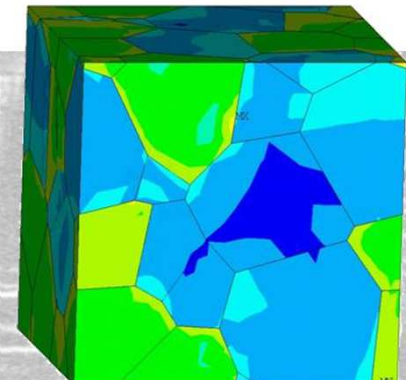


Hanau 22.01.2015

Charakterisierung von Hochtemperaturprozessen und Materialien

Friedrich Raether

Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau HTL



Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau HTL



- Standorte: Bayreuth, Würzburg, Münchberg
- Mitarbeiter: 70 (40 PJ)
- Laborfläche: 1700 m²
- Technikumsanlagen:
 - Precursorsynthese
 - Faserziehen
 - Beschichten
 - Preformherstellung
 - Wärmebehandlung
- Charakterisierungsmethoden:
 - Thermooptische Verfahren
 - Computertomographie
 - Mechanische Prüfung
- Mutterinstitut: Fraunhofer ISC Würzburg
- Gründung: 1.1.2012



© Fraunhofer ISC

Neubau für das HTL in Bayreuth - Wolfsbach

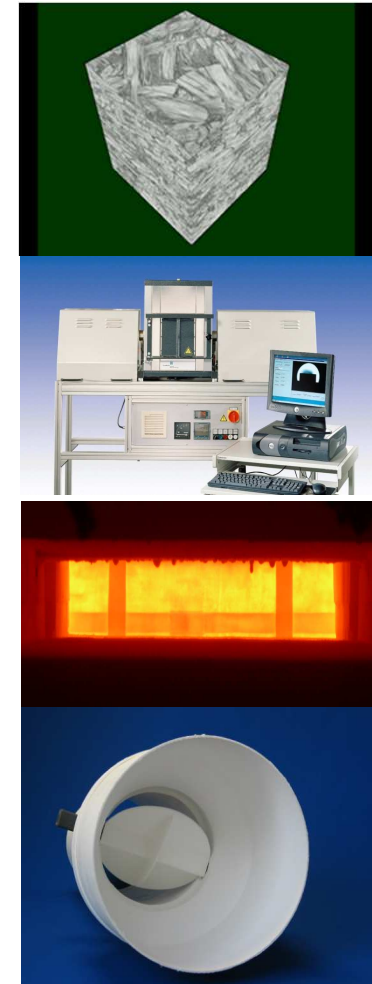
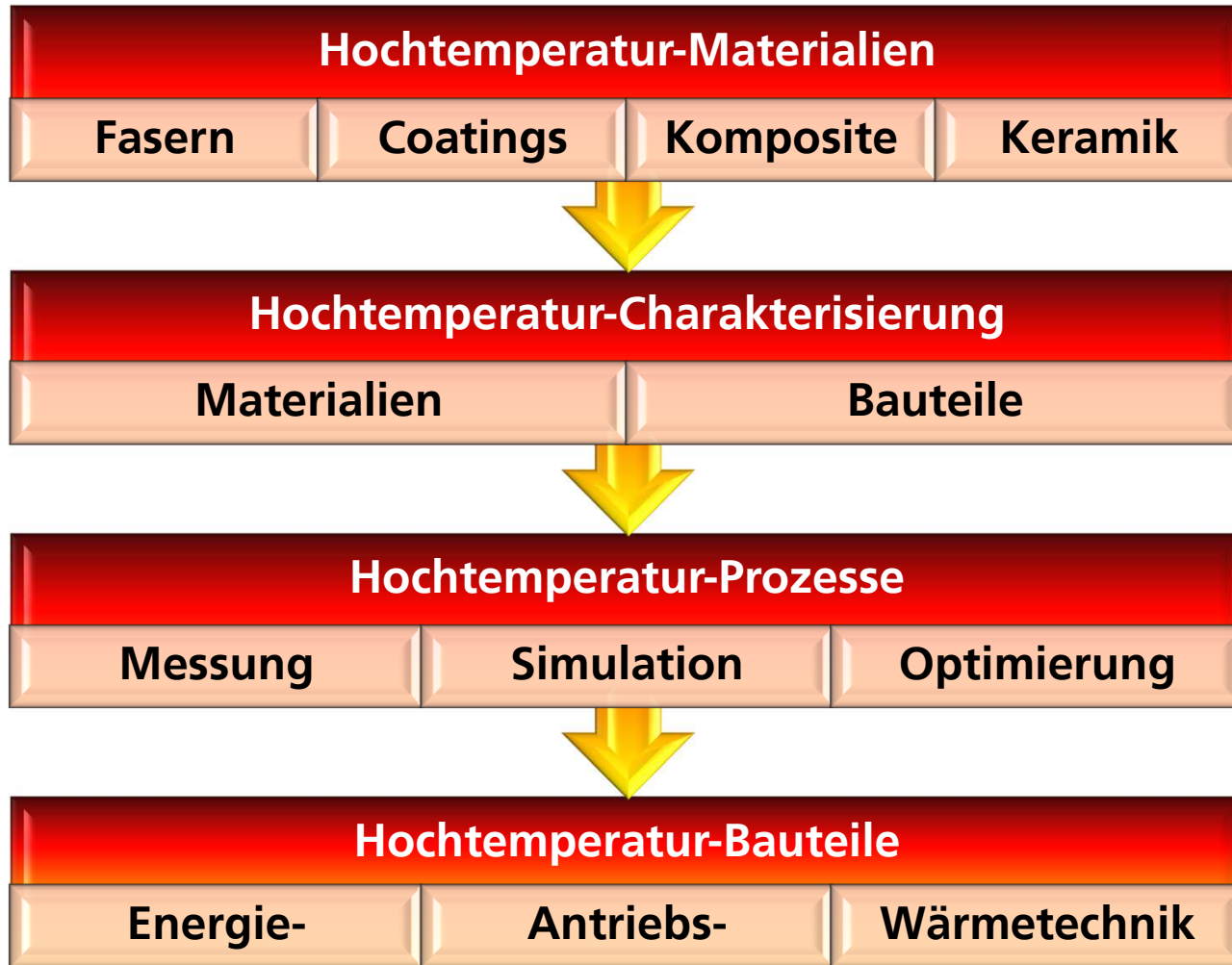
- Architektenwettbewerb 5.2012
- Baubeginn 8.2013
- Geplante Fertigstellung 4.2015

- Bürofläche für 80 Mitarbeiter
- Laborfläche 1300 m²
- Besprechungsräume für 100 Personen

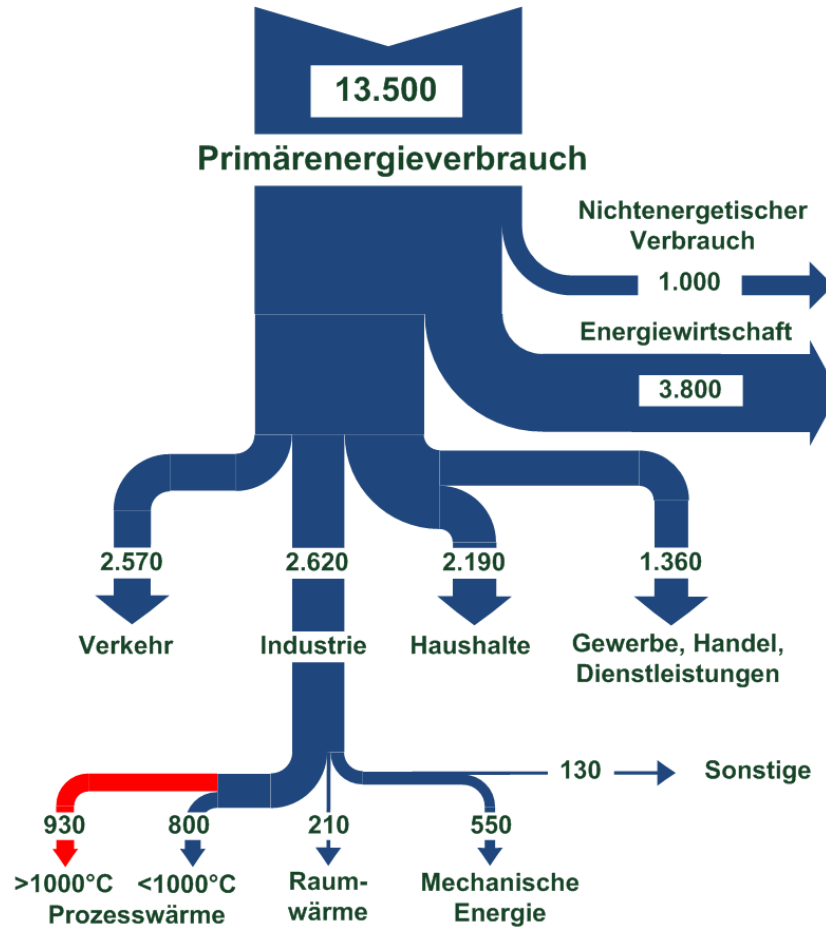
- Blockheizkraftwerk
- Fotovoltaik
- Erdwärmetauscher



Arbeitsgebiete des Fraunhofer HTL



Primärenergieverbrauch in Deutschland



Einheit PJ = 10¹⁵ J

Bezugsjahr: 2011

Quellen:

*Praxishandbuch
Thermoprozesstechnik,
Vulkan Verlag 2010*

*und Arbeitsgemeinschaft
Energiebilanzen 2012*

2/3 der Energie in der Produktion werden für Prozesswärme benötigt!

