

Kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile für die Metallurgie mittels kalt-isostatischem Pressen

Der Fakultät für Maschinen, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr. Ing.)

vorgelegt

von Dipl.- Chem. Susann Ludwig

geboren am 18.11.1986 in Freiberg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. C. G. Aneziris

Prof. Dr.-Ing. O. Volkova

Prof. Dr.-Ing. habil. H. Biermann

Tag der Verleihung: 03.02.2020

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe, die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 04. Juli 2011

Susann Ludwig

Danksagung

Ein großer Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Dr.-Ing. habil. Ch. G. Aneziris für die Möglichkeit dieses zukunfts- und anwendungsorientierte Thema bei ihm zu bearbeiten. Er hat mich über die gesamte Zeit mit angeregten Diskussionen und seiner unentwegten Betreuung unterstützt. Durch Prof. Aneziris erhielt ich die Chance mich stetig weiterzuentwickeln und in das Denken eines Ingenieurs einzusteigen. Dabei brachte er mir nicht nur sein Vertrauen für die Betreuung von Studenten entgegen, sondern auch für die Vertretung des Institutes bei Konferenzen. Ich konnte daran enorm wachsen und meine eigenen Auftritte stärken.

Einen ebenfalls großen Dank möchte ich an RÜTGERS Basic Aromatic, im Speziellen Herrn Dr.-Ing. W. Boenigk und Dr.-rer.-nat. M. Braun aussprechen. RÜTGERS unterstützte mich bei der Einführung eines neuen Bindemittels mit der Bereitstellung von Rohstoffen, sowie lebhaften und fachlichen Diskussionen, um das Projekt stetig voranzutreiben. Durch RÜTGERS ist das Einreichen eines Patentes und demzufolge die Veröffentlichung meiner Arbeit erst möglich gemacht worden.

Der Firma FCT Ingenieurkeramik GmbH danke ich für das Abdrehen meiner Monoblockstopfen. Durch die Firma Eisenwerke Geweke GmbH, speziell Herrn V. Henschel wurden darüber hinaus die Tests unter industrienahen Bedingungen möglich. Des Weiteren unterstützte mich Herr V. Henschel bei der nahcträglichen Untersuchung der Stahlzusammensetzung.

Ein großer Danke gilt allen lieben Kollegen am Institut für Keramik, da ohne ihre Mithilfe meine Arbeit nicht zu dem geworden wäre, was sie jetzt ist. Im Speziellen danke ich Frau U. Querner für die Durchführung der Quecksilberdruckporosimetrie. Herrn Dr.-Ing. G. Schmidt gilt mein Dank für die Unterstützung bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Frau C. Ludewig unterstützte mich bei den TG/DSC-Untersuchungen und auch ihr gilt mein Dank. Ein weiterer Dank gilt Frau Dr.-Ing. J. Hubáľková und Frau J. Höhne, da mich beide bei der Durchführung und Auswertung des Wärmedehnungs- und Festigkeitsverhaltens meiner Materialien unterstützt haben. Ein großer Dank gilt R. Kaulfürst für die Unterstützung bei der Bewältigung des Pressvorganges und Mitgestaltung neuer Pressprogramme. Herrn D. Thiele und Herrn Dipl.-Ing. Dudczig danke ich für die Durchführung von Stahltests im Stahlgussimulator. Bei Herrn U. Pälchen und Herrn R. Fricke bedanke ich mich bei der Unterstützung meines Herstellungsprozesses und der Hilfe an den Öfen.

In dieser Stelle möchte ich mich bei allen Kollegen des Lehrstuhles für die fachliche Unterstützung und für die freundlichen, kritischen, oder aufmunterten Worte auch in schweren Zeiten bedanken. Die familiäre Atmosphäre habe und werde ich immer schätzen, denn so konnten neben hervorragenden kollegialen Zusammenarbeiten auch freundschaftliche Beziehungen entstehen, wofür ich sehr dankbar bin.

Schließlich geht ein großer Dank an meine Familie. Meine Eltern haben immer ein offenes Ohr und unterstützen mich mit einem kräftigen Kaffee nach der Durchführung eines Großversuches. Eine besondere Rolle nimmt mein Bruder ein, da er für mich ein großes Vorbild ist und ohne seine lieb gemeinten Stichelein wären manche Gedankengänge wohl nicht erfolgt. Ich möchte mich auch bei meinen Freunden und meinem Verein bedanken, die mir die manchmal notwendige Ablenkung und entspannte Stunden in der Sauna verschafften. Als letztes gilt ein großer Dank meinem Freund für die fortwährende Unterstützung und die aufbauenden Worte. Ich weiß, ich war und bin oft nicht leicht zu ertragen und er schafft es immer wieder, dass das Leben trotz allem etwas leichter wird.

*It always seems impossible until it is done. – Nelson
Mandela*

*Niemand weiß, wie weit seine Kräfte gehen, bis er sie
versucht hat. – Johann Wolfgang von Goethe*

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiii
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik	5
2.1. Kalt-isostatisches Pressen	5
2.1.1. Allgemeine Betrachtungen	5
2.1.2. Einflussparameter auf den Presserfolg	6
2.1.3. Verdichtungsphasen und mathematische Beschreibung der Verdichtung	8
2.1.4. Pulsierendes kalt-isostatische Pressen	10
2.2. Kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile	11
2.2.1. Einsatz in der Industrie	11
2.2.2. Grundmaterialien zur Herstellung	12
2.2.3. Bindersysteme	15
2.2.4. Additiveinsatz	23
2.2.5. Glasursysteme	26
2.3. Theoretische Betrachtungen zum Benetzungsverhalten	31
3. Experimenteller Teil	33
3.1. Rohstoffbasis	33
3.1.1. Aluminiumoxid	33
3.1.2. Grafite	33
3.1.3. Additive	33
3.1.4. Bindersysteme	33
3.1.5. Hilfsstoffe	34
3.2. Prozessführung – vom Mischen bis zum Verkoken	34
3.2.1. Bindersysteme	34
3.2.2. Versatzgestaltung	34
3.2.3. Mischprozess	36
3.2.4. Pressregime	36
3.2.5. Härtungs- und Verkokungsprozess	41
3.3. Untersuchungsmethodik	42
3.3.1. Physikalische Eigenschaften	42
3.3.2. Mechanische und thermomechanische Eigenschaften	43
3.3.3. Selbstglasurbildung, Oxidationsbeständigkeit und Thermogravimetrie von Einzelkomponenten	43
3.3.4. Wärmedehnung und Druckerweichen	43
3.3.5. Stahltest	44
3.3.6. Bildgebende Untersuchungen	45
4. Übertragung der uniaxialen auf die kalt-isostatische Presstechnologie	47
4.1. Bestimmung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften	47
4.2. Selbstglasurbildung	50

4.3.	Auswertung des statistischen Versuchsplanes	52
4.4.	Zusammenfassung	55
5.	Untersuchungen zu isostatisch gepressten Materialien auf $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$-Basis	57
5.1.	Einfluss der Probengeometrie auf die Kaltbiegefestigkeit	57
5.2.	Einfluss der Verkokungstemperatur	58
5.2.1.	Physikalische und mechanische Eigenschaften von verkokten Materialien	58
5.2.2.	Selbstglasurbildung nach der Verkokung bei unterschiedlichen Temperaturen	59
5.2.3.	Theoretische Betrachtungen bezüglich der Thermodynamik	61
5.3.	Mechanistischen Ablaufes der Selbstglasurbildung und Eigenschaften selbstglasierter Materialien	65
5.3.1.	Beschreibung des Mechanismus	66
5.3.2.	Eigenschaften und Limitierung der selbstglasierten Bauteile	68
5.4.	Thermoschockverhalten	75
5.5.	Korrosions- und Erosionsbeständigkeit gegenüber flüssigem Stahl	77
5.5.1.	Bewertung der Rauigkeit und Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop	77
5.5.2.	Dynamischer Fingertest	80
5.5.3.	Versuch unter industrienahen Bedingungen	83
5.6.	Einfluss des Pressprogrammes	85
5.6.1.	Einfluss des Pressregimes auf die offene Porosität und die Porengrößenverteilung	85
5.6.2.	Bestimmung des Weibull-Moduls	89
5.6.3.	Auswirkung des Pressregimes auf die Selbstglasurbildung	91
5.7.	Zusammenfassung	93
6.	Einführung und Untersuchungen eines alternativen Bindersystemes für $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$-Materialien	95
6.1.	Ökologie und Ökonomie	96
6.2.	Voruntersuchungen und Anpassungsschritte	97
6.2.1.	Voruntersuchungen zur Einführung eines alternativen Flüssigbinders	97
6.2.2.	Anpassungsschritte zur Optimierung des Herstellungsprozesses	98
6.3.	Eigenschaftsbeurteilung der favorisierten Rezepturen	101
6.3.1.	Physikalische und mechanische Eigenschaften	101
6.3.2.	Beurteilung der Selbstglasurbildung	103
6.3.3.	Dynamischer Finger-Test	103
6.3.4.	Versuch unter industrienahen Bedingungen	108
6.4.	Zusätzliche Untersuchungen mit weiteren Zuckern	113
6.5.	Zusammenfassung	115
7.	Zusammenfassung und Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	121
A.	Materialeigenschaften nach dem Stand der Technik	131
B.	Rohstoffbasis	133
C.	Untersuchungen zum Benetzungsverhalten im Erhitzungsmikroskop	137
D.	Beispielrechnung zur Ermittlung des Weibullmoduls	141
E.	Versuchsbedingungen während des dynamischen Fingertests im Stahlgussimulator	143
E.1.	Versuch 1	143

E.2. Versuch 2	143
F. Ergebnisse der energie–dispersiven Röntgenanalyse	145

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Stranggussanlage mit den jeweiligen Funktionalbauteilen.	12
2.2.	Struktur von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	13
2.3.	(a) Struktur von hexagonalem Grafit, (b) Mesomere Grenzstrukturen und (c) Darstellung der (p-p)- π -Bindung.	14
2.4.	Struktur von Benzo[a]pyren.	16
2.5.	Strukturen während der Pyrolyse von Steinkohlenteerpech.	17
2.6.	Herstellung von Phenolharzen.	17
2.7.	Strukturformel von Hexamethylentetramin (Hexa).	17
2.8.	Pyrolyseverlauf von Harz.	18
2.9.	Modellvorstellung des Glaskohlenstoffes.	19
2.10.	Zusammensetzung des Gesamtpyrolsates von Zuckern.	22
2.11.	Schematische Darstellung der Wirkungsweise von Antioxidantien.	26
2.12.	Auftretende Glasurfehler je nach Unterschied der Wärmedehnungskoeffizienten.	27
2.13.	Borhaltige, sphärische Partikel auf Grafit.	29
2.14.	Proben unterschiedlicher Zusammensetzung mit externer Glasur.	31
2.15.	Kräfteparallelogramm an der Phasengrenze Festkörper/Flüssigkeit/Gas.	32
3.1.	Gesamtübersicht der kalt-isostatischen Presse.	37
3.2.	(a) Hochdruckpumpe und (b) Pulsatoreinheit der kalt-isostatischen Presse.	37
3.3.	Bedienfeld der kalt-isostatischen Presse zur Herstellung der Pressprogramme.	38
3.4.	Standardprogramm mit linearem Druckaufbau (Stand).	38
3.5.	Pressprogramme mit zyklischen Druckaufbau, Pulsationen am Maximaldruck oder hohem Maximaldruck.	40
3.6.	Stufenprogramm zur Härtung der Bauteile.	41
3.7.	Verwendete Verkokungsprogramme.	42
4.1.	REM-Aufnahme eines Gefüges mit Ablösung des Grafites von Matrix (50fache Vergrößerung).	49
4.2.	Porengrößenverteilung verkokter Proben.	50
4.3.	Zusammenhang zwischen offener Porosität und Masseverlust.	52
4.4.	Effekte auf die offene Porosität.	53
4.5.	Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Porengröße.	53
4.6.	2-Faktorenwechselwirkungseffekte auf die mittlere Porengröße.	54
4.7.	Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Kaltbiegefestigkeit.	54
4.8.	Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf den Ausbrand nach dem oxidativen Selbstglasurbrand.	55
5.1.	Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Porengrößenverteilung.	59
5.2.	Einfluss unterschiedlicher Verkokungstemperaturen auf die Selbstglasurbildung.	60
5.3.	Richardson-Ellingham-Diagramm des Boudouard-Gleichgewichtes.	62
5.4.	Richardson-Ellingham-Diagramm des Systemes C-O.	63
5.5.	Ellingham-Diagramm des Systemes Si-O.	65
5.6.	Verlauf des Kohlenstoffausbrandes während der Aufheizphase des oxidativen Brandes zur Selbstglasurbildung.	66
5.7.	Thermogravimetrische Untersuchung des verwendeten Borax.	67

5.8. Mikroskopische Aufnahmen des Querschnittes durch eine selbstglasierte Probe (Vergrößerung: 50fach).	68
5.9. Mikroskopische Aufnahme der glasigen Selbstglasur (Vergrößerung: 300fach).	68
5.10. Ausbrand während des Oxidationstestes bei 1450 °C.	70
5.11. Verlauf des Masseverlustes während der Aufheizphase des Oxidationstestes.	71
5.12. Verlauf des Ausbrandes während des Langzeit–Oxidationstestes bei 1450 °C.	71
5.13. Verlauf des Masseverlustes während des Langzeit–Oxidationstestes.	72
5.14. Wärmedehnungsdiagramm einer verkokten, sowie einer bereits selbstglasierten Probe.	73
5.15. Verlauf des Druckerweichens einer verkokten Probe bis 1600 °C	74
5.16. Thermoschockverhalten bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen.	75
5.17. Kaltbiegefestigkeit vor und nach einem bzw. fünf Thermoschocks.	76
5.18. In situ gebildete <i>SiC</i> -Whisker.	76
5.19. Mikroskopische Aufnahme und entsprechendes Höhenprofil der verkokten, unbearbeiteten Oberfläche (mit Presshaut).	78
5.20. Mikroskopische Aufnahme und entsprechendes Höhenprofil der verkokten, bearbeiteten Oberfläche (Schnittfläche).	78
5.21. Mikroskopische Aufnahme und entsprechendes Höhenprofil der Oberfläche mit bereits ausgebildeter Selbstglasur.	78
5.22. Stabprobe für den dynamischen Fingertest.	80
5.23. Stabproben nach dem dynamischen Fingertest.	81
5.24. Mikroskopische Aufnahme einer Probe nach dem Fingertest (50fache Vergrößerung).	81
5.25. REM–Aufnahmen nach dem dynamischen Fingertest (10000fache Vergrößerung).	82
5.26. EDX mit entsprechender REM–Aufnahme der Probenaußenseite einer Probe nach dem dynamischen Fingertest.	82
5.27. EDX mit entsprechender REM–Aufnahme des Probeninneren einer Probe nach dem dynamischen Fingertest.	83
5.28. Abgedrehte und selbstglasierte bzw. verkokte Monoblockstopfen für den Tauchversuch bei der Fa. Geweke (aus [Roun17]).	83
5.29. Durchführung des Eintauchversuches in der Stahlgießerei (aus [Roun17]).	83
5.30. Selbstglasiertes Bauteil nach dem Tauchversuch bei der Fa. Eisenwerke Geweke (aus [Roun17]).	84
5.31. Porengrößenverteilung der unterschiedlich verpressten Modellhalbzeuge.	87
5.32. Einfluss des Pressprogrammes auf die Porengrößenverteilung.	89
5.33. Auftragung $\ln \ln \frac{1}{W}$ über \ln KBF zur Ermittlung des Weibullmoduls.	90
5.34. Ausbrände während des Selbstglasurbrandes in Abhängigkeit des Pressprogrammes.	91
5.35. Zusammenhang zwischen offener Porosität und Masseverlust während des Selbstglasurbrandes unterschiedlicher gepresster Proben.	91
5.36. Verlauf des Masseverlustes von 100 MPa und 200 MPa während des Selbstglasurbrandes.	92
5.37. Zusammenhang zwischen Masseverlust während des Selbstglasurbrandes und der offenen Porosität.	93
6.1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten mit unterschiedlichen Granuliermitteln (30fache Vergrößerung).	97
6.2. Thermogravimetrische Untersuchung von Fructose ohne oder mit Hexa als Härter.	99
6.3. Porengrößenanalyse der favorisierten Rezepturen mit Fructosesirup im Vergleich zu einer harzgebundenen Probe.	102
6.4. Computertomografische Aufnahmen der Proben nach dem dynamischen Fingertest im Stahlgussimulator.	104
6.5. Kristalline Aufwachsungen auf den Proben nach dem dynamischen Fingertest.	105
6.6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben nach dem Stahltest.	106

6.7. EDX mit entsprechendem REM-Bild von 4C-Fru-0,1XL3.	107
6.8. EDX mit entsprechendem REM-Bild von 6C-Fru.	107
6.9. EDX mit entsprechendem REM-Bild von 4C-TiO ₂ -Fru.	107
6.10. EDX mit entsprechendem REM-Bild der harzgebundenen Referenzprobe.	108
6.11. Bereitgestellte, selbstglasierte Monoblockstopfen für Test unter industrienahen Bedingungen.	109
6.12. Bauteile nach dem Test unter industrienahen Bedingungen bei der Fa. Geweke. . .	110
6.13. Verlauf des Masseverlustes während des Selbstglasurbrandes der Proben von und nach dem Stahltest bei Geweke.	112
6.14. Porengrößenverteilung der Alternativzucker im Vergleich zu fructose-/harzhaltiger Probe.	114
C.1. EHM-Aufnahmen der verkokten Probe mit Presshaut während des Versuches im Erhitzungsmikroskop.	137
C.2. EHM-Aufnahmen der verkokten Probe mit Schnittfläche während des Versuches im Erhitzungsmikroskop.	138
C.3. EHM-Aufnahmen der selbstglasierten Probe während des Versuches im Erhitzungsmikroskop.	139

Tabellenverzeichnis

2.1. Eigenschaften von Korund.	14
2.2. Eigenschaften von Grafit je nach Ausrichtung.	15
2.3. Eigenschaften unterschiedlicher Bindersysteme.	20
2.4. Übliche Antioxidantien für kohlenstoffgebundene Feuerfestmaterialien.	26
3.1. Verwendeter Versatz zur Herstellung harzgebundener Bauteile.	35
3.2. Verwendete Versätze zur Herstellung fructosehaltiger Bauteile.	35
3.3. Pressprogramme mit linearen Druckaufbau, pulsierendem Druckaufbau oder Pulsation um den Maximaldruck.	39
3.4. Zusammensetzung der verwendeten Schlacke.	45
4.1. Vergleich der Eigenschaften uniaxial (Bez.: uni) oder isostatisch (Bez.: iso) gepresster, verkokter Proben (ohne Selbstglasur) (Bezeichnung g für granuliert).	47
4.2. Masseverluste während des oxidativen Brandes zur Selbstglasurbildung anhand unterschiedlich verpresster Proben.	51
4.3. Zusammenfassung der Einfluss- und Antwortgrößen des Versuchsplanes.	52
5.1. Einfluss verschiedener Höhen und Breiten auf die Kaltbiegefestigkeit (Werte in MPa)	58
5.2. Einfluss der Verkokungstemperatur auf die physikalischen und (thermo-) mechanischen Eigenschaften.	59
5.3. Freie Standardreaktionsenthalpie der SiC - bzw. SiO -Bildung in reduzierender Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.	62
5.4. Freie Standardreaktionsenthalpien von SiO_2 durch die Umsetzung mit Kohlenmonoxid.	64
5.5. Offene Porosität und Rohdichte verkokter Proben ohne Selbstglasur im Vergleich zu selbstglasierten Proben.	68
5.6. Masseverluste während des Oxidationszyklus bei 1450 °C und des Selbstglasurbrandes.	69
5.7. Masseverluste sowohl nach der Selbstglasurbildung, als auch nach dem Langzeit-Oxidationstest.	71
5.8. Wärmeausdehnungskoeffizienten für den Temperaturbereich zwischen 250 und 800 °C.	73
5.9. Eigenschaftswerte des Druckerweichens einer verkokten Probe bis 1600 °C	74
5.10. Kaltbiegefestigkeit bzw. Restfestigkeit und Festigkeitsverlust nach einem und fünf Thermoschocks.	76
5.11. Rauigkeitswerte unterschiedlicher Substratoberflächen.	79
5.12. Randwinkel und Ausbreitmaß auf unterschiedlichen Substraten.	79
5.13. Versuchsbedingungen der Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop.	80
5.14. Stahlzusammensetzung vor und nach dem Tauchversuch bei der Fa. Gießerei Eisenwerk Geweke.	84
5.15. Kurzer Überblick über die verwendeten Pressprogramme und ihre Bezeichnungen.	85
5.16. Rohdichte und offene Porosität der unterschiedlich verpressten Proben.	86
5.17. Rohdichte und offene Porosität der unterschiedlich verpressten Proben.	88
5.18. Kaltbiegefestigkeit und Weibull-Modul der bei unterschiedlichen Pressprogrammen hergestellten Proben.	90
6.1. Verkokungsrückstand von Fructose in Abhängigkeit des Härteranteils.	98

6.2.	Vergleich der Eigenschaften von Bauteilen mit und ohne Hexa als Härter (Bez.: oH: ohne Hexa).	99
6.3.	Einfluss des Temperungsschrittes und des Verkokungsprozesses auf die Eigenschaften der verkokten Produkte.	100
6.4.	Physikalische und mechanische Eigenschaften der favorisierten Rezepturen.	101
6.5.	Masseverlust während des Selbstglasurbrandes der favorisierten Rezeptur.	103
6.6.	Auswahlkriterien für den dynamischen Fingertest im Stahlgussimulator (+: hoch/gut, -: gering, 0: ausreichend).	104
6.7.	Stahlzusammensetzung vor und nach dem dynamischen Fingertest (v: vor; n: nach). 105	
6.8.	Masseverlust nach dem Selbstglasurbrand von Bauteilen für den Test unter industriennahen Bedingungen.	108
6.9.	Stahlzusammensetzung vor und nach dem Versuch unter industriennahen Bedingungen. 109	
6.10.	Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften von Proben vor und nach dem Stahltest.	111
6.11.	Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften der Probe vor und nach dem Stahltest.	111
6.12.	Masseverluste während eines erneuten Selbstglasurbrandes.	112
6.13.	Physikalische Eigenschaften der Materialien mit Alternativzucker (Ref: Referenz). 113	
6.14.	Kaltbiegefestigkeit und Masseverlust während des oxidativen Selbstglasurbrand von Materialien mit Alternativzucker.	114
A.1.	Materialeigenschaften von kohlenstoffhaltigen Materialien nach dem Stand der Technik	131
B.1.	Eigenschaften des Schmelzkorundes von Treibacher.	133
B.2.	Eigenschaften der Tabulartonerde von Almatiss.	133
B.3.	Charakteristika der eingesetzten Grafitfraktionen.	134
B.4.	Verwendete Additive und ihre Eigenschaften.	134
B.5.	Verwendete Binder bzw. Bindersysteme.	135
D.1.	Berechnungsschritte zur Ermittlung des Weibullmodul.	141
E.1.	Versuchsbedingungen während der ersten Stahltests im Stahlgussimulator.	143
E.2.	Versuchsbedingungen während der ersten Stahltests im Stahlgussimulator.	143
F.1.	Masse- und Atomprozent der Elemente nach der Ermittlung anhand EDX von 4C-Fru-0,1XL3.	145
F.2.	Masse- und Atomprozent der Elemente nach der Ermittlung anhand EDX von 6C-Fru. 145	
F.3.	Masse- und Atomprozent der Elemente nach der Ermittlung anhand EDX von 4C-TiO ₂ -Fru.	146
F.4.	Masse- und Atomprozent der Elemente nach der Ermittlung anhand EDX von Harz (Ref).	146

Abkürzungs– und Symbolverzeichnis

BaP	Benzo[a]pyren
CT	Computertomografie
EDX	Energie–dispersive Röntgenanalyse
EHM	Erhitzungsmikroskop
F/P	Formaldehyd–Phenol–Verhältniss
HBF	Heißbiegefestigkeit
HD	Hochdruck
Hexa	Hexamethylentetramin
KBF	Kaltbiegefestigkeit
KBF _{Rest}	Restfestigkeit nach Thermoschock
KBF _{5TS}	Restfestigkeit nach fünf Thermoschocks
KDF	Kaltdruckfestigkeit
OP	Offene Porosität
PVC	Polyvinylchlorid
LZ–Oxi	Langzeit–Oxidationstest über 24 h
Ref	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse

α	Wärmeausdehnungskoeffizient
$\Delta_f G^\circ$	freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R G$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R G^\circ$	freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
Δl	Längenänderung
Δm	Masseverlust
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie
ΔT	Temperaturdifferenz
ΔV	Volumenänderung
η	Viskosität
ρ_{Roh}	Rohdichte
σ	Biegefestigkeit
σ_l	Flüssigkeitsoberfläche
σ_s	Festkörperoberflächenspannung
γ_{sl}	Grenzflächenspannung flüssig/fest
Θ	Eingeschlossene Randwinkel

a, b	Konstanten in Kawakita–Gleichung
b, h	Breite, Höhe einer Stabprobe für KBF in mm
C	Konstante in Heckel
d_{50}	Mittlerer Porendurchmesser
dL_{max}	Maximale Dehnung
f_{KR}	Rauigkeitsfaktor
F_{max}	Bruchlast in N
K	Gleichgewichtskonstante
l	Länge nach Dehnung
l_0	Ausgangslänge
L_S	Stützweite (Entfernung der Auflageschneiden) in mm
m	Weibullmodul
P	Porosität
P_0	Anfangsporosität
p	Druck
p_{max}	Angelegter Maximaldruck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
p_{CO}	Kohlenmonoxid–Partialdruck
R	universelle Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitsmaß (bei linearem Fit)
$S_{l/s}$	Spreitungskoeffizient
T	Temperatur
$T(dL_{max})$	Temperatur bei maximaler Dehnung
$T_{0,05}$	Temperatur bei 0,05 % Deformation
$T_{0,10}$	Temperatur bei 0,10 % Deformation
0 TS, 1 TS, 5 TS	kein, einer oder fünf Thermoschocks
V_{rel}	Relatives Volumen
V_0	Ausgangsvolumen

1. Einleitung

Seit der industriellen Revolution im 19. Jahrhundert ist Stahl zu einem Erkennungszeichen für wirtschaftlichen und technischen Fortschritt geworden. Die Verwendung von Stahl hat aufgrund der stetigen Entwicklung in den letzten Jahrzehnten immer mehr zugenommen und dehnt sich fortwährend auf ein breites Einsatzfeld aus. Dabei spielen eine höhere Qualität und ökonomische Aspekte eine zunehmende Rolle bei der Stahlherstellung.

Die stetige Entwicklung von Feuerfestmaterialien ist eine Grundvoraussetzung, ohne welche die derzeitige Stahlproduktion nicht auf diesem sicherheitstechnischen und qualitativem Level denkbar wäre. Nach dem Stand der Technik werden vor allem kohlenstoffgebundene Materialien aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften, wie hohe Korrosions- bzw. Erosionsbeständigkeit oder hoher Thermoschockbeständigkeit eingesetzt, denn diese Materialien müssen während der Stahlproduktion hohen sicherheits- und qualitätsrelevanten Ansprüchen genügen. Die feuerfesten Materialien werden dabei nicht nur als Auskleidungsmaterialien verwendet, sondern finden auch zunehmend Anwendung als Regelorgane für den kontinuierlichen Stahlstrangguss. Die Funktionalbauteile bestehen nach dem Stand der Technik vor allem aus harzgebundenen Materialien auf Basis von Aluminiumoxid–Grafit–Materialien. Als Herausforderung bei dem Einsatz von kohlenstoffhaltigen Materialien ist die Vermeidung des Ausbrandes des enthaltenen Kohlenstoffes in oxidierender Atmosphäre zu sehen, da dies zu einem vorzeitigen Bauteilversagen führen kann. Nach dem Stand der Technik werden Funktionalbauteile daher extern glasiert und/oder enthalten Antioxidantien, welche die Entkohlung durch das Eindringen von Sauerstoff in das Bauteil hemmen. Aus neueren Forschungsvorhaben sind Aluminiumoxid–Grafit–Materialien bekannt [Roun11], welche ein selbstglasierendes bzw. selbstheilendes Verhalten zeigen. Dadurch ist eine Verkürzung des Herstellungsprozesses möglich, was mit einer höheren Energieeffizienz und verringerten Rohstoffkosten verbunden ist.

In den heutigen Materialentwicklungen wird ein vertretbarer Kompromiss zwischen einer ausreichenden Funktionalität und geringen Produktionskosten angestrebt, denn feuerfeste Materialien sind häufig Einmal–Produkte und sollen in der Herstellung mit einem geringen finanziellen Aufwand verbunden sein. Eine große Herausforderung ist in dem zunehmenden ökologischen Bewusstsein bei der Herstellung zu sehen. Mit den Materialien sollen möglichst wenig umweltschädliche Emissionen sowohl während der Produktion, als auch im Einsatz verbunden sein. Aus diesem Grund erfahren feuerfeste Materialien hinsichtlich der Rohstoffbasis und des Herstellungsprozesses eine stetige und teilweise rasante Weiterentwicklung.

Die vorliegende Arbeit leistet einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung kohlenstoffhaltiger Funktionalbauteile und ist in drei grundlegende Teilbereiche gegliedert.

Im ersten Teil der Arbeit wird auf Grundlage der wissenschaftlichen Arbeit von Rongos [Roun17] die kalt–isostatische Pressroute als Urformgebung für kohlenstoffhaltige Funktionalbauteile mit selbstglasierenden Eigenschaften vorgestellt. Mit der kalt–isostatischen Pressroute wird die Herstellung von hochverdichteten Bauteilen angestrebt, welche großvolumig und komplex geformt sind. Die Übertragbarkeit der Funktionalität des selbstglasierenden Verhaltens soll ebenfalls im Fokus der Untersuchungen stehen, da die Einführung dieser Materialien in den industriellen Einsatz angestrebt wird. Auf Grundlage von Untersuchungen nach Rongos [Roun11], [Roun17] werden die Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen, uniaxial gepressten Materialien auf die kalt–isostatische Pressroute übertragen. Zur Herstellung von kalt–isostatischen Bauteilen wird eine Anpassung des

Grafit- und Bindergehaltes notwendig. Bei der Übertragung auf die kalt-isostatische Pressroute wird die Ermittlung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften eine wesentliche Rolle spielen. Die Beurteilung der Selbstglasurbildung wird anhand des Ausbrandverhaltens während des oxidativen Brandes beurteilt. Aufgrund der Komplexität wird zur Vorbereitung der Versuchsserie die statistische Versuchsplanung eingesetzt, was die Auswertung der umfangreichen Thematik vereinfachen soll.

Im zweiten Teil der Arbeit steht die Charakterisierung der kalt-isostatisch gepressten, harzgebundenen $Al_2O_3 - C$ -Materialien im Vordergrund. Die Charakterisierung der Bauteile stellt eine Grundlage für das Verständnis über das Verhalten der Materialien bei einem industriellen Einsatz dar.

Zunächst ist von Interesse, wie sich verschiedene Verkokungstemperaturen auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der kalt-isostatisch gepressten Bauteile auswirken. Darüber hinaus spielt der Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Selbstglasurbildung eine entscheidende Rolle, da nicht bekannt ist, ob die bisher verwendete Verkokungstemperatur von $1400\text{ }^\circ\text{C}$ notwendig ist. Ziel ist die gleichmäßige Ausbildung der Selbstglasur über die Bauteiloberfläche, um den Oxidationsschutz über das gesamte Bauteil zu garantieren. Zur Unterstützung der Ergebnisse werden zur Auswertung thermodynamische Betrachtungen herangezogen, um einen theoretischen Ansatz zum Mechanismus des Additiveinsatzes und der Selbstglasurbildung zu erarbeiten. Dazu erfolgen thermodynamische Berechnungen auf Grundlage von tabellierten Standardwerten bei verschiedenen Temperaturen.

Im nächsten Schritt steht die Selbstglasurbildung im Fokus der Untersuchungen. Die Oxidationsbeständigkeit der Funktionalbauteile während des Einsatzes ist überaus wichtig, da die Materialien qualitative und sicherheitstechnische Aspekte gewährleisten müssen. Durch die Verwendung von Additiven, die zur Ausbildung einer Selbstglasur notwendig sind, wird während eines oxidativen Brandes eine Schutzschicht auf dem Bauteil generiert. Diese hemmt das Eindringen von Sauerstoff und ein vorzeitiges Bauteilversagen kann verhindert werden. Der Vorteil der Ausbildung einer Selbstglasur ist in der Verkürzung des Herstellungsprozesses zu sehen, da der Glasier- und anschließende Trocknungsschritt entfällt. Es werden demnach sowohl Energie-, als auch Materialkosten gesenkt. Zunächst erfolgt in Anlehnung an Rounkos [Roun17] die Beschreibung des Mechanismus der Selbstglasurbildung auf Grundlage von gezielt durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen anhand des Additives Borax bzw. der verkokten Produkte. Im Fokus dieser Untersuchungen steht vor allem der Temperaturbereich, in welchem die Selbstglasur während des oxidativen Brandes entsteht, da der Beginn nach dem Stand der Literatur für kalt-isostatisch gepresste Funktionalbauteile bisher nicht quantifiziert wurde.

Weiterhin werden die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von bereits selbstglasierten Proben den verkokten Proben gegenübergestellt. Für den Einsatz unter industriellen Bedingungen spielt neben den physikalischen/mechanischen Eigenschaften die Oxidationsbeständigkeit eine entscheidende Rolle. Daher erfolgt durch thermogravimetrische Untersuchungen die Bestimmung der Kurz- (5 Stunden) und Langzeitbeständigkeit (24 Stunden) gegenüber dem Angriff durch Sauerstoff. Weiterhin ist das Verhalten gegenüber Druckerweichung interessant, da diese Materialien im Einsatz eine geringe Verformung zeigen sollten, um die Funktionalität über den Gießprozess zu gewährleisten.

Zusätzlich rückt die Beständigkeit gegenüber Thermoschocks in den Fokus der Untersuchungen, da eine Rissbildung oder ein Abplatzen während des industriellen Einsatzes unerwünscht ist. Innerhalb der Versuchsserie werden sowohl einmalige, als auch mehrfache Thermoschockzyklen geführt und anschließend wird die Restfestigkeit zur Quantifizierung der Thermoschockbeständigkeit bestimmt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der Fokus auf die Korrosions-/Erosionsbeständigkeit der Materialien gegenüber flüssigen Stahl gelegt, da dies möglicherweise eine Einführung der Produkte in den industriellen Einsatz limitiert. Zunächst wird anhand unterschiedlicher Oberflächenbe-

schaffenheiten das Benetzungsverhalten auf Basis der Sessile Drop-Methode untersucht. Diese Untersuchung bildet die Grundlage für die nachfolgenden dynamischen Fingertests und die Tauchversuche unter industrienahen Bedingungen. Das Ziel ist einerseits die Ermittlung der Korrosions-/Erosionsbeständigkeit gegenüber flüssigen Stahl. Andererseits rückt die Thermoschockbeständigkeit in den Vordergrund, da während eines industriellen Einsatzes ein Thermoschock von 1700 °C stattfindet.

Nachfolgend werden Weiterentwicklungen des bisher verwendeten Pressprozesses als Urformgebung den zweiten Teil der Arbeit abschließen, nachdem vorrangig die Bestimmung der Materialeigenschaften Gegenstand der Untersuchungen war. Auf Grundlage von Pulsationen während des Druckaufbaues oder über die Haltezeit wird eine effektivere Verdichtung angestrebt, um den Pressprozess und die Endeneigenschaften der Bauteile zu optimieren. Zur Beurteilung der Effektivität der Verdichtung erfolgt über die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, wie offene Porosität, Rohdichte und Porengrößenverteilung. Im weiteren Verlauf werden Aussagen über den Einfluss der entwickelten Pressregime auf die Verteilung von Gefügefehlern getroffen werden. Dazu erfolgt die Ermittlung des Weibull-Moduls ausgehend von Festigkeitsuntersuchungen anhand unterschiedlich gepresster Bauteile. Abschließend wird der Effekt der unterschiedlichen Pressrouten auf die Selbstglasurbildung bestimmt und beurteilt.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich aufgrund des wachsenden ökologischen und ökonomischen Bewusstseins mit dem Ersatz der üblichen Harzbindung durch ein alternatives Bindersystem. Während der gesamten Entwicklung wird das Hauptaugenmerk auf die Handhabung und letztendlich den Eigenschaften der Bauteile gelegt. Die neuen Materialien werden über den Entwicklungsprozess hinweg im ständigen Vergleich zu den bekannten harzgebundenen Materialien stehen.

Zunächst war es generell notwendig, eine geeignete Kombination aus einem modifiziertem Steinkohlenteerpech (CARBORES® P) und einem Flüssigbinder zur Granulation zu finden. Als zielführend erwies sich eine Kombination aus CARBORES® P und Fructosesirup, mit welcher alle weiterführenden Untersuchungen erfolgten. Mit Hilfe von Voruntersuchungen wurde der Rohstoffeinsatz und der Herstellungsprozess optimiert, da so sowohl eine Minimierung der Rohstoff-, als auch der Energiekosten angestrebt wird.

Nach der Anpassung der Herstellung und des Rohstoffeinsatzes erfolgt die Charakterisierung der neu entwickelten Materialien analog den harzgebundenen Materialien. Dabei stehen neben den physikalischen/mechanischen Eigenschaften das Selbstglasurverhalten im Mittelpunkt der Untersuchung. Die Beurteilung der Korrosions- und Thermoschockbeständigkeit erfolgt anschließend anhand dynamischer Fingertests und Tauchversuchen unter industrienahen Bedingungen.

Abschließend erfolgen weiterführende Untersuchungen mit alternativen, zuckerhaltigen Flüssigbindern. Die Beurteilung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften steht dabei genauso im Fokus, wie das Selbstglasurverhalten und die Handhabung bei der Herstellung.

2. Stand der Technik

2.1. Kalt–isostatisches Pressen

2.1.1. Allgemeine Betrachtungen

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Formgebung der feuerfesten Produkte über das kalt–isostatische Pressen. Dieses Verfahren ist für großvolumige Bauteile Stand der Technik und wird in dieser Arbeit weiterentwickelt. Daher werden im folgenden Abschnitt einige Grundlagen zu diesem Themengebiet erläutert.

Sind Bauteile mit hohen Volumina, großem Höhe–Länge–Verhältnis und komplexer Geometrie gewünscht, ist das isostatische Pressen die Formgebungsmethode der Wahl. Aufgrund eines allseitig aufgebracht Druckes, kann selbst in großvolumigen und/oder komplexen Bauteilen eine gleichmäßige Druckverteilung erreicht werden. Gegenüber dem uniaxialen Pressen erfährt die Masse beim isostatischen Pressen eine geringe lineare Verschiebung. Dadurch wird die Reibungsarbeit verringert und eine gleichmäßigere Packungsdichte, sowie ein texturfrees Gefüge im Vergleich zum uniaxialen Pressen erreicht [HüKS89] [Krau86]. Technisch wird dies umgesetzt, indem das zu pressende Gut in eine elastische Form gefüllt und anschließend mit Hilfe eines Mediums verpresst wird. Dadurch erfolgt die Druckaufbringung nahezu verlustfrei [Raha07]. Aufgrund der hohen Verdichtung kommt es beim Trocknungs– und Brennprozess zu einer geringeren Schwindung als bei uniaxial gepressten Formkörper, so dass mit isostatisch gepressten Erzeugnissen eine hohe Maßhaltigkeit garantiert werden kann. Ein weiterer Vorteil ist in der Verarbeitung von Massen zu sehen, welche nur einen geringen oder keinen Anteil bildsamer Eigenschaften aufweisen. Es können demnach Erzeugnisse aus Metallpulver ebenfalls über die isostatische Pressroute hergestellt werden [Krau86] [KoNi91].

Nach US 1.081.718 [Madd13] wurde im Jahr 1913 von H. D. Madden ein Patent angemeldet, welches den Herstellungsprozess von Formkörpern aus feinen Wolfram– und Molybdänpulvern beschreibt. So war es möglich, riss– und texturfreie Drahtwendel von Glühlampen herzustellen. Der nächste große technische Durchbruch ist in der Patentanmeldung von B. A. Jeffery zu sehen. In US 1.863854 [Jeff32] wurde eine Anlage patentiert, mit welcher Kugeln, Zündkerzen– und Kappenisolatoren realisiert werden konnten. Ein Hauptanwendungsgebiet des kalt–isostatischen Pressens ist seit den 1960er Jahren die Herstellung von Zündkerzenisolatoren .

Im Laufe der Zeit haben sich zwei grundlegende Verfahren entwickelt, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

Nassmatrizenverfahren Beim Nassmatrizenverfahren kann die Form aus dem Pressbehälter entfernt und auf diese Weise extern befüllt werden. Dieses Verfahren wird vor allem zur Herstellung großvolumiger Bauteile mit komplexer Form, wie z. B. Langstabilisatoren, feuerfeste Spezialerzeugnisse und Verschluss– und Ausgussmaterialien für Stahlpfannen hergestellt [HüKS89] genutzt.

Trockenmatrizenverfahren Das Entfernen der elastischen Pressform aus dem Druckbehälter ist in diesem Fall nicht möglich. Die Füllung erfolgt daher direkt an der Presse. Da das Formenwechseln bei diesem Verfahren nicht ohne weiteres erfolgen kann, werden mit diesem Verfahren Kleinteile wie Grundkörper für Zündkerzen oder Mahlkugeln hergestellt. Das Verfahren ist sehr gut automatisierbar und die Taktzeiten kurz. Aufgrund der Befestigung der Pressform ist keine rein isostatische Verpressung möglich. Dies hat aber wegen der Größe des Bauteiles keinen wesentlichen

Einfluss auf die Qualität des Bauteiles [HüKS89] [KoNi91].

Eigenschaften, wie Rohdichte oder Festigkeit des Presslings werden beim isostatischen Pressen maßgeblich vom Enddruck bestimmt, da dieser sowohl die Porengeometrie, als auch die Porenverteilung beeinflusst. Im Allgemeinen gilt: je höher der Enddruck, desto geringer die Rohdichte und desto höher die Festigkeit. Zusätzlich beeinflusst der Feuchtegehalt und Zusätze (Gleitmittel) die Eigenschaften des Presslings.

2.1.2. Einflussparameter auf den Presserfolg

Der Presserfolg wird von zahlreichen unterschiedlichen Faktoren bestimmt, was im Folgenden erläutert werden soll:

1. Stoffliche Eigenschaften des Pressgutes (Feuchtegehalt, Korngrößenverteilung, Fließfähigkeit, Granulatfestigkeit)
2. Pressform (Material, Härte)
3. Pressparameter (Maximaldruck, Haltezeit, Pulsation, Entlastungsgeschwindigkeit)

Stoffliche Eigenschaften des Pressgutes Der **Feuchtegehalt** beträgt vorzugsweise 3–4 Ma.-%. Bei zu geringer Feuchtezugabe wird das Pressgut zu trocken, die feinen Partikel werden nicht gebunden und die zu pressende Masse ist insgesamt inhomogen. Bei der Befüllung der Pressform mit derartigen Massen kann eine Entmischungsneigung beobachtet werden. Es wird durch den ungebundenen Feinanteil vermehrt Luft eingeschlossen. Die Luft wird beim Pressvorgang mitverdichtet und führt dann bei Druckentlastung zur Zerstörung des Bauteiles durch Lagenrisse. Andererseits darf das Pressgut keine zu hohe Feuchte aufweisen, da dann das Entweichen der Luft während der Dekompression dadurch vermindert möglich ist und es ebenfalls zur Rissbildung kommen kann [Melz83].

Eine breite **Korngrößenverteilung** verbessert die Verdichtung und durch angepasste Korngrößen kann eine homogene Dichteverteilung erzielt werden. Die Korngrößenverteilung beeinflusst darüber hinaus die Fließeigenschaften beim Befüllen der Pressform [Andr30] [Raha07].

Die Herstellung eines **fließfähigen Pressgutes** vor der Pressformgebung ist bei der Prozessführung häufig eine primäres Ziel. Es werden sowohl die Effizienz bei der Formbefüllung, als auch reproduzierbare Eigenschaften des Grünkörpers garantiert. Des Weiteren wird das Pressen mit höheren Pressraten möglich. Auf Grund der schlechten Fließeigenschaften von Pulvern und um ein staubfreies und entmischungsarmes Befüllen zu gewährleisten, wird das zu pressende Material üblicherweise in einem weiteren Verfahrensschritt granuliert. Voraussetzung ist eine homogene Trockenmischung, was jedoch ein effektiver Mischprozess mit sich bringt. Auf diese Weise kann über das Granulieren und das Verpressen dieser Granulate eine homogene Kornverteilung im Pressling erreicht werden. Die Herstellung von Granalien kann über verschiedene verfahrenstechnische Methoden erfolgen: Bei der mechanischen Granulierung handelt es sich vorzugsweise um eine sogenannte Aufbaugranulation. Dabei wird das zu granulierende Gut auf einem schräg gestellten Teller mit Feuchtigkeit besprüht. Die Granalien bilden sich dann aus Agglomeraten während der Drehbewegung des Tellers. Häufig erfolgt das Granulieren nicht auf einem externen Granulierteller, sondern direkt nach der Homogenisierung des trockenen Gutes in dem Mischer selbst (z.B. in einem Eirich Intensivmischer). Eine weitere Möglichkeit zur Granulierung besteht in der Sprühgranulierung im Sprühturm (thermische Granulierung). Dabei erfolgt die Trocknung der Suspensionströpfchen in einem heißen Gasstrom. Dieses Verfahren wird vor allem mit feinkörnigen Keramiksuspension für die Sanitär- bzw. Porzellanindustrie realisiert. Bei der Granulierung werden vorzugsweise sphärische Partikel mit glatten Oberflächen und Größen zwischen 50 und 200 µm erhalten, was das Fließverhalten weiterhin begünstigt [Raha07] [Melz83].

Der Einflussfaktor **Granulatfestigkeit** kann über die Art und Menge des Binders sowie die Partikelverteilung gesteuert werden. Interessant wird dies vor allem in der Pressphase, in welcher die Verdichtung über die Deformation und Zerstörung der Partikel erfolgt (siehe Kapitel 2.1.3). Sind die Materialien zu hart, erfolgt keine Deformation oder Zerstörung, was in der Folge zu einem inhomogenen Gefüge führt. Bei zu weichen Granulaten kann keine Umordnung bei geringen Drücken erfolgen, es kommt zu Packungsfehlern und somit zu Dichtegradienten innerhalb des Presslings.

Pressform Der Erfolg des kalt-isostatischen Pressens wird auch von der verwendeten Pressform bestimmt, denn sie muss hohe Anforderungen erfüllen:

- Hohe, gleichmäßige Dehnarbeit
- Hohe Zerreißfestigkeit
- Geringe Shore-Härte (Shore A)
- Verträglichkeit mit Druckmedium
- Keine Neigung zum Kleben am Pressling

Das verwendete Elastomer, welches diese Anforderungen erfüllt und eine vollständige Druckübertragung garantieren soll, kann sowohl aus künstlichen, als auch aus natürlichen Elastomeren bestehen. Vorzugsweise finden Latex, Buna-Kautschuk, Silikonkautschuk oder Weich-PVC Anwendung [Melz83].

Bei der Herstellung der Pressform spielt die **Härte** des Elastomeres eine entscheidende Rolle. Die Kennzahl wird als Shore-Härte bezeichnet, welche allerdings keine klassische Werkstoffhrte darstellt. Vielmehr ist sie ein Begriff für die Elastizität des Materials (Gummi, Kautschuk oder Elastomer).

Pressparameter Nach [Melz83] übt die Geschwindigkeit des **Druckaufbaus** keinen wesentlichen Einfluss auf den Presserfolg und somit auf die Eigenschaften des Presslings aus.

Die richtige Wahl der **Haltezeit** kann die Rohdichte und die Festigkeit des Presslings erhöhen. Im Allgemeinen ist die Eigenschaftssteigerung abhängig vom Maximaldruck und der Dauer der Haltezeit am Maximaldruck. ber die Haltezeit erfolgt quasi ein Druckgewinn, da über die Haltezeit die Höhe des Maximaldruckes kompensiert werden kann. Laut [Melz83] ist eine Zunahme der Festigkeit/Rohdichte bis zu einer Haltezeit von 120 s zu verzeichnen. Eine Verlängerung der Haltezeit hat kaum einen Einfluss auf die Verdichtung und Homogenität des Presslings. Interessant wird dies vor allem für Massen mit plastischem Anteil, da die Umordnung und damit Verdichtung bei niedrigen Drücken effektiver ist. Bei Massen geringer Feuchte wird das Druckhalten besonders bei hohen Drücken effektiv, wohingegen bei Massen hoher Feuchte selbst eine Druckerhöhung keine Steigerung der Dichte/Festigkeit erreicht.

Die Regelung der **Entlastungsphase** ist der entscheidende Schritt während des Pressvorganges, denn es können in dieser Phase zwei wesentliche Problematiken auftreten: (I) Lagenrissebildung durch Dekompression der eingeschlossenen Luft und (II) elastische Rckdehnungseffekte.

(I) Lagenrisse: Beim Druckaufbau wird das vorhandene Luftvolumen mit verdichtet, da es aus der geschlossenen Form nicht mehr entweichen kann. Es stellt sich ein bestimmter Luftdruck in den Poren ein. Wird das System dekomprimiert, will die Luft aus den Poren aufgrund des Druckunterschiedes ausströmen. berschreitet dabei der Porenluftdruck die Festigkeit, kommt es zur Rissbildung. ber die Entlastungsrate lässt sich dies allerdings steuern. Ziel sollte es aber von vornherein sein, den Porenluftdruck zu vermindern. Dies kann über die Einstellung von Schütt-/Rtteldichten, des Feuchtegehaltes der Massen, sowie über das Evakuieren vor dem Verpressen realisiert werden [HKS89] [Melz83].

(II) Elastische Rückdehnung: Eine weiterer Grund, dass ein Pressling möglicherweise nicht rissfrei entformt werden kann, könnte auch eine Folge der sogenannten elastischen Rückdehnung sein. Je nach Eigenschaften des Granulates wird dieses bei Druckerhöhung elastisch komprimiert. Während der Dekompressionsphase und auch darüber hinaus erfolgt die Freisetzung der elastischen Energie, was zu Rissbildung führen kann. Dies kann vor allem bei bildsamen Massen noch bis zu 48 Stunden nach Entformung eintreten. Das Ausmaß der Rückdehnung ist vom Maximaldruck, Pressrate und der Pressmasse (Pulver, Organik) abhängig [Raha07]. Es gilt dabei, dass die Rückdehnung umso geringer ist, desto höher der Enddruck ist. Weiterhin ist die Rückdehnung bei höheren Korngrößen des Granulates höher [HüKS89]. Auch über die Feuchte des Pressgutes kann die Rückdehnung beeinflusst werden. Vor allem bei Feuchten unter 1,5 % wird die Rückdehnung höher bei kleinen Feuchten [Krau86].

Die bisherigen Betrachtungen implizieren, dass der Pressling unter Druck ein geringeres Volumen aufweist, als im entspannten/entformten Zustand. Die elastische Rückdehnung bringt demnach einen wesentlichen Vorteil mit sich: Aufgrund der auftretenden Scherspannungen zwischen Form und Pressling wird das Ablösen und Entformen erleichtert.

2.1.3. Verdichtungsphasen und mathematische Beschreibung der Verdichtung

Die Verdichtung von Granulaten erfolgt durch unterschiedliche Prozesse und kann laut [Melz83] in drei Bereiche eingeteilt werden:

Bereich I: bis ca. 20 MPa In diesem Bereich erfolgt die effektivste Verdichtung. Ausgehend von einer Schütt- bzw. Rütteldichte von 25–40 % der theoretischen Dichte können in dieser Phase 40–60 % der theoretische Dichte erzielt werden. Der Hauptgrund für die hohe Verdichtung sind Umordnungs- und Gleitprozesse der Granalien. Darüber hinaus kann es zu einer beginnenden Deformation und Zerstörung der Granalien kommen. Durch alle Prozesse wird ein höherer Ordnungszustand erreicht. Dazu lagern sich idealerweise kugelige Granulate zu hexagonal und kubisch dichten Kugelpackungen um. Bis zu 4 MPa findet dabei kaum eine Veränderung der Form und Größe statt. Ab 4 bis 20 MPa kommt es dann zu der hohen Verdichtung.

Bereich II: 20–200 MPa Der Zuwachs der Dichte findet in dieser Etappe nur noch geringfügig statt. Eine Dichtesteigerung wird dabei durch einen zunehmenden Anteil an zerbrechenden Granalien erreicht. Die Bruchstücke wiederum füllen die Hohlräume zwischen größeren Partikeln aus und erhöhen die Dichte weiterhin. Es wird dabei ein homogenes Gefüge erreicht, da die ursprüngliche Granalienform größtenteils zerstört wird. Es lässt sich sagen, dass das Gefüge aus einer aus Bruchstücken aufgebauten Matrix mit eingelagerten Einzelgranalien besteht [Melz83]. Im Druckbereich zwischen 150 und 200 MPa kann der Druck–Dichte–Verlauf als näherungsweise linear angesehen werden und bis 200 MPa werden 50–75 % der theoretischen Dichte erreicht.

Bereich III: > 200 MPa Bei noch höheren Enddrücken findet keine wesentliche Verdichtung mehr statt. Die Dichte des Presslings nähert sich einem Wert unterhalb der theoretischen Dichte an. Der sehr geringe Dichtezuwachs wird nur durch Brechen der Körnung oder plastisches Kristallfließen erreicht [Krau86].

Eine exakte mathematische Beschreibung des Verdichtungsprozess ist schwierig, da eine Vielzahl von Einflussfaktoren existieren. Die meist genutzten Gleichungen sind die Heckel- und die Kawakita-Gleichung. Diese sollen daher der Vollständigkeit halber im Folgenden kurz erläutert werden.

Heckel Diese Art von Gleichung wurde das erste Mal von Shapiro im Jahr 1944 [Shap44] und unabhängig von Konopicky im Jahr 1948 [Kono48] vorgeschlagen. Heckel [Heck61] entwickelte sie

im Jahr 1961 für das uniaxiale Verpressen von Metallpulvern weiter und gab ihr seinen Namen. Die Gleichung soll den Bereich oberhalb von 100 MPa abdecken. Die Betrachtungen beziehen die Reduktion der Porosität durch den angelegten Maximaldruck ein und es wird davon ausgegangen, dass die Änderung der Porosität einer Reaktion erster Ordnung folgt (2.1). Dabei gilt (mit: P : Porosität des Presslings, p_{max} : angelegter Maximaldruck, C : Konstanten, nach [Denn02]):

$$-\frac{dP}{dp_{max}} = KP \quad (2.1)$$

Integriert man dies und setzt P mit P_0 (Anfangsporosität) bzw. p_{max} mit 0 gleich, ergibt sich:

$$\ln \frac{1}{P} = \ln \frac{1}{P_0} + Cp_{max} \quad (2.2)$$

James [Jame77] entwickelte die Beziehung weiter und dehnte seine Untersuchungen auf das isostatische Verpressen von Metallpulvern aus und stellte fest, dass sich bei seinen Korrelationen der Anstieg mit höheren Pressdrücken verändert.

Roberts und Rowe [RoRo87] fanden Zusammenhänge der Fließgrenze und ihren gemessenen Härten bzw. Werten des E-Moduls für ein breitere Palette von Materialien, wie Metalle, anorganische Salze und Plaste. Modellstudien von Fischmeister und Arzt [FiAr83], sowie Untersuchungen von Helle et.al. [HeEA85] ergaben eine einfache Gleichung, welche die relative Dichte einbezieht.

Bei all diesen Studien wird jedoch ein Problem immer deutlicher: Bei geringen Drücken knapp oberhalb von 0 MPa kann zwischen Porositätsänderung und angelegtem Druck kein linearer Zusammenhang beobachtet werden und dies macht die mathematische Beschreibung schwierig. Es wird davon ausgegangen, dass mehrere Faktoren dafür verantwortlich sein können: (I) Packung der Partikel aufgrund von Gleiten und Umordnung, (II) Verdichtung aufgrund Sprödbbruch gefolgt von plastischer Deformation, (III) Zerstörung von Agglomeraten aus feinen Primärpartikeln (schwächer als Primärpartikel selbst) und (IV) Heckel-Gleichung aufgrund der Komplexität unkorrekt (benötigt Anpassungen) ([Denn02]).

Kawakita Diese Gleichung wurde vor allem durch japanische Forscher um Kawakita seit den 1960er Jahren vorangetrieben [KaLü71]. Eine lineare Korrelation zwischen relativer Volumenänderung, ΔV und angelegtem Druck, p beschreibt Gleichung 2.3 mathematisch wie folgt:

$$\frac{p}{\Delta V} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{a} \quad (2.3)$$

Wobei sich das relative Volumen V_{rel} aus $V_{rel} = \frac{V_0 - V_P}{V_0}$ mit dem Presslingsvolumen, V_P und des Ausgangsvolumen des Pressgutes, V_0 ergibt. a und b sind Konstanten. a kann als Anfangsporosität P_0 gesehen werden, wobei die hergeleiteten Werte, aufgrund der Nichtlinearität des Plots, oft nur schlecht mit gemessenen Werten übereinstimmen. Die Konstante b hat die Dimension einer reziproken Spannung, aber im Allgemeinen konnte keine gute Korrelation zwischen diesen Werten und des mechanischen Verhaltens festgestellt werden.

Diese Gleichung war vorwiegend zur Beschreibung von feinen, pharmazeutischen Pulvern entwickelt worden und deckt demnach eher den Bereich geringer Drücke und hoher Porosität ab. Oftmals wird sie zur Beschreibung des Verdichtens durch Klopfen oder Vibrieren genutzt, da hier nur verdichtete Systeme mit hoher Porosität erzeugt werden können [Denn02]. Bei Adams et. al. [AdMS94] werden Ergebnisse vorgestellt, welche durch das uniaxiale Pressen schwacher, poröser Granulate aus Sand gewonnen wurden. Diese Granulate zeigten ein plastisches Verformen, anstatt eines Bruches.

Allgemein lässt sich sagen, dass sich Heckel- und die Kawakita-Gleichung in ihrer Aussage und Form sehr ähneln. Dabei ist die Kawakita-Gleichung die speziellere Form der etwas allgemeineren Heckel-Gleichung und kann folglich aus dieser umgeformt werden.

2.1.4. Pulsierendes kalt–isostatische Pressen

Eine wesentliche Aufgabe in der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung von Pressprogrammen, welche u. a. einen pulsierenden Druckaufbau beinhalteten. Aus der Literatur, wie dies im Folgenden erläutert wird, ist bekannt, dass ein pulsierender Druckaufbau oder das Pulsieren am Maximaldruck die Verdichtung und Homogenität der Presslinge verbessern kann. Daher soll an dieser Stelle ein Überblick über die Vorteile und Grenzen dieser Besonderheit beim kalt–isostatischen Pressen erfolgen.

Wie aus Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 bekannt, soll der Pressling hochverdichtet sein und dabei über das Volumen des Körper homogen verteilte Dichteverhältnisse aufweisen. Derartige Presslinge zeigen dann in der Folge geringe Porositäten und gute mechanische Eigenschaften. Um dies noch effektiver zu erreichen, hatte die japanische Arbeitsgruppe um Matsuo [NJMK90] [KNYM94] [MiSM95] in den 1990er Jahren das pulsierende kalt–isostatische Pressverfahren entwickelt und untersucht. Nishimura et. al. [NJMK90] verwendete Al_2O_3 -Pulver für die Untersuchungen und variierte dabei sowohl die Pulsationszahl (zwischen 10 und 10000), als auch die Amplitude, indem von unterschiedlichen Anfangsdrücken (bias pressure) ausgegangen wurde. Auf diese Weise wurden unterschiedliche Maximaldrücke bis maximal 120 MPa angefahren. Es konnte beobachtet werden, dass mit einer höheren Zyklenzahl höhere Dichten erreicht werden konnten. Je höher die Amplitude, d. h. je geringer der Anfangsdruck ist, desto höher ist die Verdichtung. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass eine Erhöhung des Maximaldruckes eine höhere Verdichtung mit sich bringt.

Die japanische Arbeitsgruppe beschäftigten sich darüber hinaus mit dem Verpressen von Kohlenstoffpulvern. In [KNYM94] wurden Kohlenstoffpulver mit oder ohne Pechbindung verpresst. Ungebundene Pulver zeigten hohe Dichten bei höheren Maximaldrücken und Zyklenzahlen, wohingegen die Dichte der pechgebundenen Proben eher vom Maximaldruck bzw. vom Anfangsdruck abhängig war.

Anhand von sprühgetrockneten Al_2O_3 -Granalien untersuchte Michaeli [MAPM94] [MAZP⁺95] den Einfluss von Pulsationszyklen auf die Verdichtung. Er wählte unterschiedliche Zyklenzahlen, Maximaldrücke und Amplituden. Bei diesen Untersuchungen wurden ausgehend von 30, 60 oder 90 MPa Maximaldrücke von höchstens 150 MPa betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass vor allem die Erhöhung der Amplitude die Verdichtung effektiviert und eine homogene Dichteverteilung erreicht werden kann. Dies äußert sich wiederum in einer höheren Biegefestigkeit und erhöhtem Weibull-Modul. Michaeli erklärt die Beobachtungen anhand der effektiveren Zerstörung der Granalien. Mit Erhöhung der Amplitude werden die Granalien nicht nur gegeneinander verschoben, sondern – wie gewünscht – zerstört.

Wendorff et. al. [WRCY⁺97] stellt ein Verfahren vor, bei welchem reaktionsgebundenes Al_2O_3 über die pulsierende, kalt–isostatische Pressroute hergestellt wurde. Dabei wurde Al_2O_3 mit metallischem Aluminiumpulver vermengt und anschließend verpresst. Nach Wendorff [WRCY⁺97] wurde eine höhere Gründichte mit der Erhöhung der Zyklenzahl erreicht. Allerdings hatte dies keinen wesentlichen Einfluss auf die Grünfestigkeit. Die Festigkeit der gesinterten Proben erreichte bei 20 Zyklen einen Maximalwert von 687,5 MPa und verschlechterte sich bei Erhöhung auf 1000 Zyklen (563,6 MPa). Begründet wurde dies mit der Zerstörung der Mikrostruktur durch eine erhöhte Zyklenzahl. Weiterhin führte Wendorff aus, dass eine Aussage über die Bruchzähigkeit nur schwer getroffen werden könne, da die Untersuchungen hohe Standardabweichungen aufwiesen.

Häufig wird das kalt–isostatische Pressen – im Speziellen pulsierend – zur Herstellung von Bauteilen aus schwer verpressbarem Material genutzt. Dazu werden z. B. in [MiSM95] das Trockenpressen mit dem zyklischen, kalt–isostatischen Pressen kombiniert. Es wurden dabei Granalien aus Siliciumcarbid, SiC verpresst. Im Anschluss erfolgte die Bestimmung der Rohdichte und der Vickers Härte anhand grüner und gesinteter Proben. Die Tendenzen wurden bei beiden Zuständen deutlich: Je höher die Zyklenzahl ist, desto höher werden die Dichte und Härte. Innerhalb der Probe konnte allerdings ein Härte–/Dichtegradient von außen nach innen beobachtet werden. Dies bedeutet,

das die Homogenität durch das Zyklieren nicht verbessert werden konnte, trotz einer effektiven Granulatzerstörung mit höheren Zyklenzahlen.

Wie aus der beschriebenen Literatur hervorgeht, beschränken sich die bestehenden Untersuchungen größtenteils auf das Verpressen von Porzellangranulat. Es ist bisher nicht bekannt, wie sich das pulsierende kalt-isostatische Pressen auf das Verdichtungsverhalten und die Homogenität von kohlenstoffhaltigen Feuerfestmaterialien auswirkt.

Die Herstellung von großvolumigen Bauteilen, welche rissfrei entformt werden können, ist Ziel dieser Arbeit. Die Herausforderung ist die Entwicklung neuer Pressprogramme, welche das Pulsieren einbeziehen sollen, um den Pressprozess zu effektivieren bei gleichzeitigen Erhalt der Homogenität der Presslinge. Aus der erwähnten Literatur konnten Hinweise bezüglich der praktischen Umsetzung, wie Anzahl der Zyklen und Höhe der Amplitude gewonnen werden.

Zusammenfassung Um dieses Kapitel kurz zusammenzufassen, wird nun ein allgemeiner Überblick über Vor- und Nachteile des isostatischen Pressens gegeben.

Vorteile Die wichtigsten Vorteile sind in der **hohen Dichte** und die **homogenen Dichteverteilung** des Presslings zu sehen. Zudem können neben **großvolumigen**, auch **komplex geformte** Bauteile realisiert werden, welche im Ergebnis trotz ihrer Geometrie hochverdichtet und homogen sind. Aufgrund der hohen Verdichtung kommt es zu einer **geringen Trocken- und Brennschwindung**. Ein weiterer großer Vorteil sind die **geringen Kosten** für die Form, denn aus einer Musterform können günstig weitere Gummiformen hergestellt werden. Bei anderen Formgebungsverfahren ist es oft notwendig, Hilfsstoffe hinzuzufügen, welche das Formen erleichtern. Dies ist beim kalt-isostatischen Pressen nur im geringen Maße nötig, was den Prozess **ökonomischer** gestaltet [KoNi91].

Nachteile Als nachteilig ist die **Maßhaltigkeit** und das Erzeugen unscharfer Kanten zu bewerten, was der Prozess allerdings aufgrund der Pressformen mit sich bringt. Es wird daher oft notwendig, dass die gepressten Bauteile **nachbearbeitet** werden, um der Formhaltigkeit und Dichtigkeit (z. B. bei Stopfen oder Schieberplatten) Genüge zu tun. Diese Nachteile können jedoch durch die Auswahl der richtigen Gestaltung der Pressform kompensiert oder gar vermieden werden [HCAM00]. Aufgrund des höheren zeitlichen und energetischen Aufwandes ist die **Automatisierbarkeit limitiert** und die **Effektivität geringer**, als dies beim Trockenpressen der Fall ist.

2.2. Kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile

2.2.1. Einsatz in der Industrie

Im Bereich der Stahlindustrie ist der Einsatz von kohlenstoffgebundenen Werkstoffen Stand der Technik. Damit ist der größte Verbraucher von kohlenstoffgebundenen Werkstoffen die Stahlindustrie, denn jährlich werden 100 000 t isostatisch gepresste, hochverschleißfeste Schutz- und Regelorgane benötigt [Rout96] [Schu90]. In Abb. 2.1 ist eine schematische Darstellung einer Stahlstranggussanlage mit ihren entsprechenden Funktionalbauteilen gezeigt.

Schattenrohre dienen dem Schutz der Stahlschmelze vor Luftzutritt im Übergang von Stahlpfanne zu Verteilerpfanne. Monoblockstopfen und Schieberplatten regulieren den Stahlfluss in die Kokille. Der Schutz gegen Luftzutritt bei dem Abguss von Verteiler in die Kokille wird durch Eintauchausgüsse gewährleistet. Aus diesen Funktionen der kohlenstoffgebundenen Bauteile ergeben sich folgende Anforderungen an die Materialien (nach [Rout96] [TaPo94]).

