

Schlussbericht zum Teilprojekt

„Entwicklung und Charakterisierung von Kernmaterial für die Gefriergelierkonsolidierung“

innerhalb des Verbundprojektes

IceCore

„Innovatives Herstellungsverfahren zur Verkürzung der Lieferzeiten von Kernen für Feingussteile in der Luftfahrt“

Laufzeit: 01.05.2022 bis 31.08.2024

Referenznummer: Förderkennzeichen: 20Q2111B

Fraunhofer IFAM, 28359 Bremen

Unterschrift:

Bremen, 29.11.2024

Projektleiter: Christian Soltmann

Inhalt

I.	Kurze Darstellung	4
1.	Aufgabenstellung.....	4
2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand	6
5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	8
II.	Eingehende Darstellung	9
1.	Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse.....	9
II.1.1	Zielsetzung hinsichtlich des Anforderungsprofils für die neuen keramischen Kerne	9
II.1.2	Materialentwicklung.....	10
II.1.3	Materialcharakterisierung.....	16
II.1.4	Technologiedemonstrator.....	23
II.1.5	Prozess-/Produktbewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	28
2.	Erläuterung des zahlenmäßigen Nachweises.....	29
3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	29
4.	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit.....	29
5.	Relevante Ergebnisse Dritter	30
6.	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen.....	30
	Literaturverzeichnis	31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ausgewählte Sole.....	10
Tabelle 2:	Ausgewählte Füllstoffe	10
Tabelle 3:	Maximaler Feststoffgehalt der Suspensionen	11
Tabelle 4:	Mischungen für Viskositätsmessungen	11
Tabelle 5:	Gefrierkinetik und Porosität	15
Tabelle 6:	Kaltbiegefestigkeit der Proben in MPa	16
Tabelle 7:	Gemittelte Werte der ermittelten Dichte und Porosität.....	21

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gesamtprojektstruktur	5
Abbildung 2: Betrachtung der zeitabhängigen Viskosität bei unterschiedlichen Feststoffgehalt und konstanter Drehzahl von 100/min	12
Abbildung 3: Betrachtung der Drehzahlabhängigen Viskosität bei variierenden Feststoffgehalten....	12
Abbildung 4: Versuchsaufbau für Ermittlung der Abkühlkurven bei verschiedenen Abständen von der Kühlplatte	13
Abbildung 5: Abkühlkurven bei verschiedenen Abständen von der Kühlplatte bei unidirektionaler Gefrierung	14
Abbildung 6: Kumulierte Porenvolumina bei verschiedenen Abständen von der Gefrierfläche.....	15
Abbildung 7: Getrocknete Turbinenschaufel-Kerne.....	17
Abbildung 8: Links: Die Probe ist auf einem drehbaren Tisch fixiert, der 3D-Scanner befinden sich oberhalb. Rechts: Die Probe wird gescannt.	17
Abbildung 9: Bei 110 °C getrockneter Kern.....	18
Abbildung 10: Bei 1000 °C gesinterter Kern.....	18
Abbildung 11: Bei 1400 °C gesinterter Kern.....	19
Abbildung 12: Schnittfläche eines Halbzeugs, eingebettet in Epoxidharz	20
Abbildung 13: REM-Aufnahme der Porenstruktur aus der Probenmitte (Position 1 und 2)	20
Abbildung 14: REM-Aufnahme der Porenstruktur aus der Probenmitte (Position3) und vom Randbereich (Position 4)	20
Abbildung 15: REM-Aufnahme der Porenstruktur des Randbereichs (Position 5) und vom Zwischenbereich (Position 6)	21
Abbildung 16: Gießversuche im Küvettenfeinguss mit Edelstahl	22
Abbildung 17: Gussteiloberfläche und Oberflächenrauheit erhalten durch einen Kern mit Quarz-Füllstoff, getrocknet bei 100 °C. Material Edelstahl (1.4301), Schmelztemperatur 1550 °C, Gussform auf 850 °C vorgewärmt, Abguss im Schwerkraftguss.....	22
Abbildung 18: Gussteiloberfläche und Oberflächenrauheit erhalten durch einen Kern mit Füllstoff Al ₂ O ₃ , gesintert bei 1400 °C. Material Edelstahl (1.4301), Schmelztemperatur 1550 °C, Gussform auf 850 °C vorgewärmt, Abguss im Schwerkraftguss.....	23
Abbildung 19: Gussteiloberfläche und Oberflächenrauheit erhalten durch einen Kern mit Füllstoff Mullit + SiO ₂ , gesintert bei 1400 °C. Material Edelstahl (1.4301), Schmelztemperatur 1550 °C, Gussform auf 850 °C vorgewärmt, Abguss im Schwerkraftguss	23
Abbildung 20: Modell mit Kern und Modell mit keramischer Schale für den Schleuderguss.....	24
Abbildung 21: Keramische Schale nach dem Sintern und nach dem Abguss.....	24
Abbildung 22: Endoskopische Untersuchung von Formschale und Kern.....	25
Abbildung 23: Gussbauteile nach dem Strahlen (Nickelbasislegierung).....	26
Abbildung 24: Gießtechnische Betrachtung der Kerne im Schalenfeinguss (Nickelbasislegierung 2.4671).....	26
Abbildung 25: Röntgenaufnahme des gegossenen Bauteils nach der Entkern	27
Abbildung 26: CT-Aufnahme des Gussbauteils	27
Abbildung 27: CT-Aufnahme (links) und mikroskopische Aufnahme (rechts) des Gussbauteils	28
Abbildung 28: Prozessablauf zur Fertigung gefrierergelierter Kerne	28

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Das Vorhaben IceCore verfolgt das Ziel, die Effizienz in Produktentwicklungszyklen von Feingussteilen für Flugzeugkomponenten durch kürzere Lieferzeiten und geringere Kosten zu verbessern. Derzeit besteht ein zeitlicher Engpass in der Entwicklungsphase von Gussteilen, deren komplexe Geometrien nur durch Einsatz von Keramikernen herstellbar sind. Deshalb besteht die Motivation und der Bedarf ein Verfahren zur Verkürzung von Lieferzeiten (> 80%) für gegossenen Prototypenkomponenten zu entwickeln und mit dieser Verfahrensverbesserung eine enorme Beschleunigung der Entwicklungszeiten und Produktentwicklungszyklen zu ermöglichen. Das trifft genau die Kundenbedürfnisse innerhalb der aktuell agilen Luftfahrtforschungslandschaft, die schnelle Innovationen und Entwicklung, wie beispielsweise in den Bereichen Urban Air Mobility, Elektrifizierung des Antriebsstrangs und der konventionellen Luftfahrt, betreibt. Im Projekt IceCore zielt das Fraunhofer IFAM auf eine neue Möglichkeit, die in der Luftfahrt unentbehrliche Gussbauteile mit komplexer innerer Geometrie durch eine neue innovative Kerntechnologie herzustellen.

Komplexe innere Geometrien werden in Feingussbauteilen durch verlorene keramische Kerne erzeugt. Im Flugzeugbau wird eine hohe Formpräzision der Kerne vorausgesetzt. Hinzu kommt die Notwendigkeit eines geeigneten thermomechanischen Verhaltens sowie eine sichere und gute Entfernbarekeit aus dem späteren Gussteil. Diese hohen Anforderungen führen bisher zu hohen Kosten, langen Prozesszeiten und beeinflussen teilweise die geometrische Gestaltung. Ziel des Vorhabens ist es, die konstruktive Freiheit bei der Gestaltung von inneren Hohlräumen in Feingussbauteilen zu erhöhen und hierdurch einerseits eine Gewichtseinsparung, eine kompaktere Gestaltung und verringerten Platzbedarf der Bauteile sowie eine Reduzierung der Kosten bei der Herstellung der Gussteile zu erreichen. Diese Ziele sollen durch eine verbesserte und für die Herstellung von keramischen Kernen neue Prozessroute erreicht werden und die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Luftfahrtbranche durch die verbesserte und kosteneffizientere Produktion gestärkt werden.

Das Fraunhofer IFAM entwickelt innerhalb des Projektes das Kernmaterial für die Feingussteile der Luftfahrt. Zu den technologischen Arbeitszielen des Projektvorhabens zählen die Herstellung von anorganischen Kernen, die durch das Gefriergelieverfahren eine hierarchische Porenstruktur mit feinen Poren an der Kernoberfläche und großen Porenkanälen im Kerninneren ausbilden. Diese Porenausbildung der Kerne fördert die leichte Kernzerstörung nach Abguss des Bauteils, um den Hohlraum im Gussteil zu erzeugen. Ziel ist es auch eine ausreichende mechanische und thermische Beständigkeit der Kerne zu erreichen, damit die Kerne den Belastungen beim Herstellungsprozess des Kerns selbst, beim Handling, beim Wachsspritzguss des Modells, bei der Schalenherstellung der Gussform und beim Gießprozesses mit heißer Schmelze standhalten. Für eine feingusstypische hochwertige Gussteilqualität müssen die Kerne eine hohe Oberflächengüte aufweisen, damit sich eine glatte Gussteiloberfläche ausbilden kann. Interaktionen zwischen Schmelze und Kern dürfen nicht stattfinden beziehungsweise dürfen keinen Einfluss auf die Gussteilqualität haben. Die geometrische Auslegung der Kerne muss individuell möglich sein, um dickwandige, dünnwandige und komplex ausgelegte Kerne, zur Herstellung beispielsweise eines gebogenen, abgewinkelten und verzweigten Kanals im Gussteil ermöglichen zu können. Ziel ist es, Kerngeometrien für typische Gussteile der Luftfahrt (z.B. Turbinenschaufel) mit dem Gefriergelieverfahren herstellen zu können.

Im Verbundprojekt ist das IFAM für die Hauptarbeitspakete (HAP) 2 (Materialentwicklung), 4 (Materialcharakterisierung), 7 (Prozessbewertung) zuständig. Weitere Aufgaben liegen in den HAP 1, 5 und 6. Eine Übersicht bietet Abbildung 1.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben wird unter der Voraussetzung durchgeführt, dass es als Verbundprojekt mit der Firma Pistol GmbH realisiert werden kann. Der Projektpartner Pistol besitzt langjährige Erfahrung und Knowhow im Bereich Werkzeugbau und Prozessentwicklung für die Fertigung komplexer Feingussbauteile und kennt die Bedürfnisse und Erwartungen der Feingussbranche und Anwender. Hierdurch können Werkzeuge und Zubehöre für die Fertigung von keramischen Kernen jeglicher Komplexität realisiert werden. Die erforderliche Vernetzung der unterschiedlichen Kernkompetenzen macht eine öffentliche Förderung zwingend erforderlich, da kein Partner in der Lage ist dieses Vorhaben allein zu bearbeiten und das damit verbundene Forschungsrisiko zu tragen. Eine zielführende Bearbeitung der Thematik erfordert vielmehr eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Industrie und Forschung, um zum einen die spätere industrielle Verwertung und zum anderen die notwendige Erarbeitung der technologischen Grundlagen sicherstellen zu können. Eine weitere Voraussetzung ist durch die langjährigen Erfahrungen des IFAMs aus vergangenen Projekten im Bereich der allgemeinen Gießtechnik und zum Thema Kerntechnik, Feinguss und keramischer Materialien gegeben.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben begann am 01.05.2022 und das Auftakttreffen fand am 07.07.2022 bei der Firma Pistol in Zwenkau statt. Im Verlauf des Projektes fanden insgesamt 6 Projekttreffen in Zwenkau und ein Projekttreffen am IFAM in Bremen statt. Das 2. jährliche Review Meeting erfolgte am 13.11.2023 als Videokonferenz.

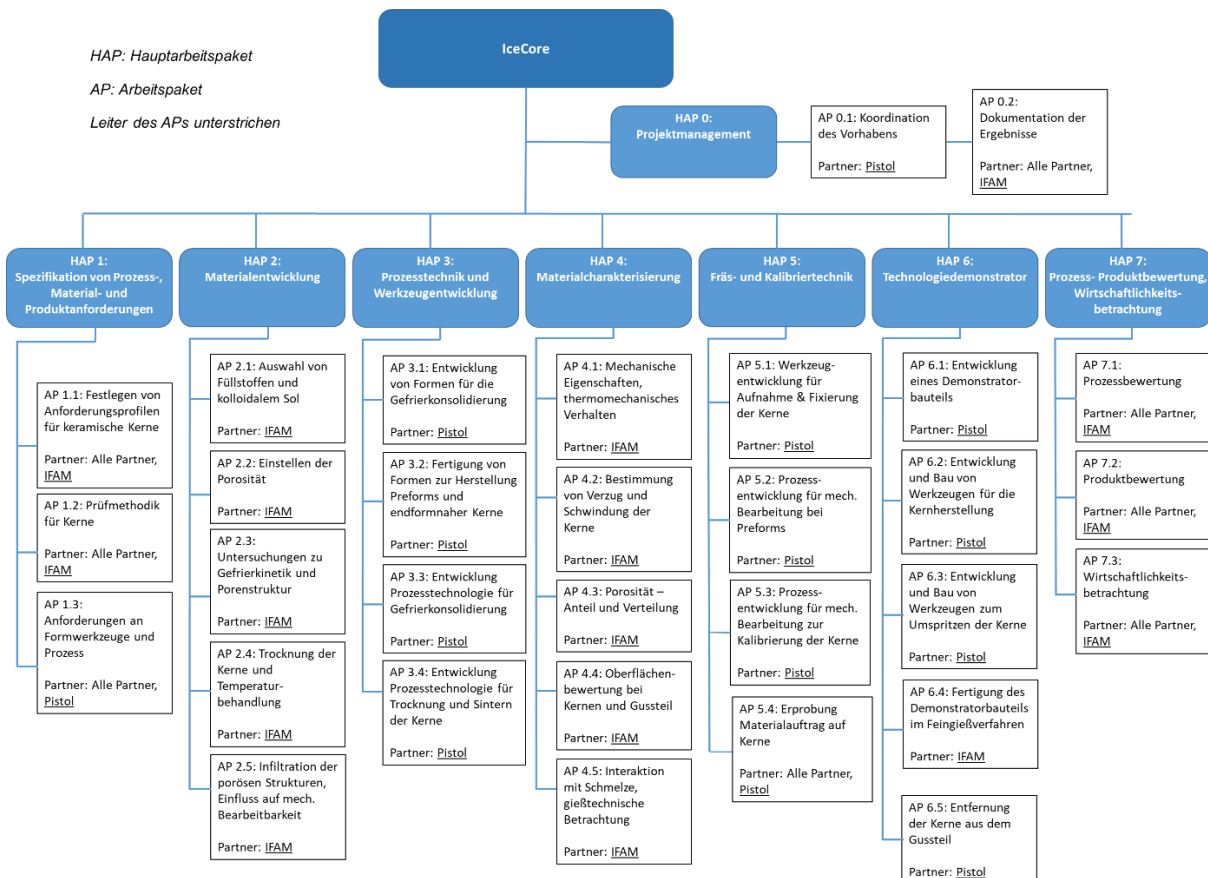


Abbildung 1: Gesamtprojektstruktur

Der Fortschritt der Arbeiten wurde in zwei jährlichen Zwischenberichten zusammengefasst. Das Projekt sollte nach ursprünglicher Planung im April 2024 abgeschlossen werden. Aufgrund des Ausfalls eines für die Arbeiten benötigten Bearbeitungszentrums beim Projektpartner Pistol wurde eine Laufzeitverlängerung um 4 Monate beantragt und genehmigt. Das Abschlusstreffen fand am 28.08.2024 in Zwenkau statt. Die Aufgabenteilung zwischen den Projektpartnern und die einzelnen abgeschlossenen Arbeitspakete sind in der Übersicht 1 dargestellt.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Kerne werden beim Gießen von Bauteilen in Formen eingesetzt, um im späteren Bauteil vorgesehene Hohlräume beim Befüllen der Form freizuhalten (z.B. Kühlstrukturen bei Turbinenschaufeln). Der Kern wird üblicherweise in eine Wachsspritzgussform eingelegt und mit Modellwachs umspritzt.

