

KURZBERICHT

Thermoschockbeständige Formschalen und Tiegel auf der Basis von neuartigen Feuerfestkompositwerkstoffen für den Feinguss von hochschmelzenden und hochreaktiven Legierungen

Die Herstellung von Bauteilen aus hochreaktive Metallen und Legierungen stellt eine große technische Herausforderung dar. Neben dem herkömmlichen spanabhebenden Verfahren sind die additive Fertigung sowie das Gießen mögliche Herstellungsrouten, die unterschiedliche Anforderungen an die technische Umsetzung und die verwendeten Werkstoffsysteme stellen. Spanabhebende Verfahren über Drehen und Fräsen funktionieren nur bis zu einem gewissen Grad an Bauteilkomplexität und haben den Nachteil eines hohen Materialverbrauchs und Werkzeugverschleißes. Die additive Fertigung erfordert ein metallisches Pulver als Grundsubstanz, das je nach Verfahren zusätzlich aufbereitet werden muss und im Fall der hochreaktiven Metalle und Legierungen sehr anspruchsvoll ist.

Das Gießen, speziell das Feingießen, bietet eine gute Möglichkeit, endkonturnahe Teile zu fertigen. Für das Feingießen sind jedoch keramische Formschalen erforderlich, die über das Lost-Wax-Verfahren hergestellt werden. Für Stahl- und Kupferlegierungen ist das Verfahren fest etabliert, für das Gießen hochreaktiver Metalle aber besteht großer Entwicklungsbedarf. Der dabei verwendete Keramikwerkstoff muss gegen die notwendigen Schmelztemperaturen ($T > 1700\text{ °C}$) und die chemische Aggressivität der metallenen Schmelzen beständig und nach dem Gießvorgang ohne Rückstände vom Gussteil ablösbar sein (verlorene Form).

Zur Entwicklung eines beständigen Formstoffes wurde im Projekt die hochreaktive Legierung Ti-6Al-4V (Ti-64) verwendet. In drei abgeschlossenen Projekten (IGF 21706 BG, 18293 BG und 18598 BG) konnte am fem auf diesem Forschungsgebiet bereits viel Wissen und Know-How erarbeitet werden. Calciumzirkonat (CaZrO_3) wurde als geeigneter Werkstoff identifiziert und ein vollständiger Prozess zum Feinguss von Titan Grade 5 (Ti-G5) entwickelt [1]–[3]. Das dafür notwendige Equipment umfasst neben den keramischen Formschalen auch Tiegel für induktionsbeheizte Anlagen sowie spezielle Gießanlagen mit hohen Anforderungen an die Gießatmosphäre und die Gießparameter. Die Tiegel auf Basis von CaZrO_3 funktionieren sehr gut zum Aufschmelzen und Gießen von Ti-64 [4]. Es findet zwar eine Reaktion statt, jedoch ist diese im Vergleich zu existierenden kommerziellen Produkten gering. Für Mehrfachabgüsse ist die Temperaturwechselbeständigkeit (Thermo-Schock-Verhalten) der verwendeten Tiegel aus keramischen Material von entscheidender Bedeutung. In den

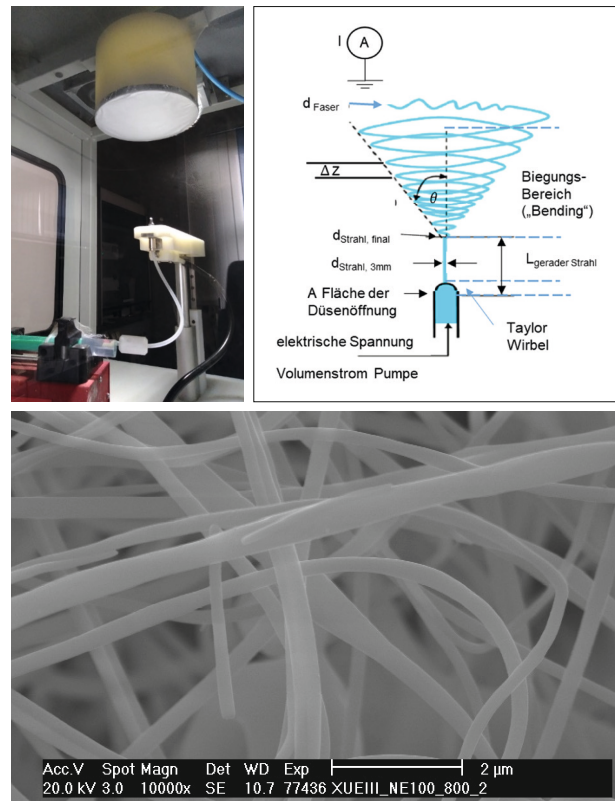


Abb. 1: Elektrosppinnanlage NE100 der Fa. Inverso (links); schematische Darstellung der messtechnisch erfassbaren Elektrosppinnparameter nach Cai und Gevelber. J mater Sci, 2017 (rechts); REM-Aufnahme einer methanolbasierten, elektrogesponnenen und bei 800 °C calcinierten CaZrO_3 -Faser (unten)

