

**KfK 5303
April 1994**

Thermoschock- und Temperaturwechselverhalten verschiedener keramischer Materialien

**H. Zimmermann
Institut für Materialforschung
Projekt Kernfusion**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

**Institut für Materialforschung
Projekt Kernfusion**

KfK 5303

**Thermoschock- und Temperatur-
wechselerhalten verschiedener
keramischer Materialien**

H. Zimmermann

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

An verschiedenen keramischen Materialien wurden Thermoschock- und Temperaturwechselversuche durchgeführt. Die Proben wurden in Schmelzeintauchtests sowie durch Erwärmen mit einem CO₂-Laser und einem Gasbrenner thermisch belastet. Bei den Laser-Versuchen wurde folgende Reihenfolge in Bezug auf die Thermoschockbeständigkeit gefunden: TiB₂, TiC-TiB₂, SiC, TiC, AlN, Al₂O₃.

Die Versuchsergebnisse, kritische Temperaturdifferenz oder kritischer Wärmefluß, wurden zu den Wärmespannungsparametern in Beziehung gesetzt. Die durch die Parameter gegebene Reihenfolge entspricht im allgemeinen den experimentellen Ergebnissen. Für jedes Material wurde die während eines Versuches auftretende maximale Zugspannung berechnet. In den meisten Fällen stimmt die maximale Zugspannung mit der gemessenen Biegefestigkeit überein, wenn die unterschiedlichen Größen der beanspruchten Volumina berücksichtigt werden.

Thermal Shock and Thermal Fatigue Behaviour of Different Ceramic Materials

Abstract

Thermal shock and thermal fatigue experiments have been conducted on various ceramics. The samples were tested by melt immersion tests, heating with a CO₂-laser and with a gas burner, respectively. The ranking of the materials found in the laser tests was: TiB₂, TiC-TiB₂, SiC, TiC, AlN, Al₂O₃.

The test results, critical temperature difference or critical heat flux, have been correlated with the thermal shock resistance parameters. Generally, the ranking of the materials given by the parameters agree qualitatively with the experimental data. The maximum tensile stress developed during testing has been calculated for each material. In most cases there was a reasonable agreement between the maximum tensile stress and the measured ultimate bending strength taking into account the different sizes of the stressed volumes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 1 -
2	Untersuchungsmethoden und Versuchsergebnisse	- 2 -
2.1	Aufheizung und Abschreckung in einem Metallbad	- 2 -
2.1.1	Untersuchte Materialien	- 2 -
2.1.2	Thermoschockversuche	- 3 -
2.1.2.1	Durchführung	- 3 -
2.1.2.2	Ergebnisse	- 3 -
2.1.2.3	Auswertung	- 4 -
2.1.3	Temperaturwechselversuche	- 7 -
2.1.3.1	Durchführung	- 7 -
2.1.3.2	Ergebnisse	- 8 -
2.2	Erwärmung mit einem Laser	- 10 -
2.2.1	Untersuchte Materialien	- 10 -
2.2.2	Thermoschockversuche	- 10 -
2.2.2.1	Versuchsdurchführung	- 10 -
2.2.2.2	Versuchsergebnisse	- 12 -
2.2.2.3	Auswertung	- 13 -
2.2.3	Temperaturwechselversuche	- 14 -
2.2.3.1	Durchführung	- 14 -
2.2.3.2	Ergebnisse	- 15 -
2.2.3.3	Auswertung	- 16 -
2.3	Erwärmung mit einem Gasbrenner	- 17 -
2.3.1	Untersuchte Materialien	- 18 -
2.3.2	Versuchsdurchführung	- 18 -
2.3.3	Versuchsergebnisse	- 19 -
2.3.4	Auswertung	- 21 -
3	Schlußfolgerungen	- 22 -
3.1	Verfahren der thermischen Beanspruchung	- 22 -
3.2	Vergleich der untersuchten Materialien	- 23 -
3.3	Interpretation der Ergebnisse anhand anderer Materialeigenschaften	- 24 -
4	Zusammenfassung	- 25 -
5	Literatur	- 26 -
6	Abbildungen	- 28 -

Anhang: Für Rechnungen benutzte Materialdaten

1 Einleitung

Keramische Materialien finden zunehmend in vielen Bereichen der Technik Anwendung. Dabei sind sie häufig vielfältigen thermischen Beanspruchungen ausgesetzt, die sowohl in Form einzelner Thermoschocks auftreten als auch in einer hohen Zahl von Temperaturwechseln bestehen können. Der Anlaß für die hier dargestellten KfK-Untersuchungen war der vorgesehene Einsatz von keramischen Komponenten in Kernfusionsreaktoren, zum Beispiel für Plasma-begrenzungen, Wandverkleidungen, Fenster und Isolatoren für Hochfrequenz-heizsysteme. In all diesen Fällen ist die Kenntnis des Thermoschock- und Temperaturwechselverhaltens für die Materialauswahl und die Auslegung der Bauteile wichtig.

Unter Thermoschock wird eine einmalige schroffe Temperaturbeanspruchung einer Probe verstanden. Als Maßzahlen für die Thermoschockbeständigkeit eines Werkstoffes werden je nach Versuchsdurchführung die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Wärmeübertragungsmedium oder die übertragene Wärmeleistung angegeben, bei der unter den gegebenen Versuchsbedingungen Ribildung erfolgt (kritische Temperaturdifferenz oder kritische Wärmeleistung). Zur Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit wird der Werkstoff zyklischen Temperaturbeanspruchungen unterworfen. Maßzahlen sind in diesem Fall die Anzahl der Temperaturwechsel bis zur Ribildung oder die Werkstoffschädigung, z.B. der Abfall der Festigkeit, nach einer bestimmten Anzahl von Temperaturwechseln.

Im Rahmen verschiedener Projekte wurde im Institut für Materialforschung (IMF) eine große Zahl keramischer Materialien auf ihr Thermoschock- und Temperaturwechselverhalten untersucht. Ein Hauptziel dieser Experimente war neben dem Vergleich verschiedener Materialien insbesondere der Vergleich unterschiedlicher Qualitäten eines Materials, wobei mehrere Verfahren der Thermoschockbeanspruchung angewandt wurden, die sich durch die Art der Wärmeübertragung unterschieden. In einer früheren Arbeit /1/ wurde über das Thermoschockverhalten von Tabletten keramischer Materialien der Kernspaltungs- und Kernfusionstechnik bei Aufheizung und Abschreckung in einem Metallbad berichtet. Im vorliegenden Bericht werden diese Ergebnisse für die keramischen Strukturmaterialien ergänzt, insbesondere durch Ergebnisse der Temperaturwechselversuche mit Al_2O_3 . Ferner werden die Versuche mit einem Laser und einem Gasbrenner als Wärmequellen beschrieben.

Die Versuche wurden stets durch Rechnungen zur Bestimmung der maximalen Spannungen bei den kritischen Bedingungen begleitet. Ziel der Versuchsauswertung war es letztendlich aus bekannten Materialparametern Kriterien zu finden, die ein Vorhersagen der thermischen Belastbarkeit unter gegebenen Bedingungen gestatten. Diesem Zweck dient auch der Vergleich mit den Wärmespannungsparametern.

2 Untersuchungsmethoden und Versuchsergebnisse

2.1 Aufheizung und Abschreckung in einem Metallbad

Die Verwendung von flüssigem Metall als Wärmeübertragungsmedium für die Thermoschock- und Temperaturwechselfersuche garantiert durch Vermeidung von Siedeeffekten über weite Temperaturbereiche annähernd konstante Wärmeübergangskoeffizienten, die nach Literaturangaben /2/ und eigenen Abschätzungen aus gemessenen Temperaturverläufen um $1 \text{ W/cm}^2\text{K}$ liegen. Damit wird die Durchführung sowohl von Aufheiz- als auch von Abschreckversuchen unter ähnlichen Wärmeübergangsbedingungen ermöglicht. Bei der Verwendung von Zinn sind maximale Schmelzbadtemperaturen von ca. $950 \text{ }^\circ\text{C}$ erreichbar, mit einer eutektischen Ag-Cu-Schmelze ca. $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.1 Untersuchte Materialien

Die Thermoschockversuche wurden an Tabletten vorgenommen. Für die Temperaturwechselfersuche wurden Biegebruchproben verwendet, an denen Materialschädigungen nicht gerissener Proben mit Festigkeitsmessungen besser feststellbar sind.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Materialien und ihre wichtigsten Eigenschaftsdaten. Gefügeuntersuchungen ergaben bei allen Al_2O_3 - und SiC-Sorten homogene Porositätsverteilungen über die Querschnitte. Bei den AlN-Tabletten dagegen wurde eine ca. $0,27 \text{ mm}$ breite, praktisch porenfreie Schicht an der Mantelfläche gefunden.

Tab. 1: Probenmaterialien für die Thermoschock- und Temperaturwechselfersuche nach dem Schmelzeintauchverfahren

Material	Probenform Hersteller	Dichte %TD	Korngr. μm	Biegefest. MPa	K_{Ic} $\text{MN/m}^{1/2}$	E-Modul GPa	Poisson- zahl
Al_2O_3 (99,5) AL23	Tablette D=H=10 mm Friedrichsfeld GmbH	98,3	8	205 ± 25 ¹⁾	1,8	378 ± 1	0,25
Al_2O_3 (99,7) RV 679	Biegebruchprobe $3,5 \times 4,5 \times 45 \text{ mm}^3$ Feldmühle	98,2	10-20	239 ± 18	-	372 ± 2	0,25
HIP-AlN	Tablette D=H=10 mm, Elektro- schmelzwerk Kempten	98,9	3	273 ± 35 ¹⁾	2,5	322 ± 5	0,23
HIP-SiC	Tablette D=H=10 mm, Elektro- schmelzwerk Kempten	99,5	1,3	488 ± 93 ¹⁾	3,8	443 ± 7	0,15

¹⁾ Messung an entsprechender Probenform aus gleicher Lieferung

2.1.2 Thermoschockversuche

2.1.2.1 Durchführung

Grundlegende Beschreibungen der Thermoschockversuche nach dem Schmelzeintauchverfahren finden sich in /1,3/. Die hier erwähnten Versuche sind speziell in /4,5/ beschrieben. Es wurden getrennte Versuchsapparaturen für die beiden Metallschmelzen benutzt. Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Apparatur. Sie besteht aus zwei übereinander angeordneten Öfen. Der obere Rohrofen dient der Erwärmung der Proben auf die gewünschte Ausgangstemperatur, der untere Tiegelofen enthält die Metallschmelze. Die Tabletten befinden sich in einer Probenhalterung und werden zur Erleichterung der thermomechanischen Analyse an beiden Stirnseiten durch Isoliertabletten vor axialem Wärmeabfluß geschützt. Die Thermoschockbeanspruchung erfolgt durch rasches Eintauchen des Tablettenstapels von vorgegebener Temperatur in die Schmelze. Je nachdem, ob Rißbildung beobachtet wird oder nicht, wird im darauffolgenden Versuch die Temperaturdifferenz verringert oder erhöht. Zur Rißdetektion wurde insbesondere bei den Abschreckversuchen das Farbeindringverfahren mit einem fluoreszierenden Mittel angewandt.

2.1.2.2 Ergebnisse

Als Versuchsergebnisse der Thermoschockversuche an Tabletten nach dem Schmelzeintauchverfahren sind in der Tab. 2 die gemessenen mittleren kritischen Temperaturdifferenzen ΔT_c aufgeführt. Diese liegen bei den Abschreckexperimenten deutlich niedriger als bei den Aufheizversuchen. Der Grund liegt einmal in der höheren Druckfestigkeit der Keramik im Vergleich zu ihrer Zugfestigkeit und zum anderen im zeitlichen Spannungsaufbau. Beim Abschrecken treten die rißauslösenden maximalen Zugspannungen unmittelbar nach dem Eintauchen an der Oberfläche auf. Beim Aufheizversuch dagegen herrschen in der Oberfläche Druckspannungen, und die dem Betrag nach niedrigeren maximalen Zugspannungen entstehen im Tablettenzentrum nach einigen 0,1 Sekunden, abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials und vom Durchmesser. Oberflächenfehler, die als Rißkeime wirken und die kritische Temperaturdifferenz absenken könnten, scheiden beim Aufheizversuch als Fehlerquelle aus.

Die höchste kritische Temperaturdifferenz bei den Aufheizversuchen weist erwartungsgemäß das SiC auf, gefolgt vom AlN. Die niedrigste tritt beim Al_2O_3 auf. Bei den Abschreckversuchen verhält sich das AlN überraschenderweise jedoch besser als das SiC. Das Al_2O_3 zeigt auch hier den niedrigsten ΔT_c -Wert. Unterschiedlich ist das Rißverhalten der drei Materialien.

