

# **Charakterisierung eines neuen, entgasungsarmen und verbrennbaren Formstoffes für Gießereianwendungen: Kohlenstoff AeroSande**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von Diplom-Ingenieurin

Daniela Voss

aus Düsseldorf

Berichter: Prof. Dr. rer.nat.habil. Lorenz Ratke  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. A. Bührig-Polaczek

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2004

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>4</b>
<b>Kapitel 0: Kurzfassung</b>	<b>6</b>
<b>Kapitel 1: Einleitung</b>	<b>27</b>
<b>Kapitel 2: Stand der Technik und allgemeine Grundlagen</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Anforderungen an die Gießerei von Heute</b>	<b>29</b>
<b>2.2 Das Sandgussverfahren</b>	<b>29</b>
2.2.1 Grundlagen der Formstoffe und Formstoffverfahren mit chemisch gebundenen Sanden	32
<b>2.3 Aerogele</b>	<b>37</b>
2.3.1 Polymere Aerogele	41
2.3.2 Kohlenstoff Aerogele	46
<b>2.4 AeroSande</b>	<b>48</b>
<b>Kapitel 3: Experimentelle Arbeiten</b>	<b>51</b>
<b>3.1 Herstellung von Kohlenstoff Aerogelen</b>	<b>51</b>
3.1.1 Optimierung der Pyrolyseroutine für Kohlenstoff Aerogele	52
<b>3.2 Herstellung von Kohlenstoff AeroSanden</b>	<b>55</b>
<b>3.3 Untersuchungen zur Struktur und Chemie von Kohlenstoff Aerogelen und Kohlenstoff AeroSanden</b>	<b>58</b>
3.3.1 Röntgenuntersuchung	58
3.3.2 Spezifische Oberflächen- und Porositätsmessungen	59
3.3.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX Analysen	63
<b>3.4 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften</b>	<b>64</b>
3.4.1 Allgemeines	64
3.4.2 Biegefestigkeit	65
3.4.3 Druckfestigkeit	66
3.4.4 Elastizitätsmodul	67
<b>3.5 Untersuchung der thermischen Eigenschaften</b>	<b>68</b>
3.5.1 Wärmeleitfähigkeit	69
3.5.2 Spezifische Wärmekapazität, Wärmeeindringzahl und Temperaturleitfähigkeit	71
3.5.3 Erstarrungsgeschwindigkeit	74
<b>3.6 Zerfallseigenschaften</b>	<b>76</b>
<b>3.7 Gasentwicklung des Formstoffs beim Abguss</b>	<b>77</b>
<b>3.8 Dichteänderung und Schrumpfung während der Pyrolyse</b>	<b>79</b>
<b>3.9 Abgüsse realer Bauteile</b>	<b>79</b>

<b>Kapitel 4: Darstellung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>81</b>
<b>4.1 Einfluss der Pyrolyse auf die Struktur und Chemie der Kohlenstoff         Aerogele und Kohlenstoff AeroSande</b>	<b>81</b>
4.1.1 Struktur der Kohlenstoff Aerogele	81
4.1.2 Analyse der Sande und Kohlenstoff AeroSande	87
4.1.3 Schlussfolgerung	91
<b>4.2 Mechanische Eigenschaften</b>	<b>92</b>
4.2.1 Biegefestigkeit	92
4.2.2 Druckfestigkeit	94
4.2.3 Elastizitätsmodul	96
4.2.4 Diskussion der mechanischen Eigenschaften	98
4.2.5 Schlussfolgerung	111
<b>4.3 Thermische Eigenschaften</b>	<b>112</b>
4.3.1 Wärmeleitfähigkeit	112
4.3.2 Spezifische Wärmekapazität, Wärmeeindringzahl und Temperatur- leitfähigkeit	113
4.3.3 Erstarrungsgeschwindigkeit	115
4.3.5 Diskussion der thermischen Eigenschaften	117
4.3.5 Schlussfolgerung	121
<b>4.4 Verbrennung und Zerfallseigenschaften des Kohlenstoff AeroSandes</b>	<b>122</b>
<b>4.5 Gasentwicklung des Formstoffs beim Abguss</b>	<b>126</b>
<b>4.6 Porosität und spezifische Oberfläche</b>	<b>130</b>
<b>4.7 Dichteänderung und Schrumpfung während der Pyrolyse</b>	<b>133</b>
4.7.1 Dichteänderung	134
4.7.2 Schrumpfung	137
4.7.3 Schlussfolgerung	138
<b>4.8 Abgüsse realer Bauteile</b>	<b>139</b>
<b>Kapitel 5: Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>143</b>
<b>Kapitel 6: Anhang</b>	<b>145</b>
<b>Kapitel 7: Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>

# Kapitel 0: Kurzfassung

## 0.1 Einleitung

Die Forderungen an die Gießereiindustrie beinhalten gute Gussteilqualität einhergehend mit hoher Produktivität, sowie Verringerung der Umweltbelastung. Parallel hierzu werden Lösungen für bekannte Probleme gesucht, die seit langem Gegenstand formstofftechnischer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sind. So ist zum Beispiel die Entfernung komplexer oder keramischer Kerne im (Al)-Sand- und Feinguss problematisch sowie die Gasentwicklung der vielfach eingesetzten organischer Binder.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Weg aufgezeigt, durch den es gelingen kann, diese Probleme zu lösen, indem „Kohlenstoff AeroSande“ entwickelt und untersucht wurden. Dies ist ein Verbund aus konventionellen Gießereisande und Kohlenstoff Aerogelen, die die Funktion des Binders übernehmen. Die experimentellen Untersuchungen zeigen die Entwicklung des neuen Bindermaterials und die Charakterisierung des neuen Formstoffes, im Hinblick auf eine Vielzahl gießereirelevanter mechanischer und thermischer Eigenschaften, sowie der Entgasungskinetik und dem Oxidationsverhalten. Weiterhin wurde die Struktur der Kohlenstoff Aerogele und Kohlenstoff Aerogel-Sand Verbunde im Detail betrachtet. Die Ergebnisse wurden hinsichtlich des Potenzials für Gießereianwendungen diskutiert. Abgüsse realer Bauteile und deren Charakterisierung entsprechend der Gussteiloberfläche, Mikroporositäten und Erstarrungsgeschwindigkeit schliessen diese Arbeit ab.

## 0.2 Stand der Technik

Das Sandgussverfahren beruht auf der Arbeit mit verlorenen Formen und Kernen zur Herstellung von Gusskörpern. Die Grundkomponenten sind Sande als feuerfeste Füllstoffe (85-98%), ein Binder (2-10%) und gegebenenfalls ein Härter. Die Binder sind organischer (auf Kunstharzbasis) oder anorganischer (Tone, Wasserglas) Natur. Die meist verwendeten Kunstharzbinder sind Phenol- und Furanharze. Die Entwicklung neuer anorganischer Bindersysteme ist weit fortgeschritten und in industrieller Erprobung.

Aerogele sind hochporöse und nanostrukturierte Werkstoffe. Sie bestehen bis zu 99% aus Luft. Sie werden über einen so genannten Sol-Gel Prozess hergestellt. Sie haben herausragende Eigenschaften, wie eine geringe Dichte ( $\sim 3\text{-}500\text{ kg/m}^3$ ), eine hohe spezifische Oberfläche (bis zu  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ), niedrige Wärmeleitfähigkeit (bis hinunter zu  $0,012\text{ W/mK}$ ) und viele andere mehr, die sie als Werkstoff interessant machen. Bis heute sind die Silica (Quarzglas) Aerogele und die organischen Resorcin-Formaldehyd (RF) Aerogele am intensivsten untersucht worden.

Der Sol-Gel Prozess, das heißt die Ausbildung des Aerogelgerüsts, wird in drei Stufen unterteilt. Zunächst kommt es durch eine Hydrolyse der metallorganischen Verbindungen zur Bildung reaktiver Monomere. In der zweiten Stufe führt Kondensation zur Bildung von Oligomeren. Durch Polymerisation bilden sich Makromoleküle mit ketten- oder ringartiger Vernetzung durch Brown'sche Teilchenbewegung aus.

Kohlenstoff (C) Aerogele entstehen durch die Pyrolyse von RF-Aerogelen. Der Pyrolyseprozess nimmt Einfluss auf die Partikel- und Porengröße ( $5\text{-}30\text{ nm}$ ) und somit auf die spezifische Oberfläche ( $600\text{-}800\text{ m}^2/\text{g}$ ) der Kohlenstoff Aerogele. Die Wärmeleitfähigkeit von C-Aerogelen liegt mit Werten von  $0,21\text{-}1,7\text{ W/mK}$  vergleichsweise höher als bei reinen RF-Aerogelen. Auch die mechanischen Kennwerte erfahren durch die Pyrolyse eine Veränderung. Der Elastizitätsmodul ist mit bis zu  $10\text{ GPa}$  4-5 mal größer als bei RF-Aerogelen. Die Anwendungsgebiete der C-Aerogele sind weit gefächert: als Hochtemperatur Isolationsmaterial, Elektrodenmaterial in Superkondensatoren oder Akkus, Brennstoffzellen.

## **0.3 Experimentelle Arbeiten**

### **0.3.1 Herstellung der Kohlenstoff AeroSande**

Die Lösung eines RF-Aerogelsols (bestehend aus Resorcin, Formaldehyd, deionisiertem Wasser und Natriumkarbonat als Katalysator), wird mit konventionellen Gießereisanden in einem definierten Verhältnis in einem Flügelmischer gemischt. Diese Mischung wird anschließend auf einem Vibrationstisch verdichtet. In dem abgedeckten Gefäß findet bei  $40\text{-}50^\circ\text{C}$  (1 Tag) die Gelierung statt. Die anschließende Trocknung benötigt im offenen Gefäß einen weiteren Tag bei  $40\text{-}50^\circ\text{C}$ . Die

getrocknete AeroSand Form wird dem Gefäß entnommen und unter Argon Atmosphäre pyrolysiert. Durch zahlreiche Vorversuche wird die optimale Pyrolyseroutine erarbeitet. Für die Versuche stehen drei Sandarten (Siliziumkarbid= $\text{SiC}$ , Alodur<sup>®</sup>= $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Cerabeads mit den Hauptbestandteilen  $\text{Al, Si, O}$ ) mit verschiedenen Kornformen (rund-kantig) zur Verfügung. Von jeder Sandart stehen mehrere Korngrößen zur Verfügung.

### **0.3.2 Untersuchungen zur Struktur und Chemie von Kohlenstoff Aerogelen und Kohlenstoff AeroSanden**

Diese Untersuchungen werden an Hand von Röntgensteuungsanalysen, Messung der spezifischen Oberflächen (nach BET) und Porositäten, rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und EDX Analysen durchgeführt. Hierdurch wird der Einfluss der Pyrolyse auf das Aerogel und den AeroSand untersucht.

### **0.3.3 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften**

Die Untersuchung der Biegefestigkeit erfolgt mittels 3-Punkt Biegeversuch. Hergestellt werden Proben mit einer Abmessung von 120x20x20mm. Untersucht wird die Biegefestigkeit in Abhängigkeit der Sandart, der Korngröße und des Binderanteils (Gew-%).

Die Druckfestigkeit wird an planparallelen, zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 35mm und einer Höhe von 35mm untersucht. Ebenfalls wird der Einfluss der Sandart, Korngröße und des Binderanteils auf die Druckfestigkeit untersucht.

Der Elastizitätsmodul eines Materials kann aus den Kraft-Weg Diagrammen der Druckfestigkeitsmessungen errechnet werden. An Hand dieser Untersuchungen wird der Einfluss der Sandart, Korngröße und Binderanteil auf den E-Modul verdeutlicht.

### **0.3.4 Untersuchung der thermischen Eigenschaften**

Es wird die Wärmeleitfähigkeit, die spezifische Wärmekapazität und die Erstarrungsgeschwindigkeit der C-AeroSande untersucht.

Die Wärmeleitfähigkeit beschreibt die Zeit, die benötigt wird, Temperaturunterschiede innerhalb der Form auszugleichen. Die Wärmeleitfähigkeit wird an acht Proben in Abhängigkeit der Korngröße, des Binderanteils und der Sandart am Gerät TCT 416 der Firma Netzsch gemessen.

Die spezifische Wärmekapazität wird aus der spezifischen Wärme bestimmt und kennzeichnet das Wärmespeichervermögen einer Sandform. Die Messungen der spezifischen Wärme werden an einem dynamischen Leistungskompensationsdifferenz-Kalorimeters in einem Temperaturbereich von 50-350°C vorgenommen.

Die Wärmeeindringzahl, ein Maß für die Geschwindigkeit mit der die Wärmemenge des Gusskörpers durch die Form abgeleitet wird, und die Temperaturleitfähigkeit, die zur Bestimmung des Temperatúrausgleichs in einer Formpartie dient, können aus der Wärmeleitfähigkeit und spezifischer Wärme errechnet werden.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit nimmt direkten Einfluss auf das Gefüge und den damit verbundenen Materialkennwerten und wird durch Untersuchungen der Lammelenabstände in A357 Abgüssen in Abhängigkeit des Binderanteils, der Korngröße und der Sandart bestimmt.

### **0.3.5 Zerfallseigenschaften von Kohlenstoff AeroSanden**

Kohlenstoff Aerogele verbrennen rückstandslos bei Temperaturen  $>450^{\circ}\text{C}$ . Vorversuche zeigten, dass der Kohlenstoff sich ebenfalls im Aerogel-Sand Verbund zersetzt und somit ein thermisch aktivierter Form- und Kernzerfall zu erreichen ist. Die quantitativen Zusammenhänge zwischen Verbrennungszeit, Bindergehalt und Temperatur werden anhand zweier Versuchsreihen ( $480^{\circ}\text{C}$  und  $650^{\circ}\text{C}$ ) ermittelt.

### **0.3.6 Gasentwicklung des Formstoffs beim Abguss**

Ausgasungen aus dem Formstoff können beim Abguss zu Fehlern (Gaseinschlüsse etc.) im Gussteil führen. Die Untersuchung der Gasentwicklung von C-AeroSanden wird von Hydro Aluminium an der dort entwickelten COGAS Messanlage durchgeführt. Zum besseren Vergleich wird ebenfalls ein Cold-Box Kern gemessen.

### 0.3.7 Dichteänderung und Schrumpfung während der Pyrolyse

Eine zu geringe Dichte des Kernwerkstoffs kann während des Abgusses zu einem Kernauftrieb führen. Die Gussteile haben enge Maßtoleranzen, was bei einer Schrumpfung des Formstoffs durch die Pyrolyse bei der Konstruktion mit eingezogen werden muss. Die Dichteänderungen und Schrumpfungen werden an Proben jeder Zusammensetzung und an einem ungefüllten Aerogel gemessen.

### 0.3.8 Abgüsse realer Bauteile

Zur realistischen Abschätzung des Potentials des neuen Formstoffes werden reale Bauteile abgegossen und auf Fehler, wie Mikroporosität, untersucht. Diese Abgüsse einer technischen Al-Legierung schließen die vollständige Charakterisierung der Kohlenstoff AeroSande ab.

## 0.4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

### 0.4.1 Einfluss der Pyrolyse auf die Struktur und Chemie der Kohlenstoff Aerogele und Kohlenstoff AeroSande

#### Struktur der Kohlenstoff Aerogele

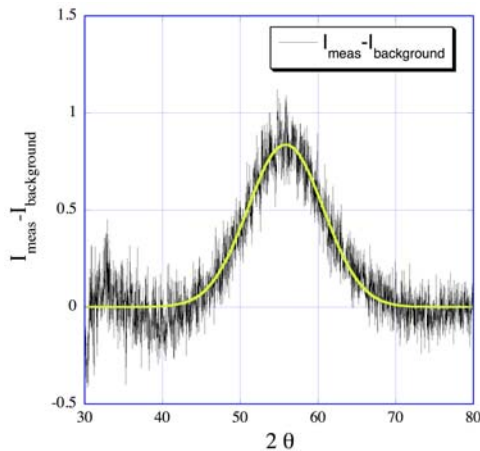
Die Untersuchung der Kohlenstoff Aerogelen zeigt mittels Röntgenanalyse eine durchschnittliche Teilchengröße von 93,7nm, **Bild 0.1**. Dieses Ergebnis wird durch eine REM Aufnahme, **Bild 0.2**, bestätigt. Im Aerogel/Sand Verbund sinkt die Teilchengröße des Aerogels auf  $\approx 10\text{nm}$ , **Bild 0.3**. Die Ursachen für diesen Unterschied können nur vermutet werden. Plausible Annahmen lassen sich in der Gelationskinetik und der Perkolationstheorie finden.

An Hand der REM Aufnahmen, **Bild 0.4**, zeigt sich, dass die typische Skelettstruktur des Aerogels im AeroSand Verbund erhalten bleibt. Deutlich wird zudem, dass die Teilchenkette die Sandkörner umhüllen und auf diese Weise binden.

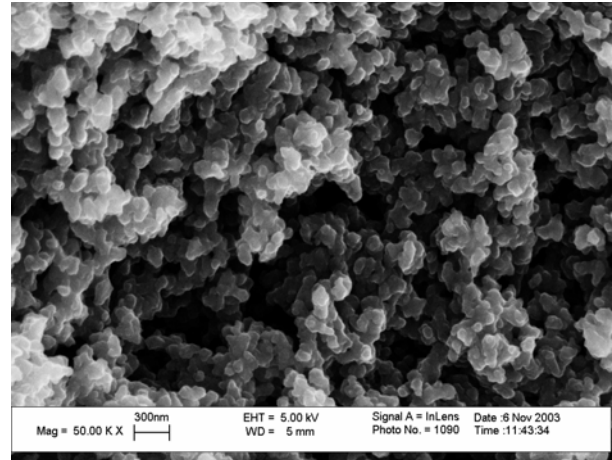
Die Messungen der spezifischen Oberfläche zeigen, dass die Pyrolysezeit und die Aufheizrate einen starken Einfluß auf die Ausbildung der inneren Oberfläche nehmen. Ein Aerogel nach optimierter Pyrolyseroute hergestellt, hat eine mit der Literatur vergleichbare Oberfläche von  $657\text{m}^2/\text{g}$ . Ohne Haltezeit erhöht sich diese um  $\text{ca. } 300\text{m}^2/\text{g}$ . Wird die Aufheizrate stark gesteigert, so bleibt die spezifische Oberfläche



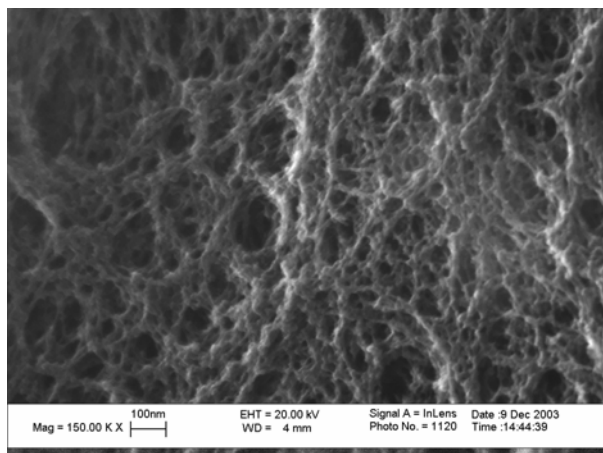
gleich mit der des RF Aerogels ( $\approx 23 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Mögliche Erklärungen sind in sinterähnlichen Vorgängen und im Pyrolyseprozess zu finden.



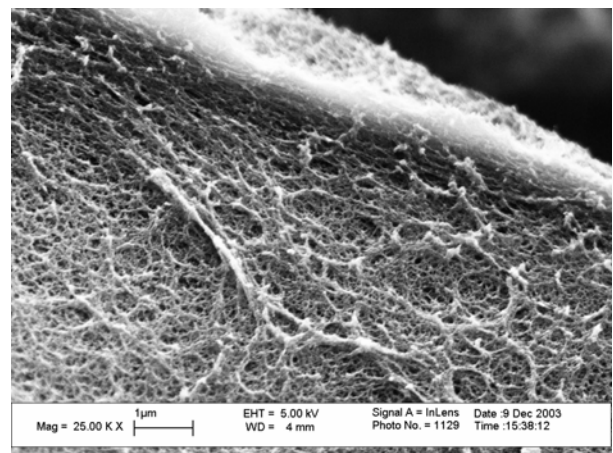
**Bild 0.1:** Aus der Röntgenanalyse kann die durchschnittliche Teilchengröße der C-Aerogele errechnet werden (93,7nm).



**Bild 0.2:** REM Aufnahmen bestätigen das Ergebnis (100nm).



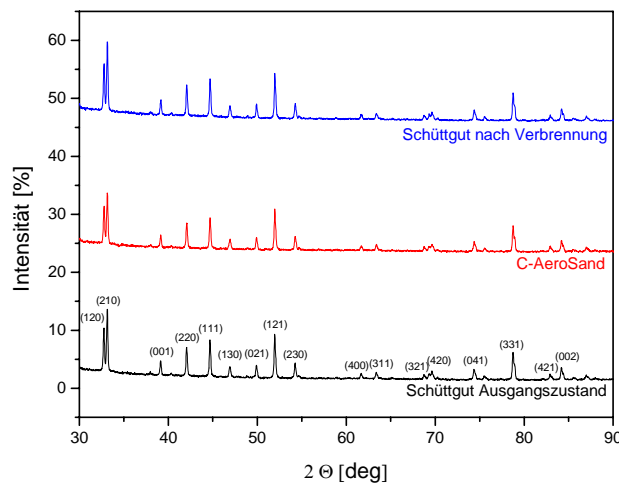
**Bild 0.3:** Im C-AeroSand Verbund beträgt die Teilchengröße des Aerogels ca. 10µm.