- Feuerfestigkeit
- Geringe Wärmedehnung

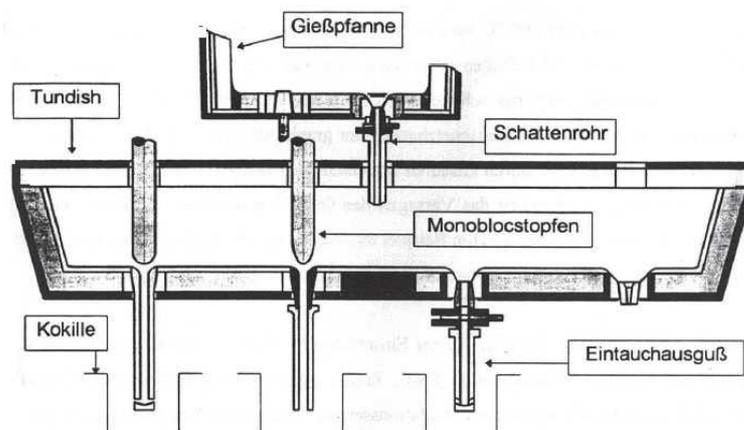


Abb. 2.1.: Stranggussanlage mit den jeweiligen Funktionalbauteilen (aus [Rout96]).

- Gute Wärmeleitung
- Hohe Thermoschockbeständigkeit
- Gute Korrosions- und Erosionsbeständigkeit (flüssiger Stahl)
- Geringe Benetzung durch Stahl- oder Schlackeschmelze

Kompositwerkstoffe erfüllen aufgrund der Eigenschaften der jeweiligen Komponenten diese Anforderung. Vor allem Al_2O_3-C Materialien finden im Stahlstranggussbereich Anwendung. $MgO-C$ und ZrO_2-C -Materialien werden ergänzend insbesondere beim Vergießen von aggressiven Stählen oder aufgrund der Verwendung von aggressiven Gießpulvern verwendet.

Al_2O_3-C -Werkstoffe werden aus hochwertigen Korundkörnungen und Naturgraphit hergestellt. Die Bindung erfolgt vorwiegend durch Peche oder Harze. Ein Hauptproblem stellt die Oxidationsempfindlichkeit des Kohlenstoffes dar. Der Binderkohlenstoff aus Harz beginnt dabei schon ab $300-400^\circ C$ auszubrennen, was zu einem vorzeitigen Bauteilversagen führen kann. Daher gilt es die Oxidation zu hemmen. Nach dem Stand der Technik werden zum Schutz entweder Antioxidantien verwendet oder eine externe Glasur aufgebracht [Rout96]. In dem folgenden Kapitel werden sowohl einige Eigenschaften der Ausgangsrohstoffe erläutert, als auch die Binderwahl für feuerfeste Produkte diskutiert. Anschließend folgen Erläuterungen zur Wirkungsweise von Antioxidantien und verschiedener Glasursysteme. Im Anhang A wird eine Auswahl an Eigenschaften der kohlenstoffgebundenen Werkstoffe nach dem bisherigen Stand der Technik zusammengestellt.

2.2.2. Grundmaterialien zur Herstellung

Aluminiumoxid Aluminium ist das dritthäufigste Element der Erdkruste und ist in nahezu allen Gesteinen enthalten. Bauxit ist der wichtigste Rohstoff zur Aluminiumoxidherstellung. Es ist ein Mineralienmischung aus Gibbsit, $\alpha - Al(OH)_3$, Diaspor, $\alpha - AlOOH$, Böhmit, $\gamma - AlOOH$ und Verunreinigungen auf Basis von Eisen, Silicium und Titan. Die Herstellung von Al_2O_3 erfolgt über den Bayerprozess: Über einen alkalischen Aufschluss wird Bauxit in einem Autoklaven (Drücke bis 4 MPa, Temperaturen bis $250^\circ C$ [SaSc07]) in Natriumaluminat umgewandelt. Die Verunreinigungen sind unlöslich und können als Rotschlamm abgetrennt werden. Das Natriumaluminat wird durch animpfen zu Aluminiumhydroxid kristallisiert und kann bei Temperaturen um $1000^\circ C$ zu Aluminiumoxid calciniert werden. Die stabilste Modifikation ist das $\alpha - Al_2O_3$, welches im trigonalen Kristallsystem in Form von Tafeln oder Rhomboedern kristallisiert [Schu90]. Dabei bilden die Sau-

erstoffionen eine hexagonal-dichteste Packung, deren Oktaederlücken zu $\frac{2}{3}$ mit Aluminiumionen besetzt sind [Koll09], wie dies in Abb. 2.2 dargestellt ist.

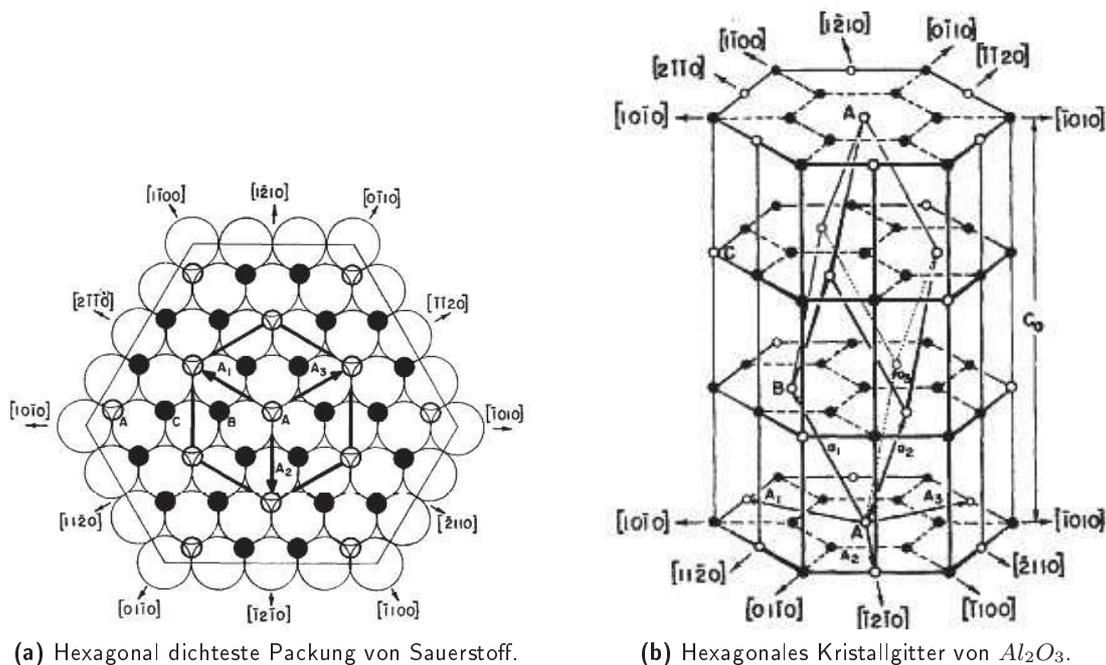


Abb. 2.2.: Struktur von $\alpha-Al_2O_3$ (aus [Kron57]).

Im Feuerfestbereich findet Al_2O_3 aufgrund seiner Eigenschaften eine breite Anwendung. Es ist sehr hart (18–20 GPa), wasser-, säure- und basenunlöslich und nicht hygroskopisch [RiJa15]. In Feuerfestanwendungen spielt die Korrosionsbeständigkeit eine große Rolle. Al_2O_3 zeigt eine hohe Beständigkeit gegenüber Metall- und Schlackenschmelzen, da es auch bei hohen Temperaturen sehr reaktionsträge ist. Die Wärme- und die elektrische Leitfähigkeit ist gering. Vor allem die Wärmeleitfähigkeit fällt schon bei niedrigen Temperaturen stark ab und durchläuft im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1300 °C ein Minimum. Die mechanischen Eigenschaften hängen stark von der Zusammensetzung und dem Werkstoffgefüge ab. Daher ist in Feuerfestmaterialien oft eine hohe Reinheit gefordert. Häufig werden synthetische Rohstoffe wie Sinter- (Tabular) oder Schmelzkorund (Edelkorund) eingesetzt. Die Herstellung von Sinterkorund erfolgt aus calcinierter Tonerde des Bayerprozesses in einem Drehrohrofen bei 1900 °C. Die entstehenden Kristalle zeigen tafelförmige Kristallite und weisen eine hohe Reinheit auf. Schmelzkorunde werden durch das Aufschmelzen unter Einsatz von Kohlenstoff hergestellt. Durch den Kohlenstoff werden Verunreinigungen (Eisenoxide, Titanoxid, Siliciumdioxid) reduziert und können dann entfernt werden. Der erschmolzene Block wird anschließend zu verschiedenen Körnungen aufgemahlen. Schmelzkorunde, vor allem Edelkorund, weisen sehr hohe Reinheiten von bis zu 99 % auf [Rout96] [Schu90].

In Tab. 2.1 sind abschließend einige Eigenschaften zusammengefasst (nach [Koll09], [SaSc07], [Schu90]). Wie bereits erwähnt, wird die Qualität im wesentlichen durch Reinheit und Porosität des Kornes bestimmt. Auch wenn die Eigenschaften im Vergleich zu Hochleistungskeramiken eher im mittleren Bereich liegen, sind das Kosten-/Leistungsverhältnis für Aluminiumoxid als Rohstoff für Feuerfestmaterialien sehr gut.

Primärkohlenstoff Das Element Kohlenstoff kommt in der Natur sowohl in amorpher (Ruße, Holzkohle, Kokse), als auch in kristalliner Form vor. Amorpher Kohlenstoff bezeichnet submikroskopisch kleine Graphitteilchen mit stark fehlgeordnetem Gitter. Die beiden wichtigsten kristallinen Modifikationen sind der kubische Diamant und Graphit. Es existieren weiterhin zwei weitere Mo-

Tab. 2.1.: Eigenschaften von Korund.

Eigenschaften	Eigenschaftswert
Dichte [g/cm^3]	3,93–4,02
Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	2045–2050
Härte [GPa]	18–20
Zugfestigkeit [MPa]	$7 \cdot 10^3$
E-Modul [GN/m^2]	410 (25 $^{\circ}\text{C}$)
Wärmedehnung [$1/\text{K}$]	$6 \cdot 10^{-6}$ (20 $^{\circ}\text{C}$) $9 \cdot 10^{-6}$ (1600 $^{\circ}\text{C}$)
Wärmeleitfähigkeit [$\text{W}/(\text{m K})$]	30 (25 $^{\circ}\text{C}$) 5 (1200 $^{\circ}\text{C}$)
elektrische Widerstand [Ωcm]	$10 \cdot 10^{15}$ (RT)

difikationen: Das kettenförmige Carben und Fullerene mit kugelförmiger Käfigstruktur [Rout96] [Koll09].

Aufgrund des Preises und der Eigenschaften hat der Naturgraphit die größte Bedeutung für die Feuerfestindustrie. Graphit weist eine Schichtstruktur auf. Sind die Kohlenstoffebenen in der Folge ABAB... angeordnet, spricht man von der hexagonalen Modifikation. Erfolgt die Stapelung mit ABCAB... ist die Struktur rhomboedrisch [Koll09] [Schu90]. Innerhalb der Schicht besitzt jedes C-Atom drei Nachbaratome. Die C-Atome sind sp^2 -hybridisiert und innerhalb der Ebene weisen die C-Atome σ -Bindungen auf. Das vierte Elektron befindet sich dann in p-Orbitalen senkrecht zur Ebene, wobei die p-Orbitale (p-p)- π -Bindungen eingehen (Abb. 2.3). Das vierte Elektron ist demnach frei beweglich [Koll09] [RiJa15].

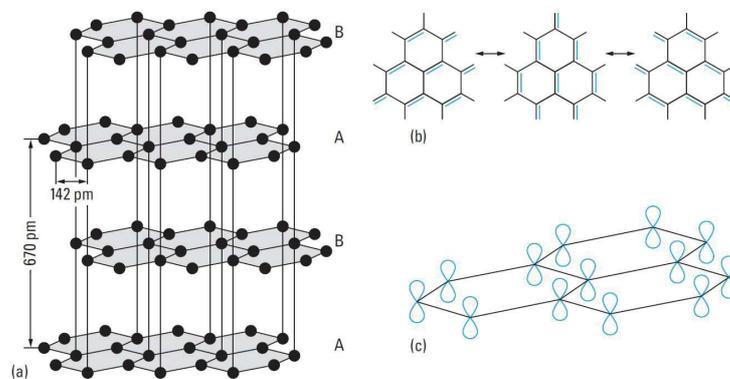


Abb. 2.3.: (a) Struktur von hexagonalem Graphit, (b) Mesomere Grenzstrukturen und (c) Darstellung der (p-p)- π -Bindung.

Aufgrund der Struktur zeigt der Graphit anisotrope Eigenschaften. Im Allgemeinen weist Graphit mit Temperatursteigerung konstante bzw. leicht steigende Festigkeit auf. Innerhalb der Schichtebene besitzt Graphit gute bis sehr gute elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitung und ist demnach sehr thermoschockbeständig [Schu90]. Außerdem erfolgt auch bei hohen Temperaturen nur eine geringe Wärmedehnung [Rout96]. Graphit hat keinen Schmelzpunkt und sublimiert ab 3600 $^{\circ}\text{C}$. Neben den genannten Eigenschaften weist Graphit eine für die Feuerfestindustrie sehr wichtige Eigenschaft auf: Er ist aufgrund der geringen Benetzbarkeit sehr korrosionsbeständig gegen Metall-, Salz- und Schlackeschmelzen. Neben den zahlreichen positiven Eigenschaften bringt der Kohlenstoff einen Hauptnachteil mit sich. Je nach Kristallinität und Partikelgröße besitzt Kohlenstoff eine hohe Affinität zu Sauerstoff und es beginnt bereits ab 600 $^{\circ}\text{C}$ der Ausbrand [Rout96]. Oberhalb 600 $^{\circ}\text{C}$ reagiert darüber hinaus Kohlenstoffdioxid nach dem Boudouard-Gleichgewicht mit Kohlenstoff

[Schu90] (Gleichung 2.4):



Für feuerfeste Materialien werden vorwiegend amorpher Kohlenstoff oder Naturgraphite in unterschiedlicher Korn- (Schuppen-) gröÙe, wie Flocken-, Flinz-, Puder- oder Feinstpudergraphite verwendet. Dabei sollte der Aschegehalt gering sein, da dies sonst die Feuerfestigkeit negativ beeinflussen würde [Schu90].

Tab. 2.2 fasst die Eigenschaften des Grafites kurz zusammen (nach [Schu90]).

Tab. 2.2.: Eigenschaften von Grafit je nach Ausrichtung.

Eigenschaft	Ausrichtung	Wert
Mohs'sche Härte	⊥ zur Schicht	9
	zur Schicht	1
Wärmeausdehnungskoeffizient [1/K]	⊥ zur Schicht	$28 \cdot 10^{-6}$
	zur Schicht	$-1,5 \cdot 10^{-6}$
Wärmeleitfähigkeit [W/(m K)]	⊥ zur Schicht	7
	zur Schicht	350
elektrische Leitfähigkeit [$\Omega \text{ cm}$]	⊥ zur Schicht	$1 \cdot 10^2$
	zur Schicht	$5 \cdot 10^{-3}$

2.2.3. Bindersysteme

Die Einbringung von Kohlenstoff erfolgt bei kohlenstoffhaltigen Feuerfestmaterialien nicht nur über die Zugabe von Grafit oder Ruß, sondern auch über die verwendeten Bindemittel. Die Ansprüche an die Bindemittel sind dabei nicht nur aufgrund der strengeren Gefahrstoffverordnungen hoch. Neben der toxikologischen Unbedenklichkeit und entsprechender minimaler Umweltbelastung sollten Bindemittel folgenden Ansprüchen genügen (nach [Borz05], [Hamp11]):

- Gute Benetzung der Körnung, vor allem der Kohlenstoffträger
- Gute Lagerfähigkeit
- Stabiles Viskositäts-Temperaturverhalten
- Gute Verarbeitbarkeit, z.B. Masseherstellung, Formgebung (kein Kleben, aber hohe Bindekraft)
- Hohe mechanische Festigkeit nach Härtung und Verkokung, auch bei höheren Temperaturen (Einsatztemperatur)
- Hoher Verkokungsrückstand
- Grafitierbare Struktur und dementsprechend hohe Oxidationsbeständigkeit
- Beim Verkoken möglichst lineare und geringe Längenänderung
- Geringe offene Porosität nach Verkokung, auch im Hinblick auf Korrosion

Wie aus den zahlreichen Anforderungen hervorgeht, kann die Auswahl des geeigneten Bindemittels nur als Kompromisslösung verstanden werden. In den folgenden Abschnitten werden sowohl ein Überblick über die üblichen Bindemittel und Bindemittelsysteme gegeben, als auch deren Vorteile und Nachteile diskutiert.

Pechbindung Als ältestes Bindemittel dienen Nebenprodukte aus der Destillation von Teer: Steinkohlenteerpech. Neben ihrer sehr guten Adhäsion zu der Körnung, sowie den Kohlenstoffträgern und der Fähigkeit der plastischen Verformung bei niedrigen Temperaturen, bieten sie den Vorteil der Bildung einer anisotropen, grafitähnlichen Koksstruktur während des Verkokungsprozesses [Borz05]. Die Materialien werden aufgrund dessen mechanisch flexibel und es können Spannungen abgebaut werden. Die Produkte weisen neben einer hohen mechanischen Festigkeit, eine hohe Thermoschockbeständigkeit auf [BJSS04]. Vorteilhaft sind weiterhin die hohen Verkokungsrückstände der Peche von 45–60 %. Die Oxidationsbeständigkeit der grafitähnlichen Koksstrukturen ist aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche hoch und der Einsatz von Antioxidantien ist bei pechgebundenen Produkten nicht notwendig.

Peche bestehen aus polyzyklischen Aromaten mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung. Besonders kritisch sind dabei Kohlenwasserstoffe geringen Molekulargewichtes, da diese im Gegensatz zu höheren Aromaten im Körper gelöst werden können und kanzerogen sind. Vor allem das Benzo[a]pyren (BaP), dessen Struktur in Abb. 2.4 dargestellt wird, ist als besonders kritisch anzusehen.

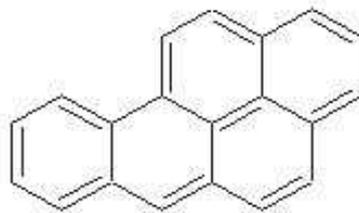


Abb. 2.4.: Struktur von Benzo[a]pyren.

Übliche Steinkohlenteerpeche setzen während des Verkokungsprozess 10000–15000 ppm BaP frei und sind damit gefährlich für Mensch und Umwelt [BuNG01]. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus den Erweichungspunkten der Peche. Damit Peche eine zur Mischung geeignete Viskosität aufweisen, ist ein Erwärmen auf 70–120 °C notwendig (Heißmischverfahren). Dies bedeutet wiederum einen hohen Energieverbrauch und hohe Anlagekosten [BJSS04].

Nach dem Erweichen der Peche erfolgt die Pyrolyse mit steigender Temperatur in vier Phasen [Hütt71]. In der ersten isotropen, schmelzflüssigen Phase verflüchtigen sich zunächst Aromaten mit geringem Molekulargewicht oder andere leichtflüchtige Gase, wie Methan, CH_4 oder Wasserstoff, H_2 . Es erfolgt dementsprechend ein Aufbau höherer Aromaten. Zwischen 350 und 400 °C erfolgt eine Übersättigung der isotropen Phase. Es agglomerieren aromatische Struktureinheiten zu sphärolitischen Flüssigkristallen (sphärolitische Mesophase). Die Agglomerate wachsen mit der Temperaturerhöhung zu einigen Mikrometern. In der sogenannten „bulk“-Phase koagulieren die Flüssigkristalle bei ca. 465 °C unter Bildung von Mosaikstrukturen. Bei 500–550 °C findet anschließend der Übergang zur Halbkoks-Phase statt, in welcher durch weitere Kondensation eine Verfestigung der Struktur eintritt (Abb. 2.5).

Die Ausbildung der unterschiedlichen Phasen ist ein maßgeblicher Parameter für die Eigenschaftsänderung der pechgebundenen Materialien. Allerdings kann eine Anpassung der Pyrolyse und der damit verbundenen Phasenausbildung über Zusätze realisiert werden. In älteren Veröffentlichungen, wie z. B. in [Bach91] wird Schwefel erwähnt. Dieser beeinflusst die Entbinderungsgeschwindigkeit, indem er aufgrund seiner dehydrierenden Wirkung Wasserstoff bindet. Dadurch wird anstatt Kohlenstoffverbindungen vorwiegend Schwefelwasserstoff, H_2S , frei. Der Schwefelzusatz verschiebt demnach die Temperatur der Phasen, so dass es zu einer vorzeitigen Kristallbildung kommt. Die kohlenstoffgebundenen Materialien weisen im Ergebnis eine höhere Dichte, geringere Porosität und somit verbesserte mechanische Eigenschaften auf, als Materialien ohne Schwefelzusatz. Des Weiteren kann der verwendete Kohlenstoffträger einen Einfluss auf die Kristallisation ausüben. Bei der Verwendung von Ruß konnte beobachtet werden, dass die feinen Partikel eine katalytische Wirkung haben, so dass es ebenfalls zu einer Vorverlagerung der Kristallisation kommt. Wie in Kapitel 2.2.4

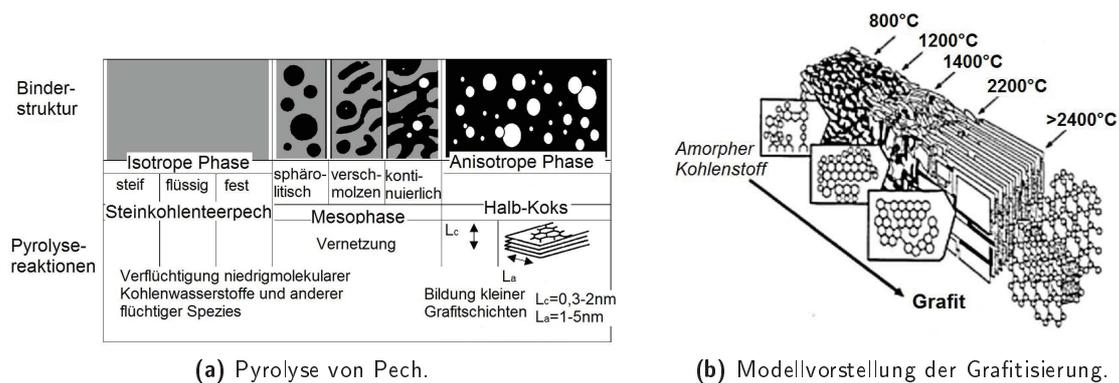


Abb. 2.5.: Strukturen während der Pyrolyse von Steinkohlenteerpech (nach[MaGr82]).

näher erläutert wird, nehmen auch metallische Zusätze wie Silicium eine entscheidende Rolle ein.

Bisher wurde nur der Einfluss von Additiven beleuchtet. Ein interessanter Aspekt ist jedoch in der thermischen (Vor-)behandlung zu sehen. In [Bach91] wurde gezeigt, dass mit der Einführung eines Temperungsschrittes vor dem eigentlichen Verkokungsprozess eine erhöhte Koksausbringung erreicht werden kann. Um die vollständige Ausbildung der verschiedenen Phasen zu begünstigen, werden pechgebundene Komponenten häufig bei einer Temperatur von ca. 300 °C vor der eigentlichen Pyrolyse getempert [BJSS04] [Hütt71].

Harzbindung In den letzten Jahren hat sich aufgrund der strengen Umweltbestimmungen die Bindung mit Phenoplasten (Kunstharze) mehr und mehr durchgesetzt. Verwendung finden vor allem härtbare Harze auf Phenol-Formaldehydbasis, sowie Furanharze.

Phenoplaste sind Polykondensationsprodukte aus einer phenolischen Verbindung und Aldehyden. Aufgrund der hohen Reaktivität der Hydroxid-Gruppe (OH^-) im Phenol erfolgt eine Aktivierung der ortho- und para-Stellung. Zur Herstellung reagiert daher das Phenol über eine elektrophile Reaktion in ortho- und para-Stellung mit Formaldehyd zu Phenolalkoholen, wie dies in Abb. 2.6 dargestellt wird. Dabei können je nach Herstellungsparameter zwei unterschiedliche Phenolharze erzeugt werden. Mit dem Zusatz von Mineralsäuren oder organischen Säuren, sowie einem Phenol-Formaldehyd-Verhältnis von 1 : 0,4–0,9 entstehen sogenannte Novolake. Wird allerdings mit einer Base und einem Phenol-Formaldehyd-Verhältnis von 1 : 1–3 gearbeitet, können sogenannte Resole hergestellt werden. Eine schematische Übersicht gibt Abb. 2.6.

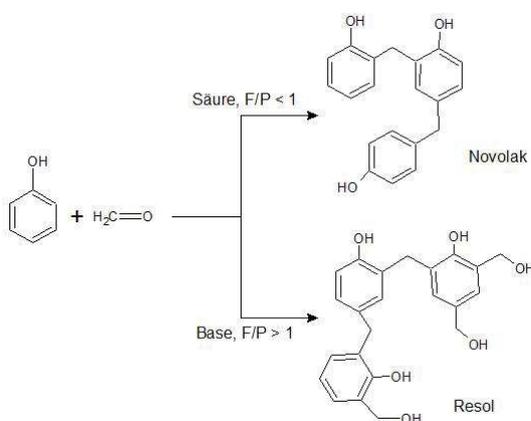


Abb. 2.6.: Herstellung von Phenolharzen.

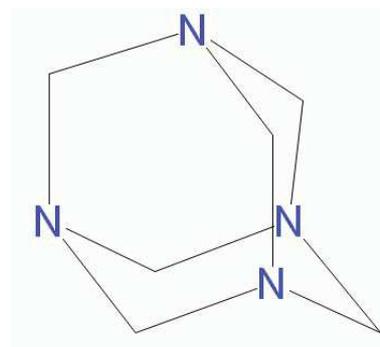


Abb. 2.7.: Strukturformel von Hexamethylentetramin (Hexa).

Resole bieten den Vorteil einer Selbsthärtung, da sie hitze- und säurereaktiv sind. Novolake

hingegen können nur durch den Zusatz von Härtern vernetzt werden. Als Härter findet Hexamethylentetramin (Hexa) Einsatz, dessen Struktur in Abb. 2.7 zu sehen ist. Hexa weist eine Besonderheit auf, denn bereits während der Bildung aus Formaldehyd und Ammoniak wird Wasser abgespalten und hinterlässt keine Lockerstellen im Vernetzungsgitter [BaMü73]. Während der Härtung werden nur geringe Menge Ammoniak und kein Wasser frei. Der Einbau von Hexa erfolgt in Form von Dimethylenamino- ($-CH_2-NH-CH_2-$) oder Trimethylenaminobrücken ($-CH_2-N-(CH_2)_2-$). Es entstehen im Wesentlichen Methylen- oder Dimethylenetherbrücken und das Gitter ist aufgrund dessen weitgehend linear aufgebaut. Die Härtung ist im Allgemeinen von der Art des Harzes, sowie von dem Gehalt an Härter abhängig. Das Optimum des Härteranteils bestimmt den Anteil von fixiertem Kohlenstoff. In der Literatur werden üblicherweise 8 bis 13 Ma.% Hexa (bzgl. Harzmenge) angegeben [BaMü73] [Pila10]. Der Anteil des Härter ist von Bedeutung, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation vom pH-Wert abhängig ist. Im pH-Bereich von 1–4 ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Hydroniumionen, H^+ . Im schwach sauren Bereich zwischen $pH = 4-5$ wird die Reaktionsgeschwindigkeit minimal. Bei höherem pH-Wert bestimmt zunehmend die Konzentration der Hydroxidionen, OH^- , die Geschwindigkeit. Die Hitzehärtung erfolgt bei 180–200 °C über eine allmähliche Temperatursteigerung. Dies wird in dieser Arbeit über ein Stufenprogramm realisiert, wie dies in Kapitel 3.2.5 beschrieben und dargestellt wird. Bei der Temperaturbehandlung der Phenolharze können drei verschiedene Stufen unterschieden werden. Der sogenannten A-Zustand bezeichnet das Resol bzw. Novolak in der Ausgangsform. In diesem Zustand sind die Phenolharze schmelzbar und löslich. Mit der Temperatursteigerung erfolgt der Übergang zu dem B-Zustand, wobei bei ca. 300 °C die Dehydrierungsreaktion der phenolischen Hydroxidgruppen stattfindet. Der erreichte Zustand wird auch als Resitolzustand bezeichnet. Die Harze sind in der Phase in der Wärme formbar und zur Quellung fähig. Der letzte Zustand wird als C-Zustand oder Resit bezeichnet und entspricht dem Endzustand der Polykondensation. Dieser Zustand wird schon ab 500 °C erreicht. Das gebildete Gitter ist nun unlöslich und unschmelzbar [BaMü73]. In Abb. 2.8 ist ein schematischer Überblick über die einzelnen Zustände dargestellt. Die

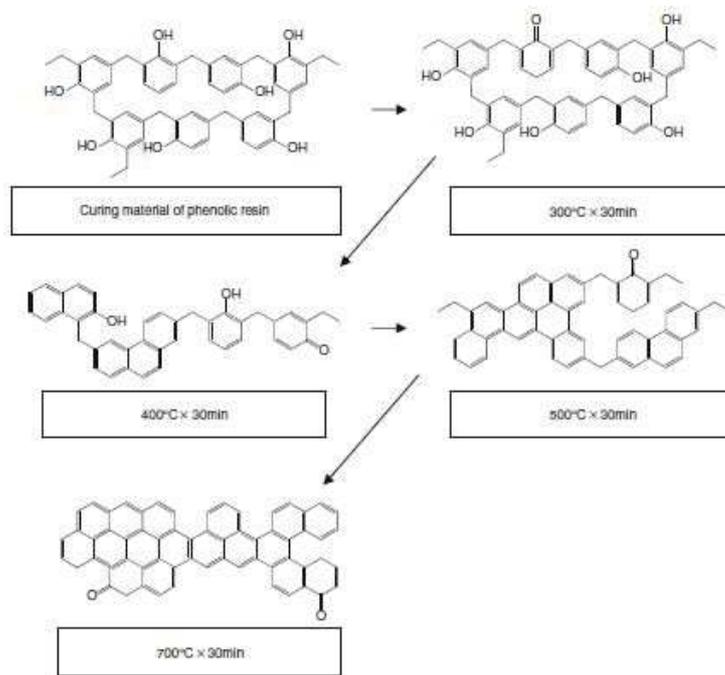


Abb. 2.8.: Pyrolyseverlauf von Harz (aus [Pila10]).

üblichen Phenolharze weisen, ähnlich den Pechen, ein günstiges Verkokungsverhalten mit hohen Verkokungsrückständen von 47–51 % auf [AGhr] [Hamp11]. Eine drei-dimensionale Vernetzung findet dabei schon bei Temperaturen von 80–180 °C statt. Aufgrund ihrer Löslichkeit in organi-

schen Lösemitteln kann je nach Anwendung das Harz entsprechend angepasst werden. Es wird demnach sowohl als Pulverharz, als auch in flüssiger Form unterschiedlicher Viskosität angeboten. Im Gegensatz zu Pechen können Harze im Kalt- bzw. Warmmischverfahren eingesetzt werden, was geringe Anlagekosten, einen geringen Energieverbrauch und entsprechend einen einfacheren Produktionsprozess bedeutet [BJSS04] [BuNG01]. Darüber hinaus sind Harze frei von polyzyklischen Aromaten, wie BaP, und daher umweltverträglich(er). Allerdings sei erwähnt, dass während des Verkokungsprozesses Phenol, Formaldehyd und, bei Verwendung von Hexa, Ammoniak entstehen kann. Zur Reduktion der Emissionen besteht die Möglichkeit, ein Harz mit geringen Phenol- und Formaldehydgehalt herzustellen. Durch die Senkung des Hexa-Anteils können ebenfalls die Emissionen reduziert werden. Die Verwendung des richtigen Härter-Gehalts stellt dann eine Kompromisslösung dar, da eine vollständige Aushärtung zur Erreichung der gewünschten Endeneigenschaften angestrebt wird [Pila10]. Während der Vernetzungsreaktion entsteht im Gegensatz zu den Pechen eine unlösliche, unschmelzbare und duroplastische Phase. Diese ist isotrop und amorph, weswegen in der Literatur von Glaskohlenstoff gesprochen wird (Abb. 2.9).

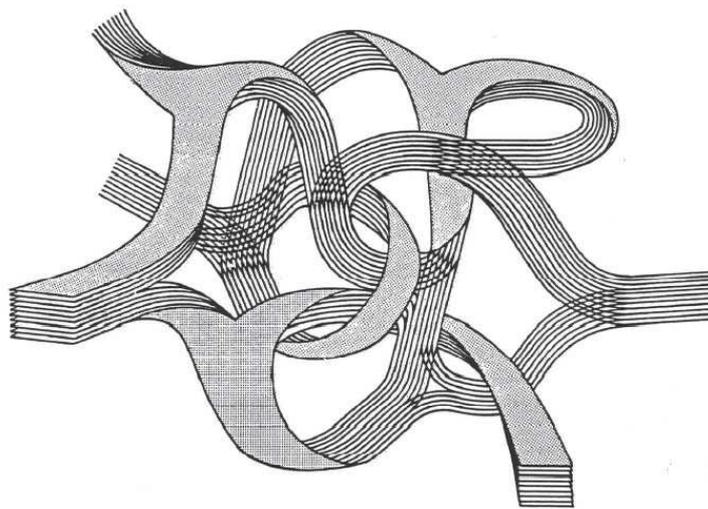


Abb. 2.9.: Modellvorstellung des Glaskohlenstoffes (nach [JeKa71]).

Aufgrund ihrer Struktur ist die Harzbindung spröde und weist eine geringere mechanische Festigkeit auf, als die flexible Pechbindung. Spannungen können nicht abgebaut werden und die Thermoschockbeständigkeit ist etwas geringer, als in pechgebundenen Systemen. Der entstehende Glaskohlenstoff besitzt eine hohe spezifische Oberfläche, weswegen der entstandene Kohlenstoff oxidationsempfindlicher ist und bereits ab 450 °C mit Sauerstoff reagiert. Um dem Abbrand entsprechend gegenzusteuern und ein vorzeitiges Bauteilversagen zu verhindern, werden Antioxidantien, wie feinverteilte Metalle oder Metallcarbide (siehe Kapitel 2.2.4) eingesetzt. Allerdings gehen damit etwas höhere Produktionskosten einher [BJSS04].

Modifizierung, soft-bondig Aus den vorhergehenden Erläuterungen wird deutlich, dass die Wahl des Bindemittels immer eine Kompromisslösung darstellt. Im Fokus von neueren Entwicklungen steht daher die Senkung des Gehalts an polyzyklischen Aromaten in Pechen ohne den Verlust der Produkteigenschaften, wie z. B. hohe Festigkeit oder hohe Thermoschockbeständigkeit. In D 41 12 955 A1 [BoBS92] wird ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Peches beschrieben. Dazu wurde der Rückstand aus der Primärdestillation von Steinkohlenteer erneut bei Temperaturen zwischen 300 und 800 °C mit vermindertem Druck destilliert. Das erhaltene modifizierte Pech weist einen deutlich geringeren Anteil an BaP auf. Durch das Mischen mit BaP-armen Ölen, wie z. B. Anthracenöl kann es als Binder- und Imprägnierpech verwendet werden.

Das auf diese Weise hergestellte modifizierte Steinkohlenteerpech (CARBORES[®], CARBO-naceous RESin) weist nicht nur einen geringen Gehalt an BaP auf, sondern auch hohe Verkokungsrückstände von bis zu 85 % [BuNG01]. Da es bei Temperaturen oberhalb von 200 °C erweicht, benetzt es die Körnung und vor allem den eingesetzten Primärkohlenstoff (Grafit, Ruß) gut. Aufgrund des Aufschmelzens während der Temperaturerhöhung können zudem Poren geschlossen werden, so dass die Produkte meist geringere Porositäten aufweisen, als Produkte mit Harzbindung [BJSS04]. Die Verkokung dieser Peche erzeugt kristalline, grafitähnliche Strukturen, wie dies aus der reinen Pechbindung bekannt ist.

Aus Untersuchungen nach [Borz05] [BJSS04] geht hervor, dass die Kombinationen unterschiedlicher Bindemittel erfolgsversprechend sind. Als **soft-bonding** werden Kombinationen aus einem flüssigen Phenolharz und CARBORES[®]-Pulver bezeichnet. Diese bieten den Vorteil, dass während des Verkokungsprozesses innerhalb der isotropen Phase des Harzes anisotrope, kristalline Phasen des Peches entstehen, da die Bildung hexagonaler, grafitähnlicher Strukturen nur über die Flüssigphase erfolgen kann. Die mechanischen Eigenschaften der verkokten Produkte sind vergleichbar mit den jeweiligen reinen Bindersystemen. Allerdings zeigen die Proben nach der Härtung eine hohe mechanische Festigkeit, was für den Transport der Bauteile von Vorteil sein kann. Häufig erfolgt der Einbau im gehärteten Zustand und die Verkokung während des ersten Heizzyklus. Die Kosten können für das gesamte Bindersystem durch die partielle Substitution gesenkt werden. Der Anteil an Hexa als Härter kann verringert werden, was die Rohstoffkosten weiter senkt [Borz05].

Aus [Borz05], [BJSS04], [ABBJ+04] und [Hamp11] ist bekannt, dass eine Kombination aus flüssigen und pulverförmigen CARBORES[®] zahlreiche Vorteile mit sich bringt. Es können hohe Kohlenstoffausbeuten erzielt werden und die entstehende Koksstruktur ist anisotrop. Daraus ergeben sich eine flexible Struktur, eine gute Heißfestigkeit, sowie eine hohe Thermoschockbeständigkeit. Das Bindersystem ist etwas günstiger als reine Phenolharze und frei von Phenol und Formaldehyd. Jedoch werden trotz alledem geringe Menge an polyzyklischen Aromaten frei, so dass die Entwicklungen hin zu einem optimalen Bindersystem auch in Zukunft Gegenstand der Forschung sein werden.

Mit Hilfe der folgenden Tab. 2.3 sollen die Ausführungen zu Harz-, Pech- und CARBORES[®]-Bindung kurz zusammengefasst werden (nach [BuNG01] [BJSS04]).

Tab. 2.3.: Eigenschaften unterschiedlicher Bindersysteme.

	CARBORES [®]	Phenolharz	Pech
Erweichungspunkt[°C]	90	–	90
Prozesstemperatur [°C]	130–200	20–45	130–200
Verkokungsrückstand [%]	80–85	45	65
BaP [ppm]	300–500	–	12000
freies Phenol	nein	ja	nein
Preisindex	0,3–0,6	0,9–1,0	
Flexibilität	hoch	gering	hoch
Thermoschockbeständigkeit	hoch	gering	hoch
Oxidationsbeständigkeit	hoch	gering	hoch

Alternativsysteme Ein wesentlicher Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bestand darin, die übliche Harzbindung zu ersetzen und somit die Umweltfreundlichkeit zu verbessern. Dabei sollte die Prozessführung, wie das Kaltmischen und kalt-isostatische Pressen beibehalten werden. Eine Übertragbarkeit der Grundeigenschaften, wie Kaltbiegefestigkeit, Thermoschockbeständigkeit etc. der Bauteile von den harzgebundenen auf die neu entwickelten Systeme wurde angestrebt. Besonders aus Patenten sind Ansätze bekannt, bei denen umweltfreundliche Bindemittel für kohlenstoffhaltige Materialien eingesetzt wurden, wie es im Folgenden erläutert wird.

Über EP 0 094 731 A2 [lcHa83] wird ein Verfahren bekannt gemacht, welches das Extrudieren von formbaren Masse beschreibt, welche Stärke, Cellulose und Polyvinylalkohol als Binder enthält. Als Feuerfestmaterial wird calciumstabilisiertes Zirkoniumdioxid verwendet.

Das Patent DE 39 16 586 C1 [GeHW89] beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von poröser Keramik, bei welchem z. B. Zuckeralkohole als Porenbildner dienen.

Aus DE 40 23 115 C2 [Weck90] ist ein Verfahren bekannt, welches eine Kombination aus einer modifizierten, thermostabilen Stärke und Rohrzucker melasse als Bindemittel zum Stückigmachen von kohlenstoffhaltigen Feinmaterialien eingesetzt wird. Die Massen werden u. a. durch Pelletieren, Granulieren oder Brikettieren stückig gemacht.

In DE 4212452 C2 [FuKB92] wird eine Kombination aus modifizierter Kartoffelstärke und Rohrzucker melasse beschrieben, welches zur Brikettierung von Feinkohle verwendet wird. Als Härter dient Phosphorsäure.

Das Patent WO 93/04011 [FMBB93] erläutert die Verwendung eines Schlickers zum Spritzgießen, welcher Agar bzw. Agarose zur Gelbildung enthält. Über das Abkühlen unter den Gelpunkt wird schließlich durch Gelbildung die Formgebung erzielt. Als keramische Komponenten werden Oxide, Boride, Nitride, Carbide von Metallen oder Nichtmetallen eingesetzt.

Aus dem Patent WO 94/10102 [Adam94] geht ein Bindersystem für metallurgische Gefäße hervor. Der Binder besteht aus Mono-, Di- und Trisacchariden, wie Fructose, Sucrose, Glucose und Dextrose. Als Feuerfestkomponenten werden u. a. MgO , Al_2O_3 , SiO_2 und Dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) verwendet.

Ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern oder Schichten wird in dem Patent DE 195 05 912 C1 [Imra95] beschrieben. Dabei werden gieß- oder verformbare Massen durch die Verwendung von zuckerhaltigen Substanzen, wie Zuckersirup, Zuckerrüben, Rohrzucker, aus Zuckerrüben oder Rohrzucker gewonnener Zucker, Früchten, Honig oder Bier hergestellt. Als pulverförmige Werkstoffkomponenten kommen u. a. Si , B , Ti , Zr , Nb , SiC , SiO_2 , B_2O_3 und Al_2O_3 zum Einsatz. Die Werkstoffkomponenten werden dabei durch den Zusatz von Zucker reduziert oder zum Metallcarbid umgesetzt. Zusätzlich werden Kohlenstoff oder Kohlenstofffasern eingesetzt.

In DE 197 18 672 C1 [SGQW97] werden modifizierte Zucker oder Zuckeralkohole als wasserlösliches Bindemittel für keramische Massen und Formteile vorgestellt. Die Modifizierung erfolgt durch Oxethylierung oder Oxpropylierung.

Ein Bindersystem für Kohlenstoffprodukte wird im Patent US 2003/0066523 A1 [LePi03] beschrieben. Es wird angemerkt, dass Mono-, Di- und Polysaccharide fähig sind, unter Zusatz von reaktiven Additiven, wie Phosphate oder Chloride zu härten und anschließend bei entsprechender Temperaturbehandlung zu carbonisieren bzw. grafitisieren.

Das Patent DE 10 2012 017 822 B3 [GeWA12] beschreibt die Verwendung eines Gemisches aus Konjakmehl und Welan Gum als Bindersystem für die keramische und pulvermetallurgische Formgebung. Der Binder kann sowohl als Binder für den konventionellen Schlickerguss, als auch zur Herstellung von Granulaten für die Pressformgebung eingesetzt werden.

Aus den beschriebenen Patenten geht hervor, dass einfache Zucker (Mono-, Di-, Trisaccharide) vermehrt in neueren Entwicklungen Verwendung finden. Daher wurde in dieser Arbeit ausgehend von Voruntersuchungen mit verschiedenen Flüssigbindersystem Fructosesirup zum Ersatz des üblichen Harzsystemes eingesetzt. In [Bier16] erfolgte die Entwicklung eines umweltfreundlichen Bindemittelsystemes auf Lactose-Tannin-Basis. Es wurde diskutiert, dass ein hoher Restkohlenstoffgehalt nach dem Verkoken maßgeblich die Ausbildung des Resitgitters beeinflusst. Aus der Arbeit geht hervor, dass Kohlenhydrate, wie Fructose, Lactose oder Stärke aufgrund ihrer Struktur während der Temperaturbehandlung ein Resitgitter ausbilden können und es erfolgten daher Untersuchungen zur Bestimmung der Restkohlenstoffanteile verschiedener Einfachzucker. Für Fructose konnte ein Restkohlenstoffanteil von $24,5 \pm 0,7\%$ ermittelt werden. Bei den Untersuchungen des Einflusses von Hexa als Härter wurde festgestellt, dass die Kohlenstoffausbeute durch Verwendung von Hexa nicht wesentlich erhöht werden konnte. Allerdings wurde durch den Einsatz von Hexa

in $MgO - C$ -Materialien eine fast 30fache erhöhte Kaltdruckfestigkeit erreicht. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde in der vorliegenden Arbeit Hexa als Härter eingesetzt, um eine möglichst vollständige Härtung der Fructose und eine hohe Festigkeit zu erreichen.

Zucker neigen im Allgemeinen bei Temperaturerhöhung zur Zersetzung. Es erfolgt dadurch kein vollständiger Ausbrand, sondern vielmehr die Bildung eines Kohlenstoffgerüsts [GeHW89]. Der Mechanismus der Pyrolyse von Zuckern wird in der Literatur ansatzweise beschrieben. Allerdings wird häufig erwähnt, dass die Palette der Zersetzungsprodukte breit und die Pyrolyse bisher nicht vollständig verstanden ist. Heyns und Klier [HeKl68] sprechen bei dem Pyrolysevorgang generell von Spaltungs-, Dehydrierungs- und Kondensationsreaktionen und unterteilen die Pyrolyse in drei Temperaturbereiche: (I) Zwischen 300 und 450 °C werden vorwiegend CO_2 , CO , H_2 und H_2O als Fragmentierungsprodukte identifiziert. Es bildet sich darüber hinaus Furfural, Acetaldehyd, 2-Methylfuran und Biacetyl. (II) Bei Temperaturen zwischen 500 und 600 °C nimmt der Anteil an flüchtigen Zersetzungsprodukten stark zu und es können bis zu 150 Substanzen identifiziert werden. Der Anteil an Gasfraktion, welche aus niedrig siedenden, einfachen Kohlenwasserstoffen, wie Methan, Ethan u. a. zusammengesetzt ist, wird ebenfalls erhöht. Das Gesamtpyrolysat der Zersetzung von Einfachzucker wie Fructose, Glucose oder Sorbose setzt sich dann aus folgenden Verbindungen zusammen, wie in Abb. 2.10 dargestellt (nach [HeKl68] [PoRi83]): Im Temperaturbereich (III)

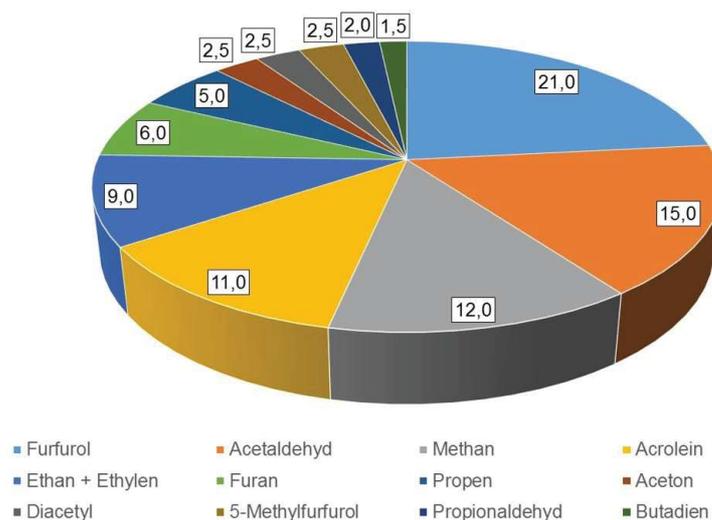


Abb. 2.10.: Zusammensetzung des Gesamtpyrolysates von Zuckern (nach [HeKl68]).

von 700–900 °C nimmt schließlich der Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen ab und die Gasfraktion aus Methan, Acetylen etc. zu. Auch der Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Naphtalin u. a. nimmt zu. In [BeGS08] wird beschrieben, dass es sich bei den Reaktionen während der Pyrolyse um Enolisierungs- und Dehydratisierungsreaktionen handelt, bei denen eine Vielzahl von Furan- und Pyranverbindungen gebildet werden. Beim weiteren Erhitzen findet dann ein Kettenbruch statt und es entstehen vor allem Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton [MaCR16].

Ein Vorteil beim Einsatz von Zucker scheint vor allem die klebrige Konsistenz zu sein, denn dadurch wird ein Verkleben der keramischen Partikel erzielt. Die Verwendung von Zucker bietet zudem den Vorteil, dass keine gesonderte Entsorgung stattfinden muss [SGQW97].

Nach [Imra95] werden Zucker als Reduktionsmittel von Metalloxiden eingesetzt. Dabei reagiert das Metalloxid mit Zucker zu dem entsprechenden Metall, Kohlendioxid und Wasser. Bei überstöchiometrischen Einsatz von Zucker kann darüber hinaus eine Carbiddbildung mit dem gebildeten Metall erreicht werden. Überträgt man dieses Wissen auf kohlenstoffgebundene Feuerfestmaterialien, kann eine Verstärkung des Gefüges erreicht werden, wie dies in Kapitel 2.2.4 beschrieben wird.

2.2.4. Additiveinsatz

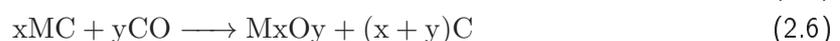
Der Einsatz von kohlenstoffgebundenen Funktionalbauteilen in der Stahlindustrie ist Stand der Technik. Es ergibt sich jedoch ein Hauptproblem, wie dies bereits in den Ausführungen zu Bindemittelsystemen (Kapitel 2.2.3) erwähnt wurde. Vor allem der Binderkohlenstoff aus Harz ist sehr oxidationsempfindlich und beginnt bereits ab 450 °C auszubrennen. Es können sogenannte Antioxidantien eingesetzt werden, um dies zu verhindern oder zumindest zu hemmen. Die Antioxidantien sind metallischer oder carbider Natur oder können borhaltige Verbindungen sein. Diese Additive haben nach [Yama99], [Yama07] unterschiedliche Effekte:

1. Senkung der offenen Porosität (OP)
2. Erhöhung der Heißfestigkeit
3. Reduktion von Kohlenmonoxid zu Kohlenstoff
4. Erhöhung der Oxidationbeständigkeit des Binderkohlenstoffes
5. Bildung einer Schutzschicht auf der Oberfläche des Bauteiles

Ein Feuerfestmaterial sollte für eine hohe Oxidationsbeständigkeit eine **geringe offene Porosität** aufweisen, da die Oxidation des Kohlenstoffes durch Diffusionsvorgänge des Sauerstoffes limitiert ist. Eine Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit kann durch die Verringerung des Porenraumes erzielt werden. Die Verwendung von Antioxidantien bringt eine Senkung der OP mit sich, da aufgrund von Neuphasenbildung der Porenraum geschlossen wird. Dazu reagieren die eingesetzten Additive und/oder ihre gasförmigen Spezies mit Kohlenstoff zu ihren jeweiligen Carbiden. Darüber hinaus können die Carbide zu ihren jeweiligen Oxiden weiterreagieren. Dies ist meist mit einer Volumenexpansion verbunden, wodurch ebenfalls die Poren geschlossen werden [Yama99].

Eine **Verbesserung der Heißeigenschaften** kann ebenfalls durch den Einsatz von Antioxidantien erreicht werden und ist mit der Bildung von Carbiden bzw. Nitriden (mit N_2) zu erklären. Das Gefüge wird durch die Bildung von whisker-artigen oder blättchenförmigen Strukturen verstärkt. Außerdem kommt es aufgrund der Neuphasenbildung zur Verringerung der offenen Porosität, was ebenfalls zur Erhöhung der Festigkeit beiträgt [Yama99] [Yama03].

Ein weiterer Effekt der Antioxidantien ist die **Reduktion von Kohlenmonoxid zu Kohlenstoff**, was als Aufkohlung bezeichnet wird. Dabei wird in der Literatur davon ausgegangen, dass aus den metallischen Zusätzen (M) und den Carbiden (MC) die entsprechenden Oxide gebildet werden, wie in den allgemeinen Gleichungen 2.5 und 2.6 dargestellt wird (nach [Yama07]).



Die Aufkohlung bewirkt in Folge dessen eine Verringerung der offenen Porosität in Oberflächennähe. Aufgrund der generell schlechten Benetzung von Kohlenstoff und der verringerten OP kann auf diese Weise die Schlackenbeständigkeit erhöht werden.

Wie in Kapitel 2.2.3 erwähnt wurde, ist der gebildete Binderkohlenstoff aus Kunstharz röntgenamorph. Aus Untersuchungen von Yamaguchi [Yama99] geht hervor, dass durch den Zusatz von Borcarbid, B_4C , die Kristallinität des amorphen **Binderkohlenstoffes** erhöht werden kann. Dadurch wird die **Oxidationsbeständigkeit erhöht**, da kristalliner Kohlenstoff weniger oxidationsempfindlich ist.

Ein Aspekt bei dem Einsatz von Antioxidantien ist die **Bildung einer oxidischen Schutzschicht** auf der Oberfläche der Grafitflocken bzw. des Bauteiles. Generell lässt sich sagen, dass das jeweilige Additiv oder gebildete Suboxid verdampft und an die Oberfläche diffundiert. Dort erfolgt wegen des höheren Kohlenmonoxid-Partialdruckes, p_{CO} , die Reaktion zu den Oxiden, welche den

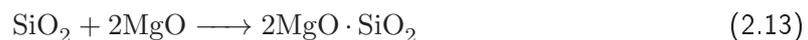
weiteren Ausbrand hemmen und die Korrosionsbeständigkeit erhöhen [Yama03]. Der genaue Mechanismus ist vom verwendeten Antioxidant und der jeweiligen Rohstoffbasis des Feuerfestmaterialies abhängig. Es soll daher anschließend ein Literaturüberblick erfolgen, welcher die Verwendung unterschiedlicher Antioxidantien je nach Rohstoffbasis verdeutlicht. Es werden dabei sowohl Materialien auf $MgO - C$, als auch auf $Al_2O_3 - C$ -Basis betrachtet.

Einige Forschungsgruppen [TaPo94] [Post96] [ZhML01] [ZhLe01] [QPRP02] [SNMH⁺07] [GGOA08] [MMPJ⁺12] beschäftigten sich mit der Untersuchung von Antioxidantien in Feuerfestmaterialien auf $MgO - C$ -Basis, wie nachfolgend erläutert. In $MgO - C$ -Systemen finden vorwiegend metallische Zusätze wie Aluminium, Silicium, deren Legierungen ($Al - Si$, $Al - Mg$ u. a.), sowie borhaltige Verbindungen wie Borcarbid oder Magnesiumborid Verwendung.

Das Antioxidant Al reagiert im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000 °C mit dem vorhandenen Kohlenstoff zu Aluminiumcarbid (Gleichung 2.7) [Post96]. Dies bewirkt ein Absenken der offenen Porosität und eine Gefügeverstärkung. Bei höheren Kohlenmonoxidpartialdrücken reagiert das Carbid weiter zu Al_2O_3 und Kohlenstoff, wie in Gleichung 2.8 dargestellt. An der Oberfläche wird dann mit MgO der entsprechende Spinell, $MgAl_2O_4$, gebildet, was die Poren verschließt und so die weitere Oxidation hemmt (Gleichung 2.9).



Die Gleichungen 2.10 bis 2.13 geben die ablaufenden Reaktionen mit metallischem Silicium wieder. Durch die Reduktion CO oder über die direkte Umwandlung mit Kohlenstoff bewirkt der Zusatz von Si zunächst eine Siliciumcarbidbildung, SiC . Über das gasförmige Suboxid, SiO , wird an der Oberfläche SiO_2 gebildet. Dies bildet eine Schutzschicht auf den Grafitflocken aus und kann darüber hinaus mit MgO zu Fosterit, $2MgO \cdot SiO_2$, weiterreagieren und die Poren werden geschlossen [TaPo94] [Post96] [ZhML01] [ZhLe01] [QPRP02] [SNMH⁺07] [GGOA08] [MMPJ⁺12].



Neben den genannten metallischen Antioxidantien werden häufig Legierungen auf $Al - Mg$ -Basis verwendet. Diese bilden an der Oberfläche Spinell ($MgAl_2O_4$) aus, indem zum einen Al zu Al_2O_3 wird. Zum anderen entsteht Sekundär- MgO aufgrund der Verdampfung und Diffusion von Magnesium [CLESNV12] [Yama07] und kann demnach weiterreagieren.

Die Verwendung von Al bringt ein Problem mit sich. Das in-situ gebildete Aluminiumcarbid ist hydratationsempfindlich und bildet schon bei Raumtemperatur Aluminiumhydroxid. Diese Umwandlung geht mit einer Volumenzunahme einher und zerstört daher das Bauteil [GGOA08]. Daher haben sich vor allem japanische Forschungsgruppen um A. Yamaguchi mit alternativen Antioxidantien beschäftigt. Dabei ergaben sich deutlich bessere Eigenschaften mit komplexeren Carbiden, wie Al_4SiC_4 oder $Al_8B_4C_7$. Mit diesen komplexeren Carbiden konnten generell ähnliche Reaktionsmechanismen beobachtet werden, ohne dass das hydratationsempfindliche Aluminiumcarbid gebildet wird, wie dies aus den Reaktionsgleichungen 2.14 und 2.15 hervorgeht (nach [ZhYa95] [Yama03] [WaYa01]):



Bei Gleichung 2.14 wird SiC gebildet, welches mit Kohlenmonoxid zu SiO_2 reagiert. Es kann demnach mit Al_2O_3 Mullit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ gebildet werden. Mullit kann jedoch erst dann gebildet

werden, wenn Al_4SiC_4 vollständig verbraucht ist. Die Hauptgasphase bei der Mullitbildung ist das Suboxid SiO . An den Umsatz von $Al_8B_4C_7$ nach Gleichung 2.15 schließt sich die Spinellbildung mit MgO an, so dass auch mit diesem komplexen Carbide die Poren geschlossen werden.

Eine Abgrenzung bezüglich des Mechanismus muss bei borhaltigen Verbindungen, wie Borcarbid, B_4C gegenüber den metallischen Zusätzen erfolgen, denn die Poren werden in diesen Systemen durch eine Schmelzphase geschlossen. Dazu reagiert B_4C mit Kohlenmonoxid zu Boroxid (Gleichung 2.16). Innerhalb des Bauteiles wird das gasförmige B_2O_2 gebildet, welches an die Oberfläche diffundiert und dort aufgrund des höheren p_{CO} zu B_2O_3 reagiert [Yama07], wie dies aus Gleichung 2.17 ersichtlich. Boroxid weist einen Schmelzpunkt von 453°C auf, so dass die Schmelzphase die Poren schließt [ChAL98]. Außerdem kann es mit MgO zu Magnesiumborat (Gleichung 2.18), $3MgO \cdot B_2O_3$ reagieren, was ebenfalls aufschmilzt, die Poren füllt und einen Schutzfilm bildet [Post96] [ZhML01] [ZhLe01] [GGOA08].



In [CLESNV12] wird eine Kombination aus MgB_4 und der $Mg - Al$ -Legierung beschrieben. Es bildet sich an der Oberfläche eine Schutzschicht aus Spinell, Magnesia und einer glasigen, borhaltigen Schicht aus.

Für Feuerfestmaterialien auf $Al_2O_3 - C$ -Basis werden prinzipiell ähnliche Antioxidantien verwendet, wie dies aus den $MgO - C$ -Materialien bekannt ist. Häufig werden Si , SiC , SiO_2 und B_4C als Rohstoffe eingesetzt, da diese einen effektiven Schutz für das Bauteil bieten. Der Wirkmechanismus entspricht den bereits beschriebenen Chemismen. Die siliciumhaltigen Materialien werden über die Gasphase (SiO) zum entsprechenden Siliciumdioxid. In [KJRN06] wird in eine passive und eine aktive Oxidation des SiC unterschieden. Von einer aktiven Oxidation ist die Rede, wenn der Partialdruck (p_{CO}) gering ist und daher vermehrt SiO entsteht. Die Oxidation schreitet in diesem Fall immer weiter voran. Eine passive Oxidation findet statt, wenn der Kohlenmonoxidpartialdruck hoch ist, wie dies an der Oberfläche des Feuerfestmaterials der Fall ist, und die Oberfläche daraufhin durch eine dichte SiO_2 -Schicht geschlossen wird [TaPo94] [FaLS11]. Es kann keine weitere Oxidation stattfinden. An der Oberfläche kann das gebildete SiO_2 dann darüber hinaus mit Al_2O_3 zu Mullit reagieren und so die Poren schließen [ChAL98] [HoSa04]. Neben einer erhöhten Oxidationsbeständigkeit ergeben sich aufgrund von in-situ gebildeten Carbiden (Whisker, Blättchen) eine geringe offene Porosität, sowie verbesserte mechanische Eigenschaften, wie dies ebenfalls aus vorangegangenen Ausführungen bekannt ist.

Der Einsatz von Aluminium spielt aufgrund der Hydratationsempfindlichkeit des Carbides eine eher untergeordnete Rolle.

Zusammenfassung Als kurze Zusammenfassung zeigt Abb. 2.11 ein Schema zur Wirkungsweise der Antioxidantien. Ergänzend dazu enthält Tab. 2.4 einen Überblick der üblichen verwendeten Antioxidantien für kohlenstoffgebundene Feuerfestmaterialien.

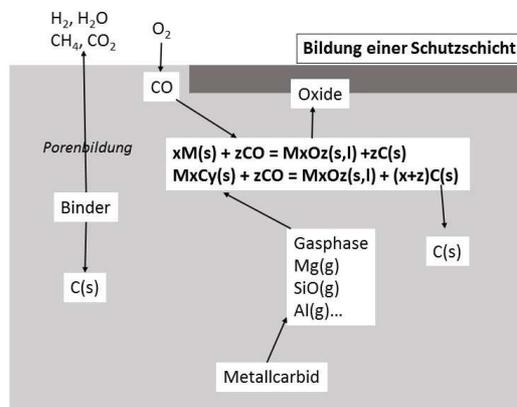


Abb. 2.11.: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von Antioxidantien (nach [Yama03]).

Tab. 2.4.: Übliche Antioxidantien für kohlenstoffgebundene Feuerfestmaterialien (nach [Yama07]).

Metalle	<i>Al, Si, Mg</i>
Legierung	<i>Al – Si, Al – Mg, Al – Ca – Mg – Si</i>
Carbide	<i>SiC, B₄C, Al₈B₄C₇, Al₄SiC₄</i>
Boride	<i>B₄C, ZrB₂, MgB₂</i>
Nitride	<i>Si₃N₄, AlN</i>

2.2.5. Glasursysteme

Wie in Kapitel 2.2.4 erläutert wurde, besteht aufgrund des enthaltenen Kohlenstoffes – entweder in Form des Primärkohlenstoffes oder des Binderkohlenstoffes – das Problem des Ausbrandes, das zu einem vorzeitigen Bauteilversagen führen kann. Um dies zu hemmen, ist der Einsatz von Antioxidantien bekannt. Allerdings bieten diese keinen vollständigen Oxidationsschutz. Daher werden nach dem Stand der Technik kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile wie Stopfen oder Tauchausgüsse extern glasiert. Neuere Entwicklungen [RASG⁺08] [Roun11] [Roun09a] beschäftigen sich mit dem Einsatz von Additiven für eine Selbstglasurbildung.

Externes Glasieren Nach dem Stand der Technik werden kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile extern glasiert. Eine Glasur bezeichnet dabei einen dünnen, glasartigen, silikatischen Überzug. Der Auftrag der Glasur kann über das Spritzen, Tauchen, Pinseln oder Übergießen eines wässrigen Glasurschlickers erfolgen. Je nach Porosität und der damit verbundenen Saugfähigkeit wird das Bauteil, auch als Scherben bezeichnet, das Anmachwasser in seinen Kapillaren aufnehmen und der Feststoff scheidet sich an der Oberfläche des Scherbens ab. Danach erfolgt ein Trocknungsprozess, um das Wasser aus dem Scherben zu entfernen und schließlich wird ein nachträglicher oxidativer Glasurbrand vorgenommen. Dabei schmelzen die Komponenten der Glasur auf und bilden die Glasur auf der Oberfläche aus. Die Schmelzeigenschaften werden durch die chemische Zusammensetzung, der Brenntemperatur, der Haltezeit, der Atmosphäre, der Aufheizgeschwindigkeit und der Korngröße des Versatzes bestimmt. Die **Viskosität** der Schmelze spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die Viskosität hängt dabei sowohl von der chemischen Zusammensetzung, als auch von der Temperatur ab. Die Struktur wird demnach nach der Glasstrukturvorstellung von den Anteilen an Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern bestimmt. Außerdem muss der Temperaturbereich so gewählt sein, dass die Schmelze glatt ausfließen kann, aber kein Abfließen stattfindet. Die Viskosität beeinflusst weiterhin die Benetzung: Eine bessere Benetzung des Scherbens kann nur mit einer niedrigviskosen Schmelze erreicht werden. Die Benetzung wird durch die **Oberflächenspannung** charakterisiert. Theoretische Betrachtungen zu diesem Thema erfolgen in Kapitel 2.3.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur weisen Glasur und Scherben unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten auf. Daher ist der Aspekt der **Wärmedehnung** interessant für die Stabilität

der Glasur. Die Stabilität der Glasur hängt dabei nicht nur allein vom Unterschied der Wärmedehnungen ab. Ein langsames Abkühlen kann ebenfalls zur Stabilität beitragen. Voraussetzung ist allerdings, dass die Glasur dünn, aber vor allem gleichmäßig aufgetragen und ausgebildet ist. Ist die Wärmedehnung der Glasur kleiner als die des Scherbens, entsteht ein Größenunterschied und die Glasur steht nach dem Abkühlen unter Druckspannung. Der Scherben steht allerdings unter Zugspannung. Daraus folgt, dass die Haftfestigkeit der Glasur nicht ausreichend ist und es zum Abplatzen oder sogar zur kompletten Zerstörung kommen kann. Wird der Fall betrachtet, dass die Wärmedehnung der Glasur höher ist, als die des Scherbens, treten Zugspannungen in der Glasur auf. Die Glasur kann sich nicht ungehindert zusammenziehen. Wenn die Zugspannungen zu hoch sind, reißt die Glasur und es entstehen Haarrisse. Allgemein gilt: Je höher der Unterschied zwischen den Wärmedehnungen, desto eher treten Fehler auf. In Abb. 2.12 ist ein Überblick über mögliche Fehler je nach Unterschied der Wärmedehnungen dargestellt. Es kann allerdings eine geringes Maß

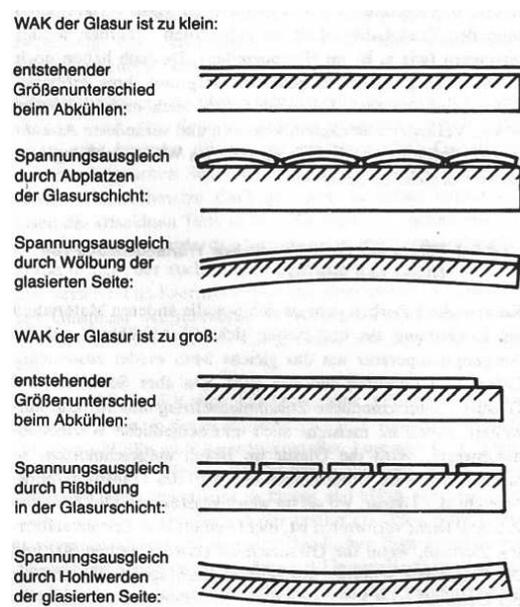


Abb. 2.12.: Auftretende Glasurfehler je nach Unterschied der Wärmedehnungskoeffizienten (aus [Matt90]).

an Druckspannung in der Glasur toleriert werden. Dies kann sogar erwünscht sein, da von außen wirkende Kräfte zunächst die Druckspannungen überwindet müssen und solche Glasuren gegenüber mechanischen Beanspruchungen stabiler sind. Daher werden häufig Glasuren derart gestaltet, dass sie etwas geringere Wärmedehnungen aufweisen, als der Scherben [Schw00]. Die Bestimmung der Wärmedehnung erfolgt indirekt über die Ermittlung des Wärmeausdehnungskoeffizienten α und wird experimentell über die Dilatometrie realisiert. Dabei erfolgt das Aufheizen einer Probe ($\Delta T = T - T_0$) und die kontinuierliche Aufnahme der Längenänderung ($\Delta l = l - l_0$), woraus mit der Gleichung 2.19 dann schließlich der Wärmeausdehnungskoeffizient ermittelt werden kann (nach [Schu90]).

