



Lehrstuhl für Struktur- und Funktionskeramik

Masterarbeit

Klebeverbindung von Katalysatoren



Stefan Wegscheider, BSc

Mai 2023



EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 13.05.2023

Unterschrift Verfasser/in
Stefan Wegscheider

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich auf diesem Weg herzlichst bei meiner Betreuerin Frau Ass. Prof. Dr. Tanja Lube bedanken. Sie hat mich während der Anfertigung meiner Masterarbeit durch Höhen und Tiefen begleitet. Ihre Anregungen und kontinuierlichen Rückmeldungen haben mir ebenso geholfen, wie Ihre Kritiken, um mich inhaltlich und formal sehr zu verbessern.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder bedanken. Sie haben mich während der Zeit des Studiums sehr unterstützt und mir den Rücken gestärkt. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an das Unternehmen Ceram Austria GmbH und meinen Vorgesetzten Dr. Roland Nilica, welche mir im Rahmen meiner Masterarbeit die Möglichkeit gegeben haben, diese mit allen Mitteln durchführen zu können. Danke, dass ich die Chance bekommen habe, meine Kenntnisse in die Praxis umsetzen zu können.

Danke auch an meine Arbeitskollegen, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein großes Dankeschön gilt auch Freunden und Studienkollegen die zu Freunden wurden. Die gemeinsame Zeit mit endlosen Diskussionen und Abenden vor den Büchern haben mir die mentale Stärke gegeben, um hier zu sein.

Herzlichen Dank auch an unsere „Kuchengang“ die mir in schweren Stunden das Leben versüßt hat.

Ich bin sehr dankbar für die gewonnene Erfahrung und kann ihnen allen versichern, dass ich die erworbenen Kenntnisse und Fähigkeiten auch weiterhin in meiner beruflichen Laufbahn anwenden werde.

Kurzfassung

Bei der Abgasnachbehandlung von Verbrennungsprozessen werden zur Stickoxidreduktion Katalysatoren zur selektiven katalytischen Reduktion verwendet. Für diese Bauteile werden mehrere einzelne Katalysator-Wabenkörper zu größeren Einheiten, sogenannten Modulen, verbunden und im Abgasstrom platziert.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Klebstoff zu finden, welcher den anwendungsrelevanten Lastfällen in einer mit undefinierten Brennstoffen befeuerten Abgasanlage standhalten kann. Damit soll eine bisher verwendete Komponente, die Fasermatte, welche in den Modulen als Puffer zwischen den Keramikkörpern aufliegt, ersetzt werden.

Als weiteres Ziel galt es, ein Prüfverfahren zu entwickeln, mit dem die Festigkeit der Klebeverbindung getestet werden kann. Das Verfahren soll zur Evaluierung der Auswirkungen unterschiedlicher Vorbelastungen auf die Festigkeit und für Entwicklungsarbeiten zur Identifikation weiterer Kleber genutzt werden können. Das Verfahren soll angewendet werden und erste Erkenntnis zur Beständigkeit der untersuchten Kleber durch thermische Analysen sowie licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen der Proben gewonnen werden.

Eine Analyse möglicher mechanischer Belastungen, die auf die Klebung im Modul wirken, zeigte, dass Biegeversuche und Druckscherversuche geeignet sind, relevante Lastfälle aus dem Betrieb der Module abzubilden. Weitere kritische Vorbelastungen sind Taupunktunterschreitungen, Thermoschock, thermische Ermüdung oder chemischen Angriff. Diese Vorbelastungen können an den jeweiligen Probekörpern vor der Bruchprüfung durchgeführt werden.

Biegeversuche konnten nur an ungeklebten Stäben erfolgreich durchgeführt werden. Für die Druckscherversuche wurde ausgehend vom vorhandenen Stabmaterial ein Probekörper entwickelt und optimiert. Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, eine einheitliche Probenvorbereitung zu gewährleisten. Dazu wurde eine Reihe von speziellen Hilfsmitteln entworfen und mittels additiver Fertigung aus Kunststoff angefertigt. Mit dem Druckscherversuch konnten Proben nach unterschiedlichen Vorbelastungen untersucht werden. Es zeigte sich, dass das Substratmaterial durch Thermoschockbelastung keinen Festigkeitsverlust erleidet. Von den drei untersuchten Klebern konnte nur mit dem Kleber auf der Basis von kolloidaler Kieselsäure eine zufriedenstellende Klebung realisiert werden. Diese Klebung verliert durch Bewitterung und Thermoschock bereits ab einem Luft-Abschrecken von 200°C einen Teil ihrer Festigkeit. Als entscheidende Faktoren für eine hohe Festigkeit der Klebungen wurde neben ausreichender Adhäsion die Homogenität des Klebers eruiert.

Abstract

Exhaust gas treatment for combustion processes requires the use of catalysts to reduce nitrogen oxides. Components for this purpose are build up as stacks of individual catalyst bodies, so called modules.

The aim of the present work is to find an adhesive that can withstand the application-relevant load and environmental (thermal or chemical) attack cases in an exhaust system fired with undefined fuels. This is intended to replace an essential component of the modules, the fiber mat, which acts as a buffer between the ceramic bodies.

A further goal was to develop a test method with which the adhesive bond can be characterized. The method shall be applied to investigate the effect of various critical environmental attack types on the bond strength of selected adhesives. Test material was available as extruded rods from the catalyst material. The suitability of the developed test procedure shall be demonstrated and additional insight into the behavior of adhesives shall be gained through thermal analyses of catalyst material and adhesives as well as through light and electron optical microscopy.

The analysis of possible mechanical load cases that act on the bond in modules showed, that flexure tests as commonly used for ceramics and shear tests in compression are suitable to model in service load cases. Other critical conditions are exposure to temperatures below the dew point, thermal shock and thermal fatigue as well as chemical attack. Such conditioning can be performed on the test bodies prior to strength testing.

Flexure tests could only be performed on rods from base material. Bonded rods had no sufficient tensile strength to survive set-up of the tests. Based on the available rod material, test bodies for shear tests under compression were developed and optimized. Special emphasis was put on reproducible specimen preparation. Setting jigs were constructed and additively manufactured from polymers.

With the shear test in compression specimens which were pre-conditioned by artificial weathering and thermal shock were tested. It was shown that the strength of the substrate material does not degrade by thermal shock. Only with the multi-component adhesive on the basis of colloidal silica a sufficient bonding could be achieved. This bond loses part of its strength upon exposure to dew conditions and after air quenching from 200°C to room temperature. Apart from the adhesion on the substrate an important factor for strength of the bond was the homogeneity of the components of the adhesive.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung.....	1
2.	Technologie des Fügens.....	4
2.1.	Grundlagen des Klebens.....	4
2.2.	Physikalisch härtende Klebstoffe	7
2.3.	Chemisch härtende Klebstoffe.....	7
3.	Erwartete anwendungsrelevanten Lastfälle	9
3.1.	Taupunktunterschreitung	9
3.2.	Thermoschock	9
3.3.	Temperaturwechselbeständigkeit	10
3.4.	Chemischer Angriff.....	11
4.	Entwicklung von Klebstoffen	12
4.1.	Klebstoff A – Tonerde-Zement	13
4.2.	Klebstoff B - Kieselsäure	15
4.3.	Klebstoff C - Polyacrylat.....	16
5.	Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Charakterisierung der Klebung	17
5.1.	Belastungsarten für Klebeverbindungen in Modulen.....	18
5.2.	Prüfverfahren für Klebungen.....	20
5.2.1.	Biegeversuche	22
5.2.2.	Scherversuche.....	24
6.	Experimentelle Untersuchungen.....	34
6.1.	Herstellung der Stäbe aus dem Grundmaterial	34
6.2.	Thermische Materialcharakterisierung.....	34
6.2.1.	Dilatometrie.....	34
6.2.2.	Simultane Thermoanalyse (STA).....	35
6.3.	Vorbelastung der Proben	35
6.3.1.	Thermoschock	35
6.3.2.	Hydrolyse	36
6.3.3.	Bewittern	36
6.4.	Mechanische Prüfung	36
6.4.1.	Biegeprüfung.....	36
6.4.2.	Scherfestigkeit.....	37
6.5.	Mikroskopische Untersuchungen	38
7.	Ergebnisse und Diskussion	39

7.1.	Dilatometrie	39
7.2.	Simultane Thermoanalyse (STA)	41
7.3.	Hydrolyse.....	44
7.4.	Biegeprüfung	45
7.1.	Scherfestigkeit	49
7.2.	Mikroskopische Untersuchungen	51
8.	Ausblick.....	63
9.	Literatur.....	65
10.	Appendix	68
A.	Prüfergebnisse Biegestäbe	68
A.1.	3 - Punkt Biegung 11mm Substratmaterial:.....	68
A.2.	4 – Punkt Biegung.....	72
B.	Prüfergebnisse Federkraft der Klemmvorrichtung	74
C.	Prüfergebnisse zur Ermittlung der Scherfestigkeit.....	75

Verwendete Abkürzungen und Symbole

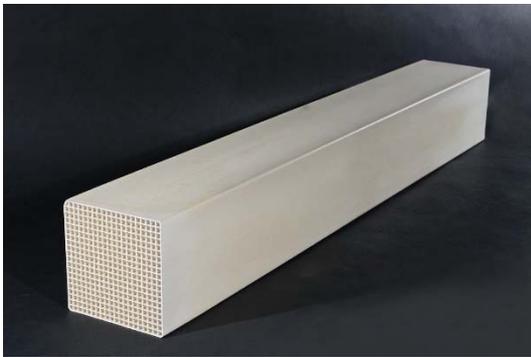
3PB	3-Punkt-Biegung
4PB	4-Punkt-Biegung
ISFK	Institut für Struktur und Funktionskeramik Leoben
Rel. H.	relative Feuchtigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCR	selektive katalytische Reduktion
STA	Simultane Thermoanalyse
TS	Thermoschock
KBF	Kaltbruchfestigkeit
d	Durchmesser der Probe
D	Federkonstante
E	E-Modul
F	Kraft/Last
G	Schubmodul
l	mittlere freie Weglänge,
L	Länge des Auflagers
L_i	Länge der Lastrollen
L_0	Anfangslänge Dilatometerprobe
M	Masse des Körpers,
ΔT	Temperaturunterschied
v	Geschwindigkeit der Teilchen,
V	Volumen des Körpers
V_0	Normierungsvolumen
ΔW	zugeführte Energie,
x	zurückgelegter Weg
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
Δ	Delta
λ	Wärmeleitfähigkeit
π	Pi
ν	Querkontraktion
ρ	Dichte
σ	Biegespannung
σ_B	mittlere Biegebruchfestigkeit
σ_{therm}	Thermische Spannung
τ	Schubspannung

1. Einleitung und Problemstellung

Bei der Abgasnachbehandlung von Verbrennungsprozessen werden zur Stickoxidreduktion Katalysatoren zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) verwendet. Dafür werden mehrere einzelne Wabenkörper miteinander gefügt und in einer größeren Einheit, sogenannten Modulen in einem Abgasstrom platziert. [1]

Dieser Wabenkörper besteht aus Oxidkeramik, einer Mischung aus Titandioxid (TiO_2), Wolframoxid (WO_3) und Vanadiumpentoxid (V_2O_5). Diese werden in unterschiedlichen Zelligkeiten hergestellt. In Abbildung 1 unter (a) ist ein grobzelliger Katalysator für stationäre Kohle befeuerte Anlagen dargestellt. Bild (b) dagegen zeigt einen feinzelligen Katalysator für Dieselmotoren. [2]

(a)

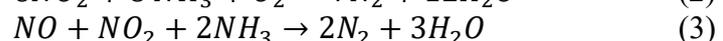
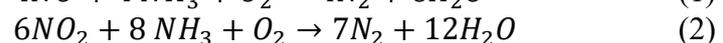
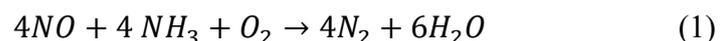


(b)



Abb. 1: Katalysatoren in unterschiedlicher Zelligkeit, für unterschiedliche Anwendungsgebiete. (a) für stationäre Anwendungen, Querschnitt ca. 150×150 mm, (b) für Dieselmotoren, Durchmesser ca. 266 mm. [3]

Die Anzahl der Kanäle bestimmt die Größe der Oberfläche an der eine Reaktion mit dem Abgasstrom stattfinden kann. Bei starker Beladung mit Rußpartikeln muss eine grobe Zelligkeit verwendet werden, was die katalytische Aktivität senkt. Die Keramikkörper haben eine sehr hohe spezifische Oberfläche, welche $40 - 80 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen kann. Diese Oberfläche ist nötig, da hier der chemische Prozess der Katalyse stattfindet. Hier treffen NO_x Moleküle auf den eingedüsten Ammoniak (NH_3) bzw. Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), welcher im Gegensatz zu NH_3 nicht toxisch ist. Die Reaktion findet nach den folgenden drei Gleichungen statt. [2] [4]



Der genaue Ablauf der chemischen Reaktion lässt Raum für Spekulationen, welche nicht vollends geklärt sind. Die bevorzugte Meinung ist, dass der Ammoniak dabei an ein V-Brönsted Zentrum adsorbiert und nach Aktivierung durch ein benachbartes Lewis Säuren Zentrum mit

dem Sauerstoff des Stickstoffmonoxids reagieren kann [5]. In Abb. 2 ist der Reaktionszyklus gezeigt.

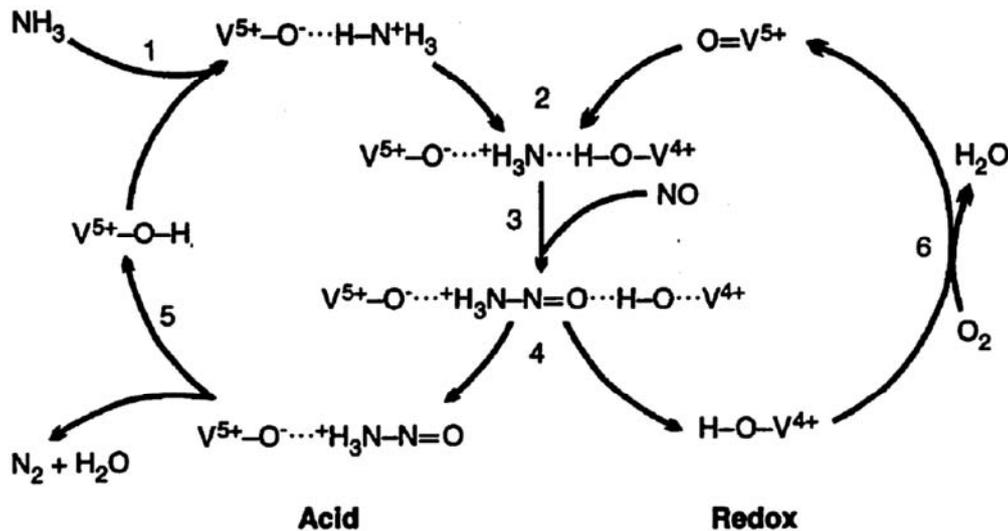


Abb. 2: Reaktionszyklus der Entstickung [5]

Um in einem Kraftwerk oder einem Motor einen ausreichenden Umsatz der Reaktion zu erreichen, ist eine entsprechende Menge an katalytischem Material nötig. Die maximale Querschnittsfläche und Länge der Wabekörper sind technisch begrenzt. Um die benötigte Oberfläche für die katalytische Reaktion bereitstellen zu können, müssen diese übereinander gestapelt werden. Dies geschieht aus Montagegründen ab Werk in ein Modul.

Nach aktuellem Stand der Technik erfolgt dies durch Zusammenpacken mehrerer Katalysatoren in ein Metallgehäuse wobei Faserstreifen benutzt werden, um die Module in Position halten zu können. Während der Nutzung des Katalysators muss dieser auch Schwingungen, Vibrationen und dem Druck des Gasstroms standhalten, beziehungsweise gegen Rußbläser beständig sein.

Um einen dauerhaften Halt der Wabekörper im mechanischen Verbund zu ermöglichen und den Einsatz von Fasermaterialien zu reduzieren, sollen die Waben mit Hilfe eines keramischen Klebers verbunden und nur an den Kontaktstellen zum Metallgehäuse mit Fasermatten versehen werden.

Im Zuge der Herstellung der TiO₂-basierten Wabekörper treten Formänderungen infolge der Trocken- und Brennschwindung auf. Dies hat zur Folge, dass die zu fügenden Oberflächen von der Ebenheit abweichen.

Die beschriebenen Belastungen im Einsatz und die Eigenarten der Wabekörper geben vor, welche Eigenschaften die Klebung erfüllen muss. Anforderungen an den Kleber sind, dass dieser bis 600°C thermisch beständig sein muss, einen Temperaturgradienten von bis zu

20 K/min rissfrei überstehen, sowie thermischen Lastwechsel widerstehen kann. Der Kleber muss in Schichtstärken im mm Bereich aufgetragen werden können um die Unebenheiten der Wabenkörper ausgleichen zu können. Weitere Anforderungen sind eine Beständigkeit gegenüber Wasser bzw. Feuchte (Taupunktunterschreitung) sowie das Fehlen von Substanzen, welche die katalytische Wirkung maßgeblich negativ beeinflussen.

Ziel dieser Arbeit ist es zum einen, unterschiedliche Kleber zu identifizieren oder zu entwickeln, die den oben angeführten Anforderungen entsprechen. Zur Untersuchung potenziell geeigneter Kleber soll zum anderen eine Methode entwickelt werden, den Verbund zu charakterisieren. Die Charakterisierung soll nach den folgenden Gesichtspunkten erfolgen und an ausgewählten Beispielen gezeigt werden:

- Mechanische Prüfung der Festigkeit der Klebung
- Untersuchung der Wirkung ausgewählter Belastungen auf die Festigkeit der Klebung
- Bildgebende Charakterisierung der gebrochenen Klebefläche
- Bildgebende Charakterisierung des Kontaktes Kleber-Katalysator (Wechselwirkung des Klebers, Eindringtiefe, eventuelle Phasenreaktionen)

Wenn es nötig und sinnvoll erscheint, sollen die Untersuchungen durch chemische Analysen bzw. eine Phasenanalyse ergänzt werden.

Neben der technischen Machbarkeit der Füge­technologie, gibt es aber auch funktionale und wirtschaftliche Gründe, welche in dieser Arbeit nicht primär behandelt werden, aber dennoch als entscheidend für die Umsetzung als Serienprodukt nicht außer Acht gelassen werden dürfen. Dies wäre zum Beispiel für das Belastungsportfolio:

- das Sicherstellen der Funktionsfähigkeit trotz Taupunktunterschreitung (siehe dazu auch Kapitel 7.1)

Aus wirtschaftlicher Sicht sollen folgende Gesichtspunkte Berücksichtigung finden:

- Materialwirtschaft
- Logistik
- interne Zertifizierung,
- Rücklauf
- Einkaufspreis
- Prozesszeiten

2. Technologie des Fügens

2.1. Grundlagen des Klebens

Als einheitlicher Oberbegriff definiert die DIN EN 923 einen Klebstoff als „nichtmetallischen Stoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit (Adhäsion und Kohäsion) verbinden kann“. [6]

Klebstoffe ermöglichen es durch Benetzung der Oberflächen und in der Klebefuge die für die Kraftübertragung zwischen den Füge­teilen erforderliche Klebeschicht auszubilden. [7]. Abb. 3 gibt einen Überblick, welche chemischen Verbindungen als Klebstoffe Verwendung finden.

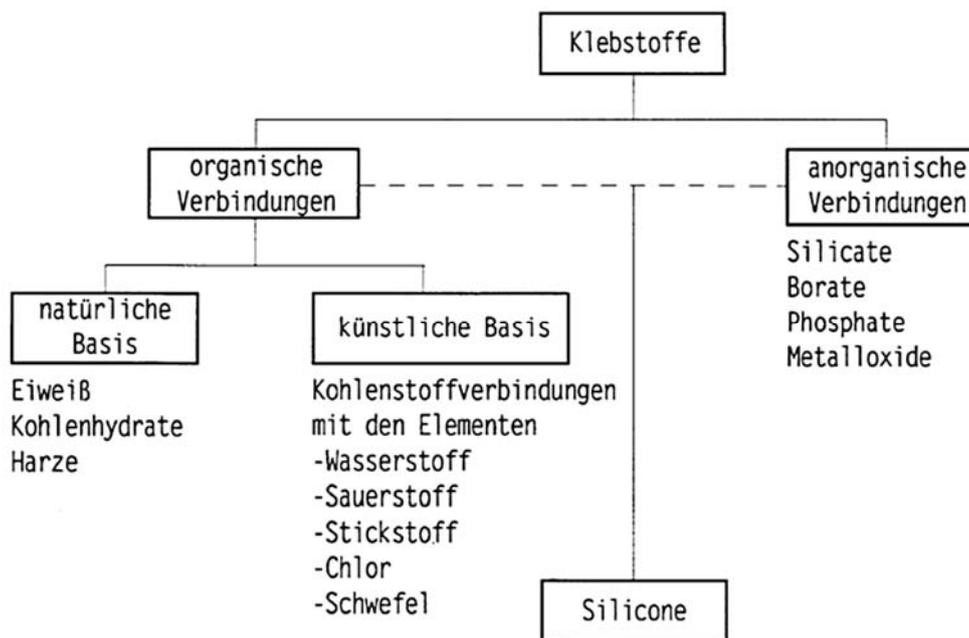


Abb. 3: Einteilung der Klebstoffe nach der chemischen Basis [7]

Durch „strukturelles Kleben“ soll eine hohe Festigkeit bzw. Steifigkeit bei weitgehend gleichmäßiger und günstiger Spannungsverteilung ermöglicht werden. [7]

Klebstoffe sind meist flüssige Suspensionen die unterschiedlichen Stadien der Festigkeiten durchlaufen. Es beginnt mit der Hautbildezeit, der Zeit in der die Suspension mit ihrer Umgebung interagiert und eine dünne Hautschicht ausbildet. Bei Montageklebstoffen ist nach der Hautbildezeit kein optimales Fügen mehr möglich. Danach folgt die Funktionsfestigkeit, ab der eine Weiterverarbeitung der Werkstücke möglich ist. Bei der Endfestigkeit ist das Maximum an Festigkeit der Klebestelle erreicht. Je nach Klebstoff kann das Erreichen der Endfestigkeit bis zu sieben Tage dauern. [8]

In einer Klebeverbindung wirken Adhäsions- und Kohäsionskräfte zusammen. In Abb. 4 ist dieses Zusammenspiel grafisch dargestellt.

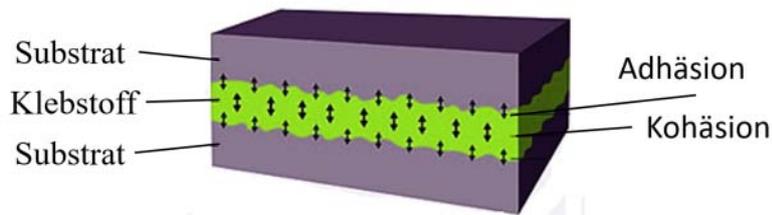


Abb. 4: Schematische Skizze der Klebeverbindung [9]

Unter Adhäsion versteht man die Haftung (Anhangskraft) verschiedener fester oder flüssiger Stoffe aneinander, beispielsweise die Haftung von Klebstoff an Holz. Adhäsionskräfte haben nur eine Reichweite von unter einem Nanometer. Alles, was diesen Abstand vergrößert, wirkt sich schädlich auf die Klebeverbindung aus. Daher müssen die zu fügenden Körper, staub- und fettfrei sein. Ebenso ist eine gute Benetzbarkeit von großer Bedeutung und entscheidend für die Verbindung von Substrat zu Klebstoff. Benetzung ist die Fähigkeit von Flüssigkeiten, mit Festkörpern Grenzflächen auszubilden. Ob ein Stoff benetzend auf einem anderen ist, hängt vom Kontaktwinkel ab [10]. Die Form, die ein Tropfen auf einer Fläche annimmt, hängt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Beschaffenheit der Fläche ab. An der Grenzfläche zwischen Tropfen und gasförmiger Umgebung bewirkt die Oberflächenspannung eine gekrümmte Kontur. Am Rand des Tropfens, wo die Kontur in die Auflagefläche übergeht, bildet sich zwischen der Grenzfläche flüssig / fest und der Tangente an die Grenzfläche flüssig / gasförmig der Kontaktwinkel aus. Je kleiner der Winkel desto größer ist die Benetzungstendenz, wie in Abb. 5 gezeigt wird. Die Ursache dafür liegt in der Oberflächenspannung des Feststoffes und der Flüssigkeit. Ob ein Stoff benetzt oder nicht hängt von der Kombination Substrat und Flüssigkeit ab [10]

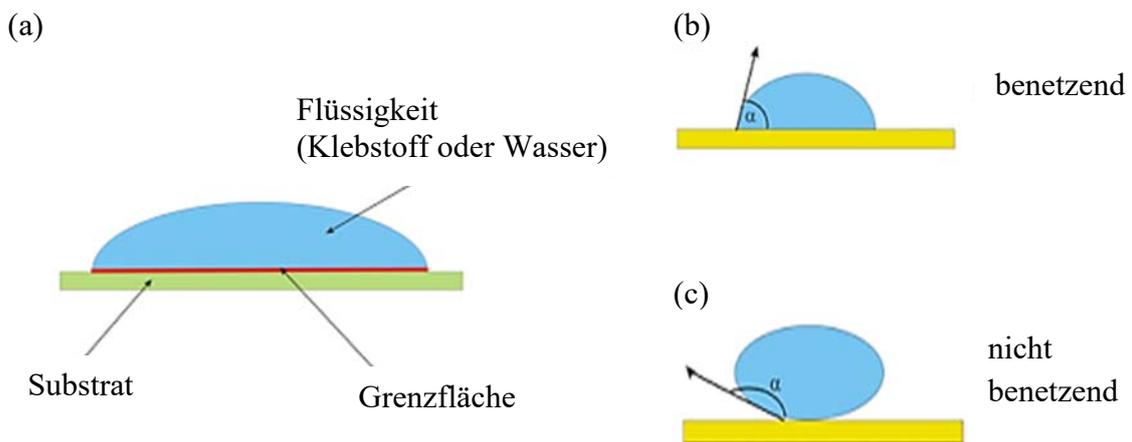


Abb. 5: (a) Schematische Darstellung der Benetzung. (b) benetzend, (c) nicht benetzend

Weiters kann man die Benetzung in gute und schlechte Benetzung unterteilen. Von einer guten Benetzung spricht man, wenn die Oberflächenspannung des Feststoffes größer als die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und sich ein Kontaktwinkel $\alpha < 30$ ausbildet. Eine unzureichende oder schlechte Benetzung liegt vor, wenn die Oberflächenspannung des Feststoffes kleiner als die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist und einen Kontaktwinkel $\alpha > 30$ ausbilden. [10] Beispiele für die Oberflächenspannung verschiedener Werkstoffe und die Folgen für die Benetzung durch eine Flüssigkeit, bzw. Kleber sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Klebstoffart ist dabei nicht genauer spezifiziert.

Tabelle 1 Oberflächenspannungen verschiedener Materialien [10]

<i>Material</i>	<i>Oberflächenspannung mN/m</i>	
<i>Teflon®</i>	18.5	schlechte Benetzung
<i>Silikon</i>	20 – 22	schlechte Benetzung
<i>PE, PP *</i>	ca. 30	Klebstoff: ca. 35 – 50 mN/m Je nach Klebstofftyp
<i>Epoxid</i>	ca. 50	Klebstoff: ca. 35 – 50 mN/m Je nach Klebstofftyp
<i>Wasser</i>	72.8	gute Benetzung
<i>Glas</i>	ca. 250	gute Benetzung
<i>Quecksilber</i>	650	gute Benetzung
<i>Aluminium</i>	1100	gute Benetzung
<i>Stahl</i>	2500	gute Benetzung

* PE = Polyethylen, PP = Polypropylen

Bei manchen Kombinationen von Klebstoff und Oberfläche ist zwar eine Benetzung, aber keine Adhäsion möglich. In solchen Fällen sind spezielle Methoden der Oberflächenbehandlung notwendig. Beispiele hierfür sind: Edelstahl und Epoxidharz bzw. Glas und Polyurethan.

Unter Kohäsion versteht man die innere Festigkeit eines Stoffes. Dies ist klebstoff-spezifisch. Sie kann beispielsweise durch Klebstoffauftrag, Aushärtetemperatur und Aushärtezeit beeinflusst werden. Es existiert eine optimale Klebschichtdicke (meist 0,2 mm), bei der die Kohäsion ihren Maximalwert erreicht. Aus unterschiedlichen Gründen kann jedoch von dieser optimalen Klebschichtdicke abgewichen werden; eine dickere Klebschicht erlaubt beispielsweise elastisches Kleben, Haftklebstoffe benötigen eine dünnere Klebschicht. [10]

Klebstoffe bekommen ihre Festigkeit nach dem Abbinden. Dies ist der Vorgang des Aushärtens des Bindemittels. Zum Teil geschieht dies über Einlagerung von Kristallwasser oder Verdunstung. Es findet dabei ein chemischer Prozess statt, wobei Zuschlagstoffe vom Bindemittel eingeschlossen werden, welche sich aber nicht mit diesem verbinden.

Dieser Vorgang benötigt eine gewisse Abbindezeit bzw. Ablüftezeit und verläuft nicht unbedingt linear. Bei der Aushärtung durch Entziehen von Lösungsmitteln, nennt man den Vorgang Austrocknen oder Aushärten. Chemisch härtende Klebstoffe, welche als Reaktionsklebstoffe bezeichnet werden, härten durch die Reaktion einer zweiten Komponente,

oder durch Veränderung der Umgebungsbedingungen aus. [11] Je nach Mechanismus des Aushärtens lassen sich Klebstoffe in physikalisch und chemisch härtende Kleber einteilen.

2.2. Physikalisch härtende Klebstoffe

Diese Klebstoffe sind oft Lösungen von natürlichen oder synthetischen makromolekularen Grundstoffen in organischen Lösungsmitteln bzw. Dispersionsmitteln. Bei den Lösungsmittelklebstoffen sind die Grundstoffe als Hauptträger der Klebeeigenschaften in einer flüchtigen Flüssigkeit aufgelöst. Bei den Dispersionsklebstoffen sind diese darin ungelöst. [12]. Die Aushärtung von physikalisch härtenden Klebstoffen verläuft unter Abgabe von Wasser bzw. Lösungsmittel durch Verdunstung oder Abwanderung in den Werkstoff. [13] Ebenso kann es auf einem Erstarren der Klebstoffschmelze oder einem Gelieren im Fall eines mehrphasigen Systems beruhen. Dabei kommt es zu keiner chemischen Verbindung mit dem Substratmaterial. Der Klebstoff haftet, dank physikalischer Wechselwirkung. Daher sind diese Klebstoffe besonders zur Verbindung von porösen Werkstoffen miteinander geeignet. Die Verflüchtigung des Lösungsmittels muss stattfinden können, andernfalls ist die Verwendung dieser nicht empfehlenswert.

