

J. Schnieder*, N. Traon*, A. Villalba*, T. Tonnesen*, R. Telle*, M. Huger**, T. Chotard**

Einfluss des Zusatzes von Andalusit, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ auf die elastischen und mechanischen Eigenschaften eines hochtonerdehaltigen Feuerbetons

KURZFASSUNG

Die Optimierung der Zusammensetzung von Feuerbetonen ist seit Jahren der Schlüssel zur Verbesserung der Standzeiten von ungeformten Feuerfestprodukten im Einsatz in der Eisen- und Stahlindustrie. In dieser Studie wird der Zusatz von funktionalen Aggregaten in zementarmen, hochtonerdehaltigen Feuerbetonen mit dem Ziel untersucht, die elastischen und mechanischen Eigenschaften des Feuerbetons zu modifizieren. Dies kann zu einer Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit führen. Es wurden verschiedene zusammengesetzte Feuerbetone auf Basis von Tonerde betrachtet. Als Referenzmaterial diente ein reiner Hochtonerde-Feuerbeton. Für die anderen Zusammensetzungen wurde jeweils die größte Kornfraktion (2,24–3,0 mm) der Referenzmischung durch eines der drei zu untersuchenden Aggregate ersetzt. Andalusit wurde mit dem Ziel eingesetzt, die Bildung von Mikrorissen durch in-situ-Mullitbildung zu begünstigen. Zudem entstehen beim Sintern des Andalusits Glasphasen. Beide Mechanismen erklären die verringerten

elastischen und mechanischen Eigenschaften und darüber hinaus die Verringerung der eingespeicherten elastischen Energie im Werkstoff. Der Einsatz von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Aggregaten kann ebenfalls zu Rissbildung führen, da das zirkonoxidhaltige Aggregat und die Kalziumaluminat-Matrix unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Des Weiteren kommt es bei hohen Temperaturen zu einer martensitischen Umwandlung des Zirkonoxids, die mit einer erheblichen Volumenänderung einhergeht. Dies könnte die erhöhte mechanische Belastung an den Korngrenzen zwischen Aggregaten und Matrix erklären. Das dritte eutektische Aggregat besteht aus $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ und wird eingesetzt, um den Einfluss von Zirkonoxid im Beisein einer Glasphase zu untersuchen. Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Modifikation der elastischen und thermomechanischen Eigenschaften durch Einsatz von Andalusitaggregaten im Feuerbeton und dem Einfluss dieser auf die Thermoschockbeständigkeit.

1. Einleitung

Die Auswahl der verfügbaren Rohstoffe ist relevant für die Herstellung von Hochleistungsfeuerfestmaterial hoher Festigkeit und ausgezeichneten thermomechanischen Eigenschaften. Für die Herstellung solcher Materialien ist die Entwicklung stabiler und thermoschockbeständiger Grenzflächen zwischen Matrix und Aggregaten notwendig. Einige Untersuchungen wurden durchgeführt, um die chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit der Matrix durch erhöhte Kalziumhexaaluminatbildung zu verbessern [1]. Von diesem Standpunkt ausgehend konzentrieren sich diese Arbeiten auf die Reaktivität des Feinmaterials bzw. genauer auf die reaktive Tonerde und den Zement [2, 3]. Eine Alternative zu diesem Ansatz ist der Einsatz andersartiger Aggregate, wie z. B. Tabulartonerde, Edelkorund, Spinell, Magnesiumoxid oder teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid, in Kalziumaluminatzement (CAC)-gebundenen Feuerbetonen, um deren Leistungsfähigkeit zu erhöhen [4, 5]. Die Art des Grobkorns und dessen Verteilung in der Matrix spielen eine besondere Rolle bezüglich der Thermoschockbeständigkeit. Da die Anforderungen an die feuerfesten Werkstoffe stetig gestiegen sind, werden neuere und reinere Materialien für ihre Herstellung verwendet. Des Weiteren ist der Einsatz von recyceltem Material ein aktuelles Thema.

