




Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde

Dissertation



Mechanische Charakterisierung
kohlenstoffhaltiger feuerfester Baustoffe
bei hohen Temperaturen

Dipl.-Ing. Martin Josef Stückelschweiger, BSc

Oktober 2021



EIDESSTATTLICHE 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 05.10.2021

Unterschrift Verfasser/in
Martin Josef Stückelschweiger

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter des Lehrstuhls für Gesteinshüttenkunde, Herrn O.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Harmuth, für die Ermöglichung dieser Dissertation. Ich möchte mich hiermit herzlich bei Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Dietmar Gruber bedanken, der mir bei wissenschaftlichen Fragestellungen in dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist. Darüber hinaus bedanke ich mich bei der K1-MET GmbH für die Bereitstellung des Themas und für die Finanzierung dieser Dissertation. Ferner dank dich Frau Dipl.-Ing. Dr. Irmela Kofler, welche mir als Area-Managerin in administrativen Belangen zur Seite stand. Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Priv.-Doz. DDr. Shengli Jin, der mich mit Simulationen tatkräftig unterstützt hat. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhles für Gesteinshüttenkunde, die mich tatkräftig unterstützt haben. Tief verbunden und dankbar bin ich meiner Partnerin, Barbara Edlinger, für die Unterstützung und ihr Verständnis bei der Anfertigung meiner Dissertation. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während der gesamten Studienzeit unterstützt haben.

Kurzfassung

Magnesia-Carbon (MgO-C) Steine werden für feuerfeste Ausmauerung zum Beispiel in LD-Konvertern, Gieß und Behandlungspfannen und E-Öfen verwendet. Während des Einsatzes werden Temperaturen bis zu 1700°C erreicht. Um Aufschluss über das Verhalten der feuerfesten Baustoffe bei hohen Temperaturen zu bekommen müssen Laborbedingungen geschaffen werden, um Einsatzbedingungen hinsichtlich Temperatur und Atmosphäre zu reproduzieren. Wesentlich ist dabei, dass die mechanische Prüfung von kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen bei hohen Temperaturen Maßnahmen zum Oxidationsschutz des Kohlenstoffs erfordert.

Grundlage der Arbeit bildet die Weiterentwicklung von mechanischen Prüfmethode zur Eignung für reduzierende Bedingungen. Für Zug- und Druckkriechuntersuchungen wurden Versuchsaufbauten entwickelt, in denen die Probe während des Versuches in Kohlegrus eingebettet ist. Diese Einbettung vermindert den Sauerstoffpartialdruck im Nahbereich der Probe während des Kriechversuchs.

Um das Mode I Bruchverhalten zu charakterisieren wurde auf Basis des Keilspaltversuchs nach E. Tschegg eine Hochtemperaturprüfanlage zur berührungslosen Verschiebungsmessung mittels Laser-Speckle Extensometer entwickelt. Damit können bruchmechanische Prüfungen bei Temperaturen bis zu 1500°C mit Argon Spülung durchgeführt werden.

Kunstharz- und pechgebundene MgO-C Baustoffe wurden im anwendungsrelevanten Temperatur- und Lastbereich geprüft. Für die Auswertung der Ergebnisse der Kriechversuche und der Keilspalttests sind auch die mit der Resonanzfrequenzmethode in Argon Atmosphäre ermittelten Elastizitätsmodule erforderlich. Die Norton–Bailey Kriechparameter wurden mit einem am Institut für Gesteinshüttenkunde entwickelten Matlab-Programm bestimmt.

Außerdem wurden auf der Grundlage der aus Tests gewonnenen Daten bruchmechanische Parameter, wie die spezifische Bruchenergie und die Kerbzugfestigkeit berechnet. Ein inverses Simulationsverfahren unter Verwendung der Finite-Elemente-Methode ergibt die Möglichkeit, die Zugfestigkeit, die gesamte spezifische Bruchenergie und das Entfestigungsverhalten bei hohen Temperaturen zu ermitteln. Die ermittelten Parameter können in Finite-Elemente-Simulationen für feuerfeste Zustellungen bei Betriebsbedingungen verwendet werden.

Abstract

Magnesia-Carbon (MgO-C) bricks are used as refractory lining, for example in LD converters, steel ladles and electric arc furnaces. Temperatures up to 1700°C may be reached during service. In order to obtain information about the behavior of the refractory materials in the high temperature range, laboratory conditions must be created in order to reproduce operating conditions regarding temperature and atmosphere. It is essential that the mechanical testing of carbon containing refractory materials at high temperatures requires measures to protect the carbon against oxidation.

The aim of the work is the further develop of experimental setups to perform high temperature tests under reducing conditions. Test set-ups were designed for tensile and compressive creep tests in which the sample is embedded in coke breeze during the test. This embedding reduces the oxygen partial pressure in the vicinity of the sample during the creep test.

In order to characterize the Mode-I behavior, a high-temperature testing device for non-contacting displacement measurement using a laser speckle extensometer was designed based on the wedge splitting test method according to E. Tschegg. This allows fracture mechanical tests at temperatures up to 1500°C in argon atmosphere. Resin and pitch bonded MgO-C materials were tested in an application relevant temperature and loading range. The Norton–Bailey creep parameters were identified using a Matlab program developed at the chair of ceramics.

In addition, fracture mechanical parameters such as the specific fracture energy and the notch tensile strength were calculated based on the data obtained from tests.

An inverse simulation process based on the finite element method enables the tensile strength, the total specific fracture energy and the softening behavior at high temperatures to be determined. The material parameters received can be used in finite element simulations for refractory linings under operating conditions.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-----------|
| 1 PROBLEMSTELLUNG | 1 |
| 2 STAND DES WISSENS | 2 |
| 2.1 Magnesia-Kohlenstoff (MgO-C) Feuerfestprodukte | 2 |
| 2.1.1 Magnesia | 3 |
| 2.1.2 Kohlenstoffquellen für MgO-C Baustoffe | 3 |
| 2.1.3 Einteilung von kohlenstoffhaltigen Magnesiasteinen | 4 |
| 2.1.3.1 Kohlenstoffhaltige gebrannte Magnesiasteine | 5 |
| 2.1.3.2 Kohlenstoffgebundene Magnesiasteine | 5 |
| 2.1.4 Bindemittel für kohlenstoffhaltige Magnesiasteine | 5 |
| 2.1.4.1 Pech | 5 |
| 2.1.4.2 Kunstharzbindung | 6 |
| 2.1.5 Kohlenstoffausbrand im MgO-C Baustoff | 6 |
| 2.1.6 Antioxidantien | 7 |
| 2.1.7 Recycling von MgO-C Feuerfestprodukten | 7 |
| 2.2 Mechanische Eigenschaften von feuerfesten Baustoffen | 9 |
| 2.2.1 Bestimmung des E-Moduls von kohlenstoffgebundenen feuerfesten Baustoffen bei hohen Temperaturen [23] | 9 |
| 2.2.2 Kriechen | 10 |
| 2.2.2.1 Kriechmodelle | 11 |
| 2.2.2.2 Standards zur Kriechuntersuchung | 12 |
| 2.2.2.3 Druckkriechen an feuerfesten Baustoffen | 13 |
| 2.2.2.4 Zugkriechen an feuerfesten Baustoffen | 14 |
| 2.2.3 Keilspalttest | 15 |
| 2.2.3.1 Berechnung der spezifischen Bruchenergie, nominellen Kerbzugfestigkeit und Sprödigkeitskennzahl | 16 |
| 3 KONSTRUKTION NEUER PRÜFEINRICHTUNGEN UND DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN | 18 |
| 3.1 Zu untersuchende feuerfeste Baustoffe | 18 |
| 3.2 Konstruktion eines Versuchsaufbaus für das Druckkriechen | 19 |
| 3.3 Konstruktion eines Versuchsaufbaus für das Zugkriechen | 20 |
| 3.4 Konstruktion einer Hochtemperaturprüfanlage für den Keilspalttest nach Tschegg | 25 |
| 3.5 E-Modul Messung bei hohen Temperaturen | 28 |
| 3.5.1 Quantifizierung der E-Module von MgO-C Baustoffen bei unterschiedlichen Haltezeiten und mehreren Temperaturzyklen [68] | 30 |
| 3.6 Druckkriechuntersuchungen bei hohen Temperaturen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen | 36 |
| 3.6.1 Versuchsvorbereitungen und Durchführung | 36 |
| 3.6.2 Auswertung der Druckkriechuntersuchungen | 37 |
| 3.6.3 Untersuchung des Kriechverhaltens in Abhängigkeit der Bohrungsrichtung im Stein [70] | 43 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.7 | Zugkriechuntersuchungen bei hohen Temperaturen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen..... | 47 |
| 3.7.1 | Versuchsvorbereitungen und Durchführung..... | 47 |
| 3.7.2 | Auswertung der Zugkriechuntersuchungen..... | 47 |
| 3.8 | Keilspalttest nach Tschegg bei hohen Temperaturen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen..... | 54 |
| 3.8.1 | Versuchsvorbereitung und Durchführung..... | 54 |
| 3.8.2 | Auswertung der Keilspaltuntersuchungen..... | 55 |
| 3.9 | Auswertung mittels Inversenverfahren..... | 62 |
| 3.9.1 | Inverse Auswertung mit der Berücksichtigung des Kriechens | 65 |
| 4 | INTERPRETATION DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN | 67 |
| | LITERATUR | 70 |

1 Problemstellung

Magnesia-Carbon-Steine (MgO-C Steine) kommen häufig in feuerfesten Zustellungen der Stahlindustrie zum Einsatz. Das bruchmechanische Verhalten dieser Werkstoffe bei hohen Temperaturen ist bislang unzureichend untersucht. Aus diesem Grund sollen bruchmechanische Parameter bei hohen Temperaturen für kohlenstoffhaltige feuerfeste Baustoffe ermittelt werden. Hierfür sind neue Prüfeinrichtungen zu entwickeln, welche diese Hochtemperaturversuche ermöglichen. Die vorhandenen Druck- und Zugkriechprüfanlagen sollen so adaptiert werden, dass die zu prüfenden Proben während des Versuches bei hohen Temperaturen weitgehend vor Oxidation geschützt sind. Aus den Kriechversuchen unter uniaxialer Druck- und Zugbelastung sollen die Norton-Bailey Kriechparameter ermittelt werden. Außerdem soll die Möglichkeit geschaffen werden, das Mode-I Verhalten kohlenstoffhaltiger feuerfester Baustoffe mittels Keilspalttests nach Tschegg [1] bei Temperaturen bis 1500°C zu prüfen. Die Horizontalverschiebung soll optisch an der Oberfläche gemessen werden, um den Einfluss berührender Extensometer auszuschließen. Zur Oxidationsvermeidung ist für den Ofen eine Gasspülung vorzusehen. Aus den Ergebnissen erfolgt die Ermittlung der Kerbzugfestigkeit und der spezifischen Bruchenergie für ausgewählte feuerfeste Baustoffe. Mittels Inversenverfahren unter Einbeziehung der Kriechparameter und des E-Moduls sollen die bruchmechanischen Parameter spezifische Bruchenergie und Zugfestigkeit ohne und mit Einfluss des Kriechens bestimmt.

2 Stand des Wissens

2.1 Magnesia-Kohlenstoff (MgO-C) Feuerfestprodukte

Feuerfestbaustoffe auf der Basis von Magnesiumoxid werden aufgrund der Feuerfestigkeit in zahlreichen Aggregaten in der Hochtemperaturindustrie eingesetzt. Der mengenmäßig größte Teil findet jedoch in der Stahlindustrie Anwendung. Die Einsatzgebiete von Magnesia-Kohlenstoffsteinen in der genannten Industrie erstrecken sich vom Elektrolichtbogenofen oder den LD-Konverter bis hin zu den Behandlungs- und Gießpfannen [2]. Bei den Behandlungs- und Gießpfannen wird hauptsächlich die Schlackenzone mit diesen Steinen zugestellt. Die Baustoffe zeichnen sich mit einem hohen Korrosionswiderstand gegen basische Schlacken sowie einem geringen Verschleiß bei mechanischen Beanspruchungen und einer hohen Thermoschockbeständigkeit aus.

Magnesia-Feuerfestbaustoffe haben sich im Laufe der Jahre stark verändert. In den 1950er und 1960er Jahren wurden Öfen mit einer Reihe von Magnesia-Feuerfestbaustoffen zugestellt. Chemisch gebundene, gebrannte und geschmolzene Magnesia-Chrom-Steine und Magnesia-Stampfmassen wurden hierfür verwendet [2]. In den späten 1960er Jahren wurden mit Pech imprägnierte, gebrannte Magnesia-Steine, mit Magnesia-Anteilen von etwa 95% entwickelt. Diese Steine wurden anstelle von pechgebunden Typen in Zonen mit hoher Verschleißrate verwendet.

Mitte der 1970er Jahre wurden in Japan harzgebundene Magnesiumoxid-Kohlenstoffprodukte für Elektrolichtbogenöfen (EAF) eingeführt. Innerhalb kurzer Zeit wurde Graphit zum Hauptkohlenstoffbestandteil dieser Gruppe von Steinen mit Gehalten von bis zu 35% [2].

In den frühen 1980er Jahren wurden harzgebundene Magnesia-Kohlenstoff-Steine mit sehr guten Ergebnissen in verschleißintensiven Bereichen von BOFs verwendet.

Aufgrund des technologischen Fortschritts in der Sekundärmetallurgie in den 1970er Jahren, wurden Pfannenöfen (LMF) mit ungeformtem und geformtem Bauxit und harzgebundenen Magnesia-Kohlenstoff-Steinen ausgekleidet.

Die Anwendung von Magnesia-Feuerfestbaustoffen in Pfannenöfen stellt heutzutage die größte Verwendung für diese Gruppe von Feuerfestbaustoffen dar [2]. Die Verwendung von von basischen feuerfesten Baustoffen entwickelte sich allmählich von kostengünstigen Doloma-Feuerfeststoffen über hochresistente Magnesia-Zustellungen zu MgO-C-Feuerfeststoffen, die Graphit enthielten [3]. Die Hauptkomponenten von Magnesia-Kohlenstoffsteinen sind Magnesiumoxid (MgO) und verschiedenen Kohlenstoffquellen [2,4].

Die Vorteile von Kohlenstoffbindungen in Magnesia-Steinen liegen in der Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit und in der Verringerung der Infiltrationstiefe der Schlacke durch die schlechte Benetzbarkeit des Kohlenstoffs [5]. Des Weiteren fördert er die Reduktion von Eisenoxid zu metallischem Eisen, was zu einer Erhöhung der Schmelztemperatur führt [6]. Der Nachteil von kohlenstoffhaltigen Magnesiasteinen besteht darin, dass bei Kontakt mit Sauerstoff sowie oxiden polyvalenter Elemente der Kohlenstoff oxidiert und die Bindung dadurch verloren geht.

Daraus folgt, dass der kohlenstoffgebundene Magnesiastein seine mechanischen Eigenschaften verschlechtert und dass Korrosion und Infiltration auftreten könnten [2, 7].

Als Kohlenstoffträger können Graphit, Ruß oder Pech zugesetzt werden. Zusätzlich sind diese feuerfesten Baustoffe mit Harz oder Pech kohlenstoffgebunden. Nach dem Verkoken bleibt üblicherweise ein Kohlenstoffgehalt von unter 2 bis 25% übrig.

2.1.1 Magnesia

Magnesiumoxid (MgO) wird häufig als Magnesia oder mit dem Mineralnamen Periklas bezeichnet. Da es keine natürlichen Ressourcen von Periklas gibt, wird natürliche Magnesia hauptsächlich aus Magnesit (MgCO_3) gewonnen. Synthetische Quellen für Magnesia sind Meerwasser, Solen und Ablagerungen von MgO reichen Salzen wie z.B. MgCl_2 . Oxide wie SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und B_2O_3 haben einen erheblichen Einfluss auf die Feuerfestigkeit und vermindern die Temperaturen der ersten auftretenden Schmelze drastisch gegenüber reiner Magnesia [4,5]. Der Schmelzpunkt von reiner Magnesia liegt bei 2800°C . Für die Entstehung der ersten Schmelze spielt das Verhältnis von CaO zu SiO_2 (C/S-Verhältnis) eine wesentliche Rolle. Daraus folgt die Mineralparagenese im System $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$ sowie die zugehörigen invarianten Punkte. Vorteilhaft sind hohe C/S Verhältnisse über 1.87. Neben der chemischen Zusammensetzung kann der Korrosionswiderstand von MgO auch von der Periklaskristallgröße abhängen. Typische Grundstoffe für Magnesia-Steine sind Sintermagnesia und Schmelzmagnesia. Die durchschnittlichen Kristallgrößen von Sintermagnesia liegen zwischen 25 und 100 μm wobei sie je nach Qualität auch höher sein können. Schmelzmagnesiakristalle können auch Korngrößen von etlichen Millimetern bis Zentimetern erreichen [2]. Reine Magnesia-Feuerfestbaustoffe weisen einen hohen Elastizitätsmodul und eine geringe Temperaturwechselbeständigkeit auf. Zur Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit gebrannter Magnesiasteine werden verschiedene Additive wie Spinell oder Chromerz eingesetzt. Kohlenstoffgebundene und insbesondere graphithaltige Baustoffe weisen z.B. unter den thermomechanischen Beanspruchungen eines Sauerstoffblaskonverters eine wesentlich bessere Temperaturwechselbeständigkeit als gebrannte Steine auf.

2.1.2 Kohlenstoffquellen für MgO-C Baustoffe

Die Gründe für die Verwendung von Kohlenstoff in Feuerfestbaustoffen liegen in der hohen Feuerfestigkeit unter nicht oxidierenden Bedingungen, hohe Thermoschockbeständigkeit und einer geringen Infiltrationsneigung gegenüber Schlacken der Stahlindustrie. Steinkohlenteerpeche, modifizierte BaP-arme pechähnliche Bindemittel werden bei diesen Baustoffen als Bindemittel eingesetzt [2, 8].

Ruß entsteht in Abwesenheit von Luft durch thermische Zersetzung von Erdgas in einer zuvor beheizten Kammer. Die Feuerfestindustrie verwendet im Allgemeinen aufgrund der Oberfläche einen thermischen Ruß. Thermalruße entstehen in einem diskontinuierlichen oder zyklischen Prozess in speziellen Öfen. Das Erdgas wird in die innere Atmosphäre des Ofens injiziert wo es in Ruß und Wasserstoff zersetzt wird. Die Oberfläche soll so gering wie möglich sein, um den Gehalt an zugesetztem flüssigem Bindemittel zu minimieren [2].

Grafit entsteht durch Sedimentation organischer Stoffe und anschließender metamorpher Umwandlung. Unter hohem Druck und Temperatureinfluss entstehen so Gneise und Schiefer, die einen Massenanteil von 2% bis 20% kristallinem Grafit beinhalten. Die Aufbereitung des Grafits setzt sich vor allem aus Zerkleinerung, Setzarbeit, in einigen Fällen Flotation und Entwässerung zusammen. So können Qualitäten mit 96% Massenanteilen an Kohlenstoff hergestellt werden. Durch Behandlung mit Säuren und Basen und weiteren Waschvorgängen können Grafite mit 99.8% Massenanteilen Kohlenstoff erreicht werden [2].

Je nach dem Erscheinungsbild der kristallinen Struktur des Grafites können Arten unterschieden werden:

- Flocken: eine schuppige oder lamellare Form, wobei jede Flocke ein separates kristallines Teilchen in metamorphem Gestein ist;
- Kristallin: in Gesteinen als Adern oder Taschenansammlung vorhanden, niedrigere Flexibilität als Flockengraphit;
- Mikrokristallin: kommt in metamorphen Gesteinen als winzige, blockartige, kryptokristalline Graphitpartikel vor [2]

In kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen wird hauptsächlich Flockengraphit verwendet. Dieser kann verschiedene Qualitäten aufweisen, die üblicherweise auf der Partikelgröße und der Kohlenstoffreinheit beruhen. Für die Feuerfestindustrie sind die größten Qualitäten mit breiter Partikelgrößenverteilung und hoher Kohlenstoffreinheit von Interesse. Auch der Aschegehalt ist wichtig. Die Asche sollte auf Feuerfestigkeit und Verträglichkeit mit dem Feuerfestkörper untersucht werden - hohe Alkaligehalte sollten vermieden werden [2].

Im kristallinen Graphit liegen parallel verlaufende ebene Schichten, die "Basalebene" oder "Graphen-Schichten", vor. Eine Schicht besteht aus kovalent verknüpften Sechsecken, deren Kohlenstoff-Atome sp^2 -hybridisiert sind. Innerhalb dieser Ebenen beträgt die Bindungsenergie zwischen den Kohlenstoff-Atomen 4,3 Elektronenvolt, zwischen ihnen dagegen lediglich 0,07 Elektronenvolt. Die Bindungsstärken in den beiden Hauptrichtungen innerhalb des Kristalls sind so hoch und so niedrig wie möglich, was zu einer großen Anisotropie der Eigenschaften in diesen beiden kristallographischen Richtungen führt. Aus dieser extremen Richtungsabhängigkeit der Bindungskräfte resultiert eine deutliche Anisotropie der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften des Graphits. Die starke Bindung innerhalb der Schichten führt zu hohen theoretischen Werten des Elastizitätsmoduls in dieser Ebene, die sich drastisch vom niedrigen Schermodul parallel zu den Schichten unterscheiden. Diese Verformbarkeit ist wichtig bei der Herstellung von Graphit-Verbundwerkstoffen, damit die Flocken die Zwischenräume zwischen den Aggregaten in Oxid-Verbundwerkstoffen effektiv ausfüllen können. Die Anisotropie von Graphit manifestiert sich auch in seinem chemischen Verhalten. Die Oxidation findet an den Rändern der Schichten, an den Rändern der Kristalle oder dort statt, wo Leerstellen in freiliegenden Schichten solche Randatome offenbaren. Die Oxidation von reinen Graphitkristallen folgt genau definierten kristallographischen Richtungen, wodurch wie bei Ätzgruben hexagonal geformte Grübchen entstehen. Verunreinigungen im Graphit können katalytisch aktiv sein und wirken vorwiegend an den Rändern von Grübchen, wo sie beweglich sind, und katalysieren die Reaktion in ihrem Gefolge [8].

2.1.3 Einteilung von kohlenstoffhaltigen Magnesiasteinen

Kohlenstoffhaltige Magnesia-Steine können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- Kohlenstoffhaltige, gebrannte Magnesiasteine (<2% C)
- Kohlenstoffgebundene Magnesiasteine (>2% C)

2.1.3.1 Kohlenstoffhaltige gebrannte Magnesiasteine

Diese Baustoffe finden Anwendung, wenn eine besonders hohe Erosionsbeständigkeit gefordert ist [6] oder die Atmosphäre nicht immer ausreichend reduzierend ist. Nach dem Brennprozess enthält der Baustoff keinen Kohlenstoff, dieser wird erst durch einen Pechimprägnierungsschritt bei etwa 200 °C eingebracht.

2.1.3.2 Kohlenstoffgebundene Magnesiasteine

Bindemittel für kohlenstoffgebundene Magnesiasteine sind Pech, modifizierte BaP-arme pechähnliche Bindemittel und Kunstharze. Nach dem Mischen von Magnesia und Bindemittel nach ausreichender Kornvorwärmung unter Berücksichtigung des Bindemittelerweichungspunktes wird die Mische gekühlt, danach verpresst und anschließend werden die Steine bei bis zu 350°C getempert, um eine ausreichende Warmfestigkeit zu erzielen und die Emissionen beim Aufheizen zu reduzieren.

Ein weiteres Bindemittel ist Harz. Das Mischen von kunstharzgebundenen Produkten erfolgt bei geringen Temperaturen (30°C, beheizter Mischer). Kunstharzgebundene Produkte weisen in der Regel einen Restkohlenstoffgehalte über 5% auf. Die harzgebundenen Steine werden mit Phenolresol- oder Phenolovalac-Lösung bei Temperaturen unter 100 ° C hergestellt und anschließend bei 100 - 120 °C ausgehärtet [6]. Bei der Pechbindung weist der Kohlstoffgehalt maximal 15% auf. Die Pechbindung kann auch mit einer Pechimprägnierung kombiniert werden. Kunstharzgebundene Steine können einen Kohlenstoffgehalt von maximal 25% erreichen. Des Weiteren besteht bei diesem Bindemittel die Möglichkeit Antioxidantien (AOX) zum Beispiel in Form von metallischem Si, Al und Mg beizumengen [2, 6]. Die Zugabe von AOX zu Magnesia-Kohlenstoffsteinen verbessert deren Oxidationsbeständigkeit und mechanische Festigkeit. Die thermomechanischen Eigenschaften von MgO-C Steinen werden durch Graphit stark beeinflusst: Dichte, Kaltdruckfestigkeit und Wärmeausdehnung nehmen mit steigendem Graphitgehalt ab, während die Temperaturwechselbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Magnesiasteinen ohne Kohlenstoffzusatz zunehmen. Die Anwendung von MgO-C Steinen ist auf nicht oxidierende Atmosphären beschränkt. Kohlenstoffgebundene Magnesiasteine werden üblicherweise in der Stahlindustrie eingesetzt, insbesondere bei der Auskleidung von Sauerstoffkonvertern (BOF), aber auch in Elektrolichtbogenöfen (EAFs) [6] sowie in Pfannen.

2.1.4 Bindemittel für kohlenstoffhaltige Magnesiasteine

2.1.4.1 Pech

Pech ist ein komplexes Material das hauptsächlich aus der thermischen Zersetzung von Kohle oder Steinkohleteer gewonnen wird. Kohlenteerpech ist das älteste verwendete organische Bindemittel bei der Herstellung von Magnesia-Kohlenstoffsteinen. Zu den Vorteilen zählen eine gute Haftung auf dem Granulat, plastische Verformbarkeit bei niedrigen Temperaturen (niedriger Erweichungspunkt zur besseren Benetzung), hohe Koksausbeute und niedrige Kosten. Ein Hauptnachteil dieses Produkts ist sein Gehalt an krebserzeugenden Aromaten, insbesondere Benzo[a]pyren (etwa 10.000–13.000 ppm) [9].

Bei einer Temperatur von mehr als 400°C bildet sich eine isotrope geschmolzene Phase, die unter dem Einfluss der fortgesetzten Freisetzung flüchtiger Aromate und der Abtrennung von

Kohlenwasserstoffradikalen wächst und schließlich bei etwa 500°C in eine feste Phase übergeht. Radikale werden weiterhin getrennt und durch Kondensationsreaktionen eliminiert, um größere mehrkernige Spezies zu erzeugen. Im weiteren Verlauf der Pyrolyse nimmt die Dichte der Koksphase zu und bei Temperaturen zwischen 900°C und 1000°C zeigt das Material ein anisotropes Koksgerüst ähnlich jenem des Graphits [10]. Der Grad der Aromatizität ist bei Steinkohlenteerpech größer als bei Erdölpech [8]. Die Produktentwicklung führt zu neuen BaP-armen Kohlenstoffbindemitteln, wie zum Beispiel Carbo-Resin. Hier wird das Steinkohlenteerpech bei hohen Temperaturen unter Vakuum behandelt. Eine weitere Innovation ist der Polymer Binder, ein speziell aus Erdöl gewonnenes Bindemittel, das durch thermisches Cracken der Gasölfraktion aus Rohöl entsteht. [12,12]. Die aus Pech abgeleitete graphitartige Struktur beeinflusst das Oxidationsverhalten des Koks maßgeblich. Von Erdölpech abgeleitete Koksarten weisen die größte Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu von Steinkohlenteer oder Phenolharz abgeleiteten Koksarten auf [11]. Ein üblicher Kohlenteerpechbindemitteltyp führt zu einem höheren Restkohlenstoffgehalt als die Phenolharze. Dies führt zu einer höheren Festigkeit der verkokten Pechbindungsproben nach der Pyrolyse [10]. Der Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow (EKS) der verwendeten Steinkohlenteerpeche liegt im Bereich von 70 - 80°C, daher werden sie bei einer Temperatur von über 90°C verarbeitet, um eine ausreichend niedrige Viskosität zu gewährleisten. In vielen Fällen wird nach dem Formen bei 300 - 350°C getempert, um einen Teil der flüchtigen Bestandteile zu entfernen [11]. Pech wird auch zum Imprägnieren von zuvor geformten feuerfesten Baustoffen verwendet, um die Schlackenbeständigkeit des Steins zu erhöhen [2,7].

2.1.4.2 Kunstharzbindung

In der Feuerfestindustrie verwendete Phenolharze sind hauptsächlich Novolake und Resole [2]. Phenolharze sind eine Alternative zu Kohlenteerpech und werden häufig bei der Herstellung von Magnesia-Kohlenstoffsteinen eingesetzt. Sie ermöglichen sowohl das Formen als auch das Mischen bei Raumtemperatur. Der Verkokungsrückstand von Harzbindemitteln ist immer geringer als der von hochwertigem Pech. Im Gegensatz zu Pech zeigen Phenol-Formaldehyd-Harz-Bindemittel ein duroplastisches Verhalten. Bei Temperaturen zwischen 150°C und 200°C härten die Harze entweder direkt oder katalytisch aus. Hierbei bildet sich eine hochmolekulare Phenolstruktur aus. Die Pyrolyse beginnt oberhalb von 350°C mit der Abtrennung von Phenolen, Kresolen, Xylolen und Oligomere sowie die Freisetzung von Hydroxylgruppen. Des Weiteren werden kleine Mengen von aromatischen Kernen bei über 550°C separiert. Als Ergebnis der Pyrolyse entsteht ein amorpher Kohlenstoff mit einer verflochtenen Bandstruktur, welcher weitgehend isotrop ist [10]. Die isotrope Phase des Koksrückstands führt zu einer geringeren Oxidation und Korrosionsbeständigkeit [9].

2.1.5 Kohlenstoffausbrand im MgO-C Baustoff

Die Oxidation des Kohlenstoffes bei Temperaturen höher als 600 °C stellt, neben den positiven Eigenschaften des Kohlenstoffes, einen Nachteil dar. Hierbei kommt es, bei oxidierenden Bedingungen in der umgebenden Atmosphäre, zum Ausbrennen des Kohlenstoffes in der Matrix im feuerfesten Baustoff und schlussendlich zum Verlust der Bindungswirkung des Kohlenstoffes. Diese Schädigung des feuerfesten Baustoffes wird durch Zugabe von Antioxidationsmittel hintangehalten Zur Produktion werden Sinter- sowie Schmelzmagnesia, Grafit und etwaige

Antioxidationsmittel mit dem Bindemittel (bei Antioxidantien praktisch ausschließlich Kunstharz und nur in speziellen Sonderfällen Pech, da dann der Kaltmischprozeß nicht mit Wasser durchgeführt werden kann) gemischt, homogenisiert und anschließend nach einer Ruhephase durch Pressen geformt [13].

Das Ausbrennen von Kohlenstoff in feuerfestem MgO-C ist eine heterogene Reaktion. Hierbei tritt Gas mit Feststoff in Kontakt und reagiert zu einem gasförmigen Produkt (Gleichung 1). Eine weitere Oxidationsreaktion beschreibt Gleichung 2 [14].



Die Reaktion nach Gleichung 2 tritt erst bei Temperaturen über 1400°C auf in potentiell schädigendem Ausmaß auf.

2.1.6 Antioxidantien

Antioxidantien (AOX) finden Verwendung, um die Oxidation des Kohlenstoffs im Baustoff zu verringern. Diese Additive werden während der Produktion der Steine dem Bindemittel zugegeben. Hauptsächlich werden hierfür Pulver bestehend aus Al, Si, Mg sowie deren Kombination verwendet. In seltenen Fällen werden auch Silizium- und Borkarbid eingesetzt [14,16,17]. Bei Temperaturen ab 660 °C bildet metallisches Aluminium mit dem Kohlenstoff Al_4C_3 und weiters wird unter 900°C AlN gebildet. Bei höheren Temperaturen bildet sich aus Al_4C_3 und Sauerstoff oder Kohlenmonoxid Al_2O_3 [18]. Dieses Oxid führt gemeinsam mit MgO zur Bildung von Spinell, gleichzeitig wird dadurch die Heißfestigkeit durch Reduzierung der offenen Porosität erhöht. Nachteil der Al_4C_3 Bildung ist die Hydratationsneigung und die daraus resultierende Gefahr der Zerstörung des Steines [15]. Bei Kombination von Aluminium und Silizium Pulvern kommt es bei Temperaturen unter 1000°C zur Bildung von Siliziumkarbid, welches zur Erhöhung der Festigkeit führt. An der Heißseite bildet sich außerdem eine dichte Forsterit-schicht, diese resultiert aus der Reaktion des oxidierten Siliziumkarbid gemeinsam mit dem MgO. Dies führt wiederum zur Erhöhung des Oxidationswiderstandes [15, 19]. Die Verwendung von Borkarbid (B_4C) als AOX führt in Verbindung mit Sauerstoff zur Bildung von Borsäure. Diese bildet im Gefüge viskose Phasen mit niedrigen Schmelzpunkten. Diese Phasen bilden an den Porenoberflächen eine Art Schutzfilm und tragen so zum Schutz vor Oxidation der Kohlenstoffbestandteile bei. Des Weiteren bildet sich bei Temperaturen über 1360 °C eine dichte, verfestigte $Mg_3B_2O_6$ -Schicht an der Steinoberfläche, die ebenfalls vor Oxidation schützt. Im Gegensatz zu anderen AOX führt die Verwendung von B_4C zur Verminderung der Sprödigkeit und bietet einen verbesserten Hydratationsschutz. Die Menge des verwendeten B_4C hat den größten Einfluss auf die antioxidierende Wirkung. Borkarbid wird häufig in Kombination mit Al- und Si-Pulvern verwendet [15].

2.1.7 Recycling von MgO-C Feuerfestprodukten

Am Ende jeder Ofen- oder Pfannenreise befindet sich noch restliches Feuerfestbaustoff im jeweiligen Aggregat. Die verbleibenden Feuerfestbaustoffe werden nach Gebrauch aus den Aggregaten mechanisch mittels Bagger ausgebrochen. Der Restbaustoff muss entweder deponiert oder recycelt werden. Aus den recycelten Baustoffen können wiederum feuerfeste

Baustoffe produziert werden. Die nachstehende Abbildung 1 zeigt, Wiederverwertungsmöglichkeiten.