Projekt ENERTHERM

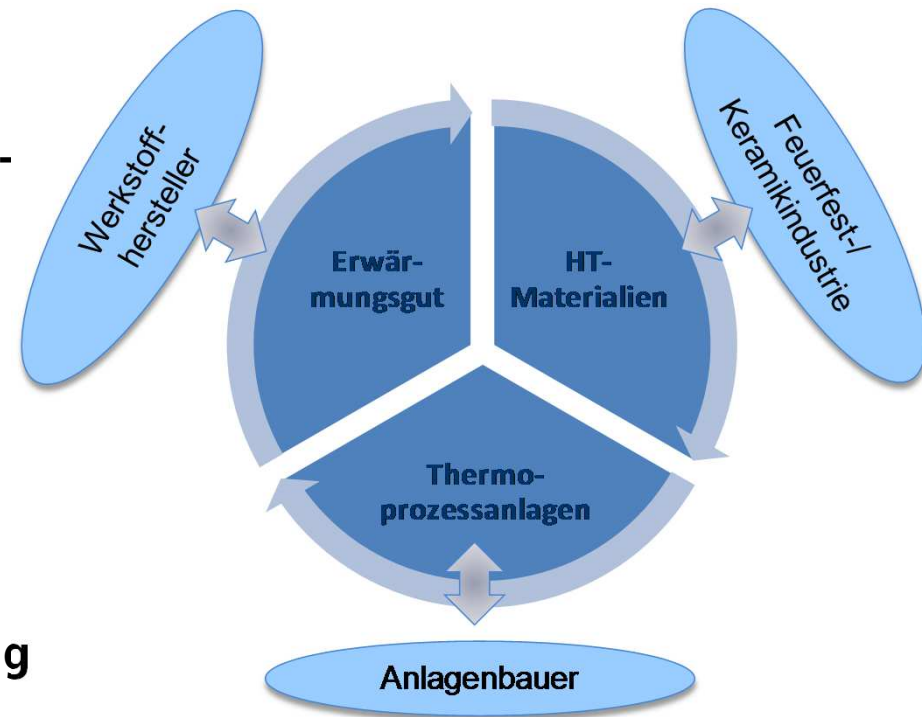


Zielsetzung

- **Signifikante Verbesserung von industriellen Wärmebehandlungsprozessen**
 - **Energieeffizienz**
 - **Materialeffizienz**
 - **Produktqualität**

Methoden

- **Hochtemperatur-Charakterisierung**
- **Computersimulation**
- **Entwicklung von Hochtemperaturmaterialien**

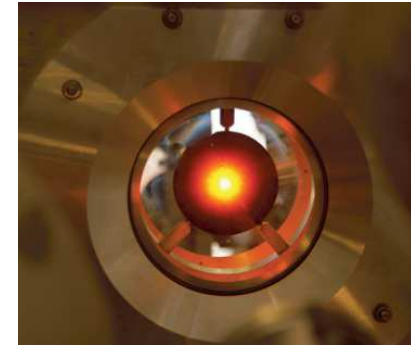


Anwendungen von Hochtemperatur-Messungen

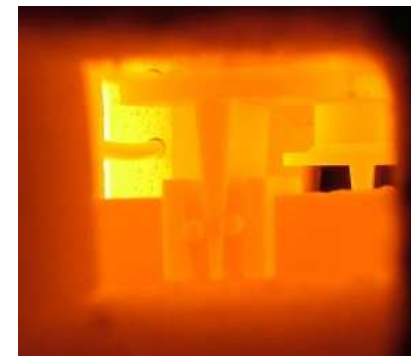
- Einsatzverhalten von Hochtemperaturkomponenten (Funktionalität, Lebensdauer)
- Simulation von Thermoprozessen (Prozessoptimierung)

Materialeigenschaften:

- Thermisch
- Mechanisch
- Thermomechanisch
- Chemisch
- Elektrisch
- Optisch



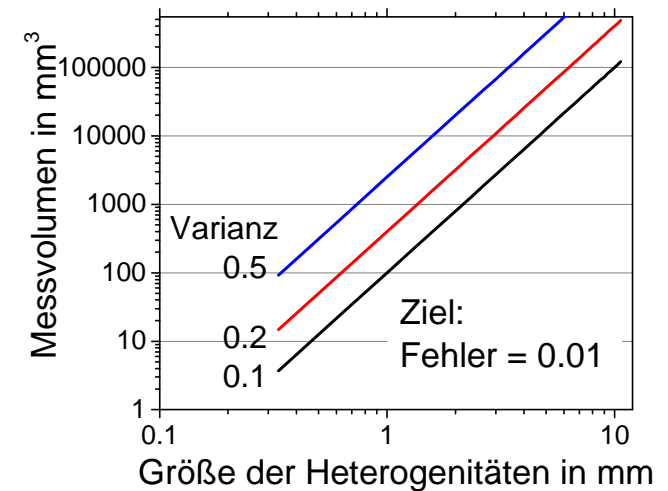
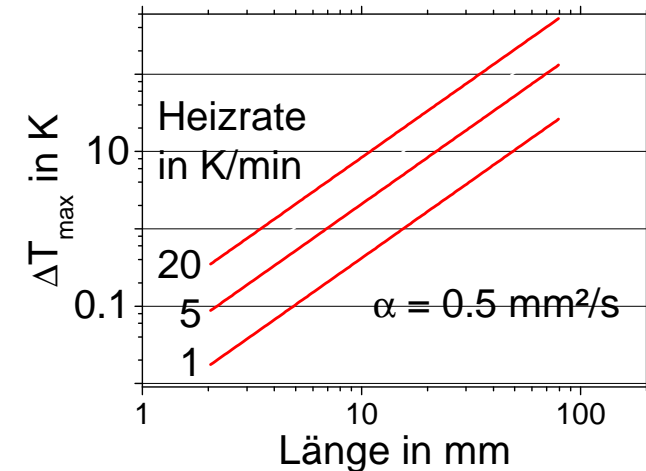
Thermozyklertest



Keilspaltprobe

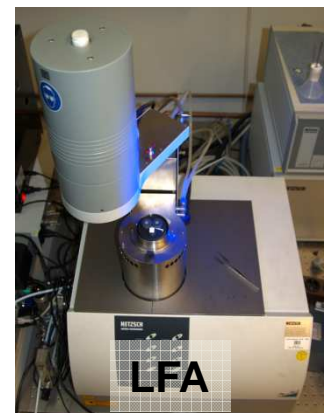
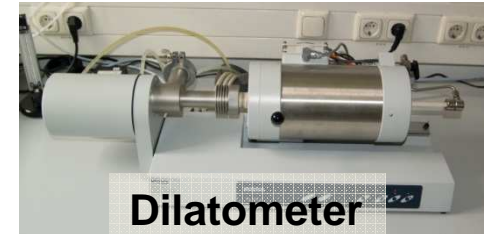
Anforderungen für Hochtemperatur-Messverfahren

- **Definierte Messbedingungen**
 - **Kontrollierte Atmosphäre und Temperatur**
 - ➔ **Große Öfen u. Proben, geschl. Tiegel**
 - ➔ **Atmosphäre: red., ox., inert, H₂O, Vak.**
- **Keine Wechselwirkung mit Probe**
 - **Minimale therm./mech./chem. Interaktion**
 - ➔ **Berührungsfreie Verfahren**
- **Signifikante Messdaten**
 - **Eindeutige Interpretation, hohe Auflösung**
 - ➔ **Simultane Messverfahren**
 - ➔ **Große / adäquate Messvolumina**



Gängige kommerzielle Hochtemperatur-Messverfahren

- Schubstangendilatometrie → Wärmeausdehnung
- Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie DSC → Reaktionswärme, Wärmekapazität
- Differenz-Wärmestromanalyse-Thermogravimetrie-Massenspektrometrie DTA-TG-MS → Reaktionsdaten
- Laser-Flash-Messung LFA → Temperaturleitfähigkeit
- Mechanische Hochtemperatur-Prüfung DMTA



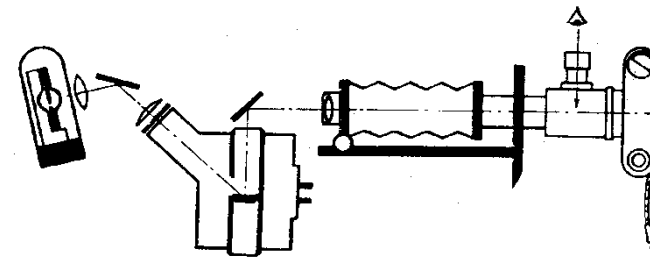
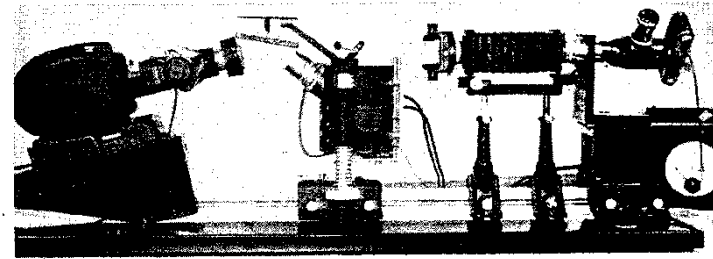
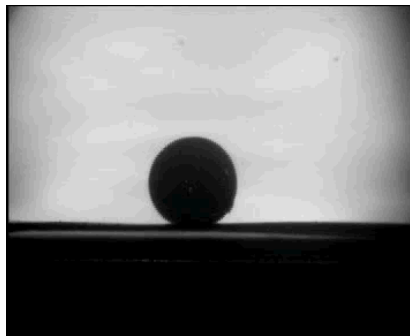


Charakterisierung von Hochtemperaturprozessen und Materialien

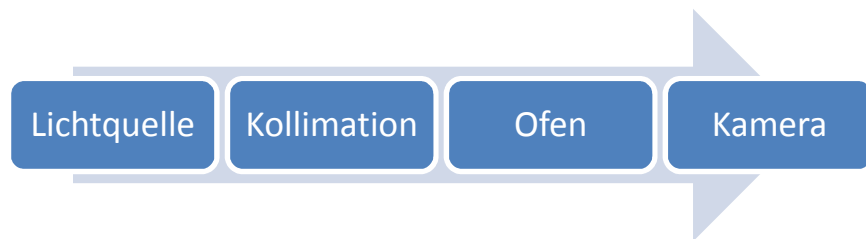
- TOM - Methoden und Anlagen
- Anwendungsbeispiele
- Künftige Entwicklungen

TOM: Thermooptische Messmethoden

- Anwendung: Messung von Materialeigenschaften bei hoher Temperatur
- Messprinzip: optisch (Schattenwurfverfahren)
- Dilatometrie, Randwinkel,...
- Simultane Methoden: Laser-flash, TG,...
- TOM (seit 1993)



Erhitzungsmikroskop Leitz 1963



Kommerzielle optische Dilatometer - Fleximeter /Extensometer

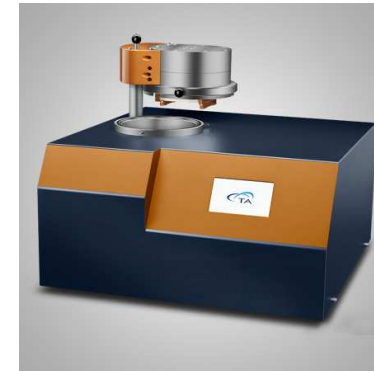
- Zahlreiche Geräte in den letzten 15 Jahren entwickelt
 - Üblicherweise kleine Proben
 - Üblicherweise nur Messung von Ausschnitten der Probe
- Keine Anpassung der Messfenster!
- Reproduzierbarkeit?