Diese Kerne werden bisher durch Spritzguss hergestellt. Dabei werden Keramikpulver und Polymere durch Spritzgießen in Form gebracht. In einer nachfolgenden Entbinderung wird die polymere Phase teilweise entfernt und dann die Kerne gesintert. Die Erzeugung einer angepassten Porenstruktur im Kern ist bisher nicht möglich.

Bisher ist die Herstellung keramischer Kerne technisch aufwendig (Schwindung / Verzug) und teuer und die Entfernung der keramischen Kerne aus dem gegossenen Bauteil ist zeit- und kostenintensiv. Die Erzeugung einer angepassten Porenstruktur im Kern ist bisher nicht möglich.

Das Gefriergelieverfahren als Fertigungsverfahren für keramische Bauteile ist seit den 60iger Jahren bekannt. In der Patentschrift von Smith-Johannsen [1] (1965) wird erstmals der Sol-Gel Übergang beim Gefrieren für die Herstellung von keramischen und metallischen Körpern genannt. Ausgehend von einer Suspension aus kolloidalem Sol und keramischen oder auch metallischen Pulvern, lassen sich durch einen gefrierinduzierten Sol-Gel Übergang Formkörper für unterschiedliche Anwendungen herstellen. Später kommen Patente zur Fertigung poröser Feuerfestprodukte hinzu [7,8]. Der Einsatz des Verfahrens zur Herstellung von Verbundwerkstoffen [2,3,4,9,10,11,12] und Patente zur Prozessverbesserung kommen ab den 80er Jahren hinzu [13,14]. Die Herstellung keramischer Formkörper mit einstellbarer Volumenänderung durch den Zusatz von Metallpulvern ist aus dem Jahr 2003 bekannt [15].

Ausgangspunkt für die Synthese der im Projekt eingesetzten kommerziellen Silikasole ist in der Regel eine Natriumsilikatlösungen (Wasserglas), bei der mit Hilfe eines Ionenaustauschers das Natrium entfernt wird und die Kieselsäure in ein Sol überführt wird. Die Sole werden mit der gewünschten Base stabilisiert. In den meisten Patenten, die sich auf kolloidales Siliziumdioxid beziehen, werden als stabilisierende Basen die Hydroxide von Kalium, Lithium, Natrium und Ammonium eingesetzt. Ein typisches Vorgehen bei der Synthese der kolloidalen Sole, die für die Kernherstellung eingesetzt werden sollen, besteht in dem Erhitzen des nach dem Ionenaustausch und Stabilisierung erhaltenen Sols, um ein Wachsen der Kieselolpartikel einzuleiten. Zu den größeren kolloidalen Partikeln im heißen Sol wird dann ein Kieselol mit kleineren Partikeln zugesetzt. Es kommt zu einem Aufwachsen der zugesetzten kleinen Solpartikel auf die größeren im erhitzten Sol. Durch die Prozessführung (Temperatur, pH-Wert, Konzentration) werden so Silikasole mit unterschiedlichen Partikelgröße, Feststoffgehalt, pH-Wert (basische und saure Sole) und Stabilisierung (die Hydroxide von Lithium, Kalium, Natrium oder Ammonium) industriell hergestellt [17,18,19]. Ammoniumstabilisierten Sols erlauben in Gefriergeliekeramiken eine alkalifreie Zusammensetzung, die Einfluss auf das Hochtemperaturverhalten der Glasphase hat. In dem Vorhaben sollen Sole mit Teilchengrößen zwischen 5 - 50 nm verwendet werden. Vorstufen wie Lösungen von Poykieselsäure mit Polymermolekülen oder -teichen kleiner als 5 nm, wie sie beispielsweise auch durch die Hydrolyse von

Siliciumestern oder -halogeniden erhalten werden, sollen nicht für die Kernherstellung eingesetzt werden.

In den Solen werden die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln einerseits von einer Anziehung durch van-der-Waals Kräfte und andererseits durch eine elektrostatische Abstoßung dominiert. Die Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln wird durch die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO-Theorie) [22, 23] beschrieben, in der die Gesamtwechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln als Überlagerung der anziehenden und abstoßenden Potentiale beschrieben wird. Kolloidale SiO₂-Partikel verhalten sich abweichend zu anderen kolloidalen Systemen und es herrschen auch noch bei geringen Partikelabständen von wenigen Angström abstoßende Kräfte vor, wo die klassische DLVO-Theorie schon von einem Übergewicht der van-der-Waals-Kräfte ausgeht [24,25]. Die DLVO-Theorie ist ein Kontinuum-Ansatz, bei dem Ionen als Punktladungen betrachtet und Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmitteln, zwischen Oberflächen und Lösungsmitteln sowie zwischen Ionen und Ionen vernachlässigt werden. Die Erweiterung der Modellvorstellung, um die kurzreichweitigen Abstoßungskräfte zu erklären, geht von dem Vorhandensein von Schichten aus organisiertem Wasser in der Nähe der Oberfläche aus [26], oder berücksichtigt Solvatationsschichten, die durch lockere Verbindungen zwischen der Teilchenoberfläche und dem Dispersionsmittel (Gelschicht) geprägt sind [27, 28]. Die Hydratationsschicht, die negative Ionenladung der Partikel oberhalb von pH 3,5 und die umgebende Wolke positiver Gegenkationen wie beispielsweise Na⁺ sorgt für die Stabilisierung der Silikasole und muss durch den Gefrierprozess überwunden werden, um die gefrierinduzierte Verfestigung zu erreichen. Hierbei ist die Oberflächenkonstitution der SiO₂-Kolloide entscheidend. Auf der Kieselsäureoberfläche finden sich in wässrigem Milieu Silanolgruppen (-Si-OH), Siloxangruppen (-Si-O-Si-) und über Wasserstoffbrücken gebundene Wassermoleküle. Die maximale Konzentration von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von Kieselsäurekolloiden beträgt 4.6 OH-Gruppen pro nm² [25]. Können sich SiO₂- Kolloidpartikel nahe genug kommen, bilden sich Wasserstoff-Brückenbildung zwischen den Partikeln. Die vorgesehenen keramischen Suspensionen werden neben dem Silikazol durch den Zusatz von keramischen Füllstoffen gebildet. Während der Kristallisation beim Gefrieren des Dispersionsmittels (in der Regel das reine Silikazol) findet eine Umstrukturierung in der Weise statt, dass sich die Suspension in eine Eis- und Keramikphase entmischt. Zwischen den Kolloiden werden die Wassermoleküle entzogen und anderenorts in die Kristallstruktur der wachsenden Eisnadeln eingebaut. Die Solpartikel kommen so in Kontakt und die an der Oberfläche der kolloidalen Silikapartikel befindlichen Hydroxylgruppen (in Abhängigkeit vom pH-Wert) bilden Wasserstoff-Brückenbildung. Die eintretende homo- und heterogene Koagulation zwischen den Kolloiden schafft einen Zusammenhalt, der hinreichend stabil ist, den während der nachfolgenden Trocknung auftretenden Kapillarkräften standzuhalten und den gefrorenen Zustand in einen maßhaltigen Formkörper zu überführen [20]. Während einer nachfolgenden Erwärmung können die an der Oberfläche sitzenden Silanol-Gruppen thermisch induziert kondensieren und Siloxanbindungen bilden. Neben der beschriebenen Reaktion der Silikapartikel untereinander sind in den vorgesehenen keramischen Suspensionen auch weitere Wechselwirkungen möglich: Wechselwirkungen und Bindungen durch Partikel unterschiedlicher Oberflächenladung (beispielsweise zwischen Aluminiumoxid und Silika), mögliche Bindung zwischen Silikazolpartikeln durch Koordination von adsorbierten Kationen wie Natriumionen [21] und Wechselwirkungen durch zugesetzte Dispergierhilfsmittel.

Bei der Herstellung von keramischen Kernen mit dem Gefrier geliervverfahren führt die schnelle Abkühlung direkt an der Formoberfläche zur Bildung von kleinen Eiskristallen. Mit steigender Entfernung zur Formoberfläche nimmt die Gefrierkinetik ab und das Wachsen der Eiskristalle zu. Hierdurch entsteht eine gerichtete Porenstruktur. Die großen Porenkanäle im Inneren bleiben auch

nach dem Sintern erhalten. Hierdurch ist die Herstellung von komplex geformten, rissfreien Bauteilen mit geringer Schwindung (weniger als 1 % [2]) möglich. Einen Überblick zur Kristallisation und der sich bildenden Porenstrukturen bieten die Reviews von Scotti et al. und Deville et al. [5,6].

Die hier im Vorhaben beschriebene Nutzung einer hierarchischen Porenstruktur in Bauteilen mit geringer Schwindung für keramische Kerne im Feinguss ist neu. Das Fraunhofer IFAM hat hierzu ein Patent angemeldet [16]. Die beschriebene Struktur und Eigenschaften solcher keramischen Bauteile versprechen deutliche Vorteile gegenüber den bisher eingesetzten Verfahren und sollten eine schnellere und wirtschaftlichere Fertigung komplexer, hochwertiger Gussteile unterstützen.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes fand eine enge Zusammenarbeit mit dem Verbundpartner Pisol GmbH statt. Im Rahmen des Projektes erfolgte die Ausbildung von wissenschaftlichem Nachwuchs in Form von 2 Bachelorarbeiten von Studenten der Universität Bremen (2023 und 2024). Zur Evaluierung der keramischen Kerne erfolgt eine gießtechnische Erprobung auch außerhalb des IFAMs bei der Firma Texmo Blank Germany GmbH und bei ACCESS e.V..

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse

II.1.1 Zielsetzung hinsichtlich des Anforderungsprofils für die neuen keramischen Kerne

Mechanische Kennwerte: Die keramischen Kerne müssen den Belastungen in den unterschiedlichen Prozessschritten im Feingussprozess standhalten (Umspritzen der Kerne mit Wachs, Ausschmelzen des Modells und Brennen der Schale, Abguss). Die benötigte mechanische Festigkeit der Kerne wird durch diesen Prozess und die Geometrie der Kerne bestimmt und sollten hieran angepasst sein. Eine unnötig hohe Materialfestigkeit ist in Hinblick auf die spätere Entfernung der Kerne aus dem Gussbauteil nicht sinnvoll. Die Biegefestigkeit von Vergleichskernmaterialien liegt im Bereich von 19-22 N/mm². Diese Werte sollen auch für das neue Kernmaterial angestrebt werden.

Thermische Anforderungen: Die Kerne sollen kurzzeitig einer Temperatur von 1400°C standhalten. Bei Anwendungen für Einkristalle sind die Kerne dieser Temperatur einer längeren Zeit ausgesetzt (2 bis 6 Stunden). Eine Beständigkeit der Kerne ist hierfür angestrebt, wird aber nicht als Anforderung gesehen.

Porengröße, Porosität und Gasdurchlässigkeit: Die Porosität wird primär durch den benötigten Wasseranteil/Flüssigkeitsanteil in der Suspension bestimmt, dieser liegt typischerweise bei 30%. Die Oberfläche sollte dicht sein. Geschlossene Porosität ist in Ordnung. Poren im Inneren der Kerne ist für die Kernentformung hilfreich (mech. Festigkeit muss dennoch ausreichend sein). Bei gefrästen Grünkörper werden Poren an der Oberfläche freigelegt. Diese sollten durch Schichten geschlossen werden können. Es sollten Reparaturmöglichkeiten bei den Kernen (Grünzustand, angesintert, gesintert) gegeben sein.

Lastenheft für Werkzeuge und Fertigungsablaufplan: Es werden dünnwandige Formwerkzeuge bevorzugt aus Aluminium und gegebenenfalls auch aus Kunststoff (Material muss kaltebeständig sein) gefertigt. Wenn notwendig werden die Formoberflächen beschichtet, um eine Reaktion zwischen den Kernmassen und der Aluminiumoberfläche zu verhindern oder die Entformung zu erleichtern. Bei der Konstruktion der Werkzeuge ist die Volumenzunahme bei der Eiskristallisation zu beachten. Ein Formbereich bleibt offen und dient als Einguss. Dieser Bereich muss zuletzt einfrieren und nimmt die Volumenzunahme auf. Zur exakten Auslegung der Formwerkzeuge ist die Bestimmung der Schwindung der Kerne im Gussprozess notwendig und zu berücksichtigen. Der Prozessablauf besteht aus den folgenden Schritten: Keramische Suspension herstellen, Werkzeug befüllen, gefrieren, Form öffnen und Kern entnehmen (hierzu Erwärmung der Form auf min. Schmelztemperatur der Flüssigkeit in der Suspension, Kern bleibt bei der Entformung nach Möglichkeit gefroren), Kern trocknen + sintern oder erst mech. Bearbeiten des Grünlings und anschließend sintern. Kern bei der Trocknung stützen durch Formhälfte oder im Sandbett. Für die Materialcharakterisierung werden Biegestabform mit Wechseleinsatz (Kopf mit Hinterschneidung an den Enden als Einsatz, Biegestab 10 x 10 x 100 mm) und eine Treppenstruktur mit unterschiedlichen Kerndicken (mit Struktur als Einsatz) gefertigt. Die Werkzeuge werden aus Aluminium und Kunststoff gefertigt. Als Verschlussystem werden Schließen / Kernkastenverschlüsse eingesetzt.

Prüfverfahren und Testvorschrift: Die mechanischen Eigenschaften der Kerne werden durch die 3-Punkt oder 4-Punkt Biegefestigkeit charakterisiert. Schwindung und Formabweichung durch thermische Belastung wird mittels GOM am IFAM oder bei Pistol bestimmt. Die Dichte wird mit einem Heliumpyknometer gemessen, die Porosität bestimmt (archimedisches Prinzip) und die Porenstruktur anhand von Schliffen mit Auflichtmikroskop oder REM optisch bewerten. Zur Untersuchung möglicher thermochemischer Interaktion zwischen Gussbauteil und Kern wird die Gussteiloberfläche optisch bewertet, gegebenenfalls Rauheitsmessung durchgeführt.