**Bild 0.4:** Die Sandkörner sind von dem C-Aerogel Gerüst überzogen und werden so aneinander gebunden.

### Analyse der Sande und Kohlenstoff AeroSande

Die Röntgenanalysen der Sande im Ausgangszustand, im durch C-Aerogel gebundenen und nach der Verbrennung des Aerogels, zeigen weitestgehend übereinstimmende Spektren. **Bild 0.5** zeigt exemplarisch die Analysen des Cerabeads Sandes. Die EDX Analysen zeigen vor und nach der Pyrolyse und Verbrennung die gleichen At-% der Sandbestandteile. Durch diese Analysen kann die Entstehung neuer Phasen oder kristallographische Umorientierung im Sand ausgeschlossen und eine Recyclefähigkeit des Sandes gewährleistet werden.



**Bild 0.5:** Die Röntgenanalyse des Cerabead Sandes zeigt alle Peaks in allen drei Zuständen bei den gleichen Streuwinkeln mit exakt gleichen Intensitäten.

#### 0.4.2 Mechanische Eigenschaften

Die Untersuchungen der Biegefestigkeit und Druckfestigkeit zeigen maximale Werte von 2,75N/mm<sup>2</sup> bzw. 4,93N/mm<sup>2</sup>. Die maximalen Elastizitätsmodule liegen bei 560N/mm<sup>2</sup>. Allgemein zeigen sich folgende qualitative Zusammenhänge:

1. Die Festigkeiten nehmen mit sinkendem Binderanteil ab (Ausnahme SiC)
2. Die Festigkeiten nehmen mit steigender Korngröße ab
3. Die Festigkeiten der Sand mit runden Körnern sind geringer, als die der splittrigen Sandformen
4. Die Festigkeiten der Siliziumkarbidsande nehmen mit sinkendem Binderanteil zu

C-AeroSande sind spröde Werkstoffe. Zur quantitativen Erklärung der oben genannten Zusammenhänge wird auf die Griffith Gleichung zurück gegriffen, die die Grundlage für die Beschreibung der Festigkeit eines spröden Körpers nach bruchmechanischen Kriterien bildet. Hierbei handelt es sich um eine energetische Betrachtung einer Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene. Die aufzubringende Energie für einen Rissfortschritt ist abhängig von der Größe des Defekts  $c_0$ .

$$\sigma_F = \left( \frac{2E'\gamma}{\pi c_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (0.1)$$

Hierin ist  $\gamma$  die spezifische Oberflächenspannung.

Wird die Griffith Gleichung auf C-AeroSande angewendet, so geht man von der Annahme aus, dass der Defekt  $c_0$  in der Größenordnung eines Sandkorn  $D_S$  ist und die Rissausbreitung entlang der Grenzfläche Aerogel/Sand verläuft, woraus sich die spezifische Oberflächenspannung  $\gamma_{AS}$  ergibt. Da die AeroSande eine Porosität

besitzen, wird  $\gamma_{AS}$  um einen Faktor  $\zeta$  erweitert, der diese beinhaltet. Es ergibt sich auf der Grundlage der klassischen Griffith Gleichung:

$$\sigma_F^{AeroSand} = \sigma_0 \sqrt{\frac{\Phi_A}{D_S}} \quad (0.2)$$

$$\sigma_0 = \frac{I}{\left(\frac{I}{1-\varepsilon_A}\right)^{\frac{1}{3}} - I} \cdot \sqrt{\frac{2E' \gamma_{AS}}{\alpha \pi \varepsilon_S}} \quad (0.3)$$

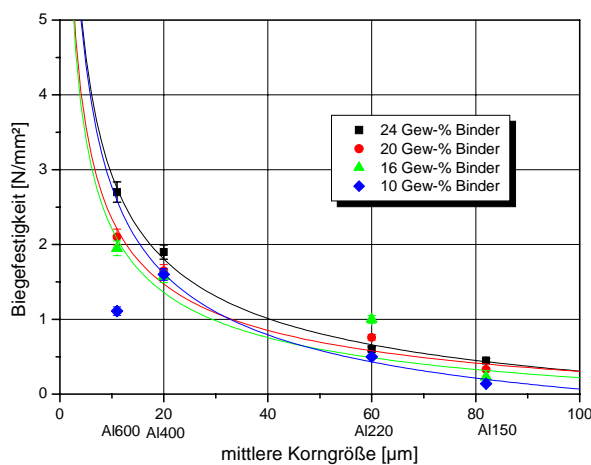
hierin ist  $\alpha$  ein Proportionalitätsfaktor der Größenordnung 1,  $\varepsilon_{A,S}$  die Porenanteile im Sand und Aerogel und  $\Phi_A$  der Volumenanteil des Aerogels in der Mischung.

An Hand dieses Kriteriums werden die Ergebnisse der Biegefestigkeitsuntersuchungen in Abhängigkeit der Wurzel der Korngröße für den Alodur<sup>®</sup> Sand angepasst, **Bild 0.6**. Ein Anstieg der Biegefestigkeit mit dem Binderanteil, wie Gleichung 0.2 vorhersieht, zeigt **Bild 0.7**. Diese qualitativen Zusammenhänge beschreiben die ersten beiden der eingangs erwähnten Beobachtungen an Kohlenstoff AeroSanden.

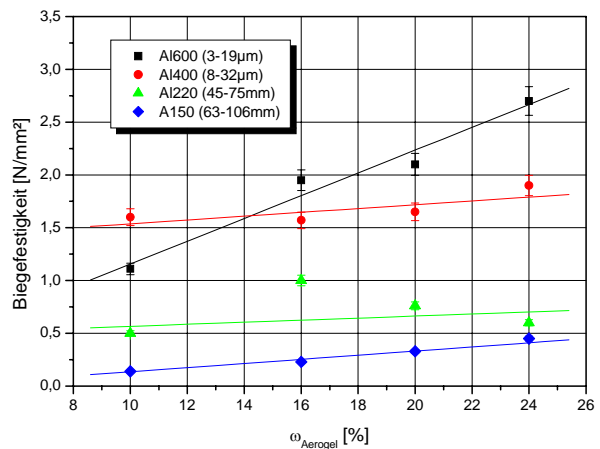
Der Einfluss der Sandkornform auf die Festigkeit (3. Beobachtung) kann auf die gleiche Weise beschrieben werden. Die effektive Oberflächenenergie eines glatten und eines rauen Kornes unterscheidet sich durch die Rauigkeit  $r_S, 1 \leq r_S < \infty$ . Wird dies im Griffith Kriterium berücksichtigt, so kann  $\gamma_{SA}$  durch  $\gamma_{SA} \cdot r_S$  ersetzt werden. Da  $\gamma_{SA} \cdot r_S$  immer größer ist als der Wert für ein glattes Korn, steigt die Festigkeit mit steigender Rauigkeit der Körner.

Die Beobachtungen der steigenden Festigkeiten mit sinkendem Binderanteil beim Siliziumkarbid Sand (4.Beobachtung), können durch eine Betrachtung des Sinterverhaltens erklärt werden. Die Sintertemperaturen von Siliziumkarbid liegen im Bereich von 900-2200°C, also unterhalb der Pyrolysetemperatur. Bei direktem Sandkorn-Sandkorn Kontakt kann es bei der Pyrolyse zur Ausbildung von Sinterbrücken kommen. Die Wahrscheinlichkeit eines direkten Sandkornkontakts ist bei 10 Gew-% Binder größer als bei 24 Gew-%, wodurch die steigende Festigkeit mit sinkendem Binderanteil erklärt werden könnte.

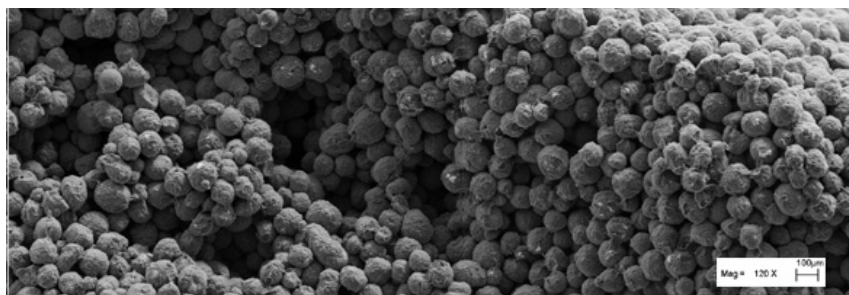
Abweichungen einzelner Messwerte von den angepassten Kurven lassen sich an Hand des Griffith Kriteriums durch Veranschaulichung des Einflusses der Defektgröße  $c_0$  in einem C-AeroSand erklären. C-AeroSande haben durch den Mischvorgang Sand-Aerosol Lufteinschlüsse, die sich im Verbund als Poren mit einem Durchmesser  $\approx 150\mu\text{m}$  zeigen, **Bild 0.8**. Die modifizierte Griffith Gleichung geht von einer Anfangsrissslänge in der Größe eines Sandkornes aus. Da aber  $D_{\text{Sand}} < D_{\text{Pore}}$ , kann es auf Grund der Wurzelabhängigkeit von  $D$  zu unterschiedlichen Festigkeitswerten kommen, wenn der Riss entlang einer Pore verläuft.



**Bild 0.6:** Anpassung der Biegefestigkeiten nach modifiziertem Griffith Kriterium als Wurzelfunktionsabhängigkeit der mittlerer Korngröße bei verschiedenen Binderanteilen.



**Bild 0.7:** Biegefestigkeit aufgetragen über den Binderanteil bei unterschiedlichen Korngrößen. Es ist eine exponentielle Zunahme mit dem Bindernanteil erkennbar.



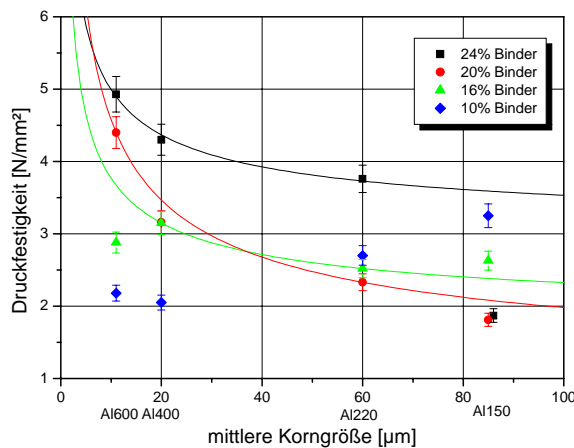
**Bild 0.8:** Lufteinschlüsse in der Größenordnung  $150\mu\text{m}$  können die Festigkeit in C-AeroSand Verbund herabsetzen.

Das Kraft-Weg Diagramm der Druckfestigkeitsmessungen zeigt ebenfalls, wie zu erwarten war, ein sprödes Materialverhalten. Um die Übertragbarkeit der Druckversuche auf das Griffith Kriterium zu zeigen, wird auf das Modell des dickwandigen Zylinders zurück gegriffen. Wird der Zylinder mit dem Druck  $p_0$  belastet, so resultieren neben der axialen Druckbelastung radiale und eine azimuthale Spannungen. Diese Spannungen sind betragsmäßig gleich dem axialen Druck, wenn der massive Körper, ähnlich dem C-AeroSand Zylinder, betrachtet wird.

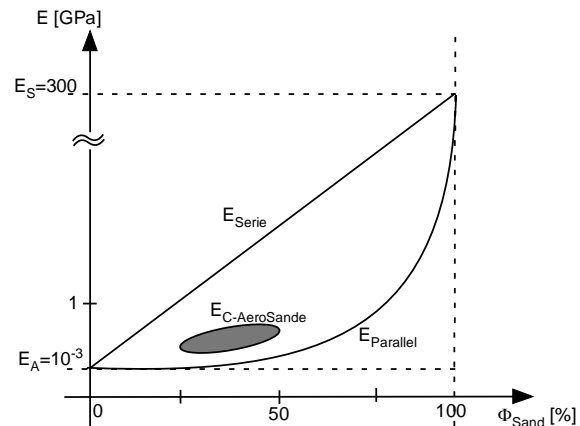
$$\sigma_{rr} = -p_0 \quad (0.4)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = -p_0 \quad (0.5)$$

Dementsprechend versagen die C-AeroSand Zylinder infolge der azimuthalen Spannungen mit Rissen parallel zur Achse. Deshalb kann das Griffith Kriterium ebenfalls auf die Druckversuche angewendet werden. In **Bild 0.9** sind die Druckfestigkeiten in Abhängigkeit der Wurzel der Korngröße angepasst. Die Graphen passen mit der Theorie überein. Eine Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Wurzel des Binderanteils kann nicht festgestellt werden. Die Zusammenhänge des Rauigkeitseinflusses und der Festigkeitszusammenhang bei SiC Sanden erklärt sich auf die gleiche Weise wie beim Biegeversuch.



**Bild 0.9:** Anpassung der Druckfestigkeiten nach modifiziertem Griffith Kriterium als Wurzelfunktionsabhängigkeit der mittleren Korngröße bei verschiedenen Binderanteilen.



**Bild 0.10:** Die E-Moduli der C-AeroSande liegen zwischen der idealisierten Vorstellung einer Serien- und Parallelschaltung.

Die Messungen der Elastizitätsmodule von C-AeroSanden zeigen eine Abnahme mit sinkendem Bindergehalt und Korngröße. Zudem ist der E-Modul um ein vielfaches kleiner als im reinen Sand. Während der E-Modul eines Korund Sandes (Alodur®) 300-380 GPa beträgt, hat der Alodur® C-AeroSand E-Moduli im Bereich von 0,2-0,6 GPa. Diese Zusammenhänge können durch das klassische Schichtmodell für Verbundwerkstoffe erklärt werden.

Ist die Belastungsrichtung senkrecht zu den Schichten, so kann der effektive E-Modul nach dem Modell der Reihenschaltung beschrieben werden als:

$$E_{eff} = E_S \cdot \Phi_S + E_A \cdot (1 - \Phi_S) \quad (0.8)$$

Wird der Verbund parallel zu den Schichten belastet, ergibt sich:

$$E_{eff}^{parallel} = \frac{E_s \cdot E_A}{E_A \cdot \Phi_S + E_S(1 - \Phi_S)} \quad (0.9)$$

Hierin sind  $E_{A,S}$  die Elastizitätsmodule der Komponenten Sand und Aerogel und  $\Phi_{A,S}$  die Volumenteile der Komponenten.

In einem C-AeroSand sind die Sandkörner regellos in der Matrix verteilt. Aus der Literatur ist für ein Kohlenstoff Aerogel mit einer Dichte von  $500 \text{ kg/m}^3$  ein Elastizitätsmodul von  $10^{-3} \text{ GPa}$  bekannt. Die Werte des Sandes und des Aerogels werden in **Bild 0.10** aufgetragen. Die gemessenen E-Moduli der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande (0,2-0,6 GPa) sind als grauer Bereich eingezeichnet. Somit handelt es sich bei C-AeroSanden um eine Kombination aus Serien- und Parallelschaltung. Eine Abhängigkeit der E-Moduli von der Wurzel des Binderanteils (Griffith) kann nicht nachgewiesen werden. Tendenziell ist eine Erhöhung des E-Moduls mit steigendem Binderanteil und sinkender Korngröße zu erkennen.

Allgemein liegen die Festigkeiten der Kohlenstoff AeroSande auf vergleichbarem Niveau mit konventionellen Formstoffen, z.B. Cold Box 1-2 N/mm<sup>2</sup> und Hot Box 4-8 N/mm<sup>2</sup>.

### 0.4.3 Thermische Eigenschaften

Die spezifische Wärme ( $c_p$ ) steigt mit der Temperatur. Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen ( $\lambda$ ) sind in **Tabelle 0.1** aufgelistet. Aus diesen beiden Werten kann die Temperaturleitfähigkeit  $a$  und die Wärmeeindringzahl  $b$  errechnet werden, **Tabelle 0.1**. Die Erstarrungsgeschwindigkeit  $v$ , **Tabelle 0.1**, wird an Hand der Lamellenabstände von A357 Gussproben gemessen.

**Tabelle 0.1:** Überblick über die thermischen Eigenschaften der C-AeroSande.

Probe	$\lambda$ [W/mK]	$c_p$ [J/gK]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$a$ [m <sup>2</sup> /s]	$b$ [J/m <sup>2</sup> s <sup>0,5</sup> K]	$v$ [mm/s]
C1700-24	0,6	0,926	1600	$4,0 \cdot 10^{-7}$	948	0,026
C1700-10	0,9					0,033
SiC220-24	0,8	0,874	1800	$5,0 \cdot 10^{-7}$	1131	0,063
SiC220-10	1,5					0,091
Al400-24	0,7					0,024
Al400-10	0,8					0,019
Al220-24	0,7	0,980	2100	$3,3 \cdot 10^{-7}$	1212	0,033
Al220-10	1,0					0,033

Die Untersuchungen zeigen folgende Zusammenhänge:

1. Je geringer der Binderanteil, desto größer die Wärmeleitfähigkeit und die Erstarrungsgeschwindigkeit
2. Die Größe der Sandkörner hat keinen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit und die Erstarrungsgeschwindigkeit

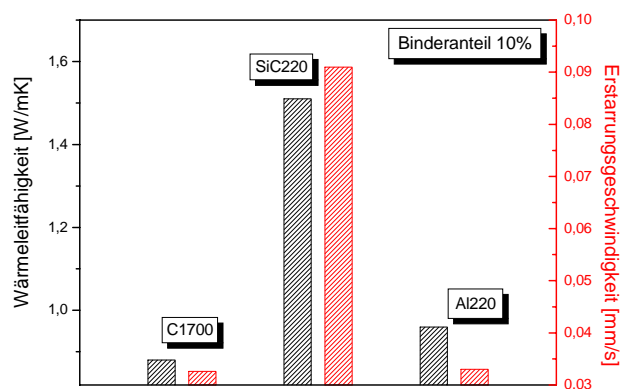
Eine quantitative Erklärung dieser Zusammenhänge ist analog zum E-Modul mit einer Betrachtung der Modelle für Serien- und Parallelschaltungen möglich:

$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{Parallel}} = \Phi_A \cdot \lambda_A + \Phi_S \cdot \lambda_S \quad (0.6)$$

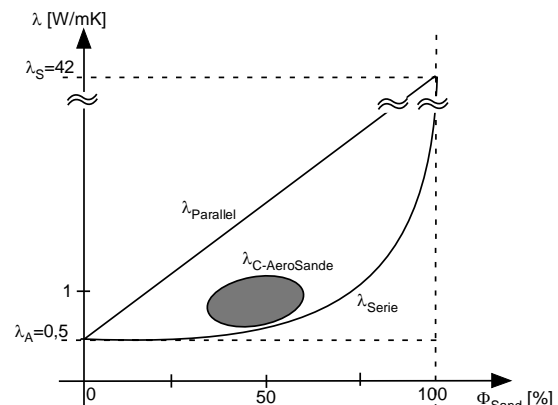
$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{Serie}} = \frac{1}{\frac{\Phi_A}{\lambda_A} + \frac{\Phi_S}{\lambda_S}} \quad (0.7)$$

Hierin sind  $\lambda_{A,S}$  die Wärmeleitfähigkeiten des Aerogels bzw. des Sandes und  $\Phi_{A,S}$  die Volumenanteile Aerogel bzw. Sand.

Aus der Literatur sind die Wärmeleitfähigkeiten von Kohlenstoff Aerogelen verschiedener Dichten bekannt. Für das hier verwendete C-Aerogel ( $\rho=510\text{kg/m}^3$ ) ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda=0,41\text{W/mK}$ . Die Wärmeleitfähigkeit des Siliziumkarbid Sandes wird vom Hersteller mit  $42\text{ W/mK}$  angegeben. Wird die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Volumenanteils Aerogel als idealisierte Vorstellung der Serien- und Parallelschaltung aufgetragen, so ergibt sich **Bild 0.12**.



**Bild 0.11:** Erstarrungsgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit bei 10 Gew-% Binder der drei verfügbaren Sande gleicher Korngröße. Es ist die direkte Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit von der Wärmeleitfähigkeit deutlich.



**Bild 0.12:** Die Wärmeleitfähigkeit der C-AeroSande lässt sich besser mittels einer Serienschaltung beschreiben. Der graue Bereich zeigt den Bereich der Wärmeleitfähigkeiten der C-AeroSande innerhalb der idealisierten Vorstellung.



Die Wärmeleitfähigkeiten der C-AeroSande sind als grauer Bereich gekennzeichnet. Sie lassen sich besser mit Hilfe einer Serienschaltung (deutlich größerer Einfluss des Aerogels) beschreiben.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Formstoffes bestimmt in direkter Form die Erstarrungsgeschwindigkeit. Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs sind in **Bild 0.11** die Wärmeleitfähigkeiten und Erstarrungsgeschwindigkeiten von C-AeroSanden bei 10 Gew-% Binder aufgetragen. Die direkte Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit von der Wärmeleitfähigkeit ist erkennbar.

#### **0.4.4 Verbrennung und Zerfallseigenschaften der Kohlenstoff AeroSande**

Der thermisch aktivierte Zerfall von C-AeroSanden wird mit Alodur<sup>®</sup> C-AeroSanden mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen C-Aerogel (10%, 16%, 24%) bei  $T_1=480^\circ\text{C}$  und  $T_2=650^\circ\text{C}$  untersucht, **Bild 0.13** dargestellt. Die Dauer der Verbrennung hängt linear vom Grad der Verbrennung [%] ab und nimmt mit höherer Temperatur ab.