www.linseis.com



www.expertsystems.com



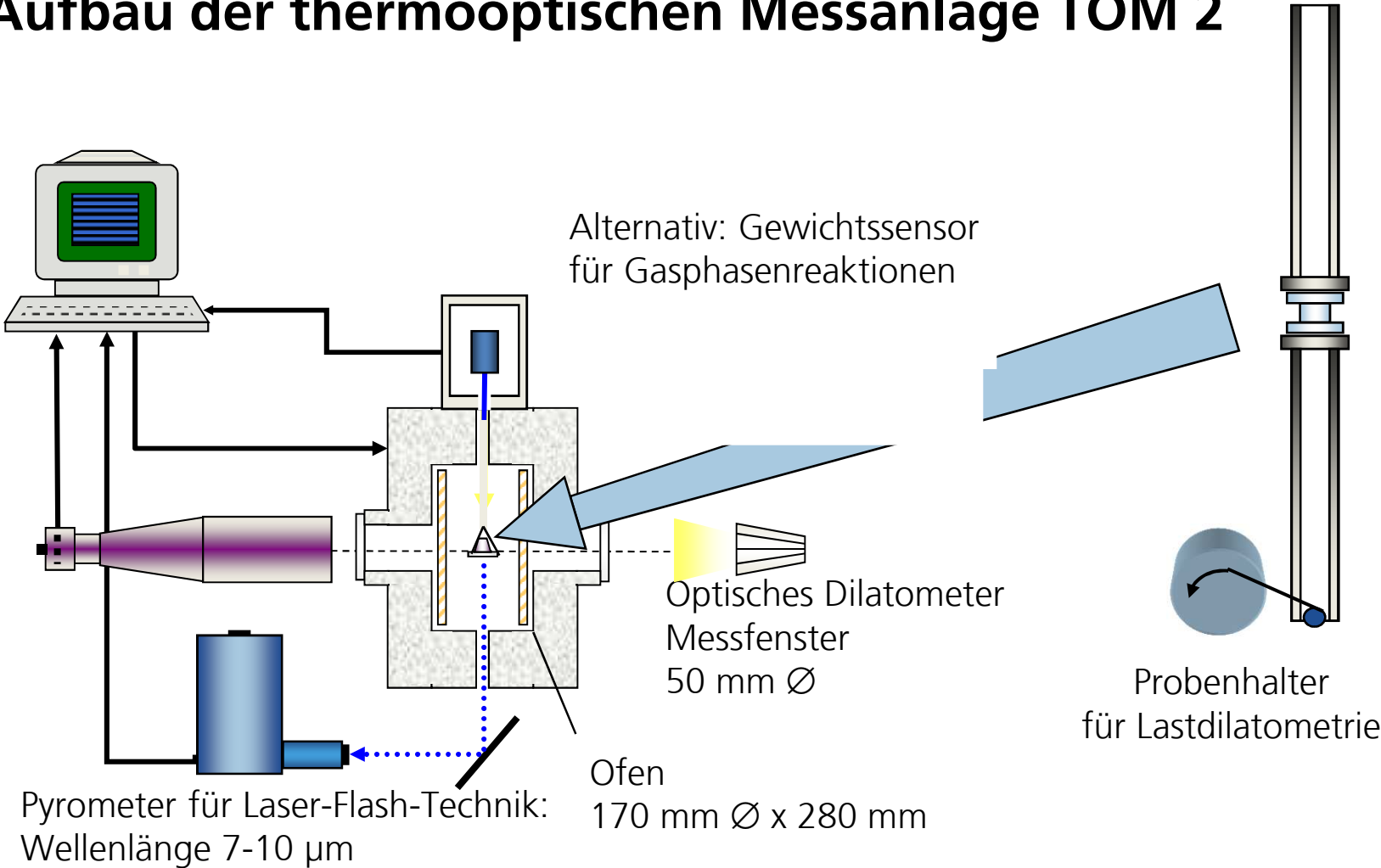
de.thermophysical.tainstruments.com

Entwicklung von TOM-Anlagen am ISC

Gerät	Jahr	Auflösung μm	Laser-Flash	TG	Last	andere	Atmosphäre
TOM 1	1993	20	✓	-	-	-	var.
TOM 2	1998	1	✓	✓	✓	-	var.
TOMMI	2002	0.3	-	✓	✓	-	Luft
TOM_ac	2006	0.3	-	✓	✓	-	var.
TOM_imp	2010	-	-	-	-	1)	Luft
TOM_ir	2012	-	-	-	-	2)	Luft

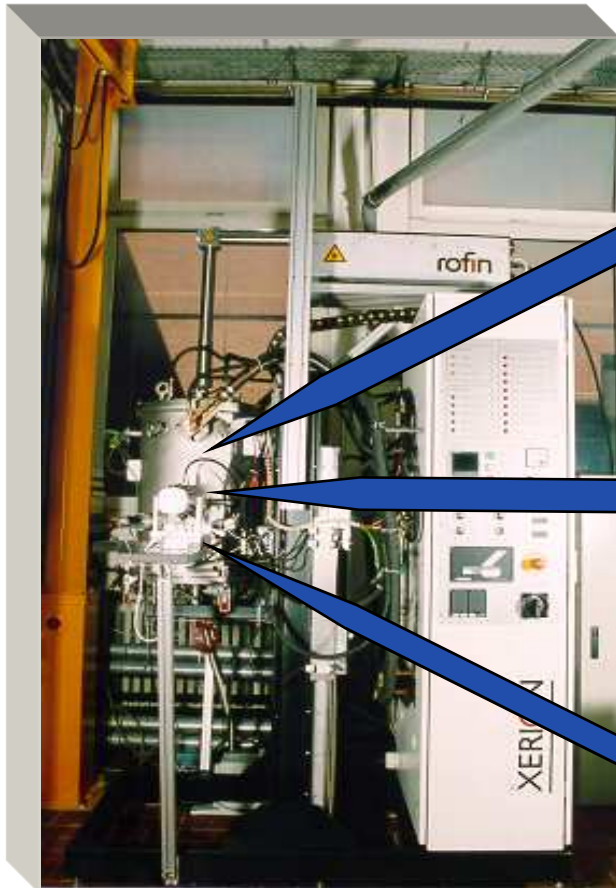
1) Elektrische Impedanz, 2) Thermoschock,

Aufbau der thermooptischen Messanlage TOM 2



Probengröße: 30x30x30 mm³

Kontrolle der Atmosphäre in TOM 2 - Anlage



Heizmodule:

- Molybdändisilizid (Kanthal) bis 1800 °C
- Wolfram bis 1800 °C (Vakuum) bis 2000 °C
- Graphit bis 2200 °C

Gasmischtechnik:

- H₂O (20%), N₂, CO, CO₂, O₂
- Ar/He
- Hochvakuum, H₂ (5%)



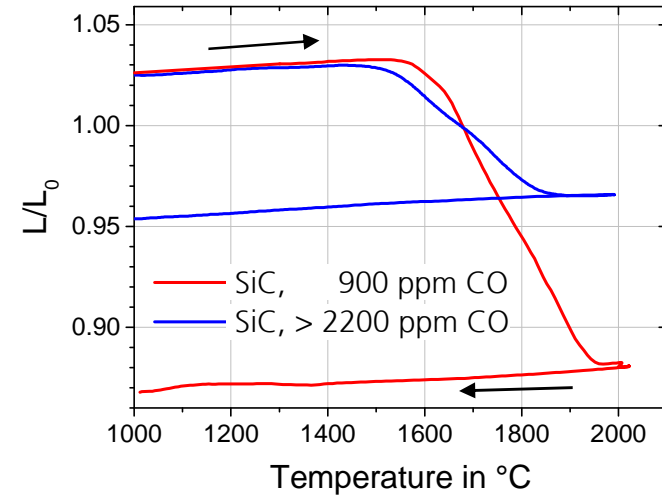
Gasmesstechnik:

- Elektrochemische Sensoren
- Lambdasonde
- Infrarot-Spektrometer

Einfluss der Ofenatmosphäre auf Sinterprozesse

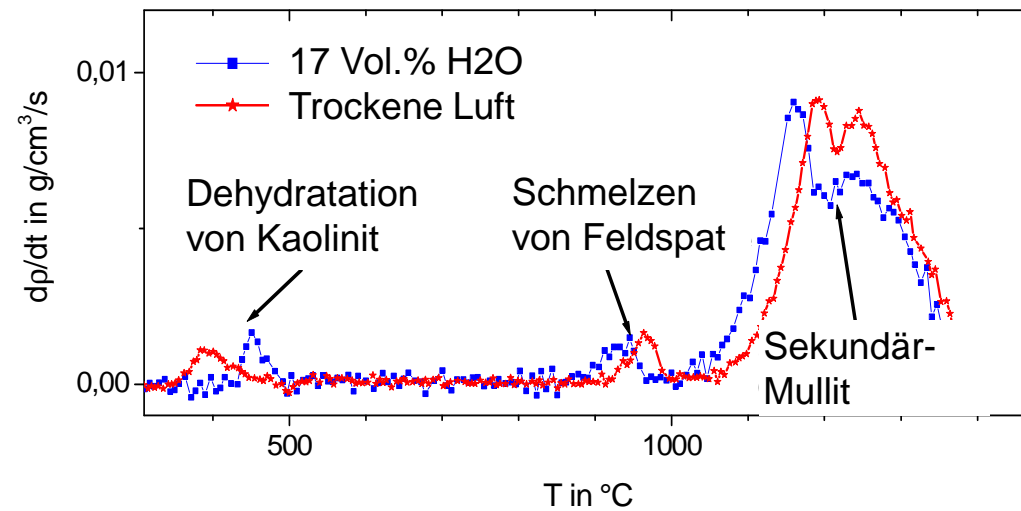
Beispiel 1:

- Flüssigphasensinterung von SiC
- CO reduziert Flüssigphase → keine vollständige Sinterung ohne Elimination von CO



Beispiel 2:

- Sinterung von Porzellan
- Gasbrenner produzieren typisch 17% Wasserdampf
- Wasserdampf verringert die Viskosität der Schmelzphase