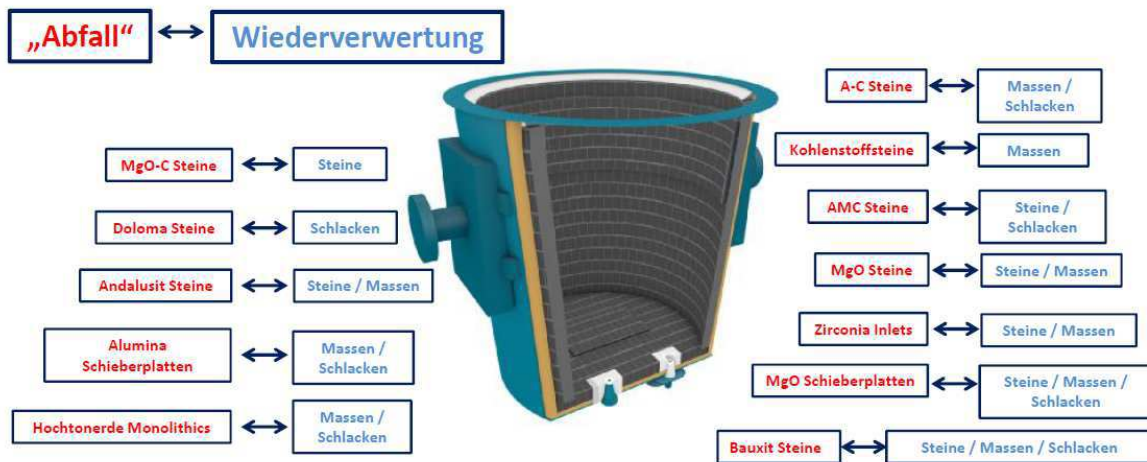


Abbildung 1: Wiederverwertungsmöglichkeiten [20]

Zur Wiederverwertung als Feuerfestprodukt eignen sich vorwiegend Materialien mit einer Stückgröße >70mm. Die Fraktion <70mm wird mittels Siebanlage separiert. Dieser Anteil eignet sich als Schlackenconditionierer im Elektrolichtbogenofen [21]. Ziel des Schlackenconditionierers im EAF ist es, die Basizität der Schlacke zu erhöhen, um die Verschleißfestigkeit der MgO-C Zustellung zu verbessern [21]. Abbildung 2 zeigt einen abgesiebten MgO-C Pfannenausbruch. Links: Grobfraktion aus welcher auf MgO basierende Baustoffe hergestellt werden. Rechts: Feinfraktion, diese wird mittels BigBag in den EAF als Schlackenconditionierer eingebracht.



Abbildung 2: MgO-C Pfannenausbruchmaterial

Da das Ausbruchsmaterial Verunreinigungen aufweist bzw. nicht sortenrein vorliegt, muss dieses Material aufbereitet werden. Die Aufbereitung erfolgt üblicherweise mittels optischer Sortierung. Die nachstehende Abbildung 3 zeigt ein typisches Pfannenausbruchmaterial.

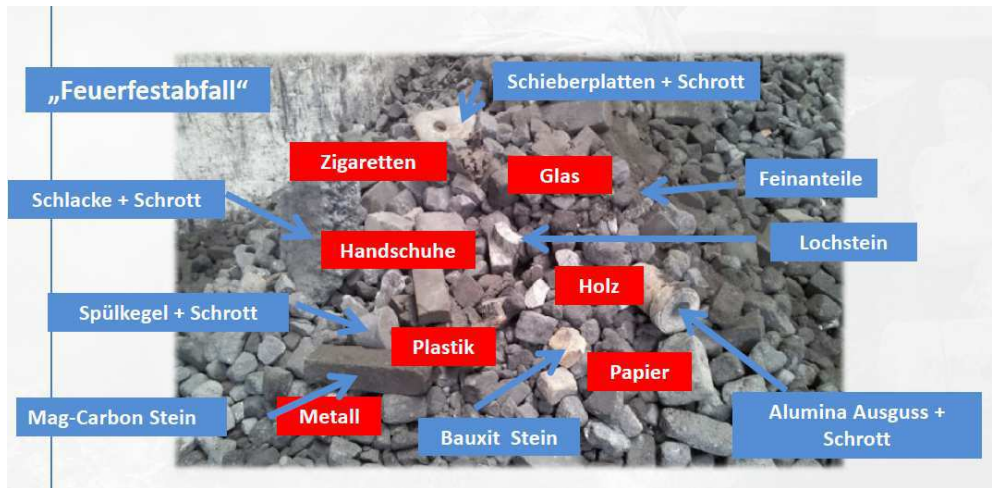


Abbildung 3: Typisches Pfannenausbruchsmaterial vor der Aufbereitung [22]

2.2 Mechanische Eigenschaften von feuerfesten Baustoffen

2.2.1 Bestimmung des E-Moduls von kohlenstoffgebundenen feuerfesten Baustoffen bei hohen Temperaturen [23]

Der dynamische Elastizitätsmodul kann z. B. mithilfe der Impulse Excitation Method (IET) mit dem sog. Resonant Frequency Damping Analyser (RFDA) der Firma IMCE bei Temperaturen bis 1550°C bestimmt werden. Dabei erfolgt die Bestimmung der Resonanzfrequenz aus einem Schallsignal, das durch anschlagen der Probe mit einem Hammer ausgelöst wird. Die Resonanzfrequenz wird mit einer FFT (fast Fourier Transformation) aus dem Schallsignal ermittelt. Mithilfe der Resonanzfrequenz kann der E-Modul über nachstehende Gleichung (3) berechnet werden.

$$E = 0,9465 \left(\frac{m_r (f_r)^2}{w} \right) \left(\frac{l^3}{h^3} \right) T1 \quad (3)$$

In dieser Gleichung beschreibt m_r die Masse der Probe, l die Länge, w die Breite, h die Höhe, f_r die Frequenz und $T1$ den Korrekturfaktor. Die E-Modul Messungen werden in einem evakuierbaren Hochtemperaturofen durchgeführt. Der Probekörper mit den Abmessungen 25 x 25 x 125 mm³ wird dabei auf 2 Korundauflagern platziert. Ein Erregerhammer wird mittig unter der Probe positioniert, um die Probe nach definierten Zeiträumen in Schwingung zu versetzen. Über ein Mikrofon im oberen Bereich des Ofengefäßes werden die erzeugten Schallemissionen detektiert und aufgezeichnet. Um kohlenstoffhaltige feuerfeste Baustoffe vor Oxidation zu schützen, muss während des Versuchs der Sauerstoffpartialdruck möglichst gering sein. Dies wird durch Evakuierung und Spülung der Ofenkammer mit Argon erreicht. Während des Versuchs wird die Ofenkammer mit ca. 8l/h gespült. Während des gesamten Temperaturzyklus wird pro Minute eine Messung durchgeführt. Die nachstehende Abbildung 4 zeigt diese Hochtemperaturprüfanlage.



Abbildung 4: E-Modul Messung im HT-Bereich [23]

In Abbildung 5a und Abbildung 5b werden die Form der Wellenausbreitung im Probekörper, sowie unterschiedliche Möglichkeiten der Ausführung und Positionierung der Auflager für RFDA Tests gezeigt.

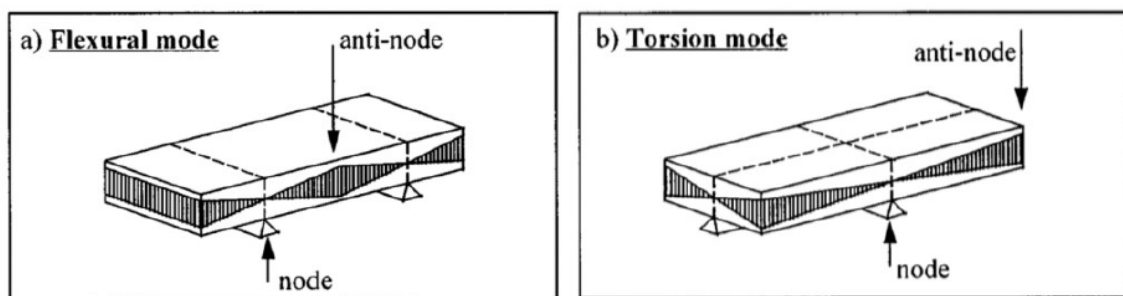


Abbildung 5: Wellenform, Auflager und Anregungsposition zur Bestimmung von
a) E-Modul und b) Schubmodul [24]

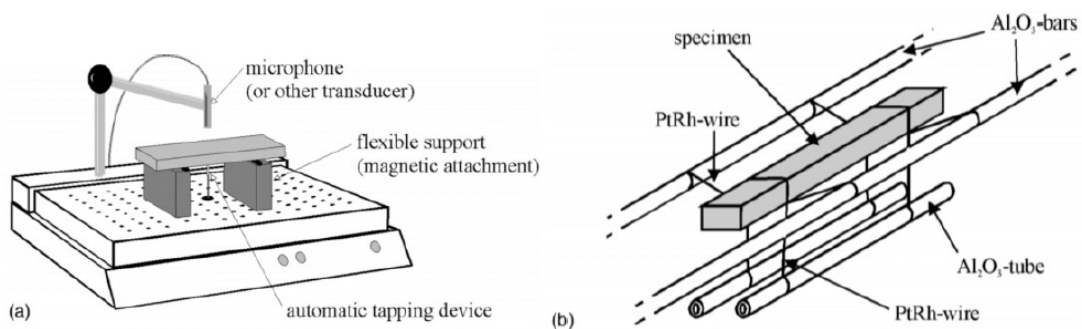


Abbildung 6: Auflagerausbildung bei a) Raumtemperatur und bei b) Hochtemperatur [24]

2.2.2 Kriechen

Kriechen ist die zeitabhängige Verformung unter konstanter Last. Die Dehnrage ist neben dem Material auch von Spannung, Temperatur und Zeit abhängig [25]. Es werden drei Stadien des

Kriechens unterschieden. Beim Primärkriechen, auch transientes Kriechen genannt, nimmt die Dehnrate ab, ($\partial \varepsilon_{cr} / \partial t > 0$ und $\partial^2 \varepsilon_{cr} / \partial t^2 < 0$). Es folgt das Sekundärstadium, das sich durch eine konstante Kriechdehnrate ($\partial \varepsilon_{cr} / \partial t > 0$, $\partial^2 \varepsilon_{cr} / \partial t^2 = 0$) auszeichnet. Das tertiäre Stadium zeigt einen Bereich mit einer Zunahme der Kriechdehnrate ($\partial \varepsilon_{cr} / \partial t > 0$, $\partial^2 \varepsilon_{cr} / \partial t^2 > 0$), die Kriechdehnrate nimmt bis zum endgültigen Bruch zu. Abbildung 7 zeigt typisches Kriechverhalten in Abhängigkeit der Zeit.

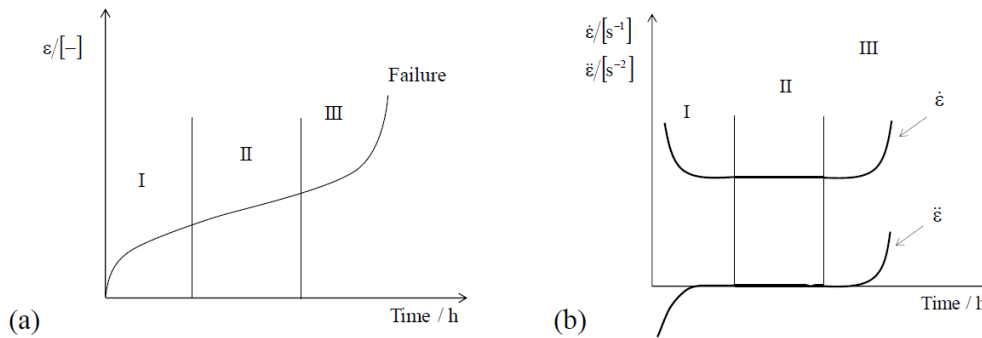


Abbildung 7: (a) Kriechdehnung und, (b) Kriechdehnrate und Beschleunigung in Abhängigkeit der Zeit [26]

2.2.2.1 Kriechmodelle

Für unterschiedliche Materialien werden angepasste Kriechmodelle verwendet, welche die Dehnung in Abhängigkeit der Zeit beschreiben. Faktoren wie Materialzusammensetzung, Last oder Temperatur wirken sich direkt auf das Kriechen aus. Die allgemeine Kriechgleichung in Abhängigkeit der Spannung σ , der Zeit t und der Temperatur T , in nachstehender Gleichung (4) ersichtlich:

$$\varepsilon_{cr} = f(\sigma, t, T) \quad (4)$$

Einige Kriechmodelle basieren auf der Annahme, dass die Auswirkungen der Parameter unterschiedlichen Funktionen unterliegen [27,28], die multiplikativ verknüpft werden können:

$$\varepsilon_{cr} = f_1(\sigma)f_2(t)f_3(T) \quad (5)$$

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Hypothesen zur Entwicklung von Kriechmodellen aufgestellt. Eine große Anzahl von unterschiedlichen Ansätzen über Spannungs-, Zeit- und Temperaturfunktionen des Kriechens sind in der Literatur zu finden [28, 29, 30]. Die auf Norton zurückzuführende Potenzfunktion, ist häufig angewandt [31].

$$f_1(\sigma) = b_1 \sigma^n \quad (6)$$

Neben einigen existierenden Kriechfunktionen betrachtete Bailey [32] die Zeitabhängigkeit des Kriechens [33,34,35], siehe Gl. 10.

$$f_2(t) = b_2 t^m \quad (7)$$

In diesen beiden Gleichungen (6, 7) sind b_1 und b_2 Materialkonstanten. Eine häufig verwendete temperaturabhängige Kriechfunktion wurde als Arrhenius-Ansatz [36,37,38] definiert:

$$f_3(T) = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (8)$$

A ist ein Koeffizient, Q ist die Aktivierungsenergie, R ist die allgemeine Gaskonstante und T ist die absolute Temperatur. Entsprechend Gl. 5 ergibt sich:

$$\varepsilon_{cr} = b_1 \sigma^n b_2 t^m A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (9)$$

Wenn das Kriechen unter isothermen Bedingungen auftritt, kann die Funktion für eine gegebene Temperatur zu folgender Gleichung (10) vereinfacht werden:

$$\varepsilon_{cr} = B \sigma^n t^m \quad (10)$$

Gleichung 10, das Norton-Bailey-Kriechmodell, wird häufig für das Kriechen unter uniaxialer Last verwendet [39,40]. Für die Modellierung des Kriechens kommen zwei Formulierungen zur Anwendung [27]: Im „time hardening“ Ansatz sind die Kriechdehnungsraten eine Funktion der Spannung, der Zeit und der Temperatur (Gl. 11). Im „strain hardening“ ist die Kriechdehnungsrate eine Funktion von Spannung, Temperatur und akkumulierter Kriechdehnung (Gl. 12).

$$\frac{d\varepsilon_{cr}}{dt} = f(\sigma, t, T) = f_1(\sigma) \frac{df_2(t)}{dt} f_3(T) \quad (11)$$

$$\frac{d\varepsilon_{cr}}{dt} = f(\sigma, \varepsilon_{cr}, T) = g_1(\sigma) g_2(\varepsilon_{cr}) g_3(T) \quad (12)$$

Die Ableitung von Gleichung (10) nach der Zeit ergibt:

$$\frac{d\varepsilon_{cr}}{dt} = B \sigma^n m t^{m-1} \quad (13)$$

Durch Einsetzen aus Gleichung (10), kann die Kriechdehnungsrate wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{d\varepsilon_{cr}}{dt} = m B \frac{1}{m} \sigma^n \frac{n}{m} \varepsilon_{cr}^{\frac{m-1}{m}} \quad (14)$$

Beide Gleichungen (13, 14) sind Funktionen für die Dehnungsrate, welche das „strain-hardening“ und das „time-hardening“ Verhalten beschreiben [41]. Sie werden für die Modellierung des Kriechverhaltens und zur Bestimmung der Kriechkoeffizienten n , m und B verwendet. Aus diesen beiden Beziehungen (13, 14) entstanden einige Kriechgesetze zur Beschreibung des Kriechverhaltens von feuerfesten Baustoffen. Eine allgemeine Gleichung [42,43,44], welche das zweite Kriechstadium einer Einphasenkeramik unter Einbeziehung des Korngrößenexponenten beschreibt, lautet:

$$\dot{\varepsilon}_{cr} = C \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (15)$$

Hier (15) ist C eine Konstante, d die Korngröße, p der Korngrößenexponent, σ die aufgebrauchte Spannung und n repräsentiert den Spannungsexponenten.

2.2.2.2 Standards zur Kriechuntersuchung

Beispiele für verfügbare Standards für feuerfeste Baustoffen sind Kriechen unter Druckbelastung (CIC) [45] und Feuerfestigkeit unter Last (RUL) [46]. Bei beiden Prüfmethode sind die

Probekörper zylindrisch. Ein Nachteil dieser Methoden ist, dass die maximale Last mit 0.2 MPa definiert ist. Damit werden die tatsächlichen auftretenden Spannungen in Zustellungen bei Betriebsbedingungen nicht erreicht [47].

Mit der RUL Methode wird die Temperatur ermittelt, bei der die Probe eine definierte Verformung aufweist. Hierfür wird die Probe mit 5 K/min erwärmt, während die Probe mit maximal 0.2 MPa belastet wird.

Mittels CIC Methode wird die Veränderung der Probenlänge bei konstanter Druckbelastung und Temperatur ermittelt. Die Methode zur Messung des CIC ist in Bezug auf die aufgebrachte Last, die Aufheizrate und die Probenabmessung gemäß den nationalen Normen unterschiedlich standardisiert [48]. Kriechen feuerfester Baustoffe unter Zugbelastung ist bis dato nicht standardisiert.

2.2.2.3 Druckkriechen an feuerfesten Baustoffen

Druckkriechuntersuchungen bei hohen Temperaturen an feuerfesten Baustoffen wurden in der Vergangenheit bereits durchgeführt [49,50,51]. Feuerfestigkeit unter Last und Heißkriechuntersuchungen von feuerfesten Baustoffen wurden von Matsumura geprüft und mit internationalen Standards verglichen [45]. Die Unterschiede bei den Kriechversuchen bestehen hauptsächlich in der Größe des zu prüfenden Probekörpers, dem Material des Druckstempels, der aufgebrachten Last und der Aufheizrate. Das Ziel der Feuerfestigkeit unter Last (RUL) ist die Beurteilung des Erweichungsverhaltens des Materials in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Kriechen unter Druck (CIC) zeigt die Materialverformung bei ausgewählten Betriebstemperaturen. In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Druckkriechuntersuchungen von feuerfesten Baustoffen erörtert. CIC und RUL sind keine Kriechuntersuchungen im herkömmlichen Sinn, da aus den Ergebnissen keine Kriechparameter bestimmt werden können. Des Weiteren sind bei der RUL-Methode keine isothermen Bedingungen und der Beginn des Kriechens nicht definiert. Bei der CIC Methode ist ebenfalls der Beginn des Kriechens nicht definiert und die Last die apparativ beschränkt.

Das Kriechverhalten von ACS-Torpedosteinen wurde von Andreev *et al* untersucht [52]. Experimente wurden an Proben durchgeführt, die während der Aufheizperiode in Koks eingebettet waren und mit einer Last von 100 N beaufschlagt wurden. (Aufheizrate 4 K/min). Die Temperatur reichte von 800°C bis 1400°C und die aufgebrachten Spannungen von 10 MPa bis 40 MPa. Es wurden mehrere Geometrien getestet. Darunter eine zylindrische mit einem Durchmesser von 30mm und einer Höhe von 50mm. Primäres und sekundäres Kriechen wurden bei allen Versuchen beobachtet. Das tertiäre Kriechstadium konnte nicht bei jedem Test erreicht werden.

Die Druckfestigkeit und das Kriechverhalten von Magnesia-Chromit Steinen (80 gew. % MgO und 20 gew.% Cr₂O₃) in Stickstoffatmosphäre wurden von Krause untersucht [53]. Kriechmessungen wurden in einem Temperaturbereich von 1300°C bis 1600°C durchgeführt. Die aufgebrachten Spannungen lagen im Bereich von 1.4 MPa bis 5.6 MPa. Während sich die Probe durch die aufgebrachte Last verformte, wurde die Verschiebung über den Traversenweg ermittelt. Kriechexperimente dauerten zwischen drei und 170 Stunden. Die Abmessung der Proben betrug 8×9×18mm³. Eine Kraft von 50 N wurde während des Aufheizens angelegt um definierte Bedingungen zu schaffen. Die Verschiebung wurde dabei über den Traversenweg gemessen. Um Temperaturen von bis zu 1600°C zu erreichen, wurden MoSi₂ Heizelemente verwendet. Der Ofen wurde innerhalb von 20 Minuten auf 1200°C aufgeheizt. Von 1200°C bis

zur Zieltemperatur wurde die Aufheizrate mit 20 K/min definiert. Die anschließende Haltezeit zur Temperaturhomogenisierung betrug eine Stunde.

Jin *et al* [47] untersuchten das Druckkriechen an geformten und ungeformten feuerfesten Baustoffen bei erhöhten Belastungen und Temperaturen. Die aufgebrachten Lasten waren zwischen 0.5 MPa und 9 MPa. Die Prüftemperaturen lagen zwischen 1100°C und 1550°C. Untersucht wurden gebrannte Magnesia-Chromit-Steine und eine Geißmasse mit niedrigem Zementgehalt und hohem Aluminiumoxidgehalt. Eine Universalprüfmaschine, in welcher sich eine Hochtemperaturofenanlage befindet, wurde eingesetzt, um Lasten von bis zu 20 MPa zu erreichen. Die getesteten Proben haben einen Durchmesser von 35 mm und eine Höhe von 70 mm. Dieses Verhältnis von 1:2 ermöglicht die Verminderung des Reibungseinflusses auf den Spannungszustand im Bereich der Verschiebungsmessung. Diese wurde mit zwei mechanischen Extensometern (jeweils vorne und hinten) durchgeführt. Die Aufheizrate bis zur gewünschten Zieltemperatur betrug 10 K/min. Die Vorspannkraft war bei allen Versuchen konstant 100 N.

Während des Versuchs wird die Zeit und die Verschiebung der Probe in regelmäßigen Abständen gemessen. Das Versuchsende ist mit dem Bruch der Probe definiert. Das Versagen wird von der Software der Prüfmaschine anhand des Lastabfalls automatisch erkannt.

2.2.2.4 Zugkriechen an feuerfesten Baustoffen

Mong publizierte bereits von 70 Jahren Ergebnisse zum Zugkriechverhalten feuerfester Baustoffe [51]. Er testete an verschiedenen Schamotte Baustoffen das Kriechen unter Zugbelastungen. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 250°C bis 950°C über lange Zeiträume (ungefähr 240 Tage) durchgeführt. Die Proben wurden an Porzellan-Lastträgern befestigt. Es wurden zylindrische Proben mit einer Länge von 228.6 mm und einem minimalen Durchmesser von 25.4 mm verwendet. Mit der Ofenanlage konnte eine Aufheizrate von 40 K/h erreicht werden. Die Haltezeit betrug nach Erreichen der Solltemperatur drei Stunden. Die aufgebrachten Lasten waren zwischen 0.02 MPa und 0.8 MPa. Die Verschiebungsmessungen wurden optisch durchgeführt.

Kandil und Dyson [54] entwickelten eine Zugkriechprüfanlage für Glaskeramiken und feuerfesten Baustoffen, welche eine maximale Temperatur von bis zu 1500°C erreichte. Der Ofen hatte eine zylindrische Form mit einer Höhe von 165 mm und konnte die Probe mit 10K/min aufheizen. Die maximale Temperaturschwankung betrug ± 2 K. Die aufgebrachten Spannungen waren bis zu 30 MPa. Die Verschiebung wurde mittels Extensometer gemessen.

Bisson und Regent [55] entwickelten eine Hochtemperatur-Zugprüfanlage für heterogene und grobkeramische Mikrostruktur. Die Probenlänge betrug zwischen 230 und 320 mm und der Durchmesser konnte zwischen 20 und 30 mm frei gewählt werden. Bei dieser Versuchsanordnung wurden die Probenenden mit Hilfe von gekühlten Greifern fixiert. Der verwendete Ofen ermöglichte Versuche bis zu einer Temperatur von 1500°C.

Eine Zugkriechanlage für Kriechmessungen an feuerfesten Keramiken bis 1600°C wurde von Rendtel und Hübner entwickelt [56]. Die Verschiebungen wurden optisch an gepressten Siliciumnitrid-Proben gemessen. Eine Universalprüfmaschine mit SiC Stempeln wurde verwendet, um die gewünschten Zuglasten aufzubringen. Eine Flachprobe wurde mit SiC Stiften im unteren und oberen Probenhalter gesichert. Aufgrund der verwendeten Materialien konnten sich auch die Probenhalter und Sicherungsstifte im Inneren des Ofens befinden.

Sidi Mammam *et al.* [57] entwickelten eine Zugkriechanlage für feuerfeste, heterogene Baustoffen. Es wurde eine Prüfmaschine mit nur einer Spindel verwendet. Durch den Aufbau wird eine

maximale Prüfspannung von 20 kN gewährleistet. Die Messung wird dabei lastgesteuert durchgeführt. Der lastaufnehmende Strang der Zugkriechanlage inkl. der implementierten Ofenanlage ist in der nachstehenden Abbildung dargestellt (Abbildung 8). Der kompakte Hochtemperaturofen mit Heizelementen aus Molybdändisilicid (MoSi₂) ermöglicht Temperaturen von bis zu 1700°C. Die Verschiebung der Probe während des Kriechversuches wird mit Hilfe von berührenden Extensometern gemessen, die Kontaktierung erfolgt mit Korundstäben. Hierfür hat die Ofenanlage an der Vorder- und Rückseite Öffnungen, um die Extensometerfinger einführen zu können. Die vertikale Verschiebung wird während der Kriechuntersuchung an der Vorder- und Rückseite der Probe gemessen, um eine mittlere Verschiebung zu berechnen. Kennzeichen der Versuchsanordnung ist es, dass sich nur der mittlere Teil der Probe im Inneren der Ofenanlage befindet. Die Probenenden sind außerhalb des Ofens und in wassergekühlte Adapter eingeklebt. Diese wiederum werden vor Versuchsbeginn in hydraulischen Greifern eingespannt, um die Zuglasten aufbringen zu können. Um eine exakte Ausrichtung der Probe in der Anlage gewährleisten zu können, wurde zusätzlich eine spezielle Klebevorrichtung (Adapter/Probe/Adapter) konstruiert.

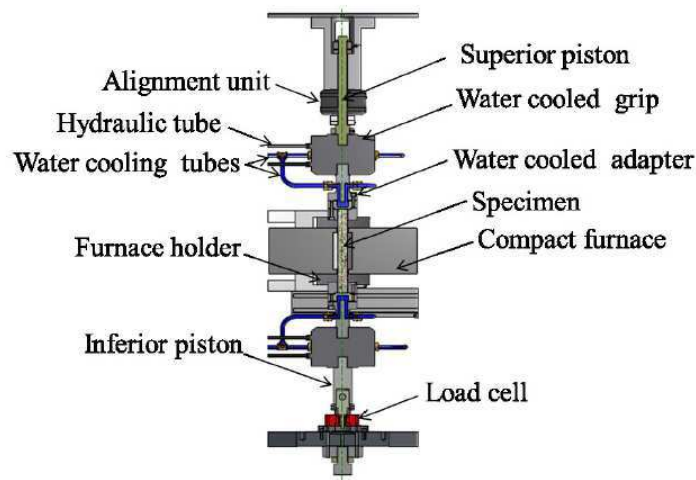


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Zugkriechanlage [57]

Die verwendeten Proben haben eine Länge von 230 mm und einen Durchmesser von 30 mm.

2.2.3 Keilspalttest

Bruchmechanische Kennwerte von heterogenen Werkstoffen, wie zum Beispiel feuerfesten Baustoffen, können mithilfe des Keilspalttests ermittelt werden. Der Versuchsaufbau wurde 1986 von Tschegg entwickelt und patentiert [1,58]. Vor allem das hohe Verhältnis von Körpervolumen zu Bruchfläche zeichnet diesen Versuchsaufbau aus. Die Wirkung des Keils vermindert die vertikale Prüfkraft und damit die elastisch in der Prüfmaschine gespeicherte Energie [59]. In den folgenden Jahren wurde der Versuchsaufbau für die Benutzung bei hohen Temperaturen adaptiert und kann somit auch für die Prüfung feuerfester Baustoffe bei Einsatztemperatur verwendet werden [60]. Bei Hochtemperaturversuchen wird die horizontale Verschiebung häufig über den Stempelweg und die Keilgeometrie berechnet. Die Abmessungen des Probekörpers sind der Abbildung 9 zu entnehmen. Die Ligamentfläche (= Sollbruchfläche, in der sich der Riss ausbreitet) ist 65 mm hoch und 61 mm breit. Die Abmessungen und Positio-

nen der Kerben sind ebenfalls aus Abbildung 6 ersichtlich. Über die Anordnung der Kraftübertragungsleisten, der Rollen und des Keiles, wie in Abbildung 10 dargestellt, wird die Horizontalkraft F_H gebildet. Sie ergibt sich aus dem Keilwinkel β und der einwirkenden Vertikalkraft F_V nach Gleichung (16):

$$F_H = \frac{F_V}{2 \tan\left(\frac{\beta}{2}\right)} \quad (16)$$

Der Probekörper liegt während des gesamten Versuches auf einem Auflager mit einer Breite von 5mm. Aufgrund dieses Auflagers kann sich der Probekörper frei biegen [58]. Die nachstehenden Abbildungen zeigen den Probekörper bzw. den Versuchsaufbau zur Durchführung des Keilspalttests.

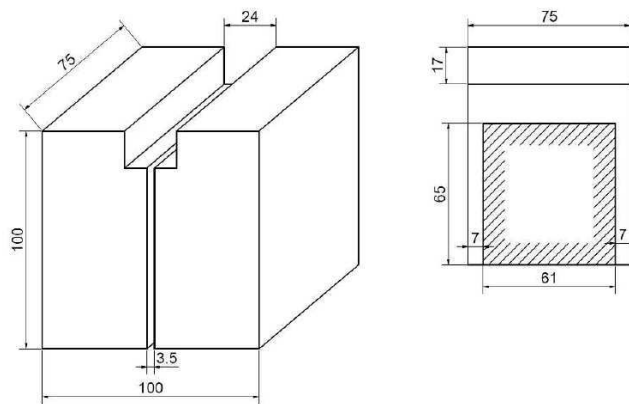


Abbildung 9: Geometrie des Probekörpers für KSP [61]

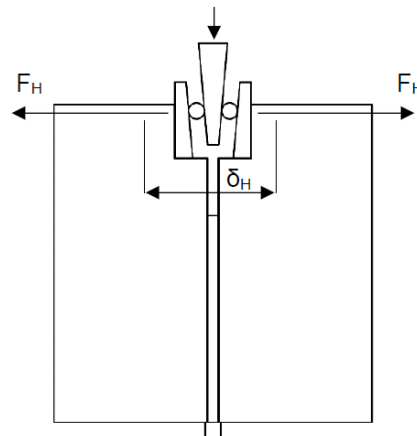


Abbildung 10: Versuchsaufbau des Keilspalttests [61]

2.2.3.1 Berechnung der spezifischen Bruchenergie, nominellen Kerbzugfestigkeit und Sprödigkeitskennzahl

Die spezifische Bruchenergie G_f kann nach Gleichung (17) aus der horizontalen Verschiebung δ , der Horizontalkraft F_H und der Ligamentfläche A errechnet werden:

$$G_f = \frac{1}{A} \int_0^{\delta_{H,max}} F_H d\delta \quad (17)$$

Die maximale Verschiebung bis zum Bruch des Probekörpers wird mit $\delta_{H,max}$ bezeichnet. Zur Vermeidung eines möglichen Kontaktes zwischen der Keilspitze und dem Probekörper wird der Keilspaltversuch nicht bis zum vollständigen Bruch der Probe durchgeführt. Das Abbruchkriterium ist häufig mit 15% der maximalen auftretenden Kraft definiert. Aus diesem Grund ergibt sich für die spezifische Bruchenergie G_f ein verminderter Wert, der mit G_f' bezeichnet wird. Die Dehnung bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums wird mit $\delta_{H,15\%}$ bezeichnet (18) [62]:

$$G_f' = \frac{1}{A_K} \int_0^{\delta_{H,15\%}} F_H d\delta \quad (18)$$

Die nominelle Kerbzugfestigkeit σ_{KZ} wird entsprechend Gleichung (19) aus der maximalen Last $F_{H,max}$ und Abmessungen der Probe berechnet. Sie superponiert Zug- und Biegezugbeanspruchung. Es sind b und h die Breite und Höhe der Ligamentfläche, y gibt den Normalabstand zwischen der Horizontalkraft und dem Schwerpunkt der Ligamentfläche an. Die nominelle Kerbzugfestigkeit stimmt nicht mit der Zugfestigkeit überein, diese kann jedoch gemeinsam mit dem E-Modul und der spezifische Bruchenergie mittels eines Inversenverfahrens ermittelt werden [63].

$$\sigma_{KZ} = \frac{F_{H,max}}{b_K h_K} \left(1 + \frac{6y}{h_K} \right) \quad (19)$$

Die Sprödigkeitskennzahl B ergibt sich aus dem Verhältnis von elastischer Energie zur Brucharbeit [61], siehe Gleichung (20).

$$B = \frac{\sigma_{max}^2 L}{G_f E} \quad (20)$$

In dieser Gleichung gibt L eine charakteristische Dimension des Probekörpers an. B ist indirekt proportional zur charakteristischen Länge l_{ch} . Der Vorteil dieser Kennzahl ist ihre Unabhängigkeit zu den tatsächlichen Abmessungen des Körpers, es handelt sich hiermit um einen Materialparameter (21) [61].

$$l_{ch} = \frac{G_f E}{\sigma_{max}^2} \quad (21)$$

Für Beurteilung der Thermoschockbeständigkeit wird neben zahlreichen anderen auch der Parameter R'''' nach Hasselman herangezogen (22). Hierbei kommt die spezifische Energie γ zur Verwendung [64]. Im Gegensatz zu G_f wird diese auf die doppelte Bruchfläche $2A$ bezogen, entspricht also dem halben Wert von G_f .

$$R'''' = \frac{\gamma E}{\sigma_{max}^2} \quad (22)$$

3 Konstruktion neuer Prüfeinrichtungen und Durchführung der Untersuchungen

3.1 Zu untersuchende feuerfeste Baustoffe

Bei den zu untersuchenden feuerfesten Baustoffen handelt es sich um einen kunstharzgebundenen und einen pechgebundenen MgO-C Stein der Firma RHI Magnesita. Die Hauptbestandteile dieser Produkte sind Schmelzmagnesia, so genannte „large crystal“ Sintermagnesia und Graphit. Das Hauptanwendungsgebiet ist der Elektrolichtbogenofen, Gieß- und Behandlungspfannen und der BOF Konverter. Der Kohlenstoffgehalt der Steine beträgt nach dem reduzierenden Verkoken 10%. Das C/S Verhältnis beträgt 2.1. Die nachstehende Tabelle 1 zeigt die Oxidanalyse nach oxidierender Glühung, welche für beide Baustoffe gleich ist. Die physikalischen Kennwerte sind in Tabelle 2 und 3 dargestellt.

