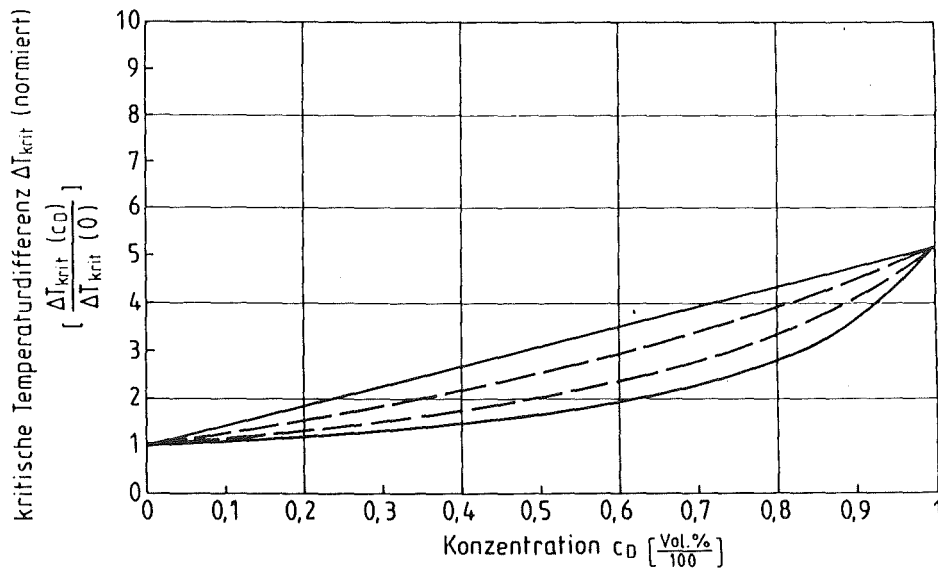


Abb. 3.8: Normierter Verlauf der Grenzkurven I. (—) und II. (--) Ordnung der Thermoschockfestigkeit ($\lambda_1/\lambda_2 = 1/10$, $E_1/E_2 = 5/1$, α und R_m konst., $\nu = 0,25$, $h = 5000 \text{ W/m}^2\text{K}$).

3.2.3 Bestimmung der TSF mehrphasiger Werkstoffe mit Hilfe des Modellkonzepts

Da die Grenzkurven nur eine Annäherung an den realen Eigenschaftswert darstellen und zudem die in Kap. 3.2.2 aufgeführten Nachteile aufweisen, wurde versucht, die Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen auf einem alternativen Weg weiterzuentwickeln. Dazu ist es erforderlich, daß das vorliegende reale Gefüge durch mathematische Zusammenhänge möglichst genau beschrieben werden kann. Auf dieser Basis entwickelte Ondracek [108] zunächst

für Feldeigenschaften ein Modellkonzept, das dieser Anforderung gerecht wird. Dieses Modell geht von einem realen, zweiphasigen Verbundwerkstoff aus, in dem diskontinuierlich eingelagerte Teilchen in einer kontinuierlichen Matrix einen makroskopisch quasihomogenen Körper ergeben. Die im Realfall im allgemeinen unregelmäßig geformten dispergierten Teilchen werden durch Rotationsellipsoide ersetzt. Durch eine solche Annäherung wird ein Modellgefüge beschrieben, das dem wirklichen Gefüge sehr nahe kommt, nun aber mathematisch erfaßbar wird. Um dies zu erreichen werden Gefügebilder des zu betrachtenden Werkstoffs mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse ausgewertet und eine einzige mittlere Form, Größe und Orientierung (Mittelwertsprämisse) der eingelagerten Teilchen bestimmt. Stereologische Berechnungen schließlich erlauben den Schluß auf die Gefügestruktur im dreidimensionalen Körper. Die mittlere Orientierung ergibt sich dabei aus der Orientierung der Rotationsachse der substituierenden Ellipsoide zur Richtung des angelegten Feldes (vgl. Abb. 3.9), während sich die mittlere Größe aus der Anzahl der durch die Rotationsellipsoide beschriebenen eingelagerten Teilchen und der Volumenkonzentration der dispergierten Phase ergibt.

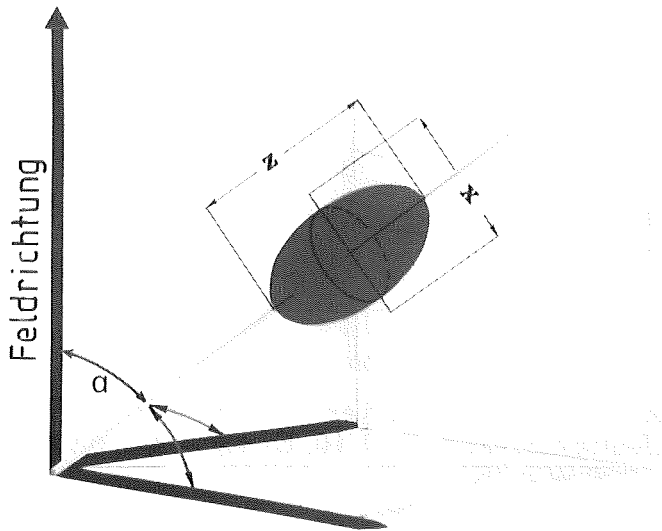


Abb. 3.9: Orientierungswinkel und Orientierungsvektor zum Orientierungsfaktor bei statistischer Orientierung.

Insgesamt sind fünf unabhängige Gefügeparameter zur vollständigen Beschreibung des Einlagerungsgefüges eines zweiphasigen Werkstoffes notwendig:

- die Größe der dispergierten Teilchen

- die Anzahl der dispergierten Teilchen
- die Form der dispergierten Teilchen
- die Orientierung der dispergierten Teilchen
- die örtliche Verteilung der dispergierten Teilchen.

Da im Modellkonzept die Kontinuumsprämisse eine notwendige Voraussetzung darstellt, kann die Verteilung der Teilchen als konstant und statistisch betrachtet werden. Die Größe und Anzahl der Teilchen wird durch die Volumenkonzentration der eingelagerten Phase zusammenfassend beschrieben.

Sind nun die Eigenschaftskennwerte der beiden Phasen bekannt, so kann die effektive Feldeigenschaft mit Hilfe der "allgemeinen (Modell-) Gefügestruktur-Feldeigenschafts-Gleichung für zweiphasige Werkstoffe mit Einlagerungsgefüge" berechnet werden. In ihrer allgemeinsten Schreibweise lautet die Gleichung:

$$1 - c_D = \left(\frac{\rho_M}{\rho_C} \right)^a \cdot \frac{\rho_D - \rho_C}{\rho_D - \rho_M} \cdot \left(\frac{\rho_C + b \cdot \rho_D}{\rho_M + b \cdot \rho_D} \right)^d \quad (3.81)$$

mit

$$a = \frac{F_D (1 - 2 F_D)}{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)} \quad (3.81a)$$

$$b = \frac{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)}{2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D) + \cos^2 \alpha_D (1 - F_D)} \quad (3.81b)$$

$$d = \left| \frac{F_D (1 - 2 F_D)}{1 - \cos^2 \alpha_D (1 - F_D) - 2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D)} + \frac{2 F_D (1 - F_D)}{2 F_D (1 - \cos^2 \alpha_D) + \cos^2 \alpha_D (1 - F_D)} \right| - 1 \quad (3.81c)$$

- ρ_M = Leitfähigkeit der Matrixphase
 ρ_D = Leitfähigkeit der Einlagerungsphase
 ρ_C = Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffs
 $\cos^2 \alpha_D$ = Orientierungsfaktor der Einlagerungsphase
 F_D = Formfaktor der Einlagerungsphase.

Die genaue Herleitung von Gleichung 3.81 sowie die genaue Bestimmung des Orientierungs- und Formfaktors wurden bereits in Arbeiten zu diesem Thema

ausführlich dargestellt [131-136] (Entsprechende Berechnungen für Werkstoffe mit Durchdringungsgefüge sind ebenfalls möglich [135]).

In seiner Arbeit über den "Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Gefügestruktur mehrphasiger Werkstoffe" behandelt Ondracek [137] die "Theorie des Zusammenhangs zwischen Gefügestruktur und Elastizitätsmodul".

Wird in einem Werkstoff eine zweite Phase eingelagert, so kann der ursprünglich homogene Spannungs- und Dehnungsstand bei eindimensionaler Kraftwirkung nicht mehr erhalten werden. Dieser Umstand liegt darin begründet, daß aufgrund des unterschiedlichen elastischen Verhaltens der beiden Phasen die Spannungen in den Phasen verschieden übertragen werden. Im Falle von Poren als zweite Phase muß die Matrixphase sogar sämtliche auf den Körper wirkende Spannungen übertragen, was sehr starke "Kerb"-Spannungsmaxima zur Folge hat. Diese Spannungsverteilung ist für eingelagerte Festphasen nicht so extrem, wobei allerdings vorausgesetzt werden muß, daß einwandfreie Phasenhaftung an den Phasengrenzen vorliegt und die eingelagerte Phase, wie selbstverständlich auch die Matrixphase, linear-elastisches Verhalten aufweisen. Spannungsverteilung und -höhe sind abhängig von der Form, Orientierung und Konzentration der eingelagerten Verteilung und können mit den Mitteln der Elastizitätstheorie beschrieben werden.

Ausgehend von Körpern mit rotationsellipsoiden, statistisch orientierten Einlagerungen mit geringer Konzentration, wird, unter Zugrundelegung des Modells des quasihomogenen Kontinuums, die Ableitung der allgemeinen Gleichungen zur Bestimmung des effektiven Elastizitätsmoduls zweiphasiger Werkstoffe mit Einlagerungsgefüge und statistischer Orientierung der Einlagerungsphase ohne Konzentrationsbeschränkung durchgeführt [138,139].

Man erhält so Gleichungen, die den Elastizitätsmodul von zweiphasigen isotropen Werkstoffen mit:

- eingelagerten zylindrischen Scheiben (statistische Orientierung)
- eingelagerten Kugeln
- eingelagerten zylindrischen Stäben (statistische Orientierung)

beschreiben. Zur Berechnung des Elastizitätsmoduls werden die in Tab. 3.3 zusammengefaßten jeweiligen Ausdrücke in die allgemeine Gleichung 3.76 eingesetzt.

eingelagerte
Phasen

Kompressions- und Gleitmodul des zweiphasigen Werkstoffs

$$K_C = \frac{E_D}{3(1-2\nu_D)} - \frac{E_D(1-c_D)(1-\nu_D)[E_D(1-2\nu_M)-E_M(1-2\nu_D)]}{3E_D(1-2\nu_D)(1-\nu_D)(1-2\nu_M)-c_D(1-2\nu_D)(1+\nu_D)[E_D(1-2\nu_M)-E_M(1-2\nu_D)]} \quad (3.82)$$

$$G_C = \frac{E_D}{2(1+\nu_D)} - \frac{15E_D(1-c_D)(1-\nu_D)[E_D(1+\nu_M)-E_M(1+\nu_D)]}{30E_D(1+\nu_D)(1-\nu_D)(1+\nu_M)-4c_D(1+\nu_D)(4-5\nu_D)[E_D(1+\nu_M)-E_M(1+\nu_D)]} \quad (3.83)$$

Kugel

$$K_C = \left[\frac{3(1-c_D)(1-2\nu_M)}{E_M+4G_C(1-2\nu_M)} + \frac{3c_D(1-2\nu_D)}{E_D+4G_C(1-2\nu_D)} \right]^{-1} - \frac{4}{3} G_C \quad (3.84)$$

$$G_C = \frac{E_M(3-5c_D)}{12(1+\nu_M)} - \frac{E_D(2-5c_D)}{12(1+\nu_D)} + \sqrt{\frac{E_DE_M}{6(1+\nu_D)(1+\nu_M)} + \left[\frac{E_M(3-5c_D)}{12(1+\nu_M)} - \frac{E_D(2-5c_D)}{12(1+\nu_D)} \right]^2} \quad (3.85)$$

zylindri-
scher Stab

$$K_C = \frac{E_D}{3(1-2\nu_D)} - \frac{(1-c_D)[E_D(1+\nu_C)+E_C(1-2\nu_D)(1+\nu_D)]E_D(1-2\nu_M)-E_M(1-2\nu_D)}{3(1-2\nu_D)(1-2\nu_M)[E_D(1+\nu_C)+E_C(1-2\nu_M)(1+\nu_D)]-2c_D(1-2\nu_D)(1+\nu_D)(1+\nu_C)[E_D(1-2\nu_M)-E_M(1-2\nu_D)]} \quad (3.86)$$

statistisch
orientiert

$$G_C = \frac{E_D}{2(1+\nu_D)} - \frac{5(1-c_D)[E_D(1+\nu_M)-E_M(1+\nu_D)]}{10(1+\nu_D)(1+\nu_M)-2c_D(1+\nu_D)(1+\nu_C)[E_D(1+\nu_M)-E_M(1+\nu_D)]} \cdot \frac{1}{\left[\frac{1-2\nu_D}{3E_D(1+\nu_C)+3E_C(1-2\nu_D)(1+\nu_D)} + \frac{2(8-13\nu_C)}{E_D(1+\nu_C)(8-13\nu_C)+E_C(1+\nu_D)} + \frac{2}{E_D(1+\nu_C)+E_C(1+\nu_D)} \right]} \quad (3.87)$$

Tab. 3.3: Kompressions- und Gleitmodul zu Gleichung 3.73; Spezialfälle der Gefüge-Elastizitätsmodul-Korrelation isotroper zweiphasiger Werkstoffe mit Einlagerungsgefüge.

Erklärung zu Tab. 3.3:

- K_C = Kompressionsmodul des zweiphasigen Werkstoffes
- G_C = Gleitmodul des zweiphasigen Werkstoffes
- E_C = Elastizitätsmodul des zweiphasigen Werkstoffes
- E_M = Elastizitätsmodul der Matrixphase
- E_D = Elastizitätsmodul der Einlagerungsphase
- ν_C = Poissonzahl des zweiphasigen Werkstoffes
- ν_D = Poissonzahl der Einlagerungsphase
- ν_M = Poissonzahl der Matrixphase
- c_D = Konzentration der Einlagerungsphase.

Weiterhin existieren Gleichungen, mit denen man den Elastizitätsmodul zweiphasiger Werkstoffe berechnen kann, wenn Einlagerungen in Form von zylindrischen Stäben kontinuierlich in Spannungsrichtung oder Einlagerungen in Form von Scheiben mit zur Spannungsrichtung parallelen Rotationsachsen vorliegen [139,140].

Für die Gefüge mit eingelagerten zylindrischen Stäben (Rotationsrichtung in Spannungsrichtung) gilt:

$$E_C = E_M - c_D (E_M - E_D) + \frac{2 E_M E_D [\nu_C - \nu_M + c_D (\nu_M - \nu_D)] \nu_D - \nu_M}{E_D (1 - 2 \nu_M) (1 + \nu_M) - E_M (1 - 2 \nu_D) (1 + \nu_D)} \quad (3.88)$$

Für Gefüge mit eingelagerten zylindrischen Scheiben (Rotationsrichtung in Spannungsrichtung) gilt:

$$E_C = \left\{ \frac{E_M^2 (1 - 2 \nu_C) (1 + \nu_C)}{(1 - 2 \nu_M) (1 + \nu_M)} + \frac{c_D E_M (1 - 2 \nu_C) (1 + \nu_C) (1 - \nu_M) |E_D^2 (1 - 2 \nu_M)|}{(1 - 2 \nu_M) (1 + \nu_M) [(1 - c_D) E_D (1 - \nu_D) (1 - 2 \nu_M)]} \right. \\ \left. \cdot \frac{(1 + \nu_M) - E_M^2 (1 - 2 \nu_D) (1 + \nu_D) |}{(1 + \nu_M) + c_D E_M (1 - 2 \nu_D) (1 + \nu_D) (1 - \nu_M) |} \right\}^{1/2} \quad (3.89)$$

Da diese Gleichungen lediglich einige mögliche Spezialfälle beschreiben, wurde von Mazilu et al. [141], zunächst für den Porenfall, eine (Modell-) Gefüge-Elastizitätsmodul-Gleichung abgeleitet, die jede rotationsellipsoide Form und jede Orientierung der eingelagerten Teilchen mitberücksichtigt. Diese Gleichung zeigt, daß der normierte effektive E-Modul E_{eff}/E_M eine Funktion des Verhältnisses von E_M/E_D darstellt, nicht aber die Funktion eines Absolutwerts von E_M oder E_D ist. Die Gleichung lautet:

$$E_C = E_M \left\{ 1 - \Lambda \left[1 - \sum_{n=1}^3 \frac{E_D}{B_n \cdot (E_D + C_N \cdot |E_M - E_D|)} \right] \right\} \quad (3.90)$$

mit

$$\Lambda_1 = \sqrt{1 + (V^2 - 1) \cdot \cos^2 \alpha} \quad (3.91)$$

$$\Lambda_2 = \left[\frac{V \cdot 3 \cdot c_D}{4 \cdot \pi} \right]^{1/3} \quad (3.92)$$

$$\Lambda = \frac{\pi \cdot A_1 \cdot A_2^2}{V} \quad (3.93)$$

$$B_1 = 9,00 \quad C_1 = 1,99 \cdot A_2/A_1$$

$$B_2 = 3,00 \quad C_2 = 1,68 \cdot A_2/A_1$$

$$B_3 = 1,80 \quad C_3 = 1,04 \cdot A_2/A_1$$

$$V = x/z$$

x = Nebenachse des Modell-Rotationsellipsoiden

z = Hauptachse des Modell-Rotationsellipsoiden.

Auf der Grundlage der hier angegebenen allgemeinen Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen kann nun auch die Thermoschockfestigkeit bzw. der von zweiphasigen Verbundwerkstoffen berechnet werden. In den folgenden Abb. 3.10 bis 3.14 werden einige Beispiele für mögliche Verläufe der kritischen Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von den jeweiligen Eigenschaften und der Konzentration der eingelagerten Phase angegeben. Liegt die zweite Phase als festes Material vor, so wird der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient als unabhängig von der Konzentration der eingelagerten Phase angenommen, während für die Festigkeit ein linearer Verlauf gelten soll. Liegt die Einlagerungsphase in Form von Poren vor, wird der folgende Ansatz zur Bestimmung der Festigkeit in Abhängigkeit von der Porosität benutzt:

$$R_{mp} = R_{mM} (1 - P)^n \quad (3.94)$$

wobei das jeweils angenommene n bei jedem Beispiel angegeben wird. Dabei gilt $n \geq 1$ mit $n = 1$ für den Fall, daß die Poren ausschließlich den Probenquerschnitt herabsetzen, ohne daß Kerbspannungen entstehen.

Zur Berechnung der kritischen Temperaturdifferenz ΔT_{krit} werden die Gleichungen 3.23, 3.27 und 3.29 benutzt.

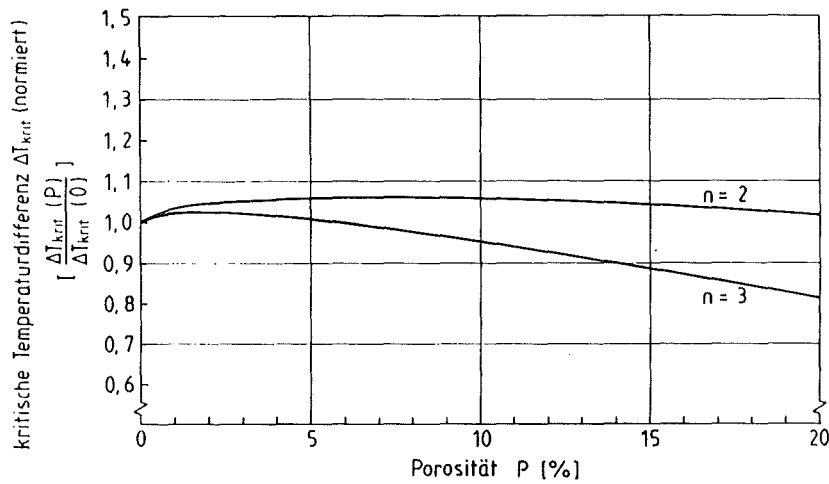


Abb. 3.10: Normierter Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der Porosität (sphärische Poren), berechnet nach Gl. 3.23 ($h = 5000 \text{ W/m}^2\text{K}$).

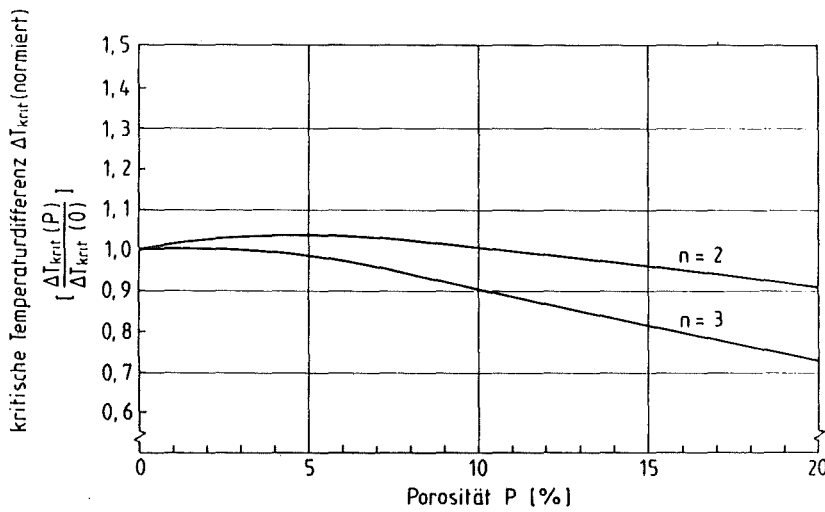


Abb. 3.11: Normierter Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der Porosität (sphärische Poren), berechnet nach Gl. 3.27 ($h = 200 \text{ W/m}^2\text{K}$).

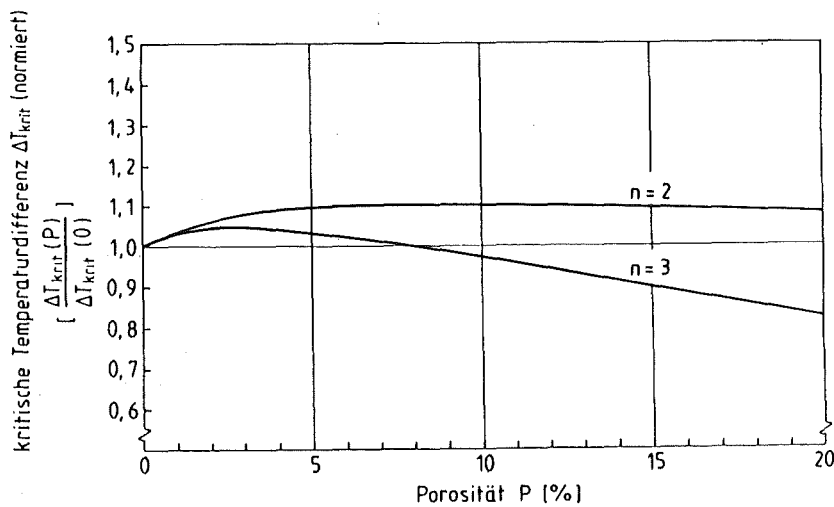


Abb. 3.12: Normierter Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der Porosität (sphärische Poren), berechnet nach Gl. 3.29 ($V_T = 20 \text{ K/s}$).

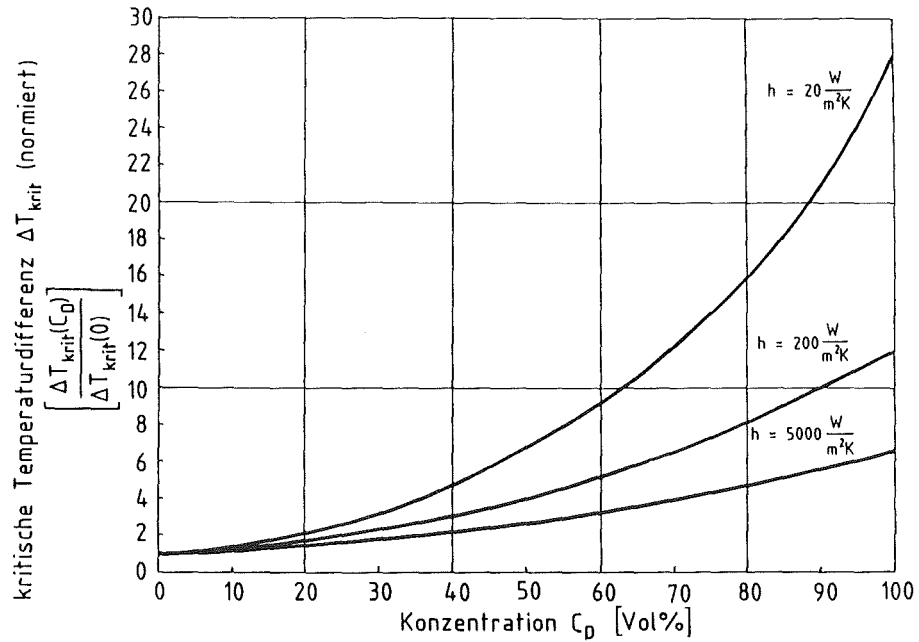


Abb. 3.13: Normierter Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der Konzentration c_D des (sphärischen) Dispergents, berechnet mit Gl. 3.23 ($\lambda_M/\lambda_D = 1/10$; $E_M/E_D = 5$; α und R_m konst.).

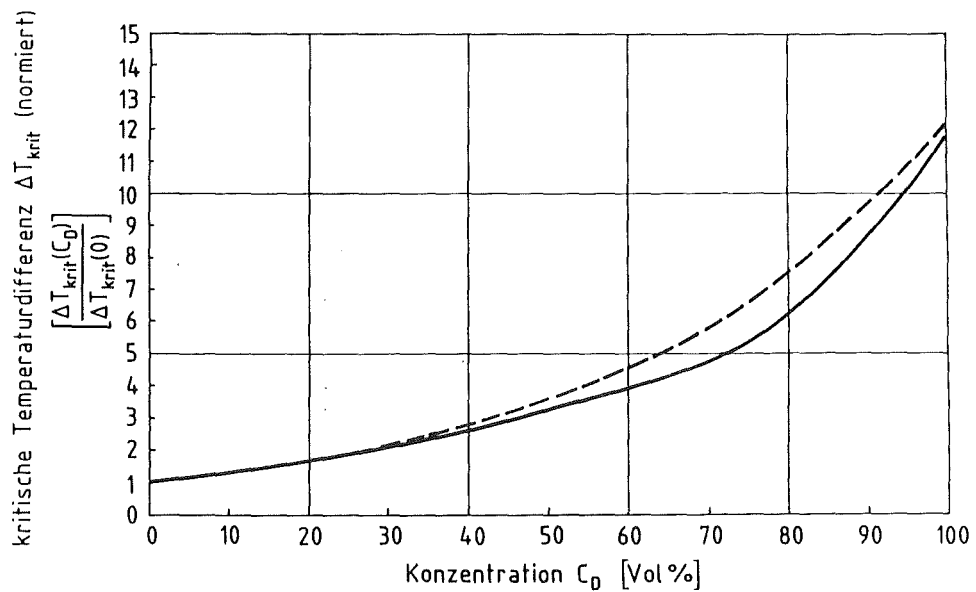


Abb. 3.14: Normierter Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz in Abhängigkeit von der Konzentration c_D des (sphärischen) Dispergents ($\kappa_M/\kappa_D = 1/5$; $E_M/E_D = 5$; α und R_m konst.); (---) berechnet nach Gl. 3.27, $h = 2000 W/m^2K$; (—) berechnet nach Gl. 3.29, $V_0 = 20 K/s$).

4. Zur experimentellen Bestimmung der TSF

4.1 Experimentelle Methoden

Die mathematische Beschreibung des Temperatur- und Spannungsverlaufs in thermisch beanspruchten Körpern setzt die Kenntnis einer ganzen Reihe von Werkstoffkennwerten voraus, die im Experiment bestimmt werden müssen. Im folgenden sollen die Methoden, mit denen diese relevanten Größen gemessen wurden, im einzelnen kurz dargestellt werden. Daneben wird die Apparatur, mit der die eigentlichen Thermoschockexperimente durchgeführt wurden, erläutert.

4.1.1 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit über die Laser-Flash-Methode

Mit der Laser-Flash-Methode wird die Temperaturleitfähigkeit κ von Materialien bestimmt. Die Methode wurde erstmals von Parker et al. [142] im Jahre 1961 beschrieben. Eine kleine, zylindrische Probe ($\varnothing \approx 1/2$ Zoll) wird zur Minimierung der Wärmeleitung in einer Dreipunkthalterung befestigt und in einen widerstandsbetriebenen Tantalofen eingebracht. Dieser befindet sich in einer optischen Achse mit einem Glas-Neodym-Laser. Der Festkörperlaser hat eine Leistung von 55 Watt und emittiert Licht einer Wellenlänge von $1,06 \mu\text{m}$. Zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit bei höheren Temperaturen ist es möglich über den Versuchsaufbau eine Vakuummantel herunterzulassen, damit mögliche Reaktionen der Probe bzw. des Ofens mit der Umgebungsluft nahezu ausgeschlossen werden können.

Die nach dem Laserimpuls von der Probenrückseite ausgehende Wärmestrahlung wird über einen Infrarot-Detektor aufgenommen und über einen AD-Wandler an eine DEC-Recheneinheit weitergeleitet. In Abb. 4.1 werden die Laser-Flash-Methode sowie der normierte Verlauf des Temperaturanstiegs auf der Rückseite der Probe als Funktion der normierten Zeit dargestellt.

Der zeitabhängige Temperaturverlauf auf der Rückseite einer Probe der Höhe H kann unter der Annahme, daß der Energieimpuls Q des Lasers sofort und gleichmäßig in einer Oberflächenschicht absorbiert wird, berechnet werden [61]. Es gilt:

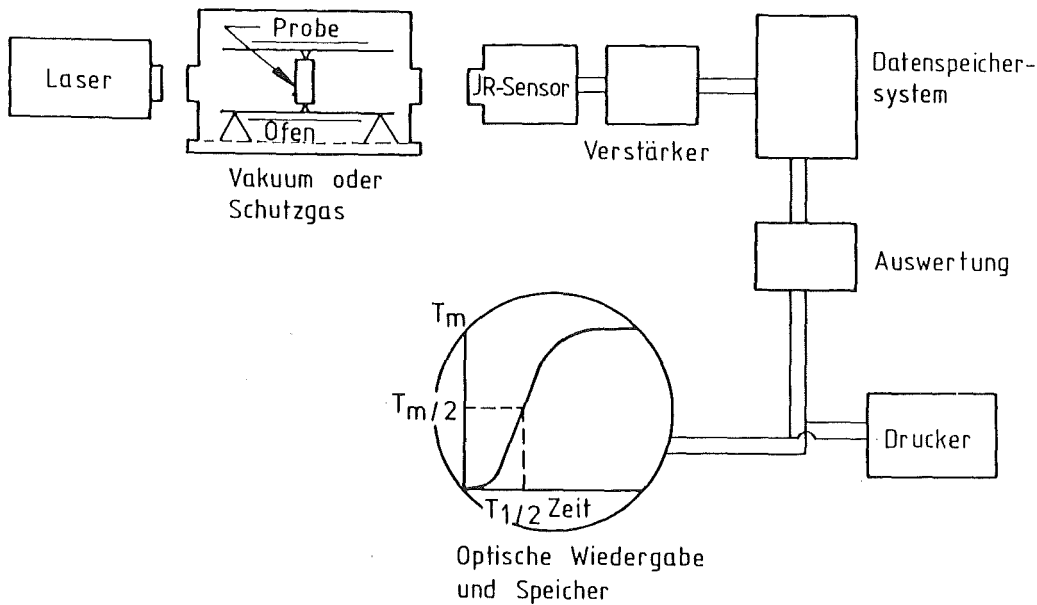


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Laser-Flash-Methode.

$$T(Q_i, t) = \frac{Q_i}{\rho \cdot c_p \cdot H} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{H^2} \cdot \kappa \cdot t \right) \right) \quad (4.1)$$

- mit
- T = Temperatur
 - H = Probenhöhe
 - t = Zeit
 - Q_i = Energieimpuls
 - ρ = Dichte
 - c_p = spezifische Wärme
 - κ = Temperaturleitfähigkeit

Die Genauigkeit der Messungen kann mit $\pm 5\%$ angegeben werden.