Bei den Aufheizexperimenten entsteht bei der kritischen Temperaturdifferenz im allgemeinen ein radial vom Probenzentrum zum Rand verlaufender Riß. Dieses für die meisten Keramiken typische Rißverhalten trat bei allen Al_2O_3 -Tabletten auf, unabhängig davon, ob dem kritischen Thermoschock unterkritische thermische Belastungen vorangegangen waren oder nicht. Vorangegangene unterkritische Belastungen beeinflussten den ΔT_c -Wert des Al_2O_3 nicht, während sie ihn bei AlN erniedrigten. Nach jedem unterkritischen

Tab. 2: Kritische Temperaturdifferenzen ΔT_c bei Thermoschockversuchen an Tabletten nach dem Schmelzeintauchverfahren

Material	Versuchsart	Metallbad	ΔT_c , K
Al ₂ O ₃ (99,5)	Aufheizen von 23 °C	Sn	445
	Abschrecken auf 260 °C	Sn	105
	Abschrecken auf 350 °C	Sn	108
HIP-AlN	Aufheizen von 60 °C	Ag/Cu	1290
	Abschrecken auf 250 °C	Sn	318
HIP-SiC	Aufheizen von 60 °C	Ag/Cu	1400
	Abschrecken auf 350 °C	Sn	231

Thermoschock ohne erkennbare Rißbildung erfolgte in AlN bei nur geringfügig gesteigerter thermischer Belastung im folgenden Versuch eine starke Fragmentierung. Ein abweichendes Rißmuster zeigten die hier verwendeten SiC-Tabletten. Bei ihnen kam es häufig zu flächenhaften, immer Kantenanteile miteinschließenden Abplatzungen.

Bei den Abschreckversuchen besteht die typische Rißstruktur bei der kritischen Temperaturdifferenz aus einem oder mehreren radial von der Oberfläche ausgehenden Rissen. Beim Al₂O₃ treten meist mehrere kurze Risse mit Längen von wenigen 0,1 mm auf. Das AlN zeigt deutlich weniger, aber längere Risse. Beim SiC wird in der Regel nur ein einziger Riß erzeugt, der meist über das Zentrum der Probe hinausgeht.

2.1.2.3 Auswertung

Die Auswertung erfolgt im Hinblick auf einen Vergleich der gemessenen Biegefestigkeiten mit den berechneten maximalen Zugspannungen während der thermischen Belastung sowie der experimentell bestimmten kritischen Temperaturdifferenzen mit den Wärmespannungsparametern.

Zur Berechnung der thermischen Spannungen existiert ein in der Programmiersprache APL geschriebenes Programm, das die Temperatur- und Spannungszustände in der Tablette während der Thermoschockbeanspruchung beschreibt /6/. Das Programm arbeitet mit temperaturabhängigen thermophysikalischen und mechanischen Materialeigenschaftswerten und setzt ein homogenes und vollelastisches Material voraus. Zunächst wird, ausgehend von einer Kontakttemperatur an der Grenzfläche von Probe und Schmelze unmittelbar nach dem Eintauchen /7/, die zeitliche Temperaturverteilung in einem Zylinder bei radialem Wärmefluß durch Lösung der eindimensionalen instationären Wärmeleitungsgleichung berechnet. Danach erfolgt die Spannungsberechnung nach /8/ für den unendlich langen Zylinder (ebener Dehnungszustand).

Die mit diesem Rechenprogramm ermittelten maximalen Zugspannungen, die als rißauslösend betrachtet werden, sind für die ermittelten kritischen Temperaturdifferenzen in der Tab. 3 (Seite 7) aufgeführt. Bei den Aufheizversuchen stimmen die berechneten maximalen Tangentialspannungen beim Al_2O_3 , und beim SiC relativ gut mit der Biegefestigkeit überein. Beim AlN wird jedoch eine zu hohe Maximalspannung berechnet. Möglicherweise ist das eine Folge der porenfreien Randzone mit vermutlich höhere Festigkeit, die beim Aufheizversuch ein Durchlaufen im Zentrum entstandener, aber nicht detektierter Risse zur Oberfläche verhindert. Das könnte auch das bei den anderen Keramiken nicht beobachtete Verhalten des AlN erklären, daß bei unterhalb der kritischen Temperaturdifferenz geschockten Tabletten, bei denen kein Riß gefunden wurde, bei einem nachfolgenden Thermoschock mit nur geringfügig höherer Temperaturdifferenz eine starke Fragmentierung auftrat. Auch beim Abschreckversuch wird die Zugspannung bei diesem Material etwas zu hoch berechnet. Offenbar als Folge des Fehlens von Rißkeimen in der hochdichten Randzone. Beim Al_2O_3 , existiert eine befriedigende Übereinstimmung. Der extrem niedrige ΔT_c -Wert des SiC beim Abschreckversuch und die damit berechnete niedrige maximale Zugspannung sind vermutlich eine Folge von Oberflächendefekten, die ein frühzeitiges Versagen bedingen. Bei den Aufheizversuchen kommen diese Defekte nicht zur Wirkung.

Zur Abschätzung der Thermoschockbeständigkeit keramischer Materialien haben sich in der Literatur Wärmespannungsparameter eingebürgert, die auf Grund bekannter mechanischer und physikalischer Eigenschaften eine Vorhersage des Verhaltens unter thermischer Belastung gestatten sollen. Eine ausführliche Übersicht über die Wärmespannungsparameter gibt Hasselman /9/. Im folgenden werden die experimentell ermittelten kritischen Temperaturdifferenzen mit den Parametern R_1 , R_2 und R_4 verglichen. Die beiden ersten Parameter charakterisieren den Widerstand gegen Rißbildung bei unendlich hoher und endlicher Abkühlungsgeschwindigkeit. R_4 beschreibt den Widerstand gegen Rißfortschritt. Die Formeln lauten

$$R_1 = \frac{\sigma(1-\mu)}{E\alpha}, \quad (1)$$

$$R_2 = R_1 \lambda \quad (2)$$

und

$$R_4 = \frac{E}{\sigma^2(1-\mu)}. \quad (3)$$

σ Zugfestigkeit

μ Poissonzahl

E Elastizitätsmodul

α thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der Wärmespannungsparameter R_1 wurde von Scholz für Abschreckung in ruhenden Medien modifiziert. Er geht dabei von der Überlegung aus, daß nur die tatsächlich in der Probe auftretende Temperaturdifferenz den Spannungsaufbau bewirkt. Ausgehend von der in der Wärmeaustauscher-Auslegung bekannten Formel für die Kontakttemperatur /10/

$$T_K = \frac{T_P + T_B \cdot \frac{\sqrt{\lambda \rho c_B}}{\sqrt{\lambda \rho c_P}}}{1 + \frac{\sqrt{\lambda \rho c_B}}{\sqrt{\lambda \rho c_P}}} \quad (4)$$

T_K Kontakttemperatur
 T Temperatur der Probe (Index P) bzw. des Mediums (Index B)
 λ Wärmeleitfähigkeit
 ρ Dichte
 c spezifische Wärme

kann man die Probenoberflächentemperatur bestimmen, die sich praktisch sofort nach dem Eintauchen durch instationäre Wärmeleitung einstellt. Voraussetzung ist lediglich eine gute Benetzung der Probenoberfläche durch eine Flüssigkeit, die nicht siedet. Diese Formel gilt streng nur für ebene Flächen. Solange jedoch die Eindringzone der Temperaturänderung klein gegen den charakteristischen Probenradius ist, kann sie auch auf gekrümmte Oberflächen angewandt werden. Diese Bedingung ist in den vorliegenden Fällen erfüllt.

Durch Kombination der Gleichungen (1) und (4) erhält man den modifizierten Wärmespannungsparameter

$$R' = R_1 \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{\lambda \rho c_P}}{\sqrt{\lambda \rho c_B}} \right) \quad (5)$$

In der neueren Literatur /11/ wird auch ein Wärmespannungsparameter angewandt, der die Reißfähigkeit K_{Ic} beinhaltet. Er wird hier als R^{**} bezeichnet und ist definiert als

$$R^{**} = \frac{K_{Ic}(1 - \mu)\lambda}{E \alpha} \quad (6)$$

Die mit den im Kap. 2.1.1 und im Anhang aufgeführten Eigenschaftswerten berechneten Parameter R_1 , R_2 , R_4 , R^* und R^{**} sind in der Tab. 3 aufgelistet. Alle den Widerstand gegen Reißbildung charakterisierende Parameter ergeben, mit Ausnahme des SiC beim Abschreckversuch, die qualitativ richtige Reihenfolge der Materialien in Bezug auf ihre Thermoschockbeständigkeit. Den besten quantitativen Bezug zu den gemessenen kritischen Temperaturdifferenzen hat R^* , der bei den Abschreckexperimenten mit den Al_2O_3 - und AlN-Tabletten diese Werte fast genau vorhersagt. Für die Aufheizversuche ergibt sich jeweils ein Verhältnis $\Delta T_c / R^*$ von 4. Das SiC läßt sich nicht in diesen Rahmen einordnen. Es verhält sich, gemessen an den berechneten Parametern und wie schon aus den Spannungsberechnungen bekannt, zu schlecht.

Die beobachteten Reißstrukturen lassen sich mit dem Parameter R_4 deuten. Der hohe Wert R_4 -Wert des Al_2O_3 erklärt das Auftreten mehrerer kurzer Risse bei den Abschreckversuchen. Das langsame Wachstum des ersten Risses verhindert einen schnellen Spannungsabbau, so daß sich weitere Risse in der am höchsten beanspruchten Mantelzone bilden können. Beim SiC als dem Material mit dem niedrigsten Widerstand gegen Reißfortschritt führt das schnelle Wachstum des ersten entstehenden Risses dagegen zu einem raschen Spannungsabbau und verhindert damit die Bildung weiterer Risse. Bei den Aufheizversuchen ist

Tab. 3: Vergleich der Wärmespannungsparameter und der berechneten maximalen Zugspannungen $\sigma_{\text{max. zug}}$ mit den kritischen Temperaturdifferenzen ΔT_c und den Biegefestigkeiten σ_B bei Thermoschockversuchen nach dem Schmelzeintauchverfahren

Material	Versuch	ΔT_c K	Wärmespannungsparameter					$\sigma_{\text{max. zug}}$ MPa	σ_B MPa
			R_1 K	R_2 W/cm	R_4 cm ² /N	R^* K	R^{**} W/m ^{1/2}		
Al ₂ O ₃	Abschr.	105	54	18	12	110	13	188	205
	Aufheiz.	445						186	
HIP-AlN	Abschr.	318	119	90	6	319	83	313	273
	Aufheiz.	1290						462	
HIP-SiC	Abschr.	231	225	268	2	624	206	230	488
	Aufheiz.	1400						477	

die Zone maximaler Zugspannung auf die Tablettenachse beschränkt, so daß die Bildung eines Risses in jedem Fall weitere Rißenstehungen unwahrscheinlich macht.

2.1.3 Temperaturwechselversuche

2.1.3.1 Durchführung

Die Temperaturwechselversuche wurden nach dem gleichen Verfahren wie die Thermoschockversuche durchgeführt. Zur Erhöhung des Probendurchsatzes wurde mit einer Batterie von 3 unter gleichen Bedingungen betriebenen Tiegelöfen zur Probenaufheizung gearbeitet, in die jeweils ein Probenhalter mit 3 Biegebruchproben mittels pneumatisch gesteuertem Antrieb ein- und ausgefahren wurde. Nach Ermittlung der kritischen Temperaturdifferenz bei einmaligem Aufheizen wurden die folgenden thermischen Wechsellastversuche mit systematisch erniedrigten Temperaturdifferenzen mit immer höheren Zyklenzahlen durchgeführt. Die Tauchzeit betrug 10 s, die Abkühlzeit an Luft 10 min. Die Proben wurden in regelmäßigen Zeitabständen auf Rißenbildung geprüft. Die Bildung von Rissen war visuell erkennbar. Die nicht sichtbar geschädigten Proben einer Versuchsserie wurden anschließend einer Biegebruchprüfung unterzogen.

2.1.3.2 Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. 4 dargestellt. Angegeben sind die Zahl der gerissenen Proben und die mittleren Biegefestigkeiten der nicht sichtbar geschädigten Proben nach den jeweiligen Beanspruchungen.

Die kritische Temperaturdifferenz für 50% Versagenswahrscheinlichkeit bei einmaligem Aufheizen beträgt ca. 710 K. Berechnungen der Temperatur- und Spannungsverteilung in den Proben mit dem Finite-Element-Programm ANSYS unter vereinfachenden Annahmen ergaben für diese Temperaturdifferenz eine maximale Zugspannung von 288 MPa im Probenzentrum. Dieser Wert liegt ca. 20% über der mittleren Biegefestigkeit des Materials. Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, daß das mit maximaler Zugspannung beanspruchte Volumen bei diesen Versuchen etwas kleiner ist als bei der Biegebruchprüfung. Zudem sind die berechneten Spannungen in hohem Maße abhängig von der Annahme des Wertes des Wärmeübergangskoeffizienten. Qualitativ bestätigen diese Ergebnisse aber die schon bei den Thermoschockversuchen mit Tabletten gemachte Erfahrung, daß die Ribbildung bei Erreichen der Biegefestigkeit erfolgt.

Die Zahl der Ausfälle und die mittleren Biegefestigkeiten der überlebenden Proben zeigen eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Temperaturdifferenz als auch von der Zyklenzahl. Die Ergebnisse werden von Dienst ausführlich in /12/ beschrieben und diskutiert, wobei zur Auswertung die Weibullstatistik herangezogen wird. Es zeigt sich, daß bei wiederholter thermischer Belastung ein eindeutiger Langzeiteffekt auftritt, der zu einer beträchtlichen Verminderung der Belastbarkeit führt. Für eine gegebene Versagenswahrscheinlichkeit läßt sich der Zusammenhang zwischen ertragbarer Zyklenzahl N und kritischer Temperaturdifferenz im ΔT -Bereich von 700 bis 600 K durch eine Potenzfunktion

$$\frac{1}{N} \propto \Delta T^n \quad (7)$$

darstellen. Im ΔT -Bereich 600 bis 700 K gilt für den Exponenten $n \approx 30$. Er liegt damit etwa in dem Bereich, der für andere Al_2O_3 -Qualitäten für die Spannungsabhängigkeit der Ribausbreitung bei mechanischer Wechselbelastung gefunden wurde. Die Versuchsergebnisse deuten aber daraufhin, daß möglicherweise das Wachstum sehr kleiner Risse (d.h. bei $\Delta T \leq 600$ K) mit einer anderen Gesetzmäßigkeit erfolgt als das großer Risse.