Tabelle 1: Oxidanalyse MgO-C Stein [65,66]

| MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ |
|------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------------------|
| 97.1 | 0.2 | 0.6 | 1.3 | 0.6 |

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften nach EN ISO 12677, EN 993 und EN 821 (kunstharzgebunden) [65]

| | | | |
|--|--------|------|----------------------|
| Rohdichte | | 3.07 | [g/cm ³] |
| Rohdichte nach red. Glühung (1000°C) | | 3.01 | [g/cm ³] |
| Offene Porosität | | 4.0 | [Vol.-%] |
| Offene Porosität nach red. Glühung (1000°C) | | 10.0 | [Vol.-%] |
| Kaltdruckfestigkeit | | 40.0 | [N/mm ²] |
| Kaltdruckfestigkeit nach red. Glühung (1000°C) | | 30.0 | [N/mm ²] |
| Wärmeausdehnung | 800°C | 0.6 | [%] |
| | 1200°C | 1.2 | [%] |
| | 1600°C | 1.7 | [%] |
| Wärmeleitfähigkeit | | 7.5 | [W/mK] |

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften nach EN ISO 12677, EN 993 und EN 821 (pechgebunden) [66]

| | | | |
|--|--------|------|----------------------|
| Rohdichte | | 3.05 | [g/cm ³] |
| Rohdichte nach red. Glühung (1000°C) | | 2.99 | [g/cm ³] |
| Offene Porosität | | 4.0 | [Vol.-%] |
| Offene Porosität nach red. Glühung (1000°C) | | 10.0 | [Vol.-%] |
| Kaltdruckfestigkeit | | 30.0 | [N/mm ²] |
| Kaltdruckfestigkeit nach red. Glühung (1000°C) | | 30.0 | [N/mm ²] |
| Wärmeausdehnung | 800°C | 0.7 | [%] |
| | 1200°C | 1.3 | [%] |
| | 1600°C | 1.8 | [%] |
| Wärmeleitfähigkeit | | 7.5 | [W/mK] |

Um flüchtige Bestandteile zu entfernen, werden die Steine vor der Probenpräparation bei 1000°C für fünf Stunden in einem Koksgrußbett thermisch behandelt. Aufgrund der reduzierenden Bedingungen durch die Einbettung wird die Oxidation des Kohlenstoffs in den Proben verhindert.

3.2 Konstruktion eines Versuchsaufbaus für das Druckkriechen

Die mechanische Prüfung von kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen bei hohen Temperaturen erfordert Maßnahmen, um den Kohlenstoff vor Oxidation zu schützen. Für Druckkriechuntersuchungen wurde hierfür ein Versuchsaufbau konstruiert, welcher die Oxidation des Kohlenstoffs in der Probe minimiert. Diese Vorrichtung ermöglicht Kriechuntersuchungen der genannten Baustoffe bei Temperaturen bis zu 1500°C. Grundsätzlich gibt es mehrere Möglichkeiten die Oxidation hintanzuhalten. Eine Möglichkeit wäre die Probe während des Versuchs mit Inertgas zu fluten. Dies erfordert geschlossenen Systeme.

In dieser Arbeit werden zur Erreichung des Oxidationsschutzes reduzierende Bedingungen durch Kohlegrieß hergestellt. Abbildung 11 zeigt den Versuchsaufbau für die Druckkriechuntersuchung.

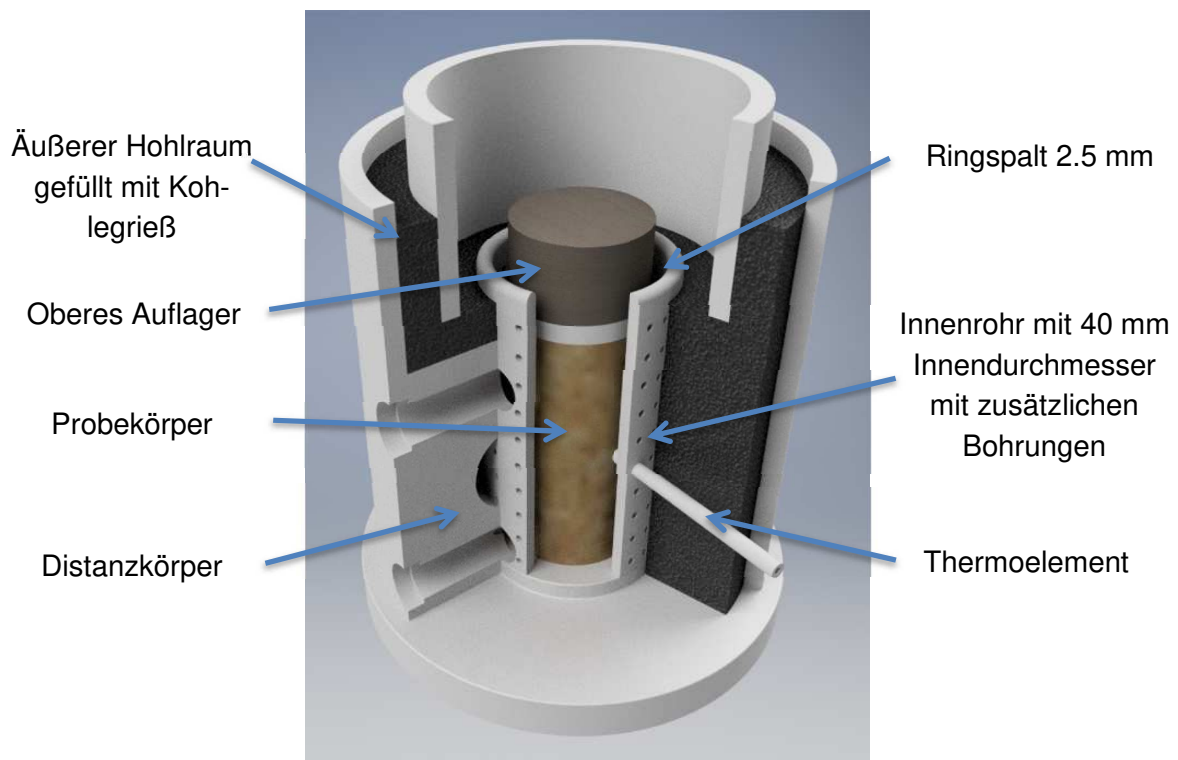


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Der Versuchsaufbau besteht aus einer Vielzahl an Komponenten. Im Zentrum dieses Aufbaus befindet sich die zu prüfende MgO-C Probe mit einem Durchmesser von 35mm und einer Höhe von 70mm. Platziert wird diese auf einer Grundplatte aus Al_2O_3 . Die Probe befindet sich in einem Rohr mit zusätzlichen vier Bohrungen für die Extensometerfinger. Dieses Rohr wird mit einer Vielzahl kleinen Bohrungen versehen, um eine ausreichende Zirkulation der reduzierenden Gase gewährleisten zu können. Im rechten Winkel auf die Extensometerboh-

ungen befindet sich das horizontale Thermoelement. Aufgrund der Isolierwirkung des Versuchsaufbaus wird mit diesem Thermoelement (Typ S) während des gesamten Versuches die Probenoberflächentemperatur ermittelt. Die Genauigkeit ist vom Hersteller mit $1\text{ °C} + 0,003 \cdot (T - 1100\text{ °C})$ angegeben. Hierbei hat sich gezeigt, dass eine Differenz zwischen Ofen- und Oberflächentemperatur zwischen 29-31K besteht. Der Bereich zwischen äußerem und innerem Rohr wird mit Kohlegrieß befüllt. Um den Kontakt zwischen Kohlegrieß und Extensometerfinger zu vermeiden, werden zusätzlich zwei Distanzkörper installiert. Um eine optimale Spannungsverteilung zu erhalten, befindet sich an der Oberseite der Probe eine Platte aus Al_2O_3 . Über dieser Platte wird konstruktionsbedingt noch ein oberes Auflager aus einem feuerfesten Baustoff installiert.

Das Grundprinzip besteht darin, dass Umgebungssauerstoff den Kohlegrieß oxidiert und so nicht mit der Probe in Kontakt kommt. Hierfür wird der äußere Ring mit Kohlegrieß verfüllt. Um ungewollte mechanische Spannungen in der Probe zu verhindern, besteht während des gesamten Versuches kein Kontakt zwischen dem Versuchsaufbau und der Mantelfläche der Probe.

3.3 Konstruktion eines Versuchsaufbaus für das Zugkriechen

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, sind auch bei diesem Versuchsaufbau reduzierende Bedingungen zu schaffen. Das Grundprinzip entspricht jenem beim Druckkriechen. Der Kohlegrieß bildet reduzierende Bedingungen und schützt somit die Probe vor dem Umgebungssauerstoff. Die nachstehende Abbildung 12 zeigt eine schematische Darstellung.

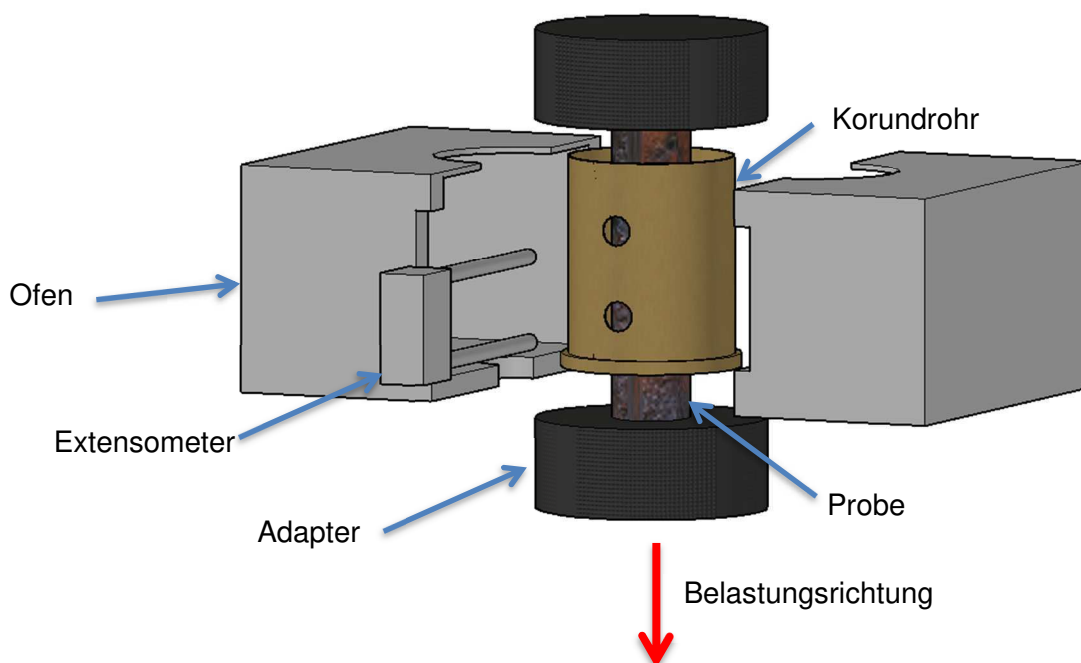


Abbildung 12: Schematisch Darstellung des Setups

Das Volumen zwischen dem Korundrohr und der Probe wird mit Kohlegrieß verfüllt. Die Grundplatte, welche sich unter dem Rohr befindet, dient als Rückhalteplatte für den Kohlegrieß bzw. als Auflager für das Rohr. Der Innendurchmesser wurde hierbei mit 31mm definiert. Somit

ergibt sich ein Ringspalt von 0.5 mm welcher ein Auslaufen des Kohlegrießes verhindert. Nachstehende Abbildung (13) zeigt eine Detailaufnahme der Vorrichtung.



Abbildung 13: Detailaufnahme vom Setup

Die Adapter, welche sich im Korundrohr befinden, dienen dazu, den Kontakt zwischen Kohlegrieß und Extensometerstäben zu vermeiden. Die Adapter und die Grundplatte wurden am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde aus einer Al_2O_3 Gießmasse hergestellt.

Die nachstehende Abbildung (14) zeigt die Prüfanordnung bzw. den kompletten Versuchsaufbau in der Ofenanlage.

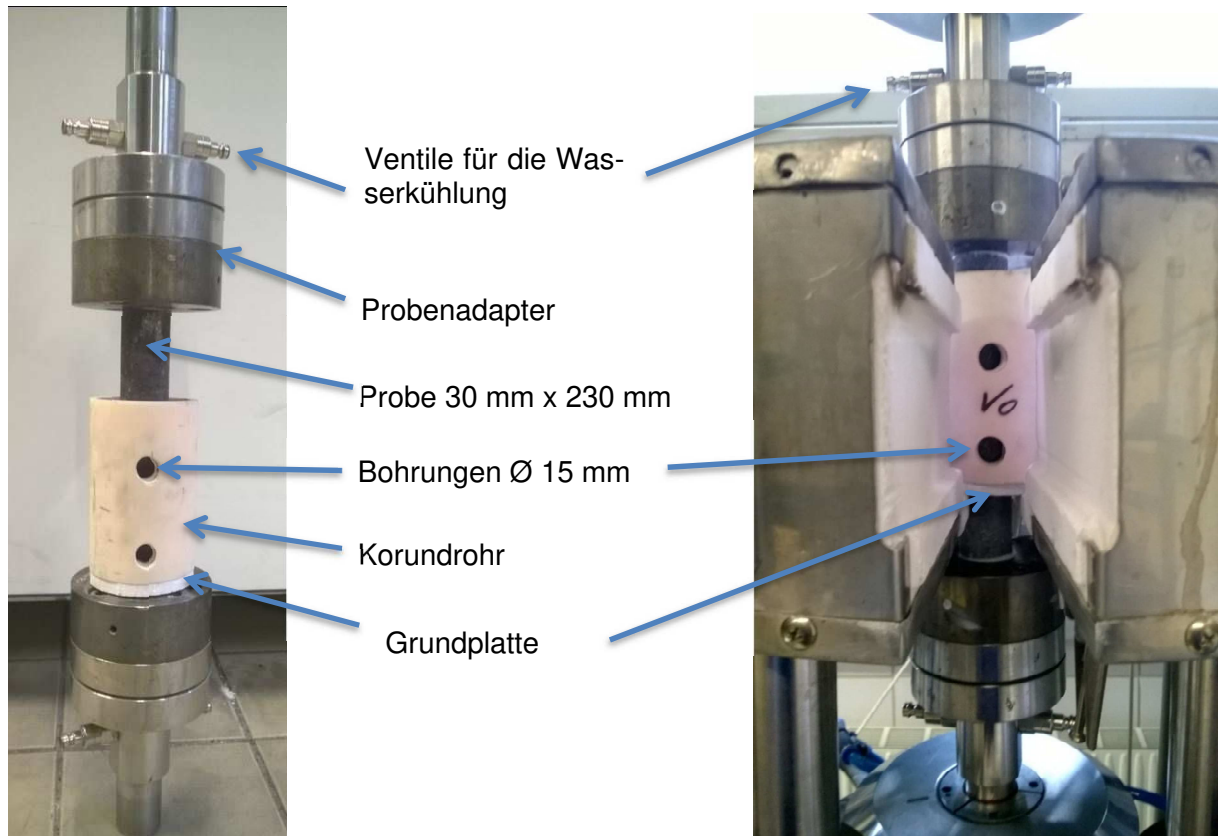


Abbildung 14: Prüfanordnung für die Zugkriechuntersuchung

Mit diesem Aufbau wurden anschließend erste Versuche mit kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass die Proben außerhalb des Ofens brechen. In diesem Bereich ist die Probe nicht mit Kohlegrieß bedeckt weshalb in diesem Bereich eine Oxidation auftrat. (siehe nachstehende Abbildung 15).



Abbildung 15: Probe vor (a) und nach (b) dem Versuch

In Abbildung 15 b ist eine deutliche Oxidation zu erkennen. Bei weiteren Versuchen trat der Bruch bereits während der Lastaufbringung auf. Aus diesem Grund wurden weitere Verbesserungen getätigt:

- Minimierung des mechanischen Einflusses des Aufbaus auf die Probe und Ersatz der Adapter durch Hülsen (Abbildung 16 a und b)
- FE-Simulation um optimale Probengeometrie zu ermitteln (Abbildung 17 und 18)
- Oxidationsschutz auch im unteren Bereich der Probe



Abbildung 16: Versuchsaufbau 1. Ursprüngliche Variante (a) und Verbesserung (b)

Mithilfe dieser Verbesserungen (Abbildung 16 b)) konnten zusätzliche mechanische Spannungen durch den Versuchsaufbau auf die Probe minimiert werden. Durch die thermische Dehnung der Probe kam es bei der ursprünglichen Variante zu einer zusätzlichen Einspannung der Mantelfläche der Probe, welche das Kriechen verminderte. Das konnte durch radial bewegliche Hülsen verhindert werden. Durch die thermische Dehnung der Probe gleiten diese Hülsen nach außen und die Wechselwirkung mit der Probe wird verringert.

Des Weiteren wurden FE-Simulationen durchgeführt, um die optimale Probenlänge zu ermitteln. Die Standardlänge der Zugkriechproben beträgt 230 mm. Aufgrund der Simulationen und der Geometrie der Prüfanlage stellte sich heraus, dass bei einer Probenlänge von 310 mm die Spannungen in der Probe am Ofenausgang weitaus geringer sind. 310 mm ist die aufgrund der Prüfanlagenkonstruktion maximal mögliche Länge. Abbildung 17 zeigt die Temperatur- und Spannungsverteilungen für Probenlängen von 230 und 310mm.

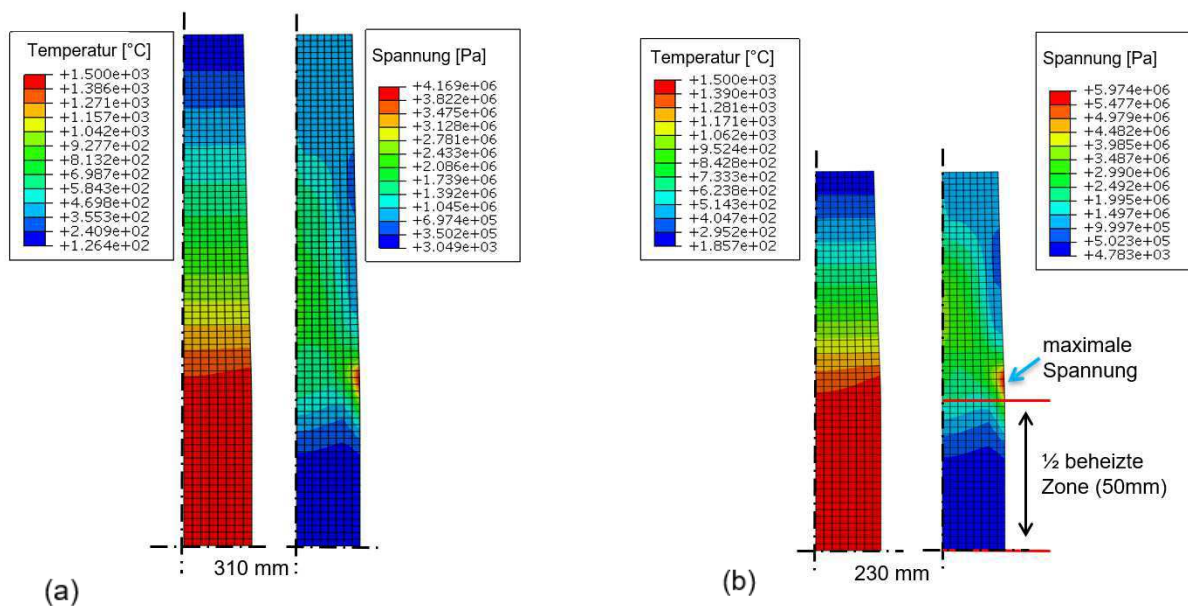


Abbildung 17: Spannungs- und Temperaturverteilung (a): 310mm, (b): 230mm

In dieser Simulation ist zu erkennen, dass die maximalen Spannungen außerhalb des Ofens auftreten. Genau in diesem Bereich trat der Bruch während der Lastaufbringung auf. Durch die Verlängerung der Probe konnten diese Spannungen von 5.9 MPa, auf 4.2 MPa verringert werden. Grund hierfür ist die Verringerung des Temperaturgradienten in der Probe (siehe Abbildung 18).

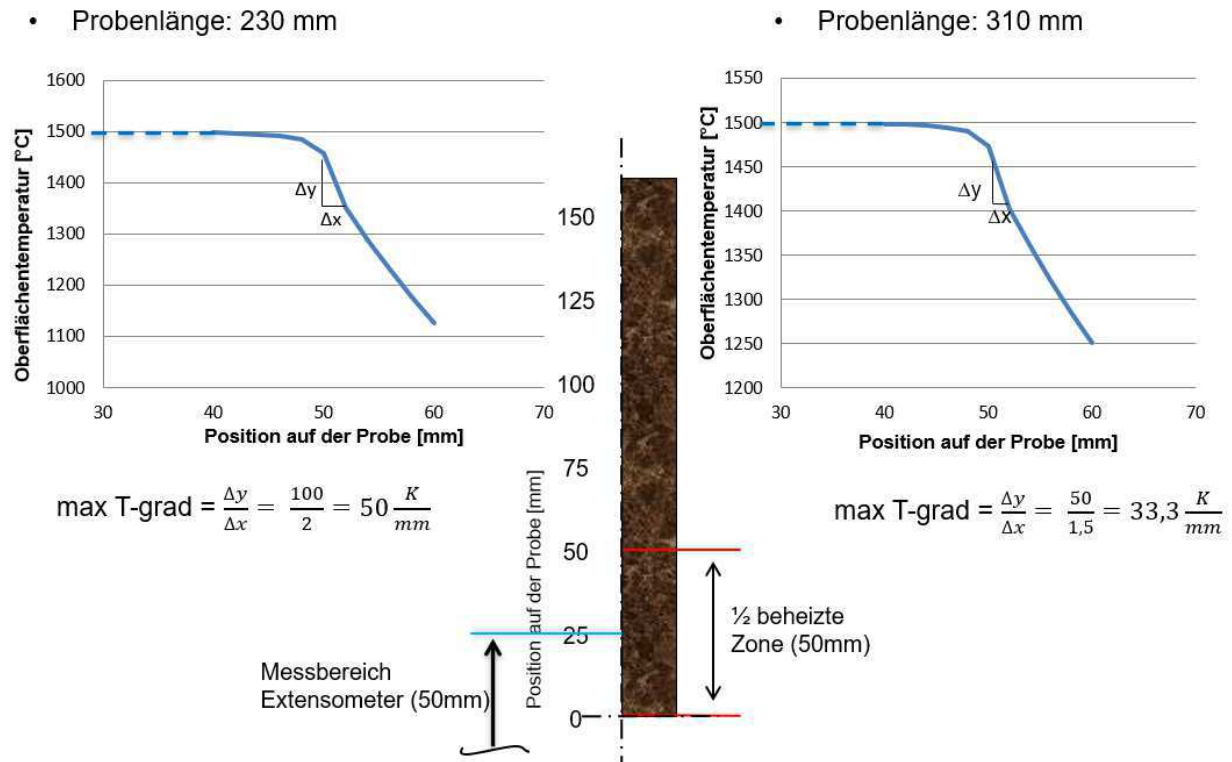


Abbildung 18: Darstellung und Berechnung des Temperaturgradienten

Die Modifikationen des Versuchsaufbaus erlaubten erste aussagekräftige Messungen. Der Versuchsaufbau ist schematisch in nachstehender Abbildung (19) ersichtlich.

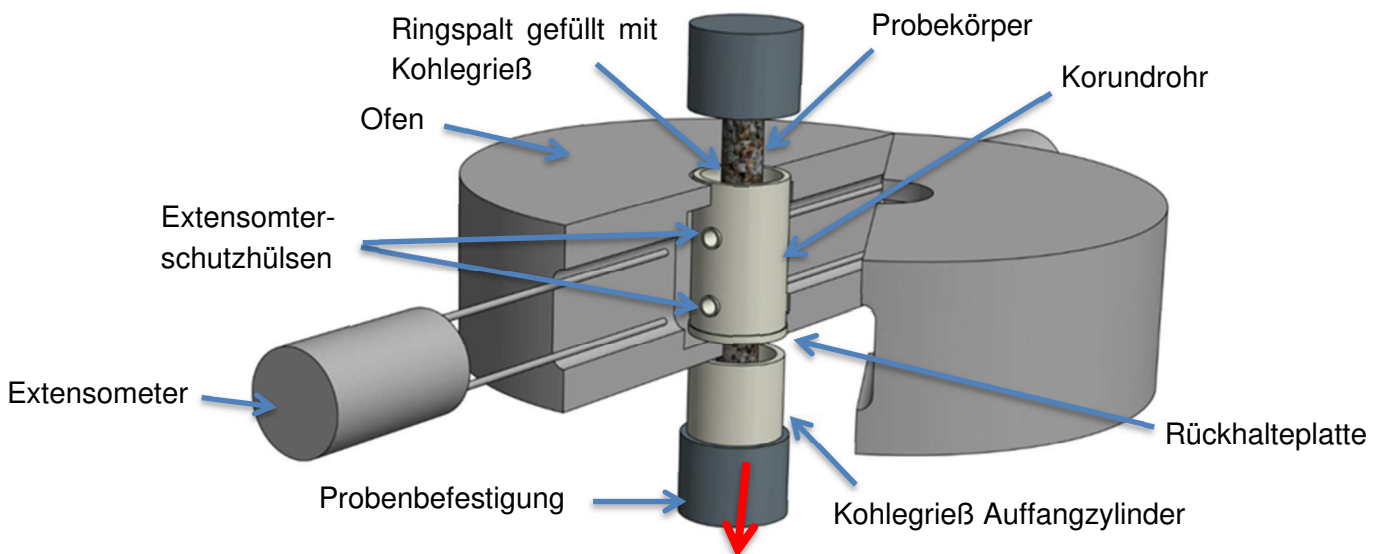


Abbildung 19: Versuchsaufbau für kohlenstoffhaltige feuerfeste Baustoffe

3.4 Konstruktion einer Hochtemperaturprüfanlage für den Keilspalttest nach Tschegg

Um den Keilspalttest an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen durchführen zu können, wurde eine komplett neue Ofenanlage mit einer berührungslosen Verschiebungsmessung entwickelt. Diese Anlage wurde in enger Zusammenarbeit mit der Firma ZwickRoell Testing GmbH erarbeitet. Eine vorhandene Universalprüfmaschine mit starrem Rahmen und zwei rotierenden Spindeln wurde um eine Ofenkammer mit Laser-Speckle Extensometern (LSE) erweitert. Das neuartige an dieser Anlage ist, dass die horizontale Verschiebung direkt und berührungslos an der Probenoberfläche bei Temperaturen bis 1500°C gemessen wird. Um auch hier nicht-oxidierende Bedingungen herstellen zu können, wird die Ofenkammer während des gesamten Versuches kontrolliert mit Argon gespült. Je nach Testtemperatur beträgt die Spülrate zwischen 8 l/h und 80 l/h. Die nachstehende Abbildung 20 zeigt schematisch die Prüfanlage.

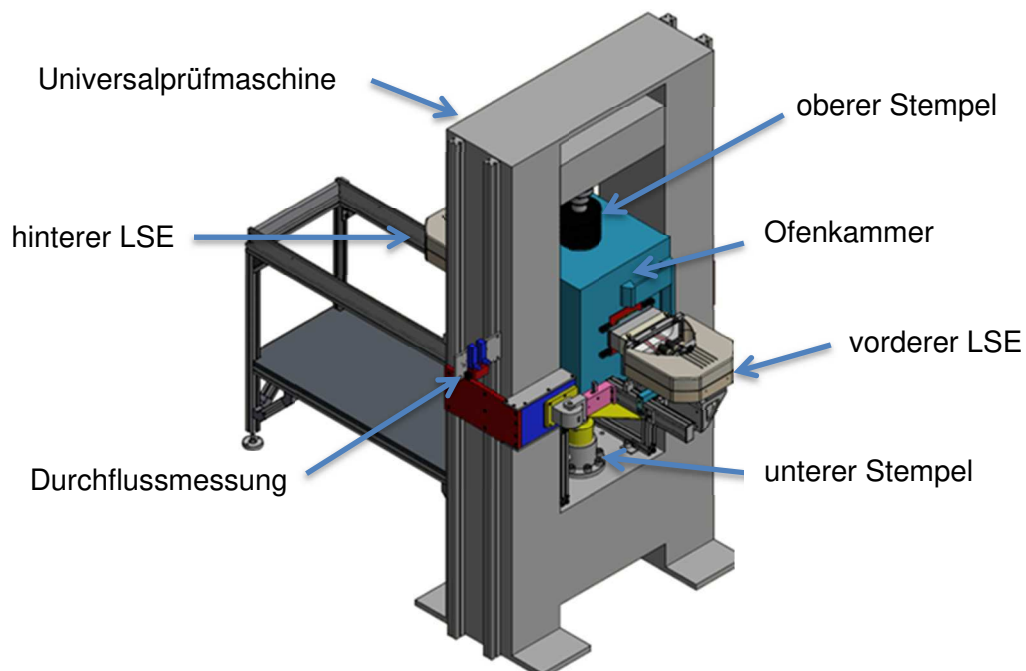


Abbildung 20: Hochtemperaturprüfanlage [67]

Mit Hilfe dieser Prüfanlage ist es möglich, bei Temperaturen bis zu 1500°C den Keilspalttest an feuerfesten Proben durchzuführen. Die maximale vertikale Kraft liegt bei 300 kN. Um auch weiterhin die Universalprüfmaschine zu anderen Zwecken benutzen zu können besteht die Möglichkeit, die Ofenanlage auf Schienen aus der Universalprüfmaschine zu schieben. Die nachstehende Abbildung 21 zeigt die neu konzipierte Ofenanlage.

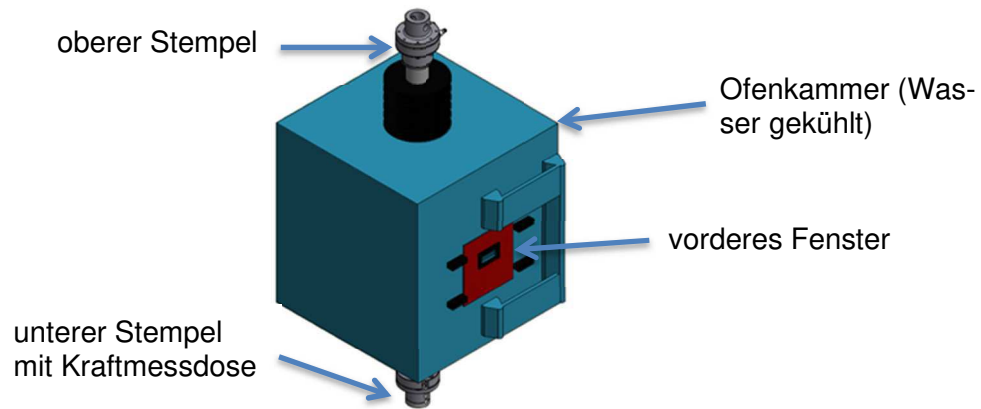


Abbildung 21: Gasdichte Ofenkammer [67]

Die Ofenkammer hat jeweils an der Vorder- und Rückseite ein Sichtfenster. Diese Fenster werden für die Verschiebungsmessung mittels LSE benötigt. Die Größe hierfür wurde auf das notwendige Minimum reduziert, um den Temperaturverlust und die Konvektion im Ofen so gering wie möglich zu halten. Die Vorderseite des Ofens kann für die Installation der Probe geöffnet werden. An der Ober- und Unterseite der Anlage befinden sich die Druckstempel. Der untere Laststrang beinhaltet die Kraftmessdose. Aufgrund der Gasdichtheit der Anlage befinden sich Faltenbälge als Verbindung zwischen Ofengehäuse und Druckstempel. Im Inneren der Anlagen sind die Heizstäbe (MoSi_2) an zu beiden Seiten der Fenster platziert. Des Weiteren befindet sich zwei Thermoelemente im Innenraum. Der Prüfraum wurde so klein wie möglich dimensioniert, um den Temperaturverlust und die Konvektion im Ofeninneren zu minimieren. Um die Oberflächentemperatur der Ofenkammer unter 60°C zu halten, ist neben einer feuerfesten Zustellung die Ofenhülle zusätzlich wassergekühlt.

Für die Verschiebungsmessung während des Keilspalttests ist das Gerät mit zwei Laser-Speckle-Extensometern ausgestattet. Eines befindet sich vorne und das andere an der Ofenrückseite. Die Probe wird mit grünem Laserlicht (Wellenlänge: 532 nm) beleuchtet, wodurch ein Speckle-Muster auf der Probenoberfläche entsteht. Die Bewegung des Speckle-Musters wird mit zwei Vollbild-Digitalkameras aufgezeichnet. In jedem Bewertungsbereich wird eine Verschiebungsmessung des Speckle-Musters durchgeführt. Die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Messpunkten wird berechnet. In dieser Dissertation wird die Änderung des Abstandes der Messpunkte als Horizontalverschiebung bezeichnet. Die Anordnung der Laser-Speckle-Extensometer ist in Abbildung 22 dargestellt (alle Einheiten in mm).