Physikalisch abbindende Klebstoffe werden unterteilt in [12]:

- **Kontaktklebstoffe**

Diese werden beidseitig aufgetragen und nach dem Ablüften innerhalb der Kontaktklebezeit unter starkem Druck gefügt.

- **Schmelzklebstoffe**

Sie werden im geschmolzenen Zustand aufgetragen und gefügt bevor der Klebstoff erstarrt.

- **Plastisole**

Das sind lösungsmittelfreie Klebstoffe, welche zwischen 140°C und 200°C abbinden

2.3. Chemisch härtende Klebstoffe

Diese Klebstoffe nennt man auch Reaktionsklebstoffe. Meist sind es härtbare hochmolekulare Kunstharze bzw. Kohlenwasserstoffverbindungen. Diese werden unter Einwirkung von Katalysatoren zu unlöslichen und unschmelzbaren Substanzen umgewandelt. Die Abbindereaktion kann ebenfalls durch Einwirken erhöhter Temperatur, Luftfeuchtigkeit oder aber bei anaerob abbindenden Klebstoffen durch Sauerstoffentzug, herbeigeführt werden.

Chemisch abbindende Klebstoffe werden unterteilt in [12]:

- Polymerisationsklebstoffe

Sie binden katalytisch ausgelöst ab, die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich über die Menge an hinzugefügten Katalysator beeinflussen.

- Polyadditionsklebstoffe

Solche Klebstoffe binden durch die Reaktion von mindestens zwei chemisch unterschiedlichen, reaktionsfähigen Stoffen ab, welche im stöchiometrischen Verhältnis gemischt werden.

- Polykondensationsklebstoffe

Sie reagieren unter Abspaltung flüchtiger Stoffe ab einem Anpressdruck von mehr als $0,4 \text{ N/mm}^2$ und einer Abbinde­temperatur von 120°C bis 160°C .

3. Erwartete anwendungsrelevanten Lastfälle

Katalysatoren werden in unterschiedlichen Anlagen und in Abgasströmen unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt. Einige der Betriebsbelastungen sind daher sehr speziell, während andere in ähnlicher Art in allen Anlagen auftreten. Im Folgenden werden die wichtigsten generischen Lastfälle beschrieben.

3.1. Taupunktunterschreitung

Der Taupunkt ist jener Punkt, an dem ein Stoff vom gasförmigen in einen flüssigen Aggregatzustand wechselt. Warme Luft kann mehr Feuchtigkeit speichern als kalte Luft. Bei Absenken der Temperatur des Katalysators durch Einblasen von kühler Luft, beispielsweise durch Rußbläser, kühlt das Rauchgas schnell ab und gibt die gespeicherte Feuchtigkeit in Form eines Kondensates ab. Diese Kondensate können schädlich für die Umsatzraten des Katalysators sein, da diese aus Teer oder Säuren bestehen können. Diese aggressiven Anlagerungen nennt man Versottung. Sie lagern sich an den Poren, den aktiven Zentren an und blockieren diese. In der Regel sollen Anlagen nicht unter dem Taupunkt betrieben werden. Für den Betrieb der Anlage kann der Katalysatorhersteller jedoch keine Haftung übernehmen und muss sicherstellen, dass das Produkt auch für solche Fälle geeignet ist.

Grundsätzlich liegen die Taupunkte für verschiedene Stoffe bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen wird Schwefelsäure frei und gelangt mit dem Rauchgas in die Umwelt oder bestenfalls in einen Rauchgaswäscher. Der Schwefeltaupunkt in Rauchgasen liegt bei einer Temperatur von rund 130°C bis 150°C. Der Taupunkt von Wasser liegt in etwa bei 75°C und damit weit unterhalb desjenigen für Schwefel. [14]

3.2. Thermoschock

Temperaturunterschiede und Temperaturwechsel können zu erheblichen mechanischen Beanspruchungen führen, welche oftmals die Ursache für das Versagen von keramischen Bauteilen sind. Beim Thermoschock wird ein Material schlagartig einem Temperaturunterschied ausgesetzt, sodass durch die Dehnungsbehinderung, die dabei entsteht, Spannungen induziert werden. Diese Spannungen können zur Entstehung und zum Wachstum von Rissen führen. Das spröde Werkstoffverhalten von Keramiken ist ungünstig für die Thermoschockbeständigkeit, da die auftretenden Spannungen nicht durch plastische Verformung abgebaut werden können [15].

Die Wärmespannung σ_{therm} [MPa] am Bauteil kann wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_{therm} = \frac{E \cdot \alpha}{1 - \nu} \cdot (T_1 - T) \quad (4)$$

ν [-] ist hierbei die Querkontraktionszahl und T [K] ist die Ausgangstemperatur welche sich nach T_1 [K] verändert. Das Produkt aus E-Modul E [MPa] mal dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient α [1/K] ist eine Materialkonstante mit einem Wert von annähernd 2MPa/K [16].

In der Literatur findet man zur Charakterisierung der Temperaturschockbeständigkeit den so genannte R-Werte (R_S = Thermoschockbeständigkeit) [17].

$$R_S = \frac{(\lambda \cdot \sigma_B)}{\alpha \cdot E} \quad (5)$$

Dabei ist σ_B die mittlere Biegebruchfestigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit λ von Keramiken ist eher gering (etwa 2 - 3 W/mK). Auch Gitterdefekte (Punktdefekte) und im vorliegenden Fall die Porosität können einen großen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben. Poren erhöhen die mittlere freie Weglänge und senken somit die Wärmeleitfähigkeit.

In Abb. 6 ist die Festigkeit von dichten Proben dargestellt, welche mit einem unterschiedlichen ΔT behandelt wurden. Bis zur Temperaturdifferenz ΔT_c ändert sich die Festigkeit nicht. Nach höheren ΔT fällt die Festigkeit innerhalb eines engen Bereichs von ΔT stark ab. Bis zu $\Delta T'_c$ bleibt diese reduzierte Festigkeit konstant und fällt dann bei größeren Temperaturdifferenzen langsam weiter ab. [18]

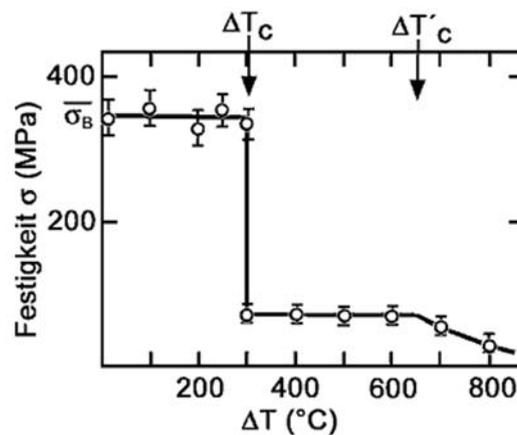


Abb. 6: Festigkeitsverlauf von Proben mit unterschiedlicher Temperaturdifferenz abgeschreckt. [18]

3.3. Temperaturwechselbeständigkeit

Eine thermisch befeuerte Anlage unterliegt gewissen Lastzyklen und damit auch Temperaturzyklen, da sie nicht immer unter Vollast betrieben wird. Eine Klebeverbinding muss auch die mechanischen Spannungen, die bei wiederholten Thermoschocks (thermische

Ermüdung) auftreten, auf Dauer standhalten können und eine Lebensdauer von 20 000 h und mehr überstehen.

Da solche Versuche in ausreichender Zyklenzahl den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, die zur Verfügung stehenden Anlagen nicht für solche Tests ausgelegt sind bzw. nicht dauerhaft belegt werden können, wird hier nur das Verhalten nach einem einzelnen Abkühlvorgang untersucht. Systematische Laborversuche zur thermischen Ermüdung sind in einem Folgeprojekt geplant. Sie sollen durch Feldversuche an einzelnen Testmodulen ergänzt werden.

3.4. Chemischer Angriff

Jede Anlage hat spezielle Betriebsbedingungen und Abgaszusammensetzungen. Ein entsprechender spezieller chemischer Angriff ist daher zu erwarten. Untersuchungen, die solche Angriffe nachstellen und den Einfluss auf die Klebungen untersuchen, würden den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, sind aber im Zuge eines Folgeprojektes geplant. Dort soll die Beständigkeit des Kelbers gegen Säuren und Alkalien untersucht werden.

4. Entwicklung von Klebstoffen

Als Grundlage der Materialauswahl für Klebstoffe für Katalysatoren dient die Problemstellung. Eine gasdichte, starre Verbindung, welche bei verschiedenen Anlagenbedingungen durch den Taupunkt fährt und somit feuchtigkeitsresistent sein muss, soll realisiert werden. Die maximale Einsatztemperatur von Rauchgasnachbehandlungen liegt zurzeit bei ca. 600°C, daher muss die Fügestelle in diesem Temperaturbereich beständig sein. Durch diese Anforderung an die Betriebstemperatur fallen sehr viele Klebstoffe weg, nämlich alle gängigen Kunststoffe und Silikon-basierte Klebstoffe. Ein weiterer Punkt für die Auswahl ist, dass kein so genanntes Katalysatoren gift bzw. Kontaktgift eingebracht wird, welches durch Diffusion oder über Staub einer Bruchstelle in den aktiven Bereich der Katalysatoren gelangen und deren Wirkung verschlechtern oder gar aufheben kann. Dies wären beispielsweise Phosphate oder Natriumsilikate [4].

Für die Werkstoffauswahl wurden die natürlichen Klebstoffe auf Grund der geringen Wärmebeständigkeit ausgeschlossen. Baumharz hat beispielsweise einen Schmelzpunkt von 60°C. [19]

Tabelle 2: Überblick an existierenden Klebstoffen [9]

Klebstoffe				
Natürliche Klebstoffe		Synthetische Klebstoffe		
Eiweißklebstoffe	Harze	Duroplastische Klebstoffe	Thermoplastische Klebstoffe	Elastomere
Hautleim, Knochenleim, Fischleim, Glutin, Kasein	Baumharz, Birkenpech	Harnstoffharze	Polyvinylacetat (Weißleim)	Silanvernetzte Polymere
		Melaminharze	EVA- Schmelzklebstoff	
		Phenolharze	Kontaktklebstoff (Polychlorbutadien)	
		Resorcine	Acryldispersion	
		Polyurethanklebstoffe (PUR)		
		Cyanacrylate (Sekundenkleber)		

Ein weiterer zu beachtender Punkt ist, dass der Dichtspalt mit seinen bis zu sechs Millimetern Breite erheblich sein kann. Daher wurde ebenfalls in Richtung Dichtstoff recherchiert.

Ein Polyacryl auf Basis von Wasserglas, erfüllt die oben genannten Kriterien und wurde daher für die Testreihe ausgewählt. Wassergläser sind wasserlösliche Alkalisilikate.

Es sind glasartige, also amorphe, nicht-kristalline Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_2O \cdot n SiO_2$ mit $n = 1$ bis 4 . In der Technik finden Natrium- und Kaliumsilikate mit n um $3,5$ Verwendung, wobei M ein Alkalimetall darstellt. [20]

Die folgenden drei Klebstoffe, siehe Tabelle 3, sind nach Recherche von typischen Einsatzgebieten ausgewählt worden und wurden im Zuge dieser Arbeit auf ihre Eigenschaften und Einsetzbarkeit geprüft.

Tabelle 3: Substrat und Klebstoffe, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

	<i>Bezeichnung</i>	<i>Typ</i>	<i>Verfestigung</i>	<i>Labor Probe</i>	
<i>A</i>	Tonerde-Zement		chemisch	hydraulisches Bindemittel	SW23_0005
<i>B</i>	Kieselsäure		chemisch	Verkieselung	SW23_0002
<i>C</i>	Polyacrylat		physikalisch		SW23_0004
<i>Substrat</i>	Ti-W-V Katalysator			Standardmaterial	SW23_0003

4.1. Klebstoff A – Tonerde-Zement

Der Zement stellt einen günstigen leicht zu beschaffenden und verfügbaren Rohstoff dar. Dieser ist in der Baustoffindustrie Stand der Technik um keramische Ziegel zu fügen [21]. Hergestellt wird er aus Secar 71 (71 % Aluminiumoxid, Imerys, 75015, Paris, Frankreich) welches für den Einsatz bei Temperaturen über $>1000^\circ\text{C}$ geeignet ist. Für die Verwendung als Kleber wurden verschiedene Zuschläge und Mischungsverhältnisse dieser Zuschläge getestet.

Eine gängige Zusammensetzung ist ein Zement-Sand Verhältnis von 1:4, bei höheren Festigkeiten wird der Zementanteil gegenüber Sand auf 1:2 oder sogar auf 1:1 erhöht [22]. Die Komponente Sand wurde in dieser Arbeit durch arteigenen gebrannten Rücklauf ersetzt. Dieser dient im Wesentlichen als Magerungsmittel, vergleichbar mit dem Vorgehen in der Ton verarbeitenden Industrie. Einerseits sorgt das Magerungsmittel dafür, dass die Plastizität sinkt, wodurch die Masse weniger klebrig wird. Gleichzeitig erhöht dieses die Stabilität des Grünkörpers und unterstützt während der Trocknung die Struktur. Dadurch kommt es zu einer gleichmäßigeren und geringeren Schwindung und verringert dadurch die Neigung zur Ausbildung von Trocknungsrissen [23]. Ein weiterer Grund ist, die Kosten für den Ausschuss zu verringern, da beschädigte Bauteile so wieder in den Stoffkreislauf zurückgebracht werden können.

Der Rücklauf wurde im Labormaßstab mittels Schlagkreuzmühle (SK 300, Retsch, 42781 Haan, Deutschland) zerkleinert, siehe Abb. 7. Damit wird das grobstückige heterogene Ausgangsmaterial mittels Kinetik zerkleinert.



Abb. 7: Schlagkreuzmühle für die Zerkleinerung des gebrannt Rücklaufs

Mit dieser Mühle wurde der Rücklauf auf eine Korngröße $< 20 \mu\text{m}$ zerkleinert. Diese Zerkleinerungsart und der dabei gewonnene Mahlgrad sind mit Bedingungen, wie sie in der industriellen Produktion angewendet werden, vergleichbar.

Unter Abb. 8 ist die Herstellroute des Tonerde-Zement-Klebers gezeigt. Der Wassergehalt musste erhöht werden, da sich der Rücklauf als sehr saugfähig herausstellte. Es wurde solange Wasser beigemischt, bis eine verarbeitbare Paste entstand (b). Mittels Kolbenextrusion (c) konnte der Klebstoff in gewünschter Menge aufgetragen werden.

(a)



(b)



(c)



(d)



Abb. 8: Herstellprozess des Tonerde-Zement-Klebers

Sobald die obigen Inhaltsstoffe miteinander vermischt wurden, entsteht ein hydraulisches Bindemittel, da der Zement unter Zugabe der richtigen Menge an Wasser mit dem Abbindungsprozess beginnt. Hierbei kristallisiert der Zement aus und sorgt dafür, dass durch ein Verhaken der Kristalle die Festigkeit nach und nach entsteht [24]. Tatsächlich werden aber nur etwa 35% des Wassers in diesem Vorgang gebunden; etwa 20% werden hingegen physikalisch und ca. 15% chemisch gebunden, siehe Kapitel 7.2. Das restliche Wasser verdunstet beim Aushärtevorgang.

4.2. Klebstoff B - Kieselsäure

Die Komponenten dieses Klebstoffes sind im Hause verfügbar. Kolloidale Kieselsäure wird für einen anderen Einsatzzweck schon seit Jahren in Verbrennungsanlagen erfolgreich verwendet. Es war daher naheliegend, diese als Bestandteil eines Klebstoffes heranzuziehen und falls nötig leicht abzuwandeln. Dies hat den Vorteil, dass keine neue Rohstoffkomponente beschafft und in das interne Qualitätsmanagement überführt werden muss. Ein erheblicher administrativer Aufwand, die Zertifizierung und Bewertung nach qualitativen Normen würde damit wegfallen. Ein weiterer Punkt der für die interne Lösung sprechen würde ist die Entsorgungsthematik. Es gibt im Hause bereits Rohstoffcodes und einen Prozess mit dessen Hilfe der Abfall wieder in den Kreislauf gebracht werden kann.

Kleber B wird aus kolloidaler Kieselsäure hergestellt, welche für die füllende Eigenschaft verantwortlich ist. Auch hier wurde ein Verhältnis 1:4 von Klebstoff zu inerten Zuschlagsstoffen wie arteigener gebrannt Rücklauf und Glasfasern, welche rissüberbrückend wirken, eingestellt. Die klebende Eigenschaft erfolgt durch eine chemische Verbindung, genannt Verkieselung. Hierbei kommt es zur Ausfällung von SiO_2 welches in einer wässrigen Lösung gelöst vorliegt. Auf eine grobe Zusammensetzung des Klebers darf hier eingegangen werden, nähere Details unterliegen dem Firmengeheimnis. Der Klebstoff besteht aus einer Mischung aus ca.

- 30% rissüberbrückenden E-Glasfasern
- 25% arteigenem Rücklauf
- 15% kolloidaler Kieselsäure.
- 30% Wasser und andere Zusatzstoffe

Da die Herstellroute dieses Klebers auch ein Firmengeheimnis darstellt wird hier nicht näher darauf eingegangen, gestaltet sich aber in den Grundzügen wie unter Abb. 8. In den Untersuchungen am Stereomikroskop und Rasterelektronenmikroskop sollte sich das als Feststoffanteil von ca.

- 43% rissüberbrückende Fasern
- 36% arteigener Rücklauf
- 21% kolloidaler Kieselsäure

darstellen. Siehe dazu die Kapitel 7.2

4.3. Klebstoff C - Polyacrylat

Hierbei handelt es sich um einen Kamindichtstoff (Kamin-Dicht. Beko, 86653 Monheim, Deutschland) welcher wegen seiner Eigenschaften ausgewählt wurde. Laut Herstellerangaben soll dieser weit über die geforderte Anwendungstemperatur hinaus temperaturstabil und auch feuchtigkeitsbeständig sein. Ein weiterer positiver Aspekt dieses Klebstoffes ist, dass der Hersteller eine gleichbleibende Qualität garantiert. Vorab abgefüllt in Kartuschen gewährleistet dies eine gute Dosierbarkeit und Verarbeitbarkeit. Für die fügenden Eigenschaften ist das Polyacryl verantwortlich, ein polymerer Ester der Acrylsäure. Diese sind physikalisch härtende Klebstoffe und finden häufig Einsatz als Montagekleber mit fugenfüllenden Eigenschaften. In der Regel können Fugen mit Breiten bis zu 10 mm realisiert werden. Da diese Kleber wasserbasiert sind, lassen sich Klebstoffreste im frischen Zustand leicht entfernen. Diese Klebstoffe benötigen mindestens eine saugende Fläche. Dieser Klebstoff wurde ohne weitere Modifikation verwendet, da es sich um einen gebrauchsfähigen Klebstoff handelt.

5. Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Charakterisierung der Klebung

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie ein Prüfverfahren entwickelt wurde, mit dem die Klebungen zwischen Katalysatorgrundmaterial und Kleber (wie in 4 beschrieben) in Hinblick auf Adhäsion und Kohäsion geprüft werden kann. Es soll dabei möglich sein, typische Belastungen für ein Katalysatormodul, wie nachgestellte Taupunktunterschreitung und Thermoschock, beschrieben in Kapitel 3.1 und 3.2, vor dem Versuch an den Proben anzuwenden. Der Bruchversuch selbst soll mit vorhandener Prüfeinrichtung durchführbar sein. Reproduzierbare Abläufe zur Probenherstellung sollen definiert werden, damit das Verfahren in die tägliche Prüfroutine übernommen werden kann und störende und verfälschende Einflüsse minimiert werden. Es stellen sich zwei Herausforderungen: zum einen soll ein geeignetes Belastungsverfahren und die passende Probenform basierend auf vorhandener Grundmaterialgeometrie gefunden werden und zum anderen sollen reproduzierbare Klebungen realisiert werden können.

Um eine strukturelle Klebung zu realisieren gilt es bestimmte Einflussparameter zu beachten. In der folgenden Abb. 9 sind einige aufgeführt.

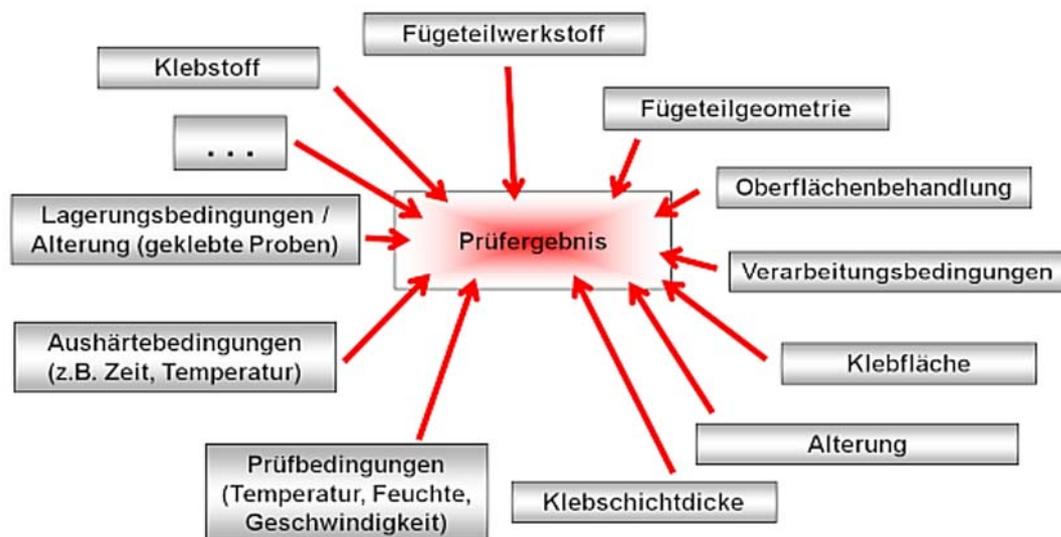


Abb. 9: Einflussparameter der Fügestelle [10]

Klebstoffe haben ihr maximales Haftvermögen, wenn die Belastung zweidimensional auf die Fügestelle wirkt, sodass die Kraft auf die gesamte Fläche der Klebestelle verteilt wird. Für die Fügestelle am schädlichsten ist es, wenn die Belastung eindimensional auf den Klebstoff wirkt, wodurch sie auf die Vorderkante einer Klebschicht konzentriert ist. Diese eindimensionalen Belastungen treten bei vielen herkömmlichen Verbindungsarten auf. Daher müssen sie möglicherweise verändert werden, um die Klebeverbindung zu optimieren. [12]

5.1. Belastungsarten für Klebeverbindungen in Modulen

Bei einer einachsigen Zugbeanspruchung werden die Bindungen (die in die Zugrichtung zeigen) gedehnt, d.h. der Abstand zwischen den Bindungspartnern (benachbarten Atomen) wird erweitert. Zugbelastung tritt auf, wenn eine Kraft gleichmäßig auf die Fläche einer Verbindung ausgeübt wird. Die Zugrichtung ist dabei geradlinig, in 90° vom Klebespalt weg ausgerichtet. Dies kann bei der Bauteilmanipulation auftreten, wenn beispielsweise ein Verbund aus 2×2 Katalysatoren in ein Modul gehoben wird, und dabei lediglich an der Oberkante versetzt wird. Dieser Lastfall ist schematisch in Abb. 10 Bild (b) dargestellt.

Die einachsige Druckbelastung ist als negative Zugbelastung zu verstehen. Der Kraftvektor zeigt also in die Klebefläche hinein. Der Abstand der Bindungspartner wird verringert, also gestaucht, dargestellt in Abb. 10 Bild (c). Das Material in der Fuge, quillt in dieser stark übertriebenen Grafik aus dem Spalt heraus, was nur der Veranschaulichung dient. Nach Verfestigen des Klebstoffes, wird es keine plastische Deformation mehr geben.

Die Spaltbelastung ist auf eine Kante der Verbindung gerichtet. Diese wirkt wie ein Hebel auf die Klebeverbindung. Diese Belastung kann im weiteren Sinne als Biegebeanspruchung angesehen werden, nur dass die neutrale Faser am Rand des Bauteils auftritt. Siehe dazu Abb. 10 Bild (d).

Eine Scherbeanspruchung bewirkt einen Zug parallel zum Klebspalt, sodass sich die Substrate übereinander verschieben. Auch hier wirkt wieder die Kraft auf gleicher Ebene und verteilt sich über die gesamte Klebefläche, veranschaulicht unter Abb. 10(e).

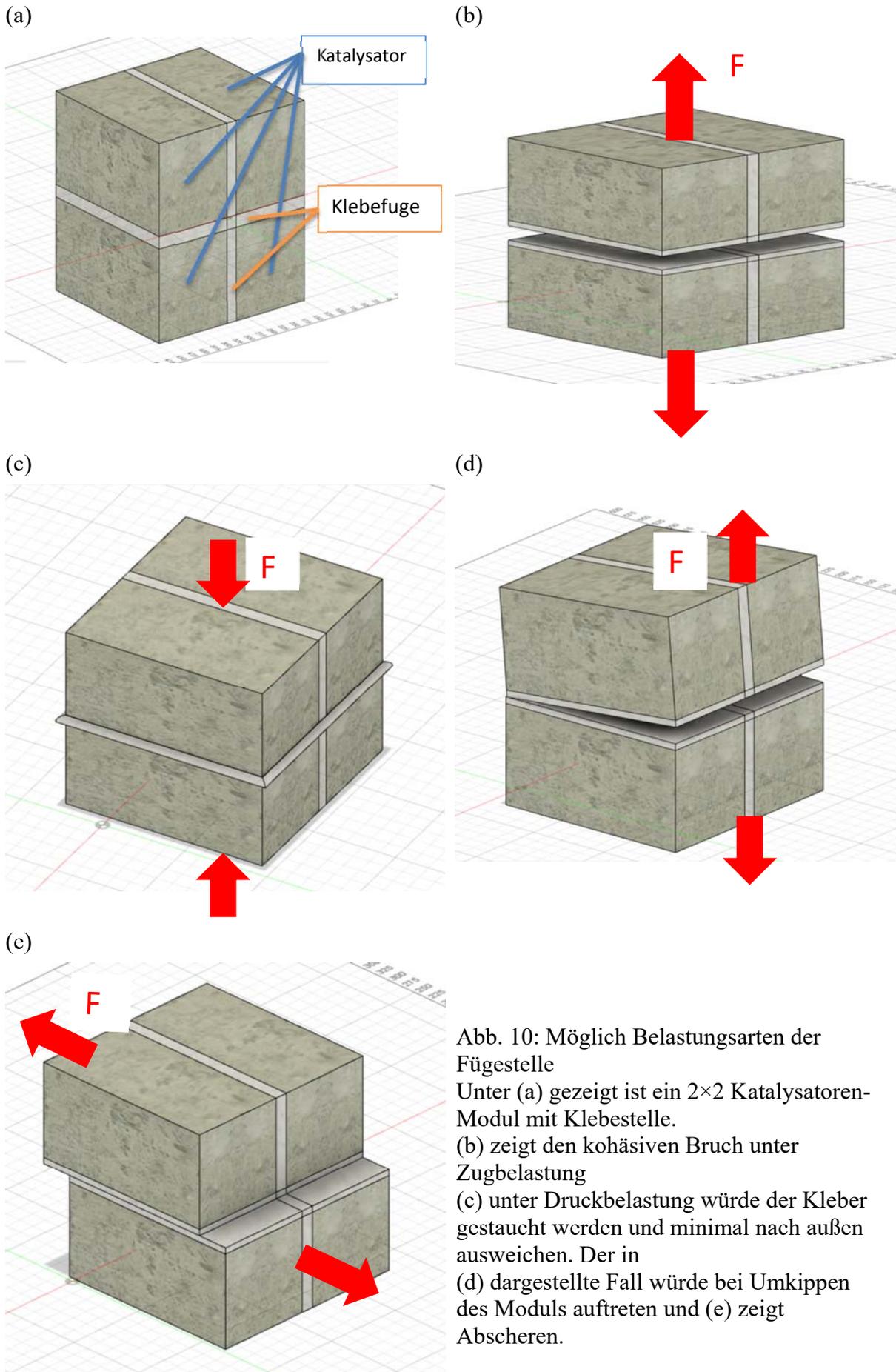


Abb. 10: Möglich Belastungsarten der Fügestelle
 Unter (a) gezeigt ist ein 2×2 Katalysatoren-Modul mit Klebestelle.
 (b) zeigt den kohäsiven Bruch unter Zugbelastung
 (c) unter Druckbelastung würde der Kleber gestaucht werden und minimal nach außen ausweichen. Der in (d) dargestellte Fall würde bei Umkippen des Moduls auftreten und (e) zeigt Abscheren.

5.2. Prüfverfahren für Klebungen

Generell sollen Klebungen unter Betriebsbedingungen auf Scherung beansprucht werden. Auch die Charakterisierung der Festigkeit von Klebungen soll diesen Belastungsfall abbilden. Dies wird nach Stand der Technik durch Belastung geeigneter Proben im Zugversuch realisiert. Die Kräfteinleitung sollte parallel zur Klebefläche erfolgen und möglichst nicht in eine Schälbeanspruchung übergehen. In Abb. 11 ist dieses Versuchsprinzip schematisch dargestellt.