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (2.19)$$

Ein weiterer interessanter Aspekt ist das **Ausgasen** entweder des Scherbens selbst oder ausgehend von den Glasurrohstoffen. Das Ausgasen kann natürlich nur über die schmelzflüssige Glasur erfolgen, indem die Gasblasen an die Glasuroberfläche aufsteigen. Die Glasur sollte dann wieder zusammenfließen, um Glasurfehler zu vermeiden. Es ist bekannt das z.B. Na_2O , K_2O und B_2O_3 als Glasurbestandteile bei höheren Temperaturen leicht flüchtige Verbindungen sind [Matt90].

Wie erwähnt, erfolgt das Auftragen über einen wässrigen Schlicker. Es werden dafür vorwiegend Glasfritten eingesetzt, da der größte Teil der Umwandlungs-, Zersetzungs- und Schmelzreaktionen der Rohstoffe bereits abgelaufen ist. Sie zeigen demnach kein Schäumen oder Gasbildung, wodurch

ein glattes, fehlerfreies Aufschmelzen auf dem Scherben gewährleistet wird. Bekannt sind Fritten auf Grundlage von Alkalioxiden. Diese Glasuren besitzen allerdings eine hohe Wärmedehnung und ein starkes Lösevermögen. Aufgrund ihrer geringen Viskosität zeigen die Glasuren ein Abfließen vom Scherben.

Glasuren mit hoher chemischer Beständigkeit und verbessertem Ausfließverhalten kann mit dem Zusatz von Boroxid in Glasfritten erreicht werden. Der Zusatz bewirkt eine geringe Viskosität, eine niedrige Wärmedehnung, eine geringe Oberflächenspannung und demzufolge eine gute Benetzung.

Durch die Verwendung von Bleioxid kann neben einem fehlerfreien Aufschmelzen zusätzlich ein hoher Glanz erreicht werden. Diese Glasuren sollten jedoch unbedingt aufgrund der Toxikologie von Bleioxid in Form von Fritten verarbeitet werden [Schw00] [Matt90].

Aus US 3 682 686 [Naka72] sind kohlenstoffhaltige Feuerfestprodukte und deren Herstellungsverfahren bekannt, die mit Hilfe eines Schlickers auf Grundlage eines Borosilikates extern glasiert werden. Die Rohstoffbasis für das Feuerfestmaterial besteht aus Kohlenstoff, Siliciumcarbid, Schamotte, Mullit und anderen üblichen Feuerfestmaterialien. Die Bindung erfolgt über ein Pech oder Ton.

Aus US 5 188 989 [WiRu93] ist ein Glasurschlicker auf Basis eines Zink-Borosilikatglases, Ton und eines wasserlöslichen Acrylharzes zum Oxidationsschutz von kohlenstoffhaltigen Feuerfestmaterialien bekannt.

In DE 38 54 366 T2 [Gilb96] ist ein Überzug für Gießrohre beschrieben, welcher über das Tauchverfahren hergestellt wird. Die verwendete Suspension besteht aus Quarzglas, Keramikfasern, Bindemitteln und Fritte. Es wird darüber hinaus beschrieben, dass vor dem eigentlichen Überzug eine Antioxidationsglasur aufgetragen wird. Es erfolgt demnach ein zweifaches Auftragen des Glasurschlickers.

In US 5 681 499 [BDRS⁺97] werden Funktionalbauteile beschrieben, welche eine dichte und kohlenstofffreie Oberfläche aufweisen. Die Rohstoffbasis bildet vorzugsweise Al_2O_3 -Grafit und Borverbindungen. Durch Sinterung und/oder Verschluss der Oberflächenporen erfolgt die Verdichtung. Borax und andere Borverbindungen dienen dabei als sogenannten „densification promoters“.

Eine Außenglasur zum Schutz von kohlenstoffgebundenen Materialien, wie Stopfen oder Tauchausgüsse, wird in US 5 856 015 [Buch99] beschrieben. Dieser Glasurschlicker besteht vorzugsweise aus Glasfritte (Borosilicat, Borophosphat), Aluminium, Siliciumdioxid, Verzögerer, einem Feuerfestfüller (SiC , Al_2O_3 , Si_3N_4 u.a.) und Ton.

Für kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile, wie Monoblockstopfen, wird in WO 01/27048 A1 [DeBr01] ein Schlicker zum externen Glasieren beschrieben. Der Glasurschlicker enthält im Wesentlichen SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 u.ä. Außerdem finden Antioxidantien wie Metalle, Carbide, etc., Flussmittel (Alkalioxide) und Benetzungsmittel (Oxide der Gruppe Arsen, Antimon, Bismut u. a.) Verwendung.

Selbstglasur Aufgrund der hohen Material- und Energiekosten für das externe Glasieren, wäre es erstrebenswert, den Herstellungsprozess zu verkürzen. Daher ist seit Längerem die Verwendung von Rohstoffen zur Selbstglasurbildung Inhalt zahlreicher Forschungen. Bisher sind vorwiegend Additive für die Sanitär- und Porzellanindustrie bekannt. In US 2 662 826 [Schu53] wird der Einsatz von Hilfsstoffen für Cordierit-Materialien beschrieben. Dabei finden Alkali- und Erdalkalioxide, sowie farbgebende Materialien wie die Oxide von Kupfer, Chrom, Mangan u. a. Anwendung.

Neben Geschirr- und Sanitärkeramik ist aus DD 48175 [Seif69] bekannt, dass Additive in feuerfesten Tiegeln auf Siliciumcarbid-Basis zur Ausbildung einer Selbstglasur Verwendung finden. Siliciumcarbid und Grafit werden mittels Pech oder Kunstharz gebunden. Zusätzlich werden leicht oxidierbare Metalle (Si, Mn) oder Legierungen, sowie feste Flussmittel auf Grundlage von Fritte, Borax, Feldspat, Borsäure u. a. zur Ausbildung einer Selbstglasur eingesetzt.

Im Patent US 4 540 675 [Morr85] wird der Einsatz von Borcarbid beschrieben. Die Rohstoffbasis der kohlenstoffhaltigen Materialien bilden Feuerfestkomponenten wie Al_2O_3 , SiO_2 , MgO u. a. und Grafit. Die Hemmung der Oxidation von Grafit wird über zwei Mechanismen beschrieben.

Zum Einen besitzt Bor selbst eine hohe Affinität zu Sauerstoff und fängt diesen demnach ab. Zum Anderen wird ein glasiger Überzug auf dem Kohlenstoff gebildet, der ein weiteres Abbrennen verhindert.

Mit dem Patent EP 0 354 304 A1 [LüOt89] werden Eintauchausgüsse vorgestellt, die vorwiegend aus Al_2O_3 , Bornitrid, Kohlenstoff und Silicium bestehen. Die Bindung erfolgt über eine Harz- oder Pechbindung. Es wird der Einsatz von Flussmitteln wie Glasfritte und Feldspat beschrieben. Der Überzug soll ein Ausscheiden von sekundärem Al_2O_3 (Clogging) verhindern.

Die Ausbildung einer Selbstglasur mit dem Einsatz von Borax, $Na_2[B_4O_5(OH_4)] \cdot 8H_2O$ wurde ausführlich in [Roun11] [Roun17], sowie den Patenten DE 10 2009 037 540 A1 [Roun09a] und WO 2011/020832 A1 [Anez11] beschrieben. Es wird davon ausgegangen, dass die Bildung von SiC während des Verkokungsprozess eine entscheidende Rolle spielt. Bei einem nachträglichen oxidativen Brand bei $1300^\circ C$ wird die Selbstglasur vom System selbst auf der Oberfläche gebildet. Innerhalb eines kritischen Temperaturbereiches zwischen $600^\circ C$ und $1300^\circ C$ erfolgt eine Oxidation der oberflächennahen Schichten. In der Grenzschicht zwischen Selbstglasur und kohlenstoffhaltigem Substrat konnten mittels Rasterelektronenmikroskopie borhaltige, sphärische Partikel (vermutlich Natriumtetraborat) detektiert werden (Abb. 2.13). Es wird vermutet, dass Borax mit den Kom-

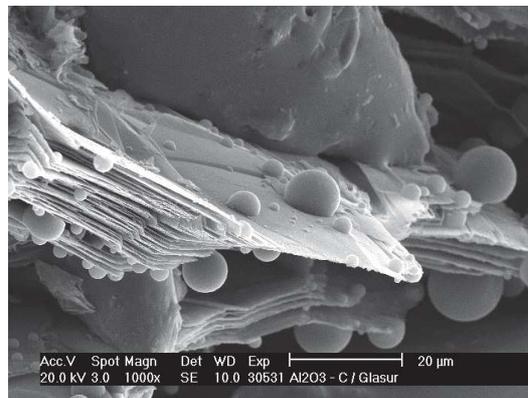


Abb. 2.13.: Borhaltige, sphärische Partikel auf Grafit (aus [Roun11]).

ponenten des Feuerfestmaterials wie Al_2O_3 und SiO_2 , entweder aus dem Rohstoffeinsatz oder der Oxidation des SiC , zu einem hochviskosen Glas reagiert. Auf diese Weise werden die Oberflächenporen durch diese recht dichte Schicht geschlossen und die weitere Oxidation gehemmt. Aus röntgenografischen Untersuchungen ging hervor, dass innerhalb des unoxidierten Feuerfestmaterials neben Korund, Grafit und freiem Silicium zwei Siliciumcarbidphasen identifiziert werden konnten (vor allem in [Roun17] beschrieben). Die kristalline Zusammensetzung der Selbstglasur wurde ebenfalls ermittelt. Es entstanden während des Oxidationsbrandes Korund, Mullit und eine Aluminiumboratphase. Die Funktionalität der Selbstglasur wurde anhand des Masseverlustes während des oxidativen Brandes und der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften beurteilt. Dabei konnte eine Abhängigkeit von der Aufheizrate, der Endtemperatur und der verwendeten Herstellungsrouten ermittelt werden. Geringe Ausbrände zeigten Proben aus einer Versuchsserie, welche uniaxial verpresst und innerhalb von 60 min auf $1300^\circ C$ aufgeheizt worden. Der Grund in dem höherem Ausbrand ist auf die höhere offene Porosität zurückzuführen, da hier ein vermehrter Anteil an Binder notwendig war. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften anhand uniaxialer Proben nach dem Oxidationsbrand zeigten, dass diese Materialien eine hohe Festigkeit sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei $1400^\circ C$ aufwiesen. Der Festigkeitsverlust nach dreimaligem Thermoschock war vernachlässigbar. Das Material wurde einem dynamischen Korrosionstest unterzogen. Dazu erfolgte ein zweimaliges Tauchen (10 min) in flüssigem Stahl bei einer Temperatur von $1600^\circ C$. Es konnte keine Rissbildung und nur geringe Ablösevorgänge beobachtet werden. Die Funktionalität der Selbstglasur konnte als positiv angesehen werden. In [RASS⁺09], [Roun09b], [RASG⁺08] und [Roun17] werden die physikalischen und (thermo-) mechanischen Eigenschaften

der verkokten und oxidierten (selbstglasierten) Proben gegenübergestellt. Durch die Bildung der Selbstglasur konnte eine Senkung der offenen Porosität erreicht werden. Beim Vergleich der Thermoschockbeständigkeit nach einmaligem Thermoschock ergab sich mit einem Festigkeitszuwachs von 28,4% eine verbesserte Beständigkeit der bereits selbstglasierten Proben. Beide Phänomene wurden mit der Selbstglasurbildung und einer *in situ*-SiC-Bildung erklärt.

Die Ausführungen von Rongos stellen wesentliche Vorarbeiten für diese Arbeit dar. Es soll daher an das fachliche und praktische Wissen angeknüpft werden. Im Rahmen des BMBF-VIP-Projektes „SelFun“ (Förderkennzeichen: 03V0128) erfolgte eine enge Zusammenarbeit mit Rongos, woraus die Thematik dieser Arbeit entstand. Aufbauend auf den Voruntersuchungen nach Rongos war es zunächst interessant, inwiefern die Funktionsfähigkeit der Selbstglasur bei kalt-isostatisch gepressten Bauteilen mit verringertem Kohlenstoffanteil übertragbar ist. Diese Bauteile sind aufgrund ihrer komplexen Form und ihrer Geometrie für den Einsatz im Stahlstrangguss favorisiert und werden nach dem Stand der Technik über die kalt-isostatische Pressroute hergestellt. Auf Grundlage der Versätze und der Prozessführung, wie vor allem in [Roun17] beschrieben, erfolgte in dieser Arbeit im ersten Teil die Übertragung auf die kalt-isostatische Pressroute. Dazu wurden neben der Anpassung des Kohlenstoffanteils auch eine Veränderung des maximalen Pressdruckes vorgenommen. Aufgrund der Komplexität des Themas der Selbstglasur erfolgten im nächsten Teil der Arbeit ergänzende Untersuchungen von selbstglasierenden Bauteilen auf Basis von harzgebundenen $Al_2O_3 - C$ -Materialien. Abschließend werden ausgehend von den vorangestellten Ergebnissen im letzten Teil der Arbeit potentielle alternative Bindersysteme vorgestellt.

Kombinationen der beiden Glasurtypen und Hybridglasur Von der Kombination beider Glasurtypen verspricht man sich einen effektiven Oxidationsschutz. In GB 2 166 432 A [PJK⁺86] werden kohlenstoffhaltige Bauteile mit einer teilweisen oder vollständigen Glasur vorgestellt. Die Rohstoffbasis für die Feuerfestmaterialien bilden Al_2O_3 , Grafit, Metallpulver und Harz als Binder. Es wird der Einsatz zweier Flussmittel beschrieben, welche in verschiedenen Temperaturbereichen effektiv sind. Für einen Temperaturbereich zwischen 550 und 900 °C wird ein borhaltiges Material ausgewählt. Kalifeldspat wird dann als Flussmittel für höhere Temperaturen verwendet (1500–1550 °C). Aufbauend auf diesem Patent wird in der Patentschrift DE 3439954 C2 [JKLP⁺88] die Anwendung dieser Flussmittel zur Herstellung feuerfester Verschleißteile für den Stahlstrangguss beschrieben.

Aus der Patentschrift WO 2015/ 044378 A1 [BVAR⁺15] und [Mert13] ist eine Kombination aus Selbstglasur und externer Glasur für kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile wie Monoblockstopfen oder Eintauchausgüsse bekannt. Die externe Glasur wird über das Tauchen in Schlicker aufgebracht und besteht hauptsächlich aus Fritte, metallischen Silicium, Manganoxid, Zirkoniumdioxid und Ton. Nach dem Trocknen schloß sich ein oxidativer Glasurbrand an. Die Zusätze für die Selbstglasurbildung bestanden, wie in [Roun09a] [Anez11] [Roun11] [Roun17] beschrieben, aus Borax, Silicium und Siliciumdioxid. In [Mert13] wird beschrieben, dass die Bauteile mit selbstglasurbildenden Additiven ein deutlich besseres Benetzungsverhalten gegenüber der externen Glasur zeigten. Dies äußerte sich in einem geringeren Anteil an Glasurfehlern, wie Nadelstiche, ein Zusammenziehen oder Abfließen der Glasur. Dadurch erhöht sich die Dichtigkeit und während des Glasurbrandes oxidiert weniger Kohlenstoff. Interessanterweise ist die Glasurbildung (extern in Kombination mit der Selbstglasur) nahezu unabhängig von der Oberfläche, denn auch auf der Presshaut entstand eine dichte Glasur, welche die Bauteiloberfläche effektiv vor Oxidation schützt. Allerdings ist bisher nicht bekannt, inwieweit die Selbstglasur in Kombination mit einer externen Glasur ausgebildet werden kann.

Die Abb. 2.14 zeigt zwei extern glasierte Bauteile mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Abb. 2.14(a) gibt eine extern glasierte Probe ohne das selbstglasurbildende Additiv Borax wieder. Es werden Glasurfehler deutlich: die Glasur zieht sich auf dem Substrat zusammen und weist Risse auf. Abb. 2.14(b) zeigt eine externe glasierte Probe mit Selbstglasur. Es konnte durch den Einsatz von Additiven zur Selbstglasurbildung eine glatte, nahezu fehlerfreie Glasuroberfläche erzielt werden.

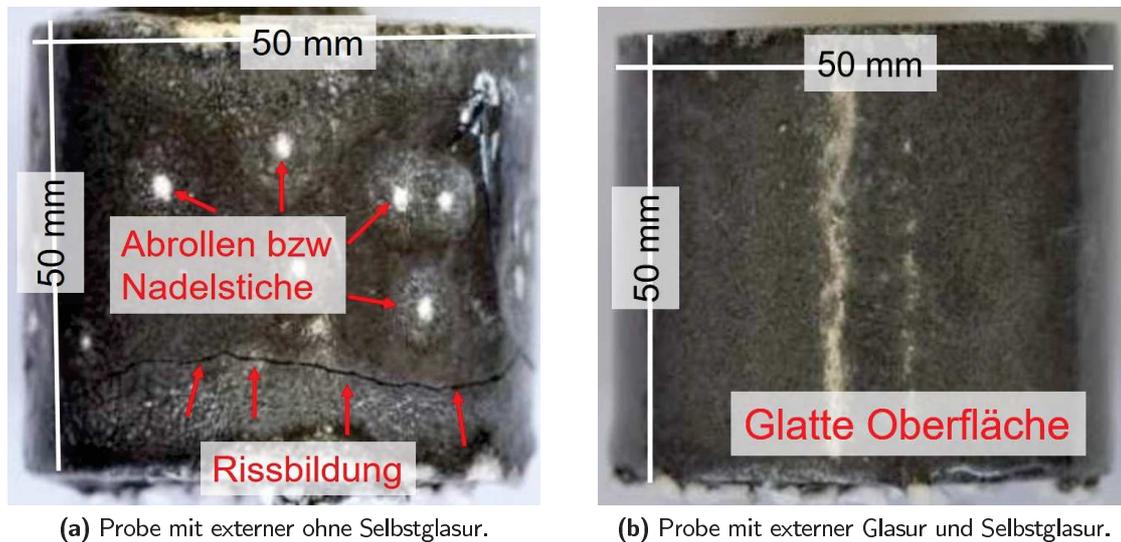


Abb. 2.14.: Proben unterschiedlicher Zusammensetzung mit externer Glasur (aus [Mert13]).

2.3. Theoretische Betrachtungen zum Benetzungsverhalten

Das Phänomen der Benetzung ist ein überaus wichtiger Aspekt und tritt an mehreren Stellen der Arbeit in Erscheinung.

Aus Kapitel 2.2.5 ist bekannt, dass Funktionalbauteile auf Basis kohlenstoffgebundener Materialien glasiert werden. Die Glasur sollte die Bauteile vollständig benetzen, um einen möglichst vollständigen Oxidationsschutz zu gewährleisten. Dies gilt nicht nur für das externe Glasieren, sondern auch für die Selbstglasur.

Bei dem Einsatz glasierter Bauteile ist das Benetzungsverhalten durch die Stahl bzw. Schlackeschmelze oft eine Herausforderung. Es sollte keine Benetzung stattfinden, um eine hohe Korrosionsbeständigkeit und nicht zu letzt eine geringe Intrusion gewährleisten zu können.

In der vorliegenden Arbeit ist das Benetzungsverhalten nicht nur für den Einsatz der Bauteile interessant. In Kapitel 6 werden Untersuchungsergebnisse zum Ersatz des Flüssigharzes durch ein umweltfreundliches Bindersystem vorgestellt. Bei der Herstellung von Granulaten für das kaltisostatische Pressen stellt die Benetzung aller trockenen Komponenten durch den neuen Flüssigbinde-der zunächst eine große Herausforderung dar, denn die Qualität der Granulate bestimmt maßgeblich das Pressverhalten und die Eeigenschaften der Bauteile.

Es soll der Fall betrachtet werden, dass sich ein Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche befindet. Umgeben ist der Flüssigkeitstropfen auf der Festkörperoberfläche von einer Gasphase. Die Anordnung von drei Phasen im Gleichgewichtszustand wird durch den Spreitungskoeffizienten $S_{l/s}$ bestimmt (Gleichung 2.20 mit σ_s : Festkörperoberflächenspannung, σ_l : Flüssigkeitsoberflächenspannung, γ_{sl} : Grenzflächenspannung flüssig/fest):

$$S_{l/s} = \sigma_s - (\sigma_l + \gamma_{sl}) \quad (2.20)$$

Eine Spreitung tritt demnach nur ein, wenn durch diesen Vorgang Arbeit gewonnen wird. Nach Dupre muss die Adhäsionsarbeit zwischen der Flüssigkeit und des Festkörpers größer sein, als die

Kohäsionsarbeit in der Flüssigkeit. Die Benetzung wird durch die Oberflächenspannung charakterisiert [MöBr93]. Sie stellt eine Kraft dar, die das Zusammenziehen eines Tropfens zu einer Kugel bewirkt. Dies ist der energetisch günstigste Zustand. Niedrige Oberflächenspannungen bedeuten eine gute Benetzung [Schw00]. Die theoretische Beschreibung des Benetzungsverhaltens erfolgt über ein Kräftegleichgewicht, wie dies schematisch in Abb. 2.15 dargestellt wird. Es ergibt sich dann aus dem Youngschen Gesetz (siehe Gleichung 2.21, nach [MöBr93] mit Θ : Randwinkel).

$$\sigma_s = \sigma_l \cos \Theta + \gamma_{sl} \quad (2.21)$$

Dies gilt allerdings nur, wenn die Phasen homogen sind und sich im Gleichgewicht befinden. Befindet sich das System im Gleichgewicht, kann über die Ermittlung des Randwinkels eine Aussage über die Benetzung getroffen werden. In Abb. 2.15 ist eine schematische Darstellung einer Phasengrenze mit den beteiligten Kräften gezeigt (mit σ_s der Festkörperoberflächenspannung, σ_l der Flüssigkeitsoberfläche, γ_{sl} der Grenzflächenspannung flüssig/fest und Θ dem eingeschlossenen Randwinkel).

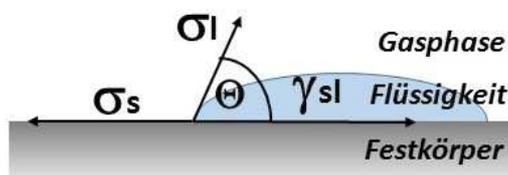


Abb. 2.15.: Kräfteparallelogramm an der Phasengrenze Festkörper/Flüssigkeit/Gas.

1. $\Theta > 90^\circ$: nicht benetzend
2. $0^\circ < \Theta < 90^\circ$: benetzend
3. $\Theta = 0^\circ$: Spreitung (vollständige Benetzung)
4. $\Theta = 180^\circ$: vollständige Unbenetzbarkeit

Aus Gleichung 2.21 kann die Voraussetzung für die Benetzung entnommen werden. Wenn die Festkörperoberflächenspannung σ_s größer als die Grenzflächenspannung γ_{sl} ist, erfolgt eine Benetzung. Eine geringere Grenzflächenspannung kann nur zwischen zwei Phasen erreicht werden, wenn deren Chemismus bzw. Bindungsarten ähnlich ist. Ist dies nicht der Fall wird die Grenzflächenenergie groß und es findet keine Benetzung statt. Das Benetzungsverhalten kann dabei durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden.

1. Je nach Höhe der Viskosität η der Flüssigphase wird eine Arbeit gegen diese Zähigkeit verrichtet, da sich der Tropfen beim Auseinanderfließen verformt. Das bedeutet also: je geringer η , desto besser ist die Benetzung.
2. Neben der Viskosität spielt die Rauigkeit der Oberfläche eine Rolle. Ist die Oberfläche rau, erhöht sich die zu benetzende Oberfläche. Beschrieben werden kann dies durch das Einführen eines sogenannten Rauigkeitsfaktors, f_{KR} in Gleichung 2.21. Der Faktor gibt das Verhältnis von wahrer zu geometrischer Oberfläche wieder [Wenz36]. Wenn der Randwinkel größer 90° ist, wird der Randwinkel durch den Rauigkeitsfaktor vergrößert. Bei Randwinkeln kleiner 90° wird dieser durch den Rauigkeitsfaktor verkleinert. Zur Beschreibung von rauen Oberflächen wird die chemisch heterogene Oberfläche in i einzelne chemisch homogene Gebiete geteilt. Durch die jeweilige Zuordnung einer Festkörperoberflächenspannung, $\gamma_{sl,i}$, gilt mit $\sum f_i = 1$ $\sigma_l \cos \Theta = \sum f_i (\sigma_{s,i} - \gamma_{sl,i})$ [MöBr93].
3. Ein weiterer Einfluss stellen Wechselwirkungen zwischen der flüssigen und der festen Phasen dar. Finden Auflösungsreaktionen statt, wird zum Einen die Rauigkeit erhöht und zum Anderen erfolgt eine Veränderung der Zusammensetzung. Dies kann u. a. die Viskosität der Flüssigkeit beeinflussen, was dann in der Folge das Benetzungsverhalten verändert.

Für Glasursysteme gilt, dass die Grenzflächenenergie gesenkt werden kann, wenn bewusst Komponenten, wie Boroxid, einer Glasur zugesetzt werden [SaSc07]. So kann ein homogenes Ausfließen der Glasur auf der Oberfläche gewährleistet werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Rohstoffbasis

3.1.1. Aluminiumoxid

Es fanden zwei verschiedene Arten von Al_2O_3 Verwendung. Die eine Fraktion ist ein **Schmelzkorund** der Firma IMERYs Fused Minerals Zschornowitz GmbH, Gräfenhainichen (Deutschland) mit einem Maximalkorn von 0,2 mm. Bei dem zweiten eingesetzten Al_2O_3 handelt es sich um das **Tabular Alumina T60/64** der Firma Almatix GmbH, Ludwigshafen (Deutschland) mit einem Maximalkorn von 0,6 mm. In Tab. B.1 und B.2 im Anhang B sind weitere Details zusammengefasst.

3.1.2. Grafite

Die Einbringung von Primärkohlenstoff wurde in dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Grafitfraktionen der Firma AMG Mining AG, Hauzenberg (Deutschland) (ehemals Kropfmühl AG) umgesetzt. Bei der einen verwendeten Grafitmahlung handelte es sich um eine Normalflocke (NFL). Die zweite Fraktion war eine Feinmahlung (AF), wie dies der Tabelle B.3 in Anhang B zu entnehmen ist.

3.1.3. Additive

Der Einsatz von Additiven wird aufgrund des eingesetzten Kohlenstoffes notwendig, um einerseits eine Oxidation des enthaltenen Kohlenstoffes zu verringern. Andererseits können durch den Einsatz von z. B. metallischen Silicium die (thermo-) mechanischen Eigenschaften nach dem Verkokungsprozess verbessert werden (siehe dazu Abschnitt 2.2.4).

Verwendung fanden **metallisches Silicium** der Firma Elkem AS Silicon Materials, Oslo (Norwegen), **Microsilica** (SiO_2) der Firma RW silicium GmbH, Pocking (Deutschland) bzw. Firma Elkem AS Silicon Materials, Oslo (Norwegen) und **Borax** der Firma Grüssing GmbH, Filsum (Deutschland). Diese Additive sind für die Ausbildung einer Selbstglasur notwendig.

Titanoxid der Fa. Sachtleben, Duisburg (Deutschland) wurde mit dem Ziel eingesetzt, die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

In Tab. B.4 des Anhanges B sind die Handelsbezeichnungen und Eigenschaften der verwendeten Additive zusammengefasst.

3.1.4. Bindersysteme

Ausgehend vom Stand der Technik wurde zunächst als Binder ein **Phenolharz** der Firma Momentive Specialty Chemicals GmbH, Iserlohn (Deutschland) verwendet.

Im Anschluss war es Ziel, ein alternatives Bindersystem zu entwickeln, bei welchem das Harz durch einen umweltfreundlichen Binder ersetzt werden sollte. Als zielführend stellte sich eine Kombination aus **CARBORES[®] P** der Firma RÜTGERS Basic Aromatic GmbH, Castrop-Rauxel (Deutschland) und **Fructosesirup** der Südzucker AG, Mannheim (Deutschland) bzw. Fa. Hellmi, Hamburg (Deutschland) heraus (Tab. B.5).

In zusätzlichen Untersuchungen wurden zwei Alternativzucker getestet. Zum Einen fand **Invertzuckersirup** Anwendung und zum Anderen wurde **Zuckerrübensirup** eingesetzt. Beides ist von

der Fa. Hellmi, Hanseatische Zuckerraffinerie GmbH & Co. KG, Hamburg (Deutschland) bezogen worden.

Die Charakteristika der Bindemittel sind im Anhang B zusammengestellt.

3.1.5. Hilfsstoffe

Um die Verpressbarkeit der Granulate zu verbessern, wurde den Mischungen direkt nach der Harzzugabe **Zusoplast** der Firma Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG, Lahnstein (Deutschland) zugegeben. Es handelt sich hierbei um eine Polyoxyethylenzubereitung, welche farblos, mit Wasser mischbar ist und eine geringe Viskosität (ca. 120 mPas) aufweist.

Darüber hinaus fand **Magnesiumstearat** als Trennhilfsmittel Verwendung, was ein gutes Rieselverhalten nach dem Granulierprozess garantiert. Das Mg-Stearat stammt von der Firma Baerlocher GmbH, Unterschleissheim (Deutschland) und wird aus Stearinsäure (Fettsäure) und Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) gewonnen.

Zur Härtung von Phenolharzen wird als Additiv **Hexamethylentetramin** (Hexa) benötigt. Dies wurde in dieser Arbeit von der Firma Momentive Specialty Chemicals GmbH, Iserlohn (Deutschland) bezogen.

Zur Unterstützung des Benetzungsverhaltens wurden von RÜTGERS ein Benetzungshilfsmittel (Verflüssiger) zur Verfügung gestellt. **Gypsperser XL3** ist ein Calciumsalz des Polynaphthalinsulfonates, welches bereits in der Industrie eingesetzt wird, um die Fließfähigkeit von Schlickern zu verbessern (Herabsetzen des Wassergehaltes).

3.2. Prozessführung – vom Mischen bis zum Verkoken

3.2.1. Bindersysteme

Bevor in die Erläuterungen der Prozessführung eingestiegen wird, sollen an dieser Stelle kurze Erläuterungen zur Problematik des Bindersystemes vorangestellt werden.

Aufgrund der zahlreichen Vorteile, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, werden vor allem Phenolharze als Bindersystem für $Al_2O_3 - C$ -Materialien eingesetzt und wurden mehr und mehr Stand der Technik. Auch in dieser Arbeit erfolgte die Granulierung und Bindung zunächst über ein Phenolharz. Im weiteren Verlauf der Arbeit erfolgte in Zusammenarbeit mit RÜTGERS Basic Aromatics GmbH die Entwicklung eines alternativen Bindersystemes auf Basis eines modifizierten Steinkohlenteerpechs und einem umweltfreundlichen Flüssigbinder. Der Flüssigbinder hatte vorrangig die Aufgabe des Granuliermittels. Aus Voruntersuchungen, wie in [LuAn16] beschrieben, haben sich flüssige Zuckersysteme auf Basis von Einfachzuckern, wie Fructose als vorteilhaft herausgestellt. Daher soll in den folgenden Abschnitten die Erläuterungen der Prozessschritte mit dem jeweiligen Bindersystem getrennt vorgestellt werden.

3.2.2. Versatzgestaltung

Da in der vorliegenden Arbeit sowohl Harz, als auch ein Alternativbindersystem verwendet wird, soll im Folgenden der Versatz für die jeweiligen Mischungen einzeln vorgestellt werden.

Harzbindung Die verschiedenen Versätze wurden in Anlehnung an die Arbeit von Roungos [Roun17] entwickelt. Ziel ist dabei neben der Übertragbarkeit der selbstglasierenden Eigenschaften, wie in Kapitel 4 ausführlicher erläutert, die Senkung des Kohlenstoffanteils. Auf diese Weise können Rohstoffkosten gesenkt und die Umweltverträglichkeit erhöht werden. In der folgenden Tab. 3.1 ist

Tab. 3.1.: Verwendeter Versatz zur Herstellung harzgebundener Bauteile.

Rohstoffe		Mengenanteile [Ma.%]			
		C20	C25	C20g	C25g
Al ₂ O ₃	Schmelzkorund	30,0	25,3	30,0	25,3
	Tabular Alumina	40,0	33,7	40,0	33,7
Grafit	AF 96/97	10,0	12,5	10,0	12,5
	NFL 92/94	10,0	12,5	10,0	12,5
Additive	Si (met.)	4,0	4,0	4,0	4,0
	SiO ₂	4,0	4,0	4,0	4,0
	Borax	2,0	2,0	2,0	2,0
Summe		100,0	100,0	100,0	100,0
Hexa	bzgl. Binderanteil			10,0	
Mg-Stearat	bzgl. Trockenmasse			0,5	
Zusoplast	bzgl. Trockenmasse			0,5	
Flüssigharz	bzgl. Trockenmasse	2,0	2,1	ca. 10,0	ca. 12,0
Novolakpulver	bzgl.	4,0	4,3	–	–

der jeweils verwendete Versatz zur Herstellung von harzgebundenen Bauteilen mit Additiven zur Selbstglasurbildung dargestellt.

Alternativbinder In Tab. 3.2 sind die verwendeten Versätze zur Herstellung der fructosehaltigen Bauteile zusammengefasst. Vor allem für die Erhöhung des CARBORES[®] P musste der Versatz angepasst werden, um den Kohlenstoffanteil nach der Verkokung annähernd konstant zu halten. Dazu wurde nur der Feinanteil des Grafites AF 96/97 gesenkt, da der Anteil der Grafitflocke für die entsprechenden mechanischen Eigenschaften erforderlich ist. Die Reduktion erfolgte unter der Annahme, dass bei einem Verkokungsprozess von CARBORES[®] P eine Kohlenstoffausbeute von 80 % erreicht wird (in Anlehnung an [Borz05] [Hamp11]).

Tab. 3.2.: Verwendete Versätze zur Herstellung fructosehaltiger Bauteile.

Rohstoffe		Mengenanteile [Ma.%]		
		4C-Fru	4C-TiO ₂ /Fru	6C-Fru
Al ₂ O ₃	Schmelzkorund	30,0	30,0	30,3
	Tabular Alumina	40,0	40,0	40,3
Grafit	AF 96/97	10,0	10,0	8,5
	NFL 92/94	10,0	10,0	10,0
Additive	Si (met.)	4,0	4,0	4,3
	SiO ₂	4,0	4,0	4,3
	Borax	2,0	2,0	2,3
Summe		100,0	100,0	100,0
CARBORES [®] P	bzgl. Trockenmasse	4,0	4,0	6,0
Fructose	bzgl. Trockenmasse		ca. 7,0–8,0	
TiO ₂	bzgl. Al ₂ O ₃ -Anteil	–	1,0	–
Hexa	bzgl. Binderanteil	5,0	5,0	5,0
Mg-Stearat	bzgl. Trockenmasse	0,5	0,5	0,5
Gypsperser XL3	(optional) bzgl. Trockenmasse	1,0 oder 0,1	–	–

3.2.3. Mischprozess

Das Mischen erfolgte in einem Eirich Intensiv Mischer (Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, Hardheim, Deutschland). Die Zugabe der trockenen Rohstoffe erfolgte schrittweise:

1. Zugabe der beiden Al_2O_3 -Fraktionen
2. Zugabe aller Additive
3. Zugabe der beiden Grafit-Fraktionen

Es erfolgte ein zweimaliges Mischen mit jeweils 2 und 5 Minuten. Anschließend wurde der Flüssigbinder (Harz oder Zuckersirup) hinzugegeben und die Trockenmischung granuliert.

Harzbindung Direkt nach der kompletten Harzzugabe wurde das Presshilfsmittel Zusoplast hinzugefügt. Der Granuliertvorgang erfolgte in drei Abschnitten von jeweils 10 Minuten. Nach Beendigung des Granuliertvorganges wurde das Trennhilfsmittel Mg-Stearat untergemischt.

Alternativbinder Je nach Versatz erfolgte die direkte Zugabe des Fructosesirups. Im Fall der TiO_2 -haltigen Mischungen wurde das Titanoxid in der Fructose suspendiert und anschließend zur Trockenmischung gegeben. Danach sind die fructosehaltigen Mischungen nach vollständiger Zugabe der Fructose innerhalb von 3 mal 5 Minuten granuliert worden. Es folgte die Zugabe des Trennhilfsmittels Mg-Stearat.

Alle Mischungen wurden für 48 Stunden gemaukt, so dass die Massen ihre klebrige Konsistenz verlieren und rieselfähig sind. Es erfolgte im Anschluss die kalt-isostatische Pressformgebung. Weitere Details zu diesem Prozessschritt sind dem folgenden Abschnitt 3.2.4 zu entnehmen.

3.2.4. Pressregime

Die Entwicklung unterschiedlicher Pressregime muss an dieser Stelle einzeln betrachtet werden, da das Erstellen neuer Programme eine zentrale Rolle in dieser Arbeit einnimmt und dementsprechend recht komplex ist. Ziel der Entwicklung unterschiedlicher Pressregime ist das Erreichen homogener Bauteile mit einer Geometrie von ca. 130 x ca. 390 mm³ (siehe Kapitel 2.1.1 und 2.1.4).

Für die vorliegende Arbeit stand eine neuartige kalt-isostatische Presse zur Verfügung. Diese ist aufgrund ihres Aufbaues und der Möglichkeiten der Programmrealisierung weltweit einzigartig. Die Besonderheit besteht darin, dass neben einem linearen Druckaufbau über die üblichen Hochdruckpumpen (HD-Pumpe), ein Druckaufbau bzw. -entlastung über einen sogenannten Pulsator realisiert werden kann. Dazu können über ein Bedienungsfeld verschiedene Programme erstellt werden, welche je nach Einstellung die Hochdruckpumpen oder den Pulsator ansprechen (siehe Markierung Abb. 3.3). Mit Hilfe des Pulsators werden dann Pulsationen möglich, mit denen entweder ein pulsierender Druckaufbau oder eine Pulsation am Maximaldruck erzielt werden kann. Es wird eine Vielfalt an Möglichkeiten zur Erstellung unterschiedlicher Pressregime eröffnet.

Ein weiterer Vorteil ist in der regelbaren Dekompression zu sehen, da vor allem bei feinkörnigen Materialien Lagenrissbildung durch zu hohe Entlastungsraten auftreten kann. Der sogenannte Niederdruckbereich kann ab 20 MPa angesprochen werden. In Abb. 3.1 ist eine Übersicht über die gesamte Anlage gegeben und Abb. 3.2 zeigt die Hochdruckpumpe und die Pulsatoreinheit.

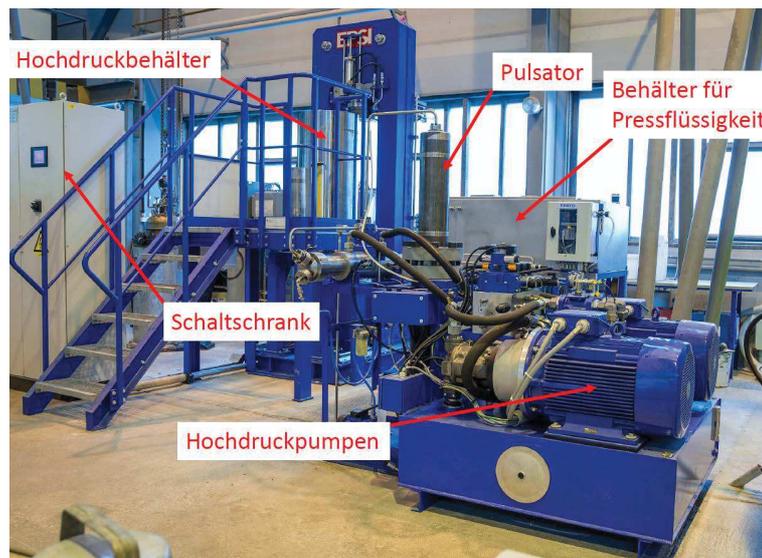


Abb. 3.1.: Gesamtübersicht der kalt-isostatischen Presse.



(a) Hochdruckpumpe



(b) Pulsator

Abb. 3.2.: (a) Hochdruckpumpe und (b) Pulsatoreinheit der kalt-isostatischen Presse.

Abb. 3.3 stellt das entsprechende Bedienfeld mit einem Beispielprogramm dar. Über dieses Bedienfeld kann sowohl ein manueller, als auch automatischer Betrieb der Presse vorgenommen werden. Für den bevorzugten automatischen Betrieb kann über das Bedienfeld das entsprechende Programm eingestellt werden. Jeder Teil des Programmes wird dabei in sogenannte Segmente eingeteilt und dementsprechend einzeln programmiert. Demzufolge wird für ein einfaches Programm nur vier Segmente benötigt, wenn dies aus den Teilen (I) linearer Druckaufbau, (II) gewünschte Haltezeit, sowie (III) freie und geregelte Dekompression besteht. Wie aus Abb. 3.3 hervorgeht, gibt Segment 1 den linearen Druckaufbau von 0 auf 1000 bar in 90 s, eine Haltezeit von 60 s (Segment 2) und die Druckentlastung vor (Segment 3 und 4). Die Druckentlastung erfolgt zunächst über ein

Nadelventil bis 50 bar frei und ab 50 bar geregelt in 1500 s auf 0 bar.

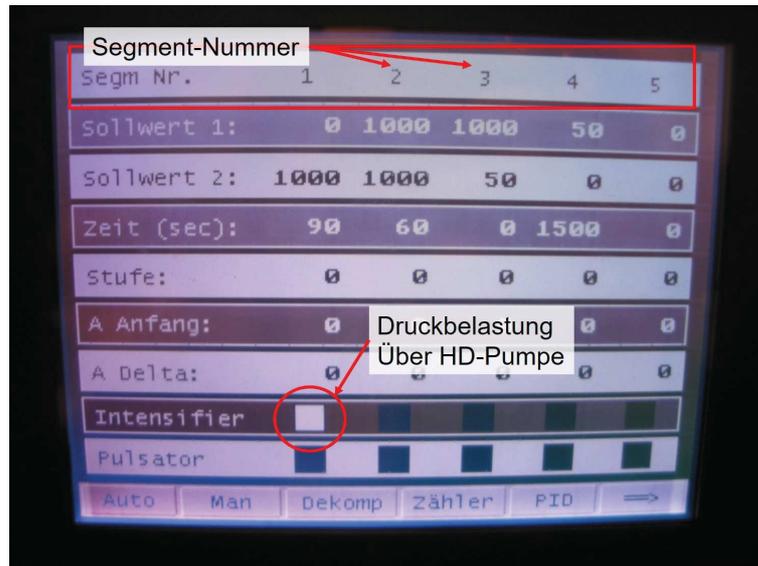


Abb. 3.3.: Bedienfeld der kalt-isostatischen Presse zur Herstellung der Pressprogramme.

Harzbindung Zunächst wurde in der Arbeit ausschließlich das Standardprogramm, wie dies in Abb. 3.4 dargestellt ist, realisiert. Mit dem Programm erfolgt ein linearer Druckaufbau mit 9,0s/10MPa bis 100 MPa. Die Haltezeit ist davon abhängig, welche Geometrie verpresst wurde. Bei Modellhalbzeugen erfolgte generell eine Haltezeit von 60s. Bei Modellbauteilen (Monoblockstopfen) mit Geometrien von ca. 130 x ca. 300 mm³ empfahl sich eine Haltezeit von 120s. Es schloss sich die Dekompression an. Diese war ab 20 MPa folgendermaßen geregelt:

1. Von 20 MPa auf 5 MPa in 120 s
2. Von 5 MPa auf 0 MPa in 120 s

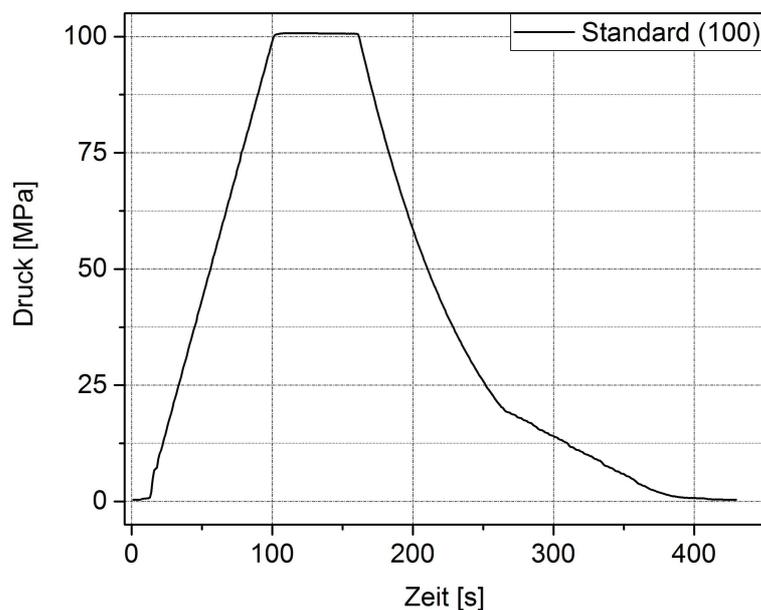


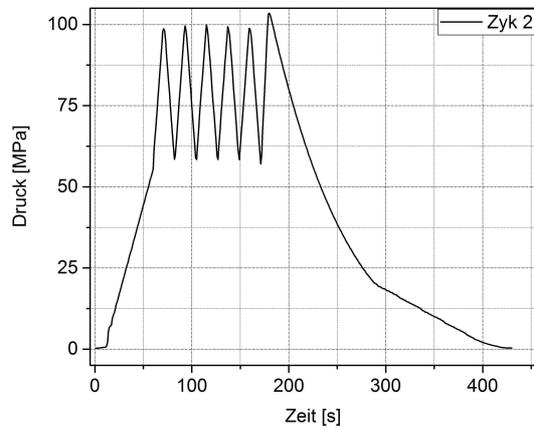
Abb. 3.4.: Standardprogramm mit linearem Druckaufbau (Stand).

Ausgehend von diesem Programm war es nun Ziel in der Arbeit, verschiedene Pressprogramme zu erstellen und zu testen. Dabei sollten entweder der Druckaufbau pulsierend oder mehrere Pulsationszyklen um den Maximaldruck stattfinden. Die Gestaltung der Pressprogramme wird entscheidend von der Amplitude der Pulsation, der Zyklenzahl und der Zeitdauer bestimmt. Tab. 3.3 fasst die Parameter der vier entwickelten Programme zusammen und Abb. 3.5 stellt diese anschließend grafisch dar.

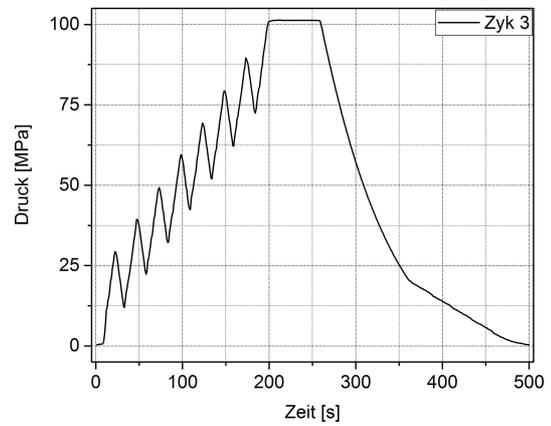
Tab. 3.3.: Pressprogramme mit linearem Druckaufbau, pulsierendem Druckaufbau oder Pulsation um den Maximaldruck.

Programm	Druckaufbau	Haltezeit	Dekompression
Zyk2	Linear mit 11 s/10MPa	Pulsierend (5 Zyklen) mit 1,3 s/10MPa	
Zyk3	Pulsierend (7 Zyklen) mit 5 s/10MPa	60 s	
Zyk4	Pulsierend (4 Zyklen) mit 3 s/10MPa bis 30 MPa	60 s	Frei bis 20 MPa, 20 → 5 MPa in 120 s,
Zyk5	Pulsierend (3 Zyklen) mit 3 s/10MPa bis 55 MPa	60 s	5 → 0 MPa in 120 s
200	Linear mit 11 s/10MPa	60 s	

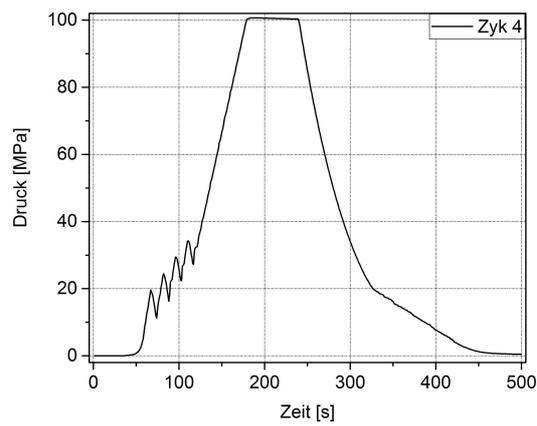
Alternativbinder Das Verpressen der zuckerhaltigen Systeme erfolgte ausschließlich mit dem linearen Standardprogramm: (I) In 90 s auf 100 MPa, (II) aufgrund der Probengeometrie eine Haltezeit von 120 s, (III) eine freie Dekompression bis 20 MPa und (IV) eine geregelte Dekompression ab 20 MPa, wie bereits beschrieben.



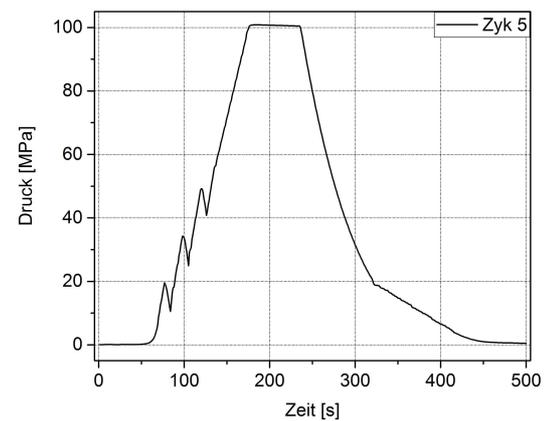
(a) Pulsationen um den Maximaldruck (Zyklus 2).



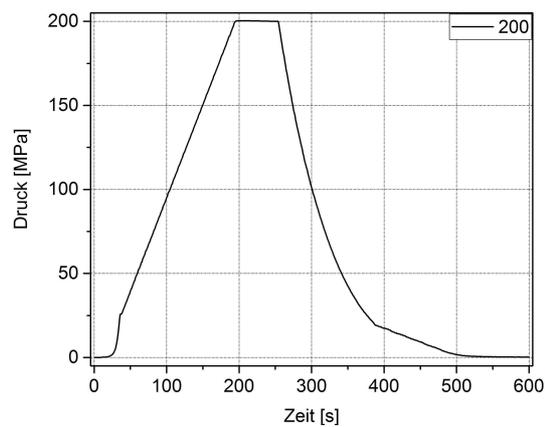
(b) Zyklischer Druckaufbau (Zyklus 3).



(c) Pulsation bis ca. 27 MPa (Zyklus 4).



(d) Pulsation bis ca. 40 MPa (Zyklus 5).



(e) Linearer Druckaufbau bis 200 MPa (200).

Abb. 3.5.: Pressprogramme mit zyklischen Druckaufbau, Pulsationen am Maximaldruck oder hohem Maximaldruck.

3.2.5. Härtungs- und Verkokungsprozess

Harzbindung Die Härtung erfolgte generell über ein Stufenprogramm mit einer Maximaltemperatur von 180 °C, wie dies in der Abb. 3.6 dargestellt ist.

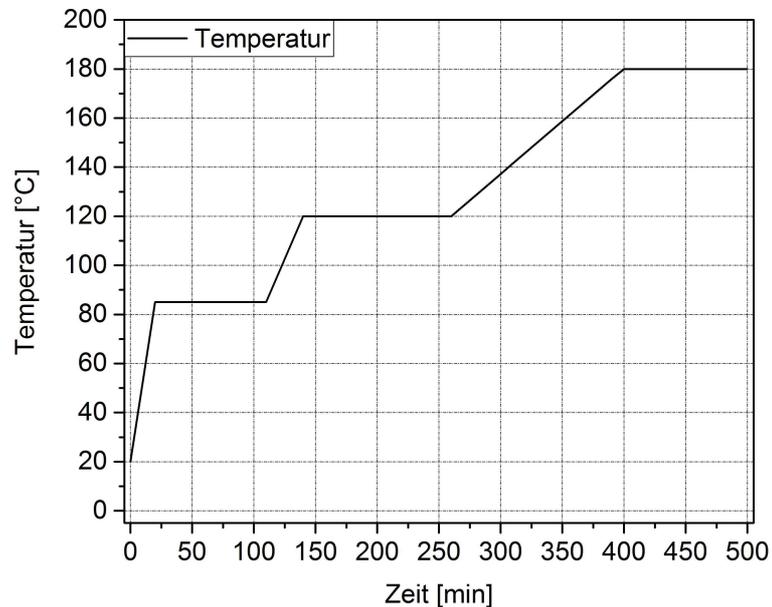


Abb. 3.6.: Stufenprogramm zur Härtung der Bauteile.

Alternativbinder Für die Temperaturbehandlung der Alternativbindung aus einer Kombination von CARBORES® P und Fructosesirup mussten zunächst folgende Überlegungen getroffen werden.

1. Nach [ABBJ⁺04] werden die Materialien, welche modifizierte Steinkohlenteerpeche enthalten vor der Verkokung getempert. Dies wird zum Teil direkt während der Verkokung realisiert, indem eine geringere Aufheizrate zwischen 300 und 600 °C eingestellt wird.
2. Nach [Bier16] ist Fructosesirup aufgrund der Struktur zur Härtung fähig und sollte daher das erwähnte Härteprogramm durchlaufen.

Wie aus Abschnitt 6.2 hervorgeht, wurden die grünen Presslinge zunächst ebenfalls gehärtet, wie dies bei den harzgebundenen Materialien vorgenommen wurde. Im Laufe der weiteren Untersuchungen erfolgten Analysen zur direkten Verkokung. Es ergab sich, dass ein Härteprozess vor der eigentlichen Verkokung nicht notwendig ist. Die Bauteile wurden daher für alle weiteren Untersuchungen direkt nach dem Pressprozess verkocht.

Die Verkokung erfolgte in reduzierender Atmosphäre (Koksbett) bei 1000, 1200 oder 1400 °C. Bevorzugt wurde eine Verkokungstemperatur von 1400 °C. Die Aufheizrate betrug jeweils 3 K/min und die Haltezeit 5 Stunden (siehe Abb. 3.7).

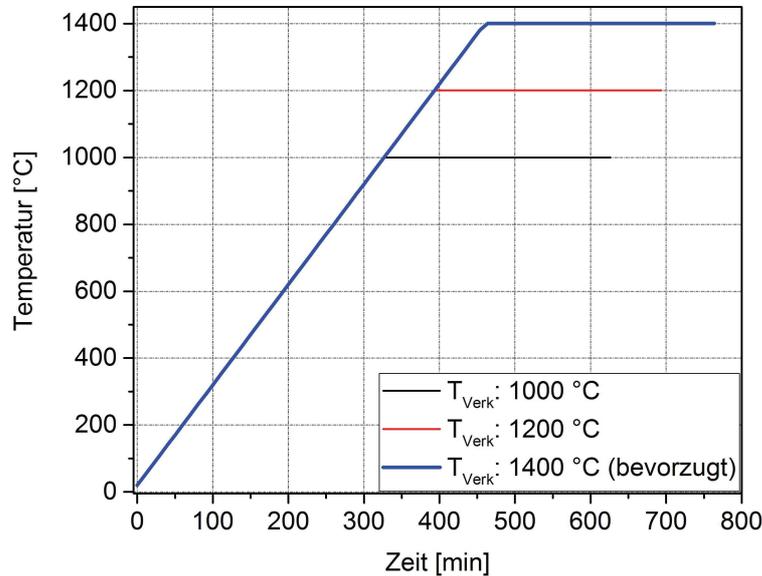


Abb. 3.7.: Verwendete Verkokungsprogramme.

3.3. Untersuchungsmethodik

3.3.1. Physikalische Eigenschaften

Zur Bestimmung der offenen Porosität (OP) und der Rohdichte (ρ_{Roh}) wurde das Archimedes-Verfahren nach DIN EN 993–1 angewandt. Als Tränkungsflüssigkeit diente Toluol mit einer Dichte von $\rho_{Tol} = 0,87 \text{ g/cm}^3$ (bei 20 °C) [DBKWR07]. Aus der Trockenmasse m_1 , der Masse der Probe in Toluol m_2 und der Masse der feuchten Probe m_3 kann mit Hilfe der Gleichungen 3.1 und 3.2 die Rohdichte und die offene Porosität errechnet werden. Die Ermittlung der Rohdichte und der offenen Porosität erfolgte standardmäßig an fünf Proben.

$$\rho_{Roh} = \frac{m_1 \cdot \rho_{Tol}}{m_3 - m_2} \quad (3.1)$$

$$OP = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Zusätzlich fand die Quecksilberdruck–Porosimetrie nach DIN 66133 Anwendung, um die Porengrößenverteilung der Probekörper zu bestimmen. Das genutzte Gerät Pascal140/440 war von der Firma Porotec GmbH, Hofheim (Deutschland). Neuere Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät AutoPore V der Firma Micromeritics Instrument Corporation. Bei der Methode der Porosimetrie wird die Washburn–Gleichung (Gleichung 3.3, mit r dem Kapillarradius des Festkörpers, σ_{Hg} Oberflächenspannung von Quecksilber, p angewandter Druck, Θ dem Benetzungswinkel von Hg) angewendet:

$$r = -\frac{2\sigma_{Hg}}{p} \cdot \cos \Theta \quad (3.3)$$

Diese Messmethode macht sich zunutze, dass Quecksilber die Festkörperoberfläche nicht benetzt. Durch einen von außen wirkenden Druck wird das Quecksilber in die Poren gedrückt. Jeder Druckstufe kann ein Radius/Durchmesser zugeordnet werden und es gilt: je kleiner die Poren, desto größer der angelegte Druck.

Weiterhin war es notwendig, sowohl nach der Herstellung der Mischungen, als auch vor dem Verpressen die Restfeuchte des Granulates zu bestimmen. Die Bestimmung erfolgte gravimetrisch bis zu einer Endtemperatur von 160 °C mit dem Gerät Sartorius MA 30 der Firma Sartorius AG Göttingen (Deutschland).

3.3.2. Mechanische und thermomechanische Eigenschaften

Die Biegefestigkeit bezeichnet das Verhältnis des maximalen Biegemomentes im Augenblick des Spaltbruches und dem Widerstandsmoment bezogen auf die Abmessungen der Probe. Anhand prismatischer Proben erfolgt über die Gleichung 3.4 die Bestimmung der Biegefestigkeit (mit σ_B der Biegefestigkeit, F der Bruchlast, L der Auflageschneiden, b , h Breite und Höhe des Probenquerschnittes):

$$\sigma_B = \frac{3 F \cdot L}{2 b \cdot h^2} \quad (3.4)$$

An den Proben erfolgte die Untersuchung der Kalt- und Heißbiegefestigkeiten nach den jeweiligen Normen (DIN EN 993–6 und –7) standardmäßig anhand von mindestens vier Proben. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät TIRA Test 28100 ist von der Firma TIRAGmbH, Schalkau (Deutschland).

Darüber hinaus war die Temperaturwechselbeständigkeit ein wichtiger Parameter, welcher nach DIN EN 993–11 ermittelt wurde. Die Proben wurden entweder 1 oder 5 Mal geschockt und im Anschluss die Restfestigkeit bestimmt. Es erfolgte in einer weiteren Versuchssuchserie der einmalige Thermoschock ausgehend von verschiedenen Temperaturen. Es wurden Temperaturen zwischen 300 bis 1000 °C gewählt und pro Temperatur sind 2–3 Proben geschockt worden.

3.3.3. Selbstglasurbildung, Oxidationsbeständigkeit und Thermogravimetrie von Einzelkomponenten

Um Aussagen über z. B. ablaufende Reaktionen, Phasenumwandlungen etc. und dem damit verbundenen Masseverlauf während einer Temperaturbehandlung zu erhalten, erfolgten thermogravimetrische Analysen (TGA).

Thermogravimetrische Untersuchungen waren von großem Interesse, um Aussagen über die Bildung der Selbstglasur zu gewinnen. Auf Basis der Ergebnisse nach Roungos [Roun17] wurden dazu Stabproben in einem Ofen der Firma Nabertherm in einer Stunde auf 1300 °C aufgeheizt (Aufheizrate: ca. 21 K/min) und fünf Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Der Gewichtsverlust konnte kontinuierlich aufgezeichnet werden. Die Berechnung des Masseverlust erfolgte dann nach Gleichung 3.5. Die Versuche erfolgten standardmäßig an mindestens drei Proben

$$\Delta m = \frac{m_{nach} - m_{vor}}{m_{nach}} \cdot 100[\%] \quad (3.5)$$

Auf ähnliche Weise erfolgten anhand verkokter und bereits selbstglasierter Proben Oxidationstest bei 1450 °C. Die Aufheizrate betrug 5 K/min und die Haltezeit wurde mit 5 Stunden gewählt.

Neben diesen Untersuchungen erfolgten thermogravimetrische Analysen von Einzelkomponenten im Mikro-Bereich. Dazu wurden kleine Mengen (25–35 mg) abgewogen und in einen Korundtiegel gegeben. Es erfolgte das Aufheizen je nach Anwendung/Wunsch auf 1300 oder 1400 °C mit verschiedenen Aufheizraten (5, 10 K/min). Über diese Methode erfolgten Untersuchungen des verwendeten Boraxes und des Fructosesirups.

3.3.4. Wärmedehnung und Druckerweichen

Die Ermittlung des Verhaltens bei Druckerweichung erfolgte nach DIN EN 993–8 anhand verkokter Proben. Als Maximaltemperatur wurde 1500 °C gewählt und die Aufheizrate betrug 5 K/min.

Zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten erfolgte das Aufheizen einer verkokten oder bereits selbstglasierten Probe mit 2,5 K/min. Die Ermittlung des Wärmeausdehnungskoeffizienten wurde dann in dem nahezu linearen Bereich zwischen 250 und 800 °C vorgenommen.

Bei dem verwendeten Thermoelement handelte es sich um ein Element des Types B. Es besteht aus 30 % Platin/Rhodium und 6 % Platin/Rhodium. Der Anwendungsbereich dieses Types liegt zwischen 100 und 1820 °C. Für die Untersuchungen erfolgte die exakte Messung aufgrund der Kalibrierung ab 200 °C.

3.3.5. Stahltest

Dynamischer Fingertest Der dynamische Fingertest erfolgte für Harz- und Alternativbindung unterschiedlich, wie im Folgenden kurz erläutert wird.

Bei der **Harzbindung** wurden die Stabproben selbstglasiert und anschließend in einem offen Ofen (sauerstoffhaltige Atmosphäre) in ca. 2 kg flüssigen Stahl getaucht. Als Stahlsorte wurde der Baustahl ST 37 verwendet. Das Aufschmelzen erfolgte innerhalb von vier Stunden bei einer Temperatur von 1600 °C. Die Proben wurden für 30 min durch Halten über der Stahlschmelze vorgewärmt und anschließend getaucht. Während des Tauchvorgangs wurde die Probe mit 30 Umdrehungen pro Minute um die Längsachse rotiert. Es erfolgte das Tauchen über zwei verschiedene Prozessführungen. Die erste Probe wurde periodisch dreimal für jeweils 15 min getaucht. Zwischen den Tauchphasen erfolgte das Rotieren der Probe über dem Stahlbad für 15 min. Die zweite Stabprobe wurde kontinuierlich zwei Stunden in der Stahlschmelze rotiert.

Die Untersuchungen mit dem **Alternativbinder** (Fructose + CARBORES[®] P) erfolgte im Stahlgussimulator. Alle Stabproben, einschließlich einer harzgebundenen Referenzprobe, wurden nach dem Verkokungsprozess einem Selbstglasurbrand unterzogen. Nach dem Einbau wurden die Proben zwei Minuten über der Stahlschmelze vorgewärmt und anschließend erfolgte ein einmaliger Tauchgang für 15 min. Dabei wurden die Stabproben mit 30 U/min um die Längsachse rotiert. Die Temperatur des Stahlbades (Stahlsorte: 42CrMo4, Mat. Nr.: 1.7225, AISI 4142) wurde auf ca. 1600 °C eingestellt. Die Versuche fanden dabei alle unter Argon-Atmosphäre statt. Während des Versuches erfolgte eine Temperatur- und Sauerstoffmessung mittels p_{O_2}/T Sensor der Fa. Heraeus Elektronite Celox (A) vor und nach jedem Tauchgang.

Die Zusammensetzung des Stahles erfolgte in Kooperation mit der Fa. Eisenwerk Geweke. Sie verwendeten ein Spektrometer (Bezeichnung: RS 1000) der Fa. OBLF Gesellschaft für Elektronik und Feinwerktechnik mbH, Witten (Deutschland).

Versuch unter industrienahen Bedingungen Die grundlegende Prozessführung ist bereits in Roungos [Roun17] beschrieben und soll daher an diese Stelle nur kurz erläutert werden. Die Tests erfolgten in Zusammenarbeit mit der Firma Eisenwerk Geweke GmbH, Hagen (Deutschland). Für diese Untersuchungen wurden selbstglasierte Modellbauteile (Monoblockstopfen) mit den Abmaßen ca. 130 x ca. 390 mm³ bereitgestellt. Die Prozessführung wurde sowohl für **harzgebundene**, als auch für **fructosehaltige** Bauteile angewandt.

Im Vorab war es notwendig die verkokten Bauteile einer Oberflächenbearbeitung zu unterziehen. Wie aus vorangegangenen Untersuchungen ersichtlich wurde, ist eine Entfernung der Presshaut zur gleichmäßigen Selbstglasurbildung unabdingbar (siehe dazu [Mert13]). Dazu wurden die Bauteile bei FCT Ingenieurskeramik abgedreht und anschließend einem Selbstglasurbrand unterzogen.