Tab. 4: Zahl der Ausfälle und Festigkeiten der überlebenden Al₂O₃-Biegebruchproben nach verschiedenen Temperaturwechselbehandlungen im Zinnbad

Proben- zahl	Behandlung		Zahl der Ausfälle		nicht gerissene Proben	
	ΔT , K	Zyklenzahl	ges.	nach Zyklus	Zahl	Biegefest., MPa
20	Anlieferungszustand		-	-	-	239 ± 18
9	720	1	9	-	0	-
9	710	1	5	-	4	210
9	700	1	0	-	9	-
9	680	55	8	5: 1 10: 2 15: 3 20: 5 30: 6 40: 8	1	123
9	650	1	0	-	9	240 ± 19
9	650	42	8	15: 3 42: 8	1	258
12	620	200	10	35: 1 40: 2 55: 3 70: 4 75: 5 80: 6 200: 10	2	146 ± 51
9	605	345	8	45: 1 60: 2 90: 3 130: 4 235: 5 260: 7 285: 8	1	202
9	600	330	5	105: 1 115: 3 210: 4 330: 5	4	212 ± 50
9	595	833	5	150: 1 230: 3 760: 4 833: 5	4	209 ± 37
9	590	100	1	100: 1	8	220 ± 11
9	590	1000	1	1000: 1	8	209 ± 32

2.2 Erwärmung mit einem Laser

Die Anwendung eines Laserstrahls zur Wärmezufuhr gestattet hohe und zeitlich konstante Wärmeflüsse im Aufheizversuch, die anderweitig durch Wärmeübertragung mittels Konvektion oder Leitung von einem Umgebungsmedium auf die Proben nicht zu verwirklichen sind. Für die Versuche stand der CO₂-Laser des IMF zur Verfügung. Seine nominelle Maximalleistung beträgt 3,5 kW. Der Laser kann nur im Bereich von 75 bis 100% seiner maximalen Ausgangsleistung kontinuierlich betrieben werden. Im Leistungsbereich unter 75% wird die angelegte Hochspannung getastet, d.h. periodisch ein- und ausgeschaltet, wobei Tastfrequenzen zwischen 100 Hz und 100 kHz einstellbar sind. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde mit einer Tastfrequenz von 5 kHz gearbeitet.

2.2.1 Untersuchte Materialien

Tab. 5 gibt eine Übersicht über die untersuchten Materialien, die durchgeführten Experimente und die wichtigsten Materialdaten. Für die Thermoschockversuche wurden auch hier Tabletten und für die Temperaturwechselversuche Biegebruchproben eingesetzt.

2.2.2 Thermoschockversuche

2.2.2.1 Durchführung

Hauptversuchsparameter ist die Leistung des Laserstrahls, die am Gerät eingestellt wird. Welcher Anteil davon von der Probe tatsächlich aufgenommen wird und, bei festgelegter Bestrahlungsdauer, als Maßzahl für die Thermoschockbeständigkeit (kritische Leistung) verwendet werden kann, hängt von der Absorption des jeweiligen Materials ab. In der Literatur wurden über das Absorptionsvermögen der getesteten Keramiken, mit Ausnahme des Al₂O₃ bei Raumtemperatur /13/, bei der Wellenlänge von 10,6 µm des CO₂-Lasers keine Angaben gefunden. Aus diesem Grund wurden kalorimetrische Leistungsbestimmungen entsprechend dem in /14/ beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärme durchgeführt. Daraus wurden folgende Werte des Absorptionsvermögens abgeleitet, die der Festlegung der kritischen Leistungen und den Temperatur- und Spannungsberechnungen zugrunde gelegt werden:

HIP-SiC:	0,85
TiC:	0,45
TiB ₂ :	0,5
TiC-TiB ₂ :	0,55

Die angegebenen Werte wurden mit der nominellen Maximalleistung von 3,5 kW des Lasers berechnet. Für Al₂O₃ wird mit dem aus /13/ bekannten Absorptionskoeffizienten von 0,93 für die CO₂-Laserstrahlung gerechnet. Der gleiche Wert wird auch für das AlN verwendet, das sich bei den kalorimetrischen Leistungsbestimmungen wie das Al₂O₃ verhielt. Für TiC-SiC und TiC-SiC-TiB₂ wurden mangels Daten zur Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärme keine Auswertungen vorgenommen.

Tab. 5: Probenmaterialien für die Thermoschock- und Temperaturwechseler-
suche mit dem Laser

Material	Probenform, Hersteller Experiment	Dichte %TD	Korngr. μm	Biegefest. MPa	E-Modul GPa	Poisson- zahl
Al ₂ O ₃ (99,5)	Tablette, D=10, H=10 mm Friedrichsfeld GmbH, Mannheim Thermoschockversuch	98,3	8	205 ± 25 ¹⁾	378 ± 1	0,25
HIP-AlN	Tablette, D=10, H=10 mm Elektroschmelzwerk Kempten Thermoschockversuch	98,9	3	273 ± 35 ¹⁾	322 ± 5	0,23
HIP-SiC	Tablette, D=10, H=10 mm Elektroschmelzwerk Kempten Thermoschockversuch	99,5	1,3	488 ± 93 ¹⁾	443 ± 7	0,15
TiC	Tablette, D=10, H=8 mm KfK/IMF I durch Heißpressen Thermoschockversuch	99,0		351 ± 36 ¹⁾	451 ± 3	0,18
TiB ₂	Tablette, D=10, H=8 mm KfK/IMF I durch Heißpressen Thermoschockversuch	98,4		429 ± 12 ¹⁾	438 ± 1	0,25
TiC-TiB ₂ (50-50)	Tablette, D=10, H=8 mm KfK/IMF I durch Heißpressen Thermoschockversuch	93,6		352 ± 26 ¹⁾	395 ± 15	0,14
TiC-SiC (50-50)	Tablette, D=10, H=8 mm KfK/IMF I durch Heißpressen Thermoschockversuch	83,5		201 ± 42 ¹⁾	230 ± 36	0,21
TiC-SiC (70-30)	Tablette, D=10, H=8 mm KfK/IMF I durch Heißpressen Thermoschockversuch	96,0		498 ± 135 ¹⁾	386 ± 18	0,19
TiC-SiC-TiB ₂ (25-50-25)	Tablette, D=10, H=8 mm KfK/IMF I durch Heißpressen Thermoschockversuch	83,7		310 ± 8 ¹⁾	240 ± 8	0,16
Al ₂ O ₃ (99,5) AL23	Biegebruchprobe, 3,5x4,5x45 mm ³ Friedrichsfeld GmbH, Mannheim Temperaturwechseler- versuch	98,5	8	266 ± 52	372 ± 2	0,23
Al ₂ O ₃ (99,9) Deranox 999	Biegebruchprobe, 3,5x4,5x45 mm ³ Morgan Matroc Temperaturwechseler- versuch	98,8	6	337 ± 52	379 ± 2	0,25

¹⁾ Messung an entsprechender Probenform aus gleicher Lieferung oder Herstellung

Die Durchführung der Thermoschockversuche an Tabletten sah folgendermaßen aus. Die Proben wurden stirnseitig bestrahlt. Die Intensitätsverteilung über den Radius des Laserstrahls war nicht konstant, sondern sie entsprach dem Ringmode TEM₀₁, mit einem Minimum im Strahlzentrum und einem Ring maximaler Intensität. Die Versuche wurden mit einem Abstand von 191 mm zwischen Optik

und Probenoberfläche durchgeführt. Das Intensitätsmaximum lag hierbei ungefähr auf dem halben Tablettenradius. Die erste Tablette eines jeden Materials wurde mit einer frei gewählten Leistung 0,5 s lang bestrahlt. Trat Rißbildung ein, so wurde die nächste Tablette ebenfalls 0,5 s lang mit einer niedrigeren Leistung beaufschlagt. Erfolgte keine Rißbildung, so wurde die Leistung stufenweise gesteigert bis eine Rißbildung beobachtet wurde. Die auf diese Weise ermittelte kritische Laserleistung wurde an anderen Tabletten des gleichen Materials überprüft. Eine statistische Auswertung war wegen der im allgemeinen geringen Anzahl der verfügbaren Proben nicht möglich. Als kritische Leistung wurde deshalb die niedrigste Leistung gewertet, bei der an einer Probe eines Materials Risse auftraten. Die Bestrahlungsdauer von 0,5 s wurde als Standardwert gewählt. Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der kritischen Leistung wurde jedoch auch mit längeren Versuchszeiten gearbeitet.

2.2.2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Thermoschockversuche an Tabletten sind in der Tab. 6 aufgeführt. Dargestellt sind für die einzelnen Materialien die kritischen Laserleistungen und die unter Verwendung der ermittelten Absorptionsvermögen bestimmten kritischen Leistungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Als thermoschockbeständigstes Material erweist sich das TiB_2 , das als einziges Material bei einer Bestrahlungszeit von 0,5 s mit maximaler Laserleistung rißfrei blieb. Auch HIP-SiC, TiC und TiC- TiB_2 zeigen eine gute Beständigkeit, die deutlich über der des AlN liegt. Die niedrigste Thermoschockbeständigkeit hat erwartungsgemäß das Al_2O_3 . Der Einfluß eines SiC-Zusatzes auf das Thermoschockverhalten des TiC und des TiC- TiB_2 kann nicht klar herausgearbeitet werden, da für diese Materialien keine thermophysikalischen Eigenschaftswerte vorliegen. Nimmt man an, daß sich mit steigendem SiC-Gehalt das Absorptionsvermögen erhöht, so ist mit keiner Verschlechterung zu rechnen.

Die kritische Laserleistung nimmt mit zunehmender Bestrahlungszeit ab, wobei zunächst ein rascher Abfall erfolgt, der sich dann mit der Annäherung an stationäre Verhältnisse deutlich verlangsamt. Bei der kritischen Leistung kommt es bei den Karbiden und Boriden oft zu einem Abplatzen einer ca. 2 mm dicken Oberflächenscheibe. Bei Leistungen deutlich über der kritischen werden, außer beim Al_2O_3 , häufig Radialrisse beobachtet, die ein völliges Zerreißen der Tablette, oft in zwei rißfreie Teile, bewirken. Beim Al_2O_3 erhöht sich lediglich die Anzahl der Risse. Hier bilden sich bei hinreichend hohen thermischen Spannungen stets mehrere Risse, deren Wachstum bei Unterschreiten einer kritischen Spannung aber beendet wird. Für die anderen Materialien ist es charakteristisch, daß einmal gebildete Risse bis zur Oberfläche durchlaufen.

Tab. 6: Kritische Laserleistungen und kritische Leistungen der untersuchten Tabletten bei verschiedenen Bestrahlungszeiten

Material	Kritische Laserleistung, W						
	Kritische Leistung, W						
	0,5 s	1 s	2 s	3 s	5 s	7 s	10 s
Al ₂ O ₃ (99,5)	350	245	-	210	-	175	-
	326	228		195		163	
HIP-AlN	770	700	-	525	-	-	>350
	716	651		488			>326
HIP-SiC	1330	-	1050	-	-	-	-
	1131		893				
TiC	2100	-	-	-	1575	1400	1050
	1050				788	700	525
TiB ₂	>3500	3500	2625	-	2100	-	-
	>1750	1750	1313		1050		
TiC-TiB ₂ (50-50)	1960	-	1750	1400	1050	-	-
	1176		1050	840	630		
TiC-SiC (50-50)	875	770	700	735	-	-	-
	¹⁾	¹⁾	¹⁾	¹⁾			
TiC-SiC (70-30)	1400	1260	-	1120	-	1050	-
	¹⁾	¹⁾		¹⁾		¹⁾	
TiC-SiC-TiB ₂ (25-50-25)	1015	-	880	-	>770	-	-
	¹⁾		¹⁾		¹⁾		

¹⁾ Auf Grund fehlender Materialdaten keine Berechnung möglich

2.2.2.3 Auswertung

Zur Auswertung der Versuche wurden die thermischen Spannungen für die kritischen Leistungen mit dem FEM-Programm ANSYS berechnet. Die für die Rechnungen verwendeten Materialdaten sind im Anhang aufgeführt. Für TiC-SiC und TiC-SiC-TiB₂ sind keine Wärmeleitfähigkeiten und spezifischen Wärmen bekannt, so daß auf Rechnungen für diese Materialien verzichtet wurde. Die Art der Spannungsverteilung ist bei allen Materialien gleich. Die maximalen Zugspannungen treten stets im Innern der Tablette ca. 2 mm unter der erwärmten Oberfläche auf. Die für die einzelnen Materialien berechneten maximalen Zugspannungen bei einer Bestrahlungszeit von 0,5 s sind zusammen mit den Biegefestigkeiten in der Tab. 7 aufgeführt. Mit Ausnahme des HIP-SiC und des HIP-AlN kann man von einer befriedigenden Übereinstimmung sprechen. Beim

SiC trat ein Abplatzen einer ca. 2 mm dicken Oberflächenscheibe ein. Kantenanteile miteinschließende Abplatzungen waren auch bei den Schmelzeintauchversuchen gefunden worden, so daß man hier von einem herstellungsbedingten vorzeitigen Versagen ausgehen muß. Ein Grund für die starke Diskrepanz der berechneten maximalen Zugspannung und der Biegefestigkeit beim AlN ist nicht offenkundig. Möglicherweise kommt es bei dieser Art der Beanspruchung zu einer Überlagerung mit Eigenspannungen in den Tabletten infolge der in 2.1.1 beschriebenen Gefügeausbildung, die die Beanspruchbarkeit hier herabsetzt, sich bei den Schmelzeintauchversuchen aber eher günstig auswirkt.

