

# Hochtemperaturprüfung von Feuerfestwerkstoffen mit neuartigen Thermo-optischen Messverfahren

Friedrich Raether<sup>1</sup>, Holger Friedrich<sup>1</sup>, Jens Baber<sup>1</sup>

**Kurzfassung:** Das Design von Thermoprozessen basiert auf einem sorgfältigen Management der Wärmeübertragung. Eine notwendige Voraussetzung für dieses Wärmemanagement ist die genaue Kenntnis der thermischen Materialeigenschaften aller beteiligten Materialien. Verbesserungsbedarf besteht vor allem bei hohen Temperaturen, wo Messgrößen wie Wärmeleitfähigkeit, Thermoschockbeständigkeit oder spezifische Wärme schwierig zu erfassen sind. Am Fraunhofer-Zentrum HTL werden spezielle thermo-optische Messgeräte entwickelt, um diese Daten zur Verfügung zu stellen. Einige neuartige Methoden werden in dem Beitrag vorgestellt.

**Abstract:** The design of thermal processes is based on careful management of heat transfer. A necessary requirement for this heat management is the exact knowledge of the thermal material properties of all materials involved. There is a particular need for improvement at high temperatures, where parameters such as thermal conductivity, thermal shock resistance or specific heat are difficult to measure. At the Fraunhofer-Center for High Temperature Materials HTL, special thermo-optical measuring instruments are being developed to provide this data. Some novel methods are presented in the following article.

**Stichworte:** Hochtemperaturprüfung, Thermo-optische Messverfahren, Hochtemperaturmesssysteme

## 1. Einführung

Industrielle Wärmeprozesse benötigen zwei Drittel der Energie im verarbeitenden Gewerbe (ca. 20 % der gesamten Endenergie in Deutschland). Knapp 90 % der für die Wärmeprozesse eingesetzten Energie wird durch Verbrennung fossiler Energieträger erzeugt, der Rest im Wesentlichen über Elektrowärme. Noch höher fallen die CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Energiewirtschaft aus. Die Ziele der Bundesregierung sehen eine Absenkung der Emissionen um 50 % in der Energiewirtschaft und um 40 % im verarbeitenden Gewerbe bis zum Jahr 2030 im Vergleich zum Stand von 2014 vor [1].

In Zukunft wird der Anteil der Elektrowärme gegenüber den fossilen Brennstoffen ansteigen und der Gesamtenergieverbrauch deutlich abgesenkt werden müssen, um die Emissionsziele zu erfüllen. Außerdem müssen künftige Thermoprozesse flexibel auf ein volatileres Energieangebot aus

regenerativen Energien reagieren können. Am wichtigsten ist jedoch eine drastische Verbesserung der Energieeffizienz von Thermoprozessen. Feuerfestwerkstoffe spielen dafür eine entscheidende Rolle. Als Wärmeisolation verhindern sie unerwünschte Verluste von Prozesswärme, und als Formgebungs- bzw. Brennhilfsmittel dienen sie zur Abtrennung und Halterung des Erwärmungsguts. Als Ofenauskleidung benötigen Feuerfestwerkstoffe insbesondere eine niedrige Wärmeleitfähigkeit; aber auch eine gute Dimensionsstabilität ist wichtig, um die Ausbildung von Wärmelecks im Langzeiteinsatz zu vermeiden. Bei Formgebungs- und Brennhilfsmitteln sind in erster Linie eine niedrige Wärmekapazität und ein niedriges Gewicht erforderlich, weil deren zyklische Erwärmung jedes Mal zusätzliche Energie kostet. Darüber hinaus benötigen Feuerfestwerkstoffe häufig eine hohe Thermoschockbeständigkeit, Korrosionsbestän-

digkeit und Kriechfestigkeit. Diese Eigenschaften erhöhen die Lebensdauer von Feuerfestprodukten. Sie tragen damit entscheidend zum CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der Feuerfestwerkstoffe bei.

