



INSTITUT FÜR
KERAMIK, GLAS- UND BAUSTOFFTECHNIK



Thermo - mechanical properties of CNT reinforced carbon bonded refractories

Sara Grützner

Betreuer:

Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris (IKGB Freiberg)

M.Sc. Vasileios Roungos (IKGB Freiberg)

Tsuneo Kayama (Krosaki Harima Corporation)



Schwerpunkte

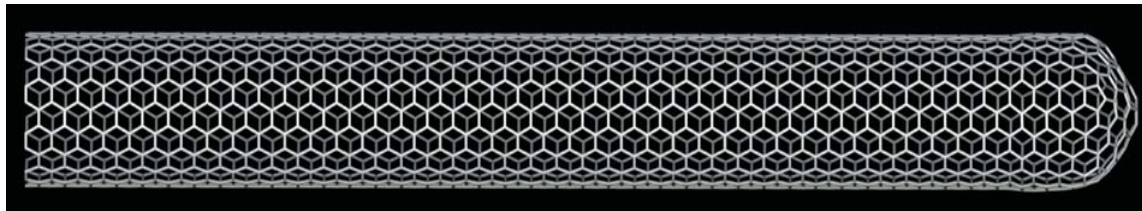
1. Motivation
2. Grundlagen
3. Ergebnisse
 - 3.1 Zugabe von Carbon Nanotubes (CNT)
 - 3.2 Zugabe von Kieselglas
 - 3.3 Zugabe von CNT und Kieselglas
4. Zusammenfassung
5. Ausblick



1. Motivation

Nano – Materialien

- sehr kleiner Durchmesser (< 100 Nanometer)
- extrem große spezifische Oberfläche
- Oberflächen – Effekte dominieren
- Carbon Nanotubes: zusammengerollte Kohlenstoffschichten mit Wabenstruktur



Äußerer Durchmesser: 30-50 nm; Länge: 10-20 μm

- Einsatz als Additive in Alumina – Graphit Material (AG)
- Einfluss auf Porosität, Festigkeit und Thermoshock Verhalten

Ziele

- Effekt von CNT auf thermomechanische Eigenschaften des AG - Material
- Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes zur CO_2 – Emission Verringerung
 - aktuell 30 Gew.-% Graphit in AG – Material für Tauchausguß
 - hoher Kohlenstoffgehalt hat negative Effekte auf schmelzmetallurgischen Prozess („Carbon pick up“, Verunreinigung der Schmelze)



2. Grundlagen

Zusammensetzung

- Schmelzkorund
- Sinterkorund
- Novolac - Kunstharzbinder
→ Batch 1 (30 % Kohlenstoff) → Batch 2 (20% Kohlenstoff)
- Additive (CNT, SiO₂)

Probenerstellung

- Kaltmischprozess Korund + Flüssigharz
- Verkokungstemperaturen: 1000 °C, 1400 °C

Evaluierung

- Wasseraufnahme – Methode (scheinbare Porosität, Rohdichte) DIN-EN 993 – 1
- XRD – Analyse, REM
- 3 – Punkt – Biegefestigkeit bei RT und 1400 ° DIN-EN 993 – 6;7
- Temperaturwechselbeständigkeit (3 Thermoschocks: 950 °C → RT durch Pressluft)
(Restfestigkeitsbestimmung) DIN-EN 993 – 11



0,05 Gew.-% CNT

0,3 Gew.-% CNT

Scheinbare Porosität/ Rohdichte/ XRD

- Gleiche Binderanteile in beiden Batches = gleiche Porosität
- Verkoken bei 1400 °C höhere Porosität (5-8%) als bei 1000 °C
- Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes von 30 auf 20 Gew.-%
→ Porosität steigt um 30%
- Rohdichte verhält sich umgekehrt zur Porosität

Kaltbiegefestigkeit (KBF)

- KBF nimmt ab mit höherer Verkokungstemperatur
- Reduzierung des Gesamtkohlenstoffgehaltes führt zur Reduzierung der Festigkeit
- Festigkeit verhält sich entsprechend der Porosität



Heißbiegefestigkeit (HBF)

- HBF ist 20-30 % größer als KBF
- CNT's erzeugen größeren Anstieg der Heißbiegefestigkeit

Temperaturwechselbeständigkeit (TWB)

30% C: - 0,05 Gew.-% CNT zeigen geringsten Festigkeitsverlust
- bei 1400 °C zeigt Referenz höchste Endfestigkeit

20% C: - Referenz zeigt höchste Endfestigkeiten



1,5 Gew.-% SiO₂

3,0 Gew.-% SiO₂

Scheinbare Porosität/ Rohdichte/ XRD

- gleiche Binderanteile in beiden Batches = gleiche Porosität
- Verkoken bei 1400 °C erzeugt höhere Porosität (5-8%) als bei 1000 °C
- Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes von 30 auf 20 Gew.-%
→ Porosität steigt um 30-40% (von 14% auf 19-20%)