4.1.2 Bestimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens

Die Untersuchungen zur thermischen Ausdehnung wurden an einem Differenzdilatometer Typ 402 ED der Fa. Netzsch (Selb) durchgeführt. Hierbei wird in einem Ofen die Differenz der Längenänderung zwischen einer Probe und einem Standard mit bekanntem Längenausdehnungsverhalten gemessen. Die Referenzproben sind aus Materialien, deren Verhalten etwa von dem "National Bureau of Standards" in Washington D.C. oder der "Physikalisch Technischen Bundesanstalt" in Braunschweig in einem Prüfzeugnis sehr genau beschrieben werden. Probe und Standard haben bei Raumtemperatur (293 K) ihre mit l_0 bezeichnete Ausgangslänge. Die Differenz der Längenausdehnung zwischen beiden Körpern wird als Funktion der Temperatur aufgenommen

und daraus schließlich die Ausdehnung der Probe berechnet:

$$l_T^{\text{Probe}} = (\Delta l_T^{\text{Probe}} - \Delta l_T^{\text{Ref}}) + \left(\frac{\Delta l_T}{l_0} \right)^{\text{Ref}} \cdot l_0^{\text{Ref}} + l_0^{\text{Probe}} \quad (4.2)$$

Für die technische Anwendung wird sehr oft ein über einen zu nennenden Temperaturbereich mittlerer linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{th} angegeben:

$$\alpha_{\text{th}} = \frac{\left(\frac{\Delta l_T}{l_0} \right)}{\Delta T} \quad (4.3)$$

Es ist bei dieser Messung unbedingt darauf zu achten, daß sich das Probenmaterial immer in einem Temperaturgleichgewicht befindet, d.h. Aussagen über das Ausdehnungsverhalten dürfen nur während einer Konstantphase der Temperatur gemacht werden.

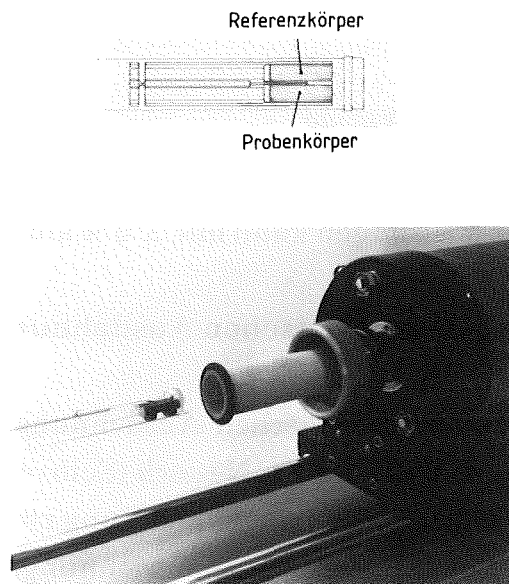


Abb. 4.2: Differenz-Dilatometer (Meßkopf)

4.1.3 Bestimmung des Elastizitätsmoduls

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Bestimmung des Elastizitätsmoduls über die Ultraschallmethode. Es ist seit langem bekannt, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen in Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen von deren elastischen Eigenschaftskenngrößen abhängt. Die Wellenausbreitung erfolgt hierbei über Longitudinalwellen, wobei bei elastischen Körpern zusätzliche transversale Schubwellen auftreten.

Bei Kenntnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit sowohl der Transversal- als auch der Longitudinalwellen kann so der Elastizitätsmodul sowie die Poissonzahl berechnet werden. Allerdings können dabei insbesondere bei mehrphasigen bzw. porösen Körpern sehr starke Dämpfungseffekte auftreten, die zumindest die Bestimmung der Transversalwellenausbreitungsgeschwindigkeit nicht mehr zulassen.

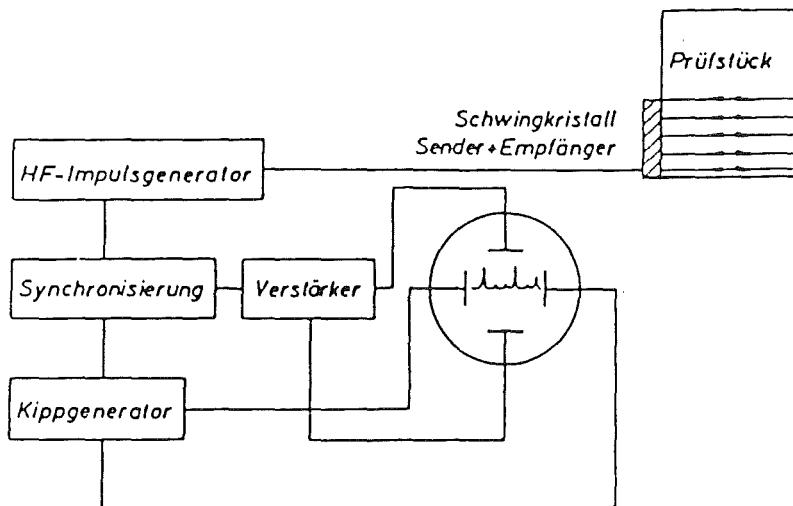


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Ultraschallmethode [143].

Der Elastizitätsmodul und die Poissonzahl können wie folgt berechnet werden:

$$E = 4 \cdot \rho \cdot \frac{\frac{3}{4} c_L^2 - c_T^2}{\left(\frac{c_L}{c_T}\right)^2 - 1} \quad (4.4)$$

bzw.

$$\nu = \frac{\frac{1}{2} c_L^2 - c_T^2}{c_L^2 - c_T^2} \quad (4.5)$$

- E = Elastizitätsmodul
- ν = Poissonzahl
- ρ = Dichte
- c_L = Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinalwellen
- c_T = Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalwellen

4.1.4 Bestimmung der Bruchfestigkeit

Die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit wurde mit einer Vierpunktauflage auf einer Biegebruchmaschine des Typs "Instron 1362" durchgeführt. In Abb. 4.4 werden die Auflagerabstände dargestellt. Die Biegebruchfestigkeit R_m berechnet sich dann aus der Bruchlast F , der Probenhöhe a , der Probenbreite b und dem Auflagerabstand l . Es gilt:

$$R_m = \frac{3 \cdot F \cdot l}{a^2 \cdot b} \quad (4.6)$$

- R_m = Biegebruchfestigkeit
- F = Bruchlast
- l = Auflagerabstand
- a = Probenhöhe
- b = Probenbreite

4.1.5 Bestimmung der Thermoschockfestigkeit

In Abb. 4.5 wird die Versuchsanordnung zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit schematisch dargestellt. Der zylindrische Prüfling befindet sich in einer Halterung bestehend aus einer Haltefeder, zwei Isolierpellets und einem Halterohr, in das ein Thermoelement zur Bestimmung der Temperatur direkt an der Probe eingeführt werden kann. Es wurden NiCr-Ni-Thermoelemente benutzt. Die zwei Isolierpellets aus BN an den Stirnflächen des Probenkörpers dienen dazu, die wärmetechnische Bedingung des unendlich langen Zylinders zu erfüllen. So kann weitestgehend erreicht werden, daß das Temperaturfeld und damit auch das Spannungsfeld den den theoretischen Betrachtungen zugrundeliegenden Bedingungen entspricht und nicht durch Abkühlung von

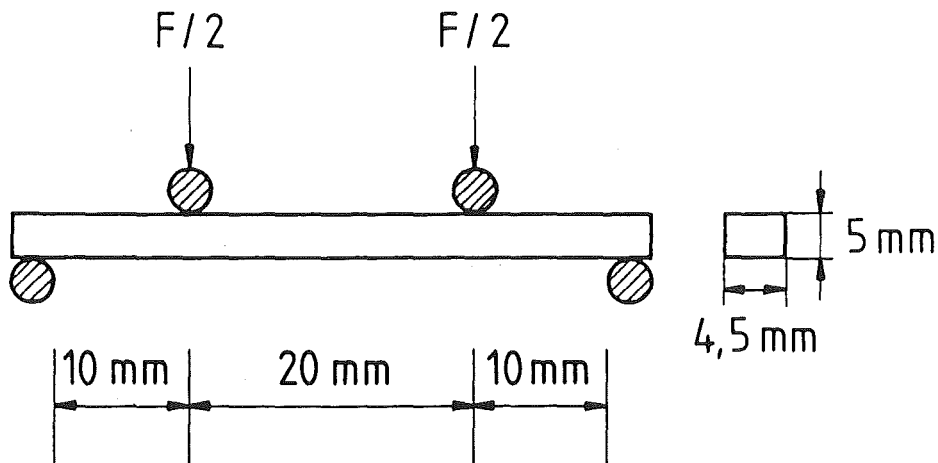


Abb. 4.4: Auflagerabstände beim Vierpunktbiegelager

den Stirnflächen her gestört wird. Durch die Haltefeder wird gewährleistet, daß sich Prüfling und Isolierpellets beim Aufheizen vertikal ausdehnen können und daher keine Spannungen aufgebaut werden. Das Halterohr selbst wird über dem Rohrofen durch ein Stativ gehalten, an dem zwei ringförmige Führungen ein schnelles Verschieben der Proben zwischen Ofen und Abschreckbad ohne zu verkanten erlauben.

Der Ofen besteht aus einem Al_2O_3 -Rohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Wandstärke von 3 mm. Die Außenabmessungen betragen im Durchmesser 90 mm und in der Höhe 120 mm. Die Nenntemperatur des Ofens beträgt 1173 K bei einer Leistungsaufnahme von 180 Watt. Das Al_2O_3 -Rohr als Heizraum kann oben und unten durch Zirkonoxidplatten abgedeckt werden. Auf eine Distanz von ± 15 mm von der Mitte des Ofens aus kann die Temperatur als konstant angesehen werden.

Die Temperatur wird durch den Temperaturregler Tempat 3000 TS der Fa. Messner geregelt. Als Temperaturfühler dient das im Halterohr eingebrachte Thermoelement.

Die Abkühlvorrichtung unter dem Ofen besteht aus einem mit Wasser gefüllten Gefäß mit einem Volumen von ca. 5 l. Die Temperatur des Wassers lag bei 293 K; die Kontrollmessungen der Wassertemperatur erfolgten mit einem Ausdehnungsthermometer.

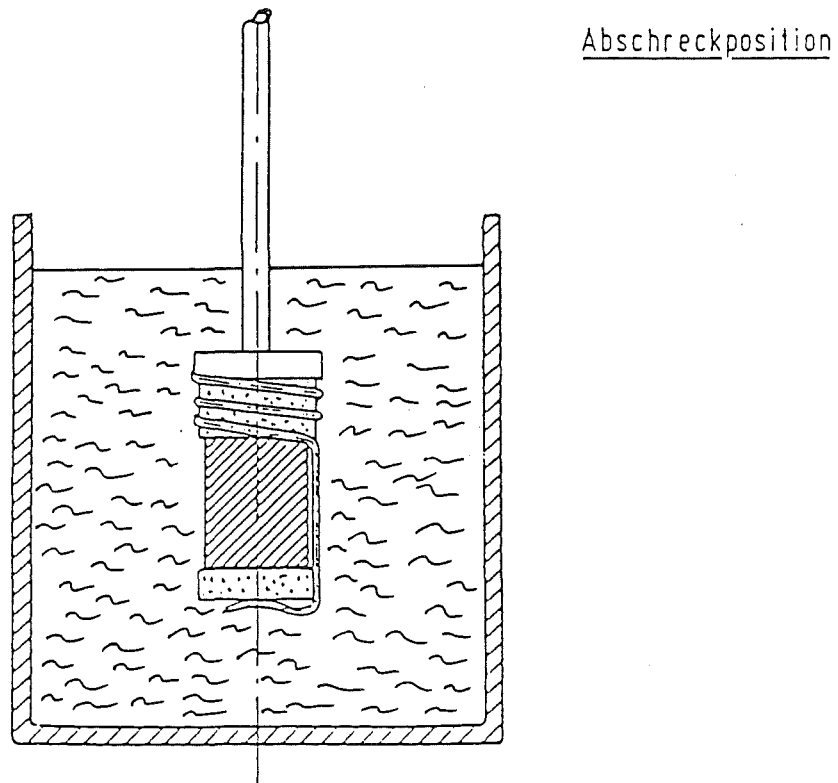
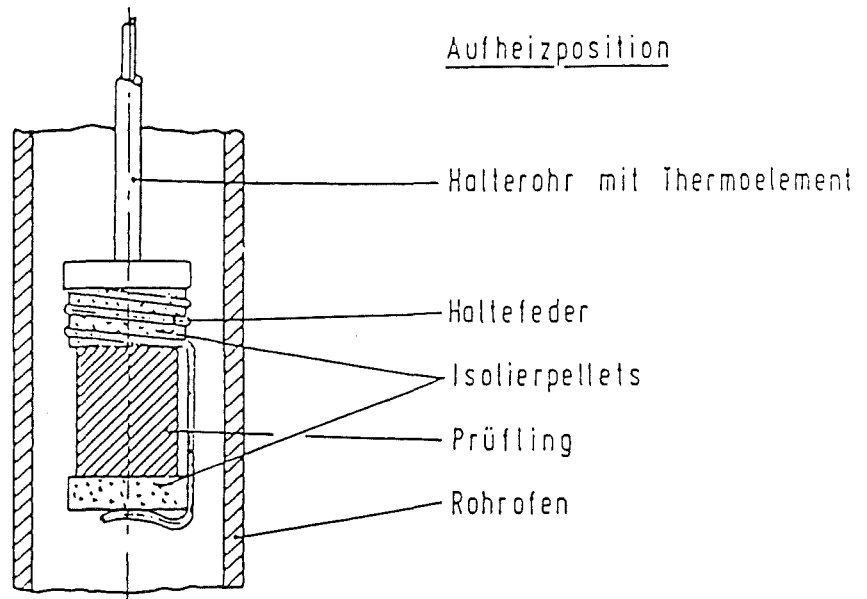


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Thermoschock-Versuchsanordnung.

4.2 Probenherstellung

Zur Durchführung der Thermoschockexperimente bzw. zur Messung der zur mathematischen Beschreibung der induzierten Spannungen notwendigen Werkstoffkenndaten wurden insgesamt vier verschiedene Verbundwerkstoffe hergestellt, davon zwei mit einer amorphen Glasmatrix und zwei mit einer kristallinen Keramikmatrix. Als Glasmatrix wurde das Verbundglas VG 98/12 ausgewählt, da man mit diesem zur selben Zeit am Institut für Material- und Festkörperforschung Experimente zur sintertechnologischen Verglasung von HAW- und LWR-Waste durchführte und daher das Material nicht nur in ausreichendem Maße vorhanden war, sondern auch eine Untersuchung des Glases bezüglich der Thermoschockfestigkeit für sinnvoll erachtet wurde. Als kristalline Keramikmatrix kam ein Werkstoff auf CaTiO_3 -Basis zur Anwendung. Da die Titanate allgemein im Rahmen neuer Technologien als potentielle Keramik betrachtet werden, schien es sinnvoll, auch Thermoschockexperimente an einem Vertreter dieser Werkstoffgruppe durchzuführen. Aus herstellungsbedingten Ursachen wurde jedoch nicht das reine CaTiO_3 benutzt sondern die eutektische Zusammensetzung des quasibinären Systems $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$. Nur dadurch war es möglich die Sintertemperatur soweit herabzusetzen, daß der zeitliche und vor allen Dingen energetische Aufwand zu vertreten waren.

Mit diesen Werkstoffen als Matrix wurden, wie schon oben erwähnt, insgesamt vier verschiedene Verbundwerkstoffe hergestellt, nämlich

- VG 98/12 + Poren
- VG 98/12 + Antimon
- die eutektische Zusammensetzung des Systems $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ + Poren
- die eutektische Zusammensetzung des Systems $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ + Palladium

Die Metalle, die in die Matrixphase diskontinuierlich eingelagert wurden, sind deshalb so gewählt, weil sie etwa denselben thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen wie die entsprechenden Matrixphasen und daher herstellungsbedingt induzierte Spannungen in den Probenkörpern vermieden wurden. Auf die Frage der Haftung zwischen Matrix und Dispergent, also die Haftung der Phasengrenzflächen, die eine notwendige Bedingung für die Verwirklichung effektiver Eigenschaften im Verbundwerkstoff darstellt, wird im Rahmen der Untersuchungen zum Elastizitätsmodul eingegangen.

Bevor nun die Probenherstellung ausführlich beschrieben wird, sollen zunächst die dazu verwendeten Pulver charakterisiert werden.

4.2.1 Pulvercharakterisierung

4.2.1.1 Das Verbundglas VG 98/12

a) Chemische Zusammensetzung

Tab. 4.1: Chemische Zusammensetzung von VG 98/12.

Komponenten	Chemische Zusammensetzung [Gew.%]
SiO ₂	56,70
TiO ₂	4,60
Al ₂ O ₃	2,60
B ₂ O ₃	12,40
MgO	2,10
CaO	4,10
Na ₂ O	17,50

b) Röntgenfeinstruktur

Wie zu erwarten, zeigte das Glaspulver VG 98/12 keinerlei Beugungsercheinungen. Das in Abb. 4.6 abgebildete Diagramm zeigt lediglich das verstärkte Untergrundrauschen, weist aber, wie an der Ordinate deutlich erkennbar wird, keine Impulszahlungen auf.

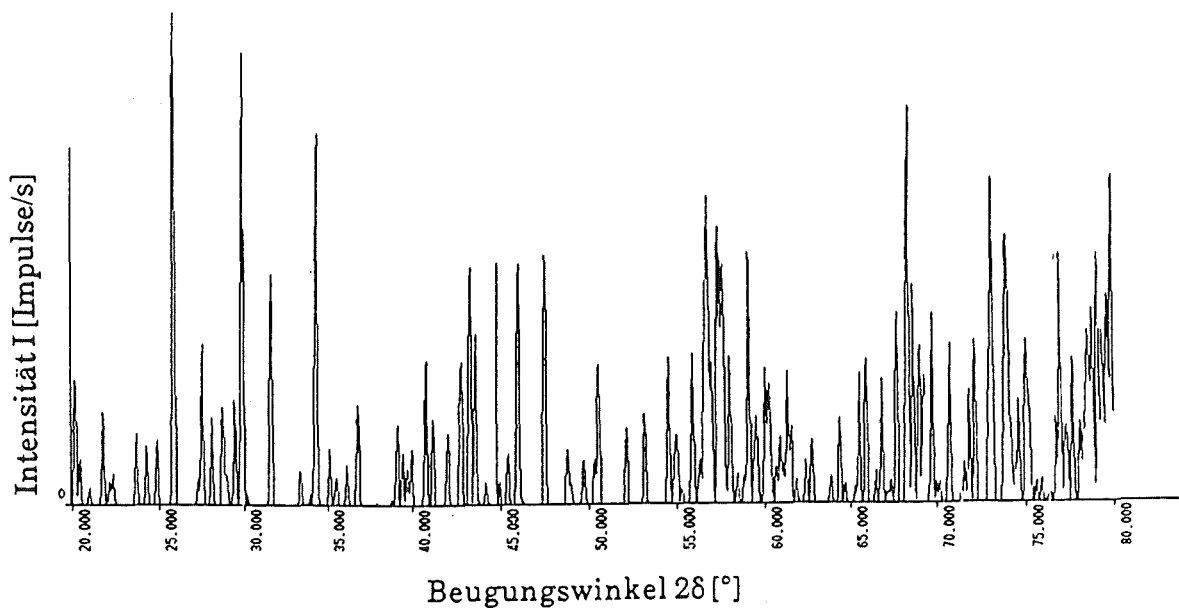


Abb. 4.6: Diagramm der Röntgenfeinstrukturuntersuchung von VG 98/12.

c) Partikelgestalt

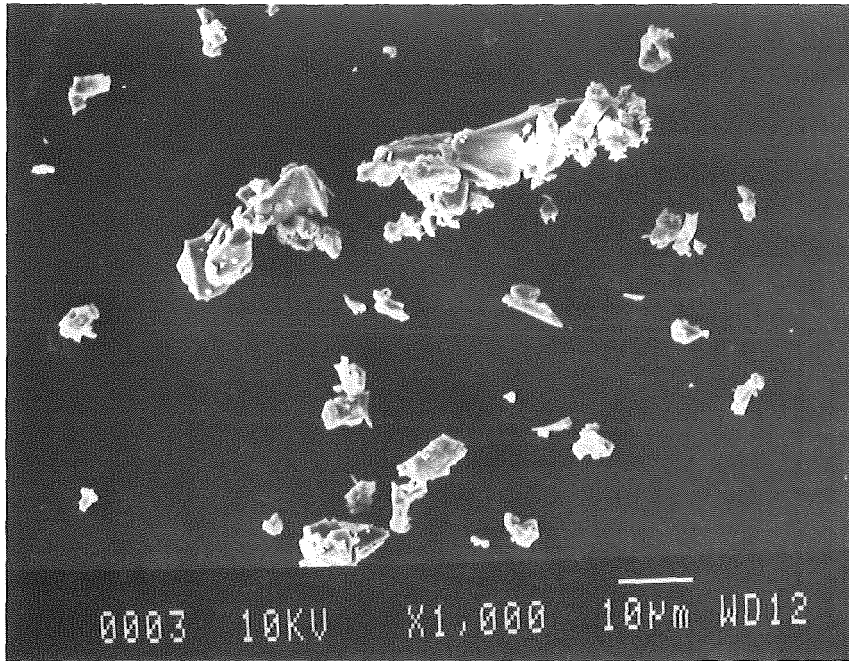


Abb. 4.7: Partikelgestalt des Glaspulvers VG 98/12 (Rasterelektronenmikroskop)

d) Partikelgröße

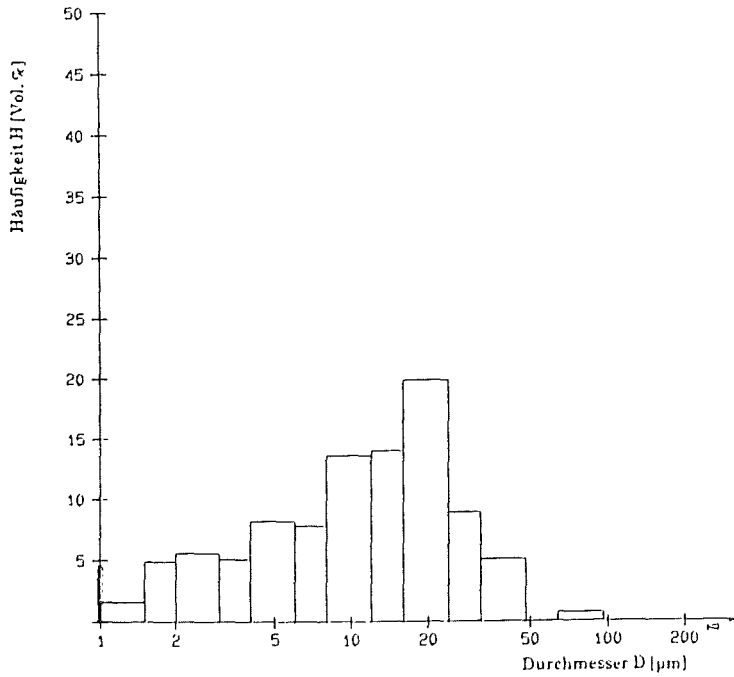


Abb. 4.8: Teilchengrößenverteilung des Glaspulvers VG 98/12.

e) Dichte

Die theoretische Dichte wurde nach Appen [149] berechnet und beträgt für VG 98/12 $2,594 \text{ g/cm}^3$.
Im Versuch (Pyknometer) wurde eine Dichte von $2,60 \text{ Mg/m}^3$ ermittelt.

4.2.1.2 Antimon (Sb)

a) Röntgenfeinstruktur

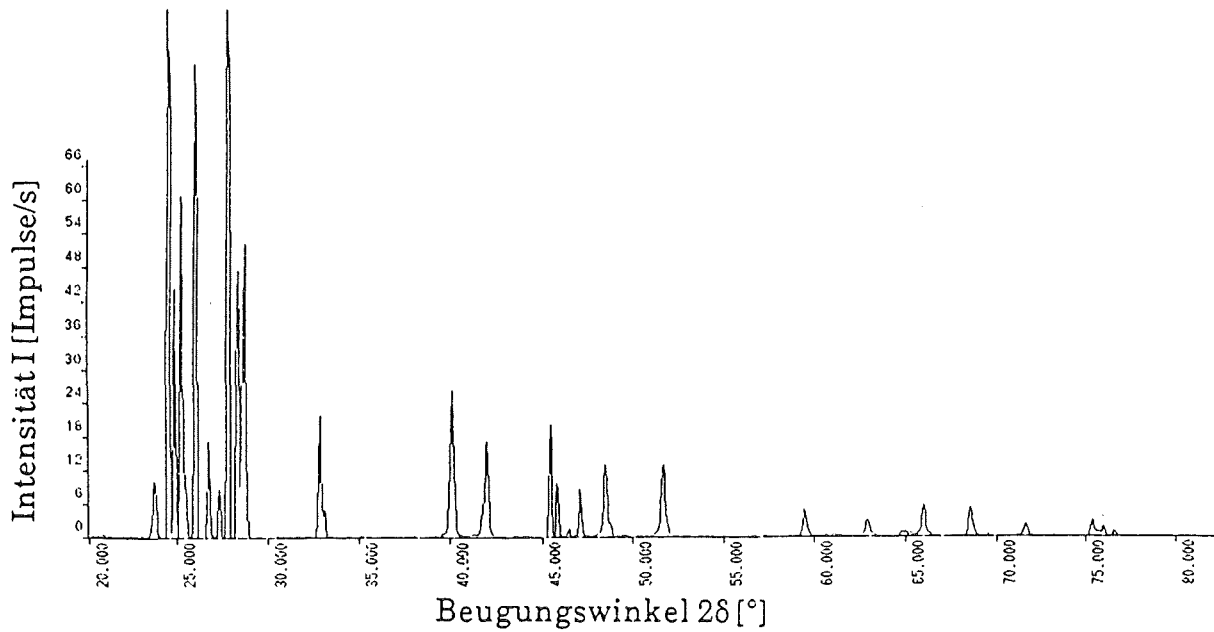


Abb. 4.9: Diagramm der Röntgenfeinstrukturuntersuchung von Sb.

b) Partikelgestalt

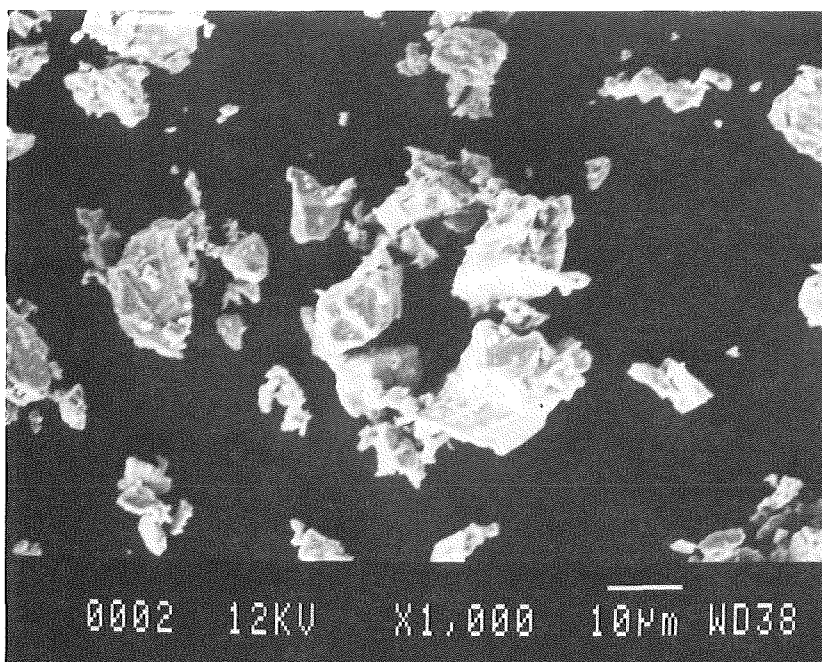


Abb. 4.10: Partikelgestalt von Antimon (Rasterelektronenmikroskop).

c) Partikelgröße

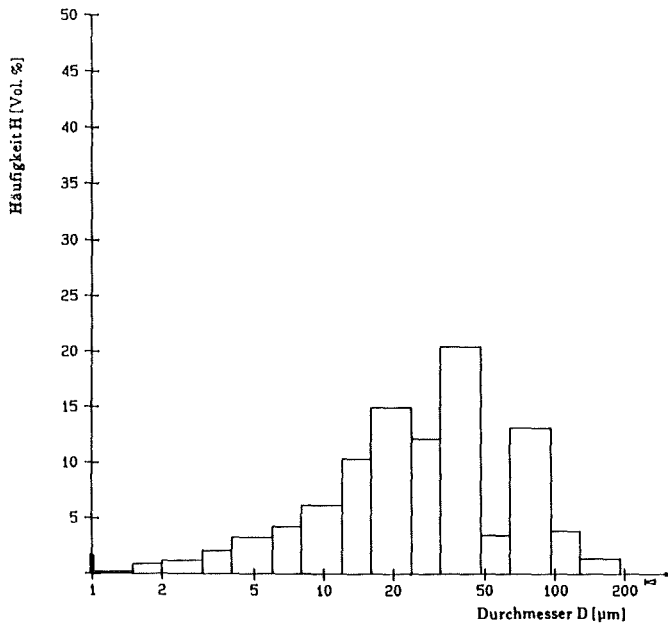


Abb. 4.11: Teilchengrößenverteilung von Antimon.

d) Dichte

Die Dichte von Antimon beträgt $6,68 \text{ Mg/m}^3$ [147].

4.2.1.3 Calciumtitanat (CaTiO_3)

a) Röntgenfeinstruktur

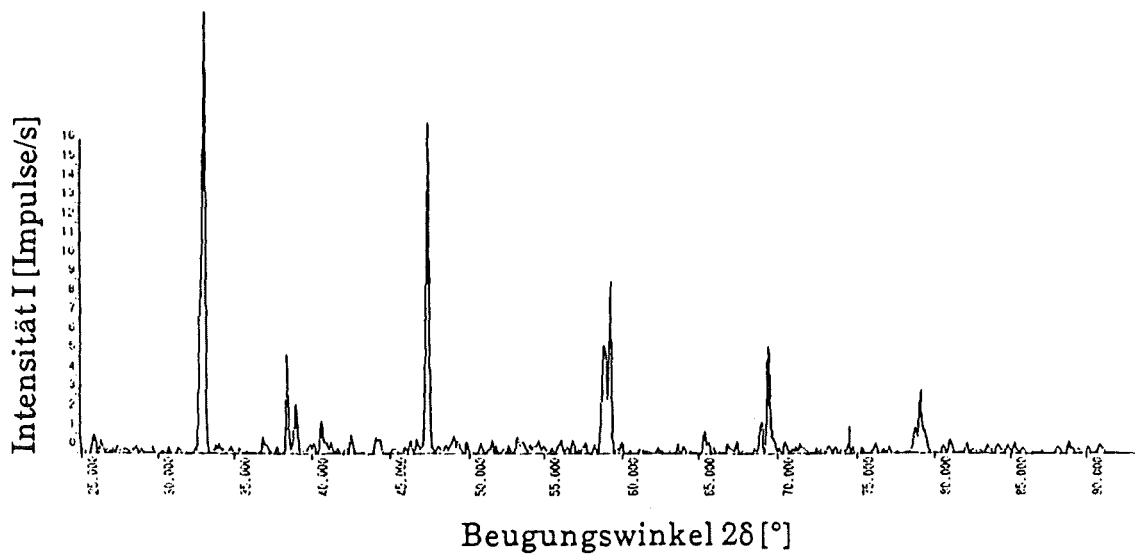


Abb. 4.12: Diagramm der Röntgenfeinstrukturuntersuchung von CaTiO_3 .

b) Partikelgestalt

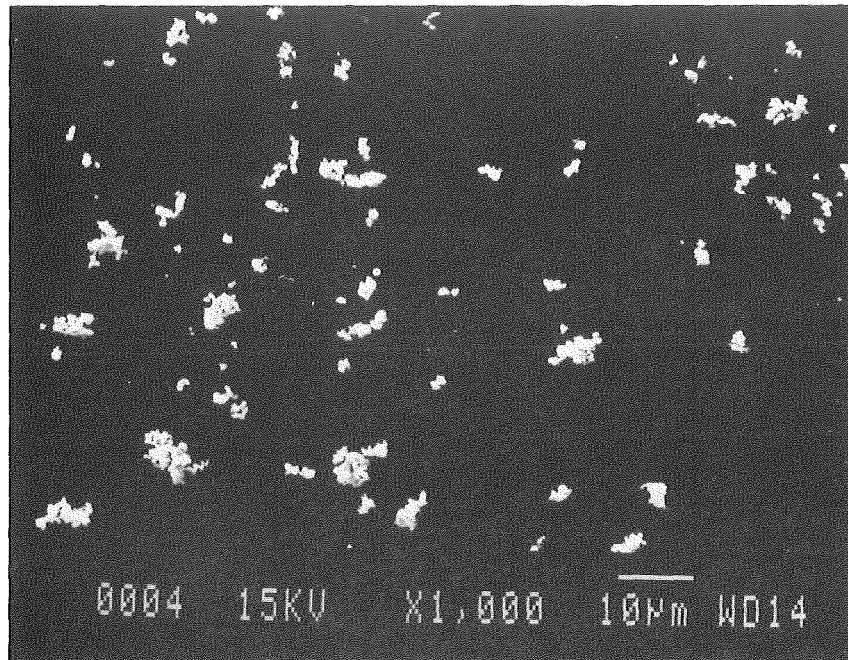


Abb. 4.13: Partikelgestalt von CaTiO_3 (Rasterelektronenmikroskop).

c) Partikelgröße

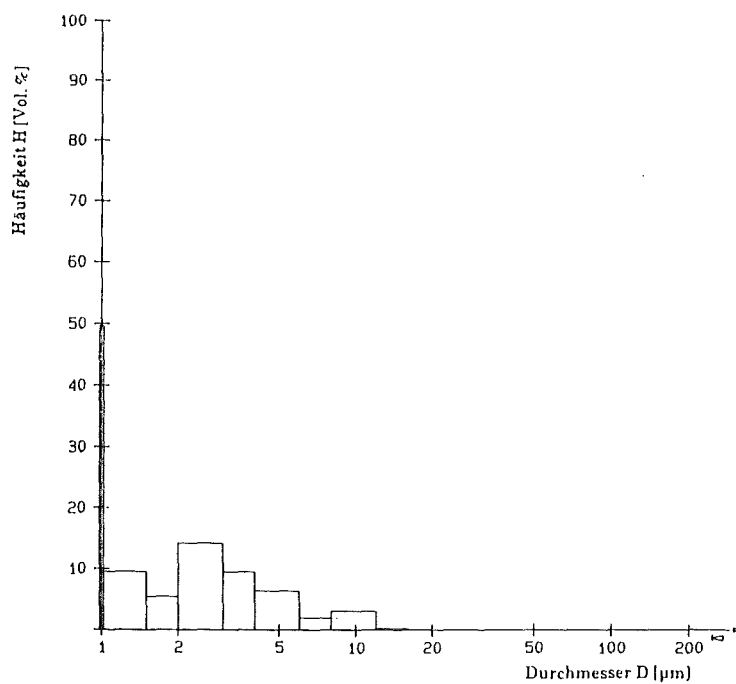


Abb. 4.14: Teilchengrößenverteilung von CaTiO_3 .

d) Dichte

Die Dichte von CaTiO_3 beträgt $4,10 \text{ Mg/m}^3$ (Angabe der Vertriebsfirma, Fa. Ventron Karlsruhe).