Zur Erklärung des Zerfalls eines Kohlenstoff Aerogels im AeroSand Verbund werden einfache Überlegungen zum Verbrennungsprozess heran gezogen. Bei der Verbrennung des C-AeroSandes dringt Sauerstoff in die äußeren Schichten ein und zersetzt hier das C-Aerogel. Bei einer einfachen Betrachtung umfasst die Reaktion der Verbrennung von Graphit folgende Schritte:

1. Diffusion der Sauerstoffmoleküle zur Oberfläche
2. Adsorption der Moleküle an der Oberfläche
3. Reaktion an der Oberfläche
4. Desorption der Reaktionsprodukte CO und CO<sub>2</sub>
5. Diffusion der Reaktionsprodukte von der Oberfläche weg

Nicht jeder dieser fünf Mechanismen wird im gleichen Maße zur Reaktion beitragen. Lediglich für große Partikel mit einem Durchmesser  $>200\mu\text{m}$  wird in der Literatur von einer rein diffusionslimitierten Reaktion bei der Verbrennung der Kohleteilchen gesprochen. Da die Verbrennung der Kohlenstoff Aerogele aus dem AeroSand Verbund bei geringeren Temperaturen ( $T<700^\circ\text{C}$ ) durchgeführt wird und die Partikel einen Durchmesser  $\ll 200\mu\text{m}$  besitzen, kann für die weitere Betrachtung vorausgesetzt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen von der Reaktionskinetik



auf der Partikeloberfläche abhängig ist. Die Reaktionskinetik wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

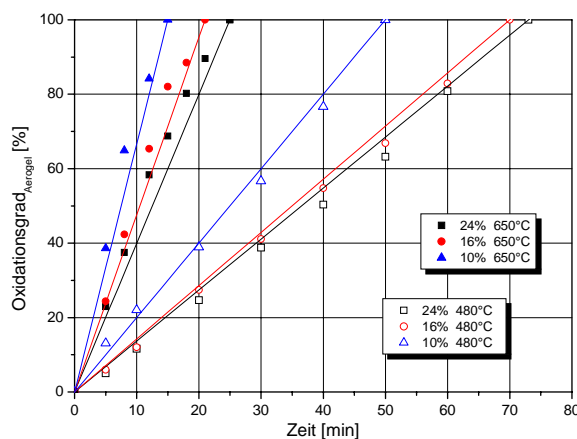
$$k(T) = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (0.8)$$

Hierin ist  $k_0$  ein präexponentieller Faktor,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $Q$  die Aktivierungsenergie, die für den Ablauf der Reaktion nötig ist.

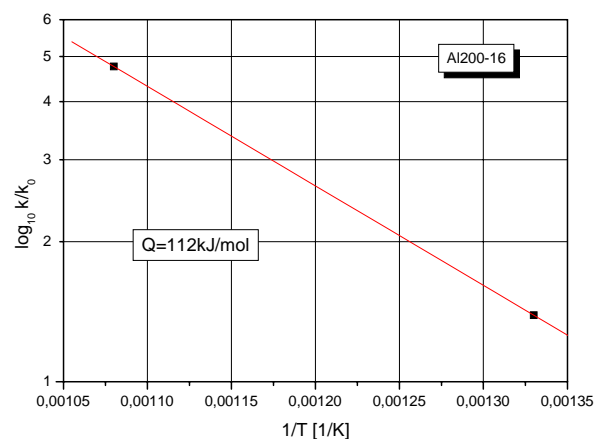
Die Aktivierungsenergie zum Ablauf der Verbrennung des C-Aerogels im AeroSand Verbund kann mit diesen Überlegungen abgeschätzt und mit Literaturwerten verglichen werden. Hier für wird die Steigung der Graden von 16 Gew-% Binderanteil bei 480°C und 650°C aus **Bild 0.13**, errechnet. Diese beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k(T)$ . Die Steigungen ( $k$ ) werden nun logarithmisch gegen  $1/T$  [1/K] aufgetragen, **Bild 0.14**. Die Steigung der resultierende Graden ist  $A$ . Zur Errechnung der Aktivierungsenergie wird nun analog zur Arrhenius-Gleichung

$$Q = A \cdot R \quad (0.9)$$

benutzt. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $\approx 112 \text{ kJ/mol}$  für die Verbrennung des Kohlenstoff Aerogels. In der Literatur sind keine Untersuchungen für diese Problematik zu finden. Der passendste Vergleich ist mit pyrolytischem Graphit möglich ( $164 \text{ kJ/mol}$ ,  $820 \text{ K}$ - $1040 \text{ K}$ ). Da Aerogele Nanopulver sind und somit das Verhältnis Oberfläche zu Volumen viel größer ist als bei Graphit, wird die nötige Aktivierungsenergie niedriger sein. Der errechnete Wert scheint realistisch zu sein.



**Bild 0.13:** Thermisch aktivierter Zerfall von C-AeroSanden gemessen an Alodur® Proben mit einer Wandstärke von 2cm.

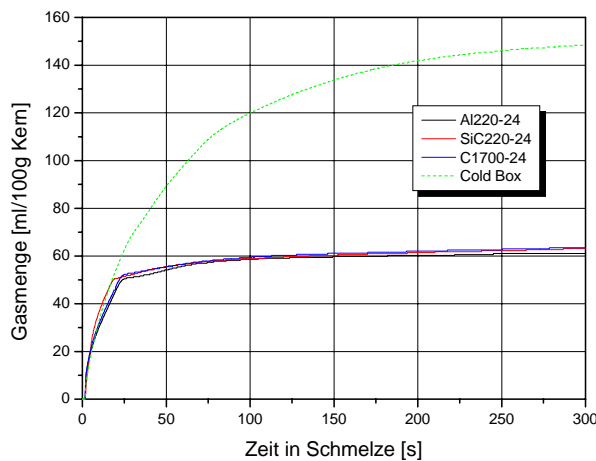


**Bild 0.14:** Mit der Steigung der Graden ergibt sich aus Gl. 0.13 die Aktivierungsenergie  $Q$  zur Verbrennung eines C-Aerogels.

Der thermisch aktivierbare Zerfall der C-AeroSande ist von besonderem Interesse im Bereich der konventionellen Wärmebehandlung von Aluminium. Die 480°C Zerfallsreihen zeigten, dass die Verbrennung innerhalb der üblichen Wärmebehandlungszeiten möglich ist und somit die Kernentfernung parallel zur Wärmebehandlung erfolgen kann.

#### 0.4.5 Gasentwicklung des Formstoffs beim Abguss

Die Ergebnisse der COGAS Messungen zur Untersuchung der Menge an frei werdendem Gas bei C-AeroSanden und in einem Cold-Box Kern zeigt **Bild 0.15**.



**Bild 0.15:** Die Gasmenge, die während des Abgusses im Formstoff frei wird, wird am Beispiel dreier C-AeroSand Proben und einem Cold-Box Kern gemessen. Die abgegebene Gasmenge des Cold-Box Kernes beträgt 150ml/100gKern, die der C-AeroSande nur 60ml/100gKern.

Diese guten Ergebnisse lassen sich durch den Verfahrensschritt der Pyrolyse erklären. Bei konventionellen polymeren Bindern findet die Pyrolyse der Bindemittel auf Grund der hohen thermischen Belastung während des Abgusses statt. Bei dem C-AeroSand kommt es bereits vor dem Abguss zu einem vollständigen Entgasungsprozess des Binders, was eine Schädigung des späteren Bauteils ausschließt. Das freiwerdende Gas ist mutmaßlich adsorbierte Feuchtigkeit, die bedingt durch eine Lagerung in die C-AeroSande dringt. Wird die Form vor dem Abguss nicht ausreichend ausgeheizt, so bleibt Restfeuchte im Verbund und führt während des Abgusses zur Gasentwicklung.

Die nachfolgende Überlegung dient zur Abschätzung des Bedeckungsgrades der Oberfläche durch adsorbierte Feuchtigkeit.

Die gemessene Menge Gas von 60ml/100g Kern entspricht unter der Annahme eines idealen Gases:

$$N = \frac{60\text{ml} \cdot (100\text{g})^{-1}}{22400\text{ml} \cdot \text{mol}^{-1}} \cong 0,0027 \frac{\text{mol}}{100\text{g}} \quad (0.10)$$

Die C-AeroSande besitzen eine durchschnittliche spezifische Oberfläche von  $800\text{m}^2/100\text{g}$ , wodurch sich eine Anzahl  $N$  der frei werdenden Moleküle von  $1,6 \cdot 10^{21}/100\text{g}$  ergibt. Unter der Annahme, dass nur adsorbiertes Wasser frei wird, kann mit dem Moleküldurchmesser von  $d_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2\text{nm}$  die Fläche abgeschätzt werden, die ein Wassermolekül auf der Oberfläche einnimmt. Hierbei wird zur Vereinfachung das Molekül als Rechteck mit der Kantenlänge  $0,2\text{nm}$  ( $\rightarrow F_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^{-20}\text{m}^2$ ) angenommen.

Die Anzahl der Moleküle, die auf die Oberfläche des C-AeroSandes passen, beträgt:

$$n = \frac{S_{\text{BET}}}{F_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{800 \frac{\text{m}^2}{100\text{g}}}{4 \cdot 10^{-20} \text{m}^2} = 2 \cdot 10^{22} \text{ Moleküle} / 100\text{g} \quad (0.11)$$

Hieraus ergibt sich der Bedeckungsgrad  $z$  der Oberfläche von:

$$z = \frac{N}{n} = \frac{1,6 \cdot 10^{21} \frac{\text{Moleküle}}{100\text{g}}}{2 \cdot 10^{22} \frac{\text{Moleküle}}{100\text{g}}} = 0,08 \quad (0.12)$$

Dies entspricht einer prozentualen Bedeckung der C-AeroSand Oberfläche von 8%. Dies lässt darauf schließen, dass die Ausheizzeit nach langer Lagerung auf mehr als vier Stunden erhöht werden sollte. Hierdurch würde die Gasentwicklung während des Abgusses weiter gesenkt werden können.

#### 0.4.6 Porosität und spezifische Oberfläche

Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) und der Porositätsmessungen der C-AeroSande zeigt **Tabelle 0.2**. Die spezifische Oberfläche der C-AeroSande steigt exponentiell mit zunehmendem Binderanteil, **Bild 0.16**.

**Tabelle 0.2:** Spezifische Oberflächen nach BET und Porositäten der C-AeroSande.

Probe	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Porosität [%]
<b>C1700-24</b>	5,47	21,7
<b>C1700-10</b>	12,81	25,3
<b>SiC220-24</b>	9,54	19,6
<b>SiC220-10</b>	16,52	22,9
<b>Al400-24</b>	17,95	15,8
<b>Al400-10</b>	8,32	15,2
<b>Al220-24</b>	3,58	14,7
<b>Al220-10</b>	8,54	12,4

Die theoretisch zu erwartende spezifische Oberfläche kann durch folgende Überlegungen abgeschätzt werden. Die spezifische Oberfläche nach BET ( $S_{BET}$ ) ergibt sich aus der spezifischen Oberfläche bezogen auf das Volumen ( $S_V$ ) eines Verbundes und errechnet sich aus den Volumenanteilen.

$$S_V^{AeroSand} = S_V^{Sand} \cdot \Phi_S + S_V^{Aerogel} \cdot \Phi_A \quad (0.13)$$

$$S_{BET}^{AeroSand} = \rho_{AeroSand} \cdot S_V^{AeroSand} \quad (0.14)$$

Für die spezifische Oberfläche des Sandes  $S_{BET}^{Sand}$  wird das Sandkorn als Kugel angenommen und die Kugeloberfläche errechnet.

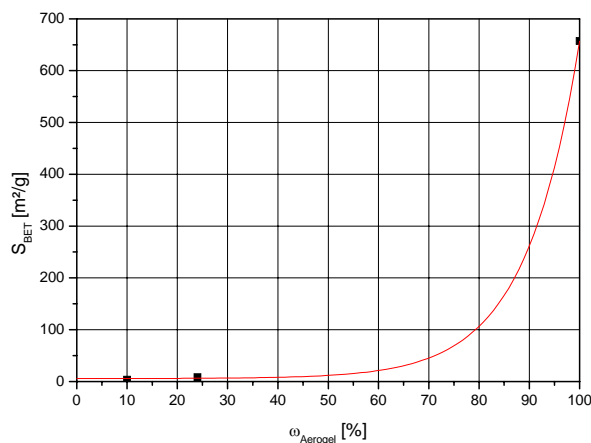
Als weitere Werte werden für die Abschätzung der spezifischen Oberfläche ( $S_{BET}$ ) einer Alodur<sup>®</sup> 220 Sand mit 10 Gew-% Aerogel Probe verwendet:

$$d_{Sand}^{Al220} = 60 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad \rho_{Aerogel} = 0,5 \cdot 10^6 \text{ g / m}^3 \quad \rho_{Sand} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ g / m}^3$$

$$\rho_{AeroSand} = 2 \cdot 10^6 \text{ g / m}^3 \quad S_{BET}^{Aerogel} = 650 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Eine Abschätzung ergibt eine spezifische Oberfläche nach BET von 15 m<sup>2</sup>/g. Diese Abschätzung belegt die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit.

Die Erklärung für die hohen Porositäten bringt **Bild 0.8**. Es sind kugelförmige Löcher im Materialverbund zu sehen. Durch die Zugabe von Sand wird Luft mit in den Verbund bezogen, die nicht mehr entweichen kann und Lufteinschlüsse in der Größenordnung 100µm bis 150µm bildet. Die geringfügig höhere Porosität der Proben mit 10 Gew-% Aerogel wird ausschließlich auf den geringeren Binderanteil zurück zu führen sein.



**Bild 0.16:** Die spezifische Oberfläche der C-AeroSande steigt exponentiell mit dem Binderanteil

Die Porositäten in Bereich von 20% sind vergleichbar mit denen konventioneller Formstoffe und ausreichend für eine gute Gasabfuhr während des Abgusses. Da die Lufteinschlüsse nur im Inneren der C-AeroSande auftreten, beeinflussen sie nicht die Oberflächenqualität der Gussteile.

#### 0.4.7 Dichteänderung und Schrumpfung während der Pyrolyse

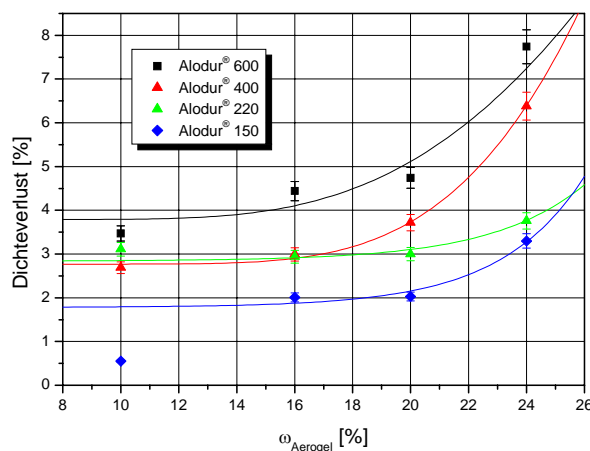
Die Ergebnisse der Dichteänderung der Alodur<sup>®</sup> Sande zeigen folgende Zusammenhänge:

1. Jede Probe zeigt eine Dichteabnahme nach der Pyrolyse
2. Der höchste Dichteverlust ist bei der kleinsten Korngröße (3-19 $\mu\text{m}$ )
3. Je größer die Sandkörner, desto geringer ist der Dichteverlust
4. Der Dichteverlust steigt mit dem Binderanteil

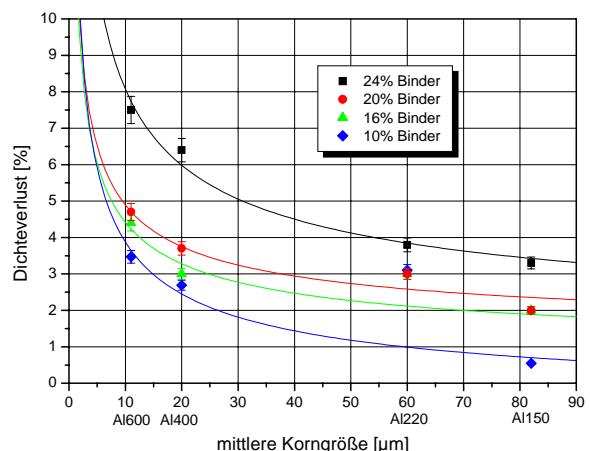
Die **Bilder 0.17** und **0.18** zeigen die quantitativen Zusammenhänge. Der Dichteverlust steigt mit dem Binderanteil und sinkt mit der Korngröße.

Der Dichteverlust des Kohlenstoff Aerogels auf Grund der Pyrolyse beträgt 1,92%. Die Dichteverluste der C-AeroSande liegen über diesem Wert. Hieraus wird deutlich, dass die Dichteverluste nicht allein durch die Aerogelmatrix bestimmt werden, sondern auch von der Sandart. Siliziumkarbid und Cerabeads Sand weisen SiC als Inhaltsstoffe auf, so dass im Sintervorgang eine Begründung für dieses Verhalten vermutet werden kann.

Eine Schrumpfung kann im Rahmen der Messgenauigkeiten nicht festgestellt werden.



**Bild 0.17:** Der Dichteverlust [%] der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande steigt exponentiell mit dem Bindergehalt

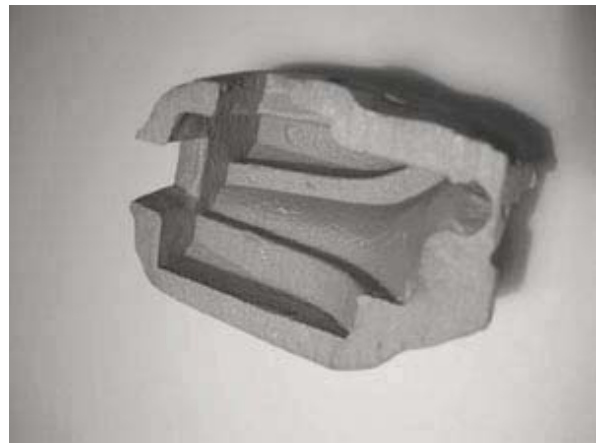


**Bild 0.18:** Der Dichteverlust [%] der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande sinkt mit der Wurzel der Korngröße.

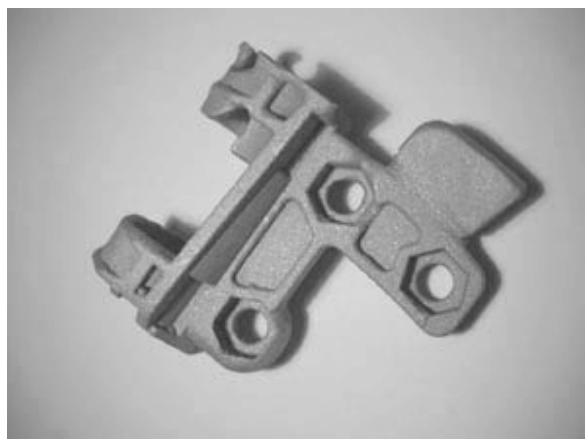
### 0.4.8 Abgüsse realer Bauteile

Es werden Kerne, sowie Formen aus Kohlenstoff AeroSand hergestellt. Als Modell werden die aus dem Feinguß bekannten Wachsmodele verwendet. Vergossen wird die technische Legierung A357 (AlSi7Mg0,6).

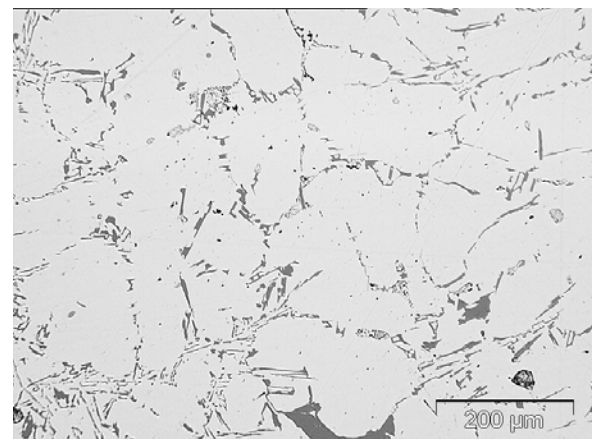
Zur Verdeutlichung der Resultate zeigt **Bild 0.19** auf der linken Seite einen Alodur® C-AeroSand Kern. Oberflächenfehler auf Grund des Herstellungsprozesses sind nicht erkennbar. Das rechte Bild zeigt das Gussteil nach der Kernentfernung. Eine sauber abgebildete Oberfläche und eine sehr gute Abbildungsgenauigkeit des Formstoffs sind zu erkennen. Das **Bild 0.20** zeigt ein in C-AeroSand Form vergossenes Bauteil. Auch bei mikroskopischer Betrachtung sind keine Fehler erkennbar, **Bild 0.21**.



**Bild 0.19:** Links ein Kern aus C-AeroSand (Alodur®). Auf dem rechten Bild ist der Kern durch einen Verbrennungsprozess herausgelöst worden. Es ist eine gute Abbildungsgenauigkeit zu erkennen.