Eine Entwicklung der letzten Jahre ist der verstärkte Einsatz von ungeformten Massen, da diese einige Vorteile gegenüber geformten Pro-

dukten aufweisen. Beispielsweise müssen ungeformte Massen nicht vor dem Einsatz gebrannt werden, wodurch sie schnell und fugenlos angebracht werden können. Nachteilig ist die Tatsache, dass die Festigkeit der Ausmauerung zu Beginn deutlich niedriger ist. Eine wichtige Rolle im Bereich der ungeformten Massen spielen hydratgebundene Feuerbetone, deren Grünfestigkeit aus der Bildung von Hydraten resultiert. Dies wird mit Hilfe von Zement erreicht, wobei der Trend in Richtung geringerer Zementgehalte geht, da zum einen Kosten eingespart werden sollen und zum anderen durch den Zement gebundenes Wasser beim dehydrieren zu Porenbildung führt.

Der Schwerpunkt dieser Untersuchung liegt in der Ermittlung der Wirkung von funktionalen Aggregaten in hochtonerdehaltigen Feuerbetonen auf die elastischen und mechanischen Eigenschaften. Diese sind wichtige Parameter für einen guten Thermoschockwiderstand. Für einen guten Widerstand gegen Thermoschockbeschädigung ist ein hohes Verhältnis von maximaler Dehnung zu Spannung wichtig, welches in nicht linear-elastischen Materialien beobachtet werden kann [6]. Es ist bereits aus früheren Untersuchungen bekannt, dass eine Andalusit-Zugabe zu niedrigen E-Modul-Werten und einem nicht linear-elastischen Verhalten führt. Die Mechanismen für ein nicht lineares Spannungs-Dehnungsverhalten sind aber bisher nicht vollständig verstanden. Ein verbessertes Thermoschockverhalten von hochtonerdehaltigen Feuerbetonen kann auch durch den Zusatz von Zirkonoxid-Aggregaten erreicht werden [7]. Sowohl Andalusit als auch Zirkonoxid-Aggregate führen zu Mikrorissen [8]. Das Phänomen der Mikrorissbildung lässt sich anteilig durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Matrix und Grobkorn als auch durch die martensitische Phasenumwandlung des

* RWTH Aachen, Institut für Gesteinshüttenkunde, Aachen (Deutschland)

** SPCTS UMR 7315 CNRS, Centre Européen de la Céramique, Limoges cedex
(Frankreich)



Bild 1 • Oben: Anlieferungszustand, unten: nach der Temperaturbehandlung (Aggregate der Größe 2,24–3 mm); Tabulartonerde: TA, Andalusit: And

Zirkonoxids erklären. Mikrorisse sind verantwortlich für die reduzierten E-Modul-Werte. Eine Alternative zur Erzeugung von Mikrorissen könnten AZS (Aluminiumoxid–Zirkonoxid–Siliziumoxid)- und AZ (Aluminiumoxid–Zirkonoxid)-Materialien aufgrund des enthaltenen Zirkonoxids sein. AZS und AZ sind schmelzgegossene synthetische Materialien, die im Gegensatz zu reinen Zirkonoxid-Aggregaten seltener eingesetzt werden. Die Verwendung von recycelten Materialien könnte in der Zukunft auch eine größere Rolle spielen, da diese Materialien möglicherweise einen Kostenvorteil haben. Der folgende Beitrag wird den Einsatz von Andalusit und dessen Einfluss auf die elastischen und mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu einem Referenz-Feuerbeton darstellen.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Materialien und Auswertung

Es werden insgesamt zwei verschiedene zementarme Feuerbetone untersucht. Um den Einfluss der Andalusit-Aggregate feststellen zu können, bestehen beide Betone aus der gleichen Basiszusammensetzung. Der einzige Unterschied ist, dass die größte Tonerde-Kornfraktion (2,24–3,0 mm) durch Andalusit-Aggregate ausgetauscht wird. Die in dieser Arbeit untersuchten Aggregate werden wie folgt benannt: Das Referenzmaterial „Ref“ besteht nur aus Tonerde-Aggregaten; „And“ enthält Andalusit-Aggregate, deren genaue Zusammensetzung Tabelle 1 und deren Form vor und nach der Wärmebehandlung Bild 1 entnommen werden können.