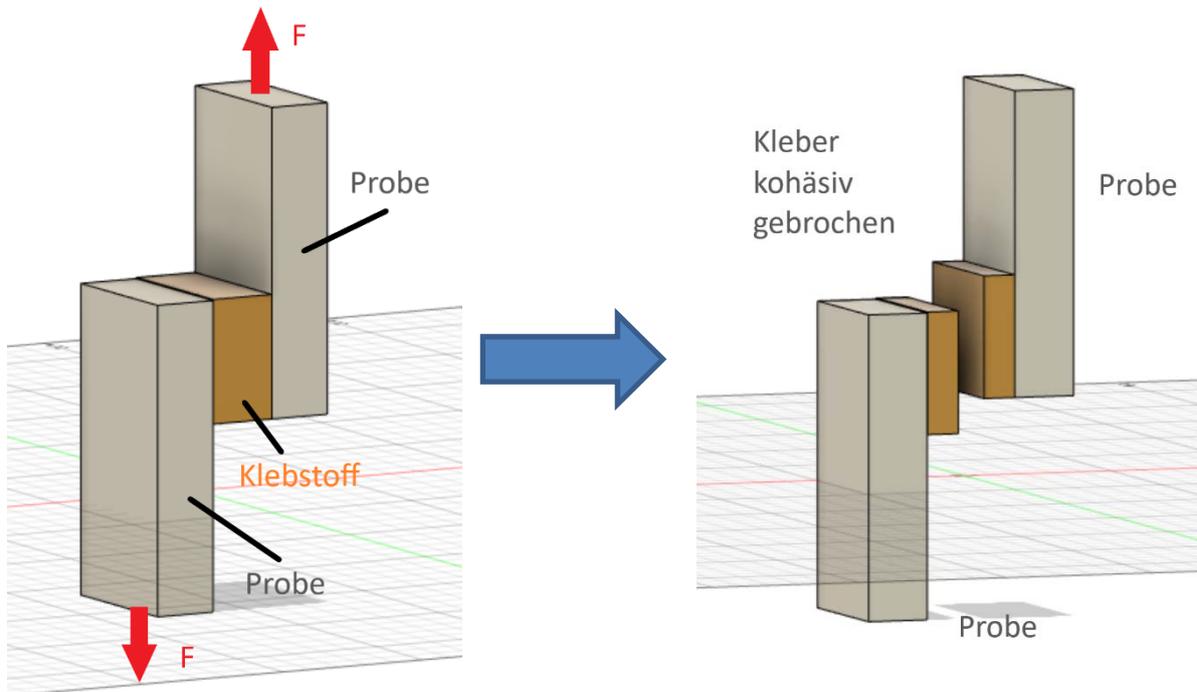


Abb. 11: Schematische Darstellung eines Zugscherversuches von Klebstoffen [10]

Da es sich bei der in dieser Arbeit verwendeten zu fügenden Materialien um Keramiken handelt lassen sich Zugversuche nur mit großem Aufwand darstellen. Es ist zu erwarten, dass Probleme vor allem an den Einspannstellen auftreten: Klemmungen können zu Versagen an diesen Stellen führen, nicht-zentrische Einspannungen bringt zusätzliche, unbekannte Biegebelastungen auf. Wenn man hingegen die kohäsive Festigkeit des Klebstoffes prüfen möchte, kann man anstatt der Keramikproben auf metallische Proben wechseln. Dies alleine ist aber in dieser Arbeit für diese Problemstellung zu wenig aussagekräftig, da auch auf Adhäsion geprüft werden muss, was nur mit der Materialpaarung Kleber-Katalysator möglich ist. Daher wurde diese Prüfmethode verworfen. In der dazugehörigen ISO 4588 [25] wird leider nur die Probenpräparation von Metallen behandelt, nicht aber von Keramiken.

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Scherfestigkeit nach DIN EN ISO 10123:2019-10 [26], ist der Druckscherversuch, siehe Abb. 12.

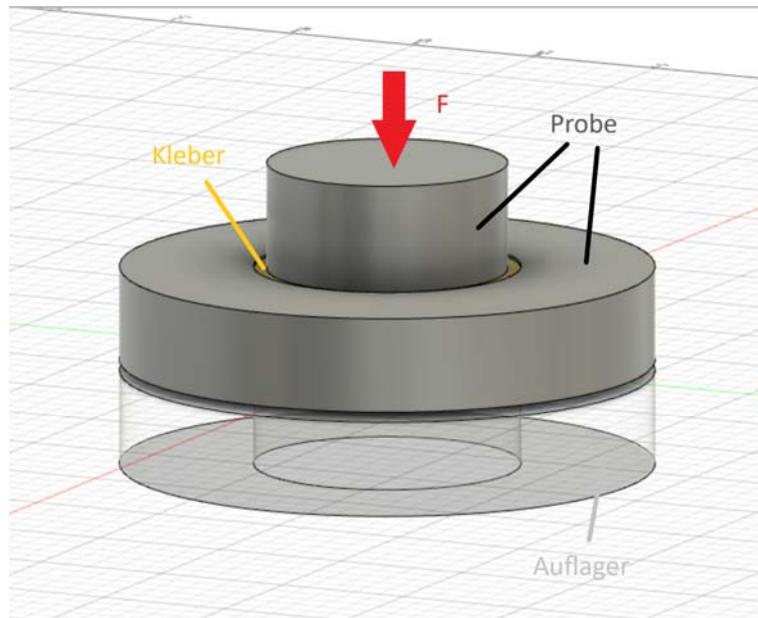


Abb. 12: Schematische Darstellung eines Druckscherversuches wie in [26]

Hier stellt das Zentrieren der beiden Körper und das Einstellen einer gleichmäßigen Klebespaltgröße ein zentrales Thema dar. Ein weiterer Punkt, welcher gegen diese Methode spricht, ist das Aufbringen eines einheitlichen Anpressdrucks, damit optimale Bedingungen für die Adhäsion geschaffen werden. Ebenso muss der Klebstoff für diese Prüfanordnung eine definierte Viskosität haben, dass dieser ausgeschoben wird oder ausfließt, ohne sich zu verbinden. Daher wurde auch dieser Prüfaufbau verworfen.

5.2.1. Biegeversuche

Biegeversuche stellen den anwendungsrelevanten Belastungsfall, der in Abb. 10 (d) gezeigt ist, nach. Sie lassen sich an der Geometrie der vorhandenen Proben aus dem Grundmaterial einfach durchführen. Zylindrische Stäbe mit ca. 11 mm Durchmesser werden geteilt und die zwei entstandenen kreisförmigen Flächen mithilfe des Klebers wieder zusammengefügt. Die so entstandene Klebung kann dann in 3-Punkt-Biegung oder 4-Punkt-Biegung bis zum Bruch belastet werden. Abb. 13 und Abb. 14 zeigen die beiden Versuchsanordnungen schematisch.

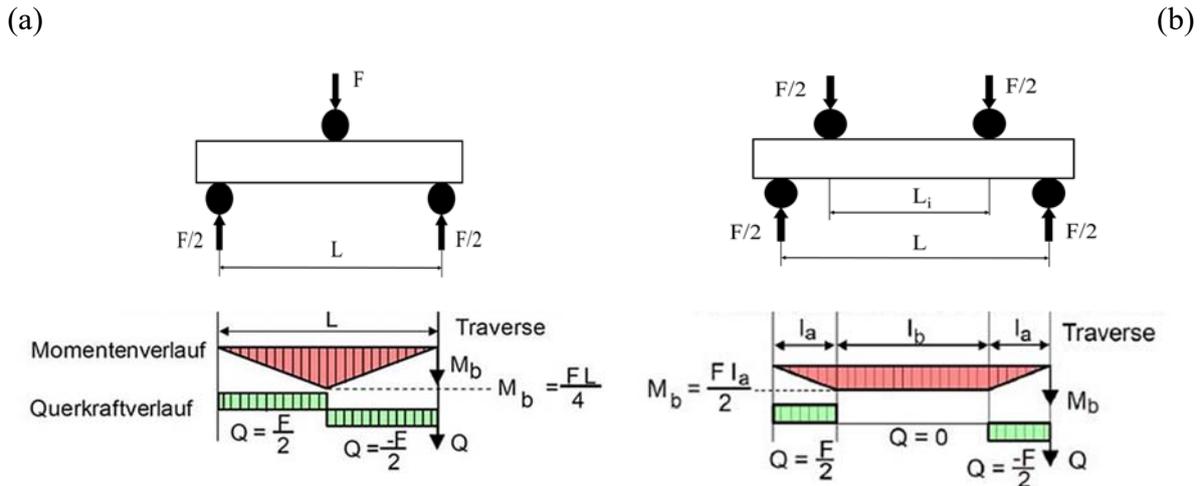


Abb. 13: Schematische Darstellung eines (a) 3-Punkt Biegeversuches und (b) 4-Punkt-Biegeversuches und der jeweiligen Momenten- und Querkraftverläufe. [27]

Die Bruchspannung im 3- oder 4-Punkt-Biegung ermittelt man aus Gleichung 6:

$$\sigma = \frac{8 \cdot F \cdot (L - L_i)}{\pi \cdot d^3} \quad 6$$

wobei F die Bruchkraft ist, L der Abstand der Auflagerrollen, L_i der Abstand der Lastrollen und d der Durchmesser der Probe [27]. Diese Gleichung gilt unter der Annahme, dass sich die Proben wie dünne linear-elastische Balken verhalten, homogen, elastisch und isotrop sind und lineares (Hookesches Gesetz) Spannungs-Dehnungsverhalten zeigen. Die geometrischen Voraussetzungen dafür sind gegeben, wenn der Auflagerabstand L etwa das 10-fache der Probenhöhe d beträgt [28].

In Abb. 14 sind die Prüfaufbauten für beide Verfahren mit den nötigen Freiheitsgraden gemäß EN 843-1 [27] schematisch dargestellt.

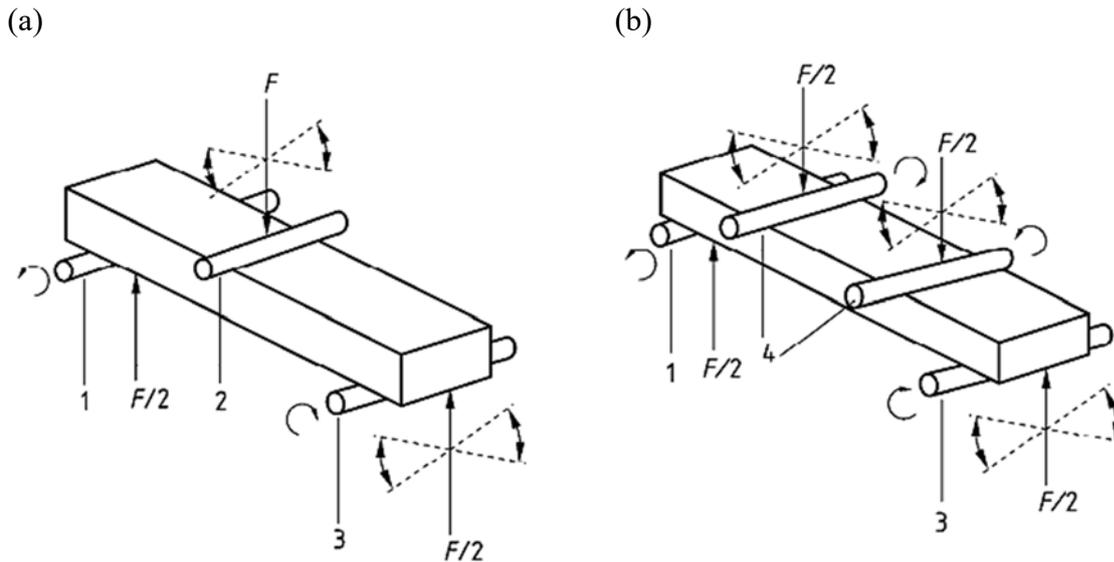


Abb. 14: Schematische Abbildung der Versuchsanordnung eines (a) 3-Punkt Biegeversuches und (b) 4-Punkt-Biegeversuches. 1 Auflagerrolle, parallel zur Probenlängsachse rollbeweglich, 2 Belastungsrolle, quer zur Probekörperlängsachse mehrdimensional beweglich (kippfähig), 3 Auflagerrolle, parallel zur Probekörperlängsachse rollbeweglich und quer dazu kippfähig, 4 Belastungsrolle, parallel zur Probekörperlängsachse rollbeweglich und quer dazu kippfähig [27]

Im 3-Punkt-Biegeversuch muss der Klebespalt genau unter der mittig angeordneten Belastungsrolle positioniert werden. Das kann aufgrund der Unebenheiten, die dort auftreten, schwierig sein und zu undefinierter Lasteinleitung führen. Im 4-Punkt-Biegeversuch liegt der Klebespalt im Bereich konstanten Biegemoments. Die Lasteinleitung erfolgt weit vom Klebespalt entfernt. Ungenauigkeiten in der Probengeometrie sollten in diesem Versuchsaufbau keine Komplikationen hervorrufen.

Eine Prüfvorrichtung für die 4-Punkt-Biegeprüfung ist in Abb. 15 gezeigt. Die Vorrichtung wurde in der hauseigenen Schlosserei grob zugeschnitten und im Bereich Pilot Plant & Prototyping final gefertigt.



Abb. 15: Prüfvorrichtung zur 4-Punkt Biegeprüfung. Der Durchmesser der Auflagerr- und Lastrollen beträgt 14 mm, in weiß ist eine Probe aus dem Grundmaterial zu erkennen.

Diese Anordnung ist auf die gewählte Probengeometrie von runden Stäben mit einem Durchmesser $d = 11\text{ mm}$ und einer Länge von 120 mm für eine 4 Punkt Biegung ausgelegt. Der Rollendurchmesser wurde mit 14 mm festgelegt und diese wurden aus Edelstahl gefertigt. Sie haben eine entsprechende Festigkeit um nicht durch die Prüfung verändert zu werden. Die Stützweite beträgt $L = 100\text{ mm}$, wobei die Rollen der Stützlager längs rotieren und nicht quer kippen können. Der Lastrollenabstand misst $L_i = 45\text{ mm}$, wobei diese längs rotierend und quer kippen können um Unebenheiten der Probengeometrie auszugleichen und eine gleichmäßige Krafteinleitung zu gewährleisten. Die Lastrollen werden gemeinsam über eine Platte aus Edelstahl mit einer Dichte von ca. 8 kg/dm^3 gefertigt. Dieses Gewicht darf nicht vernachlässigt werden. Die Platte an der Oberseite wiegt rund $489,96\text{ g}$, die beiden Auflagerrollen $78,63\text{ g}$ bzw. $78,66\text{ g}$, was einer gesamten Vorspannkraft von $6,351\text{ N}$ entspricht.

5.2.2. Scherversuche

Als Alternative zu den Biegeversuchen wurden Scherversuche entwickelt, die sich ebenfalls an Proben aus den erwähnten zylindrischen Stäben durchführen lassen.

Eine Scherbelastung τ entsteht über eine tangential angreifende Kraft auf die Probe, Abb. 16.

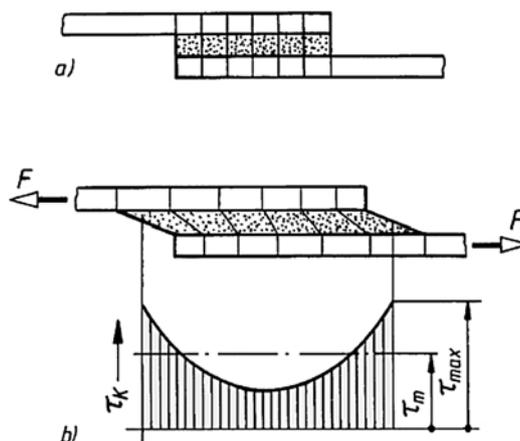


Abb. 16: Schubspannungsverlauf in einer Klebeverbindung. [12]

Die Schubspannung errechnet sich aus der folgenden Gleichung 10:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (7)$$

wobei F die Bruchkraft ist und A die Klebefläche (Überlappung \times Probenbreite).

Geeignete Proben lassen sich ebenfalls aus den extrudierten Stäben herstellen. Stäbe mit einem Durchmesser von $11,8\text{ mm}$ nach der Gesamtschwindung, also Trocken- und Brennschwindung, wurden dazu verwendet. Die Stäbe wurden im ungebrannten Zustand auf 120 mm abgelängt.

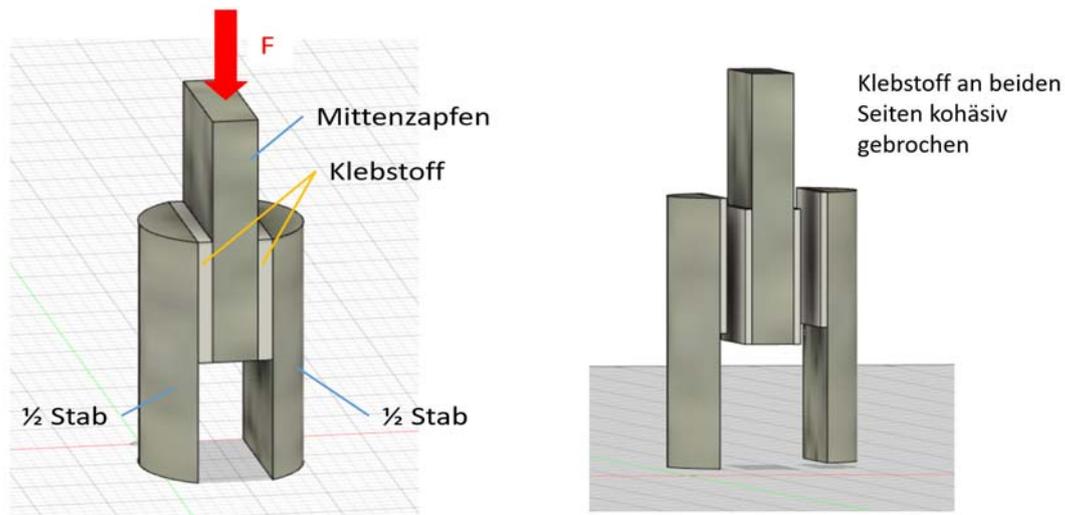


Abb. 17: Schematische Darstellung des Scherversuches

Zur Herstellung der Probekörper wurde ein Stab mittig über die Längsachse mittels Bandsäge geteilt. Diese Bauteile bilden die Seitenteile des Prüflings. Von einem weiteren Stab wurden zwei möglichst parallele Segmente entfernt, sodass ein Quader mit einer Breite größer drei Millimeter stehen blieb, was den Mittelzapfen des Prüflings darstellt. Danach wurden die Bauteile im rechten Winkel auf eine Länge von ca. 20 mm geschnitten. Diese drei Teile bilden einen Prüfling. Alle Bauteile wurden vor der Klebung mittels Druckluft von Staub befreit.

Der nächste Schritt in der Probenvorbereitung sorgt für eine definierte Klebefläche. Alle Flächen welche später nicht mit Klebstoff in Berührung kommen dürfen, wurden mit einem Kunststoffklebestreifen überklebt, welcher nach dem Aushärten des Klebers wieder entfernt wurde. Um die Arbeitsabläufe einfacher und reproduzierbarer zu gestalten, wurde eine Bearbeitungsmatrize aus Kunststoff mittels additiver Fertigung (X1 Carbon, Bambulab GmbH, 60314, Frankfurt a, Main, Deutschland) hergestellt, Abb. 18.



Abb. 18: Bearbeitungsmatrize.

Sie dient zum reproduzierbaren Abdecken der Flächen, die nicht geklebt werden sollen.

Da es sich bei dem verwendeten Grundmaterial um eine saugfähige Unterlage handelt, wurden die Bauteile in ein Wasserbad getaucht, um zu verhindern, dass die Feuchtigkeit zu rasch aus dem Klebstoff gezogen wird, bevor es zu einer Verbindung der einzelnen Bauteile kommt.

Klebstoff wurde auf beide Seiten der Proben platziert und zu einheitlicher Schichtdicke gebracht. Eine Differenzwägung vor bzw. nach Aushärten des Klebers gibt die Menge an verarbeitetem Klebstoff an.

Für die Probenvorbereitung und Details des Prüfvorganges ergaben sich wichtige Einflussparameter, welche vor Festlegung auf Standardprüfparameter untersucht und festgelegt werden mussten. Dazu wurde eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt. Vor allem müssen die klebetechnischen Anforderungen an eine Oberfläche i) gute Benetzbarkeit ii) feste Verbindung mit dem Grundwerkstoff und iii) keine unkontrollierte Veränderung nach der Klebung erfüllt sein. [10]

- a) Größe der Klebefläche
- b) Rauheit der Klebefläche durch die Probenpräparation mittels Bandsäge
- c) Aufgebrachte Menge an Klebstoff
- d) Anpresskraft während der Aushärtezeit des Klebstoffes
- e) Dauer der Aushärtung
- f) Ausrichtung der Klebefläche zur Auflagefläche
- g) Auflagefläche des oberen Probenstücks (Mittenzapfendicke)
- h) Krafteinleitung
- i) Prüfgeschwindigkeit bzw. Testdauer
- j) Prozessgrenzen der Kraftmessdose, Messbereich und Genauigkeitsklasse
- k) Bruchverhalten

Ad a) Größe der Klebefläche

Es wurden Proben mit mehrere Größen der Klebefläche hergestellt:

- A) 1320 mm²
- B) 660 mm²
- C) 440 mm²
- D) 220 mm²

Ziel der Untersuchung war es, diejenige Größe der Klebefläche zu finden, bei der es zum Versagen des Klebers und nicht des Grundmaterials (insbesondere des Mittelzapfens) kommt, und die zu Bruchkräften führt, die im Arbeitsbereich des Kraftsensors liegen.

Die Proben mit den größten Klebeflächen, Varianten A) und B) zeigten eine zu hohe Festigkeit, sodass das Grundmaterial im Bereich des Mittelzapfens versagte, nicht aber die Klebestelle. In Abb. 19 sieht man dieselbe Probe nach der Scherprüfung (a) und nachträglich zerteilt (b)

(a)

(b)



Abb. 19: Probenvariante A) welche mittig gebrochen wurde, ohne die Klebefläche zu zerstören. (a) und für die Analyse nachträglich zerteilte Probe (b)

Daher wurden diese Probenvarianten verworfen. Die Varianten C) und D) versagten im Bereich der Klebung sowohl adhäsiv als auch kohäsiv. Es stellte sich heraus, dass eine kleinere Probengeometrie die vertikale Ausrichtung der Klebefläche zur Lastrichtung der Prüfmaschine erleichtert. Des Weiteren lassen sich viele Proben aus wenig Ausgangsmaterial herstellen. Für die weiteren Versuche wurden nur mehr Proben D verwendet.

Ad b) Rauheit der Klebefläche durch die Probenpräparation mittels Bandsäge

Die zukünftigen Klebeflächen der Probenteilstücke zeigten eine deutliche Rauheit, dargestellt in Abb. 20(a). Dies ist durch das Zerteilen mittels Bandsäge entstanden. Da dies zu einer nicht reproduzierbaren Verzahnung und einem möglichen Kraftschluss führt, welcher die Streuung der Ergebnisse stark beeinflussen kann, wurden die Oberflächen mit Schleifpapier P120 geschliffen und gesäubert. Das Endergebnis gezeigt in Abb. 20(b) ist eine glatte saubere Klebefläche.

(a)



(b)



Abb. 20: Oberflächenrauheit.

Ein Vergleich der Klebeflächen auf den Probenteilstücken im unbehandelten sägerauen Zustand (a) und im geschliffenen Zustand (b).

Ad. c) Aufgebrachte Menge an Klebstoff

Der Klebstoff wird mittels Kolbenextruder aufgebracht und mit einer Spachtel glatt verstrichen. Eine Differenzwägung gibt die Menge an verbrauchtem Klebstoff an. In der folgenden Darstellung sieht man, dass eine Vergrößerung der Klebefläche von 220 mm² auf 440 mm² mit einer Verdopplung der verwendeten Klebstoffmenge einhergeht. Dies deutet auf eine einheitliche Spaltbreite hin. Die Proben mit 1320 mm² und 660 mm² wurden nur in geringer Stückzahl gefertigt und waren für weitere Tests nicht geeignet. Daher wurde auch die verwendete Menge an Klebstoff nicht ermittelt.

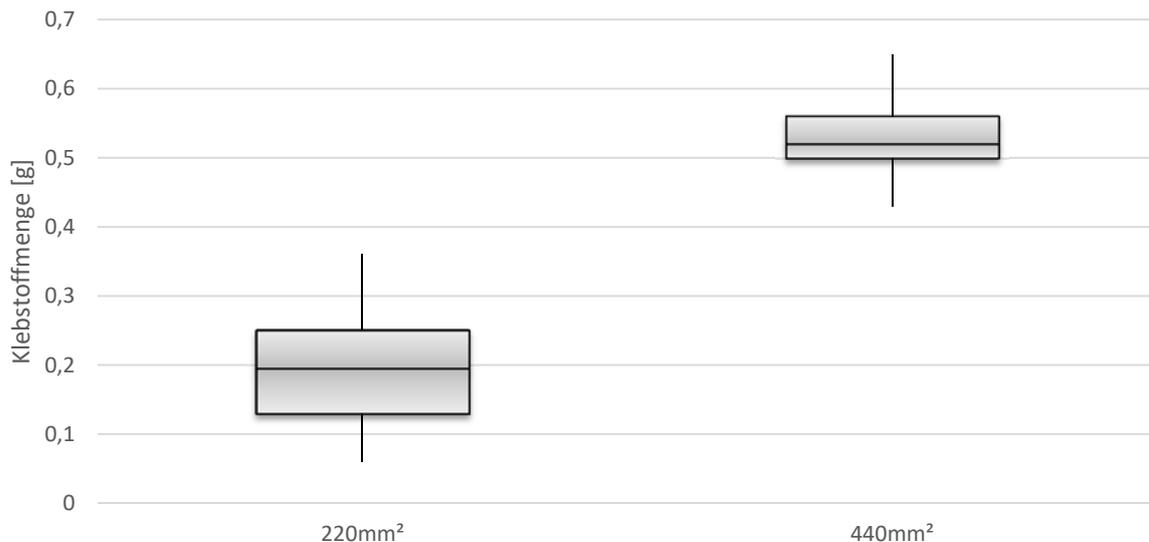


Abb. 21: Menge an verwendetem Klebstoff bei unterschiedlicher Klebefläche. Die Darstellung im Kastendiagramm zeigt das untere und obere Quartil, die Trennlinie der beiden Balken ist der Medianwert. Die beiden Striche nach oben und unten stellen die Standardabweichung dar.

Ad d) Anpresskraft während der Aushärtezeit des Klebstoffes

Der Klebespalt soll mittels einheitlicher Anpresskraft zusammengedrückt werden, um eine einheitliche Schichtdicke des Klebers sicherzustellen und die adhäsiven Kräfte gleichmäßig zu entwickeln. Eine Klemmvorrichtung mit Federkraft presst die geklebten Proben während der Aushärtezeit zusammen.

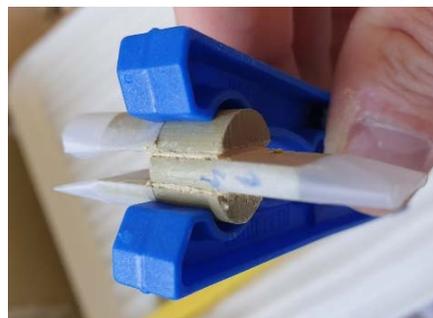


Abb. 22: Klemmvorrichtung aus Kunststoff
Eine Aufnahme, welche mittels Federkraft eine definierte und für mehrere Proben einheitliche rücktreibende Kraft aufbringen kann.

Es wurde untersucht, ob die zur Verfügung stehenden Klemmvorrichtungen eine einheitliche Klemmkraft aufbringen. Dazu wurde die Federkonstante der einzelnen Klemmen in einem Druckversuch in einer Universalprüfmaschine (MIDI 10-5/4x11, Messphysik, 8280, Fürstenfeld, Österreich) gemessen. Die Federkonstante lässt sich aus der Gleichung $F=D \cdot x$ (8) ermitteln.

$$F = D \cdot x \quad (8)$$

F [N] ist die aufgezeichnete Kraft und x [mm] stellt den Traversenweg während des Versuches dar. Gemessen wird dieser über die Anzahl der Umdrehungen der Spindelführungen der Kraftmessdose. Da diese über die Steigung des Gewindes genau bestimmt ist, kann der Weg ermittelt werden. Dieser wird, sobald die Vorspannkraft erreicht ist, tariert. Da die Probengeometrie einheitlich gestaltet war, kann man auch die Federkraft als einheitlich betrachten.

Die Federkonstante D wurde mit bei 5 Proben zu einem Mittelwert von $1,366 \pm 0,23$ N/mm ermittelt. Die Anpresskraft auf die Klebefläche während des Aushärtens beträgt bei einem Probendurchmesser von ca. 15 mm 20 N. Die Einspannvorrichtung wurde sorgfältig ausgewählt, um der Größe der Klebestelle zu entsprechen.

Ad e) Dauer der Aushärtung

Die Dauer der Aushärtung wurde auf 36 – 40 h festgelegt, um dem Klebstoff B genügend Zeit zum Verkieseln und Aushärten zu geben. Somit kann auch die Probenvorbereitung innerhalb einer Arbeitswoche stattfinden. Im Anschluss an die Aushärtezeit wurde ein Trocknungsschritt von 1 h bei 105°C vorgesehen, um restliche Feuchtigkeit zu entfernen.

Ad f) Ausrichten der Klebefläche.

Bei der Probenvorbereitung konnte nach dem Kleben nicht sichergestellt werden, dass die Auflagefläche im rechten Winkel zur Klebefläche liegt. Daher wurden diese vor der Prüfung spanabhebend mittels Schleifscheibe bearbeitet. Der rechte Winkel zwischen Klebefläche und Auflagefläche wurde mithilfe einer additiv gefertigten Probenaufnahme aus Kunststoff (X1 Carbon, Bambulab GmbH, 60314, Frankfurt a, Main, Deutschland) festgelegt, siehe Abb. 23.



Abb. 23: Probenaufnahme an der Schleifmaschine.
Diese Aufnahme soll einen rechten Winkel zwischen Auflage und Klebefuge herstellen.

Ad g) Dicke des Mittelzapfens

Anhand von Vorversuchen wurde festgestellt, dass es bei unzureichender Breite des Mittelzapfens zu einem Versagen des Grundmaterials nahe der Lasteinleitung kommt, bevor die Klebestelle bricht. Der Bruch der Probe erfolgt nicht scharfkantig, die obere Kante des Mittelzapfens wird nach und nach von der Prüfanordnung nach unten gequetscht. Dies lässt sich im Kraft-Weg-Diagramm, das während des Versuches aufgezeichnet wird, leicht am nicht-linearen Verlauf knapp vor dem Erreichen der Maximalkraft erkennen, siehe Abb. 24.