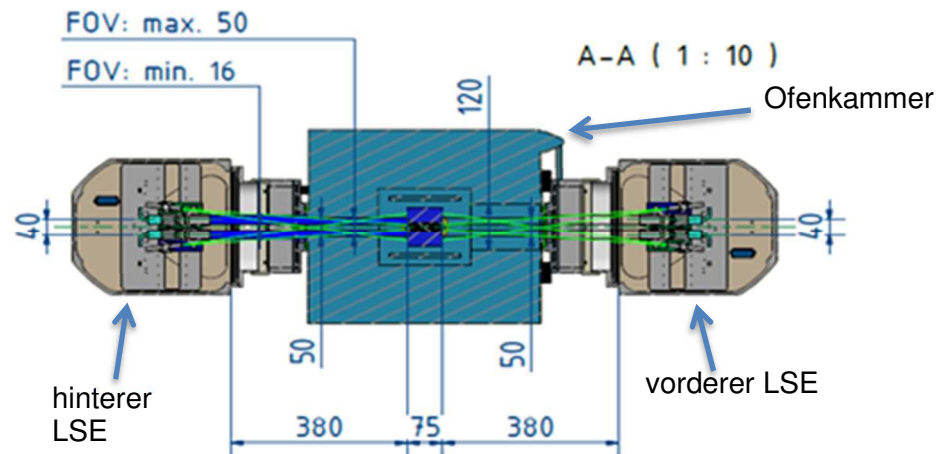


Abbildung 22: Schematische Darstellung der LSE [67]

Jedes Extensometer verfügt über zwei Laser und zwei Kameras. Die grünen Linien in Abbildung 23 zeigen den Verlauf des Laserstrahls. Der Abstand der Messpunkte ist auf 40 mm eingestellt. Diese anfängliche Messlänge kann entsprechend der Probengeometrie angepasst werden. Der Abstand zwischen der Position der Kamera und der Probenoberfläche beträgt 380 mm. Der Vorteil eines Laser-Speckle-Extensometers gegenüber einem mechanischen Extensometer besteht darin, dass die Probe und das Messinstrument keinen mechanischen Kontakt haben. Während der Rissausbreitung könnten mechanische Extensometer beschädigt werden. Darüber hinaus kann eine mögliche Verformung der Extensometer die Ergebnisse nicht beeinflussen. Des Weiteren sind Öffnungen für Messinstrumente in der Ofenkammer nicht nötig. Ein Vorteil gegenüber einem Standard-Laser-Extensometer besteht darin, dass das Anbringen von Messmarken zur Erhöhung des Kontrasts aufgrund des charakteristischen Speckle-Musters nicht erforderlich ist. Die Auflösung der Dehnungsmessung beträgt $0.11 \mu\text{m}$ und die Streuung des Messsignals während eines Hochtemperaturtests liegt unter $3 \mu\text{m}$. Da die horizontale Verschiebung an zwei Seiten gemessen wird, wird der Mittelwert für die Auswertung verwendet. Die Abbildung 23 zeigt den geöffneten Ofenraum nach einem Test.

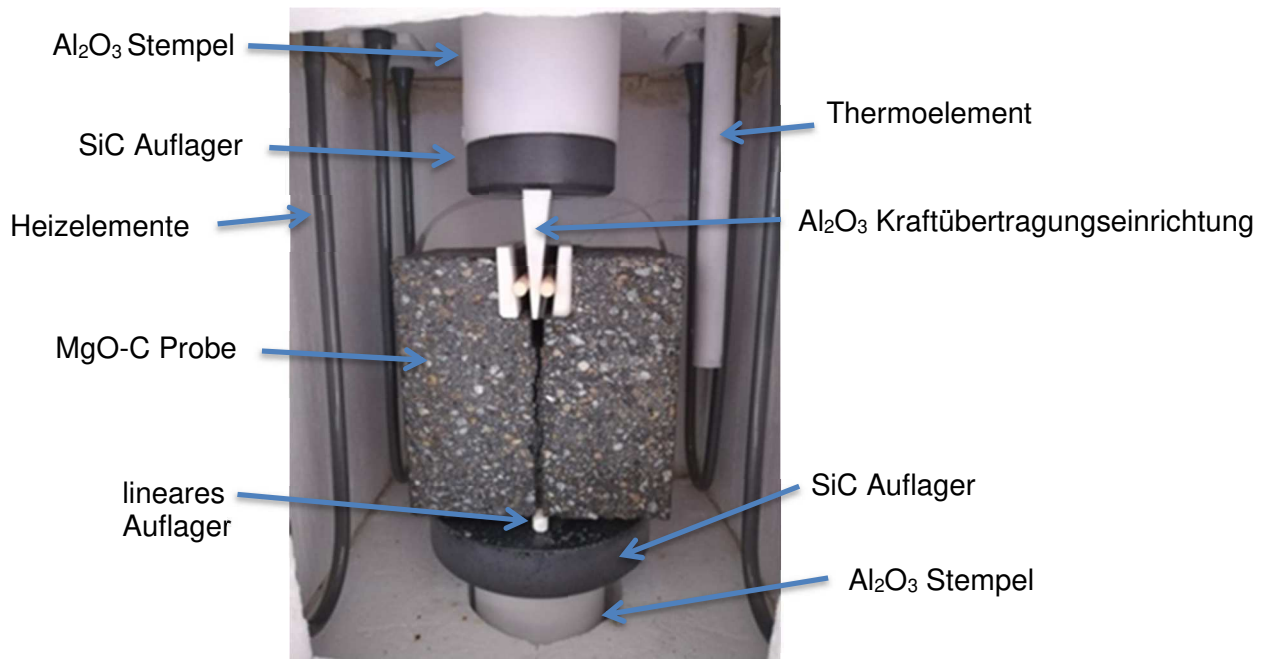


Abbildung 23: Ofeninnerraum mit KSP-Probe nach dem Test

Der korrekte Einbau der Kraftübertragungseinrichtung ist sehr wichtig, um eine möglichst gleiche Verschiebung an der Vorder- und Rückseite zu erhalten.

3.5 E-Modul Messung bei hohen Temperaturen

Für die Auswertungen der Kriechexperimente wird der E-Modul in Abhängigkeit der Temperatur benötigt. Für die Bestimmung des E-Moduls wurde eine zuvor reduzierend bei 1000°C verkochte Probe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min in Inertgasatmosphäre auf 1500°C aufgeheizt. Die Haltedauer wurde mit einer Stunde festgelegt. Nach dieser Zeit wurde die Probe mit 5°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachstehende Abbildung 24 zeigt den E-Modul Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur. Die rote Kurve zeigt die Werte während des Aufheizens, und die blaue Kurve während des Abkühlprozesses.

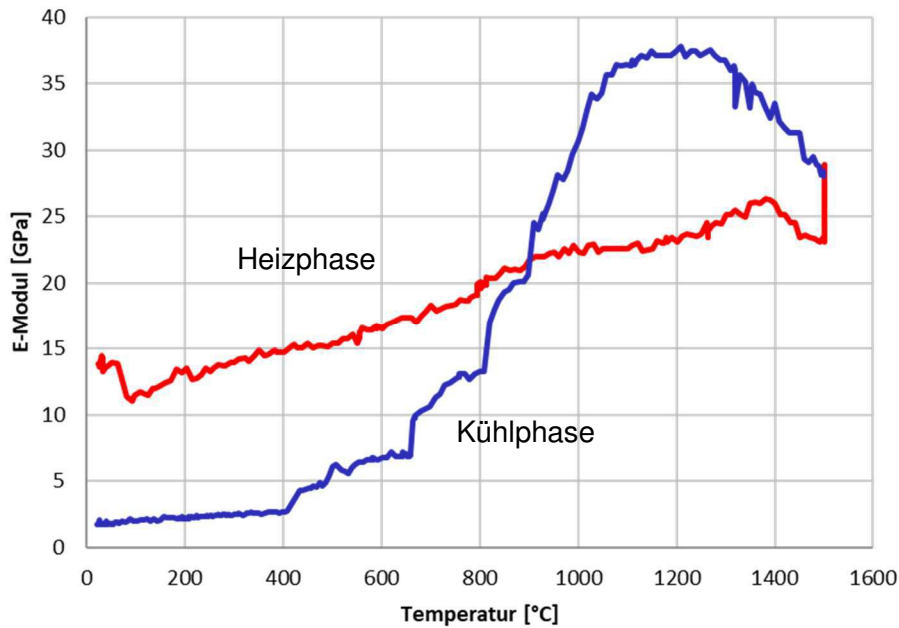


Abbildung 24: E-Modul-Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur

Zur Unterstützung der Auswertung nachfolgender Untersuchungen wurden die E-Module bei bestimmten Temperaturen berechnet und in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4: Temperaturabhängiger E-Modul

| Temperatur [°C] | 1070 | 1170 | 1270 | 1370 | 1470 |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| Aufheizen [GPa] | 22.3 | 24.2 | 24.9 | 25.9 | 23.5 |
| Abkühlen [GPa] | 36.8 | 38.3 | 36.7 | 32.5 | 29.5 |

Hierbei konnte festgestellt werden, dass der E-Modul beim Aufheizen mit der Temperatur ansteigt. Während der Haltezeit wurde ein weiterer Anstieg des E-Moduls festgestellt. Im Zuge des Abkühlens kam es bis zu einer Temperatur von 1100°C zu einem weiteren Anstieg. Das Maximum des E-Moduls war bei 1100°C mit ca. 38 GPa erreicht. Bei Erreichung der Raumtemperatur stellte sich der E-Modul auf ca. 2 GPa ein. Dieser Wert wurde mithilfe einer Schalllaufzeitmessung bestätigt. Abbildung 25 zeigt die Probe nach der Messung.



Abbildung 25: Probe nach E-Modulbestimmung

An der Oberfläche der Probe ist eine dünne helle Schicht zu erkennen. Diese bildet sich aufgrund der Oxidation des Kohlenstoffs. Gleichzeitig tritt eine teilweise Reduktion des MgO ein,

und eine spätere Reoxidation des gasförmigen Magnesiums außerhalb der Probe. Der Gewichtsverlust von unter 1% spricht für den ansonsten guten Oxidationsschutz. Aufgrund des Verlaufes der E-Modulkurve wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Die Versuchsdurchführung und Ergebnisse dieser Tests sind im nächsten Kapitel ersichtlich.

3.5.1 Quantifizierung der E-Module von MgO-C Baustoffen bei unterschiedlichen Haltezeiten und mehreren Temperaturzyklen [68]

Während der Haltezeit stieg der E-Modul weiter an und erreichte das Maximum erst in der Abkühlphase. Des Weiteren betrug der E-Modul am Ende der Messung nur ca. ein Zehntel des Ausgangswertes. Aus diesem Grund wurde die Veränderung des E-Moduls untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war den Einfluss der Zyklen und der Haltezeit bei 1300 und 1500°C auf die Entwicklung des E-Moduls zu quantifizieren. Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- 1) 1 Stunde Haltezeit bei 1500°C
- 2) 1 Stunde Haltezeit bei 1500°C (zwei Zyklen)
- 3) 4 Stunden Haltezeit bei 1500°C
- 4) 4 Stunden Haltezeit bei 1500°C (zwei Zyklen)
- 5) 1 Stunde Haltezeit bei 1300°C
- 6) 1 Stunde Haltezeit bei 1300°C (zwei Zyklen)
- 7) 4 Stunden Haltezeit bei 1300°C
- 8) 4 Stunden Haltezeit bei 1300°C (zwei Zyklen)

Die Heiz- und Kühlrate wurde mit 5K/min definiert. Die nachstehenden Abbildungen 26-31 zeigen die Verläufe der E-Module bei gegebenen Bedingungen.

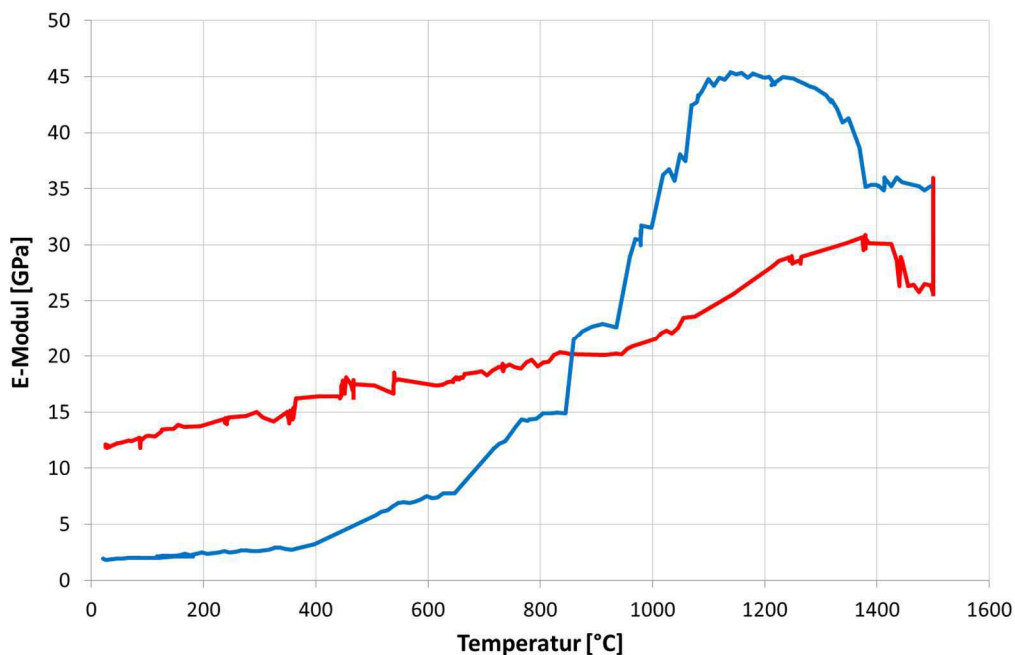


Abbildung 26: E-Modul Verlauf bei einer Stunde Haltezeit bei 1500°C

Abb. 26 zeigt den E-Modul-Verlauf bei einem Versuch mit einer Maximaltemperatur von 1500°C und einer Haltezeit von einer Stunde. Die rote Kurve zeigt den E-Modul während des Aufheizens und die blaue Kurve den Verlauf bei der Abkühlung. Die Ergebnisse unter diesen Bedingungen wurden zur Auswertung der Kriechversuche herangezogen. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass der E-Modul bei Raumtemperatur zu Beginn des Aufheizens weitaus höher ist als nach dem Hochtemperaturzyklus bei Raumtemperatur.

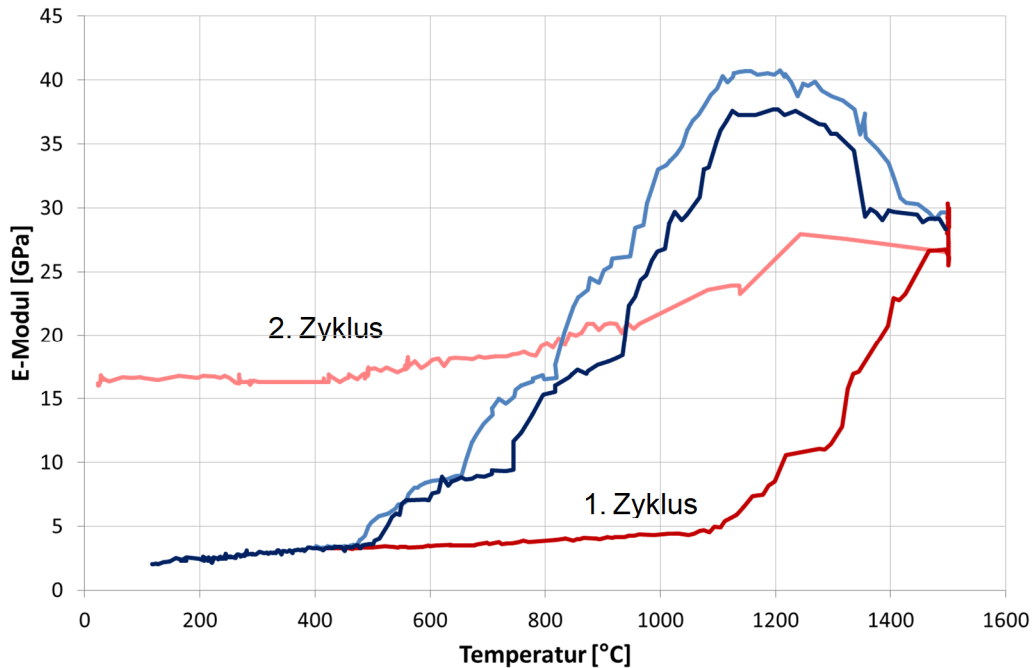


Abbildung 27: E-Modul-Verlauf bei 2 Zyklen und einer Haltezeit von einer Stunde bei 1500°C

Abbildung 27 zeigt den Verlauf des E-Moduls bei gleichen Bedingungen jedoch wurde hier ein zweiter Aufheiz- und Abkühlzyklus durchgeführt. Die roten Kurven zeigen den Verlauf des E-Moduls während des Aufheizens, die blauen Kurven den Abkühlprozess. Die helleren Kurven stellen den ersten Zyklus dar, die dunkleren den zweiten Zyklus.

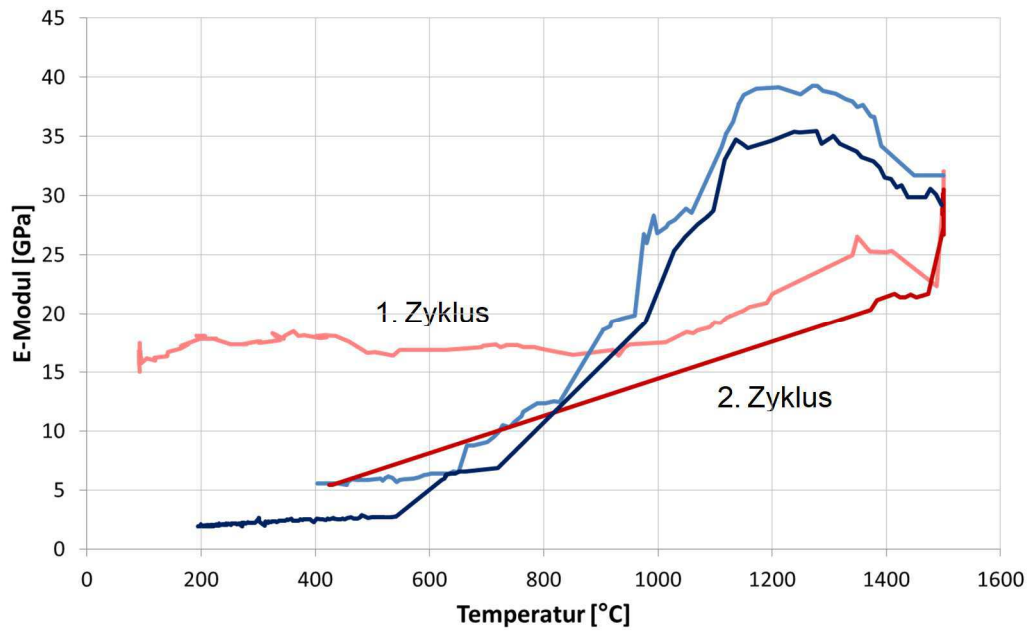


Abbildung 28: E-Modul-Verlauf bei einer Haltezeit von vier Stunden bei 1500°C

In Abbildung 28 ist der Verlauf des E-Moduls mit einer Haltezeit von vier Stunden bei 1500°C dargestellt.

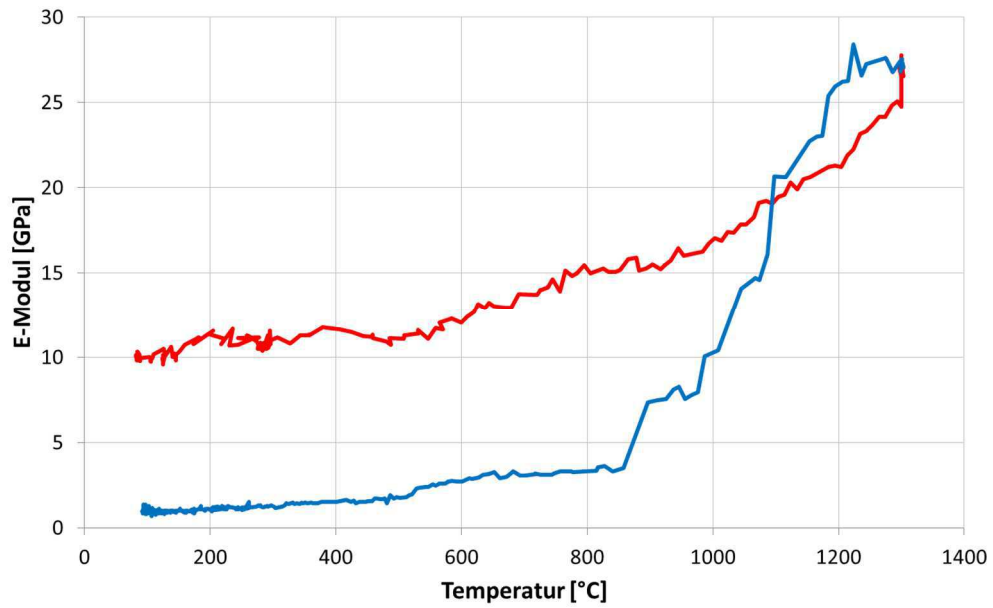


Abbildung 29: E-Modul-Verlauf bei einer Haltezeit von einer Stunde bei 1300°C

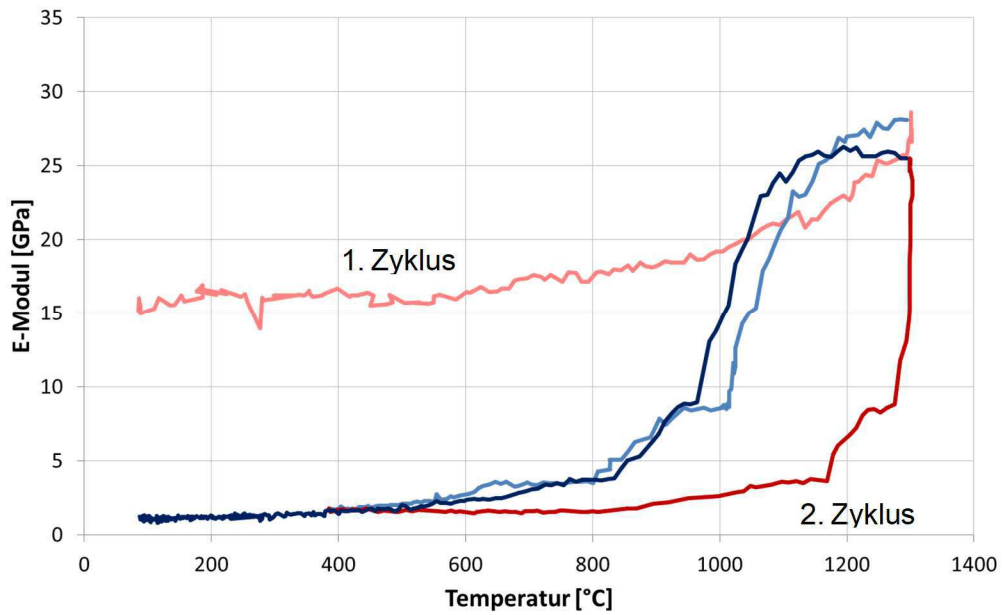


Abbildung 30: E-Modul-Verlauf bei einer Haltezeit von einer Stunde bei 1300°C und zwei Zyklen

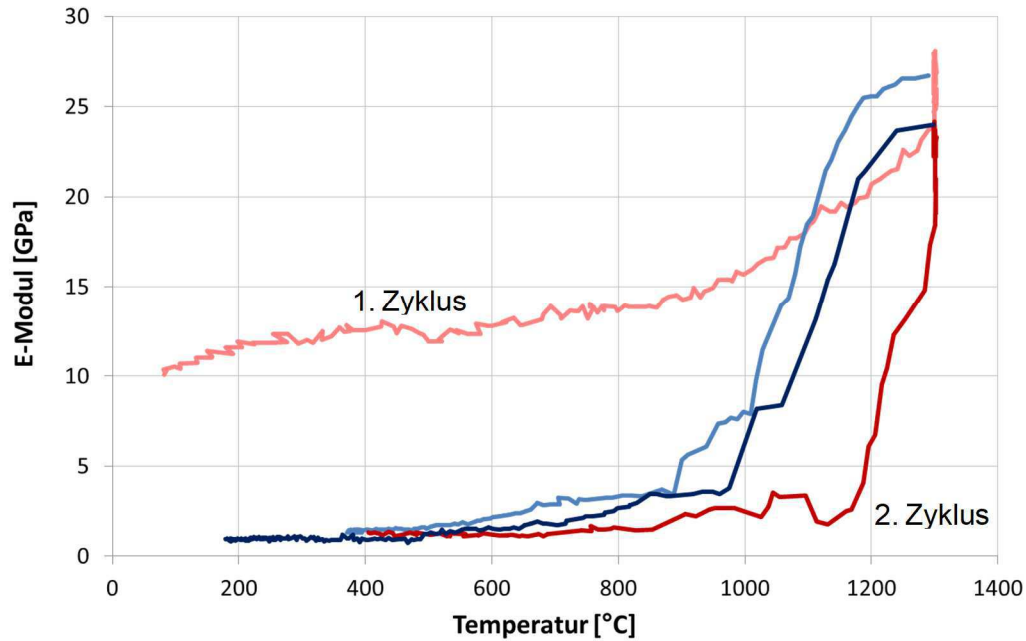


Abbildung 31: E-Modul-Verlauf bei einer Haltezeit von vier Stunden bei 1300°C und zwei Zyklen

In Abbildung 29, 30 und 31 sind die E-Modulverläufe bei einer Haltetemperatur von 1300°C abgebildet.

Die nachstehende Tabellen 5 und 6 zeigen die Veränderung des E-Moduls während der Haltezeit bei Maximaltemperatur. Die Bezeichnung E_{BH} steht für den E-Modul zu Beginn der Haltezeit und E_{EH} steht für den E-Modul am Ende der Haltezeit.

Tabelle 5: Veränderung des E-Moduls während der Haltezeit im ersten Zyklus

| Bedingungen | E_{BH} [GPa] | E_{EH} [GPa] | Anstieg [%] | Durchschnitt [%] |
|------------------------|----------------|----------------|-------------|------------------|
| 1 h Haltezeit (1500°C) | 26.40 | 35.96 | 36.21 | |
| 1 h Haltezeit (1500°C) | 26.53 | 29.62 | 11.65 | |
| 1 h Haltezeit (1300°C) | 24.73 | 27.41 | 10.84 | 16.83 |
| 1 h Haltezeit (1300°C) | 25.88 | 28.11 | 8.62 | |
| 4 h Haltezeit (1500°C) | 22.43 | 31.71 | 41.92 | |
| 4 h Haltezeit (1300°C) | 24.62 | 28.87 | 17.27 | 24.2 |
| 4 h Haltezeit (1300°C) | 23.96 | 27.20 | 13.51 | |

Tabelle 6: Veränderung des E-Moduls während der Haltezeit im zweiten Zyklus

| Bedingungen | E_{BH} [GPa] | E_{EH} [GPa] | Anstieg [%] | Durchschnitt [%] |
|---------------------------|----------------|----------------|-------------|------------------|
| 1 h Haltezeit (1500°C) | 26.10 | 28.3 | 8.43 | 41.05 |
| 1 h Haltezeit (1300°C) | 14.60 | 25.37 | 73.74 | |
| 4 h Haltezeit (1500°C) | 21.68 | 30.46 | 40.50 | 35.34 |
| 4 h Haltezeit (1300°C) | 18.42 | 23.99 | 13.18 | |

Die Auswertung zeigt, dass der E-Modul während der Haltezeit bei hohen Temperaturen signifikant steigt. Im ersten Zyklus ist bei 1500°C die Zunahme des E-Moduls tendenzielle höher als bei 1300°C. Bei einer Haltezeit von vier Stunden sind die Zunahmen der E-Module im ersten Zyklus höher als bei einer Haltezeit von einer Stunde. Der Anstieg des E-Moduls im zweiten Zyklus bei 1500°C zeigt ein ähnliches Verhalten wie im ersten Zyklus. Bei 1300°C und einer Haltezeit von einer Stunde im zweiten Zyklus ist die Zunahme des E-Moduls am Höchsten.

Die nachstehenden Tabellen 7 und 8 zeigen die Veränderungen der E-Module bei Raumtemperatur vor- und nach den Hochtemperaturzyklen. Die Bezeichnung E_{VH} steht für E-Modul vor dem ersten Hochtemperaturzyklus und E_{NH} für E-Modul nach dem ersten (Tab. 7) bzw. zweiten (Tab. 8) Hochtemperaturzyklus.

Tabelle 7: Veränderung der E-Module bei Raumtemperatur nach dem ersten Zyklus

| Bedingungen | E_{VH} [GPa] | E_{NH} [GPa] | Veränderung [%] |
|---------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| 1 h Haltezeit (1500°C) | 12.11 | 1.93 | -84.08 |
| 1 h Haltezeit (1500°C) | 16.20 | 3.28 | -79.73 |
| 4 h Haltezeit (1500°C) | 16.39 | 5.59 | -65.91 |
| 1 h Haltezeit (1300°C) | 10.00 | 0.95 | -90.45 |
| 1 h Haltezeit (1300°C) | 15.37 | 1.79 | -88.35 |
| 4 h Haltezeit (1300°C) | 11.40 | 0.97 | -91.50 |
| 4 h Haltezeit (1300°C) | 10.36 | 1.31 | -87.37 |

Tabelle 8: Veränderung der E-Module bei Raumtemperatur nach dem zweiten Zyklus

| Bedingungen | E_{BH} [GPa] | E_{EH} [GPa] | Veränderung [%] |
|---------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| 1 h Haltezeit (1500°C) | 16.20 | 2.03 | -87.47 |
| 4 h Haltezeit (1500°C) | 16.39 | 1.93 | -88.22 |
| 1 h Haltezeit (1300°C) | 15.37 | 1.03 | -93.30 |
| 4 h Haltezeit (1300°C) | 10.36 | 0.95 | -90.83 |

Die Auswertungen zeigen, dass der E-Modul bei Raumtemperatur nach einem Hochtemperaturzyklus signifikant geringer ist als vor dem Hochtemperaturzyklus. Die Abnahme des E-Moduls liegt zwischen 65 % und 93 %. Diese Experimente zeigten, dass sich kohlenstoffhaltige feuerfeste Baustoffe bei der ersten Kühlung nach Temperaturbehandlung irreversibel verändern. Dabei ist wesentlich zu berücksichtigen, dass eine Verkokung bei 1000°C vor Prüfung schon stattgefunden hat. Der beobachtete Effekt bezieht sich also auf eine Temperaturbehandlung über 1000°C.

3.6 Druckkriechuntersuchungen bei hohen Temperaturen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen

3.6.1 Versuchsvorbereitungen und Durchführung

Die Kriechuntersuchungen werden an Probenkörpern mit einem Durchmesser von 35mm und einer Höhe von 70 mm durchgeführt. Hierfür werden die Proben mit einem Kernbohrer mit einem Innendurchmesser von 35 mm aus den Steinen gebohrt. Im Anschluss daran werden die Proben auf 70mm planparallel gekürzt. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, erfolgt die Probenvorbereitung durch thermische Behandlung im Kohlegrieß bei 1000°C für fünf Stunden. Danach wird als erster Schritt wird die Probe vermessen und gewogen. Die Gewichtsermittlung zu Beginn des Versuches dient der Berechnung des Gewichtsverlusts der Probe während des Versuchs. Anschließend kann die Probe in den Versuchsaufbau platziert werden. Um zu gewährleisten, dass sie exakt zentriert ist, wird die Probe vor dem Test bei Raumtemperatur mit 5 MPa beaufschlagt, um die Verschiebung an der Vorder- und Rückseite zu bestimmen. Zeigen die Messungen unterschiedliche Verschiebungen, wird die Position der Probe angepasst. Während des Aufheizens auf die gewünschte Zieltemperatur wird die Probe mit 100 N belastet, um einen kontrollierten Kontakt zwischen der Probe und den Stempeln zu gewährleisten. Die Aufheizrate des Ofens beträgt 10 K/min bis zur definierten Prüftemperatur. Um eine homogene Temperaturverteilung in der Probe sicherzustellen, wird die Haltezeit nach Erreichen der Zieltemperatur auf eine Stunde festgelegt. Im Anschluss daran werden die Extensometer mit der Probe in Kontakt gebracht und die Lastaufbringung gestartet. Hierbei wird die Last konstant mit einem Stempelweg von maximal 0.3mm/min erhöht bis die gewünschte Spannung in der Probe erreicht ist. Die Druckkriechuntersuchungen werden nach fünf Stunden händisch gestoppt, sofern bis zu diesem Zeitpunkt kein Bruch der Probe erfolgt. Die Limitierung von 5 Stunden wurde festgelegt, da in diesem Zeitraum ein ausreichender Oxidationsschutz der

Probe gewährleistet ist. Im Anschluss daran wird die Probe wieder mit 10 K/min abgekühlt. Nach dem Entfernen der Probe wird diese gewogen und visuell begutachtet.

Die Auswertung der Druckkriechuntersuchungen erfolgt mittels eines am Institut für Gesteins-
hüttenkunde entwickelten Matlab-Codes. Damit werden die Norton-Bailey-Kriechparameter mittels Inversenverfahren ermittelt. Wie bereits erwähnt, werden bei diesem Baustoff nur die Kriechparameter des ersten Kriechstadiums ermittelt. Das Ende des ersten Kriechstadiums wird durch Festlegung des linearen Bereiches des sekundären Kriechens identifiziert, wenn dieses beobachtet werden kann. Um die Kriechparameter n , a und $K(T)$ in Abhängigkeit der Prüftemperatur zu ermitteln werden Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen und Lasten durchgeführt.

3.6.2 Auswertung der Druckkriechuntersuchungen

Die Druckkriechuntersuchungen wurden im Zuge dieser Arbeit an einem kunstharzgebundenen und einem pechgebundenen MgO-C Baustoff durchgeführt [69]. Die Baustoffe unterscheiden sich nur durch die Bindung. Die nachstehenden Diagramme 32 - 37 zeigen die Ergebnisse der Druckkriechuntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Lasten.

Die Untersuchungen am kunstharzgebundenen Baustoff wurden bei 1270°C, 1370°C und bei 1470°C durchgeführt. Die aufgebrachten Lasten waren zwischen 5 und 11 MPa.

Die roten Kurven wurden mittels Inversenverfahren ermittelt. Die blauen Kurven zeigen die Mittelwerte des vorderen und hinteren Extensometer.