Die Proben mit den Abmaßen von 160 mm x 40 mm x 40 mm werden, nachdem sie zwecks Hydratation 48 Stunden im Feuchteschrank waren, 6 Stunden bei 1500 °C gesintert. Die Firma Alteo stellt die Alumina-Rohstoffe zur Verfügung. Der Verflüssiger FS 40 wird von BASF und der Zement Secar 71 von Kerneos produziert. Die aus Südafrika stammenden Andalusit-Aggregate werden von Damrec geliefert. Die chemische Zusammensetzung des Andalusits ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1 · Zusammensetzung der getesteten Materialien			
Komponenten	Bezeichnung	Feuerbeton	
		Ref / Masse-%	And / Masse-%
CA Zement	CA Secar 71	5	5
Reaktive Tonerde	PFR	12,5	12,5
Tabulartonerde	0–0,045 mm	10	10
Tabulartonerde	0–0,3 mm	10	10
Tabulartonerde	0,2–0,6 mm	10	10
Tabulartonerde	0,5–1 mm	17,5	17,5
Tabulartonerde	1–2,24 mm	22,5	22,5
Tabulartonerde	2,24–3,0 mm	12,5	-
Andalusit	2,24–3,0 mm	-	12,7
Summe		100	100
Anmachwasser	H ₂ O	5	5
Verflüssiger	FS 40	0,15	0,15
Verzögerer	Zitronensäure	0,03	0,03

Tabelle 2 · Chemische Zusammensetzung (in Masse-%) der Andalusit-Aggregate	
Andalusit	
Al ₂ O ₃	61,5
SiO ₂	37,7
Fe ₂ O ₃	0,4
K ₂ O	0,1
andere Oxide	0,3

Der E-Modul wird nach dem Trocknen bei 110 °C und nach dem Brand bei 1500 °C ermittelt. Neben dem E-Modul des gesamten Probekörpers werden auch die elastischen Daten der einzelnen groben Aggregate mittels Nanoindentation gemessen, da jede Komponente ihren Anteil am Gesamtwert hat [9]. Des Weiteren sind die mechanische Festigkeit und der Bruchwiderstand sehr wichtig für das Verhalten des Materials bei Thermoschock [10]. Die Werte werden mittels Druckversuch und 4-Punkt-Biegeversuch ermittelt. Riss erzeugung erfolgt während des Thermoschocks grundsätzlich durch Zugspannungen. Neben der Zugfestigkeit kann durch eine zyklische Be- und Entlastung beim Zugversuch auch der Energieverbrauch durch Verformung gemessen werden.

2.2 Nanoindentation

Die Nanoindentationsmethode ermöglicht die Ermittlung des E-Moduls und der Härte einzelner Aggregate. Ein Stempel wird unter zyklischer Be- und Entlastung in Kontakt mit der Oberfläche eines Aggregats gebracht (Bild 2a). Die Tiefe des Eindrucks ändert sich mit der ausgewählten Belastung (von 0,1 N bis 10 N) und resultiert in einer relativ geringen Eindringtiefe (Nanometer bis einige Mikrometer)[11].

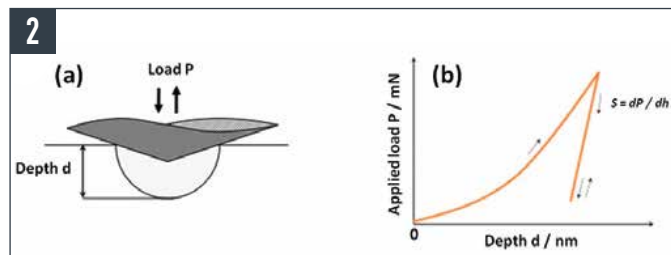


Bild 2 • (a) Schematische Darstellung der Nanoindentermessung, (b) typische Last-Eindringtiefe-Kurve [11]

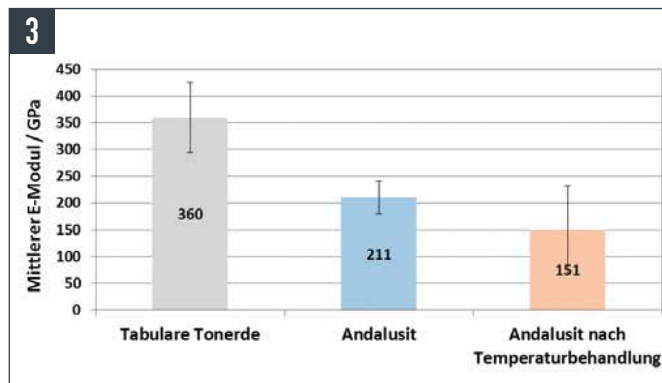


Bild 3 • Mittelwert des E-Moduls der einzelnen Aggregate mit einer Eindringtiefe von 200–300 nm