4.2.1.4 Titanoxid (TiO₂)

a) Röntgenfeinstruktur

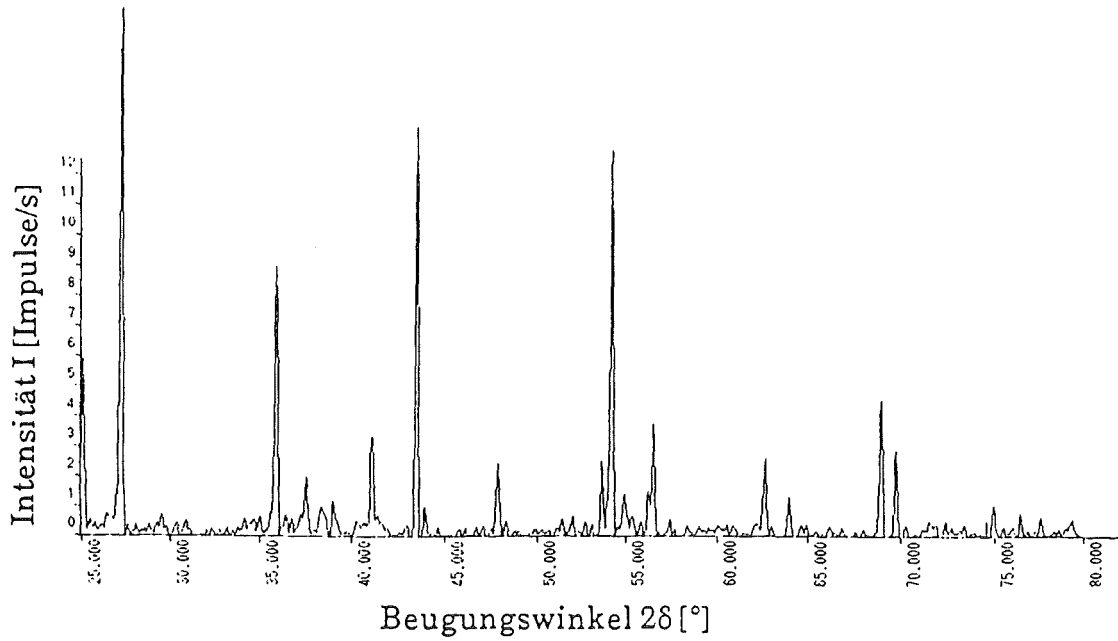


Abb. 4.15: Diagramm der Röntgenfeinstrukturuntersuchung von TiO₂.

b) Partikelgestalt

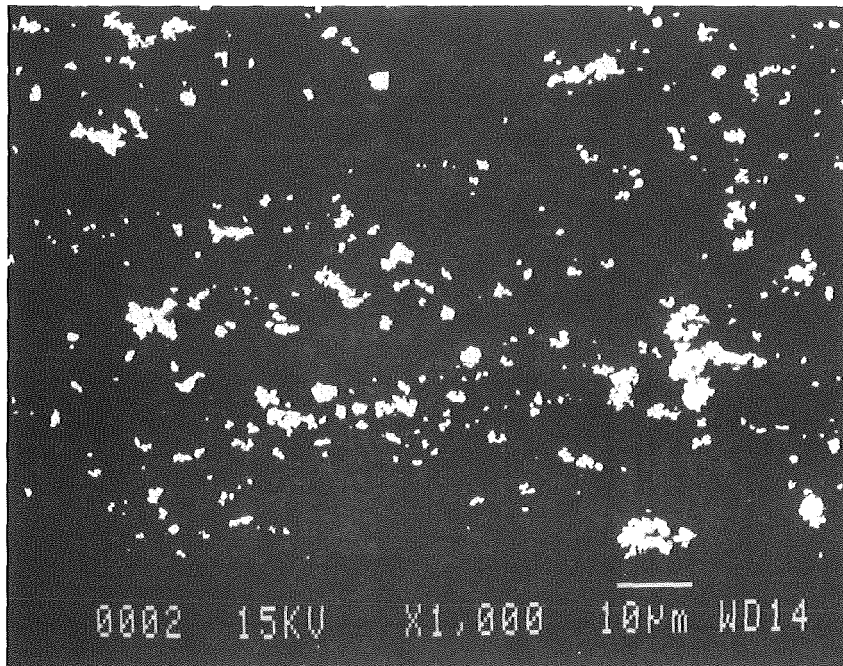


Abb. 4.16: Partikelgestalt von TiO₂ (Rasterelektronenmikroskop).

c) Partikelgröße

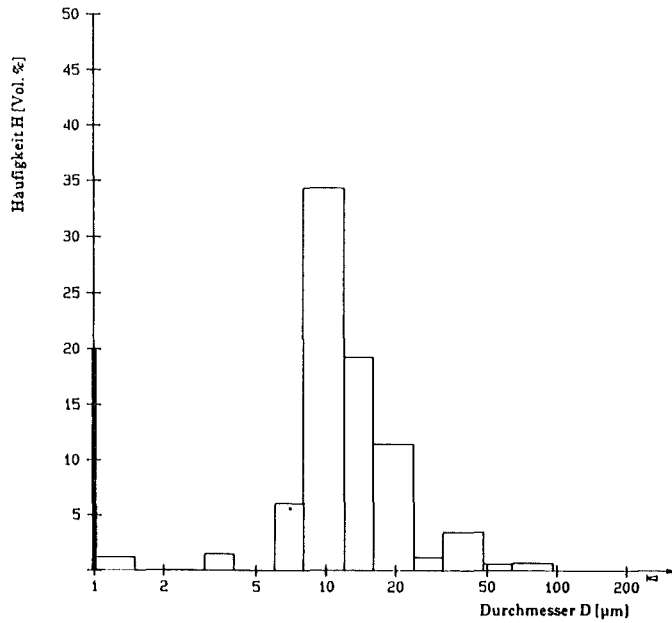


Abb. 4.17: Teilchengrößenverteilung von TiO₂.

d) Dichte

Die Dichte von TiO₂ beträgt 4,26 Mg/m³ (Angabe der Vertriebsfirma, Fa. Ventron, Karlsruhe).

4.2.1.5 Palladium (Pd)

a) Röntgenfeinstruktur

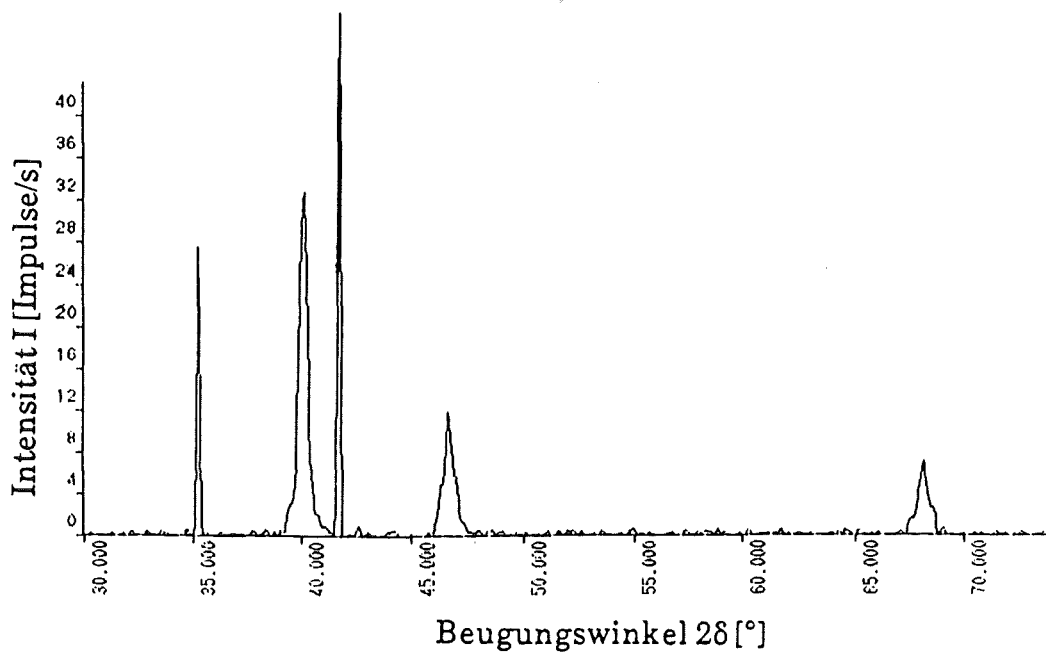


Abb. 4.18: Diagramm der Röntgenfeinstrukturuntersuchung von Pd.

b) Partikelgestalt

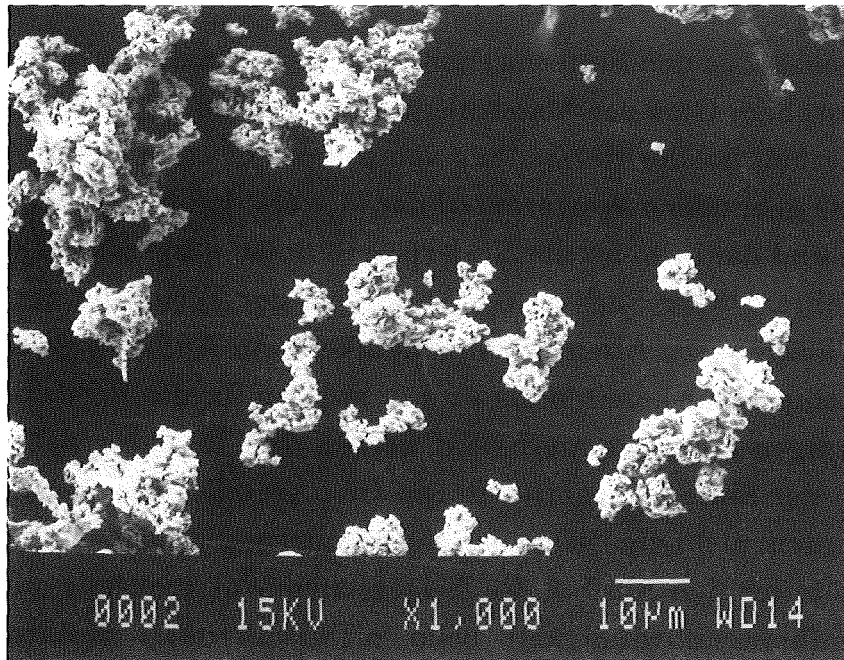


Abb. 4.19: Partikelgestalt von Pd (Rasterelektronenmikroskop).

c) Partikelgröße

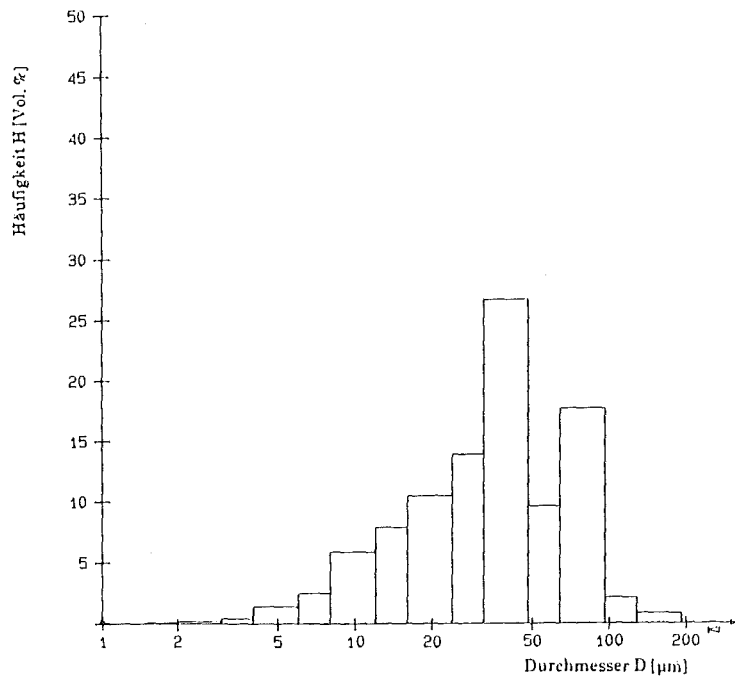


Abb. 4.20: Teilchengrößenverteilung von Pd.

d) Dichte

Die Dichte von Pd beträgt $12,1 \text{ Mg/m}^3$ [148].

4.2.2 Herstellung von porösen Glaskörpern

Im Gegensatz zu den Sintermechanismen bei kristallinen Werkstoffen erfolgt bei amorphem Glas der Materialtransport nur durch viskoses Fließen. Eine Besonderheit bei der Herstellung von porösen Gläsern stellt der insbesondere an Na_2O gebundene Wasseranteil dar, der erst bei hohen Temperaturen verdampft und dann, wenn der Sinterprozeß schon eingesetzt hat, zur Porenbildung führt. Dieser Sachverhalt wurde bei der Fertigung der porösen Glaskörper ausgenutzt. Allein in Abhängigkeit von Aufheizgeschwindigkeit und Sintertemperatur konnten die Proben mit den für die Versuchsdurchführung notwendigen Porositäten erhalten werden. Die Tatsache, daß die Proben, die erst bei der Sintertemperatur in den Ofen gestellt, also quasiisotherm gesintert wurden, nicht die Dichte der nichtisotherm gesinterten Körper erreichten, zeigt deutlich den Einfluß des freigesetzten Wasseranteils auf die Porosität. Die Aufheizgeschwindigkeit beim nichtisothermen Sintern betrug etwa 10 K/min. Haltezeit auf der Maximaltemperatur war jeweils 1 Stunde. Nach diesem Zeitraum war der Sinterprozeß soweit abgeschlossen, daß längere Haltezeiten keine weitere erkennbare Erhöhung der Dichte erbrachten. Eine Erniedrigung der Aufheizrate führte ebenfalls zu keiner Erhöhung der erreichten Enddichte, was darauf zurückzuführen ist, daß der noch vorhandene Restwassergehalt erst bei Temperaturen abdampft, bei denen die Viskosität des Glases schon so hoch ist, daß eine Formstabilität der Probenkörper nicht mehr gewährleistet ist.

Der Druck, mit dem das Glaspulver in einer Stahlmatrize einaxial zu zylindrischen Preßlingen mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Höhe von etwa 17 mm gepreßt wurde, betrug 325 MPa. Eine Erhöhung des Preßdruckes war aufgrund sich ausbildender Druckkegel an den Proben nicht möglich.

Da an den porösen Glasproben zusätzlich noch der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit nach beendetem Sintervorgang untersucht werden sollte, wurden die Proben mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten abgekühlt. Die langsamste Abkühlrate betrug 5 K/h, womit gewährleistet werden sollte, daß keine inneren Spannungen aufgebaut wurden. Weitere Probenchargen kühlten mit 20 K/h, 50 K/h und schließlich mit 200 K/h ab.

Der Durchmesser der so hergestellten Probenkörper beträgt 12 mm, die Höhe liegt bei etwa 15 mm.

Die Proben zur Bestimmung der Biegebruchfestigkeit mit den Standardmaßen 3,5 x 4,5 x 45 mm wurden auf dieselbe Weise hergestellt und anschließend den Anforderungen entsprechend bearbeitet.

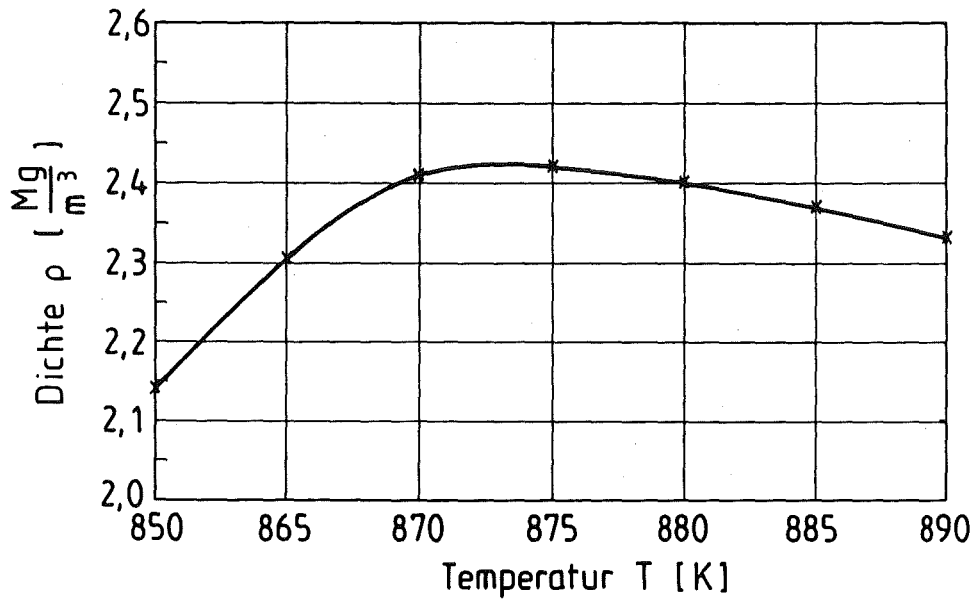


Abb. 4.21: Sinterstudie an VG 98/12, isothermes Sintern.

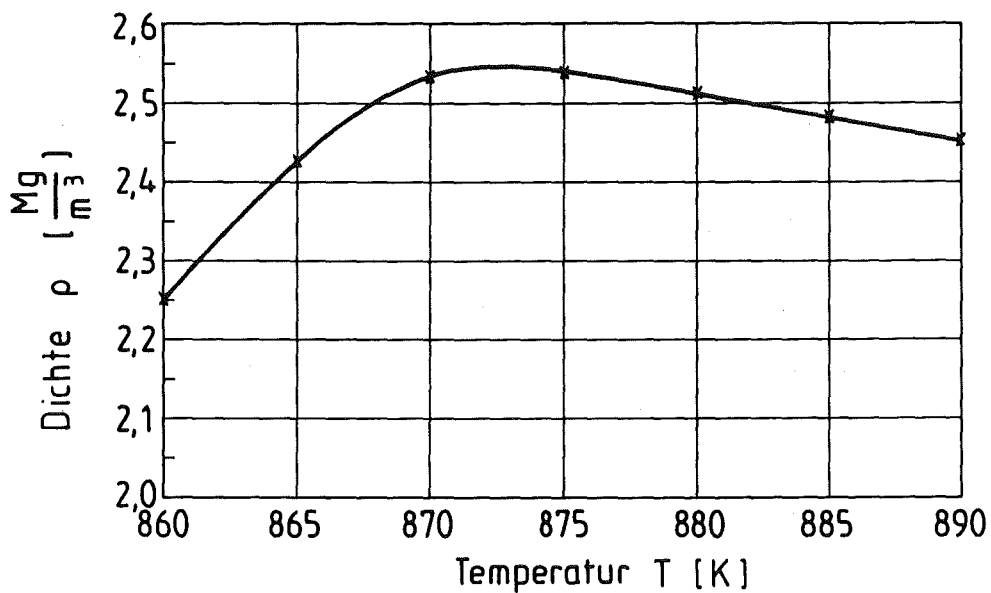


Abb. 4.22: Sinterstudie an VG 98/122 (Aufheizrate 10 K/min).

4.2.3 Herstellung von Glaskörpern mit metallischen Einlagerungen

Um möglichst keine mechanischen Spannungen im Probenkörper zu erhalten, wurde in die Glasmatrix ein Metall eingelagert, dessen thermisches Ausdehnungsverhalten weitestgehend dem des Glases VG 98/12 entspricht. Als besonders geeignet erwies sich in diesem Zusammenhang Antimon (Sb). Insbesondere wegen dessen relativ niederen Schmelzpunktes von 904 K ist man in der Lage, formgetreue Glaskörper bei einer Temperatur knapp über dem Schmelzpunkt von Antimon herzustellen. Dies bedeutet, relativ schlechtes Benetzungsverhalten vorausgesetzt, daß sich das dispergierte Antimon zu seiner energetisch günstigsten Konfiguration, nämlich der Kugel ausbilden kann. Wird anschließend die Temperatur nur etwas unter den Schmelzpunkt von Antimon auf 890 K erniedrigt, so erhält man sphärische Einlagerungen in einer noch sinterfähigen Matrix. Dadurch kann eine intakte Phasengrenzfläche gewährleistet werden, die auch bei weiterer Abkühlung (Abkühlrate ~ 5 K/h) wegen demselben thermischen Ausdehnungsverhalten nicht weiter beansprucht wird. Da der Druck bei der Herstellung der einaxialgepreßten Proben von 325 MPa bei 0 Vol.% Sb auf 200 MPa bei 30 Vol.% Sb abgesenkt werden mußte, um kompakte, rißfreie Preßlinge zu erhalten, ist zu erwarten, daß mit zunehmender Konzentration an Antimon auch gleichzeitig der Anteil an Porosität ansteigt. Dieser Sachverhalt kann auch nicht durch die Tatsache, daß die Sinterdauer im Vergleich zu den porösen Glasproben ohne metallische Einlagerungen auf 2 Stunden verdoppelt wurde, wesentlich beeinflusst werden.

Um eine Reaktion der Metallpartikel mit der Normalatmosphäre so weit wie möglich zu vermeiden, wurde der Sinterprozeß für alle Proben, einschließlich derjenigen mit 0 Vol.% Sb, unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Die Endabmessungen der Proben betragen wie die Körper ohne Metalleinlagerung im Durchmesser 12 mm und in der Höhe etwa 15 mm.

4.2.4 Herstellung von porösen, kristallinen Keramikkörpern

Wie schon in Kap. 4.2 ausgeführt, wurden Proben der eutektischen Zusammensetzung des Systems $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ hergestellt (vgl. Abb. 4.23). Die zylindrischen Proben wurden mit 325 MPa einaxial kaltgepreßt und anschließend mit einer Aufheizrate von etwa 25 K/min auf 1620 K erhitzt. Die Sinterdauer betrug 120 min, die Abheizrate betrug etwa 2 K/min. Die so erreichte maximale Enddichte lag bei 97 % der aus den Dichten von CaTiO_3 und TiO_2

errechneten Dichte von $4,19 \text{ Mg/m}^3$. Weder durch Veränderung der Aufheizrate, der Sinterdauer oder der Sintertemperatur war eine weitere Steigerung der erhaltenen Dichte möglich.

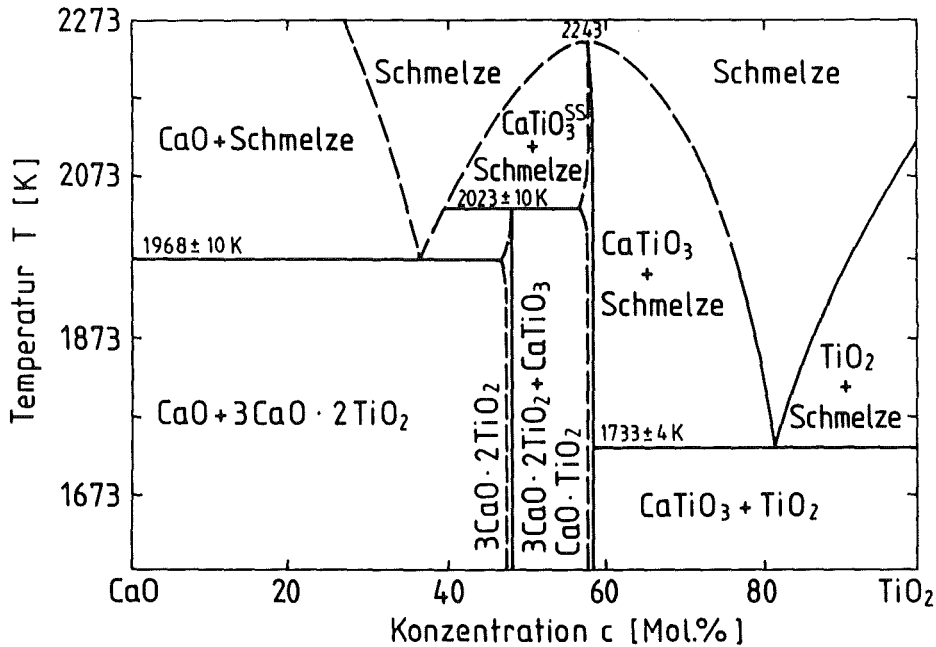


Abb. 4.23: Phasendiagramm des Systems CaO-TiO₂ [144].

Um mögliche Einflüsse von Temperatur und Haltezeit auf das Gefüge zu vermeiden, wurden die Proben mit höherer Porosität unter exakt denselben Bedingungen hergestellt, wobei der Porositätsgrad durch gezieltes Einbringen sphärischer Kunststoffpartikel variiert werden konnte. Die Polymerteilchen (Technovit 4071 Kunststoff Kaltpolymerisat der Fa. Kulzer + Co GmbH, 6393 Wehrheim/Ts.) wurden dann nach dem Preßvorgang und vor dem eigentlichen Sinterprozeß bei 700 K über einen Zeitraum von 12 Std. in einem dazu geeigneten Ofen rückstandsfrei aus den Preßlingen beseitigt.

Die Abmessungen der ausgesinterten Körper betragen 12 mm im Querschnitt und ca. 15 mm in der Höhe. Die Proben zur Bestimmung der Biegebruchfestigkeit wurden entsprechend hergestellt.

4.2.5 Herstellung von kristallinen Keramikkörpern mit metallischen Einlagerungen

Zur Vermeidung von herstellungsbedingten Spannungen in den Proben wurde in der kristallinen Keramikmatrix Palladium eingelagert, da sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von CaTiO₃-TiO₂ und Pd nahezu entspre-

chen. Nach dem Mischen der Pulver wurden zylindrische Preßlinge wiederum bei einem Druck von 325 MPa hergestellt. Wie auch die Proben ohne Palladium wurden die Preßlinge mit einer Aufheizrate von 25 K/min auf 1620 K erhitzt und für 120 min auf Maximaltemperatur belassen. Die Abheizrate betrug ebenfalls 2 K/min. Die Endmaße der Proben liegen bei 12 mm im Querschnitt und etwa 15 mm in der Höhe. Die Biegebruchproben wurden analog hergestellt.

4.3 Probencharakterisierung

4.3.1 Qualitative Gefügeanalyse

Von den hergestellten Systemen wurden pro Dispergentenkonzentration zwei Proben gefügeanalytisch präpariert. Von jeder Probe wurde jeweils ein Schliff parallel (Längsschliff) und senkrecht (Querschliff) zur Belastungsrichtung bei der Herstellung angefertigt. Alle Systeme weisen Einlagerungsstruktur auf, d.h. die eingelagerten Teilchen oder Poren sind diskontinuierlich in einer durchgehenden Matrix dispergiert. In den folgenden Abbildungen werden die Schliffbilder der verschiedenen Systeme und Dispergentenkonzentrationen dargestellt. Zur besseren Übersicht sind alle Abbildungen bei gleicher, nämlich 150-facher Vergrößerung fotografiert worden.

Die Gefügebildungen 4.24 bis 4.29 zeigen das Glas VG 98/12 mit unterschiedlichen Porositäten, wobei deutlich die quasisphärische Form der Poren sichtbar wird. Die Porenverteilung kann nach Beurteilung der gesamten Schliffflächen unter dem Mikroskop als homogen angesehen werden.

Die Aufnahmen 4.30 bis 4.33 zeigen die Antimoneinlagerungen (weiß) in der grauen Glasmatrix aus VG 98/12. Auch hier können die Antimonpartikel wie auch die Poren (schwarz) als quasisphärisch bezeichnet werden. Eine optische Überprüfung der einzelnen Schliffe ergab ebenfalls keine Hinweise auf eventuelle Konzentrationsschwankungen. Diese Aussage trifft sowohl für die Antimoneinlagerungen als auch für die Poren zu.

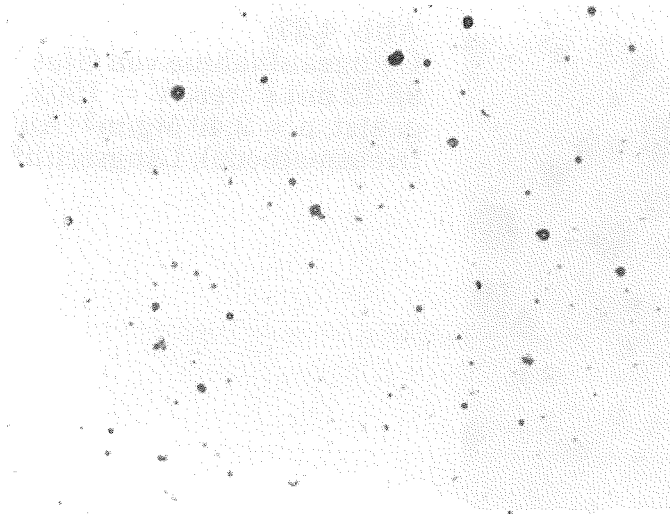


Abb. 4.24:
Gefügebildung von Glas VG
98/12 mit Poren, $V = 150\times$, un-
geätzt, $\rho = 2,54 \text{ Mg/m}^3$ (Auf-
triebsmethode), Querschliff.

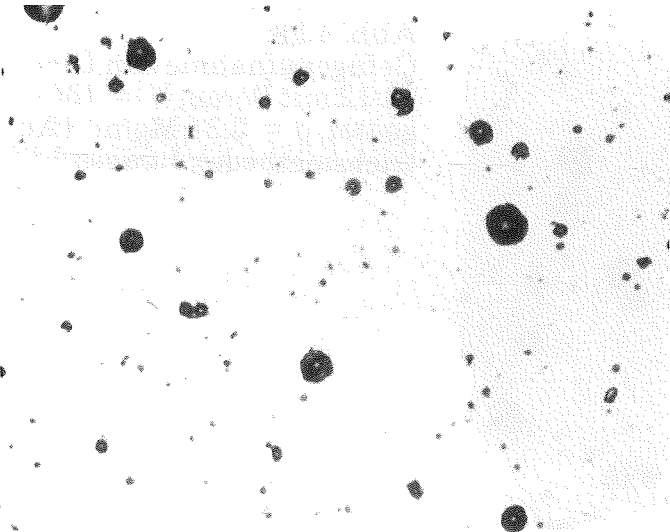


Abb. 4.25:
Gefügebildung von Glas VG
98/12 mit Poren, $V = 150\times$, un-
geätzt, $\rho = 2,49 \text{ Mg/m}^3$ (Auf-
triebsmethode), Querschliff.

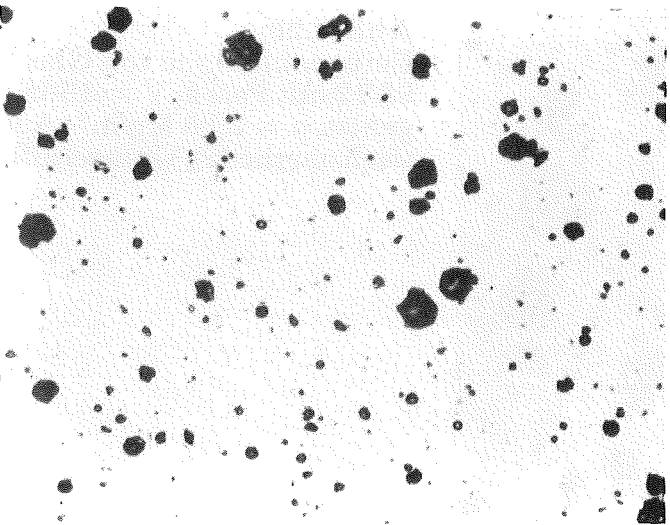


Abb. 4.26:
Gefügebildung von Glas VG
98/12 mit Poren, $V = 150\times$, un-
geätzt, $\rho = 2,44 \text{ Mg/m}^3$ (Auf-
triebsmethode), Längsschliff.