II.1.2 Materialentwicklung

In dem Verfahren des Gefriergeleiers werden keramische Suspensionen, die auf Wasser beruhen, in Form gebracht und eingefroren. Die dabei entstehenden Eiskristalle schieben die keramischen Partikel zu einem gel-artigen Netzwerk zusammen, das nach dem Wiederauftauen bestehen bleibt und sich weiter verarbeiten lässt durch Trocknen und Sintern. Dabei entsteht ein festes keramisches Bauteil mit einer gerichteten porösen Struktur, die als negatives Abbild der Eiskristalle zurückbleibt. Von zentraler Bedeutung ist bei der Verarbeitung die Stabilität des kolloidalen Sols, die dafür sorgt, dass die Partikel nicht schon vor dem Gefrieren untereinander haften und die Suspension fließfähig bleibt. Diese kommt zustande durch verschiedene Arten interpartikulärer Kräfte sowohl abstoßender als auch anziehender Natur, die bei miteinander in Wechselwirkung stehenden Keramikpartikeln wirken. Um hohe Feststoffgehalte und eine gute Fließfähigkeit der Suspensionen zu erreichen, wurde ein Materialscreening durchgeführt. Getestet wurde Sole mit unterschiedlichen SiO₂-Gehalten, pH-Werten, Partikelgrößen, spezifischen Oberflächen und Stabilisierungen in Kombination mit den verschiedenen keramischen Füllstoffen. Der SiO₂-Gehalt der Sole lag zwischen 30 bis 50 Masse-%. Das Spektrum pH-Werten bei den Solen (sauer (pH 2 bis 4) und basisch (pH 9 bis 10)) wurde wegen der unterschiedlichen isoelektrischen Punkte der eingesetzten keramischen Pulver in wässriger Suspension gewählt, um die Herstellung von stabilen Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt zu realisieren. Basierend auf dem Materialscreening (Sole und Füllstoffe) wurden folgende Füllstoffe und Silikasole für die Kernfertigung eingesetzt (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1: Ausgewählte Sole

Bezeichnung	SiO ₂ -Gehalt % (m/m)	pH- Wert	Spez. Oberfläche (m ² /g)	Partikelgröße (nm)
Sol 1	48,9	9,8	78	~ 50
Sol 2	45	4	100	~ 30
Sol 3	50	10	80	10 - 150

Tabelle 2: Ausgewählte Füllstoffe

Bezeichnung	Partikelgröße	Bemerkung
Quarz	< 120 µm	kristallin
Al ₂ O ₃	~ 3,9 µm	
Aluminiumsilikat	0 – 10 µm	Mullit ähnlich
Aluminareicher Spinell	< 20 µm	
Mullit + SiO ₂	< 105 µm	amorphes SiO ₂

Aluminiumoxid findet breite Anwendung als technische Keramik. Es ist hart und abriebfest, besitzt eine hohe Korrosionsbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Temperaturbelastbarkeit durch seinen hohen Schmelzpunkt. Aluminiumsilikat ist hart, abriebfest und feuerfest, weist eine niedrige und

gleichförmige thermische Ausdehnung und damit eine sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit auf. Es findet Anwendung im Formenaufbau für den Feinguss, als Werkstoff für Sanitärmasse, feuerfeste Steine und Formteile. Spinell besteht meist zu 20 bis 40 % aus Magnesiumoxid und zu 55 bis 80 % aus Aluminiumoxid. Es besitzt gute chemische Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und Alkalisalze und ist korrosionsbeständig gegen Schlacken. Als Bestandteil von feuerfesten Produkten erhöht es die Wärmeschockbeständigkeit von Bauteilen und wird hauptsächlich in der Zement- und Stahlindustrie eingesetzt. Das verwendete Quarzmehl besitzt eine hohe Wärmedehnung mit Phasenübergängen. Das amorphe Silika hat eine geringe thermische Ausdehnung und eine gute Temperaturwechselbeständigkeit. Kristallines oder amorphes Silika können chemisch gut aus Gussbauteilen gelöst werden.

Material mit angepasstem Eigenschaftsprofil:

Das Einstellen der Porosität erfolgt vorwiegend durch den Flüssiganteil in der Suspension. Um ein gutes mechanisches Verhalten der Kernmaterialien zu erhalten, wurden die maximal möglichen Feststoffgehalte der jeweiligen Kombination aus Füllstoff und Silikasol ermittelt, bei denen eine noch fließfähige Suspension gegeben ist (Tabelle 3). Die grün hinterlegten Felder in Tabelle 3 kennzeichnen Sol/Feststoff Kombinationen, die eine gute Verarbeitbarkeit bei hohem Feststoffanteil aufweisen.

Tabelle 3: Maximaler Feststoffgehalt der Suspensionen

Maximaler Feststoffgehalt ϕ der Suspensionen					
pH-Wert	Kieselsol	Pulver			
		Quarz	Al ₂ O ₃	Aluminiumsilikat	Spinell
9,8	Sol 1	0,718	0,627	0,620	0,564
10	Sol 3	0,737	0,638	0,634	0,545
4	Sol 2	0,748	0,636	0,626	0,638

Zur Beurteilung der Fließfähigkeit wurde für ausgewählte Kombinationen aus Silikasol und Füllstoff die Viskosität bei verschiedenen Feststoffgehalten ermittelt. Da keramische Suspensionen meist nicht-newton'sches Verhalten aufzeigen, erfolgte die Messung über ein Zeitfenster und bei verschiedenen Drehzahlen der Viskosimeterspindel. Messungen wurden für Aluminiumoxid- und Aluminiumsilikat Suspensionen durchgeführt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Mischungen für Viskositätsmessungen

Silikasol	Füllstoff	Feststoffgehalt				
Sol 1	Al ₂ O ₃	0,3	0,4	0,5	0,55	0,6
	Aluminiumsilikat					

Bei Betrachtung des viskosen Verhaltens fällt ein starker Unterschied zwischen der Aluminiumoxid- und der Aluminiumsilikat-Suspension auf. Während bei geringen Feststoffgehalten von $\phi \sim 0,3; 0,4$ das Verhalten fast identisch ist, weicht die Viskosität mit steigendem Feststoffgehalt zunehmend voneinander ab (Abbildung 2). Dabei ist ein deutlich stärkerer Anstieg der Viskosität mit dem Aluminiumoxidpulver zu verzeichnen mit einem Wert von $\eta = (5600 \pm 400)$ mPas bei $\phi = 0,59$. Bei Aluminiumsilikat ergibt sich bei $\phi = 0,6$ eine Viskosität von $\eta = (2180 \pm 100)$ mPas.

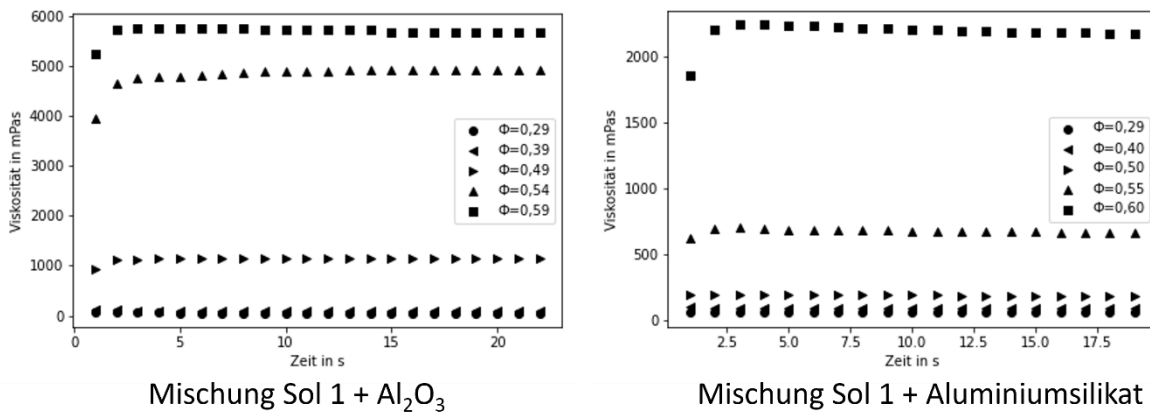


Abbildung 2: Betrachtung der zeitabhängigen Viskosität bei unterschiedlichen Feststoffgehalt und konstanter Drehzahl von 100/min

Das Verhalten der Suspensionen wurde bei unterschiedlichen Drehzahlen der Viskosimeter Spindel und Feststoffgehalten untersucht (Abbildung 3). Aluminiumoxidsuspensionen besitzen ein weitestgehend newton'sches Fließverhalten bei Feststoffgehalten von 0,29 bis 0,49. Bei $\phi = 0,54$ stellt sich scherverdünnendes Verhalten ein, also eine abnehmende Viskosität mit steigender Drehzahl. Dieses ist mit Erhöhung des Feststoffgehalts auf 0,59 noch stärker ausgeprägt (Abbildung 2, links). Die Suspensionen mit Aluminiumsilikat zeigen bei geringen Feststoffgehalten ebenfalls ein newton'sches Fließverhalten. Bei einem Feststoffanteil von $\phi = 0,6$ tritt jedoch ein scherverdickendes Fließverhalten auf, also eine zunehmende Viskosität mit steigender Drehzahl (Abbildung 3, rechts).

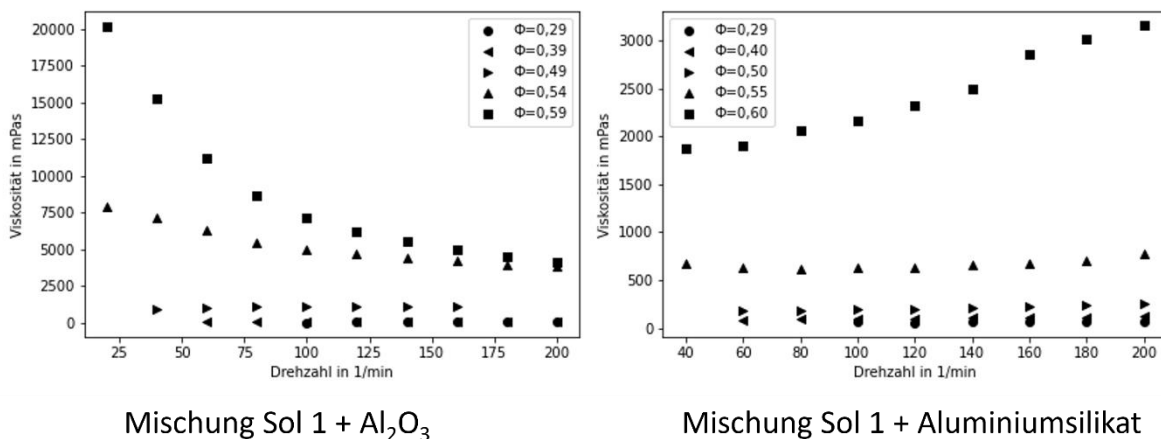


Abbildung 3: Betrachtung der Drehzahlabhängigen Viskosität bei variierenden Feststoffgehalten

Das Quarzpulver ermöglicht Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt und weist gegenüber den anderen Pulvern eine recht breite Partikelgrößenverteilung auf. Dies führt dazu, dass die Räume zwischen größeren Partikeln von den kleineren aufgefüllt werden und so eine hohe Packungsdichte erreicht wird. Im Vergleich dazu weisen die Pulver Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat und Spinel eine näherungsweise monomodale Partikelgrößenverteilung auf, wodurch vermehrt Freiräume zwischen den Partikeln verbleiben und der maximale Feststoffgehalt und damit die Packungsdichte stark zurückgesetzt sind. Aus rein geometrischen Untersuchungen ist bekannt, dass eine Packungsdichte mit sphärischer Partikel identischer Größe eine maximale Packungsdichte von etwa 0,635 bis 0,640 ermöglicht [25]. Durch Beifügung von Partikeln, die deutlich feiner sind als die ursprünglichen und sich in die interstitiellen Freiräume der größeren Partikel einfügen, kann die Packungsdichte erhöht

werden. Die nicht sphärische Form der keramischen Partikel erschwert die Einstellung einer optimal abgestimmten Partikelgrößenverteilung.

Untersuchungen zur Gefrierkinetik und Porenstruktur Gefrierkinetik und Porengröße:

Zum Einfrieren der Suspensionen wird im Projekt eine Gefriertruhe eingesetzt, die im Gefrierraum eine Temperatur von -150 °C aufweist. Die mit der Suspension gefüllten Formen werden in den Gefrierraum auf eine Aluminiumplatte (-150 °C) gestellt, so dass ein schnelles Einfrieren von der Kontaktfläche aus ermöglicht wird. In Oberflächennähe des Formwerkzeugs findet eine schnellere Abkühlung als im Inneren der Suspension statt, dadurch kommt es zu einem kürzeren Wachstum der Eiskristalle verbunden mit der Bildung feiner Poren. Durch die bereits bestehende Eisschicht im äußeren Bereich und der größeren Entfernung zur Werkzeugwand findet die Abkühlung im Inneren langsamer statt. Die entstehenden Eiskristalle und somit auch die Poren sind größer. So kommt es zu einer gerichteten hierarchischen Porenstruktur des Bauteils, die eine leichtere Zerstörung des Kerns nach dem Gießprozess ermöglichen könnte. Für die genauere Untersuchung dieses Zusammenhangs wurde ein Styroporrohr auf einer Aluminiumplatte befestigt und in definierten Abständen Thermofühler seitlich durch das Rohr gestochen, sodass die Spitzen der Messdrähte mittig in der Suspension positioniert waren. Die Abstände betragen $d_1 = 6\text{ mm}$, $d_2 = 23\text{ mm}$ und $d_3 = 55\text{ mm}$. Durch Auslegung des Suspensionsbehälters aus Styropor mit Aluminiumboden wurde eine unidirektionale Gefrierung erreicht. Ein Längsschnitt des Aufbaus ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

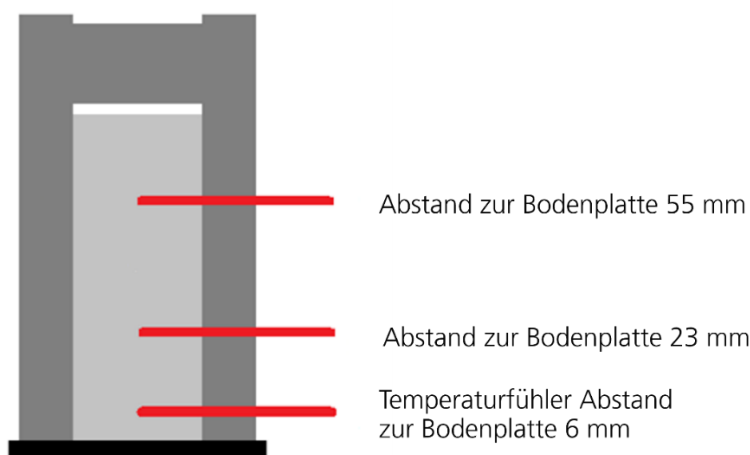


Abbildung 4: Versuchsaufbau für Ermittlung der Abkühlkurven bei verschiedenen Abständen von der Kühlplatte

Für die jeweiligen Abstände wurden Abkühlkurven aufgenommen, aus denen die Abkühlgeschwindigkeit und der Gefrierpunkt ermittelt wurden (Abbildung 5).