Nach dem Entfernen der Presshaut erfolgte der Selbstglasurbrand. Aufgrund der deutlich größeren Geometrie musste zwangsweise auf einen Ofen mit niedrigerer Leistung im Vergleich zu den Standardprogramm (Aufheizen auf 1300 °C in einer Stunde) ausgewichen werden, um eine homogene Selbstglasurbildung zu garantieren. Aus diesem Grund wurde die thermische Behandlung für die

Selbstglasurbildung modifiziert. Als erfolgreiche Alternative erwies sich die Aufheizung auf 1200 °C in zwei Schritten. Im ersten Schritt bis 300 °C in einer Stunde und dann auf 1200 °C in einer weiteren Stunde. Die Haltezeit bei 1200 °C betrug zwei Stunden. Die Oxidationsbeständigkeit der Pilotbauteile nach dieser thermischen Behandlung war mit 1–2 % vergleichbar mit den Werten der kleinen stabförmigen bzw. zylindrischen Probekörper.

Es schlossen sich nun die Tauchversuche bei der Fa. Eisenwerk Geweke an. Dazu erfolgte das zweimalige Tauchen (jeweils 2 Minuten) und einer Abkühlphase von 5 Minuten. Die Temperatur wurde auf ca. 1700 °C eingestellt. Zwischen den Messungen erfolgte die Bestimmung der Temperatur. Darüber hinaus wurde sowohl vor, als auch nach dem gesamten Versuch (Tauchen aller drei Proben) jeweils eine Stahlprobe hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung untersucht. Um Temperaturverluste zu vermeiden, wurde das Stahlbad mit einer Schlacke bedeckt, welche die folgende Zusammensetzung aufwies (Tab. 3.4).

Tab. 3.4.: Zusammensetzung der verwendeten Schlacke.

Schlackebestandteile	Ma. %
Al ₂ O ₃	63,0
SiO ₂	9,1
Fe ₂ O ₃	9,0
TiO ₂	2,2
ZrO ₂	1,0
Cr ₂ O ₃	4,0
MnO	5,0
MgO	3,0
CaO	1,0
Na ₂ O, K ₂ O, SO ₃	2,7

3.3.6. Bildgebende Untersuchungen

Digitalmikroskopie Zur schnellen Untersuchung des Gefüges stand ein Digitalmikroskop zur Verfügung. Es handelt sich hierbei um ein Auflichtmikroskop mit exzellenter Auflösung. Neben der normalen, einfachen Bildgebung kann mit Hilfe des Mikroskops die Oberflächenbeschaffenheit von Probekörpern untersucht werden. Dazu wurden an mehreren Messpunkten quadratische Flächen ausgewählt und ein Höhenprofil über die Diagonale der betrachteten Fläche ermittelt. Aus diesem Höhenprofil wurde die maximale Höhe ermittelt. Die Untersuchung erfolgte an mindestens fünf Messpunkten.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) Um die Grenzen der Auflösung und der Tiefenschärfe zu überwinden, welche die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes mit sich bringt, dient als Untersuchung des Gefüges die Rasterelektronenmikroskopie. Dabei tastet ein Primärelektronenstrahl die Oberfläche ab und es können dann die Wechselwirkungen (Rückstreuung etc.) detektiert werden. Dazu werden die Elektronen in einen Hochvakuum durch das Anlegen einer Hochspannung beschleunigt und durch elektromagnetische Linsen fokussiert. Durch ein System aus Ablenspulen wird ein zeilenweises Abrastern ermöglicht. Die erzeugten Rückstreu- bzw Sekundärelektronen werden dann mit einem entsprechenden Detektor erfasst [BiKr15] [Blum94]. Die in dieser Arbeit verwendeten Geräte sind von der Firma Philips (Philips XL 30) und von FEI (Versa3D).

Kombiniert werden kann die Rasterelektronenmikroskopie mit einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX). Dabei erfolgt die Anregung der Elemente mit Elektronenstrahlen. Jedes Element gibt dann spezifisch Röntgenstrahlung ab, welche detektiert werden kann. Mit Hilfe der EDA kann eine

schnelle Phasen- bzw. Elementzusammensetzung ermittelt werden. Kritisch sollte diese Methode allerdings betrachtet werden, da es nur eine Punktanalyse darstellt.

Computertomographie (CT) Das Gefüge von Proben nach der Verkokung und nach der Selbstglasurbildung wird dreidimensional mit Hilfe der Röntgencomputertomographie charakterisiert (Alpha Computer Tomograph/Procon X-Ray, Grabsen, Deutschland). Bei dieser zerstörungsfreien Prüfmethode wird die Probe aus sehr vielen Richtungen mittels Röntgenstrahlen durchstrahlt und die Schwächung des Strahles durch den Probekörper wird aufgezeichnet. Voraussetzung für die verwendete Röntgenquelle ist daher eine ausreichende Energie und Intensität, um die Proben zu durchstrahlen. Das Gerät am Institut für Keramik-, Glas- und Bauchstofftechnik ist mit zwei Hochleistungsrontgenröhren (160 bzw. 225 kV), sowie zwei verschiedenen Detektoren (Flachdetektor mit Fotodiodenfläche von $120 \times 120 \text{ mm}^2$ und digitaler Röntgenstrahldetektor mit einer Gesamtfläche von $410 \times 410 \text{ mm}^2$) ausgestattet. Messung und Bildrekonstruktion werden unter Nutzung der Software Voxel 6.0 durchgeführt, während die Visualisierung der Volumendaten mit der Software VolumePlayerPlus erfolgt (beide entwickelt am Fraunhofer Entwicklungszentrum für Röntgentechnik). Die maximal analysierbare Probengröße ist durch die Detektorfläche und durch die Dichte des Materials begrenzt. Die erreichbare räumliche Auflösung hängt vom Brennfleck der Röntgenröhre und von der Bildpunktgröße des Detektors ab. Über die Anordnung der Probe zwischen Röntgenröhre und Detektor können Voxelgrößen, d. h. Kantenlängen des kleinsten detektierbaren Volumenelementes in der Probe, von $5,9 \mu\text{m}$ für Al_2O_3 -Proben der Größe $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ und von $20 \mu\text{m}$ für Al_2O_3 -Proben der Abmessungen $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ realisiert werden [BiKr15].

Erhitzungsmikroskop (EHM) Mittels eines Erhitzungsmikroskops der Firma Elite erfolgten Untersuchungen des Benetzungsverhaltens von flüssigem Stahl auf verschiedenen Substraten. Dazu wurden die Probekörper in einem Rohrofen aufgeheizt während eine Kamera das Schattenbild der Probe mittels Durchlichtverfahren aufnahm. Die Stahlprobe auf dem entsprechenden Substrat wurde bis zum Schmelzpunkt aufgeheizt, um dann die Kontaktwinkelmessung vorzunehmen. Der Ofenraum wurde kontinuierlich mit Argonstrom einer Rate von 3 l/min gespült. Die Ofentemperatur wurde auf $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ geregelt und der verwendete Stahl war ein Sicherheitsstahl (42CrMo4 Mat. Nr.: 1.7225, AISI 4142). Die Schmelztemperatur des Stahles lag bei ca. $1485 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Übertragung von uniaxialer auf isostatische Presstechnik anhand von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ -Materialien mit selbstglasierenden Eigenschaften

Im Rahmen von Voruntersuchungen bzw. auf Basis von [Roun17] [Roun11], [Roun09b] erfolgten Untersuchungen anhand selbstglasierender Systeme. Aus der Literatur geht hervor, dass man sich zur Herstellung harzgebundener Materialien mit selbstglasierenden Eigenschaften bisher vorwiegend der uniaxialen Presstechnologie bediente. Es war daher zunächst notwendig, die Funktionalität der Antioxidantien und der Selbstglasurbildung von der uniaxialen auf die kalt-isostatische Presstechnologie zu transferieren.

Für die Übertragung musste sich aus den Vorarbeiten für einen Versatz entschieden werden, welcher geeignet für die Übertragung erschien. Aufgrund dessen, dass es für die isostatische Pressroute notwendig ist, das zu verpressende Material zu granulieren, musste der Grafitgehalt angepasst werden. Bisher erfolgte der Einsatz von 23–25 Ma.% Grafit [Roun17] [Roun11], [Roun09b]. Mit der Senkung des Kohlenstoffanteils kann ein annähernd gleicher Gesamtkohlenstoffgehalt gegenüber den uniaxialen Pressmassen erreicht werden ohne die (thermo-) mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen. Es wurden darauf basierend zwei Versätze ausgewählt: (I) mit 20 Ma.% Grafit und (II) mit 25 Ma.% Grafit, wie in Kapitel 3.2.2 (Tab. 3.1) dargestellt ist.

4.1. Bestimmung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften

Zunächst erfolgte die Bestimmung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften der verkokten, unglasierten Proben, wie in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1.: Vergleich der Eigenschaften uniaxial (Bez.: uni) oder isostatisch (Bez.: iso) gepresster, verkokter Proben (ohne Selbstglasur) (Bezeichnung g für granuliert).

	OP [%]	ρ_{Roh} [g/cm ³]	KBF [MPa]	d_{50} [nm]
C20–uni	22,0	2,42	19,2±2,0	407,2
C20g–uni	18,6	2,47	17,8±1,1	250,9
C25–uni	22,9	2,28	20,2±1,1	400,6
C25g–uni	19,0	2,33	13,7±1,6	167,5
C20–iso	19,3	2,45	15,2±0,4	437,5
C20g–iso	18,2	2,45	10,2±1,2	190,0
C25–iso	19,5	2,37	12,9±0,9	297,0
C25g–iso	20,7	2,28	6,8±0,2	325,3

Offene Porosität Die Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss des Pressprozesses, denn generell lässt sich sagen, dass die isostatisch verpressten Körper höhere Dichten und dementsprechend

geringere offene Porositäten zeigten. Mit der isostatischen Pressroute wird folglich eine höhere Verdichtung bei gleichem Maximaldruck erzielt.

Die Serie der uniaxial verpressten Proben zeigte darüber hinaus deutlich, dass nicht nur eine Abhängigkeit der Eigenschaften vom Grafitgehalt besteht, sondern auch vom Anteil an Binder. Während die granulierten Massen (Bez.: g; hoher Harzanteil) offene Porositäten von 18,6 und 19,0% aufwiesen, wurden mit den ungranulierten Massen Porositäten über 20% erreicht. Ein hoher Harzanteil vereinfacht die Gleitvorgänge beim Pressvorgang, so dass eine Umordnung und Verdichtung des Pressgutes leicht vonstattengehen kann. Aus der Versuchsserie geht darüber hinaus der Einfluss des Grafitgehaltes hervor: Mit einem höheren Anteil an Grafit erhöht sich die Porosität. Dabei ist die Auswirkung bei den Massen mit hohem Harzanteil geringer als bei ungranulierten Massen. In der Serie der ungranulierten Massen konnte eine Erhöhung der offenen Porosität von 4,1% beobachtet werden, wohingegen bei den granulierten Massen die offene Porosität lediglich um 2,2% erhöht wurden. Der Einsatz von Flockengrafit bringt dieses Problem mit sich, denn die Flocke richtet sich während des Pressvorganges in Pressrichtung aus und es entstehen gestapelte Schichten. Zwischen diesen Schichten wird Luft während des Pressvorganges eingeschlossen und mit verdichtet. Bei der Dekompression expandiert die eingeschlossene Luft und es kann zur Mikrorissbildung kommen. Dies muss nicht mit der Bildung von Lagenrissen (Makrorissen) oder dem Bruch des Probekörpers einhergehen. Darüber hinaus spielt die elastische Rückdehnung eine Rolle. Mit steigendem Grafitgehalt erhöht sich die elastische Rückdehnung, da die Grafitflocken elastische Energie speichern können und diese teilweise bei der Entlastung freisetzen. Dadurch wird der Porenvolumenanteil insgesamt erhöht [Hamp11].

Die Betrachtung der Versuchsserie, welche isostatisch verpresst worden ist, zeigte eine weniger deutliche Abhängigkeit des Grafit- und des Harzgehalts. Bei der Erhöhung des Grafitgehaltes stiegen die Porositätswerte nur geringfügig von 19,3 auf 19,5% (ungranuliert) beziehungsweise von 18,2 auf 20,7% (granuliert). Bei einem Grafitgehalt von 20 Ma.% konnte eine Verringerung der Porosität beobachtet werden, wie dies anhand der uniaxial verpressten Probekörper ebenfalls deutlich wurde. Allerdings konnte die höchste Porosität in dieser Versuchsserie bei dem granulierten Versatz mit 25 Ma.% ermittelt werden.

Kaltbiegefestigkeit Die Werte der Kaltbiegefestigkeit verdeutlichen, dass die uniaxial verpressten Proben gegenüber den isostatisch verpressten Proben deutlich höhere Werte der Festigkeit aufwiesen. Dies lässt sich auf das Pressvolumen zurückführen. Während das Volumen der uniaxialen Stäbe in etwa $9,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ beträgt, wird hingegen beim isostatischen Verpressen mit einem Wert von etwa $1,1 \text{ m}^3$ ein weitaus höheres Volumen verpresst. Aus diesem Volumen wird nachträglich die Stabprobe für die Bestimmung der KBF entnommen. Das untersuchte Volumen entspricht also demnach nicht direkt dem gepressten Volumen, wie dies bei den uniaxial verpressten Proben der Fall ist. Zudem lässt sich nicht ausschließen, dass durch das nachträgliche Schneiden der isostatisch verpressten Probekörper kleine Rissen oder Fehlstellen im Gefüge entstehen [Roun17]. Es ist hinreichend bekannt, dass mit einer Erhöhung der Porosität geringere Festigkeiten erreicht werden. Allerdings spielt neben der Porosität die Porengrößenverteilung eine entscheidende Rolle. Es sei darüber hinaus erwähnt, dass die Bestimmung der Porosität über die Quecksilberdruckporosimetrie nur Aussagen über die offene Porosität liefern. Wie hoch der Anteil an geschlossener Porosität ist und wie sich dies auf die Festigkeit auswirkt, kann hierüber nicht ermittelt werden.

Der Anteil an Binder bewirkt generell eine Verringerung der Kaltbiegefestigkeit. Dies kann durch zwei unterschiedliche Aspekte erläutert werden: (I) Aufgrund der Erhöhung des Bindergehaltes beim Granulieren entsteht bei der Verkokung vermehrt Binderkohlenstoff. Wie bekannt ist, entsteht bei der Verkokung von Harz ein amorpher Glaskohlenstoff mit hoher Sprödigkeit, was in geringen E-Moduli resultiert. Bei einem geringen E-Modul werden geringe Festigkeitswerte erreicht. Das Bruchverhalten entspricht einem Sprödbbruch, da die Matrix die Spannung nicht durch Verformung kompensieren kann [Blum94]. (II) Das Porenvolumen wird durch den Anteil an Binder

bestimmt, d. h. je höher der Binderanteil ist, desto höher wird die Porosität. Dies konnte in diesen Versuchen nicht beobachtet werden, da sich dieser Effekt mit einer hohen Verdichtung aufgrund von Gleitvorgängen überlagert.

Mit Erhöhung des Grafitanteiles sinkt die Kaltbiegefestigkeit. Ein Grund ist die höhere elastische Rückdehnung nach der Pressformgebung mit steigendem Grafitanteil. Es erhöht sich der Porenvolumenanteil und die Festigkeit wird gesenkt. Ein weiterer Grund ist in den unterschiedlichen Wärmedehnungen der einzelnen Komponenten zu sehen. In [WeAD13] wird ein Modell vorgestellt, welches die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, α der einzelnen Komponenten berücksichtigt. Grafit weist je nach Orientierung unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten auf: negative Werte bis 400 °C parallel zur Schicht und senkrecht zur Schicht zwischen $25 \cdot 10^{-6}$ und $42 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [Pier93]. Der Glaskohlenstoff weist Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen $3,2 \cdot 10^{-6}$ und $6,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ auf (nach [IPWH⁺07]) und nach Werner et. al. besitzt Tabularalumina einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ bis $9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [WeAD13]. Aufgrund der unterschiedlichen α von C , Al_2O_3 kommt es in der Abkühlphase zum Ablösen von der Matrix (Glaskohlenstoff) und es entstehen Zwischenräume zwischen den Partikeln und der Matrix. Diese Zwischenräume können je nach Form Fehlstellen darstellen, der E-Modul wird gesenkt und demzufolge sinkt die Festigkeit. In Abb. 4.1 ist eine typische rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Grafitpartikeln, welche deutlich von der Matrix abgelöst sind (siehe Pfeile).

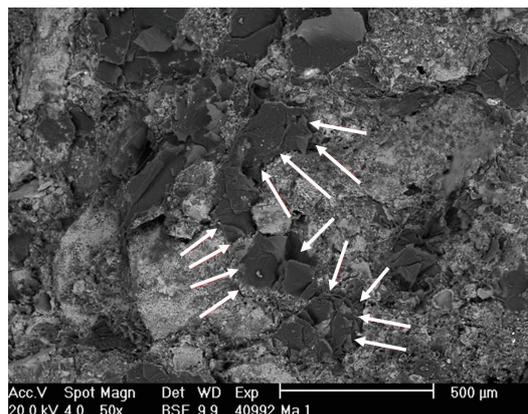


Abb. 4.1.: REM-Aufnahme eines Gefüges mit Ablösung des Grafites von Matrix (50fache Vergrößerung).

Aus der Versuchsserie der uniaxial verpressten Proben ging hervor, dass trotz hoher Porosität hohe Festigkeitswerte erreicht werden konnten. Die höchste Festigkeit weist der Versatz C25–uni auf, obwohl diese Probe die höchste OP von 22,9% besaß. Die geringste KBF konnte bei dem Versatz C25g–uni ermittelt werden, auch wenn die Probe eine geringe OP von 19,0% aufwies. Dies zeigt, dass die Korrelation der Festigkeit mit z. B. der offenen Porosität allein nicht zweckmäßig ist. Das Bruchverhalten wird zu einem komplexen Problem, wenn man bedenkt, dass die mechanischen Eigenschaften nicht nur von der offenen Porosität bestimmt werden. Auch der Einfluss der Porengrößen und –form, sowie der Porengrößenverteilung ist zu beachten und gestaltet die Interpretation schwierig [BuTi16] [Lupi86].

Porengrößenanalyse Zur Beurteilung der Effekte des Grafit- und Bindergehaltes, sowie der Einfluss der Pressroute erfolgte ausgehend von den Porengrößenanalysen mittels Quecksilberdruckporosimetrie die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers, d_{50} . Eine deutliche Verringerung der Porengröße wird mit der Erhöhung des Grafitgehaltes erreicht. Es wäre denkbar, dass aufgrund der Flexibilität der Flocken ein höherer Grafit-Anteil ein Füllen der Poren mit Kohlenstoff bewirkt. Darüber hinaus wird mit einem höheren Grafit-Anteil die Siliciumcarbidbildung gefördert, so dass der Porenraum durch ein Netzwerk aus SiC -Wiskern verringert wird. Kohlenstoff könnte als Schmiermittel wirken und so aufgrund der erleichterten Verdichtung die Packungsdichte erhöhen.

Eine Verringerung des d_{50} kann darüber hinaus durch einen höheren Binderanteil (Granulation) erreicht werden. Einerseits erfolgt eine dichtere Packung durch bessere Gleitvorgänge während des Pressvorganges. Andererseits wäre vorstellbar, dass ungranulierte Massen zur Entmischung neigen und so die Verdichtung erschwert wird.

Eine Erhöhung der mittleren Porengröße kann teilweise durch das isostatische Verpressen erreicht werden. Jedoch ist dies kein genereller Trend. Die mittlere Porengröße wird nicht allein von der Pressroute bestimmt. Die Wechselwirkung mit dem Grafit- und/oder Bindergehalt muss ebenfalls berücksichtigt werden.

In Abb. 4.2 ist ergänzend die Porengrößenverteilung der verkokten Proben dargestellt. Aus der Zusammenstellung der Porengrößenverteilung der uniaxial gepressten Proben wird deutlich, dass Gefüge mit unterschiedlich breiten Porengrößenverteilungen erzielt wurden. Die beiden Proben mit geringem Grafitgehalt (C20-uni, C20g-uni) und C25-uni zeigen eine deutlich engere Porengrößenverteilung, wobei vor allem die Gefüge von C20g-uni und C25-uni nur geringe Anteile an kleinen Poren (≤ 100 nm) aufweisen. Das höchste Porenvolumen wird bei diesen Proben von Poren der Durchmesser zwischen 100 und 1000 nm eingenommen. Im Speziellen weist nun C25g-uni eine breite Verteilung auf: Ca. 30 % weisen Durchmesser von 4 bis 80 nm auf und bis zu 50 % der Poren sind zwischen 80 und 1000 nm. In allen Proben werden ca. 12 % des Porenvolumens von Poren mit einem Durchmesser von ≥ 1000 nm eingenommen.

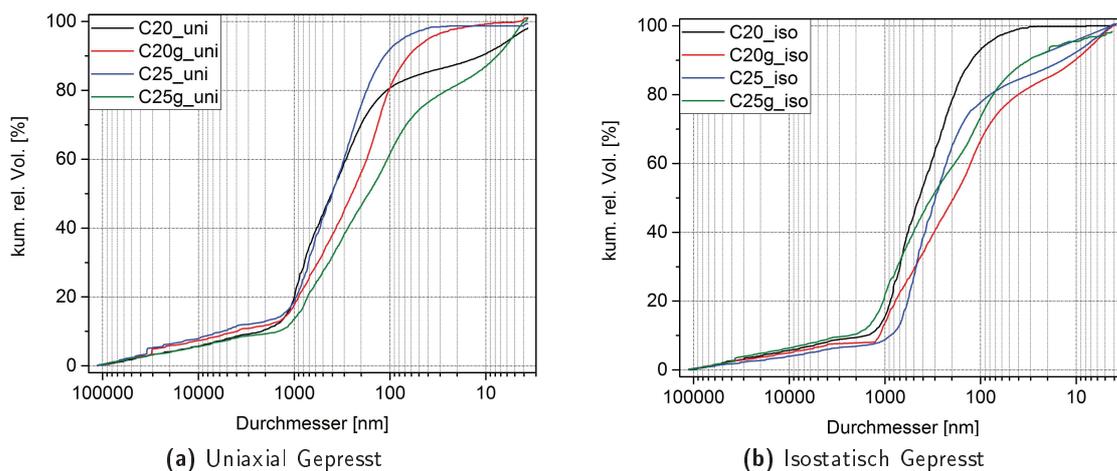


Abb. 4.2.: Porengrößenverteilung verkokter Proben.

Die Porengrößenverteilungen der einzelnen isostatisch gepressten Probekörper stellen insgesamt eine deutliche Verschiebung zu kleinen Porendurchmessern gegenüber den Proben aus der uniaxialen Pressroute dar (Abb. 4.2(b)). Die Porengrößen von C20-iso und C25-iso sind enger verteilt, wobei bis zu ca. 80 % bzw. ca. 70 % des Porenvolumens mit Porendurchmessern zwischen 100 und 1000 nm eingenommen werden. Der Versatz C20-iso weist darüber hinaus nur ein geringes Porenvolumen mit kleinen Porendurchmessern (< 100 nm) auf. Im Vergleich zeigt C20g-iso einen großen Anteil (bis zu 25 %) an kleinen Poren.

4.2. Selbstglasurbildung

Für eine erfolgreiche Übertragung der uniaxialen auf die kalt-isostatische Pressroute sind nicht nur die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der verkokten Proben von Interesse. Ein weiteres Ziel ist die erfolgreiche Übertragung der selbstglasierenden Eigenschaften. Anhand von verkokten Proben erfolgte im weiteren Verlauf der Arbeit die Selbstglasurbildung. Dabei quantifiziert

die Höhe des Ausbrandes während des oxidativen Brandes die Qualität der Selbstglasurbildung: Je geringer der Ausbrand ist, desto homogener und dichter ist die Selbstglasur.

Tab. 4.2 fasst die Werte der Masseverluste über den gesamten Zyklus zusammen. Es geht

Tab. 4.2.: Masseverluste während des oxidativen Brandes zur Selbstglasurbildung anhand unterschiedlich verpresster Proben.

	Δm [%]	
	uniaxial	isostatisch
C20	7,03	1,56
C20g	2,89	1,59
C25	13,16	2,68
C25g	2,88	4,27

klar hervor, dass die Pressroute den Ausbrand beeinflusst, denn die isostatisch gepressten Proben zeigen einen geringeren Ausbrand, als die uniaxial gepressten Stabproben. Der Verringerung des Ausbrandes lässt sich auf die notwendige Nachbearbeitung der kalt-isostatisch gepressten Erzeugnisse erklären. Durch die Oberflächenbearbeitung wird die Außenporosität und dementsprechend die Kapillarität in Oberflächennähe beeinflusst. Für die Ausbildung der Selbstglasur ist das Eindringen von Sauerstoff über das Kapillarsystem des Bauteiles und des Zersetzen des eingesetzten Borax Voraussetzung. Weiterführende Diskussionen folgen in Kapitel 5.2.3 und 5.3.

Der Ausbrand wird weiterhin durch den Binderanteil bestimmt. Sowohl der Einfluss der Pressroute, als auch des Binderanteiles lassen sich direkt mit der offenen Porosität korrelieren. Aufgrund des isostatischen Pressens und einem höheren Binderanteil wird das Pressgut effektiv verdichtet, was dann wiederum in einem geringen Ausbrand resultiert. Mit Hilfe des Pearson-Korrelationskoeffizienten konnte eine starke lineare Abhängigkeit ermittelt werden, denn dieser beträgt in diesem Fall 0,91. Eine Erhöhung des Ausbrandes konnte bei Erhöhung des Grafitanteils beobachtet werden. Dies erscheint nachvollziehbar, wenn man bedenkt, dass mit Erhöhung der Kohlenstoffmenge eine erhöhte Triebkraft für die Oxidation vorhanden ist. Wird vom Boudouard-Gleichgewicht ausgegangen, verschiebt sich durch die Erhöhung des Kohlenstoffanteils das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte (Kohlenmonoxid) und Kohlenstoff wird verbraucht (siehe Gleichung 4.1).



In Abb. 4.3 wird der Zusammenhang zwischen der offenen Porosität und dem Masseverlust während des Selbstglasurbrandes dargestellt. Wie zu erwarten war, ergeben sich bei hohen OP hohe Ausbrände und demnach eine unvollständige Selbstglasurbildung. Bei geringen OP werden dementsprechend geringe Ausbrände verzeichnet. Es liegt die Vermutung nahe, dass es im OP-Bereich von 18% ein Optimum gibt, bei welchem der Ausbrand am geringsten ist. Die Selbstglasurbildung kann als nahezu vollständig und hinreichend homogen bezeichnet werden.

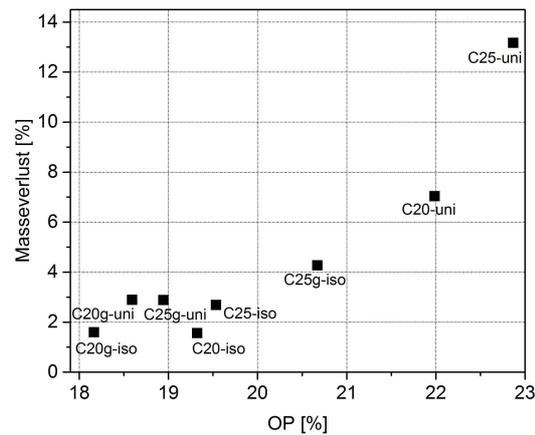


Abb. 4.3.: Zusammenhang zwischen offener Porosität und Masseverlust.

4.3. Auswertung des statistischen Versuchsplanes

Die Versuchsserie wurde im Vorab unter zu Hilfenahme der statistischen Versuchsplanung erstellt. Bei der Serie handelt es sich um einen 2^3 Versuchsplan. Ausgehend von drei Einflussgrößen und den Einzelergebnissen können daher die Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Antwortgrößen berechnet und interpretiert werden (Tab. 4.3). Die Stufe gibt den Einstellwert der Einflussgröße wieder und begrenzt so den Versuchsbereich [Sche86]. Anhand der Diagramme in den folgenden

Tab. 4.3.: Zusammenfassung der Einfluss- und Antwortgrößen des Versuchsplanes.

		untere Stufe	obere Stufe
Einflussgrößen	Grafitgehalt [Ma.%]	20	25
	Granulation	ungranuliert	granuliert
	Pressroute	uni	iso
Antwortgrößen	OP [%]		
	d_{50} [nm]		
	KBF [MPa]		
	Δm [%]		

Abbildungen lassen sich nun die Haupt- und Wechselwirkungseffekte auswerten.

Die offene Porosität wird vor allem durch die Granulation oder das isostatische Pressen verringert (Haupteffekte). Eine Erhöhung der OP wird durch die Erhöhung des Grafitgehaltes von 20 auf 25 Ma.% erreicht (Abb. 4.4(a)). Die 2-Faktoren-Wechselwirkungseffekte „Grafitgehalt + Granulation“ und „Grafitgehalt + Pressroute“, sowie der 3-Faktoren-Wechselwirkungseffekt sind vernachlässigbar. Allerdings ist der 2-Faktoren-Wechselwirkungseffekt „Granulation + Pressroute“ recht hoch und bedarf einer weiteren Interpretation. Dazu erfolgte in Abb. 4.4(b) die Auftragung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Effekten. Allgemein gesagt, beeinflusst die Wahl der Stufe von Faktor B den Effekt von A [Mont13]. Wird dies auf die Auswertung der 2-Faktorenwechselwirkungen übertragen, wird deutlich, dass bei uniaxial gepressten Proben der Einfluss der Granulation auf die offene Porosität höher ist, als bei den isostatisch verpressten Proben (Abb. 4.4(b), links). Eine deutliche Verringerung der offenen Porosität wird zudem bei granulierten Massen beobachtet, welche uniaxial verpresst wurden. Dieser Effekt ist nahezu unabhängig vom Grafitgehalt, da bei höherem Grafitanteil ebenfalls eine Senkung durch Granulation erreicht werden kann (Abb. 4.4(b), rechts). Mit der Erhöhung des Grafitgehaltes kann bei den isostatisch gepressten Proben eine leichte Erhöhung der offenen Porosität beobachtet werden.

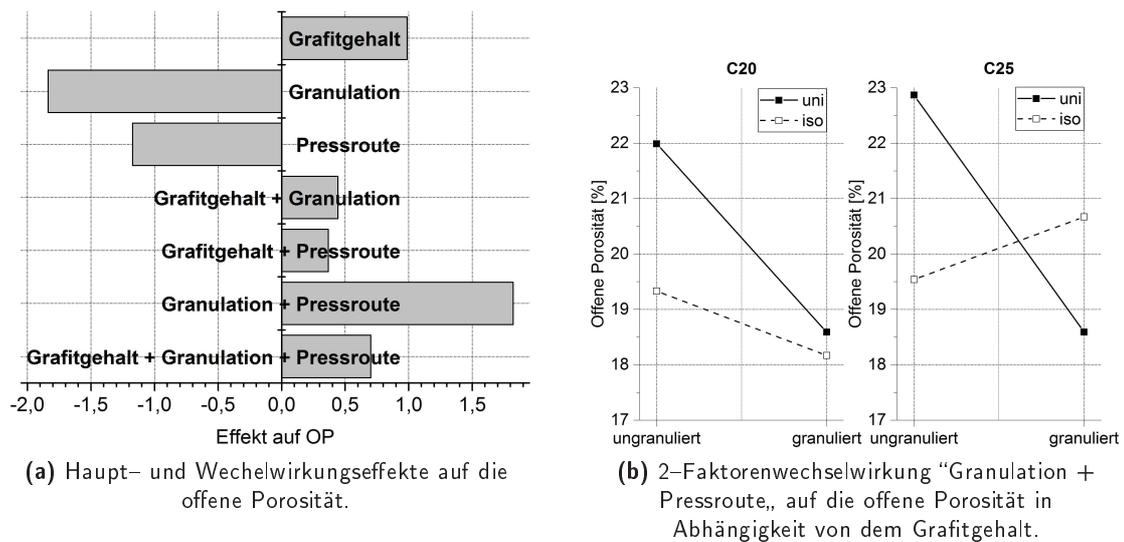


Abb. 4.4.: Effekte auf die offene Porosität.

Der Effekt der Einflussgrößen Grafit- und Bindergehalt, sowie die Pressroute auf die mittlere Porengröße (d_{50}) ist in Abb. 4.5 dargestellt.

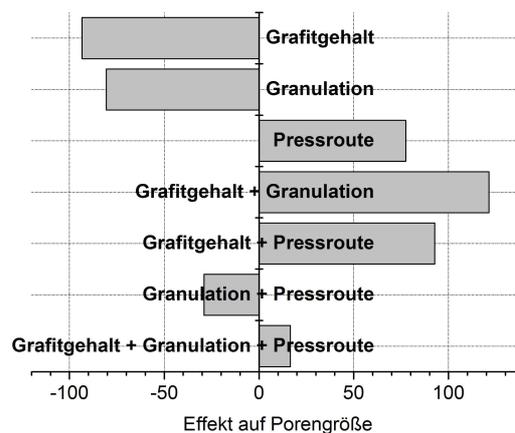


Abb. 4.5.: Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Porengröße.

Eine Verringerung der Porengröße kann mit Erhöhung des Grafitgehaltes oder einer Granulation (Erhöhung des Binderanteils) erreicht werden. Erhöht wird der mittlere Porendurchmesser durch das isostatische Verpressen. Interessant sind die 2-Faktorenwechselwirkungseffekte „Grafitgehalt + Granulation“ und „Grafitgehalt + Pressroute“ (Abb. 4.6). Diese sind zum Teil weitaus höher als die Haupteffekte. In Abb. 4.6 ist die Abhängigkeit von d_{50} vom Grafit- und des Binderanteils (Granulation) sowohl von uniaxial, als auch von isostatisch gepressten Proben dargestellt. Ein höherer Effekt auf die Porengröße wird bei granulierten, uniaxial verpressten Proben mit Erhöhung des Grafitanteiles beobachtet, auch wenn die Porengrößen insgesamt kleiner sind als bei ungranulierten Proben. Eine Erhöhung des Grafitanteil bei ungranulierten Massen bewirkt nur eine geringe Senkung des Porendurchmessers. Bei den isostatisch verpressten Proben wird eine Senkung der Porengröße mit Erhöhung des Grafitgehaltes vor allem bei dem Verpressen von ungranulierten Massen erreicht. Eine leichte Erhöhung kann bei den granulierten, isostatisch verpressten Proben mit Erhöhung des Grafitgehaltes beobachtet werden. In Abb. 4.6(b) ist die Abhängigkeit der Porengröße vom Grafitgehalt und der Pressroute dargestellt. Die Granulation führt im Allgemeinen zu einer Senkung der Porengröße (Abb. 4.6(b), rechts). Bei den ungranulierten Massen kann ein

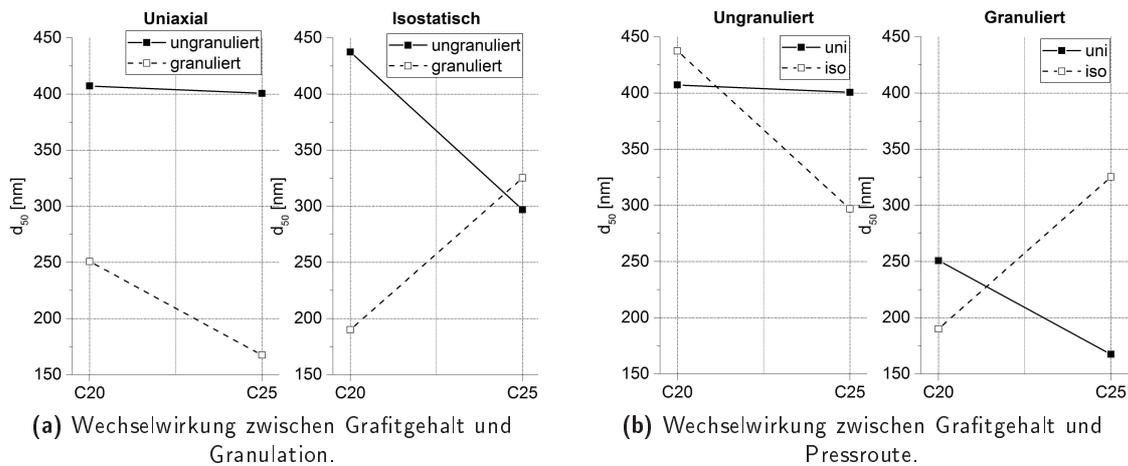


Abb. 4.6.: 2-Faktorenwechselwirkungseffekte auf die mittlere Porengröße.

größerer Effekt bei den isostatisch verpressten Proben ermittelt werden, wohingegen eine Erhöhung des Grafitgehaltes bei uniaxial gepressten Proben nur eine geringe Senkung der Porengröße bewirkt (Abb. 4.6(b), links). Mit Erhöhung des Binderanteiles (Granulation) kann ein stärkerer Effekt des Grafitgehaltes bei isostatisch gepressten Proben beobachtet werden. Mit Erhöhung des Grafitgehaltes wird die Porengröße erhöht. Eine leichte Senkung kann bei granulierten, uniaxial gepressten Proben mit Erhöhung des Grafitanteiles erzielt werden (Abb. 4.6(b), rechts). Die verbleibenden beiden Wechselwirkungseffekte sind vernachlässigbar.

Aus Abb. 4.7 wird die Beeinflussung der Kaltbiegefestigkeit deutlich. Einen wesentlichen Einfluss üben hier nur die Haupteffekte aus. Den größten Einfluss hat die Pressroute. Wird das Pressgut isostatisch verpresst, wird die KBF deutlich gesenkt. Mit Erhöhung des Grafit- oder Bindergehaltes (Granulation) wird ebenfalls eine Senkung der Kaltbiegefestigkeit erzielt. Alle Wechselwirkungseffekte auf die Kaltbiegefestigkeit sind vernachlässigbar.

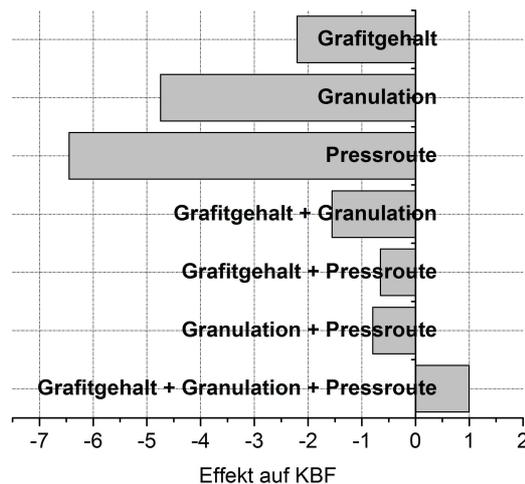


Abb. 4.7.: Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Kaltbiegefestigkeit.

Abb. 4.8(a) gibt die Abhängigkeit des Ausbrandes während des nachträglichen, oxidativen Brandes wieder. Mit Erhöhung des Grafitgehaltes wird der Ausbrand erhöht. Eine Verringerung des Ausbrandes kann durch eine bessere Verdichtung (geringe OP) entweder durch Granulation (Erhöhung des Binderanteiles) oder dem isostatischen Pressen erreicht werden. Bis auf den 2-Faktoren-Wechselwirkungseffekt „Granulation + Pressroute“ können die Wechselwirkungseffekte vernachlässigt werden.

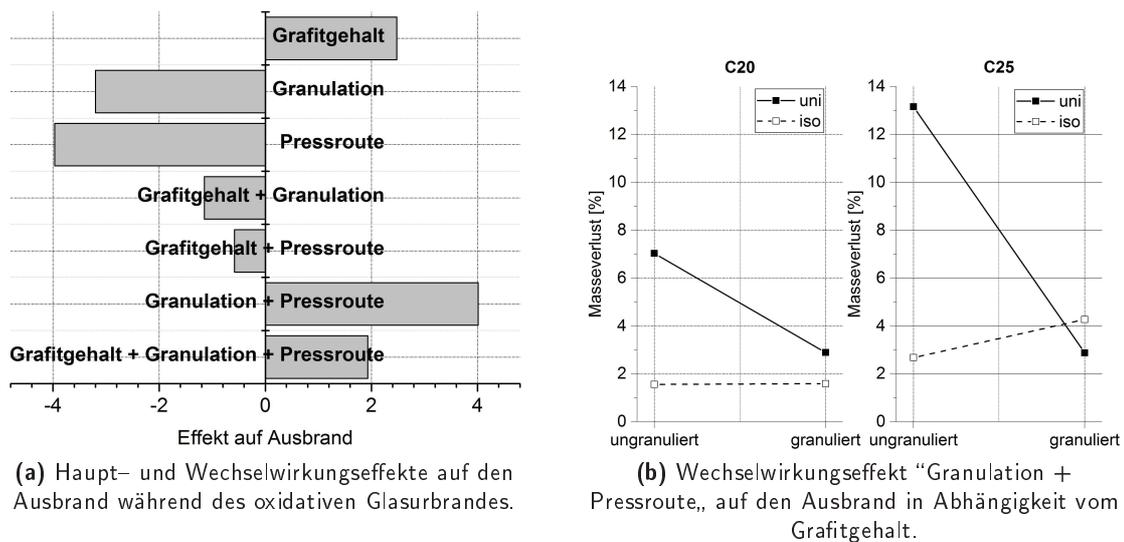


Abb. 4.8.: Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf den Ausbrand nach dem oxidativen Selbstglasurbrand.

sigt werden. In Abb. 4.8(b) ist die Abhängigkeit des Ausbrandes vom Binderanteils und Pressroute dargestellt. Bei geringem Grafitanteil bewirkt die Erhöhung des Binderanteiles (Granulation) bei uniaxial gepressten Proben einen deutlich höheren Effekt auf den Ausbrand (4.8(b), links), wohingegen bei isostatisch gepressten Proben mit Erhöhung des Binderanteiles kaum ein Einfluss beobachtet werden kann. Mit Erhöhung des Grafitgehaltes kann eine deutliche Senkung des Ausbrandes bei uniaxial gepressten Proben erzielt werden, wenn die Masse zudem eine Granulation erfährt. Eine leichte Erhöhung des Ausbrandes wird bei isostatisch gepressten Proben mit Erhöhung des Binderanteiles erreicht (4.8(b), rechts).

4.4. Zusammenfassung

Aus den Versuchen geht hervor, dass eine Übertragung von der uniaxialen Pressroute auf das kalt-isostatische Pressverfahren durch Anpassung des Grafit- und Binderanteils möglich ist.

Aufgrund der effektiven Verdichtung zeigen die isostatisch gepressten Proben höhere Dichten und geringere offene Porositätswerte, als die Proben der uniaxial gepressten Serie. Dies wirkt sich insbesondere positiv auf die Glasurbildung aus, da der Ausbrand der isostatisch verpressten Proben deutlich geringer ist. Die Festigkeit nimmt wegen der Nachbearbeitung der kalt-isostatisch gepressten Erzeugnisse etwas ab. Die Oberflächenbearbeitung ist notwendig, da so zum Einen bei großvolumigen Bauteilen die gewünschte Geometrie erreicht wird. Zum Anderen wird die Kapillaritätskraft erhöht, da durch den Ausbrand die Außenporosität verändert wird. Sauerstoff kann in das Bauteil eindringen und fördert dadurch die Selbstglasurbildung in Oberflächennähe.

Eine Erhöhung des Grafitgehaltes ist für eine Festigkeitssteigerung nicht zuträglich. Zusätzlich wirkt sich eine Erhöhung des Grafitgehaltes bezüglich des selbstglasierenden Verhaltens negativ aus.

Mit der Erhöhung des Binderanteiles zur Granulation wird aufgrund von erleichterten Gleitvorgängen während des Pressens die Dichte erhöht und die offene Porosität gesenkt. Die granulierten Proben zeigen tendenziell geringere Masseverluste während des Selbstglasurbrandes.

Auf Grundlage der vorgestellten Ergebnisse werden im nächsten Teil der Arbeit (siehe Kapitel 5) Untersuchungsergebnisse von isostatisch gepressten, harzgebundenen Materialien mit selbstglasierenden Eigenschaften vorgestellt. Dazu erfolgte die Anpassung des Binder- und Grafitanteils nach den ermittelten Eigenschaftswerten der unterschiedlichen Probezusammensetzungen. Wegen der leicht verringerten Festigkeiten und einer verringerten Selbstglasurbildung werden für alle Folge-

versuche 20 Ma.% Grafit eingesetzt. Da eine Granulierung notwendig wird, wird ausschließlich Flüssingharz als Binder und Granulierungsmittel eingesetzt.

5. Untersuchungen zu isostatisch gepressten, harzgebundenen Materialien auf $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ -Basis mit selbstglasierenden Eigenschaften

Im vorangegangenen Kapitel 4 war es zunächst Ziel, die Eigenschaften harzgebundener Materialien von der uniaxialen auf die kalt-isostatische Presstechnologie zu übertragen. Bei den Untersuchungen spielten nicht nur physikalische und mechanische Eigenschaften eine Rolle. Die Übertragbarkeit der selbstglasierenden Eigenschaften stellte ebenfalls eine Herausforderung dar. In Anlehnung an die gewonnenen Erkenntnisse und auf Basis der Arbeit von Roungos [Roun17] wurde für den folgenden Teil der Arbeit die Senkung des Grafitgehaltes auf 20 Ma.% vorgenommen, sowie die Verwendung von Flüssigharz als Binder und Granulierungsmittel eingeführt. Im Gegensatz zu [Roun17] erfolgte das Verpressen ausschließlich bei maximal 100 MPa. Ziel der Untersuchungen war es, die kalt-isostatisch gepressten Materialien mit selbstglasierenden Eigenschaften näher zu charakterisieren. Aufgrund des späteren Einsatzes unter industrienahen Bedingungen ist der Erkenntnisgewinn sowohl über die physikalischen und (thermo-) mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Verkokungstemperatur (Kapitel 5.2) und des Pressregimes (Kapitel 5.6), als auch die Selbstglasurbildung, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, Gegenstand dieses Teiles der Arbeit. Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen Untersuchungen des Benetzungsverhaltens und damit verbunden die Korrosionsbeständigkeit gegenüber flüssigen Stahl beleuchtet werden (siehe Kapitel 5.5).

5.1. Einfluss der Probengeometrie auf die Kaltbiegefestigkeit

Das in dieser Arbeit verwendete Formgebungsverfahren des kalt-isostatischen Pressens macht eine Nachbearbeitung der Presslinge notwendig, da nur selten Pressformen gefertigt werden können, mit welchen maßgerechte Bauteile erzeugt werden können. Die Bestimmung der Festigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit nach DIN EN 993-6/7 (Kalt- bzw. Heißbiegefestigkeit) anhand genormter Geometrien durchgeführt. Die Proben sollten die Abmaße $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ besitzen. Dementsprechend war es in der Arbeit notwendig, aus den Stopfengeometrien die gewünschten Stabproben herauszuarbeiten. Dabei muss bedacht werden, dass die Proben nicht immer die exakten Maße aufwiesen. Inwiefern sich die Probengeometrie auf die Festigkeitswerte auswirkt, soll an dieser Stelle anhand des folgenden theoretischen Beispiels kurz erläutert werden.

Wird von einem idealen Stab mit rechteckigem Querschnitt ausgegangen, wird die Festigkeit über die folgende Gleichung 5.1 ermittelt (mit σ : Biegefestigkeit, F_{max} : Bruchlast in N, L_S : Stützweite (Entfernung der Auflageschneiden) in mm, b , h : Breite und Höhe der Stabprobe in mm).

$$\sigma = \frac{3F_{max}L_S}{2bh^2} \quad (5.1)$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass die Höhe der Probe quadratisch eingeht und somit einen deutlich höheren Einfluss auf die Festigkeit ausübt, als die Breite der Stabprobe. In der folgenden Diskussion wird von einer Ausgangsfestigkeit von 5 MPa anhand von Proben mit $b = h = 25 \text{ mm}$ ausgegangen. Unter der Annahme, dass die Bruchlast gleich bleibt, ergeben sich mit verschiedenen Höhen und Breiten folgende theoretischen Festigkeiten (Tab. 5.1).

Tab. 5.1.: Einfluss verschiedener Höhen und Breiten auf die Kaltbiegefestigkeit (Werte in MPa)

Breitemm \ Höhemm	25	26	27
	25	5,00	4,62
26	4,81	4,45	4,12
27	4,63	4,28	3,97

Tab. 5.1 bestätigt die Annahme, dass die Höhe einen höheren Einfluss hat, als die Breite. Wird der Grenzfall laut DIN EN 993-5 betrachtet, das heißt ist Breite=Höhe=26 mm, geht dies bereits mit einem Festigkeitsverlust von 11,0% einher. Bei der Betrachtung des Extremfalles, bei welchem $b = h = 27$ mm ist, beträgt der Festigkeitsverlust sogar 20,6%. Die theoretischen Ausführungen verdeutlichen, dass die angegebenen Werte in der Arbeit kritisch zu betrachten sind, da es praktisch nicht möglich ist, genormte Stäbe erwünschter Geometrie (rechteckiger Querschnitt mit $b = h = 25$ mm) herzustellen.

Es sollte darüber hinaus der Einfluss des Querschnittes betrachtet werden. Im eben dargestellten Fall wurde von einem ideal rechteckigem Querschnitt ausgegangen. Die Berechnung der Festigkeit von konvexen Proben, bei welchen Grund- und Deckfläche nicht ideal parallel zueinander liegen, ist umfangreich. Aufgrund der Komplexität der Berechnung wurden in dieser Arbeit derartige Proben nicht zur Bestimmung der Biegefestigkeit herangezogen und Stabproben mit einem nahezu rechteckigem Querschnitt ausgewählt.

5.2. Einfluss der Verkokungstemperatur

Um ein besseres Verständnis über die Eigenschaftsänderung mit der Variation der Verkokungstemperatur zu erhalten, erfolgte die Eigenschaftsbewertung von kalt-isostatisch gepressten Proben nach dem Verkokungsprozess bei verschiedenen Temperaturen. Bisher ist in der Literatur, z. B. in [LAYJ⁺05] [FaLS11] die Bildung von *SiC* diskutiert worden, welche ab 1000 °C beginnt und die Eigenschaften nach dem Verkoken wesentlich beeinflusst. Allerdings ist nicht bekannt, inwiefern sich unterschiedliche Verkokungstemperaturen auf die nachträgliche Selbstglasurbildung anhand kalt-isostatisch gepresster Proben auswirken. Es erfolgt in diesem Kapitel zunächst die Vorstellung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften der bei unterschiedlichen Temperaturen verkokten Proben (Kapitel 5.2.1). In Kapitel 5.2.2 steht der Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Selbstglasurbildung im Vordergrund. Abschließend folgen in Kapitel 5.2.3 thermodynamische Betrachtungen.

5.2.1. Physikalische und mechanische Eigenschaften von verkokten Materialien

Die Bestimmung der physikalischen und (thermo-) mechanischen Eigenschaften der verkokten Proben wurden zunächst vorangestellt, wie dies aus Tab. 5.2 hervorgeht.

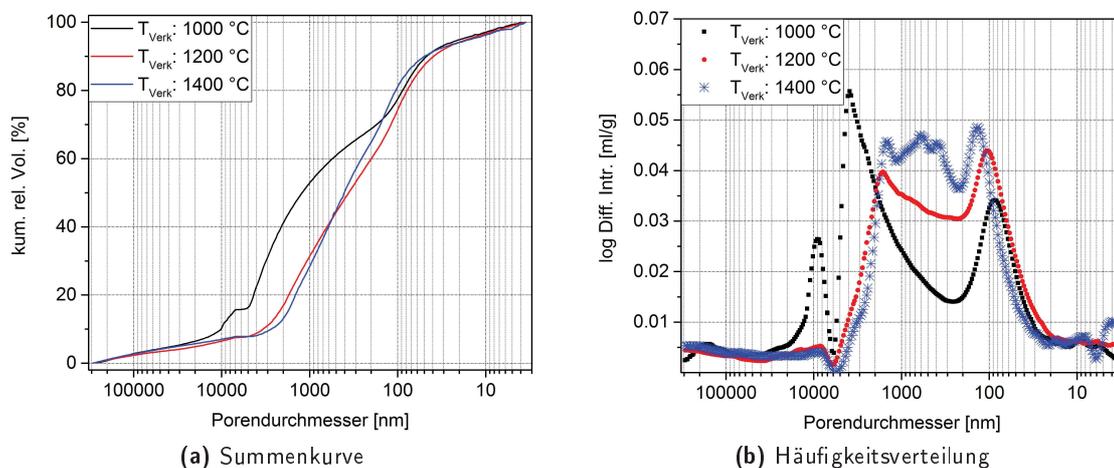
Es zeigte sich sehr deutlich, dass mit der Erhöhung der Verkokungstemperatur eine Erhöhung der Festigkeit einhergeht. Obwohl die offene Porosität und die Rohdichte nur kaum verändert werden, können KBF-Werte zwischen 3,4 MPa bei 1000 °C und 7,0 MPa bei 1400 °C ermittelt werden. Mit Erhöhung der Verkokungstemperatur wird die *SiC*-Bildung aus dem eingesetzten Silicium und Grafit bevorzugt, wie dies aus [ChAL98], [FaLS11] und [KJRN06] hervorgeht. Es müsste demnach davon ausgegangen werden, dass sich die offene Porosität aufgrund der *SiC*-Bildung verringert und die Rohdichte sich erhöht. Messbare Änderungen konnten in dieser Versuchsserie nicht beobachtet werden. Aus Untersuchungen zum Thermoschockverhalten konnte die Verbesserung der thermo-mechanischen Eigenschaften durch in-situ-*SiC*-Bildung bestätigt werden, wie dies hinreichend

Tab. 5.2.: Einfluss der Verkokungstemperatur auf die physikalischen und (thermo-) mechanischen Eigenschaften.

	1000 °C	1200 °C	1400 °C
OP [%]	18,5±0,1	18,7±0,1	19,0±0,2
ρ_{Roh} [g/cm ³]	2,48±0,01	2,47±0,00	2,47 ±0,01
d ₅₀ [nm]	1241,1	362,2	406,4
KBF [MPa]	3,4±0,3	5,8±0,4	7,0±0,5
KBF _{5TS} [MPa]	3,3±0,2	4,6±0,2	5,7±0,3
Festigkeitsverlust [%]	2,1	21,0	19,4

aus Kapitel 2.2.4 bekannt ist.

Die Porengrößenanalysen anhand der unterschiedlich verkokten Proben zeigten deutlich, dass die Verkokungstemperatur eine entscheidende Rolle spielt (Abb. 5.1). Insgesamt fällt auf, dass mit der Erhöhung der Verkokungstemperatur die Porengrößenverteilung enger wird. Der Anteil an Poren mit Durchmessern zwischen 100 nm und 2000 nm ist für die bei 1200 °C/1400 °C verkokten Proben hoch, wohingegen die bei 1000 °C verkokte Probe hauptsächlich Porenvolumenanteile zwischen 1000 nm und 5000 nm aufweisen. Der Anteil an kleinen Poren (Porendurchmesser bis 100 nm) verringert sich mit Erhöhung der Verkokungstemperatur geringfügig. Da bei der *SiC*-Bildung davon ausgegangen wird, dass diese vorrangig in den Poren stattfindet, verringert sich demnach der Porenanteil geringer Größe. Mit der Erhöhung der Verkokungstemperatur kann darüber hinaus der Anteil sehr großer Poren (Porendurchmesser > 4000 nm) gesenkt werden. Aufgrund des höheren Anteils an großen Poren, sinkt die Festigkeit der bei 1000 °C verkokten Proben, wie dies ermittelt worden ist.

**Abb. 5.1.:** Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Porengrößenverteilung.

5.2.2. Selbstglasurbildung nach der Verkokung bei unterschiedlichen Temperaturen

Im Anschluss an die Bestimmung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften erfolgte anhand verkokter Probe ein nachträglicher, oxidativer Brand bei 1300 °C, um den Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Selbstglasurbildung beurteilen zu können. Der Masseverlust während des thermischen Prozesses wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Das Maß des Ausbrandes steht für die Qualität der Selbstglasurbildung. Die Abb. 5.2 stellt den Verlauf des Masseverlustes über die Zeit der thermischen Behandlung dar. Bei der Probe, welche bei 1400 °C verkokt wurde, zeigt sich in der

Aufheizphase eine hohe Ausbrandrate. Beim Erreichen der Maximaltemperatur geht der schnelle Ausbrand in einen langsamen, nahezu linearen Verlauf über. Nach Beendigung des Zyklus ergab sich ein Masseverlust von 1,65 %. Aufgrund des geringen Masseverlustes kann davon ausgegangen werden, dass sich die Selbstglasur homogen auf der Oberfläche gebildet hat. Die Beschreibung des Mechanismus und nähere Erläuterungen bezüglich der Selbstglasurbildung folgen in Kapitel 5.3.

Ein anderes Bild ergibt sich bei den beiden Proben, welche mit geringeren Temperaturen verkocht worden sind. Ihr Masseverlust ist nach dem Oxidationszyklus mit 12,48 % (1200 °C) und 13,51 % (1000 °C) ähnlich hoch. Hinsichtlich ihres Verlaufes des Ausbrandes unterscheiden sich jedoch die beiden Proben voneinander. Die bei 1200 °C verkokte Probe zeigt einen geringen Ausbrand bis ca. 700 °C nach etwa 25 min. Der Ausbrand erfolgt ab diesem Zeitpunkt mit hoher Rate bis zur Beendigung des Zyklus. Wie bei der bei 1200 °C verkokten Probe stellt sich bei der bei 1000 °C verkokten Probe vor dem Masseverlust ein Bereich mit geringer Ausbrandrate ein. Dieser Abschnitt wird erst nach einem anfänglichen Masseverlust von ca. 0,5 % erreicht. Eine Schwingung des Probeträgers hat vermutlich diese Schwankung ausgelöst. Nach dem Erreichen von etwa 400 °C nach ca. 16 min verliert die Probe aufgrund der Entkohlung kontinuierlich an Masse. Die Oxidationsrate ist vergleichbar hoch mit der bei 1200 °C verkokten Probe. Die Ergebnisse zeigen darüber hinaus, dass die Entstehung einer homogenen und dichten Selbstglasur maßgeblich von der in-situ-*SiC*-Bildung abhängig ist, wie dies in [Roun17] bereits formuliert wurde.

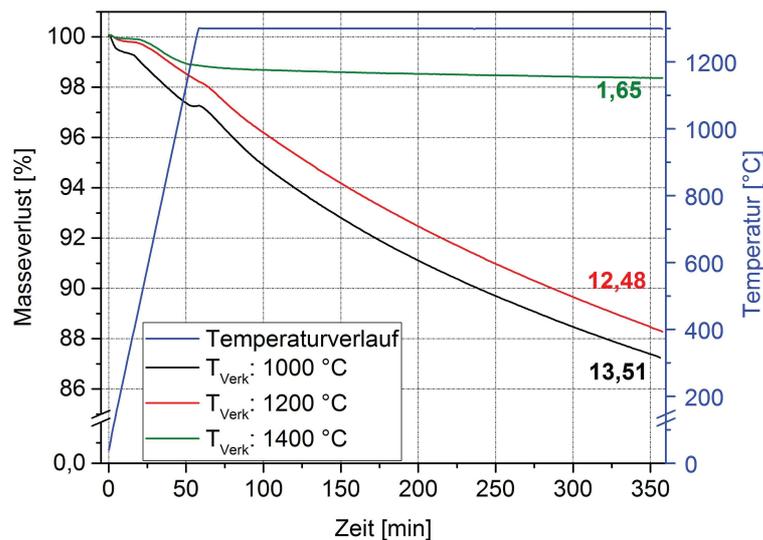


Abb. 5.2.: Einfluss unterschiedlicher Verkockungstemperaturen auf die Selbstglasurbildung.

Eine Auffälligkeit ergibt sich bei der 1000 °C verkokten Probe, da kurz nach dem Erreichen der Maximaltemperatur eine leichte Massezunahme zu beobachten ist. Vermutlich kommt es zu einer in diesem Temperaturbereich zu einer Neuphasenbildung nach dem Erreichen der Maximaltemperatur. Es entsteht SiO_2 aus nicht umgesetztem Silicium oder aus Siliciumcarbid in Form des hexagonalen β -Tridymits [HoWi07] [QPRP02]. Es liegt nahe, dass die Neuphasenbildung vor allem durch die Porenstruktur beeinflusst wird. Da die bei 1000 °C verkokte Probe einen hohen Volumenanteil an großen Poren aufweist, kann Sauerstoff leicht in die Oberfläche eindringen, wo eine direkte Oxidation von *Si* und *SiC* stattfindet. Während der Aufheizphase wird diese Neuphasenbildung aufgrund der hohen Heizrate von 21 K/min überfahren, so dass eine Neuphasenbildung nicht über den Massezuwachs beobachtet werden kann.

Die Umsetzungen der Komponenten sowohl während des Verkockungsprozess, als auch während des nachträglichen Selbstglasurbrandes können thermodynamisch betrachtet zahlreich sein und sind vor allem von den Partialdrücken der Komponenten bzw. Reaktionspartner abhängig. Daher erfolgen im folgenden Abschnitt thermodynamische Betrachtungen zur Erläuterung des Chemismus.

5.2.3. Theoretische Betrachtungen bezüglich der Thermodynamik

In der chemischen Thermodynamik wird zur Erklärung und Diskussion von Reaktionen interessant, wie hoch die Triebkraft einer Reaktion ist. Ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion stellt die freie Reaktionsenthalpie, $\Delta_R G$ dar. Über die Gibbs–Helmholtz–Gleichung ist die freie Reaktionsenthalpie von der Reaktionsentropie, $\Delta_R S$ und der Reaktionsenthalpie, $\Delta_R H$ abhängig (5.2).

$$\Delta_R G = \Delta_R H - \Delta_R S \quad (5.2)$$

Bei der Betrachtung von Gleichgewichtsreaktionen muss für die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden (5.3, mit: $\Delta_R G^\circ$: freien Standardbildungsenthalpie; R: universelle Gaskonstante; T: Temperatur; K: Gleichgewichtskonstante)

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln K \quad (5.3)$$

Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus können einfache thermodynamische Berechnungen genutzt werden. Dabei geht man von den tabellierten freien Standardbildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ$ aus und errechnet sich über Gleichung 5.4 die freie Standardreaktionsenthalpie, $\Delta_R G^\circ$.

$$\Delta_R G^\circ = \sum \nu \Delta_f G^\circ (\text{Produkte}) - \sum \nu \Delta_f G^\circ (\text{Edukte}) \quad (5.4)$$

Im Gleichgewichtszustand ist die freie Reaktionsenthalpie, $\Delta_R G = 0$, so dass $\Delta_R G = \Delta_R G^\circ$ gilt. Da zur Vereinfachung von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen wird, gilt in Folge dessen Gleichung 5.5:

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K \text{ bzw. } \ln K = -\frac{\Delta_R G^\circ}{RT} \quad (5.5)$$

Daraus lässt sich ableiten, dass eine Reaktion freiwillig/spontan abläuft, wenn $\Delta_R G^\circ < 0$ und $K > 1$ ist. Endotherm und demnach erzwungen ist eine Reaktion bei $\Delta_R G^\circ > 0$ und $K < 1$ [Atki01]. Die $\Delta_R G^\circ$ -Werte für die Berechnungen in dieser Arbeit wurden der Onlinedatenbank FactSage entnommen [BaBe].

Während des Verkokungsprozess und zum Teil während des nachträglichen oxidativen Brandes resultiert eine reduzierende Atmosphäre entsprechend dem Boudouard–Gleichgewicht. Laut diesem Gleichgewicht, wie in Gleichung 5.6 dargestellt, liegt das Verhältnis oberhalb von 1000 °C praktisch vollständig auf der Seite des Kohlenmonoxides [HoWi07]. Das Gleichgewicht ist dabei nicht nur abhängig von der Temperatur, sondern auch von dem Verhältnis der Partialdrücke Kohlenmonoxid und -dioxid.



Zur vereinfachten Erklärung dieser Reaktion kann eine Art Richardson–Ellingham–Diagramm zu Hilfe genommen werden, wie es in Abb. 5.3 für das Boudouard–Gleichgewicht im Temperaturbereich von 500–1700 K dargestellt ist. Richardson–Ellingham–Diagramme sind grafische Darstellungen, um thermodynamische Bedingungen vor allem im Bereich der Metallurgie für die Reaktion von reinen Metallen mit Gasen wie Sauerstoff aufzuzeigen. Dazu werden die freien Standardreaktionsenthalpien über die Temperatur aufgetragen. Zur Ergänzung des Richardson–Ellingham–Diagrammes wird häufig der Partialdruck der beteiligten Gaskomponente über die Gleichgewichtskonstante K ermittelt und ebenfalls grafisch dargestellt. Anhand des Diagrammes lässt sich zeigen, dass unterhalb von 900 K die Reaktion endotherm verläuft und somit das Gleichgewicht eher auf der Seite der Ausgangsstoffe (Kohlendioxid und Kohlenstoff) liegt. Mit steigender Temperatur wird die Gleichgewichtslage bei ca. 900 K durchlaufen. Oberhalb dieser Temperatur wird das Gleichgewicht zugunsten des Produktes Kohlenmonoxid verschoben und ist daher in höheren Temperaturbereichen thermodynamisch stabil. Mit Erhöhung der Temperatur fällt die freie Standardreaktionsenthalpie aufgrund der Zunahme der Entropie weiter ab. Die Entropie steigt mit der Temperatur aufgrund der steigenden Molzahl an gebildeten Kohlenmonoxid. Es kann demnach sowohl für den Verkokungsprozess, als auch für den anschließenden oxidativen Brand davon ausgegangen werden, dass bei

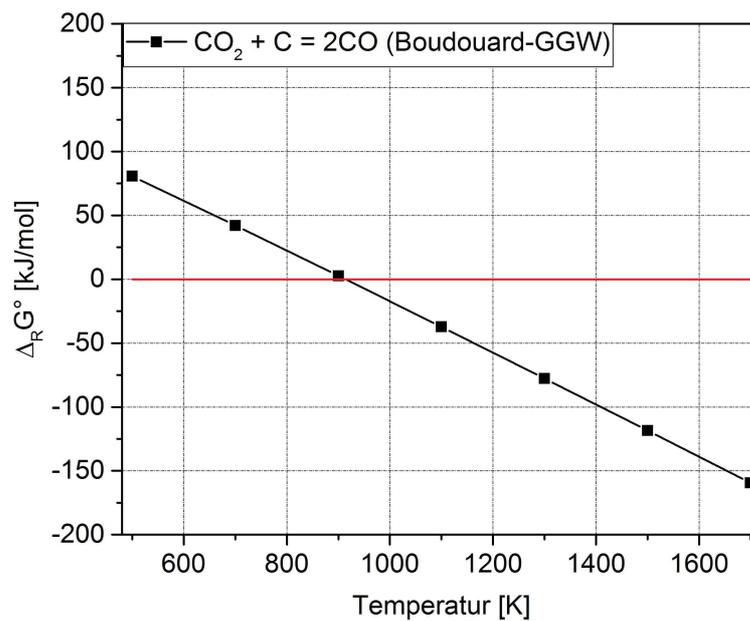
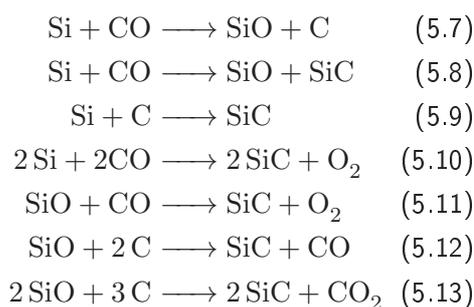


Abb. 5.3.: Richardson-Ellingham-Diagramm des Boudouard-Gleichgewichtes.