Kaltbiegefestigkeit

- Festigkeit nimmt mit höherer Verkockungstemperatur ab
- Reduzierung des Gesamtkohlenstoffgehaltes führt zur Reduzierung der Festigkeit



Heißbiegefestigkeit

30% C: - Größerer Anstieg von σ bei 1400 °C

20% C: - Referenz hat größte HBF - Werte

Temperaturwechselbeständigkeit

30% C: - SiO₂ – Zugabe verringert Festigkeitsabfall nach TWB

- 1,5 Gew.-% SiO₂ zeigt bestes TWB - Verhalten

20% C: - Referenz hat bestes TWB - Verhalten



0,05 Gew.-% CNT + 1,5 Gew.-%/ 3 Gew.-% SiO₂

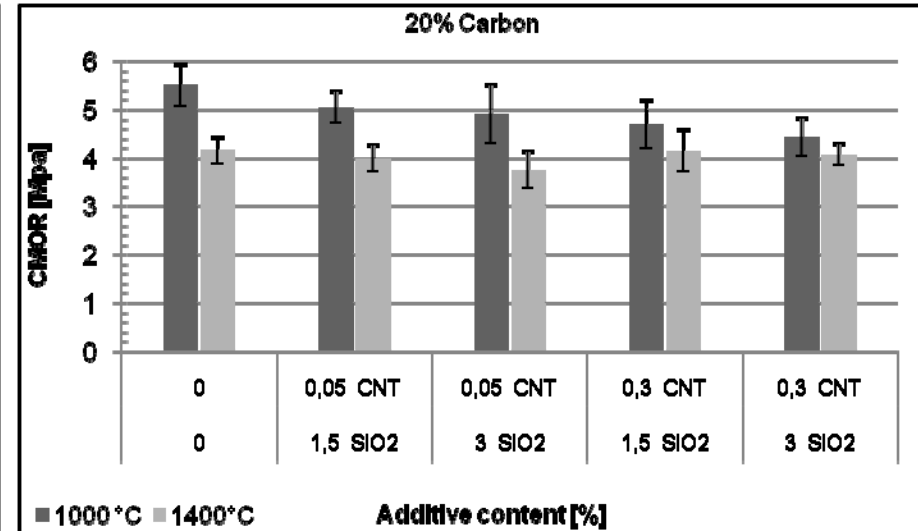
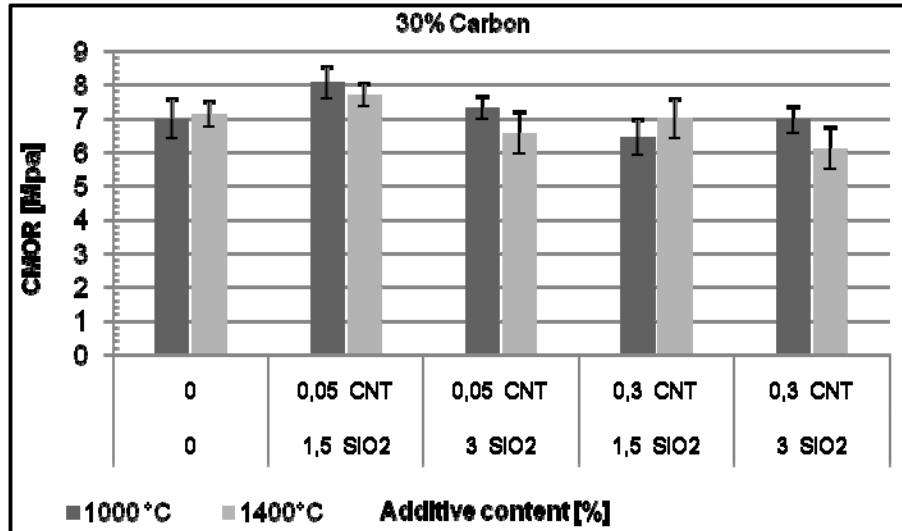
0,3 Gew.-% CNT + 1,5 Gew.-%/ 3 Gew.-% SiO₂

Scheinbare Porosität/ Rohdichte/ XRD

- gleiche Binderanteile in beiden Batches = gleiche Porosität
- Verkoken bei 1400 °C höhere Porosität (5-8%) als bei 1000 °C
- Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes von 30 auf 20 Gew.-%
→ Porosität steigt um 30-40% (von 14% auf 19-20%)