Der Wärmespannungsparameter R_1 gibt für Al_2O_3 , AlN und SiC die Reihenfolge der Thermoschockbeständigkeit mit einem Verhältnis der kritischen Leistungen zu R_1 von 6 (Al_2O_3 , AlN) bzw. 5 (SiC) quantitativ richtig wieder. TiC, TiB_2 und TiC- TiB_2 dagegen verhalten sich weit besser als nach den Parameter R_1 und R_2 zu erwarten wäre. Der durch R_4 vorhergesagte hohe Widerstand gegen Rißausbreitung des Al_2O_3 im Vergleich mit den anderen Materialien wird auch bei diesen Experimenten durch die beobachteten Riß- und Bruchbilder bestätigt, die das Entstehen mehrerer Risse belegen.

Tab. 7: Berechnete maximale Zugspannungen, Biegefestigkeiten, kritische Leistungen L_{krit} bei 0,5 s Bestrahlungszeit und Wärmespannungsparameter R_1 , R_2 und R_4 der untersuchten Materialien

Material	Max. Zugsp. MPa	Biegefestigkeit MPa	L_{krit} W	R_1 K	R_2 W/cm	R_4 cm ² /N
Al_2O_3 (99,5)	221	205 ± 25	326	54	18	12
HIP-AlN	91	273 ± 35	716	119	90	6
HIP-SiC	302	488 ± 92	1131	225	268	2
TiC	394	351 ± 36	1050	77	29	4
TiB_2	391	429 ± 12	>1750	94	71	3
TiC- TiB_2 (50-50)	361	352 ± 26	1176	96	43	4

2.2.3 Temperaturwechselversuche

2.2.3.1 Durchführung

Die Versuchsdurchführung ist ausführlich beschrieben in /15/. Mit einem Strahlintegrator wurde ein rechteckiger Laserstrahl mit den Abmessungen 8 x 4 mm² erzeugt, der eine annähernd parabolische Intensitätsverteilung aufweist und damit zu einer höheren thermischen Belastung in der Probenmitte führt. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Optik betrug 10 mm. Die Versuchsanordnung ist schematisch in der Abb. 2 dargestellt. Die zu bestrahlenden Biegebruchproben liegen in einer Reihe dicht aneinander auf

einer wassergekühlten Probenhalterung, die für eine rasche Wärmeabfuhr von der Probenrückseite sorgt. Die Bestrahlung erfolgt durch Bewegen des Laserkopfes mit konstanter Geschwindigkeit über die Probenmitten. Es werden jeweils 10 Proben zentral auf einer Länge von 8 mm auf der Seite bestrahlt, auf der bei der späteren Biegebruchprüfung die Zugspannungen auftreten. Um zu gewährleisten, daß auch die an den Rändern liegenden Proben den gleichen thermischen Bedingungen ausgesetzt sind wie die anderen, wird die Probenanordnung an beiden Enden durch zwei weitere Biegebruchproben ergänzt, die nicht in die Auswertung einbezogen werden. Die Proben wurden regelmäßig optisch und durch Biegebeanspruchung mit einer Kraft von 10 N auf Schädigungen geprüft. Die Inspektionsintervalle, anfangs jeder Zyklus, wurden mit zunehmender Zyklenzahl im Interesse einer schnellen Versuchsdurchführung vergrößert. Als Bestrahlungszeit wurde 0,2 s (Laserkopfgeschwindigkeit 20 mm/s) gewählt. Die Einstellung der Laserleistung als Versuchsparameter erfolgte in Prozent der nominellen Maximalleistung. Der Versuchsauswertung wird der Mittelwert mehrerer Ablesungen der Leistungsanzeige am Laser während der Versuche zugrunde gelegt. Nach Beendigung einer Versuchsreihe wurden die Biegefestigkeiten der überlebenden Proben bestimmt.

2.2.3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsserien sind in der Tab. 8 aufgeführt. Für jeden Behandlungszustand sind die Anzahl der Ausfälle bei jeweils 10 Proben und die Restfestigkeiten der überlebenden Proben angegeben.

Die Zahl der Ausfälle beim AL23 zeigt keine systematische Abhängigkeit von der Laserleistung und von der Zyklenzahl. Offenbar werden die Ausfälle in erster Linie von der zufälligen Verteilung der Festigkeiten in der Probenanordnung bestimmt. Die hohe Streuung der Festigkeitswerte im Ausgangszustand läßt bei nur 10 Proben pro Versuchsserie sehr unterschiedliche Festigkeitsverteilungen zu. Beim Deranox mit der etwas niedrigeren relativen Streuung dagegen ist, mit Ausnahme der Versuchsserien mit 590 und 465 W, ein Zusammenhang der Ausfallzahlen mit Laserleistung und Zyklenzahlen erkennbar. Bei beiden Materialien konnten aber die kritischen Versuchsbedingungen, bei denen 50% der Proben ausfallen, wegen des hohen Probenbedarfs nicht exakt ermittelt werden. Die Ergebnisse lassen jedoch vermuten, daß beim einmaligen Thermoschock die kritische Leistung beim AL23 zwischen 380 und 400 W und beim Deranox zwischen 550 und 560 W liegen dürfte.

Die mittleren Biegefestigkeiten der überlebenden Proben beider Al_2O_3 -Sorten sind nach Temperaturbeanspruchungen im Bereich der kritischen Laserleistungen bei einmaligem Thermoschock oder dicht darunter (bis zu ca. 5%) schon nach wenigen Zyklen als Folge schnellen Rißwachstums sehr stark abgefallen. Bei Beanspruchungen deutlich unter den kritischen Leistung werden bei den überlebenden Proben stets höhere mittlere Festigkeiten als bei den im Anlieferungszustand beobachtet, weil die Proben mit sehr niedriger Ausgangsfestigkeit bereits ausgefallen sind und die Proben hoher Festigkeit und dementsprechend kleinen Rissen nur geringes Rißwachstum aufweisen.

Tab. 8: Zahl der Ausfälle und Festigkeiten der überlebenden Al₂O₃-Biegebruchproben nach verschiedenen Temperaturwechselbehandlungen mit dem Laser

Mater.	Behandlung		Zahl der Ausfälle		nicht gerissene Proben	
	Leist., W	Zyklenzahl	ges.	nach Zyklus	Zahl	Biegefest., MPa
AL23	Anlieferungszustand		-	-	-	266 ± 52
	380	1	3	-	7	180 ± 17
	360	86	1	10:0	9	235 ± 58
	340	500	0	-	10	280 ± 44
	300	500	3	100:2	7	273 ± 38
	300	1000	0	-	10	267 ± 28
Deranox	Anlieferungszustand		-	-	-	337 ± 52
	635	1	10	-	0	-
	590	2	8	-	2	175 ± 22
	585	3	8	-	2	224 ± 93
	560	6	6	-	4	277 ± 48
	530	10	0	-	10	369 ± 42
	500	100	1	10: 1	9	389 ± 62
	465	400	4	100: 1 200: 2	6	356 ± 15
	400	1000	0	-	10	341 ± 40

2.2.3.3 Auswertung

Die Ergebnisse, d.h. Anzahl der ausgefallenen Proben und Festigkeitsabnahme der überlebenden, sind bei Laserleistungen ca. 20% unter der kritischen durch Abschätzung der Geschwindigkeiten des stabilen Rißwachstums interpretierbar, wenn man auf die aus der Beziehung

$$K_{Ic} = Y \sigma_B \sqrt{a} \quad (8)$$

- Y Geometriefaktor
- σ Biegefestigkeit in MN/m²
- a Ausgangsrißlänge in m

abgeleiteten Ausgangsrißlängen für ein Probenkollektiv die Rißwachstumsgeschwindigkeit

$$v = \frac{da}{dt} = A(K_I/K_{Ic})^n \quad (9)$$

anwendet. A und n sind temperaturabhängige Größen, für die nach /16/ folgende Werte eingesetzt werden: $A = 1,5 \cdot 10^{-4}$ m/s und $n = 33$. Die Rißverlängerung pro Zyklus wird durch Integration über die Zeit, in der während eines Zyklus die Zugspannung bei über 90% ihres Maximalwertes liegt, ermittelt. Eine Probe wird als ausgefallen betrachtet, wenn ihre Festigkeit auf Grund des Rißwachstums auf die für jeweilige Laserleistung berechnete maximale Zugspannung abgefallen ist. Mit K_{Ic} -Werten von $3,5 \text{ MN/m}^{3/2}$ für das AL23 und $5 \text{ MN/m}^{3/2}$ für das Deranox und der Annahme, daß die Einzelwerte der Festigkeiten aller Probensätze genau denen der für die Bestimmungen der Biegefestigkeiten im Ausgangszustand verwendeten entsprechen, wird eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gefunden, wie Tab. 9 zeigt.

Tab. 9: Vergleich der gemessenen und berechneten Ausfälle und Festigkeiten der überlebenden Al_2O_3 -Biegebruchproben nach verschiedenen Temperaturwechselbehandlungen mit dem Laser

Material	Behandlung		Ausfälle		Biegefestigkeit, MPa	
	Leist., W	Zyklen	gemess.	berech.	gemessen	berechnet
AL23	300	500	3	0	273 ± 38	264 ± 55
	300	1000	0	1	267 ± 28	274 ± 48
Deranox	465	100	1	3	-	360 ± 41
		200	2	3	-	359 ± 42
		400	4	4	356 ± 15	365 ± 42
	400	1000	0	1	341 ± 40	345 ± 48

Bei Laserleistungen dicht unterhalb der kritischen läßt sich zwar die Zahl spontaner Ausfälle zwanglos durch Überschreiten der Festigkeit erklären, die Restfestigkeiten der überlebenden Proben sind jedoch mit den oben getroffenen numerischen Annahmen für das stabile Rißwachstum nicht erklärbar. Die Restfestigkeiten werden damit bei beiden Materialien deutlich zu hoch berechnet, d.h. die Rißwachstumsgeschwindigkeiten werden zu klein angesetzt.

2.3 Erwärmung mit einem Gasbrenner

Für Thermoschock- und Temperaturwechselversuche an größeren, einseitig thermisch belasteten Prüflingen wurden Gasbrenner mit Düsenfeldern der Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt eingesetzt. Die Form der Brenner und die Anordnung und Zahl ihrer Düsen waren der jeweiligen Probenoberfläche angepaßt, um eine möglichst gleichmäßige Erwärmung zu gewährleisten. Die Brenner wurden mit einem Acetylen-Sauerstoffgemisch betrieben. Sie hatten verschiedene Leistungen. Die maximale Leistung pro Flächeneinheit betrug 250 W/cm^2 .

2.3.1 Untersuchte Materialien

Untersucht wurden verschiedene Qualitäten von Al_2O_3 und SiC. Das Al_2O_3 wurde im Hinblick auf seine Verwendung als Fenstermaterial für die Mikrowellenheizung in Fusionsreaktoren getestet. Es wurde deshalb in Scheibenform geprüft. Das SiC war als Schutzmaterial für die erste Wand eines Fusionsreaktors im Gespräch. Ein Konzept sah die Verwendung von auf Kühlrohren aufgereihten Ziegeln vor. Die Form der Ziegel und die Versuchsanordnung sind in der Abb. 3 schematisch dargestellt. Die Kantenausbildung der Ziegel war unterschiedlich. Die S-SiC-Ziegel hatten abgeschrägte Kanten, die HIP-SiC-Ziegel waren scharfkantig. Tab. 10 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaftsdaten der untersuchten Qualitäten beider Materialien.