## 2. Anforderungen an Hochtemperaturmesssysteme

Die Entwicklung neuer energieeffizienterer Wärmeprozesse erfordert nicht nur Feuerfestwerkstoffe mit verbesserten Eigenschaften. Für die Auslegung der entsprechenden Thermoprozessanlagen ist auch eine genaue Kenntnis der Einzeleigenschaften der verwendeten Feuerfestmaterialien erforderlich. Diese Auslegung beruht zunehmend auf Computersimulationen - z.B. mit Finite-Elementen (FE)-, Finite-Volumen (FV)- oder Strömungssimulationen (CFD)-Verfahren. Die Computersimulationen benötigen exakte Eingangsgrößen für die Materialei-

## Autor



FRIEDRICH RAETHER  
(friedrich.raether@isc.fraunhofer.de), der korrespondierende Autor, ist Leiter des Fraunhofer-Zentrums für Hochtemperatur-Leichtbau HTL in Bayreuth.

Zudem ist er stellvertretender Leiter des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung ISC in Würzburg. Herr Raether hat an der Georg-August-Universität Göttingen im Fachbereich Physik promoviert und sich an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg im Fachbereich Werkstoffwissenschaft habilitiert.

enschaften der Feuerfestwerkstoffe. Viele Hochtemperatüreigenschaften von Feuerfestwerkstoffen können bisher nicht ausreichend genau gemessen werden. Herkömmliche Methoden zur thermischen Analyse besitzen meistens ein kleines Messvolumen [3]. Feuerfestwerkstoffe sind jedoch sehr heterogen aufgebaut (Bild 1), was große Messvolumina im Bereich von einigen  $10 \text{ cm}^3$  erfordert, um hinreichend repräsentative Messergebnisse zu erhalten. Deshalb sind spezielle genormte Testverfahren für großvolumige Feuerfestproben im Gebrauch. Diese ermöglichen einen direkten Vergleich verschiedener Materialien bei gleicher Geometrie und gleichen Versuchsbedingungen. Sie liefern jedoch nicht die für die Computersimulation benötigten exakten Materialeigenschaften.

Beispielsweise werden Thermoschockeigenschaften gemessen, indem Feuerfest-

steine auf eine definierte Temperatur erwärmt und dann in einem kalten Medium abgeschreckt werden [2]. Aus der Abnahme der Festigkeit oder anderer mit der Festigkeit korrelierender Kenngrößen wie der Ultraschallgeschwindigkeit wird dann eine Thermoschockfestigkeit abgeleitet. Diese ist für den direkten Vergleich verschiedener Feuerfeststeine mit gleicher Geometrie gut geeignet. Sie ermöglicht jedoch keine Vorhersagen, wie diese sich unter Einsatzbedingungen bei ganz anderen zeitabhängigen Temperaturfeldern verhalten.

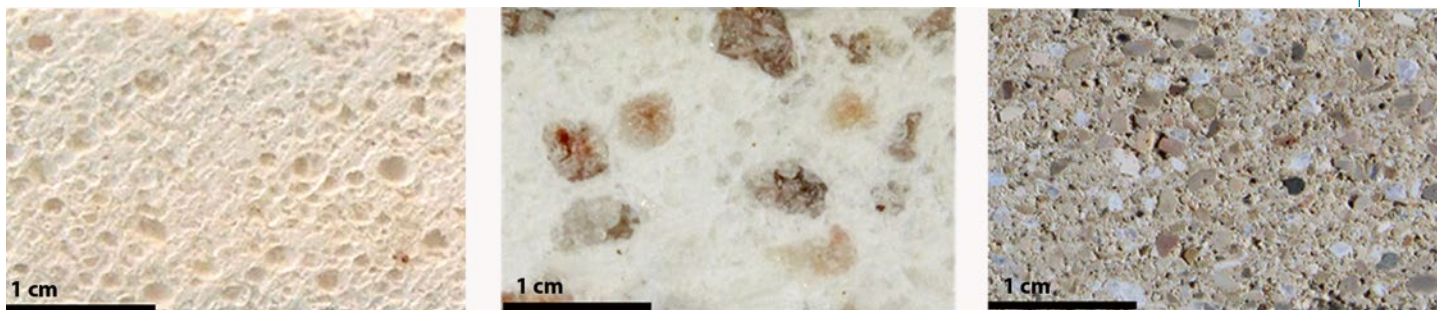
Eine wesentliche Randbedingung bei Hochtemperaturmessungen ist zudem die Gewährleistung wohldefinierter Proben-temperaturen, was homogene Temperaturfelder im Nutzvolumen des Messofens erfordert. Speziell bei Messmethoden zur Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Emissivität besteht bei Temperaturen oberhalb von  $1200 \text{ °C}$  noch Verbesserungspotential – insbesondere wenn auch eine mögliche Wechselwirkung des Probenmaterials mit Kontaktmaterialien ausgeschlossen werden soll. Eine andere – häufig entscheidende – Anforderung ist die Kontrolle der Atmosphäre, bei der Hochtemperatüreigenschaften von Feuerfestwerkstoffen gemessen werden. Dies gilt besonders, wenn oxidationsempfindliche Materialien wie Metallschmelzen oder kohlenstoffhaltige Feuerfestwerkstoffe untersucht werden.