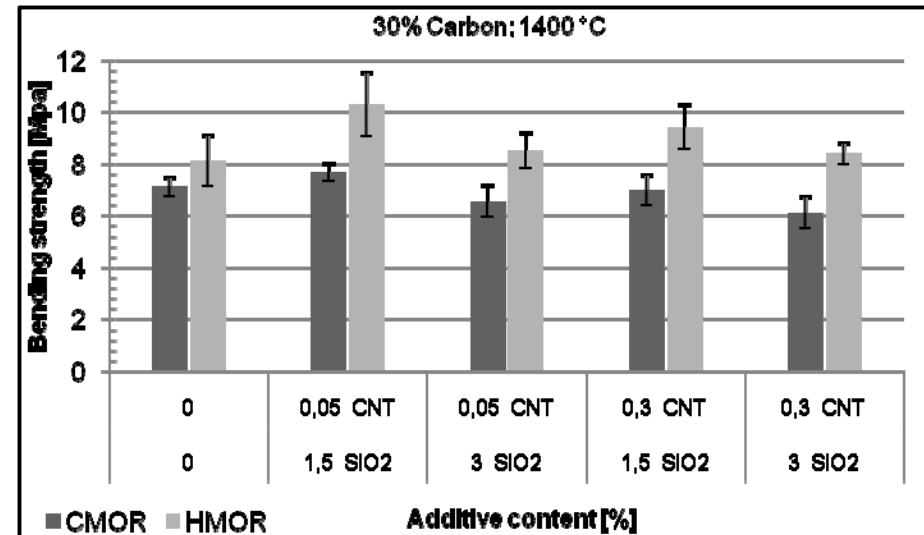
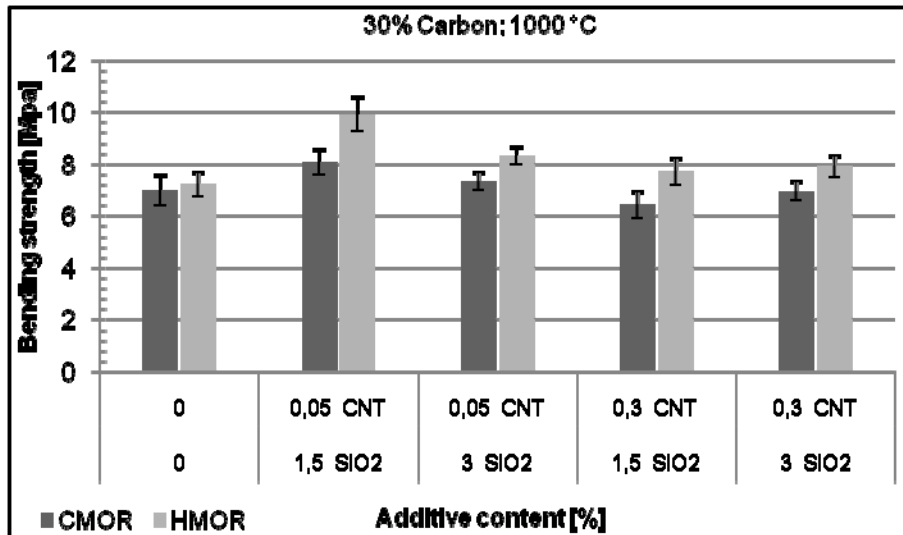
Kaltbiegefestigkeit



- Festigkeit nimmt mit höherer Verkokungstemperatur ab
- Reduzierung des Gesamtkohlenstoffgehaltes führt zur Reduzierung der Festigkeit



Heißbiegefestigkeit



- Anstieg der Festigkeit geringer als vorher mit nur einer Additiven Komponente
 Batch 1: -Mischung mit 0,05 Gew.-% CNT + 1,5 Gew.-% SiO₂ höchste HBF
 Batch 2: -höhere Anstiege, aber geringere Endfestigkeiten; Referenz hat höchste HBF



Temperaturwechselbeständigkeit

30% C: -Additive haben positiven Einfluss auf TWB (geringe Festigkeitsverluste)

-1000 °C Verkokungstemperatur: höhere Endfestigkeiten nach TWB

- Mischung mit 0,05 Gew.-% CNT + 1,5 Gew.-% SiO₂ höchste Endfestigkeit

20% C: -Referenz hat höchste Endfestigkeit nach TWB



4. Zusammenfassung

- Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes von 30 auf 20 Gew.-%
 - Erhöhung der Porosität von ~14-15% auf ~19-20%
 - Verringerung der Festigkeit bei RT um 20-30%
- Einsatz 1000 °C Verkokungstemperatur
 - energiesparender als 1400 °C
 - höhere KBF – Werte, aber höhere Festigkeitsverluste nach TWB
- Vielversprechende Ergebnisse zeigt Mischung mit 30 Gew.-% Kohlenstoff + 0,05 Gew.-% CNT + 1,5 Gew.-%SiO₂



5. Ausblick

- Basis: < 30 Gew.-% Kohlenstoff + 0,05 Gew.-% CNT + 1,5 Gew.-% SiO₂
- Bessere Rohstoffqualitäten müssen eingesetzt werden
 - Kieselglas mit kleinerer Korngröße (besserer Reaktivität)
 - Kunstharz mit höherem Restkohlenstoffgehalt (weniger Porosität, höhere Festigkeiten) und geringerem Phenolgehalt (Umweltfreundlicher)
- Thermoschock - Versuche mit größerer Aufheiztemperatur (1400 °C) (Anwendungsbezogenere Ergebnisse)
- Einsatz von metallischen Antioxidantien (Si)
 - Bildung von SiC – Whisker → Erhöhung der Festigkeit bei RT bei geringerem Kohlenstoffgehalt möglich