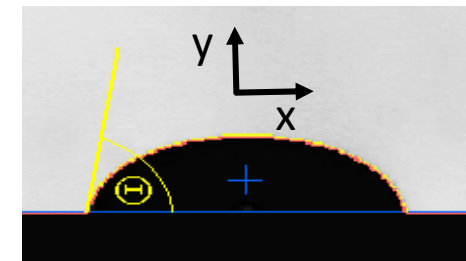
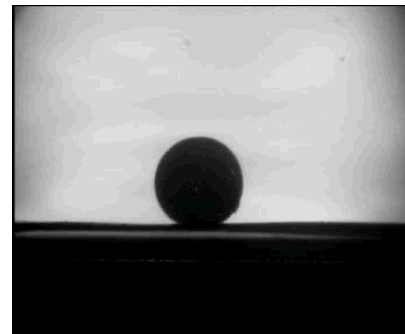
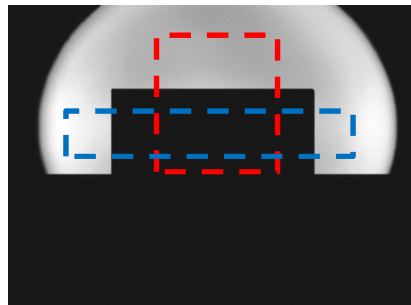
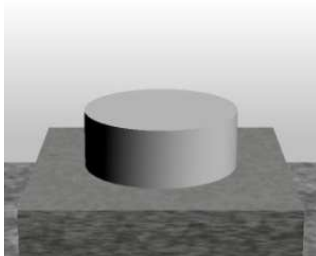
Optische Dimensionsmessung im Ofen

Messgrößen:

- Probenhöhe und Breite
- Randwinkel (liegender Tropfen)
- Konturkrümmung, Verzug
- Kriechraten, Anbackungen

Merkmale:

- Maximale Probengröße 35 mm
- Auflösung 0.3 μm
- Reproduzierbarkeit < 0.1 %
- Bis zu 20 simultane Messgrößen



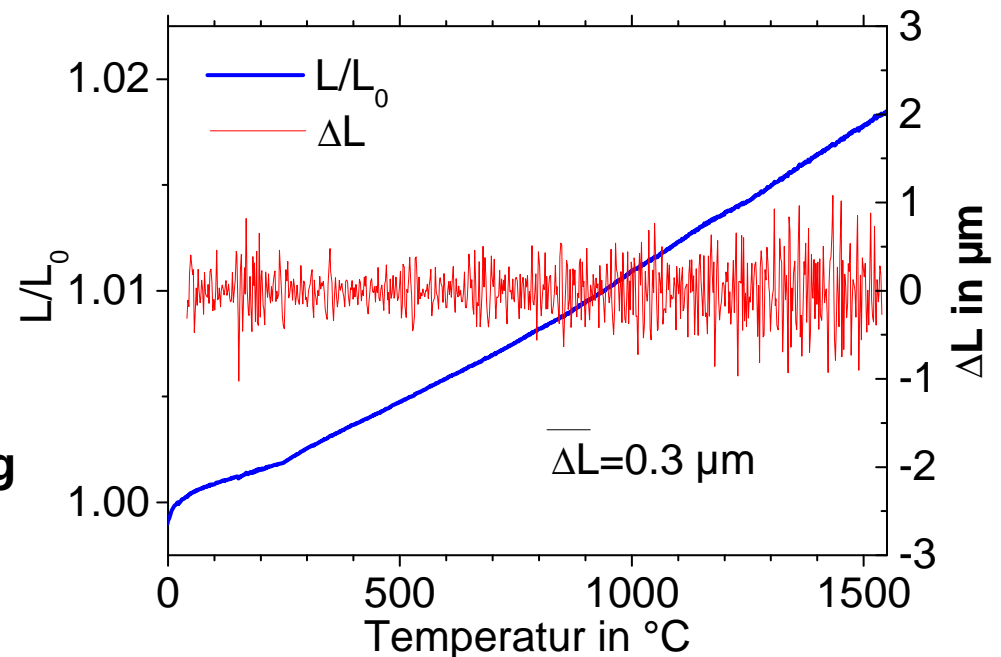
Optische Auflösung in Hochtemperatur-Messungen

- Messung einer Inertprobe
- Subtraktion der geglätteten Kurve
- Mittelung des Rauschens

Beispiel:

- Messung der Wärmeausdehnung von gesinterter Aluminiumoxidprobe (20 mm \varnothing)

→ Rauschen 0.3 μm



Reproduzierbarkeit von In-Situ-Messungen

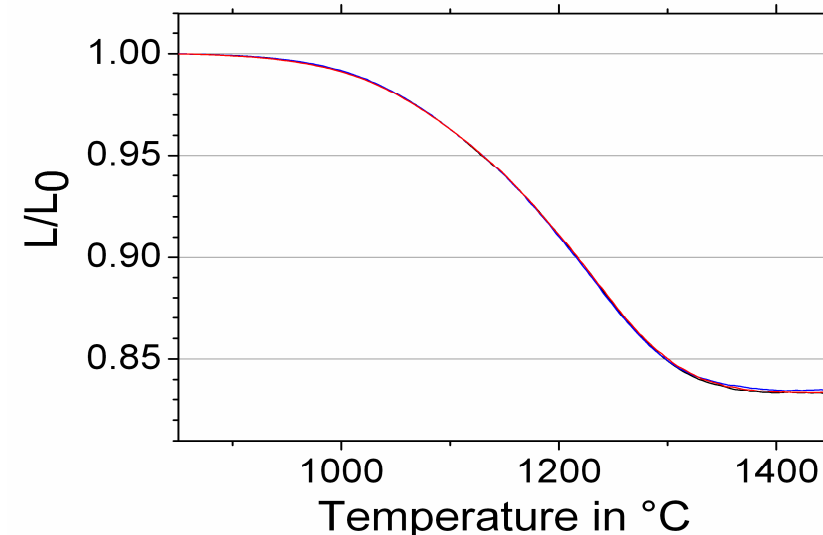
Allgemeine Definition

- Messung der Änderung während der Wärmebehandlung
- Wiederholung mit gleichen Proben
- Berechnung der Standardabweichung aus verschiedenen Messungen
- Mittelung der Standardabweichung
- Skalierung mit Gesamtänderung der Messgröße

Beispiel: Sintern von Aluminiumoxid

- Messung der Schwindung an drei Grünproben
- Reproduzierbarkeit 0.03 %

$$R = \frac{\int_{T_{Onset}}^{T_{Final}} \sigma(T) dT}{|\Delta L_{Total}|} = 0.03\%$$



Gängige Thermooptische Messanlagen

- Berührungsfreies Messprinzip
- Messung von Dimensionsänderungen
- Kriechen, Anbacken, Benetzen
- Gewichtsänderungen



TOM-AC
Vakuumdichter Ofen
Kontrollierte Atmosphäre
bis zu 2400°C

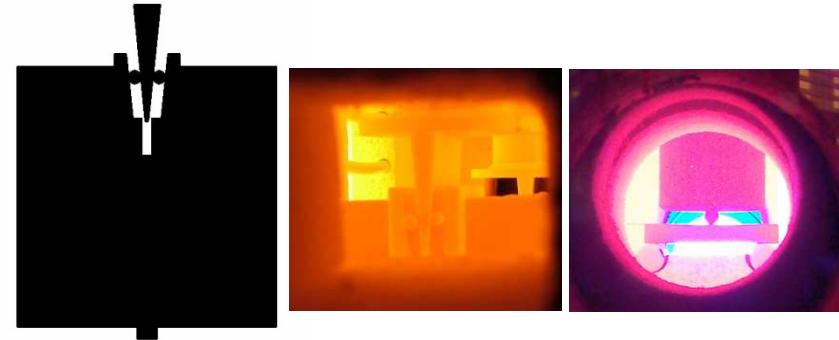


TOMMI_plus
Kammerofen
Bis zu 1750°C

Mechanische Hochtemperatur-Messungen

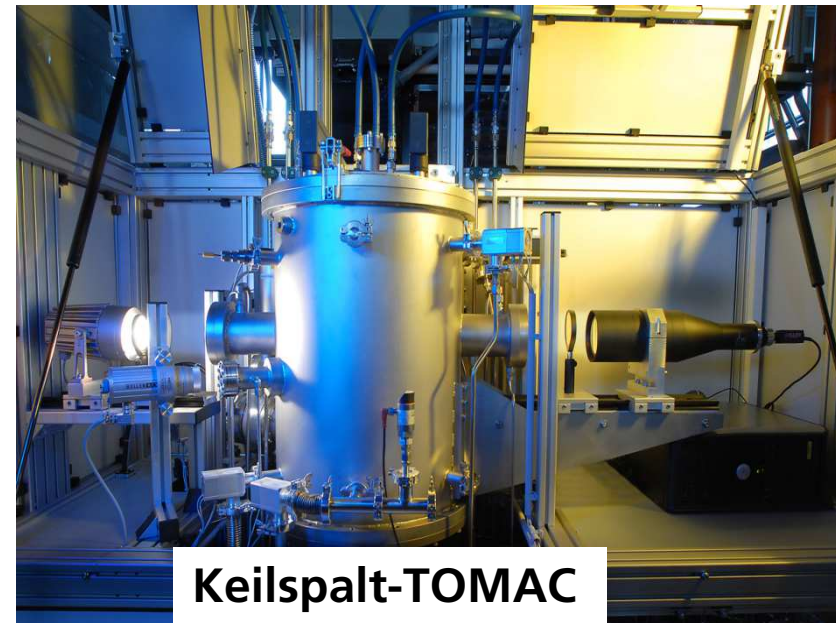
Schubstangenprinzip für Erfassung von Verschiebungen

- Vorteil: Hohe Ortsauflösung $< 0,1 \mu\text{m}$
- Nachteil: Messung im kalten Bereich erfordert fehleranfällige Kalibrierung



Optische Erfassung der Verschiebungen:

- Nachteil: Auflösung schlechter
- Vorteil: Mehr Messmöglichkeiten, Messung direkt im heißen Bereich