Anwesenheit von Kohlendioxid und Kohlenstoff eine Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre vorhanden ist. Während des Verkokungsprozess in reduzierender Atmosphäre wird Siliciumcarbid gebildet. Zur Beschreibung des Chemismus müssen zahlreiche, mögliche Reaktionen betrachtet werden, denn in der Literatur wird sowohl die direkte Umwandlung mit Grafit [TaPo94], [ZhML01], als auch die Reaktion über das Zwischenoxid SiO beschrieben [FaLS11], [KJRN06]. Anhand der folgenden theoretischen Reaktionsgleichungen (Gl. 5.7 – 5.13), sowie den dazugehörigen freien Standardreaktionsenthalpien bei drei verschiedenen Temperaturen (Tab. 5.3) soll dies verdeutlicht werden.

Tab. 5.3.: Freie Standardreaktionsenthalpie der SiC - bzw. SiO -Bildung in reduzierender Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.



Gleichung	$\Delta_R G^\circ$ [kJ/mol]		
	1300 K	1500 K	1700 K
5.7	8,4	-12,0	-15,5
5.8	-1305,2	-1470,8	-1650,31
5.9	-1296,8	-1458,9	-1634,8
5.10	-1803,4	-2029,1	-2280,68
5.11	-498,2	-558,3	-630,37
5.12	-1288,4	-1446,9	-1619,27
5.13	-2499,2	-2775,4	-3079,13

In der Literatur (siehe Kapitel 2.2.4) wird die Bildung von Siliciumcarbid vielfach über die Bildung des Zwischenoxides SiO und einer gleichzeitigen Aufkohlung beschrieben. Diese Suboxid-Bildung ist zwar freiwillig, allerdings ist die parallele Bildung von SiC , wie dies in Gleichung 5.8 dargestellt ist, thermodynamisch bevorzugt. Die Reaktion des Zwischenoxides SiO mit der kohlenmonoxidreichen Atmosphäre oder Grafit ist ebenfalls thermodynamisch begünstigt. Nach diesen thermodynamischen Betrachtungen kann davon ausgegangen werden, dass die SiC -Bildung über das gasförmige Zwischenoxid SiO stattfindet.

Nach dem Verkokungsprozess schließt sich ein oxidativer Brand in Luft an, bei welchem die

Selbstglasur ausgebildet werden soll. Die in diesem Prozess ablaufenden Reaktionen können hinsichtlich ihrer Lokalität und Art unterschieden werden. Einerseits können oberflächennahe Reaktionen in Betracht gezogen werden. Andererseits müssen Reaktionen innerhalb des Porensystems berücksichtigt werden. In Bezug auf die Art der Reaktion müssen zwischen der Oxidation des Kohlenstoffes und der Umsetzung von nicht umgesetztem Silicium, oder gebildetem Siliciumcarbid zu Siliciumdioxid unterschieden werden. Beide Prozesse sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

An der Oberfläche wird der Kohlenstoff des Bauteiles direkt mit Sauerstoff reagieren. Andererseits dringt Sauerstoff über das Porensystem in die Probe ein und reagiert mit dem dort vorhandenen Grafit. Es kann davon ausgegangen werden, dass der eindringende Sauerstoff die Probe entkohlt und zu Kohlendioxid abreagiert. Aufgrund nicht-oxidiertem Kohlenstoff und einer Temperatur oberhalb 1000 °C entsteht eine kohlenmonoxid-reiche Atmosphäre, welche mit dem Material reagiert. Die folgenden Gleichungen geben die Reaktionen der Entkohlung wieder:



Ausgehend von einer Entkohlungsreaktion wird in Abb. 5.4 das Richardson–Ellingham–Diagramm für das System C–O dargestellt. Unterhalb von 900 K agiert Kohlenmonoxid als stärkeres Reduktionsmittel als Kohlenstoff selbst, da es in diesem Temperaturbereich thermodynamisch stabiler ist (gestrichelte Linie). Bei 900 K sind die freien Standardreaktionsenthalpien der dargestellten Reaktionen nahezu identisch. Oberhalb dieser Temperatur wird vermehrt Kohlenmonoxid gebildet (punktiierte Linie). Bei der Reaktion entstehen aus einem Mol Sauerstoff zwei Mol Kohlenmonoxid, was die Entropie des Systems erhöht. Mit der Entropieerhöhung geht ein Energiegewinn einher. Darüber hinaus sei erwähnt, dass aufgrund des vorher beschriebenen Boudouard–Gleichgewichtes vermehrt Kohlenmonoxid bei höheren Temperaturen gebildet wird.

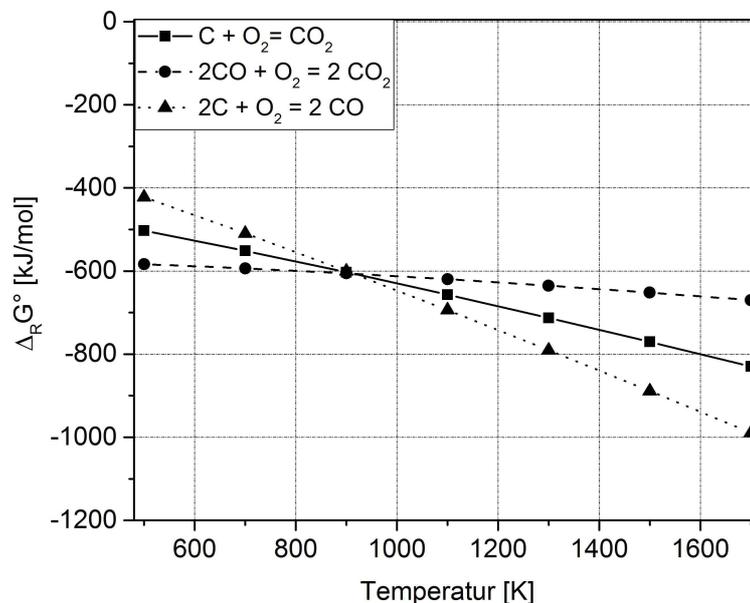
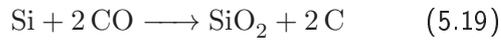
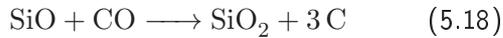
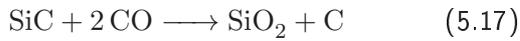


Abb. 5.4.: Richardson-Ellingham-Diagramm des Systemes C-O.

Es geht demnach deutlich hervor, dass die ablaufenden Reaktionen vom Sauerstoffpartialdruck, p_{O_2} und den Verhältnissen der Partialdrücke CO , CO_2 abhängig sind. Bei geringen p_{O_2} , auch unter sonst oxidativen Bedingungen, wird vermehrt Kohlenmonoxid als Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Ausgehend von Si , SiO oder SiC kann das System nun unterschiedlich mit Kohlenmonoxid zu Siliciumdioxid weiterreagieren. Mögliche ablaufende Reaktionen und die energetischen Beiträge



Tab. 5.4.: Freie Standardreaktionsenthalpien von SiO_2 durch die Umsetzung mit Kohlenmonoxid.

Gleichung	$\Delta_R G^\circ$ [kJ/mol]		
	1300 K	1500 K	1700 K
5.17	1067,6	1299,6	1545,5
5.18	-220,9	-147,3	-73,8
5.19	-229,3	-159,3	-89,3
5.20	-1526,1	-1618,1	-1724,1

sind in den Gleichungen 5.17–5.20 und der Tab. 5.4 zusammengefasst. Da diese Reaktionen sowohl während des Verkokungsprozesses, als auch während des oxidativen Brand ablaufen können, werden die freien Standardreaktionsenthalpien bei 1300 K, 1500 K und 1700 K betrachtet. Dies zeigt, dass der direkte Umsatz von Siliciumcarbid mit Kohlenmonoxid thermodynamisch gehemmt ist. Vielmehr erfolgt die SiO_2 -Bildung rein thermodynamisch betrachtet über das Zwischenoxid SiO . Interessant ist, dass die Umsetzung von Silicium zu Siliciumdioxid thermodynamisch begünstigt ist.

Abschließend erfolgt eine kurze Erklärung der direkten Oxidation des Siliciums. Dazu wurde ein Richardson–Ellingham–Diagramm für vier Temperaturen erstellt, wie in Abb. 5.5 zu sehen ist. In der Literatur wird die Bildung des SiO_2 aus Sauerstoff und Silicium über die Verbindung SiO beschrieben, was als gasförmiges Zwischenoxid zu verstehen ist [LoMH85]. Das hier dargestellte Ellingham–Diagramm zeigt die verschiedenen energetischen Bedingungen für die jeweiligen Teilreaktionen. Die schwarze, durchgängige Linie stellt die Hauptreaktion von Si zu SiO_2 dar. Der rote Punkt markiert die Phasenumwandlung von Quarz zu β -Tridymit. Mit Erhöhung der Temperatur verläuft das Gleichgewicht zugunsten der SiO_2 -Bildung. Die Bildung von SiO aus Si ist energetisch etwas ungünstiger (punktierte Linie). Allerdings ist die Reaktion in viel höherem Maße von der Temperatur abhängig, so dass sich die freien Standardreaktionsenthalpien bei 1700 K nahezu an einen Wert annähern. Die Bildung von SiO_2 aus dem Zwischenoxid SiO ist dann wiederum mit einem höheren Energiegewinn verbunden, als die direkte Oxidation (gestrichelte Linie). Mit Erhöhung der Temperatur ist die Reaktion energetisch ungünstiger und der Wert der freien Standardreaktionsenthalpie bei 1700 K nähert sich den Werten der beiden anderen freien Standardreaktionsenthalpien an. Aus dem Ellingham–Diagramm können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden. Die Reaktion von Si zu SiO_2 verläuft zumindest aus diesen thermodynamischen Betrachtungen über die Zwischenverbindung SiO . Darüber hinaus geht aus dem Diagramm hervor, dass die Gleichgewichte stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängig sind. Wenn davon ausgegangen wird, dass die SiO_2 -Bildung über die Zwischenverbindung SiO verläuft, ist der Einfluss des SiO -Partialdruckes nicht außer Acht zu lassen, denn SiO ist in diesem System die Hauptphase der Gasatmosphäre und besitzt hohe Partialdrücke.

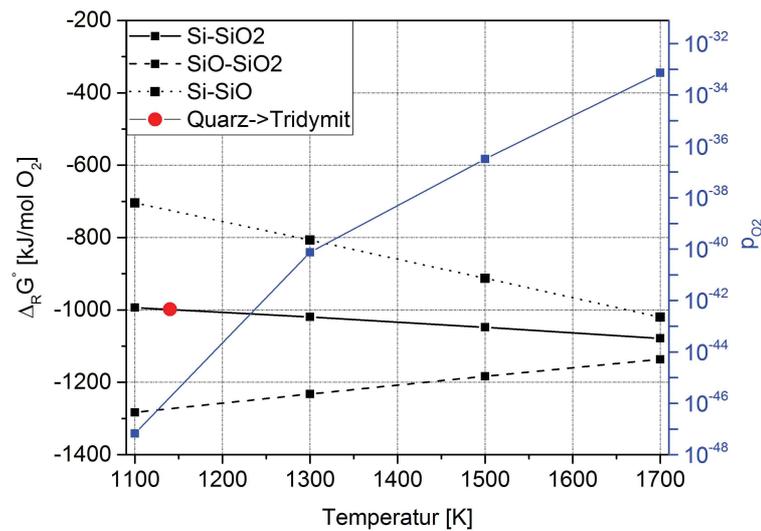


Abb. 5.5.: Ellingham-Diagramm des Systemes Si-O.

Zwischenfazit Die Betrachtungen des Einflusses der Verkockungstemperatur brachte mehrere grundlegende Erkenntnisse. (I) Die mechanischen Eigenschaften werden stark von der Verkockungstemperatur beeinflusst. Dabei spielt die Porengrößenverteilung eine größere Rolle, als die Rohdichte bzw. offene Porosität. Entscheidend für eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist die in situ *SiC*-Bildung, welche vorrangig bei einer Verkockungstemperatur von 1400 °C stattfindet. (II) Die Selbstglasurbildung ist bei hohen Verkockungstemperaturen begünstigt. Das bedeutet, dass die *SiC*-Bildung eine Voraussetzung für die Selbstglasurbildung darstellt, wie dies bereits in [Roun11] (siehe dazu Kapitel 2.2.5) angedeutet wurde. (III) Die thermodynamischen Betrachtungen ergaben einen mechanistischen Ansatz, sowohl für die *SiC*-, als auch die *SiO₂*-Bildung. Das Zwischenoxid *SiO* scheint für den mechanistischen Ablauf der Reaktionen eine entscheidende Rolle zu spielen.

5.3. Betrachtungen des mechanistischen Ablaufes der Selbstglasurbildung und Eigenschaften selbstglasierter Materialien

Die Herausforderung dieser Arbeit ist nicht nur in der Anpassung und Erweiterung des Verfahrensprozesses zu sehen, sondern auch in der Übertragbarkeit der Selbstglasurbildung auf kaltisostatisch gepresste $Al_2O_3 - C$ -Bauteile. Dies bietet den Vorteil, dass die Prozesskette verkürzt werden kann, indem ein nachträglicher Auftrag eines Glasurschlickers und die Trocknung dessen nicht notwendig wird. Der aktuelle Stand der Erkenntnisse ist bereits im Kapitel 2.2.5 beschrieben worden. Der Kenntnisstand lässt Raum für weiterführende Untersuchungen, um das Verständnis über den Mechanismus und die Grenzen der Selbstglasur zu erweitern.

In diesem Kapitel sollen daher ergänzende Betrachtungen zur Selbstglasurbildung erläutert werden. Als Grundlage für diese Untersuchungen dienen die in dem Kapitel 2.2.5 vorgestellten Veröffentlichungen von Rongos et. al., das Patent [Roun09a], sowie die gewonnenen Erkenntnisse aus Kapitel 5.2. Zunächst erfolgen zusätzliche Betrachtungen des Mechanismus der Selbstglasurbildung. Im weiteren Verlauf sollen dann ergänzend Untersuchungsergebnisse zum Haftmechanismus, allgemeine Eigenschaftsbewertung selbstglasierter Bauteile und Grenzen der Selbstglasurbildung vorgestellt werden.

5.3.1. Beschreibung des Mechanismus

Aus den Arbeiten nach Roungos [Roun09b] [Roun11] und [Roun17] geht hervor, dass die Selbstglasur in einem nachträglichen oxidativen Brand bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ auf dem bereits verkokten Substrat gebildet wird. Es erfolgten in den Studien thermogravimetrische Untersuchungen anhand verkokter Proben. Einen Ansatz zur quantitativen Beschreibung, welcher den Temperaturbereich die Selbstglasurbildung charakterisiert, ist der Arbeit von Roungos [Roun17] zu entnehmen. Roungos charakterisierte in seiner Arbeit drei Temperaturbereiche anhand isothermer Oxidationstest von uniaxial gepressten, zylindrischen Probekörpern. Zum besseren Verständnis und zur endgültigen Quantifizierung erfolgten in dieser Arbeit daher weiterführende Untersuchungen, in denen der Masseverlust während der Aufheizphase des Selbstglasurbrandes aufgezeichnet wurde. Dazu erfolgte die Verkokung der kalt-isostatisch gepressten Proben bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$, da eine in-situ- SiC -Bildung vermutlich unabdingbar zur Ausbildung der Selbstglasur ist, wie dies aus Kapitel 5.2 bekannt ist.

In Abb. 5.6 ist der Verlauf des Masseverlustes während der Aufheizphase dargestellt.

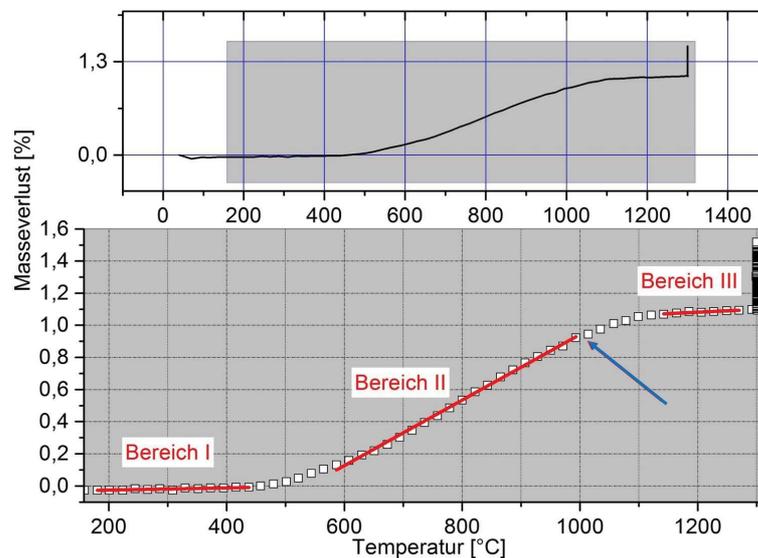


Abb. 5.6.: Verlauf des Kohlenstoffausbrandes während der Aufheizphase des oxidativen Brandes zur Selbstglasurbildung.

Wie aus der Abb. 5.6 hervorgeht, können drei annähernd lineare Bereiche während der Aufheizphase beobachtet werden, was die Ergebnisse von Roungos [Roun17] stützt. Der erste Bereich macht deutlich, dass unterhalb $450\text{ }^\circ\text{C}$ nur ein sehr geringer Masseverlust zu verzeichnen ist. Hier beläuft sich der Ausbrand auf $0,007\text{ } \%/100\text{K}$. Dies bedeutet, dass in diesem Temperaturbereich kein oder nur ein geringer Kohlenstoffausbrand stattfindet. Oberhalb $450\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die Oxidation des Kohlenstoffes und die Ausbrandrate steigt in diesem Bereich auf $0,20\text{ } \%/100\text{K}$. Neben dem Kohlenstoffausbrand findet in diesem Temperaturbereich die Oxidation von Siliciumcarbid über die Entstehung des Zwischenoxides SiO statt [LLCX⁺08], wie dies aus Kapitel 2.2.4 bekannt ist und in Kapitel 5.2.3 nachvollzogen wird. Im Bereich von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – $1150\text{ }^\circ\text{C}$ wird der Ausbrand gehemmt und es findet ein Übergang zu Bereich III statt, in welchem die Ausbrandrate $0,02\text{ } \%/100\text{K}$ beträgt. Innerhalb des Übergangsbereiches zu geringeren Ausbrandraten wird die Selbstglasur ausgebildet und verhindert im weiteren Verlauf das weitere Eindringen von Sauerstoff. Es wird demzufolge der Kohlenstoffausbrand stark verlangsamt. Der Temperaturbereich, in welchem die Glasurbildung beginnt, ist in Abb. 5.6 mit einem blauen Pfeil markiert.

Zur Bestätigung dieser Beobachtung erfolgten thermogravimetrische Untersuchungen des verwendeten Boraxes, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH}_4)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in synthetischer Luft bis $1400\text{ }^\circ\text{C}$, wie dies in Abb. 5.7 zu sehen ist.

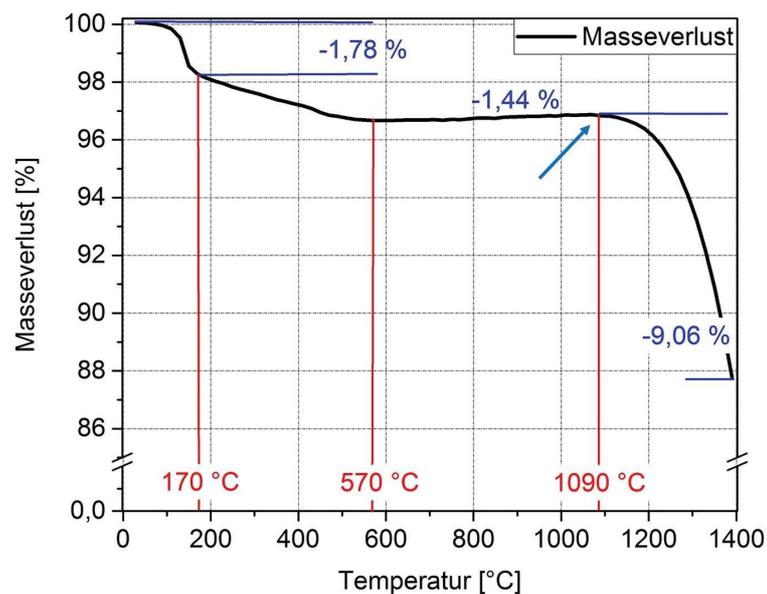


Abb. 5.7.: Thermogravimetrische Untersuchung des verwendeten Borax.

Zunächst erfolgt ein schneller Masseverlust von 1,78 % gegenüber der Ausgangsmasse aufgrund von Entwässerungsvorgängen. Ab 170 °C erfolgt ein geringer Masseverlust von 1,62 % bis 570 °C, wobei vermehrt das gebundene Kristallwasser aus dem Gitter entfernt wird. Bis zu noch höheren Temperaturen (bis 1090 °C) kann eine leichte Massezunahme von 0,17 % beobachtet werden. Auffällig ist ab 1090 °C der schnelle und hohe Masseverlust bis 1400 °C von 9,06 %. Der Startpunkt der schnellen Masseabnahme deckt sich mit dem Beginn des Übergangsbereiches, wie er in Abb. 5.6 dargestellt ist. Der Effekt lässt sich über das Abdampfen von Borax erklären. Dazu wird Borax gespalten in $B_2O_3(g)$ und gasförmige Natriumsuboxide [HHNJ⁺83]. Diese gasförmigen Komponenten diffundieren nun über das Porensystem des Bauteils an die Oberfläche und können dort mit Siliciumdioxid (aus freiem Si , SiC oder freiem SiO_2 ; siehe Kapitel 5.2) und Al_2O_3 zu einer glasartigen, röntgenamorphen Schicht reagieren. Aufgrund der Nachbearbeitung der kalt-isostatisch gepressten Bauteilen wird die Oberflächenporosität und somit die Kapillarität beeinflusst. Die Entstehung der glasartigen Schicht wird durch die Erhöhung der Kapillarkräfte in Oberflächennähe gefördert.

Die Zusammensetzung der glasartigen Schicht entspricht nach [Roun11] [Roun17] einem Aluminiumborosilikatglas. Diese Schicht schützt das Bauteil vor dem Eindringen von weiterem Sauerstoff aus der Atmosphäre und die Oxidation des Kohlenstoffes wird gehemmt.

Aus mikroskopischen Untersuchungen ging hervor, dass bei dem Prozess der Selbstglasurbildung Schichten mit einer Dicke von 386 μm bis 825 μm entstehen (Abb. 5.8(a)). In Abb. 5.8(b) ist eine mikroskopische Aufnahme gezeigt, in welcher die Selbstglasurbildung in einer Oberflächenpore beobachtet werden konnte. Die Selbstglasur entsteht hier in Porentiefen bis zu 2179 μm und verschließt diese zum Teil. Durch die Entstehung der Selbstglasur in den Poren kann man von einer Verankerung der Selbstglasur sprechen, so dass eine gute Haftfestigkeit gewährleistet werden kann.

Weiterführend können innerhalb der Glasur Hohlräume beobachtet werden, wobei davon ausgegangen wird, dass diese durch das Ausgasen der Zersetzungsprodukte des Borax entstehen. Durch die mikroskopische Aufnahme in Abb. 5.9 wird dies bestätigt. Es wird eine Aufsicht auf die glasige Oberfläche dargestellt, welche mit Gasblasen durchsetzt ist.

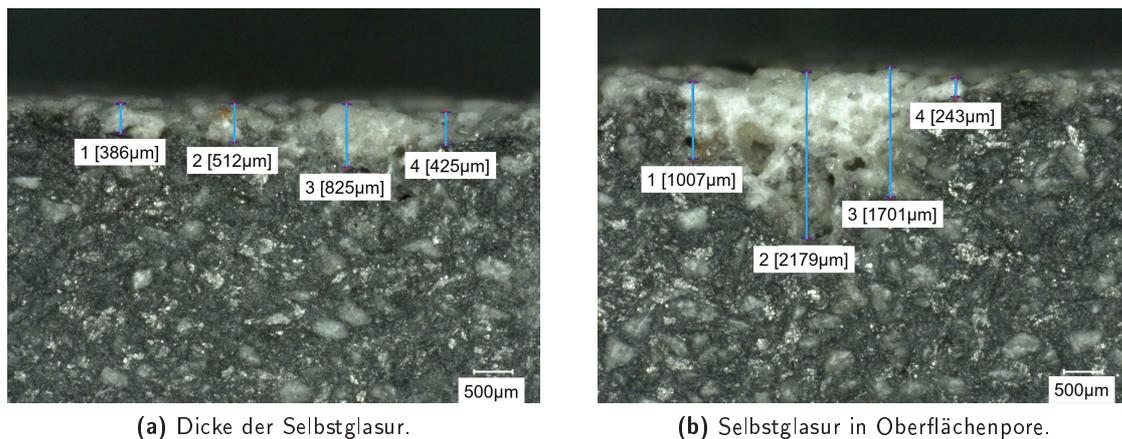


Abb. 5.8.: Mikroskopische Aufnahmen des Querschnittes durch eine selbstglasierte Probe (Vergrößerung: 50fach).



Abb. 5.9.: Mikroskopische Aufnahme der glasigen Selbstglasur (Vergrößerung: 300fach).

5.3.2. Eigenschaften und Limitierung der selbstglasierten Bauteile

Nach der Beschreibung und zusätzlichen Untersuchungen der Glasurbeschaffenheit soll es nun Gegenstand sein, die selbstglasierten Materialien hinsichtlich ihrer physikalischen und mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Darüber hinaus wird interessant, inwiefern die Materialien oxidationsbeständig sind. Daher erfolgten Oxidationstests bei 1450°C sowohl als Kurz-, als auch als Langzeitversuch. Die untersuchten Eigenschaften der selbstglasierten Proben werden im Vergleich mit verkokten, unglasierten Proben stehen.

Physikalische und mechanische Eigenschaften Anhand von Stabproben wurden die physikalischen Eigenschaften und die Kaltbiegefestigkeit sowohl von verkokten, unglasierten Proben, als auch von bereits selbstglasierten Proben ermittelt. Folgende Werte konnten jeweils bestimmt werden (Tab. 5.5):

Tab. 5.5.: Offene Porosität und Rohdichte verkokter Proben ohne Selbstglasur im Vergleich zu selbstglasierten Proben.

	OP [%]	ρ_{Roh} [g/cm^3]	KBF [MPa]
Verkocht (1400°C), ohne Selbstglasur	$18,5 \pm 0,1$	$2,49 \pm 0,00$	$11,1 \pm 0,3$
Verkocht (1400°C), Selbstglasiert	$19,2 \pm 0,1$	$2,50 \pm 0,01$	$8,2 \pm 0,6$

Die Werte bestätigen die Ergebnisse von Roungos [Roun17], trotz des geringeren Kohlenstoffanteiles. Eine Senkung des maximalen Pressdruckes von 120 auf 100 MPa scheint ebenfalls nur einen geringen Einfluss auszuüben. Mit dem nachträglichen Selbstglasurbrand wird eine Senkung der Festigkeit von 26,1 % beobachtet. Aufgrund des Ausbrandes vor allem während der Aufheizphase wird die Glaskohlenstoffmatrix geschwächt, was die Porosität allgemein (Tab. 5.5) und vor allem in Oberflächennähe erhöht. Zusätzlich wird das während der Verkokung gebildete Siliciumcarbid zum entsprechenden Oxid umgewandelt und somit verbraucht. Die Verstärkung des Gefüges durch vernetzte *SiC*-Fasern ist nicht mehr gegeben. Gleichzeitig führt dies zur Erhöhung des Porenvolumens allgemein und die der Kraft ausgesetzten Oberfläche wird verringert [Schu90]. Darüber hinaus erfolgt die Selbstglasurbildung nicht bis zu einer vollständig verschlossenen Oberflächenschicht, wie dies aus Kapitel 5.3.1 hervorging. Es entstehen Oberflächenporen, welche wiederum als Fehler dienen. Inwieweit die Poren als Rissinitiator fungieren, hängt von der Porenform ab. Bei Poren mit Kerben wird davon ausgegangen, dass diese bei Belastung wie Rissinitiatoren wirken und den Riss einleiten können.

Es wird davon ausgegangen, dass die glasige Oberfläche ein anderes elastisches Verhalten zeigt, als das kohlenstoffgebundene Substrat. Aus [Roux07] sind E-Moduli für Aluminoborosilicatgläser um ca. 80 GPa bekannt, wohingegen das kohlenstoffgebundene Substrat lediglich Werte um ca. 8 GPa aufweist [WeAD13]. Da auf dem Substrat nur eine dünne Oberflächenschicht entsteht, welche gut auf dem Substrat haftet, wird die Annahme zu Grunde gelegt, dass kein Abplatzen der Glasur stattfindet. Vielmehr tritt ein Spaltbruch des kompletten Substrates mit Glasur ein [Blum94].

Ein weiterer Grund für die verringerte Festigkeit der selbstglasierten Proben ist in der thermischen Beanspruchung an sich zu sehen. Die Probe wird schnell von Raumtemperatur auf 1300 °C aufgeheizt. Es werden vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der beteiligten Komponenten wie Glasur, Glasmatrix, Graphit und Aluminiumoxid thermische Spannungen entstehen, welche möglicherweise nicht abgebaut werden können. Dies führt im Gefüge zu Fehlern, wie Mikrorisse und zu einer geringeren Festigkeit gegenüber den verkokten, unglasierten Proben.

Oxidationsbeständigkeit Interessant ist neben den physikalischen und mechanischen Eigenschaften, inwiefern das Material oxidationsbeständig ist. Dazu erfolgten Oxidationstest bei 1450 °C sowohl an verkokten, als auch an bereits selbstglasierten Proben. Tab. 5.6 fasst die Masseverluste, sowohl nach dem Selbstglasurzyklus, als auch den Ausbrand nach dem Oxidationstest bei 1450 °C zusammen.

Tab. 5.6.: Masseverluste während des Oxidationszyklus bei 1450 °C und des Selbstglasurbrandes.

Probe	Δm [%]	
	Selbstglasur	Oxi-Test
verkokt	–	13,46 ± 0,33
selbstgl.	2,03 ± 0,16	1,28 ± 0,19

Es geht deutlich hervor, dass die Ausbildung der Selbstglasur Voraussetzung für eine hohe Oxidationsbeständigkeit ist, wie dies aus [Roun17] bekannt ist. Der Masseverlust der bereits selbstglasierten Probe nach dem kompletten Oxidationszyklus beläuft sich auf 1,28 % und ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Roungos, welcher einen Masseverlust von 0,5 % ermittelte. Im Vergleich zu den bereits selbstglasierten Proben zeigten die verkokten Probe ohne Selbstglasur einen hohen Masseverlust von 13,46 %. Bei dem Vergleich mit Proben ohne Additive zur Selbstglasurbildung, welche einen Masseverlust von 22,07 %, lässt sich vermuten, dass die Probe während des Oxidationstest eine Selbstglasurbildung erfährt. Zur Bestätigung dieser Annahme zeigt Abb. 5.10(a)

beispielhaft den Verlauf des Masseverlustes einer Probe. Abb. 5.10(b) und 5.11 geben darüber hinaus den Ausbrand während der Aufheizphase wieder. Es wird deutlich, dass diese, bereits selbstglasierte Probe nach dem kompletten Zyklus einen sehr geringen Ausbrand von nur 1,02 % aufweist, wohingegen die verkokte Probe einen Masseverlust von 13,11 % zeigt. Es wird deutlich, dass ein Ausbrand sowohl bei der verkokten, als auch bei der selbstglasierten Probe erst oberhalb von 415 °C beginnt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen zur Untersuchung des Mechanismus der Selbstglasurbildung in Kapitel 5.3.1. Der Ausbrand erfolgt ab dieser Temperatur bei beiden Proben mit der höchsten Ausbrandrate. Während die selbstglasierte Probe nach dem Erreichen von ca. 950 °C in einen Bereich mit sehr geringer Ausbrandrate übergeht, wird dieser Punkt bei der verkokten Probe erst bei 1149 °C erreicht. Zwischen 1149 und 1367 °C erfolgt eine leichte Massezunahme, was aus der SiO_2 -Bildung resultiert, wie dies schon in Kapitel 5.2 beschrieben wurde. Oberhalb von 1367 °C erfolgt der Kohlenstoffausbrand kontinuierlich, aber mit einer geringeren Ausbrandrate, als dies während der Aufheizphase der Fall ist.

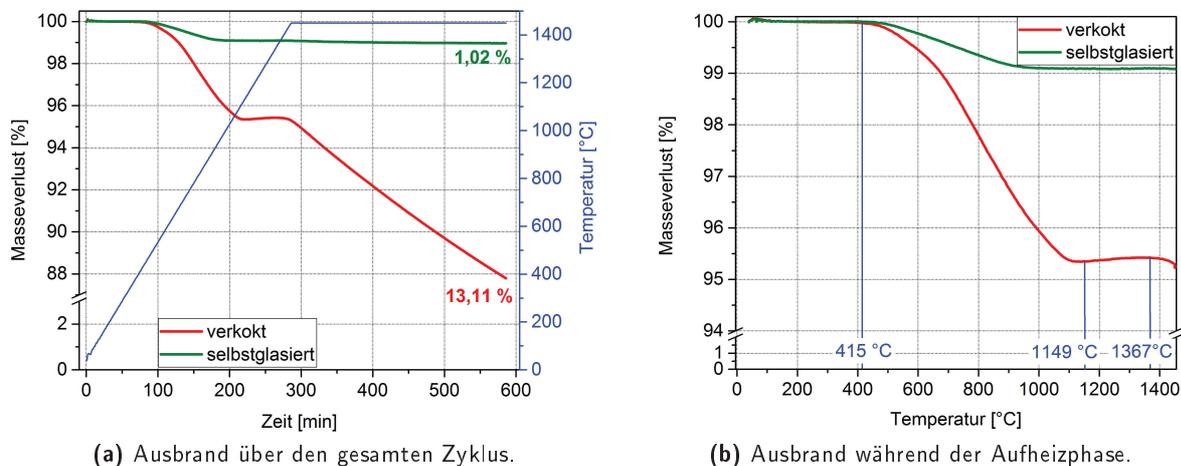


Abb. 5.10.: Ausbrand während des Oxidationstestes bei 1450 °C.

In Abb. 5.11 ist der Verlauf des Ausbrandes während der Aufheizphase dargestellt und dieser in drei annähernd lineare Bereiche eingeteilt. In Bereich I ist kaum ein Unterschied zwischen der verkokten und der selbstglasierten Probe feststellbar. Es findet kaum ein Ausbrand statt und die Rate beläuft sich auf 0,02 %/100K. Nach dem Erreichen von 450/500 °C erfolgt der Übergang zu Bereich II, welcher durch eine deutlich höhere Ausbrandrate gekennzeichnet ist. Bei der selbstglasierten Proben kann eine Rate von 0,2 %/100K bestimmt werden, wohingegen bei der verkokten Probe mit 0,98 %/100K eine deutlich höhere Ausbrandrate zu beobachten ist. Der Wendepunkt und folglich der Übergang zu Bereich III wird bei der selbstglasierten Proben deutlich früher erreicht. Schon bei Temperaturen zwischen 800 und 850 °C beginnt der Übergang zu Bereich III. Bei der verkokten Proben markiert der Wendepunkt und der Übergang zu Bereich III den Beginn der Selbstglasurbildung. Der Verlauf deckt sich mit dem oxidativen Brand zur Selbstglasurbildung bei 1300 °C, denn auch hier erfolgt der Übergang zu Bereich III zwischen 1000 und 1100 °C. Der hohe Ausbrand während der Aufheizphase bedingt dementsprechend den hohen Masseverlust während des gesamten oxidativen Zyklus. In Bereich III erfolgt der Ausbrand dann mit 0,03 %/100K (verkocht) bzw. 0,0025 %/100K (selbstglasiert).

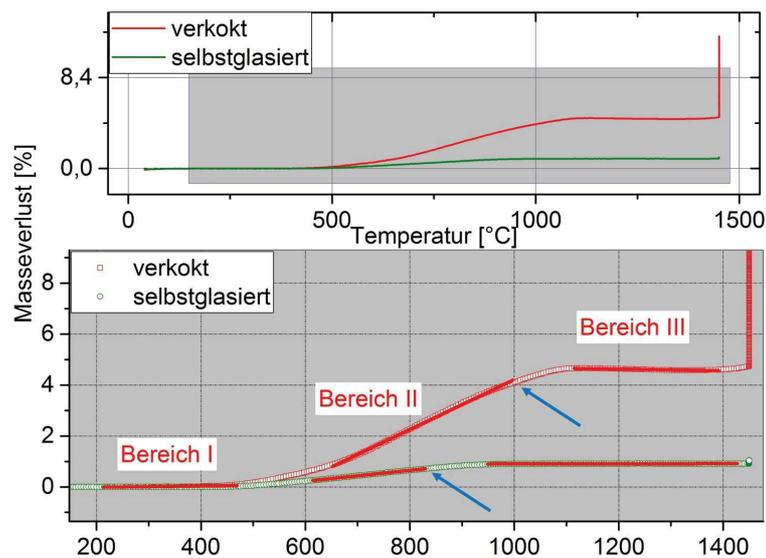


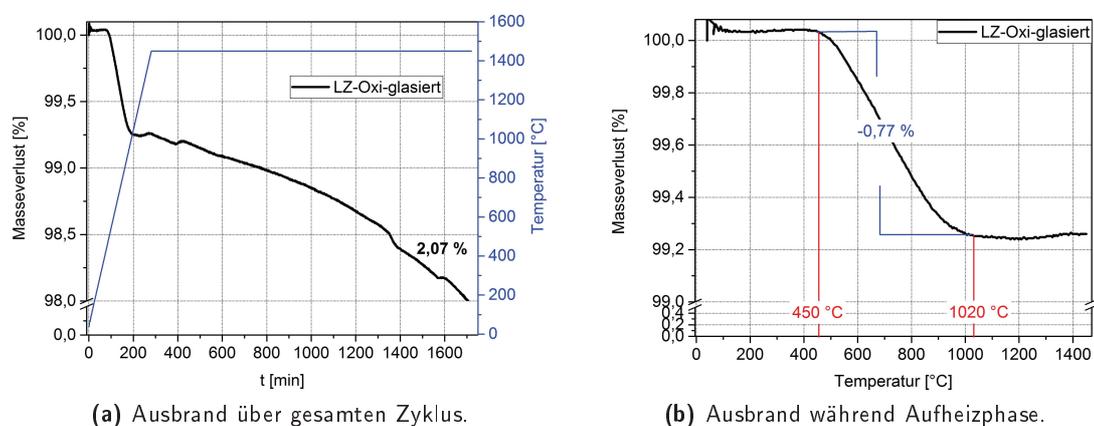
Abb. 5.11.: Verlauf des Masseverlustes während der Aufheizphase des Oxidationstestes.

Für den industriellen Einsatz spielt nicht nur die Oxidationsbeständigkeit für einen kurzen Zeitraum eine Rolle, sondern auch, inwiefern sich die Bauteile über einen längeren Zeitraum unter oxidativen Bedingungen verhalten. Daher erfolgten anhand bereits selbstglasierter Proben Langzeit-Oxidationstest (LZ-Oxi) über 24 Stunden. Tab. 5.7 fasst die Ausbrände nach der Selbstglasurbildung und nach dem Oxidationstest bei 1450 °C zusammen.

Tab. 5.7.: Masseverluste sowohl nach der Selbstglasurbildung, als auch nach dem Langzeit-Oxidationstest.

	Δm [%]
Selbstglasurbildung	$1,73 \pm 0,04$
LZ-Oxitest	$3,77 \pm 1,22$

Es zeigte sich deutlich, dass über den langen Zeitraum von 24 Stunden ein geringer Ausbrand stattgefunden hat. Inwiefern sich der Verlauf mit der Selbstglasurbildung deckt, soll folgende Abb. 5.12 zeigen, in welcher der Masseverlust sowohl über den kompletten Zyklus, als auch während der Aufheizphase dargestellt wird.



(a) Ausbrand über gesamten Zyklus.

(b) Ausbrand während Aufheizphase.

Abb. 5.12.: Verlauf des Ausbrandes während des Langzeit-Oxidationstestes bei 1450 °C.

In Abb. 5.12(a) wird der Verlauf des Ausbrandes über den gesamten Zyklus dargestellt. Der

höchste Ausbrand wird während der Aufheizphase beobachtet. Noch vor dem Erreichen der Maximaltemperatur wird die Rate des Ausbrandes deutlich verringert. Insgesamt zeigt sich nach 24 Stunden lediglich ein Ausbrand von 2,07 %. Das sind nur 1,05 % mehr gegenüber der Proben nach einem fünfstündigen Oxidationstest (Abb. 5.10).

In Abb. 5.12(b) wird der Ausbrand während der Aufheizphase gezeigt. Es kann der Beginn des Ausbrandes quantifiziert werden, denn er liegt, wie bereits hinreichend untersucht, bei ca. 450°C . Bis ca. 1020°C erfolgt ein Masseverlust von ca. 0,77 %. Zur Untersuchung der Kinetik folgt in Abb. 5.13 die Darstellung der linearen Bereiche während der Aufheizphase. Wie aus Abb. 5.12(b)

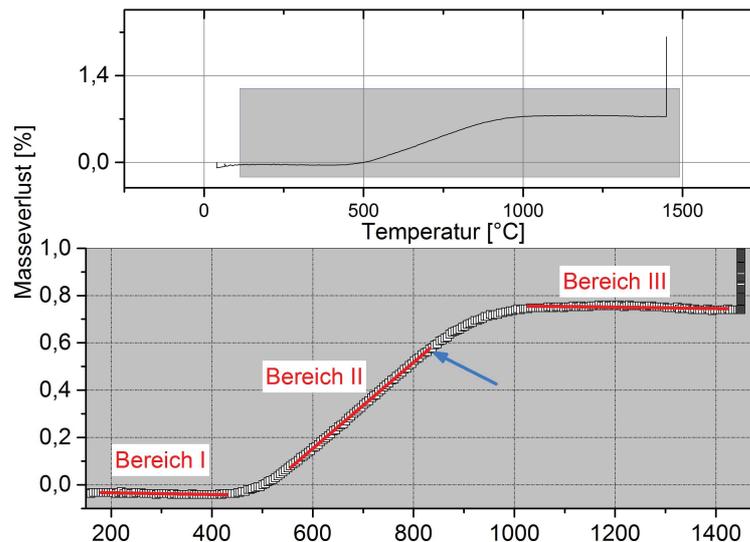


Abb. 5.13.: Verlauf des Masseverlustes während des Langzeit-Oxidationstestes.

hervorging, findet kein Ausbrand unterhalb 450°C statt. Die Ausbrandrate beläuft sich in diesem Bereich I auf $0,0036\%/100\text{K}$. Es erfolgt der Übergang zu Bereich II mit der höchsten Ausbrandrate. Diese liegt bei ca. $0,18\%/100\text{K}$. Bei ca. 830°C (blauer Pfeil) kann ein Abflachen der Kurve beobachtet werden und somit wird der Bereich III mit einer sehr geringen Ausbrandrate von ca. $0,0072\%/100\text{K}$ eingeleitet. Der Verlauf deckt sich mit dem Verlauf des Kurzzeit-Oxidationstest und die Langzeitbeständigkeit kann als gewährleistet betrachtet werden.

Wärmedehnungsverhalten Bei der Ermittlung der Eigenschaften von feuerfesten Materialien spielen nicht nur die physikalischen und mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur eine tragende Rolle. Das Festigkeits- und Verformungsverhalten dieser Materialien bei höheren Temperaturen ist ebenfalls interessant. Für Funktionalbauteile, wie Monoblockstopfen spielt dies insoweit eine Rolle, dass die Festigkeit hoch und die Verformung gering sein sollte, um die Funktionalität des Bauteiles beim Einsatz zu gewährleisten. Es erfolgten daher Untersuchungen des Wärmedehnungsverhaltens und des Druckerweichens.

In Abb. 5.14 sind die Wärmeausdehnungskurven einer verkokten Probe und einer bereits selbstglasierten Probe dargestellt und Tab. 5.8 enthält die entsprechenden Wärmeausdehnungskoeffizienten, α .

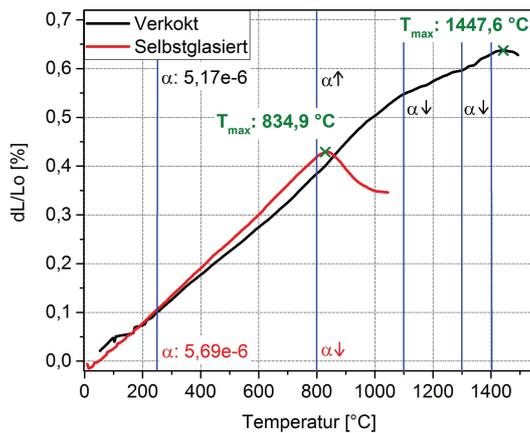


Abb. 5.14.: Wärmedehnungsdiagramm einer verkochten, sowie einer bereits selbstglasierten Probe.

Tab. 5.8.: Wärmeausdehnungskoeffizienten für den Temperaturbereich zwischen 250 und 800 °C.

Probe	$\alpha_{250-800}$ [$10^{-6}/K$]
Verkocht (1400 °C), ohne Selbstglasur	5,17
Verkocht (1400 °C), Selbstglasiert	5,69

Unterhalb von 200 °C erfolgte keine exakte Temperatureaufnahme, da dieser Abschnitt außerhalb des Kalibrierbereiches des Thermoelementes liegt. Die Bestimmung von α aus dem Anstieg des annähernd linearen Bereiches erfolgte daher erst ab 250 °C. Die Wärmedehnung der verkochten Probe ohne Selbstglasur weist einen leicht geringeren Ausdehnungskoeffizient gegenüber der selbstglasierten Probe auf. Aus [WeAD13] sind α -Werte bekannt, welche die ermittelten Wärmedehnungskoeffizienten bestätigen. Es geht weiterhin hervor, dass die in dieser Arbeit ermittelten α -Werte maßgeblich von dem α des Koksgerüstes aus dem Harz und dem α von Al_2O_3 bestimmt wird.

Berücksichtigt man, dass die Glasur vermutlich aus einem Alumoborosilikatglas besteht (Kapitel 2.2.5), kann aus [JaMi97] ein Wärmedehnungskoeffizient um $5 \cdot 10^{-6}/K$ entnommen werden. Dieser deckt sich mit dem ermittelten Wert für die selbstglasierte Probe. Wie groß jedoch der Einfluss des Substrates bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten an selbstglasierten Proben ist, kann nicht ermittelt werden.

Die Verläufe der Wärmedehnungskurven, vor allem oberhalb von 800 °C unterscheiden sich deutlich. Die selbstglasierte Probe zeigt eine stetige Dehnung bis 834,9 °C und die maximale Dehnung $\frac{dL_{max}}{L_0}$ beträgt 0,43 %. Oberhalb 834,9 °C erweicht die Probe. Interessanterweise deckt sich diese Temperatur mit dem Beginn der geringen Ausbrandrate während der Aufheizphase des Oxidationstestes bei 1450 °C, wie in dem vorhergehend Abschnitt beschrieben wurde. Nach dem Erreichen der maximalen Dehnung erweicht die Probe, was mit einer negativen Dehnung $\alpha_{850-960}$ von $-5,98 \cdot 10^{-6}/K$ verbunden ist. Der Betrag deckt sich demnach mit dem Betrag der Wärmedehnung während der Aufheizphase zwischen 250 und 800 °C. Bis zum Versuchsende kommt es zu keiner weiteren Erweichung und Deformation.

Die verkochte Probe zeigt einen stetigen Anstieg bis 1447,6 °C. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur beginnt die Probe leicht zu erweichen. Die maximale Dehnung $\frac{dL_{max}}{L_0}$ beträgt 0,64 %. Zwischen 800 und 1100 °C erhöht sich $\alpha_{800-1100}$ leicht auf $5,44 \cdot 10^{-6}/K$. Zwischen 1100 und 1300 °C verringert sich $\alpha_{1100-1300}$ auf $2,42 \cdot 10^{-6}/K$, wohingegen ab 1300 °C eine leichte Erhöhung zu verzeichnen ist ($\alpha_{1300-1400} = 3,31 \cdot 10^{-6}/K$). Der Temperaturbereich gibt ablaufende Reaktionen bzw. Phasenumbildungen wieder. Denkbar wäre ein SiO_2 -Bildung, wenn das während der Verkockung gebildete SiC mit Kohlenmonoxid zum Suboxid SiO umwandelt und es anschließend zur SiO_2 -Bildung kommt (siehe Kapitel 2.2.4 bzw. 5.2). Der Abbau des SiC -Netzwerkes führt womöglich zu einer Erweichung. Darüber hinaus beginnt in diesem Temperaturbereich die Zersetzung und das Ausgasen des enthaltenen Boraxes, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Betrachtet man Borax als Flussmittel, steht die Erweichung mit dem Schmelzpunkt im Zusammenhang,

wodurch es infolgedessen zur Erweichung kommt. Ergänzend zur Untersuchung der Wärmedehnung erfolgte die Bestimmung des Druckfließverhaltens (Druckerweichen). In Abb. 5.15 ist der Verlauf des Druckerweichens bis $1600\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt und Tab. 5.9 gibt die ermittelten charakteristischen Kennwerte der verkokten Probe wieder.

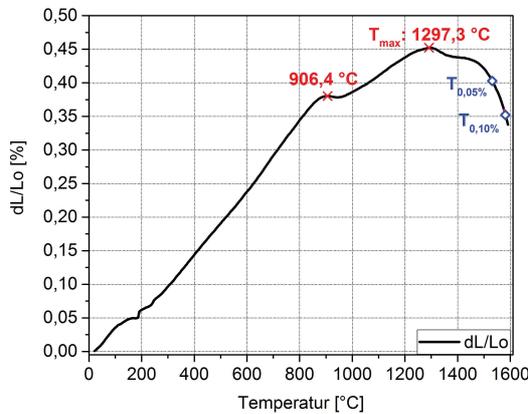


Abb. 5.15.: Verlauf des Druckerweichens einer verkokten Probe bis $1600\text{ }^\circ\text{C}$

Tab. 5.9.: Eigenschaftswerte des Druckerweichens einer verkokten Probe bis $1600\text{ }^\circ\text{C}$

Eigenschaftswert	
dL_{max}	0,45 %
$T(dL_{max})$	$1297,3\text{ }^\circ\text{C}$
$T_{0,05}$	$1531,7\text{ }^\circ\text{C}$
$T_{0,10}$	$1581,2\text{ }^\circ\text{C}$

Das Verhalten gegenüber der konstanten Druckbelastung von 243 N mit Temperatursteigerung deckt sich mit den Ergebnissen der Wärmedehnung bei einer Druckbelastung von 12 N . Die Erweichung ist hier aufgrund der höheren Druckbelastung deutlicher ausgeprägt und zu leicht geringeren Temperaturen verschoben. Bis $906,4\text{ }^\circ\text{C}$ findet eine stetige Dehnung statt, welche in diesem Temperaturbereich ca. $0,38\%$ beträgt. Oberhalb dieses Temperaturbereiches erfolgt eine leichte Deformation der Probe aufgrund von Erweichung. Ab ca. $960\text{ }^\circ\text{C}$ dehnt sich die Probe weiter aus und erreicht bei ca. $1297\text{ }^\circ\text{C}$ eine maximale Dehnung, dL_{max} von $0,45\%$. Oberhalb dieser Temperatur erweicht die Probe erneut leicht. Der Temperaturbereich bis zum Erreichen des charakteristischen Punktes $T_{0,10}$, d. h. bei welchem eine Deformation von $0,10\%$ bezogen auf die maximale Dehnung stattfindet, ist mit $283,9\text{ K}$ recht breit. Das Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen von Rongos [Roun17]. Die Deformation bei hohen Temperaturen an sich ist für dieses Material als gering einzustufen, so dass insgesamt davon ausgegangen wird, dass die Bauteile während des industriellen Einsatzes nicht versagen.

Zwischenfazit Durch die mechanistischen Untersuchungen der Selbstglasurbildung konnte der Beginn der Selbstglasurbildung quantifiziert werden. Darüber hinaus konnte ermittelt werden, dass ein vollständiger Verschluss der Oberfläche aufgrund des Ausgases der Komponenten vermutlich nicht möglich ist.

Die Untersuchung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften ergaben eine leichte Erhöhung der OP, sowie eine Verringerung der KBF nach dem Selbstglasurbrand. Allerdings sind die ermittelten Eigenschaften trotz dessen als sehr gut einzustufen. Die Ausbildung der Selbstglasur ist für die Oxidationsbeständigkeit der Bauteile eine notwendige Voraussetzung. Selbstglasierte Proben weisen dann eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit auf. Dies ist vor allem für die Bereitstellung von Bauteilen für den Einsatz unter industrienahen Bedingungen relevant, um eine hohe Oxidationsbeständigkeit während des Prozesses zu gewährleisten. Die Versuche bestätigen darüber hinaus die bestehende Prozessführung zur Ausbildung einer homogenen und dichten Selbstglasur. Die Ermittlung der Wärmeausdehnungskoeffizienten ergab leichte Unterschiede zwischen den verkokten Substrat ohne Selbstglasur und den bereits selbstglasierten Material. Inwiefern ein Aufschwinden auf das Substrat stattfindet, konnte nicht vollständig geklärt werden.

5.4. Thermoschockverhalten

Neben den Untersuchungen der physikalischen und mechanischen Eigenschaften, sowie den Untersuchungen zum besseren Verständnis der Selbstglasurbildung ist für kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile das Thermoschockverhalten ein interessanter Aspekt. Im industriellen Einsatz kann dies im Hinblick auf die Lebensdauer der Bauteile zu einem limitierenden Faktor werden und muss daher im Vorab ausreichend charakterisiert werden. In diesem Kapitel erfolgen daher Untersuchungen zum Thermoschockverhalten von verkokten, unglasierten Proben.

Zunächst stand der Thermoschock (TS) von unterschiedlichen Temperaturen im Fokus der Untersuchung. Darüber sollte ermittelt werden, ab welcher kritischen Temperaturdifferenz ein Festigkeitsverlust aufgrund von Risswachstum eintritt. In Abb. 5.16 ist der Festigkeitsverlust nach Temperaturwechselbelastungen dargestellt.

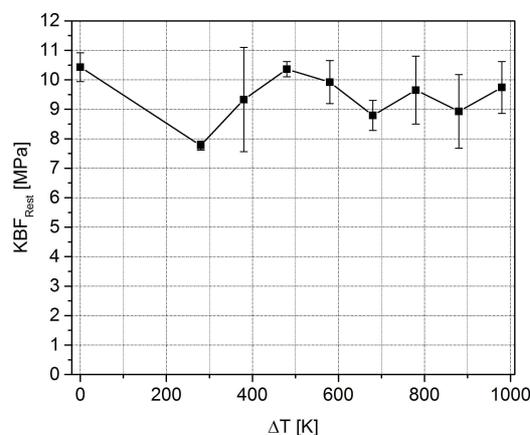


Abb. 5.16.: Thermoschockverhalten bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen.

Es kann keine kritische Temperaturdifferenz ermittelt werden, bei welcher ein Festigkeitsverlust erfolgt. Alle ermittelten Festigkeitswerte liegen unabhängig von der Temperaturdifferenz innerhalb der Standardabweichung und ein Trend ist nicht zu beobachten. Das bedeutet, dass erst oberhalb der getesteten Temperaturen mit einem Festigkeitsverlust aufgrund von Rissbildung und -ausbreitung zu rechnen ist. Es muss jedoch erwähnt werden, dass für weitere Untersuchungen ein höherer Probenumfang pro Temperaturstufe angestrebt werden sollte, da in diesen Untersuchungen teilweise nur drei Proben pro Temperaturstufe verwendet wurden und die Standardabweichungen teilweise recht hoch sind. Darüber hinaus ist der Thermoschock durch Anblasen mit Druckluft als sanfter Thermoschock anzusehen. Interessant wäre demnach, inwiefern sich das Material beim schroffen Abschrecken in Wasser verhält. Anhand von unglasierten, verkokten Proben erfolgten im Anschluss der einmalige, sowie der fünfmalige Thermoschock. In Abb. 5.17 und Tab. 5.10 sind sowohl die Restfestigkeiten nach einem Thermoschock, als auch nach fünf Thermoschocks den Ausgangsfestigkeiten gegenübergestellt.

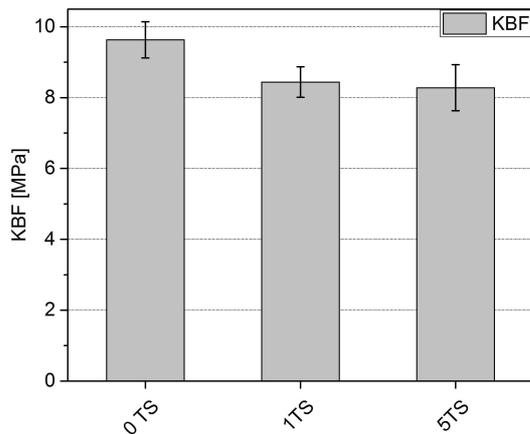


Abb. 5.17.: Kaltbiegefestigkeit vor und nach einem bzw. fünf Thermoschocks.

Tab. 5.10.: Kaltbiegefestigkeit bzw. Restfestigkeit und Festigkeitsverlust nach einem und fünf Thermoschocks.

TS	KBF	Festigkeitsverlust [%]
0	9,6±0,5	–
1	8,4±0,4	12,5
5	8,3±0,7	13,5

Ausgehend von der Anfangsfestigkeit, welche 9,6 MPa beträgt, konnte nach einem Thermoschock eine Restfestigkeit von 8,4 MPa ermittelt werden. Dies bedeutet, dass ein geringer Festigkeitsverlust von 12,5 % eintritt.

Nach fünf Thermoschocks verringert sich die Restfestigkeit leicht auf 8,3 MPa, was einen Festigkeitsverlust von 13,5 % bedeutet. Die Restfestigkeiten liegen über die Anzahl an Thermoschocks innerhalb der Standardabweichung und können als gering angesehen werden. Betrachtet man die Grenzen der Festigkeitswerte und berechnet sich die Restfestigkeit, würde man nach fünf Thermoschock lediglich einen Festigkeitsverlust von 1,1 % verzeichnen können. Ausgehend von dem Thermoschockverhalten von uniaxial gepressten Materialien, wie in Rongos [Roun11] vorgestellt, kann auch für das Thermoschockverhalten eine erfolgreiche Übertragung auf die kalt-isostatisch Pressroute angenommen werden. Die uniaxial gepressten Proben aus [Roun11] zeigten zwar leicht höhere KBF-Werte. Der Festigkeitsverlust nach drei Thermoschocks belief sich auf 4,2 %. Betrachtet man das Thermoschockverhalten von uniaxial gepressten Proben, wie aus Mertke [Mert16] bekannt, zeigen die kalt-isostatisch gepressten Proben dieser Arbeit ein sogar deutlich besseres Thermoschockverhalten, da in [Mert16] Festigkeitsverluste von über 35 % nach fünf Thermoschocks erwähnt werden. Der geringe Festigkeitsverlust wird, wie in der Arbeit von Rongos [Roun11] erläutert, vermutlich durch die in situ SiC -Bildung während des Verkokungsprozesses erreicht. Die Rissenergie wird durch die SiC -Whisker abgebaut und es kommt zu keinem weiteren Risswachstum. In Abb.5.18 ist eine typische rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von in situ gebildeten SiC -Whiskern dargestellt, welche während des Verkokungsprozesses entstehen.

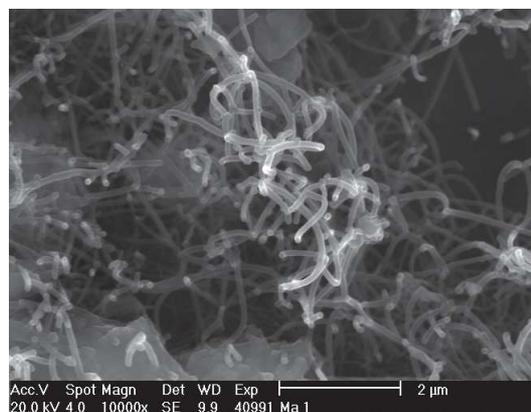


Abb. 5.18.: In situ gebildete SiC -Whisker.

Zwischenfazit Aus den Untersuchungen des Thermoschockverhaltens geht hervor, dass die Materialien eine gute Thermoschockbeständigkeit aufweisen, da der Festigkeitsverlust nach fünf Thermoschockzyklen gering ist. Dies wird vor allem für die nachfolgenden Untersuchungen interessant, bei welchen die Proben einem Stahltest unterzogen werden. Die Temperaturen der Stahlschmelzen sind dabei deutlich höher, als dies DIN EN 993–11 zur Ermittlung des Thermoschockverhaltens vorsieht. Die Untersuchungen können demnach als Basis genommen werden, um die Thermoschockbeständigkeit während der Stahltests zu gewährleisten.

5.5. Korrosions- und Erosionsbeständigkeit gegenüber flüssigem Stahl

Ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit bestand darin, die entwickelten Materialien bezüglich des Korrosions- und Erosionsverhaltens, sowie der Thermoschockbeständigkeit unter industrienahen Bedingungen zu charakterisieren. Auf diese Weise sollte ermittelt werden, inwiefern die Materialien für die Einführung in die Industrie geeignet sind.

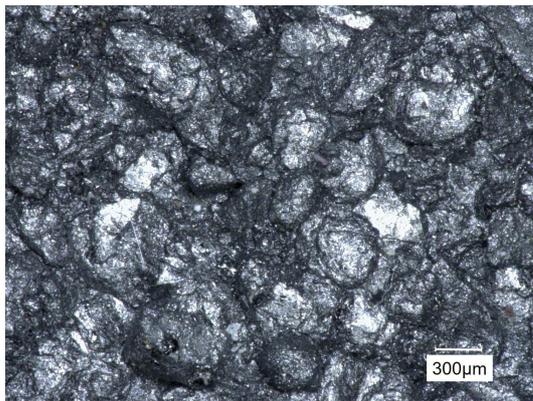
Nach hinreichenden Untersuchungen und der Eigenschaftsbewertung sowohl des Substrates ($Al_2O_3 - C$), als auch der Selbstglasurbildung, war es Ziel, das neu-entwickelte System zunächst hinsichtlich des Benetzungsverhaltens mit flüssigem Stahl zu untersuchen (Kapitel 5.5.1). Im nächsten Schritt erfolgten dynamische Fingertests anhand von Stabproben (Kapitel 5.5.2), um im Anschluss die Modellbauteile unter industrienahen Bedingungen zu testen, wie in Kapitel 5.5.3.

5.5.1. Bewertung der Rauigkeit und Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop

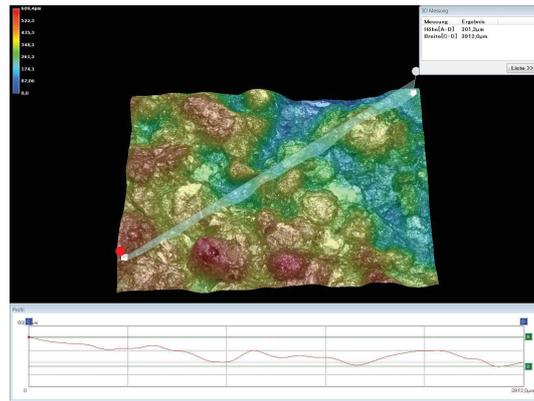
Zunächst war es generell von Interesse, inwiefern ein Stahlschmelzetropfen das kohlenstoffgebundene Substrat benetzt. Dazu wurden drei unterschiedliche Substratoberflächen ausgewählt und deren Benetzungsverhalten mit Stahl bewertet:

1. Verkockte Probe mit Presshaut
2. Verkockte Probe mit Schnittfläche
3. Selbstglasierte Probe

Digitalmikroskopie Im Vorab erfolgte mit Hilfe der Digitalmikroskopie eine erste Bewertung der Rauigkeit der verschiedenen Oberflächen. In Abb. 5.19 bis Abb. 5.21 sind beispielhaft jeweils eine mikroskopische Aufnahme und das entsprechende Höhenprofil der jeweiligen Oberflächen dargestellt.

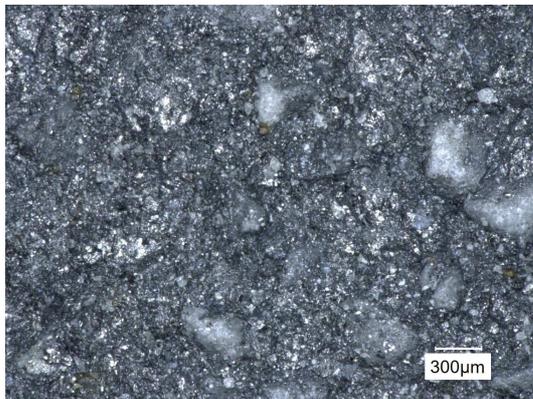


(a) Mikroskopische Aufnahme

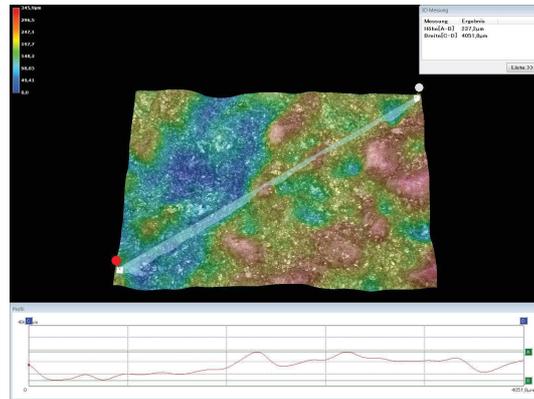


(b) Höhenprofil

Abb. 5.19.: Mikroskopische Aufnahme und entsprechendes Höhenprofil der verkockten, unbearbeiteten Oberfläche (mit Presshaut).

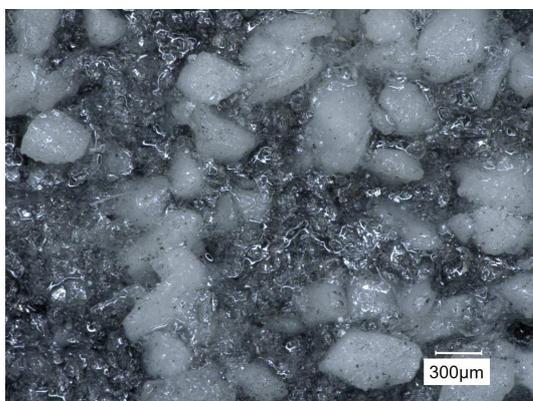


(a) Mikroskopische Aufnahme

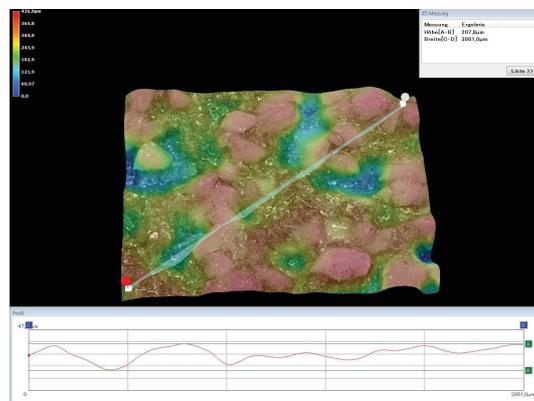


(b) Höhenprofil

Abb. 5.20.: Mikroskopische Aufnahme und entsprechendes Höhenprofil der verkockten, bearbeiteten Oberfläche (Schnittfläche).