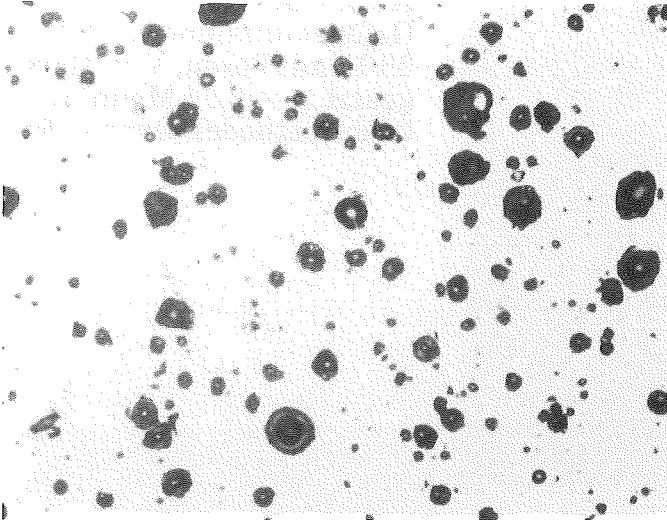


Abb. 4.27:
Gefügebild von Glas VG 98/12 mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 2,40 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Längsschliff.

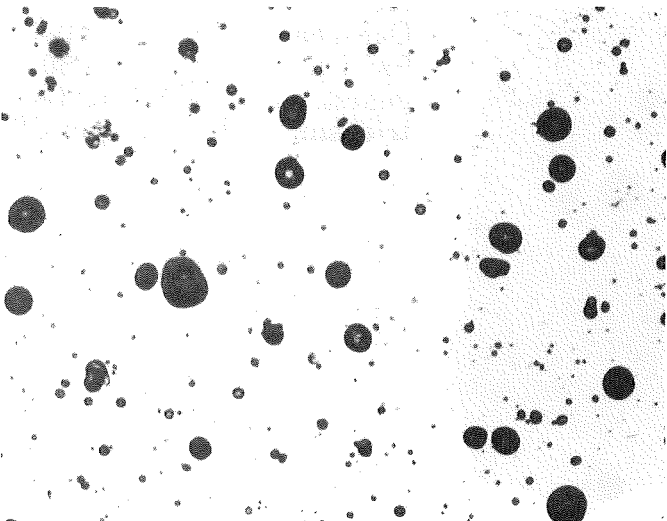


Abb. 4.28:
Gefügebild von Glas VG 98/12 mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 2,34 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Längsschliff.

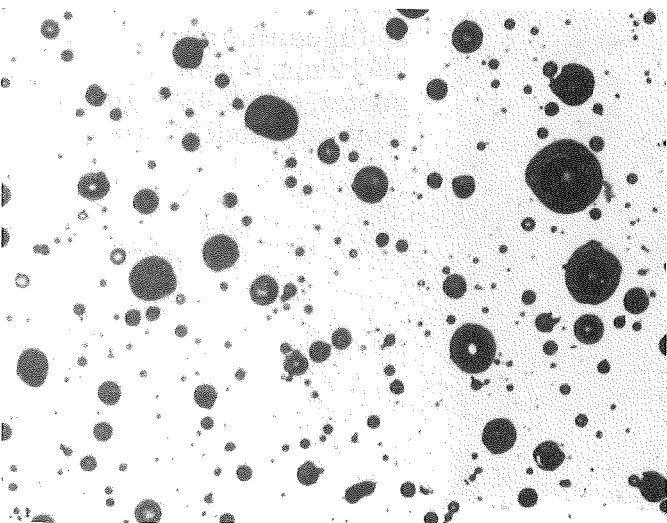


Abb. 4.29:
Gefügebild von Glas VG 98/12 mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 2,26 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Querschliff.

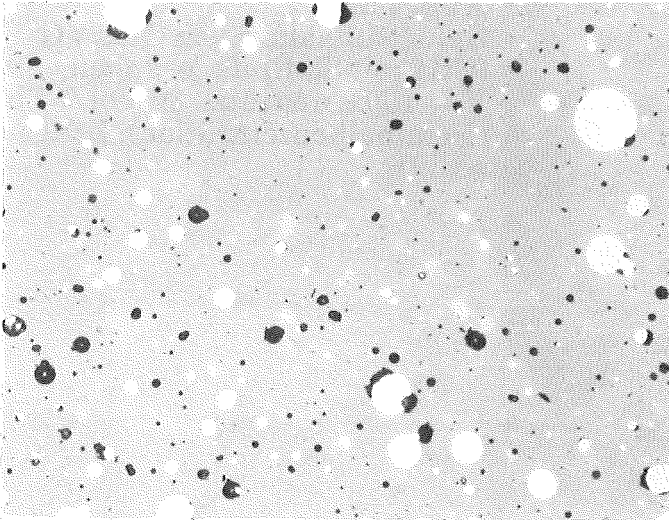


Abb. 4.30:
Gefügebild von Glas VG
98/12 mit Sb-Einlagerungen,
V = 150x, ungeätzt, 5 Vol.% Sb
(Nominalkonzentration), Längs-
schliff.

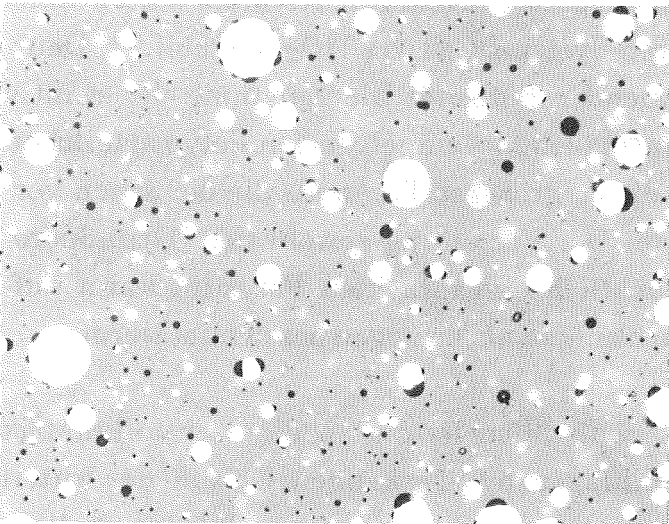


Abb. 4.31:
Gefügebild von Glas VG
98/12 mit Sb-Einlagerungen,
V = 150x, ungeätzt, 10 Vol.% Sb
(Nominalkonzentration), Quer-
schliff.

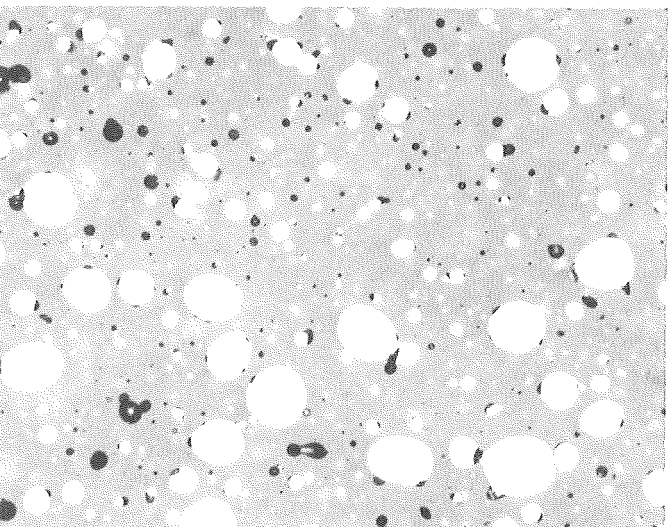


Abb. 4.32:
Gefügebild von Glas VG
98/12 mit Sb-Einlagerungen,
V = 150x, ungeätzt, 20 Vol.% Sb
(Nominalkonzentration), Längs-
schliff.

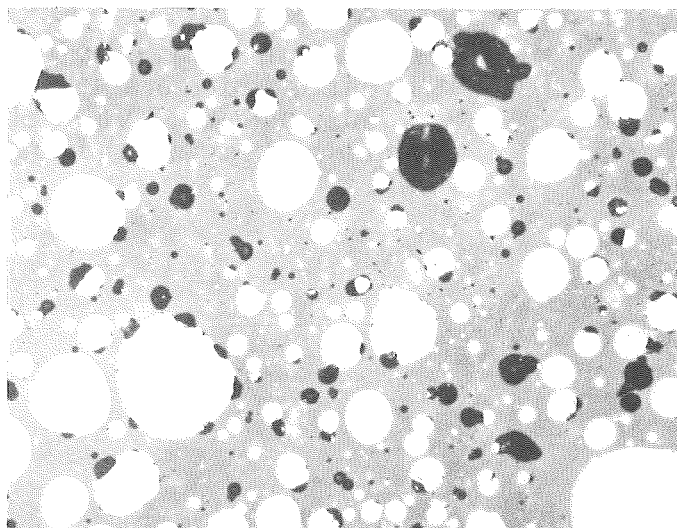


Abb. 4.33:
Gefügebild von Glas VG
98/12 mit Sb-Einlagerungen,
V = 150x, ungeätzt, 30 Vol.% Sb
(Nominalkonzentration), Längs-
schliff.

In den Aufnahmen 4.34 bis 4.39 ist die poröse kristalline Keramik (eutektische Zusammensetzung des quasibinären Systems $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$) abgebildet. Deutlich zu erkennen ist mit zunehmender Porosität die Zunahme der relativ großen Poren. Dies ist durch die zusätzlich mit eingelagerten Polymerteilchen induzierte Porosität zu erklären, die zu größeren Poren als die der schon vorhandenen "Grundporosität" führte. Die Verteilung sowohl der "Grundporosität" wie auch der zusätzlich künstlich eingebrachten Porosität kann aufgrund von mikroskopischen Betrachtungen als homogen bezeichnet werden.

In den Aufnahmen 4.40 bis 4.43 schließlich ist das in der Keramikmatrix dispergierte Palladium als weiße Einlagerung zu erkennen. Obwohl der Anteil von Palladium in Abb. 4.43 schon relativ hoch ist, ergaben Kontaktstellenuntersuchungen unter dem Mikroskop bei höheren Vergrößerungen keinen Hinweis auf ein Durchdringungsgefüge.

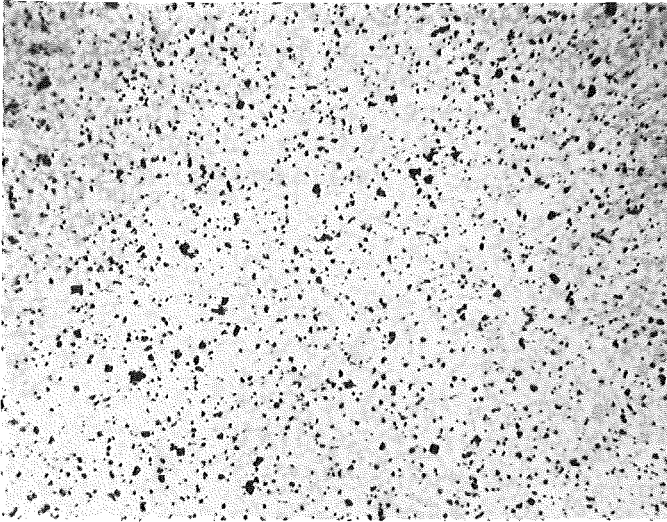


Abb. 4.34:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 4,07 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Längsschliff.

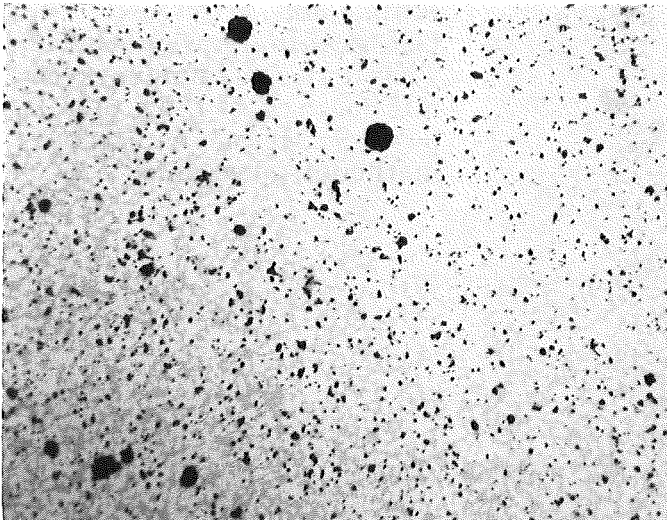


Abb. 4.35:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 4,03 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Querschliff.

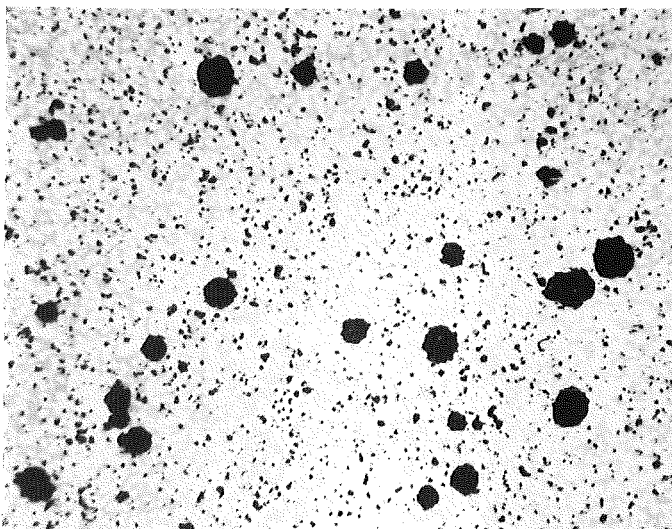


Abb. 4.36:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 3,99 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Querschliff.

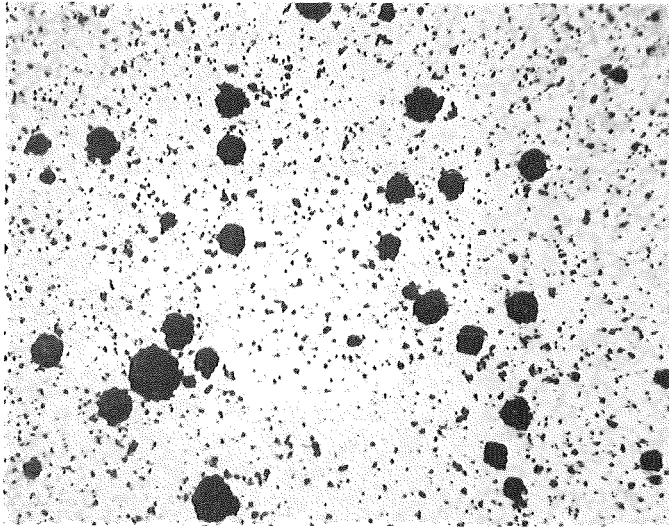


Abb. 4.37:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 3,95 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Querschliff.

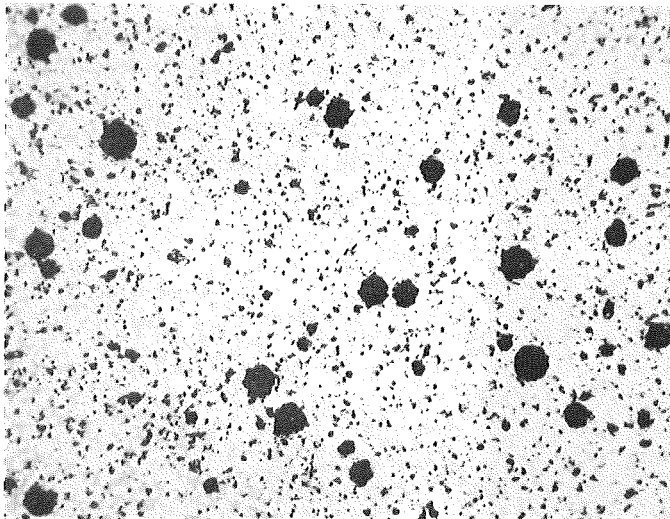


Abb. 4.38:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 3,91 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Querschliff.

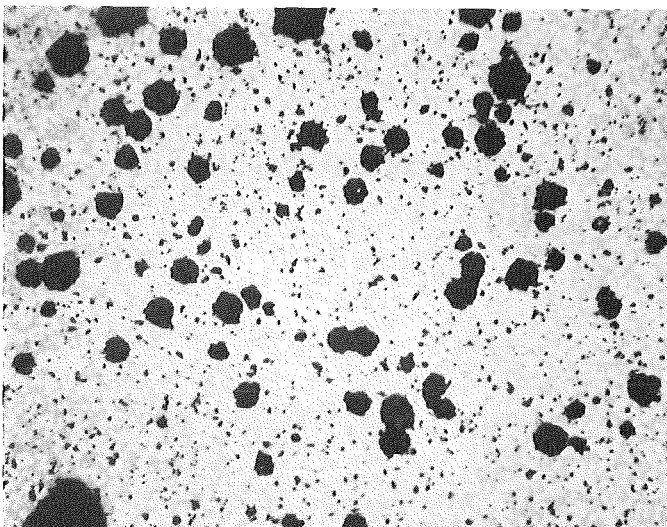


Abb. 4.39:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Poren, $V = 150\times$, ungeätzt, $\rho = 3,75 \text{ Mg/m}^3$ (Auftriebsmethode), Querschliff.

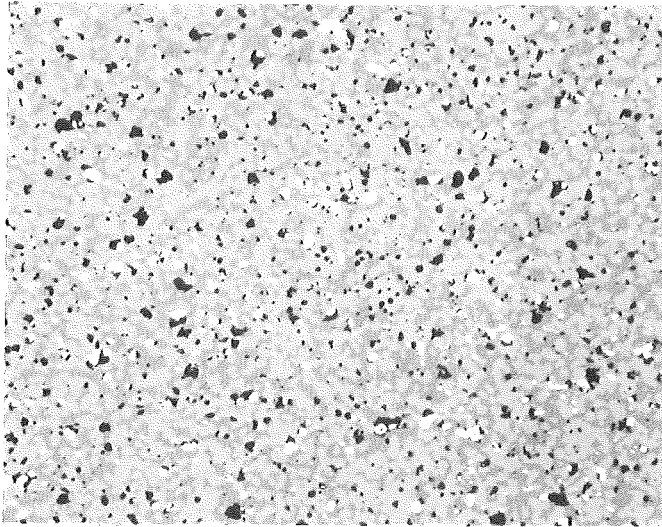


Abb. 4.40:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Pd-Einlagerungen, $V = 150\times$, ungeätzt, 5 Vol.% Pd (Nominalkonzentration), Querschliff.

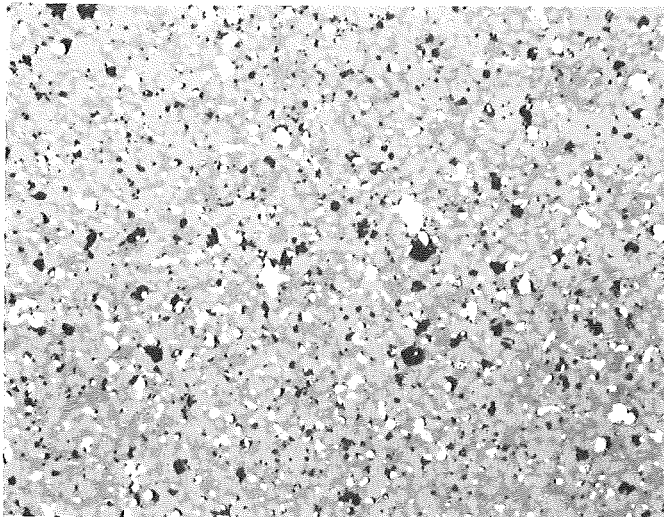


Abb. 4.41:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Pd-Einlagerungen, $V = 150\times$, ungeätzt, 10 Vol.% Pd (Nominalkonzentration), Querschliff.

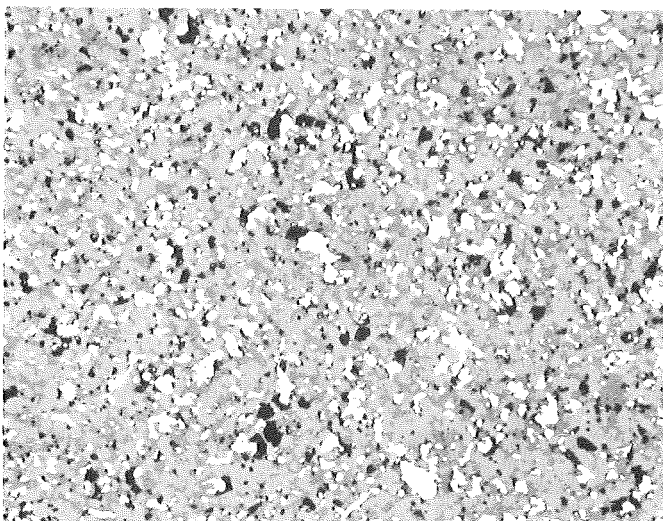


Abb. 4.42:
Gefügebild von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (eut. Zusammensetzung) mit Pd-Einlagerungen, $V = 150\times$, ungeätzt, 20 Vol.% Pd (Nominalkonzentration), Querschliff.

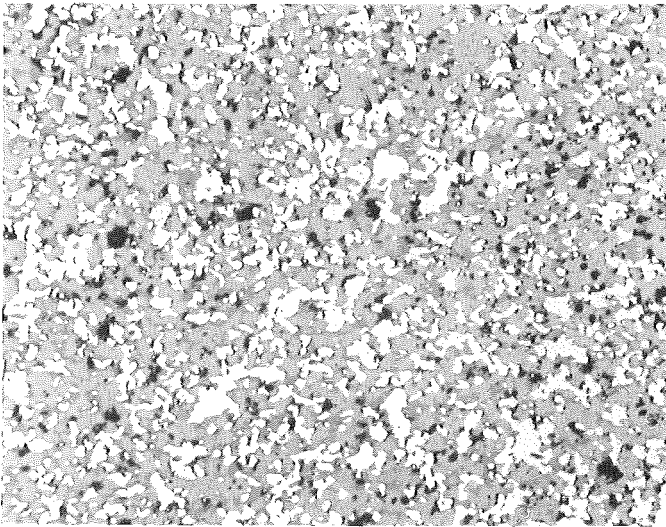


Abb. 4.43:
Gefügebildaufnahme von CaTiO_3 - TiO_2 (eut. Zusammensetzung) mit Pd-Einlagerungen, $V = 150\times$, ungeätzt, 30 Vol.% Pd (Nominalkonzentration), Querschliff.

4.3.2 Quantitative Gefügeanalyse

Die Bestimmung der quantitativ erfaßbaren Gefügefaktoren, d.h.

- Konzentration
- Form
- Orientierung

wurde mit Hilfe eines interaktiven Bildanalyzesystems der Fa. Kontron durchgeführt. Es wurden von jeweils zwei Proben je ein Schliff längs und quer zur Belastungsrichtung bei der Herstellung untersucht. Jede der Schnittebenen wurde bei 200-facher Vergrößerung in 16 aneinandergereihten Teilfeldern vermessen. Stichprobenartig wurden zusätzlich einige der Proben auch bei 100-facher und 500-facher Vergrößerung vermessen, um eventuelle Einflüsse des Vergrößerungsfaktors auf das Meßergebnis auszuschließen. Es zeigte sich, daß keine signifikante Veränderung der Meßwerte im Vergleich zu den Messungen mit 200-facher Vergrößerung auftraten.

Aus den so gewonnenen Informationen an den zweidimensionalen Schliffflächen können nun über stereologische Gleichungen die räumlichen Gefügeparameter berechnet werden.

Bei der Untersuchung der Proben mit metallischen Einschlüssen wurde zunächst der Anteil der metallischen Phase bestimmt, da der Kontrast zwischen Matrix und Dispergent so gut war, daß mit Hilfe elektronischer "Nachkontrastierung" durch das Ibas-Bildanalyzesystem eine ausreichende Unterscheidung der Anteile durch das System gegeben war. Zur Bestimmung der

Porositätsanteile mußten sämtliche Probenschliffe zur besseren Kontrastierung mit Gold besputtert werden. Nur so war eine klare Differenzierung zwischen Matrix und Pore für das Bildanalyzesystem möglich.

In der ungenügenden Kontrastierung der Probenoberfläche liegt mithin einer der wesentlichsten Faktoren, die die Genauigkeit der Messung beeinflussen. Daneben machen sich aber auch optische und elektronische Einstellfehler bemerkbar, die ebenfalls die Genauigkeit eines Systems herabsetzen. Um statistische Meßfehler zu vermeiden, wurden an einer Probe mehrere Messungen durchgeführt und dadurch die statistische Streuung der Meßwerte relativ klein gehalten. Das eingesetzte Bildanalyzesystem weist laut Herstellerangaben einen statistischen Meßfehler in Höhe von $\pm 5\%$ auf.

Insgesamt, so ergab eine Untersuchung, kann eine Genauigkeit der Bildanalyatoren von etwa $\pm 10\%$ angenommen werden [145].

In den folgenden Tabellen sind die gefügeanalytischen Daten der einzelnen Verbundwerkstoffe zusammengefaßt.

Tab. 4.2: Quantitative Gefügeanalyse von Glas VG 98/12 mit Poren.

Porosität [%]		Formfaktor	Orientierungsfaktor	mittleres räumliches Achsenverhältnis (z/x)
gravi-metrisch	gefüge-analytisch			
2,3	2,1	1/3	1/3	1
2,7	2,4	1/3	1/3	1
4,2	3,9	1/3	1/3	1
6,2	6,1	1/3	1/3	1
6,5	6,6	1/3	1/3	1
6,9	6,9	1/3	1/3	1
10,0	10,9	1/3	1/3	1
13,9	14,0	1/3	1/3	1
14,6	15,9	1/3	1/3	1

Tab. 4.3: Quantitative Gefügeanalyse von Glas VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen.

Antimon-Anteil [Vol.%] gefüge-analytisch	Porosität [Vol.%] gefüge-analytisch	Dichte [Mg/m ³] gefüge-analytisch	Dichte [Mg/m ³] gravi-metrisch	mittleres räuml. Achsenverhält- nis (z/x)		Form- faktor (Antimon)	Form- faktor (Poren)	Orientie- rungs- faktor (Antimon)	Orientie- rungs- faktor (Poren)
				Anti- mon	Poren				
5,4	4,1	2,72	2,73	1	1	1/3	1/3	1/3	1/3
10,3	4,1	2,93	2,93	1	1	1/3	1/3	1/3	1/3
18,6	5,2	3,25	3,27	1	1	1/3	1/3	1/3	1/3
26,7	6,5	3,57	3,62	1	1	1/3	1/3	1/3	1/3

Tab. 4.4: Quantitative Gefügeanalyse von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren.

Porosität [%]		Formfaktor	Orientierungsfaktor	mittleres räumliches Achsenverhältnis (z/x)
gravi-metrisch	gefüge-analytisch			
2,9	3,2	1/3	1/3	1
3,8	4,2	1/3	1/3	1
4,9	5,4	1/3	1/3	1
5,7	6,3	1/3	1/3	1
6,7	7,1	1/3	1/3	1
10,5	11,1	1/3	1/3	1

Tab. 4.5: Quantitative Gefügeanalyse von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Palladiumeinlagerungen.

Palladium-Anteil [Vol.%] gefügeanalytisch	Porosität [Vol.%] gefügeanalytisch	Dichte [Mg/m ³] gefügeanalytisch	Dichte [Mg/m ³] gravimetrisch	mittl. gemess. Achsenverhältnis in der Ebene (a/b)		räumliches Achsenverhältnis (z/x)		Formfaktor (Palladium)	Formfaktor (Poren)	Orientierungsfaktor (Palladium)	Orientierungsfaktor (Poren)
				Palladium	Poren	Palladium	Poren				
4,9	5,8	4,35	4,41	2,26	1	0,375	1	0,197	1/3	1/3	1/3
9,7	6,1	4,73	4,71	2,25	1	0,375	1	0,197	1/3	1/3	1/3
17,8	7,9	5,33	5,42	2,28	1	0,371	1	0,196	1/3	1/3	1/3
30,8	8,6	6,38	6,14	2,23	1	0,379	1	0,198	1/3	1/3	1/3

4.4 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

4.4.1 Versuchsergebnisse der Temperaturleitfähigkeitsmessungen

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit der Materialien ist mit der schon beschriebenen Laser-Flash-Methode durchgeführt worden. Dabei wurden immer an jeweils zwei Proben mit den entsprechenden Volumenanteilen an Zweit- oder Drittphase zwei unabhängige Messungen vorgenommen. Im Hinblick auf mögliche weitere Arbeiten zum Thema der Thermoschockfestigkeit sind Daten über einen Temperaturbereich von 293 K bis etwa 700 K erfaßt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den folgenden Abbildungen graphisch dargestellt und die für die weiteren Betrachtungen relevanten Daten bei Raumtemperatur können den Tab. 4.6 bis 4.9 entnommen werden.

Tab. 4.6: Temperaturleitfähigkeit von porösem Glas VG 98/12 bei RT.

Porosität [%] gravimetrisch	κ [$10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$]	$\Delta\kappa$ absolut [$10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$]	$\Delta\kappa$ [%]
2,5	0,00487	0,00004	0,8
4,2	0,00456	0,00008	1,8
6,3	0,00452	0,00006	1,3
7,9	0,00464	0,00007	1,5
10,0	0,00448	0,00003	0,7
13,1	0,00459	0,00010	2,2

Tab. 4.7: Temperaturleitfähigkeit von Glas VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen bei RT.

Antimon [Vol.%] gefüge- analytisch	κ [$10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$]	$\Delta\kappa$ absolut [$10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$]	$\Delta\kappa$ [%]
5,4	0,00588	0,00008	1,4
10,3	0,00641	0,00012	1,9
18,6	0,00752	0,00003	0,4
26,7	0,00971	0,00004	0,4

Tab. 4.8: Temperaturleitfähigkeit von porösem CaTiO₃-TiO₂-Eut. bei RT.

Porosität [%] gravimetrisch	κ [10 ⁻⁴ m ² /s]	$\Delta\kappa$ absolut [10 ⁻⁴ m ² /s]	$\Delta\kappa$ [%]
2,9	0,0185	0,0002	1,1
3,8	0,0184	0,0003	1,6
4,9	0,0178	0,0005	2,8
5,7	0,0181	0,0003	1,7
6,7	0,0179	0,0003	1,7
10,5	0,0176	0,0001	0,6

Tab. 4.9: Temperaturleitfähigkeit von CaTiO₃-TiO₂-Eut. mit Palladiumeinlagerungen bei RT.

Palladium [Vol.%] gefüge- analytisch	κ [10 ⁻⁴ m ² /s]	$\Delta\kappa$ absolut [10 ⁻⁴ m ² /s]	$\Delta\kappa$ [%]
4,9	0,0220	0,0002	0,9
9,7	0,0235	0,0003	1,3
17,8	0,0304	0,0010	3,3
30,8	0,0389	0,0019	4,9

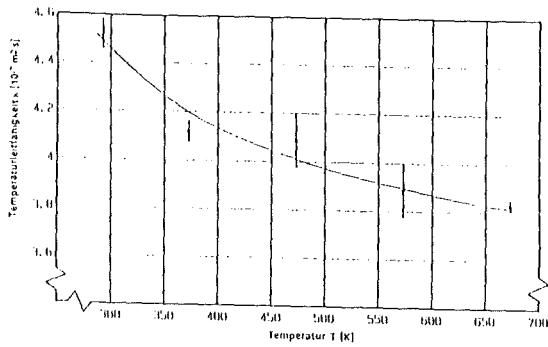


Abb. 4.44: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Poren (2,5 % Porosität).

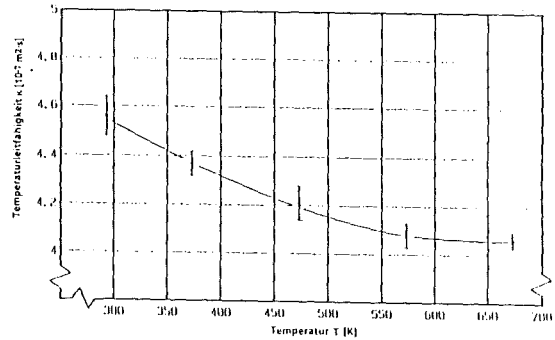


Abb. 4.45: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Poren (4,2 % Porosität).

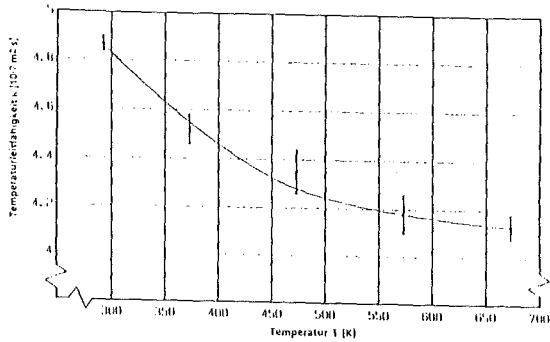


Abb. 4.46: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Poren (6,3 % Porosität).