bisherigen Projekten zeigte sich, dass die Thermoschockempfindlichkeit für die CaZrO_3 -Systeme noch weiter abgesenkt werden muss. Dies ist besonders wichtig bei der Verwendung als Tiegelwerkstoff, da thermoschockbedingte Risse die Tiegel schädigen und die Wiederverwendbarkeit einschränken. Für die Formschalen ist die Anforderung hinsichtlich der Temperaturwechselbeständigkeit deutlich geringer, da nur der Füllvorgang mit Schmelze ohne Beschädigung (Bruch) überstanden werden muss. Hier liegt die Herausforderung stärker auf der chemischen Reaktion zwischen Formschalenmaterial und Metallschmelze.

Ziel des Projekt war die Erzeugung von Kompositwerkstoffen auf Basis von CaZrO_3 mit einer verbesserten Thermoschockbeständigkeit. Im ersten Schritt wurden die Herstellung von CaZrO_3 -Nanofasern mittels Elektrosppinning entwickelt. Beim Electrospinning wird eine Polymerlösung an einer Elektrode

dosiert. Durch ein angelegtes starkes elektrisches Feld wird die Lösung von der Elektrode abgezogen und in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt. Dabei verdunstet das Lösungsmittel aus der Polymerlösung in den Verfahrensraum, so dass die gelösten Stoffe in kleinsten Fasern an der Gegenelektrode abgeschieden werden [5] (Abb. 1). Neben den elektrogesponnenen Fasern (XUE III und Eth1) wurden kommerziell hergestellte keramische Fasern aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) eingesetzt. Die unterschiedlichen keramischen Fasern und Fasermatten wurden in Kombination mit keramischen Schlickern und keramischen Pulverversätzen verarbeitet, um daraus einen neuartigen Kompositwerkstoff zu erzeugen. Fehlstellen im Gefüge (gezielte Porosität, lokalisierte Eigenspannungen) des Kompositwerkstoffs sollten eine Verbesserung der Thermochockbeständigkeit bewirken. Da die Fasern in der Grünkörpermatrix fest eingebunden sind, stellen sie keine Gesundheitsgefährdung während der thermischen Behandlung (Sinterung) und des Einsatzes dar. Es wurden Stabproben aus Kompositmaterial hergestellt, um eine Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften zu ermöglichen. Verschiedene Kompositmaterialzusammensetzungen (Art und Menge der Faser) wurden getestet und untersucht.

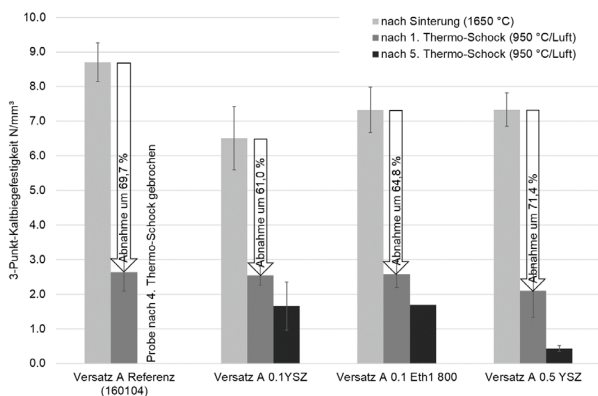


Abb.2: Festigkeitsmessungen zur Bestimmung der Thermochockbeständigkeit an verschiedenen Kompositversätzen im Vergleich mit einem Referenzmaterial ohne Fasern (Probe ganz links)

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Fasern die Temperaturwechselbeständigkeit der Formschalen und Tiegel verbessert. Alle getesteten Proben, Kompositproben und Referenzproben ohne Faserzugabe, überstanden den ersten Thermo-Schock-Zyklus – 950 °C, Abschrecken mit Luft – ohne Versagen; fünf Thermo-Schock-Zyklen überstanden jedoch nur die Kompositproben. Für die auf Formschalenschlicker basierenden Proben liegt die Abnahme der Festigkeit nach dem ersten Thermo-Schock-Zyklus mit 10 % vom Ausgangswert in der gleichen Größenordnung. Da mehrere Temperaturwechselbeanspruchungen von den Proben ohne Versagen überstanden wurden, ist die Eignung des Formschalenswerkstoffes auf CaZrO_3 -Basis nachgewiesen. Jene Kompositproben, die wie die Tiegel über kalisostatisches Pressen hergestellt wurden, zeigen bei gleicher Konzentration an YSZ-Fasern, dass die Thermochockbeständigkeit deutlich höher ist als bei Referenzproben ohne Faserzusatz (Abb.2). Der Versatz mit einer Konzentration von 0,1 wt% YSZ-Fasern weist die beste Restfestigkeit nach fünf Thermochocks auf: Die Restfestigkeit beträgt ca. 27% der Ursprungsfestigkeit nach dem Sintern