(a) Mikroskopische Aufnahme



(b) Höhenprofil

Abb. 5.21.: Mikroskopische Aufnahme und entsprechendes Höhenprofil der Oberfläche mit bereits ausgebildeter Selbstglasur.

Tab. 5.11 fasst die errechneten Mittelwerte aus mindestens fünf Messungen zusammen. Die unbearbeitete Oberfläche mit Presshaut wies die höchste Rauigkeit von $343\ \mu\text{m}$ auf. Sowohl die bearbeitete Probe, bei welcher die Schnittfläche untersucht wurde, als auch die bereits selbstglasierte Oberfläche zeigten geringere Rauigkeitswerte. Beide Oberflächen wiesen vergleichbare Rauigkeitswerte auf.

Neben der Rauigkeit unterschied sich bei den jeweiligen Probe zudem die Oberflächenbeschaffenheit an sich. Während die unbearbeitete Oberfläche von unzerstörten Granalien geprägt war, zeigten die beiden anderen Flächen deutlich glattere Oberflächen. Die Schnittfläche zeigte, dass keine Granalien mehr zu finden sind und dies von einer Zerstörung der Granalien während des Pressvorganges zeugt, wie dies gewünscht ist. Die selbstglasierte Oberfläche war eben und offensichtlich mit einem glasigen Überzug versehen. Es konnten allerdings Poren beobachtet werden, welche aufgrund ihrer Größe während des oxidativen Glasurbrand nicht geschlossen werden konnten.

Tab. 5.11.: Rauigkeitswerte unterschiedlicher Substratoberflächen.

Probe	Rauigkeit [μm]
Verkokte Probe mit Presshaut	343 ± 41
Verkokte Probe mit Schnittfläche	203 ± 25
Selbstglasierte Probe	209 ± 16

Basierend auf den Ergebnissen kann die Tendenz deutlich gemacht werden: Die Rauigkeit der selbstglasierten Oberfläche und der Schnittfläche ist geringer, als dies bei der unbearbeiteten Fläche mit Presshaut der Fall war. Durch eine verringerte Rauigkeit verringert sich die Benetzung durch das flüssige Medium.

Erhitzungsmikroskopie Anhand der vorangestellten Bewertung der Oberflächenbeschaffenheit, erfolgten im weiteren Verlauf der Untersuchung die Beurteilung des Benetzungsverhalten. Nach der Sessile-Drop-Methode wurde eine Stahlprobe (Stahlsorte: 42CrMo4) unter Schutzgasatmosphäre (Argon) auf dem jeweiligen Substrat aufgeschmolzen. Zur Beurteilung des Benetzungsverhaltens wurden der Randwinkel und das Ausbreitmaß bestimmt. Tab. 5.12 fasst die Werte der Randwinkel und des Ausbreitmaßes zusammen. Mikroskopische und fotografische Aufnahmen der jeweiligen Substrate mit dem Schmelzetropfen während und nach dem Versuch sind dem Anhang C zu entnehmen. Es ist ersichtlich, dass bei allen Proben keine Benetzung durch die Stahlschmelze

Tab. 5.12.: Randwinkel und Ausbreitmaß auf unterschiedlichen Substraten.

Probe	Randwinkel [$^{\circ}$]	Ausbreitmaß [mm]
Verkokte Probe mit Presshaut	98	17,4
Verkokte Probe mit Schnittfläche	116	16,0
Selbstglasierte Probe	126	16,6

stattfind. Die Randwinkel sind maßgeblich von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig und ihre Tendenz folgt den Ergebnissen der Rauigkeitsmessung. Die Oberfläche mit der höchsten Rauigkeit (Probe mit Presshaut) zeigt den geringsten Randwinkel und dementsprechend das höchste Ausbreitmaß. Bei der bearbeiteten Fläche (Schnittfläche) und dem selbstglasierten Substrat konnten höhere Randwinkel und ein jeweils geringeres Ausbreitmaß beobachtet werden. Die Werte für die verkokte Probe mit Schnittfläche und die selbstglasierte Oberfläche können als ähnlich angesehen werden. Die nachfolgende Tab. 5.13 fasst die Endtemperatur der Probe, die Versuchszeit und Grund des teilweise vorzeitigen Versuchsendes zusammen.

Tab. 5.13.: Versuchsbedingungen der Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop.

Probe	Endtemperatur [°C]	Versuchszeit [min]	Grund des Versuchsendes
Verkokte Probe mit Presshaut	1517	20	komplett verrußte Glasscheibe
Verkokte Probe mit Schnittfläche	1504	10	komplett verrußte Glasscheibe
Selbstglasierte Probe	1534	30	Zielzeit erreicht Scheibe leicht belegt

5.5.2. Dynamischer Fingertest

Nach den Vorversuchen, bei welchem nur eine geringe Benetzung von Stahl auf einem selbstglasierten Substrat zu beobachten war, beinhaltet der nächste Schritt Korrosions-/Erosionstests von Stabproben (dynamischer Fingertest). Diese Versuchsserie stellt einen weiteren Schritt hin zu Versuchen unter industrienahen Bedingungen dar, da hier einerseits die Korrosions-/Erosionsbeständigkeit ermittelt werden kann und andererseits das Thermoschockverhalten weiter untersucht wird.

Für die Versuche erfolgte der Selbstglasurbrand von zwei bereits verkokten Stabproben, wie dies beispielhaft in Abb. 5.22 dargestellt ist. Danach erfolgte der Taucherversuch während die Probe um ihre Längsachse rotiert wurde (siehe Kapitel 3.3.5). In Abb. 5.23 sind die beiden Stabproben



Abb. 5.22.: Stabprobe für den dynamischen Fingertest.

nach dem Fingertest dargestellt. Beide Proben weisen, unabhängig von der Prozessführung, geringe Korrosions- und Erosionserscheinungen auf und es kann nur eine geringe Verjüngung der Proben beobachtet werden. Selbst in dem 3-Phasengebiet Stahlschmelze/Feuerfest/Luft ist nur eine geringe Verjüngung zu beobachten. Aufgrund der Rotation und vermutlich zu geringen Versuchszeit können keine Spülkanten oder ähnliches beobachtet werden (Marangoni-Effekt) [Scha99]. Neben geringen Korrosion-/Erosionserscheinungen zeigten die Proben eine gute Thermoschockbeständigkeit. Eine Rissbildung konnte nicht beobachtet werden.

Auffällig ist eine hellgraue Schicht zwischen reagierter Oberfläche und unverändertem Feuerfestmaterial, was auf eine Neuphasenbildung hinweist. In Abb. 5.24 wird eine mikroskopische Aufnahme des Querschnittes der getauchten Proben dargestellt. Die Neuphasenbildung ist hier ebenfalls deutlich zu beobachten.

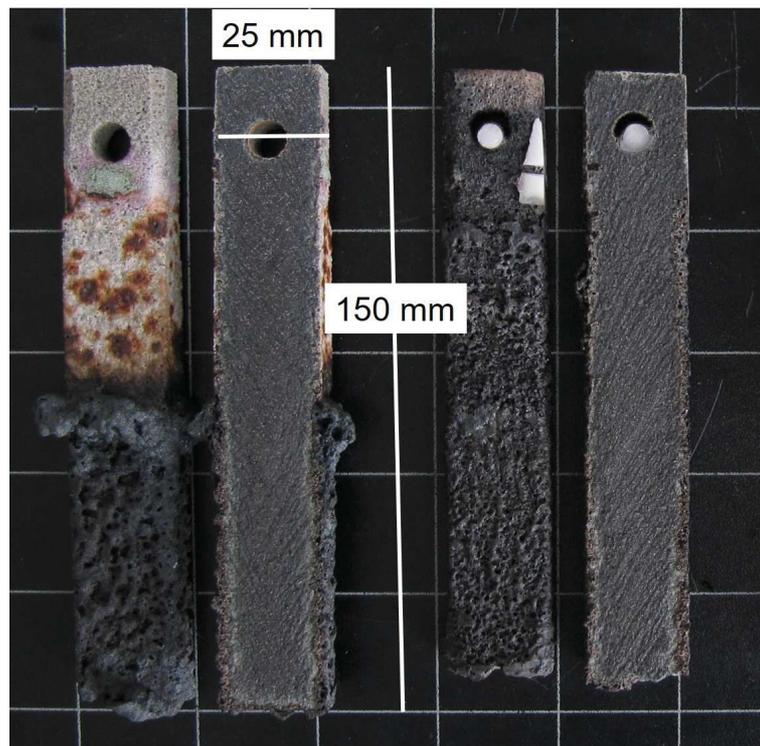


Abb. 5.23.: Stabproben nach dem dynamischen Fingertest.

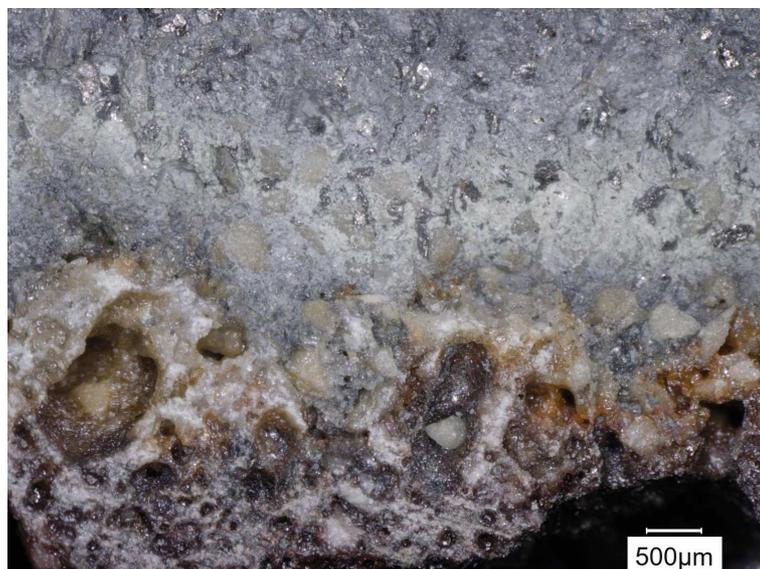


Abb. 5.24.: Mikroskopische Aufnahme einer Probe nach dem Fingertest (50fache Vergrößerung).

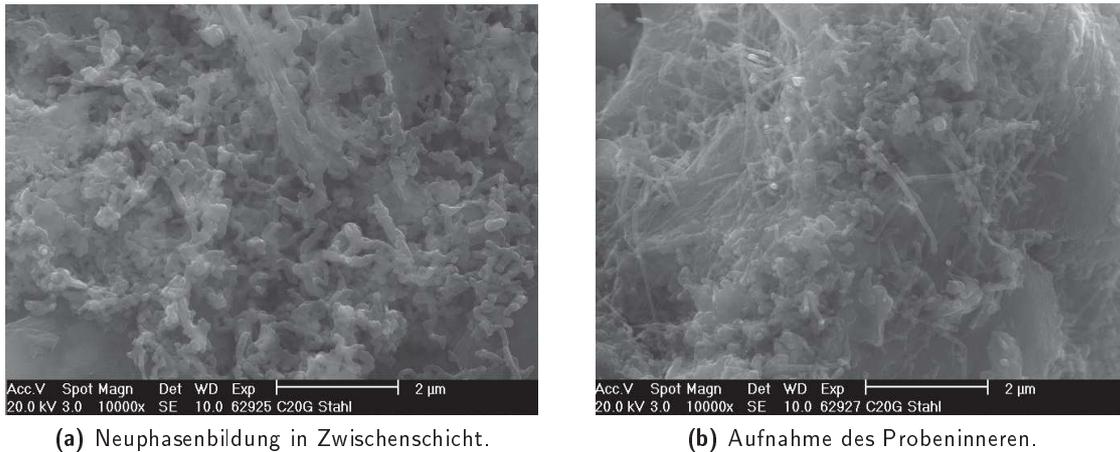


Abb. 5.25.: REM-Aufnahmen nach dem dynamischen Fingertest (10000fache Vergrößerung).

Zur weiteren Analyse der Zwischenschicht erfolgten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wie in Abb. 5.25 gezeigt ist. In den Bereichen wurden zusätzlich EDX-Untersuchungen durchgeführt, um eine Vorstellung der Phasenzusammensetzung zu erhalten (Abb. 5.26 und 5.27). In Abb. 5.25(a) ist das Gefüge der Probenaußenseite dargestellt, in welcher eine Neuphasenbildung beobachtet wurde. Bei dem Vergleich mit dem unveränderten Bereich im Probeninneren fällt auf, dass aus den deutlichen Whisker-Strukturen (Abb. 5.25(b)) unregelmäßige Strukturen entstanden sind. Die Strukturen scheinen nicht kristallin zu sein. Die Abb. 5.26 und 5.27 geben Ergebnisse der EDX-Analysen wieder, welche jeweils von der Probenoberfläche und dem Probeninneren erfolgten. Es konnte belegt werden, dass die whisker-artigen Strukturen aus in situ gebildetem Siliciumcarbid bestehen, wie dies für die verkokten Produkte bekannt ist. Die Analyse der neugebildeten Strukturen ergab, dass aus den SiC -Whiskern vermutlich während des Tauchversuches SiO_2 entsteht. Da der Tauchversuch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt wurde, kann Sauerstoff entweder während der Haltezeit über der Stahlschmelze (kurze Tauchphase) oder dann entsprechend während der langen Tauchphase in die Probe eindringen (siehe Kapitel 3.3.5). Es findet dann wahrscheinlich ein Aufwachsen von SiO_2 auf den Whiskern statt.

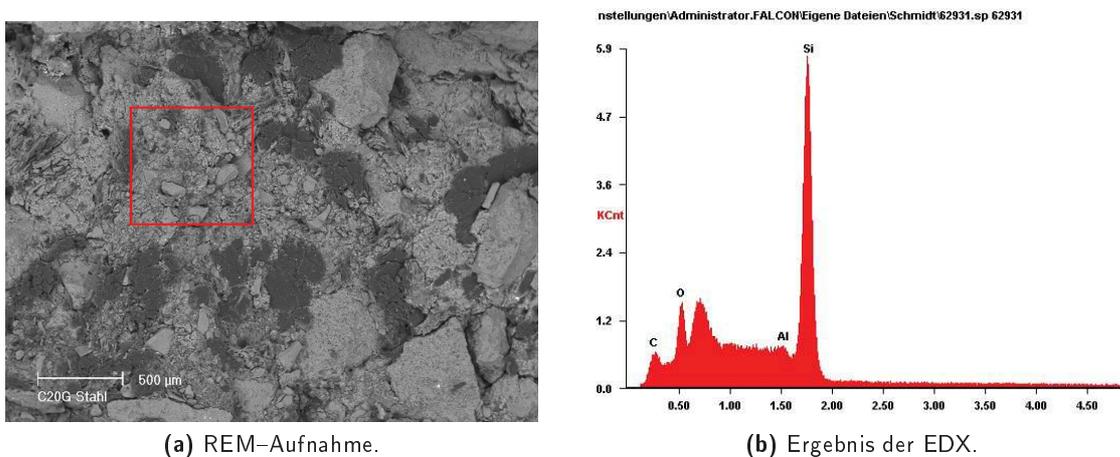


Abb. 5.26.: EDX mit entsprechender REM-Aufnahme der Probenaußenseite einer Probe nach dem dynamischen Fingertest.

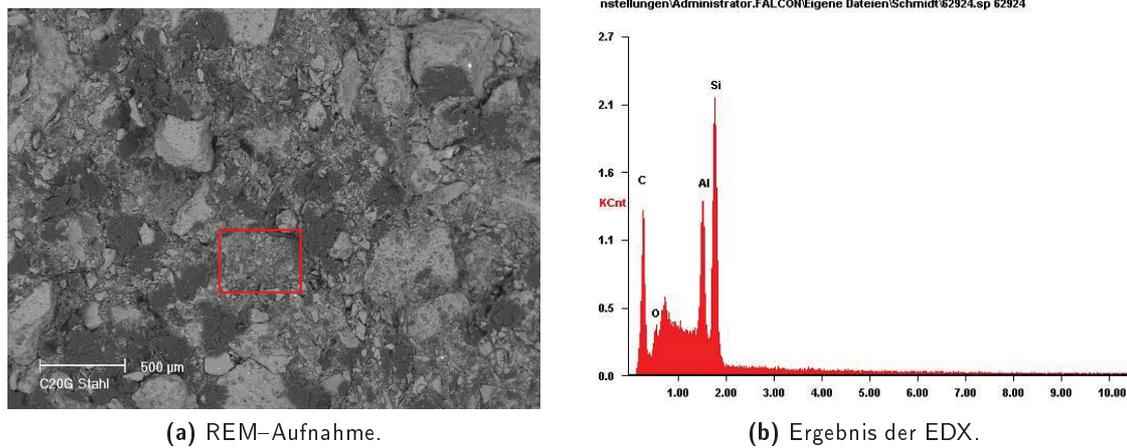


Abb. 5.27.: EDX mit entsprechender REM-Aufnahme des Probeninneren einer Probe nach dem dynamischen Fingertest.

5.5.3. Versuch unter industrienahen Bedingungen

Nach den Voruntersuchungen, bei welchen Stabproben getestet wurden, schloss sich der Versuch unter industrienahen Bedingungen an. Dazu erfolgte das Herstellen von Pilotbauteilen mit den Abmaßen $390 \times \text{ca. } 130 \text{ mm}^3$. Vor dem Einsatz wurden die Bauteile ebenfalls selbstglasiert. Es musste aufgrund der Geometrie eine Anpassung der thermischen Behandlung vorgenommen werden, wie in Kapitel 3.3.5 beschrieben wurde. In Abb. 5.28 sind zwei Monoblock-Stopfen nach der Selbstglasurbildung dargestellt, sowie ein weiteres Bauteil im verkockten Zustand, nachdem es nachbearbeitet (abgedreht) wurde.



Abb. 5.28.: Abgedrehte und selbstglasierte bzw. verkockte Monoblockstopfen für den Tauchversuch bei der Fa. Geweke (aus [Roun17]).



Abb. 5.29.: Durchführung des Eintauchversuches in der Stahlgießerei (aus [Roun17]).

Bei dem Eintauchversuch wurde der Pilot-Monoblock-Stopfen unter extremen Bedingungen eingesetzt. Dieser wurde im kalten Zustand in das Stahlbad mit einer Temperatur von $1713 \text{ }^\circ\text{C}$ eingetaucht, wie in Abb. 5.29 dargestellt. Nach dem zweimaligen Tauchen wurde das Pilotbauteil

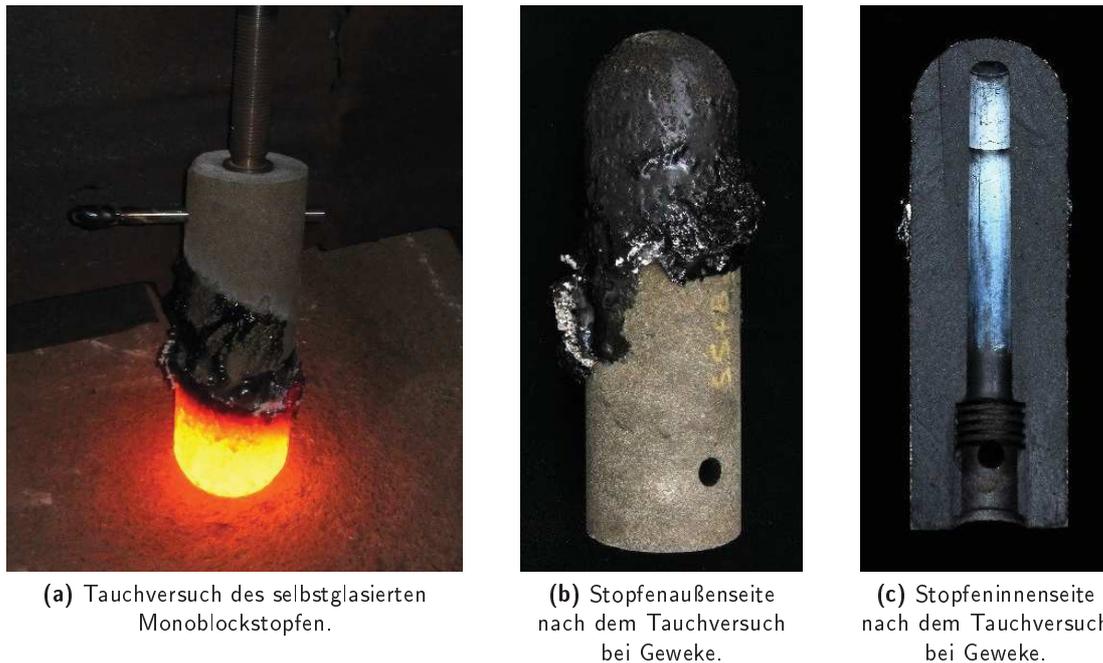


Abb. 5.30.: Selbstglasiertes Bauteil nach dem Tauchversuch bei der Fa. Eisenwerke Geweke (aus [Roun17]).

frei abgekühlt (Abb. 5.30(a)). In den anderen beiden Abbildungen (Abb. 5.30(b) und (c)) ist das Pilotbauteil nach dem Einsatz in der Gießerei dargestellt.

Wie im Querschnitt in der Abb. 5.30(c) ersichtlich, hat das Pilotbauteil ein vielversprechendes Verhalten gezeigt. Vor allem die Temperaturwechsel- sowie die Oxidationsbeständigkeit waren hervorragend. Die Restfestigkeit des Pilotbauteiles war abhängig vom ursprünglichen Bereich der gesägten prismatischen Probekörper zwischen 6–11 MPa [Roun17]. Zusätzlich hat die chemische Analyse des Stahls nach dem Eintauchversuch kaum eine Veränderung gezeigt, wie in der Tab. 5.14 dargestellt (nach [Roun17]).

Tab. 5.14.: Stahlzusammensetzung vor und nach dem Tauchversuch bei der Fa. Gießerei Eisenwerk Geweke.

	Chemische Zusammensetzung [Ma. %]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
vor	0,194	0,507	1,199	0,012	0,010	0,208	0,174	0,060	0,004
nach	0,194	0,507	1,199	0,012	0,010	0,213	0,178	0,060	0,003

Zwischenfazit Aus den Voruntersuchungen zur Oberflächenbeschaffenheit und der damit verbundenen Benetzungseigenschaften ging hervor, dass vor allem die selbstglasierten Oberflächen eine geringe Benetzung durch Stahlschmelze zeigten. Hauptziele der weiteren Untersuchungen waren zum einen die Bewertung der Korrosions- bzw. Erosionbeständigkeit. Zum anderen war die Thermoschockbeständigkeit des Materiales entscheidend. Der Thermoschock erfolgte sowohl bei den dynamischen Fingertests, als auch bei den Untersuchungen unter industrienahen Bedingungen mit einer weitaus höheren Temperaturdifferenz, als bei den üblichen Thermoschockversuchen nach DIN EN 993–11, welche von einer Temperatur von 950 °C ausgehen. Die dynamischen Fingertests ergaben eine gute Korrosions-/Erosionsbeständigkeit der Materialien. Es wird in der Oberflächen-nähe Siliciumoxid gebildet. Auf Grundlage der Fingertests erfolgten im weiteren Verlauf der Arbeit die Tauchversuche unter industrienahen Bedingungen, bei welchen die Materialien eine hohe Thermoschockbeständigkeit und geringe Korrosion/Erosion zeigten.

5.6. Einfluss des Pressprogrammes

Bei der Herstellung von Funktionalbauteilen ist es der Ziel der Prozessführung, Materialien mit homogenem Gefüge und dementsprechend homogener Eigenschaftsverteilung zu erzeugen. Dies spielt vor allem aufgrund der Geometrie bzw. Größe der Bauteile eine entscheidende Rolle. Die bisherigen Betrachtungen zu den kalt-isostatisch gepressten Materialien mit Selbstglasurbildung stützen sich bei der Herstellung auf ein Standardpressregime. In diesem Kapitel soll anhand verschiedener Pressregime der Einfluss auf die physikalischen (siehe Kapitel 5.6.1) und mechanischen Eigenschaften deutlich gemacht werden. Vor allem in Hinblick auf Festigkeitsuntersuchungen wird der Weibull-Modul als Kriterium der Homogenität genutzt (Kapitel 5.6.2). Der Einfluss der erzeugten Gefüge auf die Selbstglasurbildung wird dann in Kapitel 5.6.3 beleuchtet.

Bei den Untersuchungen wird in Modellhalbzeugen und -bauteilen unterschieden. Die Modellhalbzeuge sind ca. $75 \times 170 \text{ mm}^3$, wohingegen die Modellbauteile Abmessungen von ca. $130 \times 390 \text{ mm}^3$ aufweisen. Die Modellhalbzeuge waren zunächst für Voruntersuchungen des Einflusses unterschiedlicher Pressregime auf die offene Porosität und Porengrößenverteilung vorgesehen. Für die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften und der Selbstglasurbildung waren höhere Probenzahlen notwendig, so dass für diese Untersuchungen Modellbauteile hergestellt wurden.

In Kapitel 3.2.4 werden die Unterschiede der Pressprogramme im Detail erläutert. Nachfolgend sollen anhand Tab. 5.15 die Pressprogramme und ihre Bezeichnungen für die folgenden Abschnitte kurz zusammengefasst werden.

Tab. 5.15.: Kurzer Überblick über die verwendeten Pressprogramme und ihre Bezeichnungen.

Programm	Druckaufbau	Haltezeit
100 MPa	Linear mit 11 s/10MPa	60 s
Zyk2	Linear mit 11 s/10MPa	Pulsierend (5 Zyklen) mit 1,3 s/10MPa
Zyk3	Pulsierend (7 Zyklen) mit 5 s/10MPa	60 s
Zyk4	Pulsierend (4 Zyklen) mit 3 s/10MPa bis 30 MPa	60 s
Zyk5	Pulsierend (3 Zyklen) mit 3 s/10MPa bis 55 MPa	60 s
200 MPa	Linear mit 11 s/10MPa	60 s

5.6.1. Einfluss des Pressregimes auf die offene Porosität und die Porengrößenverteilung

Modellhalbzeuge Die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften erfolgte anhand grüner, gehärteter, sowie verkokter Proben. In Tab. 5.16 sind die Rohdichten, OP und die mittleren Porendurchmesser (d_{50}) der unterschiedlich gepressten Modellhalbzeuge zusammengefasst. Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass die grünen und gehärteten Proben eine deutlich höhere Dichte und geringe offene Porosität aufweisen. Die gehärteten Proben haben dabei eine noch höhere Dichte und geringere OP im Vergleich zu den grünen Proben. Während der Härtung kommt es zur Vernetzung, was mit einem leichten Ausgasen verbunden ist. Während des Verkokungsprozesses bildet sich dann der Glaskohlenstoff, was ebenfalls mit einem Ausgasen verbunden ist. Der Einfluss des Pressregimes wird vor allem bei den grünen Presslingen deutlich. Mit einem Zyklieren am Maximaldruck (Zyk 2) erfolgt eine geringere Verdichtung, als mit dem Standardprogramm (100 MPa)

Tab. 5.16.: Rohdichte und offene Porosität der unterschiedlich verpressten Proben.

Versatz	ρ_{Roh} [g/cm ³]	OP [%]	d ₅₀ [nm]
100 MPa-grün	2,52	9,0	1322,1
100 MPa-gehärtet	2,53	8,4	1397,1
100 MPa-verkocht	2,49	18,2	366,7
Zyk 2-grün	2,41	13,0	2124,7
Zyk 2-gehärtet	2,57	7,8	999,0
Zyk 2-verkocht	2,46	19,5	355,1
Zyk 3-grün	2,52	9,2	1371,9
Zyk 3-gehärtet	2,56	7,9	978,9
Zyk 3-verkocht	2,47	19,8	348,4

oder dem zyklischen Druckaufbau (Zyk 3). Dies zeigt sich deutlich in der OP, denn diese ist bei der grünen Probe von Zyk 2 am höchsten. Der mittlere Porendurchmesser (d₅₀) ist mit ca. 2100 nm bei diesem Pressling deutlich höher, als bei den anderen beiden Proben (ca. 1300 nm).

Bei den gehärteten Proben verringert sich die OP und der d₅₀-Wert im Allgemeinen. Eine Ausnahme bildet die Probe, welche mit dem Standardprogramm gepresst wurde, da deren d₅₀ auf ca. 1400 nm ansteigt. Die mittleren Porendurchmesser der anderen beiden gehärteten Proben sinken auf 980–1000 nm.

Bei der Verkokung erhöht sich die offene Porosität auf 18– max. 20 % und die mittleren Porendurchmesser sinken weiter auf 350–370 nm. Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Pressregime können bei den verkochten Proben nicht ausgemacht werden.

In Abb. 5.31 sind ergänzend die Porengrößenverteilungen der unterschiedlich hergestellten Proben dargestellt. Es wird ebenfalls deutlich, dass sich vor allem im grünen Zustand Unterschiede durch Verwendung verschiedener Presszyklen ergeben. Die Probe, welche mit dem Standardprogramm hergestellt wurde, weist eine deutlich breitere Verteilung gegenüber den zyklischen Programmen auf. Der Anteil an kleinen Poren bis zu 100 nm ist bei dieser Probe mit ca. 20 % am höchsten. Bei Zyk 3 nehmen ca. 15 % des Porenvolumens Durchmesser bis 100 nm ein. Interessant ist die Porengrößenerteilung der Probe, welche über das Zyklieren am Maximaldruck hergestellt wurde, denn nur ein geringes Porenvolumen von ca. 10 % werden von Poren mit Durchmessern bis 400 nm eingenommen. Ein Porenanteil von 35 % bestehen aus Poren mit Größen zwischen 400 und 1100 nm. Der Hauptanteil des Porenvolumens besteht bei dieser Probe aus Porendurchmesser zwischen 1100 und 90 000 nm. Bei der Probe, welche über einen zyklischen Druckaufbau hergestellt worden sind, wird der Hauptanteil des Porenraumes (70 %) durch Poren mit Durchmessern zwischen 100 und 10 000 nm. Der Anteil an größeren Poren ist allerdings gering.

Nach der Härtung wird der Einfluss des Pressregimes verringert und die Porengrößenverteilungen gleichen sich einander an. Vor allem der Anteil an kleinen Poren bis 100 nm ist bei allen Proben ähnlich. Nur geringe Unterschiede treten bei Porengrößen über 3000 nm auf.

Bei den verkochten Proben wird der Einfluss des Pressregimes weiter minimiert und es können kaum Unterschiede festgestellt werden.

Der Einfluss des Pressregimes ist bei den grünen bzw. gehärteten Proben insgesamt am höchsten. Dies ist insofern interessant, wenn man bedenkt, dass nach dem Stand der Technik Funktionalbauteile häufig im grünen oder gehärteten Zustand ausgeliefert und eingebaut werden. Die Verkokung erfolgt dann in-situ während des ersten Einsatzes.

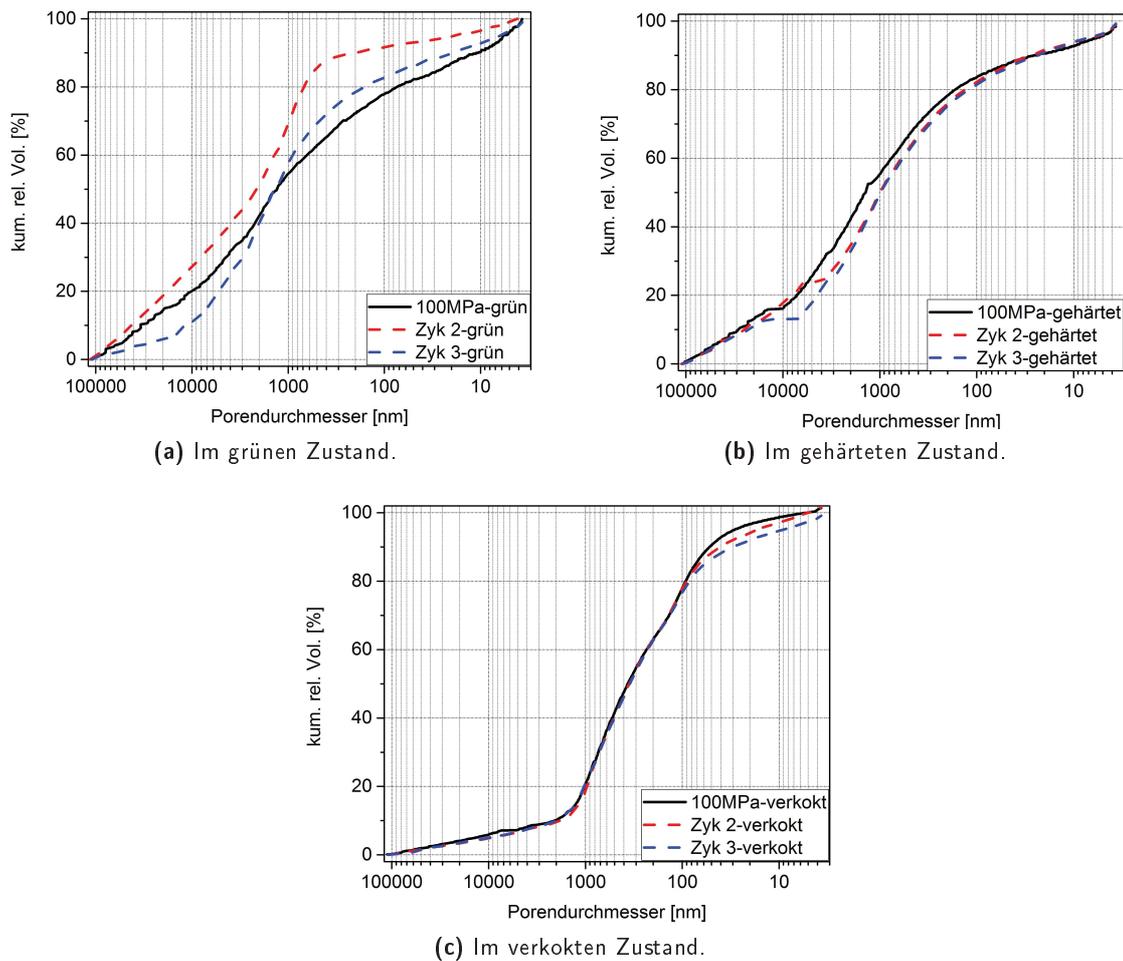


Abb. 5.31.: Porengrößenverteilung der unterschiedlich verpressten Modellhalbzeuge.

Modellbauteile Von den Modellhalbbauteilen erfolgte sowohl die Bestimmung der offenen Porosität, als auch der Porengrößenverteilung im grünen, gehärteten und verkokten Zustand. In Tab. 5.17 werden die Rohdichte, die offene Porosität, sowie die mittleren Porendurchmesser (d_{50}) der Modellbauteile zusammengestellt, welche über unterschiedliche Pressrouten hergestellt wurden. Der Vergleich des Programmes mit linearem Druckaufbau bis 100 MPa (100 MPa) und den Programmen mit zyklischen Druckaufbau macht deutlich, dass ein Einfluss vor allem auf den grünen Probezustand erreicht werden kann. Während mit einem zyklischen Druckaufbau 30 MPa (Zyk4) eine höhere offene Porosität gegenüber 100 MPa erzielt wurde, kann mit einem zyklischen Aufbau bis 55 MPa (Zyk5) eine effektive Verdichtung erreicht werden, da die OP ähnlich gering ist, wie bei 100 MPa. Interessant ist die Entwicklung des mittleren Porendurchmesser (d_{50}) über die Pressrouten. Den geringsten d_{50} weist 100 MPa auf. Einen vergleichbaren d_{50} -Wert zeigt Zyk5, wohingegen bei Zyk4 eine deutliche Erhöhung zu verzeichnen ist. Der Einfluss einer Erhöhung des Enddruckes bei sonst linearem Druckaufbau (200 MPa) ist vor allem in Hinblick auf die OP eher gering. Allerdings ist der d_{50} leicht höher, als dies bei 100 MPa ermittelt wurde.

Im gehärteten Zustand verringert sich im Allgemeinen die OP deutlich. Eine Ausnahme bildet dabei Zyk4, da eine Erhöhung von 10,3 auf 13,0% zu beobachten ist. Die geringste OP im gehärteten Zustand weist dabei 200 MPa auf. Bei der Betrachtung der d_{50} -Wert kann eine ähnliche Entwicklung und ein ähnlicher Trend ausgemacht werden: Mit der Härtung werden die Werte gesenkt. Eine Ausnahme bildet erneut Zyk4, da eine Erhöhung zu beobachten ist. Eine deutliche Senkung kann bei Zyk5 festgestellt werden. Ausgehend von 1560,7 nm wird nach der Härtung ein

Tab. 5.17.: Rohdichte und offene Porosität der unterschiedlich verpressten Proben.

Versatz	Zustand	ρ_{Roh} [g/cm ³]	OP [%]	d ₅₀ [nm]
100 MPa	grün	2,51±0,02	9,4±0,5	1483,3
	gehärtet	2,53±0,01	8,8±0,7	1022,7
	verkokt	2,51±0,00	17,5±0,1	358,2
Zyk4	grün	2,47	10,3	2138,5
	gehärtet	2,38	13,0	2730,6
	verkokt	2,50±0,00	17,8±0,4	289,0
Zyk5	grün	2,50	9,4	1560,7
	gehärtet	2,54	8,4	842,7
	verkokt	2,52±0,02	17,4±0,2	323,8
200 MPa	grün	2,50	9,4	1992,7
	gehärtet	2,52	8,1	1561,7
	verkokt	2,51±0,00	17,3±0,1	300,0

d₅₀-Werte von 842,7 nm ermittelt.

Nach dem Verkokungsprozess nähern sich die OP-Werte immer weiter einander an, so dass vor allem in Hinblick auf die d₅₀-Werte kaum ein Einfluss feststellbar ist. Mit Erhöhung des Maximaldruckes (200 MPa) und einem zyklischen Druckaufbau mit hoher Amplitude (Zyk5) kann eine leichte Senkung der offenen Porosität erzielt werden. Allerdings liegen die Werte teilweise innerhalb der Standardabweichung, so dass der Einfluss des Pressprogrammes als gering einzustufen ist.

In Fig. 5.32 sind die Porengrößenverteilungen der grünen, gehärteten und verkokten Proben dargestellt. Es geht deutlich hervor, dass vorwiegend im grünen und gehärteten Zustand ein Unterschied der Pressregime feststellbar ist. Im grünen Zustand weisen die Proben alle eine breite Verteilung im Porenbereich von 3 bis 900 nm. Dieser Bereich nimmt je nach Pressregime ein Porenvolumenanteil von 20 bis ca. 40 % ein. Der Anteil an Porendurchmessern zwischen 900 und 2000 nm ist mit 30– ca. 50 % recht hoch. Alle Proben weisen einen Porenvolumenanteil bis zu ca. 30 % an Porendurchmessern größer 2000 nm auf.

Mit der Härtung werden die Unterschiede zwischen den Pressprogrammen sehr deutlich. Während mit einem zyklischen Druckaufbau mit hoher Amplitude (Zyk5) und dem Standardprogramm mit 100 MPa vergleichbar breite Porengrößenverteilungen erzielt wurden, sind Zyk4 und 200 MPa deutlich enger. Allerdings kann bei den beiden letztgenannten Programmen eine Verschiebung zu höheren Porengrößen beobachtet werden. Mit ca. 30 % weisen 100 MPa und Zyk5 einen höheren Anteil an Poren zwischen 3 und 200 nm auf, wohingegen bei Zyk4 und 200 MPa lediglich maximal 20 % des Porenraumes mit Poren dieser Größe eingenommen werden. Bei diesen Proben wird der Hauptanteil des Porenraumes durch Porengrößen zwischen 200 und ca. 4000 nm bestimmt. Bei 100 MPa und Zyk5 besteht mit ca. 50 % der Hauptanteil des Porenraumes aus Poren mit Durchmessern zwischen 200 und 4000 nm. Bei allen Proben ist der Anteil an großen Poren mit Durchmessern >4000 nm gering.

Nach dem Verkoken unterscheidet sich die Porengrößenverteilung der unterschiedlich gepressten Proben kaum voneinander. Die Proben gleichen sich einer Porengrößenverteilung an: Mit ca. 75 % ist der Hauptanteil des Porenvolumenanteils durch Porendurchmesser zwischen 100 und 1050 nm abgedeckt. Kleinere Poren nehmen nur einen Anteil von ca. 15 % ein. Bis ca. 10 % des Porenvolumens werden von Poren mit Porendurchmessern größer 1050 nm eingenommen.

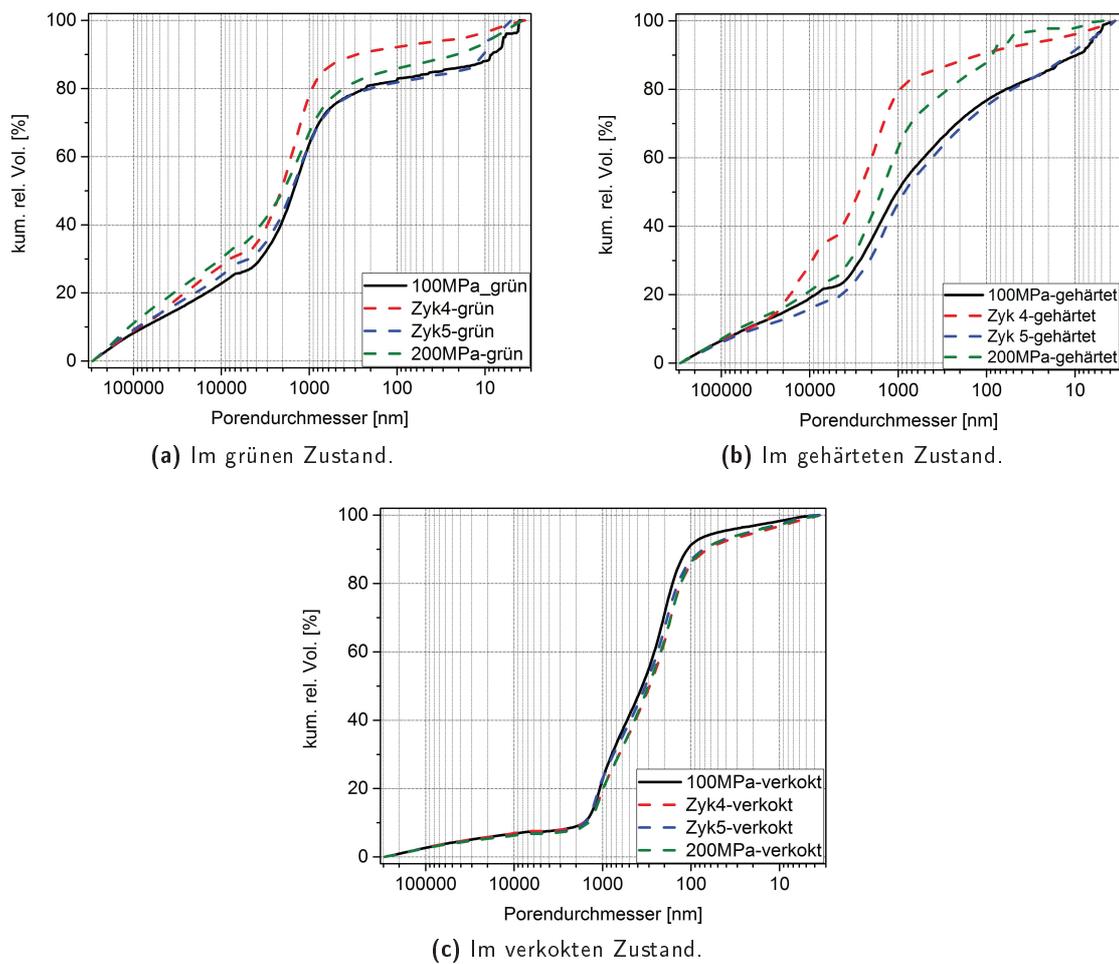


Abb. 5.32.: Einfluss des Pressprogrammes auf die Porengößenverteilung.

5.6.2. Bestimmung des Weibull-Moduls

Die Gestaltung des Pressprogrammes spielt nicht nur hinsichtlich der reinen Materialeigenschaften eine Rolle, sondern auch die Verteilung von Gefügefehlern, welche die Endeneigenschaften bestimmen, sind von Interesse. Dazu erfolgte in Anlehnung an DIN EN 843-5 die Bestimmung des Weibull-Moduls. Die Bereitstellung von Proben konnte nur durch die Herstellung von Modellbauteilen der Geometrie $130 \times 400 \text{ mm}^3$ realisiert werden, da aus diesen Bauteilen eine entsprechende Probenzahl zur Verfügung stand. Die Bestimmung des Weibull-Moduls erfolgte anhand von mindestens 10 Probekörpern. Nach der Ermittlung der Kaltbiegefestigkeiten, wurden die Werte der Größe nach geordnet und über Gleichung 5.21 erfolgte die Berechnung der Bruchwahrscheinlichkeit W (mit i : i -ter KBF-Wert, N : Gesamtanzahl der Messwerte). Ein Berechnungsbeispiel kann dem Anhang D entnommen werden.

$$W = \frac{i - 0,5}{N} \quad (5.21)$$

Die grafische Darstellung erfolgte dann durch die Auftragung von $\ln \ln \frac{1}{W}$ über $\ln \text{KBF}$, woraus über einen linearen Fit der Weibullmodul m aus dem Anstieg ermittelt werden kann (Abb. 5.33).

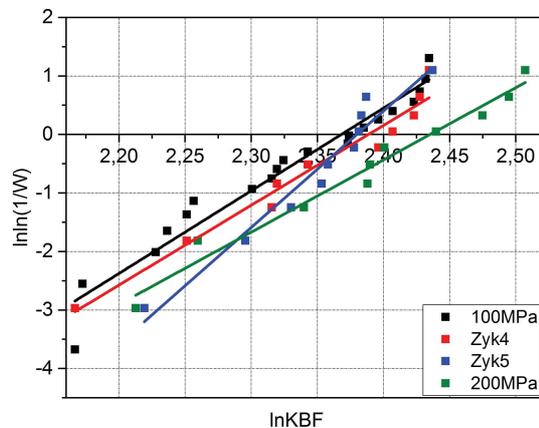


Abb. 5.33.: Auftragung $\ln \ln \frac{1}{W}$ über $\ln \text{KBF}$ zur Ermittlung des Weibullmoduls.

Die folgende Tab. 5.18 fasst die ermittelten KBF-Werte, die dazugehörigen Weibullmoduli, m und das Bestimmtheitsmaß, R^2 für den linearen Fit zusammen.

Tab. 5.18.: Kaltbiegefestigkeit und Weibull-Modul der bei unterschiedlichen Pressprogrammen hergestellten Proben.

Versatz	KBF [MPa]	m	R^2
100 MPa	$10,3 \pm 0,9$	14,1	0,9517
Zykl4	$10,6 \pm 1,0$	13,6	0,9632
Zykl5	$10,5 \pm 0,6$	19,9	0,9557
200 MPa	$11,0 \pm 1,0$	12,3	0,9727

Ausgehend von dem linearen Standardprogramm mit einem Maximaldruck von 100 MPa erfolgt zunächst mit einem zyklischen Druckaufbau bis 30 MPa (Zykl4) keine Erhöhung des Weibull-Moduls. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Höhe der Amplitude für eine homogene Verdichtung über das Volumen des Bauteiles nicht ausreichend ist. Bei Erhöhung der Amplitude und einem zunächst zyklischen Druckaufbau bis 55 MPa (Zykl5) erfolgt eine effektive Verdichtung. Die Homogenität der Proben ist hoch, was sich in einem hohen Weibullmodul von $m = 19,9$ äußert. Bei Erhöhung des Enddruckes auf 200 MPa bei sonst linearem Druckaufbau werden Proben erhalten, welche zwar hohe Festigkeitswerte besitzen, aber das geringste Weibullmodul aufweisen. Die Erhöhung des Enddruckes bewirkt vermutlich eine erhöhte Rückdehnung, so dass vermehrt Rissbildung eintritt. Aufgrund der Größe des Bauteiles wird die elastische Rückdehnung nicht regelmäßig über das Bauteil stattfinden, da die gepressten Volumina über das Bauteil unterschiedlich hoch sind. Die Seitenwände weisen Durchmesser bis zu 45 mm auf, wohingegen für die Kappen ein deutlich höheres Granulatvolumen verpresst werden muss. Eine gleichmäßige Verteilung möglicher Gefügefehler ist demzufolge nicht gewährleistet.

Für nachfolgende Untersuchungen muss der Probenumfang erhöht werden, da in diesen Untersuchungen meist nur 10 Proben verwendet wurden. Nach DIN EN 843-5 sind allerdings mindestens 30 Proben erforderlich. Die Bereitstellung eines so hohen Probenumfangs war aufgrund der technischen Beschränkung des Mischers und des Pressvolumens nicht möglich.

5.6.3. Auswirkung des Pressregimes auf die Selbstglasurbildung

Aufgrund dessen, dass die physikalischen Eigenschaften mit der Selbstglasurbildung zusammenhängen, erfolgten ergänzend Untersuchungen zum Einfluss des Pressregimes auf die Selbstglasurbildung. In Abb. 5.34 sind die Masseverluste während des Selbstglasurbrandes zusammengefasst.

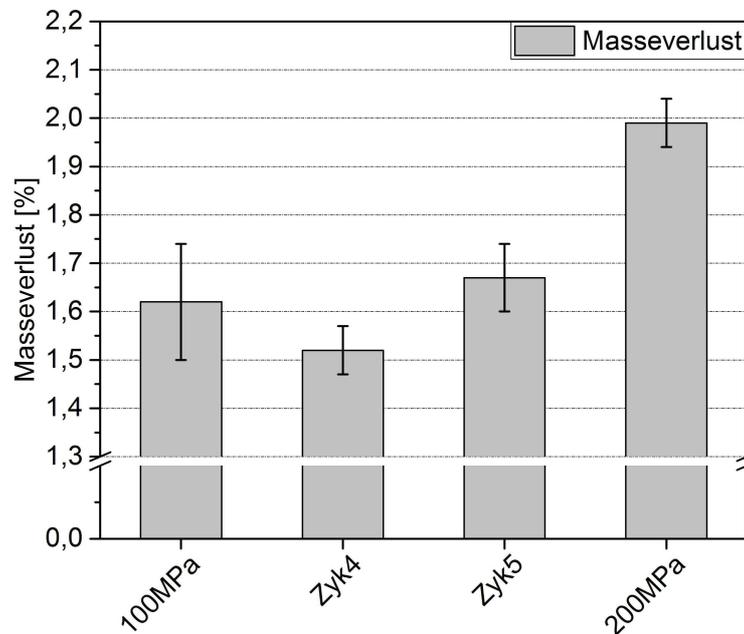


Abb. 5.34.: Ausbrände während des Selbstglasurbrandes in Abhängigkeit des Pressprogrammes.

Insgesamt ist der Einfluss der verschiedenen Pressregime gering. Mit einem zyklischen Aufbau bis 30 MPa und geringer Amplitude (Zykl4) kann eine Senkung des Masseverlustes beobachtet werden, wohingegen mit Zykl5 (zyklisch, hohe Amplitude) eine leichte Erhöhung gegenüber 100 MPa ermittelt werden kann. Allerdings liegen alle ermittelten Werte innerhalb der Standardabweichung von 100 MPa, so dass der Einfluss als gering einzustufen ist. Ein deutlicher Unterschied kann jedoch mit der Erhöhung des Maximaldruckes auf 200 MPa erzielt werden, denn diese Proben zeigten den höchsten Ausbrand. Es liegt die Vermutung nahe, dass ein Zusammenhang zwischen offener Porosität und Selbstglasurbildung besteht, wie in Kapitel 4.2 angedeutet wurde.

Mit Abb. 5.35 soll ermittelt werden, inwiefern die offene Porosität die Selbstglasurbildung beeinflusst. Wie vermutet, beeinflusst die offene Porosität die Selbstglasurbildung. Interessanterweise

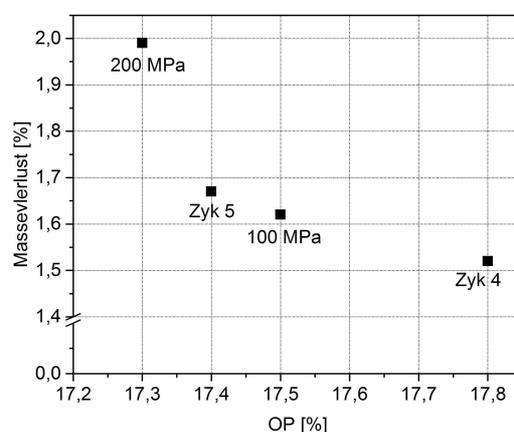


Abb. 5.35.: Zusammenhang zwischen offener Porosität und Masseverlust während des Selbstglasurbrandes unterschiedlicher gepresster Proben.

ergibt sich in dieser Versuchsserie mit Erhöhung der OP ein geringerer Ausbrand. Die offene Porosität limitiert demzufolge die Selbstglasur nicht nur zu hohen Porositäten, wie dies aus Kapitel 4.2 bekannt ist, sondern auch zu geringen OP-Werten. Die Werte scheinen auch hier einem optimalen Porositätsbereich von ca. 18% anzustreben, bei welcher der Masseverlust während des Selbstglasurbrandes am geringsten ist. Zur Erklärung sei erwähnt, dass das Eindringen von Sauerstoff notwendig ist, um eine annähernd vollständige Selbstglasurbildung zu erreichen. Bei geringer Porosität wird dieser Vorgang erschwert und die Ausbrände sind höher. In Abb. 5.36 ist beispielhaft der Verlauf des Masseverlustes anhand von 100 MPa und 200 MPa gegenübergestellt.

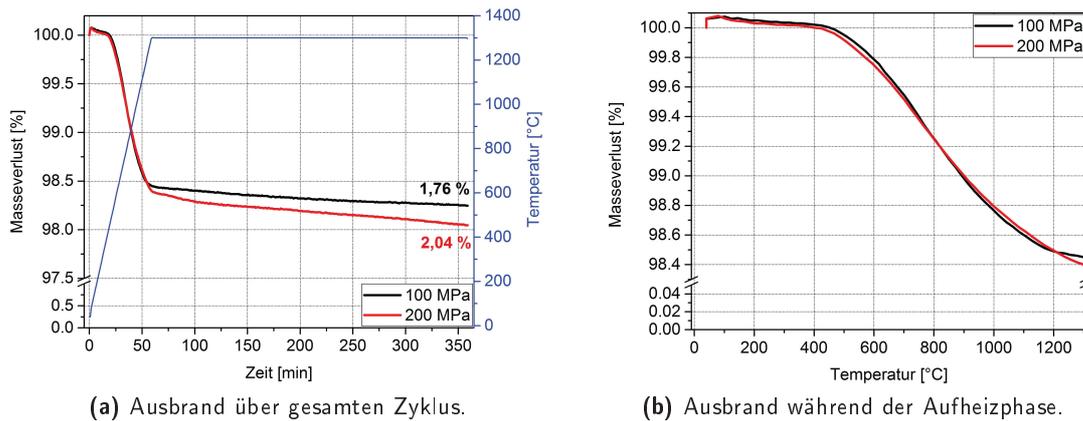


Abb. 5.36.: Verlauf des Masseverlustes von 100 MPa und 200 MPa während des Selbstglasurbrandes.

Bei der Probe, welche bei 200 MPa verpresst wurde, fällt ein höherer Ausbrand in der Aufheizphase auf und eine leicht zeitliche Verschiebung der Selbstglasurbildung. Es liegt die Vermutung nahe, dass zunächst der Ausbrand von der Oberfläche des Probekörpers stattfindet. Dadurch wird in diesem Bereich ein Erhöhung der offenen Porosität erreicht, so dass das Eindringen von Sauerstoff erleichtert wird. Erst dann kann eine Selbstglasurbildung erfolgen. Die Vermutung wird durch die Ergebnisse von [Mert13] gestützt. In der Arbeit wurde der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Selbstglasurbildung vorgestellt. Ausgehend von einer leicht dichteren Presshaut, waren auch hier die Ausbrände zunächst etwas höher, als dies bei Proben zu beobachten war, bei welchen die Presshaut vor dem oxidativen Brand entfernt wurde.

Bei der Betrachtung der Verlauf des Masseverlustes während der Haltezeit zeigt sich, dass bei 200 MPa eine geringfügig höhere Ausbrandrate ermittelt werden kann. In Summe resultiert aus beiden Effekten – höherer Ausbrand während der Aufheizphase und höhere Ausbrandrate während Haltezeit – ein insgesamt höherer Ausbrand von 200 MPa.

Auf der Grund dessen, dass in dieser Arbeit immer eine ähnliche Rohstoffbasis verwendet wurde, erfolgt in Abb. 5.37 eine Zusammenführung von Proben mit unterschiedlichen offenen Porositäten aus Kapitel 4 und diesem Kapitel. Aus der Auftragung geht hervor, dass es vermutlich eine optimale offene Porosität gibt, bei welcher der Masseverlust während des oxidativen Selbstglasurbrandes ein Minimum aufweist. Bei der mathematische Analyse ergibt sich ein polynomer Fit mit der Gleichung 5.22:

$$y = \text{Schnittpunkt} - 17,7133x + 0,4858x^2 \quad (5.22)$$

Über die Ermittlung des Extremwertes ergibt sich eine optimale offene Porosität von 18,23%, bei welcher der Masseverlust ein Minimum durchläuft.

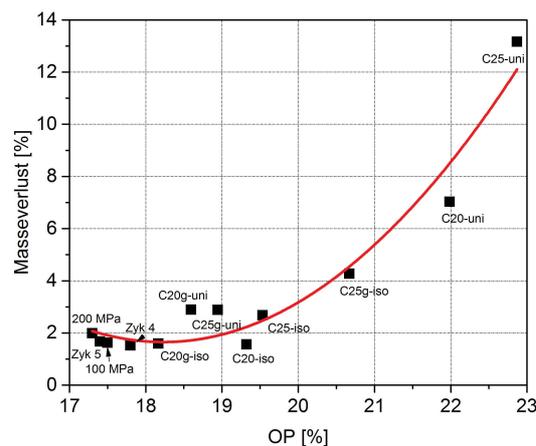


Abb. 5.37.: Zusammenhang zwischen Masseverlust während des Selbstglasurbrandes und der offenen Porosität.

Zwischenfazit Mit Hilfe der Untersuchungen zum Einfluss des Pressprogrammes zur Herstellung von Modellhalbzeugen und –bauteilen konnte ermittelt werden, dass das Gefüge vor allem im grünen bzw. gehärteten Zustand beeinflusst werden kann. Dies spielt in Hinblick auf die Transportfähigkeit der Bauteile eine Rolle, da kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile häufig im grünen bzw. gehärteten Zustand ausgeliefert und vor Verwendung eingebaut werden. Die Verteilung von Gefügefehlern wird überwiegend durch die Zyklenzahl und die Amplitude bestimmt. Als vorteilhaft haben sich ein geringe Zyklenzahl mit hoher Amplitude während des Druckaufbaues herausgestellt. Es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen offener Porosität und Ausbrand bei dem oxidativen Selbstglasurbrand ermittelt werden. Die Einstellung einer offenen Porosität von ca. 18 % scheint für eine homogene und dichte Selbstglasurbildung zielführend zu sein. Dabei muss ein Kompromiss zwischen guter Selbstglasurbildung und homogener Verteilung von Gefügefehlern geschlossen werden, wie dies aus der Bestimmung des Weibullmoduls und den Untersuchungen der Selbstglasurbildung hervorgeht.

5.7. Zusammenfassung

Nach der Übertragung der uniaxialien auf die kalt–isostatische Presstechnologie, erfolgten in diesem Teil der Arbeit nähere Untersuchungen von kalt–isostatisch gepressten $Al_2O_3 - C$ -Materialien mit selbstglasierenden Eigenschaften.

Zunächst war von Interesse, inwiefern die Verkokungstemperatur sowohl die physikalischen/mechanischen Eigenschaften, als auch das Selbstglasurverhalten beeinflusst. Es konnte eine Verkokungstemperatur von 1400 °C etabliert werden, da sowohl die mechanischen Eigenschaften, als auch das Selbstglasurverhalten nach der Verkokung bei dieser Temperatur hervorragend war.

Es erfolgten weiterführende Untersuchungen zum mechanistischen Ablauf der Selbstglasurbildung, sowie die Beurteilung der physikalischen und (thermo–)mechanischen Eigenschaften. Die KBF–Werte und vor allem die Oxidationsbeständigkeit von bereits selbstglasierten Proben war hoch. Das Material zeigte eine hohe Thermoschockbeständigkeit und eine geringe Benetzung durch flüssigen Stahl, wie dies aus Sessile Drop–Untersuchungen hervorging. Im weiteren Verlauf stand die Korrosions–/Erosionsbeständigkeit im Fokus der Untersuchungen. Vor dem Einsatz unter industriennahen Bedingungen erfolgten daher dynamische Fingertests. Das selbstglasierete Material wiesen geringe Korrosions–/Erosionsschäden auf, so dass die Voraussetzungen für den Versuch unter industriennahen Bedingungen erfüllt sind. Bei dem Versuch unter industriennahen Bedingungen erwiesen sich die Bauteile sowohl als thermoschock–, als auch korrosionsbeständig.

Im letzten Teil des Kapitels stellte die Anpassung des Pressprogrammes eine Herausforderung dar. Es konnte ermittelt werden, dass vor allem im grünen und gehärteten Zustand eine Verän-

derung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften durch Variation des Pressprogrammes erzielt werden konnte. Eine homogene Verteilung von Gefügefehlern und ein gutes Selbstglasurverhalten wurde insbesondere durch einen zyklischen Druckaufbau mit hoher Amplitude und geringer Zyklenzahl erreicht.

Auf Grundlage der vorgestellten Ergebnisse soll im nächsten Teil der Arbeit – ohne den Verlust der hervorragenden Eigenschaften – das übliche Phenolharz durch ein alternatives Bindersystem ersetzt werden.

6. Einführung und Untersuchungen eines alternativen Bindersystemes für $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ -Materialien mit selbstglasierenden Eigenschaften

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die uniaxiale Pressformgebung auf die isostatische Formgebung von harzgebundenen Funktionalbauteilen zu übertragen. Im nächsten Teil der Arbeit konnten die Eigenschaften sowohl des harzgebundenen Substrates, als auch die Selbstglasurbildung näher beleuchtet werden. In diesem Teil der Arbeit stellt sich die Herausforderung, das gängige Harzsystem erstmals durch einen alternativen Binder zu ersetzen. Dazu erfolgten in Zusammenarbeit mit der Firma RÜTGERS Basic Aromatic GmbH erste grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung harzfreier isostatisch gepresster Materialien.

Bei der Erforschung am Ersatz des üblichen Phenolharzes durch umweltfreundliche Bindersysteme ging es vorrangig um die Prozessführung und die Funktionalität des Systems. Dazu zählte auch die erfolgreiche Übertragung des selbstglasierenden Verhaltens, wie die aus den Kapiteln 4 und 5 für harzgebundene Materialien bekannt ist.

Es ergaben sich zunächst folgende generelle Fragestellungen:

- Wirkt der Flüssigbinder benetzend oder wird zusätzlich ein Benetzungsmittel notwendig?
- Erreichen die Produkte die Eigenschaften der Standardprodukte?
- Wie hoch ist der Verkokungsrückstand?

Die **Benetzung** spielt eine entscheidende Rolle, denn nur flüssige Systeme, welche den Grafit benetzen, können als Granulierungsmittel eingesetzt werden (Kapitel 2.3). Sonst kommt es zur Verstaubung und zu Entmischungsvorgängen während des Befüllens der Pressform und derartige Presslinge weisen dann in der Folge Inhomogenitäten auf.

Das **Erreichen der Eigenschaften der Standardprodukte** hatte nach den ersten Tests zur Eignung verschiedenster Granulierungsmittel oberste Priorität. Ziel war es, Produkte zu entwickeln, welche eine geringe offene Porosität und hohe Festigkeitswerte aufweisen. Weiterhin sollte die Funktionsweise der Selbstglasur auf die neuen Systeme übertragen werden. Nach dem Erreichen vergleichbarer Eigenschaftswerte der üblichen Produkte war es nun Ziel, die neu entwickelten Materialien hinsichtlich ihrer Korrosions- / bzw. Erosionsbeständigkeit gegenüber flüssigem Stahl zu testen. Dazu erfolgten Untersuchungen im Stahlgussimulator. Nach diesen Untersuchungen wurden die favorisierten Bauteile unter industriennahen Bedingungen in Zusammenarbeit mit der Gießerei Geweke getestet.

Als Festbinder sollte CARBORES[®] P eingesetzt werden, welches eine hohe Kohlenstoffausbeute bis zu 85 % aufweist. Der **Verkokungsrückstand** war für die Auswahl des Flüssigbinders nebensächlich und der eingesetzte Flüssigbinder sollte vorrangig die Funktionsweise des Granulierungsmittels übernehmen.

6.1. Ökologie und Ökonomie

Ökologische Aspekte Aufgrund der immer strengeren Auflagen musste ein System gefunden werden, dass sowohl einen geringen BaP-Gehalt aufweist, als auch andere umweltgefährdenden oder sogar toxische Begleitstoffe nur in geringen Mengen freisetzt.

Aus Kapitel 2.2.3 ist bekannt, dass die Verwendung des modifizierten Steinkohlenteerpeches CARBORES® P den wesentlichen Vorteil der geringen Freisetzung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzo[a]pyren, mit sich bringt. Der Flüssigbinder soll die ökologischen Bedingungen ebenfalls erfüllen, so dass die Auswahl zunächst auf die Lebensmittelindustrie fokussiert war. Zucker bieten den Vorteil, dass bei ihrer Pyrolyse vorwiegend Wasser und Kohlendioxid entweicht. In Kapitel 2.2.3 wurden die weiteren flüchtigen Bestandteile vorgestellt, welche je nach Temperaturbereich vor allem aus einfachen, organischen Verbindungen bestehen. Auf Grund der geringen Mengen, die während der Pyrolyse freigesetzt werden, können Zucker als umweltfreundliche Alternative verwendet werden.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist der Einsatz von Siliciumdioxid als Anti-Schaummittel bei der Pyrolyse von Zuckern, wie aus [Imra95] bekannt ist. Der Zucker reduziert das SiO₂ zum Metall. Bei einem Überschuss an Metall verbleibt ein Kohlenstoffgerüst. Der entstandene Kohlenstoff kann dann zu Siliciumcarbid abreagieren, so dass einerseits eine Verstärkung des Gefüges erreicht wird. Andererseits gelangt Kohlenstoff nicht in Form von Kohlenstoffdioxid in die Umwelt und kann im Gerüst fixiert werden.

Während der Auswahl und Testung des neuen Bindemittelsystem im Rahmen der Arbeit war der Augenmerk immer auf das Endziel gerichtet: Eine Überführung des neuen Systems in die Industrie. Nun spielt zunehmend der ökonomische Aspekt eine Rolle, wie nachfolgende kurz erläutert.