Messung elastischer Eigenschaften

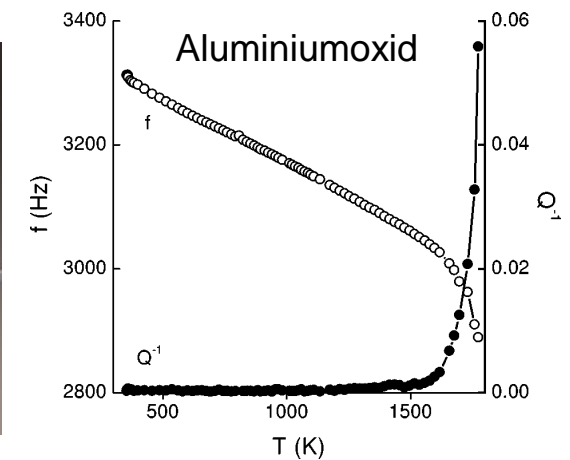
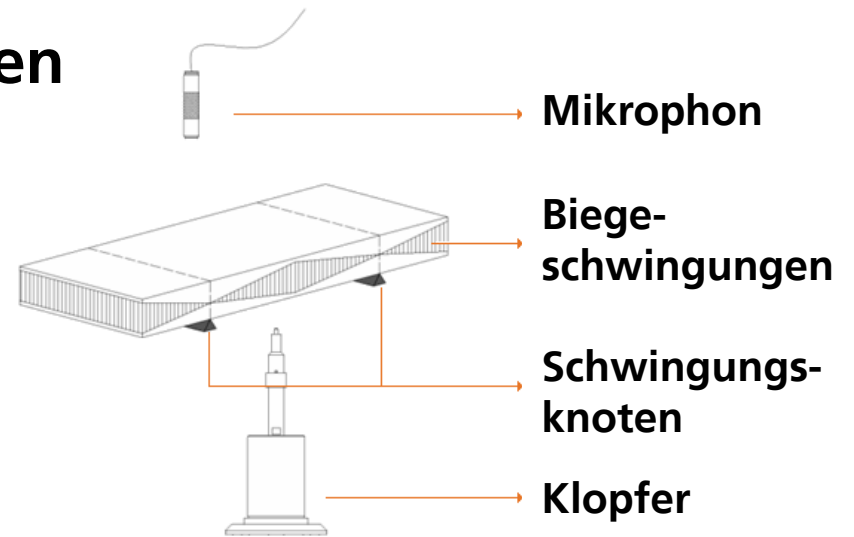
Resonant frequency and damping analyzer RFDA

Maximaltemperatur 1750°C

Atmosphäre: Luft oder kontrolliert

Messgrößen:

- E-Modul
- Poissonzahl
- Dämpfungsparameter

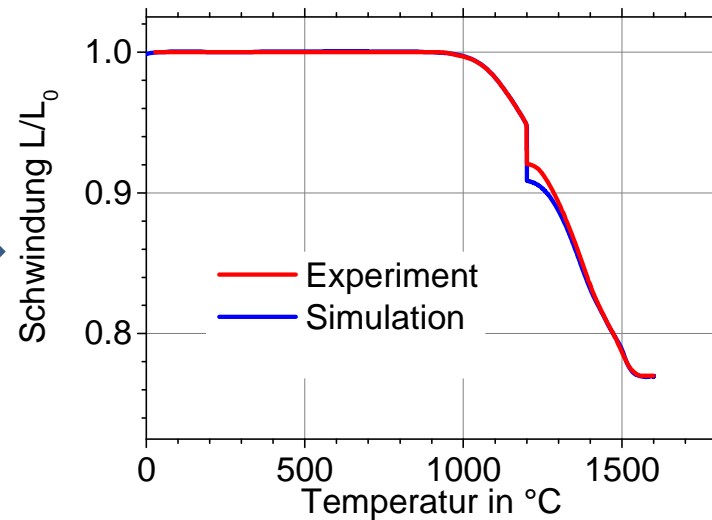
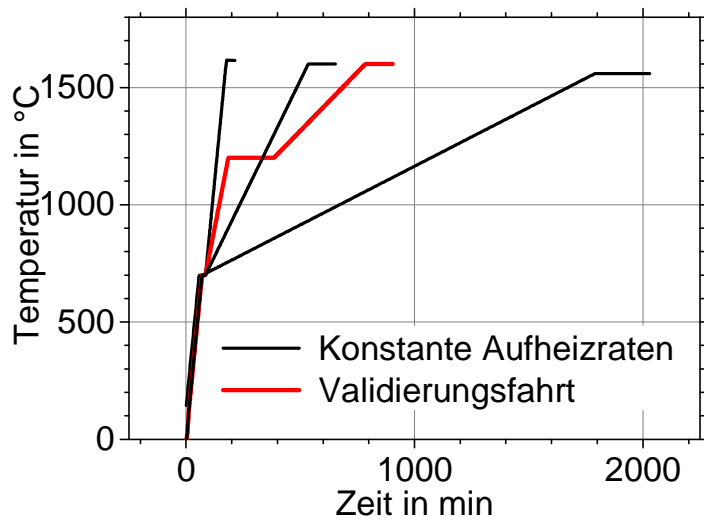
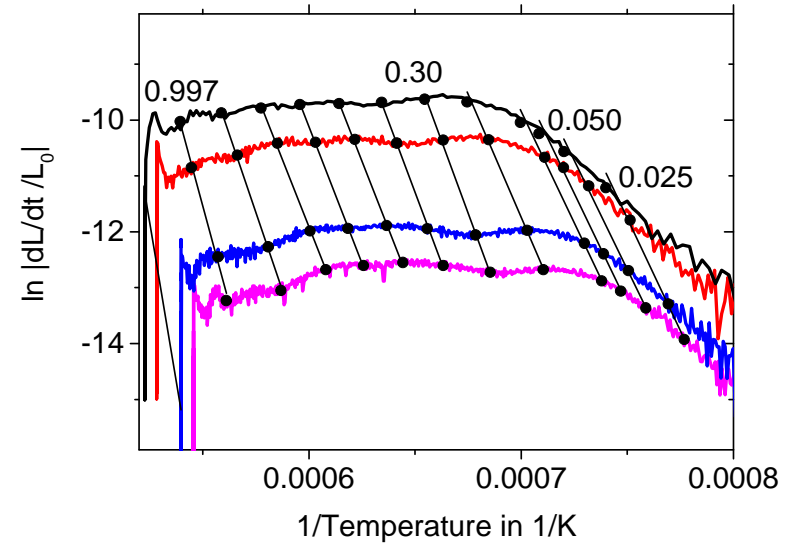
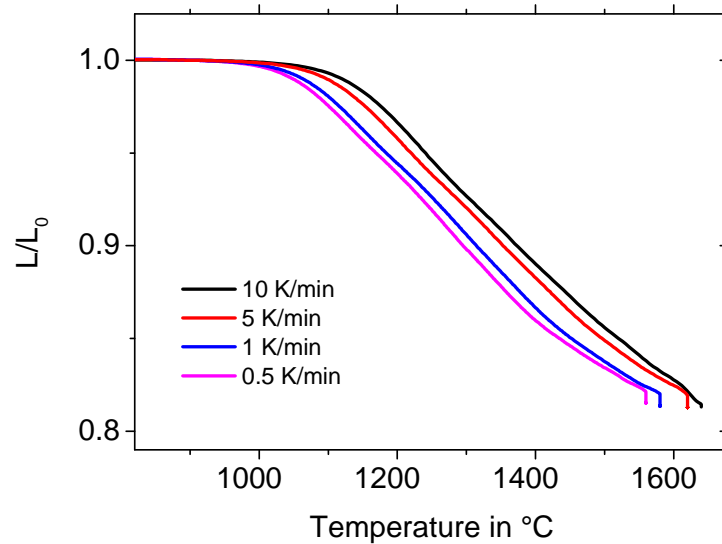




Charakterisierung von Hochtemperaturprozessen und Materialien

- TOM - Methoden und Anlagen
- **Anwendungsbeispiele**
- Künftige Entwicklungen

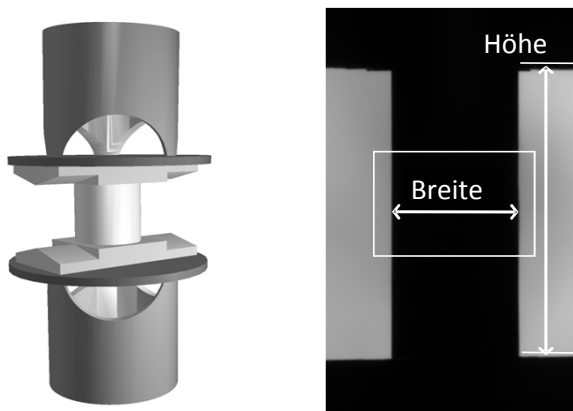
Sinterstudien (Beispiel Spinell-Grünproben)



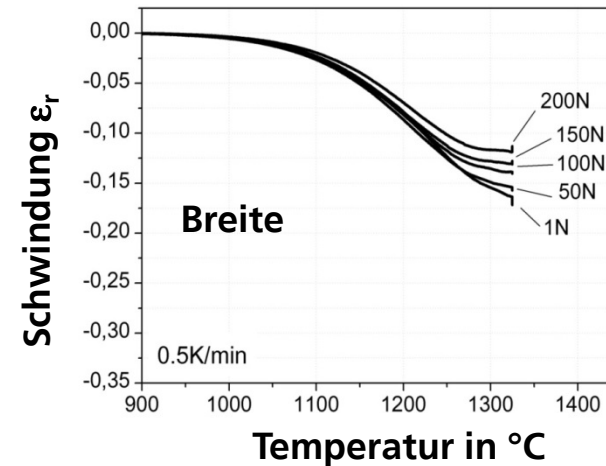
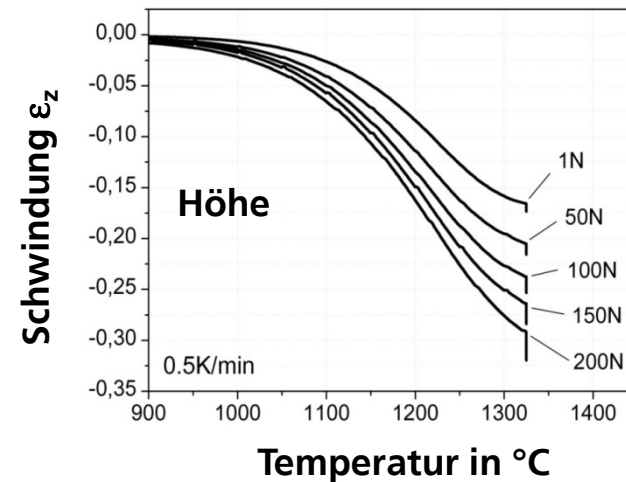
Sinterung unter uniaxialer Last: Sinter forging

Spezieller Aufbau:

- Kleiner Wärmeübertrag durch Schubstangen
- V-förmige Erweiterung der Stempel
- Computer-gesteuerte Last 1-4000 N
- Optische Messung von Breite und Höhe