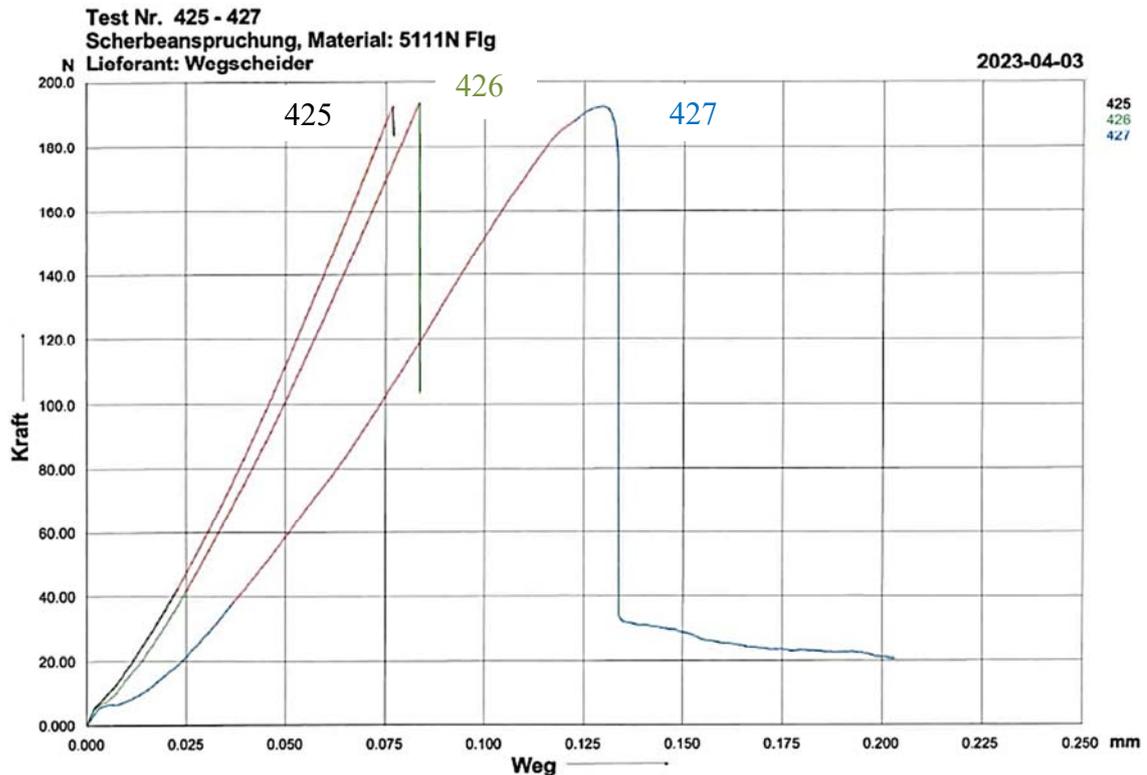


Abb. 24: Gültig gebrochene Proben 425 und 426 im Vergleich zur Probe 427, bei der der Mittelzapfen abgeschert wurde.

Dieses Versagensmuster ist auch am Mittelzapfen selbst zu erkennen, Abb. 25.

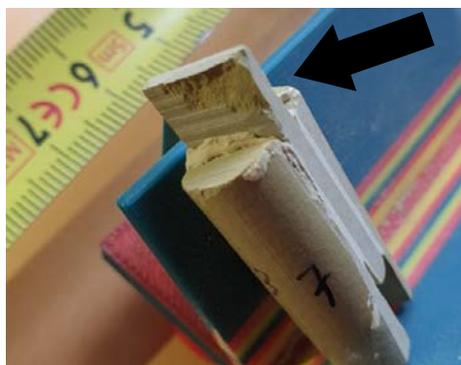


Abb. 25: Gebrochener Mittelzapfen

Dies ist eine unzulässige Probe und muss verhindert werden. Daher wurde die Breite des Auflagers bei weiterer Probenvorbereitung auf einen min. Wert von 3 mm festgelegt.

Ad h) Krafteinleitung

Um zu erreichen, dass die Kraft über die ganze Breite des Mittelzapfens verteilt wirkt, wurde die Krafteinleitung wurde mit Hilfe von Wälzkörpern aus einem Tonnenkugellager optimiert. Dadurch wird ein punktförmiger Kontakt von Probe und Druckstempel der Universalprüfmaschine garantiert. Je ein halbiertes Wälzkörper wurde an der Unter- bzw. Oberseite der Probe temporär fixiert, Abb. 26



Abb. 26: Prüfkörper mit Hilfsmittel zur definierten Krafteinleitung
An der Ober- und Unterseite wurde ein halbiertes Wälzkörper für eine punktuelle bis linienförmige Krafteinleitung angebracht.

Ad i) Prüfablauf und Testdauer

Um die Probe, die auf den angebrachten Wälzkörpern nicht stabil stehen kann, in der Prüfanordnung einspannen zu können und einen vorzeitigen Abbruch der Messung durch Kippen zu verhindern, wurde eine Vorspannkraft von 5 N verwendet.

Die Prüfdauer für den eigentlichen Bruchversuch wurde so gewählt, dass ein Bruch innerhalb von 5 s -20 s stattfindet, was ähnliche Bedingungen wie bei der Biegeprüfung von Keramiken (5 s -15 s) [27] sind. Der Bruch tritt dabei innerhalb von 0,05 mm bis 0,15 mm zurückgelegten Traversenweg ein. Woraus sich eine optimale Traversenverschiebung von 0,5 mm/min errechnen lässt.

Ad j) Prozessgrenzen der Messtechnik

Mittels Kalibrierzertifikat wurden die Grenzen der messbaren Kräfte ermittelt. Der verwendete Kraftsensor liefert im Bereich von 20 N – 10000 N Messwerte in der Genauigkeitsklasse 0,5. Die maximale Abweichung vom Anzeigewert ist laut Norm EN 837 [27] daher 0.5%. Der Sensor wird jährlich geprüft und kalibriert.

Ad k) Bruchverhalten

Der Bruch der Klebefläche ist ein Sprödbbruch und tritt schlagartig ein. Es gibt einen abrupten Abfall der Last nach dem Erreichen der Bruchkraft. In Abb. 27 sind die Proben 13 bis 25 beispielhaft dargestellt. Man erkennt deutlich, dass es sowohl adhäsiven Bruch, (c) Probe links, als auch kohäsiv gebrochene Proben (a) links, gibt (die angesprochenen Proben sind mit Pfeilen gekennzeichnet). Ebenso möglich sind beide Versagensmechanismen an einer Probe, dargestellt in (b) Probe in der Mitte. Hier zeigt sich der Bruch zu etwa 50% adhäsiv und zu etwa 50% kohäsiv.

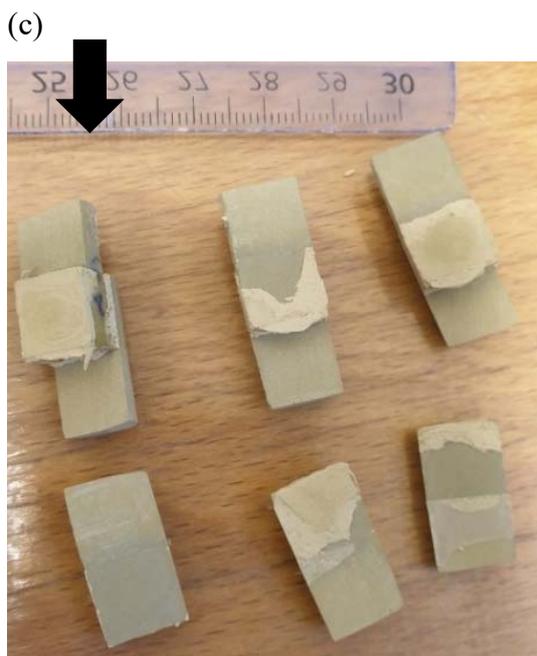
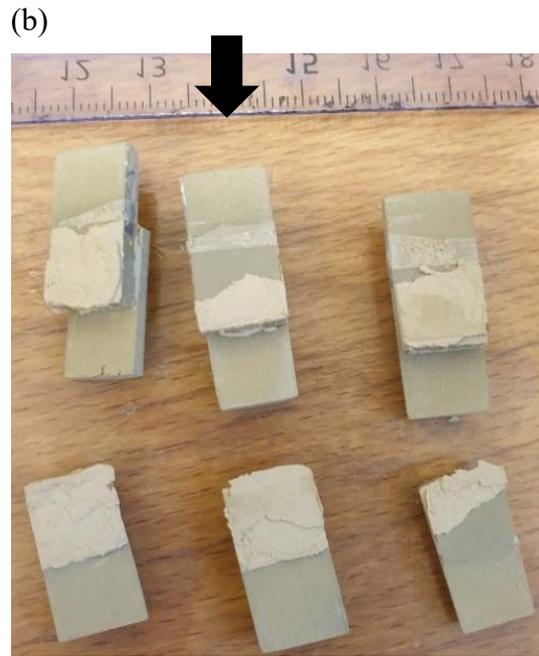


Abb. 27: Gebrochene Prüfkörper, Sowohl adhäsives als auch kohäsives Versagen sind zulässige Versagensmechanismen.

Um ein gültiges Prüfergebn zu erzeugen, muss ein schlagartiger Abfall der Prüfkraft detektiert werden, siehe Abb. 28.

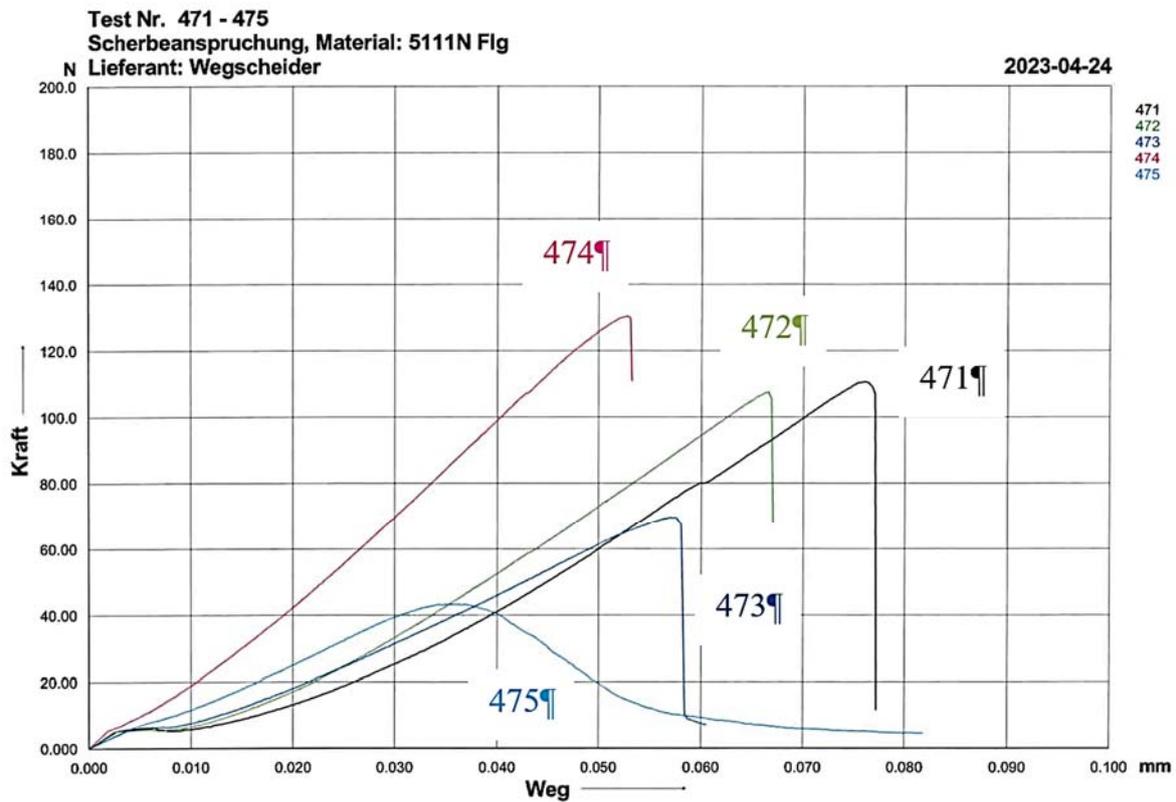


Abb. 28: Gültige Versuche

Ein schlagartiger Abfall von F_{\max} bedeutet Sprödbruch und bedeutet ein gültiges Prüfergebn. Probe 475 (dargestellt in hellblau) zeigt kein solches Verhalten und ist daher ungültig.

6. Experimentelle Untersuchungen

Um die einzelnen Belastungsfälle nachstellen zu können mussten die Proben vorbehandelt werden. Diese wurden alle nach der zuvor unter 5.2.2 beschriebenen standardisierten Probenvorbereitung hergestellt und geprüft. In dem folgenden Kapitel wird beschrieben, wie die Schädigung der Prüfkörper durchgeführt wurde, mit den entsprechenden Prüfmethoden, um möglichst anwendungsnahe Ergebnisse zu erzielen.

6.1. Herstellung der Stäbe aus dem Grundmaterial

Dazu werden Stäbe mit einem Durchmesser von ca. 11 mm extrudiert, getrocknet und bei 580°C kalziniert. Als kalzinieren bezeichnet man den Prozess, bei dem organische oder hydratisierte Materialien bei einer Temperatur von 600°C bis 900°C erhitzt werden um diese in anorganische Oxide umzuwandeln. [29]

Dies ist das Standard-Herstellverfahren für Biegestäbe am Standort. Es wurde das (Material GK01 verwendet Chargennummer 114820). Das vorliegende Material „Rezept GK01“ hatte eine spezifische Oberfläche (ermittelt durch BET) von 48,4 m²/g, eine Porengrößenverteilung von 0,34 cm³/g, ein Raumgewicht 1,71 g/mm³ und eine offene Porosität von 30 %, bei einem mittleren Porenraum von 50 %

Für eine geklebte Probe werden die Stäbe mittig mit der Bandsäge zerteilt und mit einem Schleifpapier P100 aufgeraut. Danach werden diese mittels Druckluft vom Staub befreit. Kurz vor dem Klebstoffauftrag, werden die Stäbe für 3 Sekunden in ein Wasserbad gelegt, danach beidseitig mit Klebstoff bestrichen. Nach dem Trocknen von 24 bis 36 h bei Raumtemperatur, erfolgte ein weiterer Trocknungsschritt der Proben im Trockenschrank (FD115, Binder, 78532 Tuttlingen, Deutschland) bei 105°C. Damit soll sichergestellt werden, dass die Proben alle mit derselben Ausgangsbedingungen weiter behandelt werden.

6.2. Thermische Materialcharakterisierung

6.2.1. Dilatometrie

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Grundmaterials und der drei Kleber A, B und C wurden mittels Dilatometer 402C der Firma Netzsch (95100, Selb, Deutschland) ermittelt. Hierzu wurde eine prismatische Probe mit einer Querschnittsfläche von 5 mm × 5 mm und einer Länge von 25 mm aus dem Probenmaterial gefertigt und planparallel geschliffen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur mit einer Mikrometerschraube vermessen, was den Ausgangswert der Länge L₀ darstellt, auf welchen die Längenänderung bezogen wird. Es wurde kein Spülgas verwendet, die Heizrate aller Dilatometer Messungen betrug 5 K/min. Der Startwert liegt bei 29°C, die Referenztemperatur wurde auf 30°C festgelegt. Die Maximaltemperatur der Untersuchung wurde auf 650°C festgelegt, was weit über der

Anwendungstemperatur von 450 - 500°C liegt. Dadurch können auch Effekte, die in so hohen Temperaturbereichen auftreten, detektiert werden.

6.2.2. Simultane Thermoanalyse (STA)

Die simultane Thermoanalyse an den vier Materialien wurde mittels STA 449F der Firma Netzsch (95100, Selb, Deutschland) mit einem DSC-Probenträger untersucht. Als Spülgas diente synthetische Luft N₂/O₂ im Verhältnis 80 % zu 20 %. Die eingebaute Analysewaage, welche den Gewichtsverlust aufzeichnet wurde mittels N₂ gespült. Um geeignetes Probenmaterial für die STA zu erhalten, wurden die verwendeten Proben in einem Mörser zerkleinert. So ist ein optimaler und gleichmäßiger Wärmeübergang zwischen Probe und Tiegel und eine bessere Reproduzierbarkeit der Messergebnisse gewährleistet. Die Heizraten wurden auf 20 K/min festgelegt, da hierbei die Höhen der auftretenden Peaks in den Untersuchungen gut auswertbar und abgegrenzt sind. Je langsamer die Heizrate umso mehr verschwimmen die Reaktionspeaks. Bei höheren Heizraten kommt es zu einem Verschleifen des Onset zu höheren Temperaturen. Man überschätzt die Starttemperatur der Reaktionen. Für das in dieser Arbeit verwendete Material ist dieser Fehler nicht relevant, da die Anwendungstemperaturen weit über den Reaktionen der Entbinderung der mineralbasierten Klebstoffe stattfinden. Somit immer über diesen Punkt hinaus erhitzt wird. [30]

6.3. Vorbelastung der Proben

6.3.1. Thermoschock

Um das Thermoschockverhalten zu untersuchen, wurden Proben für Biegeversuche und Scherversuche vor den jeweiligen Bruchversuchen kontrollierten Abschreckversuchen unterzogen. Für die Untersuchungen der Thermoschockbeständigkeit an den Proben der Biegeprüfung wurden Rundstäbe mit einem Durchmesser von 11 mm verwendet. Je Temperatur wurden zehn Probenstäbe in einem Trockenschrank (FD115, Binder, 78532 Tuttlingen, Deutschland) auf die geforderte Temperatur gebracht und danach im Wasserbad abgeschreckt. Temperaturen >250°C wurden in einem Gasofen (LH 60/13, Nabertherm, 28865, Lilienthal, Deutschland) erzeugt. Proben welche einem Thermoschock unterzogen wurden, haben erneut die Prozedur der Trocknung durchlaufen, um einen einheitlichen Grundzustand der Prüflinge zu erreichen. Die Temperatur, bei der der Thermoschock auftritt, wird mittels Geradengleichung aus zwei Punkten ermittelt. Die Thermoschockbeständigkeit wird hier bei einem Abfall der Kaltbruchfestigkeit (KBF) auf 67 % des Ausgangswertes festgelegt. Für die Scherproben werden die Proben nicht in einem Wasserbad abgeschreckt. Dies würde einen weiteren Schädigungsmechanismus darstellen und die mögliche Thermoschock-beständigkeit beeinflussen. Daher wurden die Proben mit Druckluft (8 bar) aus einer Distanz von ca. 30 cm für 45 s unter Verwendung einer Druckluft Flachdüse (Silvent 942, 41468, Neuss, Deutschland) bis auf 25°C abgekühlt. Dies stellt einen weniger kritischen Wärmeübergang als das

Abschrecken in Wasser und damit weniger verheerenden Thermoschock dar. Solche Abkühlbedingungen werden auch im Betrieb erwartet.

Bei Thermoschockversuchen entsteht oft ein Rissnetzwerk, dargestellt in Abb. 29 am Beispiel einer scheibenförmigen Probe. Das Rissnetzwerk wurde in diesem Beispielfall mittels Fuchsin-Lösung (niedrigviskoser farbige Flüssigkeit, mit hoher Benetzung) sichtbar gemacht.



Abb. 29: Thermoschock einer keramischen Probe aus den Laborübungen des ISFK.

Diese Methode kann für die Proben in dieser Arbeit nicht angewendet werden, da es sich um ein poröses Material handelt. Die Flüssigkeit dringt in jede offene Stelle ein. Daher kann später nicht unterschieden werden, ob es sich bei den eingefärbten Bereichen um Poren oder einen Riss handelt.

6.3.2. Hydrolyse

Dieser Test stellt eine extreme Belastungssituation dar, wonach die Klebestelle beispielsweise bei einem Transportschaden im Freien steht und Witterungseinflüssen ausgesetzt ist, oder aber durch einen Leck geschlagenen Container mit Seewasser in Berührung kommt. Hierfür wurden die einzelnen Klebstoffsorten ausgehärtet und für 24 h in deionisiertem Wasser gelagert.

6.3.3. Bewittern

Die Bewitterung wurde angewendet, um den Belastungsfall "Taupunktunterschreitung" nachzustellen. Dafür werden die Proben für 72 h bei 27°C und 95 % rel. H. im Klimaschrank (VC3 0034, Vötsch Industrietechnik, 72336, Balingen, Deutschland) gelagert und im Anschluss ohne weitere Behandlung sofort geprüft. Somit kommt es zu keinerlei Verfestigungserscheinungen. Das Prüfergebnis soll die maximal ertragbare Last unter Einsatzbedingungen widerspiegeln.

6.4. Mechanische Prüfung

6.4.1. Biegeprüfung

Biegeversuche wurden mithilfe der Biegeprüfeinrichtung wie in 5.2.1 beschrieben durchgeführt. Der Stützrollenabstand beträgt, $L = 100$ mm, der Lastrollenabstand für die 4-Punkt-Biegeprüfung $L_i = 45$ mm. Die Vorrichtung zur Lasteinleitung und die Belastungsrollen bringen eine Vorspannkraft von 6,351 N auf, die zur gemessenen Bruchkraft addiert werden

muss. Tests wurden bei Raumtemperatur und 35 % rel. Luftfeuchtigkeit mit einer Universalprüfmaschine (MIDI 10-5/4x11, Messphysik, 8280, Fürstenfeld, Österreich) mit einer Querhauptverschiebung von 1 mm/min durchgeführt, sodass der Bruch innerhalb von 5 s bis 15 s erfolgte [31]. Als Probekörper kamen wie in Kapitel 6.1 beschrieben hergestellt, sowie in Längsrichtung mittig an den Stirnseiten (vergl. 5.2.2) geklebte Stäbe zum Einsatz. die Zugseiten der Stäbe wurden gekennzeichnet.

Um eine Basislinie für die Festigkeit der Klebestelle zu bekommen wird zuerst das Grundmaterial, eine Standard-Keramische Masse verwendet. (Ti-W-V Katalysator) Diese wurden durch den 4 Punkt Biegeversuch gebrochen.

6.4.2. Scherfestigkeit

Die Scherfestigkeit wurde an Proben wie in 5.2.2 beschrieben untersucht. Die Versuche wurden mit einer Universalprüfmaschine (MIDI 10-5/4x11, Messphysik, 8280, Fürstenfeld, Österreich) bei Raumtemperatur und ca. 35 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Zum Stabilisieren der Proben wurde eine Vorkraft von 5 N angefahren und danach der Versuch mit einer Querhauptverschiebung von 0,5 mm/min bis zum Bruch durchgeführt. die Zeit bis zum Bruch betrug in der Regel 5 s – 20 s. In Abb. 30 ist beispielhaft das Versagen dargestellt. Der Riss geht sichtbar durch die Längsseite der Klebestelle hindurch, (b), (Pfeil), obwohl das instabil stehende Bauteil noch aufrecht ist. In Darstellung (c) hat sich der Riss geweitet, danach kippt die Probe weg und der Stempel fährt nach oben.

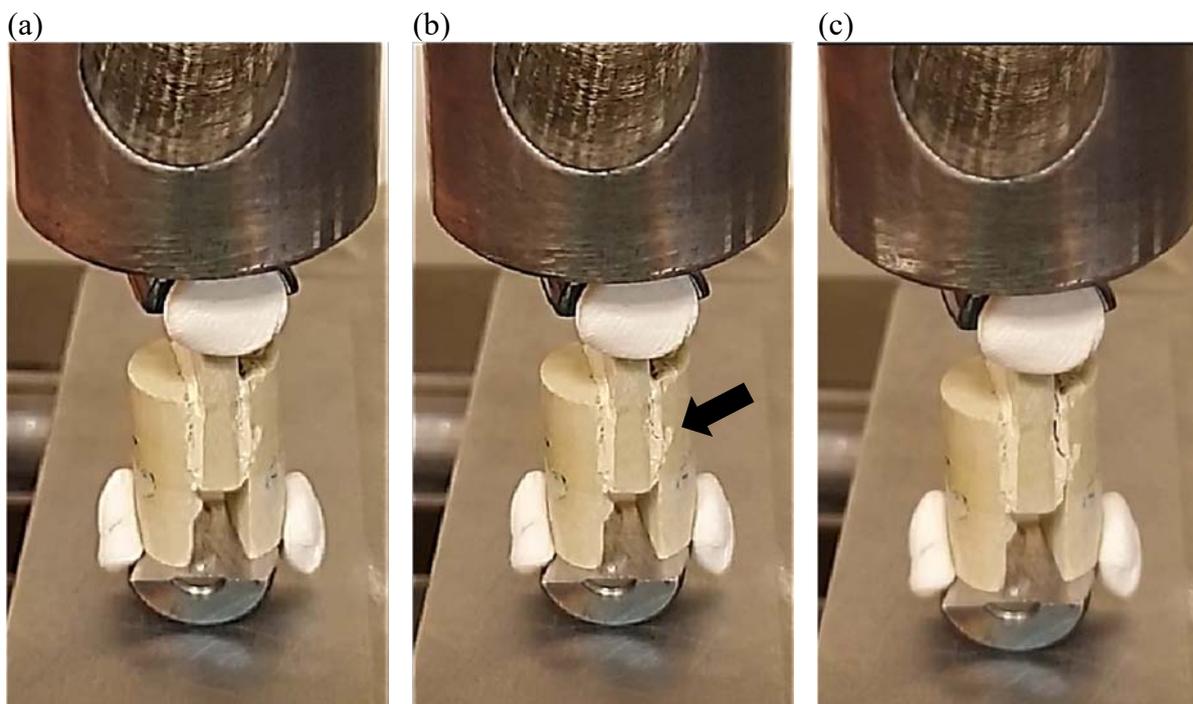


Abb. 30: Scherprobe 63 welche im Klimaschrank bewittert wurde. Rissinitiierung bis Bruch der Probe innerhalb weniger 10 Frames (Bildwiederholrate des aufgenommenen Videos 30bps)

6.5. Mikroskopische Untersuchungen

Ausgewählte gebrochene Proben aus den Scherversuchen und Anschliffe der Klebeverbindungen wurden sowohl im Auflichtmikroskop Olympus BX 50, Stereomikroskop Olympus SHZ10, Abb. 31, als auch im Rasterelektronenmikroskop (JEOL NeoScope JCM-600Plus, Nikon Metrology NV, B-3001 Leuven, Belgium) untersucht. Aufnahmen an den Lichtmikroskopen wurden mithilfe der Bildanalyse-Software Stream gemacht. Die Lichtmikroskope und die verwendete Software wurden von der Olympus Austria GmbH (Shuttleworthstrasse 25, 1210 Wien, Österreich) geliefert. Für die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden die Proben für 10 s – 15 s mit Gold besputtert (Agar Sputter Coater, Agar Scientific Ltd., Stansted, GB). Vorbereitete Proben für das REM sind in Abb. 32 gezeigt. Abbildung (a) zeigt die Probe vor dem Sputtern mit Gold, Die Probe wurde zuvor mittels Klebebandes aus Kupfer fixiert. Danach wird der elektrisch leitende Kontakt der Probe zusätzlich mit einem Aceton-Silber-Gemisch verbessert, dargestellt unter (b). Diese soll den Klebestreifen mit der Probe verbinden. Unter (c) sieht man die Probe am Probenhalter des REM. Die Bildgebung wurde mittels Sekundärelektronen erzeugt. Diese werden in den obersten Schichten erzeugt und bilden die Topografie des Objektes ab.



Abb. 31: Arbeitsplatz Stereomikroskop

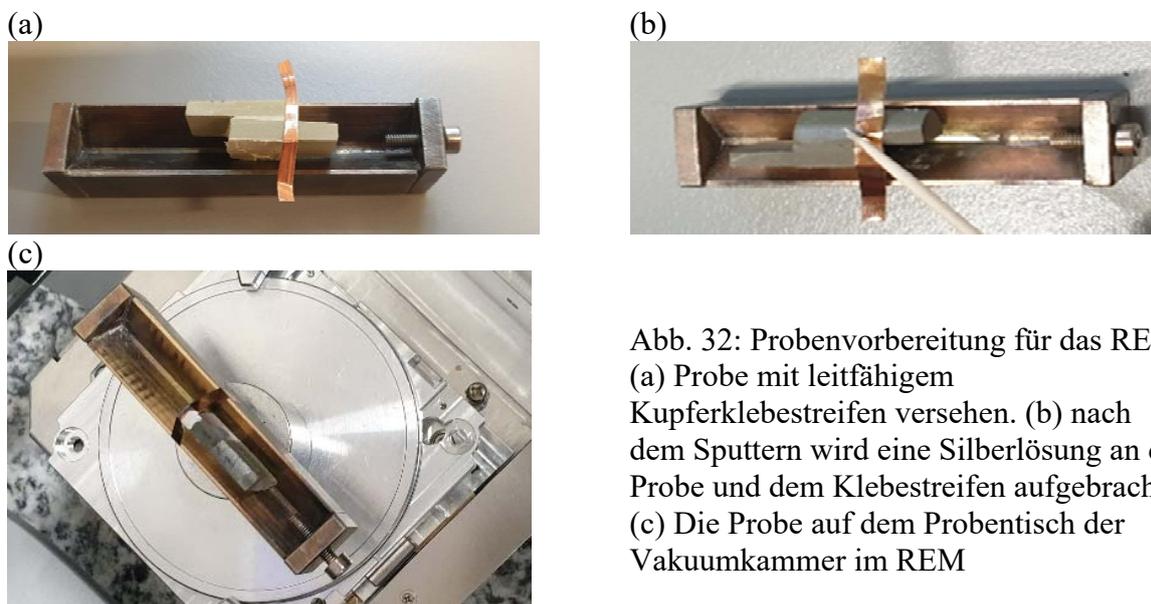


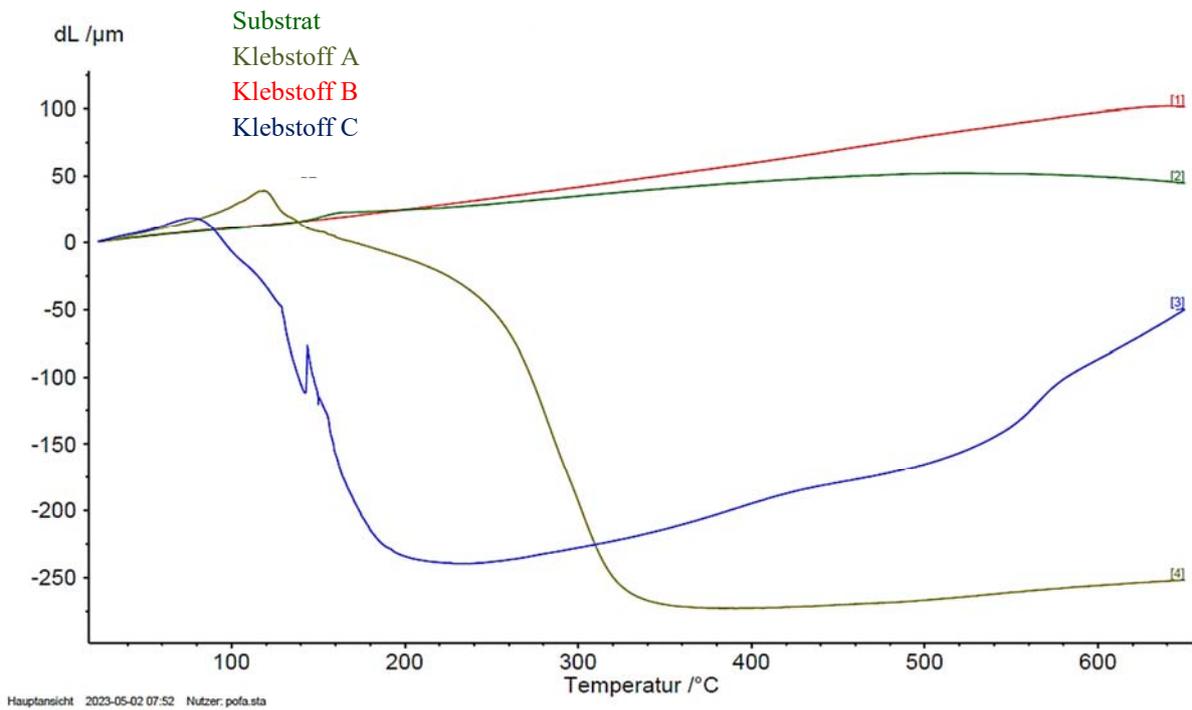
Abb. 32: Probenvorbereitung für das REM.
(a) Probe mit leitfähigem Kupferklebestreifen versehen. (b) nach dem Sputtern wird eine Silberlösung an der Probe und dem Klebestreifen aufgebracht. (c) Die Probe auf dem Probenhalter der Vakuumkammer im REM

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1. Dilatometrie

Die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Auslieferungszustand des Klebstoffes bei der ersten Temperaturbelastung zeigt, dass Kleber A (olive Kurve) und C (blaue Kurve) eine starke Längenänderung bzw. Schwindung durchlaufen. Gemessen wurden bis zu 10 % Veränderung zur Ausgangslänge L_0 von 25 mm, gezeigt in Abb. 33. Kleber B (rote Kurve) zeigt kein solches Verhalten. Unter (b) stellt sich ein wiederholbarer stabiler Zustand nach erneutem Aufheizen der Proben ein. Material A ähnelt mit einem Wert um 4×10^{-6} [1/K] einer Feuerfestkeramik [32] und weniger dem Substratmaterial (grüne Kurven), was in der Anwendung zu thermischen Spannungen und damit auch zu Rissen führen kann. Klebstoffsorte B zeigt im Vergleich zum Substrat einen leicht verringerten Ausdehnungskoeffizienten, was Druckeigenstressungen in der Anwendung bedeutet und für mehr Festigkeit sorgt [33]. Material C liegt mit $11 \cdot 10^{-6}$ [1/K] eher im Bereich von Stahl als von Keramik.