Tab. 10: Probenmaterialien für die Thermoschock- und Temperaturwechseler-suche mit dem Gasbrenner

Material	Probenform, Hersteller	Dichte %TD	Korngr. um	Biegefest. MPa	K_{Ic} MN/m ^{3/2}	E-Modul GPa	Poisson- zahl
Al_2O_3 (99,5) AL23	Scheibe, D=30, H=10 mm Friedrichsfeld GmbH	97,9	5-15	196 ± 13 m = 14,9	3,1	370 ± 7	0,24
Al_2O_3 (99,7) RV679	Scheibe, D=30, H=10 mm Feldmühle, Plochingen	98,1	1-5	280 ± 51 m = 5,3	4,6	380 ± 2	0,22
Al_2O_3 (99,9) Deranox 999	Scheibe, D=30, H=10 mm Morgan Matroc	99,6	<1	548 ± 24 m = 21,9	5,3	387 ± 5	0,24
Al_2O_3 -15 ZrO_2	Scheibe, D=30, H=10 mm Deutsche Carbone AG	94,1	1	307 ± 12 m = 26,7	4,3	317 ± 15	0,24
HIP-SiC	Ziegel ESK	99,5	1,3	493 ± 84	-	435 ± 3	0,16
S-SiC 0,4% B	Ziegel Hutschenreuther, Selb	92,5	3,5	257 ± 18	-	345 ± 19	0,17
S-SiC 1,9% B	Ziegel Feldmühle, Plochingen	94	4	294 ± 26	-	345 ± 7	0,16

2.3.2 Versuchsdurchführung

Die Proben befinden sich in einer wassergekühlten Cu-Prallplatte und sind gegen diese mit Al_2O_3 -Isolierwolle allseitig isoliert. Die Stirnseiten der nicht abgeschrägten Proben schließen bündig mit der Cu-Platte ab und werden mit der Flamme des Gasbrenners erwärmt. Die Rückseite der Probe wird gekühlt. Die Kühlung der SiC-Ziegel erfolgt durch wasserdurchströmte Rohre, die am Ziegelhals anliegen. Zur Kühlung der Al_2O_3 -Scheiben werden diese mittels Unterdruck an die gekühlte Platte angesaugt. Die Aufheizzeiten bei einmaliger thermischer Beanspruchung wurden jeweils so gewählt, daß sich in allen Fällen ein stationäres Temperaturprofil einstellte und für eine gewisse Zeit gehalten wurde. Sie betragen 2 min bei den Al_2O_3 -Scheiben und 10 min bei den SiC-Ziegeln. Nach Ermittlung der kritischen Wärmeflußdichten für 50% Ausfallwahrscheinlichkeit für die einzelnen Materialien, die nach dem

Weibullverfahren erfolgte, wurden die Temperaturwechselversuche durchgeführt. Hierbei wurde beim Al_2O_3 meist mit der kritischen Wärmeflußdichte bis zu 40 Zyklen, beim SiC meist mit niedrigeren Werten bis zu 50 Zyklen zyklisiert. Die Aufheiz- und Abkühlzeiten betragen jeweils 2 min bei den Al_2O_3 -Scheiben und 2,5 min bei den SiC-Ziegeln. Pro Versuchsserie wurden 10 Al_2O_3 -Scheiben und 6 bis 15 SiC-Ziegel eingesetzt. Die Oberflächentemperaturen der SiC-Ziegel wurden mittels Pyrometermessungen zu 1900 bis 2000 °C bei einem Wärmefluß von 200 W/cm^2 ermittelt. Bei den Al_2O_3 -Scheiben wurden sie zu 350 bis 500 °C bei Wärmeflüssen von 45 bis 55 W/cm^2 berechnet.

Zur exakten Leistungsbestimmung wurden vor und nach den Experimenten für jede Versuchsanordnung thermisch isolierte Cu- und Keramikblöcke, die mit Thermoelementen in verschiedenen Abständen von der Stirnfläche bestückt waren, aufgeheizt und die zeitlichen Temperaturverläufe an den Meßstellen sowie die insgesamt übertragene Wärmemenge gemessen. Mit diesen Werten wurde auf den Oberflächenwärmefluß rückgerechnet. Abb. 4 zeigt als Beispiel den spezifischen Wärmefluß an der Oberfläche eines SiC-Ziegels in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Brenner und Probe. Durch Variation dieses Abstandes und die Verwendung verschiedener Brenner konnte jede gewünschte Wärmeflußdichte verwirklicht werden.

2.3.3 Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. 11 aufgelistet. Ausführlichere Beschreibungen finden sich für die Al_2O_3 -Scheiben in /17/ und für die SiC-Ziegel in /18/. Auffallend ist, daß die reinen Al_2O_3 -Qualitäten beim Zyklisieren bis zu 40 Zyklen relativ dicht unter dem kritischen Wärmefluß keine Ausfälle zeigen. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem des SiC, bei dem Versagen unter Wechselbeanspruchung schon bei Wärmeflüssen deutlich unter dem kritischen beobachtet wird.

Bei den reinen Al_2O_3 -Qualitäten wird die Thermoschockbeständigkeit mit steigendem Reinheitsgrad und gleichzeitig zunehmender Biegefestigkeit verbessert. Der kritische Wärmefluß steigt von 46 W/cm^2 beim 99,5- Al_2O_3 auf 56 W/cm^2 beim 99,9- Al_2O_3 . Das Al_2O_3 - ZrO_2 liegt zwischen den 99,7- und 99,9-Qualitäten. Hinsichtlich der Temperaturwechselbeständigkeit unterscheiden sich die einzelnen Qualitäten, bezogen auf das Niveau der jeweiligen kritischen Wärmeflüsse, nicht wesentlich. Wertet man die Zahl der Ausfälle bis zu 5 Zyklen als Spontanausfälle, so kommt es, mit Ausnahme beim 99,7- Al_2O_3 , bei allen Qualitäten zu praktisch gleich vielen durch Temperaturwechsel bedingten Ausfällen bis zum 30. Zyklus. Das Fehlen weiterer Ausfälle beim 99,7- Al_2O_3 ist darauf zurückzuführen, daß dieses Material eine bimodale Verteilung der Biegefestigkeit aufweist. Bei den Proben, die 5 Zyklen rißfrei überstanden, handelte es sich offenbar um Scheiben höherer Festigkeit und damit höherer kritischer Wärmeflüsse.

In Abb. 5 (entnommen /18/) ist für die SiC-Ziegel die Ausfallwahrscheinlichkeit über die Wärmeflußdichte in der Weibulldarstellung aufgetragen. Die Anwendung dieses Verfahrens ist gerechtfertigt, da die entstehenden thermischen Spannungen der Wärmeflußdichte annähernd proportional sind. Die kritische Wärmeflußdichte bei einmaligem Thermoschock liegt zwischen 170 und

Tab. 11: Versuchsergebnisse der Thermoschock- und Temperaturwechselversuche mit dem Gasbrenner

Material	Form	Zahl	Behandlung		Zahl der Ausfälle	
			Wärmefluß, W/cm ²	Zyklen	ges.	nach Zyklus
Al ₂ O ₃ 99,5 AL23	Scheibe	10	45,9 ¹⁾	-	-	1: 50%
		10	45,9	40	6	1: 4 15: 5 20: 6
		5	42	40	0	-
Al ₂ O ₃ 99,7 RV679	Scheibe	10	48,3 ¹⁾	-	-	1: 50%
		10	48,3	40	5	1: 3 4: 5
		10	45	40	0	-
Al ₂ O ₃ 99,9 Deranox	Scheibe	10	55,9 ¹⁾	-	-	1: 50%
		11	55,9	40	6	1: 3 5: 4 20: 5 30: 6
		10	52	40	0	-
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	Scheibe	10	50,7 ¹⁾	-	-	1: 50%
		10	50,7	40	8	1: 2 2: 5 3: 6 4: 7 30: 8
		4	48	40	2	1: 1 2: 2
HIP-SiC ESK	Ziegel	12	168 ¹⁾	-	-	1: 50%
		10	120	50	1	8: 1
		11	150	50	7	1: 2 2: 3 20: 6
		10	170	50	9	-
S-SiC Hutschenr.	Ziegel	15	195 ¹⁾	-	-	1: 50%
		6	120	50	1	-
		6	150	2	3	-
		6	170	36	5	-
S-SiC Feldmühle	Ziegel	12	ca. 225 ¹⁾	-	-	1: 50%
		7	150	50	3	-
		7	170	21	7	-

¹⁾ kritische Wärmeflußdichte (50% Ausfallwahrscheinlichkeit) bei einmaliger Beanspruchung, ermittelt nach dem Weibullverfahren

220 W/cm². Sie ist stark von der Materialqualität abhängig. Bei den Wechselversuchen beträgt die kritische Wärmeflußdichte bis zu 50 Zyklen ca. 150 W/cm², nahezu unabhängig von der Materialqualität. Bezüglich der Diskussion der SiC-Ergebnisse wird auf /19/ verwiesen, wo die Resultate vor dem Hintergrund des in Betracht gezogenen Verwendungszweckes als Schutzmaterial für die erste Wand eines Fusionsreaktors diskutiert werden.

2.3.4 Auswertung

Tab. 12: Kritische Leistungen L_{krit} , Biegefestigkeiten, berechnete maximale Zugspannungen und Wärmespannungsparameter der untersuchten Materialien

Material	L_{krit} W/cm ²	Biegefest. MPa	Max. Zugsp. MPa	R_1 K	R_2 W/cm	R^{**} W/m ^{1/2}	R_4 cm ² /N
Al ₂ O ₃ (99,5)	45,9	196 ± 13	197	50	15	24	13
Al ₂ O ₃ (99,7)	48,3	280 ± 51	216	72	22	35	6
Al ₂ O ₃ (99,9)	55,9	548 ± 24	419	135	40	39	2
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	50,7	307 ± 12	264	92	28	39	4
HIP-SiC	168	493 ± 84	-	232	276	-	2
S-SiC, Hut.	195	257 ± 18	-	151	167	-	6
S-SiC, Feld.	225	294 ± 26	-	175	196	-	5

Für die Berechnung der Temperatur- und Spannungsverteilungen in den Al₂O₃-Scheiben wurde die ebene Platte zugrunde gelegt /17/. Der Temperaturverlauf über die Plattendicke wurde für den stationären Zustand unter Annahme des kritischen Wärmeflusses auf der beheizten Seite und eines konstanten Wärmeübergangskoeffizienten von 0,5 W/cm²K auf der gekühlten Rückseite berechnet. Die Spannungen in der Plattenebene lassen sich durch folgenden eindimensionalen Ansatz beschreiben /20/

$$\sigma_x = \sigma_y = \frac{\alpha E}{1-\mu} \left(-T + \frac{1}{2h} \int_{-h}^h T dz + \frac{3z}{2h^3} \int_{-h}^h T z dz \right). \quad (9)$$

α thermischer Ausdehnungskoeffizient

E E-Modul

μ Poissonzahl

h halbe Plattendicke

z Tiefenkoordinate, deren Nullpunkt in Plattenmitte liegt

Die unter den genannten Voraussetzungen ermittelten maximalen Zugspannungen wurden durch Kontrollrechnungen mit dem FEM-Programm ANSYS bestätigt. Beim Vergleich der berechneten maximalen Zugspannungen mit den Biegefestigkeiten ist zu beachten, daß die Größe der auf maximalen Zug beanspruchten Volumina

bei den Thermoschockversuchen größer war als bei den Biegebruchproben, insbesondere beim Al_2O_3 . Schätzt man die Volumenabhängigkeit der Festigkeit nach Weibull

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/m} \quad (10)$$

σ Spannungen
 V Volumen
 m Weibullmodul

mit den Daten der Al_2O_3 -Biegebruchproben und -Scheiben ab, so liegen die einem Vergleich zugrunde zulegenden Biegefestigkeiten je nach Weibullmodul um bis zu 15% niedriger (Tab. 12). Damit ergibt sich auch bei diesen Versuchen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen maximaler Zugspannung und Biegefestigkeit, wobei beim Al_2O_3 (99,5) die berechneten Zugspannungen etwas über, beim Al_2O_3 (99,9) etwas unter der korrigierten Festigkeit liegen. Allerdings muß betont werden, daß die gemessene Festigkeit des Al_2O_3 (99,9) extrem hoch für dieses Material ist und deutlich über der anderer Chargen liegt.

Die den Widerstand gegen Rißentstehung beschreibenden Wärmespannungsparameter geben beim Al_2O_3 die Reihenfolge der Thermoschockbeständigkeit der verschiedenen Qualitäten richtig wieder, mit Ausnahme des Parameters R^{**} . Hierbei sind allerdings verfahrensbedingte Unsicherheiten bei der angewandten Bestimmung der Rißzähigkeit aus Rißlängenmessungen an Vickers-Härteeindrücken in Betracht zu ziehen. Bei den SiC-Ziegeln dagegen entspricht die Reihenfolge der Wärmespannungsparameter nicht der der gemessenen kritischen Wärmeflüsse. Die gesinterten Qualitäten verhalten sich beim einmaligen Thermoschock besser als das hochdichte HIP-SiC. Möglicherweise spielt hierbei die herstellungsbedingte unterschiedliche Kantenausbildung der Ziegel (abgeschrägte Kanten bei den S-SiC-Ziegeln, scharfkantige bei HIP-SiC) mit eine Rolle.

3 Schlußfolgerungen

3.1 Verfahren der thermischen Beanspruchung

Die angewandten Verfahren zur Bestimmung der Thermoschockbeständigkeit unterscheiden sich nach der Art der Wärmeübertragung von oder zu der Probe und den dabei erreichbaren Wärmeflußdichten. Die Auswahl des Verfahrens wurde im wesentlichen von der Probengeometrie bestimmt.

Für Tabletten bot sich als Wärmeübertragungsmedium flüssiges Metall an, das Thermoschockbeanspruchungen sowohl in Aufheiz- als auch in Abschreckversuchen unter nahezu gleichen Wärmeübergangsbedingungen mit relativ geringem experimentellen Aufwand gestattet. Die Versuche sind unter exakt meßbaren Bedingungen, Proben- und Badtemperatur, durchführbar, und die Differenz beider Parameter liefert direkt das Maß für die Thermoschockbeständigkeit unter den jeweiligen Versuchsbedingungen. Über weite Temperaturbereiche werden annähernd konstante Wärmeübergangskoeffizienten um $1 \text{ W/cm}^2\text{K}$ erzielt. Damit werden kurzzeitig zu Versuchsbeginn je nach Material Wärmeflüsse bis

zu einigen hundert W/cm^2 erzeugt. Im Abschreckversuch, bei dem die maximalen Zugspannungen unmittelbar nach dem Eintauchen an der Probenoberfläche auftreten, führt das bei allen Materialien zu sofortiger Rißbildung. Im Aufheizversuch reichen die maximalen Druckspannungen an der Oberfläche nicht zur Rißbildung aus. Rißauslösend sind hier die mit zeitlicher Verzögerung im Probenzentrum entstehenden und dem Betrag nach niedrigeren Zugspannungen. Die dazu erforderliche kritische Temperaturdifferenz ist bei thermoschockbeständigen Materialien, wie z.B. bei SiC mit 1400 K, sehr hoch, so daß sich der experimentelle Aufwand erhöht. Insgesamt erwies sich der Schmelzeintauchversuch als ein sehr brauchbares Verfahren zur Bestimmung der Thermoschockbeständigkeit, das sich durch hohe Reproduzierbarkeit auszeichnet. Die Durchführung von Temperaturwechselversuchen ist wegen der erforderlichen vollständigen Durchwärmung und Abkühlung der Proben zeitaufwendig.