Zirkoniumoxid, 7.5 mm \varnothing x 17 mm

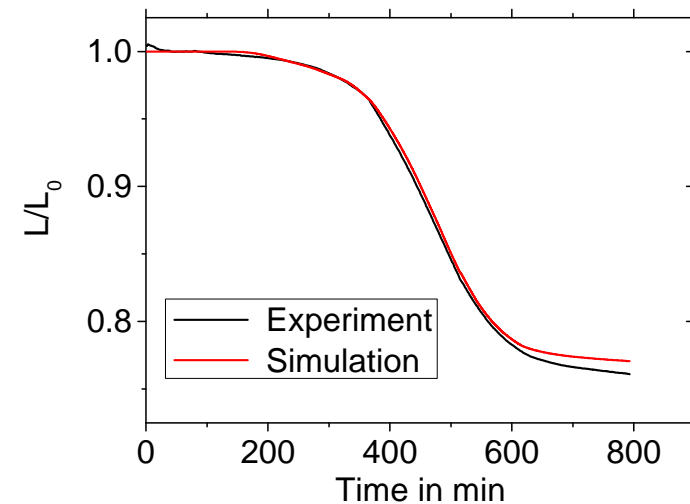
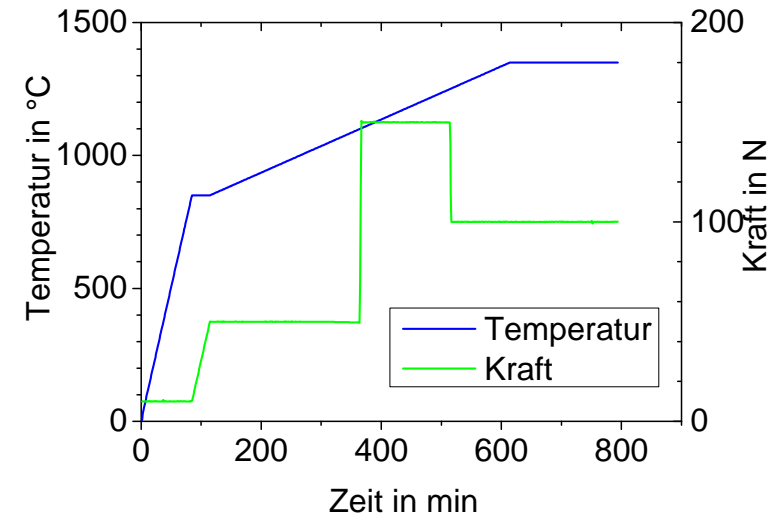
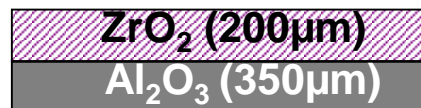


Co-firing von keramischen Multilayern

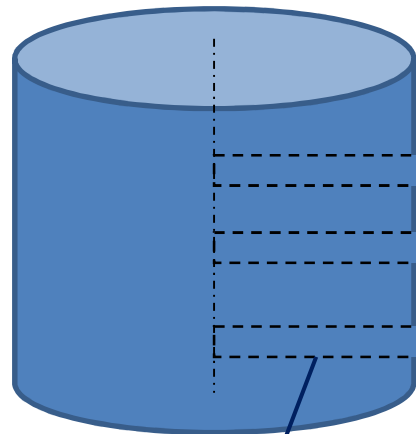
Mehrlagenstrukturen für passive elektrische Komponenten werden kleiner und komplexer.

Spannungen und Verformungen beim Co-Firing sind nicht gut genug verstanden!

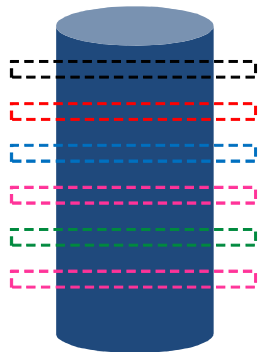
- Messung der Sinterkinetic und der viskosen Materialparameter
- Simulation Co-firing im Computer



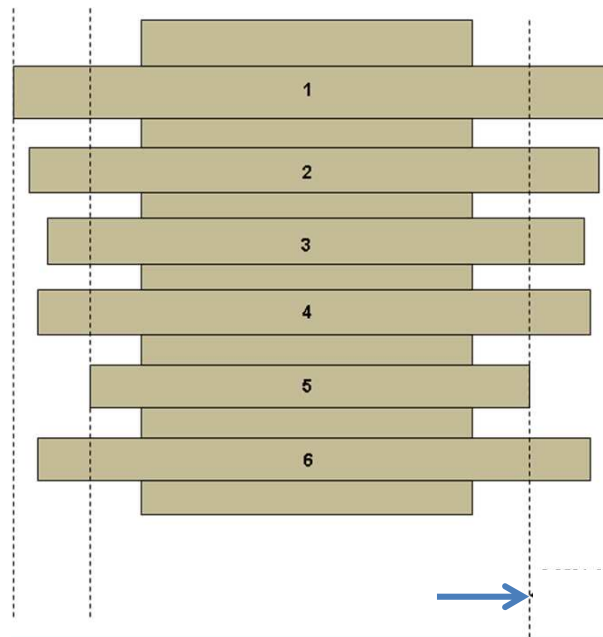
Messung der Homogenität von Grünproben



- Entnahme von zylindrischen Proben
- Setzen von Messfenstern entlang der Längsachse
- Messung der Schwindung mit TOM
- Inverse Berechnung der Gründichte
- Genauigkeit besser als 0.2 % !



10 mm

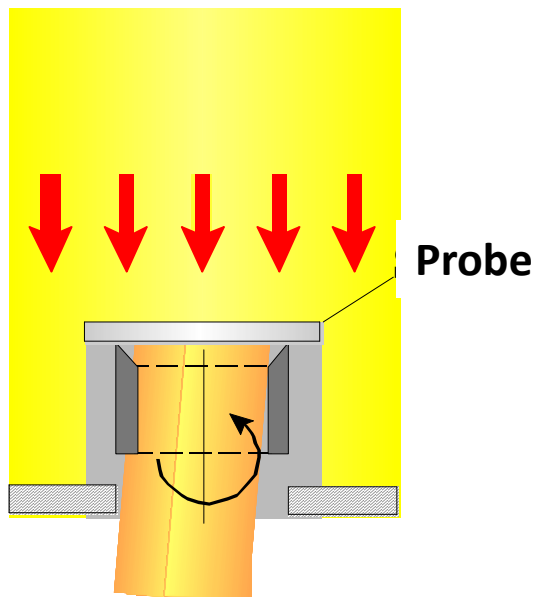


0.06%

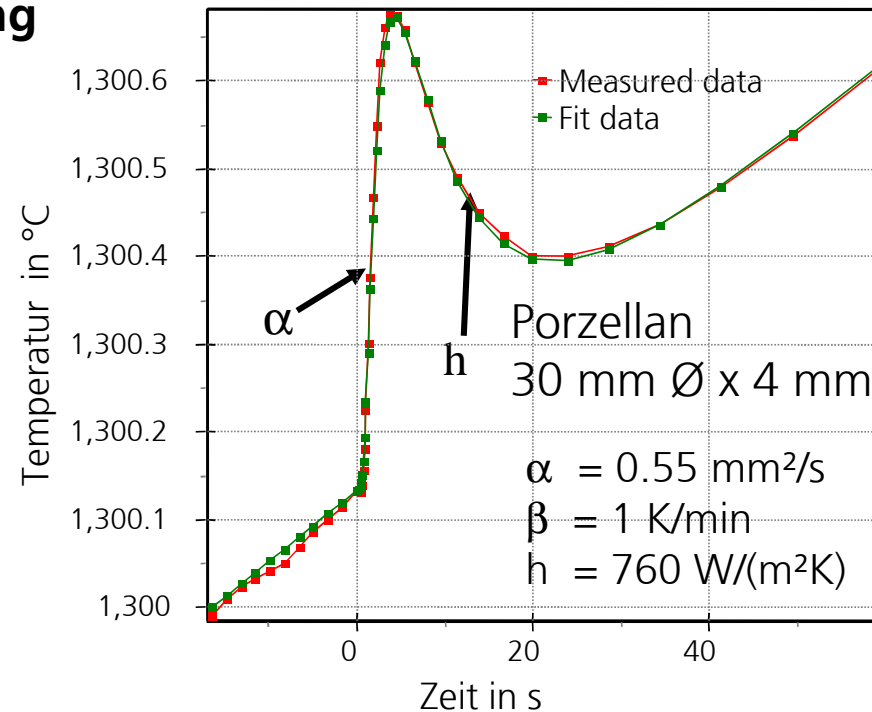
In-situ-Messung von Wärmetransport-Eigenschaften

Modifizierte Laser-Flash-Messung

Laserpuls (CO_2):
10,6 μm , 20 μs , 5 -50 J



Pyrometer (HgCdTe) >10.6 μm

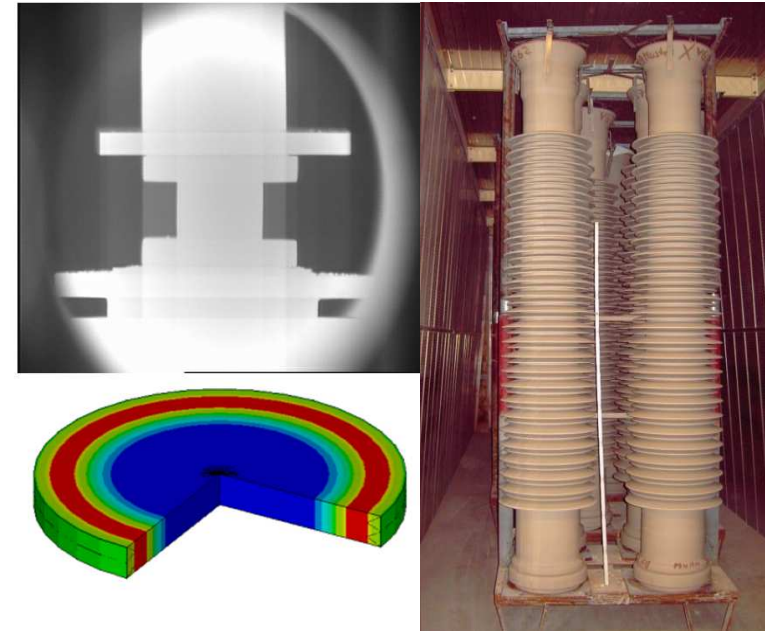


- Wellenlänge > 10 μm ermöglicht berührungsfreie Messung ohne Beschichtung
- Inverse Simulation der Temperaturverteilung ermöglicht große Proben

Optimierung der Brennkurve von Hochspannungsisolatoren

Lösungsweg

- In-Situ-Messung von Sinterkinetik, Kriech Eigenschaften und Wärmeleitfähigkeit, Dehydration und Phasenumwandlung
- FE-Berechnung aller Spannungen beim Wärmeprozess
- Optimierung des Temperaturzyklus