(a)



(b)

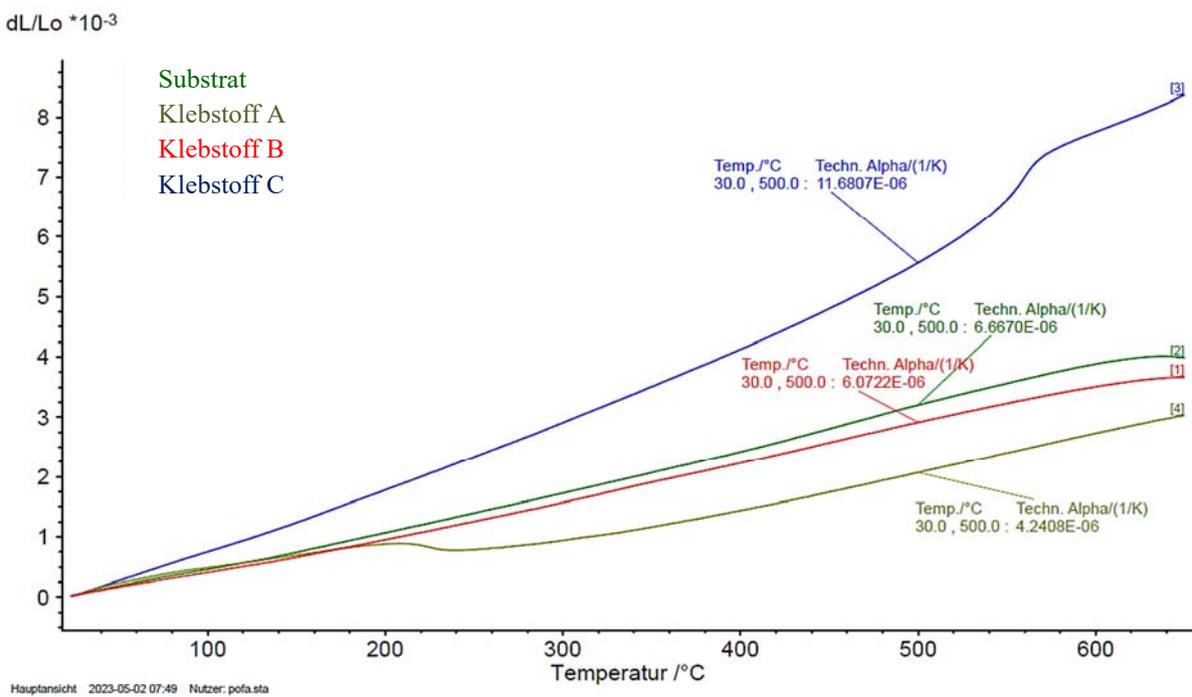
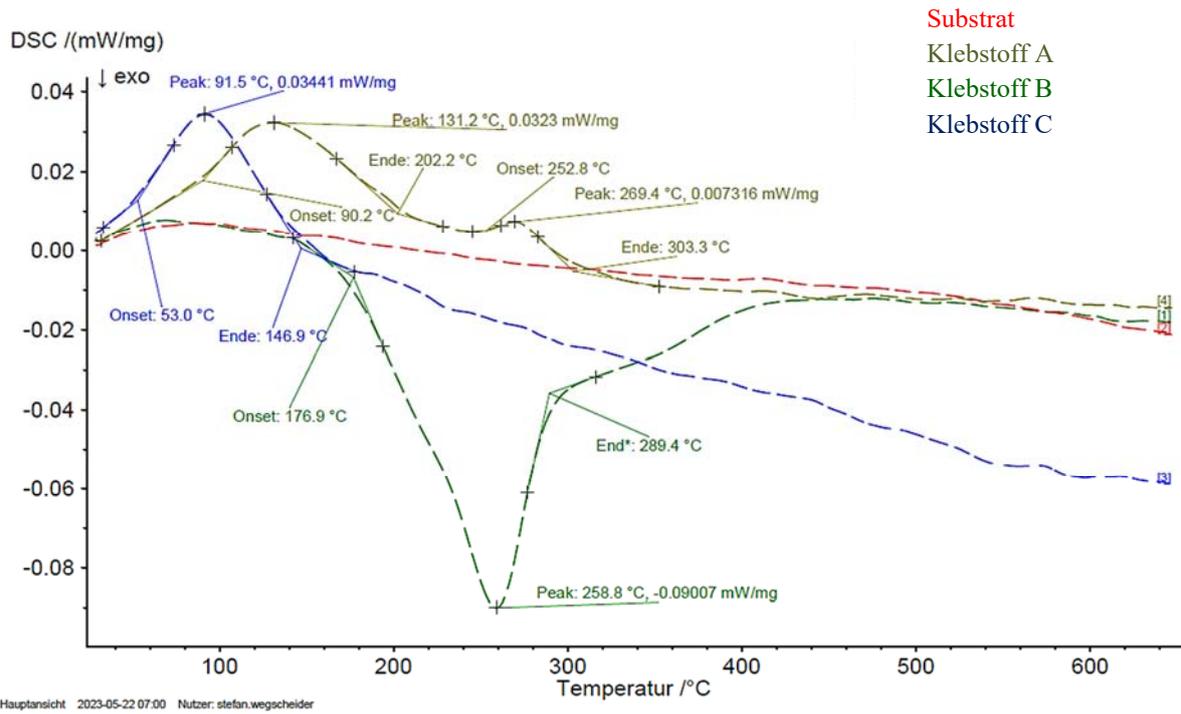


Abb. 33: Messungen des Thermischen Ausdehnungskoeffizienten mittels Dilatometer Grün: Substratmaterial, Rot: kolloidale Kieselsäure, Kleber B, Blau: Polyacrylat, Klebstoff C, Olive: Tonerde-Zement, Klebstoff A
(a) im Auslieferungszustand. (b) nach erster thermischer Belastung.

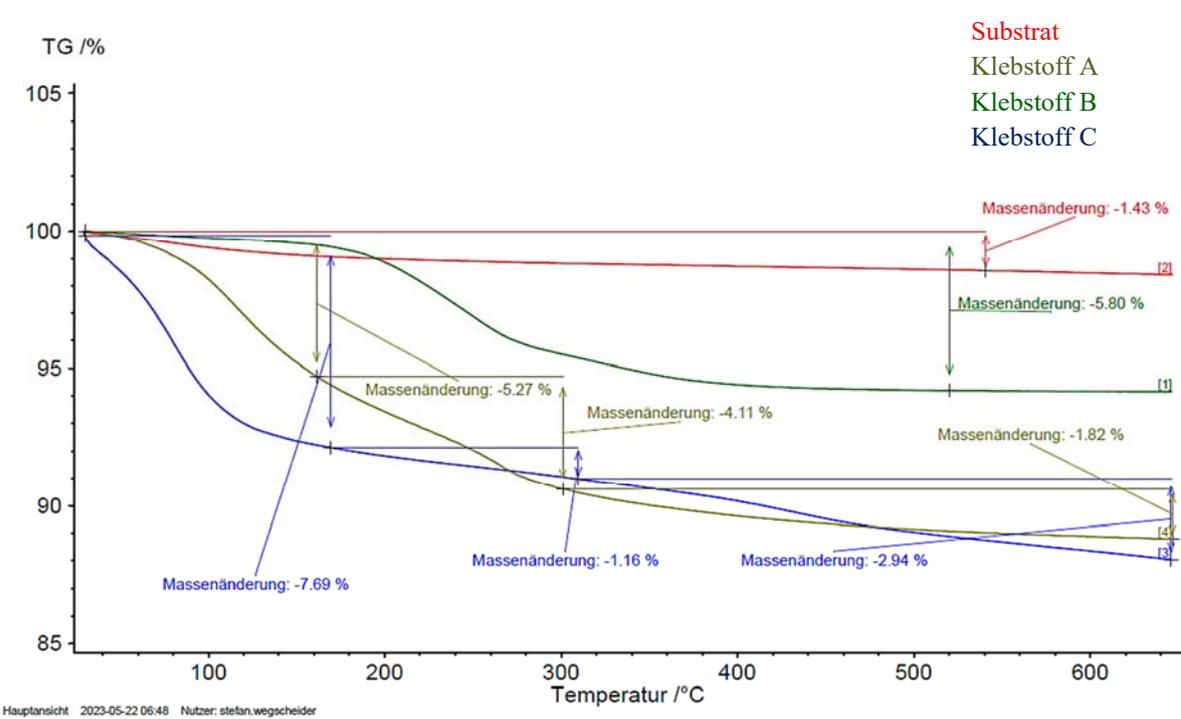
7.2. Simultane Thermoanalyse (STA)

Die Bilder (a) und (c) in Abb. 34 zeigen die Messung der Veränderung der Wärmeströme, bzw. Wärmetönung. Der dabei gemessene Gewichtsverlust ist in (b) und (d) gezeigt. Die ersten beiden Abbildungen stellen den Zustand der Auslieferung nach, die letzten beiden Bilder zeigen den Zustand nach dem ersten Aufheizen in der Anlage, beziehungsweise, wie die Proben nach einer weiteren thermischen Behandlung aussehen würden. Alle Klebstoffe zeigen einen Gewichtsverlust, jedoch ist dieser bei Kleber B (SW23_0002) mit 5 % am geringsten. Dieser zeigt weiters eine exotherme Reaktion, was ein Aushärten des Klebstoffes ähnlich wie bei Beton sein könnte [34]. Die beiden Klebstoffe A (SW23_0005) und C (SW23_0004) zeigen mehrstufige Reaktionen, welche einmal um 50°C und bei 190 - 250°C starten. Im ersten Reaktionsschritt wird adsorptiv gebundenes Wasser abgegeben. Bei der zweiten Stufe wird stärker gebundenes Wasser (chemisch gebundenes Wasser [35]), mit einem totalen Gewichtsverlust von ca. 10 % welche endotherm ist, abgegeben. Dies lässt auf eine Verdampfung [34] schließen und bestätigt somit den Charakter eines physikalisch härtenden Klebstoffes, Da Klebstoff A chemisch bindend sein sollte, zeigt dies, dass es zu keiner chemischen Verfestigung gekommen ist. Nach dem ersten Aufheizen zeigen alle Klebstoffe ein ähnliches Verhalten. Der Gewichtsverlust begrenzt sich im Bereich von 0,5 bis 1 %, was lediglich die Abgabe von neuerlich aus der Umgebung aufgenommenem Wasser sein dürfte.

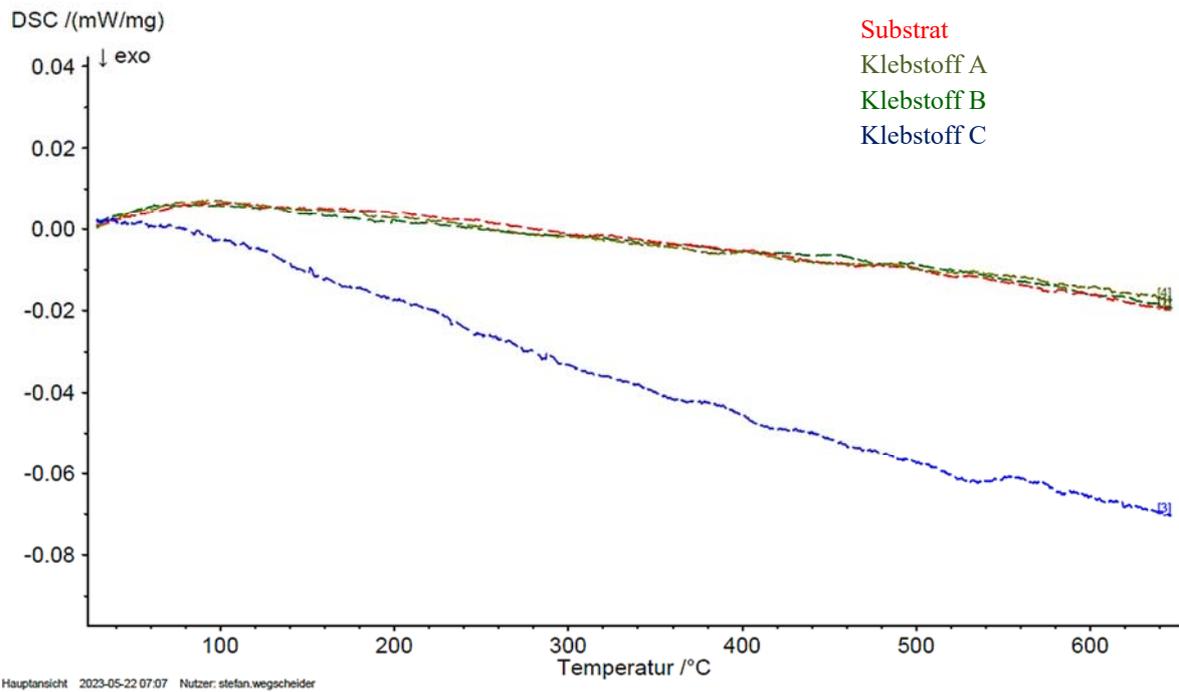
(a)



(b)



(c)



(d)

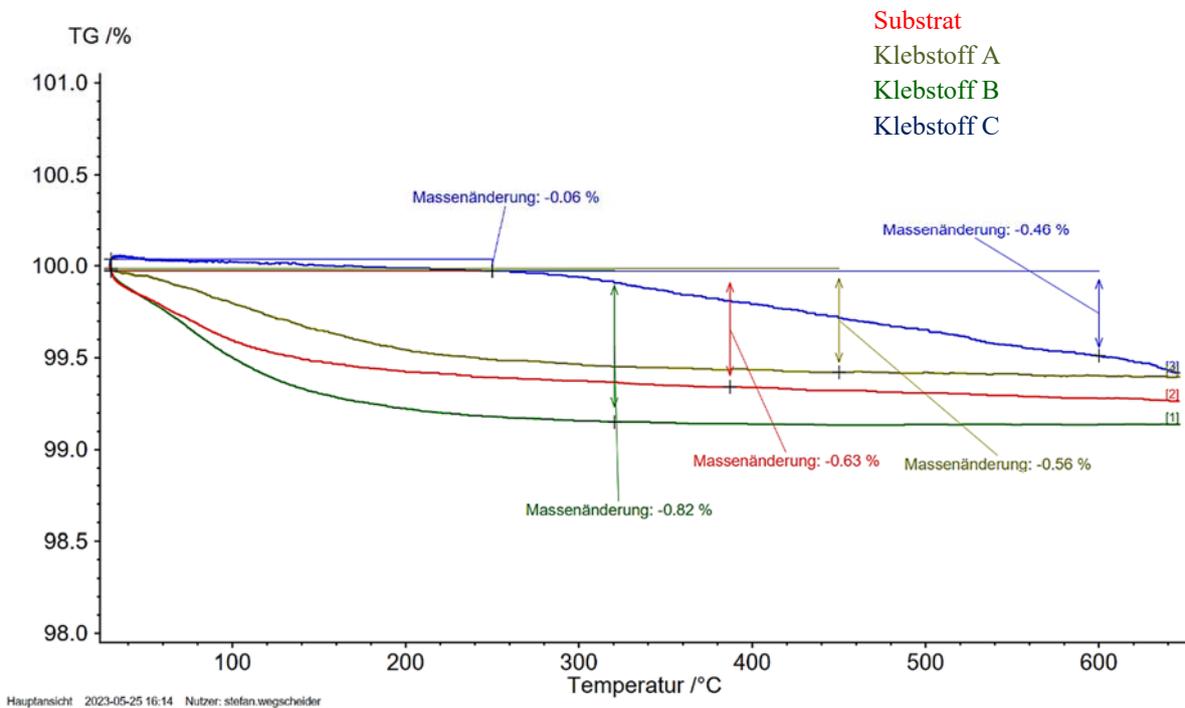


Abb. 34: STA Messungen. Rot: Substratmaterial, Grün: kolloidale Kieselsäure, Klebstoff B, Blau: Polyacrylat, Klebstoff C, Olive: Tonerde-Zement, Klebstoff A...
(a) und (b) Auslieferungszustand, (c) und (d) ist die Darstellung nach der ersten thermischen Behandlung

7.3. Hydrolyse

Alle Klebstoffsorten wurden 24 h lang in deionisiertem Wasser gelagert und optisch auf Beschädigung bzw. Auflöseerscheinungen kontrolliert. In Abb. 35 sind die Klebstoffsorten jeweils vor dem Test und danach dargestellt. Klebstoff A ist in den beiden Abbildungen (a) und (b) gezeigt. Dieser löste sich in Splitter auf und hatte nach der Entnahme aus der Flüssigkeit keinerlei Festigkeit mehr. Klebstoff B in den Bildern (c) und (d) zeigte ebenfalls leichte Ablöseerscheinungen, allerdings konnte der Kern, nach der Entnahme eine geleeartige Form wahren, welche nach einem Tag der Trocknung wieder erhärtete. Klebstoff C in den Darstellungen (e) und (f), ist vollständig in Pulver zerfallen, nachdem Bewegung in die Flüssigkeit gekommen ist.

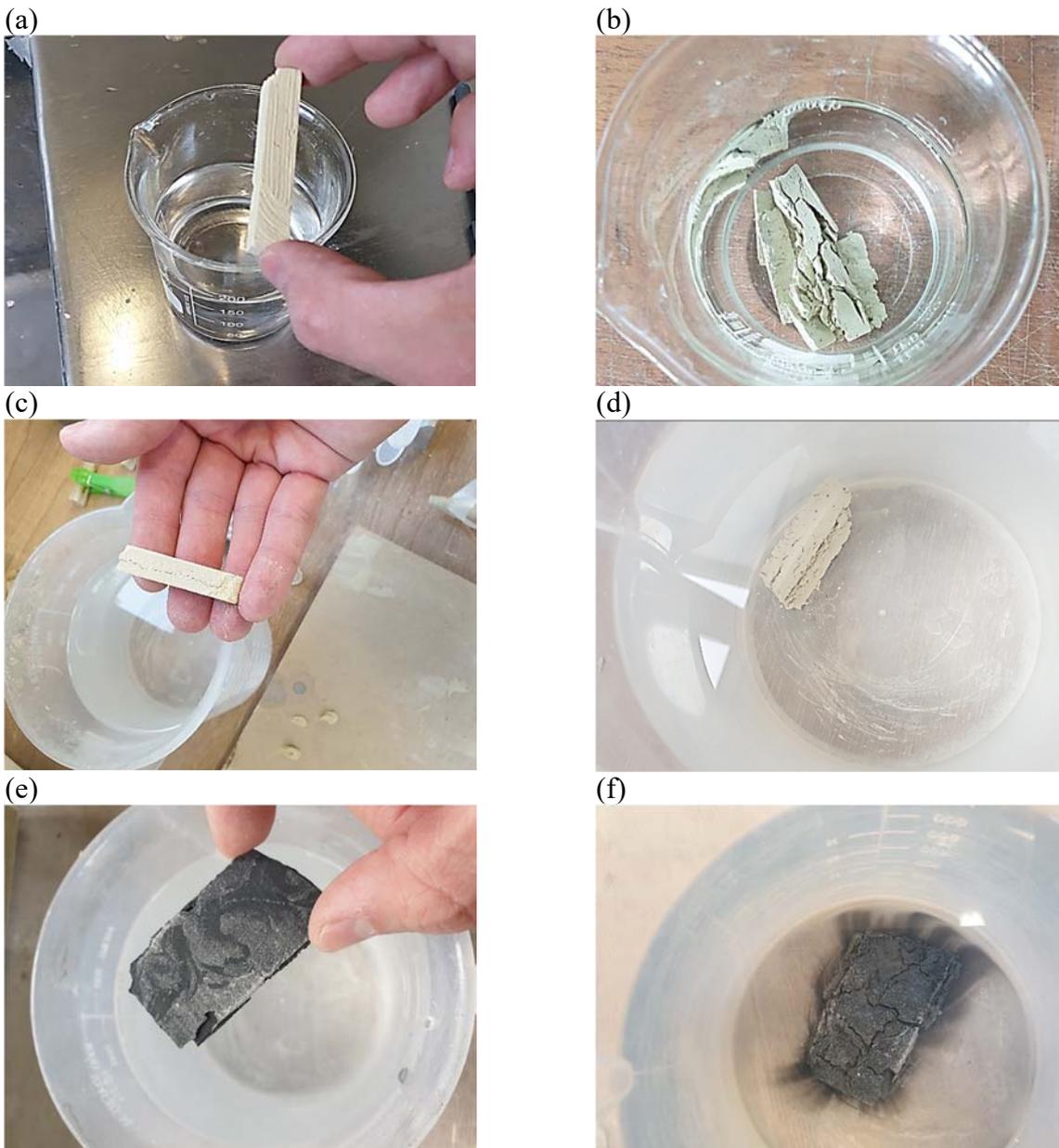


Abb. 35: Test auf Hydrolyse der Klebstoffsorten, jeweils links dargestellt ist die Probe vor der Behandlung und auf der rechten Seite der Tabelle die Proben nach dem Test.

Überzeugen konnte bei diesem Test keine der Proben. Dieser Test stellt aber kein Ausschlusskriterium für einen der Klebstoffe dar, da es sich hierbei um einen Transportschaden handeln würde und sich so nicht in einer Anlage im Betrieb widerspiegelt.

7.4. Biegeprüfung

Die Biegeprüfung am Grundmaterial wurde über eine gängige Standardmethode ermittelt, um an keramischen Proben, im einachsigen Spannungszustand, Festigkeitswerte zu ermitteln. Um eine Basislinie für die Festigkeit der Klebestelle zu bekommen wird zuerst das Grundmaterial, eine Standard Masse (Ti-W-V Katalysator) untersucht. Stäbe aus diesem Material wurden durch den 3- und 4-Punkt Biegeversuch gebrochen.

Hier fällt auf, dass die Festigkeitswerte der 4 Punkt Biegung (4PB) etwa um 30 % geringer sind. Dies ist auf das größere effektive Volumen in der Probe zurückzuführen. Damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit einen kritischen Defekt in der Probe zu haben, welcher für das Versagen des Bauteiles verantwortlich ist [36].

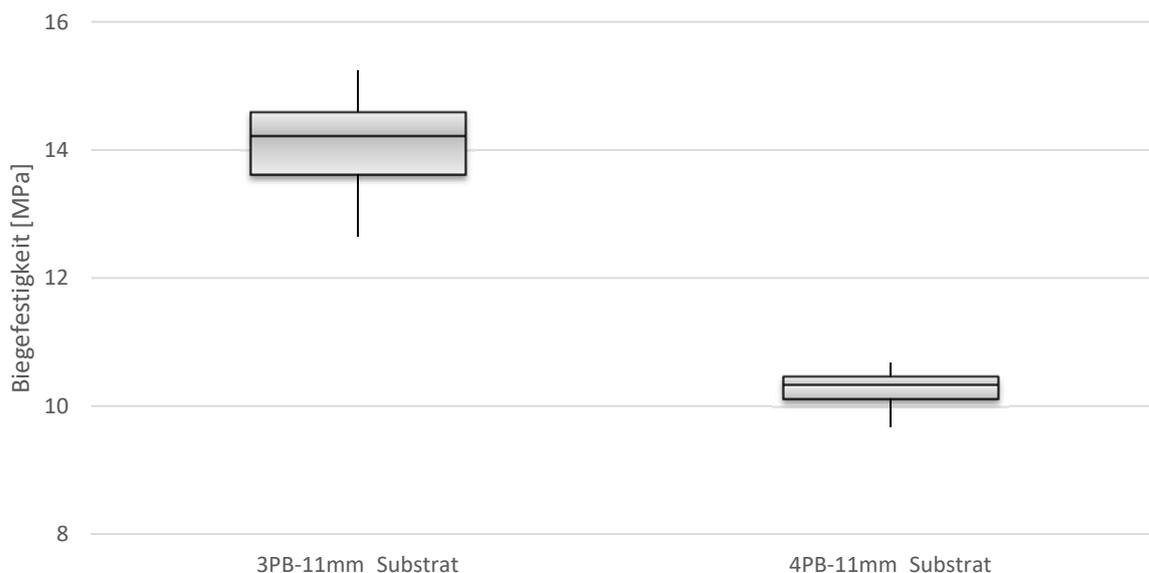


Abb. 36: Vergleich der Biegefestigkeit anhand von 3Punkt Biegung und der 4 Punkt Biegung.

In AbbildungAbb. 37 sind Proben aus Substratmaterial dargestellt. Probe (a) wurde im 3PB Versuch zerstörend geprüft. Die Markierung an der Oberseite der Probe dient der Ausrichtung des Druckstempels und markiert gleichzeitig die Druckseite der Probe. In Abbildung (b) ist eine Probe aus dem 4PB Versuch zu sehen. Man erkennt, dass diese innerhalb des Lastrollenabstandes gebrochen ist. Die Darstellung (c) zeigt, dass dies kein Einzelfall ist und mit dem neu hergestellten Auflager, sehr sauber und einfach Proben valide getestet werden können.

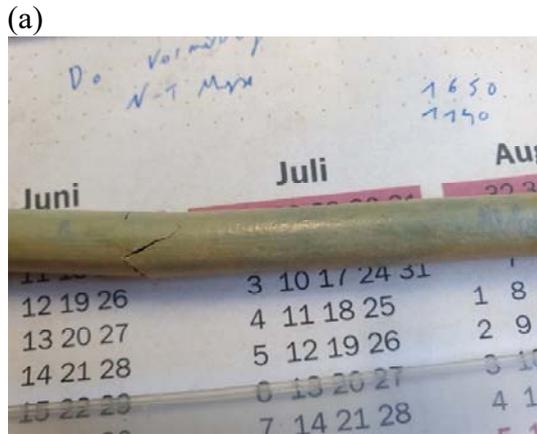


Abb. 37: In (a) dargestellt eine Probe nach 3PB, in (b) eine 4PB und unter (c) sieht man mehrere Proben welche alle gültig gebrochen sind.

Keiner der stirnseitig geklebten Proben mit Durchmessern von 11 mm konnte mittels 4-Punkt-Biegung eine ausreichende Festigkeit erzeugen, um mittels vorhandener Kraftmessdose einen gültigen Messwert zu generieren. Die Bruchkräfte lagen unterhalb der 20 N Grenze für eine zuverlässige Verwendung der Kraftmessdose. Teilweise war das Gewicht des Auflagers, ca. 6 N (siehe 6.4.1), schon eine zu hohe Belastung. Daher wurden für Proben des Klebstoffs B Stäbe mit Durchmessern von 15 mm und 18 mm verwendet. Damit wird die Größe der geklebten Fläche erhöht, wodurch größere Bruchkräfte erzeugt werden konnten. Die höheren Bruchkräfte konnten aber nur durch die Stützwirkung an der Außenkante, nicht aber durch die Probenfläche erzeugt werden, gezeigt in Abb. 39(b).