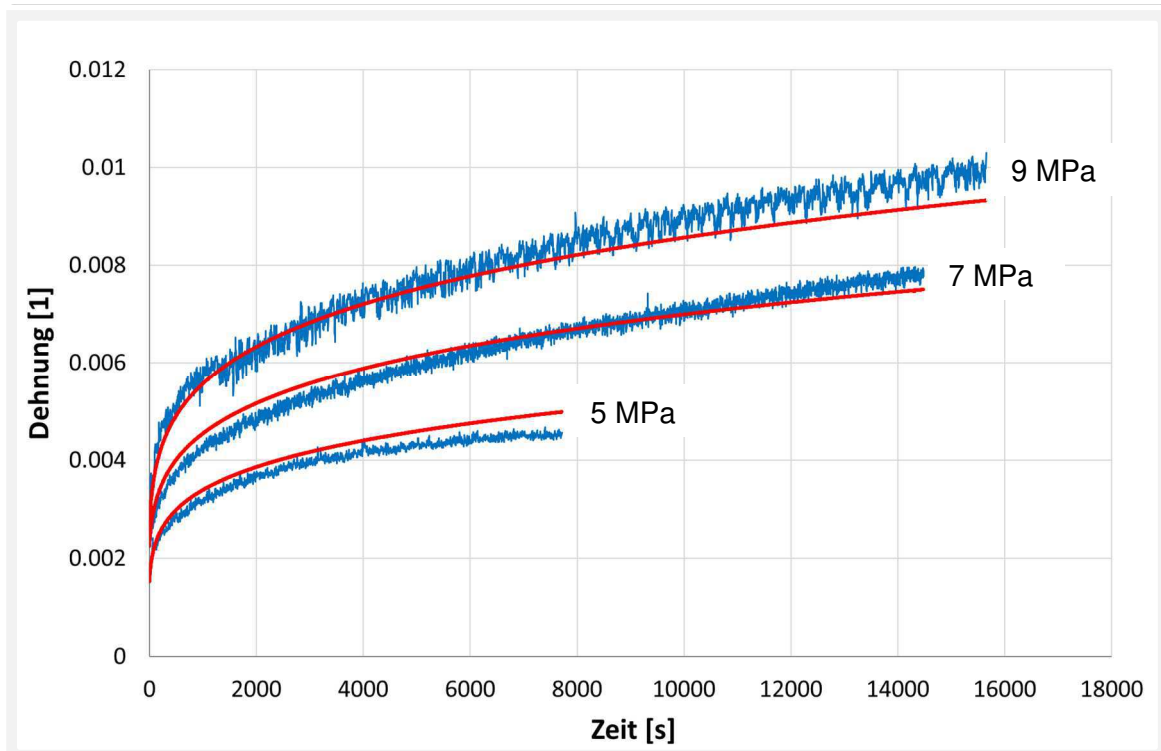


Abbildung 32: Kriechkurven bei 1470°C (kunstharzgebunden)

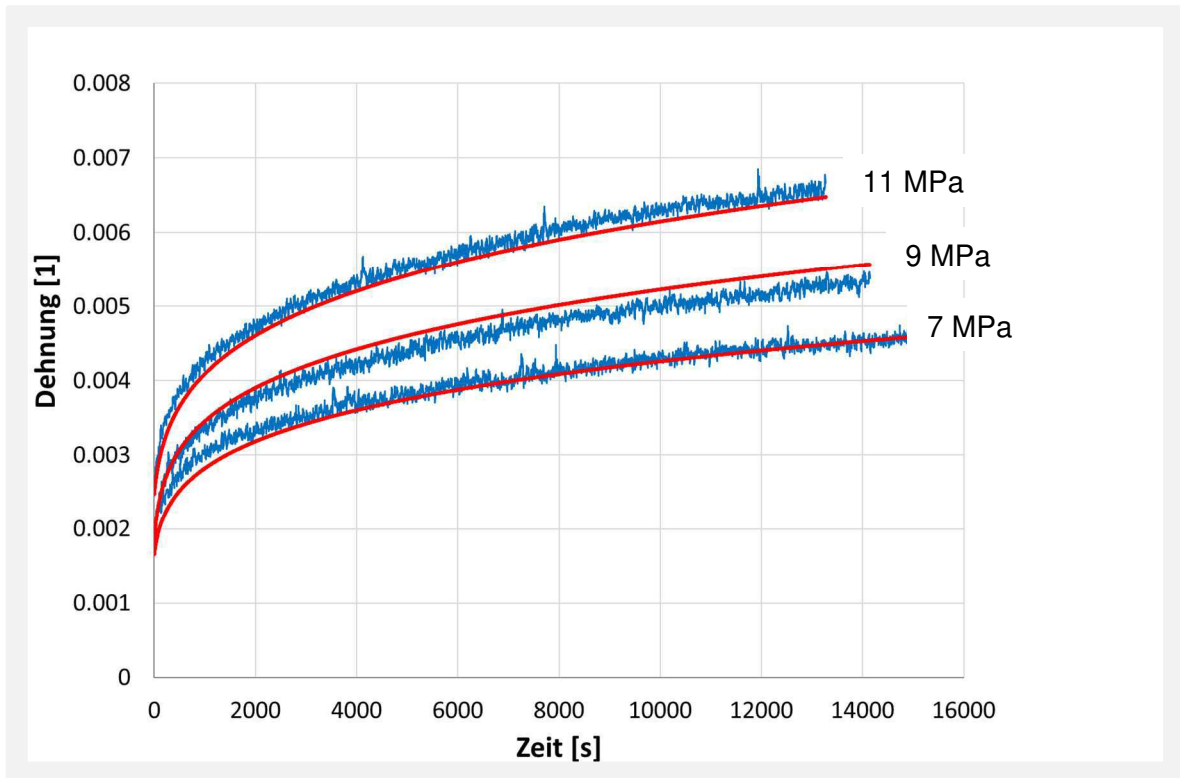


Abbildung 33: Kriechkurven bei 1370°C (kunstharzgebunden)

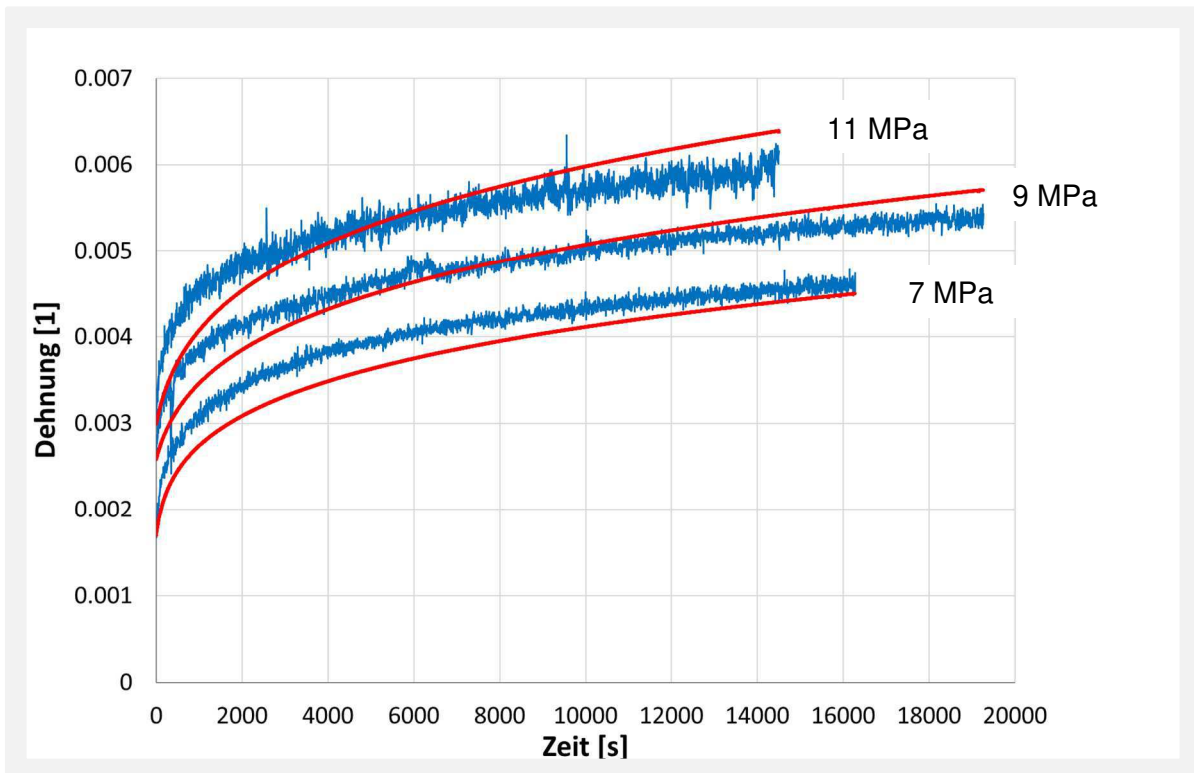


Abbildung 34: Kriechkurven bei 1270°C (kunstharzgebunden)

Wie erwartet nimmt die Kriechdehnung mit steigender Temperatur und Spannung zu. Nachstehende Diagramme 35 - 37 zeigen die Messungen vom pechgebundenen Baustoff. Hier betragen die Temperaturen 1500°C, 1400° und 1300°C. Die Lasten waren auch zwischen 5 und 11 MPa.

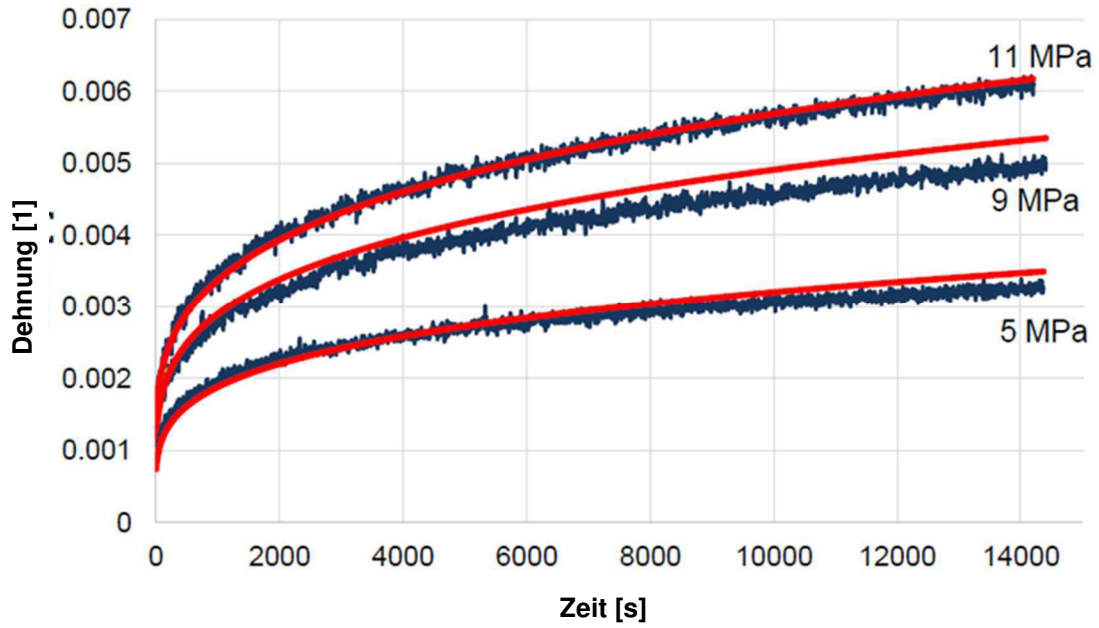


Abbildung 35: Kriechkurven bei 1300°C (pechgebunden) [69]

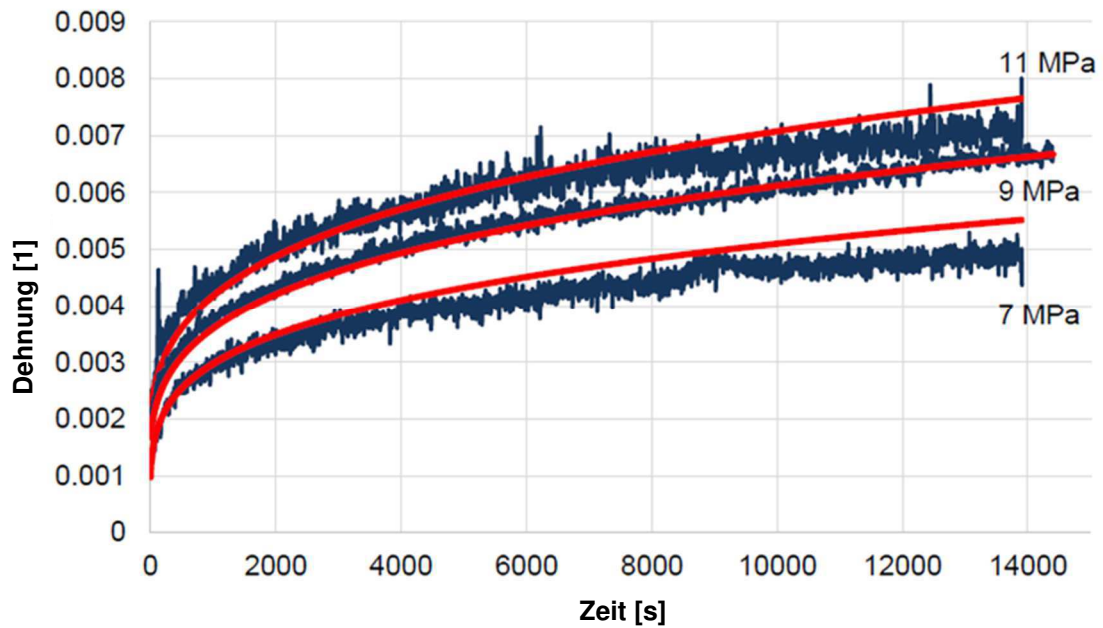


Abbildung 36: Kriechkurven bei 1400°C (pechgebunden) [69]

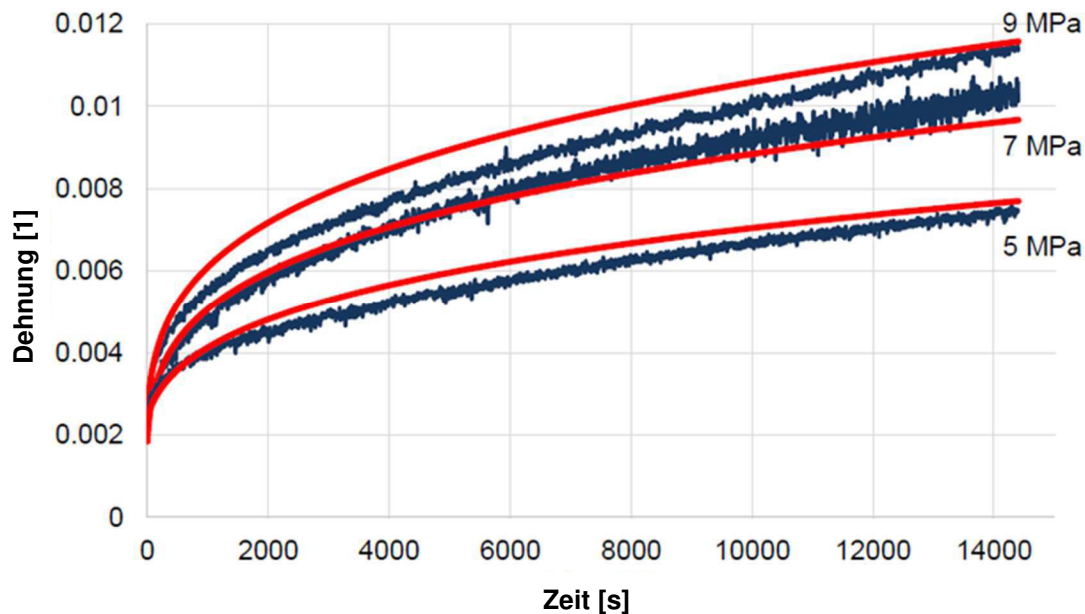


Abbildung 37: Kriechkurven bei 1500°C (pechgebunden) [69]

Auch hier ist zu deutlich zu erkennen, dass mit steigender Temperatur und Last die Kriechdehnung steigt.

Um die Kohlenstoffoxidation während des Experiments zu quantifizieren, wurde der Gewichtsverlust ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 9: Gewichtsverlust der Proben (Kunstharz- und Pechbindung)

| Kunstharzbindung | | Pechbindung [69] | |
|------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| Temperatur [°C] | Gewichtsverlust [%] | Temperatur [°C] | Gewichtsverlust [%] |
| 1470 | 1.3 | 1500°C | 2.12 |
| 1370 | 1.1 | 1400°C | 1.56 |
| 1270 | 1.0 | 1300°C | 1.65 |

Der Gewichtsverlust nimmt mit steigender Temperatur zu. Entsprechend (2) trägt die Oxidation durch ursprünglich im MgO gebundenen Sauerstoff ab 1400°C merklich zum Gewichtsverlust bei. Des Weiteren könnte es sein, dass vom Binder noch flüchtige Bestandteile beim Versuch freigesetzt werden was auch zum Gewichtsverlust beitragen könnte.

Die Ergebnisse der Gewichtsmessung haben gezeigt, dass die Proben während der Versuche weitgehend vor Oxidation geschützt sind.

Abbildung 38 und 39 zeigen die Proben vor und nach den Hochtemperaturexperimenten.

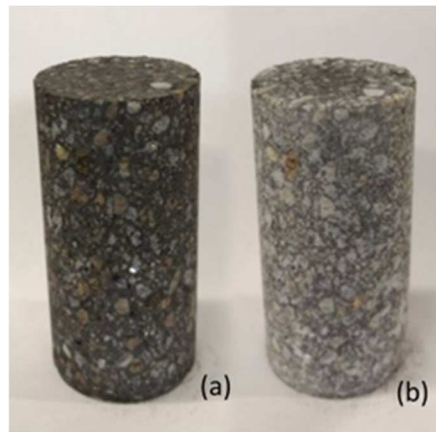


Abbildung 38: Probe (a) vor und (b) nach der Kriechuntersuchung bei 1470°C (Kunstharzbindung)

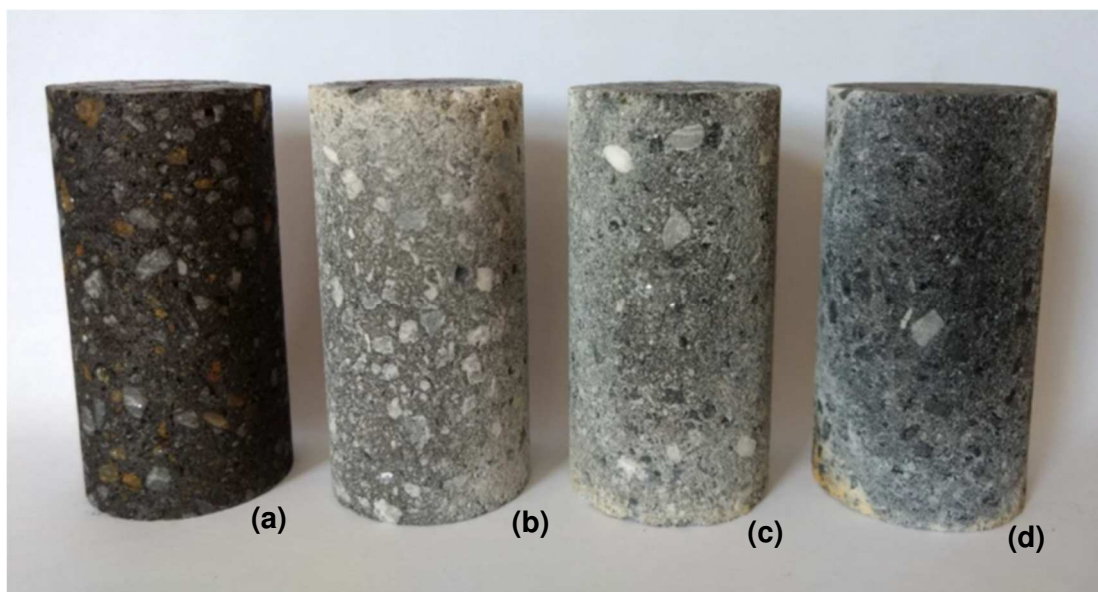


Abbildung 39: Proben bei (a) nicht getestet, (b) 1300°C, (c) 1400°C und (d) 1500°C (Pechbindung) [69]

Bild (d) zeigte eine Schwarzfärbung nach dem Experiment. Dieses Phänomen trat auch teilweise bei E-Modulmessungen auf. Der Grund hierfür konnte nicht geklärt werden. Zur Bestimmung der Norton-Bailey-Kriechparameter wurden bei jedem Material neun Kriechkurven ausgewertet, wobei jeweils drei Kurven mit gleicher Last gemessen wurden. Die entsprechenden Norton-Bailey-Kriechparameter sind in Tabelle 10 und 11 angeführt.

Tabelle 10: Norton-Bailey Kriechparameter für Druckkriechen (Kunstharzbindung)

| Temperatur [°C] | K [MPa ⁿ s ⁻¹] | n | a |
|-----------------|---|-----|------|
| 1270 | 4.2E-21 | 4.1 | -4.1 |
| 1370 | 5.3E-21 | | |
| 1470 | 8.3E-21 | | |

Die Ergebnisse zeigen den Anstieg des temperaturabhängigen Koeffizienten K mit der Temperatur. Bei der Auswertung wurden die Parameter a und n über alle drei Temperaturen mit konstanten Werten ausgewertet. Das Ergebnis lässt auf keine wesentlichen Änderungen im

Kriechmechanismus schließen. Die Differenz zwischen den Absolutwerten der Parameter n und a ist relativ gering ($n = 4,058$ und $a = -4,064$).

Tabelle 11: Norton-Bailey Kriechparameter für Druckkriechen (Pechbindung) [69]

| Temperature [°C] | K [MPa ⁻ⁿ s ⁻¹] | n | a |
|------------------|--|------|-------|
| 1300 | 2,88E-17 | 2,81 | -2,97 |
| 1400 | 7,24E-17 | | |
| 1500 | 7,08E-16 | | |

Auch bei dem pechgebundenen Material konnten die Parameter a und n über alle drei Temperaturen konstante Werte annehmen.

Die nachstehenden Abbildungen zeigen nun die Kriechkurven beider Bindungsarten bei gleichen Prüfbedingungen in einem Diagramm.

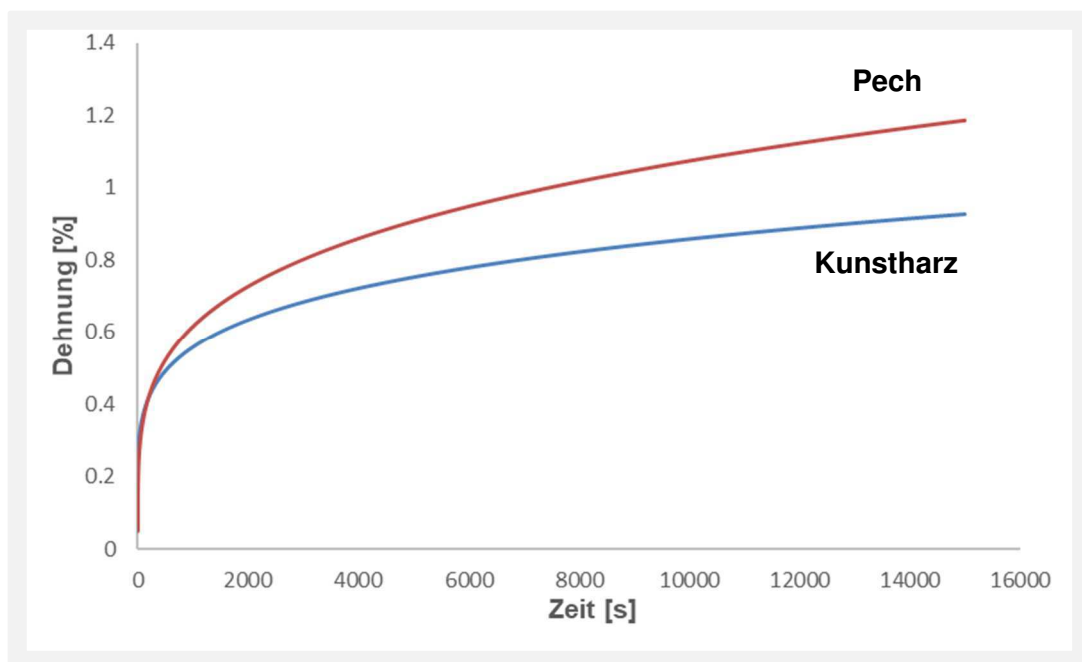


Abbildung 40: Kriechverhalten bei 1500°C und 9 MPa

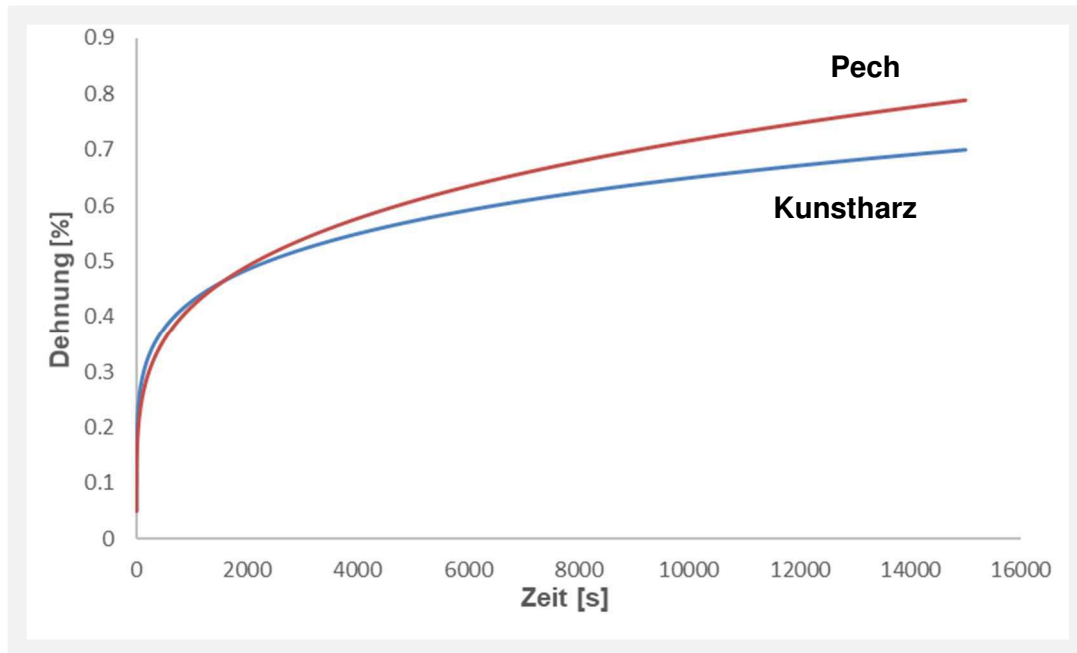


Abbildung 41: Kriechverhalten bei 1400°C und 11 MPa

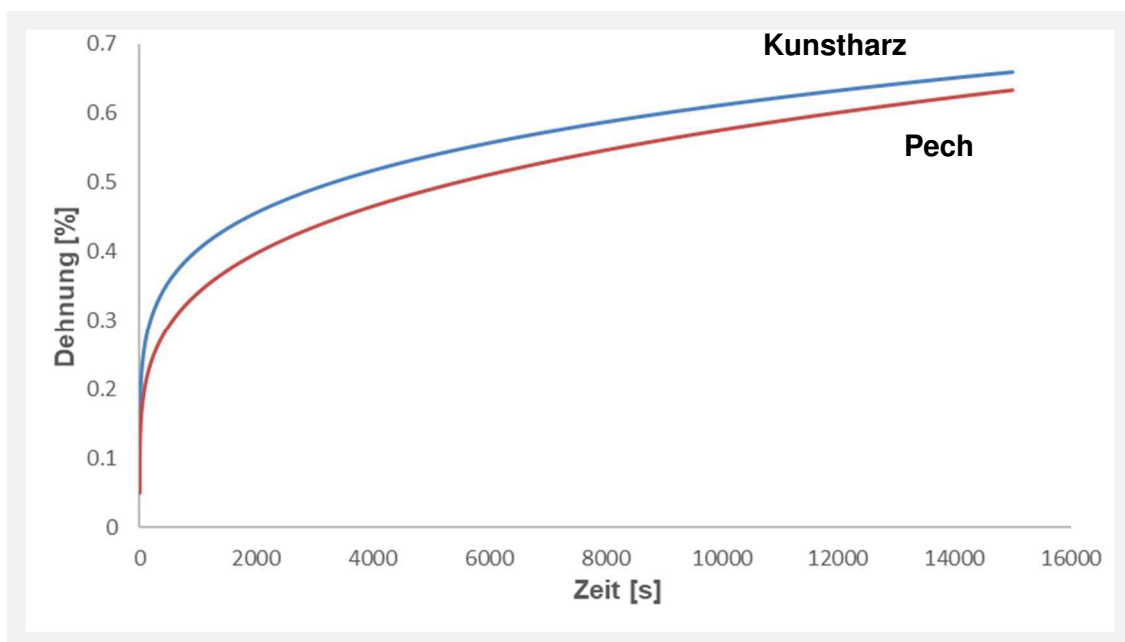


Abbildung 42: Kriechverhalten bei 1300°C und 11 MPa

Diese Diagramme zeigen, dass mit steigender Temperatur das temperaturabhängige Kriechen beim pechgebundenen Baustoff stärker zunimmt als beim kunstharzgebundenen Baustoff.

3.6.3 Untersuchung des Kriechverhaltens in Abhängigkeit der Bohrungsrichtung im Stein [70]

Ziel dieser Arbeit war es herauszufinden, ob ein pechgebundener MgO-C Stein eine Anisotropie beim Druckkriechen zeigt. Auch diese Untersuchungen wurden mit der konstruierten Prüfeinrichtung für Druckkriechuntersuchungen durchgeführt. Die nachstehende Abbildung 43 zeigt wie die Proben für die Druckkriechuntersuchungen dem Stein entnommen wurden.

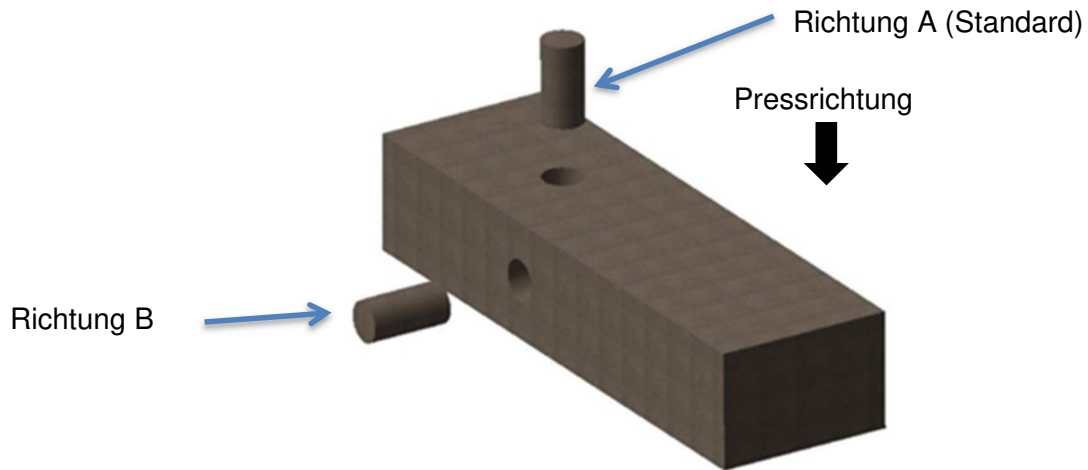


Abbildung 43: Probeentnahme am MgO-C Stein

Die Tests wurden bei 1500°C und einer Last von 9 MPa durchgeführt. Pro Richtung wurden 10 Proben geprüft. Nachstehende Diagramme 44 und 45 zeigen die gemessenen Kurven und jeweils eine Mittelwertkurve.

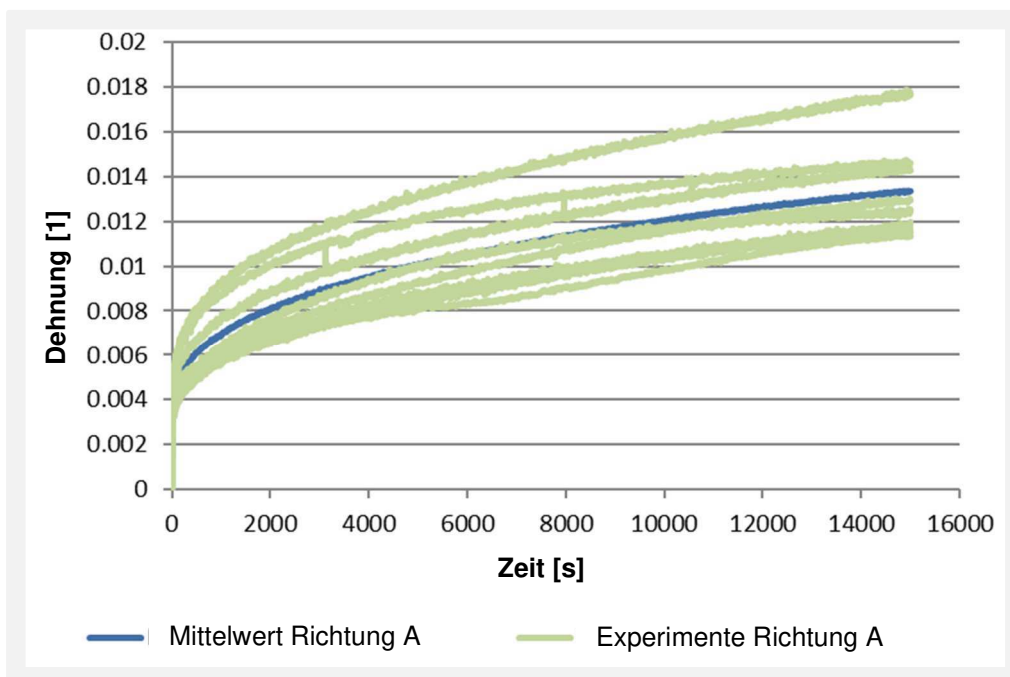


Abbildung 44: Druckkriechuntersuchungen in Richtung A

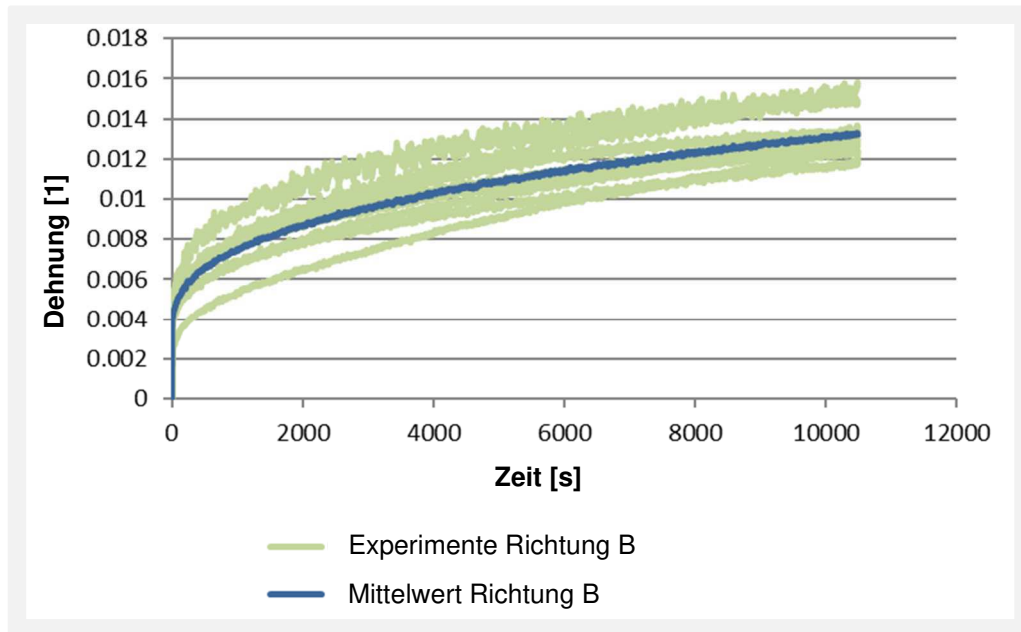


Abbildung 45: Druckkriechuntersuchungen in Richtung B

Um eine statistische Auswertung zu erhalten, wurden die Proben an zufällig ausgewählten Positionen des Steins für jede Richtung entnommen. „Ausreißer“, die aufgrund technischer Probleme mit dem Prüfgerät auftraten, wurden bei dieser Auswertung nicht berücksichtigt. Das Konfidenzintervall für den Erwartungswert der Dehnung wird mittels der t-Verteilung bestimmt gemäß:

$$\bar{\varepsilon} - t \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \varepsilon \leq \bar{\varepsilon} + t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (23)$$

Dabei bezeichnet die Zufallsvariable ε die Dehnung, $\bar{\varepsilon}$ den aus der Stichprobe berechneten Mittelwert von ε , n die Anzahl der Messwerte, s die berechnete Standardabweichung der Stichprobe und t folgt in Abhängigkeit von n und dem Signifikanzniveau aus der t-Verteilung. Die nachstehende Abbildung 46 zeigt die Mittelwerte der Kriechkurven inkl. der Konfidenzintervalle.