**Bild 0.20:** Gussteil abgegossen in C-AeroSand mit A357



**Bild 0.21:** Mikroskopisch sind keine Gaseinschlüsse zu erkennen

## 0.5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Formstoff für die Gießereiindustrie in Form eines Verbundes aus Kohlenstoff Aerogel und konventionellen Sanden vorgestellt. Dieser neue Formstoff, kurz „Kohlenstoff AeroSand“ genannt, wurde auf alle gießereispezifischen Kennwerte hin charakterisiert und umfassend auf sein Potential bewertet.

Die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstoff AeroSande sind unabhängig vom Sand und von der Menge des aerogelen Binders vergleichbar mit denen konventioneller Formstoffe. Aus den thermischen Eigenschaften, sowie den Porositäten zeigte sich ebenfalls das Potential als Kern- und Formwerkstoff. Dies wurde mit Hilfe der Abgüsse bestätigt, die keinerlei Gaseinschlüsse erkennen ließen. Auch dünnwandigere Bauteile konnten problemlos gegossen werden, was die guten thermischen Eigenschaften bestätigte. Zudem konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Schrumpfungen auf Grund der Pyrolyse festgestellt werden.

Die herausragenden Eigenschaften der Kohlenstoff AeroSande sind die sehr geringe Gasentwicklung während des Abgusses und die Möglichkeit der Verbrennung des Binders. Dies sind die entscheidenden Vorteile gegenüber existierenden Verfahren und bringen wirtschaftliche und ökologische Vorteile mit sich.

Auf Grund dieser herausragenden Eigenschaften, verbunden jedoch mit der längeren Herstellungsdauer, erschließt sich ein Feld von Sonderanwendungen im Sandgussbereich: Prototypen und Kleinstserien sowie qualitativ hochwertige, komplexe Kerne. Bedingt durch die guten Oberflächenqualitäten könnten C-AeroSand Kerne die nicht zersetzbaren keramischen Kern im Feinguss ersetzen. Voraussetzung wäre ein Brennvorgang der Formschale unter Schutzgasatmosphäre.

Zur Umsetzung der Kohlenstoff AeroSande in ein marktfähiges Gießereiprodukt, sollten weiterführende Arbeiten die Herstellungsdauer herabsetzen. Eine weitere interessante Anwendung könnte sich auf dem Gebiet des Stahlgusses erschließen, da auf Grund der schlechten Wärmeleitfähigkeiten dünnwandiges Gießen ermöglicht werden könnte. Auch hier sollten in Zukunft weitere Untersuchungen das Potenzial aufzeigen.





# Kapitel 1: Einleitung

In den letzten Jahren sind die Anforderungen an die Gießereiindustrie stetig gestiegen. Dies beinhaltet die Anforderung an die Gussteilqualität, die Produktivität, aber auch ökologische Randbedingungen, die zunehmend an Bedeutung gewinnen. Zur Gewährleistung der Konkurrenzfähigkeit, muss neben den technischen und ökologischen, parallel auf wirtschaftliche Aspekte geachtet werden. Parallel zu diesen neuen Anforderungen werden weiterhin Lösungen für bekannte Probleme gesucht. Hierbei handelt es sich um die Schwierigkeiten der Entfernung komplexer und/oder keramischer Kerne im (Al)-Sand- und Feinguss. Bei dünnwandigen oder hinterschnittenen Bauteilen führen mechanische oder druckbelastete Entkernungsmethoden unweigerlich zu Fehlern. Zudem beschäftigt die Gießereiindustrie seit jeher die Entgasung der Kern- und Formwerkstoffe, die bei jedem bisher bekannten organischen Binder während des Abgusses auftritt.

In der vorliegenden Arbeit soll ein Weg aufgezeigt werden, wodurch es der Sandgießerei in der Zukunft gelingen kann, einigen dieser Anforderungen gerecht zu werden. Dieser neue Weg heißt „Kohlenstoff AeroSande“. Hierbei handelt es sich um eine Weiterentwicklung der bereits in der Literatur bekannten AeroSande, die in den letzten Jahren am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Köln, entwickelt wurden. Diese sind eine Kombination aus Resorcin-Formaldehyd-(RF)-Aerogel und konventionellen Gießereisanden und können als Kern- und Formmaterial eingesetzt werden. Das Aerogel übernimmt hierbei die Funktion des Binders. Als Kohlenstoff AeroSande wird die pyrolierte Form der RF-AeroSande bezeichnet, das heißt reiner Kohlenstoff in Form eines Aerogels, bindet die Sande.

Aerogele sind ultraleichte, hochporöse und nanostrukturierte Werkstoffe, die bis zu 99% aus Luft bestehen. Sie werden über einen so genannten Sol-Gel Prozess hergestellt und besitzen einzigartige Eigenschaften, wie eine geringe Dichte ( $\sim 3\text{-}100\text{ kg/m}^3$ ), hohe spezifische Oberfläche (bis zu  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ), geringe Wärmeleitfähigkeit (bis hinunter zu  $0,012\text{ W/mK}$ ) und eine hohe Porosität (bis zu 99%).

Die nachfolgenden Untersuchungen beschäftigen sich mit der Charakterisierung dieses neuen Formstoffs, hinsichtlich der mechanischen und thermischen Eigenschaften,

sowie dem Entgasungsverhalten. Weiterhin wird die Struktur der Kohlenstoff Aerogele und Kohlenstoff Aerogel-Sand Verbunde im Detail betrachtet. Die Ergebnisse werden bewertet und hinsichtlich des Potenzials für Gießereianwendungen diskutiert. Zur genaueren Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten schließen Abgüsse realer Bauteile diese Arbeit ab.

# Kapitel 2: Stand der Technik und allgemeine Grundlagen

## 2.1 Anforderungen an die Gießerei von Heute

In den letzten Jahren sind die Anforderungen an die Gießereiindustrie stetig angewachsen und werden aus den verschiedensten Richtungen an sie heran getragen. Nicht nur die Wünsche der Kunden bezüglich der Gussteilqualität und der Produktivität wachsen ständig, sondern auch ökologische Auflagen nehmen weiter zu. Als Qualitätsmerkmal der Gusskörper sind unter anderem Maßhaltigkeit, Oberflächengüte, Fehlerfreiheit und die Einhaltung der angestrebten Materialkennwerte anzusehen. Um konkurrenzfähig zu bleiben, muss neben den technischen und ökologischen Aspekten, parallel auf Wirtschaftlichkeit geachtet werden.

Die für die Zukunft wichtigen Forderungen im Bereich der Gießertechnik werden durch vier Punkte definiert:

1. Sicherung einer hohen Produktivität
2. Flexible Automatisierung
3. Verringerung der Reststoffe durch geschlossenen Stoffkreislauf
4. Umweltschutz

Allgemein führten und führen diese Forderungen nach höherer Qualität und Produktivität zur Entwicklung neuer Technologien und Verfahren auf dem Gebiet der Gussteilfertigung [1].

Im Folgenden wird das Sandgussverfahren betrachtet, da dieses das grundlegende Herstellungsverfahren für die vorliegende Arbeit darstellt.

## 2.2 Das Sandgussverfahren

Das Sandgussverfahren beruht auf der Arbeit mit verlorenen Formen zur Herstellung von Gusskörpern. Die Grundkomponente dieser Formen zum einmaligen Gebrauch sind Sande als feuerfester Füllstoff. Durch das Aufbringen des Formstoffs auf ein

positives Modell des anzufertigenden Gussstückes und anschließender Verfestigung des Formstoffes wird eine abgießfähige Negativform erzeugt. Als Modelle finden Dauermodelle, aus zum Beispiel Metall, Holz oder Kunststoff Verwendung oder verlorene Modelle aus Polystyrol. Die verlorenen Modelle bieten eine größere Gestaltungsfreiheit gegenüber den Dauermodellen bei denen eine geteilte Form hergestellt werden muß. Allerdings können in diese Formen keine Kerne eingelegt werden. Zur Konturenausbildung wird der Formstoff auf verschiedene Arten verdichtet. Er kann entweder Handgeformt oder maschinell (z.B. DISAMatic [2]) verdichtet werden. Zusätzlich zu den Formen, die die Außenkonturen eines Körpers abbilden, werden zur Darstellung von Hohlräumen so genannte Kerne aus Sand eingesetzt [3].

Die Formverfahren können nach verschiedenen Merkmalen in Klassen unterteilt werden. Hinsichtlich der Bindungsart können drei Formverfahren unterschieden werden:

1. Formverfahren mit tongebundene Sanden (1.Generation)
2. Formverfahren mit chemisch gebundenen Sanden (2.Generation)
3. Formverfahren mit physikalisch gebundenen Sanden (3.Generation)

Bei den tongebundenen Formstoffen handelt es sich um eine Mischung aus Sand, Ton, Wasser und gegebenenfalls Zusatzstoffen zur Herstellung einer Nassgussform.

Die Formverfahren der 2. Generation werden zusätzlich zur Herstellung von Formen auch zur Herstellung von Kernen verwendet. Die Formstoffe bestehen aus dem Formgrundstoff, der mit einer chemischen Binderkomponente gemischt wird, die in den meisten Fällen mit einem Katalysator oder Härter oder durch zusätzliche Wärmeeinwirkung ausgehärtet wird.

Physikalisch gebundene Gießformen werden nach den ton- und chemisch gebundenen Formen zur dritten Generation der Formverfahren gezählt. Sie werden aus binderfreien Formstoffpartikeln hergestellt, die ausschließlich mit physikalischen Mitteln, wie Vakuum oder Gefrieren des Formstoffs, verfestigt werden [4].

Die oben genannten Formverfahren sind heute Stand der Technik. Auf Grund weiter steigender Qualitätsansprüche an die Bauteile, wie höhere Oberflächengüte und exakte

Einhaltung der vorgegebenen Materialeigenschaften, sowie höhere Oberflächengüte einhergehend mit der wirtschaftlichen Forderung nach höherer Produktivität und Reduzierung der Umweltbelastung, sind Weiterentwicklungen in den verschiedenen Produktions-bereichen jedoch unumgänglich [5].

Ein Teil der steigenden Ansprüche führt zu Weiterentwicklungen im Bereich der Verfahrens- und Maschinentechnik. Hierbei wird zum Beispiel die Erhöhung der Flexibilität der Herstellungsverfahren angestrebt [6-8].

Die ökologischen Aspekte führen unweigerlich zur Entwicklung alternativer Formverfahren, die sich durch ökologische Vorteile auszeichnen. Hierbei handelt es sich zum Beispiel um die Verringerung schadstoffbelasteter Gießgase, Verringerung der Lärmbelästigung, sowie die Verringerung der Reststoffe durch eine weitgehende Anpassung der Gussteilgestalt an das Fertigteil, wodurch Nachbearbeitungsschritte vermieden werden können [1].

Trotz aller Bemühungen und Innovationen gibt es bei den heute üblichen Kernen und Kernmaterialien Probleme, für die weiter nach Lösungen gesucht werden muss. Dies ist zum Beispiel ein besserer Kernzerfall bei geringeren Temperaturen, um die mechanische Bearbeitung zum Herauslösen des Kernes zu verringern oder zu umgehen [9]. Insbesondere bei dünnwandigen Bauteilen oder Hinterschneidungen im Aluminiumgusskörper kann die mechanische Belastung zu Beschädigungen des Bauteils oder unsauberer Kernentfernung führen. Eine gute Entkernbarkeit wird üblicherweise mit geringen Binderanteilen erzielt. Dieser Schritt geht jedoch mit geringeren Festigkeiten der Kerne einher, so dass es bereits im Vorfeld des Abgusses zu Problemen wie Kernbruch oder Kernverzug kommen kann [10].

Die vorliegende Arbeit will hier einen Weg für die Zukunft aufzeigen, durch den es gelingen kann stabile Kerne herzustellen, die gleichzeitig leicht aus dem Gusskörper heraus zu lösen sind.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Unterschiede der Formstoffe und der Bindersysteme der chemisch gebundenen Sande zur besseren Einordnung der derzeitigen Möglichkeiten kurz dargestellt.

### **2.2.1 Grundlagen der Formstoffe und Formstoffverfahren mit chemisch gebundenen Sanden**

In den letzten Jahrzehnten sind eine Reihe von synthetischen Bindern entwickelt worden, wodurch ein breites Spektrum an Formstoffen entstand [11].

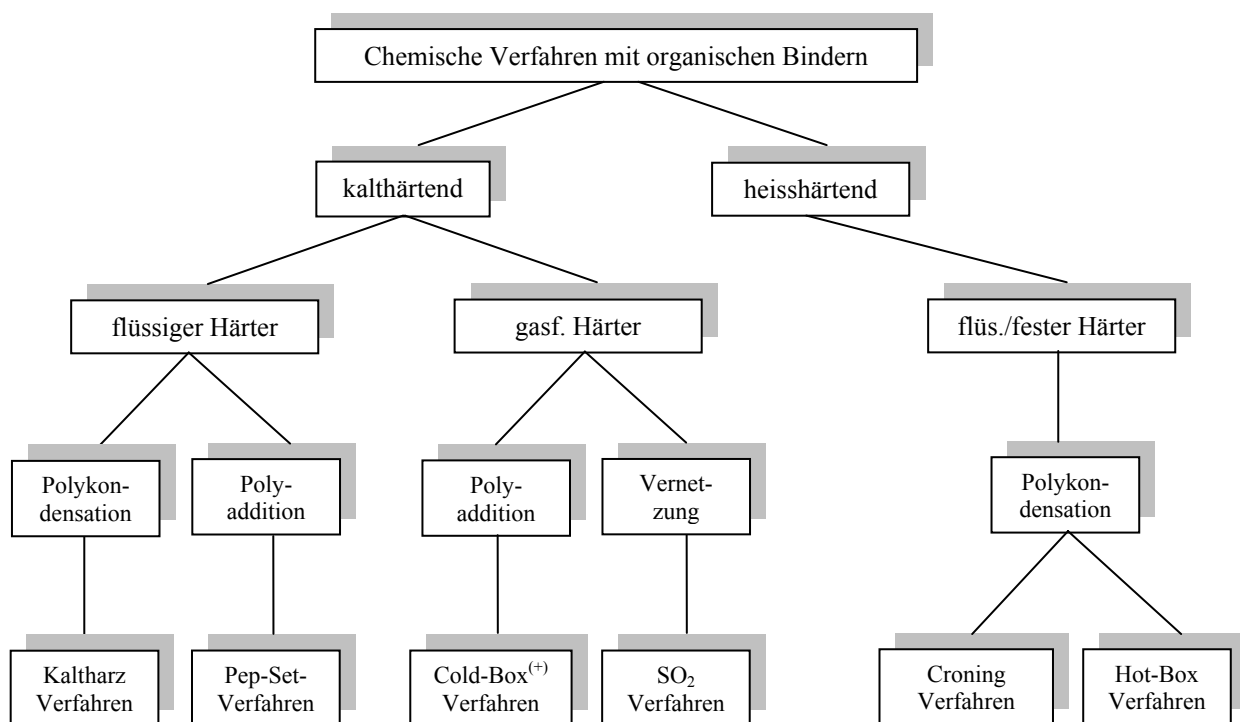
Als feuerfeste Füllstoffe werden aus Kostengründen überwiegend Quarzsande eingesetzt, die zudem nahezu ausnahmslos mit jedem Binder verträglich sind. Für besondere Anwendungen, z.B. Hochtemperaturgusswerkstoffe, kommen Chromit-, Zirkon- und Olivinsande zum Einsatz. Ein geringer Anteil der Produktion fällt auf Schamotte- und Korundbasissande [5].

Mit 85-98% ist der Sand in einem Gießereiformstoff der Hauptbestandteil, der Binderanteil liegt bei 2-10%. Gegebenenfalls werden je nach Verfahren Zusatzstoffe, wie Härter, hinzugefügt. Als Sande werden mineralische oder synthetische Granulate mit einem Korndurchmesser von 0,02-2,0 mm bezeichnet. An die Sande werden für den Einsatz als Formstoff Grundvoraussetzungen gestellt. So müssen sie eine hohe Sinterbeständigkeit, gute Temperaturwechselbeständigkeit und eine geringe thermische Ausdehnung aufweisen. Weiterhin muss der Sand ein inertes Verhalten gegenüber den verwendeten Schmelzen besitzen [12].

Die Binder sind organischer oder anorganischer Natur. Die anorganischen Binder unterteilen sich in natürliche und synthetische. In den Bereich der natürlichen Binder fallen Tone, wie Montmorillonit oder Kaolinit. Als synthetische anorganische Binder werden Wasserglas oder auch Zement bezeichnet, auf die hier im Weiteren nicht eingegangen wird, da sie für die vorliegende Arbeit keine Relevanz besitzen. Als organische Binder für die so genannten chemisch gebundenen Sande werden hauptsächlich Kunstharze, wie Phenol-, Harnstoff-, Furan-, und Epoxidharze, eingesetzt. Die organischen Binder wurden im Jahre 1943 von Croning zum ersten Mal als Kunstharz-Sandgemisch eingesetzt [13]. Hieraus entwickelten sich im Laufe der Jahre verschiedene Bindesysteme auf Kunstharzbasis, die den steigenden Anforderungen an die Kerne bzw. Kernherstellungsverfahren Rechnung getragen haben.

Die heute industriell relevanten Verfahren zur chemischen Bindung mit organischen Bindemitteln sind im **Bild 2.1** mit ihren Bindungsmechanismen dargestellt. Nachfolgend werden die Bindersysteme und die zugehörigen Reaktionen vorgestellt. Hierbei wird vorrangig auf die meist verwendeten Kunstharze eingegangen.

Kunstharzbinder werden unterschieden zwischen Kondensationsharzen und Reaktionsharzen. Unter Kondensationsharzen werden im allgemeinen Stoffe in flüssiger oder pulveriger Form verstanden, deren Verfestigung durch eine Polykondensationsreaktion erfolgt. Unter Polykondensation wird ein chemischer Vorgang verstanden, bei dem sich Verbindungen unter Austritt von Spaltprodukten (meist Wasser), zu Makromolekülen vereinigen. Die Entwicklung dieser Makromoleküle ist durch Zugabe von so genannten Katalysatoren (je nach Verfahren geeigneten Säuren oder Basen) hinsichtlich ihrer Größe und Geschwindigkeit beeinflussbar. Die Polykondensation ist eine Gleichgewichtsreaktion, weshalb ein hoher Wassergehalt in der Formstoffmischung die Härtingszeit negativ beeinflusst. Zudem können Härtingsunterschiede über den Form- und Kernquerschnitt die Folge sein. Dies kann zu Kernbrüchen oder Gasporositäten führen [14-19].



**Bild 2.1:** Übersicht der Einteilung der chemischen Verfahren mit organischen Bindern.

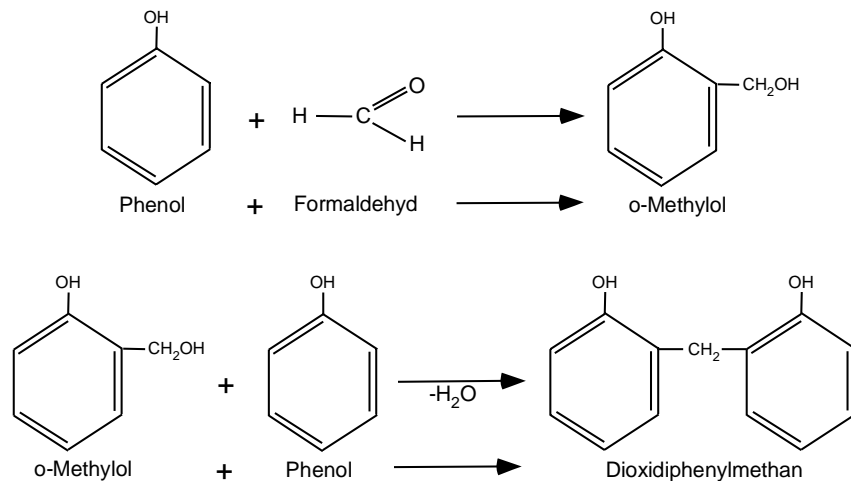
Zur besseren Abschätzung der Einsatzmöglichkeiten müssen die Bindungsmechanismen zur Festigkeitsentwicklung verstanden werden. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf das Entkernungs- und Ausleerungsverhalten der Formstoffe ziehen [20-23].

Die wichtigsten Kondensationsharze sind die Phenol-, Harnstoff- und Furanharze. Ausgangsprodukte der Phenolharzbinder, die in flüssiger oder fester Form zum Einsatz kommen, sind Phenole oder Kresole. Diese reagieren mit Formaldehyd durch Polykondensation zu Makromolekülen. Die Reaktion benötigt eine stetige Temperaturerhöhung, wodurch die Ausbildung der Makromoleküle und deren Vernetzung ein steuerbarer Prozess wird. Die grundlegenden Reaktionen sind am Beispiel von Novolake-Harz in **Bild 2.2** dargestellt. Beide Reaktionen laufen parallel. Durch ein Mischungsverhältnis von Phenol zu Formaldehyd mit einem Phenolüberschuss (1,2:1) kommt es a) zur Anlagerung von Formaldehyd an Phenol und b) zur Kondensation des Anlagerungsproduktes mit einem weiteren Phenolmolekül unter Abspaltung von Wasser. Das so entstandene Harz ist flüssig und die anschließende Verfestigung wird durch Zugabe eines geeigneten Härters (Hexamethylentetramin) erreicht. Als Reaktionsprodukt wird Formaldehyd freigesetzt, welches zu einer Verknüpfung der Makromoleküle durch Methylenbrücken führt. Sie bestimmen die Binderfestigkeit bei Raumtemperatur. Durch weitere Wärmezufuhr kommt es zur Bildung von Makromolekülen. Novolake-Harze werden beim Croning-Verfahren eingesetzt.