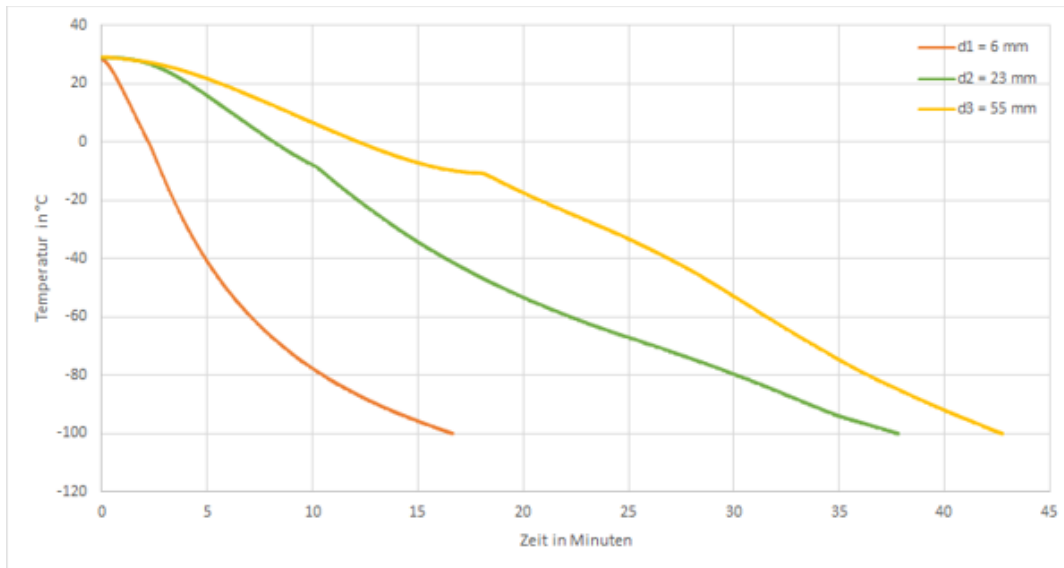


Abbildung 5: Abkühlkurven bei verschiedenen Abständen von der Kühlplatte bei unidirektionaler Gefrierung

Die Abkühlkurven zeigen mit zunehmendem Abstand von der gekühlten Bodenplatte eine geringere Abkühlgeschwindigkeit. Bei der Kurve mit dem größten Abstand von der Kühlplatte ($d_3 = 55$ mm) ist durch den flachen Kurvenverlauf das Plateau beim Gefrieren der Suspension deutlich zu erkennen. Beim Gefrierpunkt ändert sich die Temperatur an der Messstelle nicht, solange neben dem schon kristallisierten Wasser noch eine flüssige Phase vorhanden ist. Die Zuführung von Wärme durch die Kristallisation und das Entziehen von Wärme durch die Abkühlung führen in diesem Bereich zu keiner Änderung der Temperatur, sondern es verändert sich nur der Anteil an fester und flüssiger Phase. Der Gefrierpunkt ist bei schnellerer Abkühlung im Kurvenverlauf weniger deutlich ausgeprägt. Nahe der Kühlplatte liegt der Gefrierpunkt bei etwa -3 °C. Mit zunehmender Entfernung von der Kühlplatte liegt der Gefrierpunkt bei tieferen Temperaturen. Der Gefrierpunkt von Wasser hängt von unterschiedlichen Faktoren ab. Kleine Verunreinigungen in der flüssigen Phase dienen als Keimbildungspunkte, an denen die Kristallisation startet. Bei sehr reinem Wasser kann es durch fehlende Kristallisationspunkte zu einer deutlichen Unterkühlung kommen, bevor die Flüssigkeit gefriert. Andererseits bewirken Verunreinigungen im Wasser wie beispielsweise gelöste Salze eine Verschiebung des Gefrierpunktes zu niedrigeren Temperaturen. Während der Kristallisation lagern sich Wassermoleküle an den wachsenden Kristallen an. Verunreinigungen, Pulverpartikel oder gelöste Salze werden bei einer passenden Gefriereschwindigkeit von der Kristallisationsfront weggeschoben. Hierdurch kommt es zu einer Aufreinigung des Wassers in den Eiskristallen und zu einer Aufkonzentration von Verunreinigungen in der verbleibenden wässrigen Phase. Mit zunehmendem Abstand von der Gefrierplatte kann hierdurch der Salzgehalt in der Suspension ansteigen und der Gefrierpunkt wird zu tieferen Temperaturen verschoben.

Die Porenstruktur wurde an den Messstellen der Temperaturfühler durch Quecksilberintrusion bestimmt. Die ermittelte Gesamtporosität für die Abstände 23 und 55 mm liegt in guter Näherung bei den durch das Wassereindringverfahren ermittelten. Für geringere Abstände sinkt die Porosität, was ein Indiz sein kann für schnelle Gefrierung in Verbindung mit vielen kleinen Kristallisationskeimen oder dass die angerührte Suspension nicht ausreichend stabil ist und ein gewisses Ausmaß an Sedimentation fester Partikel stattfindet. Die Porengrößenverteilung in Abbildung 6 zeigt eine Verschiebung hin zu größeren Porendurchmessern mit zunehmendem Abstand. In allen drei Fällen sind die Poren maßgeblich dem makroporösen Bereich über $0,05$ μm zuzuordnen. Beim größten betrachteten Abstand von 55 mm zeigt sich auch ein beträchtlicher Anteil im Größenbereich von 100 bis 500 μm (etwa 18 % des Porenvolumens), die bei den geringeren Abständen einen deutlich kleineren Anteil des

Porenvolumens ausmachen. Während die Gesamtporosität bei Zunahme des Abstands von 6 auf 23 mm steigt, stagniert sie mit weiterer Erhöhung des Abstands auf einen festen Wert. Eine übersichtliche Darstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 5.

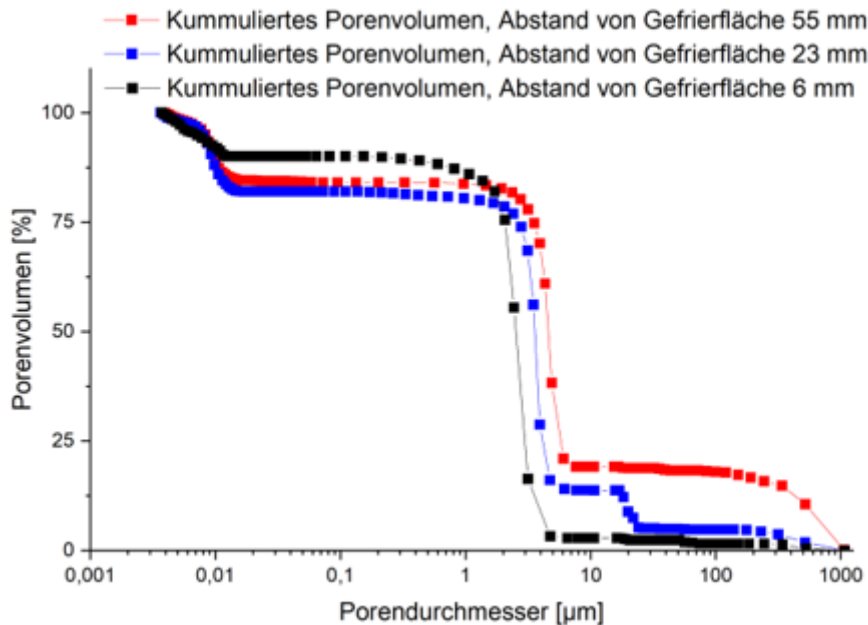


Abbildung 6: Kumulierte Porenvolumina bei verschiedenen Abständen von der Gefrierfläche

Tabelle 5: Gefrierkinetik und Porosität

Abstand in mm	6	23	55
Abkühlgeschwindigkeit in K/min	14,6	5,0	3
Maßgebliche Porengrößen (70-80 %) in µm	1 – 5	2 – 6	3 - 7
Gesamtporosität in %	27,78	38,86	38,51
Gefriertemperatur in °C	-3	-8	-11

Bei einem großen Abstand zur Kühlquelle nimmt die Abkühlgeschwindigkeit ab und das Wachsen großer Eiskristalle zu. Hierdurch können große Porenkanäle im Bauteil entstehen, die die mechanische Festigkeit beeinträchtigen und auch negativ für eine mechanische Bearbeitung sind. Dies ist bei der Herstellung von großen Bauteilen zu berücksichtigen.

Trocknung der Kerne und Temperaturbehandlung:

Zum Sintern der Kerne wurde eine Aufheizgeschwindigkeit von 5K/min gewählt (bis zu einer Temperatur von 1000 °C). Für eine Sinterung bei hohen Temperaturen wurde eine geringere Aufheiztemperatur von 3K/min gewählt. Die Haltezeit bei der Endtemperatur betrug jeweils 1 Stunde. Die gewählten Materialzusammensetzungen der Kerne (Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Quarzmehl und Fused Silika) zeigen beim Trocknen und beim Sintern keine Risse.

II.1.3 Materialcharakterisierung

Die Biegefestigkeit wurde für mehrere ausgewählte Mischungen gemessen. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle 6 aufgeführt (die angegebenen Werte sind Mittelwert und Standardabweichung von jeweils sechs Proben). Die Auswahl erfolgt so, dass jeder Füllstoff vorhanden ist, kombiniert mit den Solen, mit denen größere Feststoffgehalte erzielt werden konnten. Für einige Mischungen wurde auch der Feststoffgehalt variiert, um den Einfluss dieser Größe auf die Biegefestigkeit zu ermitteln.

$$\text{Relativer Feststoffgehalt der Suspension: } \phi = \frac{V_{\text{Feststoff}}}{V_{\text{gesamt}}}$$

Tabelle 6: Kaltbiegefestigkeit der Proben in MPa

	ϕ	Quarz	Al ₂ O ₃	Aluminiumsilikat	Mullit + SiO ₂	Spinell
<i>Getrocknete Proben</i>	0,5	-	1,05 ± 0,14	-	-	-
	0,6	1,62 ± 0,15	3,76 ± 0,33	1,91 ± 0,18	-	3,66 ± 0,28
	0,7	4,61 ± 0,35	-	-	-	-
<i>Gesintert bei 1400 °C</i>	0,5	-	6,32 ± 0,74	-	-	-
	0,6	3,42 ± 0,14	20,61 ± 1,37	11,57 ± 1,47	5,34 ± 0,48	21,59 ± 1,68
	0,7	8,68 ± 0,88	-	-	17,50 ± 1,41	-

Das im Anforderungsprofil (1.1) gesetzte Ziel einer Biegefestigkeit von 19-22 MPa kann mit gesinterten Aluminiumoxid- und Spinell-Kernen erreicht werden.

Bestimmung von Verzug und Schwindung der Kerne:

Zur Untersuchung der Maßhaltigkeit der Kerne wurden Suspensionen aus Mullit + SiO₂ Pulver und Sol 3 angerührt ($\phi = 0,62$). Insgesamt werden neun Kerne gleichen Materials hergestellt (Abbildung 7). Jeweils drei Kerne werden im getrockneten Zustand belassen, gesintert bei 1000 °C und bei 1400 °C. Die Messung der Maßhaltigkeit erfolgt mithilfe eines optischen 3D-Messgerätes der Firma Zeiss (vgl. Abbildung 8). Die Probe wird dazu auf einem drehbaren Tisch fixiert und schrittweise aus verschiedenen Winkeln gescannt. Die zugehörige Software Zeiss Quality Suite berechnet automatisch die Korrelation der gescannten Bestandteile und fügt diese zu einem dreidimensionalen virtuellen Modell des jeweiligen Kerns zusammen. Dieses Modell wird mithilfe eines Soll-Ist-Vergleichs mit vorliegenden CAD-Daten der Turbinenschaufeln verglichen, sodass die Abweichung an beliebig verschiedenen Punkten des Körpers ermittelt werden kann.



Abbildung 7: Getrocknete Turbinenschaufel-Kerne

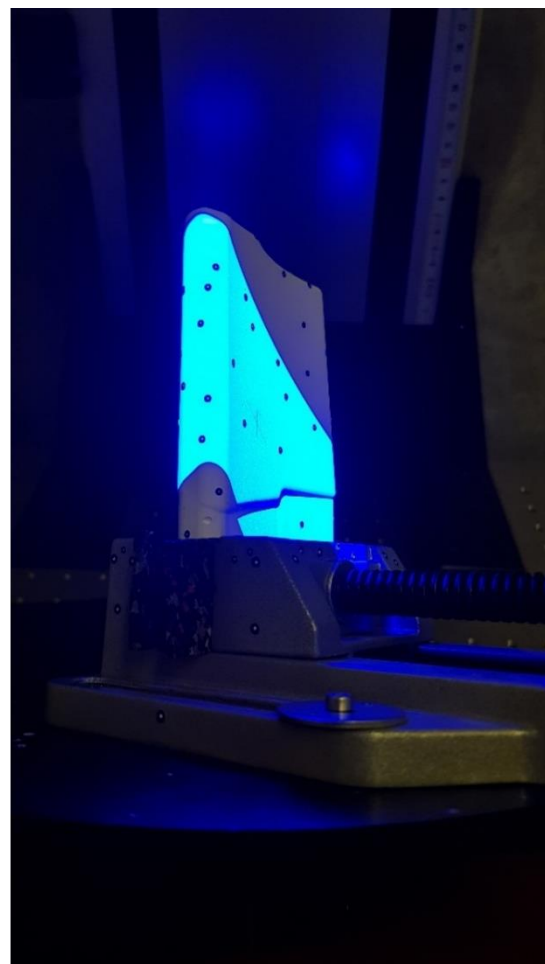
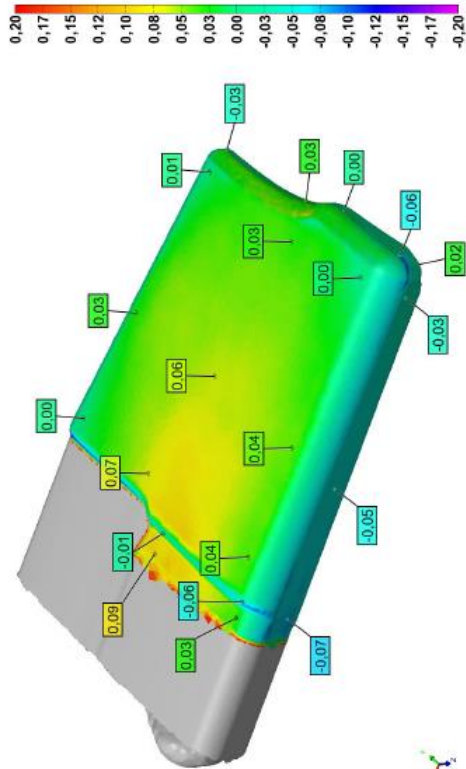
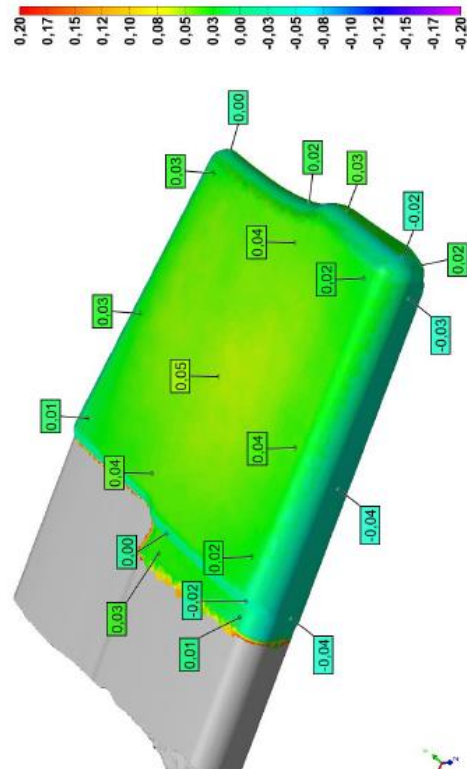


Abbildung 8: Links: Die Probe ist auf einem drehbaren Tisch fixiert, der 3D-Scanner befinden sich oberhalb. Rechts: Die Probe wird gescannt.