Ökonomie In dieser Arbeit wurde das übliche Phenolharz durch das Bindersystem Fructose-CARBORES® P ausgetauscht. Üblicherweise fanden ca. 10 Ma.-% Harz für die Herstellung harzgebundener Bauteile Einsatz. Das alternative Bindersystem addiert sich bei dem favorisierten Versatz auf ca. 12 Ma.-% Binderanteil auf. Dabei wurden vorrangig 4 Ma.-% CARBORES® P und dementsprechend ca. 8 Ma.-% Fructosesirup eingesetzt.

Rohstoffe	Marktpreis je Tonne [€]
Hexa	ca. 1000 (nach Momentive)
Harz	ca. 1200 (nach Momentive)
Fructose	ca. 950 (nach Hellmi)
CARBORES® P	ca. 1150 (nach RÜTGERS)

Bei der Hochrechnung des Preises für eine Mischung (30 kg) auf eine Tonne Mischung belaufen sich die Kosten für die harzhaltige Mischung auf 3900 €, wohingegen bei dem Einsatz des alternativen Bindersystemes mit 3810 € ein etwas geringerer finanzieller Aufwand verbunden ist. Darüber hinaus ist bei dem neu entwickelten System mit CARBORES® P und Fructose kein Härten oder Temperung notwendig, so dass an dieser Stelle des Prozesses gegenüber dem harzgebundenen System Energiekosten eingespart werden können.

6.2. Voruntersuchungen und Anpassungsschritte

6.2.1. Voruntersuchungen zur Einführung eines alternativen Flüssigbinders

Zunächst war es notwendig, eine Gruppe potentieller Binde- bzw. Granulierungsmittel auszuwählen und zu erproben. Für erste Granulierungsversuche standen verschiedene potentielle Flüssigbinder zur Auswahl. Die Einteilung erfolgte nach ihrer Chemie bzw. Substanzklasse. Neben wässrigen Systemen (Zucker, Cellulosen) wurden auch nicht-wässrige Systeme (Ethylenglycol, Polyethylenglycol) getestet. Die Erprobung der Granulierfähigkeit wurde in [LuAn16] ausführlich beschrieben und deren Ergebnisse sollen nachfolgend kurz erläutert werden.

Die Voruntersuchungen verdeutlichten die Einflüsse für eine erfolgreiche Granalienbildung. Grundvoraussetzung ist die gute Benetzung und damit einhergehende Befeuchtung aller Komponenten. Vor allem die Benetzung der Grafitflocken stellte ein Problem dar. Es kommt zur Entmischung und die Presslinge werden inhomogen, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert.

Um ein effizientes Befüllen der Pressform zu erreichen, spielt die Rieselfähigkeit der hergestellten Granulate eine wichtige Rolle [Raha07]. Dies hängt wiederum mit der Restfeuchte zusammen. Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass eine Restfeuchte von 3–5% von Vorteil ist. Ist die Masse zu trocken, kommt es zu Entmischungsvorgängen während der Befüllung der Pressform und die Teilchen erfahren während des Pressvorganges kein Gleiten. Bei einer zu hohen Restfeuchte ist die Befüllung der Pressform aufgrund geringer Fließfähigkeit schwierig, es wird vermehrt Luft eingeschlossen und Lagenrisse entstehen [Melz83]. Aus den Voruntersuchungen ging weiterhin hervor, dass der Flüssigbinder eine gewisse Klebewirkung aufweisen muss. Rissfreie Stopfen konnten nur entformt werden, wenn die zu pressenden Materialien auch mikroskopisch eine Granalienbildung zeigten. Gute Granalienbildung konnte mit dem Einsatz von Fructosesirup erreicht werden. In Abb. 6.1 sind beispielhaft rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dargestellt, bei welchen Streupräparate zu sehen sind. Diese wurden, ausgehend von der gleichen Trockenmischung, durch das Granulieren mit unterschiedlichen Flüssigbindern hergestellt.

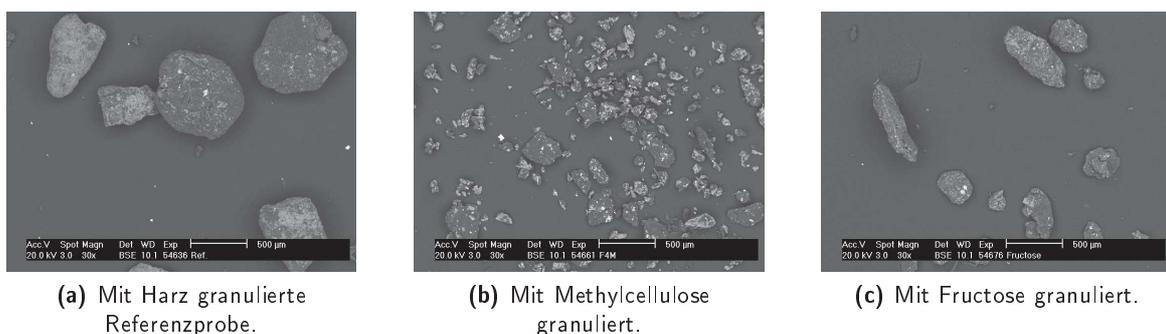


Abb. 6.1.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Streupräparaten mit unterschiedlichen Granulierungsmitteln (30fache Vergrößerung).

Abb. 6.1(a) zeigt die Granalienbildung mit einem üblichen Flüssigharz im Vergleich. Diese Probe diente als Referenz und das Ziel bestand darin, die Granalienbildung mit dem alternativen Flüssigbinder nachzustellen. Die Abb. 6.1(b) ist ein Streupräparat zu sehen, welches mit Methylcellulose granuliert wurde. Es wird deutlich, dass mit Methylcellulose nur geringe bzw. keine Granalienbildung erreicht werden konnte. Eine gute Granalienbildung konnte dahingegen mit Fructosesirup erzielt werden (Abb. 6.1(c)). Die Rohstoffkomponenten wurden gut benetzt und aufgrund der klebrigen Konsistenz war ein Agglomerieren möglich. Aufgrund der guten Granalienbildung, wurde für die weiteren Versuche der Sirup als Granulierungsmittel eingesetzt. Inwieweit die gewünschten Endeigenschaften mit Fructosesirup als Granulierungsmittel erreicht werden, soll in den folgenden Abschnitten beleuchtet werden.

6.2.2. Anpassungsschritte zur Optimierung des Herstellungsprozesses

Für die Verwendung einer Kombination aus CARBORES[®] P und Fructosesirup als alternatives Bindersystem mussten sowohl Rohstoff-, als auch Prozessparameter angepasst werden, welche zur Optimierung des Herstellungsprozesses dienen. Dabei werden als erstes Ergebnisse erläutert, bei welchen die Rolle des Härter untersucht wurde. Im weiteren Verlauf wird die Temperaturbehandlung in den Mittelpunkt gerückt.

Anpassungsschritt 1: Härter-Anteil Zur Optimierung der Eigenschaftswerte zählte unter anderem die Variation des Härtergehaltes. Aus Untersuchung anderer Projekte war bekannt, dass Fructose härtbar ist und der Verkokungsrückstand bei ca. 24,5 % liegt [Bier16]. Es sollte ermittelt werden, wie sich der Härteranteil auf den Verkokungsrückstand auswirkt. Dazu erfolgten thermogravimetrische Analysen (TGA) anhand des 70%igen Fructosesirup mit und ohne Zusatz von Hexa als Härter. Die Untersuchungen wurden in stickstoffhaltiger Atmosphäre bis 1000 °C mit einer Aufheizrate von 5 K/min durchgeführt. Tab. 6.1 stellt die Effekte unterschiedlicher Verhältnisse Fructose : Hexa bei 550 und 1000 °C auf den Rückstand dar.

Tab. 6.1.: Verkokungsrückstand von Fructose in Abhängigkeit des Härteranteils.

Mischungsverhältnis	Verkokungsrückstand [%]	
	550 °C	1000 °C
100 % Fructose	16,2±1,3	11,8±1,3
95 % Fructose + 5 % Hexa	23,8±0,2	16,2±2,9
90 % Fructose + 10 % Hexa	25,9±0,2	18,3±0,1
85 % Fructose + 15 % Hexa	27,4±0,6	20,5±1,0
80 % Fructose + 20 % Hexa	27,7±0,3	20,7±0,2
75 % Fructose + 25 % Hexa	27,9±0,5	19,4±1,1

Es geht daraus hervor, dass mit dem Einsatz von Hexa als Härter mehr Kohlenstoff fixiert werden kann, als bei dem Test mit dem reinem Fructosesirup ohne Zusatz von Härter. Bis zu einem Hexa-Gehalt von 15 % konnte eine Erhöhung der Kohlenstoffausbeute bis 20,5 % beobachtet werden. Aus [LePi03] ist bekannt, dass durch den Zusatz von reaktivem Additiv, wie Hexa, eine vorgelagerte Entfernung von Wasser stattfindet und dadurch der Kohlenstoff aus dem Zucker stabilisiert wird. In Abb. 6.2 sind beispielhaft die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen von reiner Fructose und Fructose mit 5 bzw. 10 Ma.% Hexa als Härter dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Hexa der Masseverlust zeitiger beginnt. Bis ca. 150 °C verläuft der Masseverlust nahezu identisch, wohingegen ab 150 °C die Proben mit Hexa-Zusatz deutlich höhere Masseverlustraten aufweisen, als die reine Fructose ohne Hexa-Zusatz.

Aus Tab. 6.1 geht ebenfalls hervor, dass bei weiterer Erhöhung des Härteranteils keine weitere Steigerung des Verkokungsrückstandes erfolgte. Höhere Anteile Hexa (> 25 Ma.%) konnten nicht mehr verarbeitet werden, da eine vollständige Lösung des Härter im Fructosesirup nicht möglich war.

Der Harzhersteller (Momentive), von dem ebenfalls der Härter bezogen wird, gibt als Empfehlung einen Härteranteil von 10 Ma.% bzgl. des Harzgehaltes an. Da mit der Erhöhung des Hexa-Anteils von 5 auf 10 Ma.% keine deutliche Steigerung des Verkokungsrückstandes erzielt werden konnte und die Gefahr besteht, dass durch Entweichen flüchtiger Bestandteile zusätzlich Porosität generiert wird, wurde für Folgeversuche der Hexa-Anteil auf 5 Ma.% begrenzt. Dies bietet nicht nur den Vorteil geringerer Materialkosten. Auch unter ökologischen Gesichtspunkten ergibt sich eine Optimierung und es ist davon auszugehen, dass mit einem höheren Härteranteil vermehrt Ammoniak während der Temperaturbehandlung entweicht.

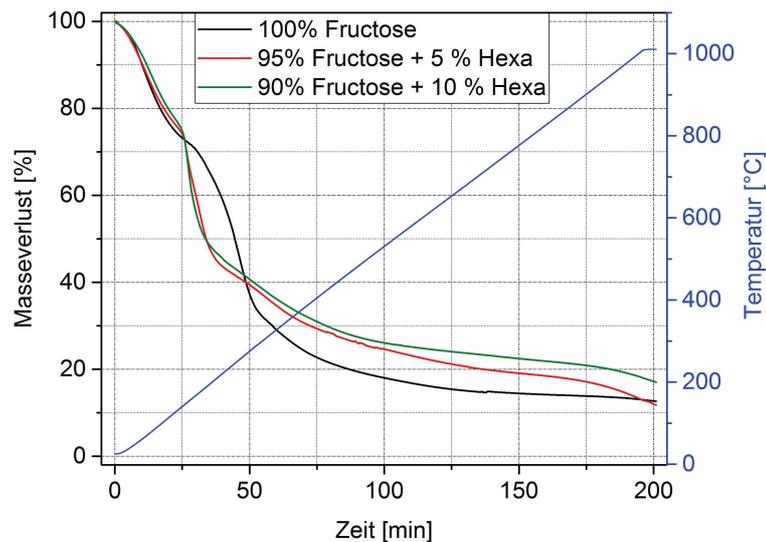


Abb. 6.2.: Thermogravimetrische Untersuchung von Fructose ohne oder mit Hexa als Härter.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden im weiteren Verlauf der Arbeit auf die Herstellung von Rezepturen ohne Hexa übertragen, da bisher nicht bekannt war, inwiefern der Härteranteil die Grundeigenschaften des Bauteiles beeinflusst. In Tab. 6.2 werden vergleichend die Eigenschaften der Bauteile mit 5 Ma.% und ohne Hexa als Härter gegenübergestellt.

Tab. 6.2.: Vergleich der Eigenschaften von Bauteilen mit und ohne Hexa als Härter (Bez.: oH: ohne Hexa).

Rezeptur	OP [%]	ρ_{Roh} [g/cm ³]	KBF [MPa]	Δm [%]
C20g-Fru/0,1XL3	20,5±0,1	2,45±0,01	9,0±1,0	1,86
C20g-Fru/0,1XL3-oH	21,1±0,3	2,45±0,02	5,1±1,7	1,66
C20g-TiO ₂ /Fru	18,3±0,1	2,51±0,01	10,2±1,5	3,79
C20g-TiO ₂ /Fru-oH	18,5±0,2	2,51±0,00	9,2±2,0	2,58

Die Eigenschaftswerte zeigten, dass der Einsatz von Hexa als Härter von Vorteil sein kann. Bei dem reinen fructosehaltigen System ohne Hexa-Zusatz konnte eine Festigkeitsminderung gegenüber dem Versatz mit Härter von ca. 43% errechnet werden. Bei den titanoxidhaltigen Versätzen konnte lediglich eine Senkung der Festigkeit um ca. 10% beobachtet werden. Allerdings sei erwähnt, dass die Standardabweichungen teilweise recht hoch sind und der Effekt dementsprechend als gering eingeordnet werden kann. Insgesamt sind die Festigkeitswerte der TiO₂-haltigen Proben höher im Vergleich zu den Proben ohne diesen Zusatz. Die Tendenz lässt sich schon aus der offenen Porosität erschließen, denn die TiO₂-haltigen Proben zeigten deutlich geringere OP-Werte. Interessant ist, dass die bestimmten Masseverluste während des oxidativen Selbstglasurbrandes diesem Trend nicht folgten und die Proben ohne TiO₂ eine bessere Selbstglasurbildung zeigten, da diese über den gesamten Zyklus einen geringeren Masseverlust aufwiesen. Die Versuchsreihe verdeutlichte, dass der Härtergehalt bei diesen Ergebnissen kaum eine Rolle spielt.

Anpassungsschritt 2: Temperaturbehandlung Zur Optimierung des Herstellungsprozesses bei gleichzeitigem Erhalt der Eigenschaften wurde der Einfluss des Temperungsschrittes und des Verkokungsregime untersucht. Die hergestellten Massen wurden zunächst bei 100 MPa kalt-isostatisch verpresst. Anschließend erfolgte entweder der Tempersschritt nach dem Standardprogramm wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben oder die direkte Verkokung. Bei dem Verkokungsprozess wurden dann jeweils der Einfluss zweier unterschiedlicher Programme getestet:

1. Programm 1: mit 3 K/min auf 1100 °C, 5 h Haltezeit
2. Programm 2: mit 3 K/min auf 1100 °C, zwischen 300 und 600 °C mit 1 K/min, 5 h Haltezeit

Programm 1 ist das lineare Standardprogramm, wie in Kapitel 3.2.5 erläutert. Die Maximaltemperatur wurde gerätebedingt auf 1100 °C beschränkt.

Die Wahl einer geringeren Aufheizrate zwischen 300 und 600 K/min in **Programm 2** wurde aufgrund des Schmelzverhaltens von CARBORES[®] P gewählt. Dadurch soll eine bessere Verteilung und Benetzung durch das verflüssigte CARBORES[®] gewährleistet werden. In der Industrie ist diese Temperaturbehandlung Stand der Technik. Ein Aufheizen auf höhere Temperaturen konnte aufgrund der begrenzten Ofenleistung bei der Fa. RÜTGERS nicht realisiert werden.

Die Untersuchungen erfolgten anhand der Rezepturen mit 4 und 6 Ma.% CARBORES[®], welche jeweils mit Fructosesirup granuliert wurden (siehe Kapitel 3.2.2). Von den verkokten Proben wurde die offene Porosität und die Kaltbiegefestigkeit bestimmt. Tab. 6.3 stellt die Ergebnisse der verschiedenen Temperaturbehandlungsschritte gegenüber:

Tab. 6.3.: Einfluss des Temperungsschrittes und des Verkokungsprozesses auf die Eigenschaften der verkokten Produkte.

Rezeptur	Temperung	Brennprogramm	OP [%]	KBF [MPa]	
4C-Fru	X	1	18,9	4,2±0,3	
		2	18,7	4,8±1,0	
		1	19,0	7,9±0,5	
		2	18,7	7,7±0,5	
6C-Fru	X	1	19,4	7,1±1,0	
		2	19,2	3,4±1,6	
		1	1	19,4	8,2±0,8
			2	19,1	8,7±0,9

Aus der Versuchsserie geht deutlich hervor, dass der Einfluss des Temperungsschrittes groß ist, denn es konnten teilweise nur durch das direkte Verkoken doppelt so hohe Festigkeitswerte erreicht werden. Die Auswirkung des CARBORES[®]-Anteiles auf die KBF ist in dieser Versuchsserie eher gering. Darüber hinaus ist der Einfluss der unterschiedlichen Verkokungsprogramme ebenfalls gering, so dass eine geringere Aufheizrate zwischen 300 und 600 °C nicht notwendig ist. Sowohl der Verzicht des Temperungsschrittes, als auch die Verwendung des Standardprogrammes für die Verkokung verkürzt den Herstellungsprozess erheblich. Für die Industrie ist dies vor allem aufgrund der Energie- und Prozesskosten interessant, welche mit dieser Prozessführung gesenkt werden können.

Zwischenfazit Aus den Voruntersuchungen ergaben sich die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Granulation. Dazu muss nicht nur die Restfeuchte des Pressgutes beachten werden, sondern auch die Benetzung spielt eine entscheidende Rolle. Als geeignetes Granulierungsmittel erwies sich Fructosesirup, welches in den Folgeversuchen vorrangig zur Granulation eingesetzt wurde.

Im weiteren Verlauf erfolgte die Anpassung des Härter-Anteiles und des Temperaturbehandlungsprozesses. Aufgrund geringer Steigerung der Kohlenstoffausbringung mit Erhöhung des Härter-Gehaltes wurde ein Härter-Anteil von 5 Ma.% festgesetzt. Aus den Untersuchungen ging weiterhin hervor, dass eine Härtung, wie bei der Harzbindung üblich, nicht notwendig ist und demnach eine direkte Verkokung für weitere Untersuchungen angestrebt wird. Außerdem konnte der Verkokungsprozess verkürzt werden, da eine verzögerte Aufheizphase nicht erforderlich ist und demnach eine lineare Aufheizphase für die Herstellung weiterer Bauteile gewählt wird.

6.3. Eigenschaftsbeurteilung der favorisierten Rezepturen

Nachdem im vorhergehenden Kapitel der Herstellungsprozess und der Materialeinsatz angepasst wurde, war es nun Ziel, Modellbauteile herzustellen und diese zu charakterisieren. Der Vergleich zu dem industriell eingesetzten, harzgebundenem System stand dabei zu jeder Zeit im Fokus der Untersuchungen. Die Untersuchungen sind als Wegweiser für weiterführende Untersuchungen zu verstehen. Zunächst standen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften im Vordergrund, wie in Kapitel 6.3.1 beschrieben. Weiterhin war im nächsten Abschnitt die Übertragung des selbstglasierenden Verhaltens von Interesse (Kapitel 6.3.2), da ein Einsatz unter industrienahen Bedingungen angestrebt wurde. Bevor die Materialien diesem Stahltest unter industrienahen Bedingungen unterzogen wurden, war zunächst generell von Interesse, inwiefern die Materialien thermoschock- und korrosion-/erosionsbeständig sind. Dazu erfolgten dynamische Fingertests, wie dies in Kapitel 6.3.3 vorgestellt wird. Auf Grundlage der hervorragenden Ergebnisse schließen sich in Kapitel 6.3.4 die Stahltests unter industrienahen Bedingungen an.

6.3.1. Physikalische und mechanische Eigenschaften

Offene Porosität Zur Beurteilung der physikalischen Eigenschaften erfolgten die Bestimmung der offenen Porosität und der Rohdichte mittels Wassereindringung (Archimedes, mit Toluol), sowie die Porengrößenverteilung mittels Quecksilberdruckporosimetrie. Die Herstellung der Bauteile erfolgt, wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Tab. 6.4 fasst die Werte der OP, der ρ_{Roh} , sowie die mittleren Porendurchmesser, d_{50} zusammen.

Tab. 6.4.: Physikalische und mechanische Eigenschaften der favorisierten Rezepturen.

Rezeptur	OP [%]	ρ_{Roh} [g/cm ³]	d_{50} [nm]	KBF [MPa]
4C-Fru-0,1XL3	20,5±0,1	2,45±0,01	980	9,0±1,0
6C-Fru	20,6±0,1	2,43±0,00	1827	10,2±0,7
4C-TiO ₂ -Fru	18,3±0,1	2,51±0,01	1752	10,2±1,5
Ref (Harz)	18,4±0,1	2,50±0,00	248	8,4±1,4

Aus den Untersuchungen ging hervor, dass die neu entwickelten Bindersysteme durchaus mit der klassischen Harzbindung konkurrieren können. Die Werte der offenen Porosität sind bis auf den TiO₂-haltigen Versatz etwas höher, als bei den harzgebundenen Proben. Der Einfluss des CARBORES[®]-Gehaltes auf die Porosität kann als gering angesehen werden. Dies lässt sich damit begründen, dass durch den Einsatz von 6 Ma.% etwas mehr Fructosesirup zur Granulation notwendig war. Diesem Versatz wurde des weiteren statt 5 Ma.% Hexa 10 Ma.% als Härter zugesetzt, was mit einem erhöhten Ausgasen verbunden ist. Dies kompensiert den Fakt, dass mit einem höheren CARBORES[®]-Anteil die Porosität aufgrund der Flüssigphasenbildung während des Verkokungsprozesses gesenkt werden kann [EmAn12].

Interessant sind die Werte der offenen Porosität für das TiO₂-haltige System, da sie ähnlich gering waren, wie dies bei den üblichen harzgebundenen Proben der Fall gewesen ist. Bei den titanoxidhaltigen Proben war zur Granulation ein geringerer Anteil an Fructosesirup notwendig, als bei dem reinen Fructosesystem. Da ein verringerter Anteil an flüchtigen Verbindungen während des Verkokungsprozesses ausgast, ist die offene Porosität der verkokten Produkte geringer.

Porengrößenverteilung In Abb. 6.3 sind die Porengrößenverteilungen der neu-entwickelten Materialien im Vergleich zu einem üblichen harzgebundenen System dargestellt.

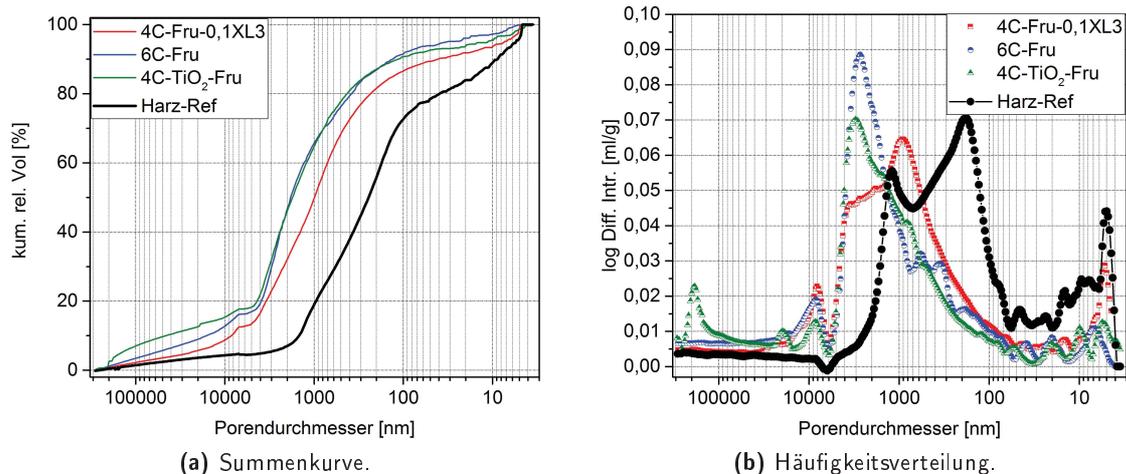


Abb. 6.3.: Porengrößenanalyse der favorisierten Rezepturen mit Fructosesirup im Vergleich zu einer harzgebundenen Probe.

Hervorzuheben ist die deutliche Verschiebung der neuen Rezepturen zu höheren Porengrößen im Vergleich zu harzgebundenen Referenzproben, wie dies teilweise schon aus den d_{50} -Werten in Tab. 6.4 hervorgeht. Die harzgebundenen Systeme zeigen gegenüber den fructosehaltigen Systemen einen höheren Anteil an kleinen Poren, denn nahezu 25 % werden von Poren mit einem Durchmesser von 3 bis 100 nm eingenommen. Bei den fructosehaltigen Systemen zeigen lediglich bis zu 15 % des Porenvolumens Porengrößen zwischen 3 und 100 nm.

Den größten Anteil des Porenvolumens werden bei den harzgebundenen Proben von Poren mit Größen zwischen 100 und 1000 nm eingenommen, wohingegen die fructosehaltigen Proben eine deutliche Verschiebung zu größeren Poren zeigen. Den Hauptanteil des Porenraumes (bis zu 65 %) nehmen Poren mit einem Durchmesser von 200 bis 3000 nm ein.

Auffällig ist der deutlich höhere Anteil an großen Poren bei den fructosehaltigen Systemen gegenüber dem harzgebundenen System. Bis zu 20 % des Porenraumes werden von Poren mit einer Größe von ≥ 3000 nm eingenommen. Die harzhaltigen Systeme besitzen kaum Poren mit einer Größe von mehr 2000 nm.

6C-Fru und 4C-TiO₂-Fru weisen eine sehr ähnliche Porengrößenverteilung auf. Dies spiegelt sich auch in den Werten der KBF wider (Tab. 6.4). Diese Proben unterscheiden sich allerdings etwas von 4C-Fru-0,1XL3, da diese Probe leicht zu kleineren Poren verschoben ist, wie dies schon aus den mittleren Porendurchmesser (siehe Tab. 6.4) hervorgeht.

Kaltbiegefestigkeit Die Werte der Kaltbiegefestigkeit zeigen (siehe Tab. 6.4), dass die neu entwickelten Systeme durchaus das Potential haben, mit den harzgebundenen Systemen in den Wettbewerb zu treten. Die harzhaltigen Proben zeigen KBF-Werte von ca. 8,4 MPa, wohingegen die fructosehaltigen Systeme Werte zwischen 9,0 und 10,2 MPa aufweisen. Eine leichte Erhöhung kann durch die Verwendung von 6 Ma.% CARBORES[®] erreicht werden. Ursache hierfür ist die vermehrte Bildung von flexiblem Binderkohlenstoff, im Gegensatz zur Bildung eines spröden Glas-kohlenstoffes bei harzhaltigen Materialien. Darüber hinaus wird mit der Verwendung eines höheren CARBORES-Anteils eine Verbesserung der Bindung zwischen den Partikeln erreicht [EmAn12]. Die Verwendung von TiO₂ bringt ebenfalls eine Erhöhung der Festigkeit mit sich. Nach Hubálková et. al. [HuAB07] und Aneziris et. al. [AKSS⁺07] werden während des Verkokungsprozesses Titancarbid und Titancarbonitrid gebildet. Die Zugabe von TiO₂ begünstigt die Carbiddbildung der zugesetzten Antioxidantien. Das gebildete Netzwerk verstärkt die Bindung zwischen den keramischen Partikeln und der Matrix.

Bei der Betrachtung der KBF-Werte ist interessant, dass die hohen KBF-Werte der fructosehal-

tigen Materialien auch trotz leicht höherer offener Porosität erreicht werden konnten. Der Anteil an großen Poren ist üblicherweise für eine geringere Festigkeit verantwortlich [Schu90]. Diesem Trend folgen die Werte in dieser Versuchsreihe allerdings nicht. Das zeigt, dass die Porengröße nicht der alleinige festigkeitsbestimmende Faktor ist und die Auswertung, sowie Interpretation der Festigkeit in Abhängigkeit von der Porenstruktur nur in geringem Maße möglich ist.

6.3.2. Beurteilung der Selbstglasurbildung

Die Qualität der Selbstglasurbildung ist für die Bewertung der neu entwickelten Materialien überaus wichtig, da die Übertragung der Funktionalität der Selbstglasurbildung auf die fructosehaltigen Systeme garantiert werden musste. Nur so könnte das Material industriell eingesetzt werden, ohne dass ein externes Glasieren notwendig wird. In Tab. 6.5 werden die Masseverluste während des oxidativen Selbstglasurbrandes der fructose- und harzhaltigen Materialien gegenübergestellt. Die Höhe des Ausbrand quantifiziert die Qualität der Selbstglasurbildung. Insgesamt lässt sich sa-

Tab. 6.5.: Masseverlust während des Selbstglasurbrandes der favorisierten Rezeptur.

Rezeptur	Δm [%]
4C-Fru-0,1XL3	1,86
6C-Fru	2,44±0,38
4C-TiO ₂ -Fru	3,39±0,40
Ref (Harz)	1,76±0,06

gen, dass die Bildung der Selbstglasur auch bei den fructosehaltigen Systemen gegeben ist. Das fructosehaltige Material mit 4 Ma.% CARBORES[®] P (4C-Fru-0,1XL3) zeigte eine vergleichbare Selbstglasurbildung, wie das harzhaltige System. Die Masseverluste sind in beiden Fällen mit 1,86 und 1,70 % gering. Die höhere Porosität und die Verschiebung der Porenvolumenanteile zu höheren Porendurchmesser des fructosehaltigen Materiales gegenüber der harzgebundenen Referenz scheint demnach nur einen geringen Einfluss auf die Selbstglasurbildung auszuüben.

Das Material mit 6 Ma.% CARBORES[®] P weist einen etwas höheren Ausbrand auf. Dies ist der etwas höheren Porosität und dem höheren, mittleren Porendurchmesser, d_{50} geschuldet.

Den höchsten Ausbrand zeigte sich mit einem Wert von 3,39 % bei dem TiO₂-haltigen Material. Interessant ist auch hier, dass der Ausbrand trotz geringer OP deutlich höher ist. Hier hat die Porengrößenverteilung anscheinend den größeren Effekt gegenüber der offenen Porosität. Der Anteil an großen Poren (>4000 nm) ist bei diesem Versatz mit ca. 20 % gegenüber den anderen Proben am höchsten, so dass ein vollständiger Verschluss der Probenoberfläche durch die Selbstglasurbildung vermutlich nicht erfolgt.

6.3.3. Dynamischer Finger-Test

Die Korrosions- und Erosionsbeständigkeit spielt bei Feuerfestmaterialien eine entscheidende Rolle, da diese den Einsatz als Funktionalbauteil in der Stahlindustrie unter Umständen limitieren. Daher war es im weiteren Verlauf der Arbeit vorgesehen, die hergestellten Materialien zunächst mittels dynamischen Fingertest hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber flüssigen Stahl zu untersuchen. Die Auswahl der zu testenden Materialien erfolgte anhand folgender Kriterien, wie in Tab. 6.6 gezeigt. Alle Stabproben wurden nach dem Verkokungsprozess einem Selbstglasurbrand unterzogen. Während des Versuches erfolgte eine Temperatur- und Sauerstoffmessung vor und nach jedem Tauchgang. Die Ergebnisse sind im Anhang E einsehbar. Die Temperatur schwankte während der gesamten Versuchserie zwischen 1600,1 und 1627,0 °C bei Versuch 1 und zwischen 1582,5 und 1609,3 °C bei Versuch 2.

Tab. 6.6.: Auswahlkriterien für den dynamischen Fingertest im Stahlgusssimulator (+: hoch/gut, -: gering, 0: ausreichend).

Rezeptur	OP	KBF	Selbstglasurbildung	Versuchsnummer
4C-Fru-0,1XL3	0	0	+	1
6C-Fru	0	+	+	
4C-TiO ₂ -Fru	-	+	0	
Ref (Harz)	-	+	+	2

Die Proben erwiesen sich alle als korrosions- und erosionsbeständig. Es konnte keine Verjüngung durch Abtragung des Materials oder eine Rissbildung beobachtet werden. In Abb. 6.4 ist beispielhaft eine computertomografische Aufnahme dargestellt. Es wird auch hier deutlich, dass keine Rissbildung zu beobachten ist.

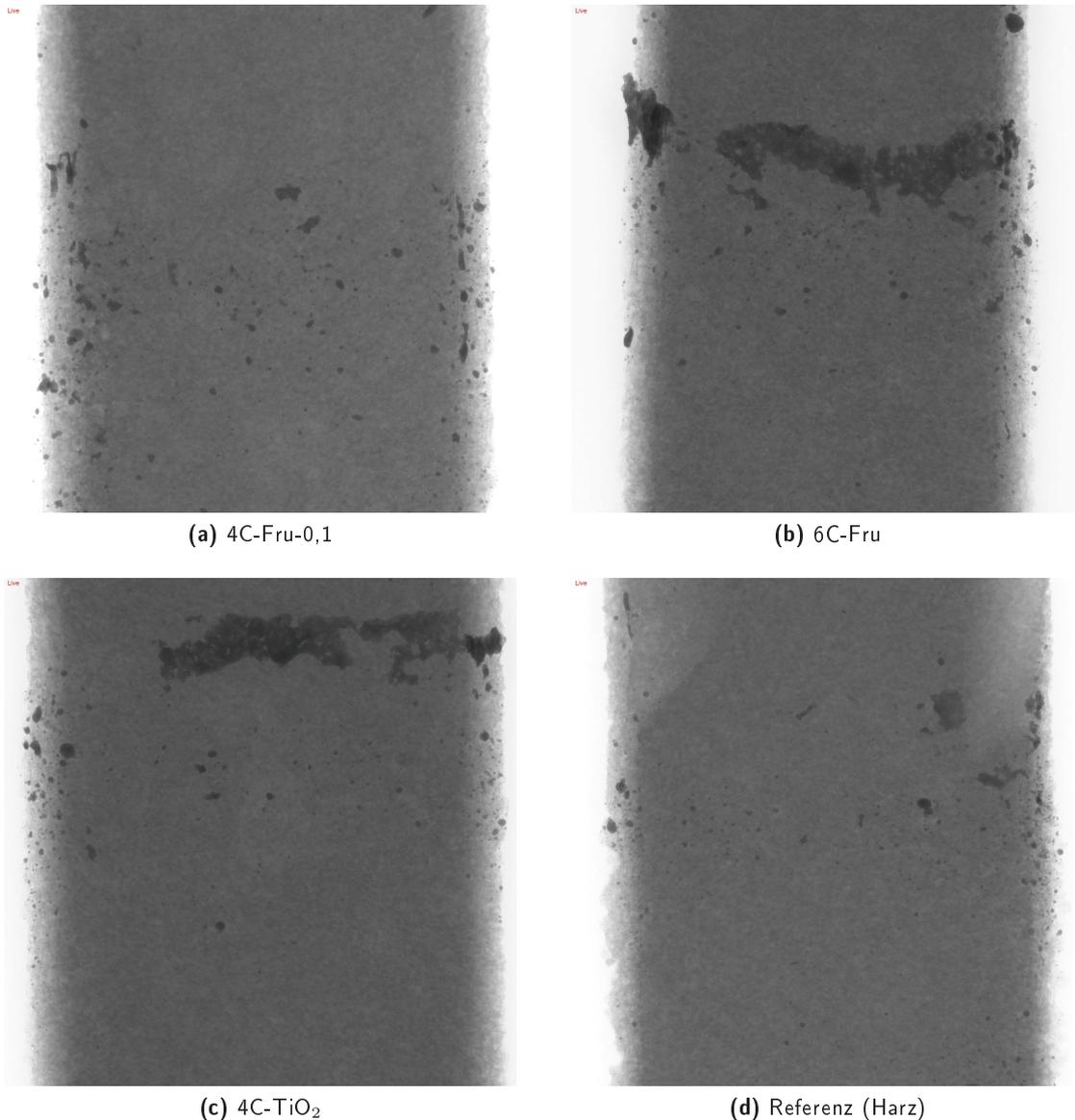


Abb. 6.4.: Computertomografische Aufnahmen der Proben nach dem dynamischen Fingertest im Stahlgusssimulator.

Es erfolgte die Bestimmung der Stahlzusammensetzung zur Bestätigung, dass das Material nicht aufgelöst wurde (Tab. 6.7).

Tab. 6.7.: Stahlzusammensetzung vor und nach dem dynamischen Fingertest (v: vor; n: nach).

	Stahlzusammensetzung [Ma.%]										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Co
V1-v	0,358	0,245	0,749	0,015	0,003	0,977	0,057	0,176	0,034	0,019	0,004
V1-n	0,377	0,251	0,722	0,015	0,003	0,976	0,056	0,176	0,033	0,015	0,004
V2-v	0,354	0,248	0,754	0,015	0,003	0,983	0,055	0,178	0,033	0,015	0,004
V2-n	0,319	0,257	0,721	0,015	0,003	0,983	0,056	0,180	0,034	0,014	0,004

Auf allen Proben, unabhängig vom Bindersystem, konnten schon anhand von mikroskopischen Aufnahmen kristalline Ausscheidungen beobachtet werden (Abb. 6.5). Diese unterschieden sich kaum in der Struktur und Menge. Die Kristallite schienen aus der Selbstglasur zu wachsen.



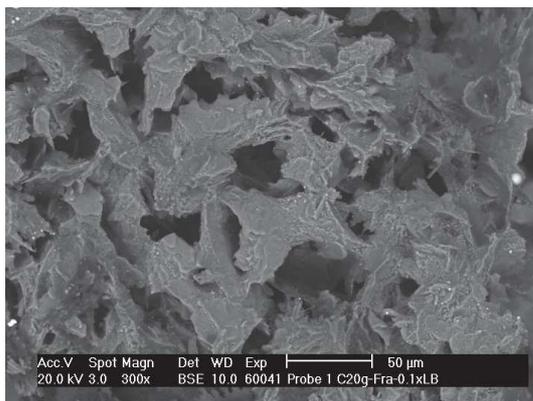
(a) Fructosehaltige Probe mit TiO_2 nach dem Stahltest (100fache Vergrößerung).



(b) Harzgebundene Probe nach dem Stahltest (100fache Vergrößerung).

Abb. 6.5.: Kristalline Aufwachsungen auf den Proben nach dem dynamischen Fingertest.

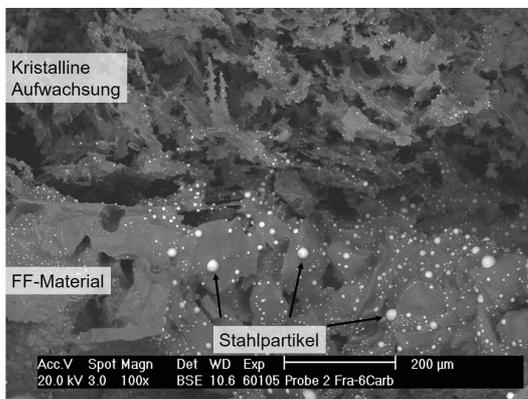
Bei der Analyse der Probenoberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte bestätigt werden, dass es sich um kristalline Ausscheidungen handelt. Die Kristallite wachsen in plättchenförmigen Strukturen auf der Oberfläche (Abb. 6.6) und es können teilweise dendritische Strukturen beobachtet werden (Abb. 6.6(d)). Bei der Untersuchung des Querschnittes der selbstglasierten, getauchten Proben fiel deutlich auf, dass die kristallinen Ausscheidungen auf der Selbstglasur aufwachsen. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Stahlschmelze in sphärischen Partikeln auf der Selbstglasur haftete (Abb. 6.6(c)). Auf gebildeten Kristallen hingegen konnten geringere Mengen und kleinere Partikelgrößen gefunden werden. Die Stahlanhaftungen auf der Selbstglasur zeigen, dass diese nicht benetzt wird und dementsprechend nicht abgelöst werden kann. Es findet auch keine Infiltration von flüssigem Stahl in das Substrat statt. Aus rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ging hervor, dass es sich um kristalline Strukturen handelt, welche nach dem Stahltest auf den Materialien entstehen. Die Methode der energie-dispersive Röntgenanalyse (EDX) diente im Verlauf der Untersuchungen der weiteren Aufklärung (siehe Anhang F). Aus der EDX ging hervor, dass es sich bei den Kristallen vermutlich um sekundär gebildetes Aluminiumoxid handelt (Abb. 6.7 bis 6.10). In [DAES⁺14] wird dazu ein theoretisches Modell vorgestellt, welches die Bildung als eine Art Clogging ansieht, wie dies von Schattenrohren bekannt ist. Ausgangspunkt ist der verwendete Stahl. Bei diesen Versuchen ist ein Stahl verwendet worden, welcher bereits Aluminium-beruhigt angeliefert wird. Durch den gelösten Sauerstoff im Stahl entsteht durch die



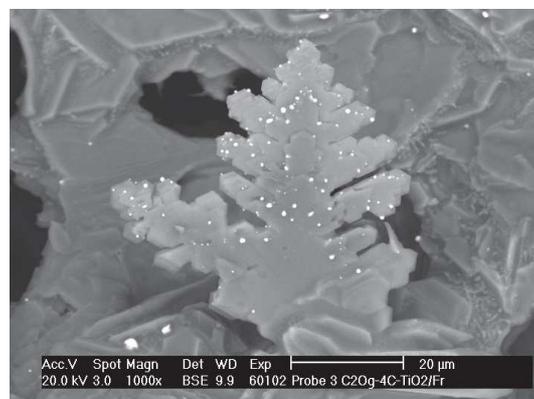
(a) Kristalline Aufwachsungen auf 4C-Fru-0,1XL3 (100fache Vergrößerung).



(b) Kristalline Aufwachsungen und Stahlpartikel auf harzgebundener Referenzprobe (300fache Vergrößerung).



(c) Querschnitt von 6C-Fru mit Stahlpartikeln und Kristalliten (100fache Vergrößerung).

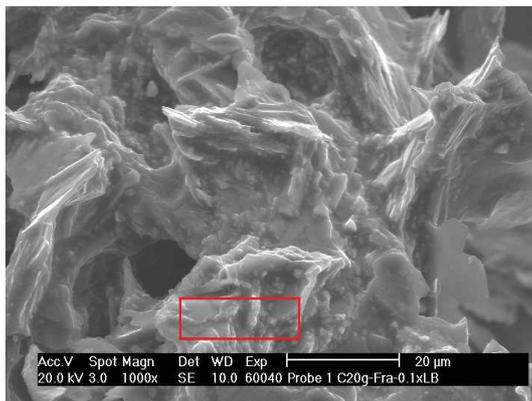


(d) Dendritische Aufwachsung auf 4C- TiO_2 -Fru (1000fache Vergrößerung).

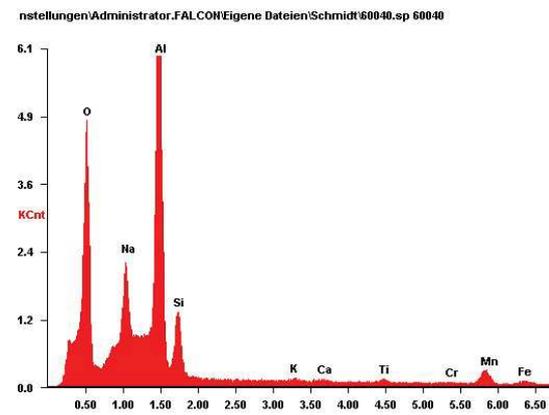
Abb. 6.6.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben nach dem Stahltest.

Zugabe des metallischen Al Aluminiumoxid, welches dann im Stahl gelöst werden kann [TuSP05]. Außerdem besteht die Möglichkeit nach [ZDFA15], dass sich Al_2O_3 teilweise aus dem Feuerfestmaterial im Stahl löst und sich dann an der Oberfläche aufgrund von Löslichkeitsüberschreitung abscheidet. Darüber hinaus wird in der Literatur diskutiert, dass über eine carbothermische Reduktion Al_2O_3 aus dem Feuerfestmaterial zu gasförmigen, sauerstoffhaltigen Aluminiumverbindungen reagieren. Es kommt zu einer Entkohlung der oberflächennahen Schichten. Im weiteren Verlauf reagieren die sauerstoffhaltigen, gasförmigen Aluminiumverbindungen an der Oberfläche mit CO weiter und bilden eine dichte Schicht aus Al_2O_3 . Darüber hinaus wird speziell in [DAES⁺14] diskutiert, dass die Al_2O_3 -Einschlüsse aus dem Stahl an die Schicht gebunden werden, was dann wie ein Kristallisationskeim wirkt. Es scheidet sich infolgedessen an der Oberfläche des Feuerfestmaterials plättchenförmiges oder dendritisches Al_2O_3 ab [Dekk02] [TuSP05].

Aus den EDX sind weiterhin *Na* aus Borax, *Si* aus metallischem Silicium, SiO_2 oder *SiC* und *Mn* (vermutlich aus dem Stahl) ermittelt worden. In der harzgebundenen Probe kann darüber hinaus *C* identifiziert werden, welches entweder aus Siliciumcarbid oder grafitischem Kohlenstoff stammt. Da es sich bei EDX immer um Punktanalysen handelt, wäre es möglich, dass lokal nur sekundär gebildetes Al_2O_3 identifiziert wurde.

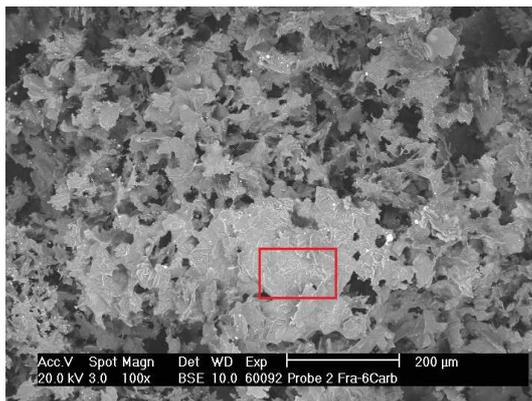


(a) REM-Aufnahme.

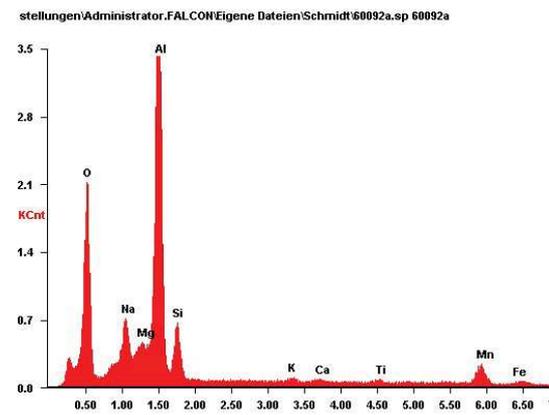


(b) Ergebnis der EDX.

Abb. 6.7.: EDX mit entsprechendem REM-Bild von 4C-Fru-0,1XL3.

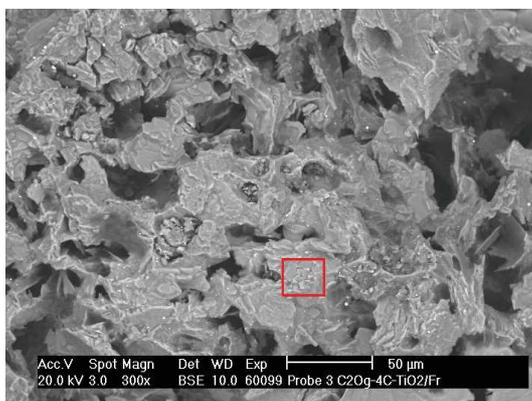


(a) REM-Aufnahme.

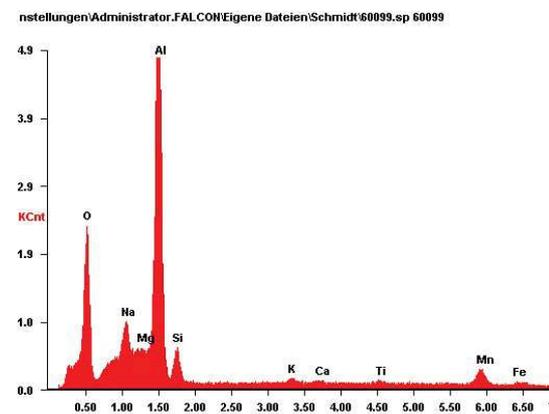


(b) Ergebnis der EDX.

Abb. 6.8.: EDX mit entsprechendem REM-Bild von 6C-Fru.



(a) REM-Aufnahme.



(b) Ergebnis der EDX.

Abb. 6.9.: EDX mit entsprechendem REM-Bild von 4C-TiO₂-Fru.

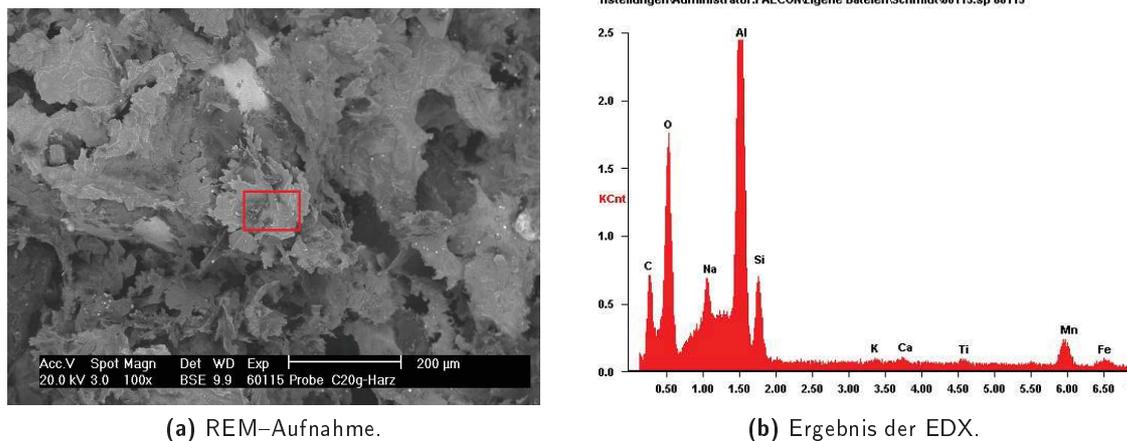


Abb. 6.10.: EDX mit entsprechendem REM-Bild der harzgebundenen Referenzprobe.

6.3.4. Versuch unter industriennahen Bedingungen

Aufbauend auf den Voruntersuchungen im Stahlgussimulator erfolgte nun die Planung und Durchführung eines Versuches unter industriennahen Bedingungen. Die Fa. Eisenwerk Geweke unterstützte dabei das Vorhaben und es konnten drei Bauteile der favorisierten Materialien getestet werden. Ausgewählt wurden die Systeme, welche bereits im Rahmen des ersten Versuchs im Stahlgussimulator getestet worden sind: (I) 4C-Fru-0,1XL3 (II) 6C-Fru und (III) 4C-TiO₂-Fru. Aufgrund der Geometrie erfolgte der oxidierende Brand mit einem angepassten Programm (siehe Kapitel 3.3.5). Die Masseverluste nach dem oxidierenden Brand (Selbstglasurbildung) sind in der folgenden Tab. 6.8 zusammengefasst:

Tab. 6.8.: Masseverlust nach dem Selbstglasurbrand von Bauteilen für den Test unter industriennahen Bedingungen.

Material	Masseverlust [%]
4C-Fru-0,1XL3	1,43
6C-Fru	1,86
4C-TiO ₂ -Fru	2,09

Die Masseverluste sind vergleichbar mit den Stabproben aus den Voruntersuchungen und die Selbstglasurbildung in den abgedrehten Bereichen gleichmäßig (siehe Abb. 6.11). Bei dem Vergleich der Masseverluste mit den Werten aus den Voruntersuchungen fällt auf, dass die Werte aus den Voruntersuchungen etwas höhere Ausbrände aufwiesen. Dies ist mit der längeren Haltezeit (5 Stunden) und der etwas höheren Temperatur (1300 °C) zu erklären. Unregelmäßigkeiten der Stopfenoberfläche konnten allerdings in den Bereichen beobachtet werden, welche nicht gleichmäßig abgedreht worden sind. Die Kappe der Stopfen wurde von FCT nicht abgedreht und in diesen Bereichen ist ein höherer Kohlenstoffabbrand zu erkennen (vor allem in Abb. 6.11(b)). Eine ähnliche Beobachtung kann an den Seiten der Stopfen gemacht werden, welche nicht gleichmäßig nachbearbeitet wurden (Abb. 6.11 (a) und (c)). Problematisch ist das ungleichmäßige Abdrehen insofern, dass die Presshaut nicht vollständig entfernt wird. Es ergab sich aus Untersuchungen im Rahmen einer Diplomarbeit [Mert13], dass die Presshaut etwas dichter ist. Damit sich die Selbstglasur bilden kann, muss Sauerstoff in die Oberfläche eindringen, was nun durch die vorhandene Presshaut gehemmt ist. Darüber hinaus konnte in den Untersuchungen ermittelt werden, dass sich trotz dessen die Selbstglasur ausbildet und der Kohlenstoff dementsprechend nicht vollständig oxidiert wird. Lediglich der Ausbrand während der Aufheizphase bis zur Selbstglasurbildung ist in diesen Bereichen zunächst etwas höher.

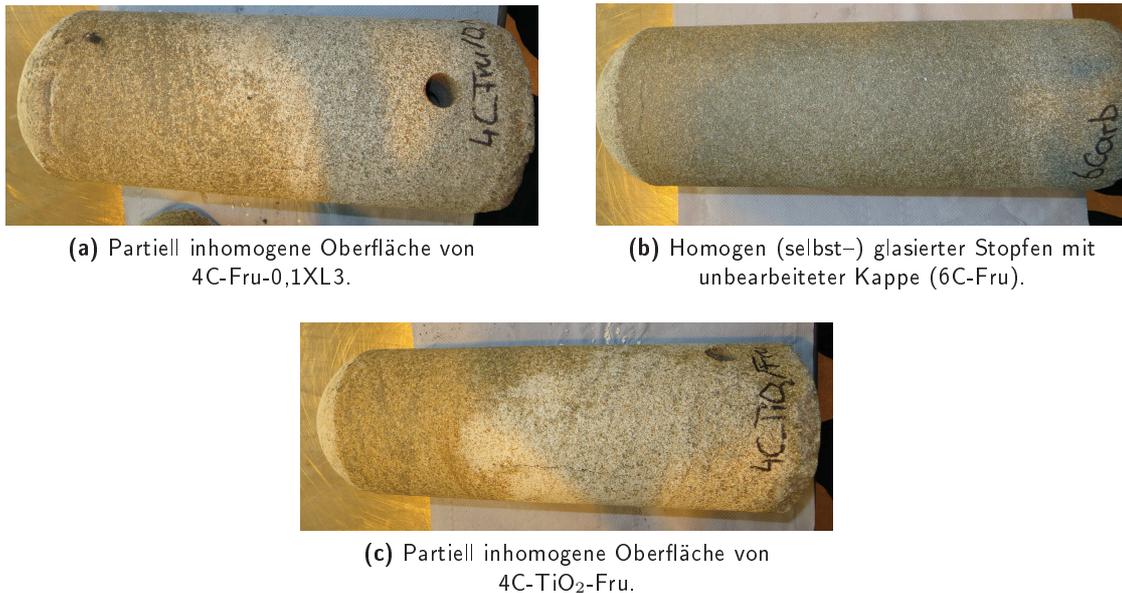


Abb. 6.11.: Bereitgestellte, selbstglasierte Monoblockstopfen für Test unter industrienahen Bedingungen.

Es schlossen sich nun die Tauchversuche bei der Fa. Eisenwerk Geweke an. Der Stahl war ein Normalstahl, dessen Zusammensetzung der Tab. 6.9 zu entnehmen ist. Die Zusammensetzung des Stahls veränderte sich kaum, was bedeutet, dass kein Auflösen des Stopfenmaterials stattgefunden hat.

Tab. 6.9.: Stahlzusammensetzung vor und nach dem Versuch unter industrienahen Bedingungen.

	Stahlzusammensetzung [Ma.%]										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Co
vor	0,203	0,377	0,768	0,011	0,009	0,136	0,080	0,028	0,058	0,004	0,008
nach	0,210	0,373	0,736	0,012	0,008	0,149	0,081	0,028	0,058	0,002	0,008

Vor allem der Kohlenstoffanteil ist von Interesse. Beim Auflösen des Stopfens geht der Kohlenstoff in den Stahl über und würden die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Stahles verändern. Auflösungserscheinungen würden insbesondere das Tiefziehen beeinflussen, da der Kohlenstoff den Stahl versprödet [Poir15].

Nach dem Abkühlen der Stopfen war zu beobachten, dass es optisch bei keinem der Bauteile zur Rissbildung gekommen ist (beispielhaft in Abb. 6.12(d)) und die Schlacke/Stahlschmelze teilweise Substrat aus dem Stopfen herausgelöst hatte. Die Tiefe der Ablösung betrug 2–3 mm und konnte bei allen Proben, mehr oder weniger stark ausgeprägt, beobachtet werden. Dabei konnte optisch kein Zusammenhang zwischen Abtrag und den Bereichen unregelmäßiger Selbstglasurbildung hergestellt werden. Das Ablösen ließ sich zudem auch im unteren Bereich des getauchten Stopfens beobachten, wie dies in den Abb. 6.12 ebenfalls beobachtet werden kann. Es liegt die Vermutung nahe, dass aufgrund der leicht höheren offene Porosität gegenüber den üblichen harzgebundenen Bauteilen (Kapitel 5) vermehrt Schmelze in die Probe eindringen kann. Während des Abkühlens kommt es dann wegen der unterschiedlichen Wärmedehnungen zum Abplatzen. Zur weiteren Erklärung kann die unregelmäßige Selbstglasurbildung herangezogen werden. In den Bereichen, in welchen eine Nachbearbeitung unzureichend stattgefunden hat, kommt es vor der Selbstglasurbildung zunächst zu einer vermehrten Entkohlung ([Mert13]). Dies führt in diesen Bereichen vermutlich zu

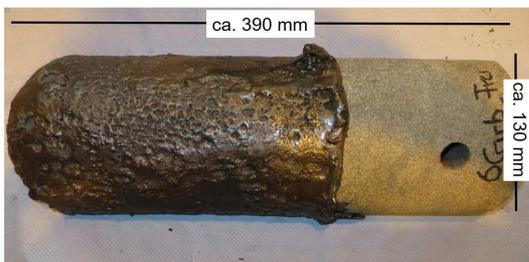
einer leicht höheren Oberflächenporosität, so dass ein Eindringen der Schmelze erleichtert wird.



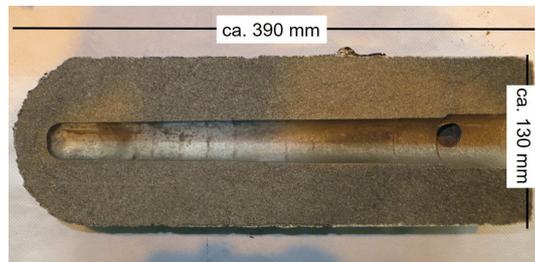
(a) Stopfen mit abgelöstem Feuerfestmaterial (4C-Fru-0,1XL3).



(b) Ablösung des Feuerfestmaterials bei 4C-Fru-0,1XL3.



(c) Stopfenaußenseite von 6C-Fru nach Stahltest.



(d) Stopfeninnenseite von 6C-Fru nach Stahltest.



(e) Stopfenaußenseite von 4C-TiO₂-Fru mit abgelöster Schlacke.



(f) Ablöste Schlacke mit Material von 4C-TiO₂-Fru.

Abb. 6.12.: Bauteile nach dem Test unter industrienahen Bedingungen bei der Fa. Geweke.

Zur weiteren Untersuchung wurden von den Stopfen nach dem Test die physikalischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt, wie im Folgenden kurz beschrieben werden soll. In Tab. 6.10 werden die offene Porosität und die Rohdichte von den Proben vor und nach dem Stahltest gegenüber gestellt.

Tab. 6.10.: Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften von Proben vor und nach dem Stahltest.

	OP [%]		ρ_{Roh} [g/cm ³]	
	Vor Test	Nach Test	Vor Test	Nach Test
4C-Fru-0,1XL3	20,5±0,3	20,7±0,1	2,45±0,01	2,47±0,02
6C-Fru	20,6±0,1	21,9±0,2	2,43±0,00	2,41±0,00
4C-TiO ₂ -Fru	18,3±0,1	19,2±0,3	2,51±0,01	2,50±0,00

Es zeigt sich, dass nach dem Stahltest eine leichte Erhöhung der offenen Porosität zu verzeichnen ist. Die Abweichungen sind bei den Proben mit 4 Ma.% CARBORES[®] P allerdings gering und liegen teilweise innerhalb der Standardabweichung. Lediglich das Material mit 6 Ma.% CARBORES[®] P zeigt eine etwas höhere Abweichung.

Von den Stopfen wurden jeweils Stabproben entnommen, um deren Restfestigkeit KBF_{Rest} zu bestimmen (Tab. 6.11)

Tab. 6.11.: Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften der Probe vor und nach dem Stahltest.

Material	KBF [MPa]	KBF _{Rest} [MPa]	Verlust [%]
4C-Fru-0,1XL3	9,0±1,0	5,5±1,4	-38,9
6C-Fru	10,2±0,7	4,1±4,6	-59,8
4C-TiO ₂ -Fru	10,2±1,5	11,2±1,4	+9,8
		9,8±3,1	-3,9

Nach dem zweimaligen Tauchen und demzufolge zweimaligen Thermoschock von 1700 °C weisen die Proben gute Restfestigkeiten auf. Auffällig sind allerdings die hohen Standardabweichungen. Es kann davon ausgegangen werden, dass für die Ermittlung der Restfestigkeit der Bereich der Probenentnahme entscheidend ist. Es ließ sich in der Versuchsserie allerdings nicht mehr nachvollziehen, welche Probe aus welchem Bereich entnommen wurde. Daher schwanken die Festigkeitsänderungen zwischen +9,8 und -59,8 %. Die Verringerung der Festigkeit ist auf die leichte Erhöhung der Porosität zurückzuführen, welche im Bereich von 0,98 bis 6,13 % liegt.

Interessant war neben der Untersuchung der Restfestigkeiten die Ermittlung der Masseverluste bei erneutem Selbstglasur-Zyklus. Es stellt sich dabei die Frage, inwiefern die Selbstglasurbildung limitiert ist. Die Ausbrände in einem nachträglichen oxidativen Brand wären höher, wenn die Wirkung bei einmaligem Zyklus erschöpft wäre. Tab. 6.12 zeigt die Masseverluste während des Selbstglasurbrandes. Es ist deutlich, dass die Selbstglasurbildung nach dem Test in der Gießerei etwas schlechter erfolgt. Es wird eine Erhöhung des Ausbrandes um das 1,4 bis 2,2fache erreicht. Allerdings kann man vor allem bei 4C-Fru-0,1XL3 von erneuter Selbstglasurbildung und damit von einem Selbstheilungseffekt sprechen. Die Probe 4C-TiO₂-Fru zeigt mit 8,52 % zwar einen hohen Ausbrand, allerdings war der Masseverlust während des ersten Zyklus ebenfalls höher, als bei den anderen beiden Proben. Darüber hinaus soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass bei Proben ohne Additive für eine Selbstglasurbildung der Ausbrand mit >20 % noch weitaus höher ist, wie Voruntersuchungen mit harzgebundenen Materialien ergaben.

Tab. 6.12.: Masseverluste während eines erneuten Selbstglasurbrandes.

Rezeptur	Δm [%]		Erhöhung [xfach]
	Nach Verkokung	Nach Stahltest bei Geweke	
4C-Fru-0,1XL3	1,86	2,66	1,4
6C-Fru	$2,44 \pm 0,38$	4,46	2,0
4C-TiO ₂ -Fru	$3,39 \pm 0,40$	8,52	2,2

In Abb. 6.13 ist der Verlauf des Masseverlustes während des Selbstglasurbrandes anhand von verkokten Proben (vor Geweke) und Proben nach dem Stahltest bei Geweke (nach Geweke) gegenübergestellt.

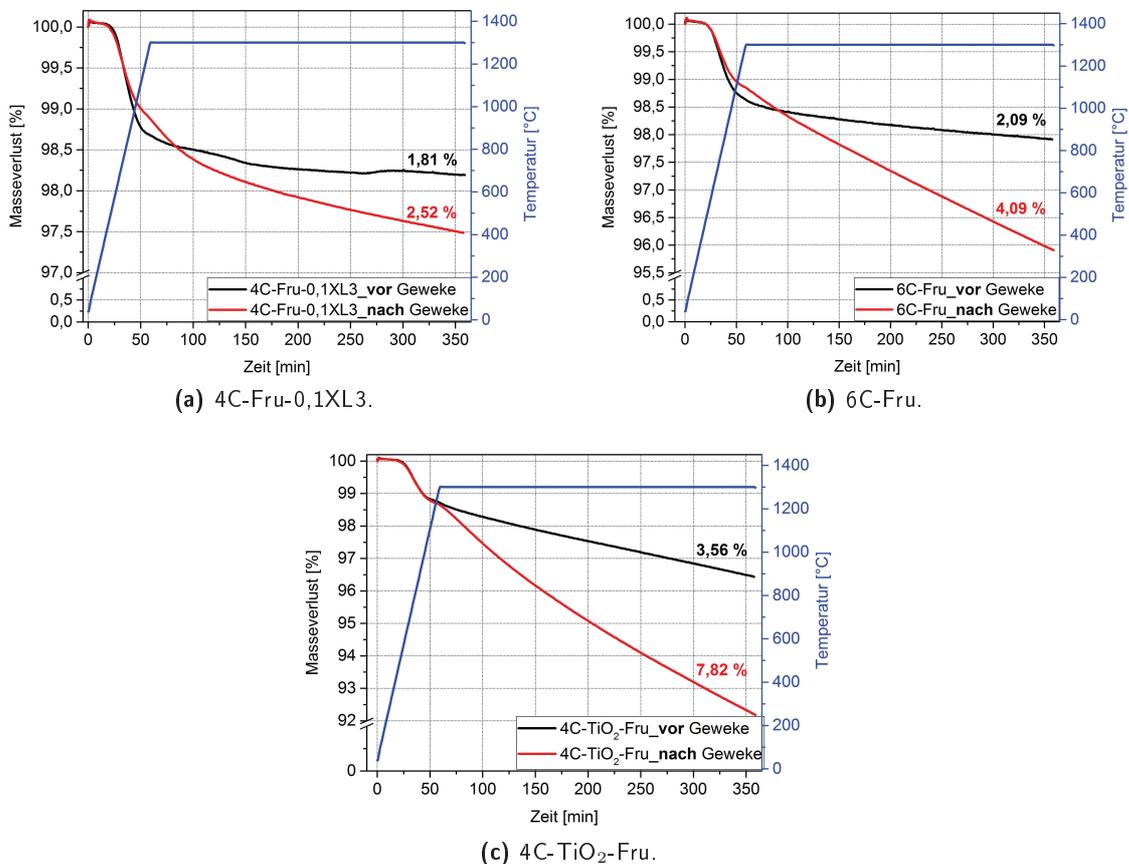


Abb. 6.13.: Verlauf des Masseverlustes während des Selbstglasurbrandes der Proben von und nach dem Stahltest bei Geweke.