Tabelle 3 • E-Modul von dichten keramischen Materialien [12]

Material	E / GPa
Al_2O_3	410
Amorphes SiO_2	70
Mullit	100

Das genutzte Gerät Nanoindentation TM II besteht aus einem pyramidalen Diamantstempel mit einer trigonalen Basis (Berkovich-Typ). Die Aggregate werden in synthetischen Harz eingebettet und nach dem Polieren ($\sim 1 \mu\text{m}$) auf einen Träger geklebt. Für das vorliegende Material wird folgende zyklische Belastungsroutine definiert: Alle Proben werden mit einer Geschwindigkeit von 10 nm/s und einer maximalen Eindringtiefe von 1200 nm untersucht.

Die Ermittlung des E-Moduls erfolgt über die Steifigkeit S des Systems (Indenter/Probe), die aus der Steigung (dP/dh) der Entlastungskurve ermittelt wird (Bild 2b).

Zusammen mit der Fläche des Eindrucks A , einem Formfaktor β (abhängig von der Stempelform) und dem reduzierten E-Modul des Systems E_R kann der lokale E-Modul E_{exp} des Kornes wie folgt ermittelt werden:

$$(1) \quad S = \frac{dP}{dh} = \beta \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \cdot E_r$$

$$(2) \quad E_{\text{exp}} = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}$$

mit der Stempel Poissonzahl ν_i , dem E-Modul E_i und der Poissonzahl des Materials ν (angenommen als $\nu=0,25$).

Für jedes Material werden 5 Aggregate mit mindestens 5 Eindrücken auf jedem Aggregate untersucht. Im Anlieferungszustand werden Tabulartonerde und Andalusit im Anlieferungszustand bzw. Andalusit nach einer thermischen Behandlung gemessen (Bild 3). Thermisch behandelte Tabulartonerde wird vernachlässigt, da diese schon gebrannt ist und keine Phasenumwandlung stattfindet. Der E-Modul sollte sich somit nicht ausschlaggebend ändern.

2.3 Ultraschallmethode

2.3.1 Schalllaufzeit bei niedrigen Temperaturen

Dieser Messaufbau besteht aus zwei Transducern, einem Sender und ei-

nem Empfänger. Der Probekörper wird in Gießrichtung zwischen Sender und Empfänger platziert. Mit einem Oszilloskop wird anschließend die Zeit τ ermittelt, die eine Ultraschallwelle mit einer Frequenz von 500 kHz benötigt, um die Probe zu durchlaufen. Diese Prozedur wird mit Longitudinal- und Transversalwellen durchgeführt. Im Anschluss wird der E-Modul mit folgender Formel ermittelt:

$$(3) \quad E = \rho \frac{3v_L^2 - 4v_T^2}{\left(\frac{v_L}{v_T}\right)^2 - 1}$$

mit der Dichte ρ des Materials und der Wellen-Geschwindigkeit v_i für Longitudinal- und Transversalwellen. Die Geschwindigkeit ergibt sich wie folgt aus dem Mittelwert der Probenbreite d und der Zeit τ :

$$(4) \quad v_T = \frac{d}{\tau_T} \quad v_L = \frac{d}{\tau_L}$$

Es werden jeweils vier Proben jedes Materials anhand sechs Einzelmessungen je Probe (3 in longitudinaler Richtung und 3 in transversaler Richtung) untersucht.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Elastizitätsmodul der Aggregate

Die polykristallinen Tabulartonerde-Aggregate weisen aufgrund ihres Herstellungsprozesses eine geschlossene Porosität auf. Diese Poren sind eine mögliche Erklärung für die hohe Standardabweichung der einzelnen Messungen. Dennoch stehen die ermittelten Ergebnisse in guter Korrelation zu den theoretischen Werten dichter Al_2O_3 -Keramik (Tabelle 3).