Der getrocknete Kern in Abbildung 9 zeigt eine Abweichung von etwa 20 bis 30 μm . Der bei 1000 °C gesinterte zeigt in einzelnen Bereichen etwas stärkere Abweichungen, verhält sich jedoch ähnlich wie der getrocknete (Abbildung 10). Sintereffekte zeigen sich bei 1400 °C. Hier sind Abweichungen bei Rundungen und Kanten vorzufinden (Abbildung 11).



Einheiten: mm/Grad



Einheiten: mm/Grad

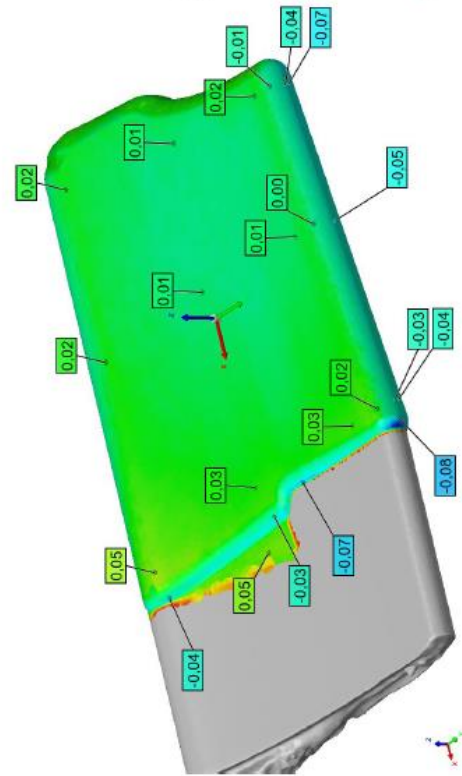
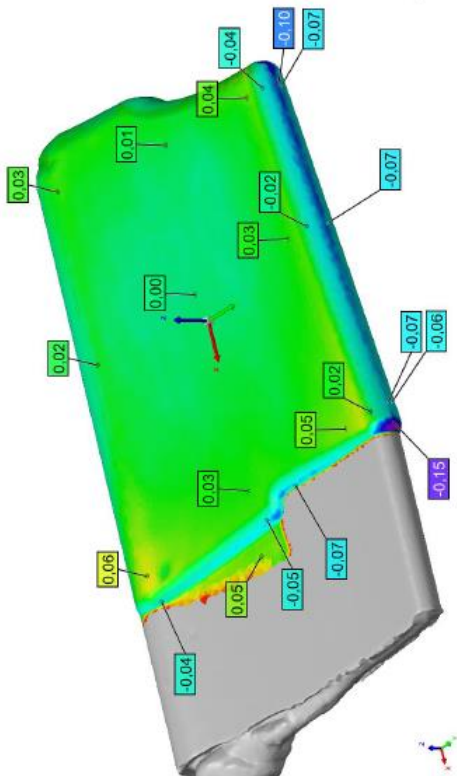


Abbildung 9: Bei 110 °C getrockneter Kern

Abbildung 10: Bei 1000 °C gesinterter Kern

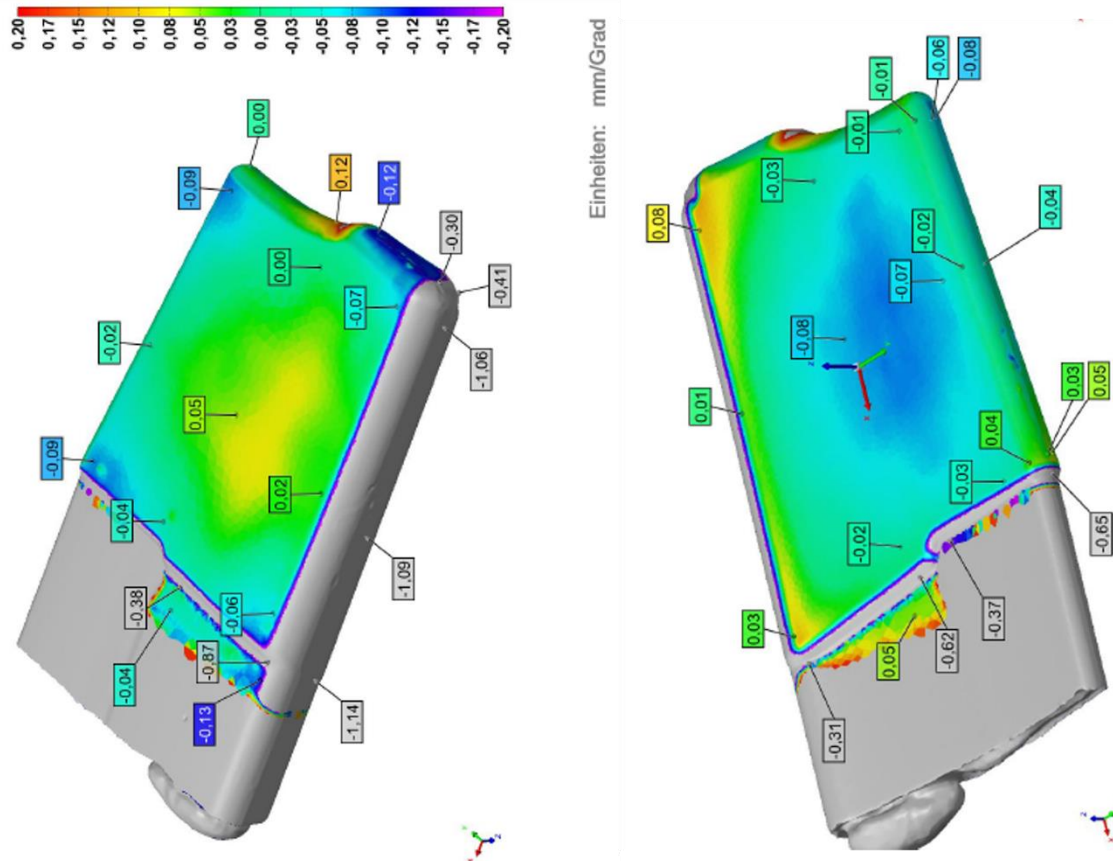
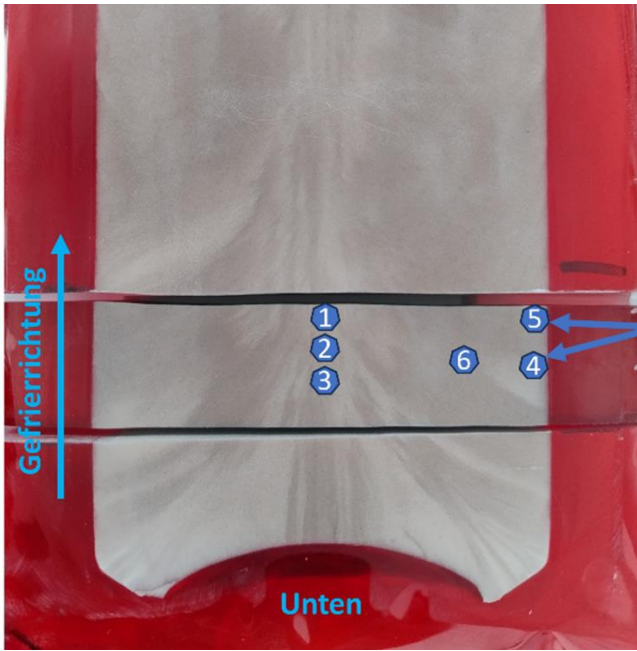


Abbildung 11: Bei 1400 °C gesinterter Kern

Porosität – Anteil und Verteilung:

Besonders bei der Herstellung von Kernen mit großem Volumen oder von Halbzeugen für eine mechanische Bearbeitung ist eine Kontrolle des Gefrierprozesses und damit der Porenstruktur wesentlich. Eine ausgeprägte Inhomogenität mit großen Eiskristallen ist für eine mechanische Bearbeitung ungünstig. Bei den Arbeiten zur Herstellung von Halbzeugen wurden verschiedene Strategien zur gesteuerten Gefrierkonsolidierung betrachtet. Ein Gefrieren durch stückweises Absenken in eine Kühlflüssigkeit erwies sich als vorteilhaft und es konnten erfolgreich große Halbzeuge gefertigt werden und anschließend die gewählten Demonstrator-Bauteile herausgearbeitet werden. Um die Porenstruktur zu untersuchen, wurden zylindrische Probekörper (Durchmesser 70 mm) aufgeschnitten, eingebettet und präpariert und die Porenstruktur durch REM-Aufnahmen untersucht. In Abbildung 12 sind mit bloßem Auge die Porenstrukturen zu erkennen. An den mit Zahlen gekennzeichneten Bereichen wurden Detailaufnahmen erstellt (Abbildungen 13-15). Durch die dünne Formwand und das etappenweise Absenken in die Kühlflüssigkeit (-40 °C) erfolgt eine Gefrierung sowohl von der Formwand als auch von der schon gefrorenen Unterseite. Hierdurch bilden sich in der Mitte der Probe Porenkanäle mit vorwiegend vertikaler Ausrichtung, ohne dass große Eiskristalle entstehen. Die von der Formwand aus startenden Eiskristalle liegen in horizontaler Richtung. Hinsichtlich der Porengröße gibt es keine großen Unterschiede zwischen Innen- und Randbereich der Probe. Damit sind gute Voraussetzungen für die Verwendung als Halbzeug für eine mechanische Bearbeitung gegeben.



Versuchsdurchführung:
Blechform (\varnothing 70 mm) wurde mit
Suspension gefüllt und
etappenweise in die Kühlflüssigkeit
abgesenkt.

Nummerierte Bereich der
REM-Aufnahme

Abbildung 12: Schnittfläche eines Halbzeugs, eingebettet in Epoxidharz

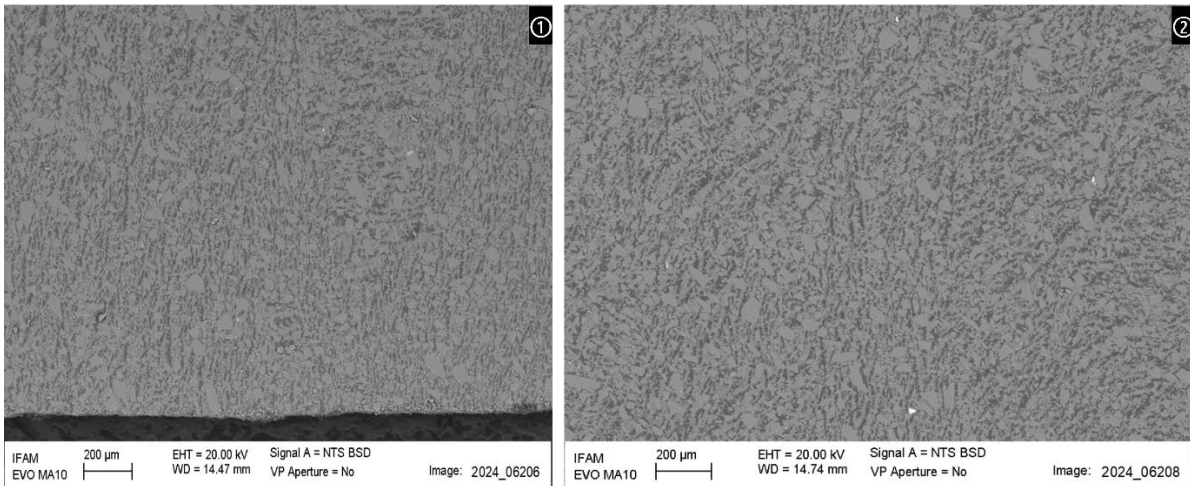


Abbildung 13: REM-Aufnahme der Porenstruktur aus der Probenmitte (Position 1 und 2)

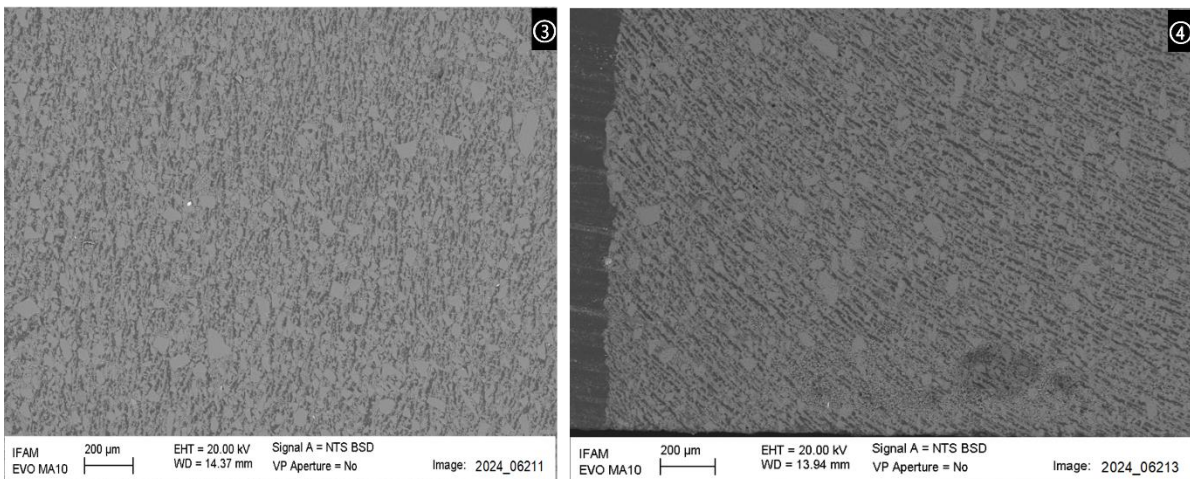


Abbildung 14: REM-Aufnahme der Porenstruktur aus der Probenmitte (Position 3) und vom Randbereich (Position 4)