Als weitere Phenolharze werden Resol-Harze verwendet. Es wird mit einem Formaldehyd Überschuss zum Phenol (1:1,2) gearbeitet. Die Reaktion wird eingeleitet durch Zugabe eines Katalysators, z.B. Natriumhydroxid, was a) zur Anlagerung von Formaldehyd an mehreren Stellen des Phenolmoleküls führt (bedingt durch den Formaldehyd Überschuss im Gegensatz zu den Novolake-Harzen) und b) zu einem Kettenwachstum durch weitere Reaktionen mit Phenol unter Abspaltung von Wasser. Methylenbrücken bilden sich und es kommt zu einer räumlichen Vernetzung. Die anschließende Härtung erfolgt entweder durch Wärmezufuhr oder durch Zugabe von p-Toluolsulfonsäure (leichter flüchtig und somit gut für hochwertigen Guss). Die Aushärtung erfolgt durch einen weiteren Kondensationsprozess (=weitere



Vernetzung). Resolharze werden bevorzugt für warm- und kalthärtende Formstoffe- und Formstoffverfahren verwendet. Phenolharze sind reaktionsträge, wasserunempfindliche Harze [12-19].



**Bild 2.2:** Die Reaktionen zur Entstehung von Phenolharzen des Typs Novolake laufen parallel. Durch den Phenolüberschuss kommt es zu einer Anlagerung des Phenols am Formaldehyd und gleichzeitig zur Kondensation des Anlagerungsproduktes mit einem weiteren Phenolmolekül unter Abspaltung von Wasser. Die Härtung erfolgt durch weitere Vernetzung.

Furanharze entstehen, wenn Furfurol (Furanaldehyd) durch eine Mischung mit Phenol bzw. Harnstoff zu einer Kondensationsreaktion gebracht wird. Die Vernetzung der Makromoleküle erfolgt durch eine Reaktion mit einer Säure, meist p-Toluolsulfonsäure, (→kalthärtende Harze) oder durch Zugabe eines Katalysators (z.B. Phosphorsäure) mit gleichzeitiger Wärmezufuhr (→heißhärtende Harze). Dieser Prozess läuft auf Grund von Kondensationsreaktionen unter Entstehung von Spaltprodukten ab.

Bei der Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff, im alkalischen und im weiteren Verlauf der Reaktion im sauren Medium, entstehen Harnstoffharze. Die Kondensation führt zu linear vernetzten Zwischenprodukten mit thermoplastischen Eigenschaften. Die Aushärtung erfolgt durch weitere Zugabe von Formaldehyd. Hierbei kommt es zu einer Reaktion der an den Stickstoffatomen der Amine gebundenen Wasserstoffatome mit dem Formaldehyd. Dieser Vorgang führt zur Bildung eines Makromoleküls.

Harnstoffharze finden als Binder meist nur in Kombination mit Phenol- oder Furanharzen Anwendung.

Im Gegensatz zu den Kondensationsharzen kommt es bei den Reaktionsharzen auf Grund von Polyaddition zur Verfestigung. Zu dieser Gruppe zählen die Urethan- oder auch Epoxidharze. Bei der Polyaddition entstehen, im Gegensatz zur Polykondensation, keine Spaltprodukte, wodurch Härtungsprobleme durch frei werdendes Wasser ausgeschlossen werden. Die flüssigen bzw. halbflüssigen Harze reagieren durch Zugabe eines Katalysators und sind in starkem Maße von katalytischen Einflussfaktoren abhängig.

Urethanharze entstehen durch die Reaktion von Phenolharz mit Polyisocyanat. Durch die Zugabe eines alkalischen Katalysators bilden sich durch Polyaddition Makromoleküle, welche zur Aushärtung führen. Die alkalischen Katalysatoren werden eingesetzt, da es anderenfalls zu einer Verzögerung der Härtung kommen kann. Die Urethanharze bieten hierdurch sehr gute Einsatzmöglichkeiten bei basischen Formgrundstoffen, wie Olivinsanden. Auf Grund ihrer Struktur bieten sie zudem gute Einsatzmöglichkeiten für Verfahren mit vorgewärmten Werkzeugen, wie zum Beispiel dem Cold-Box-Plus Verfahren, da hierbei besonders die Oberflächenschichten der Kerne zur Feuchtigkeitsaufnahme neigen. Große Bedeutung haben die Polyurethanharze für das Cold-Box Verfahren, bei dem die Aushärtung durch Begasung mit einem Amin erzeugt wird. Diese Reaktion läuft innerhalb weniger Sekunden ab und ist produktionstechnisch von hohem Interesse. Nachteilig ist die fehlende Umsetzung der Gase, die nach der Aushärtung aus dem Werkzeug abgeleitet werden müssen [12-19].

Alle oben aufgeführten Binderarten tragen den immer steigenden Anforderungen Rechnung. Die Forderungen an ein Bindersystem sind heutzutage nicht mit einem System allein realisierbar. So muss zum Beispiel aus wirtschaftlichen Gründen die Festigkeit, auch bei sinkendem Bindergehalt, weiter steigen. Zudem sind die Zerfallseigenschaften des Binders bei der Entwicklung ein wichtiger Aspekt. Ein besserer Kernzerfall führt zu besseren, schadensfreien Bauteilen und zu einer Verringerung des Auspackvorganges. Aus ökologischen Gründen muss es zu einer

Verringerung der Schadstoffgehalte in den Bindersystemen kommen und damit verbunden zu einer Absenkung der beim Gießen entstehenden Gase [12].

Die zunehmend verschärfte Umweltgesetzgebung zwingt die Gießereiindustrie zur Entwicklung von Bindemitteln, die den Auflagen gerecht werden [24].

Wie die Giessereifachmesse 2003 zeigte, werden für die Kernfertigung weiterhin die kunstharzgebundenen (Hot-Box, Cold-Box, usw.) Formstoffe dominant bleiben [25]. Die Entwicklung neuer anorganischer Bindersysteme (LaempeKuhBinder<sup>®</sup>, Wasserglas) ist aber weit fortgeschritten und in industrieller Erprobung [26].

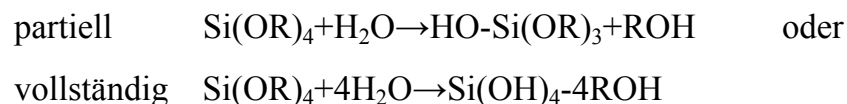
## 2.3 Aerogele

Aerogele sind hochporöse und nanostrukturierte Werkstoffe. Sie bestehen bis zu 99% aus Luft. Hergestellt werden sie über einen so genannten Sol-Gel Prozess [27,28]. Sie haben herausragende Eigenschaften, wie eine geringe Dichte ( $\sim 3\text{-}500\text{ kg/m}^3$ ), eine hohe spezifische Oberfläche (bis zu  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ), niedrige Wärmeleitfähigkeit (bis hinunter zu  $0,012\text{ W/mK}$ ), hohe Porosität (bis zu 99%), hohe akustische Dämpfung und viele andere mehr, die sie als Werkstoff interessant machen. Bis heute sind die Silica (Quarzglas) Aerogele und die organischen Resorcin-Formaldehyd Aerogele am intensivsten untersucht worden [29-33].

Die ersten Aerogele wurden 1931 von S. S. Kistler [34] am College in Stockton, Kalifornien hergestellt. Dies waren lichtdurchlässige Scheiben aus Quarz, später bestanden sie aus jeder Art von Materialien, wie z.B. Aluminiumoxid-, Eisenoxid-, Cellulose-, und Gummi Aerogele. Kistler hielt diese Liste für unendlich erweiterbar. Der Herstellungsprozess den Kistler angewendet hat, ist dem heutigen nicht unähnlich, denn er stellte fest, dass Aerogele beim Trocknungsvorgang extrem schrumpfen (bis auf 10% ihrer Ausgangsgröße). Aus diesem Grunde trocknete er die Aerogele überkritisch in einem Hochdruckbehälter und konnte somit die Schrumpfung verhindern. Der Durchbruch gelang dem Material Aerogel jedoch erst um 1970, als es Stanislaus J. Teichner von der Universität Claud Bernard in Lyon gelang, den Herstellungsprozess von Wochen auf Stunden zu verkürzen [35-37].

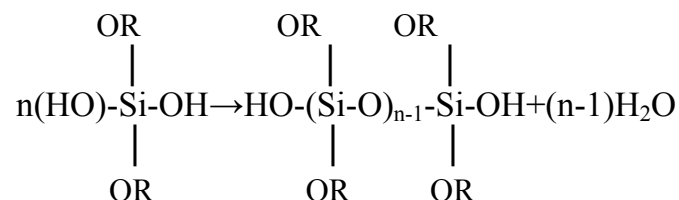
Die Aerogel Herstellung erfolgt nach einem Sol-Gel Prozess. Die je nach Aerogel benötigten Precursor werden vermischt und es bildet sich ein Gel-Netzwerk aus, in dessen Poren sich Flüssigkeit (abhängig vom Precursor z.B. Wasser oder Alkohol) befindet. Das entstandene Gel wird entweder an Luft oder überkritisch getrocknet. Hierbei wird die Flüssigkeit aus den Poren entfernt. Der so entstandene Werkstoff wird Aerogel genannt [37].

Der Sol-Gel Prozess, also die Ausbildung des Aerogelgerüsts, wird in drei Stufen unterteilt und soll am Beispiel der bekanntesten Aerogele, der Silica Aerogele, erläutert werden. Zunächst kommt es durch eine Hydrolyse der metallorganischen Verbindungen zur Bildung von reaktiven Monomeren. Die Hydrolyse kann je nach Wasseranteil



ablaufen, wobei  $\text{Si(OH)}_4$  das reaktive Monomer ist.

In der zweiten Stufe führt Kondensation zur Bildung von Oligomeren unter Abspaltung von Wasser oder Alkohol. Die anschließende Polymerisation bildet Makromoleküle mit ketten- oder ringartiger Vernetzung aus:



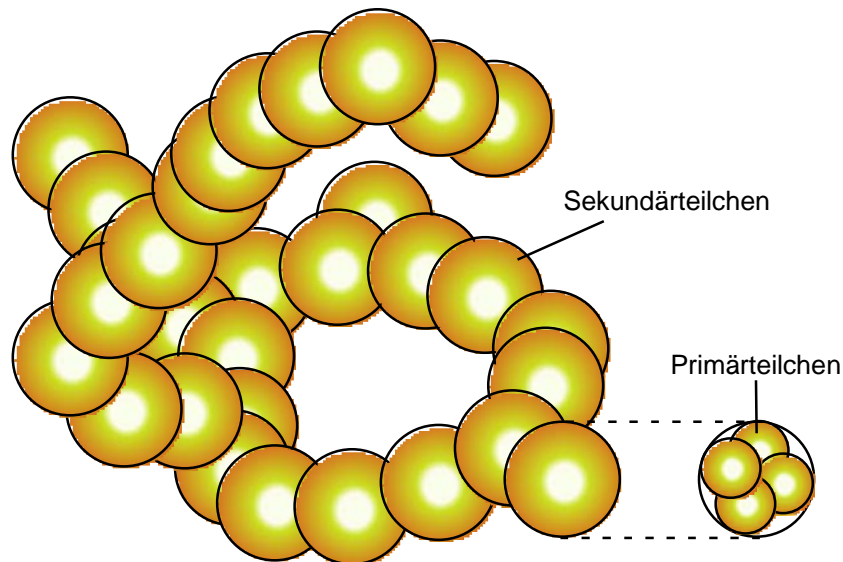
Bei teilweise hydrolysierten Molekülen (d.h. wenig  $\text{H}_2\text{O}$ ) ist die Zahl der Vernetzungsmöglichkeiten geringer als bei vollständiger Hydrolyse. Der Vernetzungsablauf ist in **Bild 2.3** schematisch dargestellt. In der ersten Stufe bilden sich Primärteilchen (mit einem Durchmesser von  $<1\text{nm}$ ). Diese verbinden sich zu so genannten Sekundärteilchen ( $\varnothing \approx 2\text{nm}$ ). In der dritten Stufe kommt es zur Ausbildung der Tertiärstruktur, dem so genannten Aerogelgerüst. [38,39].

Die größte Herausforderung bei der Herstellung von Aerogelen stellt die Trocknung dar. Ein nasses Gel schrumpft bei der Trocknung an Luft bis auf 10% seiner Ausgangsgröße. Dies führt zu Rissen im Netzwerk. Bei der Trocknung verdunstet der

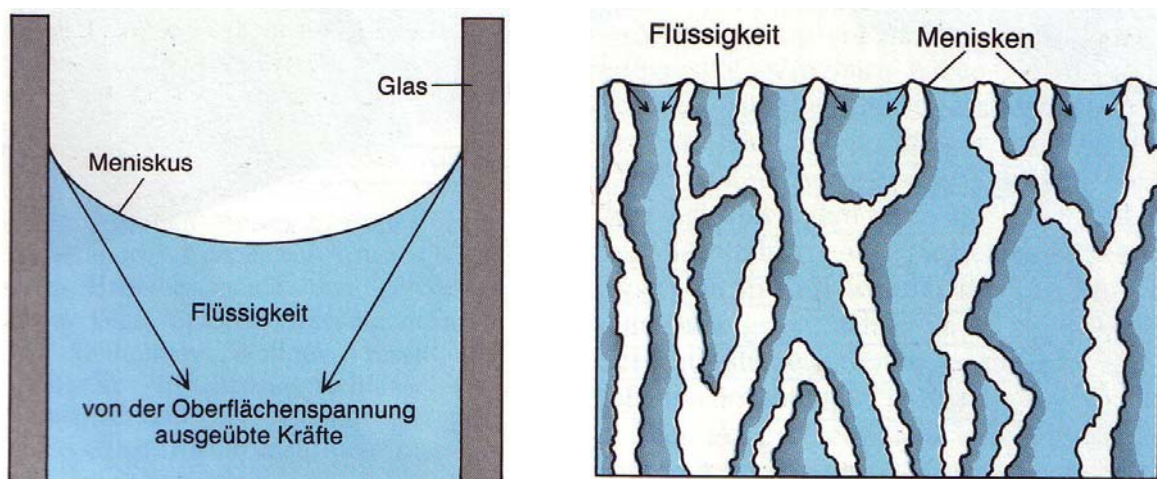
im Gelkörper befindliche Alkohol bzw. die anderen Flüssigkeiten (z.B. Wasser). Bei diesem Vorgang bilden sich in den Poren Menisken aus, **Bild 2.4**, ähnlich, wie es in mit Flüssigkeit gefüllten Gefäßen zu beobachten ist. Auf Grund dieser Menisken entstehen Oberflächenkräfte, die nach innen gerichtet sind, und bei weiterem Fortschreiten der Verdunstung weiter in den Gelkörper zurück weichen. Die Oberflächenspannung flüssig-gasförmig führt an den Menisken zu hohen Spannungen im Netzwerk der Gelpartikel (Größenordnung einige 100MPa), die durch das Gelgerüst nicht mehr kompensiert werden können und zu Rissen im Netzwerk führen.

Schon Kistler hat in den 30er Jahren eine Methode gefunden, diesen Effekt zu vermeiden: Das überkritische Trocknen. Hierbei wird das nasse Gel in einen Autoklaven (Hochdruckbehälter) „überkritisch“ getrocknet, d.h. die vorhandenen Flüssigkeiten werden durch ein anderes Medium ohne Entstehung von Spannungsmenisken ausgetauscht. Jede Flüssigkeit hat einen kritischen Punkt, das heißt, in einem p-T-Diagramm gibt es einen ausgezeichneten Punkt, an dem für  $p > p_{\text{krit}}$  mit  $T > T_{\text{krit}}$  der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit nicht mehr existiert und ein „überkritisches Fluid“ entsteht. Bringt man ein nasses Gel in einen Autoklaven und erhöht die Temperatur, so steigt in Abhängigkeit der Temperatur der Druck. Bei Erreichen des kritischen Punktes kommt es zur Aufhebung der Grenzflächen zwischen den Phasen fest und flüssig. Hierdurch entstehen im Material keine Menisken und folglich existieren keine Oberflächenspannungen, die zu Rissen im Aerogel führen können. Das **Bild 2.5** zeigt das p-T-Diagramm von Kohlendioxid.

Nach langsamem Ablassen des überkritischen Fluids kann das getrocknete, nicht geschrumpfte Aerogel dem Autoklaven entnommen werden. Als Fluid dient in vielen Fällen  $\text{CO}_2$ , da sein kritischer Punkt in einem leicht prozessierbaren Bereich liegt ( $T_K=31^\circ\text{C}$ ,  $p_K=74\text{bar}$ ). Ebenfalls verwendet wird Methanol, was jedoch auf Grund der höheren kritischen Temperatur ein gefährlicherer Herstellungsprozess ist ( $T_K=240^\circ\text{C}$ ,  $p_K=81\text{bar}$ ) [41-46].



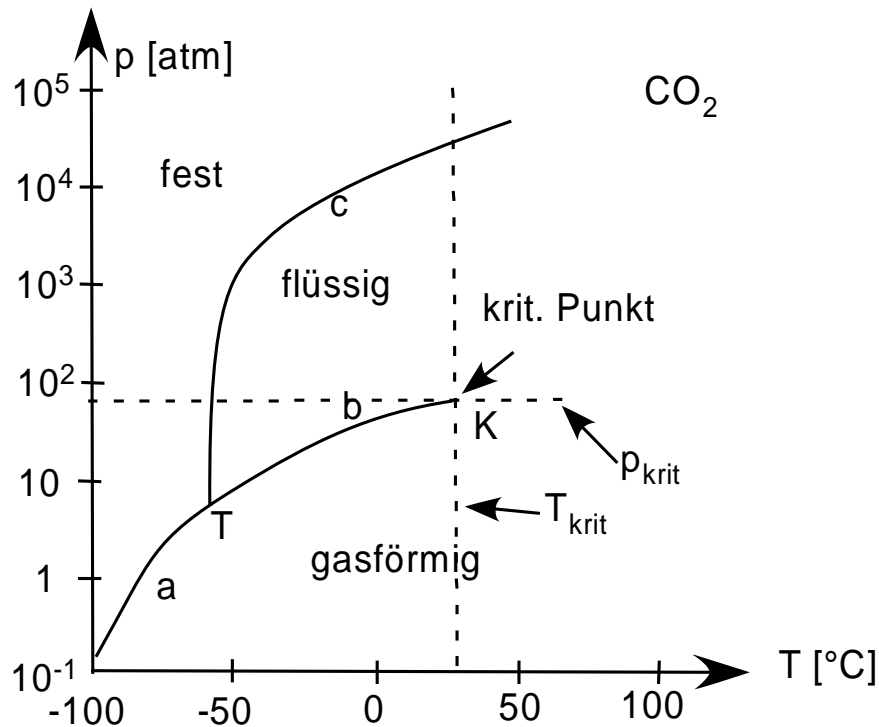
**Bild 2.3:** Die Tertiärstruktur der Aerogele setzt sich zusammen aus den Primärteilchen, die sich zu einem Sekundärteilchen verbinden. Diese verketteten sich zu einem dreidimensionalen Gerüst, der so genannten Tertiärstruktur.



**Bild 2.4:** Beim Trocknen an Luft entstehen in den Poren durch das Verdampfen der Flüssigkeit Menisken. Durch diese Menisken entstehen nach innen gerichtete Kräfte, die von der Oberflächenspannung ausgeübt werden (links). Da sich in den Gelporen beim Verdampfen über den ganzen Körper hinaus diese Menisken bilden (rechts), führt die Trocknung schließlich zu einem Kollabieren des Gelkörpers. Dies kann durch die „überkritische Trocknung“ umgangen werden [41].

Die Struktur und Eigenschaften der Aerogele können durch die Zusammensetzung des Sols, den Gelierbedingungen (Temperatur) und den Alterungsprozessen (Lagerung in Wasser oder Alkohol) in weiten Grenzen beeinflusst werden [47-52].

Pekala beschrieb 1987 als erster die Herstellung organischer Aerogele [53,54]. Die polymeren Aerogele werden im Folgenden genauer betrachtet, da sie die Grundlage zur Herstellung der AeroSande bilden.



**Bild 2.5:** p-T Diagramm von Kohlendioxid. Der kritische Punkt liegt bei 31°C und 74bar [40].

### 2.3.1 Polymere Aerogele

Pekala und Mitarbeitern gelang 1987 die Herstellung organischer Aerogele [54,55]. Hierzu polymerisierte Pekala organische Verbindungen, die als Ausgangsprodukte für die Kunstharzherstellung dienen. Aus einer Lösung von Formaldehyd, Wasser und Natriumcarbonat als Katalysator, durch Zugabe von dem mit Harnstoff verwandtem Melamin (C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ein klares, durchsichtiges, und durch Zugabe von Resorcin (Dihydroxibenzol, C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ein rotes Gel [54,55]. Letzteres ist im getrockneten Zustand das so genannte Resorcin-Formaldehyd Aerogel (RF-Aerogel) und dient als Grundlage zur Herstellung der Kohlenstoff AeroSande.