### 3. Thermooptische Messanlagen

Thermooptische Messanlagen (TOM) werden bereits seit den 1990er Jahren entwi-

ckelt [3]. Sie basieren auf berührungslosen – optischen – Dimensionsmessverfahren. Die Proben befinden sich in einem Messofen unter definierter Temperatur und Atmosphäre. Durch ein spezielles Schattenwurfverfahren und eine eigens entwickelte Bildanalysesoftware konnten eine sehr hohe Messauflösung und insbesondere auch eine exzellente Reproduzierbarkeit erreicht werden [4]. Die Messauflösung für einfache Dimensionsgrößen wie der Probenhöhe oder -breite liegt mittlerweile bei ca.  $0,2 \mu\text{m}$ . Es wurde gezeigt, dass die optische Dimensionsmessung mit anderen berührungslosen Messverfahren kombiniert werden kann. Z. B. wurde ein spezielles Laser-Flash-Messverfahren entwickelt, mit dem die Temperaturleitfähigkeit bis zu sehr hohen Temperaturen von ca.  $2000 \text{ °C}$  ohne Probenkontakt und ohne die sonst notwendigen zusätzlichen Beschichtungen gemessen werden kann [5]. Beschichtungen oder Verfahren, bei denen Kontakt zu anderen Materialien wie Thermoelementen erforderlich sind, führen zu Artefakten bei der Laser-Flash-Messung – insbesondere bei sehr hohen Temperaturen. Bei herkömmlichen Laser-Flash-Verfahren ist das Messvolumen stark limitiert, weil die Auswertung der Messdaten einen eindimensionalen Wärmefluss erfordert [6]. Für die TOM-Anlagen konnte das sehr kleine Messvolumen wesentlich erweitert werden, indem eine inverse FE-Simulation der Temperaturfelder durchgeführt wurde. Damit wurde die für Feuerfestwerkstoffe relevante Probengröße von einigen  $10 \text{ cm}^3$  erreicht [7].

Im Rahmen eines vom bayerischen Wirtschaftsministerium geförderten großen



**Bild 1** Beispiele für grobe Gefüge von Feuerfeststeinen: Poröser Feuerleichtstein (links), Mullit-gebundener Korundstein (mitte) und Bauxitstein (rechts)

(© Fraunhofer-Zentrum HTL)

F&E-Projekts wurde am Fraunhofer-Zentrum HTL eine neue Generation von TOM-Anlagen entwickelt, mit denen Materialeigenschaften von großen Proben bei hohen Temperaturen unter definierten Atmosphären gemessen werden können. Das Projekt mit dem Titel „Nachhaltige Wärmeprozesse“ (Akronym EnerTHERM) hatte die Verbesserung der Energieeffizienz von industriellen Wärmeprozessen zum Ziel [8]. Es wurde 2013 begonnen und 2018 abgeschlossen. Neben neuen Hochtemperatur-Messverfahren wurden auch Simulationsverfahren entwickelt, mit denen die Prozessparameter bei Trocknungs-, Entbindungs-, Sinterungs- und Infiltrationsprozessen gezielt optimiert werden können. Eine der neuen TOM-Anlagen, TOM\_wave, soll im Folgenden ausführlicher vorgestellt werden.