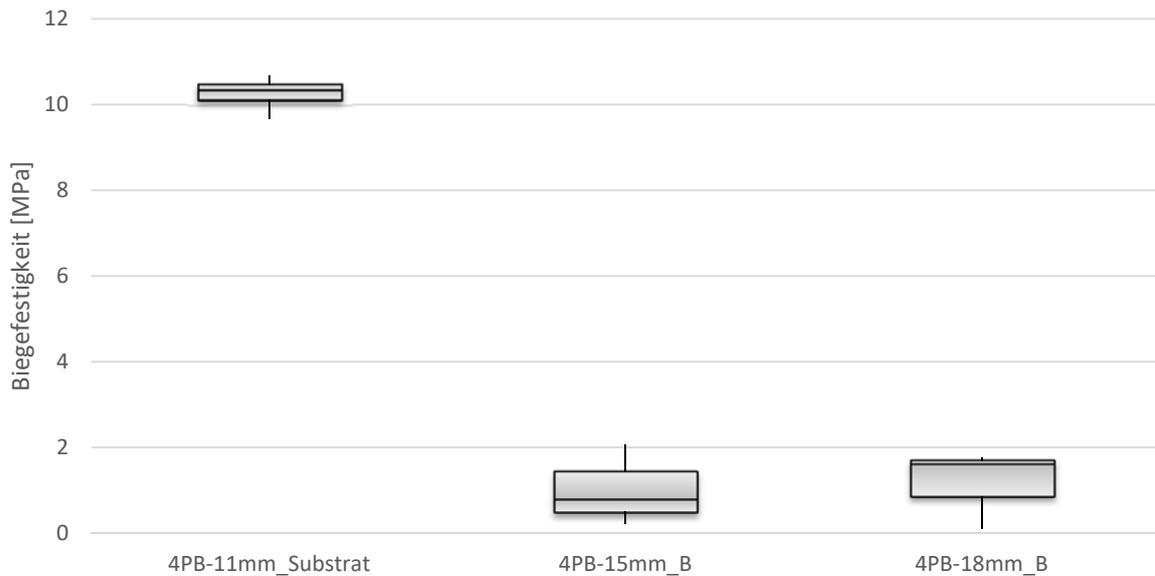


Abb. 38: Vergleich zwischen Substrat und den Klebstoffsorten an denen ein Biegeversuch durchgeführt werden konnte.

In der folgenden Bildserie Abb. 39 sind unterschiedliche Biegestäbe dargestellt, welche alle nicht den Anforderungen für eine gültige Biegeprüfung entsprochen haben. Um gültig zu sein, darf die Bruchkraft nicht unterhalb der zuvor beschriebenen Untergrenze der Kraftmessdose liegen. Zusätzlich wird gefordert, dass es zu keinerlei Stützwirkung kommt, welche die Festigkeit des Klebstoffes verfälscht.

Abb. 39(a) zeigt einen Biegestab mit Klebstoffsorte B. Es trat keinerlei Adhäsion bei dieser Probe auf. Abb. 39(b) zeigt eine Probe mit überstehendem Klebstoff B, welcher die Klebestelle (= den Querschnitt der Biegeprobe) vergrößert und somit verfälscht. Abb. 39(c) zeigt eine gute adhäsive Verbindung zwischen Substrat und Klebstoff. Klebstoff A in der Darstellung Abb. 39(d) zeigt schon nach dem Aushärten des Klebstoffes einen Bruch, hervorgerufen durch das Schwinden des Materials. Die Bilder in Abb. 39(e) und Abb. 39(f) zeigen beide Klebstoffsorte C, welche kaum bis keine adhäsive Verbindung zum Substratmaterial eingegangen ist.

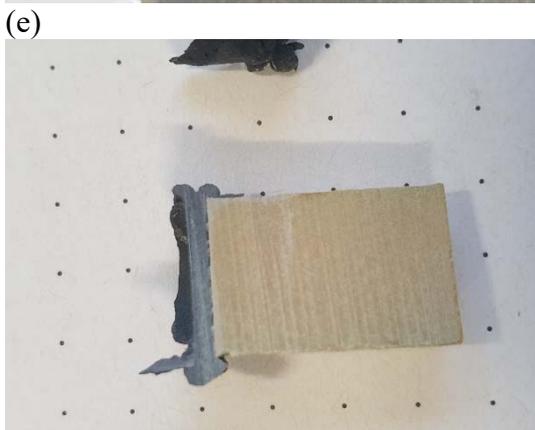


Abb. 39: Unterschiedliche Klebstoffsorten im Biegeversuch. (a) bis (c) Klebstoff B, (d) Klebstoff A und (e) bis (f) ist Klebstoff C.

Das folgende Diagramm, Abb. 40, zeigt einen Vergleich der Proben aus Substrat, ohne Klebestelle, welche einem Thermoschock unterzogen wurden. Man erkennt bis zu einer Abschrecktemperaturdifferenz von $\Delta T = 520^\circ\text{C}$ keinen Abfall der Festigkeit. Der Verlauf der Messwerte ist ähnlich, der Daten im rechten Teil des Diagrammes (für $\Delta T = 300^\circ\text{C}$) in Abb. 40, wo ebenfalls kein weiterer Festigkeitsabfall bei Erhöhung der Abschrecktemperaturdifferenz auftritt. Dieses Verhalten tritt auf, weil das Material bereits so stark geschädigt ist, dass höhere Thermospannungen keine neue Schädigung mehr erzeugen bzw. bereits existierende Risse nicht zu Wachsen bringen. Das Katalysator-Substratmaterial ist porös. Auch in diesem Fall führen Spannungen durch Abschrecken nicht zur Ausbildung oder dem Wachstum von

Thermoschockrisse [27]. In solchen Fällen bildet sich auch kein typisches Rissnetzwerk aus, vgl. Abb. 41. Die ohnehin schon geringe Biegefestigkeit des Grundmaterials verschlechtert sich demnach nicht durch Einwirken von Thermospannungen.

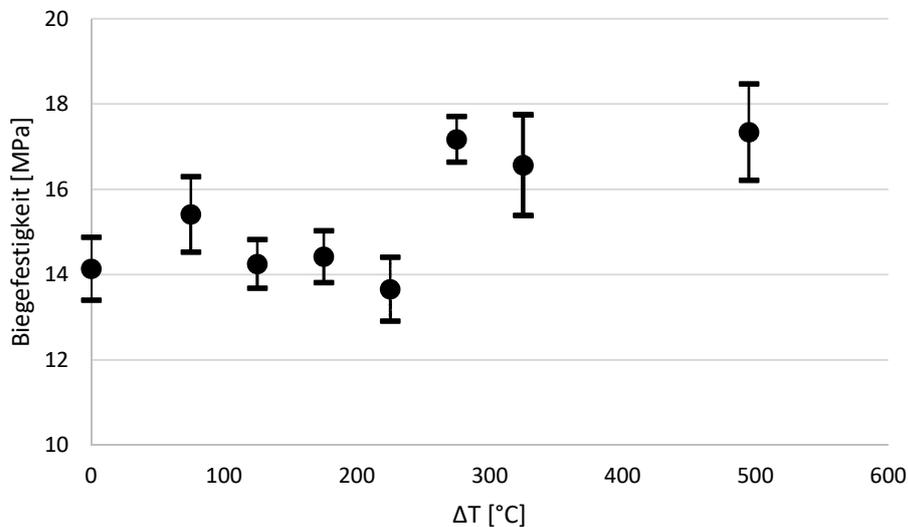


Abb. 40: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von ΔT am Substrat in 3-Punkt Biegung



Abb. 41: Mit 520°C abgeschreckte Probe, behandelt mit Fuchsin, ohne Rissnetzwerk.

In Abbildung Abb. 41 wird deutlich, dass sich kein Rissnetzwerk gebildet hat.

7.1. Scherfestigkeit

Nach den Befunden der Biegeprüfung, bei der sich herausstellte, dass die Kleber A und C keine ausreichende Bindung zum Grundmaterial eingehen, wurden weitere Versuche zur mechanischen Charakterisierung der Klebefestigkeit nur noch an Proben mit Kleber B im Druckscherversuch durchgeführt.

In Abb. 42 gezeigt ist die Abhängigkeit der Scherfestigkeit von der Abschrecktemperaturdifferenz. Mit „●“ gekennzeichnete Proben stellen den bewitterten Zustand dar, alle anderen Proben wurden mittels Temperaturdifferenz geschockt. Es zeigt sich, dass sowohl Bewitterung als auch Thermoschock auf die Klebestelle schädlich einwirkt. Nach dem Abschrecken mit $\Delta T = 175^\circ\text{C}$ liegt etwa eine ähnliche Festigkeit wie für die bewitterten

Proben vor. Für geklebte Proben lässt sich bis $\Delta T = 375^\circ\text{C}$ ein weiterer Abfall der Festigkeit feststellen. Für noch höhere Abschrecktemperaturdifferenzen ist die Streuung der Messwerte so groß, dass kein weiterer signifikanter Abfall der Festigkeit mit steigender Abschrecktemperaturdifferenz festgestellt werden kann.

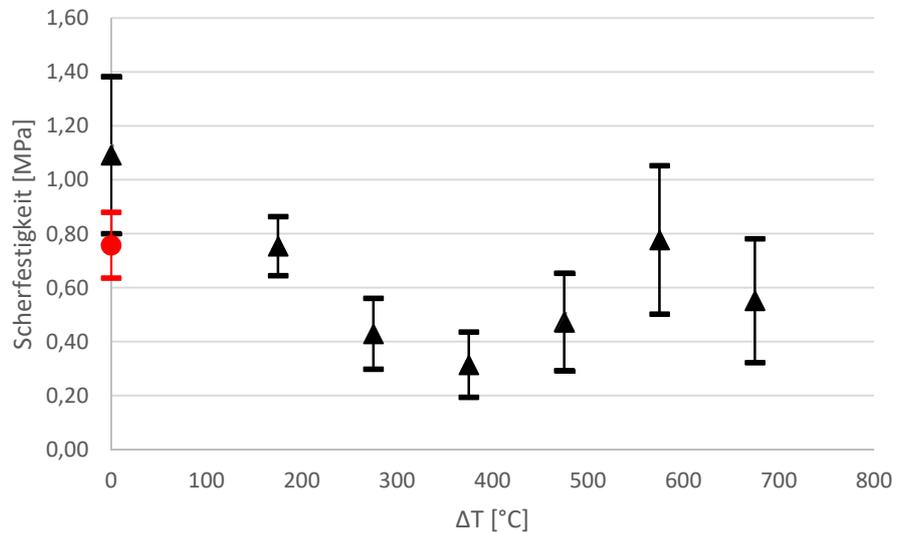


Abb. 42: Scherfestigkeit über ΔT , „●“ bewitterte Proben, „▲“ thermisch behandelt

7.2. Mikroskopische Untersuchungen

Die Abbildungen Abb. 43(a) bis Abb. 43(c) zeigen einen längs aufgeschnittenen geklebten (Kleber B) Biegestab. Man erkennt deutlich, dass es eine Stelle ohne Anbindung des Klebers an das Substrat gab (Pfeil). Die Bilder Abb. 43(d) und Abb. 43(e) zeigen die Bruchfläche desselben Biegestabes.

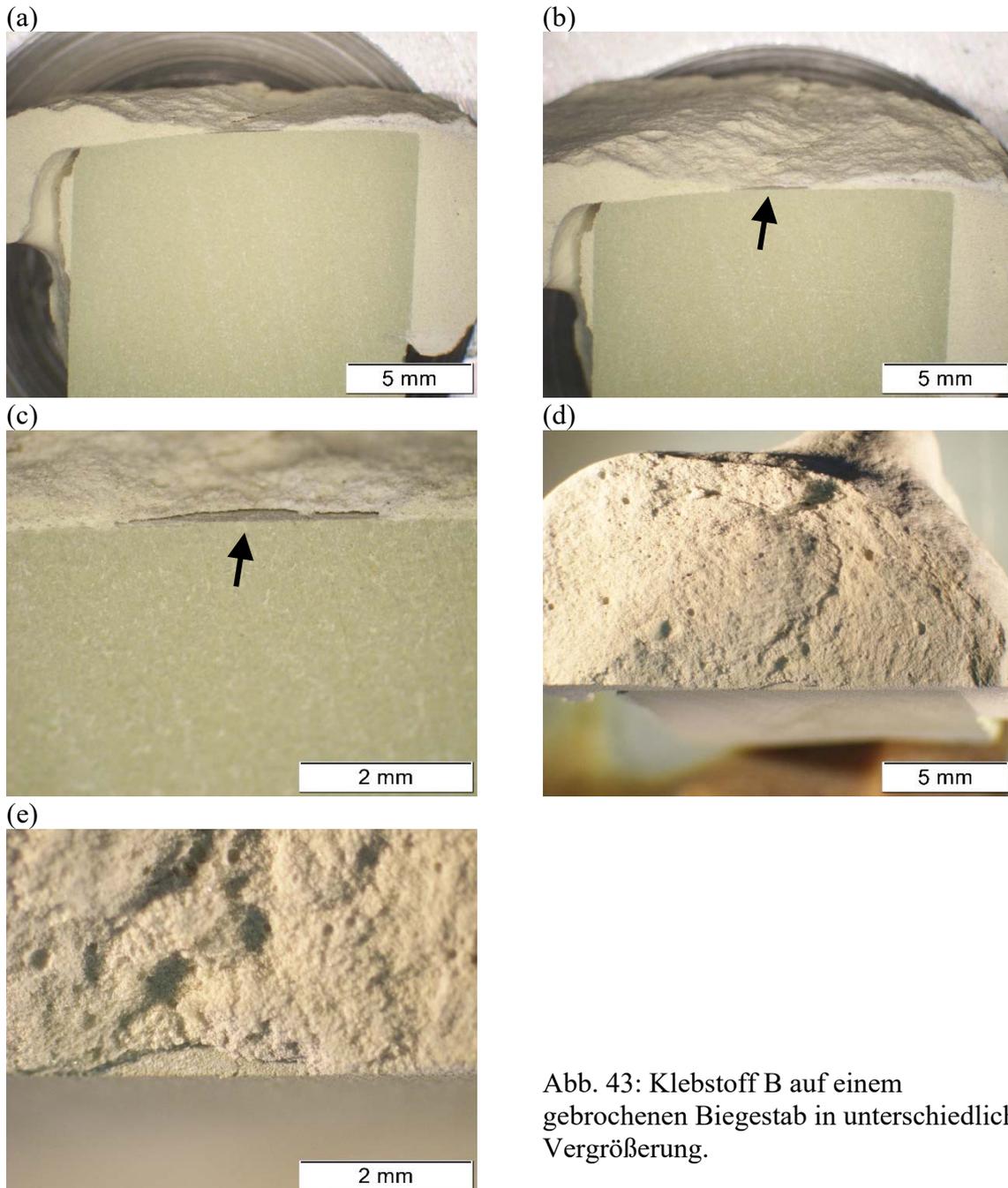


Abb. 43: Klebstoff B auf einem gebrochenen Biegestab in unterschiedlicher Vergrößerung.

Die Bilder in Abb. 44(a) und(b) zeigen die Oberfläche des Klebstoffes B nach dem Bruch, Hierbei liegt der Blick auf einer einem Wabenkörper, welcher adhäsiv gebrochen ist. Man erkennt, dass der Klebstoff in eine wabenartige Struktur verfestigt. Eine mögliche Ursache könnte zu viel Feuchtigkeit gewesen sein, welche auf der Oberfläche vor dem Verkleben aufgebracht wurde. Diese wurde absichtlich aufgebracht um die saugende Oberfläche zu sättigen. Die Abb. 44(c) und Abb. 44(d) zeigen eine längs geschnitten Wabe. Zu sehen ist die scharfe Trennfläche zwischen Außenhaut des Katalysators und des Klebers B.

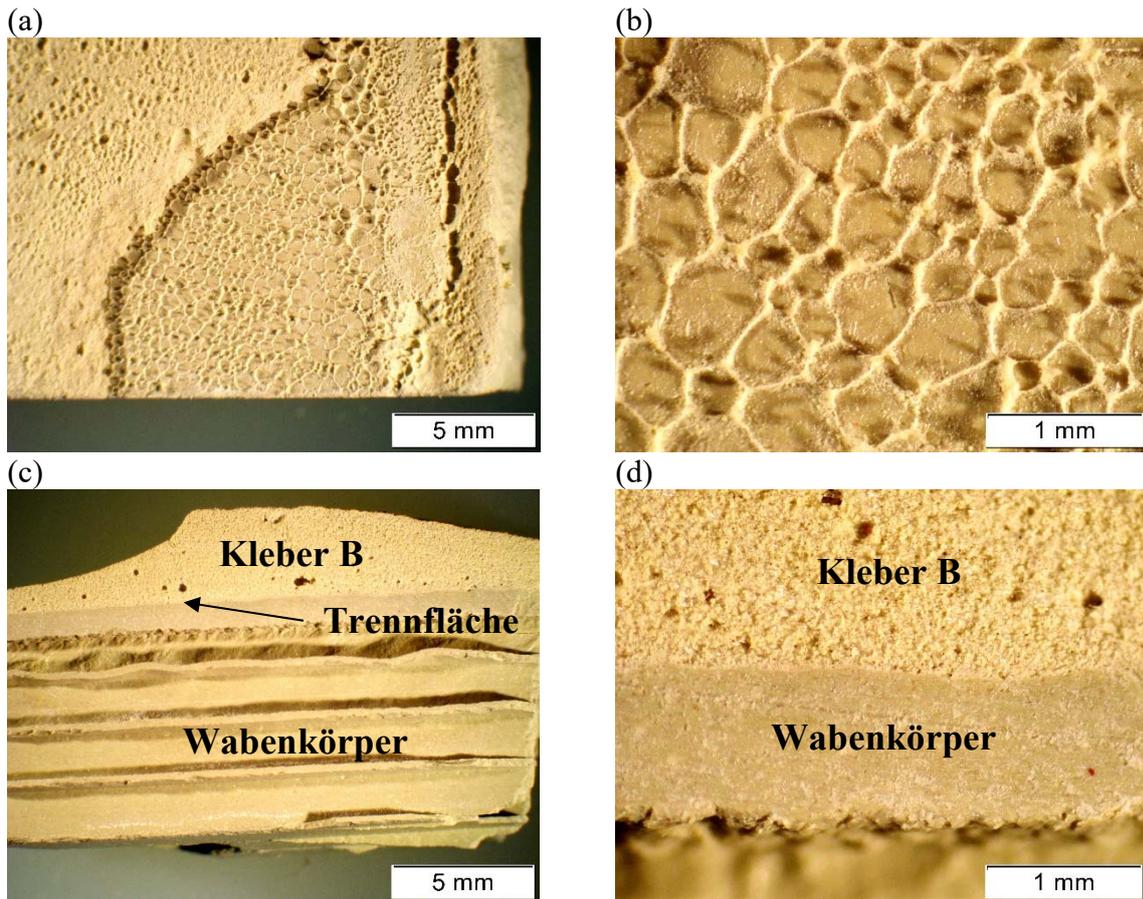
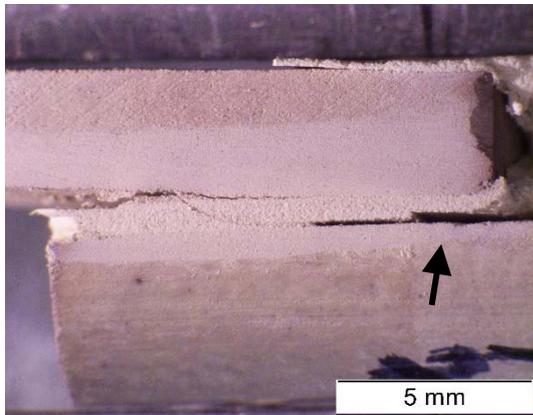


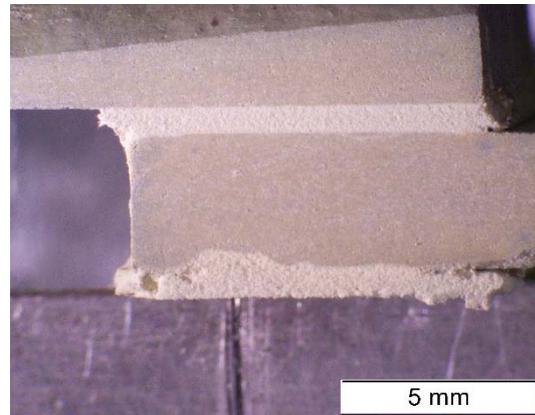
Abb. 44: Klebstoff B auf einem Wabenkörper in unterschiedlicher Vergrößerung.

In Abb. 45 werden Scherproben nach unterschiedlichen Abschreckbedingungen gezeigt. Die Probe in Abb. 45(a) wurde von 700°C auf 25°C abgeschreckt und weist eine sehr niedrige Bruchfestigkeit auf. Dennoch ist kein klassisches Rissnetzwerk zu erkennen. Im Mikroskop betrachtet, zeigt sich deutlich, dass die Probenvorbereitung nicht sorgfältig genug durchgeführt wurde. Auf der rechten Seite der Fügenaht, erkennt man eine glatte Stufe, welche nicht durch einen Riss hervorgerufen sein kann. Dies hat seinen Ursprung in einer mangelhaften Probenvorbereitung. Der Klebestreifen (vgl. 5.2.2 a) ragte dabei über die Überlappung der beiden Substratkörper. Ebenso fällt auf, dass sich der Riss von links nach rechts schließt, was auf eine schälende Belastung hindeutet, welche im rechten Winkel auf die Klebefläche wirkt. Es lässt sich aber nicht ausschließen, dass diese Belastung beim Transport der Probe geschehen ist. Die Probe in Abb. 45(c) wurde bei 500°C im Ofen (LH 60/13, Nabertherm, 28865, Lilienthal, Deutschland) vorbehandelt und schlagartig mittels Druckluft auf 25°C abgekühlt. Auch hier ist eine mangelhafte Probenvorbereitung mittels Klebestreifen zu sehen. Auf diesen Einflussparameter muss bei der Einschulung auf diese Probenpräparation deutlich hingewiesen werden. Die gezeigte Probe hatte die höchste Festigkeit aus der Serie, die von 500°C abgeschreckt wurde, dennoch aber eine Festigkeit deutlich unterhalb der Festigkeit der Probe in Abb. 45(b), welche einem Thermoschock von 575°C unterzogen wurde, siehe Abb. 42. Diese Beispiele zeigen, dass eine einheitliche und gewissenhafte Probenvorbereitung essentiell ist.

(a)



(b)



(c)

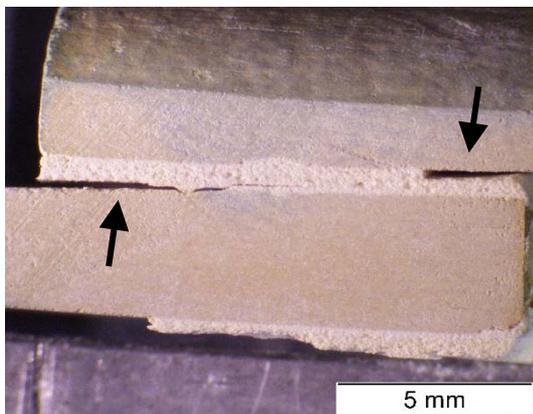


Abb. 45: Scherproben mit unterschiedlicher thermischer Behandlung. Die Proben wurden von (a) 700°C, (b) 600°C, (c) 500°C auf 25°C abgeschreckt.

In Abb. 46 werden Klebungen mit den ungeeigneten Klebern A und C gezeigt. In Abb. 46(a) ist die Klebstoffsorte A, der Tonerde-Zement gezeigt. Dieser zeigte weder gute Adhäsion noch gute Kohäsion. Der Klebstoff lässt sich wie ein Pulver mittels Druckluft verfrachten. Fasern könnten hier eine deutliche Verbesserung erzielen. Dargestellt in Abb. 46(b) ist Klebstoffsorte C, der Polyacrylat Klebstoff. Eindeutig zu erkennen ist, dass sich der Klebstoff gut an der Oberfläche angelagert hat. Die Verzahnung an der Gegenseite liegt passgenau übereinander. Es konnte jedoch keine adhäsive Verbindung erzeugt werden. Der getrocknete Klebespalt konnte ohne Widerstand vom Substrat abgenommen werden.

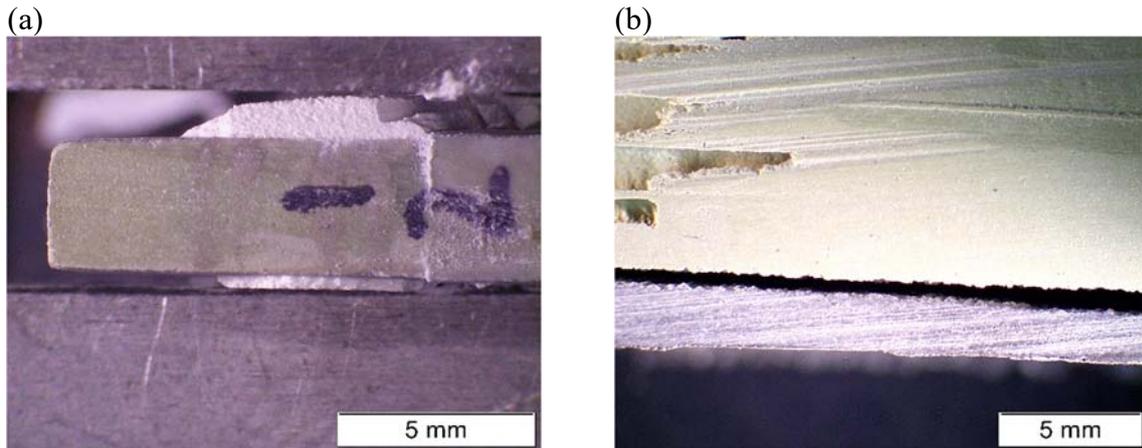


Abb. 46: Klebstofftyp A (a) und C (b)

Die folgende Darstellung Abb. 47 zeigt Proben mit Klebungen mit Klebstoff B aus derselben Klebstoffcharge, welche von Temperaturen von 200°C bis 400°C abgeschreckt wurden. Die Bilder Abb. 47(a) und Abb. 47(b) wirken, als ob der organische Binder nicht ausreichend abreagieren konnte und dunkler geblieben ist, als es bei den vorherigen Proben der Fall war.

Was jedoch auch bei den restlichen Bildern in Abb. 47 deutlich auffällt, ist, dass sich ein dunklerer Saum an das Substrat gelegt hat. Hier trifft der poröse Klebstoff auf die dichter gebrannte Substratkeramik, was den Abtransport von Verbrennungsprodukten behindern könnte bzw. bei diesen niedrigen Temperaturen die Verbrennung der Binderkomponenten unvollständig war. Die Probe, dargestellt unter Abb. 47(d) zeigt eine schlechte Anbindung an das Substrat. Im Vergleich dazu zeigte die Probe Abb. 47(c) eine gute Anbindung (höchster Festigkeitswert der Serie "300°C").

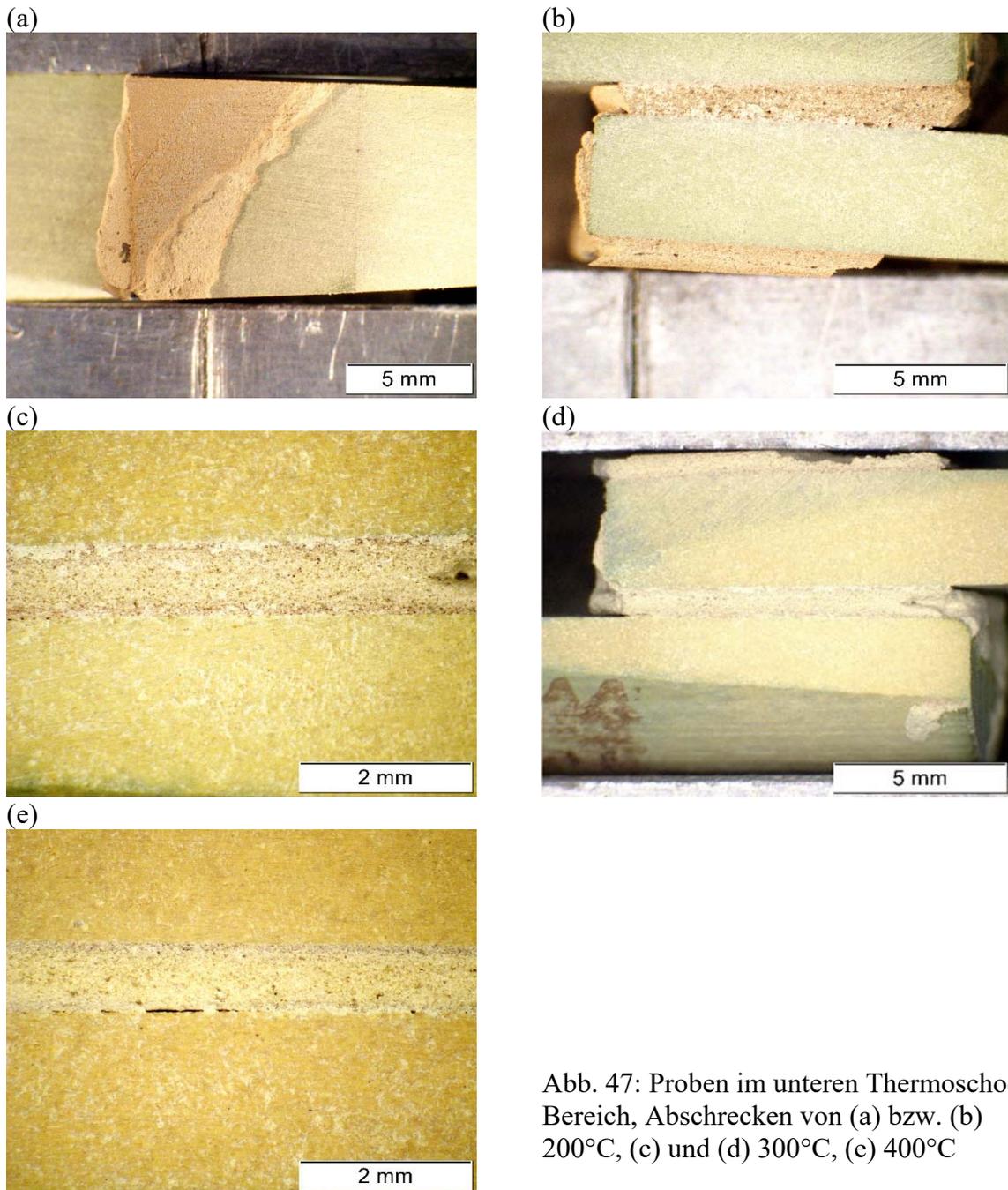


Abb. 47: Proben im unteren Thermoschock-Bereich, Abschrecken von (a) bzw. (b) 200°C, (c) und (d) 300°C, (e) 400°C

In Abb. 48 werden zwei Proben gezeigt welche mittels kolloidaler Kieselsäure (Kleber B) verklebt und unbehandelt geprüft wurden. Die Probe rechts im Bild zeigte mit $0,6 \text{ N/mm}^2$ nur etwa 40 % der Scherfestigkeit gegenüber der linken Probe mit $1,6 \text{ N/mm}^2$, was auch für Keramiken eine große Streuung darstellt. Der einzig erkennbare optische Unterschied liegt in der unterschiedlichen Rauheit der Bruchflächen. Die rechte Probe weist augenscheinlich eine höhere Rauheit als die linke Probe auf.