Die zumeist angewandte Methode zur Vermeidung der Schrumpfung der organischen Aerogele während des Trocknungsprozesses, ist die überkritische Trocknung mit CO<sub>2</sub>

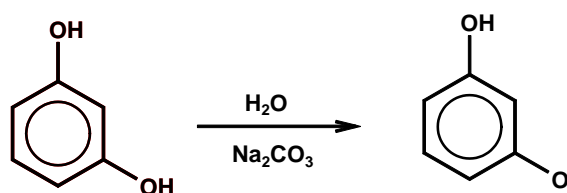
[56-58]. RF-Aerogele können an der Luft getrocknet werden, weisen jedoch eine stärkere Schrumpfung auf [59]. Sie dienen als Grundlage für die RF-AeroSande [60] und für die hier vorgestellten C-AeroSande.

Die organischen RF-Aerogele weisen nach überkritischer Trocknung die geringste Wärmeleitfähigkeit auf, die an nicht evakuierten Materialien nachgewiesen werden konnte (0,012 W/mK bei  $T=27^{\circ}\text{C}$ ) und liegen somit noch unter der Wärmeleitfähigkeit der Silica Aerogele. Dies beruht auf Poren, deren Größe im Nanometerbereich liegt und mit der mittleren freien Weglänge der Luftmoleküle vergleichbar ist (70nm). Ihre Dichte wird mit  $150\text{ kg/m}^3$  angegeben [61].

Die Grundbausteine der organischen Aerogele auf Resorcinbasis sehen wie folgt aus:



Bei der basenkatalytischen Reaktion, dass heißt der Zugabe von Natriumkarbonat als Katalysator und Wasser, bildet sich das reaktivere 3-Hydroxyphenolat-Anion:



Dieses Anion reagiert mit Formaldehyd in einer Substitutionsreaktion zu einer Zwischenstufe, dem 2,4 oder 2,6 Dihydroxybenzylalkoholat-Anion, welches sich in wässriger Lösung zu 2,4 oder 2,6 Dihydroxybenzylalkohol umsetzt (**Bild 2.6**, obere Reaktion). Hierbei wird ein Proton am aromatischen Ring durch das Formaldehyd substituiert. Ist nach dieser Reaktion ein Formaldehyd und  $\text{NaCO}_3$  Überschuss vorhanden, so kann die Reaktion weiter fortlaufen, dass heißt, ein weiteres Proton am aromatischen Ring wird durch Formaldehyd ersetzt. 2,6 Dihydroxybenzylalkohol reagiert zu 2,4-Bis-(hydroxymethyl)-resorcin, mittlere Reaktionsgleichung, **Bild 2.6**.



2,4 Dihydroxybenzylalkohol kann bei entsprechender Reaktion zwei Produkte bilden, untere Reaktion, **Bild 2.6**. Wiederum kann sich 2,4-Bis-(hydroxymethyl)-resorcin (rechtes Produkt in Bild 2.6) oder 4,6-Bis-(hydroxymethyl)-resorcin (linkes Produkt in Bild 2.6) bilden.

Diese in Bild 2.6 umrandeten Reaktionsprodukte (Monomere) sind die Grundbausteine für die Bildung von Aerogelen auf Resorcinbasis. Das Prinzip der Gelbildung ist die Verbindung von Grundbausteinen unter Wasserabspaltung. **Bild 2.7** zeigt die Verbindung zweier 2,4-Bis-(hydroxymethyl)-resorcin Moleküle. Durch das wiederholte Ablaufen dieses Prozesses können verschiedenste Moleküle gebildet werden. Es können sich ring- oder kettenförmige Moleküle bilden, **Bild 2.8** [62].

Die Größe der polymeren Teilchen wird im Wesentlichen durch das Verhältnis der Menge Resorcin (R) zum Katalysator (C) bestimmt. Je höher das Verhältnis ist, desto größer sind die Partikel. Üblich sind R/C Verhältnisse von 50-2000, wodurch die Partikel im Bereich 3-100 nm gebildet werden [63-67]. Da die Netzwerk bildenden Partikel Durchmesser im Nanometerbereich haben, ist die spezifische Oberfläche der RF-Aerogele hoch und verändert sich ebenfalls mit dem R/C-Verhältnis. Je kleiner das Verhältnis, desto kleiner die Partikel und desto höher die spezifische Oberfläche. BET Messungen zeigen Werte im Bereich 400-460 m<sup>2</sup>/g [68].

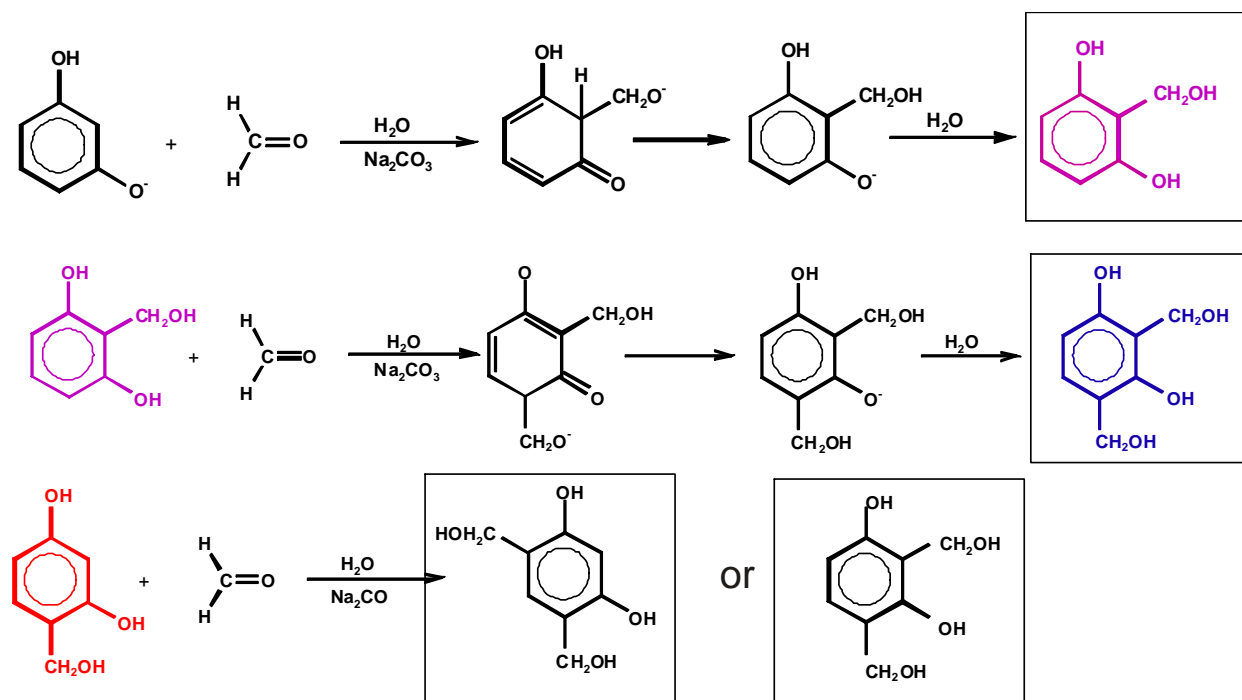
Die Bildungsgeschwindigkeit wird nicht vom R/C-Verhältnis bestimmt, sondern ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu, dass heißt, der Umwandlungsprozess der Lösung zum Gel wird schneller. Die Clusterbildung entsteht durch Brown'sche Bewegung der Teilchen. Die Zusammenhänge der Teilchengröße, der Temperatur und der Zeit lassen sich mit Hilfe des Brown'schen Diffusionskoeffizienten beschreiben:

$$D_B = \frac{2k_B T}{3\pi\eta(T)} \quad (2.1)$$

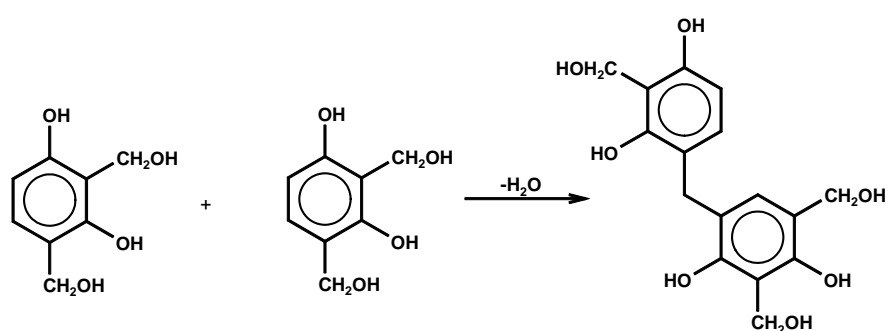
die Viskosität  $\eta$  ist temperaturabhängig

$$\eta(T) = \eta_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}} \quad (2.2)$$

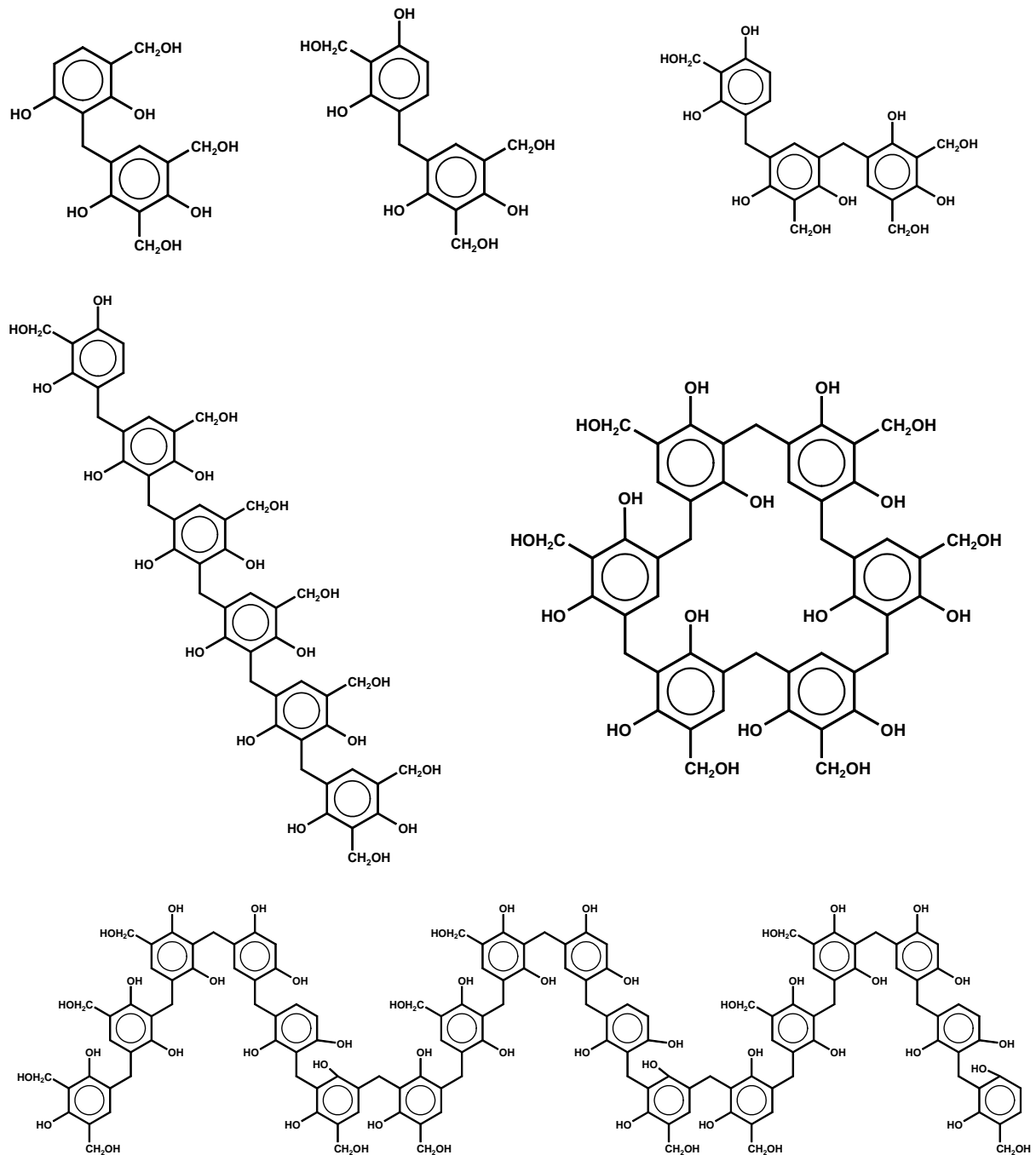
hierbei ist Q die Aktivierungsenergie, die sich aus der Differenz des durchschnittlichen Energiegehaltes der Reaktionspartner vor der Reaktion und der für eine Reaktion notwendigen Energie ergibt.



**Bild 2.6:** Reaktionsablauf bei Bildung eines Aerogels auf Resorcinbasis.



**Bild 2.7:** Verbindung zweier 2,4-Bis-(hydroxymethyl)-resorcin Moleküle unter Abspaltung von Wasser.



**Bild 2.8:** Durch das wiederholte Ablaufen der Verbindung von Monomeren unter Abspaltung von Wasser können verschiedenste Moleküle gebildet werden. So können sich ring- oder kettenförmige Moleküle bilden.

Aus Gleichung 2.1 und 2.2 lässt sich der folgende proportionale Zusammenhang herstellen

$$D_B \propto e^{\frac{Q}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Der mittlere Radius eines Clusters ist abhängig von der Wurzel des Brown'schen Diffusionskoeffizienten und der Zeit:

$$\bar{R} \sim \sqrt{D_B \cdot t} \quad (2.4)$$

Aus der Gleichung 2.4 wird der Einfluss der Temperatur auf die Prozessdauer deutlich.

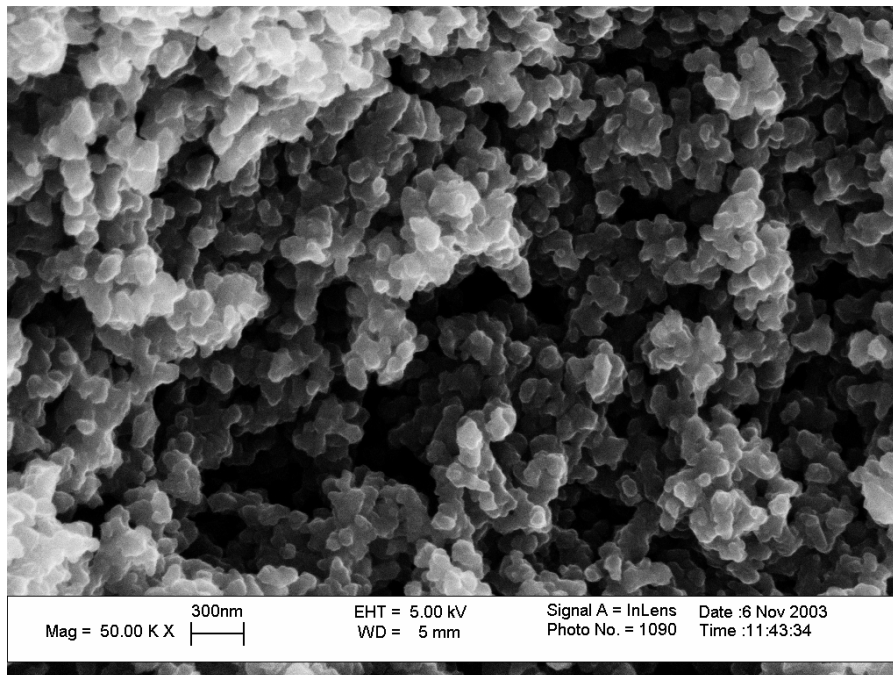
J. Thiel untersuchte diesen Vernetzungsprozess mit Hilfe von Viskositäts- und Dichtemessungen. Bei 35°C beträgt die Gelierungszeit ca. 2000min und sinkt bei einer Temperatursteigerung um 30°C auf ca. 170min [69,70].

### 2.3.2 Kohlenstoff Aerogele

Unter Kohlenstoff Aerogelen sind pyrolysierte Aerogele zu verstehen. Der Begriff der Pyrolyse beschreibt im Allgemeinen die thermische Zersetzung der in einem Stoff enthaltenen organischen Substanzen ohne Einwirkung von Sauerstoff. Anstelle des Begriffs Pyrolyse wird auch von Entgasung, Verschwelung, Verkokung und Konvertierung gesprochen. Die Pyrolyse läuft im Temperaturbereich zwischen 450°C und 900°C ab. Der organische Anteil des Einsatzmaterials wird in eine gasförmige (Pyrolysegas) und flüssige Phase (Pyrolyseöl) sowie einen festen Rückstand (Pyrolysekoks) zersetzt. Alle drei Pyrolyseprodukte lassen sich grundsätzlich stofflich oder thermisch verwerten. Die Zusammensetzung und die Menge der Pyrolyseprodukte hängen vom vergasenden Material, von der Aufheizrate, der Temperatur und der Entgasungszeit ab [71,72].

Als häufigstes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kohlenstoff(C)-Aerogelen dienen die RF-Aerogele. Diese werden nach der Trocknung in einem Vakuumofen pyrolysiert. Dieser Verfahrensschritt ist langwierig, denn die Aufheizgeschwindigkeit darf nur wenige Kelvin/Stunde betragen. Eine zu hohe Aufheizrate würde zu Rissen im Gelnetzwerk führen. Die Pyrolyse findet unter inerter Atmosphäre (meist Argon)

bei 1050°C für mehrere Stunden statt. Bei der Pyrolyse kommt es zur Schrumpfung (65-75%) und zu Dichteverlusten (bis 50%) der Aerogele. Genauere Angaben zu diesem Verfahrensschritt finden sich in der Literatur [73-76]. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines C-Aerogels zeigt **Bild 2.9**.



**Bild 2.9:** REM Aufnahme eines Kohlenstoff Aerogels. Die Skelettstruktur ist deutlich erkennbar.

Während der Pyrolyse können zwei endotherme Effekte beobachtet werden. Zum Einen kommt es oberhalb 100°C zur Desorption von adsorbiertem Wasser mit einem Gewichtsverlust des Aerogels von ca. 3%. Als zweiter Effekt wird bei Temperaturen über 600°C ein Gewichtsverlust von ungefähr 40% registriert [77].

Beim Vergleich der Eigenschaften von RF-Aerogelen und pyrolysierten RF-Aerogelen lassen sich Unterschiede feststellen. Im Folgenden soll auf die für diese Arbeit wichtigsten Eigenschaften eingegangen werden.

Der Pyrolyseprozess nimmt Einfluss auf die Poren- und Partikelgröße der Kohlenstoff Aerogele [63-67]. Durch die Pyrolyse ändert sich die spezifische Oberfläche der Aerogele von 450m<sup>2</sup>/g (RF) auf 600-800m<sup>2</sup>/g (C). Daraus ergibt sich eine

Verkleinerung der Partikel durch diesen Verfahrensschritt. Die Porengröße liegt hierbei im Bereich von 5-30nm [68,78].

Die Wärmeleitfähigkeit von Kohlenstoff Aerogelen liegt mit Werten von 0,21-1,7 W/mK (je nach R/C Verhältnis des verwendeten RF-Aerogels) vergleichsweise höher als bei reinen RF-Aerogelen. X. Lu stellte 1993 experimentell einen Zusammenhang der Leitfähigkeit und der Dichte der C-Aerogeale fest [79,80].

Nicht nur die thermischen oder strukturellen Eigenschaften erfahren durch die Pyrolyse eine Veränderung. Auch die mechanischen Kennwerte ändern sich. Der Elastizitätsmodul ist nach der Pyrolyse 4-5 mal größer als bei RF-Aerogelen, und liegt bei bis zu 10 GPa. R. Salinger fand bei Untersuchungen der Kohlenstoff Aerogeale mit steigenden E-Modul eine höhere elektrische Leitfähigkeit, was sie für spezielle Anwendungsgebiete interessant macht [74].

Die Anwendungsgebiete der Kohlenstoff Aerogeale sind auf Grund ihrer herausragenden Eigenschaften weit gefächert: als Hochtemperatur Isolationsmaterial, Elektrodenmaterial in Superkondensatoren oder Akkus, Brennstoffzellen [81,82].

Des Weiteren stellen sie die Grundlage für das Material (Kohlenstoff AeroSande) dieser Arbeit dar. Schon Glora, Fricke und Petričević fanden Anhaltspunkte dafür, dass mit Hilfe von Füllstoffen die Schrumpfung von Aerogelen weitestgehend zu verhindern ist [83].

## 2.4 AeroSande

So genannte AeroSande sind eine Kombination aus polymeren (Resorcin-Formaldehyd-RF) Aerogelen und konventionellen Gießereisanden als Füllstoff. Sie wurden innerhalb der letzten Jahre am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln entwickelt und sollen als neues Form- und Kernmaterial in Sandgießereien Einsatz finden. Auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften gilt dies im Besonderen für den Leichtmetallguss [84].