#### 4. Die thermooptische Messanlage TOM\_wave

Bild 2 zeigt die thermooptische Messanlage TOM\_wave, die zur Hochtemperaturprüfung thermo-mechanischer Materialeigenschaften konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen wurde. Die Anlage wurde für den heißen Thermoschock ausgelegt, weil dieser unter sehr viel bestimmteren Bedingungen durchgeführt werden kann als der übliche kalte Thermoschock. Entsprechende Versuche wurden seit den 1990er Jahren publiziert. Zunächst erfolgte die Aufhei-

zung mittels Infrarot- [9] und später mittels Laserbestrahlung [10]. Aber auch der heiße Thermoschock wurde bisher immer nur gegenüber der Raumtemperatur als Vergleichstemperatur durchgeführt, was nicht den typischen Belastungen von Feuerfestwerkstoffen entspricht.

TOM\_wave kombiniert einen Hochtemperatur-Ofen mit einem 600 Watt CO<sub>2</sub>-Laser, speziellen optischen Strahlengängen und einem automatischen Probenwechsler. Auf diese Weise kann das Materialverhalten unter variabler thermischer Beanspruchung untersucht werden. Der Strahlengang für den Laser wurde so konzipiert, dass wahlweise eine ein- oder beidseitige Erwärmung der scheibenförmigen Proben möglich ist. Der Strahldurchmesser auf der Probe kann zwischen 2 mm und 20 mm, die Laserintensität in Rampen in kurzen Zeiten zwischen 0 und 100 % verändert werden. Zusätzlich kann der Laser auch gepulst arbeiten und die Proben innerhalb von wenigen Sekunden um ca. 1000 K aufwärmen. Bei beidseitiger Bestrahlung können die für Thermoschock- und Thermozyklierversuche benötigten thermischen Lasten eingebracht werden. Die einseitige Bestrahlung der Proben erlaubt mittels eines auf die Rückseite und eines auf den Rand der Proben ausgerichteten Pyrometers die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit. Mittels vierer durch Schallrohre an den Ofen gekoppelter Mikrophone können Eigenschwingungen der Probe gemessen

werden, die durch kurze einseitige Laserpulse angeregt werden. Für die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit aus den Pyrometersignalen wird in der bereits oben erwähnten Auswertemethodik eine inverse Simulation der Wärmeausbreitung in den Proben mittels eines 2½ D FE-Modells durchgeführt. Auch die Interpretation der Eigenschwingungssignale und die Umrechnung in Elastizitätsmoduln erfolgen mit FE-Verfahren (Bild 3). Bei der Schallemissionsmessung fallen sehr große Datenmengen an. Deren Filterung erfolgt über Laufzeitunterschiede mittels Kreuzkorrelationsfunktionen, die paarweise für je zwei Mikrophone berechnet werden. Die Datenverarbeitung wird mit hochgradig parallelisierten Prozessoren durchgeführt.

TOM\_wave verfügt über einen optischen Strahlengang zur Messung von Wärmeausdehnungskoeffizienten. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten werden u.a. benötigt, um die thermischen Spannungen zu berechnen, die bei den Thermoschockversuchen entstehen. Die entsprechenden FE-Simulationen benötigen außerdem die Elastizitätsmoduln sowie die Temperaturleitfähigkeiten, die alle an derselben Anlage temperaturabhängig gemessen werden können. Erste Experimente an TOM\_wave zeigen eine gute Übereinstimmung von gemessenem und simuliertem Thermoschockverhalten [11]. Weiterhin ist ein IR-Spektrometer an TOM\_wave angeflanscht, mit dem die spektrale