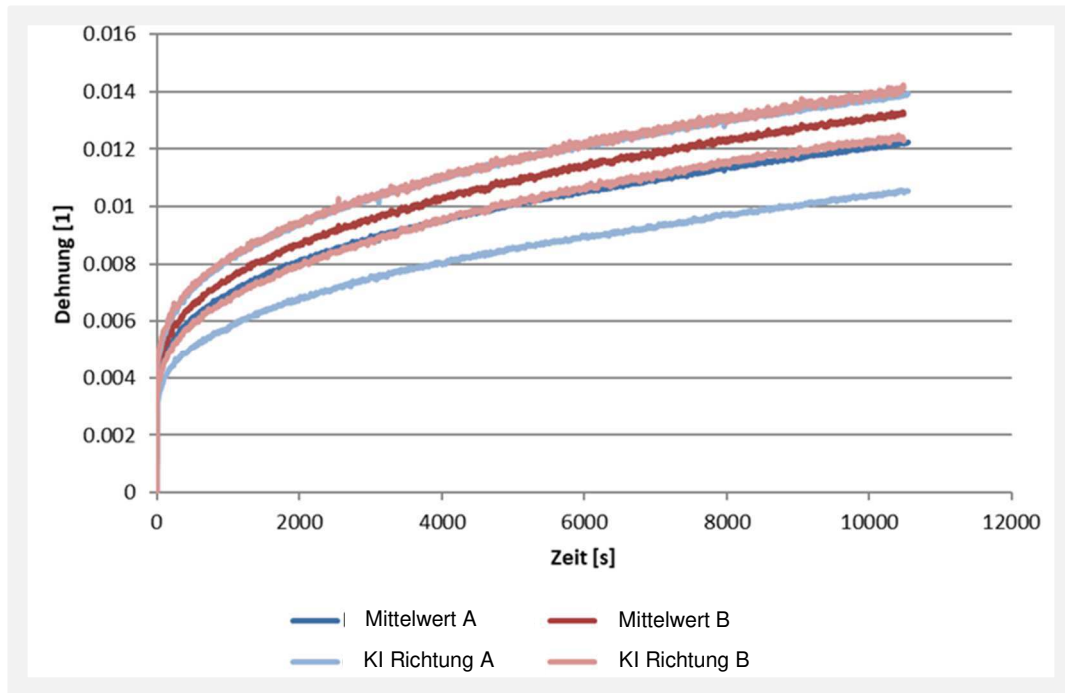


Abbildung 46: Mittelwerte der Kriechkurven und Konfidenzinterfalle (KI) für Richtung A und B

Die in Abb. 46 dargestellten Konfidenzintervalle wurde für ein Signifikanzniveau von 5 % berechnet. Nach Entfernen der Ausreißer wurden 8 Proben in Richtung A und 9 in Richtung B bewertet. Dies führt Werten von 2.3646 bzw. 2.3060 für t . Dies bedeutet, dass zu 95 % sicher ist, dass jeder Kriechdruckversuch, der an diesem Material unter den gleichen Bedingungen (9 MPa bei 1500°C) und in der gleichen Richtung durchgeführt wird, zu einer in diesem Intervall enthaltenen Kriechkurve führen würde. Unter Berücksichtigung der großen Abweichung der Ergebnisse der in Abbildung 61 dargestellten Kriechversuche, ist die Differenz der beiden Mittelwerte nicht groß genug, um einen Einfluss der Richtung auf das Kriechverhalten zu erhalten. Tatsächlich wird das Vertrauensintervall der mittleren Kriechkurve für in Richtung B gebohrten Proben in das Vertrauensintervall der in Richtung A gebohrten Proben einbezogen. Dies bedeutet, dass eine Kurve von B auch das Kriechverhalten einer Probe A darstellen könnte. Dabei ist zu beachten, dass die in Richtung B gebohrten Proben eine geringere Abweichung aufweisen als die in Richtung A. In Anbetracht des geringen Unterschieds zwischen dem Kriechverhalten von Proben, die in den beiden Richtungen gebohrt wurden, kann nicht ausgesagt werden, dass die Orientierung der Probe einen Einfluss auf das Kriechverhalten von pechgebundenen MgO-C-Werkstoffen hat. Darüber hinaus ist es aufgrund der großen Abweichung zwischen Tests, die unter denselben Bedingungen durchgeführt wurden, schwierig, das Kriechverhalten des Materials zu beurteilen. Die Variationen der Kriechkurven bei ähnlichen Prüfbedingungen lassen sich durch die Inhomogenität und die hohe Korngröße der MgO-C-Feuerfestbaustoffe erklären. Auch Dichteunterschiede der Proben aufgrund der Bohrposition (z. B. ob nah an den Steinkanten gebohrt) können das Kriechverhalten beeinflussen.

3.7 Zugkriechuntersuchungen bei hohen Temperaturen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen

3.7.1 Versuchsvorbereitungen und Durchführung

Die Zugkriechuntersuchungen wurden an Proben mit einem Durchmesser von 30mm und einer Länge von 310mm durchgeführt. Auch bei diesem Versuch wurde der getestete Baustoff, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, thermisch vorbehandelt. Die Kernbohrung wurde von der Firma Josef Seidl GmbH durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurde die Prüfeinrichtung zusammengebaut und die Probe in wassergekühlte Edelstahladapter eingeklebt. Hierfür wurde ein temperaturbeständiger Zwei-Komponenten Expoxidharzkleber (Loctite EA9492) verwendet. Das Einkleben der Probe wird an einer speziell entwickelten Spannvorrichtung durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Probe und der Lastaufbringungsadapter exakt auf einer gemeinsamen Achse liegen. Nach einer Aushärtezeit von mindestens acht Stunden kann der gesamte Versuchsaufbau in die Prüfmaschine eingesetzt und der Kohlegrieß verfüllt werden. Um während des gesamten Versuchs die Probenoberflächentemperatur zu messen, wird vor dem Versuch ein Thermoelement auf die Probe geklebt. Die Klebung wurde mit einer FF-Masse auf Al_2O_3 -Basis durchgeführt. Sobald alle Installationsarbeiten abgeschlossen sind, kann mit dem Aufheizen der Probe begonnen werden. Die Aufheizrate ist mit 5K/min definiert. Je nach Prüftemperatur ergibt sich zwischen Ofentemperatur und Probenoberflächentemperatur eine Differenz. Die Ursache hierfür ist der massive Versuchsaufbau und die hohe thermische Leitfähigkeit der zu prüfenden Probe. Aus diesem Grund ist eine Probenoberflächentemperaturmessung erforderlich. Die Haltezeit bei Maximaltemperatur beträgt eine Stunde, um ein vollständiges Durchwärmen der Probe zu gewährleisten und eine stationäre Temperaturverteilung zu erreichen. Während des Aufheizprozesses wird die Probe mit 10 N vorgespannt. Diese Kraft bleibt während des gesamten Aufheizens durch die Regelung der Prüfmaschine erhalten. Die Lastaufbringung bis zur Prüflast, ist mit 0,3 mm/min voreingestellt. Je nach Prüftemperatur liegen die Lasten im Bereich zwischen 1,4 und 1,8 MPa. Im Zuge dieser Arbeit wurde das erste Kriechstadium evaluiert. Aus diesem Grund wurden alle Versuche nach Erreichen des zweiten Kriechstadiums manuell abgebrochen.

3.7.2 Auswertung der Zugkriechuntersuchungen

Die Zugkriechuntersuchungen wurden an einem kunstharzgebundenen MgO-C Baustoff durchgeführt. Zur Eignungsprüfung der Hochtemperaturuntersuchungsmethode wurde eine Diplomarbeit über das Zugkriechen an einem pechgebundenen Baustoff durchgeführt [71]. Die Baustoffe unterscheiden sich nur nach der Art der Bindung. Die nachstehenden Diagramme 47-52 zeigen die Ergebnisse der Zugkriechuntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Lasten.

Die Untersuchungen am kunstharzgebundenen Baustoff wurden bei 1130°C, 1340°C und bei 1430°C durchgeführt. Die aufgebrachten Lasten waren zwischen 1.4 und 1.8 MPa.

Die roten Kurven wurden mittels Inversenverfahren ermittelt. Die dargestellten Messwerte sind wieder die Mittelwerte des vorderen und hinteren Extensometer.

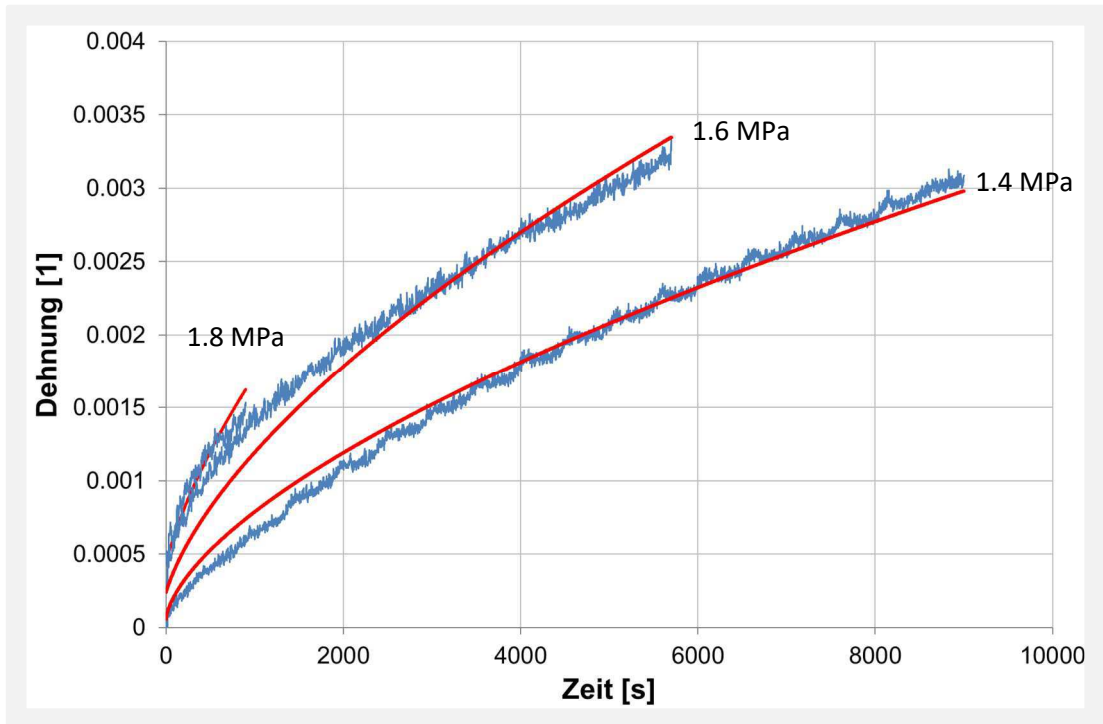


Abbildung 47: Kriechkurve bei 1430°C (kunstharzgebunden)

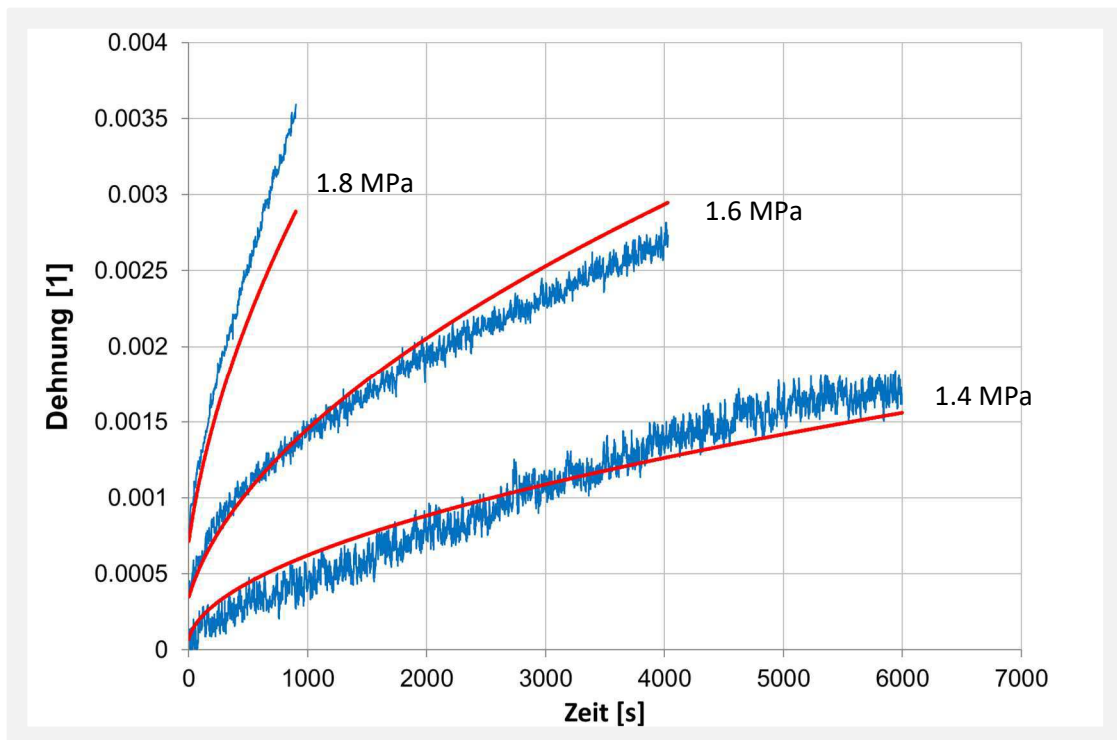


Abbildung 48: Kriechkurve bei 1340°C (kunstharzgebunden)

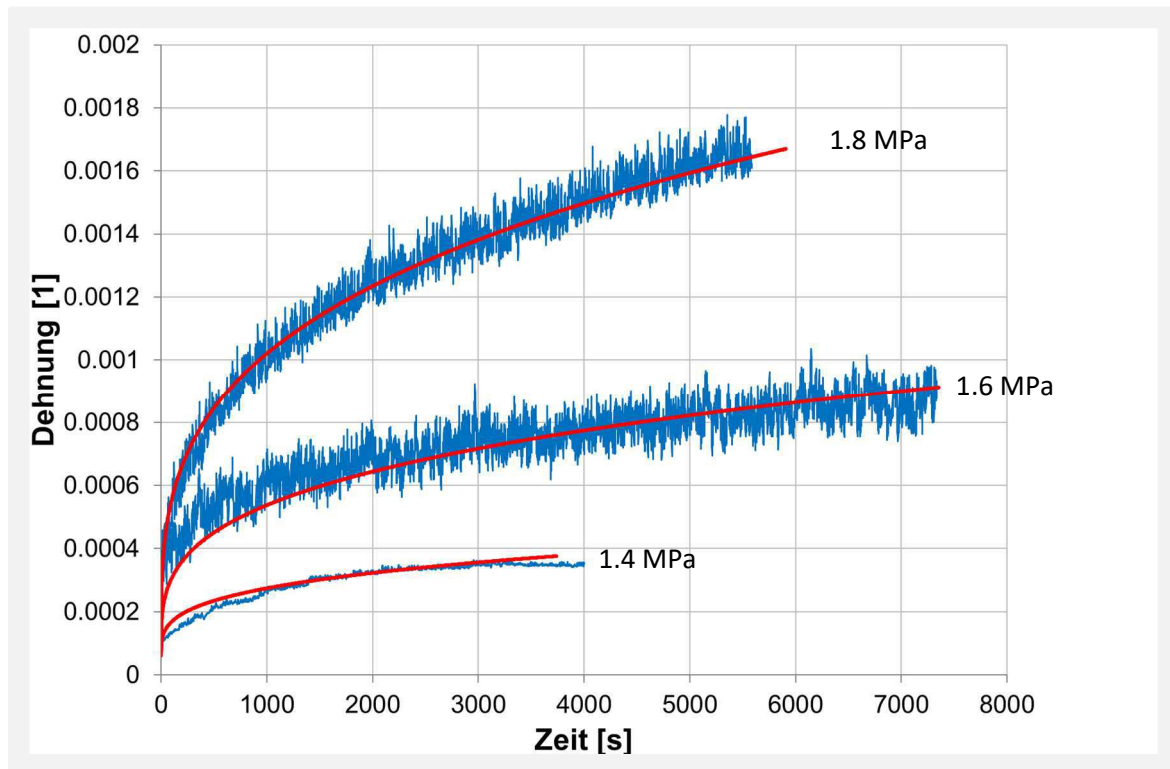


Abbildung 49: Kriechkurve bei 1130°C (kunstharzgebunden)

Anhand dieser Kurven ist ersichtlich, dass die maximalen Dehnungen am Ende des ersten Kriechstadiums in einem Bereich zwischen 0,03% und 0,35% ist. Außerdem ist zu erkennen, dass mit Temperatur und Last die Kriechdehnung zu jeder beliebig gewählten Zeit zunimmt. Bei pechgebunden MgO-C Baustoffen stellte sich heraus, dass auch eine Probenlänge von 230mm ausreichend ist und ein vorzeitiger Bruch der Probe nicht stattgefunden hat. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Zugkriechuntersuchungen am pechgebundenen Baustoff. Hier betragen die Temperaturen 1150°C, 1310° und 1520°C. Die Lasten betragen zwischen 1 MPa und 1.8 MPa.

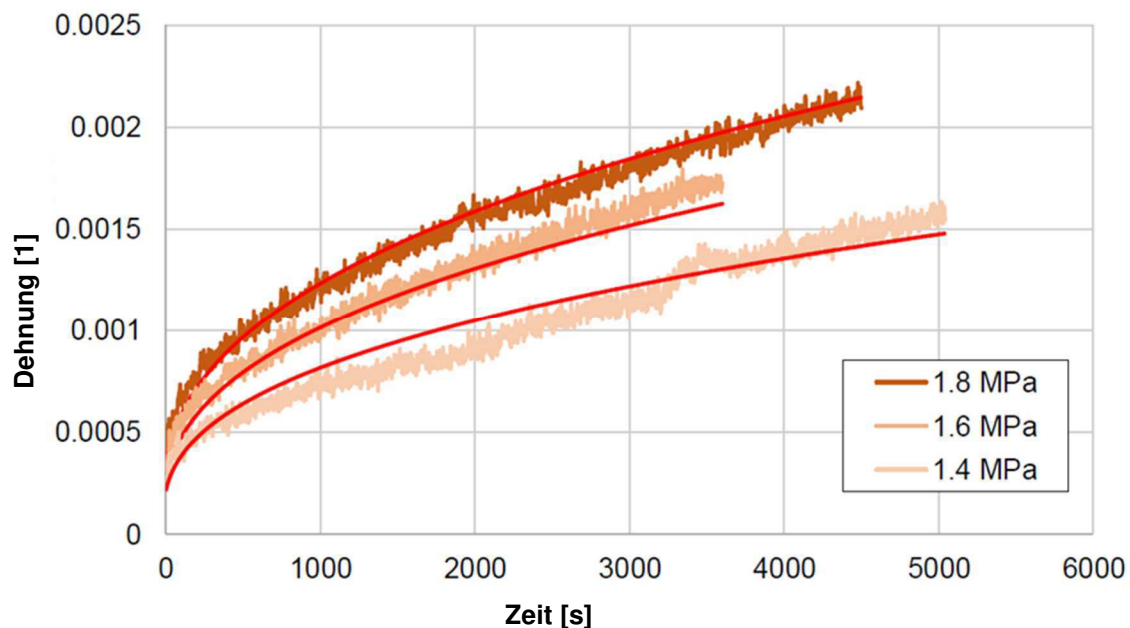


Abbildung 50: Zugkriechdehnung bei 1150°C (pechgebunden) [71]

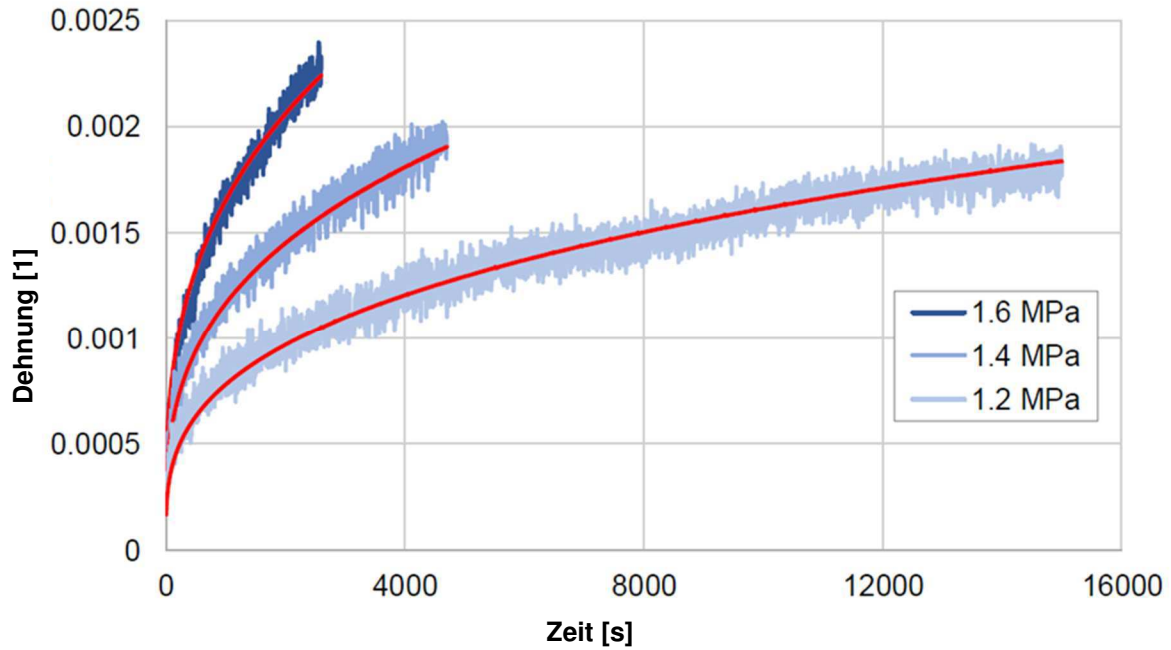


Abbildung 51: Zugkriechdehnung bei 1310°C (pechgebunden) [71]

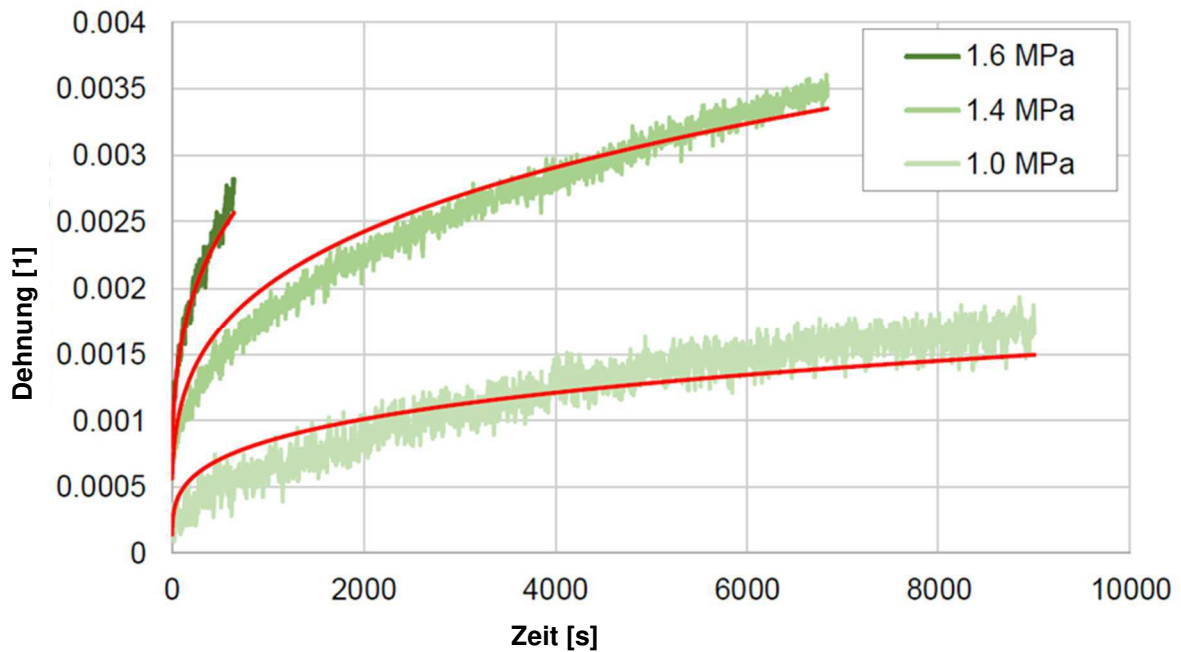


Abbildung 52: Zugkriechdehnung bei 1520°C (pechgebunden) [71]

Nach jedem Versuch werden die Proben aus den wassergekühlten Adaptern herausgebroschen und die Endstücke ausgebrannt. Aus diesem Grund ist eine Ermittlung des Gewichtsverlustes bei Zugkriechversuchen nicht möglich. Um eine mögliche Oxidation erkennen zu können, werden alle Proben visuell beurteilt. Die nachstehenden Abbildungen zeigen die Proben nach den Kriechexperimenten.



Abbildung 53: Zugkriechprobe nach einem Kriechversuch [71]

In Abbildung 53 (roter Kreis) ist Oxidation des Kohlenstoffs im Kontaktbereich der Extensometer sichtbar. Dieses Verhalten trat an einer pechgebundenen MgO-C Probe auf und ist bei kunstharzgebundenen ähnlich Abbildung 54. Aufgrund der minimalen Oxidationstiefe wurde der Effekt auf die Kriechparameter vernachlässigt.



Abbildung 54: Zugkriechprobe nach einem Kriechversuch

Die nachstehende Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der Auswertung der Norton-Bailey-Kriechparameter für das Zugkriechen beim kunstharzgebundenen Baustoff.

Tabelle 12: Norton-Bailey-Kriechparameter für Zugkriechen (Kunstharzgebunden)

| Temperature [°C] | K [MPa ⁻ⁿ s ⁻¹] | n | a |
|------------------|--|------|------|
| 1130 | 1.3E-19 | 20.1 | -2.4 |
| 1340 | 1.1E-13 | 15.6 | -1.3 |
| 1430 | 5.8E-10 | 4.1 | -0.8 |

Anhand der Tabelle 12 ist zu erkennen, dass sich nicht nur der temperaturabhängige Exponent K , sondern auch der Spannungsexponent n und der Dehnungsexponent a über die Temperatur ändert. Der Grund hierfür könnten Änderungen im Gefüge aufgrund weiterer Ausbildung der Kohlenstoffbindung sein. Vermutlich könnte eine thermische Vorbehandlung bei höheren Temperaturen die Temperaturabhängigkeit vermindern.

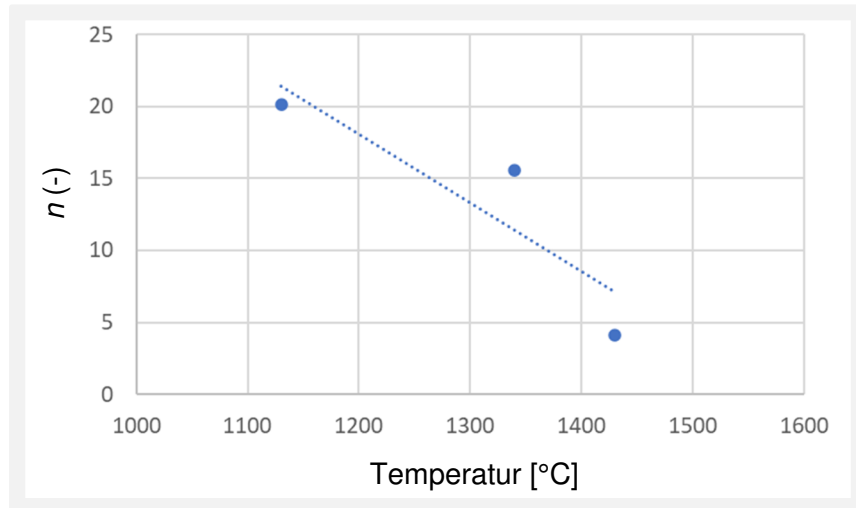


Abbildung 55: n in Abhängigkeit der Temperatur

In Abbildung 55 ist der temperaturabhängige Verlauf der Konstante n ersichtlich. Mit steigender Temperatur sinkt n . Dies bedeutet, dass mit steigender Temperatur der Einfluss der Spannung abnimmt.

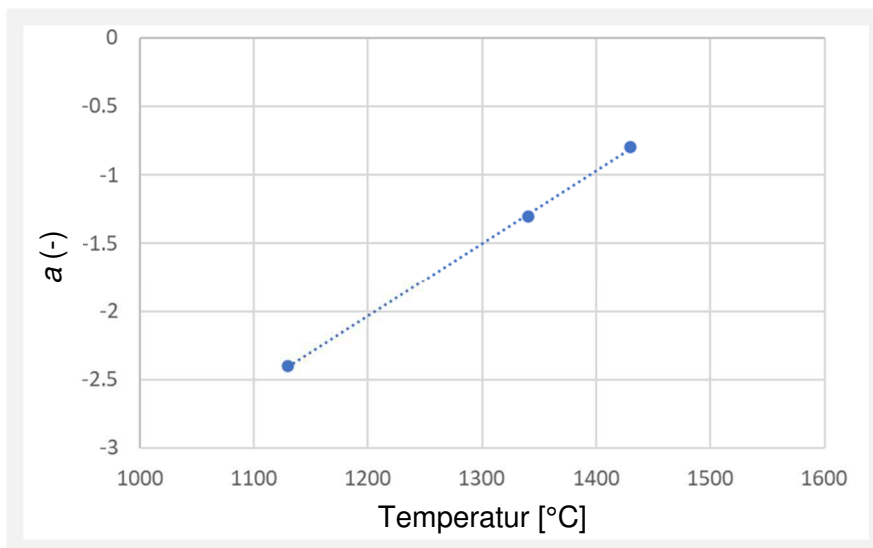


Abbildung 56: a in Abhängigkeit der Temperatur

In Abbildung 56 ist der temperaturabhängige Verlauf der Konstante a ersichtlich. Mit steigender Temperatur steigt a . Dies bedeutet, dass mit steigender Temperatur der Einfluss der Kriechdehnung geringer wird.

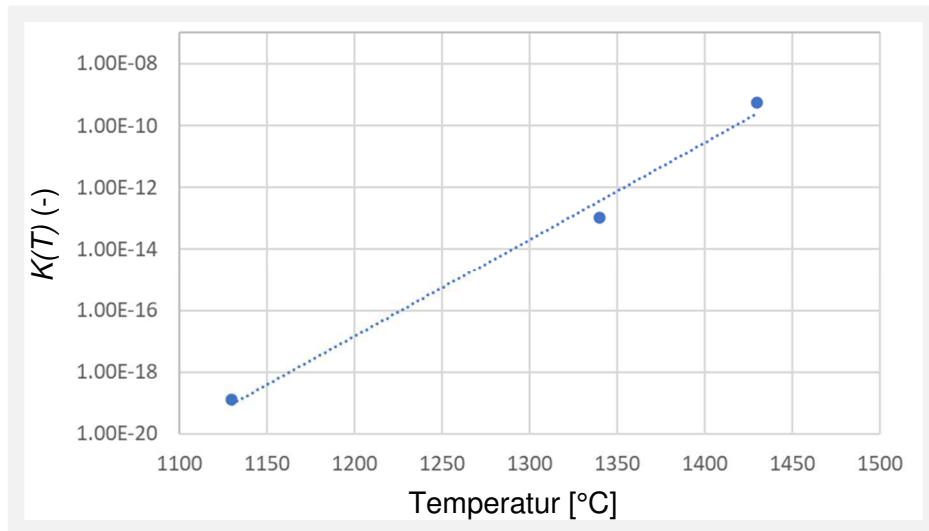


Abbildung 57: $K(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 57 zeigt den Verlauf von $K(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur. Bei einer logarithmischen Skalierung der Ordinate zeigt sich ein nahezu linearer Trend.