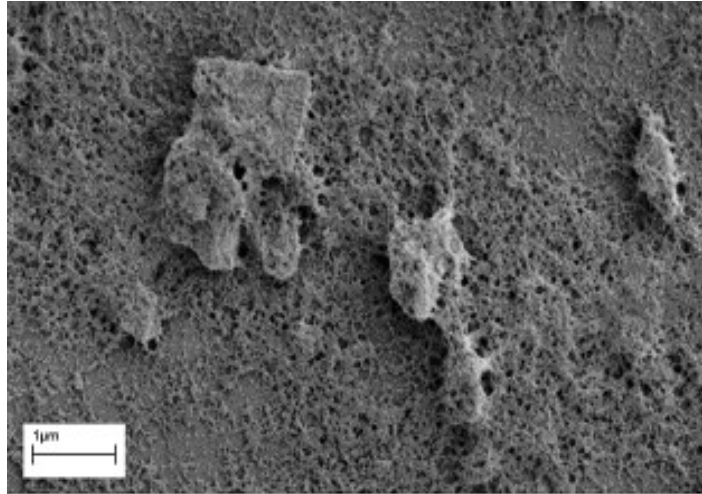
Die RF-Aerogellösung wird nach Rezepten aus der Literatur (Unterabschnitt 2.3.1) hergestellt, anschließend auf einem Rütteltisch mit dem jeweiligen Füllstoff verdichtet,

so dass eine gesättigte Mischung der Komponenten entsteht. Die Gelierung der Mischung erfolgt in einem geschlossenen Gefäß bei 40°C in einem Ofen innerhalb eines Tages. Nach Entfernung der Abdeckung beginnt die eintägige Trocknung bei 20-40°C. Nach zwei Tagen ist eine fertige AeroSand Probe hergestellt [85-87]. Die Gelierungs- und Trocknungszeiten sind kürzer als bei der Herstellung füllstofffreier RF-Aerogele [88].

Das Resorcin-Formaldehyd Aerogel übernimmt die Funktion des Binders, indem es sich beim Gelierungsprozess um die Körner legt, **Bild 2.10**. Der Sand ist mit ca. 96% der Hauptbestandteil der AeroSande, so dass Form und Größe der Sandkörner sowie die chemische Zusammensetzung der Sande die Haupteinflussfaktoren der AeroSand Eigenschaften sind. Die Geometrie der Sandkörner nimmt direkten Einfluss auf das Bindungsverhalten. Bei runden Körnern ist die Bindung untereinander schwach, während bei rauherer Oberfläche der Sandkörner in Verbindung mit einer splittigen Form die Bindung sehr gut ist [84].

Ein wesentlicher Vorteil dieses neuartigen Bindersystems ist die thermisch aktivierbare Zersetzbarkeit, wodurch eine leichte Kernentfernung ermöglicht wird. Anders als das polymere Aerogel, hält das Verbundmaterial aus Aerogel und Sand der Gießtemperatur beim Aluminiumguss stand. Erst bei längerfristiger Temperaturbelastung ( $> 350^{\circ}\text{C}$  unter Sauerstoffatmosphäre) oxidiert der Binder und der Aerogel-Sand Verbund zerfällt. Übrig bleibt der lose Sand, der zu 100% wieder eingesetzt werden kann [89].

Die mechanischen Festigkeiten, wie Druck- und Biegefestigkeit sind nicht nur von dem Bindergehalt oder der Sandkorngestalt abhängig, sondern ebenfalls von der Korngröße. Die Festigkeitswerte sinken mit steigender Korngröße. Die maximalen Druckfestigkeiten werden mit 6 MPa gemessen, die Biegefestigkeiten erreichen Werte von 2,5 MPa. Im Vergleich liegen die Festigkeitswerte von Cold-Box Kernen bei 3,5-4,5 MPa [90].



**Bild 2.10:** Eine REM-Aufnahme eines RF-AeroSandes. Deutlich zu erkennen sind die vom Aerogel überzogenen Sandkörner eines Korundsandes [60].

Die in der Literatur angegebenen Kennwerte der Wärmeleitfähigkeit von AeroSanden (bei verschiedenen Sand/Aerogel Verhältnissen) lassen das Potenzial des Verbundwerkstoffes abschätzen. Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit liegen im Bereich von 0,4-1,0 W/mK und sind abhängig von der Sandart. Ein Einfluss des Bindergehaltes oder der Korngröße lässt sich nur in geringem Maße nachweisen [60].

Weitere Eigenschaften hinsichtlich der Porosität, Gasdurchlässigkeit und Trocknungsdauer sind in der Literatur beschrieben [60,84,89,90].



## Kapitel 3: Experimentelle Arbeiten

### 3.1 Herstellung von Kohlenstoff Aerogelen

Kohlenstoff Aerogele werden durch die Pyrolyse organischer Aerogelen gewonnen, wobei die Experimente der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf der Grundlage von Resorcin-Formaldehyd (RF) Aerogelen basieren.

RF-Aerogele sind organische Aerogele, die durch die Mischung von verschiedenen chemischen Komponenten hergestellt werden. Die RF-Aerogellösung setzt sich zusammen aus Anteilen von deionisiertem Wasser, Resorcin, Formaldehyd und einem Katalysator. Das hier verwendete Rezept beruht auf Ergebnissen, die schon zuvor zur Herstellung unterkritischer getrockneter organischer AeroSande verwendet wurden [86]:

1. 82ml deionisiertes H<sub>2</sub>O
2. 22g Resorcin
3. 20ml Formaldehyd (37%ig)
4. 0,014g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Natriumkarbonat)

Die Komponenten 2-4 werden von der Firma Merck KgaA Darmstadt bezogen.

Die Komponenten werden miteinander vermischt und in ein Gefäß gegeben. Im verschlossenen Behälter verweilt die Aerogellösung einen Tag in einem Ofen bei 40-50°C, bis sie geliert ist. Anschließend wird der Behälter geöffnet und das Aerogel einen weiteren Tag im Ofen bei 40-50°C getrocknet. In dieser Zeit wird die restliche Feuchtigkeit dem Aerogel entzogen und die typische Skelettstruktur mit hohem Porenanteil entsteht.

Anschließend wird das RF-Aerogel pyrolisiert. Hierzu steht ein Ofen der Firma Gero (F150-500/13), **Bild 3.1**, zur Verfügung. Die maximal prozessierbare Probengröße ist durch die Abmessungen des Ofens mit einem Durchmesser von 15cm und einer Länge von 50cm gegeben. Die RF-Aerogele werden bei 1050°C unter Argon Atmosphäre (Argon 3.8 der Firma Linde) für 1,5 Stunden pyrolisiert.

### 3.1.1 Optimierung der Pyrolyseroutine für Kohlenstoff Aerogele

Zur optimalen Abstimmung der Pyrolyseroutine auf die hier verwendeten RF-Aerogele werden zahlreiche Vorversuche durchgeführt, bei denen nachstehende Parameter variiert werden:

1. Aufheizrate
2. Haltezeit
3. Abkühlrate

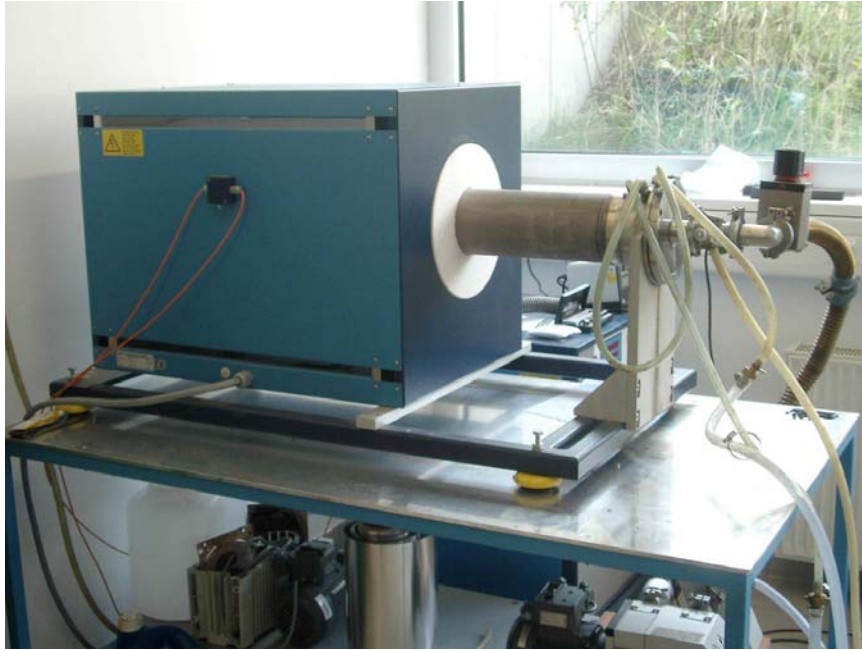
Die optimale Temperatur ist in der Literatur mit 1050°C angegeben und wird beibehalten.

An den Kohlenstoff-Aerogelen (C-Aerogelen) werden Röntgenstreuungs- und BET Messungen (siehe Abschnitt 3.3) und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Als Bewertungsgrundlage für eine optimale Prozessroutine wird die Ausbildung der typischen Netzwerkstruktur mit hoher spezifischer Oberfläche und die makroskopisch erkennbare Rissfreiheit der Kohlenstoff Aerogel Probe festgelegt.

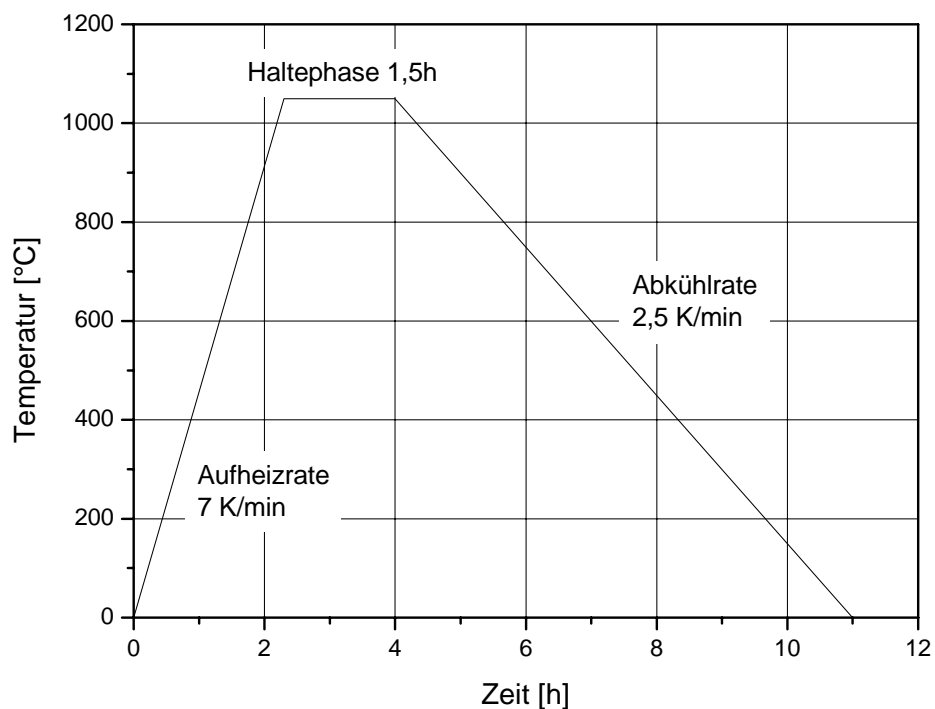
Nach Untersuchung und Auswertung der oben genannten Einflussfaktoren erweisen sich nachstehende Prozessparameter als optimal:

1. Aufheizrate : 7K/min
2. Endtemperatur : 1050°C
3. Haltezeit : 1,5 h
4. Abkühlrate : 2,5 K/min

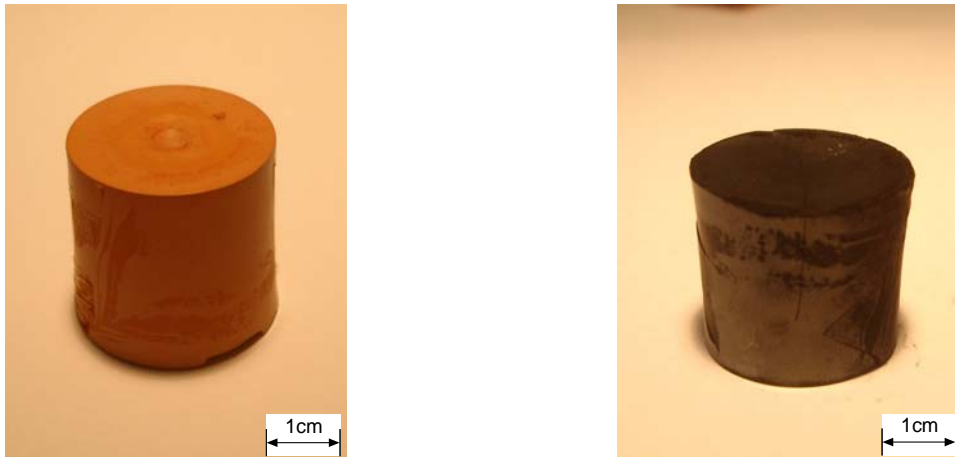
Diese Prozessroutine, **Bild 3.2**, wird bei allen in dieser Arbeit hergestellten Materialien verwendet. Das **Bild 3.3** zeigt ein RF-Aerogel vor und nach der Pyrolyse. Die Rissfreiheit ist deutlich erkennbar.



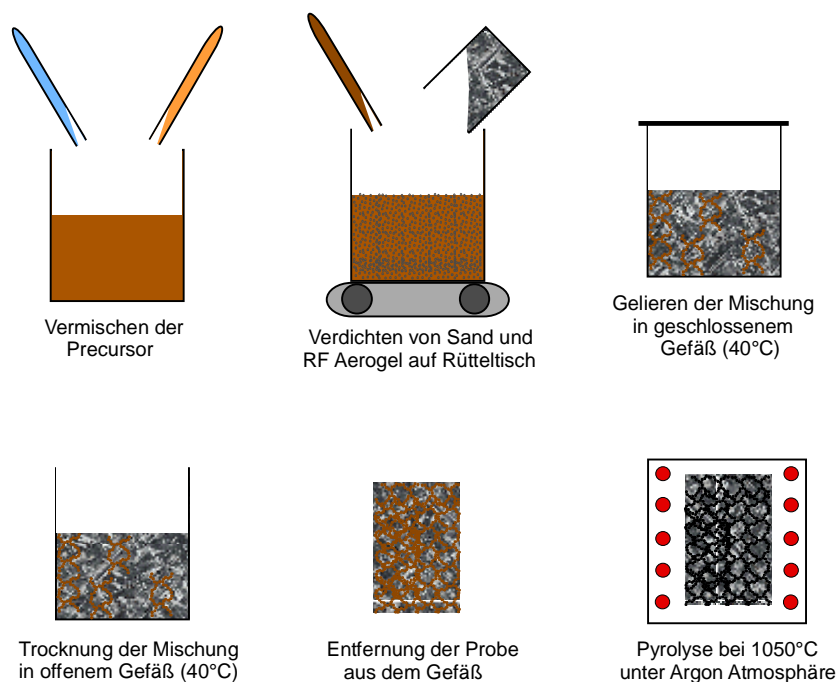
**Bild 3.1:** Der Pyrolyseofen (GERO F150-500/13) ist geeignet für Proben mit einem Durchmesser von bis zu 15cm und einer Länge bis 50cm. Des Weiteren sind die Abpumpeinheit, die Wasserkühlungsschläuche und die Steuereinheit erkennbar.



**Bild 3.2:** Optimierte Pyrolyseroute für die Herstellung von Kohlenstoff Aerogelen aus RF-Aerogelen. Zur Herstellung einer rissfreien Probe ist eine geringe Aufheizrate von primärer Bedeutung. Die Haltephase kann bei Bedarf (bei Wandstärken >3cm) verlängert werden.



**Bild 3.3:** Links ist ein RF-Aerogel vor der Pyrolyse zu sehen. Dasselbe Aerogel nach der Pyrolyse ist auf dem rechten Bild zu erkennen. Der Durchmesser dieses Zylinders beträgt 3cm. Die Rissfreiheit ist deutlich sichtbar. Eine minimale Schrumpfung ist auch mit Hilfe einer optimalen Pyrolyseroutine nicht zu verhindern. Durch gleichmäßige Schrumpfung entsteht jedoch kein Riss. Bei der Herstellung der Aerogele mit Füllstoff, wird diese Schrumpfung vom Füllstoff aufgefangen und ist somit nicht von Bedeutung.



**Bild 3.4:** Optimierter schematischer Herstellungsablauf von Kohlenstoff AeroSanden. Die aus den Precursor hergestellte wässrige Lösung wird auf einem Rütteltisch mit den Sanden im definierten Verhältnis verdichtet. Die Gelierung wird in einem geschlossenen Gefäß bei 40°C durchgeführt, wie auch die anschließende Trocknung im offenen Gefäß. Das Netzwerk des Aerogels bildet sich zwischen den Sandkörnern aus und ein fester AeroSand kann entnommen werden. Die anschließende Pyrolyse wird in einem Vakuumofen bei 1050°C unter Argon Atmosphäre nach oben beschriebener Prozedur vorgenommen.

## 3.2 Herstellung von Kohlenstoff AeroSanden

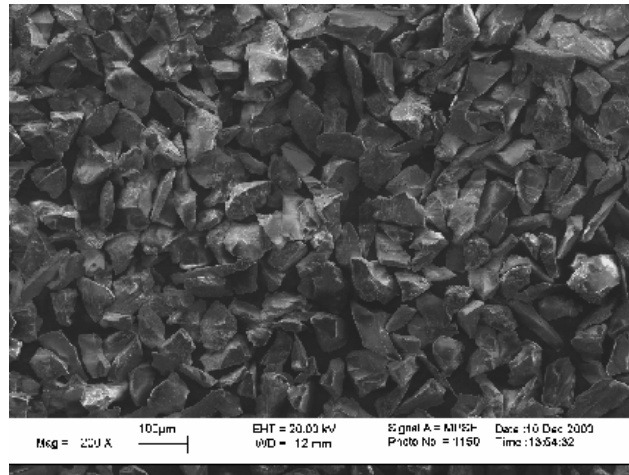
Kohlenstoff AeroSande werden hergestellt, indem zu der wässrigen RF-Aerogel Lösung Füllstoffe in Form von konventionellen Gießereisanden zugemischt werden. Hierzu wird ein handelsüblicher Flügelmischer mit 5kg Fassungsvermögen verwendet. Die so entstandene Mischung wird in eine Form gegeben, und je nach Anteil der zugemischten Aerogellösung, auf einem Rütteltisch verdichtet (bei hohem Anteil) oder von Hand gestampft (bei niedrigerem Anteil). Die Gelierung, Trocknung und anschließende Pyrolyse erfolgt nach oben beschriebenen Prozeduren, **Bild 3.4**.

Als Füllstoffe werden in der vorliegenden Arbeit drei verschiedene Sande eingesetzt, die sich in ihrer Form und chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Zudem werden unterschiedliche Korngrößenspektren dieser Sande eingesetzt.

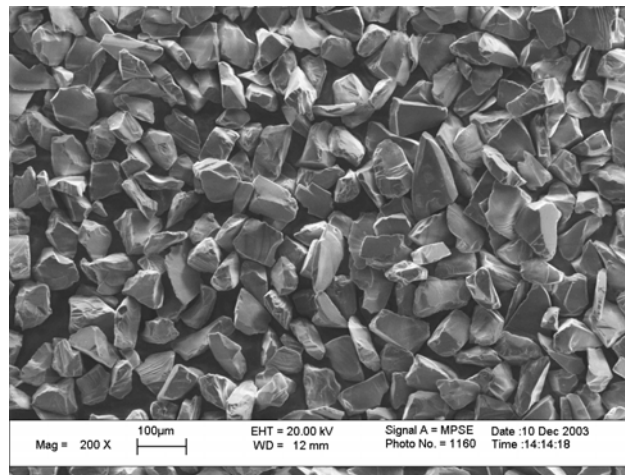
1. Alodur<sup>®</sup> 3-106µm (Lieferant: Munk&Schmitz)
2. Siliziumkarbid 45-106µm (Lieferant: ESK-SiC GmbH)
3. Cerabeads 45-150µm (Lieferant: Hydro Aluminium)

Der Alodur<sup>®</sup> Sand ist ein Korund Sand. Die ersten zwei Sande besitzen eine kantige bis splittrige Form, während der Cerabeads Sand kugelig ausgebildet ist. Zur besseren Bewertung und zum Vergleich der Versuchsergebnisse zeigen die **Bilder 3.5-3.7** die Formen der Sandkörner an Hand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen.

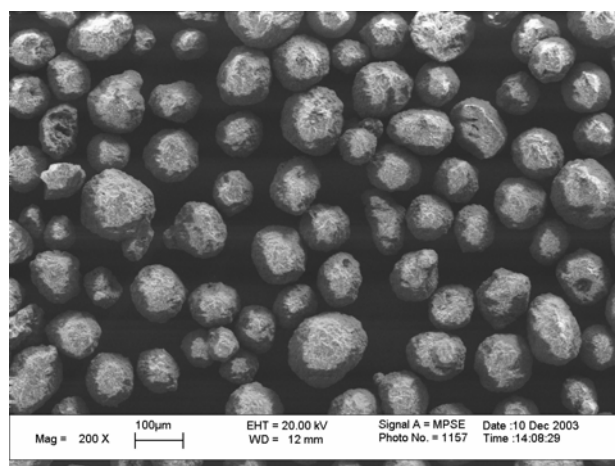
Die **Tabelle 3.1** zeigt die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Probenbezeichnungen. Zusätzlich sind die Sandarten und ihre Korngrößenverteilungen und die verwendeten Gewichtsprozent der Aerogellösung, die den Sanden zugemischt wurden, aufgelistet. Mit einem Anteil von 24 Gew-% entsteht eine vollständig gesättigte Probe, wohingegen 10 Gew-% Zusatz nach Vorversuchen als Untergrenze des Prozessierbaren angesetzt werden. Bei Zusatz von 24 Gew-% Lösung ist dies nicht gleichbedeutend mit einem Binderanteil von 24 Gew-%, denn die Gesamtmenge Wasser verflüchtigt sich beim Trocknungsvorgang, was dazu führt, dass der reine Binderanteil im Form- oder Kernmaterial ca.  $\frac{1}{4}$  des Ausgangsprozentsatzes beträgt. Zur Vereinfachung der Begriffsfindung wird nachstehend jedoch von Binderanteil, und nicht von Lösungsanteil, gesprochen.