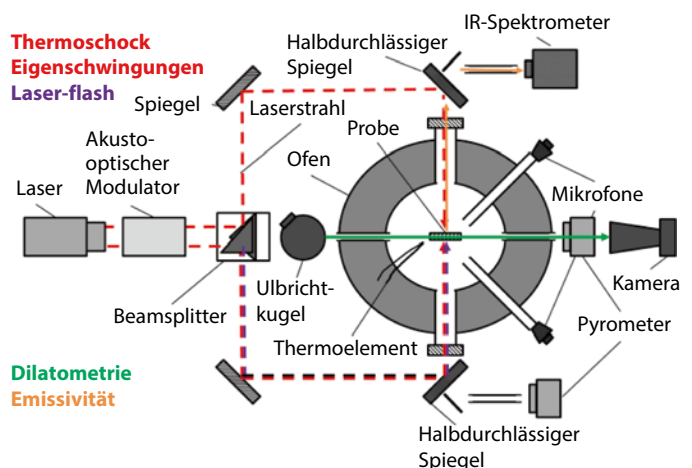
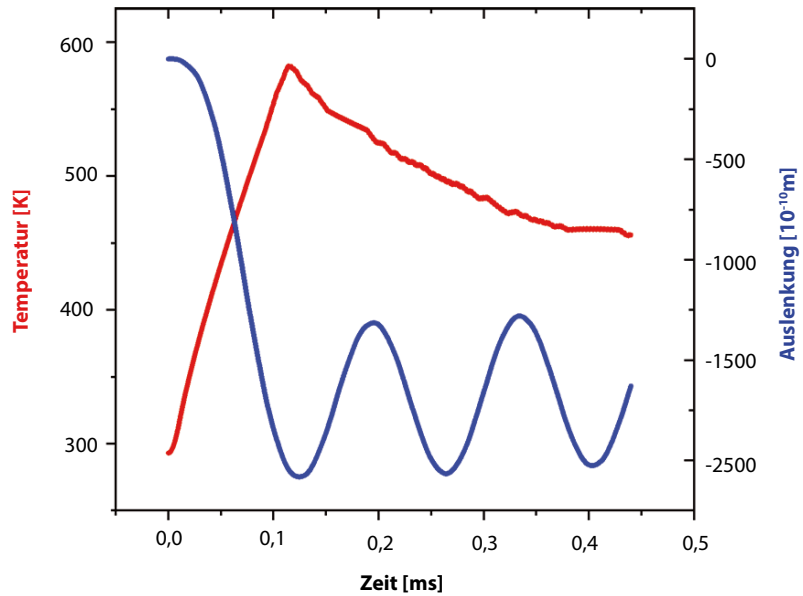
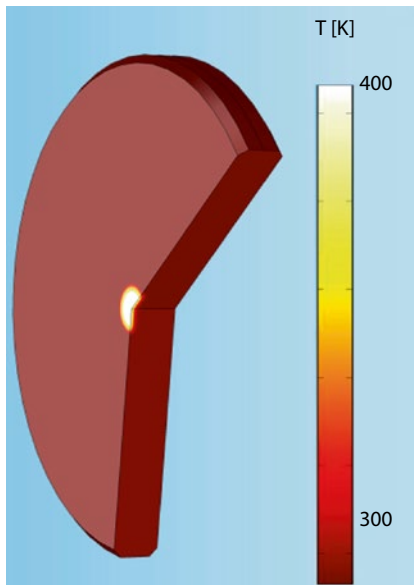


Bild 2 Thermooptische Messanlage TOM\_wave (links) sowie schematische Darstellung der Messmodi (rechts) © Fraunhofer-Zentrum HTL



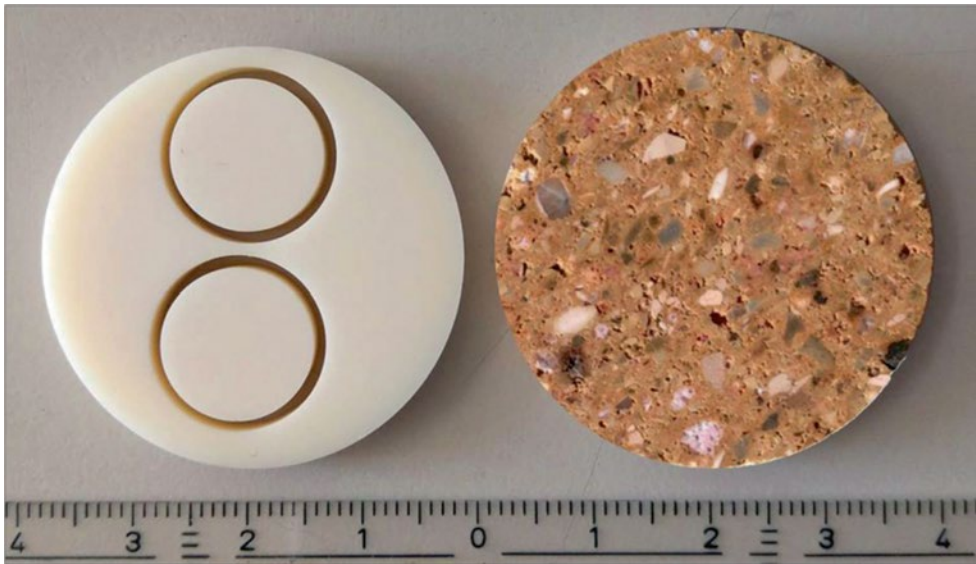
**Bild 3** FE-Simulation der Temperaturverteilung in einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe nach einseitiger Lasererwärmung (links) und dadurch ausgelöste Eigenschwingung (rechts)  
 (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