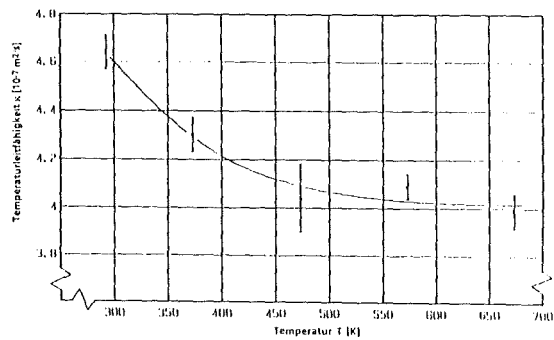


Abb. 4.47: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Poren (7,9 % Porosität).

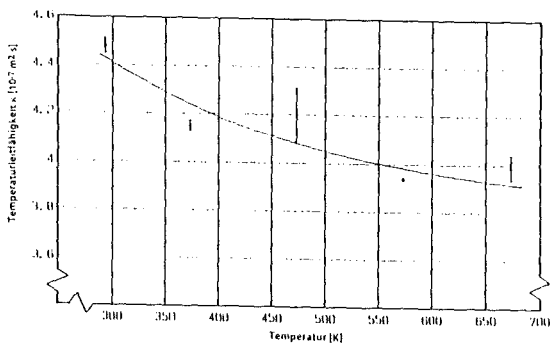


Abb. 4.48: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Poren (10,0 % Porosität).

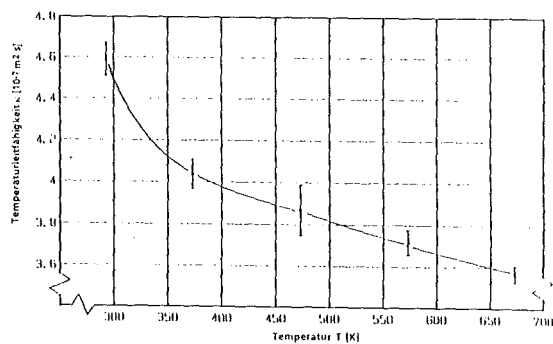


Abb. 4.49: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Poren (13,1 % Porosität).

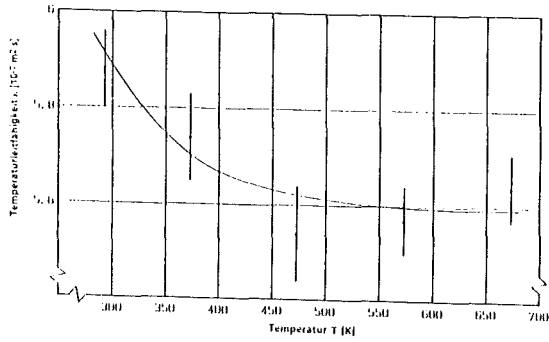


Abb. 4.50: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen (5,4 Vol.% Sb).

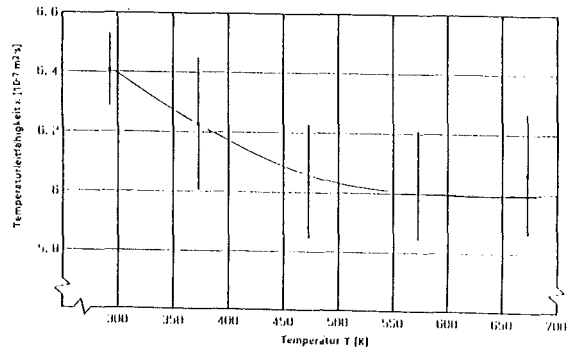


Abb. 4.51: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen (10,3 Vol.% Sb).

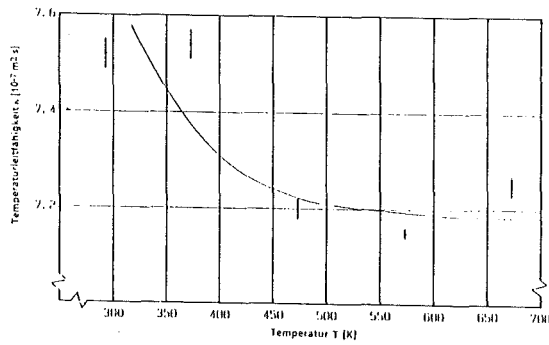


Abb. 4.52: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen (18,6 Vol.% Sb).

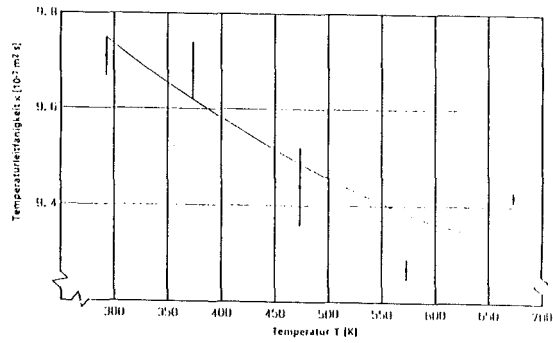


Abb. 4.53: Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen (26,7 Vol.% Sb).

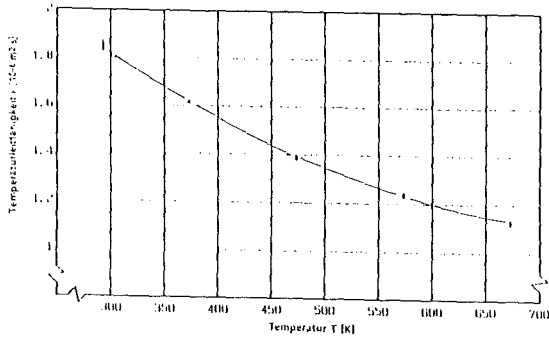


Abb. 4.54: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren (2,9 % Porosität).

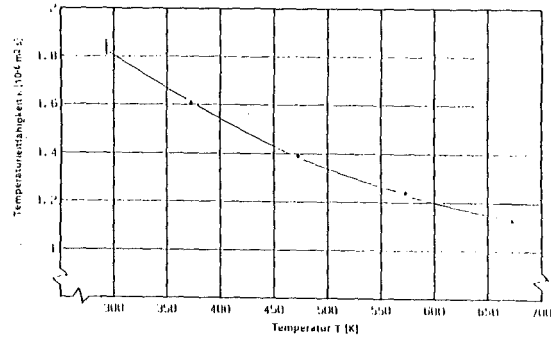


Abb. 4.55: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren (3,8 % Porosität).

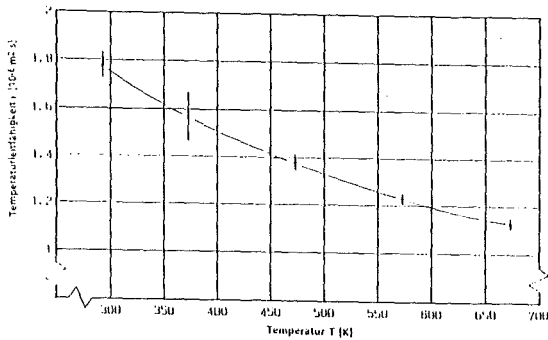


Abb. 4.56: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren (4,9 % Porosität).

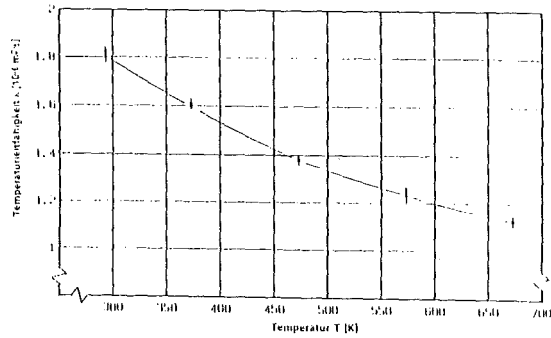


Abb. 4.57: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren (5,7 % Porosität).

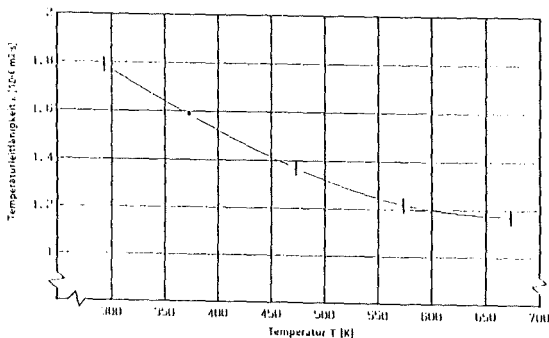


Abb. 4.58: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren (6,7 % Porosität).

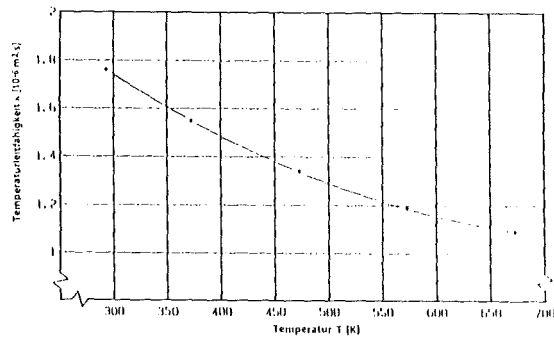


Abb. 4.59: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren (10,5 % Porosität).

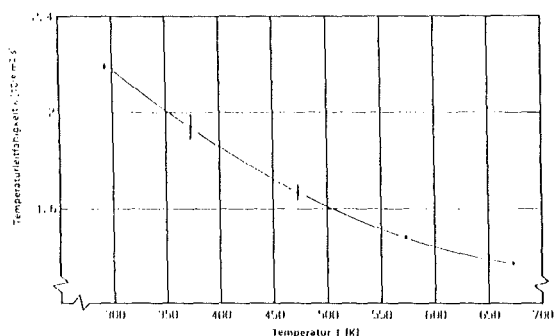


Abb. 4.60: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.}$ mit Palladiumeinlagerungen (4,9 Vol.% Pd).

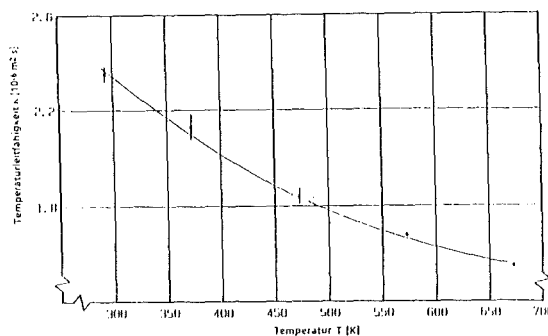


Abb. 4.61: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.}$ mit Palladiumeinlagerungen (9,7 Vol.% Pd).

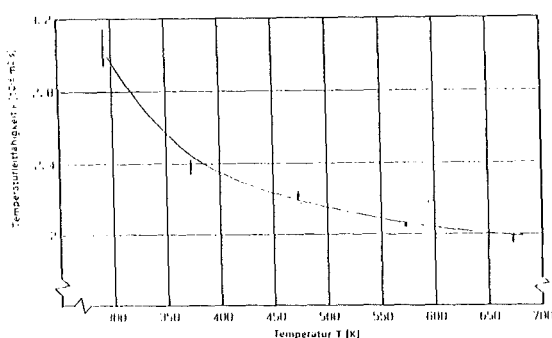


Abb. 4.62: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.}$ mit Palladiumeinlagerungen (17,8 Vol.% Pd).

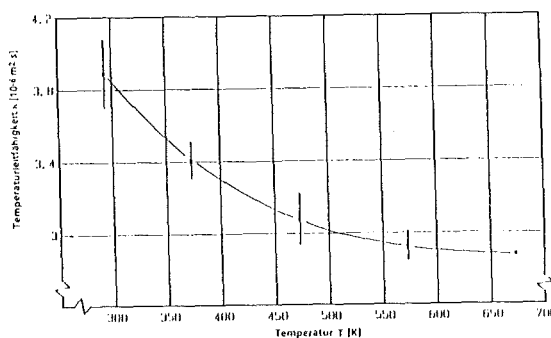


Abb. 4.63: Temperaturleitfähigkeit von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.}$ mit Palladiumeinlagerungen (30,8 Vol.% Pd).

Unter Berücksichtigung der an den porösen Proben gewonnenen Meßdaten können, mit Hilfe der auf die Temperaturleitfähigkeit modifizierten (Modell-) Gefüge-Eigenschaftsgleichung (Gl. 3.81), die entsprechenden Werte der porenfreien Matrix berechnet werden. So ergibt sich für VG 98/12 ein Wert von $\kappa = 4,77 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ mit einer Standardabweichung von $s = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, während der Wert von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.}$ bei $\kappa = 1,86 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ mit $s = 0,04 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ liegt. Da in den Gleichungen zur Bestimmung der Thermochockfestigkeit lediglich die Raumtemperaturwerte zur Anwendung kommen, wird auf die entsprechenden Berechnungen der Werte bei höheren Temperaturen verzichtet.

Der Verlauf der Temperaturleitfähigkeit der beiden Matrixwerkstoffe in Abhängigkeit von der Porosität wird, wie in den Abb. 4.64 und 4.65 deutlich zu erkennen, durch die Gefüge-Eigenschaftsgleichung sehr gut beschrieben.

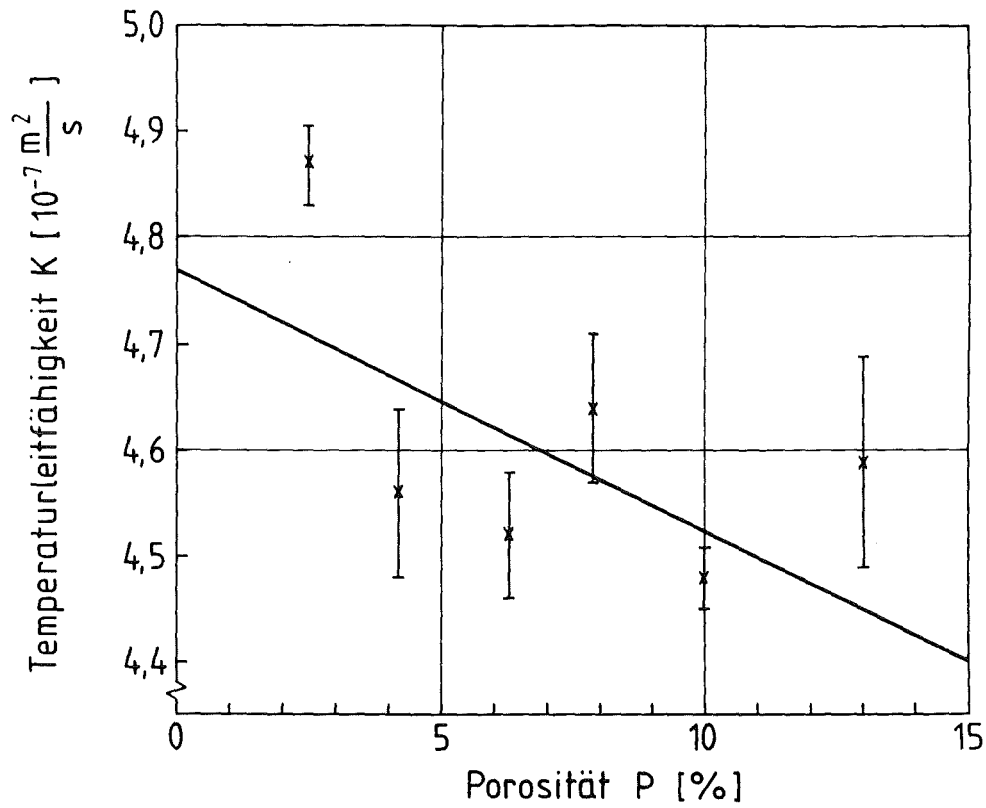


Abb. 4.64: Verlauf der Temperaturleitfähigkeit von VG 98/12. in Abhängigkeit von der Porosität (sphärische Poren); (x) gemessen; (—) berechnet.

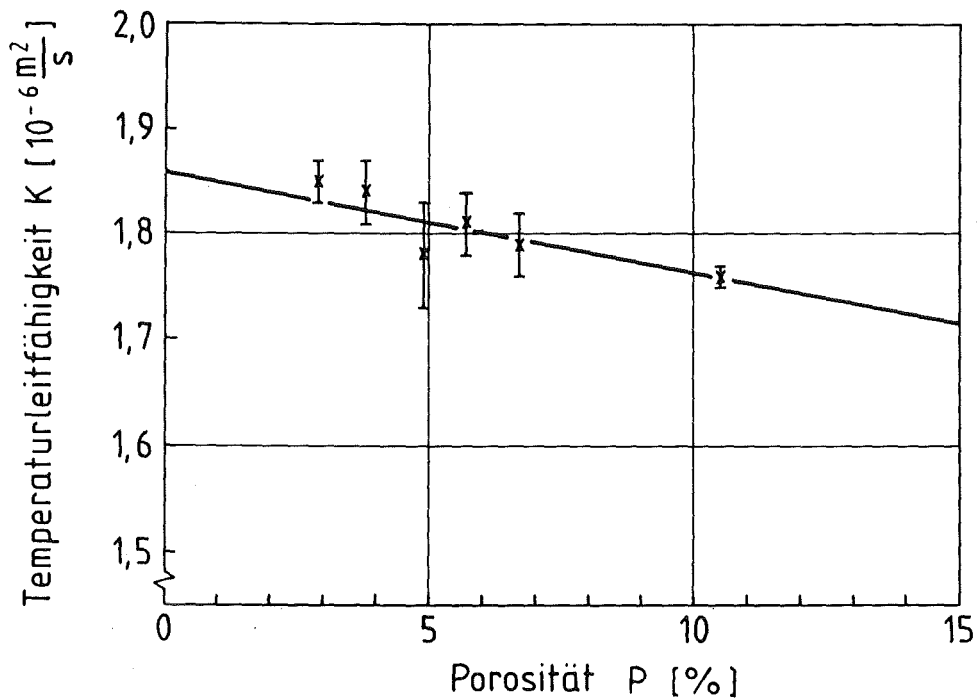


Abb. 4.65: Verlauf der Temperaturleitfähigkeit von $CaTiO_3$ - TiO_2 -Eut. in Abhängigkeit von der Porosität (sphärische Poren); (x) gemessen; (—) berechnet.

Zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit der Materialien mit eingelagerten Metallpartikeln wurde zunächst die Temperaturleitfähigkeit der porösen Matrix bestimmt und ausgehend von dieser schließlich der Wert des Verbundwerkstoffs. Die Temperaturleitfähigkeit der eingelagerten Metalle wurde unter Berücksichtigung von Gl. 4.7 berechnet:

$$\kappa = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (4.7)$$

mit κ = Temperaturleitfähigkeit
 λ = Wärmeleitfähigkeit
 c_p = spezifische Wärme
 ρ = Dichte.

In Tab. 4.10 sind die zur Berechnung von Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit notwendigen Werte sämtlicher untersuchter Werkstoffe zusammengefaßt.

Tab. 4.10: Zusammenfassung von thermophysikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit benutzten Werkstoffe (bei Raumtemperatur).

Werkstoff	Temperaturleitfähigkeit κ [10 ⁻⁴ m ² /s]	spez. Wärme c_p [J/gK]	Dichte ρ [Mg/m ³]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]
Vg 98/12	0,00477	0,83 [147]	2,60	1,03
CaTiO ₃ -TiO ₂ -Eut.	0,0186	0,702 [149] ¹⁾	4,19 [149] ¹⁾	5,47
Antimon	0,176	0,21 [148]	6,68 [148]	24,3 [148]
Palladium	0,247	0,24 [148]	12,1 [149]	71,8 [148]

¹⁾ berechnet aus den Werten für TiO₂ und CaTiO₃

Damit sind alle Größen, die zur Berechnung der Temperaturleitfähigkeit der Verbundwerkstoffe mit metallischen Einlagerungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Dispergenten notwendig sind, bekannt. Diese Berechnung mit Gl. 3.81 führt zu den in Tab. 4.11 aufgelisteten Ergebnissen, wobei zunächst mit Gl. 3.81 die effektive Wärmeleitfähigkeit der Verbundwerkstoffe bestimmt wurde und anschließend mit Hilfe der jeweils effektiven Dichte und effektiven spezifischen Wärme die effektive Temperaturleitfähigkeit berechnet wurde.

Tab. 4.11: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten der Temperaturleitfähigkeit der Verbundwerkstoffe mit metallischen Einlagerungen (Werte bei Raumtemperatur).

Matrixphase	Volumenanteil der metallischen Einlagerungen (gefügeanalytisch) [Vol.%]	Temperaturleitfähigkeit κ_g (gemessen) [$10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$]	Temperaturleitfähigkeit κ_b (berechnet) [$10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$]	$\Delta K_{\text{absolut}}$ [$10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$]	$\frac{\Delta K_{\text{relativ}}}{\kappa_g}$ absolut [%]
VG 98/12 + Sb	5,4	0,00588	0,00549	0,00039	6,6
	10,3	0,00641	0,00675	0,00034	5,3
	18,6	0,00752	0,00843	0,00091	12,1
	26,7	0,00971	0,0110	0,00129	13,3
CaTiO ₃ -TiO ₂ -Eut. + Pd	4,9	0,0219	0,0208	0,0011	5,1
	9,7	0,0235	0,0239	0,0004	1,7
	17,8	0,0304	0,0301	0,0003	1,0
	30,8	0,0389	0,0440	0,0051	13,1

Daß die berechneten Werte von den experimentellen Ergebnissen teilweise um mehr als 10 % differieren, ist darauf zurückzuführen, daß die Volumenanteile der Dispergenten durch gefügeanalytische Betrachtungen gewonnen wurden (vgl. Kap. 4.3.2), wobei jeweils Porosität und Anteil an Metallphase separat bestimmt werden mußten. Unter Berücksichtigung der multiplikativen Verknüpfung der Genauigkeit jeder Einzelanalyse liegen gemessene und berechnete Werte durchaus im Rahmen der zu erwartenden Fehlergrenzen.

4.4.2 Experimentelle Bestimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens

Die Messungen zum thermischen Ausdehnungsverhalten der Werkstoffe wurden an quaderförmigen Proben durchgeführt, deren Maße $3,5 \times 4,5 \times 24,72 \pm 0,05$ mm betragen. Als Standardmaterial diente bei allen Messungen Saphir. Die Auf- und Abkühlgeschwindigkeit lag ebenfalls bei allen Versuchen bei 2 K/min. Jede Messung wurde unterteilt in dynamische und statische Zeitintervalle, d.h. es wurden jeweils nach Schritten von etwa 100 K Zeiten (180 Min) mit konstanter Temperatur zwischengeschaltet, die dem zu messenden System erlauben sollten, sein thermodynamisches Gleichgewicht einzunehmen. Zur Auswertung selbst wurden ausschließlich die Daten der statischen Zeitintervalle herangezogen, während die Meßpunkte der dynamischen Zeitintervalle lediglich als Kontrollmöglichkeit genutzt wurden. Der Temperaturbereich, in dem die Versuche durchgeführt wurden, lag für alle untersuchten Systeme zwischen RT und 600 K.

Da die Porosität keinen Einfluß auf die thermische Ausdehnung von Materialien aufweist, konnten die Messungen an beiden Werkstoffsystemen mit eingelagerten Poren mit Proben beliebiger Porosität durchgeführt werden. Sowohl von VG 98/12 + Poren als auch von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.} + \text{Poren}$ wurde jeweils an zwei Proben das thermische Ausdehnungsverhalten bestimmt. Von den Proben mit metallischen Dispergenten wurden jeweils eine Probe mit minimaler und maximaler Einlagerung durchgemessen. Da die metallischen Einlagerungen so gewählt waren, daß ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient etwa demjenigen der Matrix entspricht, konnte allerdings davon ausgegangen werden, daß weder die Messungen von minimaler und maximaler Konzentration der Metallpartikel zu signifikanten Unterschieden in den Meßergebnissen führen würden, noch daß der Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe mit metallischen Einlagerungen beträchtlich vom

Wert der reinen (porösen) Matrix abweicht. Inwieweit die Annahmen im Rahmen der durchgeführten Versuche bestätigt wurden, zeigen die in Tab. 4.12 aufgeführten Meßergebnisse.

Tab. 4.12: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α_{th} der untersuchten Systeme.

System	α_{th} [10 ⁻⁶ 1/K]	$\Delta\alpha_{th}$ absolut [10 ⁻⁶ 1/K]	$\Delta\alpha_{th}$ [%]
Vg 98/12 + Poren	10,22	0,10	1,0
VG 98/12 + Antimon	10,38	0,10	1,0
CaTiO ₃ -TiO ₂ -Eut. + Poren	10,68	0,18	1,7
CaTiO ₃ -TiO ₂ -Eut. + Palladium	11,19	0,44	3,9

4.4.3 Versuchsergebnisse der Elastizitätsmodulmessungen

Zur Bestimmung des E-Moduls wurden zylindrische Proben mit einer Höhe von ca. 15 mm und einem Durchmesser von 12 mm benutzt. Von jeder Einlagerungskonzentration der entsprechenden Verbundwerkstoffe standen zwei Proben zur Verfügung, die zwei unabhängigen Meßvorgängen unterzogen wurden. Während die Laufzeitmessungen der Longitudinalwellen bei keinem der Systeme Schwierigkeiten mit sich brachten, zeigte sich, daß eine Bestimmung der Transversalwellenlaufzeit bei den Proben mit CaTiO₃-TiO₂-Eut.-Matrix nicht durchführbar war. Die Auswertung dieser Messungen erfolgte unter Zuhilfenahme einer mittleren Poissonzahl von $\nu = 0,25$. Die Ergebnisse dieser Versuche sind, wie auch diejenigen der Proben mit Glasmatrix in den folgenden Tabellen aus Messungen an Proben mit gleicher Zusammensetzung unter Angabe der Standardabweichung dargestellt.

Tab. 4.13: Elastizitätsmodul von Glas VG 98/12 mit Poren.

Porosität [%] gravimetrisch	E-Modul [GPa]	S _{absolut} [GPa]	S _{relativ} [%]
2,5	76,4	1,0	1,3
4,2	74,5	0,8	1,1
6,1	71,4	0,4	0,6
7,9	68,8	0,4	0,6
10,0	65,8	0,4	0,6
13,9	59,1	3,1	5,3

Tab. 4.14: Elastizitätsmodul von Glas VG 98/12 mit Antimon-
einlagerungen.

Antimon [Vol.%] gefüge- analytisch	E-Modul [GPa]	S _{absolut} [GPa]	S _{relativ} [%]
5,4	74,2	0,3	0,4
10,3	69,6	0,7	1,0
18,6	65,5	0,3	0,5
26,7	62,4	0,2	0,3

Tab. 4.15: Elastizitätsmodul von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren.

Porosität [%] gravimetrisch	E-Modul [GPa]	s_{absolut} [GPa]	s_{relativ} [%]
2,9	239,9	8,1	3,4
3,8	238,9	1,3	0,5
4,9	226,9	2,5	1,1
5,7	223,9	6,3	2,8
6,7	214,7	4,9	2,3
10,5	202,8	3,6	1,8

Tab. 4.16: Elastizitätsmodul von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Palladiumeinlagerungen.

Palladium [Vol.%] gefüge- analytisch	E-Modul [GPa]	s_{absolut} [GPa]	s_{relativ} [%]
4,9	241,3	4,6	1,9
9,7	195,4	5,7	2,9
17,8	183,8	11,7	6,7
30,8	166,6	4,5	3,1

Wie auch bei der Temperaturleitfähigkeit wurden auf der Basis sämtlicher Einzelmessungen an den porösen Proben die E-Modul-Werte der porenfreien Werkstoffe VG 98/12 und $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. unter Zuhilfenahme von Gl. 3.90 berechnet. Für VG 98/12 ergab sich ein Wert von $E = 87,9$ GPa und eine Standardabweichung von $s = 1,5$ GPa für das nichtporöse Material. Der entsprechende Wert von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. liegt bei $E = 272,8$ GPa und einer Standardabweichung von $s = 6,3$ GPa. In den Abb. 4.66 und 4.67 werden die experimentellen Ergebnisse dem mit Gl. 3.90 berechneten Verlauf gegenübergestellt, wobei sich eine sehr gute Beschreibung der Abhängigkeit des E-Moduls von der Porosität durch die theoretische Kurve ergibt.

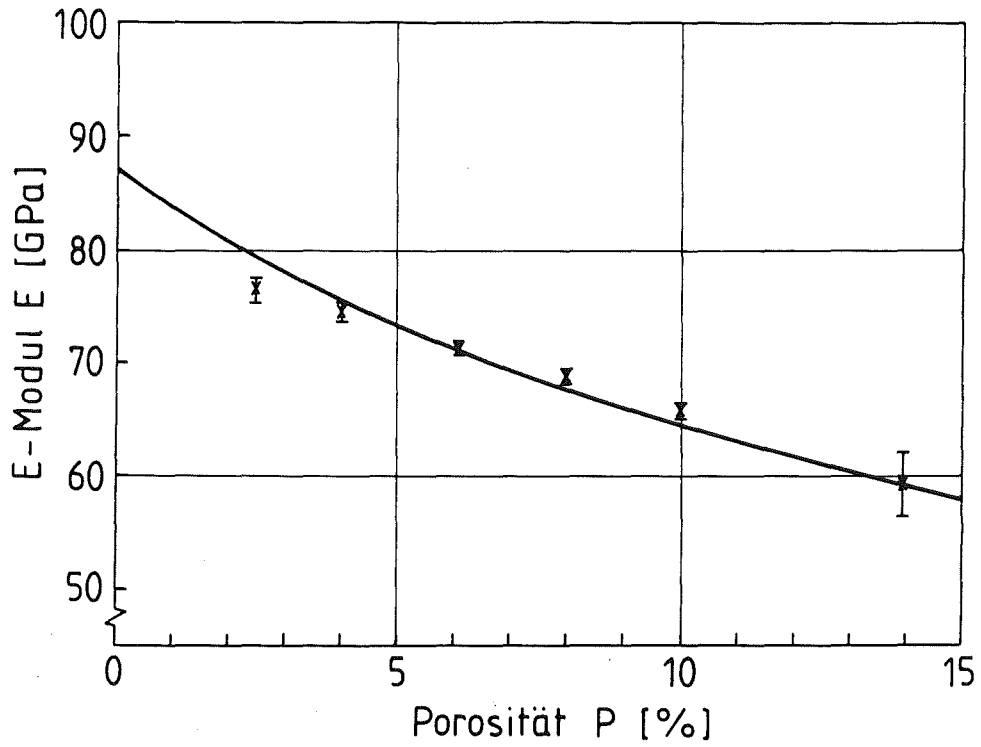


Abb. 4.66: Verlauf des E-Moduls von VG 98/12, in Abhängigkeit von der Porosität.

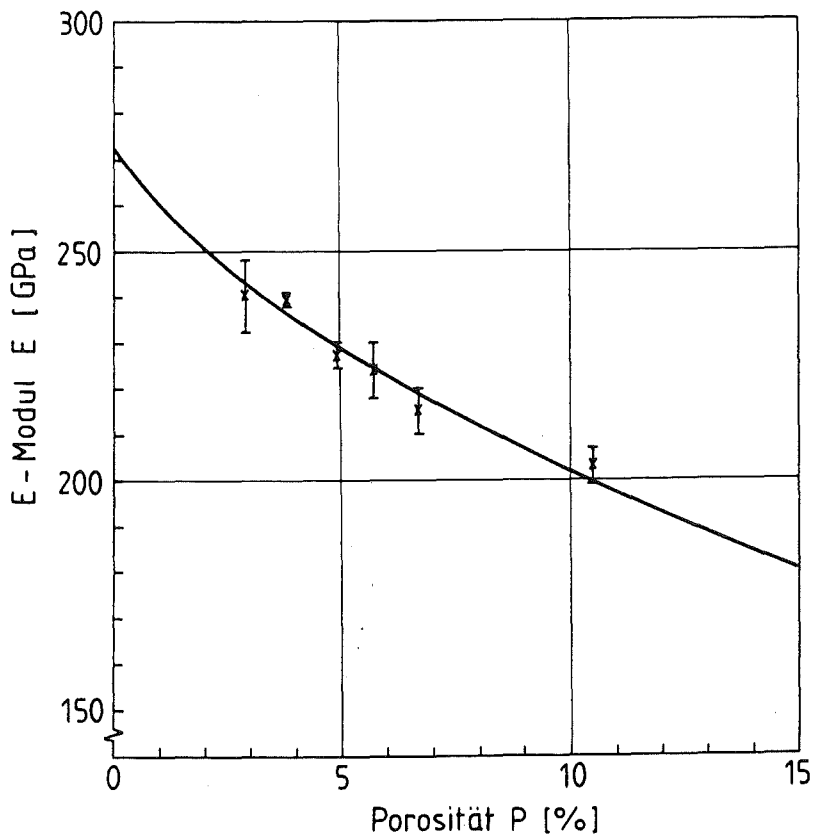


Abb. 4.67: Verlauf des E-Moduls von CaTiO₃-TiO₂-Eut. in Abhängigkeit von der Porosität.