Die mit einem Laser bei guter Absorption der verwendeten Strahlung erzielbare sehr hohe, aber örtlich begrenzte Wärmeflußdichte erzeugt einen hohen Temperaturgradienten in einem relativ kleinen Probenbereich, der einen schnellen Spannungsaufbau bewirkt, wobei die maximalen Zugspannungen unter der Oberfläche entstehen. Die zur Erzeugung von rißauslösenden Spannungen erforderlichen Bestrahlungszeiten sind sehr kurz, so daß der Energieeintrag pro Aufheizvorgang insgesamt relativ niedrig bleibt. Bei gut wärmeleitenden Materialien und rückseitig gekühlten Proben ist damit eine im Vergleich zu anderen Verfahren schnelle Durchführung von Temperaturwechselversuchen möglich. Voraussetzung allerdings ist eine hinreichend feine und reproduzierbare Leistungsregelung des Lasers.

Die Anwendung eines Gasbrenners gestattet die Erwärmung großer Flächen mit mittleren Wärmeflüssen und ist damit für die Prüfung von bauteilähnlichen Probenkörpern aus oxydationsbeständigen Materialien geeignet. Der Zeitaufwand für Temperaturwechselversuche ist wegen der erforderlichen vollständigen Durchwärmung und Abkühlung des gesamten Probenkörpers hoch. Hier wie bei der Erwärmung mit dem Laser sind Eichversuche zur hinreichend genauen Ermittlung des Wärmeflusses als Beurteilungskriterium der Thermoschockbeständigkeit erforderlich.

3.2 Vergleich der untersuchten Materialien

Für die untersuchten Materialien kann folgende Reihenfolge in Bezug auf die Beständigkeit gegen einen einmaligen Thermoschock aufgestellt werden: TiB_2 , $TiC-TiB_2$, SiC, TiC, AlN, Al_2O_3 , wobei allerdings die Ergebnisse der Ti-haltigen Materialien mit einer gewissen Zurückhaltung zu betrachten sind; denn es handelt sich hier um labormäßig hergestellte Tabletten, die nur in einer einzigen Versuchsserie mit dem Laser getestet wurden.

Aussagen zum Einfluß von Gefügeparametern und der Zusammensetzung einer Materialqualität auf die thermische Beanspruchbarkeit können nur für das Al_2O_3 gemacht werden. Hier nimmt die Thermoschockbeständigkeit mit steigendem Reinheitsgrad zu. Bei den untersuchten Qualitäten waren damit auch eine abnehmende Korngröße und eine steigende Biegefestigkeit verbunden. Die höchste thermische Beanspruchbarkeit zeigte das sehr feinkörnige DERANOX 999, die niedrigste das AL23.

Der Einfluß einer unterschiedlichen Gefügeausbildung auf das Thermoschockverhalten konnte am HIP-AlN demonstriert werden. Die bei diesen Tabletten vorhandene hochdichte Oberflächen-Mantelschicht führte zu einer Steigerung der kritischen Temperaturdifferenzen bei den Schmelzeintauchversuchen über die Werte, die für ein homogenes Material zu erwarten wären. Von einer tatsächlichen Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit kann jedoch nur beim Abschreckversuch ausgegangen werden, bei dem der Beginn der Rißbildung an der Oberfläche zu höheren Temperaturdifferenzen verschoben wird. Beim Aufheizversuch wird offenbar nur das Durchlaufen im Zentrum entstandener Risse zur Oberfläche behindert.

Systematische Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit wurden nur an Al_2O_3 - und SiC-Proben durchgeführt. Für niedrige Temperaturwechselzahlen ergaben sich qualitative Erkenntnisse aus der Versuchsführung bei den Thermoschockversuchen mit Tabletten, bei denen zur Ermittlung der kritischen Temperaturdifferenz teilweise mit mehrfach geschockten Proben gearbeitet wurde. Hier hat sich bei Al_2O_3 - und SiC-Tabletten gezeigt, daß vorangegangene unterkritische Thermoschocks (Anzahl <5) weder das Rißbild veränderten noch einen merklichen Einfluß auf die kritische Temperaturdifferenz hatten. Anders allerdings verhielt sich das AlN. Hier äußerte sich eine vorangegangene unterkritische Beanspruchung im Aufheizversuch in einer herabgesetzten kritischen Temperaturdifferenz verbunden mit einer sofortigen Fragmentierung. Da nur eine Herstellungsladung für die Untersuchungen zur Verfügung stand, kann hier nicht entschieden werden, ob dieses Verhalten ein durch Eigenspannungen oder durch die Gefügestruktur (hochdichte Randzone) bedingter Chargeneffekt ist oder materialspezifisch ist.

Bei den Al_2O_3 -Temperaturwechselversuchen mit dem Laser zeigte sich, daß hinreichende Temperaturwechselbeständigkeit (Zyklenzahl ≤ 1000) nur bei Wärmeflüssen unter 70% der kritischen zu erwarten ist. Diese Aussage gilt sowohl für das 99,5- als auch für das 99,9- Al_2O_3 . In beiden Fällen sind die ertragbaren Zyklenzahlen anhand des Wachstums von fiktiven Ausgangsrissen, deren Größe sich aus der Ausgangsfestigkeit ergibt, mit den aus mechanischen Lastwechselversuchen gewonnenen Rißwachstumsparametern abschätzbar. Damit sind für Al_2O_3 Lebensdauervorhersagen bei thermischer Wechselbeanspruchung in begrenztem Umfang möglich.

3.3 Interpretation der Ergebnisse anhand anderer Materialeigenschaften

Thermoschock- und Temperaturwechselversuche sind zeitaufwendig und können nur in seltenen Fällen betriebsbedingte Beanspruchungen hinreichend gut simulieren. Die Bemühungen, das Verhalten unter thermischen Spannungen mit Hilfe anderer Materialeigenschaften abzuschätzen, sind deshalb schon sehr alt und führten zur Einführung einer Reihe von Wärmespannungsparametern, mit denen eine Vorhersage möglich sein sollte. Eine ausführliche Dokumentation zu diesen Parametern findet sich in /9/.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen geben die Wärmespannungsparameter, die den Widerstand gegen Rißbildung beschreiben, in den meisten Fällen qualitativ die richtige Reihenfolge der Thermoschockbeständigkeit der untersuchten Materialien wieder, ohne jedoch eine quantitative Wertung in der Weise zuzulassen, daß das Verhältnis der Zahlenwerte der Parameter den Verhältnissen der charakteristischen Meßwerten, Temperaturdifferenz oder Wärme fluß, proportional ist. Die Wärmespannungsparameter, insbesondere auch der Parameter R_4 , der den Widerstand gegen Rißfortschritt beschreibt, können zur Interpretation der Rißstrukturen bei den Abschreckexperimenten herangezogen werden. Ein niedriger R_1 - und ein hoher R_4 -Wert, wie beim Al_2O_3 , ergibt mehrere sehr kurze Risse, während ein hoher R_1 - und ein niedriger R_4 -Wert, wie beim SiC, zu einem einzigen lange Riß führen.

Bei den Temperatur- und Spannungsberechnungen mit den experimentell bestimmten kritischen Daten bei einmaligem Thermoschock ergab sich bei Berücksichtigung der Größe der jeweils beanspruchten Volumina im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der berechneten maximalen Zugspannung und der Biegefestigkeit. Größere Abweichungen traten lediglich bei den HIP-SiC-Tabletten beim Abschrecken und bei der Laserbestrahlung auf. In beiden Fällen deutete das Schadensbild auf ein vorzeitiges Versagen hin, verursacht durch Gefügeinhomogenitäten oder innere Spannungen, die möglicherweise typisch für das HIP-Herstellungsverfahren sind. Beim HIP-AlN wurde mit der hochdichten Randzone auch eine Gefügeinhomogenität beobachtet, die das Thermoschockverhalten beeinflusst. Bei einem homogenen Material scheinen Reinheitsgrad und Gefügeparameter, wie Korngröße und Porosität, einen Einfluß auf die Thermoschockbeständigkeit im wesentlichen nur über die Zugfestigkeit zu haben. Die Rißzähigkeit scheint für die Beständigkeit gegen einmaligen Thermoschock keine Rolle zu spielen, wohl aber für das Temperaturwechselverhalten etwa nach Maßgabe des Rißwachstums unter mechanischer Belastung.

4 Zusammenfassung

An Proben verschiedener keramischer Materialien wurden Thermoschock- und Temperaturwechselversuche durchgeführt. Dabei wurden folgende Arten der thermischen Beanspruchungen angewandt: Aufheizen und Abschrecken in flüssigem Metall, Aufheizen mit einem CO_2 -Laser sowie mit einem Gasbrenner. Die Erfahrungen und Ergebnisse aus den Versuchen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Schmelzeintauchversuch erlaubt eine schnelle und gut reproduzierbare Bestimmung der Thermoschockbeständigkeit von Tabletten mit Wärmeübergangskoeffizienten um $1 \text{ W/cm}^2\text{K}$ im Aufheiz- und Abschreckversuch.
- Mit der Laserbestrahlung sind sehr hohe, aber örtlich begrenzte Wärme flüsse zu erzielen. Bei gut wärmeleitenden Materialien ist damit eine schnelle Durchführung von Temperaturwechselversuchen möglich.
- Die Anwendung eines Gasbrenners gestattet die Erwärmung großer Flächen mit mittleren Wärme flüssen und ist damit für die Prüfung von bauteilähnlichen Probenkörpern geeignet.

- Für die untersuchten Materialien kann folgende Reihenfolge in Bezug auf die Thermoschockbeständigkeit aufgestellt werden: TiB_2 , $TiC-TiB_2$, SiC , TiC , AlN , Al_2O_3 .
- Die Wärmespannungsparameter geben in fast allen Fällen qualitativ die richtige Reihenfolge der Thermoschockbeständigkeit wieder, lassen aber eine quantitative Abstufung nicht zu.
- Bei den Temperatur- und Spannungsberechnungen mit den experimentell bestimmten kritischen Daten bei einmaligem Thermoschock ergab sich bei Berücksichtigung der Größe der jeweils beanspruchten Volumina im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der berechneten maximalen Zugspannung und der Biegefestigkeit.
- Für Al_2O_3 sind Lebensdauervorhersagen bei thermischer Wechselbeanspruchung mit Rißwachstumsparametern, die aus mechanischen Wechsellastversuchen gewonnen wurden, in begrenztem Umfang möglich.

5 Literatur

- /1/ H. Zimmermann
Thermoschockverhalten keramischer Materialien der Kernspaltungs- und Kernfusionstechnik
KfK 4724 (1990)
- /2/ H. Hencke, J.R. Thomas, D.P.H. Hasselman
Role of Material Properties in the Thermal-Stress Fracture of Brittle Ceramics Subjected to Conductive Heat Transfer
J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 393-398
- /3/ M. Blumhofer, H. Zimmermann
Unveröffentlichter Bericht, KfK, 1986
- /4/ W. Dienst, H. Scholz, H. Zimmermann
Thermal Shock Resistance of Ceramic Materials in Melt Immersion Tests
J. European Ceram. Soc. 5 (1989) 365-370
- /5/ H. Scholz
Bestimmung der Thermoschockbeständigkeit von Tabletten aus Al_2O_3 , AlN und SiC
Unveröffentlichter Bericht, Universität Karlsruhe, 1989
- /6/ I. Müller-Lyda, H. Zimmermann
Laborversuche und Rechnungen zur Thermoschockbeständigkeit von oxidischen Kernbrennstoffen
J. Nucl. Mat. 106, 157-64 (1982)
- /7/ H.S. Carslaw, J.C. Jaeger
Conduction of Heat in Solids
Oxford, 1959

- /8/ S. Timoshenko, J.N. Goodier
Theory of Elasticity
New York, 1951
- /9/ D.P.H. Hasselman
Thermal Stress Resistance Parameters For Brittle Refractory Ceramics: A Compendium
Amer. Ceram. Soc. Bull. 49 (1970) 1033-37
- /10/ H. Martin
Instationäre Wärmeleitung in ruhenden Körpern
VDI-Wärmeatlas, Blatt Ec 11, Düsseldorf, 1988
- /11/ R. Warren
Ceramic-Matrix Composites
Glasgow, London, 1992
- /12/ M. Blumhofer, W. Dienst, G. Gausmann, H. Zimmermann
Unveröffentlichter Bericht, KfK, 1991
- /13/ A.S. Barker, Jr.
Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersions in Corundum
Physical Review 132 (1963) 1474-1481
- /14/ W.H. Westphal
Physikalisches Praktikum
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1971
- /15/ H. Besser, M. Blumhofer, H. Zimmermann
Unveröffentlichter Bericht, KfK, 1993
- /16/ T. Fett, D. Munz
Lifetime Evaluation of Ceramic Windows in Microwave Heating Tubes for Fusion Reactors
J. Nucl. Mat. 171 (1990) 172-179
- /17/ W. Reichmann
Unveröffentlichter Bericht, Universität Karlsruhe, 1993
- /18/ M. Blumhofer, W. Dienst, G.Gausmann, G. Haase, B. Schulz, H. Zimmermann
Unveröffentlichter Bericht, KfK, 1989
- /19/ W. Dienst
Assessment of Silicone Carbide as a Potential Wall Protection Material for Fusion Reactors
Fusion Eng. Des. 16 (1991) 311-316
- /20/ B.A. Boley, J.H.Weiner
Theory of Thermal Stresses
New York, London, 1960