Es wird verdeutlicht, dass im Gegensatz zu den Proben während des ersten Selbstglasurzyklus, der Ausbrand nicht durch die hohe Ausbrandrate während der Aufheizphase bestimmt wird. Vielmehr erfolgt ein hoher Masseverlust über den kompletten Zyklus und ist vor allem durch höhere Ausbrandraten während der Haltezeit geprägt.

Bei beiden Materialien ohne TiO_2 -Zusatz (Abb. 6.13(a) und (b)) erfolgt während der Aufheizphase zunächst ein geringerer Masseverlust, als dies bei den Proben während des ersten Selbstglasurbrandes zu beobachten ist. Bis ca. 1120 °C (50 min) erfolgt bei 4C-Fru-0,1XL3 bzw. 6C-Fru ein Ausbrand von 1,00 % bzw. 1,05 %. Erst nach dem Erreichen der Maximaltemperatur erfolgt der Ausbrand bei beiden Proben mit geringerer Rate, als während der Aufheizphase. Im Gegensatz zu 4C-Fru-0,1XL3 ist der Ausbrand bei 6C-Fru bis zum Versuchsende nahezu linear. Bei 6C-Fru ergibt

sich erst ab ca. 150 min ein annähernd linearer Masseverlust. Während des ersten Selbstglasurzyklus und vermutlich geringfügig während des Stahltestes der Bauteile kommt es zum Ausdampfen von Borax aus Oberflächennähe. Bei dem erneuten Selbstglasurzyklus, wird das Erreichen einer geringeren Ausbrandrate vermutlich durch das Nachdiffundieren des Borax aus dem Probeninneren limitiert und ist teilweise zeitlich leicht nach hinten verschoben.

Ein leicht veränderter Verlauf des Masseverlustes wird bei der Probe mit TiO_2 -Zusatz beobachtet. Hier erfolgt der Ausbrand während Aufheizphase bei beiden Proben ähnlich. Kurz vor dem Erreichen der Maximaltemperatur wird in einem Temperaturbereich von ca. 1100 °C (50 min) die Ausbrandrate verringert und der Verlauf ist nahezu linear. Der höhere Ausbrand der Probe nach dem Stahltest beruht auf einer deutlichen höheren Ausbrandrate während der Haltezeit, als dies bei der Probe während des ersten Selbstglasurzyklus zu beobachten ist. Denkbar wäre, dass der hohe Ausbrand mit der leicht zu höheren Porengrößen verschobenen Porengrößenverteilung zusammenhängt, denn der mittlere Porendurchmesser der verkokten Probe (4C- TiO_2 -Fru) beträgt 1752 nm. Das bedeutet, dass die Sauerstoffdiffusion in die Probe erleichtert wird und infolge dessen der Ausbrand hoch ist. Ein Schließen der Poren durch die Selbstglasurbildung ist deutlich erschwert.

Zwischenfazit Aus den vorgestellten Ergebnissen geht hervor, dass ein Ersatz des üblichen Harzsystems durchaus möglich ist. Dabei konnten sowohl die physikalischen und mechanischen Eigenschaften, als auch die Selbstglasurbildung von der Harzbindung auf das neu entwickelte System übertragen werden.

Im weiteren Verlauf erfolgten dynamische Fingertests und Stahltest unter industrienahen Bedingungen. Auch hier zeigten die neu entwickelten Systeme eine hohe Thermoschockbeständigkeit und nur geringe Korrosionserscheinungen. Die Entwicklungsschritte und die erzielten Ergebnisse sind in der Patentschrift mit der Anmeldeungsnummer 16201213.2-1354 veröffentlicht worden.

6.4. Zusätzliche Untersuchungen mit weiteren Zuckern

Die Untersuchungen zum Ersatz einer üblichen Harzbindung durch Fructose als Granulierungsmittel/Flüssigbinder und CARBORES® P als Festbinder zeigten, dass die neu entwickelten Systeme durchaus Potential besitzen, die handelsüblichen Materialien zu ersetzen. Die Optimierung des Versatzes, des Rohstoffeinsatzes und die Herstellungsrouten sind zum derzeitigen Stand noch nicht abgeschlossen. Es war daher von Interesse, inwiefern andere Zuckerlösungen ebenfalls zum Erfolg führen können. Dazu folgt in diesem Abschnitt die Vorstellung der Ergebnisse, welche mit dem Einsatz von Invertzucker (Bez.: Invert) und Zuckerrübensirup (Bez.: ZuRü) erreicht worden sind.

Tab. 6.13 fasst vergleichend die Werte der physikalischen Eigenschaften der Alternativzucker zusammen. Ergänzend dazu sind die Werte für das harzgebundene System und einer favorisierten Rezeptur mit Fructose und TiO_2 als Referenz angegeben, um den Vergleich zu vereinfachen.

Tab. 6.13.: Physikalische Eigenschaften der Materialien mit Alternativzucker (Ref: Referenz).

Rezeptur	OP [%]	ρ_{Roh} [g/cm ³]	d_{50} [nm]
4C- TiO_2 -Invert	18,9±0,2	2,47±0,01	1191
4C- TiO_2 -ZuRü	19,9±0,2	2,43±0,02	1345
Ref 1 (4C- TiO_2 -Fru)	18,3±0,1	2,51±0,01	1752
Ref 2 (Harz)	18,4±0,1	2,50±0,00	248

Es geht deutlich hervor, dass die offene Porosität der Materialien mit Alternativzucker etwas höher ist, als bei den Referenzproben mit Harz bzw. Fructose. Zur Herstellung der Mischungen mit Alternativzucker war ein hoher Anteil an Granulierungsmittel notwendig, um die trockenen Komponenten zu befeuchten und zu granulieren, was in der Folge zu einer höheren Porosität führt.

In Abb. 6.14 sind die Porengrößenverteilungen der Rezepturen mit Alternativzuckern den Referenzmaterialien gegenübergestellt. Mit den Alternativzuckern wurde eine Porengrößenverteilung

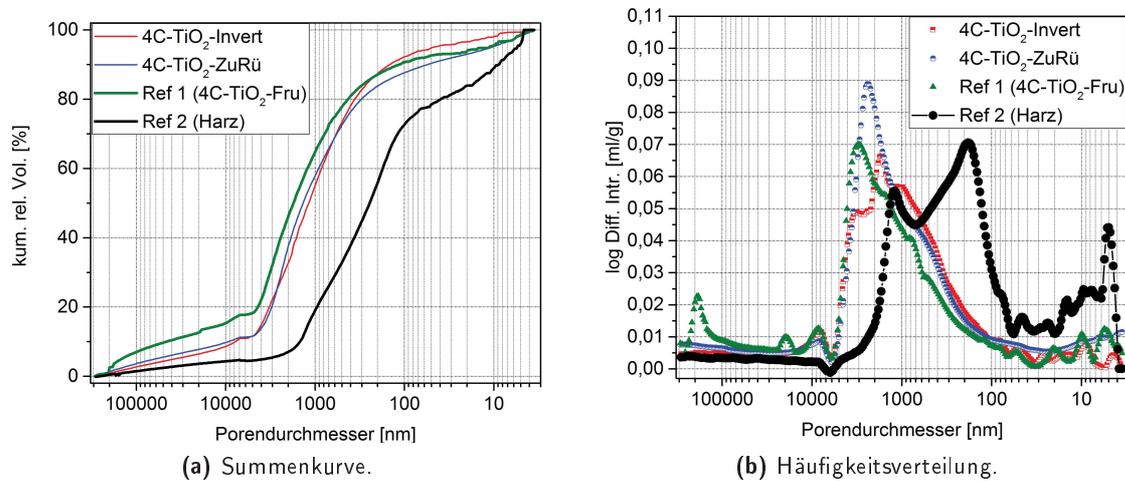


Abb. 6.14.: Porengrößenverteilung der Alternativzucker im Vergleich zu fructose-/harzhaltiger Probe.

erreicht, wie dies bei den fructosehaltige Materialien in Kapitel 6.3.1 beschrieben wurde. Die fructosehaltige Referenzprobe ist kaum von den Alternativzuckern zu unterscheiden. Alle zuckerhaltigen Proben weisen allerdings eine deutliche Verschiebung zu größeren Porendurchmessern gegenüber der harzgebundenen Referenzprobe auf. Der Anteil an kleinen Poren bis zu 100 nm ist bei dem harzgebundenen System mit ca. 30 % deutlich höher. Bei den zuckerhaltigen Systemen enthalten lediglich ca. 10 % der Poren Durchmesser bis 100 nm. Der Hauptanteil wird bei den zuckerhaltigen Proben von Poren mit Durchmessern zwischen 400 und 3000 nm eingenommen, wohingegen ca. 65 % des Porenraumes der harzgebundenen Probe aus Poren mit einer Größe von 100 bis 2000 nm bestehen. Die harzgebundene Probe weist mit ca. 5 % einen deutlich geringeren Anteil an großen Poren (>3000 nm) auf, als die zuckerhaltigen Systeme.

Nach der Ermittlung der physikalischen Eigenschaften erfolgte die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und des Selbstglasurverhaltens. In Tab. 6.14 sind die Werte der Festigkeit und des Masseverlustes nach dem Selbstglasurbrand dargestellt.

Tab. 6.14.: Kaltbiegefestigkeit und Masseverlust während des oxidativen Selbstglasurbrand von Materialien mit Alternativzucker.

Material	KBF [MPa]	Δm [%]
4C-TiO ₂ -Invert	11,6±1,2	4,20±0,81
4C-TiO ₂ -ZuRü	12,9±1,1	7,65±1,72
Ref 1 (4C-TiO ₂ -Fru)	10,2±1,5	3,39±0,40
Ref 2 (Harz)	8,4±1,4	1,76±0,06

Mit den Alternativzuckern als Granulierungsmittel konnten Materialien hergestellt werden, die sogar eine leicht höhere Festigkeit aufwiesen, als die Referenzproben. Mit 12,9 MPa erreichten die Proben mit Zuckerrübensirup die höchste Festigkeit, trotz der höchsten offenen Porosität. Die Festigkeitswerte spiegeln die Porengrößenverteilung wieder, die im Falle der Alternativzucker leicht zu geringeren Porengrößen verschoben ist.

Die Masseverluste während des oxidativen Brandes geben die Qualität der Selbstglasurbildung wieder. Die Proben mit Invertzucker und Zuckerrübensirup zeigen deutlich höhere Ausbrände, als die beiden Referenzproben. Dies hängt zum Einen mit der etwas höheren OP der alternativen

Zuckersysteme zusammen. Zum Anderen ist der Anteil an großen Poren recht hoch, so dass kein vollständiger Verschluss der Oberfläche gegeben ist und Sauerstoff leicht eindringen kann.

Trotz der teilweisen höheren Festigkeitswerte gegenüber den Referenzmaterialien, bringt die Verwendung der Alternativzucker, vor allem des Zuckerrübensirups, drei Einschränkungen mit sich, welche die industrielle Verwendung möglicherweise limitieren.

1. Der verwendete Zuckerrübensirup weist ein relativ hohen Aschegehalt von ca. 1,5 % auf. Dies kann zur Verringerung der Feuerfestigkeit führen.
2. Nach der Herstellung der Granalien konnte beobachtet werden, dass trotz eines hohen Flüssigbinderanteils die Masse zur Verstaubung neigt und vor allem der Grafit teilweise ungebunden vorlag. Für den industriellen Einsatz würde dies eine Herausforderung bei dem Herstellungsprozess bedeuten, da derartige Massen zur Entmischung beim Befüllen der Pressform neigen.
3. Das Selbstglasurverhalten ist etwas schlechter, als bei dem üblichen harz- bzw. fructosehaltigen Systemes, so dass die Hemmung der Entkohlung bei dem Einsatz in der Industrie womöglich nicht vollständig gewährleistet ist.

6.5. Zusammenfassung

Im Fokus dieses Kapitels stand der Ersatz der üblichen Harzbindung durch ein alternatives, umweltfreundliches Bindemittelsystem. Nach der Erprobung verschiedener Flüssigbinder wurde neben einem modifiziertem Steinkohlenteerpech Fructosesirup als neue, umweltfreundliche Binderkomponente festgelegt, mit dem eine Granulation möglich ist. Auf der Grundlage weiterer Voruntersuchungen, in denen der Materialeinsatz und der Herstellungsprozess angepasst wurde, erfolgte dann im nächsten Schritt die Eigenschaftsbeurteilung der Bauteile mit dem neu entwickelten Bindersystem. Trotz einer deutlichen Abweichung der physikalischen Eigenschaften, erwiesen sich die mechanischen Eigenschaften und das Selbstglasurverhalten als durchaus konkurrenzfähig.

Aus dynamischen Fingertests und Tauchversuchen unter industrienahen Bedingungen konnte entnommen werden, dass die neu entwickelten Systeme eine hohe Thermoschock- und Korrosions-/Erosionsbeständigkeit aufwiesen.

Im letzten Teil des Kapitels erfolgte die Erprobung von zwei weiteren Flüssigbindern zur Granulation. Diese Systeme zeigten hervorragende mechanische Eigenschaften. Allerdings wird deren Einsatz insbesondere durch ein verschlechtertes Selbstglasurverhalten und die Verstaubungsproblematik beschränkt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist grob in drei Hauptteile gegliedert. Die ersten beiden Teile beschäftigten sich zunächst mit Materialien, welche eine Harzbindung aufwiesen, wie es bisher Stand der Technik ist.

Auf Grundlage der Arbeiten von Roungos [Roun17] [Roun11] [Roun09b] u. a. erfolgte die Übertragung der uniaxialen auf die kalt-isostatische Presstechnologie durch Anpassung des Grafit- und Harzgehaltes. Die Bewertung der Materialeigenschaften umfasste die physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Durch die Anpassung des Grafit- und Bindergehaltes wurden hochverdichtete Bauteile hergestellt, was sich in geringen offenen Porositäten von $<20\%$ und hohen Rohdichten äußerte. Durch Erhöhung des Grafitgehaltes konnte keine Verbesserung der Eigenschaften erzielt werden, so dass der Einsatz von 20 Ma.% Grafit für alle Folgeversuche der Arbeit festgelegt werden konnte. Die Festigkeiten der kalt-isostatisch gepressten Erzeugnisse lagen aufgrund der notwendigen Nachbearbeitung etwas unter denen der uniaxial gepressten Proben.

Interessant war neben den physikalischen und mechanischen Eigenschaften, inwiefern das bekannte selbstglasierende Verhalten auf kalt-isostatische Bauteile übertragbar ist. Die Bildung der Selbstglasur erfolgte durch einen nachträglichen oxidativen Brand der bereits verkokten Proben. Als quantitativer Ausdruck für die Qualität der Selbstglasur wurde der Ausbrand während des nachträglichen oxidativen Ausbrandes gewählt. Bei den isostatisch gepressten Probekörpern ergaben sich je nach Zusammensetzung mit 1,56–4,27% deutlich geringere Ausbrände, als bei den uniaxial gepressten Proben. Aufgrund des hohen Verdichtungsgrades und einer homogenen Dichteverteilung erfolgt die Selbstglasurbildung bei den kalt-isostatisch gepressten Proben gleichmäßig über Probenoberfläche. Die Nachbearbeitung der Oberfläche von kalt-isostatisch gepressten Produkten ist als Voraussetzung für eine homogene Selbstglasurbildung zu sehen, da während der Bearbeitung die Außenporosität verändert wird. Dies fördert aufgrund der veränderten Kapillarität die Bildung der Selbstglasur in Oberflächennähe. Die erfolgreiche Übertragung bedeutet sowohl eine Verkürzung des Herstellungsprozesses, als auch die Senkung von Energie- und Materialkosten, da kein Auftragen einer externen Glasur, sowie der anschließende Glasurbrand notwendig wird.

Auf der Basis der Erkenntnisse aus der Literatur z. B. [Roun17] und der vorangegangenen Übertragung der uniaxialen auf die kalt-isostatische Presstechnologie erfolgte im weiteren Verlauf der Arbeit die weitere Charakterisierung der kalt-isostatisch erzeugten Produkte.

In Hinblick auf einen möglichen industriellen Einsatz standen die physikalischen und (thermo)-mechanischen Eigenschaften in Vordergrund. Die Eigenschaften werden u. a. von der Verkokungstemperatur bestimmt, welche auf 1400 °C festgelegt werden konnte. Das Thermoschockverhalten spielte eine zunehmende Rolle, da dies Voraussetzung für einen längeren Einsatz von Monoblockstopfen während des Gießprozesses ist. Die hergestellten Bauteile zeigten ein gutes Thermoschockverhalten, was mit geringem Festigkeitsverlust einhergeht und somit das Risiko eines Bauteilversagens während des Einsatzes minimal ist. Erklärungsgrundlage für dieses Verhalten ist die Bildung von in situ gebildeten SiC -Whisker, welche das Gefüge verstärken.

Ein großes Interesse galt zudem der Generierung einer homogenen und dichten Selbstglasur, welche das externe Glasieren ersetzen und das Bauteil trotzdem während des Einsatzes vor Oxidation schützen soll. Aufbauend auf den Arbeiten von Roungos konnten weiterführende Erkenntnisse über das Verhalten während des oxidativen Brandes und der bereits selbstglasierten Proben gewonnen werden. Durch thermogravimetrische Untersuchungen einer bereits verkokten Probe konnte erstmalig der Beginn der Selbstglasurbildung bei $1000\text{--}1100\text{ °C}$ während der Aufheizphase des

oxidativen Brandes quantifiziert werden, da hier eine Verlangsamung des Ausbrandes beobachtet wurde. Das physikalische und mechanische Verhalten bereits selbstglasierter Proben zeigten zudem minimale Veränderungen gegenüber den verkokten Produkten, so dass ein Bauteilversagen von selbstglasierten Stopfen während des Gießprozesses ausgeschlossen werden kann. Für weiterführende Untersuchungen wäre interessant, wie sich die Selbstglasur auf die Heißbiegefestigkeit auswirkt.

Eine überaus wichtige Voraussetzung für eine lange Lebensdauer während des Gießprozesses ist eine hohe Oxidationsbeständigkeit der selbstglasierten Bauteile. An dieser Stelle seien daher Ergebnisse des Langzeitoxidationstestes über 24 Stunden hervorzuheben. Über diesen Zeitraum wurde lediglich ein Ausbrand von 3,77 % ermittelt, so dass die Funktionalität der Selbstglasur über einen Gießprozess gewährleistet ist.

Ein weiteres Hauptziel der Arbeit bestand in der effektiven Verdichtung, so dass großvolumige Bauteile mit hohem Verdichtungsgrad, geringen Gefügefehlern und angepasster Porosität bzw. Porengrößenverteilung generiert werden können. Als zielführend galt eine Anpassung des Pressprogrammes, welches im Speziellen durch das Einrichten eines pulsierendes/zyklischen Druckaufbaues mit unterschiedlicher Zyklenzahl und Amplitude erfolgte, sowie einem Pulsieren am Maximaldruck. Anhand von Modellhalbzeugen und -bauteilen wurde die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften zur Beurteilung des Verdichtungsverhaltens herangezogen. Daraus ging hervor, dass sich die Wahl des Pressprogrammes überwiegend auf die grünen bzw. gehärteten Bauteile auswirkt. Die geringsten offenen Porositäten von ca. 9,4 %/ca. 8 % wurden anhand grüner/gehärteter Proben durch Verpressen mit einem pulsierenden Druckaufbau erreicht. Dies ist insofern interessant, da Funktionalbauteile häufig im gehärteten Zustand ausgeliefert werden, so dass der Transport eine hohe Bauteilfestigkeit voraussetzt.

Im weiteren Verlauf war von Interesse, ob sich durch die Verwendung von verschiedenen Pressprogrammen eine Optimierung der Verteilung von Gefügefehlern ergibt. Dazu erfolgte die Bestimmung des Weibull-Moduls anhand unterschiedlich gepresster Bauteile. Insbesondere die Zyklenzahl und die Amplitude spielten eine Rolle bei der Bewertung der Homogenität und Reproduzierbarkeit. Hervorragende Ergebnisse wurden durch einen pulsierenden Druckaufbau mit geringer Zyklenzahl und hoher Amplitude erreicht, da mit Hilfe dieses Pressprogrammes Materialien mit einer Festigkeit von 10,5 MPa und einem Weibull-Modul von $m = 19,9$ hergestellt wurden. Hohe Festigkeitswerte wurden überdies mit der Erhöhung des Maximaldruckes auf 200 MPa erzielt. Die Ermittlung des Weibull-Moduls ergab allerdings mit $m = 12,3$ den geringsten Wert, so dass die Erhöhung des Enddruckes nicht zielführend ist. In weiterführenden Untersuchungen sollte eine Anpassung des Kornbandes erfolgen, da sich daraus eine Optimierung der Verteilung von Gefügefehlern versprochen wird. Daraus würden sich höhere Festigkeiten ergeben, welche mit geringen Porositäten einhergehen.

Aufbauend auf den bereits gewonnenen Erkenntnissen und auf Grundlage weiterführender Untersuchungen des Benetzungsverhaltens durch flüssigen Stahl, konnte der Weg zu dynamischen Fingertests und anschließenden Tauchversuchen unter industrienahen Bedingungen geebnet werden. Beide Versuche ergaben eine hervorragende Thermoschock- und Korrosionsbeständigkeit. Es wurde überdies keine Rissbildung, kein Herauslösen von Feuerfestmaterial oder ein Eindringen von Stahl beobachtet, so dass die Voraussetzungen für das Einführen der harzgebundenen, selbstglasierenden Funktionalbauteile in den industriellen Einsatz gewährleistet sind. Vor der Einführung sollten die Materialien allerdings über eine längere Gießzeit und mehrere Gießzyklen getestet werden. Dazu ist die Herstellung der erwünschten Geometrie Voraussetzung, da dies aufgrund der festgelegten Pressform nicht möglich war. Des Weiteren sollte die Schlackebeständigkeit der Materialien Inhalt von Folgeversuchen sein.

Im dritten Teil der Arbeit konnte erstmalig ein harzfreies Bindersystem etabliert werden, welches eine Kombination aus einem modifizierten Steinkohlenteerpech (CARBORES[®] P) und Fructosesirup beinhaltete. Aus der Literatur, z. B. [Borz05], ist eine Kombination von CARBORES[®] P und

Phenolharz bekannt, welches als soft-bonding bezeichnet wird. Die Kombination führt zu einer Modifizierung der Bindungsart, da Steinkohlenteerpech im Gegensatz zu Harzbindern grafitähnliche Strukturen ausbildet. Die (thermo)–mechanischen und physikalischen Eigenschaften dieser Materialien sind vergleichbar mit harzgebundenen Materialien, wie sie u. a. aus Rongos [Roun17] bekannt sind. Sie bieten jedoch den Vorteil geringer Rohstoff– und Energiekosten aufgrund der partiellen Substitution.

Erste Untersuchungen ergaben, dass Fructose unter Zusatz des bekannten Hexamethylentetramin eine Kohlenstoffausbringung von bis 25 % garantiert. Aus weiteren Untersuchungen zum Rohstoffeinsatz und des Herstellungsprozesses ergab sich der Vorteil eines verringerten Härtereinsatz von 5 Ma.%, sowie eine Verkürzung des Temperaturbehandlungsschrittes, ohne die Eigenschaften des verkokten Produktes nachteilig zu beeinflussen. Somit können sowohl die Rohstoff–, als auch Energiekosten gesenkt werden, was den Einsatz der neu entwickelten Bauteile aus ökonomischer und ökologischer Sicht attraktiv macht.

Die Eigenschaften der harzfreien Materialien standen fortwährend im Vergleich zu den harzhaltigen Materialien, welche vor allem in Rongos [Roun17] vorgestellt wurden, sowie den in dieser Arbeit bereits präsentierten Ergebnisse. Im Fokus stand dabei neben den physikalischen und mechanischen Eigenschaften die Fähigkeit zur Ausbildung einer Selbstglasur. Ziel war es, eine vergleichbare Funktionalität der Selbstglasur zu erreichen, wie es aus den harzhaltigen Systemen bekannt ist.

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften limitieren im Allgemeinen den industriellen Einsatz. Die Versuche ergaben, dass vor allem die mechanischen Eigenschaften der neu entwickelten Bauteile durchaus mit denen der harzgebundenen Materialien konkurrieren können. Die Festigkeiten der Materialien waren mit ca. 10 MPa obendrein teilweise höher, als dies bei den harzgebundenen Proben ermittelt wurde. Interessanterweise wurden die hervorragenden Eigenschaften trotz leicht erhöhter offener Porosität und abweichender Porengrößenverteilung erreicht. Die Übertragbarkeit des selbstglasierenden Verhaltens spielte zudem eine entscheidende Rolle. Aufgrund der teilweise leicht höheren offenen Porosität (ca. 20 %) bei den neu entwickelten Systemen gegenüber den Harzsystemen (18,3 %) wurde mit 1,86–3,39 % ein leicht höherer Ausbrand während des oxidativen Brandes erreicht, als bei dem harzgebundenen System (1,76 %). In diesen Werten schlug sich nicht nur die breitere Porengrößenverteilung bei den fructosehaltigen Systemen nieder, sondern auch die Verschiebung zu deutlich größeren Poren. Die Ausbrände der fructosehaltigen Systeme lagen in einem tolerierbaren Bereich, auch wenn ein kompletter Verschluss der Oberfläche vermutlich nicht erreicht werden kann. Die Charakterisierung der Materialeigenschaften sind gegenwärtig nicht abgeschlossen und sollten daher Gegenstand weiterführender Projekte sein. Interessant wäre die Ermittlung der thermomechanischen Eigenschaften wie Heißbiegefestigkeit, sowie der Temperaturwechselbeständigkeit.

Nachfolgende dynamische Fingertests und ein erster Versuch unter industrienahen Bedingungen ergaben eine gute Thermoschock–, sowie Korrosionsbeständigkeit der harzfreien Materialien. Die Untersuchungen sollen als Pilotversuch verstanden werden und sind daher noch lange nicht erschöpft. Inwiefern Reaktionen mit Schlacke stattfinden, sollte Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein. Darüber hinaus ist interessant, wie die Funktionalität der Bauteile über eine längere Gießzeit und/oder mehrere Gießzyklen in Industrierversuchen bewertet werden kann.

Ziel der Arbeit war es, einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung von feuerfesten Materialien für die Stahlindustrie zu leisten. Es wurden mit der Arbeit einerseits weiterführende Erkenntnisse zu bekannten harzgebundenen Systemen gewonnen. Andererseits sind Grundlagen für die Einführung eines alternativen, umweltfreundlichen Bindersystemes zur Herstellung kalt–isostatisch gepresster Funktionalbauteile gelegt worden. Die Entwicklung feuerfester Materialien ist allerdings noch lange nicht erschöpft und wird aufgrund der steigenden Qualitätsansprüche und sicherheitstechnischen Aspekten bei der Stahlherstellung in Zukunft immer Gegenstand der Forschung sein.

Literaturverzeichnis

- [ABBJ⁺04] C. Aneziris, W. Boenigk, D. Borzov, C. Jacob, D. Stiegert, J. ans Schnitzler und J. Ulbricht. Herstellung von umweltfreundlichen kohlenstoffgebundenen Feuerfesterzeugnissen im Kaltmischverfahren, 2004.
- [Adam94] T. Adams. Bindercomposition, 1994. WO 94/10102.
- [AdMS94] M. J. Adams, M. A. Mullier und J. P. K. Seville. Agglomerate strength measurement using a uniaxial confined compression test. *Powder Technology* 78(1), 1994, S. 5–13.
- [AGhr] B. AG (Hrsg.). *Bakelite-Phenolharze: Leitfaden, Produktauswahl, Anwendung*. ohne Erscheinungsjahr.
- [AKSS⁺07] C. G. Aneziris, U. Klippel, W. Schärfl, V. Stein und Y. Li. Functional refractory material design for advanced thermal shock performance due to titania additions. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4(6), 2007, S. 481–489.
- [Andr30] A. H. M. Andreasen. Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten). *Kolloid-Zeitschrift* 50(3), 1930, S. 217–228.
- [Anez11] V. Aneziris, C. G.; Roungos. Pressed carbonaceous or carbon-bonded fireproof aluminium oxide products, and method for producing same, 2011. WO 2011/020832 A1.
- [Atki01] P. W. Atkins (Hrsg.). *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Wiley VCH. 3. Auflage, 2001.
- [BaBe] C. W. Bale und E. Belisle. Fact-Web of interactive programms.
- [Bach91] U. Bach. *Untersuchung zur Bindung von kohlenstoffhaltigen Feuerfestmaterialien*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 1991.
- [BaMü73] A. Bachmann und K. Müller. *Phenoplaste*, Band 1. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 1973.
- [BDRS⁺97] P. M. Benson, D. L. DeBastiani, Q. K. Robinson, D. Stephenson, P. Dumas und E. Hanse. Method and compositions for making refractory shapes having dense, carbon free surfaces and shapes made therefrom, 1997. US 5 681 499.
- [BeGS08] H.-D. Belitz, W. Grosch und P. Schieberle (Hrsg.). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer-Verlag. 6. Auflage, 2008.
- [Bier16] C. Biermann. *Entwicklung eines neuen umweltfreundlichen Bindemittel-Systems für die Feuerfestindustrie auf pharmazeutischer und lebensmittelchemischer Basis*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2016.
- [BiKr15] H. Biermann und L. Krüger (Hrsg.). *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Wiley-VCH. 2015.

- [BJSS04] W. Boenigk, C. Jacob, J. Stiegert und D. Schnitzler. MgO-C bricks produced in a cold-mixing process using an graphitic binder system. *Stahl und Eisen*, 2004.
- [Blum94] H. Blumenauer (Hrsg.). *Werkstoffprüfung*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 6. Auflage, 1994.
- [BoBS92] W. Boenigk, H.-D. Behrens und H. Spengler. Steinkohlenteerpech, seine Herstellung und Verwendung, 1992.
- [Borz05] D. Borzov. Einsatz von neuartigen umweltfreundlichen Bindemitteln für kohlenstoffhaltige Feuerfesterzeugnisse. Technischer Bericht, AiF gefördertes Forschungsvorhaben, 2005.
- [Buch99] F. J. Buchanan. Glaze for refractory material, 1999. US 5 856 015.
- [BuNG01] G. Buchebner, R. Neuböck und S. Grassegger. Carbon-bonding- a new milestone on low emission magnesia-carbon bricks. In *Unitecr*, 2001.
- [BuTi16] J. Bu und Z. Tian. Relationship between pore structure and compressive strength of concrete: Experiments and statistical modeling. *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences* 41(3), 2016, S. 337–344.
- [BVAR⁺15] A. Baaske, M. Verhoeven, C. G. Aneziris, V. Roungos, A. Mertke und S. Ludwig. Carbon-containing or carbon-bonded refractory products with hybrid glazing system, and method for production same, 2015. WO 2015/ 044378 A1.
- [ChAL98] C. Chan, B. B. Argent und W. E. Lee. Influence of additives on slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C refractory bond phases under reducing atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society* 81(12), 1998, S. 3177–3188. Cited By (since 1996): 26.
- [CLESNV12] K. S. Campos, G. F. B. Lenz E Silva, E. H. M. Nunes und W. L. Vasconcelos. The influence of B₄C and MgB₂ additions on the behavior of MgO-C bricks. *Ceramics International* 38(7), 2012, S. 5661–5667.
- [DAES⁺14] S. Dudczig, C. G. Aneziris, M. Emmel, G. Schmidt, J. Hubalkova und H. Berek. Characterization of carbon-bonded alumina filters with active or reactive coatings in a steel casting simulator. *Ceramics International* 40(PB), 2014, S. 16727–16742.
- [DBKWR07] B. Dill, F. Böckler, A. Kirschning und B. Wagner-Roth. Toluol. In *Römpp Lexikon der Chemie*. Georg Thieme Verlag, 2007. Online Lexika.
- [DeBr01] C. Desvignes und G. Brandy. Carbon-containing refractory article having a protective coating, 2001. WO 01/27048 A1.
- [Dekk02] R. Dekkers. *Non-mettalic inclusions in liquid steel ladles*. Dissertation, Katholieke Universiteit Leuven, Belgien, 2002.
- [Denn02] P. J. Denny. Compaction equations: A comparison of the Heckel and Kawakita equations. *Powder Technology* 127(2), 2002, S. 162–172.
- [EmAn12] M. Emmel und C. G. Aneziris. Development of novel carbon bonded filter compositions for steel melt filtration. *Ceramics International* 38(6), 2012, S. 5165–5173.
- [FaLS11] H. Fan, Y. Li und S. Sang. Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃-C refractories with silicon additive using different carbon sources. *Materials Science and Engineering A* 528(7-8), 2011, S. 3177–3185.

- [FiAr83] H. F. Fischmeister und E. Arzt. Densification of powders by particle deformation. *Powder Metallurgy* 26(2), 1983, S. 82–88.
- [FMBB93] A. Fanelli, G. Marsh, J. Burlew und C. Ballard. Aqueous process for injection molmold ceramic powders at high solids loading, 1993. WO 93/04011.
- [FuKB92] A. Fuchs, H.-J. Knappe und D. Bettgens. Kaltbrikettierte Kohle, 1992. DE 42 12 452 C2.
- [GeHW89] W. Geis, M. Hölzgen und W. Weiland. Verfahren zur Herstellung poröser keramischer Erzeugnisse, 1989. De 39 16 586 C1.
- [GeWA12] N. Gerlach, C. Wenzel und C. Aneziris. Verwendung eines Gemisches aus Konjakmehl und Welan Gum als Binder für die keramische und pulvermetallurgische Formgebung, 2012. DE 10 2012 017 822 B3.
- [GGOA08] A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen und S. Aydin. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks. *Ceramics International* 34(2), 2008, S. 323–330. Cited By (since 1996): 9.
- [Gilb96] R. Gilbert. Isolierbeschichtung für feuerfeste Körper, Beschichtungsverfahren und verwandte Artikel, 1996. DE 38 54 366 T2.
- [Hamp11] M. Hampel. *Beitrag zur Eigenschaftsbewertung von feuerfesten Magnesiakohlenstoff-erzeugnissen*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2011.
- [HCAM00] R. J. Henderson, H. W. Chandler, A. R. Akisanya und B. Moriarty. Bag design in isostatic pressing. *Materials and Design* 21(4), 2000, S. 259–262.
- [Heck61] R. W. Heckel. Density-pressure relationships in powder compaction. *Transactions of metallurgical society of aime* Band 221, 1961, S. 671–675.
- [HeEA85] A. S. Helle, K. E. Easterling und M. F. Ashby. Hot-isostatic pressing diagrams: New developments. *Acta Metallurgica* 33(12), 1985, S. 2163–2174.
- [HeKl68] K. Heyns und M. Klier. Bräunungsreaktionen und fragmentierungen von kohlenhydraten. Teil IV. Vergleich der flüchtigen abbauprodukte bei der pyrolyse von mono-, oligo- und polysacchariden. *Carbohydrate research* 6(4), 1968, S. 436–448.
- [HHNJ⁺83] E. Hartung, K. Heide, R. Naumann, K. H. Jost und W. Hilmer. Untersuchung zur thermischen Zersetzung von Boraten: I. Untersuchung an Borax. *Journal of Thermal Analysis* Band 26, 1983.
- [HoSa04] L. Hong und V. Sahajwella. Investigation of in-situ chemical reactions of Al₂O₃-SiC-SiO₂-C refractory and its interactions with slag. *ISIJ International* 44(5), 2004, S. 785–789.
- [HoWi07] A. F. Holleman und N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter. 102. Auflage, 2007.
- [HuAB07] J. Hubalkova, C. G. Aneziris und R. Barabas. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO₂- and Al-additions. *Journal of the European Ceramic Society* 27(1), 2007, S. 73–78.
- [HüKS89] D. Hülsenberg, H.-G. Krüger und W. Steiner. *Keramikformgebung*. Springer-Verlag, 1989.

- [Hütt71] K. J. Hüttinger. Bildung graphitischer Kohlenstoffe durch Flüssigphasenpyrolyse. *Chemie, Ingenieur, Technik* 21(1), 1971, S. 1145–1188.
- [IcHa83] Y. Ichikawa und G. M. Halgas. Shaped ceramics, 1983. EP 0 094 731 A2.
- [Imra95] A.-K. Imran. Verfahren zur Herstellung von keramischen, metallischen oder keramo-metallischen Formkörper sowie Schichten, 1995. DE 195 05 912 C1.
- [IPWH⁺07] S. T. Iacono, M. W. Perpall, P. G. Wapner, W. P. Hoffman und D. W. Smith Jr. Carbonization and thermal expansion of glassy carbon derived from bis-ortho-dinylnarenes. *Carbon* 45(5), 2007, S. 931–935.
- [Jame77] P. J. James. Particle deformation during cold isostatic pressing of metal powders. *Powder Metallurgy* 20(4), 1977, S. 191–198.
- [JaMi97] M. J. Jackson und B. Mills. Thermal expansion of alumino-alkalisilicate and alumino-borosilicate glasses - Comparison of empirical models. *Journal of Materials Science Letters* 16(15), 1997, S. 1264–1266.
- [Jeff32] B. A. Jeffery. Method of an appartur for shaping articles, 1932. US 1.863.854.
- [JeKa71] G. M. Jenkins und K. Kawamura. Structure of glassy carbon. *Nature* 231(5299), 1971, S. 175–176.
- [JKLP⁺88] P. Jeschke, M. Kienow, A. Lühsen, O. Pohl, S. and Rave und W. Richter. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Verschleißteiles zum Vergießen flüssiger Schmelzen, 1988.
- [KaLü71] K. Kawakita und K. . Lüdde. Some considerations on powder compression equations. *Powder Technology* 4(2), 1971, S. 61–68.
- [KJRN06] M. N. Khezrabadi, J. Javadpour, H. R. Rezaie und R. Naghizadeh. The effect of additives on the properties and microstructures of Al₂O₃-C refractories. *Journal of Materials Science* 41(10), 2006, S. 3027–3032. Cited By (since 1996): 10.
- [KNYM94] S. Kimura, T. Nishimura, K. Yasuda und Y. Matsuo. Forming of carbon powders by cyclic-CIP and analysis oh their densification behavior. *Journal of ceramic society of Japan* 102(3), 1994, S. 279–282.
- [Koll09] W. Kollenberg (Hrsg.). *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*. Vul. 2. Auflage, 2009.
- [KoNi91] M. Koizumi und M. Nishihara (Hrsg.). *Isostatic pressing: Technology and Applications*. Elsevier Applied Science. 1991.
- [Kono48] K. Konopicky. Paralleität der Gesetzmäßigkeiten in Keramik und Pulvermetallurgie. *Radex Rundschau*, 1948, S. 141–148.
- [Krau86] I. P. T. S. W. Krause, E; Berger. *Technologie der Keramik - Mechanische Prozesse, Band 2*. Nr. 2. VEB Verlag für Bauwesen. 1986.
- [Kron57] M. L. Kronberg. Plastic deformation of single crystals of sapphire: Basal slip and twinning. *Acta Metallurgica* 5(9), 1957, S. 507–524.
- [LAYJ⁺05] Y. W. Li, C. G. Aneziris, X. X. Yi, S. L. Jin und N. Li. Formation of dumbbell-shaped β -SiC whiskers in Al₂O₃-ZrO₂ composite refractories. *InterCeram: International Ceramic Review*, 2005, S. 20–23.

- [LePi03] I. C. Lewis und T. A. Pirro. Sugar additive blend useful as a binder or impregnant for carbon products, 2003. US 2003/0066523 A1.
- [LLCX⁺08] J. Li, R. Luo, Y. Chen, Q. Xiang, C. Lin, P. Ding, N. An und J. Cheng. Oxidation behavior and kinetics of SiC/alumina-borosilicate coating for carbon-carbon composites. *Applied Surface Science* 255(5 PART 1), 2008, S. 1967–1974. Cited By :20.
- [LoMH85] V. L. K. Lou, T. E. Mitchell und A. H. Heuer. Review: Graphical displays of the thermodynamics of high-temperature gas-solid reactions and their application to oxidation of metals and evaporation of oxides. *Journal of the American Ceramic Society* 68(2), 1985, S. 49–58.
- [LuAn16] S. Ludwig und C. Aneziris. Harzfreie isostatisch gepresste Erzeugnisse mit CARBO-RES P. Technischer Bericht, Institut für Keramik-, Glas- und Baustofftechnik, TU Freiberg, Rütgers Basic Aromatics GmbH, 2016.
- [LüOt89] A. Lührsens und A. Ott. Eintauchausgüsse für Metallschmelzen, 1989. EP 0 354 304 A1.
- [Lupi86] T. Luping. A study of the quantitative relationship between strength and pore-size distribution of porous materials. *Cement and Concrete Research* 16(1), 1986, S. 87–96.
- [MaCR16] A. Massaro, M. P. Colombini und E. Ribechini. Fructose and inulin: Behaviour under analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Band 121, 2016, S. 205–212.
- [Madd13] H. P. Madden. Process of preparing billets of refractory materials, 1913. US 1.081.718.
- [MaGr82] H. Marsh und J. A. Griffiths. High resolution electron microscopy study of graphitization of graphitizable carbon. In *Abstracts International Conference on Carbon, Tohohashi Japan 81*, 1982, S. 81–83.
- [MAPM94] N. Michaeli, C. Aneziris, E. M. Pfaff und H. R. Maier. Cycling Pressure during cold Isostatic pressing. In *5th International Conference on Ceramic Processing Science and Technology*, 1994.
- [Matt90] W. E. Matthes (Hrsg.). *Keramische Glasuren-Grundlagen, Eigenschaften, Rezepte, Anwendung*. Augustus Verlag. 2. Auflage, 1990.
- [MAZP⁺95] N. Michaeli, C. Aneziris, M. Zins, E. Pfaff und R. H. Maier. *Process Improvement during CIP by superpositioning cycling pressure*, Band 1. Fourth Euro Ceramics. 1995.
- [Melz83] D. Melzer. *Beitrag zum isostatischen Pressen feinkörniger keramischer Massen*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 1983.
- [Mert13] A. Mertke. Untersuchung an intelligenten Glasursteinen für feuerfeste Funktionalbauteile auf Al₂O₃-C-Basis. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2013.
- [Mert16] A. Mertke. *Use of semiconductor and nano-additives to reduce the carbon content in alumina carbon-bonded refractory products*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2016.

- [MiSM95] Y. Miyata, N. and Ishida, T. Shiogai und Y. Matsuo. The Effect of characteristics of compressive deformation of ceramic granules on CIP compaction behavior and sinterability (part 1). *Journal of ceramic society of Japan* 103(1204), 1995, S. 1275–1281.
- [MMPJ⁺12] J. Magnant, L. Maillè, R. Pailler, I. J., A. Guette, F. Rebillat und E. Philippe. Carbon fiber/reaction-bonded carbide matrix for composite materials - Manufacture and characterization. *Journal of the European Ceramic Society* 32(16), 2012, S. 4497–4505.
- [MöBr93] H. J. Mögel und G. Brezesinski. *Grenzflächen und Kolloide: Physikalisch-chemische Grundlagen*. Spektrum Akademischer Verlag. 1993.
- [Mont13] D. C. Montgomery (Hrsg.). *Design and analysis of experiments*. Wiley. 8. Auflage, 2013.
- [Morr85] M. Morris, M. Fishler. Carbon-containing refractories with superior erosion and oxidation resistance, 1985. US 4 540 675.
- [Naka72] H. Nakamura, T. Ozeki. Method of manufacturing carboncarbon refractory products, 1972. US 3 682 686.
- [NJMK90] T. Nishimura, K. Jinbo, Y. Matsuo und S. Kimura. Forming of ceramic powders by cyclic-CIP. Effect of bias pressure. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* 98(7), 1990, S. 735–738.
- [Pier93] H. O. Pierson (Hrsg.). *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Noyes Publications. 1993.
- [Pila10] L. Pilato (Hrsg.). *Phenolic resin: A century of progress*. Springer-Verlag. 2010.
- [PJRK⁺86] E. Pohl, S. and Luhsen, P. Jeschke, O. Rave, M. Kienow und W. Richter. Refractory wear part for use in the pouring of molten metal, 1986. GB 2 166 432 A.
- [Poir15] J. Poirier. A review: Influence of refractories on steel quality. *Metallurgical Research and Technology* 112(4), 2015.
- [PoRi83] G. R. Ponder und G. N. Richards. Pyrolysis of inulin, glucose and fructose. *Carbohydrate research* 244(2), 1983, S. 341–359.
- [Post96] S. Postrach. Influence of antioxidants on the properties of graphite containing refractories. *Keramische Zeitschrift* 48(9), 1996, S. 784–791.
- [QPRP02] M. A. Quintela, C. A. Pessoa, J. A. Rodrigues und V. C. Pandolfelli. A novel methodology to evaluate the Oxidation resistance of carbon-containing Refractories. *Refractories Applications* 7(1), 2002, S. 16–19.
- [Raha07] M. Rahaman. *Ceramic Processing*. CRC Taylor & Francis. 2007.
- [RASG⁺08] V. Rongos, C. G. Aneziris, J. Schnelle, J. Gerhards, F. Stegner und K. Berroth. Investigation into the oxidation resistance of Al₂O₃-C refractories for monobloc stopper applications. *Refractories Manual*, 2008.
- [RASS⁺09] V. Rongos, C. G. Aneziris, W. Schärfl, J. Schnelle, J. Gerhards, F. Stegner und K. Berroth. Mechanical, physical and thermo-mechanical properties of Al₂O₃-C refractories under oxidizing atmosphere. 2009. Unitecr 2009, Brasilien.

- [RiJa15] E. Riedel und C. Janiak. *Anorganische Chemie*. De Gruyter. 9. Auflage, 2015.
- [RoLA15] V. Roungos, S. Ludwig und C. Aneziris. Selbstglasierende, kohlenstoffgebundene Funktionalbauteile für die Stahlmetallurgie und Gießerei mit Selbstheilungseigenschaften. Technischer Bericht, BMBF, 2015.
- [RoRo87] R. J. Roberts und R. C. Rowe. The compaction of pharmaceutical and other model materials - a pragmatic approach. *Chemical Engineering Science* 42(4), 1987, S. 903–911.
- [Roun09a] C. G. Roungos, V.; Aneziris. Gepresste, kohlenstoffhaltige bzw. kohlenstoffgebundene Feuerfesterzeugnisse auf Aluminiumoxidbasis und Verfahren zu ihrer Herstellung, 2009. DE 10 2009 037 540 A1.
- [Roun09b] C. G. Roungos, V.; Aneziris. Investigations on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories with self-glazing effect. *Refractories Worldforum* 1(2), 2009.
- [Roun11] C. G. Roungos, V.; Aneziris. Prospect of developing self glazing $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories for monobloc stoppers applications. *Refractories Worldforum* 3(1), 2011.
- [Roun17] V. Roungos. *Development of a self-glazing carbon bonded alumina refractory and its potential as monobloc stopper for steel casting applications*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2017.
- [Rout96] G. Routschka (Hrsg.). *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*. Vulkan-Verlag Essen. 1.. Auflage, 1996.
- [Roux07] T. Rouxel. Elastic properties and short-to medium-range order in glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 90(10), 2007, S. 3019–3039.
- [SaSc07] H. Salmang und H. Scholze. *Keramik*, Band 7. Springer-Verlag. 2007.
- [Scha99] H. A. Schaeffer. *Allgemeine Technologie des Glases-Grundlagen des Schmelzen und der Formgebung*. Institut für Werkstoffwissenschaften-Lehrstuhl Glas und Keramik, Erlangen. 4. Auflage, 1999.
- [Sche86] E. Scheffler (Hrsg.). *Einführung in die Praxis der statistischen Versuchsplanung*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 2. Auflage, 1986.
- [Schu53] P. Schuepp. Self-glazing ceramic compositions, 1953. US 2 662 826.
- [Schu90] W. Schulle. *Feuerfeste Werkstoffe-Feuerfestkeramik-Eigenschaften, Prüftechnische Beurteilung, Werkstofftypen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. 1.. Auflage, 1990.
- [Schw00] A. Schweichheimer. *Glasuren zum Oxidationschutz von kohlenstoffhaltigen feuerfesten Bauteilen für den Stahlstrangguß*. Dissertation, TU Clausthal, Fak. Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, 2000.
- [Seif69] H. Seifert. Verfahren zur Herstellung einer Selbstglasur, 1969. DD 48175.
- [SGQW97] S. Schwartz, W. Geis, P. Quirnbach und W. Weiand. Verwendung eines Zuckers, 1997. DE 197 18 672 C1.
- [Shap44] I. Shapiro. *Titel nicht bekannt*. Dissertation, University of Minnesota, 1944.

- [SNMH⁺07] S. K. Sadrnezhad, Z. A. Nemati, S. Mahshid, S. Hosseini und B. Hashemi. Effect of Al antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory. *Journal of the American Ceramic Society* 90(2), 2007, S. 509–515.
- [TaPo94] C. Taffin und J. Poirier. The behaviour of metal additives in MgO-C and Al₂O₃-C Refractories. *InterCeram* 43(5), 1994, S. 354–460.
- [TuSP05] R. B. Tuttle, J. D. Smith und K. D. Peaslee. Interaction of alumina inclusions in steel with calcium-containing materials. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 36(6), 2005, S. 885–892.
- [WaYa01] T. Wang und A. Yamaguchi. Oxidation protection of MgO-C refractories by means of Al₈B₄C₇. *Journal of the American Ceramic Society* 84(3), 2001, S. 577–582. Cited By (since 1996): 12.
- [WeAD13] J. Werner, C. G. Aneziris und S. Dudczig. Young's modulus of elasticity of carbon-bonded alumina materials up to 1450°C. *Journal of the American Ceramic Society* 96(9), 2013, S. 2958–2965.
- [Weck90] H. Weckwerth. Verfahren zum Stückigmachen von kohlenstoffhaltigem Feinmaterial, 1990. DE 40 23 115 C2.
- [Wenz36] R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry* 28(8), 1936, S. 988–994.
- [WiRu93] H. M. Winkelbauer und E. T. Rushe. Coating mix to prevent oxidation of carbon substrates, 1993. US 5 188 989.
- [WRCY⁺97] J. Wendorff, M. Roeger, N. Claussen, K. Yasuda, T. Kobayashi und Y. Matsuo. Cyclic CIP of reaction bonded aluminum oxide (RBAO). *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan* 105(6), 1997, S. 509–512.
- [Yama99] A. Yamaguchi. *New Refractories from ceramic composite concept*, Band 161-163 der *Key Engineering Materials*. 1999.
- [Yama03] A. Yamaguchi. *Features and future development of the carbon-containing refractory*, Band 247 der *Key Engineering Materials*. 2003.
- [Yama07] A. Yamaguchi. Self-repairing function in the carbon-containing refractory. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4(6), 2007, S. 490–495. Cited By (since 1996): 2.
- [ZDFA15] T. Zienert, S. Dudczig, O. Fabrichnaya und C. G. Aneziris. Interface reactions between liquid iron and alumina-carbon refractory filter materials. *Ceramics International* 41(2), 2015, S. 2089–2098.
- [ZhLe01] S. Zhang und W. E. Lee. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories. *Journal of the European Ceramic Society* 21(13), 2001, S. 2393–2405. Cited By (since 1996): 21.
- [ZhML01] S. Zhang, N. J. Marriott und W. E. Lee. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. *Journal of the European Ceramic Society* 21(8), 2001, S. 1037–1047.
- [ZhYa95] S. Zhang und A. Yamaguchi. Effect of Al₄SiC₄ addition to carbon-containing refractories. *The Ceramic Society of Japan* 103(3), 1995, S. 235–239.

- [ZZLZ13] B. Zhu, Y. Zhu, X. Li und F. Zhao. Effect of ceramic bonding phases on the thermo-mechanical properties of Al₂O₃-C refractories. *Ceramics International* 39(6), 2013, S. 6069–6076.

A. Materialeigenschaften nach dem Stand der Technik

Tab. A.1.: Materialeigenschaften von kohlenstoffhaltigen Materialien nach dem Stand der Technik

Quelle	Material/ Bauteile	ρ_{Roh} [g/cm ³]	OP [%]	KBF [MPa]	HBf [MPa]	KDF [MPa]
Nach [Schu90]	Schattenrohre (Al ₂ O ₃ -C)	2,27	15,9	9		
	Tauchausgüsse (Al ₂ O ₃ -C)	2,35	15	6		
	Schieberplatten (Al ₂ O ₃ -haltig)	2,9	12	15		
Nach [Rout96]	Al ₂ O ₃ -C	2,4	17,5	5		
	MgO-C	2,4	16	8		
	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SiC-C	2,7-2,8	4-10			55-80
Refractories Handbook 1998	Eintauchausguss	2,3-2,6	13-19	15		
Nach [KJRN06]	Al ₂ O ₃ -C +Si (uniaxial gepresst)		≈16			60-70
Nach [Roun11]	Uniaxial gepresste Stäbe (Selbstglasiert)			14-15	11-12	
Nach [ZZLZ13]	Al ₂ O ₃ -C + Si (uniaxial gepresst)			17-20	8	
Conference Proceedings Unitecr 2013	Stopfen (Al ₂ O ₃ -C + Si + Borax)	2,45	18-19	10-11		
	Gießmasse (Al ₂ O ₃ -C)	2,95	15	13		60
	Filtermaterial (Al ₂ O ₃ -C), uniaxial			≈10		
	Schieberplatten (Al ₂ O ₃ -C), uniaxial		7-8	28-30		40-50
	Al ₂ O ₃ -C + Nanos			15-17		
Nach [RoLA15]	Modellhalbzeug	2,45-2,47	18-19	7-8		
	Stopfen	2,5	≈14	11-12	6-7	
	Stopfen (Selbstglasiert)	2,5	≈15	9	5	

B. Rohstoffbasis

Tab. B.1.: Eigenschaften des Schmelzkorundes von Treibacher.

Eigenschaft	Wert
Firma	IMERYs Fused Minerals Zschornowitz GmbH, Gräfenhainichen (Deutschland)
Produktname	ALODUR® WRG
Farbe	weiß
Reinheit	99,46 %
Nebenbestandteile	Na ₂ O (0,45 %)
Verwendete Korngröße	0–0,2 mm
Mittlere Korngröße d ₅₀	<76,40 μm
Reindichte	3,96 g/cm ³
Schmelzpunkt	2050,0 °C
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	8 · 10 ⁻⁶ /K
Thermische Leitfähigkeit	36 W/(m K) (25 °C) 6 W/(m K) (1000 °C)

Tab. B.2.: Eigenschaften der Tabulartonerde von Almatis.

Eigenschaft	Wert
Firma	Almatis GmbH, Ludwigshafen (Deutschland)
Produktname	Tabular Alumina T60/T64
Farbe	weiß
Reinheit	99,46 %
Nebenbestandteile	maximal 0,4 %
Verwendete Korngröße	0,2–0,6 mm
Mittlere Korngröße d ₅₀	<0,35 mm
Reindichte	≥3,50 g/cm ³
Schmelzpunkt	2050,0 °C
Offene Porosität	≤5,0 %
Wasserabsorption	≤1,5 %

Tab. B.3.: Charakteristika der eingesetzten Grafitfraktionen.

Grafitorte		Kennzahlen
AF 96/97	Reinheit	90,0–96,0 %
	Korngröße	99,5 % <40,0 µm
	d ₉₀	≤30,0 µm
	d ₅₀	8,5–11,0 µm
NFL 92/94	Reinheit	87,0–98,0 %
	Korngröße	mind. 70,0 % >160,0 µm

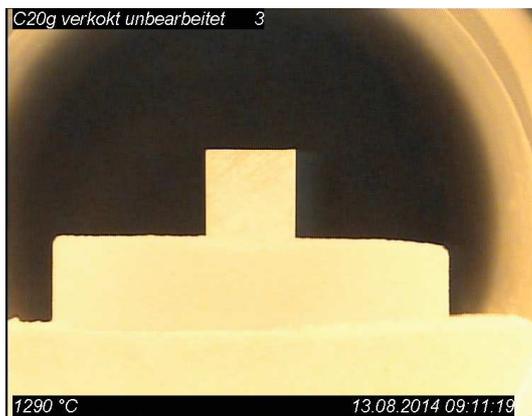
Tab. B.4.: Verwendete Additive und ihre Eigenschaften.

Rohstoff	Eigenschaft	Eigenschaftswert
met. Silicium	Firma	Elkem AS Silicon Materials, Oslo (Norwegen)
	Bezeichnung	Silgrain®
	Aggregatzustand / Farbe	fest/schwarz-grau
	Reinheit	99,5 %
	durchschn. Korngröße	0,0–75,0 µm
	Schmelzpunkt	1410 °C
SiO ₂ (amorph)	Firma	RW Silicium GmbH, Pocking (Deutschland bzw. Firma Elkem AS Silicon Materials, Oslo (Norwegen))
	Bezeichnung	RW-Füller bzw. Elkem Microsilica® Grade 955U
	Reinheit	96,0 % bzw. 95,5 %
	Glühverlust	1,2 % bzw. max. 2,0 %
	Grobkornanteil (>45 µm)	1,5 % bzw. max. 1,0 %
	Schüttdichte	ca. 0,20 g/cm ³ bzw. 0,26–0,38 g/cm ³
	Stampfdichte	0,30–0,36 g/cm ³ bzw. 0,45–0,65 g/cm ³
Borax, $Na_2[B_4O_5(OH_4)] \cdot 8H_2O$	Firma	Grüssing GmbH, Filsum (Deutschland)
	Bezeichnung	di-Natriumtetraborat, wasserfrei
	Reinheit	reinst, 98 %
	Zustand, Farbe	kristallin, farblos
TiO ₂	Firma	Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg (Deutschland)
	Bezeichnung	TRHP 2
	Reinheit	mind. 99,5 %
	Modifikation	Rutil
	Spezifische Dichte	4,2 g/cm ³
	Glühverlust	0,1 % (900 °C)

Tab. B.5.: Verwendete Binder bzw. Bindersysteme.

Rohstoff	Eigenschaft	Eigenschaftswert
Harz	Firma	Momentive Specialty Chemicals GmbH, Iserlohn (Deutschland)
	Bezeichnung	Bakelite [®] PF 7280 FL 01 bzw. 0235 DP 02
	Produktart	Phenolharz
	Physikalischer Zustand	Flüssig bzw. fest
	Farbe	Gelblich
	Geruch	Alkoholisch
	Siedebeginn	ca. 78 °C
	Selbstentzündungstemperatur	ca. 400 °C
	Viskosität (dynamisch)	13500–16 500 mPa s bei 20 °C
CARBORES	Firma	RÜTGERS Basic Aromatic GmbH, Castrop-Rauxel (Deutschland)
	Bezeichnung	CARBORES [®] P
	Benz[a]pyren	< 0,05 %
	Zustand	Fest
	Farbe, Geruch	Schwarz, geruchlos
	Siedepunkt	>360 °C
	Erweichungspunkt	240–250 °C
	Flammpunkt	>300 °C
	Zündtemperatur	>560 °C
Zersetzungstemperatur	≈ >400 °C	
Fructose	Firma	Südzucker AG, Mannheim (Deutschland) bzw. Hellmi, Hanseatische Zuckerraffinerie GmbH & Co. KG, Hamburg (Deutschland)
	Bezeichnung	Fructosesirup 70/95 bzw. Fructosesirup 70 %
	Fructose	95 % bzw. > 99,5 %
	Konzentration	70 %ige Lösung
	pH-Wert	3,5–6,5
	Dichte	1,35 g/cm ³
Invertzucker	Bezeichnung	Läuterzucker 72,7
	Trockensubstanz	72,7±0,3 %
	Invertzucker	60-70 %
	Saccharose	34 %
	Glucose	33 %
	Fructose	33 %
	Wasser	28 %
	pH-Wert	4–7
Zuckerrübensirup	Bezeichnung	Goldsaft
	Trockensubstanz	ca. 80 %
	Saccharose	30,0±5,0 %
	Glucose	18,0±2,5 %
	Fructose	16,5±2,5 %
	pH-Wert	4,7±0,3 %
	Asche	1,5±0,5 %

C. Untersuchungen zum Benetzungsverhalten im Erhitzungsmikroskop



(a) Probe vor Versuch.



(b) Probe bei beginnender Erweichung der Stahlprobe

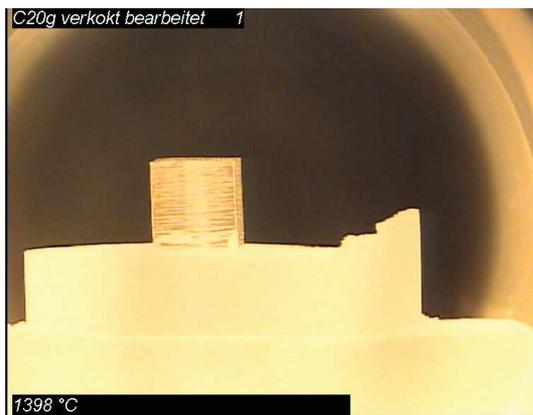


(c) Probe mit vollständig aufgeschmolzenen Stahltropfen.



(d) Probe bei Beendigung des Versuches.

Abb. C.1.: EHM-Aufnahmen der verkochten Probe mit Presshaut während des Versuches im Erhitzungsmikroskop.



(a) Probe vor Versuch.



(b) Probe bei beginnender Erweichung der Stahlprobe

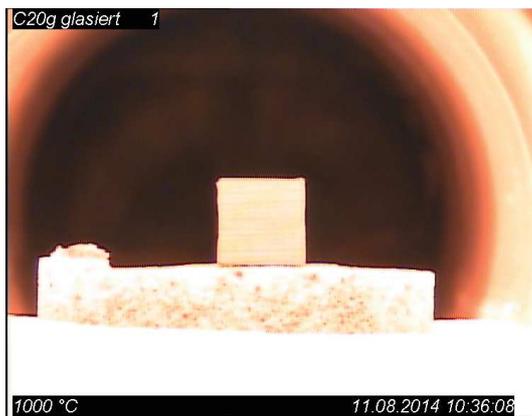


(c) Probe mit vollständig aufgeschmolzenen Stahltropfen.

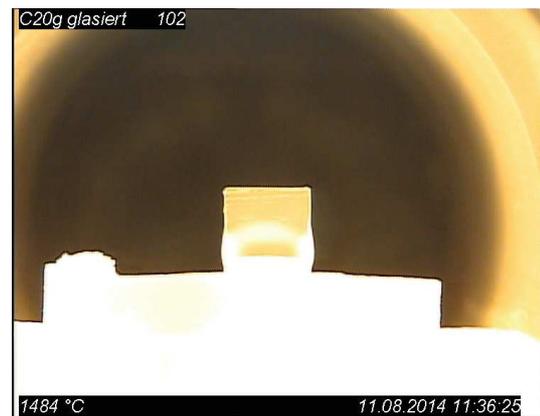


(d) Probe bei Beendigung des Versuches.

Abb. C.2.: EHM-Aufnahmen der verkochten Probe mit Schnittfläche während des Versuches im Erhitzungsmikroskop.



(a) Probe vor Versuch.



(b) Probe bei beginnender Erweichung der Stahlprobe



(c) Probe mit vollständig aufgeschmolzenen Stahltropfen.



(d) Probe bei Beendigung des Versuches.

Abb. C.3.: EHM-Aufnahmen der selbstglasierten Probe während des Versuches im Erhitzungsmikroskop.

D. Beispielrechnung zur Ermittlung des Weibullmoduls

Tab. D.1.: Berechnungsschritte zur Ermittlung des Weibullmoduls.

i	KBF	ln KBF	$W=i-0,5/N$	1-W	$1=1/1-W$	ln	$\ln \ln(1/1-W)$
1	9,44	2,245	0,091	0,909	1,100	0,095	-2,351
2	9,52	2,253	0,182	0,818	1,200	0,201	-1,606
3	10,91	2,390	0,273	0,727	1,375	0,318	-1,144
4	10,92	2,391	0,364	0,636	1,571	0,452	-0,794
5	11,01	2,399	0,455	0,545	1,833	0,606	-0,501
6	11,04	2,402	0,545	0,455	2,200	0,788	-0,238
7	11,07	2,404	0,636	0,364	2,750	1,012	0,012
8	11,13	2,410	0,727	0,273	3,667	1,299	0,262
9	11,20	2,416	0,818	0,182	5,500	1,705	0,533
10	11,28	2,423	0,909	0,091	11,000	2,398	0,875

E. Versuchsbedingungen während des dynamischen Fingertests im Stahlgussimulator

E.1. Versuch 1

Tab. E.1.: Versuchsbedingungen während der ersten Stahltests im Stahlgussimulator.

Uhrzeit	Temperatur [°C]	Sauerstoffpartialdruck [ppm]
14:21:15	1538,3	8,935
14:31:15	1586,7	7,489
14:38:15	1615,8	9,806
14:43:15	1623,3	10,562
14:48:45	1610,7	9,745
Tauchen 4C-Fru-0,1XL3		
15:24:15	1625,2	11,354
Tauchen 6C-Fru		
15:58:15	1600,1	10,059
16:21:15	1606,6	9,529
Tauchen 4C-TiO₂-Fru		
16:57:45	1627	12,606
17:01:15	1611,9	9,884

E.2. Versuch 2

Tab. E.2.: Versuchsbedingungen während der ersten Stahltests im Stahlgussimulator.

Uhrzeit	Temperatur [°C]	Sauerstoffpartialdruck [ppm]
13:33,1	1536	3,708
13:43,2	1585,4	18,574
13:50,2	1598,7	8,978
Tauchen von 4C-Fru-0,1XL3-Wdh		
14:29,4	1582,5	9,066
Tauchen von Ref (Harz)		
15:09,2	1609,3	10,698
Tauchen von RW/Si-4C-TiO ₂ -Fru-0,1XL3-800		
15:39,1	1606,3	10,888
Tauchen von RW/Si-Harz-800		
16:08,2	1603,6	10,205

F. Ergebnisse der energie–dispersiven Röntgenanalyse

Tab. F.1.: Masse– und Atomprozent der Elemente nach der Ermittlung anhand EDX von 4C-Fru-0,1XL3.

Element	Ma. %	At. %
O	49,98	63,24
Na	9,13	8,04
Al	30,31	22,74
Si	5,70	4,11
K	0,18	0,09
Ca	0,20	0,10
Ti	0,42	0,18
Cr	0,23	0,09
Mn	3,30	1,22
Fe	0,54	0,20

Tab. F.2.: Masse– und Atomprozent der Elemente nach der Ermittlung anhand EDX von 6C-Fru.

Element	Ma. %	At. %
O	48,33	62,20
Na	5,59	5,01
Mg	0,79	0,67
Al	33,32	25,43
Si	5,76	4,22
K	0,50	0,26
Ca	0,30	0,15
Ti	0,36	0,15
Mn	4,74	1,78
Fe	0,31	0,11

Tab. F.3.: Masse- und Atomprozent der Elemente nach der Ermittlung anhand EDX von 4C-TiO₂-Fru.

Element	Ma. %	At. %
O	45,59	59,70
Na	5,13	4,67
Mg	0,18	0,16
Al	37,87	29,40
Si	4,36	3,26
K	0,68	0,36
Ca	0,45	0,23
Ti	0,51	0,22
Mn	4,71	1,80
Fe	0,54	0,20

Tab. F.4.: Masse- und Atomprozent der Elemente nach der Ermittlung anhand EDX von Harz (Ref).

Element	Ma. %	At. %
O	47,17	61,69
Na	4,92	4,48
Al	32,99	25,59
Si	6,58	4,90
K	0,43	0,23
Ca	0,52	0,27
Ti	0,54	0,24
Mn	5,80	2,21
Fe	1,05	0,40