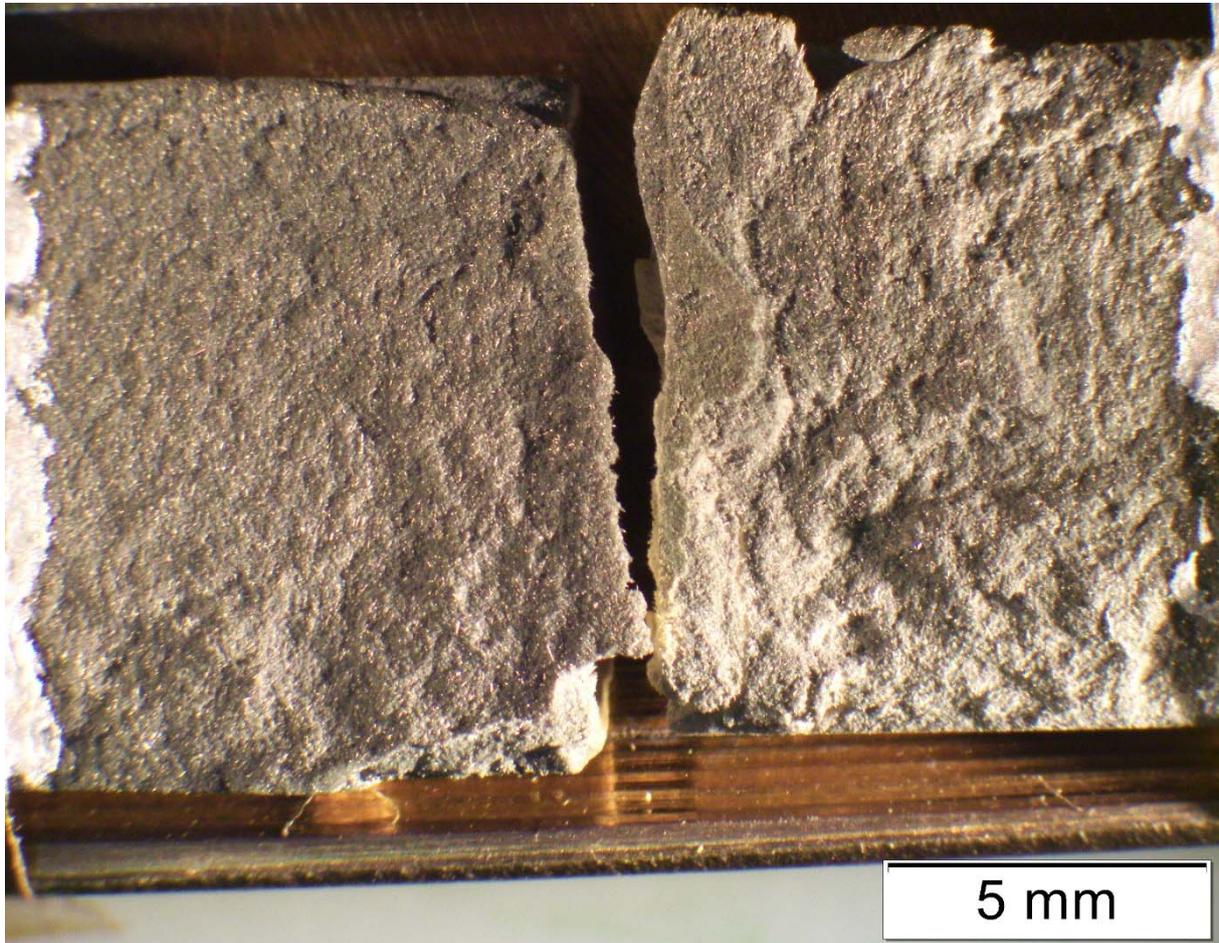


Abb. 48: Gegenüberstellung zweier unbehandelter Proben, Beide mit Klebstoff B gefügt.
Proben 18 und 21

Die in Abb. 49 dargestellten Oberflächen sind an einer Probe mit Klebstoff B in unterschiedlicher Vergrößerung erzeugt worden. Gezeigt wird hier eine unbehandelte Referenzprobe des Klebers B. Abb. 49(a) zeigt die Anbindung des Klebstoffes an das Substrat mit einer kleinen Pore. Die genauere Betrachtung zeigt, dass es Stellen mit guter (Abb. 49(c)) bzw. Positionen mit schlechter Anbindung (Abb. 49(b)) an das Substrat gibt. Weiter fällt auf, dass an der Grenzschicht die Konzentration an Fasern stark abnimmt. Die Darstellungen Abb. 49(d) und Abb. 49(e) sind Detailaufnahmen des Klebstoffes. Man erkennt, dass ein Faseranteil von 40 - 50 % wie im Rezept vorgegeben, realistisch sein kann. Ebenfalls deutlich sieht man, dass die Fasern unterschiedliche Durchmesser haben, von zwei bis 12 μm ist alles vorhanden. In Abb. 49(c) werden die Rücklaufpartikel sichtbar und ebenso erkennt man Partikel, welche an die eine oder andere Glasfaser angelagert sind.

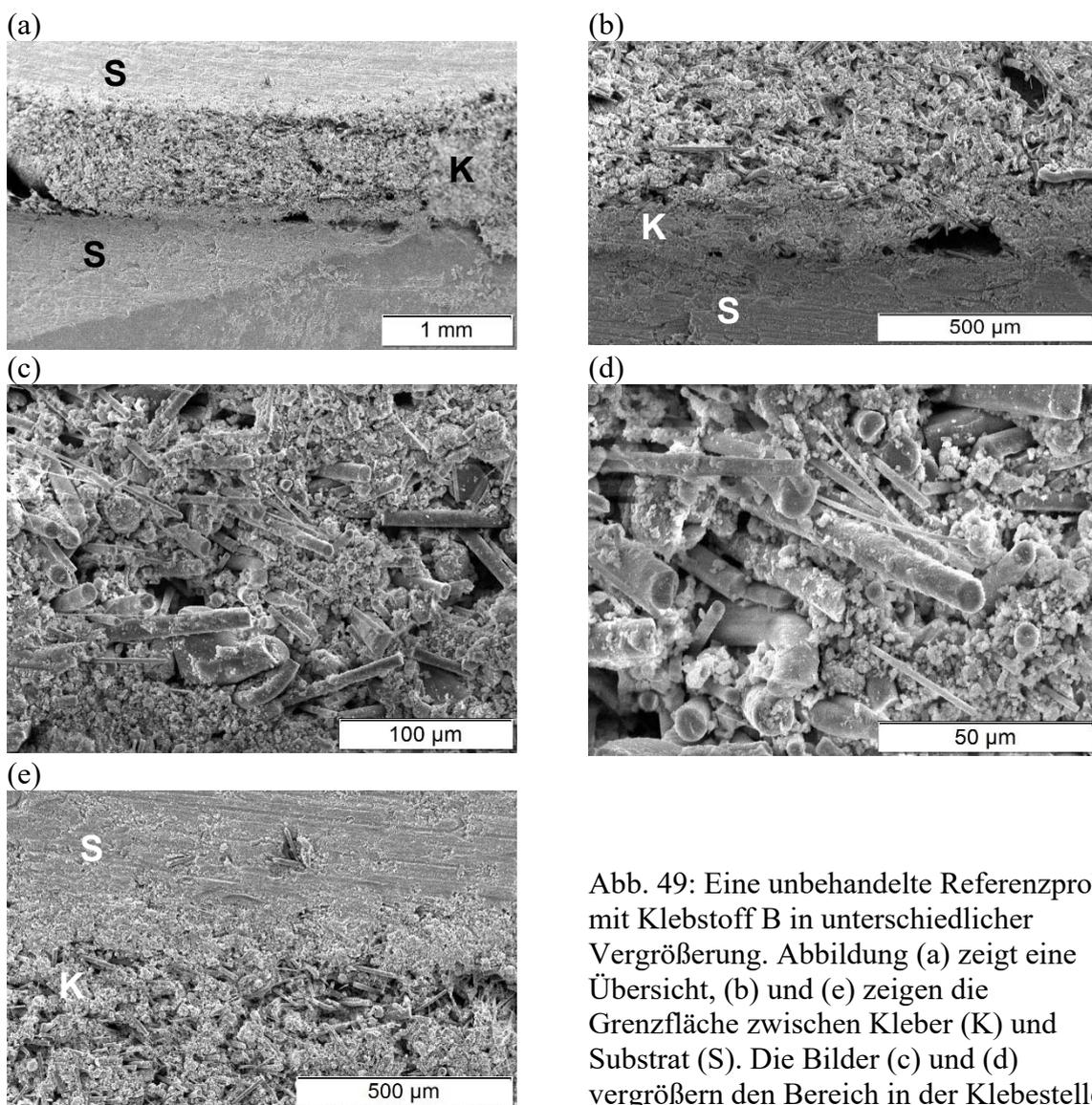


Abb. 49: Eine unbehandelte Referenzprobe mit Klebstoff B in unterschiedlicher Vergrößerung. Abbildung (a) zeigt eine Übersicht, (b) und (e) zeigen die Grenzfläche zwischen Kleber (K) und Substrat (S). Die Bilder (c) und (d) vergrößern den Bereich in der Klebestelle.

In den folgenden Bildserien wird näher darauf eingegangen, inwiefern die thermogeschockten oder bewitterten Proben mit Klebstoff B deutlich von den unbehandelten Proben abweichen.

Abb. 50 zeigt eine Probe welche 72 h im Klimaschrank bei 95 % rel. H. bewittert wurde. Die Darstellung Abb. 50(b) und Abb. 50(c) zeigen eine gute Anbindung des Klebers an das Substrat. Unter Abb. 50(d) sieht man den Klebstoff. Was hier auffällt ist, dass wenig Faseranteil zu sehen ist, dieser sollte bei ca. 40 % liegen.

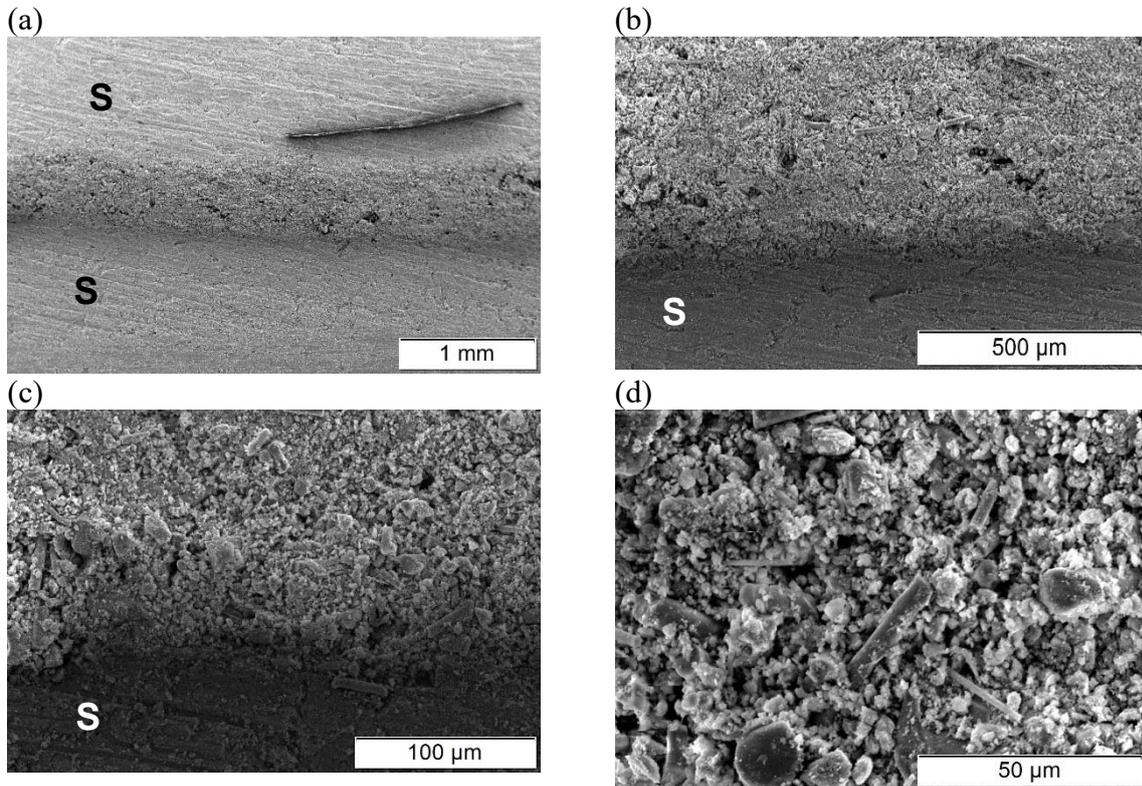


Abb. 50: Klebstoff B, im Klimaschrank 72 h bei 27°C und 95 % rel. H. bewittert. "S" bezeichnet das Substrat.

In der folgenden Bildreihe in Abb. 51 ist eine Probe mit Klebstoff B dargestellt, welche bei 700°C abgeschreckt wurde. In der Übersicht Abb. 51(a) erkennbar ist, dass sich ein Riss rechts im Bild gebildet hat (Pfeil). Ebenso auffällig ist, die mangelnde Anbindung an das Substrat. Dass dies kein Riss ist, erkennt man daran, dass es eine Insel mit Haftung inmitten dieser Unstetigkeit zwischen Substrat und Klebstoff gibt, Abb. 51(d), Pfeil. Ein Rissnetzwerk ist nicht zu erkennen. Ebenfalls fehlen in dieser Probe die Fasern, oder sind nur in geringem Maße sichtbar.

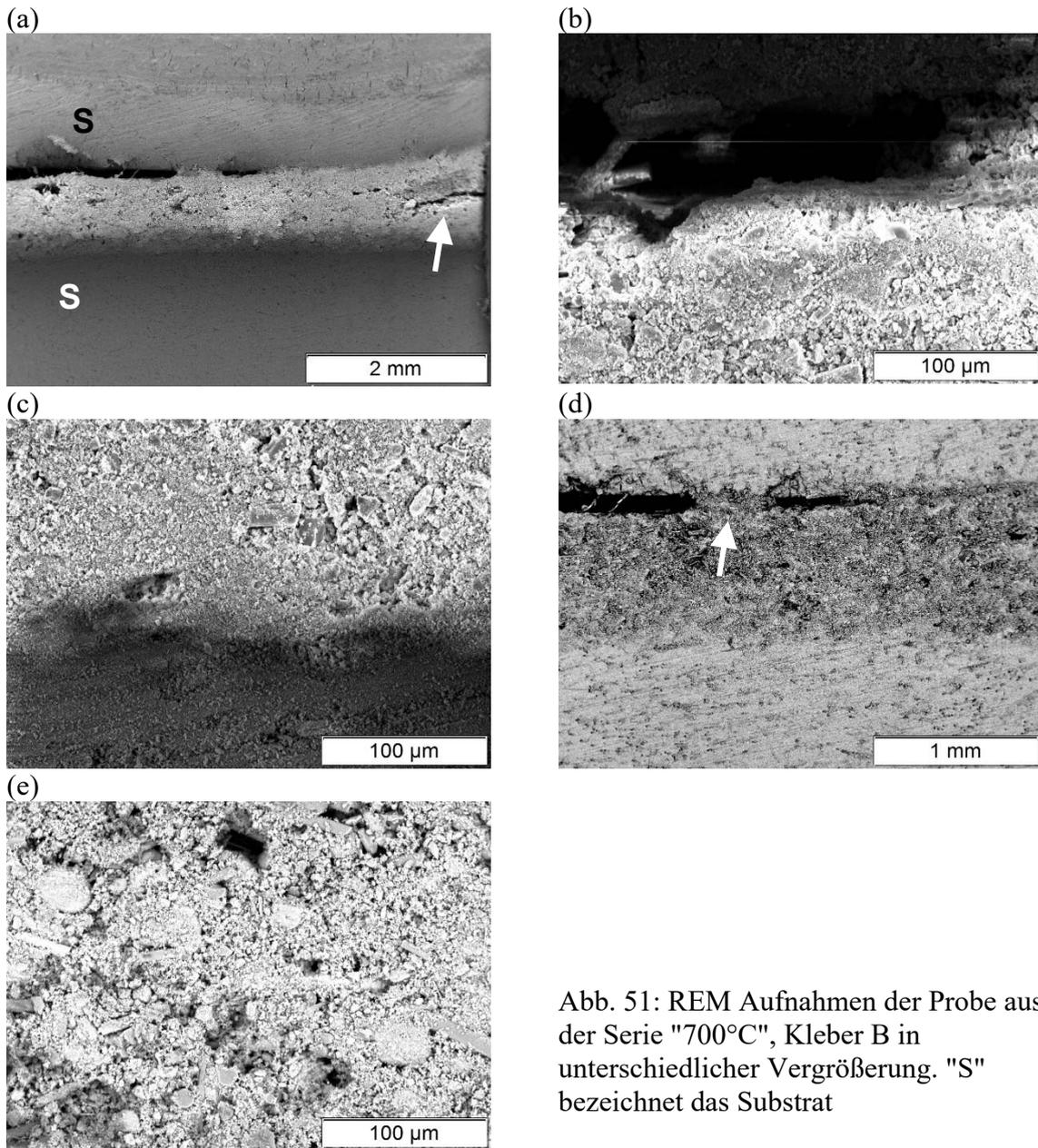


Abb. 51: REM Aufnahmen der Probe aus der Serie "700°C", Kleber B in unterschiedlicher Vergrößerung. "S" bezeichnet das Substrat

Um ausschließen zu können, dass die Effekte, die in Abb. 51 gezeigt wurden, ein Einzelfall sind, sind in Abb. 52 Übersichtsbilder von Thermoschockproben aller Serien dargestellt. Ein klassisches Rissnetzwerk taucht nicht auf. Man erkennt eine mangelnde Anbindung (Pfeil) in (c) und (d) und viele Poren unter (a), (b), (d) und (f), welche niedrige Festigkeitswerte erklären könnten.

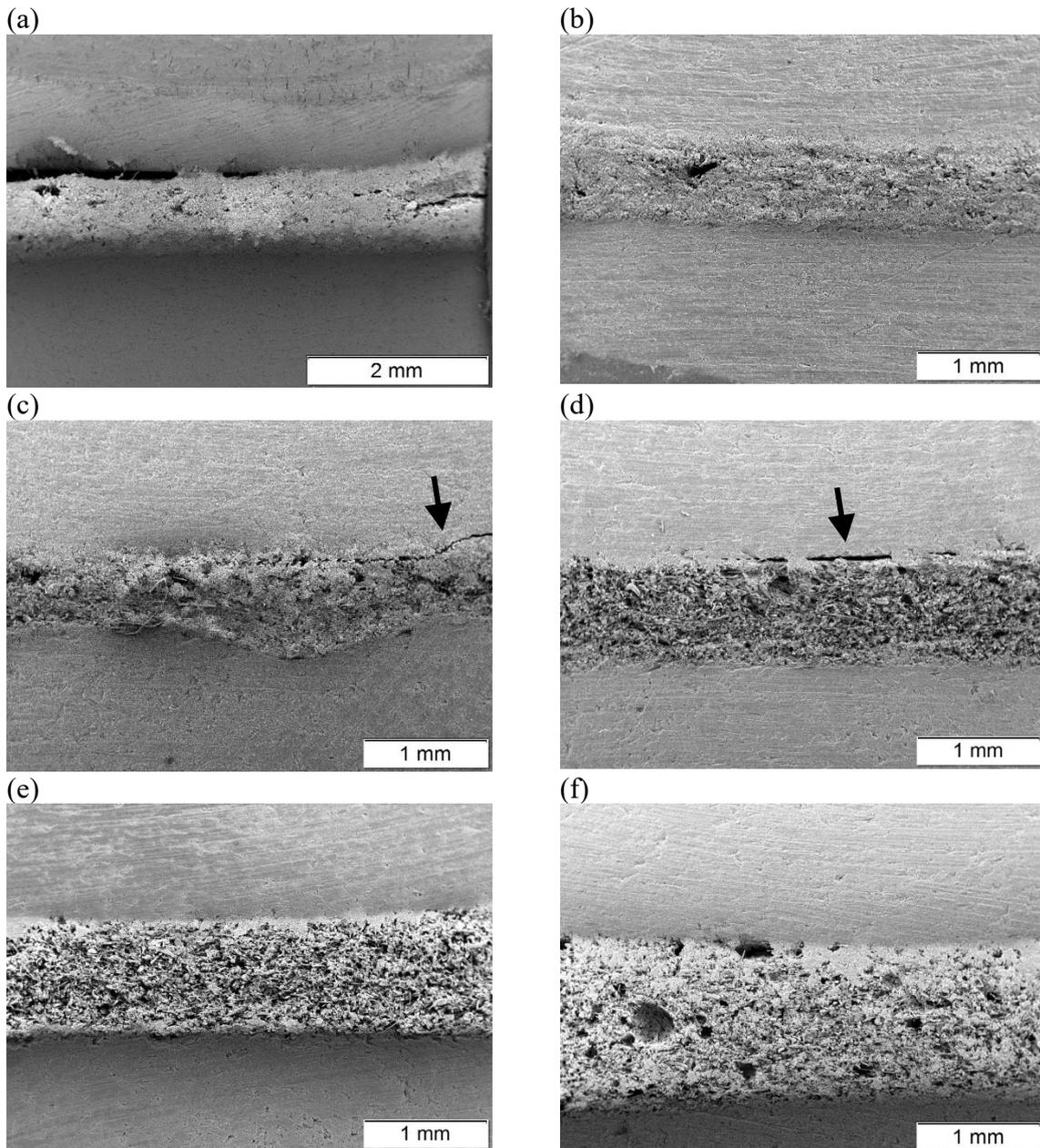


Abb. 52: Übersicht aller Thermoschock Proben
 (a) 700°C, (b) 600°C, (c) 500°C, (d) 400°C, (e) 300°C, (f) 200°C

Für das Erreichen hoher Festigkeiten kommt es offenbar mehr auf die Anbindung und Homogenität des Klebstoffes an, als auf die Abschrecktemperaturdifferenz. Darstellung Abb. 51(b) zeigt eine sehr gleichmäßige und dadurch gute Anbindung, was sich in einem hohen Festigkeitswert widerspiegelt.

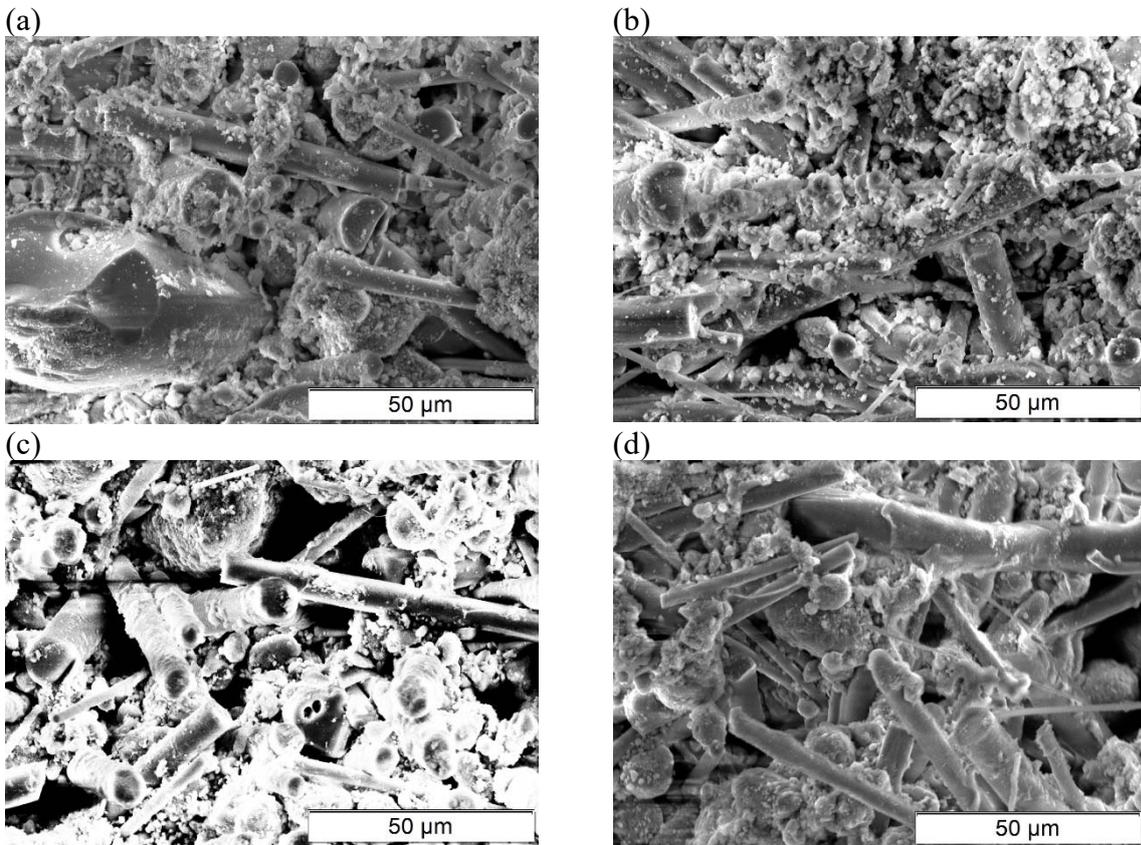


Abb. 53: Detailaufnahmen von unterschiedlichen Thermoschockproben bei unterschiedlicher Temperaturdifferenz geprüft.
 (a) 700°C, (b) 500°C, (c) 400°C, (d) 200°C

Der Gehalt an Glasfasern, deren homogene Verteilung im Klebstoff und die Anbindung an das Substrat scheinen eine entscheidende Rolle für die Scherfestigkeit zu sein. Abb. 53 zeigt Detailaufnahmen des Klebers B an Proben aus unterschiedlichen Thermoschockbedingungen. Die Proben in Abb. 53 (c) und Abb. 53(d) wurden mit derselben Klebstoffcharge hergestellt und zeigen deutlich weniger klebende Partikel an den Glasfasern.

Auf den Umstand, dass es offenbar Proben mit guten klebenden Eigenschaften und Proben mit schlechten fügenden Eigenschaften gibt, wurden zwei Proben aus derselben Klebstoffcharge für Abb. 54 ausgewählt, welche keine Vorschädigung hatten, aber dennoch deutlich unterschiedliche Festigkeitswerte aufwiesen. Die Bilder in der linken Spalte zeigen die Probe mit einer hohen Festigkeit, die in rechten Spalte eine Probe mit niedriger Festigkeit.

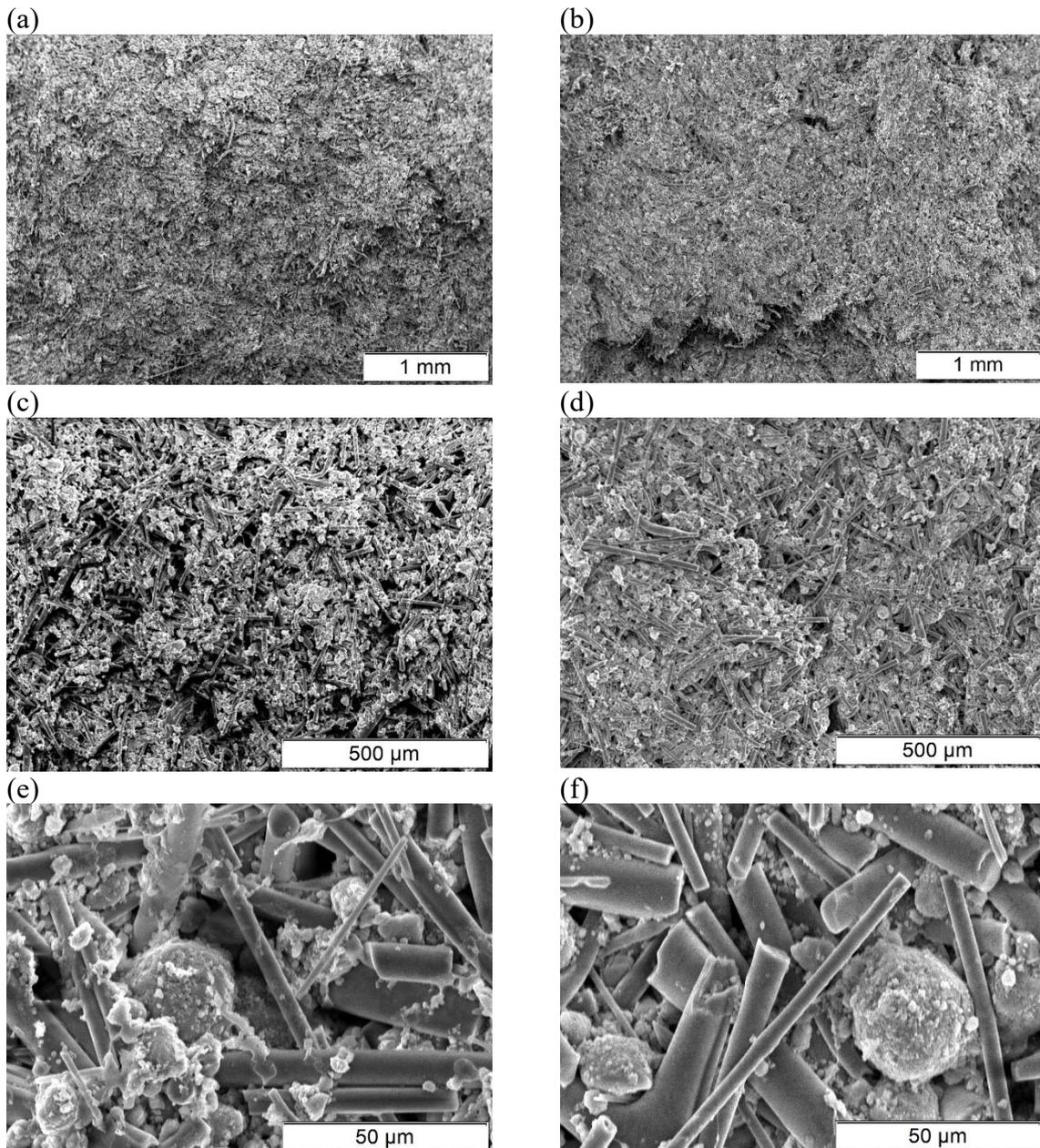


Abb. 54: Vergleich zweier unbehandelter Proben, hoher(links) gegen niedrigen Festigkeitswert (rechts)

Auch hier zu sehen, dass Probe mit der hohen Festigkeit (links) vermehrt angelagerte bzw. klebende Partikel an den Glasfasern zeigt.