Analog zu der Vorgehensweise bei der Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit der Verbundwerkstoffe mit Metalleinlagerungen wurde auch im Falle des Elastizitätsmoduls zunächst der entsprechende Wert der porösen Matrix mit Gl. 3.90 berechnet und anschließend die Bestimmung der E-Moduli der Werkstoffe mit metallischen Dispergenten über Gl. 3.84 und 3.85 vorgenommen, wobei dies im Falle von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.}$ mit Palladiumeinlagerungen nur eine Näherung darstellen kann, da der Formfaktor F_D der Palladiumeinlagerungen $\neq 1/3$ ist. Für den vorliegenden Formfaktor existiert keine Gleichung, da Gl. (3.90) nur für den porösen, nicht aber für den Werkstoff mit zwei festen Phasen gilt. Dennoch weicht auch in diesem Fall das Ergebnis durch die Benutzung von Gl. 3.84 und 3.85 (sphärische Einlagerungen) nicht signifikant vom Meßwert ab. Es muß ebenfalls mitberücksichtigt werden, daß auch hier die Porosität und der Anteil an Metall dispergenten über die quantitative Gefügeanalyse erfolgte und schon allein durch den dabei auftretenden Fehler die Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Werten erklärt werden kann.

Die in die Berechnung eingehenden Materialdaten sind in Tab. 4.17 aufgezeigt. Tab. 4.18 zeigt den Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen E-Modulwerten.

Tab. 4.17: Materialdaten zur theoretischen Bestimmung des E-Moduls der in dieser Arbeit untersuchten Systeme mit metallischen Einlagerungen.

Werkstoff	E-Modul [GPa]	Poissonzahl
VG 98/12	87,9	0,23
$\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut}$	272,8	0,25
Antimon	56 [149]	0,33 [149]
Palladium	123,4 [148]	0,39 [148]

Tab. 4.18: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten des E-Moduls der Verbundwerkstoffe mit metallischen Einlagerungen.

Matrixphase	Volumenanteil der metallischen Einlagerungen (gefügeanalytisch) [Vol.%]	E-Modul E_g (gemessen) [GPa]	E-Modul E_b (berechnet) [GPa]	ΔE absolut [GPa]	$\frac{\Delta E_{\text{absolut}}}{E_g}$ [%]
VG 98/12 + Sb	5,4	74,2	74,2	0	0
	10,3	69,6	73,3	3,7	5,3
	18,6	65,5	69,8	4,3	6,6
	26,7	62,4	66,7	4,3	6,9
CaTiO ₃ -TiO ₂ -Eut. + Pd	4,9	241,3	218,0	23,3	9,6
	9,7	195,4	211,3	15,9	8,1
	17,8	183,8	195,1	11,3	6,2
	30,8	156,6	180,6	14,0	8,4

4.4.4 Versuchsergebnisse der Biegebruchfestigkeitsbestimmung

Um eine relativ gesicherte Aussage über die Biegebruchfestigkeit der Materialien zu erhalten, sind von jeder der untersuchten Zusammensetzungen mindestens 10 Proben durchgemessen worden. Die quaderförmigen Biegebruchproben mit den Abmessungen 3,5 x 4,5 x 45 mm wurden dabei mit 2 N/sec belastet. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in den Tab. 4.19 - 4.22 aufgelistet.

Tab. 4.19: Festigkeit von Glas VG 98/12 mit Poren.

Porosität [%] gravimetrisch	R_m [MPa]	S_{absolut} [MPa]	S_{relativ} [%]
1,3	54,2	7,3	13,5
4,4	54,6	3,1	5,7
7,0	44,5	3,5	7,9
12,1	38,8	3,3	8,5
16,0	36,2	2,6	7,2

Tab. 4.20: Festigkeit von Glas VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen.

Antimon [Vol.%] gefüge- analytisch	Porosität [Vol.%] gefüge- analytisch	R_m [MPa]	S_{absolut} [MPa]	S_{relativ} [%]
5,4	4,1	49,1	4,6	9,4
10,3	4,1	52,3	3,6	6,9
18,6	5,2	49,5	3,4	6,9
26,7	6,5	46,3	5,2	11,2

Tab. 4.21: Festigkeit von CaTiO₃-TiO₂-Eut. mit Poren.

Porosität [%] gravimetrisch	R _m [MPa]	S _{absolut} [MPa]	S _{relativ} [%]
2,9	115,5	6,7	5,8
3,8	114,3	9,6	8,4
5,7	112,2	11,0	9,8
10,5	92,3	13,1	14,2

Tab. 4.22: Festigkeit von CaTiO₃-TiO₂-Eut. mit Palladiumeinlagerungen.

Antimon [Vol.%] gefüge- analytisch	Porosität [Vol.%] gefüge- analytisch	R _m [MPa]	S _{absolut} [MPa]	S _{relativ} [%]
4,9	5,8	112,5	6,4	5,7
9,7	6,1	106,7	5,3	5,0
17,8	7,9	96,3	8,7	9,0
30,8	8,6	97,4	6,2	6,4

Zur Beschreibung des Verlaufs der Festigkeit der porösen Proben in Abhängigkeit von der Porenkonzentration ist der schon erwähnte Ansatz (vgl. Kap. 3.2.3)

$$R_{mP} = R_{mM} (1 - P)^n \quad (3.94)$$

- mit
- R_{mP} = Bruchfestigkeit des porösen Körpers
 - R_{mM} = Bruchfestigkeit des porenfreien Matrixwerkstoffs
 - P = Porosität (0 ≤ P ≤ 1)
 - n = empirisch zu bestimmende Größe (n ≥ 1)

benutzt worden.

Die Auswertung von jeweils sämtlichen Meßdaten einer Konzentration ergab für das Glas VG 98/12 ein n von 2,79 und eine damit zu errechnende Größe der Festigkeit einer dichten Probe von R_{mM} = 57,4 MPa. Für CaTiO₃-TiO₂-Eut.

errechnete sich ein n von 2,84. Der daraus resultierende Wert der Biegebruchfestigkeit einer dichten Probe liegt bei $R_{mM} = 128,0$ MPa. Es zeigte sich, daß eine Beschreibung der Biegebruchfestigkeit der Proben mit metallischen Dispergenten ebenfalls gut durch Gl. 3.94 und den in den Proben vorzufindenden Porositäten möglich ist. D.h. daß auch das Festigkeitsverhalten der Proben mit Metalldispergenten allein durch die dort vorherrschende Porosität ausreichend gut beschrieben werden kann. Ausgehend von den jeweiligen Festigkeitswerten der dichten Matrixwerkstoffe wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Größe n für das entsprechende Material ermittelt. Diese Vorgehensweise führte im Falle von VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen zu $n = 3,0$ und für $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.}$ mit Palladiumeinlagerungen zu $n = 2,97$.

Ein Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten, wie er in den graphischen Darstellungen Abb. 4.68 - 4.71 graphisch dargestellt wird, zeigt die gute Übereinstimmung.

4.4.5 Versuchsergebnisse der Thermoschockfestigkeitsmessungen

Die Bestimmung der Thermoschockfestigkeit erfolgte an zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Höhe von ca. 15 mm, die an ihren Stirnflächen mit Bornitridscheibchen isoliert waren, um zu gewährleisten, daß der Wärmeentzug nur über die Mantelflächen stattfindet. Die Proben wurden in der dazu vorgesehenen Apparatur (vgl. Kap.) mit einer Geschwindigkeit von 5 K/min aufgeheizt und bei der entsprechenden Endtemperatur über einen Zeitraum von 30 Min. zum völligen Temperaturausgleich belassen. Anschließend ist der Prüfkörper in Wasser auf 293 K abgeschreckt worden. Die benötigte Zeit der Probe vom Austritt aus dem Ofen bis zum völligen Eintauchen in das Kühlmedium betrug weniger als eine Sekunde. Zur Rißdetektion ist ein Farbeindringverfahren benutzt worden. Zusätzlich wurden sämtliche Proben unter einem Auflicht- und einem Stereomikroskop auf Risse untersucht.

Führte die eingestellte Temperaturdifferenz nicht zur Rißbildung, sind die Proben erneut auf eine Temperatur aufgeheizt worden, die 5 K über der vorhergehenden Prüftemperatur lag.

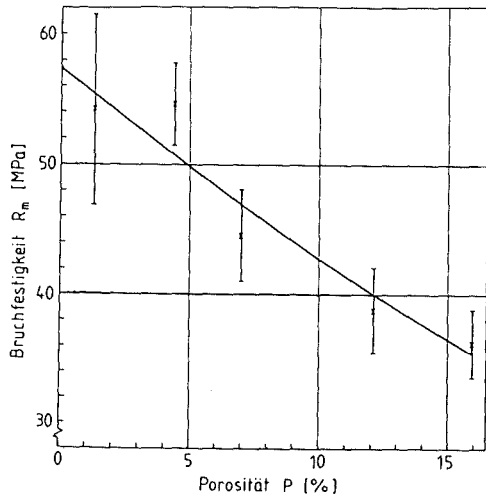


Abb. 4.68: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Festigkeit von VG 98/12 in Abhängigkeit von der Porosität. (x) gemessen; (—) berechnet.

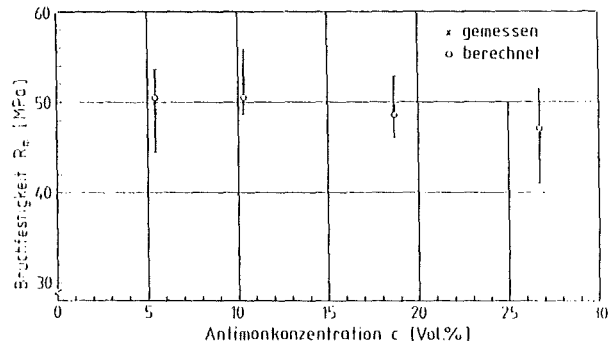


Abb. 4.69: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Festigkeit von VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergenten. (x) gemessen; (o) berechnet.

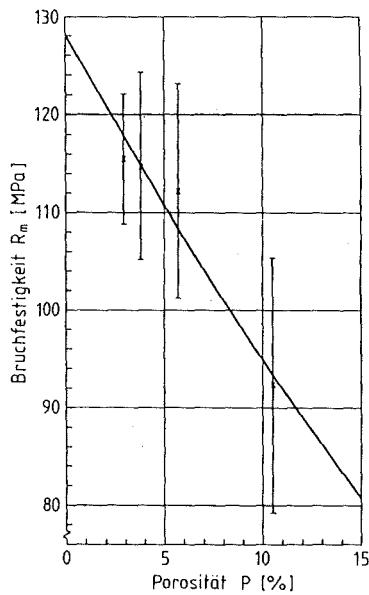


Abb. 4.70: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Festigkeit von CaTiO₃-TiO₂-Eut. in Abhängigkeit von der Porosität. (x) gemessen; (—) berechnet.

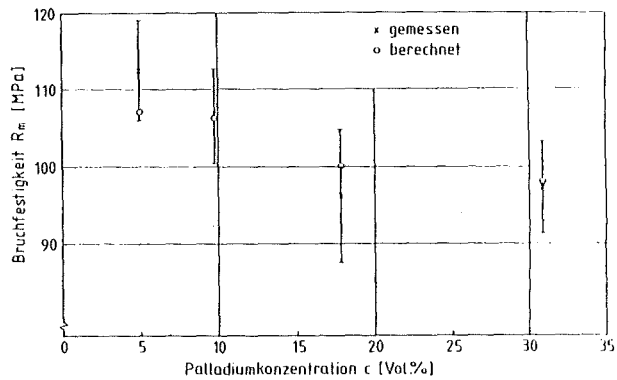


Abb. 4.71: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Festigkeit von CaTiO₃-TiO₂-Eut. mit Palladiumeinlagerungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Dispergenten. (x) gemessen; (o) berechnet.

Dieses Verfahren wurde solange fortgesetzt, bis die Probe schließlich Rißbildung zeigte. Die durch diese Temperatur bestimmte Temperaturdifferenz ΔT ist dann als ΔT_{krit} bezeichnet worden.

Von den Systemen VG 98/12 + Poren, VG 98/12 + Antimon und $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. + Poren sind von jeder Konzentration mindestens 10 Proben überprüft worden. Für das System $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. + Palladium ist die kritische Temperaturdifferenz ΔT_{krit} an jeweils fünf Proben pro Konzentration ermittelt worden.

Um einen Einfluß von eventuell auftretenden Ermüdungserscheinungen nach einer gewissen Anzahl von Abschreckvorgängen an einer Probe zu erkennen, wurde an allen Systemen außer dem zuletzt genannten eine zusätzliche Überprüfung vorgenommen. Dazu ist an jeweils einer Konzentration der Werkstoffe eine schon zuvor durchgeführte Meßreihe zur Bestimmung der kritischen Temperaturdifferenz ΔT_{krit} in der Weise wiederholt worden, daß jede der insgesamt 10 zusätzlich untersuchten Proben pro Konzentration jeweils 10 mal von derselben Temperatur abgeschreckt wurde, bevor eine Erhöhung der Temperaturdifferenz um wie zuvor 5 K stattfand. Es zeigte sich, daß die ersten Ergebnisse im Rahmen der Meßgenauigkeit bei allen Systemen sehr gut reproduziert werden konnten, eventuelle Ermüdungseinflüsse wurden nicht festgestellt.

Am Werkstoff VG 98/12 mit Poren wurden neben den spannungsfrei hergestellten Proben auch durch Modifikation der Herstellung vorgespannte Formkörper (Aufbau von Druckspannungen im Außenbereich der Probe) untersucht. Wie zu erwarten, zeigte sich eine Verschiebung der gemessenen Temperaturdifferenzen in Richtung höherer Werte, je höher die Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung der Körper lag. Die einzelnen Ergebnisse dieser Messungen können in den Tab. 4.23 - 4.26 nachgelesen werden und sind in den Abb. 4.72 - 4.75 graphisch dargestellt.

Tab. 4.23: Kritische Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 (Abschrecken in Wasser mit 293 K) in Abhängigkeit von der Porosität (Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung: 5 K/h).

Porosität [%]	ΔT_{krit} [K]	Sabsolut [K]	Srelativ [%]
1,7	77,5	5,8	7,5
2,9	81,7	3,4	9,2
4,8	82,2	7,2	8,8
6,3	78,3	6,9	8,8
7,2	77,3	3,4	4,4
9,6	75,1	4,9	6,5
12,4	71,8	5,0	6,6

Tab. 4.24: Kritische Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 (Abschrecken in Wasser mit 293 K) in Abhängigkeit von der Porosität (Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung: 20 K/h).

Porosität [%]	ΔT_{krit} [K]	Sabsolut [K]	Srelativ [%]
1,7	82,5	5,0	6,1
2,9	88,8	2,4	2,8
4,8	90,2	2,4	2,7
6,3	86,0	6,1	7,1
7,2	85,5	2,8	3,3
9,6	84,2	3,0	3,6
12,4	83	4,2	5,1

Tab. 4.25: Kritische Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 (Abschrecken in Wasser mit 293 K) in Abhängigkeit von der Porosität (Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung: 50 K/h).

Porosität [%]	ΔT_{krit} [K]	Sabsolut [K]	Srelativ [%]
1,7	128,0	4,7	3,7
2,9	145,8	5,7	3,9
5,0	144,3	4,8	3,3
6,2	132,1	9,6	7,3
8,1	104,8	8,5	8,1
13,8	87,2	6,6	7,6

Tab. 4.26: Kritische Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 (Abschrecken in Wasser mit 293 K) in Abhängigkeit von der Porosität (Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung \approx 200 K/h).

Porosität [%]	ΔT_{krit} [K]	Sabsolut [K]	Srelativ [%]
1,9	151,2	3,6	2,4
3,5	168,0	6,5	3,9
5,0	165,4	7,5	4,5
6,2	157,0	7,4	4,7
6,9	147,6	7,9	5,4
10,0	147,4	3,9	2,7
13,8	146,6	5,0	3,4

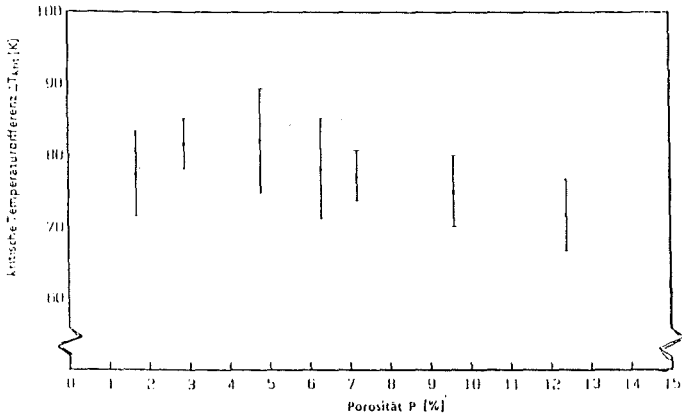


Abb. 4.72: Kritische Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 in Abhängigkeit von der Porosität (Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung: 5 K/h).

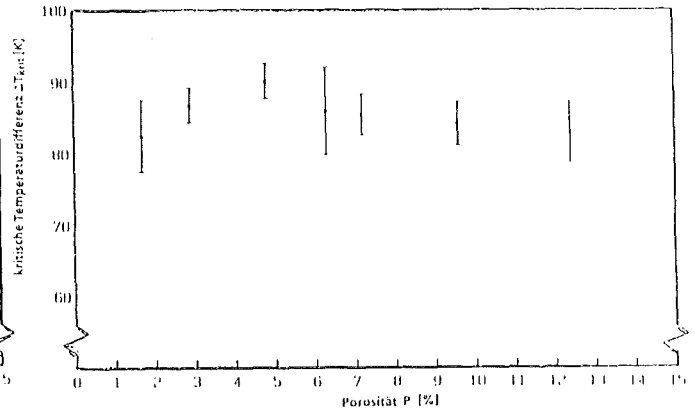


Abb. 4.73: Kritische Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 in Abhängigkeit von der Porosität (Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung: 20 K/h).

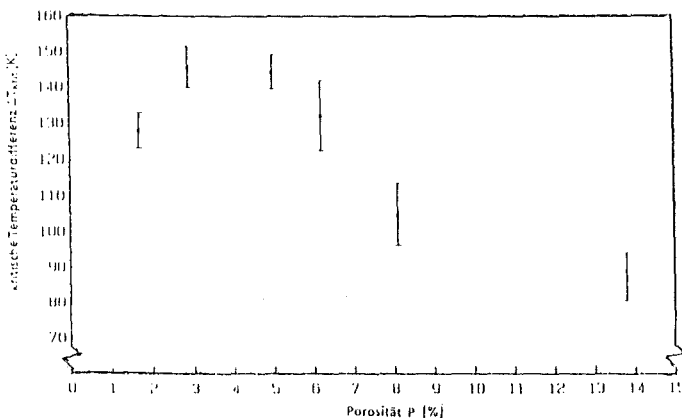


Abb. 4.74: Kritische Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 in Abhängigkeit von der Porosität (Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung: 50 K/h).

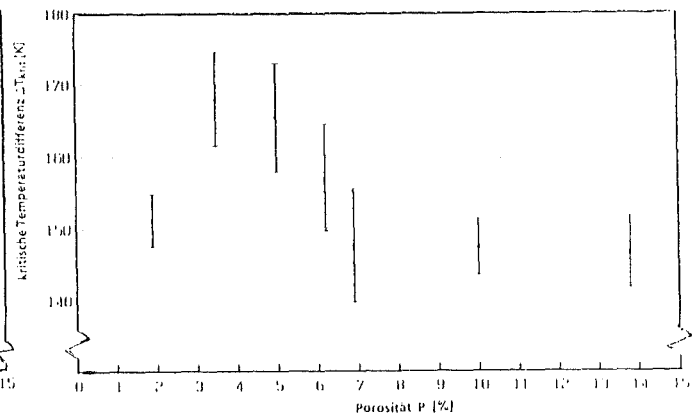


Abb. 4.74: Kritische Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 in Abhängigkeit von der Porosität (Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung \approx 200 K/h).

Der Rißverlauf der nicht zu stark thermisch vorgespannten Gläser weist den typischen, durch Tangentialspannungen hervorgerufenen radialen Verlauf auf. Damit bestätigt sich der in der Literatur oft angeführte Sachverhalt, daß in erster Linie die Tangentialspannungen für das Versagen der Körper verantwortlich sind. Für die im Rahmen der Herstellung sehr schnell abgekühlten Proben (~ 200 K/h) zeigt sich allerdings ein anderer Rißverlauf. Nachdem der Riß kurze Zeit in radialer Richtung läuft verzweigt er sich in einem tangentialen Verlauf. D.h., daß nicht nur die Tangentialspannungen, sondern auch die ihrem Betrag nach kleineren Radialspannungen den Versagensfall mitbeeinflussen. Während in tangentialer Richtung zunächst die im Außenbereich der Proben vorherrschenden Druckspannungen abgebaut und anschließend Zugspannungen aufgebaut werden, erreichen die Radialspannungen schließlich einen so hohen Wert, daß sie das Versagen mitbeeinflussen. Dieses Phänomen wird an den in den Abb. 4.76 und 4.77 aufgezeigten Schliffaufnahmen deutlich, die den charakteristischen Rißverlauf an den mit etwa 200 K/h abgekühlten Proben im Vergleich zu dem Verlauf bei den anderen Chargen zeigt.

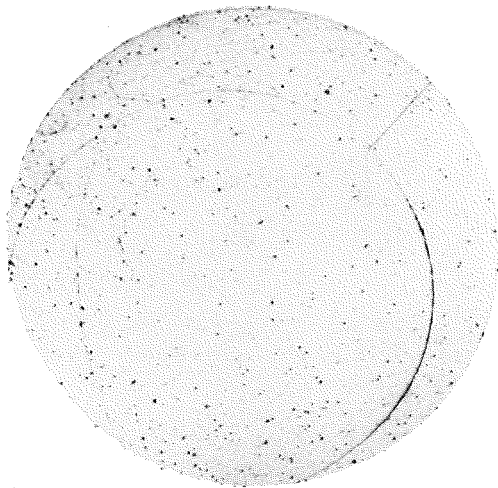


Abb. 4.76: Charakteristischer Rißverlauf der mit etwa 200 K/h abgekühlten Glasproben ($V = 5,3x$).

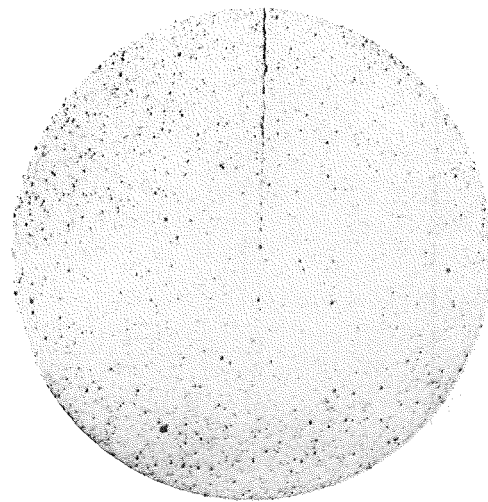


Abb. 4.77: Charakteristischer Rißverlauf bei den nicht vorgespannten Glasproben ($V = 5,3x$).

Die Bestimmung der Thermoschockfestigkeit der Glasproben mit eingelagerten Antimonteilchen zeigte erwartungsgemäß einen Anstieg von ΔT_{krit} mit zunehmender Konzentration. Allerdings macht sich daneben auch der Festigkeitsverlust durch den mit der Zunahme der Antimondispersanten direkt korrelierten Anstieg der Porosität bemerkbar, der einen noch größeren Anstieg von ΔT_{krit} verhindert. Die einzelnen Ergebnisse dieser Messungen werden in Tab. 4.27 und in Abb. 4.78 dargestellt.

Tab. 4.27: Verlauf der Thermoschockfestigkeit von Glas VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen in Abhängigkeit von der Konzentration

Antimon [Vol.%]	ΔT_{krit} [K]	s_{absolut} [K]	s_{relativ} [%]
5,4	87,1	6,7	7,7
10,3	94,8	5,0	5,3
18,6	96,1	6,2	6,5
26,7	102,5	7,6	7,4

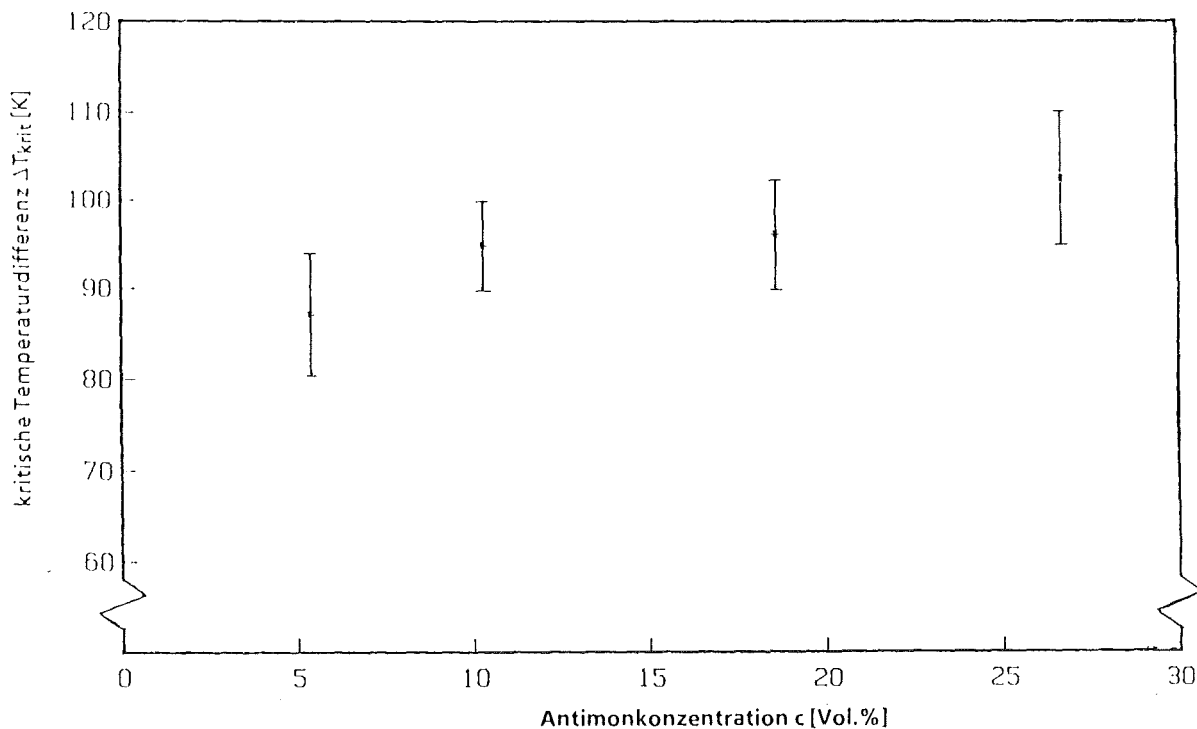


Abb. 4.78: Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz von Glas VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Der Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren zeigt, wie Tab. 4.28 und Abb. 4.79 verdeutlichen, einen dem System Glas VG 98/12 mit Poren sehr ähnlichen Verlauf. Auch hier nimmt die kritische Temperaturdifferenz ΔT_{krit} zunächst mit wachsender Porosität zu, um schließlich nach Durchlaufen eines Maximalwertes den in Arbeiten zur Porositätsabhängigkeit der Thermoschockfestigkeit als typisch bezeichneten Abstieg zu verzeichnen.

Tab. 4.28: Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eutektikum in Abhängigkeit von der Konzentration.

Porosität [%]	ΔT_{krit} [K]	Sabsolut [K]	Srelativ [%]
2,9	82,0	3,5	4,3
3,8	84,6	5,4	6,4
4,9	82,5	5,9	7,2
5,7	81,5	4,1	5,0
6,7	80,0	4,7	5,9
10,5	78,5	4,7	6,0

Der Anstieg der kritischen Temperaturdifferenz von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Palladiumeinlagerungen wird in Tab. 4.29 und Abb. 4.80 deutlich.

Tab. 4.29: Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eutektikum mit Palladiumeinlagerungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Palladium [Vol.%]	ΔT_{krit} [K]	Sabsolut [K]	Srelativ [%]
4,9	91,3	8,4	9,2
9,7	100,8	7,5	7,4
17,8	109,6	9,2	8,4
30,8	138,9	12,8	9,2

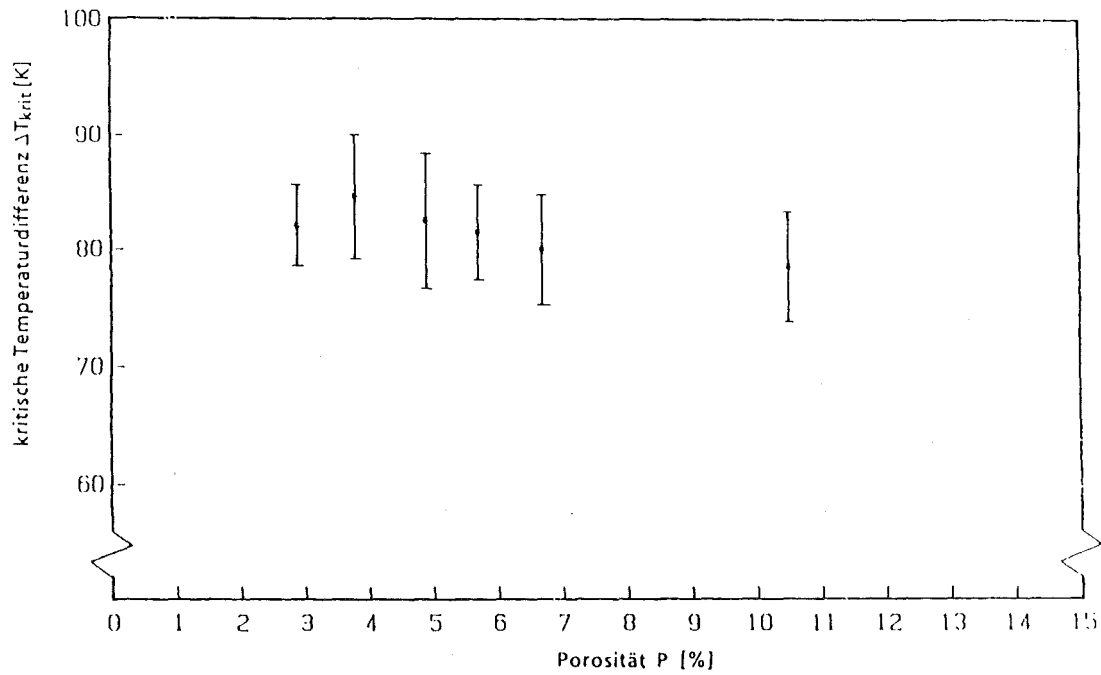


Abb. 4.79: Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. in Abhängigkeit von der Porosität.