Emissivität von Feuerfestmaterialien bis zu sehr hohen Temperaturen gemessen werden kann. Die Emissivität ist eine wichtige Größe bei Wärmetransportberechnungen in Thermoprozessanlagen und häufig nicht genau genug bekannt. **Bild 4** zeigt den in TOM\_wave verwendeten automatischen Probenwechsler für 5 Proben in der zur Temperaturhomogenisierung eingesetzten Muffel.

Im Folgenden werden einige Messbeispiele an einem Bauxit-Feuerfestmaterial (B80) vorgestellt. Hochreines (>99 %)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde als Referenzmaterial verwendet, weil es homogen ist und einen Vergleich mit bekannten Messmethoden zulässt (**Bild 5**). **Bild 6** zeigt einen Vergleich der gemessenen und der durch inverse Simulation gefitteten Temperaturentwicklung an der Probenrückseite der beiden Probenmaterialien, nachdem die Vorderseite durch einen kurzen Laserpuls erwärmt wurde. Es zeigt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung von Experiment und Simulation. Die so gewonnenen Temperaturleitfähigkeiten sind in **Tabelle 1** im Vergleich zu Messdaten aus einer herkömmlichen Laser-Flash-Anlage dargestellt. Die Übereinstimmung ist sehr gut, wobei an der herkömmlichen Anlage fünf kleinere Feuerfestproben gemessen werden mussten, um die durch das



**Bild 4** Probenhalter und Muffel von TOM\_wave (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

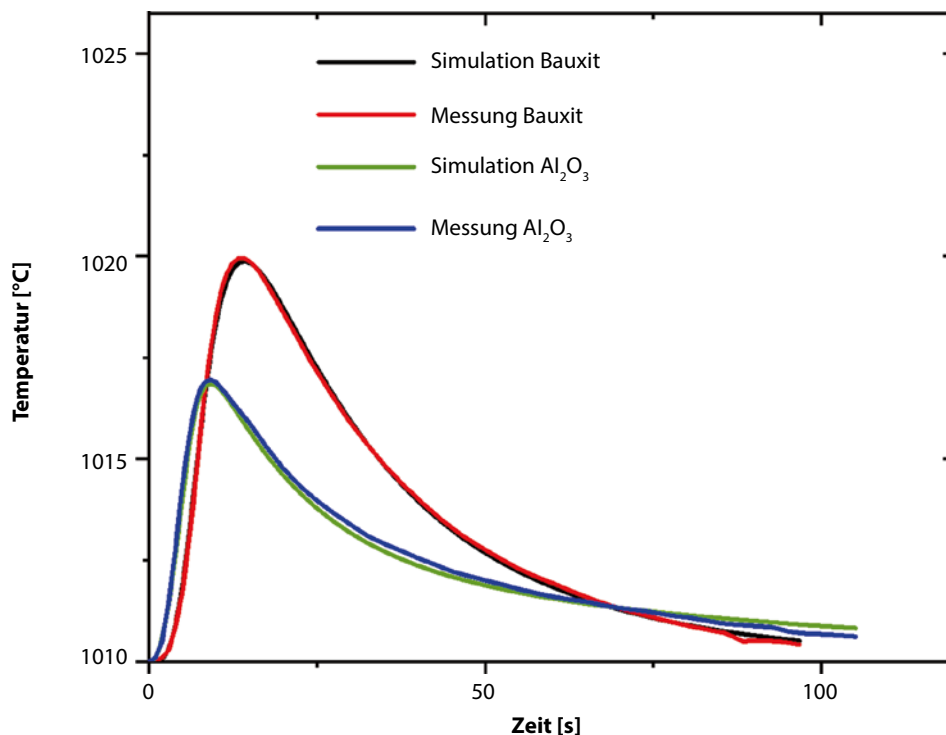


**Bild 5** Verwendete Proben:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Scheibe mit zwei kleineren abgetrennten Proben für den Vergleich mit einer herkömmlichen Laser-Flash-Messanlage (links) und die Scheibe aus einem Bauxit-Feuerfeststein (rechts) (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