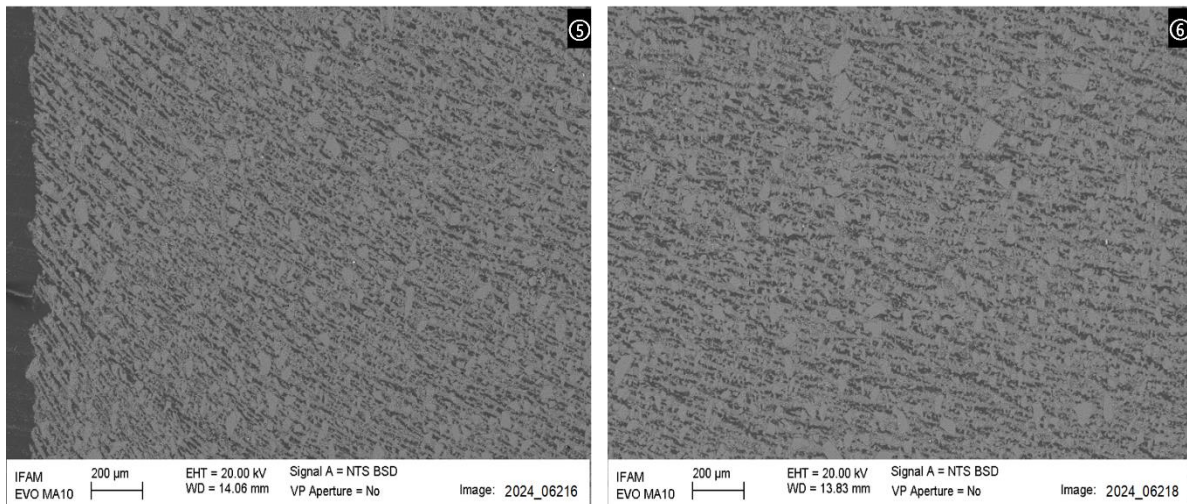


Abbildung 15: REM-Aufnahme der Porenstruktur des Randbereichs (Position 5) und vom Zwischenbereich (Position 6)

Die Bestimmung der Porosität keramischer Bauteile erfolgte über das Wassereindringverfahren. Die Ergebnisse für getrocknete und gesinterte Proben der unterschiedlichen Materialsysteme zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7: Gemittelte Werte der ermittelten Dichte und Porosität

Probe	Füllstoff	ϕ	Zustand	ρ_b in g/cm ³	Gesamt Porosität π_t in %	Offene Porosität π_o in %	π_f in %
1	Quarz	0,65	getrocknet	1,68 ± 0,03	36,7 ± 1,3	29,3 ± 0,5	7,3 ± 1,8
2	Quarz	0,65	gesintert	1,54 ± 0,03	41,9 ± 1,1	33,1 ± 0,4	8,8 ± 1,5
3	Al ₂ O ₃	0,55	getrocknet	1,95 ± 0,04	45,7 ± 1,1	38,7 ± 0,6	7,0 ± 1,7
4	Al ₂ O ₃	0,55	gesintert	2,06 ± 0,05	42,6 ± 1,2	35,2 ± 0,7	7,4 ± 2,0
5	Al ₂ O ₃	0,60	getrocknet	2,26 ± 0,05	38,3 ± 1,3	33,9 ± 0,6	4,4 ± 1,9
6	Aluminium-silikat	0,55	getrocknet	1,53 ± 0,03	47,7 ± 1,1	41,3 ± 0,6	6,1 ± 1,6
7	Mullit + SiO ₂	0,65	getrocknet	1,77 ± 0,04	37,4 ± 1,3	31,5 ± 0,5	5,9 ± 1,8
8	Mullit + SiO ₂	0,65	gesintert	1,84 ± 0,04	34,9 ± 1,3	31,2 ± 0,6	3,7 ± 1,8

Es zeigt sich eine Korrelation zwischen der Menge an zugefügtem Füllstoff sowie der Gesamtporosität, die sich in der Probe einstellt. Zu erkennen ist dies beim Aluminiumoxid: Bei einer Erhöhung des Feststoffgehalts von 0,55 auf 0,6 verringert sich die Porosität und die Rohdichte steigt an. Bei den Proben aus Quarz ist die Porosität nach dem Sintern gegenüber dem Grünzustand erhöht und die Dichte verringert. Dabei ist ein signifikanter Anstieg sowohl bei der geschlossenen als auch der offenen Porosität zu verzeichnen. Die beobachtete Dichteabnahme verbunden mit einer Zunahme der Porosität kann durch das Verhalten von Quarz erklärt werden. Bei der Sinterung (1400 °C) findet oberhalb von 573 °C eine reversible Phasenumwandlung (Quarzsprung) mit Volumenzunahme statt.

Hierdurch können in der porösen Struktur Risse hinzukommen und Porenvolumen erhöhen. Dagegen zeigen sowohl Aluminiumoxid als auch die Mischung aus Mullit und SiO_2 einen leichten Anstieg der Dichte und eine Reduzierung der Porosität nach dem Sintern.

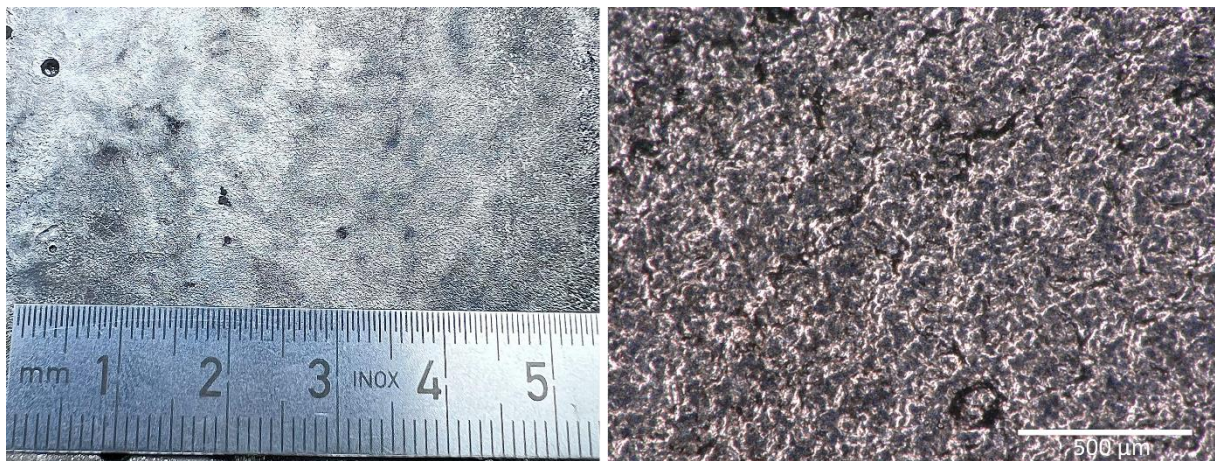
Oberflächenbewertung bei Kernen und Gussteil, Interaktion mit Schmelze, gießtechnische Betrachtung:

Die gefertigten Kerne zeigen eine glatte und gleichmäßige Oberfläche (siehe auch Abbildung 7). Die Kerne wurden im Kuvettenguss erprobt. Gegossen wurde Edelstahl (1.4301), die Temperatur der Schmelze betrug 1550 °C und die Kuvette war auf 850 °C vorgewärmt (Abbildung 16).



Abbildung 16: Gießversuche im Kuvettenguss mit Edelstahl

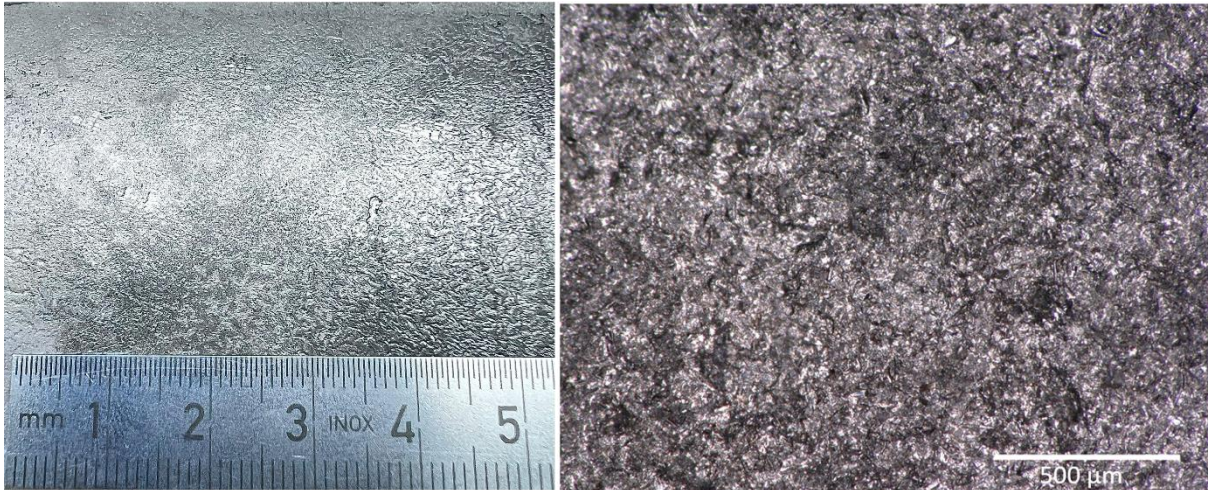
Eine Bewertung der Gussoberflächen der eingegossenen Kerne erfolgte optisch und durch eine Messung der Rauheit. Hierzu wurden die Gussbauteile aufgetrennt, um die Kontaktfläche zu den Kernen beurteilen zu können. Getestet wurden Kerne aus Quarz, Aluminiumoxid und Mullit + SiO_2 .



Oberflächenrauheit, Millisil

1. Messung: $R_a = 3,268\text{ µm}$ $R_z = 17,89\text{ µm}$
2. Messung: $R_a = 2,990\text{ µm}$ $R_z = 16,59\text{ µm}$
3. Messung: $R_a = 3,107\text{ µm}$ $R_z = 16,78\text{ µm}$

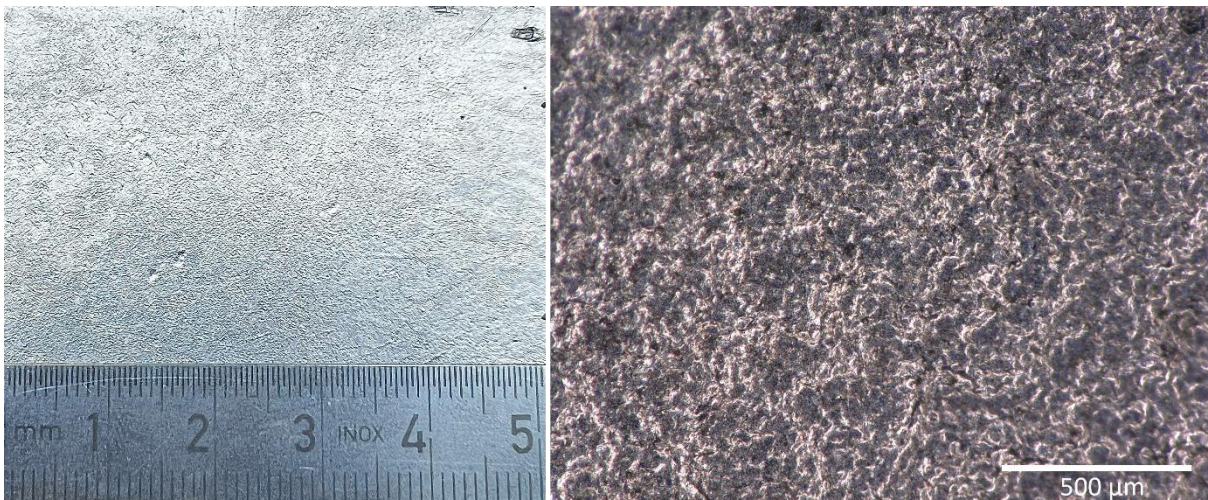
Abbildung 17: Gussteiloberfläche und Oberflächenrauheit erhalten durch einen Kern mit Quarz-Füllstoff, getrocknet bei 100 °C . Material Edelstahl (1.4301), Schmelzetemperatur 1550 °C , Gussform auf 850 °C vorgewärmt, Abguss im Schwerkraftguss



Oberflächenrauheit, Al_2O_3 bei 1400°C gesintert:

1. Messung: $R_a = 2,980 \mu\text{m}$ $R_z = 16,43 \mu\text{m}$
2. Messung: $R_a = 2,955 \mu\text{m}$ $R_z = 16,56 \mu\text{m}$
3. Messung: $R_a = 3,109 \mu\text{m}$ $R_z = 17,67 \mu\text{m}$

Abbildung 18: Gussteiloberfläche und Oberflächenrauheit erhalten durch einen Kern mit Füllstoff Al_2O_3 , gesintert bei 1400°C . Material Edelstahl (1.4301), Schmelzetemperatur 1550°C , Gussform auf 850°C vorgewärmt, Abguss im Schwerkraftguss



Oberflächenrauheit, Remasil bei 1400°C gesintert:

1. Messung: $R_a = 2,652 \mu\text{m}$ $R_z = 14,60 \mu\text{m}$
2. Messung: $R_a = 2,865 \mu\text{m}$ $R_z = 15,61 \mu\text{m}$
3. Messung: $R_a = 3,014 \mu\text{m}$ $R_z = 16,48 \mu\text{m}$

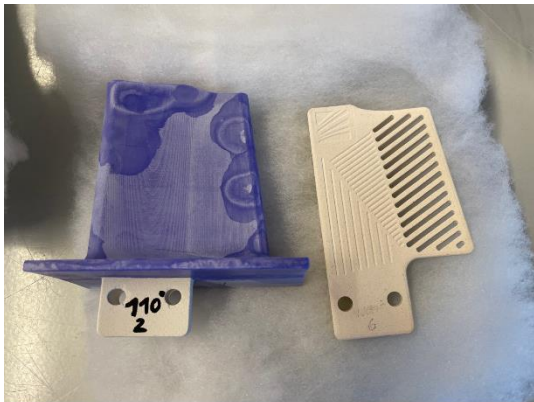
Abbildung 19: Gussteiloberfläche und Oberflächenrauheit erhalten durch einen Kern mit Füllstoff Mullit + SiO_2 , gesintert bei 1400°C . Material Edelstahl (1.4301), Schmelzetemperatur 1550°C , Gussform auf 850°C vorgewärmt, Abguss im Schwerkraftguss

Die gemessene Oberflächenrauheit entspricht etwa der Oberflächengüte N8 (nach VDG-Merklatt P690). Für den Feinguss ist eine Oberflächengüte der Klasse N7 bis N9 üblich.