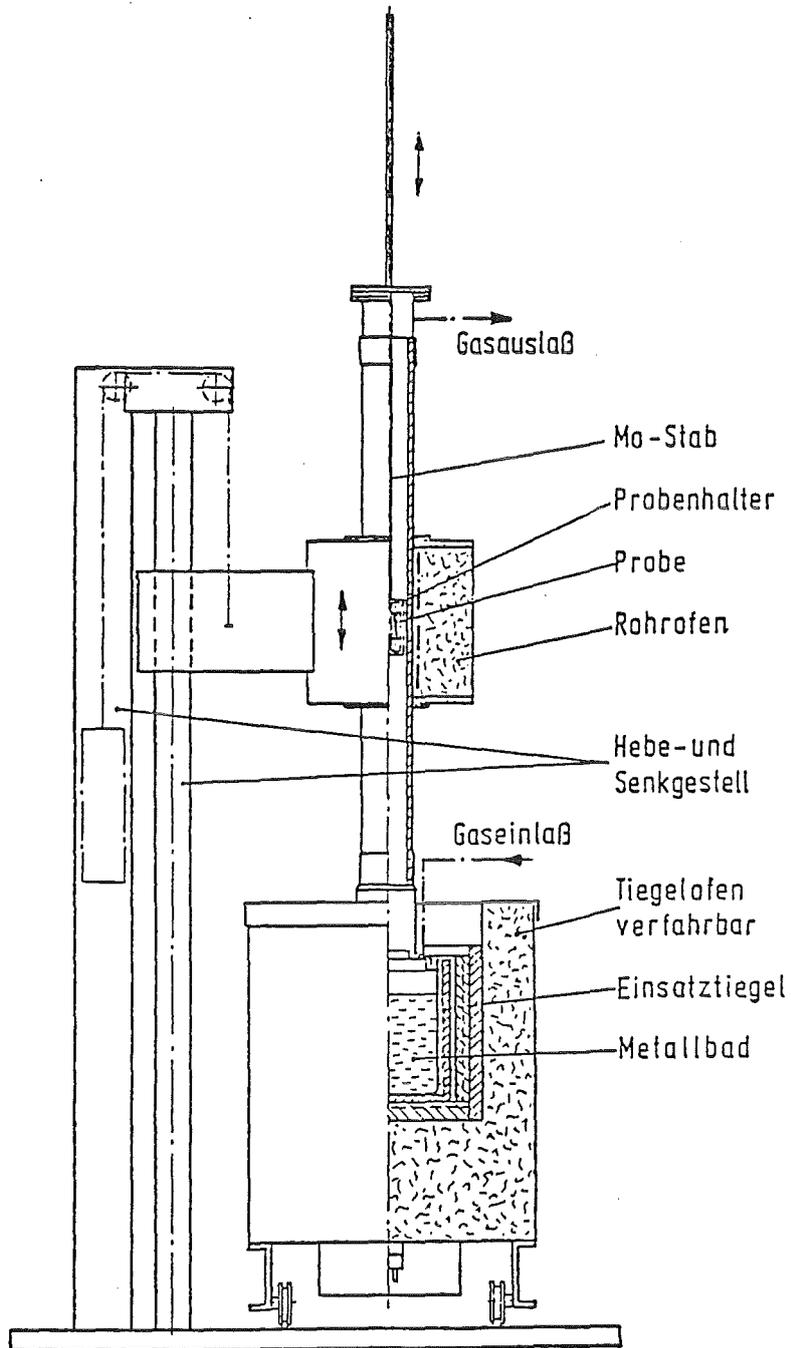


Abb. 1: Einrichtung zur Untersuchung des Thermoschockverhaltens nach dem Schmelzeintauchverfahren

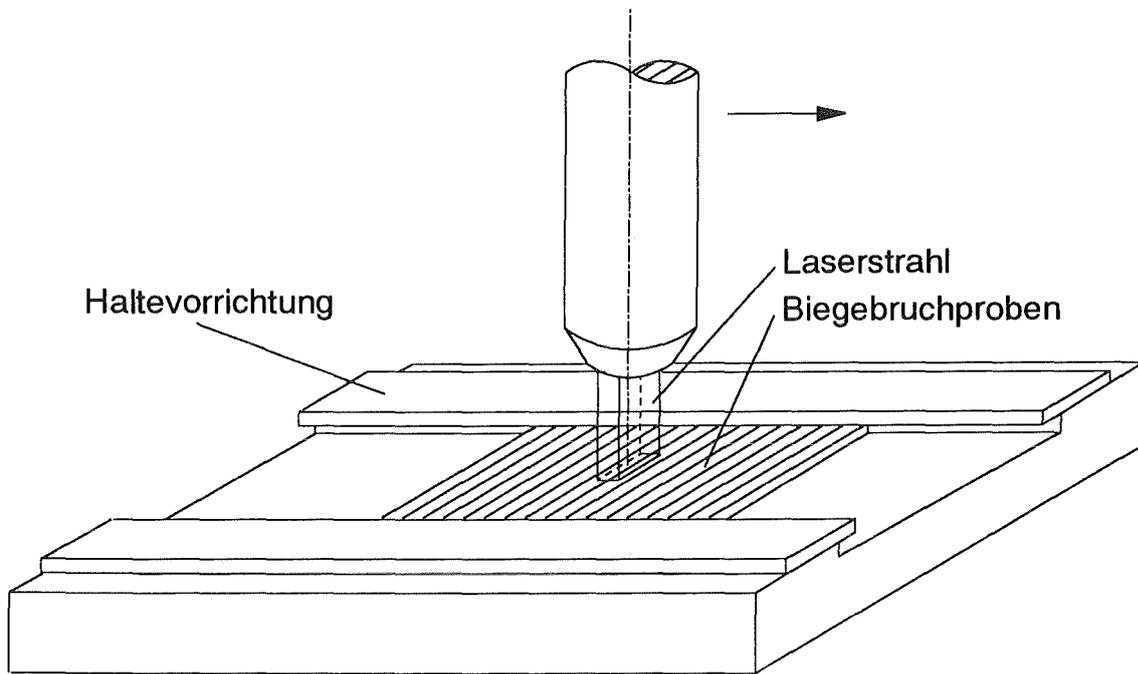


Abb. 2: Temperaturwechselfersuche an Biegebruchproben mit dem Laser

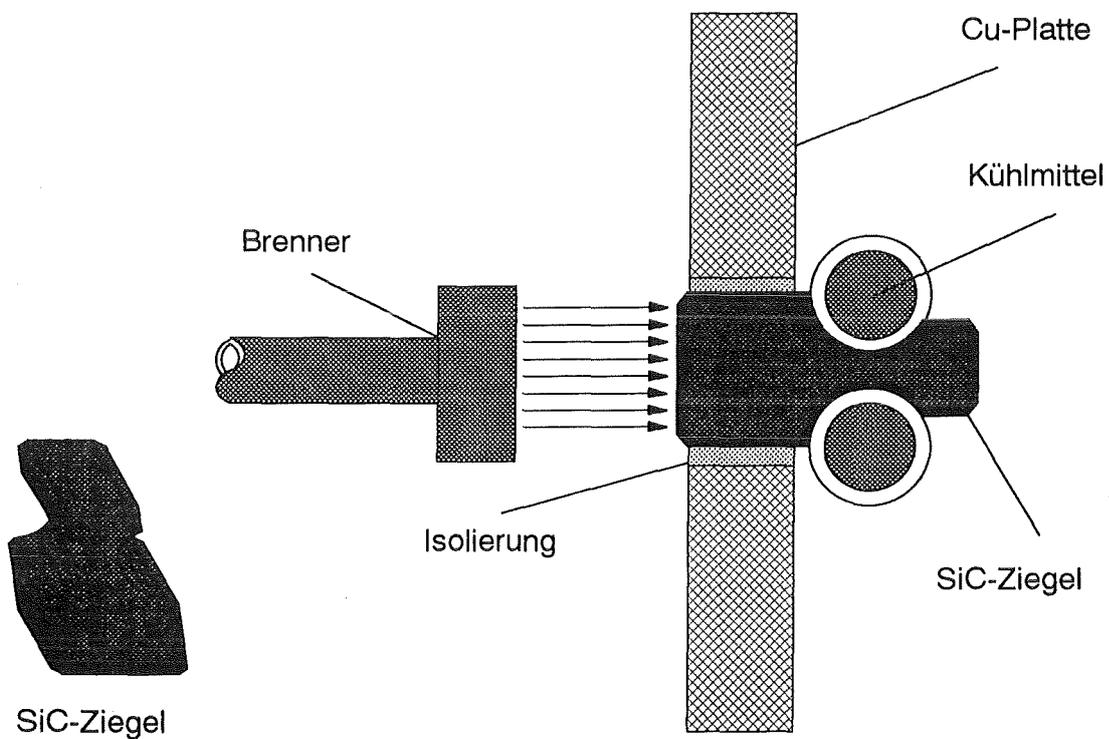


Abb. 3: Gasbrennertest an SiC-Ziegeln

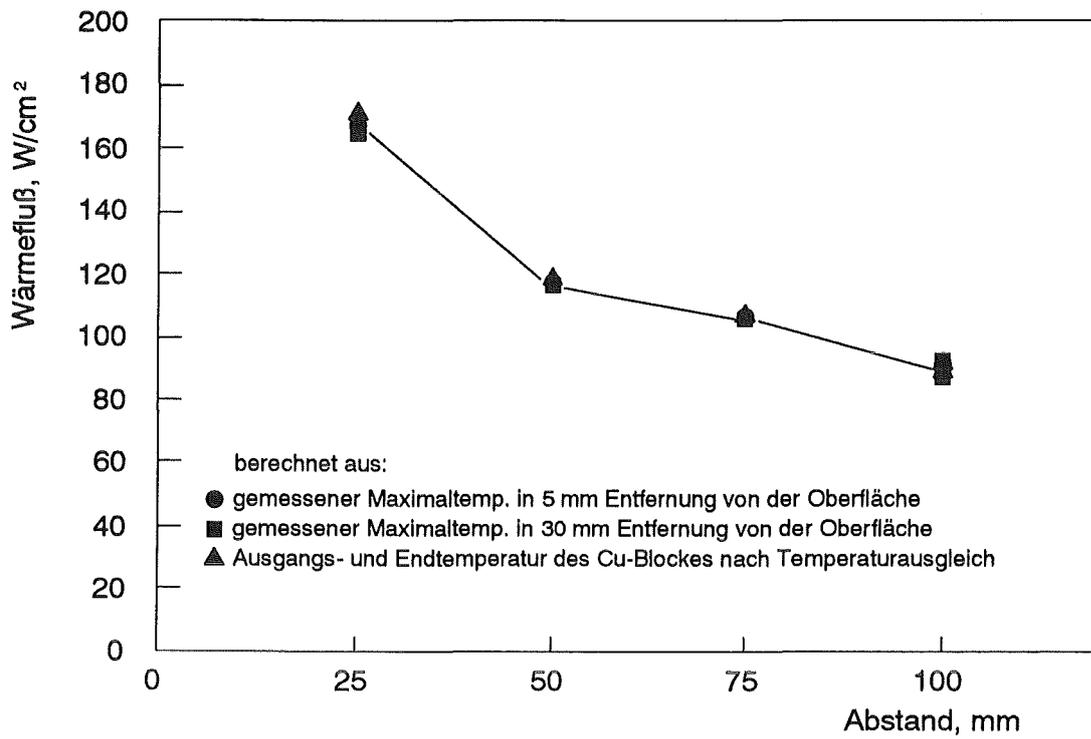


Abb. 4: Wärmefluß in Abhängigkeit vom Abstand Brenner-Cu-Block

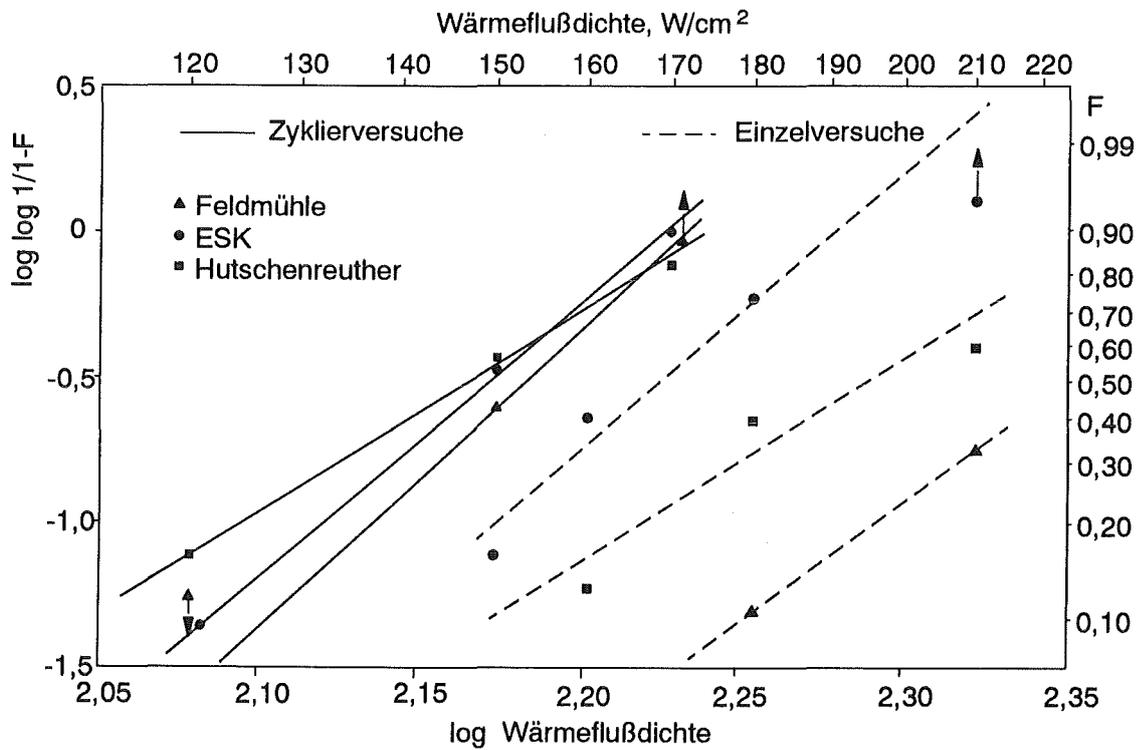


Abb. 5: Versagenswahrscheinlichkeit von SiC-Ziegeln im Gasbrennertest

ANHANG

Dieser Anhang enthält für Rechnungen benutzte Eigenschaftsbeziehungen und Materialdaten soweit sie nicht als eigene Meßwerte zur Probencharakterisierung im Textteil aufgeführt sind.