Der Zusatz von Andalusit in diesem Feuerbeton hat das Ziel, den E-Modul bei gleichbleibender Festigkeit zu senken. Daraus würde eine reduzierte gespeicherte elastische Energie folgen, welche sich wiederum günstig auf den Widerstand gegen Rissverlängerung auswirken würde. Ergänzend zu dieser Theorie würde auch die Mikrorissbildung aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der dadurch hervorgerufenen Spannungsfelder zwischen groben Aggregaten und der Matrix gefördert.

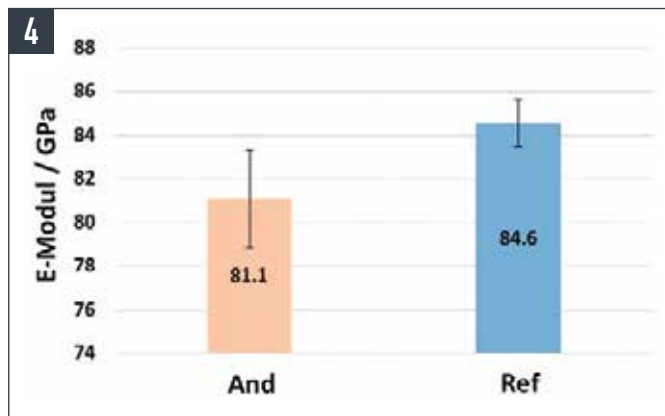


Bild 4 • E-Modul nach dem Trocknen bei 110 °C

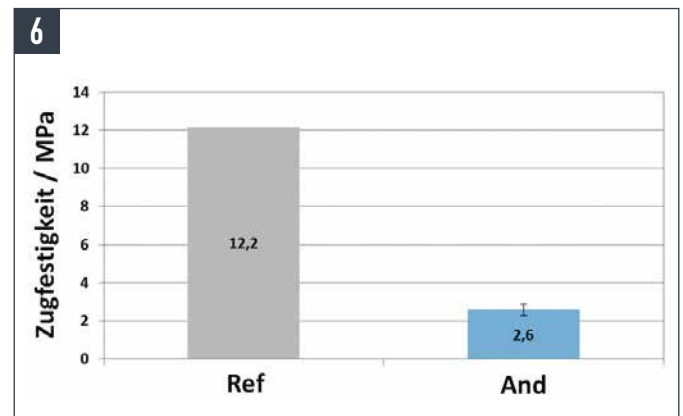


Bild 6 • Vergleich der Zugfestigkeit

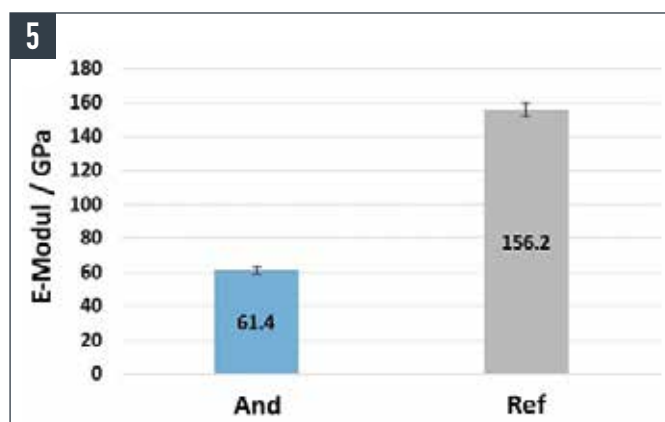


Bild 5 • E-Modul nach dem Sintern bei 1500 °C

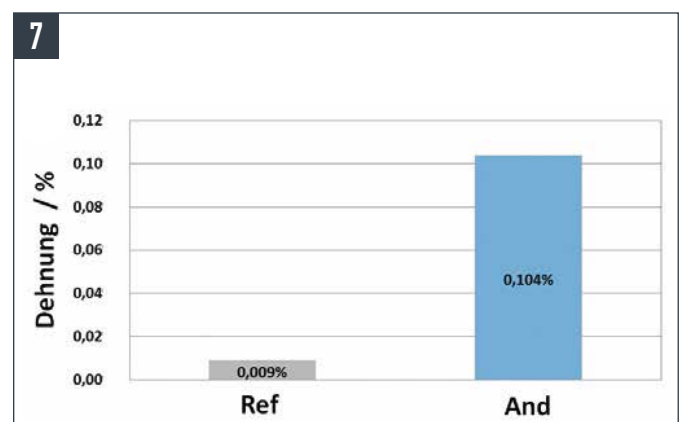


Bild 7 • Vergleich der max. Dehnung nach dem Zugversuch

3.2 Elastizitätsmodul

Der E-Modul feuerfester Materialien steigt in der Regel nach dem Ofenbrand aufgrund von Sinterprozessen an, wie auch am Referenzmaterial erkennbar ist (Bilder 4 und 5). Für das Material mit Andalusit-Aggregaten gilt dies jedoch nicht. Die mit einer deutlichen Volumenexpansion verbundene in-situ-Umwandlung des Andalusits in Mullit und der Austritt einer Glasphase erklären den deutlichen Abfall der elastischen Eigenschaften für den Andalusit-Beton.

3.3 Mechanische Eigenschaften

3.3.1 Zugfestigkeit

Beim Zusatz von Andalusit im Feuerbeton wird eine Absenkung der Zugfestigkeit erwartet, da der abweichende thermische Ausdehnungskoeffizient des Andalusits die Bildung von Mikrorissen in der Matrix und insbesondere an den Korngrenzen fördert. Dieser Bereich weist die niedrigsten Zugfestigkeiten auf. Wie aus Bild 6 ersichtlich, führt der Andalusit Zusatz zu deutlich niedrigeren Zugfestigkeiten und zu einer markanten Erhöhung der maximalen Dehnung (Bild 7). Dies deutet auf eine stark erhöhte Flexibilität des Materials hin.