Ergebnis

- Verkürzung der Brenndauer um mehr als 40%
- Isolatoren (Strunkdurchmesser ca. 0,3 m, Höhe 2 m) zeigen keine Festigkeitseinbußen!
- Deutliche Einsparung bei den Brennkosten

Messung und Optimierung von Entbinderungsprozessen

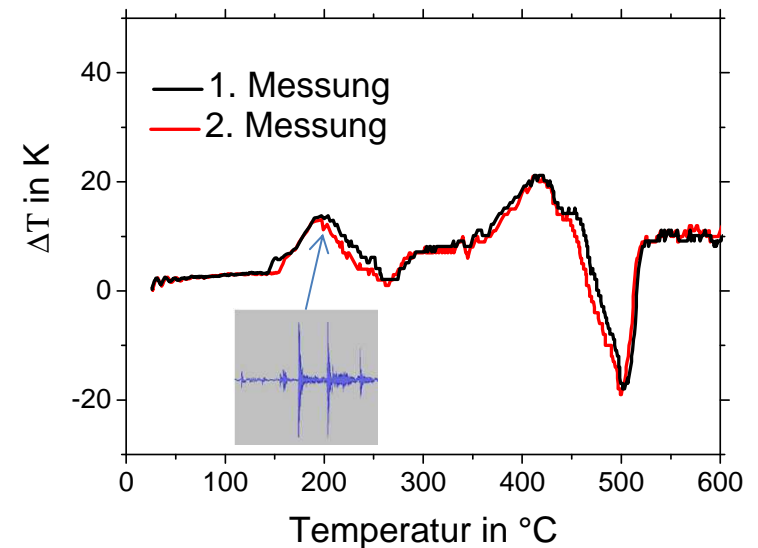
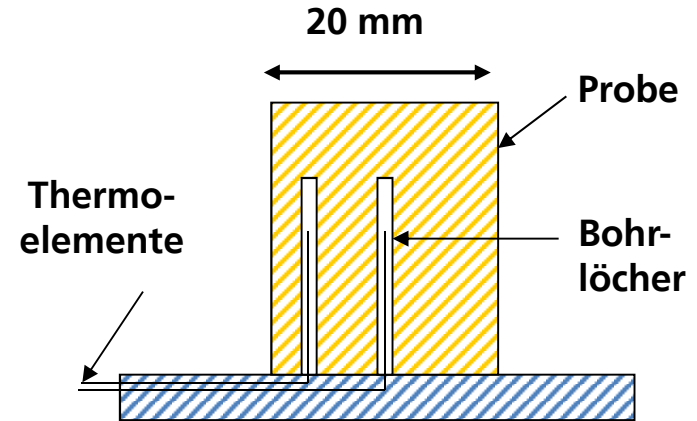
Ziel:

Vermeidung von Schädigung durch zu rasche Entbinderung



Simultane Messung von

- Gewichtsänderung
- Differenztemperatur
- Akustischer Emission



Messung von Benetzung und Anhaftung

Beispiel 1:

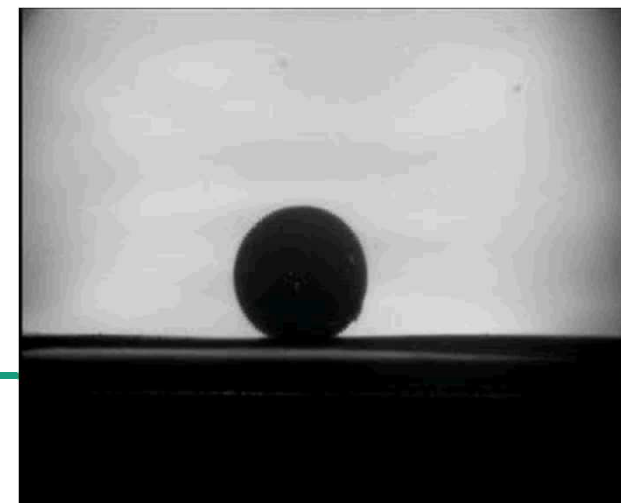
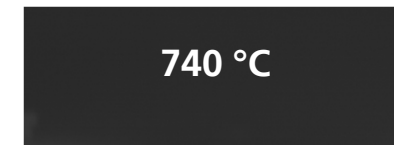
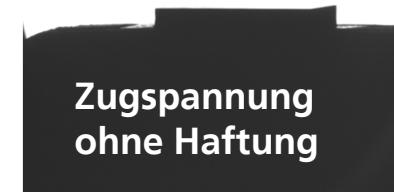
Spezieller Probenhalter für momentfreie Übertragung von Zug- und Druckkräften

Kleben zwischen Hochtemperatur-Glaslot und SOFC Trägerplatte (Spinell)

- Druckspannung: 5 kPa,
- Zugspannung: 2.5 kPa (30 s, alle 10 K)

Beispiel 2:

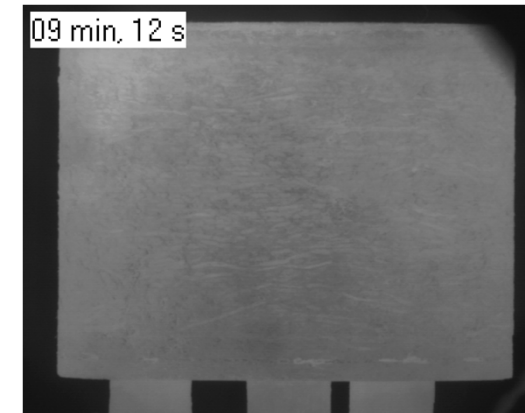
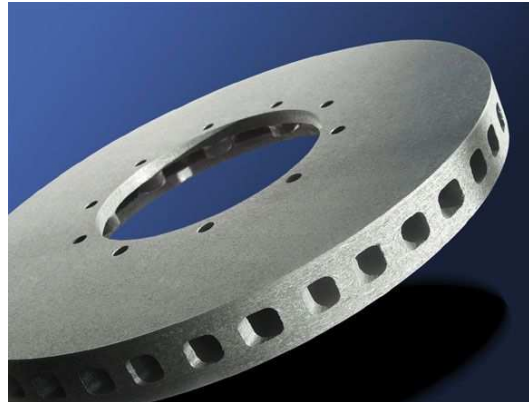
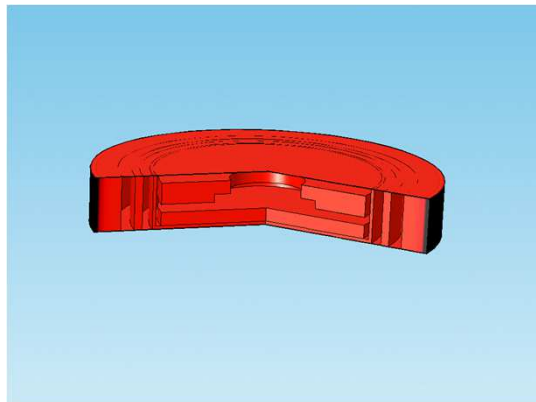
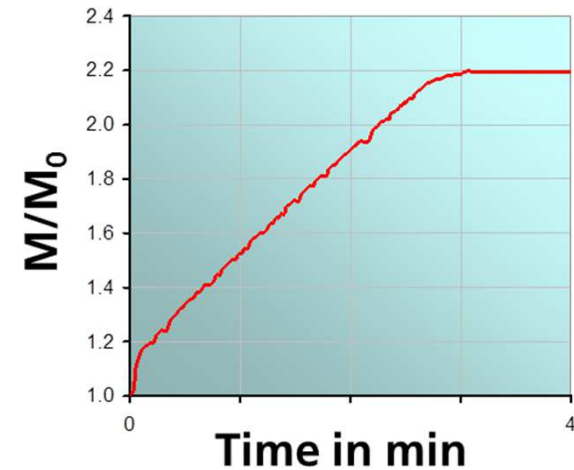
Benetzung eines Glastropfens auf Platin-substrat mit steigender Temperatur



Untersuchung der Infiltration von Schmelzen

Beispiel: Liquid Silicon Infiltration LSI

- In-Situ-Messung mittels TOM von:
 - Gewichtsänderung,
 - Position der Infiltrationsfront
 - Oberflächentemperatur der Preform
- Computersimulation wesentlicher Prozessschritte
- Optimierung von Temperaturzyklus, Atmosphäre und Preform-Eigenschaften



A photograph of a modern, multi-story building with a white facade and large windows. The building is situated on a grassy field under a blue sky with light clouds. The Fraunhofer logo and name are visible on the left side of the building.

Fraunhofer

Charakterisierung von Hochtemperaturprozessen und Materialien

- TOM - Methoden und Anlagen
- Anwendungsbeispiele
- **Künftige Entwicklungen**

Thermooptische Anlagen im Planungs- / Baustadium



Prototyp TOM_air

- Optimierter optischer Strahlengang, (Auflösung 0,1 μm ?)
- 4 Mikrophone für Schalldetektion
- Verbesserte Lastvorrichtung (5 kN)
- Probenrotation
- Gewichtssensor
- Homogene Probentemperatur < 1 K
- Simultane Messung mehrerer Proben



Planung TOM_wave

Laser (600 W) für:

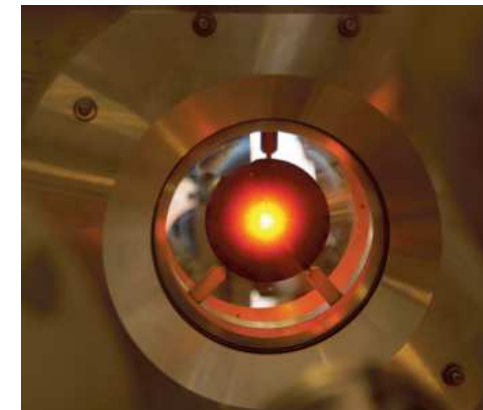
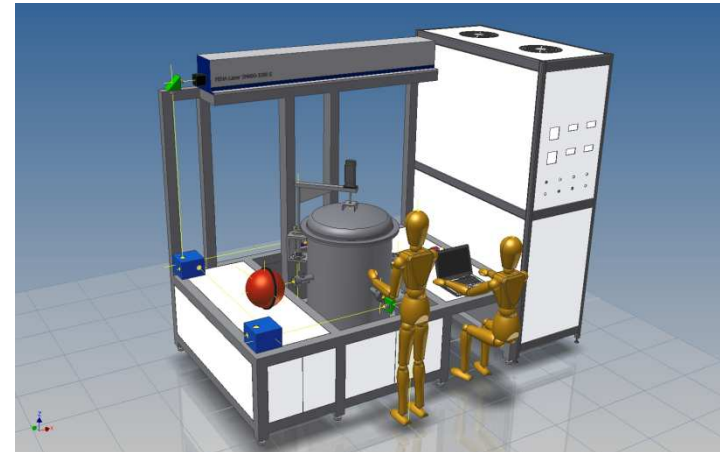
- Thermoschocktests
- Laser-Flash-Messungen
- Anregung von Eigenschwingungen