grobe Material bedingten Schwankungen auszugleichen. Zusätzlich ist in [Tabelle 1](#) auch die mit TOM\_wave bestimmte totale hemisphärische Emissivität angegeben. Diese ergibt sich aus der inversen FE-Simulation der Laser-Flash-Messsignale und kann mit herkömmlichen Methoden nur sehr umständlich bestimmt werden.

[Bild 7](#) zeigt Messergebnisse zum heißen Thermoschock an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Die Proben wurden jeweils mittig und beidseitig mit einem Laserpuls erwärmt: Strahlfleckdurchmesser 10 mm, Laserleistung  $2 \times 150 \text{ W}$ , Probendurchmesser 35 mm. Die Zeit bis zum Bruch nimmt deutlich mit der Probendicke zu. Es wird deutlich, dass die thermischen

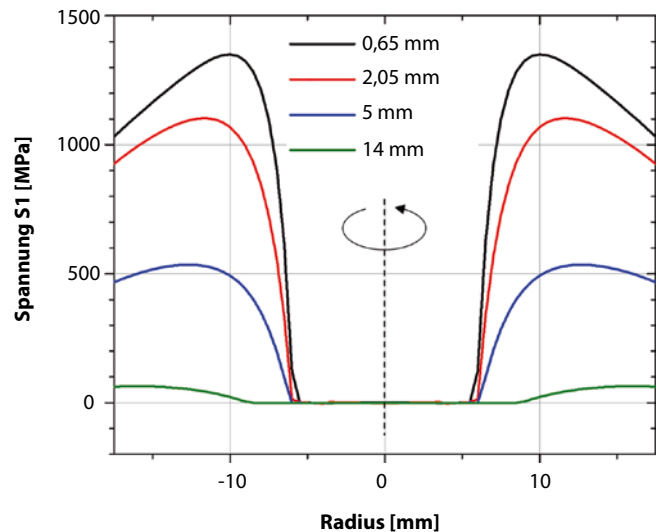
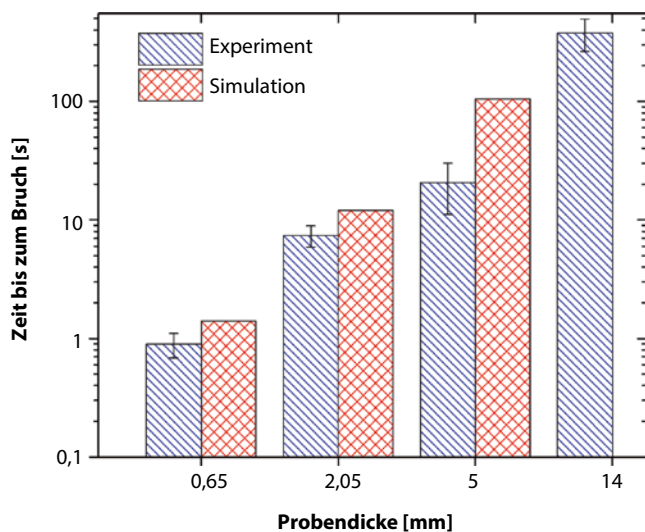
Spannungen mit der Probendicke stark abnehmen (vgl. [Bild 7](#) rechts). Die Simulation der Zeiten bis zum Probenversagen spiegeln den experimentellen Trend wider (vgl. [Bild 7](#) rechts). Die systematisch höheren Versagenszeiten bei der Simulation sind auf Bearbeitungsfehler an den Probenoberflächen zurückzuführen.