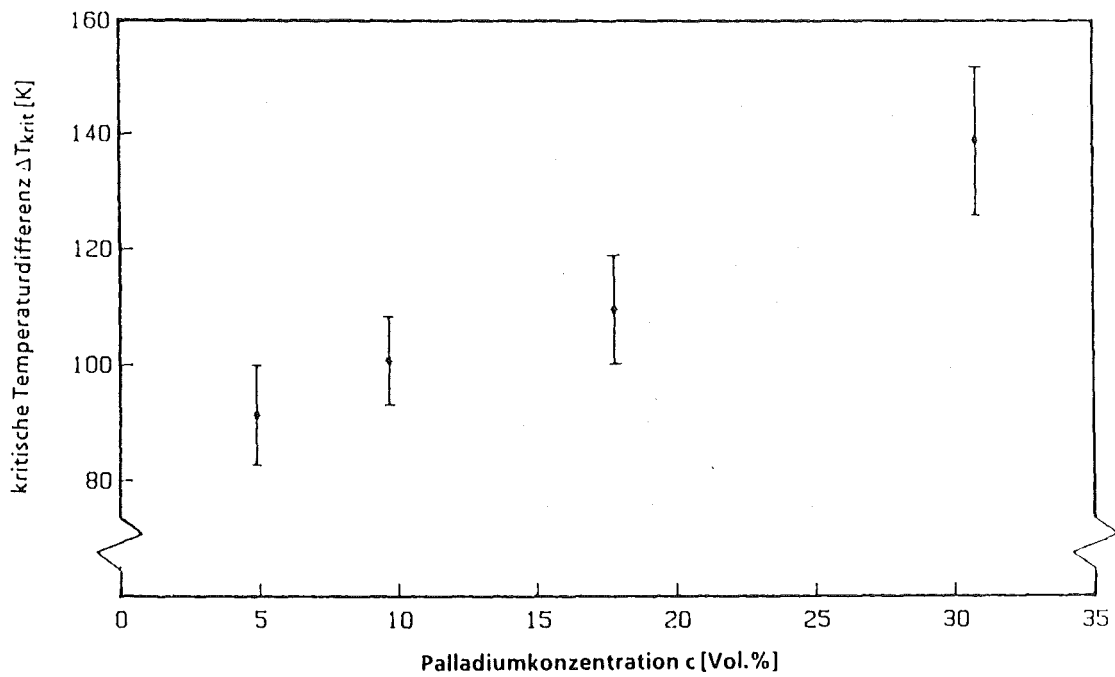


Abb. 4.80: Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Palladiumeinlagerungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

4.4.6 Bestimmung der Abkühlrate

Da zur theoretischen Beschreibung der Thermoschockfestigkeit mit den Gl. 3.26, 3.27, 3.28 und 3.29 die Abkühlgeschwindigkeit bzw. der Wärmeübergangskoeffizient H bekannt sein muß, sind in eine an ihren Stirnflächen isolierten zylindrischen Glasprobe ($\varnothing = 23$ mm) an vier verschiedenen Punkten Thermoelemente (NiC-Ni) eingebracht worden, um den Temperaturverlauf im Probeninnern während des Abkühlvorgangs aufzunehmen. Auf der Grundlage des so erhaltenen Temperaturverlaufs wurde anschließend mit Gl. 4.8 [84] und 4.9 [80] unter Variation der Abkühlgeschwindigkeit V_θ bzw. des Wärmeübergangskoeffizienten H der Abkühlvorgang solange simuliert, bis eine größtmögliche Übereinstimmung der theoretisch berechneten mit den im Experiment bestimmten Temperaturverläufe erreicht werden konnte.

$$T(r,t) = T_A - V_\theta \left(t - \frac{a^2 - r^2}{4\kappa} \right) - 2 \frac{V_\theta}{a \cdot \kappa} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^3 \cdot e^{-\kappa \cdot \frac{\mu_n^2}{a^2} \cdot t} \cdot \frac{J_0 \left(\frac{\mu_n \cdot r}{a} \right)}{J_1(\mu_n)} \quad (4.8a)$$

für $t \leq \tau = T_A/V_\theta$

$$T(r,t) = \frac{2V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^3 \cdot \left(1 - e^{-\kappa \cdot \frac{\mu_n^2}{a^2} \cdot \tau} \right) \cdot e^{-\kappa \cdot \frac{\mu_n^2}{a^2} \cdot (t-\tau)} \cdot \frac{J_0 \left(\frac{\mu_n \cdot r}{a} \right)}{J_1(\mu_n)}$$

für $t \geq \tau$ (4.8b)

$$T(r,t) = T_A \cdot \sum_{n=1}^{\infty} 2 \cdot \frac{1}{\beta_n} \cdot \frac{J_1(\beta_n)}{J_0^2(\beta_n) + J_1^2(\beta_n)} \cdot e^{-\beta_n^2 \cdot \frac{\kappa t}{a^2}} \cdot J_0 \left(\beta_n \cdot \frac{r}{a} \right) \quad (4.9)$$

- mit
- T_A = Anfangstemperatur
 - V_θ = Abkühlgeschwindigkeit
 - τ = T_A/V_θ
 - t = Zeit
 - a = Außenradius
 - r = Radialkoordinate
 - κ = Temperaturleitfähigkeit
 - $J_{0,1}$ = Besselfunktion Nullter und Erster Ordnung
 - μ_n = Nullstellen der Besselfunktion Nullter Ordnung

- β_n = Wurzel der Gleichung: $\beta_n \cdot J_1(\beta_n) = h \cdot a \cdot J_0(\beta_n)$
- h = H/λ = relative Wärmeübergangszahl
- H = Wärmeübergangskoeffizient
- λ = Wärmeleitfähigkeit

Der so erhaltene Wert der Abkühlgeschwindigkeit beträgt $V_\theta = 20$ K/sec, derjenige des Wärmeübergangskoeffizienten 4330 W/m²K. Ein Beispiel für die gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Verlauf der Temperaturverteilung ist in Abb. 4.81 dargestellt.

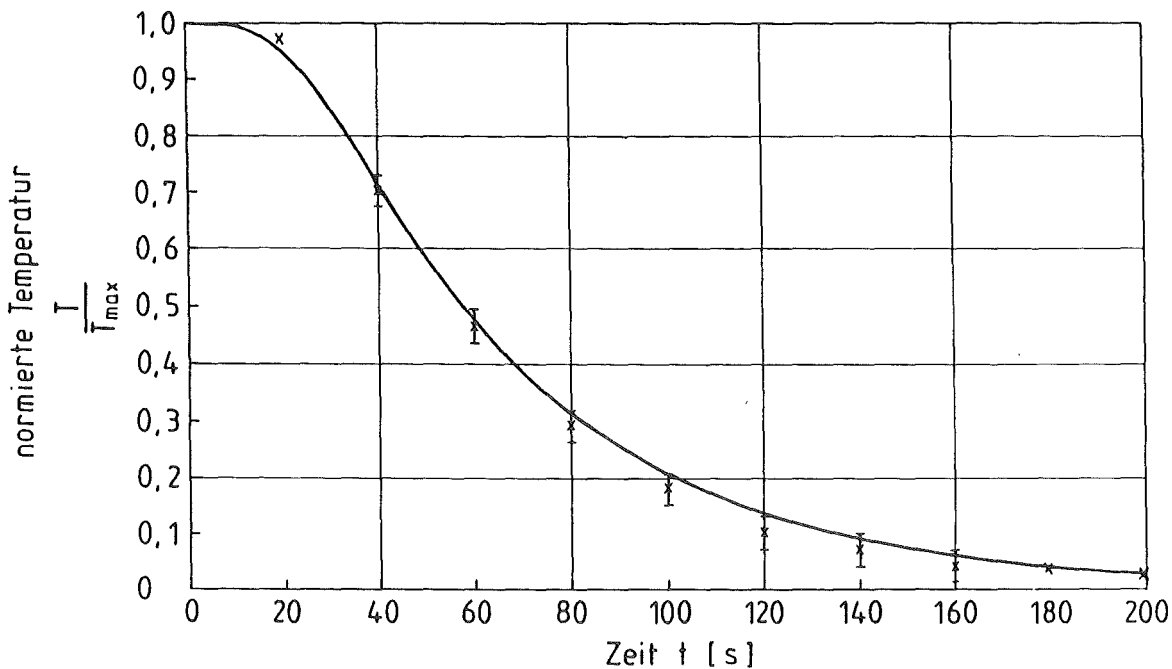


Abb. 4.81: Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Temperaturverlauf (Gl. 4.2 mit $V_\theta = 20$ K/s; $r/a = 0,04$).

Zur Überprüfung der so erhaltenen Werte wurde an jeweils einer Thermochockprobe jedes Systems über ein Thermoelement der Temperaturverlauf während eines Abschreckvorgangs in der Apparatur zur Bestimmung der Thermochockfestigkeit gemessen und mit den zuvor berechneten Werten verglichen. Es zeigte sich, daß für alle Proben die berechneten gut mit den gemessenen Werten übereinstimmten.

5. Auswertung der experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit

Die im Rahmen der experimentellen Messungen gewonnenen Eigenschaftskenngrößen und deren Verlauf in Abhängigkeit von der Konzentration der Dispergenten, können nun zur Berechnung der Thermoschockfestigkeit herangezogen werden. Die für die jeweilige Konzentration der Einlagerungen berechneten Größen wurden zur numerischen Simulation der Thermoschockexperimente in die analytischen Lösungsansätze (Gl. 3.27 und Gl. 3.29) eingesetzt und die theoretische Thermoschockfestigkeit bzw. kritische Temperaturdifferenz bestimmt. Der Vollständigkeit halber wurden außerdem auch die in der Literatur als ersten und zweiten Wärmespannungsparameter R_1 und R_2 (Gl. 3.9 und Gl. 3.20) bezeichneten Näherungslösungen sowie der aus diesen Größen zusammengesetzte Ansatz von Buessem [72] (Gl. 3.23) mit ausgewertet. Dies geschah nicht mit der Intention zu zeigen, daß diese Ansätze zur Beschreibung der Thermoschockfestigkeit nicht geeignet sind (vgl. dazu Kap. 3.1.7), sondern vielmehr um zu überprüfen, inwieweit die Überlegungen zutreffen, die bei der Bestimmung der Grenzkurven der Thermoschockfestigkeit angestellt wurden, nämlich daß Gl. 3.23 wenigstens den qualitativen Verlauf der Thermoschockfestigkeit mehrphasiger Körper in Abhängigkeit von der Konzentration richtig wiedergibt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den Tab. 5.1 bis 5.4 und den Abb. 5.1 bis 5.4 dargestellt.

Daneben werden in den Abb. 5.5 bis 5.8 die gemessenen Werte der kritischen Temperaturdifferenz mit den Grenzkurven I. und II. Ordnung verglichen; die geringfügige - theoretisch nicht erlaubte - Lage eines Meßpunktes unter der unteren Grenzkurve dürfte auf die o.g. zugrundeliegenden vereinfachenden Annahmen zurückzuführen sein.

Tab. 5.1: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Thermoschockfestigkeit von VG 98/12 mit Poren.

Porosität [%]	Berechnet											ΔT_{krit} [K]
	E [GPa]	κ [10^{-4} m ² /s]	λ [W/mK]	R_m [MPa]	R_1 (Gl. 3.9) [K]	R_2 (Gl. 3.20) [W/m]	R_{TS} (Gl. 3.27) [MPa]	R_{TS} (Gl. 3.29) [MPa]	ΔT_{krit} (Gl. 3.23) [K]	ΔT_{krit} (Gl. 3.27) [K]	ΔT_{krit} (Gl. 3.29) [K]	
0	87,9	0,00477	1,03	57,4	49,2	50,7	-	-	80,7	75,4	69,9	-
1,7	80,9	0,00473	1,00	54,7	51,0	51,0	54,3	57,2	82,9	78,1	73,3	77,5
2,9	77,9	0,00470	0,99	52,9	51,2	50,7	55,8	57,5	83,0	77,5	73,6	81,7
4,8	73,9	0,00465	0,96	50,0	51,1	49,1	53,3	54,9	82,1	77,2	73,0	82,2
6,3	71,1	0,00462	0,93	47,9	50,8	47,2	49,1	50,9	80,8	76,4	72,5	78,3
7,2	69,5	0,00460	0,92	563,6	50,5	46,5	47,4	49,3	80,1	76,0	72,1	77,3
9,6	65,6	0,00454	0,89	43,3	49,7	44,2	44,0	45,8	78,0	74,4	70,4	75,6
12,4	61,5	0,00446	0,84	39,7	48,6	40,8	39,8	41,4	75,0	71,6	68,3	71,8
15	57,9	0,00440	0,81	36,5	47,5	38,5	-	-	72,5	69,5	65,9	-

Tab. 5.2: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Thermoschockfestigkeit von VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen.

Porosität [Vol.%]	Antimon [Vol.%]	Berechnet											ΔT_{krit} [K]
		E [GPa]	κ [10 ⁻⁴ m ² /s]	λ [W/mK]	R_m [MPa]	R_1 (Gl. 3.9) [K]	R_2 (Gl. 3.20) [W/m]	R_{TS} (Gl. 3.27) [MPa]	R_{TS} (Gl. 3.29) [MPa]	ΔT_{krit} (Gl. 3.23) [K]	ΔT_{krit} (Gl. 3.27) [K]	ΔT_{krit} (Gl. 3.29) [K]	
0	0	87,9	0,00477	1,03	57,4	49,2	50,7	-	-	80,7	75,4	69,9	-
4,1	5,4	74,2	0,00549	1,12	50,6	50,6	56,7	55,7	56,4	85,2	79,2	75,5	87,1
4,1	10,3	73,3	0,00676	1,29	50,6	51,2	66,0	57,1	56,0	90,2	84,0	82,4	94,8
5,2	18,6	69,8	0,00842	1,62	48,9	52,0	84,2	52,3	51,7	98,8	89,8	92,4	96,1
6,5	26,7	66,7	0,0113	2,09	46,9	52,2	109,1	49,8	44,6	108,1	96,6	112,1	102,5

Tab. 5.3: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Thermoschockfestigkeit von CaTiO₃-TiO₂-Eut. mit Poren.

Porosität [%]	Berechnet											ΔT_{krit} [K]
	E [GPa]	κ [10 ⁻⁴ m ² /s]	λ [W/mK]	R_m [MPa]	R_1 (Gl. 3.9) [K]	R_2 (Gl. 3.20) [W/m]	R_{TS} (Gl. 3.27) [MPa]	R_{TS} (Gl. 3.29) [MPa]	ΔT_{krit} (Gl. 3.23) [K]	ΔT_{krit} (Gl. 3.27) [K]	ΔT_{krit} (Gl. 3.29) [K]	
0	272,8	0,0186	5,47	128,0	33,0	180,5	-	-	94,6	86,1	73,5	-
2,9	241,6	0,0183	5,23	117,7	34,2	178,9	111,0	120,7	96,7	87,0	77,9	82,0
3,8	235,5	0,0182	5,16	114,7	34,2	176,5	110,4	119,8	96,2	87,9	77,4	84,6
4,9	228,6	0,0181	5,07	111,0	34,1	172,9	106,1	115,1	95,3	86,3	76,8	82,5
5,7	223,9	0,0181	5,01	108,4	34,0	170,3	102,8	112,3	94,6	85,6	76,0	81,5
6,7	218,4	0,0180	4,93	105,1	33,8	166,6	99,6	108,8	93,6	84,4	74,8	80,0
10,5	199,3	0,0176	4,63	93,4	32,9	152,3	91,4	99,4	89,1	80,2	69,8	78,5
15	179,6	0,0172	4,29	80,7	31,5	135,1	-	-	83,1	74,5	63,7	-

Tab. 5.4: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Thermoschockfestigkeit von CaTiO₃-TiO₂-Eut. mit Palladium-einlagerungen.

Porosität [Vol.%]	Palladium [Vol.%]	Berechnet											ΔT_{krit} [K]
		E [GPa]	κ [10 ⁻⁴ m ² /s]	λ [W/mK]	R_m [MPa]	R_1 (Gl. 3.9) [K]	R_2 (Gl. 3.20) [W/m]	R_{TS} (Gl. 3.27) [MPa]	R_{TS} (Gl. 3.29) [MPa]	ΔT_{krit} (Gl. 3.23) [K]	ΔT_{krit} (Gl. 3.27) [K]	ΔT_{krit} (Gl. 3.29) [K]	
0	0	272,8	0,0186	5,47	128,0	33,0	180,5	-	-	94,7	86,1	73,5	-
5,8	4,9	218,0	0,0208	5,78	107,2	33,0	190,5	110,9	111,5	96,5	88,3	83,2	91,3
6,1	9,7	211,3	0,0239	6,64	106,2	33,7	223,7	111,4	102,3	103,8	96,1	115,0	100,8
7,9	17,8	195,1	0,0301	8,27	100,2	34,4	284,7	100,7	81,2	115,8	109,0	∞	109,6
8,6	30,8	180,6	0,0440	12,13	98,0	36,4	441,2	96,2	54,7	145,7	141,6	∞	138,9

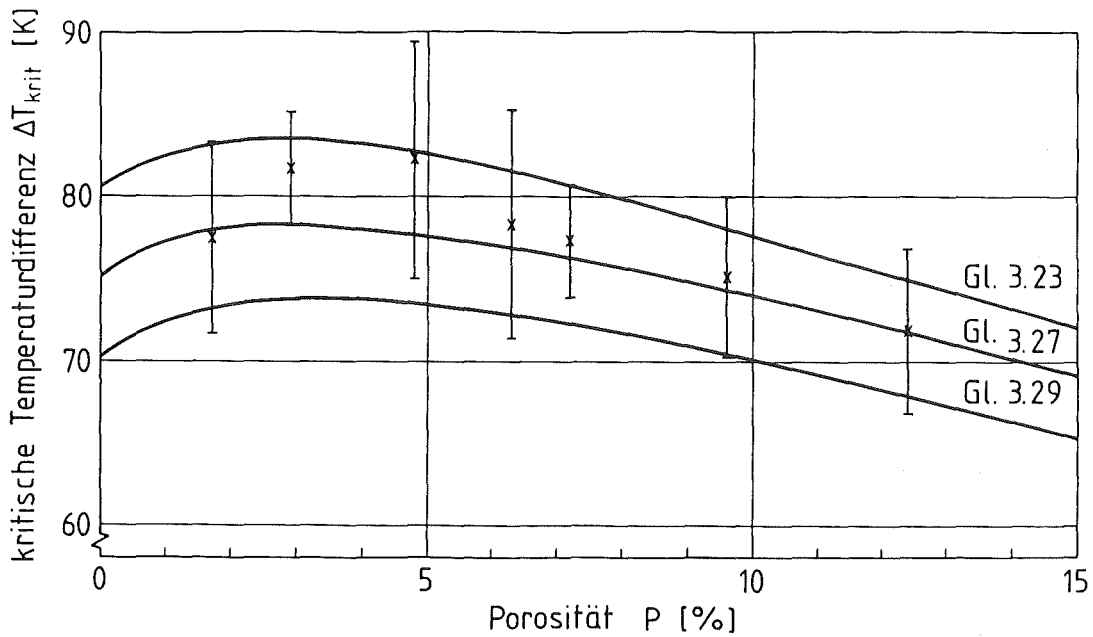


Abb. 5.1: Vergleich zwischen gemessenem (x) und berechnetem (-) Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz ΔT_{krit} von VG 98/12 mit Poren.

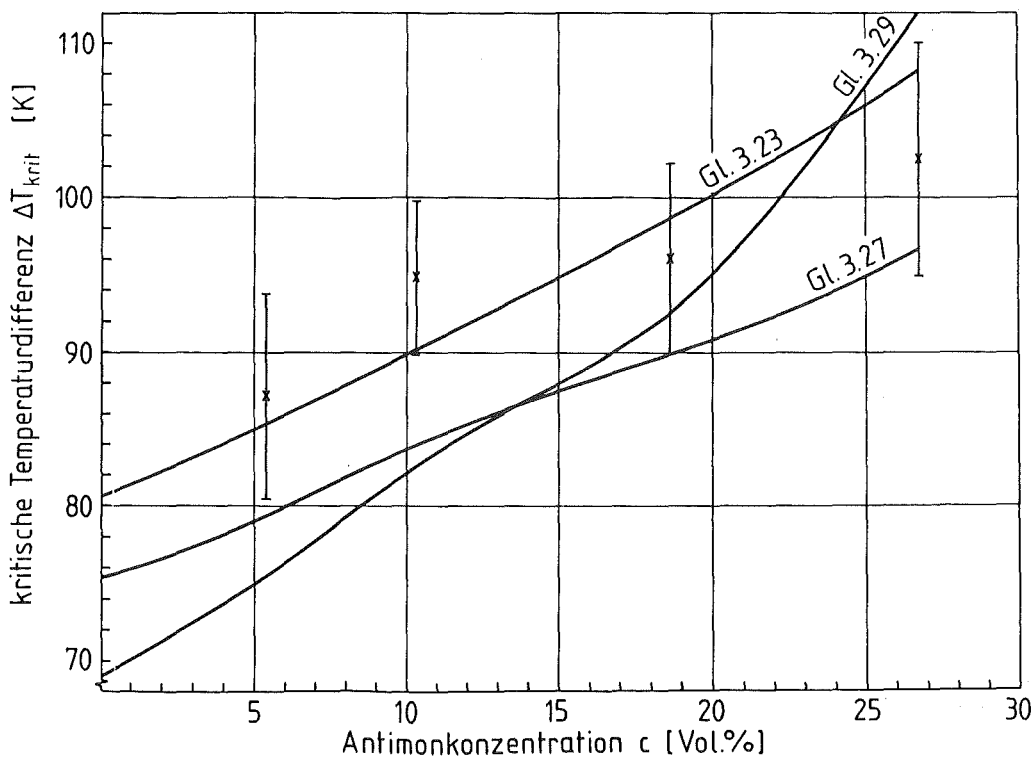


Abb. 5.2: Vergleich zwischen gemessenem (x) und berechnetem (-) Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz ΔT_{krit} von VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen.

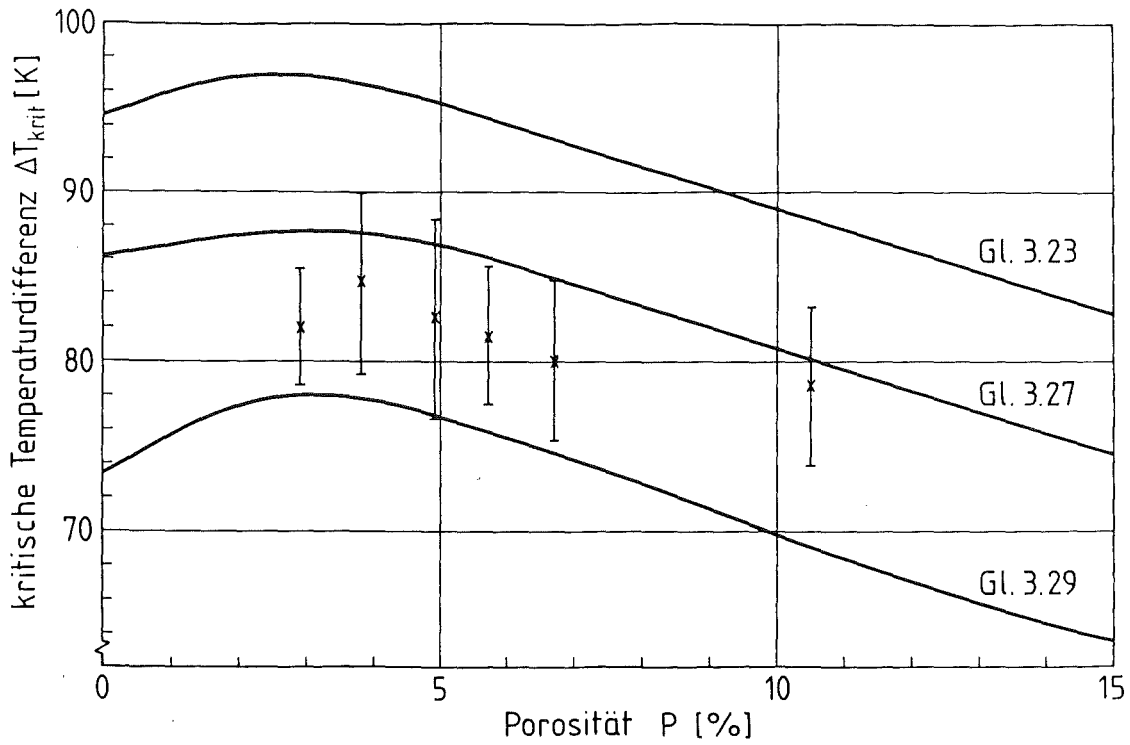


Abb. 5.3: Vergleich zwischen gemessenem (x) und berechnetem Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz ΔT_{krit} von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Poren.

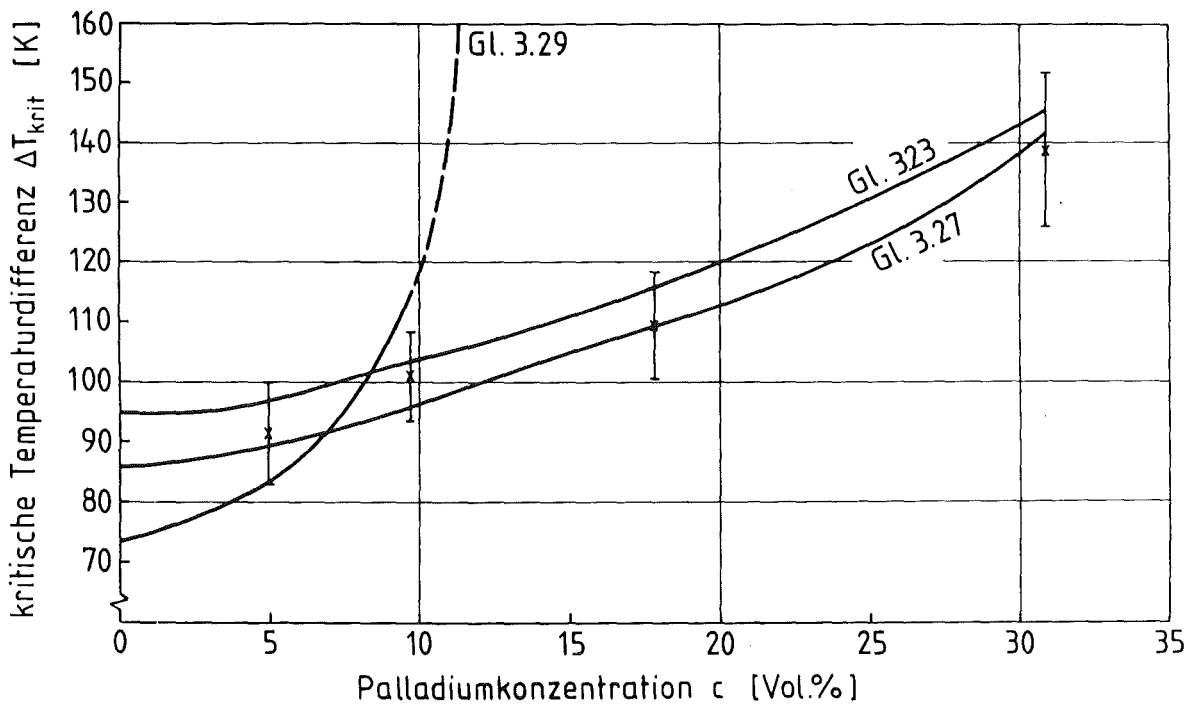


Abb. 5.4: Vergleich zwischen gemessenem (x) und berechnetem (-) Verlauf der kritischen Temperaturdifferenz ΔT_{krit} von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Palladiumeinlagerungen.

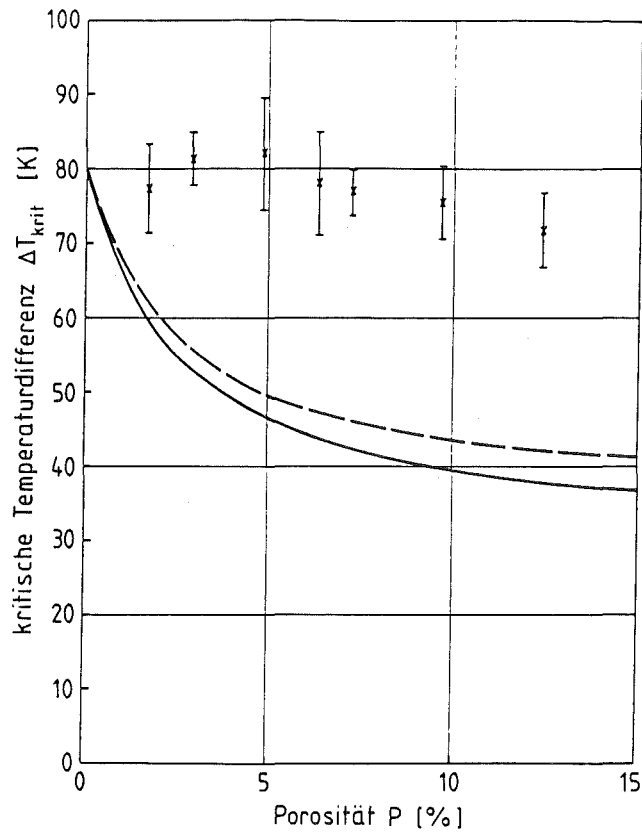


Abb. 5.5: Untere Grenzkurven I. (—) und II. (---) Ordnung von ΔT_{krit} von Glas VG 98/12 mit Poren

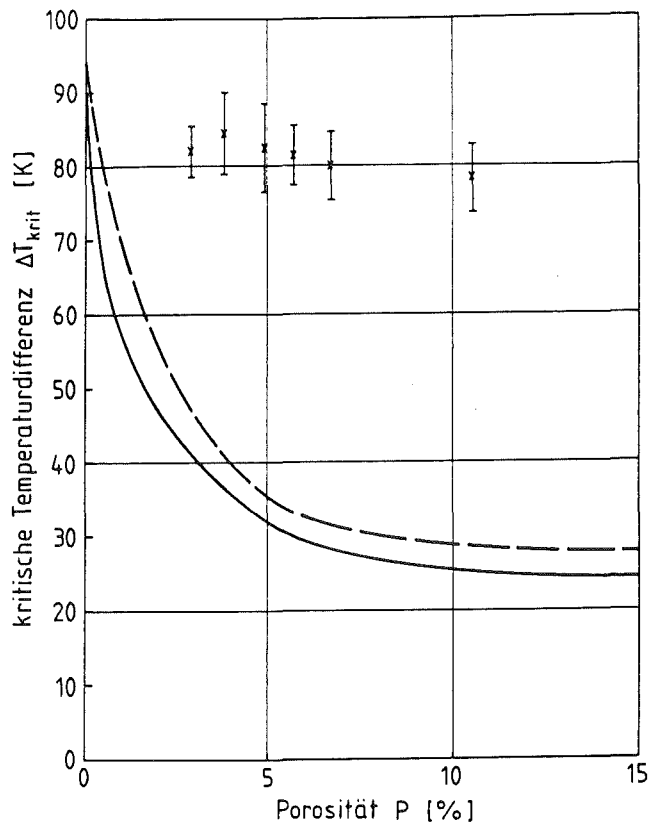


Abb. 5.6: Untere Grenzkurven I. (—) und II. (---) Ordnung von ΔT_{krit} von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Eut.}$ mit Poren.

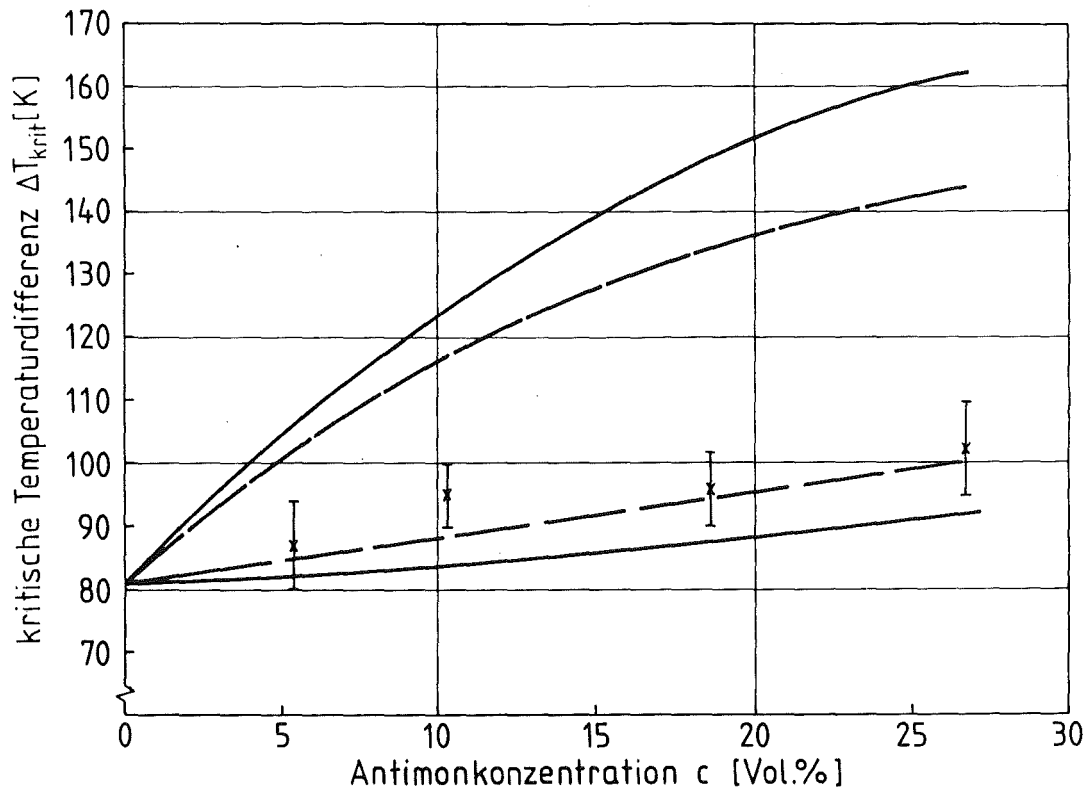


Abb. 5.7: Grenzkurven I. (—) und II. (---) Ordnung von ΔT_{krit} von Glas VG 98/12 mit Antimoneinlagerungen.