II.1.4 Technologiedemonstrator

Zur Technologiedemonstration und Prozessvalidierung wurden die mechanisch bearbeiteten Kerne im Schleuderguss mit einer Nickel-Basislegierung erprobt. Abbildung 20 zeigt Kerne, Wachsmodell, Angusssystem und die Aufgetragene keramische Schale. Getestet wurde ein getrockneter Kern und

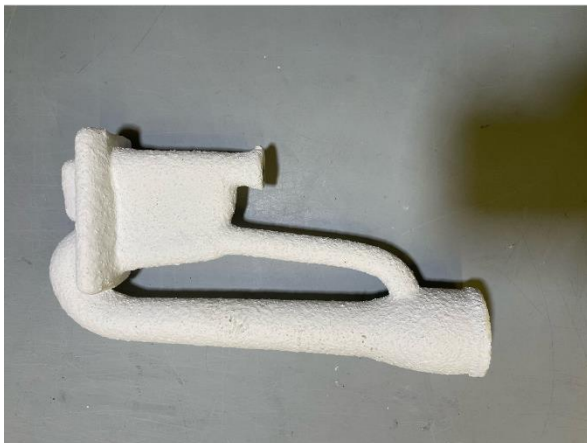
ein bei 1000 °C gebrannter Kern. Die Kerne bestanden aus Mullit + SiO₂. Nach dem Autoklavieren und Entbindern zeigten die keramischen Schalen im Bereich des Gussmodells Risse. Die Risse wurden mit Reparaturmasse geschlossen (Abbildung 20 und 21).



Wachmodell mit Kern (Mullit + SiO₂)



Modellherstellung (Schleuderguss)

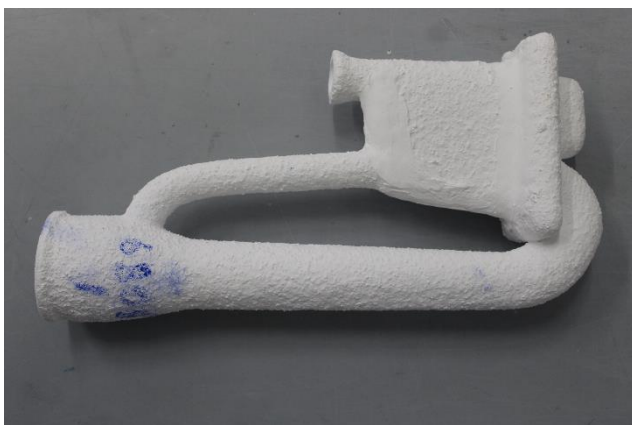


Keramische Schale nach dem Autoklavieren



Keramische Schale nach dem Entbindern

Abbildung 20: Modell mit Kern und Modell mit keramischer Schale für den Schleuderguss



Keramische Schale nach dem Sintern, Risse in der Formschale wurde ausgebessert



Keramische Schale nach dem Guss

Abbildung 21: Keramische Schale nach dem Sintern und nach dem Abguss

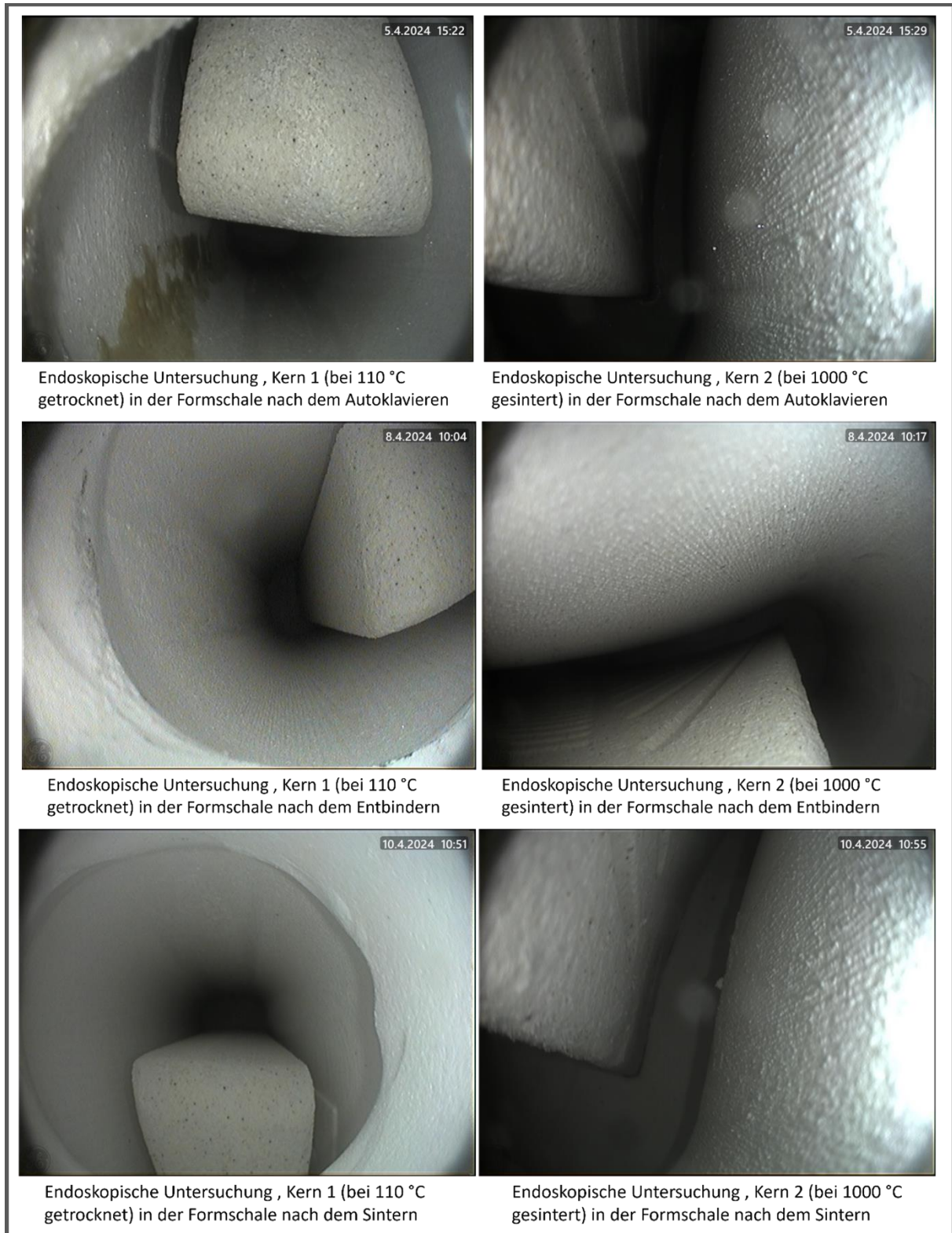
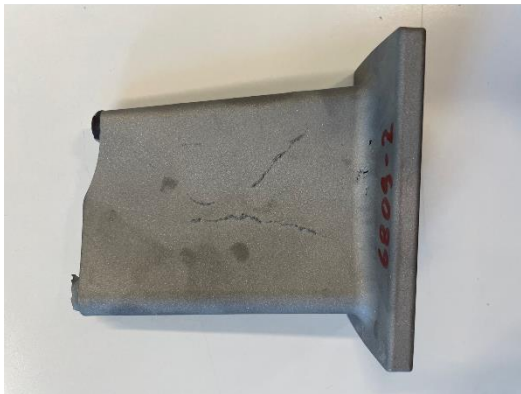


Abbildung 22: Endoskopische Untersuchung von Formschale und Kern

Die Gussform und die Kerne wurde während der Prozessschritte mit einem Endoskop untersucht. Die Kerne blieben im Prozess der Formschalenherstellung intakt.



Gussteil 1 nach dem Strahlen (Kern vor dem Prozess getrocknet bei 110 °C)



Gussteil 2 (Kern vor dem Prozess bei 1400 °C gesintert)

Abbildung 23: Gussbauteile nach dem Strahlen (Nickelbasislegierung)

Die Gussteile zeigen durch die Formrisse leichte Blattrippen an der Oberfläche. Durch das Strahlen wurde die Kerne im Bereich des Kernlagers schon etwas aus dem Gussteil entfernt.

Eine weitere Erprobung der Kerne fand im klassischen Schalenfeinguss (Schwerkraftguss) mit der Nickelbasislegierung 2.4671 statt. Abbildung 24 zeigt ein fertiges Gussbauteil.

Material: 2.4671 (Inco713C)

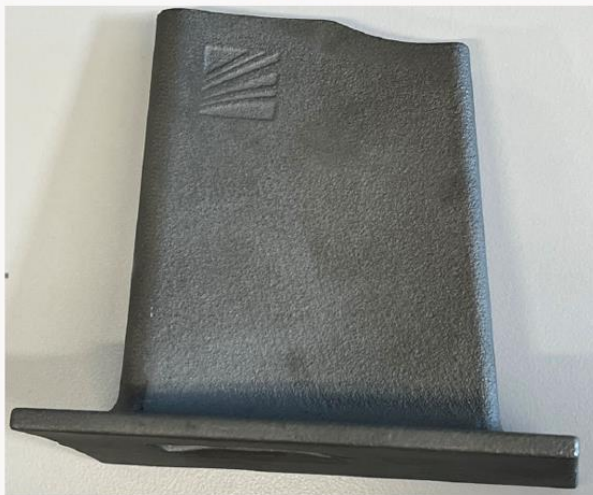


Abbildung 24: Gießtechnische Betrachtung der Kerne im Schalenfeinguss (Nickelbasislegierung 2.4671)

Entfernung der keramischen Kerne aus dem Bauteil:

Die Entkernung wurde bei einem Gussteil aus einer 2.4671 Inconel 713c Nickel-Kobaltlegierung erprobt. Hierbei handelt es sich um ein häufig verwendetes Material in Turbinen, Verdichtern und

Laufträgern. Der Keramische Kern wurde mit einer 99 % Natriumhydroxid-Lösung bei einer erhöhten Temperatur von 90 °C herausgeätzt. Es waren mehrere Ätzungen in neuem Bad notwendig. Zwischen den Ätzungen wurden die Teile gestrahlt und die Keramik manuell bestmöglich entfernt. Der Guss des Bauteils und die Entkernung wurde beim Feingießer Texmo Blank Germany GmbH durchgeführt. Abbildung 25 zeigt eine Röntgenaufnahme des gegossenen Bauteils nach der Entkernung.

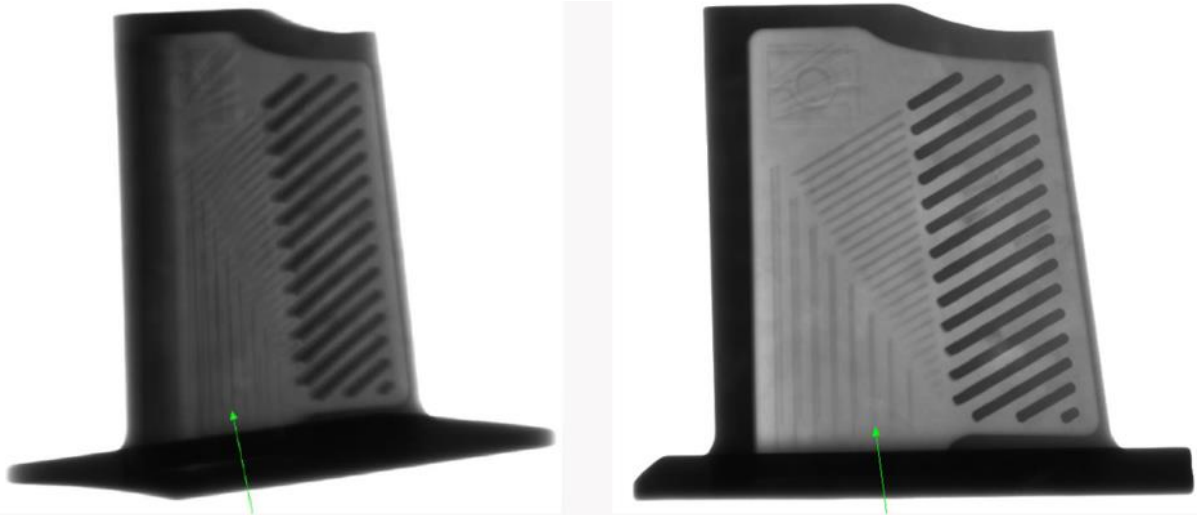


Abbildung 25: Röntgenaufnahme des gegossenen Bauteils nach der Entkernung

Leichte Schatten im Bereich der kanalartigen Strukturen deuteten auf verbliebene Reste des Kernmaterials hin. Um dies genauer zu bestimmen, wurde CT-Aufnahmen und mikroskopische Aufnahmen des Gussbauteils erstellt (Abbildung 26 und 27). Die Aufnahmen bestätigen geringe Kernreste an diesen Stellen. Es wäre ein weiterer Lösungszyklus notwendig. Eine genaue Anpassung der Lösungsbedingungen an das Kernmaterial oder eine Veränderung beim Lösungsbad sollten für den Serienbetrieb vorgenommen werden.