Ofen für:

- Luft und Inertgase
- Maximale Temperatur 1750°C

Messgrößen:

- Thermoschockbeständigkeit
- Temperaturleitfähigkeit (axial und lateral)
- Wärmekapazität, Wärmeausdehnung
- Spektrale Emisivität
- E-Modul, Dämpfung



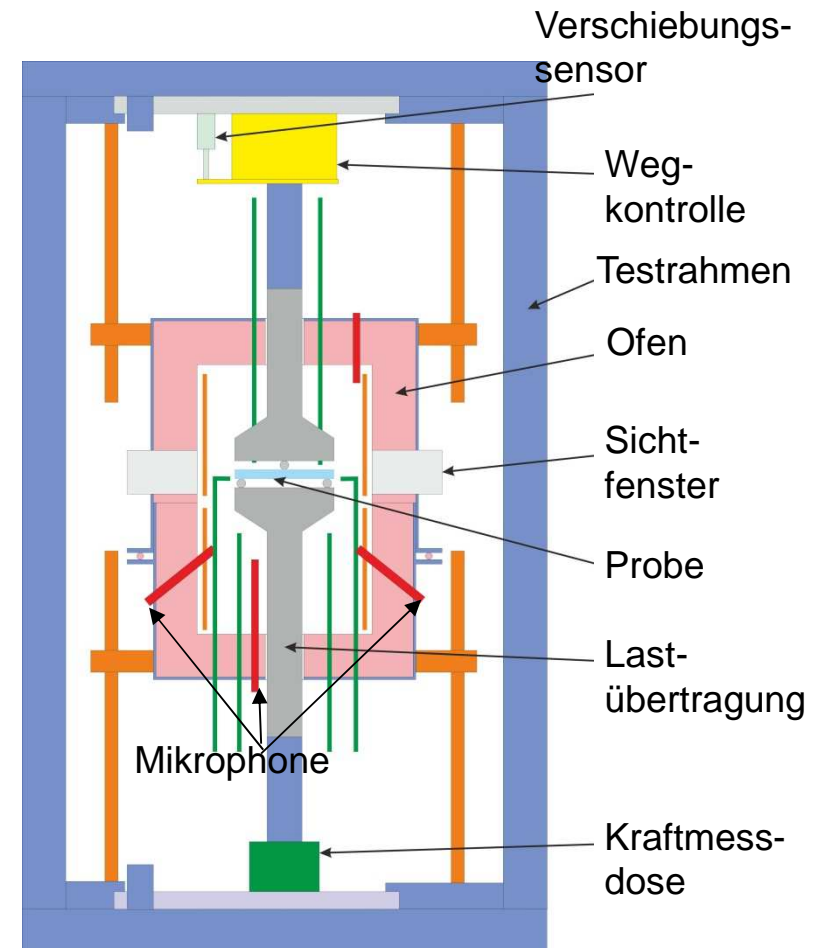
Planung: TOM_mech

Messgrößen:

- Uniaxiale Viskosität / E-Modul
- Festigkeit, Bruchzähigkeit
- Speicher- und Verlustmodul
- Reibungskoeffizient

Systemparameter:

- Maximal Temperatur 1750°C
- Atmosphäre: oxidisch oder inert
- 4 Mikrophone
- Mehrfachprobenhalter



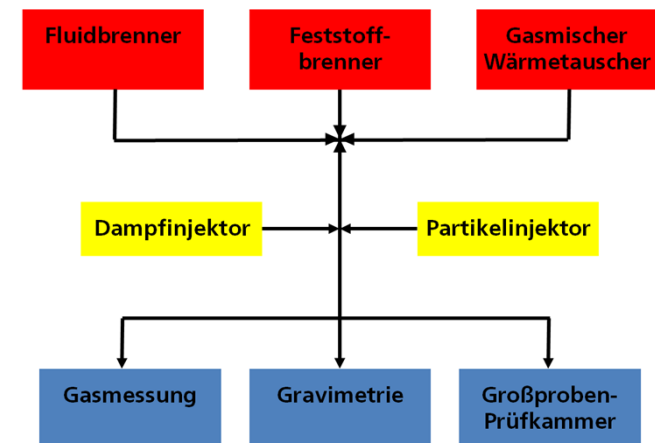
Planung: TOM_chem

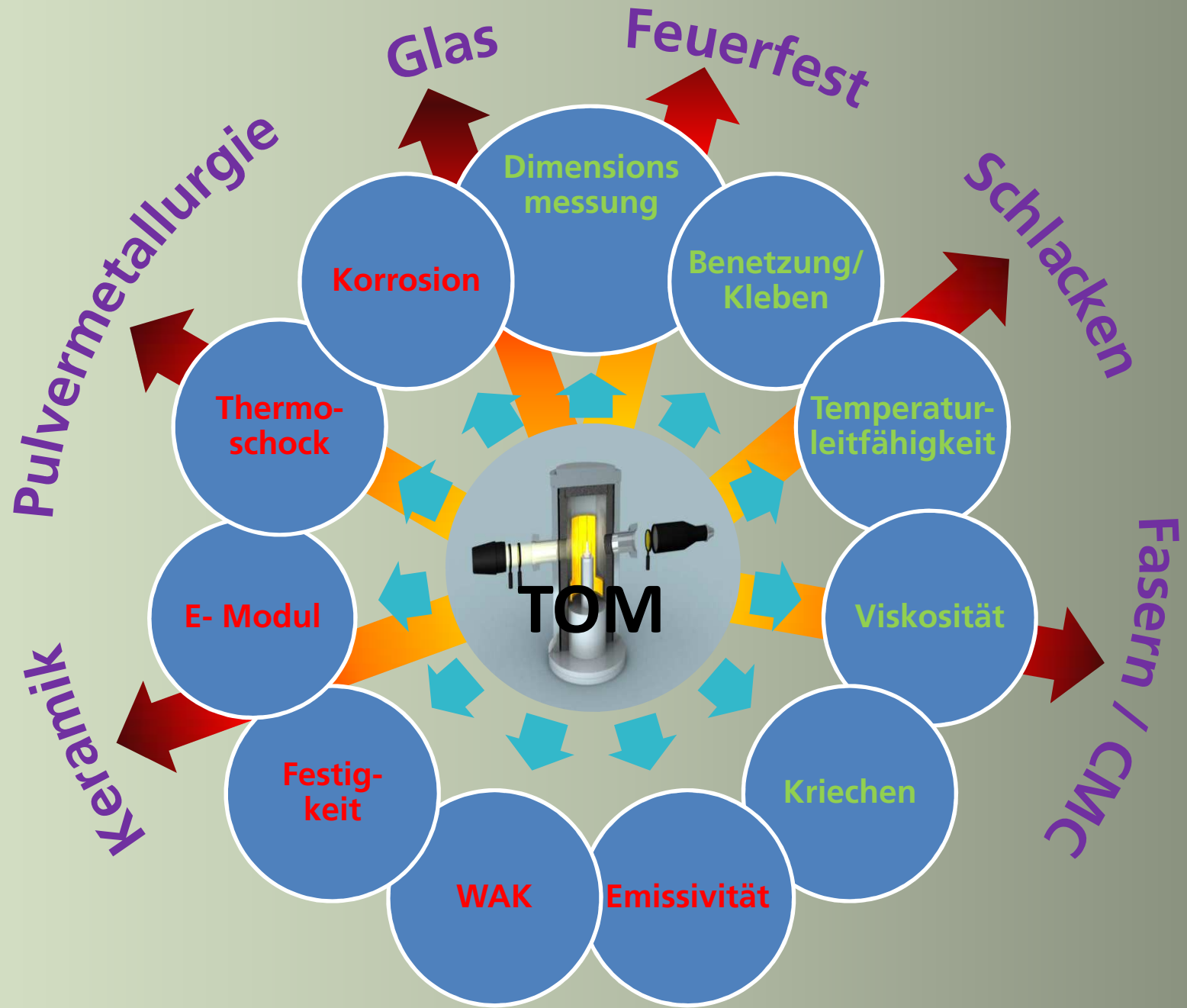
Messgrößen:

- Gewichtsänderung
- Mikrostrukturänderung (nach Auslagerung)

Systemparameter:

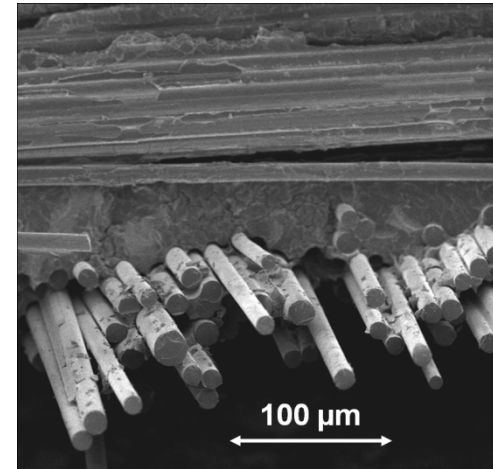
- Maximaltemperatur 1450°C
- Korrosive Gase
 - Wasserdampf
 - Sauerstoff
 - CO, H₂, Cl...
- Variable Strömungsgeschwindigkeit
- Dampf-, Staubbeladung
- Magnet-Schwebewaage





Schlussfolgerungen

- Zahlreiche Messverfahren zur Bestimmung von Materialeigenschaften bei hohen Temperaturen mit Messvolumina $> 10 \text{ cm}^3$ sind verfügbar.
- Geeignet auch für Feuerfestwerkstoffe oder CMC
- Messöfen bieten unterschiedliche Atmosphären bis 2400°C : oxidisch, inert, reduzierend.
- Messgrößen der TOM-Anlagen sind bisher: Probendimensionen, Fest-Flüssig-Reaktionen, Kriechen und viskose Eigenschaften, Gewicht und Temperaturleitfähigkeit
- Weitere Messgrößen werden mit den geplanten Anlagen erfasst.



A modern, multi-story building with a white facade and large windows, featuring the Fraunhofer logo on the left side. The building is set against a blue sky with light clouds and is surrounded by green grass and trees.

Fraunhofer

Charakterisierung von Hochtemperaturprozessen und Materialien

- TOM - Methoden und Anlagen
- Anwendungsbeispiele
- Künftige Entwicklungen

Danke!