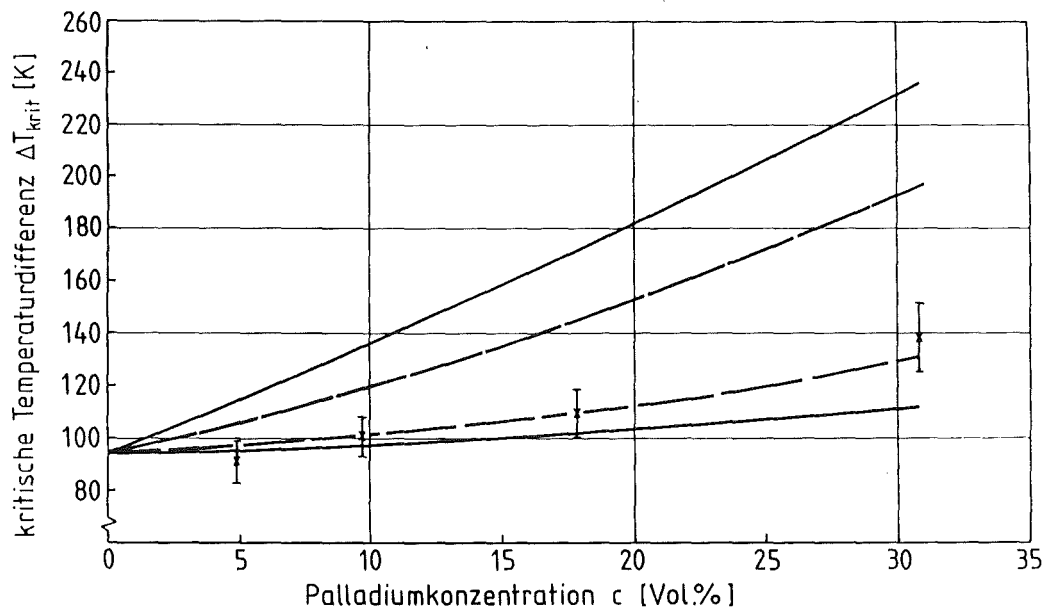


Abb. 5.8: Grenzkurven I. (—) und II. (---) Ordnung von ΔT_{krit} von $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eut. mit Palladiumeinlagerungen.

Es zeigt sich, daß die mit Hilfe des Modellkonzepts berechneten Werte den Verlauf der Thermoschockfestigkeit recht gut beschreiben. Lediglich der Ansatz von Mazilu [84] ergibt für das System $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ -Eutektikum mit Palladiumeinlagerungen kein vernünftiges Ergebnis. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das zumindest theoretische Verhältnis der einzelnen in die Berechnung eingehenden Kenngrößen so gut ist, daß bei einer konstanten Abkühlrate von 20 K/s eine Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Daten nicht mehr möglich ist. Zur Ausbildung von entsprechend hohen Spannungen nach dem für konstante Abkühlgeschwindigkeiten konzipierten Ansatz von Mazilu [84] wäre eine wesentlich höhere Abkühlgeschwindigkeit notwendig als sie in der Realität vorliegt. Darüber hinaus ergibt sich beim Abschrecken in Wasser natürlich keine konstante Abkühlung, so daß auch darin eine Einschränkung der Anwendungsmöglichkeiten zu sehen ist.

Da bei der Herleitung aller Ansätze letztendlich vereinfachende Annahmen getroffen wurden, ist ein systematischer Fehler in Richtung zu hoher oder zu niedriger Werte durchaus erklärlich. Unter der Berücksichtigung der Fehler, die bei der Messung jeder einzelnen Eigenschaftskenngröße gemacht wurden und der Tatsache, daß zur Beschreibung des Verlaufs der Eigenschaftskenngrößen in Abhängigkeit von der Konzentration ebenfalls ein "Modell" zum Einsatz kam, muß das Ergebnis der theoretischen Berechnungen als äußerst zufriedenstellend angesehen werden.

Dies gilt auch, wie die Auswertungen der Experimente eindeutig zeigen, für den Ansatz von Buessem [72] (Gl. 3.23). Die auf diesem Ansatz aufbauenden Berechnungen zur Bestimmung der Grenzkurven I. und II. Ordnung zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Thermoschockwerten. Die Wärmespannungsparameter R_1 und R_2 alleine dagegen sind zur Berechnung der Thermoschockfestigkeit bzw. der kritischen Temperaturdifferenz nicht geeignet.

6. Zusammenfassung

Das Ziel der vorgelegten Arbeit war der Versuch einer theoretischen Vorhersage des Verhaltens mehrphasiger spröder Materialien im veränderlichen Temperaturfeld (Thermoschockfestigkeit) und deren experimentelle Bestätigung.

Eine zunächst durchgeführte Literaturrecherche über experimentelle und theoretische Methoden zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit sowie über die Thermoschockfestigkeit mehrphasiger Werkstoffe ergab zusammengefaßt folgendes Ergebnis:

- 1) Es existiert eine sehr große Anzahl von experimentellen Methoden zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit. Dies hat natürlich zur Folge, daß sich, wenn ein Körper gleicher Form und gleicher geometrischer Abmessungen um eine vorgegebenen Temperaturdifferenz ΔT abgeschreckt wird, nicht notwendigerweise bei allen Verfahren dasselbe Ergebnis ergibt. Das Abkühlmedium und dessen Temperatur beeinflussen den Wärmeübergang und damit die thermisch induzierte Belastung des Materials sehr stark. Ein weiterer kritischer Punkt ist in der Art und Weise des Proben-transport vom Ofen zum Abkühlmedium zu sehen. Die Zeitdauer und der damit verbundene Temperaturverlust der Probe können ebenfalls zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.
- 2) Die Methoden zur theoretischen Beschreibung der Thermoschockfestigkeit sind wesentlich überschaubarer als die experimentellen Methoden. Neben Ansätzen zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit, die lediglich in der Lage sind das qualitative Verhalten der Thermoschockfestigkeit zu beschreiben, existieren auch Ansätze, aus denen quantitativ vernünftige Ergebnisse resultieren und die daher in der vorliegenden Arbeit auch zur Anwendung kamen.
- 3) Zur Thermoschockfestigkeit mehrphasiger Werkstoffe war in der Literatur nicht allzuviel beschrieben. Von diesen wenigen Artikeln beziehen sich die meisten auf den Einfluß der Porosität auf die Thermoschockfestigkeit, wobei verschiedene Autoren auch zu unterschiedlichen Ergebnissen kamen und daher anhand dieser Arbeiten keine abgesicherte Aussage über den Porositätseinfluß möglich war. Der Einfluß einer zweiten, festen Phase

wurde in einer weiteren Arbeit behandelt, wobei jedoch die Übereinstimmung zwischen theoretischen und praktischen Ergebnissen als nicht sehr befriedigend angesehen werden kann.

Die Kriterien zur Beurteilung der Thermoschockfestigkeit, einer aus verschiedenen physikalischen Eigenschaften zusammengesetzten technischen Kenngröße, hängt neben den Thermoschockbedingungen und der Geometrie des Probenkörpers besonders von dessen Materialeigenschaften ab.

Die Materialeigenschaften von zweiphasigen Verbundwerkstoffen wiederum sind abhängig von den Eigenschaftsgrößen, der Konzentration der beiden Phasen und vom Gefügebau des Werkstoffs. Die effektive Eigenschaft eines solchen zweiphasigen Verbundwerkstoffs kann unter Berücksichtigung der Mittelwerts- und Kontinuumprämissen und der Kenntnis der Gefügeparameter

- Konzentration
- Form und
- Orientierung

der durch Rotationsellipsoide angenäherten suspendierten Einlagerungspartikel mit Hilfe des Modellkonzepts berechnet werden.

Darauf aufbauend wurde der konzentrationsabhängige Verlauf der die Thermoschockfestigkeit beschreibenden Eigenschaften:

- Temperatur- bzw. Wärmeleitfähigkeit
- thermischer Ausdehnungskoeffizient
- Elastizitätsmodul
- Bruchfestigkeit

an pulvertechnologisch hergestellten porösen amorphen und kristallinen Keramiken sowie an Cermets im Experiment bestimmt und, soweit möglich, mit dem aus dem Modellkonzept theoretisch berechneten Verlauf verglichen. Es zeigte sich, daß das Modellkonzept zur Beschreibung solcher Gefügeeigenschaftskorrelationen sehr gut anwendbar ist. Unter Zugrundelegung der theoretischen Beschreibung des jeweiligen Eigenschaftsverlaufs in Abhängigkeit von der Konzentration der Einlagerungsphase durch das Modellkonzept und verschiedenen, zur quantitativen Berechnung der Thermoschockfestigkeit

geeigneten Ansätzen, wurde anschließend der Verlauf der Thermoschockfestigkeit sowie der zugehörigen kritischen Temperaturdifferenz als Funktion der Konzentration des Dispergenten berechnet.

Zuvor schon waren Thermoschockversuche durch Abschrecken von zylindrischen Proben in Wasser durchgeführt und so die kritische Temperaturdifferenz bestimmt worden. Die Probenzylinder waren an den Stirnseiten thermisch isoliert, wodurch die für die Berechnungen notwendige Bedingung eines unendlich langen Zylinders simuliert wurde. Es zeigte sich, daß die im Versuch erhaltenen kritischen Temperaturdifferenzen im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut mit den theoretisch errechneten Werten übereinstimmten, d.h. die letztendlich für das Versagen verantwortlichen maximalen Tangentialspannungen an der Zylindermanteloberfläche waren nahezu identisch mit den für die entsprechenden Konzentrationen bestimmten Bruchfestigkeiten.

Lediglich der für eine konstante Abkühlrate konzipierte analytische Ansatz wies im Falle der Proben der eutektischen Zusammensetzung des quasibinären Systems $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ mit Palladiumeinlagerungen bei höherer Dispergentenkonzentration eine Diskrepanz zwischen berechnetem und gemessenem Wert der Thermoschockfestigkeit auf. Das Verhältnis der in die Berechnung eingehenden Eigenschaftskenngrößen erwies sich (theoretisch) als so günstig, daß die numerische Simulation des Thermoschockversuchs bei gegebener Abkühlrate nicht zum Versagen führte. Eine Tatsache, die im Experiment allerdings widerlegt wurde.

Die Auswertung der Versuche mit Hilfe des physikalisch fundamentaleren Grenzwertkonzepts ergab ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wobei hier allerdings die Einschränkung gilt, daß für die porösen Werkstoffe nur untere Grenzkurven angegeben werden können.

Der Rißverlauf stellt sich bei sämtlichen untersuchten Systemen gleich dar, nämlich in radialer Richtung quer durch die Probe. Lediglich bei den sehr stark thermisch vorgespannten porösen Glasproben war ein Abzweigen des Risses nach kurzem Verlauf in radialer Richtung in einen tangentialen Verlauf zu beobachten. Die so gebildete wesentlich größere Rißoberfläche läßt darauf schließen, daß in diesen Proben mehr elastische Energie gespeichert war, die zur Bildung neuer Oberflächen genutzt werden konnte.

Untersuchungen an den kristallinen Proben der eutektischen Zusammensetzung des quasibinären Systems $\text{CaTiO}_3\text{-TiO}_2$ ergaben weder für die porösen noch für die Körper mit Palladiumeinlagerungen einen bevorzugten trans- oder interkristallinen Bruch. Da die Herstellungsbedingungen für alle diese Proben identisch waren, konnte auf eine zusätzliche Untersuchung über den Einfluß der Korngröße auf die Thermoschockfestigkeit verzichtet werden.

Als Résumé ergaben die Untersuchungen, daß unter Anwendung der entsprechenden Ansätze zur Bestimmung der Thermoschockfestigkeit mehrphasiger Werkstoffe der konzentrationsabhängige Verlauf der Thermoschockfestigkeit sowohl mit dem Grenzwertkonzept, insbesondere aber mit dem Modellkonzept im Rahmen der entsprechenden Fehlergrenzen zu sehr guten Übereinstimmungen zwischen theoretischen und experimentell ermittelten Ergebnissen führte. Dies ist neben den zuverlässigen Lösungsansätzen zur Bestimmung thermisch induzierter Spannungen bzw. kritischen Temperaturdifferenzen vor allem auf die sehr gute Beschreibung des Eigenschaftsverlaufs zweiphasiger Werkstoffe in Abhängigkeit vom Anteil der eingelagerten Phase durch das Modellkonzept zurückzuführen. Es wäre für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet wünschenswert, wenn nicht nur der bis jetzt zwar für alle möglichen durch Rotationsellipsoide beschreibbare Formen und beliebigen Orientierungswinkeln der eingelagerten Poren zur angelegten Kraft gültige Zusammenhang zwischen Gefügestruktur und Elastizitätsmodul auf Werkstoffe mit festen Einlagerungen erweitert würde, sondern auch ein Konzept für die Abhängigkeit der Festigkeit von Porosität bzw. festen Dispergenten zur Verfügung stände. Dann nämlich wäre es möglich, ausgehend von den jeweiligen Eigenschaften der entsprechenden Phasen allein auf der Grundlage meßbarer Gefügedaten im Rahmen stereologischer Untersuchungen die Thermoschockfestigkeit theoretisch vorherzusagen, ohne, wie in der vorliegenden Arbeit etwa für die Festigkeit durchgeführt, auf empirische Verlaufsbeschreibungen zurückgreifen zu müssen.

Daneben erscheint eine Untersuchung im Hinblick auf maximale Thermoschockfestigkeit poröser Keramiken mit Metalleinschlüssen in den Poren (ohne Phasenhaftung) interessant, da auf diesem Weg zwar auch die Festigkeit, vor allem aber der Elastizitätsmodul mit anwachsender Porosität relativ schnell erniedrigt werden, während die Temperatur- bzw. Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum rein porösen Werkstoff wesentlich langsamer abnimmt.

7. Literatur

- [1] D.P.H. Hasselman, *J. Amer. Ceram. Soc.* **52** (1969) 600.
- [2] DIN 51068: "Bestimmung des Widerstands gegen schroffen Temperaturwechsel", Teil I: Wasserabschreckverfahren (1976); Teil II: Luftabschreckverfahren (1980).
- [3] R. Fournan, P. Lapoujade, L. Fredholm: *Etude Comperative, Experimentale et Statistique de diverses Methodes Europeennes d'Essais de chocs thermiques*. VII. International Ceram. Congress, London (1960) 207.
- [4] Staatliche Norm der UdSSR: *Verfahren zur Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) feuerfester Erzeugnisse*. Norm-Nr. 7875-56.
- [5] M. Francois, *Chaleur et Industrie* Nr. **371** und Nr. **372** (1956).
- [6] DIN 1068: *Prüfverfahren für feuerfeste Basisstoffe: Bestimmung des Widerstandes gegen schroffe Temperaturwechsel* (1931).
- [7] British Standard: *Method of testing refractories materials* Norm-Nr. 784-53, 47.
- [8] ASTM-Norm C107-52: *Standard Method of planel spalling test for high duty fireclay brick 5* (1961) 354.
- [9] ASTM-Norm C122-52: *Standard Method of planel spalling test for super duty fireclay brick 5* (1961) 356.
- [10] ASTM-Norm C180-52: *Standard Method of planel spalling test for fireclay plastic refractories 5* (1958) 304.
- [11] ASTM-Norm C439-61: *Standard Method of test for resistance to thermal spalling of silika brick 5* (1958) 304.
- [12] ASTM-Norm C38-58: *Standard Method for basic procedure in spalling test for refractory brick 5* (1961) 346.
- [13] C.E. Semler, T.H. Hawisher, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **59** [7] (1980) 732.
- [14] C.E. Semler, T.H. Hawisher, R.C. Bradt, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60** (1981) 724.
- [15] C.E. Semler, R.C. Bradt, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **63** (1984) 605.
- [16] N.N., *Radex Rundschau* **2** (1951) 72.
- [17] H.A. Lindner, H.G. Nitsche, E. Gugel, *Ber. dt. keram. Ges.* **53** (1976) 294.
- [18] G. Neumann, S. Kienow, H.W. Henicke, *Ber. dt. keram. Ges.* **56** (1979) 160

- [19] G. Neumann, *Temperaturwechselbeständigkeit und Schallemissionsanalyse feuerfester keramischer Werkstoffe*. Dissertation TU Clausthal, 1978.
- [20] J. Nakayama, M. Ishizuka, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45** (1966) 666.
- [21] W.C. Morh, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **44** (1966) 545.
- [22] P.P. Bock, *Ber. dt. keram. Ges.* **51** (1974) 2252.
- [23] M. Beauvy, *Science of ceramics* **11** (1981) 385.
- [24] A.G. Evans, M. Linzer, H. Johnson, D.P.H. Hasselman, M.E. Kipp, *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1608.
- [25] T.K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 249.
- [26] T.K. Gupta, in: *Thermal stresses in severe environments*. Ed.: D.P.H. Hasselman, R.A. Heller, Plenum Press New York and London (1980) 365.
- [27] D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 490.
- [28] C.I. Helgesson, S. Persson, *Science of ceramics* **7** (1973) 45.
- [29] H.W. Hennicke, H. Sturhahn, *Ber. dt. keram. Ges.* **45** (1968) 167.
- [30] D.R. Larson, D.P.H. Hasselman, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **74** (1975) 59.
- [31] D. Lewis III., in: *Fracture mechanics of ceramics*. Vol. 6 Plenum Press New York and London (1980) 487.
- [32] Y.W. Mai, A.G. Atkins, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54** (1966) 593.
- [33] M. Mitomo, H. Tanaka, K. Muramatsu, *J. Mater. Sci.* **15** (1980) 2661.
- [34] C.C. Seaton, S.K Dutta, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 228.
- [35] E. Seddon, *J. Soc. Glass Technol.* **20** (1936) 498.
- [36] Z. Swiecki, J. Tatarek, D. Wala, *Mater. Sci.* **5** (1979) 147.
- [37] P.G. Valentine, A.N. Palazotto, R. Ruh, D.C. Larsen, *Advanced Ceramic Materials* **1** (1986) 81.
- [38] D. Lewis III., P.F. Becher, *Ceramic Engineering and Science* **1** (1980) 634.
- [39] M.V. Swain, R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, R. Hughan, M. Marmack, *Engineering with ceramics*, Proc. British Cer. Soc., No. 32 (1982) 343.
- [40] J.H. Ainsworth, R.E. Moore, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 628.
- [41] J. Gebauer, D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 468.
- [42] J. Gebauer, D.A. Krohn, D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 198.

- [43] G. Ziegler, D.P.H. Hasselman, *Ceramurgia Internat.* **5** (1979) 126.
- [44] C. Mustacchi, *J. Nucl. Mat.* **12** (1964) 330.
- [45] H. Schillalies, W. Storch, H. Scholze, *Ber. dt. keram. Ges.* **58** (1981) 25.
- [46] B.K. Sarkar, T.G.J. Glinn, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **69** (1970) 199.
- [47] E. Glenny, M.G. Royston, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **57** (1958) 645.
- [48] E. Glenny, J.E. Northwood, S.W.K. Shaw, T.A. Tayloer, *J. Inst. Metals* **87** (1958) 294.
- [49] K. Niihara, J.P. Singh, D.P.H. Hasselman, *J. Mat. Sci.* **17** (1982) 2553.
- [50] I. Elstner, P. Jeschke, W. Krönert, E. Protgerakis, *Sprechsaal* **115** (1982) 121; 288; 549.
- [51] C.Y. King, W.W. Webb, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 2386.
- [52] W.B. Crandall, Y. Ging, *J. Am. Ceram. Soc.* **38** (1955) 44.
- [53] D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** (1963) 229.
- [54] J. Nakayama, in: *Fracture mechanics of ceramics*. Vol. 2 Plenum Press New York and London (1980) 759.
- [55] M. Kumagar, R. Uchimura, *J. Mat. Sci. Letters* **2** (1980) 593.
- [56] D.P.H. Hasselman, *Materials Science and Engineering* **71** (1985) 251.
- [57] J.P. Holman: *Heat transfer*. 5th ed., McGraw-Hill New York (1981).
- [58] P.F. Becher, D. Lewis III., K.R. Carman, A.C. Gonzales, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **59** (1980) 542.
- [59] P.F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) C17.
- [60] J.P. Singh, Y. Tree, D.P. Hasselman, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2109.
- [61] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger: *Conduction of heat in solids*. 2nd. ed. Clarendon Oxford (1959).
- [62] O. Schott, A. Winkelmann, *Annalen der Physik und Chemie* **51** (1894) 731.
- [63] Th. Haase, *Silikattechnik* **1** (1950) 5.
- [64] Th. Haase, *Tonind. Ztg.* **81** (1957) 37.
- [65] F. Klasse, A. Heinz, *Tonind. Ztg.* **79** (1955) 296.
- [66] F.H. Norton, *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1925) 29.
- [67] K. Endell, W. Steeger, *Glastechn. Berichte* **4** (1926/27) 43.
- [68] K. Endell, *Ber. dt. keram. Ges.* **13** (1932) 97.

- [69] K. Endell, *Glastechn. Berichte* **11** (1935) 178.
- [70] S. Timoshenko, Y.N. Goodier: *Theorie of Elasticity*. McGraw-Hill New York (1951).
- [71] W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **38** (1955) 3.
- [72] W.R. Buessem, in: *High Temperature Technology*. J. Wiley and Sons New York (1956) 460.
- [73] S.S. Manson, R.W. Smith, *Trans ASME* **78** (1956) 533.
- [74] F.J. Bradshaw, Tech. Note MET 100 British RAE (Feb. 1949).
- [75] F.J. Bradshaw, Tech. Note MET 111 British RAE (Oct. 1949).
- [76] C.M. Cheng, *J. Am. Rocket Soc.* **21** (1951) 147.
- [77] S.S. Manson, NACA Tech. Note 2933 (July 1953).
- [78] W.R. Buessem, *Sprechsaal* **93** (1960) 137.
- [79] A. Starzacher, *Radex Rundschau* **415** (1968) 276.
- [80] H. Gröber, S. Erk, U. Grigull: *Grundgesetze der Wärmeübertragung*. Springer Berlin, 3. Auflage (1963).
- [81] H. Tautz: *Wärmeleitung und Temperatursausgleich*. Verlag Chemie Weinheim (1971).
- [82] J.C. Jaeger, *Phil Mag.* **36** (1945) 418.
- [83] R. Kersting: *Zur Temperaturwechselbeständigkeit an Al₂O₃-Keramik*. Diss. TU Clausthal (1973).
- [84] P. Mazilu, unveröffentlichte Studie zur Erstellung einer allgemeinen Berechnungsgrundlage für innere Spannungen in Glas, Veröffentlichung demnächst.
- [85] F.R.N. Nabarro, *Rept. Copt. strength of solids*, Univ. Bristol (July 1947).
- [86] C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 437.
- [87] G. Ondracek: *Werkstoffkunde - Leitfaden für Studium und Praxis*. 2. Auflage, Expert-Verlag Sindelfingen (1986).
- [88] R.L. Coble, in: *High strength materials*. Ed.: V.F. Lackay; J. Wiley and Sons New York (1965).
- [89] V.I. Dauknis, K.A. Kazakyavichyas, V.L. Yurenas, *Ognenpory* **6** (1971) 31.
- [90] D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.* **50** (1967) 454.
- [91] R. Gardon, *J. Am. Ceram. Soc.* **41** (1958) 200.
- [92] D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 103.

- [93] D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** (1963) 229.
- [94] P.C. Paris: *Stress-intensity-factors by dimensional analysis*. Lehigh Univ., Inst. of Research Report (1961).
- [95] A.A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **221** (1920) 163.
- [96] G.R. Irwin, in: *Handbuch der Physik*, Band 6, Ed.: D. Flügge, Berlin-Göttigen-Heidelberg (1958).
- [97] D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** (1963) 535.
- [98] D.P.H. Hasselman, *Int. J. of Fracture Mech.* **7** (1971) 157.
- [99] W. Weibull: *A statistical theory of the strength of materials*. Proc. Roy. Swed. Inst. Eng. Res. Nr. **151** (1939).
- [100] W. Weibull, *J. Appl. Phys.* **18** (1951) 293.
- [101] W. Weibull, *Appl. Mech. Rev.* **5** (1952) 449.
- [102] S.S. Manson, R.W. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **38** (1955) 18.
- [103] D.P.H. Hasselman, P.F. Becher, K.S. Mazdigasni, *Z. Werkstofftech.* **11** (1980) 82.
- [104] H. Salmang, H. Scholze: *Keramik*. Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1982) 253.
- [105] R.L. Coble, W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **38** (1955) 33.
- [106] J.C. Glandus, P. Boch, *Science of Ceramics* **12** (1983) 507.
- [107] R.D. Smitz, H.U. Anderson, R.E. Moore, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **55** (1976) 979.
- [108] G. Ondracek, *Review on Powder Metallurgy and Physics Ceramics*. Vol. **3** No. 2 and 3 (1987) 205.
- [109] M.P. Boron, *J. Am. Ceram. Soc.* **60** (1977) 17.
- [110] Z. Hashin, *J. Appl. Mech.* **29** (1962) 143.
- [111] P.S. Turner, *J. Res. Natl. Bur. Standards* **37** (1946) 239.
- [112] L. Rayleigh, *Phil. Mag.* **34** (1892) 481.
- [113] J.C. Maxwell: *A treatise on electricity and magnetism I*. 3rd. ed., Oxford University Press, Oxford, U.K. (1904).
- [114] N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976) 49.
- [115] N. Claussen, J. Steeb, R. Pabst, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** (1977) 559.
- [116] N. Claussen, *Ber. dt. keram. Ges.* **54** (1977) 420.

- [117] N. Claussen, D.P.H. Hasselman, in: *Thermal stresses in severe environments*. Ed.: D.P.H. Hasselman, R.A. Heller, Plenum Press New York + London (1980) 381.
- [118] N. Claussen, *Z. Werkstofftech.* **13** (1982) 185.
- [119] N. Claussen: "Umwandlungsverstärkung von Keramiken". II. Deutsch-Französische Tagung über Technische Keramik in Aachen, 4.-6. März 1987.
- [120] A.G. Evans, R.M. Cannon, *Acta Met.* **33** (1986) 761.
- [121] R.M. McMeeking, A.G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 242.
- [122] B. Budiansky, J.W. Hutchinson, J. Lambropoulos, *Int. J. Sol. Struct.* **19** (1983) 337.
- [123] Z. Hashin, S. Shtrikman, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3125.
- [124] B. Paul, *Trans. of the metallurgical society of AIME* **218** (1960) 36.
- [125] W. Voigt: *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner Verlag Berlin (1910).
- [126] A. Reuss, *ZAMM* **9** (1929) 49.
- [127] Z. Hashin, S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids* **10** (1962) 355; *J. Mech. Phys. Solids* **11** (1963) 127.
- [128] Z. Hashin, in: *Ceramic Microstructures. Proc.*, Ed. R.M. Fulrath, J.A. Pask, 3rd Berkeley Int. Mech. Conf. (1966) 313.
- [129] S. Nazaré, G. Ondracek, *Z. Werkstofftechnik* **9** (1978) 140.
- [130] S. Kreuzberger, persönliche Mitteilung.
- [131] G. Ondracek, *Z. Werkstofftechnik* **5-8** (1974) 416.
- [132] G. Ondracek, *Z. Werkstofftechnik* **8** (1977) 240; 280.
- [133] G. Ondracek, B. Schulz, in: *Continuum Models of discrete Systems*". Ed.: J.E. Provan, H.H.E. Leipholtz, SM-Study Nr. 12. University of Waterloo Press (1978) 223.
- [134] R. Pejsa: *Über die Korrelation Gefüge-Eigenschaften an porösen Werkstoffen*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1981).
- [135] B. Schulz, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe, KfK 1988 (1974) 29.
- [136] G. Ondracek, *Metall* **36** (1982) 523; 1288.
- [137] G. Ondracek, *Z. Werkstofftechnik* **9** (1978) 31.
- [138] Tai Te Wu, *Int. J. Solid Structures* **2** (1966) 1.
- [139] L.J. Walpole, *J. Mech. Phys. Solids* **17** (1969) 235.

- [140] R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids* **12** (1964) 199.
- [141] P. Mazilu, G. Ondracek, unveröffentlichte Studie zur Ermittlung des effektiven Elastizitätsmoduls zweiphasiger Systeme, DFG-Vorhaben, Veröffentlichung demnächst.
- [142] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abott, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1679.
- [143] E. Macherauch: *Praktikum in Werkstoffkunde*. Fried. Vieweg und Sohn Braunschweig, 1981.
- [144] L. Conghanour, R. Roth, V. de Prasse, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **52** (1954) 37.
- [145] G. Ondracek, persönliche Mitteilung.
- [146] T. Waldhier, *Untersuchungen zur Charakterisierung von HWA-Sinterglasprodukten*, Studienarbeit, Universität Karlsruhe (1986).
- [147] Table of periodic properties of the elements. Sargent-Welch Scientific Company, 7300 Linder Avenue, Skokie, Illinois 60077
- [148] D'Ans Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Bd. I, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1967).
- [149] A.A. Appen, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **69** (1949) 841.



ANHANG

Anhang I

Bestimmung der radialen und tangentialen Verzerrung ε_r und ε_T zur Berechnung von Gleichungen 3.28 und 3.29.

a) Für $t \leq \tau = \frac{T_A}{V_\theta}$ gilt

$$\begin{aligned} \varepsilon_r = & -(1 + \nu) \cdot a \cdot V_\theta \cdot t - \frac{3(1 + \nu)}{16(1 - \nu)} \cdot a \cdot \frac{V_\theta}{\kappa} \cdot r^2 + \frac{(1 + \nu)(3 - 2\nu)}{16(1 - \nu)} \cdot a^2 \cdot \frac{V_\theta}{\kappa} \\ & - 2 \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \frac{a \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^3 \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot t} \cdot \frac{J_1' \left(\frac{\mu_n}{a} \cdot r \right)}{J_1(\mu_n)} \\ & + 2(1 + \nu) \cdot \frac{a \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^3 \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot t} \cdot \frac{J_1'(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} \\ & + 2 \frac{\nu(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \cdot \frac{a \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a^3}{\mu_n^4} \right) \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot t} \end{aligned} \quad (I.1)$$

und

$$\varepsilon_T = \frac{u}{r}$$

mit

$$\begin{aligned} u = & -(1 + \nu) \cdot a \cdot V_\theta \cdot t \cdot r - \frac{1 + \nu}{8(1 - \nu)} \cdot a \cdot \frac{V_\theta}{2\kappa} \cdot r^3 - \frac{(1 + \nu)(3 - 2\nu)}{8(1 - \nu)} \cdot a \cdot a^2 \cdot \frac{V_\theta}{2\kappa} \cdot r \\ & - 2 \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \frac{a \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^4 \cdot e^{-\kappa \frac{\mu_n^2}{a^2} \cdot t} \cdot \frac{J_1 \left(\frac{\mu_n}{a} \cdot r \right)}{J_1(\mu_n)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 2(1 + \nu) \cdot \frac{\alpha \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^3 \cdot e^{-\kappa \frac{\mu_n^2}{a^2} \cdot t} \cdot \frac{J_1(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} \cdot r \\
 & + 2 \frac{\nu(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \cdot \frac{\alpha \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^3}{\mu_n^4} \cdot e^{-\kappa \frac{\mu_n^2}{a^2} \cdot t} \cdot r
 \end{aligned} \tag{I.2}$$

b) Für $t \geq \tau = \frac{T_A}{V_\theta}$ gilt

$$\varepsilon_r = -(1 + \nu) \cdot \alpha \cdot T_A$$

$$\begin{aligned}
 & + 2 \cdot \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \cdot \frac{\alpha \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^3 \left(1 - e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot \tau} \right) \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot (t - \tau)} \cdot \frac{J_1'(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} \\
 & - 2 \cdot (1 + \nu) \cdot \frac{\alpha \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^3 \left(1 - e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot \tau} \right) \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot (t - \tau)} \cdot \frac{J_1' \left(\frac{\mu_n}{a} \cdot r \right)}{J_1(\mu_n)} \\
 & - 2 \frac{\nu(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \cdot \frac{\alpha \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a^3}{\mu_n^4} \right) \left(1 - e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot \tau} \right) \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot (t - \tau)}
 \end{aligned} \tag{I.3}$$

und

$$\varepsilon_T = \frac{V}{r}$$

mit

$$V = -(1 + \nu) \cdot \alpha \cdot T_A \cdot r$$

$$+ 2 \cdot \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \cdot \frac{\alpha \cdot V_\theta}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^4 \left(1 - e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot \tau} \right) \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot (t - \tau)} \cdot \frac{J_1' \left(\frac{\mu_n}{a} \cdot r \right)}{J_1(\mu_n)}$$

$$\begin{aligned} & -2 \cdot (1 + \nu) \cdot \frac{\alpha \cdot V_{\theta}}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{\mu_n} \right)^3 \left(1 - e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot t} \right) \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot (t-t)} \cdot \frac{J_1'(\mu_n)}{J_1(\mu_n)} \\ & - 2 \frac{\nu(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \cdot \frac{\alpha \cdot V_{\theta}}{a \cdot \kappa} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a^3}{\mu_n^4} \right) \left(1 - e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot t} \right) \cdot e^{-\kappa \left(\frac{\mu_n}{a} \right)^2 \cdot (t-t)} \cdot r \end{aligned} \tag{I.4}$$

mit

- t = Zeit
- T_A = Anfangstemperatur
- V_θ = Abkühlgeschwindigkeit
- ε_r = radiale Verzerrung
- ε_T = tangentielle Verzerrung
- ν = Poissonzahl
- α = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
- κ = Temperaturleitfähigkeit
- r = Radialkoordinate
- a = Aussenradius
- J₀, J₁ = Besselfunktion Nullter und Erster Ordnung
- μ_n = Nullstellen der Besselfunktion Nullter und Erster Ordnung