Wird nun die Thermoschockbeständigkeit betrachtet, führt der Zusatz von Andalusit zu einem Material mit einer deutlich reduzierten eingespeicherten elastischen Energie. Dadurch wird theoretisch der Widerstand gegenüber Rissverlängerung verbessert. Auch das nichtlineare Verhalten ermöglicht es dem Material, thermischen Spannungen mit Verformung entgegenzuwirken. Die Kaltdruckfestigkeit zeigt beim Zusatz von Andalusit einen deutlichen Abfall. Für den Widerstand gegen Druckspannungen sind das grobe Aggregat und seine Qualität entscheidend. Die Mikrorissbildung durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten und die Umwandlung des Andalusits in Mullit sind verantwortlich für den deutlichen Abfall der Festigkeit im Vergleich zu dem Referenz-Material (Bild 8).

3.3.2 Biegefestigkeit

Während des Biegeversuchs steht das Material unter Zug- und Druckspannungen. Der Festigkeitsunterschied der Materialien ist ausgeprägter als unter reiner Druckbelastung, aber nicht schwächer als bei reiner Zugspannung (Bild 9).

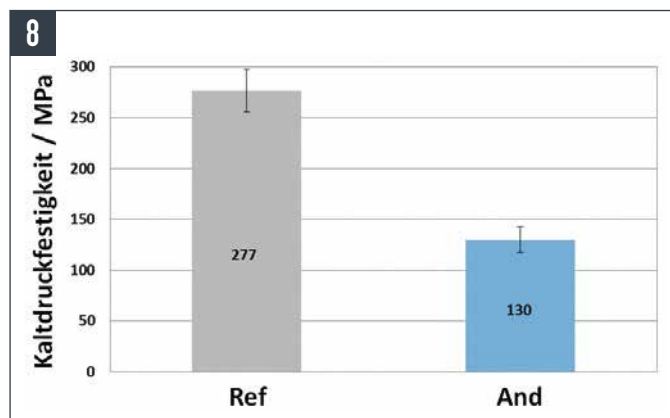


Bild 8 • Kaltdruckfestigkeit der Materialien

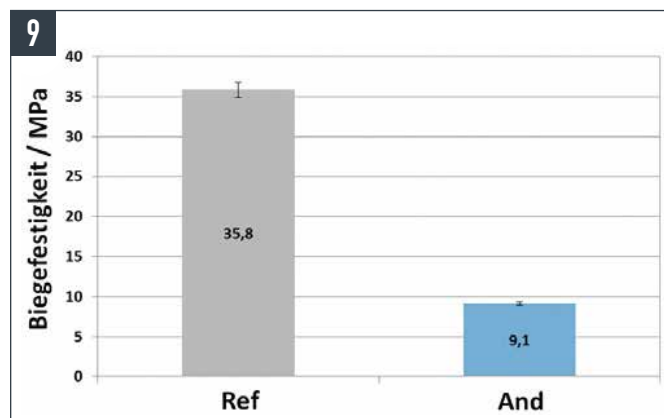


Bild 9 • Biegefestigkeit der Materialien

4. Schlussfolgerungen

In dieser Studie konnten die Auswirkungen von Andalusit-Aggregaten in hochtonerdehaltigen Feuerbetonen auf die Mikrostruktur sowie die elastischen und mechanischen Eigenschaften dargestellt werden.