Die nachstehende Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse der Auswertung der Norton-Bailey-Kriechparameter für das Zugkriechen beim pechgebundenen Baustoff.

Tabelle 13: Norton-Bailey-Kriechparameter für das Zugkriechen (pechgebunden) [71]

| Temperature [°C] | K [MPa ⁿ s ⁻¹] | n | a |
|------------------|---|------|-------|
| 1150 | 9,89E-13 | 4,27 | -1,55 |
| 1310 | 2,17E-14 | 8,15 | -2,04 |
| 1520 | 8,21E-16 | 9,84 | -2,73 |

Bei den Zugkriechuntersuchungen konnte auch bei diesem Material kein einheitlicher Parametersatz von a und n generiert werden. Im getesteten Temperaturbereich zeigen die Parameter a und n eine Temperaturabhängigkeit. Der Verlauf ist in Abbildung 58 und 59 ersichtlich.

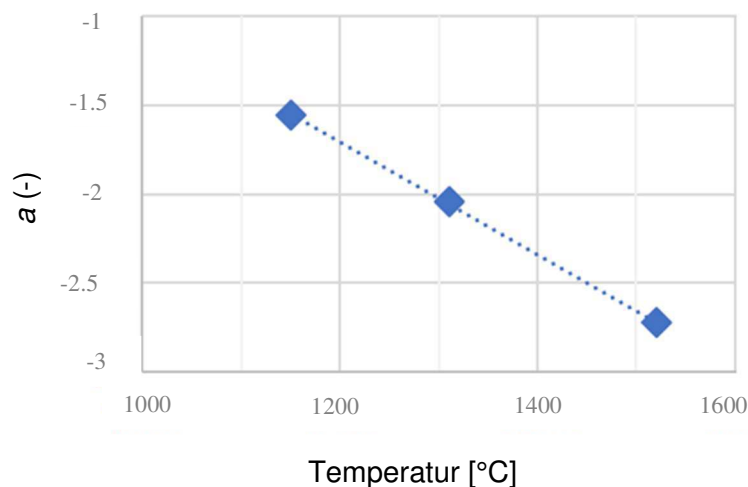


Abbildung 58: a in Abhängigkeit der Temperatur [71]

Der Parameter a wird mit steigender Temperatur kleiner. Dies führt zu einer Erhöhung des Einflusses der Kriechdehnung auf die Kriechdehnrage mit zunehmender Temperatur.

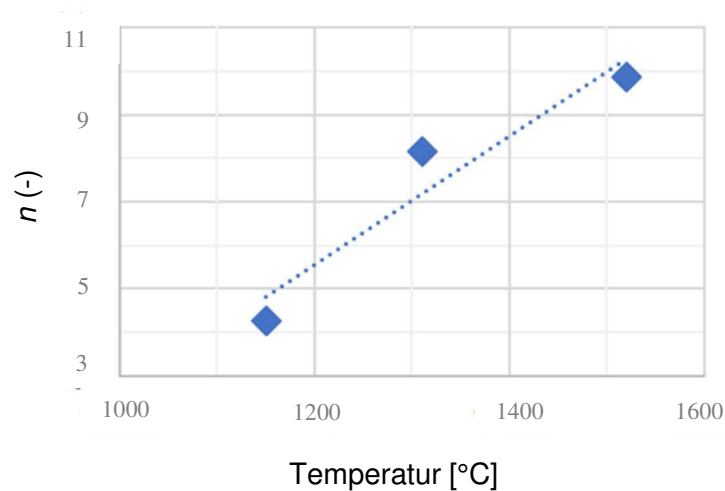


Abbildung 59: n in Abhängigkeit der Temperatur [71]

Der Verlauf in Abb. 59 zeigt, dass sich der Einfluss der Spannung mit steigender Temperatur erhöht.

In der nächsten Abbildung 60 ist der Verlauf des temperaturabhängigen Parameters $K(T)$ ersichtlich.

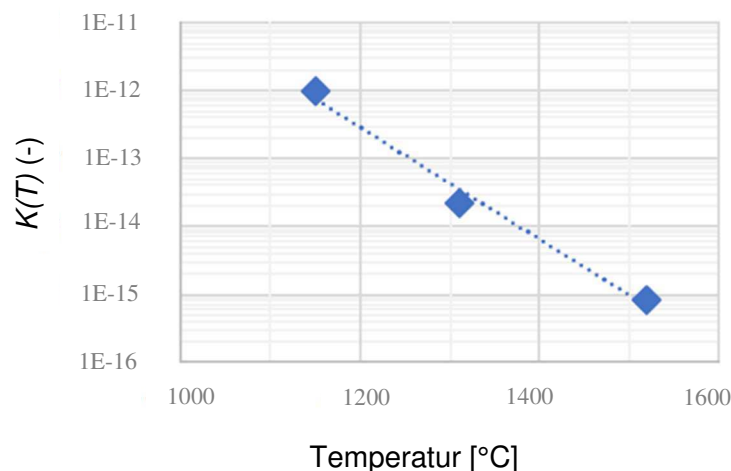


Abbildung 60: $K(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur [71]

Durch die logarithmische Skalierung und des geradlinigen Trends des Verlaufes ist zu erkennen, dass die Abnahme dieser Werte nahezu einem exponentiellen Kurvenverlauf folgt.

3.8 Keilspalttest nach Tschegg bei hohen Temperaturen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen

3.8.1 Versuchsvorbereitung und Durchführung

Die Probesteine werden vor Versuchsdurchführung im Kohlegrieß bei 1000°C für fünf Stunden verkocht. Anschließend werden die Probekörper aus den MgO-C Steinen geschnitten und die

Kerben hergestellt. Für die Hochtemperaturversuche kommen Werkzeuge (Keil, Rollen, Widerlager und Auflager) aus Korund zum Einsatz. Dieser Werkstoff weist bei den Prüftemperaturen eine hohe Festigkeit und Formstabilität auf. Bei Raumtemperaturuntersuchungen können Werkzeuge aus hochfestem Stahl zur Anwendung kommen. Der Keilwinkel beträgt 10° , der Rollendurchmesser 5 mm, das Auflager ist ein quadratisches Prisma mit einer Kantenlänge von 5 mm und einer Länge von mindestens 75 mm. Der Einbau dieser Teile wird mit einer vorgefertigten Schablone durchgeführt. Dies gewährleistet eine korrekte Ausrichtung der Teile. Die Kraftübertragungseinrichtung wird als Montagehilfe mittels Klebestreifen mit der Probe verbunden und in die Ofenanlage eingesetzt. Die richtige Position der Probe wird wiederum mit einer Schablone sichergestellt. Durch die Geometrie des Keils und der Widerlager ergibt sich eine horizontale Kraft vom 5.7-fachen der vertikalen Last. Nach dem Einbau der Probe wird die Ofenanlage mit 5 K/min auf die gewünschte Prüftemperatur aufgeheizt. Während der gesamten Versuchsdauer wird mit Argon gespült. Die Haltezeit nach Erreichung der Prüftemperatur beträgt eine Stunde. Danach wird der Test automatisch von der Software gestartet. Das Ende der Prüfung ist bei einem Kraftabfall von 85% der maximalen Kraft erreicht. Sobald dies der Fall ist, wird der Test automatisch von der Software gestoppt. Die Abkühlgeschwindigkeit ist zwischen 5 K/min und 10 K/min definiert. Das Spülen mit Inertgas endet bei einer Temperatur von 600°C . Sobald die Probe auf Raumtemperatur abkühlt ist, wird sie aus dem Prüfraum genommen und gewogen. Es folgt eine optische Untersuchung der Probe und die Auswertung der Last-Verschiebungskurve.

3.8.2 Auswertung der Keilspaltuntersuchungen

Die Keilspalttestversuche am kunstharzgebundenen Baustoff wurden bei 1100°C , 1370°C , 1470°C und bei Raumtemperatur durchgeführt. Pro Temperatur wurden mindestens drei Versuche durchgeführt, um Ausreißer auszuschneiden. Die nachstehende Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse der Keilspaltversuche. Bei den abgebildeten Kurven handelt es sich bereits um die Mittelwerte.

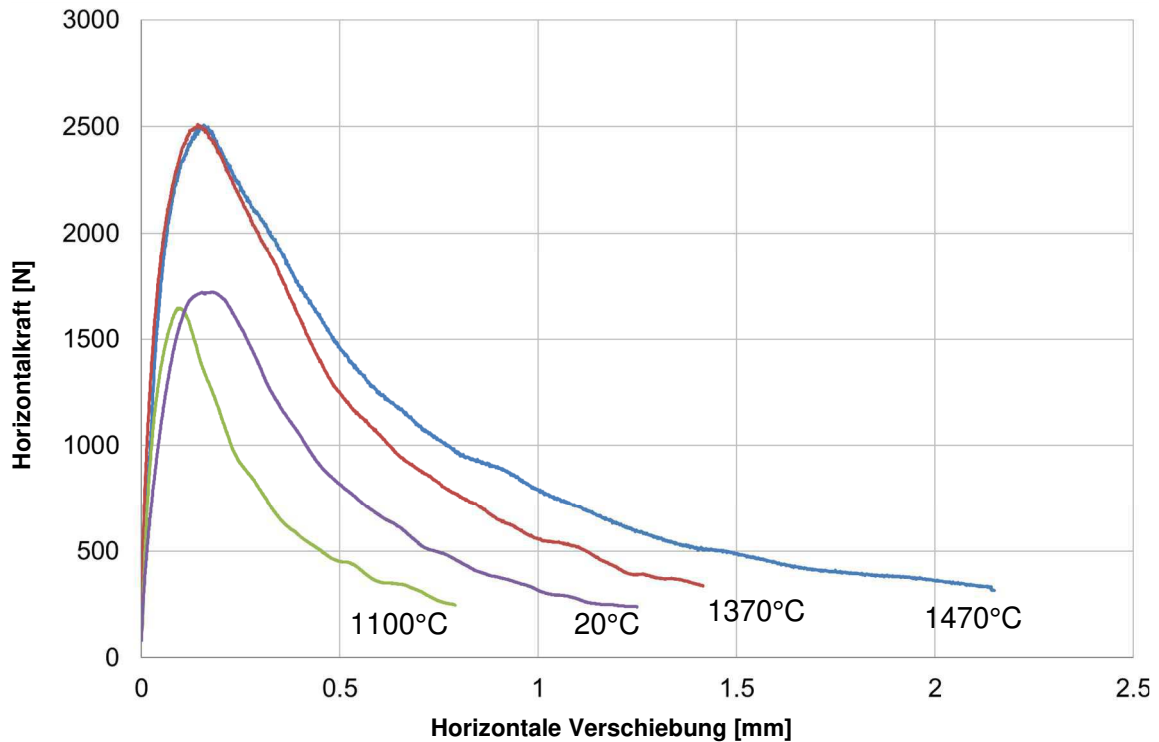


Abbildung 61: Last-Verschiebungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen (kunstharzgebunden)

Anhand dieser Ergebnisse ist ersichtlich, dass mit steigender Temperatur bei den Hochtemperaturversuchen die maximale Verschiebung zunimmt. Die maximale Horizontalkraft ist bei 1370°C und 1470°C ident. Das Experiment, welches bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, liegt jedoch zwischen den beiden Versuchen bei 1100°C und 1370°C. Wie in den vorherigen Kapiteln erläutert, wurden Versuche bei der Erreichung von 15% von F_{max} abgebrochen. Die Auswertung der mechanischen Kennwerte ist in nachstehender Tabelle 14 ersichtlich.

Tabelle 14: Bruchmechanische Parameter bei Raumtemperatur (RT), 1100°C, 1370°C und 1470°C

| | 20°C (RT) | 1100 °C | 1370°C | 1470°C |
|--|-----------|---------|--------|--------|
| F_{Vmax} [N] | 301 | 288 | 439 | 440 |
| F_{Hmax} [N] | 1720 | 1646 | 2508 | 2510 |
| Spezifische Bruchenergie G_f' [N/m] | 240 | 125 | 362 | 513 |
| Kerbzugfestigkeit σ_{NT} [N/mm ²] | 2.71 | 3.13 | 4.02 | 4.35 |
| G_f'/σ_{NT} [mm] | 0.00885 | 0.0399 | 0.0900 | 0.1179 |
| l_{ch} [m] | 0.4575 | 0.2845 | 0.5802 | 0.7997 |

Weitere Keilspalttests an pechgebundenen Proben bei hohen Temperaturen wurden im Zuge einer Diplomarbeit durchgeführt [71]. Nachstehende Abbildung zeigt die Mittelwerte der Versuche bei 1150°C, 1310°C und 1500°C.

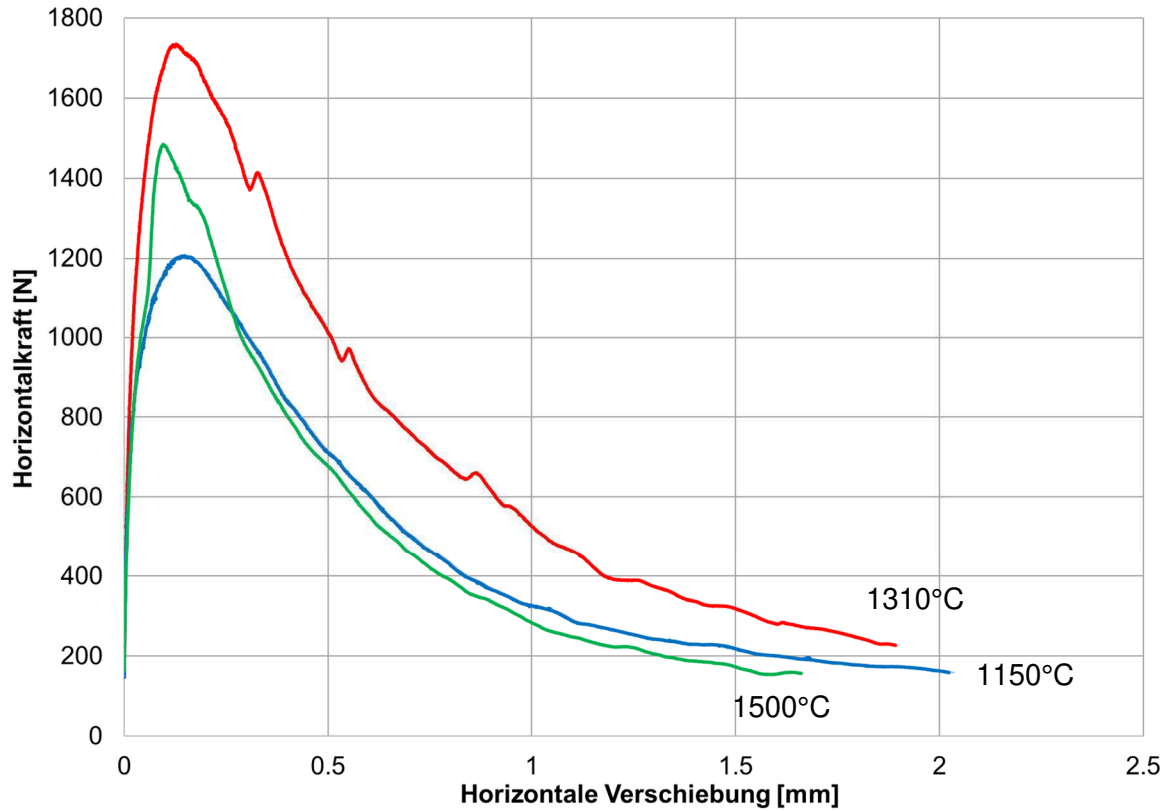


Abbildung 62: Last-Verschiebungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen (pechgebunden) [71]

Die Abbildungen 63 - 65 zeigen jeweils drei Keilspaltversuche bei angegebener Temperatur. Bei 1150°C liegt der Unterschied der maximal auftretenden Horizontalkräfte innerhalb von 200 N. Die maximal gemessene horizontale Verschiebung bei dieser Temperatur bei Abbruch liegt bei ca. 1.5 mm.

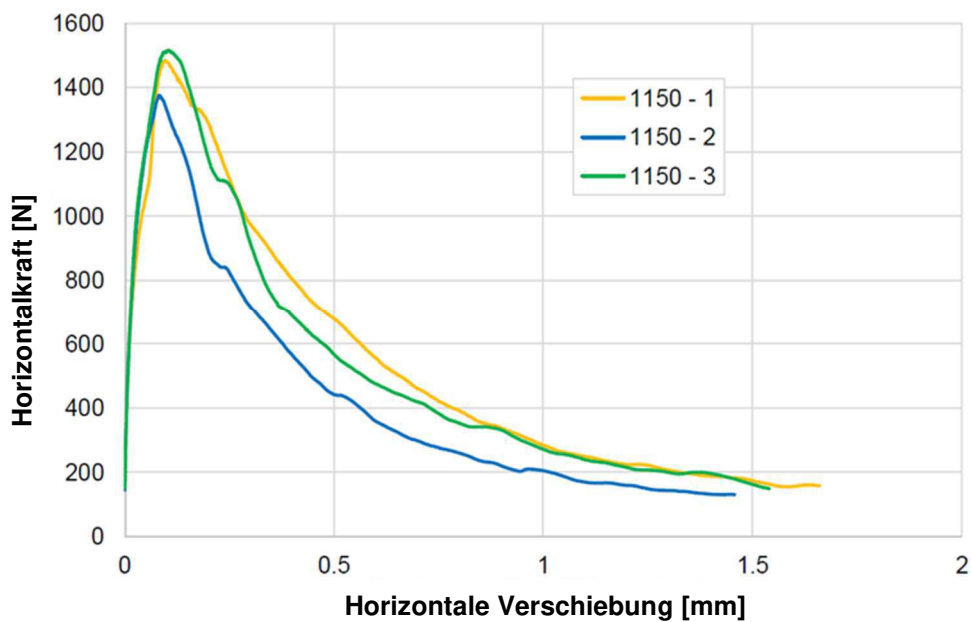


Abbildung 63: Last-Verschiebungskurven bei 1150°C (pechgebunden) [71]

Die Auswertung der Daten ist in Tabelle 15 ersichtlich.

Tabelle 15: Ergebnisse der Keilspalttest bei 1150°C (pechgebunden) [71]

| Versuch | 1150°C-1 | 1150°C-2 | 1150°C-3 | Ø |
|--|----------|----------|----------|--------|
| F_{Hmax} [N] | 1485.0 | 1376.1 | 1516.5 | 1459.2 |
| Spezifische Bruchenergie G_f' [N/m] | 196.8 | 136.8 | 184.1 | 172.6 |
| Kerbzugfestigkeit σ_{NT} [N/mm ²] | 2.49 | 2.32 | 2.55 | 2.45 |
| G_f'/σ_{NT} [mm] | 0.0790 | 0.0589 | 0.0721 | 0.0704 |
| l_{ch} [m] | 0.79 | 0.64 | 0.71 | 0.71 |

Aufgrund der Heterogenität feuerfester Baustoffe sind die Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchen im erwarteten Bereich.

In Abbildung 64 und Tabelle 16 sind die Versuche und Auswertungen bei 1310°C ersichtlich.

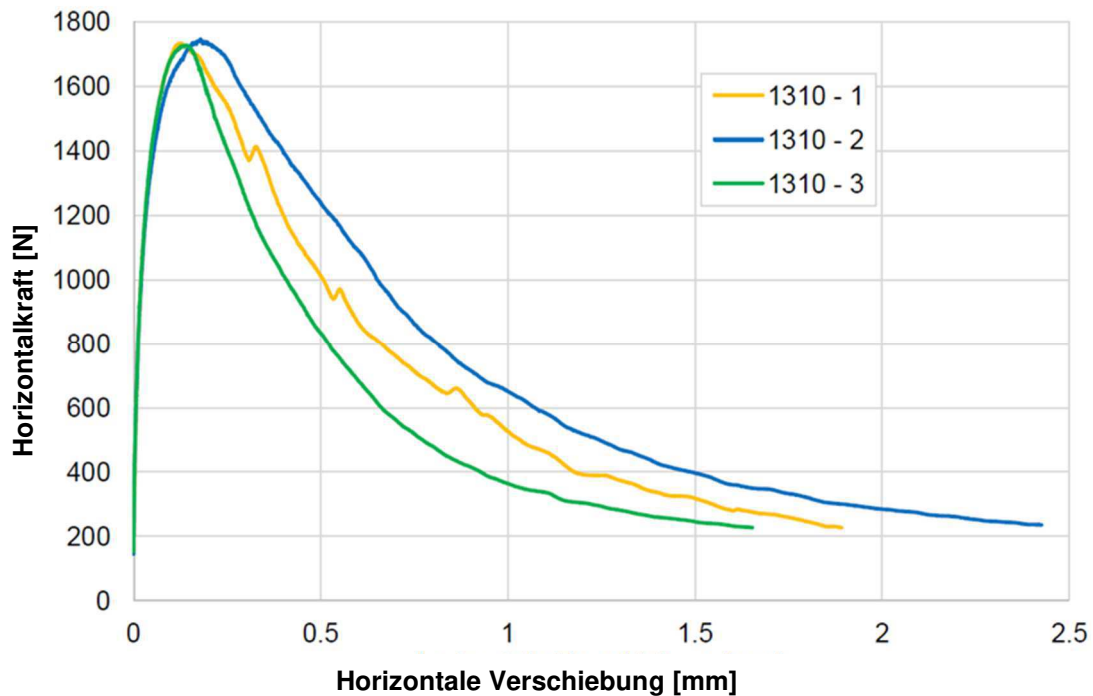


Abbildung 64: Last-Verschiebungskurven bei 1310°C (pechgebunden) [71]

Tabelle 16: Ergebnisse der Keilspalttest bei 1310°C (pechgebunden) [71]

| Versuch | 1310°C-1 | 1310°C-2 | 1310°C-3 | Ø |
|--|----------|----------|----------|--------|
| F_{Hmax} [N] | 1734,8 | 1747,5 | 1728,2 | 1736,8 |
| Spezifische Bruchenergie G_f' [N/m] | 309,8 | 383,2 | 241,1 | 311,4 |
| Kerbzugfestigkeit σ_{NT} [N/mm ²] | 2,71 | 2,71 | 2,69 | 2,70 |
| G_f'/σ_{NT} [mm] | 0,1143 | 0,1414 | 0,0896 | 0,1153 |
| l_{ch} [m] | 1.14 | 1.41 | 0.90 | 1.15 |

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei 1500°C sind in nachstehender Abbildung dargestellt (Abb. 65).

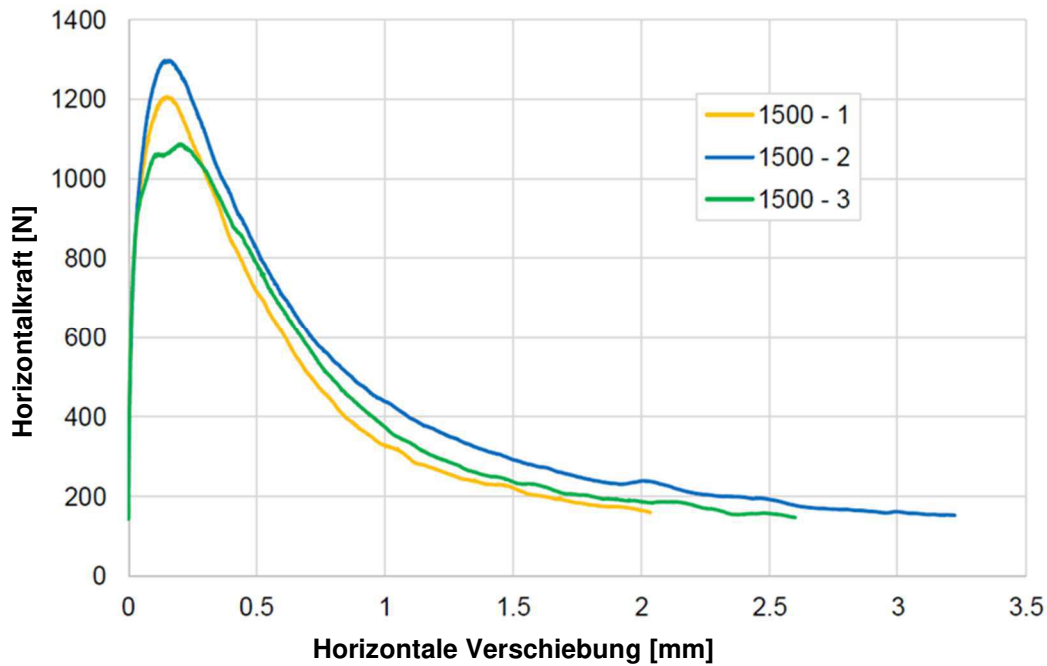


Abbildung 65: Last-Verschiebungskurven bei 1500°C (Pechgebunden) [71]

Tabelle 17: Ergebnisse der Keilspalttest bei 1500°C (Pechgebunden) [71]

| Versuch | 1500°C - 1 | 1500°C-2 | 1500°C-3 | Ø |
|--|------------|----------|----------|--------|
| F_{Hmax} [N] | 1207.0 | 1298.1 | 1087.8 | 1197.6 |
| Spezifische Bruchenergie G_f' [N/m] | 227.6 | 303.3 | 263.3 | 264.7 |
| Kerbzugfestigkeit σ_{NT} [N/mm ²] | 2.00 | 2.16 | 1.82 | 1.99 |
| G_f'/σ_{NT} [mm] | 0.1138 | 0.1404 | 0.1446 | 0.1345 |
| l_{ch} [m] | 1.67 | 1.92 | 2.34 | 1.98 |

Diese Versuche an einem pechgebundenen MgO-C Baustoff haben gezeigt, dass bei einer Temperatur bei 1310°C ein Maximum von spezifischer Bruchenergie und Kerbzugfestigkeit auftritt. Im Vergleich dazu steigen beim kunstharzgebundenen MgO-C Baustoff die spezifische Bruchenergie und die Kerbzugfestigkeit mit zunehmender Temperatur. Die Auswertung der charakteristischen Länge hat gezeigt, dass diese bei beiden Materialien mit steigender Temperatur steigt. Bei steigender l_{ch} sinkt die Sprödigkeit. Nachstehende Tabelle zeigt den Vergleich der Parameter zwischen dem kunstharzgebundenen und dem pechgebundenen Baustoff bei der maximal getesteten Temperatur.

Tabelle 18: Vergleich der Parameter bei 1470°C (kunstharzgebunden) bzw. 1500°C (pechgebunden) C

| Parameter | pechgebunden | kunstharzgebunden |
|--|--------------|-------------------|
| F_{Hmax} [N] | 1197.6 | 2510 |
| Spezifische Bruchenergie G_f' [N/m] | 264.7 | 513 |
| Kerbzugfestigkeit σ_{NT} [N/mm ²] | 1.99 | 4.35 |

G_f/σ_{NT} [mm]

0.1345

0.1179

Es zeigt sich, dass die maximale Horizontalkraft, die spezifische Bruchenergie und die Kerbzugfestigkeit beim kunstharzgebundenen Baustoff durchwegs ca. doppelt so hoch sind. Dieses Verhalten wurde bei allen getesteten Temperaturen beobachtet.

Die nachstehende Abbildung zeigt die Bruchfläche einer kunstharzgebundenen Probe nach dem Versuch bei 1470°C. Eine Oxidation des Kohlenstoffs im Bereich der Bruchfläche ist nicht erkennbar. Leichte Spuren von Oxidation sind auf der Probenoberfläche aufgetreten.

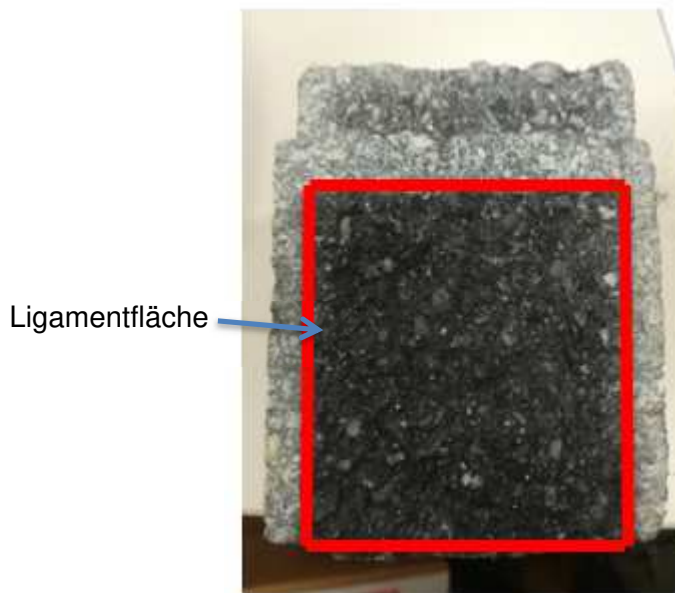


Abbildung 66: Probe nach Experiment bei 1470°C (Kunstharzgebunden)

Der Gewichtsverlust bei 1470°C beträgt unter 1% (18g von 2550g) bei einer Argonspülrate von 70 l/h. Bei 1370°C beträgt der Gewichtsverlust rund 0,8% und bei 1100°C 0,5% der Ausgangsmasse. Auch hier ist eindeutig zu erkennen, dass bei steigender Temperatur der Gewichtsverlust zunimmt.

Die nachstehende Abbildung 67 zeigt eine pechgebundene Probe nach dem Keilspalttest bei 1500°C.

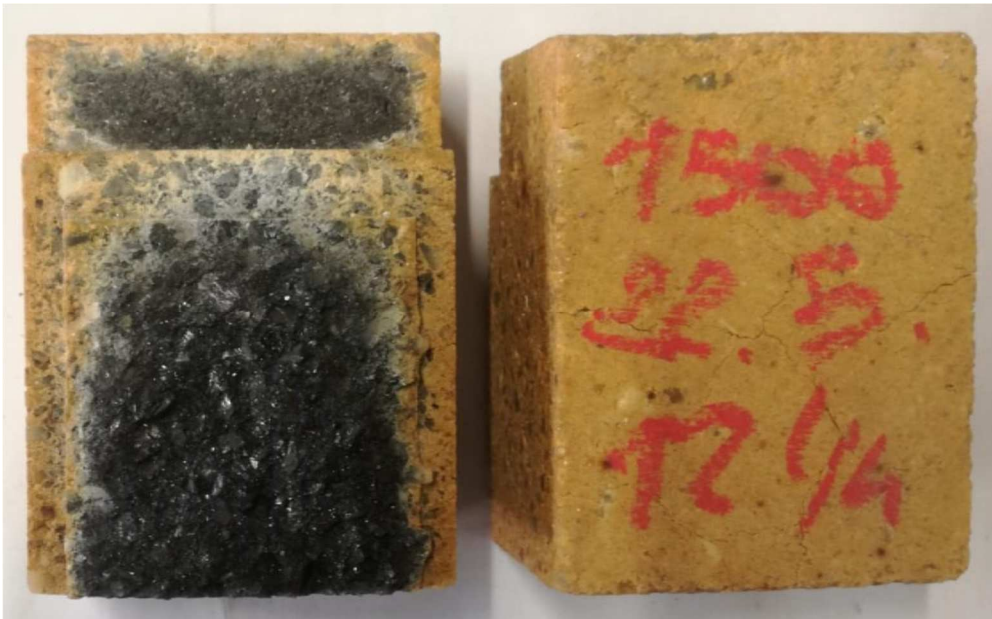


Abbildung 67: Probe nach Experiment bei 1500°C (Pechgebunden) [71]

Bei dieser pechgebundenen Probe ist die Oxidation des Kohlenstoffs an der Oberfläche deutlich erkennbar. Die Ligamentfläche der Probe weist dabei eine geringere Entkohlung auf. Bei diesem Versuch betrug die Argonspülrate 12 l/h. Die beiden nachstehenden Abbildungen zeigen nun, wie sich eine Veränderung der Spülrate auf die Oberflächenentkohlung der Probe auswirkt.



Abbildung 68: Probe nach KSP bei 1310°C und einer Spülrate von 12 l/h (Pechgebunden) [71]



Abbildung 69: Probe nach KSP bei 1310°C und einer Spülrate von 80 l/h (Pechgebunden) [71]

Durch die Erhöhung der Spülrate von 12 l/h auf 80 l/h konnte der Gewichtsverlust um 1 % verringert werden. Die maximale Horizontalkraft und die Kerbzugfestigkeit waren in beiden Fällen aber auf einem gleichen Niveau. Grund hierfür ist, dass die Ligamentfläche in beiden Fällen nur eine sehr geringe Oxidationstiefe aufweist.

3.9 Auswertung mittels Inversenverfahren

Um weitere Parameter wie die Zugfestigkeit f_t und die komplette spezifische Bruchenergie G_f mit und ohne Kriechanteil zu erhalten, wurde eine inverse Berechnungsmethode mit einem zweidimensionalen Finite-Elemente-Modell angewendet [70]. Dafür wurde das kommerzielle Softwarepaket ABAQUS [72] herangezogen. Hierfür wurde das Mode I Bruchverhalten mit einem exponentiellen Entfestigungsverhalten (strain-softening) in der Ligamentfläche simuliert (Glg. 24) [72].

$$\sigma = f_t \left\{ 1 - \left(\frac{1 - e^{-\varphi \frac{x}{x_{ult}}}}{1 - e^{-\varphi}} \right) \right\} \quad (24)$$

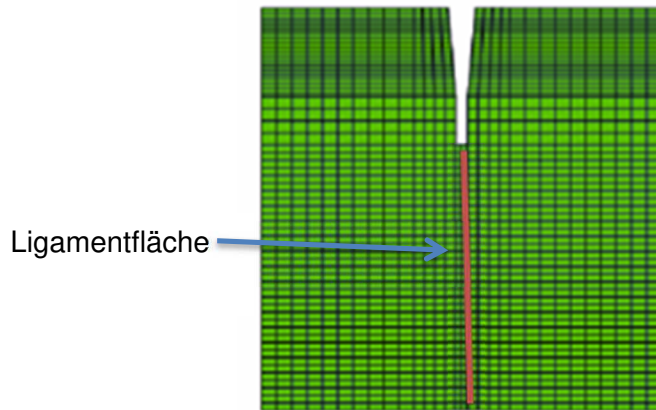


Abbildung 70: FE-Modell: Geometrie und Maschengröße

In Gleichung 31 beschreibt f_t die Zugfestigkeit des Baustoffs, der Parameter x_{ult} ist die maximale Rissöffnung, bei der noch Last übertragen wird, und φ ist ein dimensionsloser Parameter, der zur Einstellung des exponentiellen Entfestigungsverhaltens dient [73]. Der Rissfortschritt wurde mit dimensionslosen kohäsiven Elementen simuliert [73]. Durch einen adaptiven nicht-linearen Algorithmus der kleinsten Fehlerquadrate werden die Bruchparameter invers berechnet, indem die Last-Verschiebungskurven von Finite-Elemente-Simulationen an jene der Laborkeilspalttests angepasst werden. Der Minimierungsvorgang wird automatisch beendet, wenn ein Minimum an Residuen erreicht ist. Dies ist der Fall, wenn das relative Residuum kleiner als 10^{-6} ist.