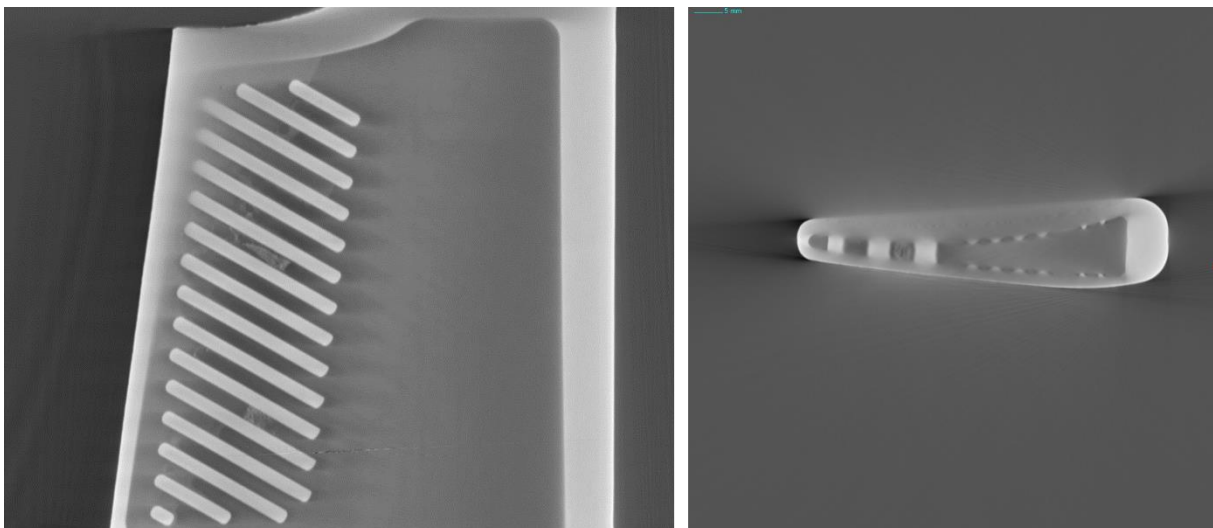


Abbildung 26: CT-Aufnahme des Gussbauteils

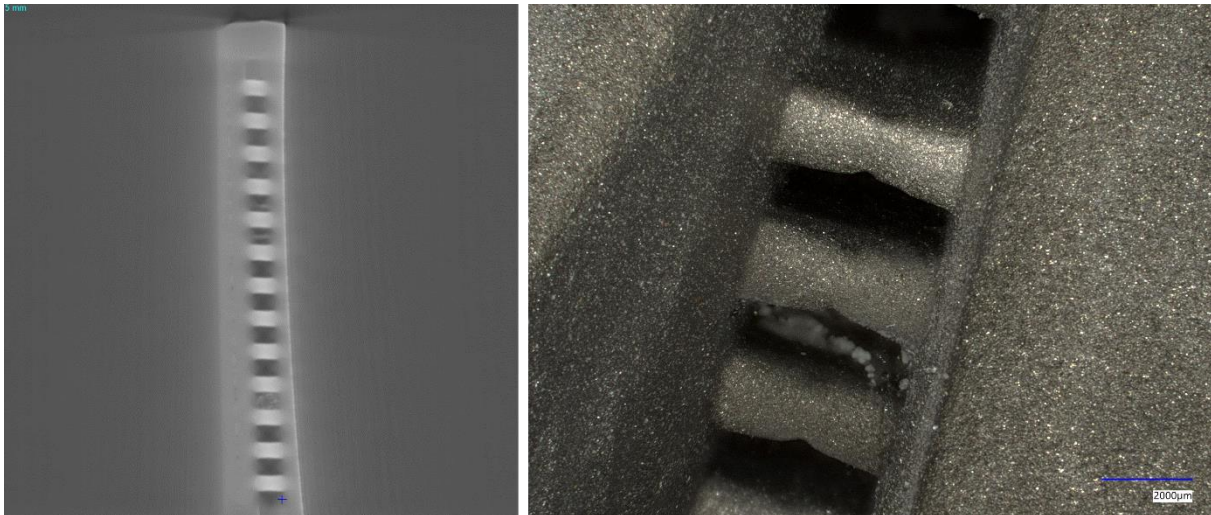


Abbildung 27: CT-Aufnahme (links) und mikroskopische Aufnahme (rechts) des Gussbauteils

II.1.5 Prozess-/Produktbewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Abbildung 28 zeigt den Prozessablauf zur Fertigung gefriergeleiteter Kerne, wenn diese direkt in der Zielgeometrie oder konturnah gefertigt werden.

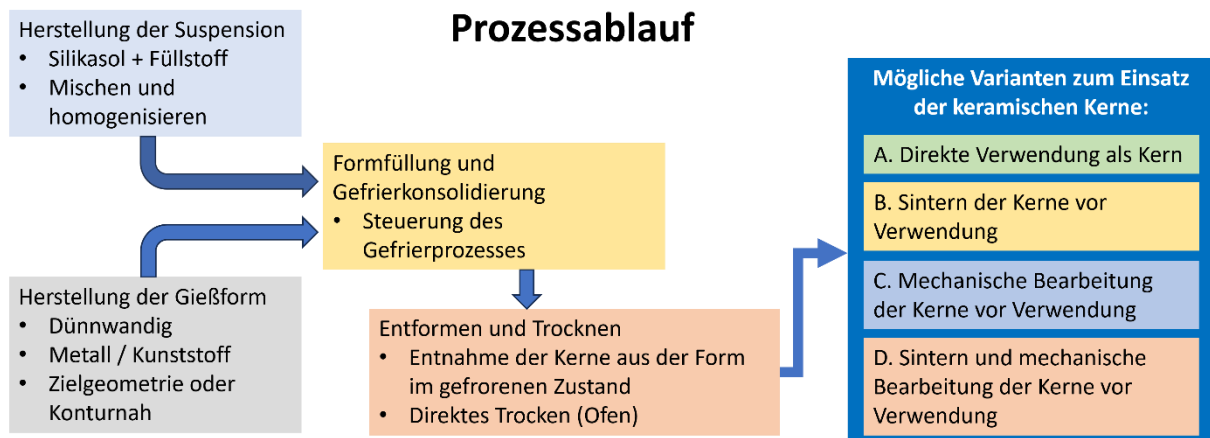


Abbildung 28: Prozessablauf zur Fertigung gefriergeleiteter Kerne

Die Besonderheiten beim Einfrieren keramischer Suspensionen sind bei der Fertigung der Formen zu berücksichtigen. Die Formen sollten möglichst dünnwandig aus thermisch gut leitfähigen Materialien oder aus isolierenden Materialien aufgebaut sein. Es muss eine gute Entformung der gefrorenen Bauteile möglich sein. Im Vergleich zu Formwerkzeugen für den konventionelle spritzgegossene Kerne sind die mechanischen Anforderungen an die Formen deutlich geringer. Die Fertigung von keramischen Kernen und Geometrieänderungen beispielsweise während einer Produktentwicklung sind schnell umsetzbar. Mit Fertigung einer Form sind Kerne in wenigen Tagen verfügbar. Für eine direkte Verfügbarkeit (innerhalb eines Tages) können die Kerne direkt aus Halbzeugen mechanisch gefertigt werden. Die eingesetzten keramischen Füllstoffe und Kieselsole sind gut verfügbar und günstig. Im Vergleich zum konventionellen Spritzgussprozess werden kein spritzfähiges Granulat benötigt. Der Prozessschritt des Entbinderns entfällt. Die Materialerprobung zeigte, dass gefriergeleitete Kerne für viele Anwendungen und Kerengeometrien direkt nach der Trocknung (bei 100 °C) verwendet werden können. Hierdurch kann auf die energie- und zeitintensive Sinterung verzichtet werden. Die Projektergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Zielstellung des Projektes ein keramisches Material zu entwickeln, das als Kern für den Feinguss zur Herstellung komplexer kosteneffizienter Gussteile für die Luftfahrt geeignet ist (mit einer Biegefestigkeit von bis zu 19-22 N/mm², Thermische Anforderungen: 1400 °C kurzzeitig. Bei Anwendung für Einkristalle 2-6 Stunden bei 1400 °C oder höher) wurde erreicht.
- Es wurden geeigneten Werkzeuge für die Gefrierkonsolidierung zur formgebenden Herstellung endformnaher keramischen Kerne entwickelt
- Die Eignung der keramischen Kerne wurde im Gießprozess bestätigt
- Eine exakte mechanische Bearbeitung der Kerne im Grünzustand und nach einer thermischen Behandlung ermöglicht beispielsweise die Erzeugung von feinen Details oder Hinterschneidungen, die sich bei der Herstellung der Kerne im Gefrierprozess nicht realisieren lassen.
- Es können sowohl konturnahe keramische Kerne mit entsprechenden Gießformen gefertigt werden als auch keramische Halbzeuge hergestellt werden.
- Ein nachträglicher Auftrag von Material auf Grünkörper oder gesinterte keramische Kerne ist möglich. Hierdurch können Fehlstellen an Kernen repariert oder diese geometrisch modifiziert werden.
- Die Kerne weisen eine sehr geringe Schwindung bei einer Sinterung oder durch die thermische Prozessführung im Feinguss auf.
- Ein chemisches Herauslösen der keramischen Kerne aus dem Gussbauteil ist mit den üblichen Verfahren möglich.

Durch das neue Verfahren zur Herstellung von gefrier gelierten keramischen Kernen und durch die schnelle Geometrie Anpassung wird die Effizienz in Produktentwicklungszyklen von Feingussteilen für Flugzeugkomponenten durch kürzere Lieferzeiten und geringere Kosten verbessert.

2. Erläuterung des zahlenmäßigen Nachweises

Im Projektverlauf sind Kosten für Personal, Reisen und Material, angefallen. Dabei wurden die genehmigten, vorkalkulierten Gesamtprojektkosten nicht überschritten. Die Kosten setzen sich wie folgt zusammen:

Etwa 204 T€ an Personalkosten, mit denen die dargestellten wissenschaftlich/technischen Ergebnisse erzielt wurden.

1323 € an Reisemitteln für die Teilnahme an Projekttreffen beim Projektpartner Pistol GmbH.

1970 € für Material.

Die exakten Zahlen sind bitte dem Schlussverwendungsnachweis zu entnehmen.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Projekt waren wir für die drei Hauptarbeitspakete HAP2, HAP4 sowie HAP7 zuständig, in denen 13 Unterarbeitspunkte bearbeitet wurden. Hinzu kam die gemeinsame Arbeit mit unserem Projektpartner IFAM in den Arbeitspaketen 1 und 6. Die geleisteten Arbeiten waren zur Erreichung der in Kapitel II.1 dargestellten Ergebnisse notwendig.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Die durch das IFAM erarbeiteten Ergebnisse aus IceCore sollen in Form wissenschaftlicher Publikationen auf Fachtagungen, in Veröffentlichungen und in Anwenderjournalen verwertet werden. Regelmäßig stellt das IFAM-Themen zur Kerntechnologie u.a. im Bereich Luftfahrt bei nationalen und internationalen Fachtagungen und Messen (u.a. GIFA Internationale Gießereifachmesse, Aluminium –

Messe, Deutscher Gießereitag) vor. Die drei genannten Veröffentlichungswege sind auch für Ergebnisse aus dem Vorhaben IceCore geplant.

In Übereinstimmung mit den Satzungszwecken (Auftragsforschung, Technologietransfer) verwertet das Fraunhofer IFAM als gemeinnützige Forschungseinrichtung der Fraunhofer Gesellschaft seine Ergebnisse nicht durch eine eigene Produktion oder eigenen Vertrieb von Gütern, sodass bis auf die Möglichkeit der Lizenzierung von Technologien keine unmittelbare wirtschaftliche Verwertung vorgesehen ist. Das primäre Verwertungsziel des IFAM liegt deshalb in der Weitergabe des Wissens aus IceCore im Rahmen von Veröffentlichungen und in der Ausbildung von angehenden Ingenieuren und Ingenieurinnen, denen das Projekt praxisrelevante und an den aktuellen Bedarfen der deutschen Luftfahrtunternehmen ausgerichtete Aufgabenstellungen für Promotionen, Master- und Bachelorarbeiten liefert. Sekundäre Verwertungsziele bilden die Anwendung der erworbenen Kompetenzen in zukünftigen Projekten verbunden mit dem Ausbau des Netzwerks z.B. durch den VDG-Fachausschuss „Feinguss“, was zu nachhaltigem Wachstum, Vernetzung des Wissenschaftsstandorts, Wettbewerbsvorsprung und wiss. Nachwuchsförderung am Standort Deutschland auch in Zukunft beiträgt.

Das Fraunhofer IFAM wird den Projektpartner auf deren Wunsch bei der Umsetzung der Ergebnisse nach Ablauf des Vorhabens unterstützen. Die Verwertungsaktivitäten bzgl. der Ergebnisse des Fraunhofer IFAM werden unmittelbar nach Projektende begonnen. Es ist mit einer Umsetzung im Zeitraum von bis zu sechs Jahren nach Projektende zu rechnen.

5. Relevante Ergebnisse Dritter

Relevante Ergebnisse Dritter während der Projektlaufzeit sind nicht bekannt.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Eine Veröffentlichung der neuen Prozessroute zur Herstellung keramischer Kerne ist in der deutschen Fachzeitschrift „Gießerei“ geplant.

Literaturverzeichnis

- [1] Smith-Johannsen, R.: Expanded metallic and ceramic bodies; US-Patent 3.177.161; 1965
- [2] Chant, J. M.; Bleay, S. M.; Harris, B.; Russell-Floyd, R.; Cooke, R. G.; Scott, V. D.: Mechanical properties and microstructures of sol-gel derived ceramic-matrix composites; Journal of Materials Science (30, 2769-2784); 1995
- [3] Chant, J. M.; Cooke, R. G.; Harris, B.: Freeze Gelation: a modified sol-gel method for the fabrication of ceramic-matrix composites; American Ceramic Society; Advances in Ceramic-Matrix Composites 2 (Bd. 46); Ohio; 1994
- [4] Russell-Floyd, R.; Harris, B.; Cooke, R. G.; Laurie, J.; Hammett, F. W.; Jones, R. W.; Wang, T. W.: Application of Sol-Gel Processing Techniques for the Manufacture of Fiber-Reinforced Ceramics; J. Am. Ceram. Soc. 76, 2635-2643; 1993
- [5] Scotti, K. L.; Dunand, D. C.: Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net; Progress in Materials Science (Vol. 94, 243-305); 2018
- [6] Deville, S.; Meille, S.; Seuba, J.; A meta-analysis of the mechanical properties of icetemplated ceramics and metals; Science and Technology of Advanced Materials (1-31); 2015
- [7] US-Patent 3.512.571; 1970
- [8] US-Patent 3.816.572; 1974
- [9] EP 0086500; 1980
- [10] EP 0086501; 1980
- [11] US-Patent 4.428.895; 1984
- [12] US-Patent 4.552.800; 1985
- [13] US-Patent 4.246.209; 1981
- [14] EP 0016971; 1980
- [15] EP 1651404; 2003
- [16] F.-J. Wöstmann, L. Stumm, C. Soltmann, M. Busse; Casting core for casting molds and method for the production thereof, FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT zur Förderung der angewandten Forschung e.V.; CN 112703072 B, Patenterteilung 08.08.2023
- [17] Patent DE 966682; 1957
- [18] Patent DE 4033875; 1999
- [19] Liu, H.C.; Wang, J.X.; Mao, Y.; Chen, R.S.; The preparation and growth of colloidal particles of concentrated silica sols; Colloids and Surfaces A, 74 (7-13); 1993
- [20] Schmedders, T.; Konsolidierung von keramischen Hydrosolen durch Gefrieren - Grundlagen, Eigenschaften und Anwendungen; Dissertation, Universität Bremen, 2006
- [21] Matijevic, E.; Surface and colloid science; Volume 6, John Wiley and Sons, New York, 1973
- [22] Derjaguin, B.V.; Landau, L., Acta Physiochim., 14 (633); 1941

- [23] Verwey, E.J.W.; Overbeek, J.Th.; Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, New York, 1949
- [24] Iler, R.K.; The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979
- [25] Scott, G.D. Packing of Spheres; Toronto; Nature Publishing Group, 1960