(nach dem ersten Thermo-Schock-Zyklus ca. 40% der Ursprungsfestigkeit) (Abb. 2, 2. von links). Die Referenzproben überstanden die fünf Thermochocks nicht. Eine Erhöhung der Faserkonzentration auf 0,5 wt% YSZ-Fasern führte zu keiner Erhöhung der Temperaturwechselbeständigkeit. Eine Konzentration von 0,5 wt% YSZ-Fasern in kalisostatisch gepressten Proben zeigt nach dem ersten Thermo-Schock-Zyklus mit 29% der Ursprungsfestigkeit eine Restfestigkeit wie vergleichbare Referenzproben ohne Fasern (Abb. 2, ganz rechts). Dies könnte damit zusammenhängen, dass eine zu hohe Anzahl an Fasern größere Materialtrennungen im Gefüge bewirkt und Fehlstellen dann zu einer Schwächung des Materials führen. Ein Versatz mit 0,1 % selbst produzierten Nanofasern aus CaZrO_3 (0,1 Eth1 800) (Abb. 2, 2. von rechts) zeigt nach der thermischen Beanspruchung ähnlich gute Werte bei der Restfestigkeit wie die Probe mit 0,1 % YSZ-Fasern.

Gießversuche mit Komposit-Tiegeln und -Formschalen belegen eine sehr gute Gießtauglichkeit der Produkte. Die Bezeichnung Gießtauglichkeit bewertet folgende Eigenschaften: die Reaktion der Schmelze mit der Keramik, die Wiederverwendbarkeit von Tiegeln, die Temperatur- und Thermochockbeständigkeit und das Entformen der Abgüsse aus den Formschalen. Zur Bewertung der Reaktion wurde zwischen Tiegel- und Formschalenreaktionen unterschieden. Zur Ermittlung der Tiegelreaktion wurden Abgüsse in Kupferkokillen durchgeführt und der Abguss auf Verunreinigungen untersucht. Zur Bewertung der Formschalenreaktion wurde vor allem der Rand der Abgüsse auf Reaktionsschichten untersucht. In beiden Fällen wurde keine signifikante Änderung der Reaktion im Vergleich zu herkömmlichen CaZrO_3 -Tiegeln und Formschalen ohne Faserzusätzen festgestellt.

Da beim Feinguss mit verlorenen Formen gearbeitet wird und die Mehrfachnutzung von Tiegeln limitiert ist, wurde in diesem Projekt auch das Recycling von benutzten Formschalen und Tiegeln getestet. Im Vergleich zum Primärmaterial wiesen die aus den Recyclingmaterial hergestellten Formen eine Anreicherung an Kalzium auf; nach der Anpassung der Rezeptur konnte die erforderliche Qualität erzielt werden. Die Abgussversuche mit den aus Recyclingmaterial hergestellten Formschalen führten zu qualitativ gleichwertigen Ergebnissen.

Literatur

- [1] L. Freitag u. a.: *Silica-free investment casting molds based on calcium zirconate*, *Ceramics International*, Bd. 43, Nr. 9, S. 6807–6814, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.02.098.
- [2] U. E. Klotz u. a.: *Investment casting of titanium alloys with calcium zirconate moulds and crucibles*, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Bd. 103, Nr. 1–4, S. 343–353, 2019, doi: 10.1007/s00170-019-03538-z.
- [3] F. Bulling u. a.: *Investment casting of high reactive and high melting metals using calcium zirconate crucibles*, in TMS, LMPC, A. Jardy, A. Mitchell, und R. M. Ward, Hrsg., Birmingham, UK, 2019, S. 299–308.
- [4] F. Bulling, J. Constantin, U. E. Klotz, L. Freitag, und C. G. Aneziris: *Improved casting quality in investment casting of*

Ti-6Al-4V with crucibles and shell molds made of calcium zirconate, in EICF European investment casters' federation conference, Santander, Mai 2022.

[5] D. Li und Y. Xia: *Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?*, Advanced Materials, Bd. 16, Nr. 14, S. 1151–1170, 2004, doi: 10.1002/adma.200400719.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 21706BG der Forschungsvereinigung Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) wurde über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

IGF 21706 BG

1.3.2021 – 28.2.2023

INDUSTRIEPARTNER

C. Kessel GmbH | Hagenburger Feuerfeste Produkte GmbH | Imerys Fused Minerals Laufenburg GmbH | Indutherm Gießtechnologie GmbH | Le Marchant | Nonnenmacher GmbH & Co. KG | NRU GmbH | Otec Präzisionsfinishing GmbH | Porzellanfabrik Hermsdorf GmbH | Refratechnik Steel GmbH | Titanfactory GmbH | Forschungsvereinigung Feuerfest e.V.

FORSCHUNGSPARTNER

TU Bergakademie Freiberg | Institut für Keramik, Feuerfest und Verbundwerkstoffe (IKFVW), Freiberg

ANSPRECHPARTNER

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd | Deutschland
Dr. Ulrich Klotz, klotz@fem-online.de | Florian Bulling, bulling@fem-online.de, T +49 7171 1006-722