8. Ausblick

In dieser Arbeit wurden zum einen zwei Prüfmethode für die mechanische Charakterisierung von Klebeverbindungen von Katalysatorwerkstoffen entwickelt. Die 3- oder 4-Punktbiegeprüfung an zylindrischen Stäben ist nur für die Untersuchung von ungeklebten Proben geeignet. Klebungen an sich lassen sich gut mithilfe eines Druckscherversuches an Proben, die aus zylindrischen Stäben hergestellt werden, durchführen. Dieses Verfahren wurde systematisch untersucht, sodass nun eine optimale Probengröße bekannt ist und Hilfsmittel zu Probenherstellung vorhanden sind. Anhand der durchgeführten Versuche konnte aber ein Verbesserungspotential bei der Probenherstellung festgestellt werden.

Zum anderen wurden drei unterschiedliche Klebstoffe untersucht. Physikalisch aushärtende Klebstoffe, die nur über eine Verzahnung der zu verbindenden porösen Oberflächen wirken, waren nicht geeignet. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Klebstoff auf der Basis von kolloidaler Kieselsäure in den auch Rücklauf aus der Katalysatorproduktion und Glasfasern eingearbeitet werden können, am besten für den vorliegenden Anwendungsfall geeignet ist. Zu den erwünschten klebenden Eigenschaften können somit auch wirtschaftliche Aspekte und die Problematik der Entsorgung bedient werden.

Mithilfe des entwickelten Druck-Scherversuches konnte gezeigt werden, dass dieser Klebstoff den Vorbehandlungen durch Bewitterung und Thermoschock, die die Betriebsbedingungen simulieren sollen, standhält, ohne seine Integrität zu verlieren. Es gibt jedoch Einschränkungen in dieser Aussage, welche weitere Untersuchungen nötig macht. So konnte nicht geklärt werden, warum die Verteilung der Fasern ungleichmäßig ist. Ebenso konnte nicht geklärt werden, warum an manchen Proben eine größere Haftung erzielt werden konnte als an anderen.

Prozessverbesserungen müssen vor allem bei der Vorbereitung der zu fügenden Oberflächen angestrebt werden. Diese Vorgänge müssen auch in großtechnischem Maßstab wirtschaftlich bleiben. Für eine Serienproduktion muss weiters versucht werden, die Rezeptur des Klebers B besser zu homogenisieren. Ebenso muss ausreichende Sicherheit des nötigen Haftvermögens erzielt werden. Ein Anlagenausfall durch Bauteilversagen ist in jedem Fall zu verhindern. Auch ein „Scale Up“ der Probengeometrie, um diese im Produktionsmaßstab in einem Feldversuch zu erproben, erscheint sinnvoll

In einem möglichen Folgeprojekt muss geklärt werden:

- Kann die Festigkeit der Fügestelle durch die Vergrößerung der Klebefläche überproportional gesteigert werden?
- Kommt es zu einem Sättigungszustand des Haftvermögens?
- Kann die Streuung des Haftvermögens reduziert werden?

- Wie kann die neue Technologie prozesstechnisch am effektivsten in der industriellen Fertigung integriert werden?
- Wie ist die chemische Beständigkeit gegenüber Säuren und Alkalien?
- Liegt eine ausreichende Beständigkeit der Klebeverbindung gegenüber thermischen Lastwechseln vor?

Diese vorliegende Arbeit hat gezeigt, wie die Validierung eines Klebstoffes auf seinen Einsatzzweck in einer thermischen Anlage vorstattengehen kann und stellt eine geeignete Methode zur Charakterisierung der Klebungen zur Verfügung. Bei einer möglichen Weiterentwicklung des Klebstoffes bzw. erweiterten Suche nach neuen Klebstoffen, kann auf diese Grundlage zurückgegriffen werden.

9. Literatur

- [1] A. Crucq, Catalysis and automotive pollution Control II, New York: Elsevier, 1991.
- [2] I. Binder-Begsteiger, „SCR-DENOX-Katalysatoren für Kleinfeuerungen,“ in *Emmissionsminderung von Stickoxiden und Schwefeloxiden*, Laxenburg, 1992.
- [3] Ceram Austria GmbH, „<https://www.ceram-austria.com/>,“ netWERKER Mediahaus, 2022. [Online]. [Zugriff am 15 04 2023].
- [4] G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, Environmental Catalysis, Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [5] Haldor Topsøe Research Laboratories, „Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia Elucidated by in Situ On-Line Fourier Transform Infrared Spectroscopy,“ *Science*, pp. 1217-1219, 26 Aug 1994.
- [6] *DIN EN 923:2016-03 Klebstoffe - Benennungen und Definitionen*, 2016.
- [7] G. Habenicht, Kleben, Berlin Heidelberg: Springer, 2006.
- [8] DELO Industrie Klebstoffe, Bond it: Nachschlagewerk zur Klebetechnik, D. I. Klebstoffe, Hrsg., 2007.
- [9] Henkel AG & Co. KGaA, „www.ponal.de,“ Henkel AG & Co. KGaA, 2023. [Online]. [Zugriff am 16 04 2023].
- [10] Industrieverband Klebstoffe e.V., „Leitfaden Kleben - aber richtig,“ Fraunhofer IAFM, [Online]. Available: <https://leitfaden.klebstoffe.com/>. [Zugriff am 09 03 2023].
- [11] FGSV Verlag, „Veröffentlichungen der Studiengesellschaft für Automobilstraßenbau 1924-1934,“ FGSV Verlag, Köln, 2020.
- [12] H. Wittel, D. Muhs, D. Jannasch und J. Voßiek, Roloff Matek Maschinenelemente, Wiesbaden: Vieweg und Teubner, 2009.
- [13] A. H. Fritz und G. Schulze, Fertigungstechnik, Berlin: Springer, 2012.
- [14] H. Göddekke, A. Höß, A. Kalisch, E. Memmert, R. Michel, W. Münz, D. Stehmeier, I. Steiglechner und H. Vogel, Abgasanlagen, Zürich: Beuth Verlag, 2009.
- [15] H. Salamang und S. H., Keramik, 7. Hrsg., Aachen: Springer, 2007.
- [16] C. B. Carter und M. G. Norton, Ceramic Materials, Heidelberg: Springer, 2013.

- [17] D. P. H. Hasselmann, „Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics,“ *Journal of American Ceramic Society*, pp. 1151-2916, November 1969.
- [18] Verband der Keramischen Industrie e.V., Brevier Technische Keramik, Nürnberg: Hans Carl, 2009.
- [19] Geolitho Stiftung gemeinnützige GmbH, „Mineralienatlas - Fossilienatlas,“ [Online]. Available: <https://www.mineralienatlas.de>. [Zugriff am 27 04 2023].
- [20] A. F. Hollemann und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, E. Wiberg, Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, 1985.
- [21] J. Stark und B. Wicht, Zement und Kalk, Basel: Birkhäuser, 2000.
- [22] J. Stark und B. Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton, Basel: Birkhäuser, 2001.
- [23] R. Niederleuthner, „Magerungsmittel,“ in *Unbildsame Rohstoffe keramischer Massen*, Wien, Springer, 2013, pp. 4-17.
- [24] F. W. Locher, Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Wuppertal: Bau + Technik GmbH, 2015.
- [25] *ISO 4588:1995 Adhesives - Guidelines for the surface preparation of metals*, Genf: ISO, 1995.
- [26] DIN 10123:2019, *Klebstoffe - Bestimmung der Scherfestigkeit von anaeroben Klebstoffen unter Verwendung von Bolzen-Hülse-Probekörpern*, Berlin: Beuth, 2019.
- [27] *EN 843-1: 2008-08 Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur, Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit*, ÖN Österreichisches Normungsinstitut, 2008.
- [28] T. Lube, *Übungsskriptum "Festigkeit und Bruchstatistik"*, Leoben: Montanuniversität Leoben, 2016/17.
- [29] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.
- [30] A. Frick und C. Stern, *DSC-Prüfung in der Anwendung*, Aalen: Carl Hanser Verlag, 2006.
- [31] *ASTM C1161:18 Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature - Cylindrical Rod Strength*, 2018.
- [32] G. Routschka und H. Wuthnow, *Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe*, Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2011.

- [33] R. Prümmer, „Moeglichkeiten zur Festigkeitssteigerung von keramischen Werkstoffen durch Oberflaechen-Druckeigenspannungen,“ *Keramische Zeitschrift*, Bd. 38, Nr. 9, pp. 512-ff, 1986.
- [34] P. W. Atkins, J. de Paula und J. J. Keeler, *Physikalische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH, 2021.
- [35] C. E. Mortimer und U. Müller, *Chemie*, Stuttgart: Thieme, 2010.
- [36] R. Danzer, „General Strength Distribution Funktion for brittle Materials,“ *European Ceramic Society*, Nr. 10, pp. 461-472, 1992.

10. Appendix

A. Prüfergebnisse Biegestäbe

A.1. 3 – Punkt-Biegung 11mm Substratmaterial:

Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax [N]	E [GPa]	σ_{biege} [MPa]	d [mm]	L [mm]
114820_1	73,76	7,225	14,38	10,93	100,0000
114820_2	69,9	7,758	13,82	10,88	100,0000
114820_3	72,97	7,318	14,55	10,85	100,0000
114820_4	72,02	7,746	14,24	10,88	100,0000
114820_5	69,9	7,574	13,9	10,86	100,0000
114820_6	74,65	7,469	14,92	10,84	100,0000
114820_7	63,24	7,61	12,64	10,84	100,0000
114820_8	69,23	7,622	13,8	10,85	100,0000
114820_9	74,88	7,795	15,01	10,83	100,0000
114820_10	69,34	7,691	13,63	10,9	100,0000
114820	75,59	6,792	15,15	10,83	100,0000
114820	68,26	6,392	13,57	10,86	100,0000
114820	67,6	6,456	13,59	10,82	100,0000
114820	76,42	5,992	13,36	10,82	100,0000
114820	72,16	n.a.	14,39	10,85	100,0000
114820	72,43	6,291	14,48	10,84	100,0000
114820	76,03	6,06	15,24	10,83	100,0000
114820	70,89	6,029	14,21	10,83	100,0000
114820	73,17	5,963	14,71	10,82	100,0000
114820	66,59	5,833	13,17	10,88	100,0000
Summe:	71,4515	6,9272	14,1380		

TS-100°C					
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax [N]	E [GPa]	σ_{biege} [MPa]	d [mm]	L [mm]
114820	80,2000	6,0390	15,9900	10,8500	100,0000
114820	71,9900	6,0970	14,3900	10,8400	100,0000
114820	77,6500	6,5510	15,4400	10,8600	100,0000
114820	81,6500	6,0160	16,2300	10,8600	100,0000
114820	82,5300	5,7920	16,5400	10,8300	100,0000
114820	79,9400	6,4930	16,0200	10,8300	100,0000
114820	70,3700	5,4720	13,9900	10,8600	100,0000
114820	78,4400	5,8990	15,6000	10,8600	100,0000
114820	71,9000	6,5290	14,3000	10,8600	100,0000
114820	78,3100	6,5110	15,6100	10,8500	100,0000
Summe:	77,2980	6,1399	15,4110		

TS-150°C					
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	L
	N	GPa	MPa	mm	mm
114820	70,3200	6,6150	13,9400	10,8700	100,0000
114820	73,6600	5,8880	14,6800	10,8500	100,0000
114820	74,2700	5,8090	14,8900	10,8300	100,0000
114820	68,5700	6,6120	13,5900	10,8700	100,0000
114820	72,2100	5,9730	14,4000	10,8500	100,0000
114820	67,6900	5,7830	13,4900	10,8500	100,0000
114820	74,7600	5,9100	14,9500	10,8400	100,0000
114820	70,6300	6,0670	14,2000	10,8200	100,0000
114820	73,6600	5,8700	14,7700	10,8300	100,0000
114820	68,5200	5,7150	13,5900	10,8700	100,0000
Summe:	71,4290	6,0242	14,2500		

TS-200°C					
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	L
	N	GPa	MPa	mm	mm
114820	68,4800	6,3230	13,6900	10,8400	100,0000
114820	72,8700	6,3160	14,4500	10,8700	100,0000
114820	74,6300	6,0460	15,0900	10,8000	100,0000
114820	75,2800	5,8700	15,0900	10,8300	100,0000
114820	71,6800	6,1440	14,3700	10,8300	100,0000
114820	74,2700	6,2420	14,7700	10,8600	100,0000
114820	70,7200	6,3850	14,1400	10,8400	100,0000
114820	65,9800	5,7250	13,1900	10,8400	100,0000
114820	73,0400	6,0430	14,7700	10,8000	100,0000
114820	72,6100	6,5810	14,6400	10,8100	100,0000
Summe:	71,9560	6,1675	14,4200		

TS-250°C					
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	L
	N	GPa	MPa	mm	mm
114820	70,4500	6,1890	14,1600	10,8200	100,0000
114820	67,3400	5,5820	13,4200	10,8500	100,0000
114820	72,1200	6,1690	14,3400	10,8600	100,0000
114820	73,8400	5,7280	14,8800	10,8100	100,0000
114820	62,6400	5,6030	12,5900	10,8200	100,0000
114820	69,7500	6,0040	14,0600	10,8100	100,0000
114820	62,5100	6,7610	12,7100	10,7800	100,0000
114820	67,3400	6,3430	13,5000	10,8300	100,0000
114820	64,9200	5,3350	12,9800	10,8400	100,0000
114820	69,5800	5,3690	13,9500	10,8300	100,0000
Summe:	68,0490	5,9083	13,6590		

TS-300°C					
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	L
	N	GPa	MPa	mm	mm
114820	86,9600	6,1800	17,1900	10,8800	100,0000
114820	85,1100	6,9340	17,0600	10,8300	100,0000
114820	82,8300	n.a.	16,4700	10,8600	100,0000
114820	90,4700	5,4660	18,2400	10,8100	100,0000
114820	86,1200	6,1930	17,1200	10,8600	100,0000
114820	86,6500	3,2660	17,4700	10,8100	100,0000
114820	85,4200	n.a.	17,0800	10,8400	100,0000
114820	87,9700	3,2050	17,4400	10,8700	100,0000
114820	82,8800	6,0990	16,4800	10,8600	100,0000
Summe:	86,0456	5,3347	17,1722		

TS-350°C					
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	L
	N	GPa	MPa	mm	mm
114820	79,6300	5,8760	15,9600	10,8300	100,0000
114820	77,6100	6,4650	15,3900	10,8700	100,0000
114820	91,2600	5,9780	18,3500	10,8200	100,0000
114820	72,0800	5,9630	14,2900	10,8700	100,0000
114820	82,5200	6,0330	16,4500	10,8500	100,0000
114820	84,0200	6,8180	16,9800	10,8000	100,0000
114820	83,1000	6,1190	16,8900	10,7800	100,0000
114820	82,8300	7,2320	16,7400	10,8000	100,0000
114820	89,4200	6,2540	18,0300	10,8100	100,0000
114820	82,4400	6,0330	16,6200	10,8100	100,0000
Summe:	82,4910	6,2771	16,5700		

TS-520°C					
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	L
	N	GPa	MPa	mm	mm
114820	86,9100	6,6670	17,6700	10,7800	100,0000
114820	81,2100	6,5120	16,5100	10,7800	100,0000
114820	82,5700	6,3450	16,5100	10,8400	100,0000
114820	82,0900	6,4780	16,6900	10,7800	100,0000
114820	97,5400	6,7480	19,7200	10,8000	100,0000
114820	83,2700	6,5860	16,7400	10,8200	100,0000
114820	91,6100	6,8270	18,6200	10,7800	100,0000
114820	88,5400	6,5370	17,9000	10,8000	100,0000
114820	83,7100	6,5800	16,8700	10,8100	100,0000
114820	79,9400	6,7440	16,1600	10,8000	100,0000
Summe:	85,7390	6,6024	17,3390		

A.2. 4 – Punkt-Biegung

4PB-11mm_Substrat						
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Stützweite	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	Li	L
	N	GPa	MPa	mm	mm	mm
114820-OLinie-1	101,7000	7,7930	10,1098	10,8600	45,0000	100,0000
114820-OLinie-2	97,2600	7,9230	9,6684	10,8600	45,0000	100,0000
114820-OLinie-3	104,9000	7,9020	10,3705	10,8800	45,0000	100,0000
114820-OLinie-4	106,9000	7,9880	10,6856	10,8400	45,0000	100,0000
114820-OLinie-5	105,5000	8,0050	10,4875	10,8600	45,0000	100,0000
114820-OLinie-6	104,3000	7,8680	10,3112	10,8800	45,0000	100,0000
114820-OLinie-7	102,1000	8,1740	10,1495	10,8600	45,0000	100,0000
114820-OLinie-8	100,7000	7,6870	9,9279	10,8900	45,0000	100,0000
114820-OLinie-9	105,3000	7,9250	10,4100	10,8800	45,0000	100,0000
114820-OLinie-10	106,9000	8,3390	10,6561	10,8500	45,0000	100,0000
Summe:	103,5560	7,9604	10,2777			

4PB-15mm_B						
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Stützweite	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	Li	L
	N	GPa	MPa	mm	mm	mm
Kp-WH1_1	5,2700	1,1770	0,2070	14,8000	45,0000	100,0000
Kp-WH1_2	20,3800	2,0770	0,8004	14,8000	45,0000	100,0000
Kp-WH1_3	52,7800	2,9340	2,0730	14,8000	45,0000	100,0000
Summe:	26,1433	2,0627	1,0268			

4PB-18mm_B						
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Stützweite	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	Li	L
	N	GPa	MPa	mm	mm	mm
Kp-WH1_1	5,3200	0,4800	0,1222	17,7000	45,0000	100,0000
Kp-WH1_2	70,1700	3,1920	1,6112	17,7000	45,0000	100,0000
Kp-WH1_3	77,1700	2,6630	1,7719	17,7000	45,0000	100,0000
Summe:	50,8867	2,1117	1,1684			

Kleber A						
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Stützweite	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	Li	L
	N	GPa	MPa	mm	mm	mm
Zement v1-1	2,3500	1,1040	0,2304	10,9100		100,0000
Summe:	2,3500	1,1040	0,2304			

Kleber C						
Chargennummer	Maximalkraft	E-Modul	Biegefestigkeit	Durchmesser	Stützweite	Freie Biegelänge
ChNo	Fmax	E	σ_B	d	Li	L
	N	GPa	MPa	mm	mm	mm
Polyacrylat	gebrochen durch Gewicht d. Auflagers					
Summe:	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!			

B. Prüfergebnisse Federkraft der Klemmvorrichtung

Chargennummer	Maximalkraft	Weg	Federkonstante [N/mm]	Bei 15mm Federweg [N/mm]
ChNo	Fmax	x		
	N	mm		
Klammer1	21,88	22,78	0,960	1,14
Klammer2	25,13	21,11	1,190	1,33
Klammer3	27,31	21,10	1,294	1,32
Klammer4	23,67	19,43	1,218	1,43
Klammer5	29,72	20,45	1,453	1,61
Mittelwert				1,37

C. Prüfergebnisse zur Ermittlung der Scherfestigkeit

B	F	H	I	K	L	M	N	O	P	Q	S	U	W	X
Sorte	Seite	Probennum.	Gewicht [g]	Breite nachgeschliffen u geklebt [mm]	Gewicht nach Kleben [g]	Menge Klebstoff [g]	Behandlung	Bemerkung	Mittelzapfendicke [mm]	Testnummer	Maximalkraft t Finax	Testdauer t	Versägen	Fmax/Klebefläche [N/mm ²]
B	10	1	4,33	10,8	4,58	0,25		24h Aushärtezeit		374	388	86,18	3489 kohäsiv	0,7980
B	10	2	4,17	10,87	4,37	0,2		24h Aushärtezeit		3,52	390	87,97	8134 kohäsiv	0,8093
B	10	3	4,24	10,87	4,43	0,19		24h Aushärtezeit		3,6	391	150,00	8660 kohäsiv	1,3799
B	10	5	4,17	10,83	4,38	0,21		24h Aushärtezeit		3,8	392	106,70	17387 adhäsiv	0,9852
B	10	6	4,35	10,87	4,49	0,14		24h Aushärtezeit		3,68	393	157,20	13928 kohäsiv	1,4462
B	10	7	4,32	10,82	4,56	0,24		24h Aushärtezeit		3,73	394	117,90	14121 kohäsiv	1,0896
B	10	8	4,18	10,84	4,37	0,19		24h Aushärtezeit		3,42	395	89,31	19626 kohäsiv	0,8239
B	10	9	4,22	10,85	4,35	0,13		24h Aushärtezeit		3,59	396	64,24	7065 adhäsiv	0,5921
B	10	10	4,23	10,83	4,38	0,15		24h Aushärtezeit		3,52	398	92,22	8739 kohäsiv	0,8515
B	10	11	4,27	10,87	4,49	0,22		24h Aushärtezeit		3,39	399	119,60	8216 adhäsiv	1,1003
B	10	12	4,22	10,87	4,5	0,28		24h Aushärtezeit		3,39	400	106,90	12724 adhäsiv	0,9834
B	10	13	3,88	10,75	4,03	0,15	unbehandelt	Probenvorbereitung Vereinheitliche		3	444	145,7000	8003,0000 kohäsiv	1,3553
B	10	14	3,9	10,91	4,02	0,12	unbehandelt	Probenvorbereitung Vereinheitliche		3,18	445	109,2000	17266,0000 Mischform 25%kohäsiv	1,0009
B	10	16	4,25	10,89	4,37	0,12	unbehandelt	Probenvorbereitung Vereinheitliche		3,42	446	93,6200	12101,0000 kohäsiv	0,8597
B	10	17	4,15	10,83	4,31	0,16	unbehandelt	Probenvorbereitung Vereinheitliche		3,29	449	98,0400	5468,0000 Mischform 25%kohäsiv	0,9053
B	10	18	3,89	10,78	4,03	0,14	unbehandelt	Probenvorbereitung Vereinheitliche		3,07	448	71,3500	14464,0000 kohäsiv	0,6619

Sorte	Seite	Problemum	Gewicht [g]	Breite nachgeschliffen u geklebt [mm]	Gewicht nach Kleben [g]	Menge Klebstoff [g]	Behandlung	Bemerkung	Mittelzapfendicke [mm]	Testnummer	Maximalkraft Fmax	Testdauer	Versagen	Fmax/Klebefläche [N/mm²]
B	10	19	3,66	10,58	3,81	0,15	unbehandelt	Vereinheitliche Probenvorbereitung	3,25	450	140,2000	10490,0000	Mischform 25%kohäsiv	1,3251
B	10	20	4,17	10,75	4,28	0,11	unbehandelt	Vereinheitliche Probenvorbereitung	3,32	451	134,9000	7247,0000	kohäsiv	1,2549
B	10	21	4,08	10,76	4,15	0,07	unbehandelt	Vereinheitliche Probenvorbereitung	2,92	452	177,9000	12502,0000	kohäsiv	1,6533
B	10	22	4,09	10,84	4,19	0,1	unbehandelt	Vereinheitliche Probenvorbereitung	3,38	453	132,2000	8736,0000	Mischform 25%kohäsiv	1,2196
B	10	23	4,2	10,83	4,34	0,14	unbehandelt	Vereinheitliche Probenvorbereitung	3,38	454	176,4000	9533,0000	adhäsiv	1,6288
B	10	24	4	10,93	4,13	0,13	unbehandelt	Vereinheitliche Probenvorbereitung	3,11	455	140,9000	8029,0000	Mischform 25%kohäsiv	1,2891
B	10	25	4,06	10,81	4,23	0,17	unbehandelt	Vereinheitliche Probenvorbereitung	3,25	456	116,9000	13639,0000	mischform 15%kohäsiv	1,0814
B	10	63	3,95	10,78	4,06	0,11	72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank	3,44	457	85,0200	17259,0000	Mischform 25%kohäsiv	0,7887
B	10	65	3,95	10,69	4,1	0,15	72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank	3,33	458	82,9400	10236,0000	Mischform 50%kohäsiv	0,7759
B	10	66	4	10,6	4,15	0,15	72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank	3,17	460	78,6900	19160,0000	Mischform 25%kohäsiv	0,7424
B	10	67	4,1	10,56	4,21	0,11	72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank	3,6	461	71,1300	7739,0000	kohäsiv	0,6736

Sorte	Seite	Probennummer	Breite nachgeschliffen u geklebt [mm]	Gewicht nach Kleben [g]	Gewicht Klebstoff [g]	Menge Klebstoff [g]	Behandlung	Bemerkung	Mittelzapfendicke [mm]	Testnummer	Maximalkraft Fmax	Testdauer	Versagen	Fmax/Klebefläche [N/mm²]
B	10	69	3,99	10,74	4,21	0,22	0,22 72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank nach12h, erneut	3,47	462	77,4600	25980,0000	kohäsiv	0,7212
B	10	70	3,99	10,82	4,09	0,1	0,1 72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank nach12h, erneut	3,5	463	81,7100	14937,0000	Mischform 75%kohäsiv	0,7552
B	10	72	4,19	10,53	4,33	0,14	0,14 72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank nach12h, erneut	3,25	464	101,6000	10000,0000	Mischform 50%kohäsiv	0,9649
B	10	73	4,04	10,69	4,24	0,2	0,2 72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank nach12h, erneut	3,62	465	56,4100	13893,0000	kohäsiv	0,5277
B	10	74	4,01	10,82	4,16	0,15	0,15 72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank nach12h, erneut	3,56	466	70,0700	38759,0000	Mischform 25%kohäsiv	0,6476
B	10	75	4	10,63	4,12	0,12	0,12 72h klimaschrank	ausfall Trockenschrank nach12h, erneut	3,4	468	85,9100	19980,0000	kohäsiv	0,8082
B	10	76	4,14	10,32	4,25	0,11	Thermoschock 600°C	ausfall Trockenschrank nach12h, erneut	3,66	471	110,5000	8928,0000	adhäsiv	1,0707
B	10	77	4,17	10,69	4,29	0,12	Thermoschock 600°C		3,63	472	107,4000	7700,0000	adhäsiv	1,0047
B	10	78	4,14	10,69	4,27	0,13	Thermoschock 600°C		3,51	473	69,5500	6911,0000	Mischform 75%kohäsiv	0,6506
B	10	80	4,21	10,59	4,48	0,27	Thermoschock 600°C		3,58	474	130,3000	6046,0000	Mischform 50%kohäsiv	1,2304
B	10	81	4,25	10,55	4,41	0,16	Thermoschock 600°C		3,58	475	43,1300	9477,0000	kohäsiv	0,4088
B	10	82	4,14	10,41	4,26	0,12	Thermoschock 600°C		3,52	476	68,8300	8260,0000	kohäsiv	0,6612
B	10	83	4,02	10,94	4,17	0,15	Thermoschock 600°C		3,34	477	67,2100	16919,0000	Mischform 75%kohäsiv	0,6144
B	10	85	4,2	10,41	4,3	0,1	Thermoschock 600°C		3,54	479	84,2200	10847,0000	kohäsiv	0,8090
B	10	86	4,12	10,26	4,24	0,12	Thermoschock 600°C		3,47	480	76,2800	5162,0000	Mischform 10%kohäsiv	0,7435
B	10	87	4,07	10,57	4,2	0,13	Thermoschock 600°C		3,24	481	58,8100	15991,0000	adhäsiv	0,5564

Sorte	Seite	Klebefläche der gebrochenen Seite	Problemnummer	Breite nachgeschliffen u geklebt [mm]	Gewicht nach Kleben [g]	Menge Klebstoff [g]	Behandlung	Bemerkung	Mittelzapfendicke [mm]	Testnummer	Maximalkraft Fmax	Testdauer t	Versagen	Fmax/Klebefläche [N/mm²]
B	10	89	4,02	10,7	4,08	0,06	Thermoschock 600°C		3,59	482	121.8000	7178,0000	Mischform 75%kohäsiv	1.1383
B	10	90	4,11	10,66	4,18	0,07	Thermoschock 600°C		3,55	483	46.3900	3711,0000	adhäsiv	0.4352
B	10	92	4,14	10,47	4,27	0,13	Thermoschock 500°C		3,84		36.4300	15248,0000		0.3479
B	10	93	4,06	10,51	4,21	0,15	Thermoschock 500°C		3,4		52.3200	5619,0000		0.4978
B	10	94	4,13	10,45	4,29	0,16	Thermoschock 500°C		3,76		6.2700	60305,0000		0.0600
B	10	97	4,11	10,67	4,28	0,17	Thermoschock 500°C		3,52		31.6700	2399,0000		0.2968
B	10	100	4,17	10,17	4,29	0,12	Thermoschock 500°C		3,73		77.6200	4557,0000		0.7632
B	10	102	4,15	10,27	4,33	0,18	Thermoschock 500°C		3,62		53.1100	3604,0000		0.5171
B	10	103	4,2	10,04	4,32	0,12	Thermoschock 500°C		3,65		52.1600	6009,0000		0.5195
B	10	104	4,1	10,15	4,19	0,09	Thermoschock 500°C		3,52		54.3900	3908,0000		0.5359
B	10	111	3,99	10,02	4,15	0,16	Thermoschock 500°C		3,42		70.0600	4535,0000		0.6992
B	10	112	4,07	10,83	4,2	0,13	72h klimaschrank-ausfall Trockenschrank		3,45	469	100.1000	17907,0000	Mischform 50%kohäsiv	0.9243
B	10	131	4,1	10,45	4,41	0,31	Thermoschock 700°C		3,73	494	68.3300	5875,0000		0.6539
B	10	132	4,24	10,43	4,48	0,24	Thermoschock 700°C		3,82	495	53.5500	5843,0000		0.5134
B	10	134	4,2	10,47	4,44	0,24	Thermoschock 700°C		3,81	497	95.5300	7729,0000		0.9124
B	10	135	4,35	10,42	4,6	0,25	Thermoschock 700°C		3,7	498	49.4100	4005,0000		0.4742
B	10	136	4,27	10,62	4,53	0,26	Thermoschock 700°C		3,75	499	64.0100	4654,0000		0.6027
B	10	137	4,12	10,27	4,36	0,24	Thermoschock 700°C		3,66	500	72.8600	4425,0000		0.7094
B	10	138	4,14	10,43	4,38	0,24	Thermoschock 700°C	Nicht mehr zuodenbar	3,71	501	19.8200	8055,0000		0.1900
B	10	139	4,11	10,46	4,38	0,27	Thermoschock 700°C	Nicht mehr zuodenbar	3,65	502	77.3400	5209,0000		0.7394
B	10	140	4,22	10,24	4,45	0,23	Thermoschock 700°C	Nicht mehr zuodenbar	3,76	503	71.8000	4168,0000		0.7012
B	10	141	4,14	10,41	4,37	0,23	Thermoschock 700°C	Nicht mehr zuodenbar	3,71	504	19.3700	2949,0000		0.1861