Nach dem Brand führt die Umwandlung des Andalusit-Korns zu Mullit zunächst zu einer deutlichen Volumenexpansion. Die Ausdehnung erzeugt radiale Spannungen, welche in der Matrix zur Bildung von Rissnetzwerken um die umgewandelten Körner und zu Rissen innerhalb der Aggregate führen. Diese Beschädigungen sind für die niedrige Kaltdruckfestigkeit verantwortlich. Auch die Biegefestigkeit und die Steifigkeit reduzieren sich nach dem Brand. Weiterhin zeigt sich bei den durchgeführten Zugversuchen eine deutlich erhöhte maximale Dehnung für die Andalusit-Proben. Das Material kann also thermisch induzierten Spannungen bis zu einem gewissen Grad durch Verformung widerstehen. Dies wird als Gefüge-Elastizität bezeichnet und ist günstig für den Widerstand gegen die Beschädigung durch Thermoschock, insbesondere auf Grund von Rissverlängerung.

Danksagung

Die Autoren danken der „Federation for International Refractory Research and Education (FIRE)“ für die finanzielle Unterstützung des Studentenaustauschs und des Projektes.

Literatur

- [1] Zimmermann, J., Krause, O.: Phase evolution of calcium aluminate cement in refractory castables at temperatures exceeding 1000 °C. Proc. 51st Internat. Colloquium on Refractories (2008) 20–23
- [2] Wöhrmeyer, C., Fryda, H., Parr, C., Auvray, J.-M., Guillaumin, V.: Mineralogy and microstructure evolution during the curing, drying and firing process of calcium aluminate bonded refractory castables. 52nd Internat. Colloquium on Refractories

- [3] Tonnesen, T., Telle, R.: From rheology to mechanical strength: Influence of raw materials and suspension parameters on microstructure and related high temperature properties of high alumina castable matrices. 53rd Internat. Colloquium on Refractories
- [4] Braulio, M.A.L., Cintra, G.B., Li, Y.W., Pandolfelli, V.C.: Aggregate effects on the thermal shock resistance of spinel-forming refractory castables. Refractories Worldforum 2 (2010) 102–106
- [5] Primachenko, V., Martynenko, V., Shulik, I., Kushchenko, P., Paschenko, N.: The influence of sintered or fused MgO-stabilized ZrO₂ on properties of zirconia products. Proc. UNITECR (2007) 268–271
- [6] Belhiti, Y., Gallet-Doncieux, A., Germaneau, A., Doumali, P., Dupre, J., Alzina, A., et al.: Application of optical methods to investigate the non-linear asymmetric behavior of ceramics exhibiting large strain to rupture by four-points bending test. J. Europ. Ceram. Soc. (2012) 32
- [7] Traon, N., Tonnesen, T., Telle, R., Pereira, A., Rodrigues, J.: Comparison of the elastic properties determined by different devices in a refractory castable based on partially stabilized zirconia. 53rd International Colloquium on Refractories, Aachen
- [8] Schulle, W.: Feuerfeste Werkstoffe. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1999). ISBN-13: 9783342003069
- [9] Hashin, Z., Shtrikman, S.: A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. J. Mech. Phys. Solids 11 (1963) 127–140
- [10] Hasselman, D.: Analysis of Thermal Stress Resistance of Microcracked Brittle Ceramics. J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) [11]
- [11] Grasset-Bourdel, R.: Structure/property relations of magnesiaspinel refractories: experimental determination and simulation. Dissertation Université de Limoges (2011)
- [12] Salmang, H., Scholze, H., Telle, R.: Keramik. Springer Verlag Berlin, Heidelberg (2007). ISBN-10: 3-540-63273-5