**Bild 6** Laser-Flash-Messung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Bauxit (B80): Gute Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Temperaturkurven (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

**Tabelle 1** Temperaturleitfähigkeit  $a$  und Emissivität  $\epsilon$  von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Bauxitproben gemessen mit TOM\_wave sowie Vergleichsmessung der Temperaturleitfähigkeit an kleinen Proben mit einer kommerziellen Laser-Flash-Anlage (Netzsch LFA457) (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

	TOM_wave, $a$ [mm <sup>2</sup> /s]	LFA457 $a$ [mm <sup>2</sup> /s]	TOM_wave, $\epsilon$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,343	1,368	0,37
Bauxit	0,493	$0,48 \pm 0,05$ (5 kl. Proben)	0,66



**Bild 7** Zeit bis zum Bruch nach Lasererwärmung von scheibenförmigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben unterschiedlicher Dicke (links) und berechnete Hauptspannung  $S_1$  an der Probenoberfläche 40 s nach Einsetzen der Laserbestrahlung (rechts) (© Fraunhofer-Zentrum HTL)

## 5. Schlussfolgerungen

Im Rahmen des Projekts EnerTHERM wurde eine neue Generation von thermo-optischen Messverfahren entwickelt, mit denen Hochtemperatureigenschaften von Feuerfestwerkstoffen gemessen werden. Die Verfahren verfügen über die dafür nötigen Voraussetzungen, indem sie ein ausreichendes Messvolumen, eine definierte Atmosphäre und definierte Temperaturen bieten. Sie erfassen die für den Einsatz von Feuerfestwerkstoffen relevanten thermophysikalischen und thermochemischen Materialeigenschaften: Thermoschockbeständigkeit, Thermozyklrierbarkeit, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität, Wärmedehnung, Emissivität, Elastizitätsmoduln, Kriechfestigkeit, Hochtemperaturfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit [8]. Insbesondere wurden sie dafür ausgelegt, Eingangsgrößen für FE-Simulationen von Hochtemperaturprozessen zu liefern. Die Auslegung neuer Thermo-

prozesse soll dadurch zielgerichteter durchgeführt, die Materialauswahl erleichtert werden. Erste erfolgreiche Messungen an den neuen Anlagen zeigen das Potential für die Entwicklung energieeffizienter Thermoprozesse auf. Die Autoren danken dem bayerischen Wirtschaftsministerium für die finanzielle Förderung des Projekts. ◀

## Literaturhinweise

- [1] [www.bmu.de/fileadmin/Daten\\_BMU/Download\\_PDF/Klimaschutz/klimaschutz\\_in\\_zahlen\\_sektorenziele2030\\_bf.pdf](http://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutz_in_zahlen_sektorenziele2030_bf.pdf)
- [2] ASTM C 1525:2004, Advanced technical ceramics-methods of testing monolithic ceramics-thermomechanical properties-Part 3: determination of resistance to thermal shock by water quenching, ASTM Int., West Conshohocken, PA.
- [3] F. Raether and G. Müller. Fourth Euro Ceramics: Proceedings of the Fourth European Ceramic Society. (1995) 103-112
- [4] F. Raether, R. Springer, and St. Beyer. Material Research Innovations. 4 (2001) 245-250
- [5] Raether, F., Hofmann, R., Müller, G., Sölter, H.J.

A novel thermo-optical measuring system for the in situ study of sintering processes. J. Therm. Anal. Calorim., 53 (1998) 717-735

- [6] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, J. Appl. Phys. 32(1961) 1679
- [7] F. Raether, A. Klimera, and J. Baber. Ceramics International. 34.2 (2008) 385-389
- [8] Nachhaltige Wärmebehandlungsprozesse systematisch entwickeln, Abschlussbericht zum Projekt EnerTHERM; Raether, F. (Hrsg.): ISBN 978-3-8163-0728-0, VDMA-Verlag, Frankfurt 2018, [www.htl-enertherm.eu](http://www.htl-enertherm.eu)
- [9] G. A. Schneider and G. Petzow. Journal of the American Ceramic Society. 74.1 (1991) 98-102
- [10] Pulz, R.: Laserthermoschockversuche - Durchführung und Auswertung für unterschiedliche Hochleistungskeramiken, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 2014
- [11] G. Seifert, F. Raether, and J. Baber. refractories WORLDFORUM. 10.1 (2018) 77-80

1 Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau (HTL), Bayreuth