Die folgenden Abbildungen 71-73 zeigen die Last-Verschiebung Kurven und das ermittelte Entfestigungsverhalten für Experimente von 1100 ° C bis 1470 ° C. Die grünen Kurven in den linken Diagrammen (a) sind die gemessenen aus den Keilspalttests. Die blauen Kurven (a) sind durch Finite-Elemente-Simulationen simuliert. Die roten Kurven in den Diagrammen zeigen die Ergebnisse unter Berücksichtigung des Kriechverhaltens und werden im folgenden Kapitel erläutert. Die rechten Abbildungen (b) zeigen das Entfestigungsverhalten, das durch inverse Auswertung aus den Parametern f_t , x_{ult} und φ bestimmt wurde.

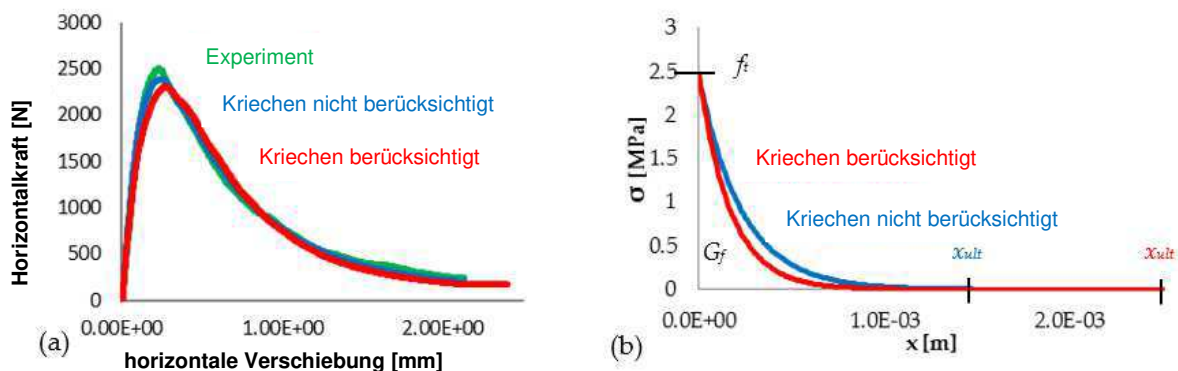


Abbildung 71: Last-Verschiebungsdiagramm (a) und Dehnungserweichungsverhalten (b) bei 1470°C (kunststahrgelbunden).

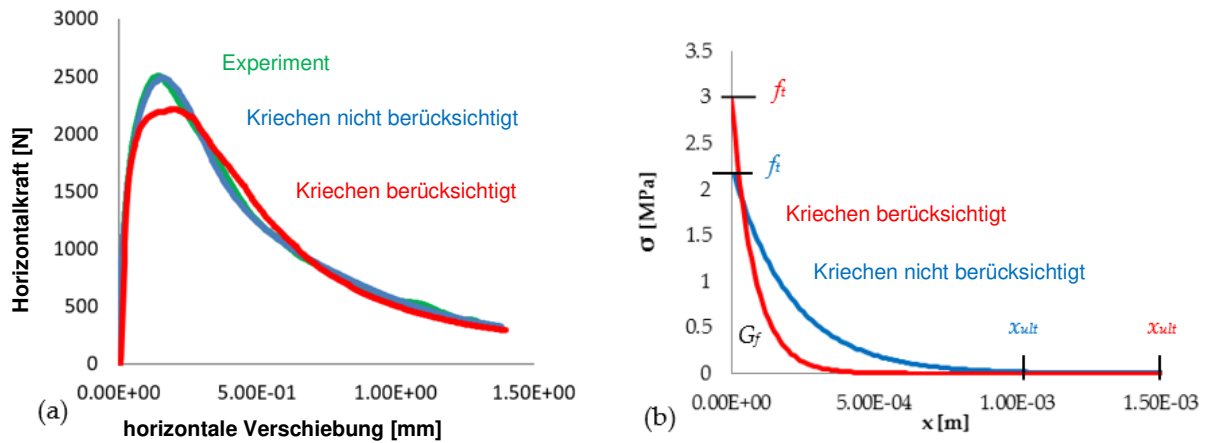


Abbildung 72: Last-Verschiebungsdiagramm (a) und Dehnungserweichungsverhalten (b) bei 1370°C(kunststahrgelbunden).

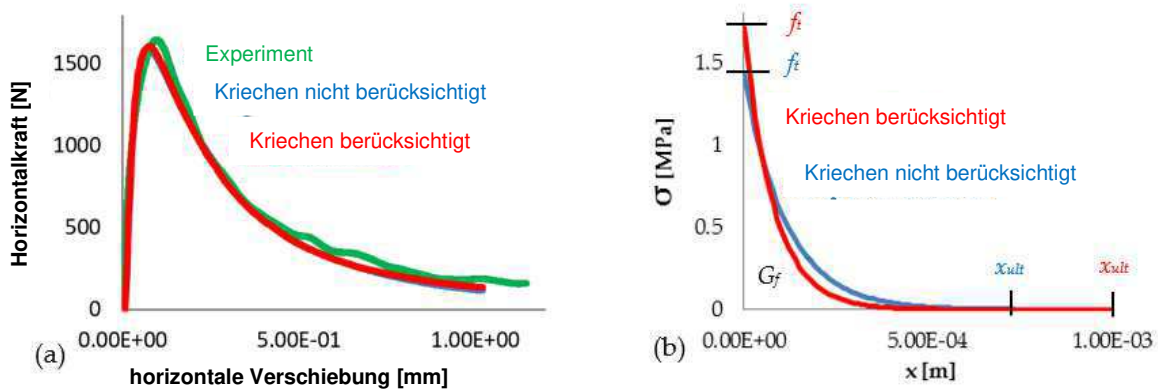


Abbildung 73: Last-Verschiebungsdiagramm (a) und Dehnungserweichungsverhalten (b) bei 1100°C(kunststahrgelbunden).

Die simulierten Kurven (a) zeigen nur eine geringe Abweichung von den getesteten. x_{ult} zeigt eine Zunahme bei Berücksichtigung des Kriechens. Die nachstehende Tabelle 19 zeigt die ausgewerteten Parameter ohne Berücksichtigung des Kriechens.

Table 19: Bruchmechanische Parameter bei unterschiedlichen Temperaturen mittels ABAQUS-Simulationen

| Parameter | 1470 °C | 1370 °C | 1100 °C |
|--|---------|---------|---------|
| Spezifische Bruchenergie G_f [N/m] | 563 | 453 | 162 |
| Spezifische Bruchenergie G_f' [N/m] | 513 | 362 | 125 |
| G_f'/G_f | 0.91 | 0.80 | 0.77 |
| Zugfestigkeit f_t [N/mm ²] | 2.40 | 2.26 | 1.42 |
| σ_{NT}/f_t | 1.83 | 1.77 | 2.2 |
| G_f / f_t [mm] | 0.2137 | 0.2004 | 0.1140 |
| l_{ch} | 2.8834 | 2.2971 | 1.7916 |

Mit zunehmender Temperatur steigt die spezifische Bruchenergie G_f an. Die Zugfestigkeit folgt dem gleichen Trend. Bei 1470°C und 1370°C sind die maximalen Horizontalkräfte ähnlich,

aber die spezifische Bruchenergie ist bei 1370°C aufgrund der geringeren horizontalen Verschiebung geringer.

Zusätzlich wurde das Verhältnis zwischen σ_{NT} und f_t berechnet. Der Unterschied zwischen σ_{NT} und f_t ist erwartungsgemäß. Gründe hierfür sind einerseits die Wirkung der Kerbe und andererseits die Abhängigkeit von der Sprödigkeitszahl. Neben G_f/σ_{NT} ist das Verhältnis zwischen der realen spezifischen Bruchenergie G_f und der Zugfestigkeit f_t ein Indikator für die Sprödigkeit. Dieses Verhältnis nimmt mit abnehmender Temperatur ab. Die charakteristische Länge l_{ch} sinkt mit Abnahme der Temperatur was zu einer Erhöhung der Sprödigkeit führt.

3.9.1 Inverse Auswertung mit der Berücksichtigung des Kriechens

In den folgenden Ergebnissen wurde das Zugkriechverhalten in den Simulationen für die inverse Auswertung berücksichtigt. Es ist zu erwarten, dass das Kriechen das Betriebsverhalten und darüber hinaus die Ergebnisse des Hochtemperatur-Keilspalttests an feuerfesten Baustoffen beeinflusst. Ziel dieser Simulationen ist es, die spezifische Bruchenergie zu berechnen, die ausschließlich auf die Mode I Rissbildung zurückzuführen ist. Der Beitrag des Kriechens hängt von der Belastungsrate ab. Die Norton-Bailey-Kriechgleichung wurde hier angewendet (Gleichung 17).

Die erhaltenen Parameter dieser Gleichung wurden in die Simulation des Keilspalttests implementiert und das Kriechverhalten im gesamten Probenvolumen berücksichtigt. Die Diagramme (Abbildungen 71–73) in Abschnitt 3.9 zeigen die Ergebnisse. Die linken Diagramme (a) zeigen die experimentelle Kurve und die Anpassungen sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung des Kriechens bei den unterschiedlichen Temperaturen. Das in den Abbildungen 71–73 b) rechts dargestellte Entfestigungsverhalten zeigt die im Vergleich zu den Simulationen ohne Kriechen eine verringerte spezifische Bruchenergie G_f und eine höhere Festigkeit.

Die nachstehende Tabelle 20 zeigt nun die Parameter mit Berücksichtigung des Kriechens. G_f zeigt eine Zunahme der spezifischen Bruchenergie mit zunehmender Temperatur. Das Verhältnis zwischen der spezifischen Bruchenergie und der Zugfestigkeit zeigt in beiden Fällen (mit und ohne Berücksichtigung des Kriechens) einen Anstieg mit zunehmender Temperatur. Der Unterschied zwischen G_f unter Berücksichtigung des Kriechens und G_f ohne Berücksichtigung des Kriechens ΔG_f , zeigt ein Maximum bei einer Temperatur von 1370 °C. Bei der charakteristischen Länge wurde hier die spezifische Bruchenergie mit der Berücksichtigung des Kriechens und die Zugfestigkeit f_t verwendet. Die Auswertung zeigt, dass das Minimum der charakteristischen Länge nun bei 1370°C liegt (Tabelle 20).

Tabelle 20: Bruchmechanische Parameter bei unterschiedlichen Temperaturen mit Berücksichtigung des Kriechens (kunstharzgebunden)

| Parameter | 1470 °C | 1370 °C | 1100 °C |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Spezifische Bruchenergie G_{f_i} mit Kriechen [N/m] | 417 | 238 | 137 |
| ΔG_f [N/m] | 146 (26%) | 215 (47%) | 25 (15%) |
| Spezifische Bruchenergie G_f [N/m] | 513 | 362 | 125 |
| G_f / G_{f_i} mit Kriechen | 1.23 | 1.52 | 0.91 |
| Zugfestigkeit f_t mit Kriechen [N/mm ²] | 2.47 | 2.99 | 1.71 |
| G_f / f_t mit Kriechen [mm] | 0.1688 | 0.0795 | 0.0801 |
| l_{ch} mit Berücksichtigung des Kriechens | 2.0163 | 0.6895 | 1.0448 |

4 Interpretation der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Zur Durchführung von Druckkriechversuchen bei hohen Temperaturen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen wurde eine Prüfeinrichtung konstruiert, um reduzierende Bedingungen im Bereich der Probe herzustellen. Die dafür nötige sauerstoffarme Atmosphäre konnte mithilfe von Kohlegrieß sichergestellt werden. Die Oxidation des Kohlenstoffs in der Probe konnte damit bei Temperaturen bis 1500°C weitgehend verhindert werden. Als Probenmaterial diente ein kunstharzgebundener und ein pechgebundener MgO-C Baustoff jeweils mit 10% Restkohlenstoff nach reduzierender Verkokung und ansonsten identer chemischer Zusammensetzung. Beide Baustoffe wurden von der Firma RHI Magnesita zur Verfügung gestellt. Der Unterschied liegt daher nur in der Art der Bindung. Bei Prüftemperaturen zwischen 1270°C und 1500°C lagen die aufgebrachten Prüfspannungen zwischen 5 MPa und 11 MPa. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit steigender Temperatur das temperaturabhängige Kriechen beim pechgebundenen Baustoff stärker zunimmt als bei kunstharzgebundenem Baustoff. Es zeigt sich, dass bei Einsatzbedingungen in einer Stahlpfanne der pechgebundene Baustoff eine höhere Fähigkeit besitzt, Spannungen durch Kriechen abzubauen, dafür sind die Festigkeiten dieses Baustoffes geringer. Ein höheres Relaxieren ist nicht unbedingt ein Vorteil: Es kann auch zu Verkürzung von Steinmaßen – etwa an der Feuerseite – unter Druckspannungen führen, und bei nachfolgenden Zugspannungen, die in Folge der Durchwärmung auftreten, diese erhöhen. Die Auswertung hat ergeben, dass der pechgebundene Baustoff über alle Temperaturbereiche höhere Gewichtsverluste aufweist. Bei hohen Prüftemperaturen trägt auch die MgO-C Reaktion dazu bei. Auch noch vorhandene flüchtige Bestandteile vom Binder, welche bei hohen Temperaturen freigesetzt werden, können eine Masseabnahme bewirken. Hierbei könnte eine thermische Vorbehandlung bei höheren Temperaturen und eine längere Haltezeit positive Auswirkungen zeigen. Die Norton-Bailey-Kriechparameter konnten für beide Baustoffe mittels Inversen-Verfahren ermittelt werden. Für das erste Kriechstadium des Druckversuchs konnte über den gesamten Temperaturbereich für den Spannungsexponenten n und den Dehnungsexponenten a jeweils ein Wert identifiziert werden, es zeigt sich also keine Temperaturabhängigkeit. Für eine Auswertung der kompletten Kriechkurve einschließlich der zweiten und dritten Kriechstufe ist eine weitere Verbesserung des Oxidationsschutzes erforderlich. Dieser Langzeitoxidationsschutz könnte mithilfe einer zusätzlichen Inertgas-Spülung erreicht werden oder es müssten größere Koksdepots vorhanden sein.

Untersuchungen zur Anisotropie des Kriechverhaltens in pechgebundenen Steinen, wurden mit derselben Prüfeinrichtung durchgeführt. Hierfür wurden jeweils 10 Proben, gebohrt in Pressrichtung und 90° zur Pressrichtung, getestet. Bei der statistischen Auswertung stellte sich heraus, dass keine signifikante Anisotropie beobachtet werden konnte. Die Streuung der Kriechkurven bei gleichen Prüfbedingungen ist höher als eine mögliche Anisotropie beim Kriechen. Die Streuung der Kriechkurven bei gleichen Prüfbedingungen lassen sich teilweise durch die Inhomogenität aufgrund des Herstellungsprozesses der MgO-C Baustoffe erklären. Äquivalent zu den Druckkriechversuchen wurde auch für das Zugkriechen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen ein Versuchsaufbau erstellt. Die Oxidation des Kohlenstoffs konnte durch die Einbettung in Koksgrus weitgehend verhindert werden. Die Prüftemperaturen lagen zwischen 1130°C und 1520°C, die aufgebrachten Lasten zwischen 1 MPa und 1.8 MPa. Die Ergebnisse der Zugkriechuntersuchungen zeigten, dass die maximale Kriechdehnung am Ende des ersten Kriechstadiums beim pechgebundenen Baustoff in Übereinstimmung mit den

Ergebnissen des Druckkriechens höher war als beim Kunstharzgebundenen. Bei der Auswertung der Norton-Bailey-Kriechparameter stellte sich heraus, dass ein temperaturunabhängiger Parametersatz für a und n über die getesteten Temperaturbereiche keine zufriedenstellenden Ergebnisse zuließ. Dies ist ein Hinweis dafür, dass es in Abhängigkeit der Temperatur zu einem Wechsel des Kriechmechanismus oder von diesen überlagernden Gefügeveränderungen kommt.

Aufgrund des Einklebens der Proben in die Adapter war eine Wägung nach den Experimenten nicht möglich. Die Proben wurden nach den Hochtemperaturversuchen gebrochen und visuell auf Oxidation untersucht. Bei den beiden Baustoffen konnte kein Unterschied bei der Entkohlungstiefe festgestellt werden. Eine minimale Oxidation des Kohlenstoffs war oberflächlich im Bereich der Extensometer zu erkennen. Somit konnte sichergestellt werden, dass auch dieser Versuchsaufbau für Zugkriechuntersuchungen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen für das erste Kriechstadium anwendbar ist. Auch hier ist für eine Auswertung der kompletten Kriechkurve einschließlich der zweiten und dritten Kriechstufe eine weitere Verbesserung des Oxidationsschutzes erforderlich. Dieser Langzeitoxidationsschutz könnte mithilfe einer zusätzlichen Inertgas-Spülung erreicht werden.

Zur Durchführung von Keilspalttests bei hohen Temperaturen an kohlenstoffhaltigen feuerfesten Baustoffen wurde eine Universalprüfmaschine mit einem optimierten Ofen und einem Laser-Speckle-Extensometer ausgestattet. Dieses Extensometer ermöglicht es, die Verschiebungsmessung berührungslos bis ca. 1500°C durchzuführen. Um nicht oxidierende Bedingungen zu schaffen wurde die Ofenkammer mit einer Argon-Spülung ausgestattet; dadurch konnte die Oxidation der Proben weitgehend verhindert werden und die Versuche an kunstharz- und pechgebundenen Baustoffen waren erfolgreich möglich. Die Prüftemperaturen lagen zwischen 1100°C und 1500°C. Der Gewichtsverlust betrug beim kunstharzgebundenen Baustoff unter 1%. Beim pechgebundenen Baustoff lag er zwischen 1.2% und 3.3%. Die Verschiebungsmessung mittels Laser-Speckle-Extensometer erreicht eine Auflösung unter 1 µm und arbeitet stabil über den gesamten Temperaturbereich. Bei der Auswertung der Ergebnisse zeigte sich, dass die maximale Horizontalkraft, die spezifische Bruchenergie und die Kerbzugfestigkeit beim kunstharzgebundenen Baustoff signifikant höher als beim pechgebundenen sind. Dieses Verhalten zeigt sich für alle getesteten Temperaturen. Die charakteristische Länge steigt bei beiden Materialien mit steigender Temperatur und ist bei pechgebundenem Material höher als bei kunstharzgebundenem Material.

Zusätzlich wurden am kunstharzgebundenen Material weitere Parameter ermittelt. Auf Basis der aus Laborversuchen gewonnenen Daten konnten die Bruchparameter f_t , G_f , l_{ch} und x_{ult} , mittels Inversenverfahren durch FE-Simulationen bestimmt werden. Die Zugfestigkeit f_t und x_{ult} zeigen eine Abnahme mit sinkender Temperatur ohne Berücksichtigung des Kriechens. Das Verhältnis von G_f' zu G_f steigt mit zunehmender Temperatur und beträgt zwischen 0.77 und 0.91 im getesteten Temperaturbereich. Auch das Verhältnis zwischen G_f und f_t steigt mit zunehmender Temperatur. Die charakteristische Länge steigt auch hier mit steigender Temperatur.

Mit den aus den Kriechversuchen erhaltenen Norton-Bailey-Kriechparameter konnten nun die spezifische Bruchenergie und die Zugfestigkeit mittels Inversenverfahren ermittelt werden, welche rein auf das Mode-I Versagen zurückzuführen sind. Die Zugfestigkeit mit der Berücksichtigung des Kriechens war tendenziell höher als ohne. Der Einfluss des Kriechens auf die spezifische Bruchenergie zeigte bei 1370°C ein Maximum von 47%. Bei 1100°C betrug der Einfluss rund 15% und bei 1470°C 26%. Das Verhältnis zwischen G_f' zu G_f mit der Berücksichtigung des Kriechens betrug zwischen 0.91 und 1.52, wobei auch hier das Maximum bei

1370°C lag. Bei der Auswertung der charakteristischen Länge stellte sich heraus, dass bei 1470°C das Maximum auftrat und bei 1370°C das Minimum.

Die Auswertung der E-Module bei unterschiedlich langen Haltezeiten hat gezeigt, dass der E-Modul im ersten Temperaturzyklus bei längerer Haltezeit im Hochtemperaturbereich noch weiter ansteigt. Dies gilt im zweiten Zyklus nur bei einer Haltetemperatur von 1500°C. Bei 1300°C wurde ein weiterer Anstieg nicht festgestellt. Die Gründe für diesen Anstieg wurden hier nicht geklärt. Eventuell tragen Sintervorgänge unter Beteiligung der Graphitasche bei. Die Auswertungen der E-Modul bei Raumtemperatur vor und nach einem Hochtemperaturzyklus zeigen, dass dieser nach dem Hochtemperaturzyklus signifikant geringer ist als vor dem Hochtemperaturzyklus. Die Abnahme des E-Moduls liegt zwischen 65 % und 93 %. Die E-Module bei Raumtemperatur nach dem ersten und nach dem zweiten Zyklus sind auf gleichem Niveau. Diese Experimente zeigten, dass sich kohlenstoffhaltige feuerfeste Baustoffe + Temperaturbereich über 1000°C ohne mechanische Beanspruchung trotz inerte Bedingungen irreversibel verändern. Es wird vermutet, dass die unterschiedliche thermische Dehnung zwischen Magnesiakörnern und graphithaltiger Matrix dafür verantwortlich ist. Dafür spricht auch, dass mikroskopische Anschliffuntersuchungen von Proben nach reduzierender thermischer Behandlung Hohlraumhöfe um das Korn zeigen.

Literatur

- [1] Tschegg E., Linsbauer, H.: Prüfeinrichtung zur Ermittlung von bruchmechanischen Kennwerten sowie hierfür geeignete Prüfkörper. Patentschrift AT 390 328 B (1990)
- [2] Schacht C.A.: Refractories Handbook. Testing of Refractory Materials, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (2004)
- [3] Riedel R., Chen I.-W.: Ceramics science and technology. Volume 2: Properties., Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2010)
- [4] Feuerfestbau: Stoffe - Konstruktion - Ausführung. 2. Auflage, Deutsche Gesellschaft Feuerfest- und Schornsteinbau, Vulkan-Verlag Classen (1994)
- [5] Telle R.: Keramik 7, vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin (2007)
- [6] Routschka G.: Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe. 3. Auflage, Vulkanverlag Essen (2001)
- [7] Singh J. P., Banerjee S.: Microstructure and properties of refractories, Trans Tech Publ. (1993)
- [8] Rand B., Ahmed A. S., Ramos, V. P. S.: The Role of Carbon in Refractories, Tehran International Conference on Refractories, 4-6 May (2004)
- [9] Aneziris C., Hubalkova J., Barabas R.: Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO₂- and Al-additions, Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, no. 1, pp. 73-78 (2007)
- [10] Schulle W., Ulbricht J.: Influence of different carbonaceous binders on the properties of refractories, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 31, no. 5, pp. 419-425 (1992)
- [11] Buchebner G., Samm V., Rotsch J.: "Latest developments in Magnesia-Carbon Bricks, RHI Bulletin, no. 1, pp. 23-28 (2011)
- [12] Buchebner G., Sampayo L., Samm V.: Neuentwicklung kohlenstoffgebundener Magnesiakohlenstoffsteine unter dem Aspekt der verbesserten Umweltverträglichkeit, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, vol. 149, no. 9, pp. 317-321 (2004)
- [13] Rocha, V. G., Menéndez, R., Santamaría, R., Blanco, C., Granda, M.: Oxidation behaviour of magnesia-carbon materials prepared with petroleum pitch as binder. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88, pp. 207-212 (2010)
- [14] Faghihi-Sani M.-A., Yamaguchi A.: Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks, Ceramics International, vol. 28, no. 8, pp. 835-839 (2002)

- [15] Gokce, A. S., Gurcan, C., Ozgen, S., Aydin, S.: The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia–carbon refractory bricks. *Ceramics International*, vol. 34, pp. 323–330 (2008)
- [16] Sadrnezhaad, S. K., Nemati, Z. A., Mahshid, S., Hosseini, S., Hashemi, B.: Effect of Al-Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO-C Refractory. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 509–515 (2007)
- [17] Zhang, S., Marriott, N. J., Lee, W. E.: Thermochemistry and microstructure of MgO-C refractories containing various antioxidants. *Journal of the European Ceramic Society* vol. 21, pp. 1037–1047 (2001)
- [18] Atzenhofer C., Harmuth H.: Phase formation in MgO-C refractories with different antioxidants. *Journal of the European Ceramic Society* 41, pp. 7330–7338 (2021)
- [19] Sadrnezhaad, S. K., Bagheri, N., Mahshid, S.: Effect of Si antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory. *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, vol. 24, pp. 357–366 (2011)
- [20] Frohnberg U., Schwickert K.: Nachhaltigkeit im Feuerfestmanagement – Feuerfestprodukte als Teil des industriellen Wertekreislaufs. *Feuerfestsymposium DKG, Firmenpräsentation Steuler* (2018)
- [21] Lutz, A.P., Leite, F.C., Brito, M.A.M., Pandofeli, V.C.: Slag conditioning effects on MgO-C refractory corrosion performance. *Ceramics International*, vol. 39, pp. 7507-7515 (2013)
- [22] Horn & Co. Group: Feuerfestausbruch einer Stahlpfanne. *Firmenpräsentation* (2018)
- [23] Roebben G., Bollen B., Brebels A., Van Humbeek J., Van Biest O.: Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli and internal friction at room and high temperature. *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, pp. 4511–4515 (1997)
- [24] IMCE, Impuls excitation technique documentation, available online: <https://www.imce.eu/theory>
- [25] Terwilliger G.R., Radford KC. High temperature deformation of ceramics: I, Background. *J Am Ceram Soc.*, vol. 53(2), pp. 172–173 (1974)
- [26] Abe F.: *Creep-Resistant Steels*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, pp. 3-14 (2008)
- [27] Penny R.K., Marriott D.L.: *Design for creep*. Chapman & Hall, London (1995)
- [28] Boyle J.T., Spence J.: *Stress analysis for creep*. Camelot Press, pp. 13–20, London (1983)
- [29] Kennedy A.J.: *Processes of Creep and Fatigue in Metals*. Oliver & Boyd, London, (1962)

- [30] Dorn J.E.: Some fundamental experiments on high temperature creep. *J. Mech. Phys. Solids*, pp.3 (1965)
- [31] Norton F.H.: *The creep of steel at high temperatures*. McGraw-Hill, London (1929)
- [32] Bailey R.W.: The utilization of creep test data in engineering design. *Proc. I. Mech. E.*, pp. 131–149 (1935)
- [33] Andrade E.N. da C.: The viscous flow in metals and allied phenomena, *Proc. R. Soc.*, pp. 84 (1910)
- [34] Graham A. and Walles K.F.A.: Relations between long and short time properties of a commercial alloy. *J. Iron Steel Inst.*, pp. 179 (1955)
- [35] Garofalo F.: *Fundamentals of creep and creep rupture in metals*. MacMillan, New York, (1965)
- [36] Arrhenius S.A.: Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Z. Phys. Chem.*, 4, pp. 226–248 (1889)
- [37] Arrhenius S.A.: Über die Dissociationswaerme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. *Z. Phys. Chem.* 4, pp. 96–116 (1889)
- [38] Laidler K. J.: *Chemical Kinetics*, Third Edition, Harper & Row, pp. 42 (1987)
- [39] Shibli I.A, Holdsworth S.R., and Merckling G.: Creep and Fracture in High Temperature Components – Design and Life assessment issues. *Proceedings ECCC creep conference*, London (2005)
- [40] Altenbach H. and Naumenko K.: *Modeling of Creep for Structural Analysis*. Foundations of engineering mechanics, Springer Berlin Heidelberg, pp. 128–138 (2007)
- [41] Betten J.: *Creep mechanics*. Springer, Berlin Heidelberg (2003)
- [42] Reveron H., Zaafrani O. and Fantozzi G.: Microstructure development, hardness, toughness and creep behaviour of pressureless sintered alumina/SiC micro-nanocomposites obtained by slip-casting. *J. Eu. Cer. Soc.*, vol. 30, pp. 1351–1357 (2010)
- [43] Ivankovic H., Tkalcec E., Rein R. and Schmidt H.: Microstructure and high temperature 4-point bending creep of sol-gel derived mullite ceramics. *J. Eu. Cer. Soc.*, vol. 26, pp. 1637–1646 (2005)
- [44] Calderón-Morenoa J.M., de Arellano-López A.R., Domínguez-Rodríguez A. and Routbortb J.L.: Microstructure and creep properties of alumina/zirconia ceramics. *J. Eu. Ceram. Soc.*, vol. 15, pp. 983–988 (1995)
- [45] EN 993-9, *Methods of test for dense shaped refractory products*. Determination of creep in compression (1973)

- [46] ASTM C832-00, Standard test method of measuring thermal expansion and creep of refractories under load, ASTM International, West Conshohocken (2015)
- [47] Jin S., Harmuth H. and Gruber D.: Compressive creep testing of refractories at elevated loads-device, material law and evaluation techniques. *J. Eur. Ceram. Soc.* vol. 34(15), pp. 4037–4042 (2014)
- [48] Matsumura I., Hayashi Y., Hiyama Y. and Ijiri A.: Refractoriness under load and hot creep measurements. *Taikabutsu Overseas*, vol. 2(2), pp. 36–42 (1990)
- [49] Chien Y., Lee T., Pan H., Ko Y.: Effect of Cr₂O₃ on creep resistance of high alumina bauxite refractories. *Ceram. Bull.*, vol. 63(7), pp. 915–8 (1984)
- [50] Dixon-Stubbs P.J. and Wilshire B.: High temperature creep behaviour of a fired magnesia refractory. *Trans. J. British Ceram. Soc.* vol. 80, pp. 180–185 (1981)
- [51] Mong L.E.: Elastic behaviour and creep of refractory bricks under tensile and compressive loads. *J. Research NBS.* vol. 38, pp. 229–240 (1947)
- [52] Andreev K., Zingrebe E., Heijboer W.M., Ham P.J.N. v.d., Everstein S.J.: Compressive behaviour of ACS torpedo bricks. In *Proceedings of UNITECR 2009*.
- [53] Krause R.F.: Compressive strength and creep behaviour of a magnesium chromite refractory. *Ceram. Eng. and Sci. Proceedings*, pp. 220–228 (1986)
- [54] Kandil F.A. and Dyson B.F.: Tensile creep of ceramics: the development of a testing facility. *Int. J. High Tech. Ceram.* vol. 4, pp. 243–262 (1988)
- [55] Bisson G. and Regent O.: High temperature tensile testing apparatus for industrial ceramics characterization. *Key Engineering Materials*, vol. 132-136, pp. 667–669 (1997)
- [56] Rendtel A. and Hübner H.: Precise tensile creep measurement with refractory ceramics. *Cfi/Ber. DKG.* vol. 78(8): pp. E45–E47 (2001)
- [57] Sidi Mammam A., Gruber D., Harmuth H., Jin S.: Tensile creep measurement of ordinary ceramic refractories at service related loads including setup, creep law, testing and evaluation procedures, *Ceramic International*, vol. 42 (6) pp. 6791-6799 (2016)
- [58] Tschegg E. K.: New equipments for fracture tests on concrete. *Materialprüfung*, vol. 33, pp. 338–342 (1991)
- [59] Tschegg E.K., Fendt K.T., Manhart Ch., Harmuth H.: Uniaxial and biaxial fracture behaviour of refractory materials. *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 76 (14), pp. 2249-2259 (2009)
- [60] Brochen, E.; Dannert, C.: Thermo-mechanical characterisation of magnesia-carbon refractories by means of wedge splitting test under controlled atmosphere at high-temperature. In *Proceedings of 13th Biennial Worldwide Congress UNITECR 2013*, Victoria, BC.

- [61] Harmuth H., Rieder K., Kroat, M., Tschegg E.: Investigation of the nonlinear fracture behaviour of ordinary ceramic refractory materials. *Materials Science and Engineering*, vol. 214, pp. 53–61 (1996)
- [62] Stückelschweiger M., Gruber, D., Jin, S., Harmuth, H.: Wedge-Splitting Test on Carbon-Containing Refractories at High Temperatures. *Applied Sciences*, vol. 9, pp. 3249 (2019)
- [63] Jin S., Gruber D., Harmuth H.: Determination of Young's modulus, fracture energy and tensile strength of refractories by inverse estimation of a wedge splitting procedure. *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 116, pp. 228–236 (2014)
- [64] Hasselman D. P. H.: Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack-Propagation in Brittle Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, pp.600–604 (1969)
- [65] RHI-Magnesita, Produktdatenblatt Syncarbon RF3T10 (2015)
- [66] RHI-Magnesita, Produktdatenblatt Syncarbon CF3T10 (2016)
- [67] Zwick/Roell: Bedienungsanleitung bruchmechanische Hochtemperaturprüfanlage (BHP), Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde (2017)
- [68] Dupont N.: Quantification of Young's modulus changes during dwell time at maximum temperature for a magnesia carbon refractory, Project study in the fields of building materials and ceramics at the Chair of Ceramics, Montanuniversität Leoben (2019)
- [69] Bauer T.: Untersuchung des Druckkriechverhaltens eines pechgebundenen MgO-C Feuerfeststeins und Ermittlung der Norton-Bailey-Kriechparameter, Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, Montanuniversität Leoben (2018)
- [70] Eliazord N.: Compressive creep behavior of MgO-C refractories, Project study in the fields of building materials and ceramics at the Chair of Ceramics, Montanuniversität Leoben (2016)
- [71] Bauer T.: Mechanische Charakterisierung eines kohlenstoffgebundenen feuerfesten MgO-C Werkstoffes im Hochtemperaturbereich, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde, Montanuniversität Leoben (2020)
- [72] Abaqus 6.13 Documentation. Available online: <http://dsk.ippt.pan.pl/docs/abaqus/v6.13/index.html>
- [73] Auer T., Harmuth H.: Numerical simulation of a fracture test for brittle disordered materials. *Proceedings of the 16th European Conf. of fract.* (2006)