Al2O3

Es wurden folgende Eigenschaftsbeziehungen im Temperaturbereich von 20 bis 700 °C verwendet:

Elastizitätsmodul

$$E = E_0 [1 - a (T - 293)], \text{ GPa} \quad (\text{A1})$$

E_0 E-Modul bei Raumtemperatur

$$a = 1,07 \cdot 10^{-4}$$

T Temperatur, K

Beschreibung der Temperaturabhängigkeit nach Meßdaten in /A1-A4/.

Poissonzahl

$$\mu = \mu_0 \cdot [1 + 1,28 \cdot 10^{-5} (T - 293)] \quad (\text{A2})$$

μ_0 Poissonzahl bei Raumtemperatur

Beschreibung der Temperaturabhängigkeit nach Meßdaten in /A4/.

Lineare thermische Längenänderung

$$\frac{\Delta l}{l_0} = 6,5 \cdot 10^{-6} (T - 293) + 1,9 \cdot 10^{-9} (T - 293)^2, \text{ 1/K} \quad (\text{A3})$$

Fit nach Daten in /A5/. Zur Berechnung der Wärmespannungsparameter wurde ein mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $8 \cdot 10^{-6}$ 1/K angenommen.

Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{1}{a + bT}, \text{ W/cmK} \quad (\text{A4})$$

	a, cmK/W	b, cm/W	Literatur
Al ₂ O ₃ (99,5) AL23	-0,240	0,0108	/A6/
Al ₂ O ₃ (99,9) Bio-Al ₂ O ₃	1,00	0,0100	/A6/

Zur Berechnung der Wärmespannungsparameter wurde die Wärmeleitfähigkeit bei allen Qualitäten zu 0,3 W/cmK angenommen.

Spezifische Wärme in J/gK

Nach Daten in /A5/ dargestellt durch einen Polynom-Fit 4. Grades von T [K] mit den Koeffizienten $-0,50045$, $7,1598 \cdot 10^{-3}$, $-1,2425 \cdot 10^{-5}$, $1,0089 \cdot 10^{-8}$ und $-3,097 \cdot 10^{-12}$.

Al2O3-15% ZrO2

Es wurden folgende Eigenschaftsbeziehungen im Temperaturbereich von 20 bis 700 °C verwendet:

Elastizitätsmodul nach Formel (A1) mit $E_0 = 317 \text{ GPa}$ und $a = 1,07 \cdot 10^{-4}$.

Lineare thermische Längenänderung nach Formel (A3)

Wärmeleitfähigkeit in W/cmK

Berechnet nach Formel (A4) mit $a = 0,1836 \text{ cmK/W}$ und $b = 1,147 \cdot 10^{-2} \text{ cm/W}$ auf Grund von Meßdaten nach /A7/.

Spezifische Wärme in J/gK

Nach Daten in /A8/ dargestellt durch einen Polynom-Fit 4. Grades von T [K] mit den Koeffizienten $-0,3395$, $5,8514 \cdot 10^{-3}$, $-9,863 \cdot 10^{-6}$, $7,5166 \cdot 10^{-9}$ und $-2,136 \cdot 10^{-12}$.

AlN

Es wurden folgende Eigenschaftsbeziehungen im Temperaturbereich von 20 bis 1300 °C verwendet:

Elastizitätsmodul nach Formel (A1) mit E_0 nach Tab. 1 und $a = 1,2 \cdot 10^{-4}$.

Lineare thermische Längenänderung

Berechnet nach Daten in /A9/:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = 4,6 \cdot 10^{-6} (T - 293) + 1 \cdot 10^{-9} (T - 293)^2, \text{ 1/K} \quad (\text{A5})$$

Wärmeleitfähigkeit in W/cmK

Nach Daten in /A10/ dargestellt durch einen Polynom-Fit 4. Grades von T [K] mit den Koeffizienten $1,107$, $-1,354 \cdot 10^{-3}$, $9,145 \cdot 10^{-7}$, $-3,942 \cdot 10^{-10}$ und $9,443 \cdot 10^{-14}$.

Spezifische Wärme

Berechnet nach Formel in /A10/:

$$c_p = 0,1 + 3,1 \cdot 10^{-3} T - 3,2 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,1 \cdot 10^{-9} T^3, \text{ J/gK} \quad (\text{A6})$$

SiC

Es wurden folgende Eigenschaftsbeziehungen im Temperaturbereich von 20 bis 1400 °C verwendet:

Elastizitätsmodul nach Formel (A1) mit E_0 nach Tabellen 1 und 9 und $a = 9 \cdot 10^{-5}$.

Lineare thermische Längenänderung nach Formel in /A6/

$$\frac{\Delta l}{l_0} = -0,00126 + 4,05 \cdot 10^{-6} T, 1/K \quad (A7)$$

Wärmeleitfähigkeit in W/cmK

Nach Daten in /A11/ dargestellt durch einen Polynom-Fit 5. Grades von T [K] mit den Koeffizienten 1,729, $-1,982 \cdot 10^{-3}$, $1,146 \cdot 10^{-7}$, $1,13 \cdot 10^{-9}$, $-6,875 \cdot 10^{-13}$ und $1,252 \cdot 10^{-16}$.

Spezifische Wärme in J/gK

Nach Daten in /A12/ dargestellt durch einen Polynom-Fit 5. Grades von T [K] mit den Koeffizienten $-0,26596$, $5,0197 \cdot 10^{-3}$, $-7,7423 \cdot 10^{-6}$, $6,448 \cdot 10^{-9}$, $-2,676 \cdot 10^{-12}$ und $4,33 \cdot 10^{-16}$.

TiC

Es wurden folgende Eigenschaftsbeziehungen im Temperaturbereich von 20 bis 1400 °C verwendet:

Elastizitätsmodul nach Formel (A1) mit $E_0 = 451$ GPa und $a = 7 \cdot 10^{-5}$.

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nach /A13/

Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0,38$ W/cmK. Auf Grund von Meßdaten in /A14/ temperaturunabhängig angenommen.

Spezifische Wärme in J/gK

Nach Daten in /A14/ dargestellt durch einen Polynom-Fit 4. Grades von T [K] mit den Koeffizienten 0,56162, $8,78222 \cdot 10^{-4}$, $-1,0565 \cdot 10^{-6}$, $5,9796 \cdot 10^{-10}$, $-1,17728 \cdot 10^{-13}$

TiB₂

Es wurden folgende Eigenschaftsbeziehungen im Temperaturbereich von 20 bis 1400 °C verwendet:

Elastizitätsmodul nach Formel (A1) mit $E_0 = 438$ GPa und $a = 7 \cdot 10^{-5}$.

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nach /A13/

Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0,75 \text{ W/cmK}$. Auf Grund von Meßdaten in /A14/ temperaturunabhängig angenommen.

Spezifische Wärme in J/gK

Nach Daten in /A14/ dargestellt durch einen Polynom-Fit 4. Grades von T [K] mit den Koeffizienten $0,5966$, $1,57434 \cdot 10^{-3}$, $-2,0111 \cdot 10^{-6}$, $1,144 \cdot 10^{-9}$, $-2,2634 \cdot 10^{-13}$

TiC-TiB₂ (50-50)

Es wurden folgende Eigenschaftsbeziehungen im Temperaturbereich von 20 bis 1400 °C verwendet:

Elastizitätsmodul nach Formel (A1) mit $E_0 = 392 \text{ GPa}$ und $a = 7 \cdot 10^{-5}$.

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nach /A13/

Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0,45 \text{ W/cmK}$. Auf Grund von Meßdaten in /A14/ temperaturunabhängig angenommen.

Spezifische Wärme in J/gK

Nach Daten in /A14/ dargestellt durch einen Polynom-Fit 4. Grades von T [K] mit den Koeffizienten $0,5857$, $1,1784 \cdot 10^{-3}$, $-1,4167 \cdot 10^{-6}$, $8,1233 \cdot 10^{-10}$, $-1,6306 \cdot 10^{-13}$

Metallschmelzen

Sn

Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit des Zinns wurde im KfK/IMF I /A15/ bis zu Temperaturen von 500 °C bestimmt.

Für reines Sn (frisches Schmelzbad) ist die Temperaturleitfähigkeit

$$\kappa = 0,136 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Für verunreinigtes Sn (gebrauchtes Schmelzbad vor der Erneuerung) gilt

$$\kappa = 0,12 + 3,17 \cdot 10^{-4} (T - T_s), \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (\text{A8})$$

T_s , Schmelztemperatur, K

Für die Rechnungen wird der Mittelwert verwendet.

Spezifische Wärme

$$c_p = 0,257 \text{ J/gK nach /A16/}$$

Dichte

$$\rho = 6.957 [1 - 7 \cdot 10^{-4} (T - T_s)], \text{ g/cm}^3 \quad (\text{A9})$$

Ag-Cu

Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit der eutektischen Ag-Cu-Legierung wurde im KfK/IMF I /A17/ im festen Zustand bis zum Schmelzpunkt bestimmt. Sie beträgt dort 1,37 cm²/s. Da der Verlauf der Temperaturleitfähigkeiten der reinen Komponenten bis zu den Schmelzpunkten parallel verläuft und auch die Verhältnisse der Temperaturleitfähigkeiten im festen und flüssigen Zustand am Schmelzpunkt mit 1,86 cm²/s beim Ag und 2,03 cm²/s beim Cu ungefähr gleich sind, wurde die Temperaturleitfähigkeit der Ag-Cu-Schmelze am Schmelzpunkt mit einem Umrechnungsfaktor fest:flüssig von 1,94 zu

$$\kappa = 0,71 \text{ cm}^2/\text{s}$$

berechnet.

Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = 2,29 [1 - 3,17 \cdot 10^{-4} (T - T_s)], \text{ W/cmK} \quad (\text{A10})$$

Literatur

- /A1/ E. Ryshkewitch
Oxide Ceramics
New York, London: Academic Press, 1960
- /A2/ J.B. Wachtman, D.G. Lam
Young's Modulus of Various Refractory Materials as a Function of
Temperature
J. Amer. Ceram. Soc. 42 (1959) 254-260
- /A3/ J.B. Wachtman, W.E. Tefft, D.G. Lam, C.S. Apstein
Exponential Temperature Dependence of Young's Modulus for Several
Oxides
Physical Review 122 (1961) 1754-1759
- /A4/ N. Soga, O.L. Anderson
High-Temperature Elastic Properties of Polycrystalline MgO and Al₂O₃
J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) 355-359

- /A5/ Y.S. Touloukian
Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials
New York, London: Macmillan, 1967
- /A6/ B. Schulz
in: Nuclear Fusion Project Semi-annual Report of the Association
KfK/EURATOM, Oct. 1987-March 1988
KfK 4418, 1988, S. 38
- /A7/ B. Schulz
in: Nuclear Fusion Project Semi-annual Report of the Association
KfK/EURATOM, Oct. 1988-March 1989
KfK 4588, 1989, S. 30
- /A8/ B. Schulz
in: Nuclear Fusion Project Semi-annual Report of the Association
KfK/EURATOM, Oct. 1988-March 1989
KfK 4488, 1989, S. 33
- /A9/ K.M. Taylor, C. Lenie
Some Properties of Aluminium Nitride
J. Electrochemical Soc. 107 (1960) 308-314
- /A10/ B. Schulz
in: Fusion Technology Programme Semi-annual Report April 1985-Sept.
1985
KfK 3979, 1985, S. 21
- /A11/ W. Dienst et al., unveröffentlicher Bericht, KfK, 1988
- /A12/ R. Brandt, B. Schulz
Charakterisierung und Wärmeleitfähigkeit von heißgepreßtem Silicium-
karbid
Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., 1986
- /A13/ A. Skokan, KfK, persönliche Mitteilung, 1990
- /A14/ B. Schulz, KfK, persönliche Mitteilung, 1990
- /A15/ B. Schulz, KfK, persönliche Mitteilung, 1989
- /A16/ C.J. Smithells
Metals Reference Book, Vol. III
London, 1967
- /A17/ B. Schulz, KfK, persönliche Mitteilung, 1990