**Bild 3.5:** REM Aufnahme eines Alodur<sup>®</sup> Sandes mit einer Korngrößenverteilung von 45-75µm. Die Körner besitzen eine kantige Form.



**Bild 3.6:** REM Aufnahme eines Siliziumkarbid Sandes mit einer Korngrößenverteilung von 45-75µm. Die Körner besitzen eine kantige und splinterige Form.



**Bild 3.7:** REM Aufnahme eines Cerabeads Sandes mit einer Korngrößenverteilung von 53-150µm. Die Körner besitzen eine runde Form. Das weite Korngrößenspektrum ist erkennbar.

**Tabelle 3.1:** Auflistung, der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Probenbezeichnungen mit Angabe der Sandart, der Korngrößenverteilung und dem zugemischten Lösungsanteil (Binderanteil) in Gew-%.

<b>Proben- bezeichnung</b>	<b>Sand</b>	<b>Korngröße [μm]</b>	<b>Binderanteil [Gew-%]</b>
<b>Al600-24</b>	Alodur®	3-19	24
<b>Al600-20</b>	Alodur®	3-19	20
<b>Al600-16</b>	Alodur®	3-19	16
<b>Al600-10</b>	Alodur®	3-19	10
<b>Al400-24</b>	Alodur®	8-32	24
<b>Al400-20</b>	Alodur®	8-32	20
<b>Al400-16</b>	Alodur®	8-32	16
<b>Al400-10</b>	Alodur®	8-32	10
<b>Al220-24</b>	Alodur®	45-75	24
<b>Al220-20</b>	Alodur®	45-75	20
<b>Al220-16</b>	Alodur®	45-75	16
<b>Al220-10</b>	Alodur®	45-75	10
<b>Al150-24</b>	Alodur®	63-106	24
<b>Al150-20</b>	Alodur®	63-106	20
<b>Al150-16</b>	Alodur®	63-106	16
<b>Al150-10</b>	Alodur®	63-106	10
<b>C1700-24</b>	Cerabeads	45-106	24
<b>C1700-20</b>	Cerabeads	45-106	20
<b>C1700-16</b>	Cerabeads	45-106	16
<b>C1700-10</b>	Cerabeads	45-106	10
<b>C1450-24</b>	Cerabeads	53-150	24
<b>C1450-20</b>	Cerabeads	53-150	20
<b>C1450-16</b>	Cerabeads	53-150	16
<b>C1450-10</b>	Cerabeads	53-150	10
<b>SiC220-24</b>	Siliziumkarbid	45-75	24
<b>SiC220-20</b>	Siliziumkarbid	45-75	20
<b>SiC220-16</b>	Siliziumkarbid	45-75	16
<b>SiC220-10</b>	Siliziumkarbid	45-75	10
<b>SiC150-24</b>	Siliziumkarbid	63-106	24
<b>SiC150-20</b>	Siliziumkarbid	63-106	20
<b>SiC150-16</b>	Siliziumkarbid	63-106	16
<b>SiC150-10</b>	Siliziumkarbid	63-106	10

## 3.3 Untersuchungen zur Struktur und Chemie von Kohlenstoff Aerogelen und Kohlenstoff AeroSanden

### 3.3.1 Röntgenuntersuchung

Der Nachweis, ob mit Hilfe der Pyrolyseprozessparameter ein Aerogel produziert wird oder sich durch Zumischung der Füllstoffe die Struktur ändert, kann an Hand einer Röntgenmessung erbracht werden. Durch diese Streuexperimente lassen sich die atomaren Strukturen von Festkörpern untersuchen. Ein Aerogel hat typischerweise eine amorphe, also ungeordnete Struktur. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind die Grundlage der optimierten Pyrolyseroute.

Eine Röntgenbeugungskurve eines Kohlenstoff Aerogels ist in **Bild 3.8** dargestellt. Der Peak zwischen 50° und 60° spricht für einen amorphen Körper. Weiterhin kann die durchschnittliche Teilchengröße aus diesem Graphen ermittelt werden. Hierzu wird von der aufgezeichneten Kurve die Unterstreuung abgezogen, indem eine steigende und eine fallende Exponentialfunktion an die Kurve gepasst und von der Streukurve abgezogen wird, so dass der zum Aerogel gehörende Peak übrig bleibt. Anschließend kann mit Hilfe eines geeigneten Programms die Streubreite bestimmt werden.

Die Methode nach Scherrer [92] bietet die Möglichkeit Teilchengrößen abzuschätzen:

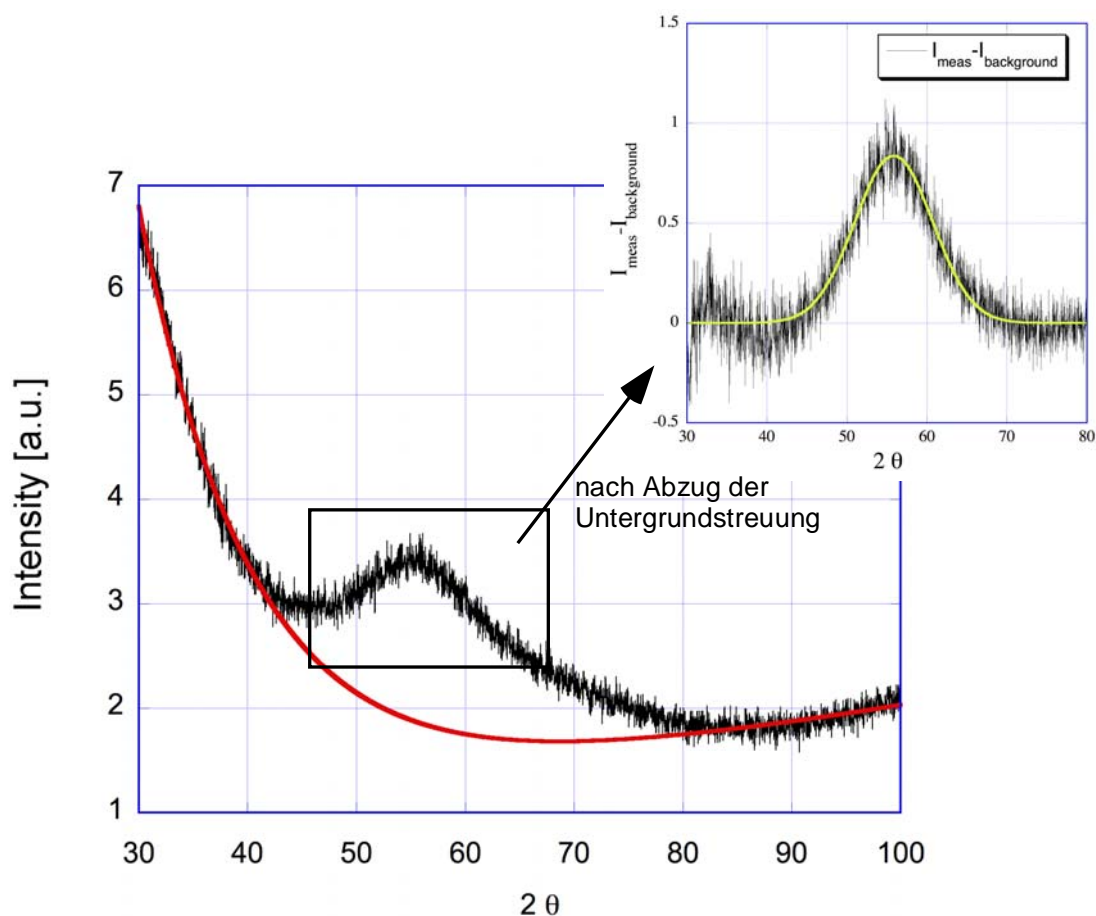
$$d = \frac{K\lambda}{\cos\Theta \cdot (B - B_{instr})} \cong \frac{K\lambda}{B\cos\Theta} \quad (3.1)$$

hierin ist  $d$  die Größe der streuenden Bereiche,  $\theta$  der Streuwinkel,  $B$  die Linienverbreiterung und  $B_{instr}$  die instrumentelle Linienverbreiterung. Der Faktor  $K$  ist für kugelige Teilchen ungefähr 1. Die instrumentelle Linienverbreiterung  $B_{inst}$  kann vernachlässigt werden.

Die Untersuchungen werden an einem Röntgendiffraktometer der Firma Seifert vorgenommen. Die Versuchsanordnung entspricht einem Bragg-Brentano Diffraktometer [93]. Die verwendete Fe- $K_\alpha$ -Strahlung hat eine Wellenlänge von  $\lambda=0,1937\text{nm}$ . Die Proben werden planar geschliffen und weisen eine Kantenlänge von ca. 5mm auf. Untersucht werden verschiedene Proben, die nach unterschiedlichen Pyrolyseroutinen hergestellt werden.



Zur Untersuchung einer eventuellen Strukturänderung oder der Bildung neuer Phasen auf Grund der Pyrolyse werden zudem Versuchsreihen an Kohlenstoff AeroSanden durchgeführt. Die drei verwendeten Sande werden als loses Schüttgut im Ausgangszustand, als Kohlenstoff AeroSand und anschließend nach Verbrennen des Aerogels (wiederum als Schüttgut), gemessen. Die Röntgenkurven werden dann verglichen und auf Strukturänderungen untersucht.



**Bild 3.8:** Eine typische Röntgenstreuungskurve eines amorphen Stoffes. Nach Abzug des Untergrundes (kleines Bild) kann die Teilchengröße ermittelt werden.

### 3.3.2 Spezifische Oberflächen- und Porositätsmessungen

Die Messung der spezifischen Oberfläche und der Porosität dienen zum besseren Verständnis der Änderung, die möglicherweise durch den Pyrolysevorgang im Aerogel hervorgerufen wird. Der Einfluss der Pyrolyseparameter soll geklärt und ein Vergleich der Kohlenstoff Aerogele mit den Kohlenstoff AeroSanden gezogen werden.

Die Porosität ist in einem Form- oder Kernwerkstoff von großer Wichtigkeit. Sie entscheidet über die Neigung des Formstoffs Gase beim Abguss durch die Form entweichen zu lassen. Bleiben Gase eingeschlossen, so kommt es zu Gussfehlern und in letzter Konsequenz zu einem Ausschussgussteil [94].

Die spezifische Oberfläche ist ein Maß für die gesamte Oberfläche bezogen auf das Gewicht einer Probe [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] und ist größer, je höher die Porosität und je kleiner die Teilchengröße im Werkstoff ist. Silica Aerogele besitzen eine spezifische Oberfläche von bis zu  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  bei einem Porenvolumen von bis zu 99%. Die Messungen werden meist durch Gasadsorption durchgeführt. Dies ist ein sehr genaues Verfahren, welches sich die Fähigkeit von Werkstoffen zu nutze macht, eine bestimmte Menge an Gasen oder Dämpfen in ihre Struktur einzulagern.

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Die Berechnung nach BET (Brunauer, Emmett und Teller) ist die meist verwendete Methode. Die Oberfläche nach BET (einschließlich aller inneren Oberflächen,  $S_{\text{BET}}$ ) wird nach einer Theorie der Adsorption in mehreren Schichten berechnet. Die erste Molekülschicht, die auf der Oberfläche adsorbiert wird, lagert sich über Adsorbat/Adsorbens Energien an. Die folgenden Schichten adsorbierter Moleküle werden über die Verdampfungsenergien (Kondensation) der Wechselwirkung zwischen Adsorbat/Adsorbat gesteuert.

Die BET-Gleichung ist ein linearer Zusammenhang der Parameter [95]:

$$\frac{p_s}{V_A(p_0 - p_s)} = \frac{1}{V_M C} + \left[ \frac{C-1}{V_M C} \right] \cdot \frac{p_s}{p_0} \quad (3.2)$$

hierin ist  $V_M$  das Volumen der Monoschicht,  $V_A$  das adsorbierte Volumen,  $p_s$  der Probendruck und  $p_0$  der Sättigungsdruck.  $C$  ist eine Konstante bezogen auf die Adsorptions-Enthalpie.

Ein bestimmter Druckbereich (üblicherweise 0,05-0,2bar) wird ausgewählt, und die Daten der Isotherme werden zur Berechnung der BET-Funktion herangezogen und gegenüber dem relativen Druck ( $p_s/p_0$ ) aufgetragen. Es sollte eine Gerade mit der Steigung  $(C-1)/V_M C$  und dem Achsenabschnitt  $1/V_M C$  resultieren.

Die spezifische Oberfläche nach BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] wird dann aus der folgenden Gleichung bestimmt:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_M \cdot N_A \cdot A_M}{M_V} \quad (3.3)$$

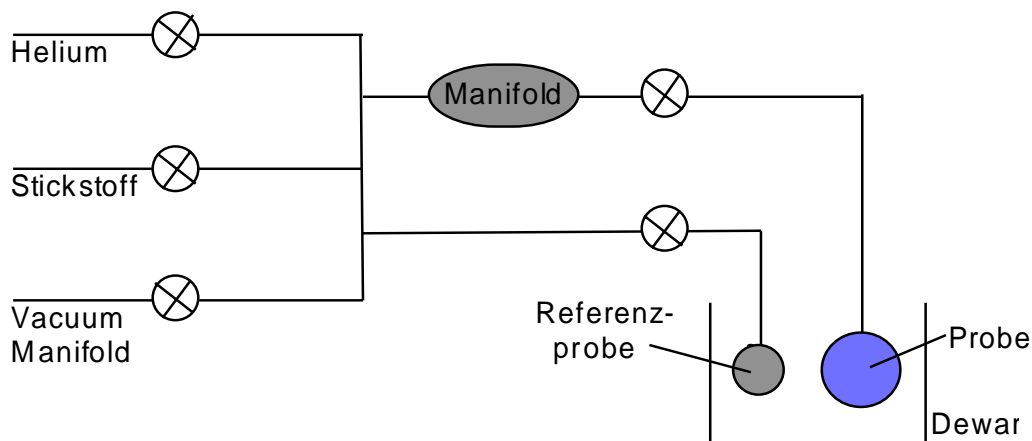
hierin ist  $N_A$  die Avogadro-Zahl,  $A_M$  ein apparaturbedingter Faktor von  $0,162 \text{ nm}^2$  und  $M_V$  ein Grammäquivalent von  $22414 \text{ ml}$ .

Zur Messung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens steht der Analysator SA3100 der Firma Coulter zur Verfügung. Der Analysator besteht aus einer Analyseeinheit (**Bild 3.9**), einer Ausgabeeinheit und einer integrierten Vakuumpumpe.

Die Proben werden vor der Messung gewogen und in der Analyseeinheit ausgeheizt. Dies dient zur Entfernung adsorbierter Gase und Feuchtigkeit aus der Porenoberfläche. Anschließend erfolgt die Probenanalyse mit Stickstoff als Adsorbat. Zu Beginn der Analyse wird das Totvolumen mit Hilfe von Helium gemessen. Hierdurch wird das Volumen des Probenbehälters ermittelt, und es kann eine exakte Bestimmung der adsorbierten Gasmenge erreicht werden. Das Adsorbat wird in bekannter Menge dem Behälter mit der Probe zugegeben und die Adsorbat Menge und der Druck schrittweise bei konstanter Temperatur erhöht. Ist der Gleichgewichtszustand im Probenbehälter nach jeder Gaszugabe erreicht, wird der Druck aufgezeichnet und zur Berechnung des adsorbierten Gasvolumens zu Grunde gelegt.

Das Volumen des adsorbierten Gases wird als Funktion des relativen Drucks gemessen (Druck im Probenbehälter zum Sättigungsdampfdruck des Adsorbatgases). Zur Gewährleistung der konstanten Temperatur wird die Probe während der Messung in einen Dewar mit flüssigem Stickstoff eingetaucht. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen werden dann aus der Isothermen nach BET berechnet.

Die Proben werden bei  $T=110^\circ\text{C}$  für 120min ausgeheizt. Gemessen werden die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der in **Tabelle 3.2** angegebenen Proben.



**Bild 3.9:** Schematische Darstellung der analytischen Messeinheit vom Gerät Coulter SA3100, mit dem sogenannten Manifold als Steuereinheit.

Die Proben C1-4 werden mit unterschiedlichen Pyrolyserouten hergestellt und analysiert. Hiermit wird die Auswirkung der Pyrolyseparameter auf die Struktur untersucht. Die Aufheizgeschwindigkeit und Haltezeit werden variiert. Die maximale Aufheizgeschwindigkeit ist durch den Ofenhersteller vorgegeben und beträgt 35K/min. Die Abkühlzeit ist durch die Massenträgheit des Ofens bedingt und kann nur unwesentlich durch eine Kühleinheit verkürzt werden. Die Endtemperatur wurde jeweils auf 1050°C festgesetzt.

- C1: Heizrate: 7K/min, Haltezeit: 1,5h  
(optimierter Pyrolysezyklus durch Vorversuche)
- C2: Heizrate: 7K/min, Haltezeit: keine
- C3: Heizrate: 35K/min, Haltezeit: 1,5h
- C4: Heizrate: 35K/min, Haltezeit: keine

Zur besseren Einschätzung der Ergebnisse wird zudem ein für die AeroSande verwendetes RF Aerogel auf seine spezifische Oberfläche untersucht.

Die Messung der Porositäten von Kohlenstoff AeroSanden ist mit Hilfe des Coulter SA3100 nicht möglich. Aus diesem Grunde werden die Porositätsbestimmungen der AeroSande mit Hilfe des Wasseraufnahme Prinzips bestimmt. Ein Probenkörper wird vermessen und gewogen, anschließend in Wasser getaucht bis sich alle Poren der Probe mit Wasser vollgesaugt haben. Danach wird der Probenkörper gewogen. Aus der Differenz der beiden Gewichte lässt sich die Porosität bestimmen. **Tabelle 3.3** zeigt die Proben, die auf Porosität untersucht werden.

**Tabelle 3.2:** An folgende Proben werden mit Hilfe des Coulter SA3100 die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen gemessen.

Proben-bezeichnung	C-Aerogel	Sandart/Binderanteil [Gew-%]	Korngröße [µm]	BET/Porenvolumen (PV)
C-1	X	-	-	BET/PV
C-2	X	-	-	BET/PV
C-3	X	-	-	BET/PV
C-4	X	-	-	BET/PV
RF		-	-	BET
Al220-24		Alodur <sup>®</sup> /24	45-75	BET
Al220-10		Alodur <sup>®</sup> /10	45-75	BET
SiC220-24		Siliziumkarbid/24	45-75	BET
SiC220-10		Siliziumkarbid/10	45-75	BET
C1700-24		Cerabeads/24	45-106	BET
C1700-10		Cerabeads/10	45-106	BET

**Tabelle 3.3:** C-AeroSande, bei denen die Porosität mit Hilfe des Wasseraufnahme Verfahrens bestimmt wird.

Proben-bezeichnung	Sand	Korngröße [µm]	Binderanteil [Gew-%]
Al220-24	Alodur <sup>®</sup>	45-75	24
Al220-10	Alodur <sup>®</sup>	45-75	10
Al150-24	Alodur <sup>®</sup>	63-106	24
SiC220-24	Siliziumkarbid	45-75	24
SiC220-10	Siliziumkarbid	45-75	10
SiC150-24	Siliziumkarbid	63-106	24
C1700-24	Cerabeads	45-106	24
C1700-10	Cerabeads	45-106	10

### 3.3.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX Analysen

Zur Untersuchung der Struktur, Strukturveränderungen und Bindungsmechanismen sind Untersuchungen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) unumgänglich. Die Struktur der Kohlenstoff Aerogele wird im Besonderen auf ihre Bindungsmechanismen untersucht. Anschließend wird die eventuelle Veränderung der Aerogelstruktur durch Beimischung des Füllstoffes Sand an Hand von REM-Aufnahmen der Kohlenstoff AeroSande untersucht.

An Hand von EDX Analyse werden die Sande auf eine chemische Änderung, bedingt durch den Pyrolyseprozess und der Verbrennung des C-Aerogels, untersucht. Hierdurch können Aerogelrückstände auf der Sandoberfläche nach der Verbrennung des Aerogels nachgewiesen werden und eine Abschätzung der Recyclefähigkeit der C-AeroSande erfolgen.

Beide Untersuchungen werden an einem LEO 1530VP Rasterelektronenmikroskop mit integrierter EDX-Einheit durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einen Si-(Li)-Detektor der Firma Oxford mit Fenster. Zur Auswertung wird das Programm INCA verwendet.

Die drei verschiedenen Sandarten werden untersucht vor der Pyrolyse in Form eines losen Schüttwerks, in Form des Kohlenstoff AeroSandes und nach der anschließenden Verbrennung des Aerogels, wiederum als loses Schüttgut. Zusätzlich werden REM-Aufnahmen der Kohlenstoff Aerogele gemacht.

## **3.4 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften**

### **3.4.1 Allgemeines**

Gute mechanische Eigenschaften sind bei Sandformen und -kernen in der Giesserei von existenzieller Bedeutung. Bei der Formherstellung und der Montage der Formteile, wie auch beim späteren Transport der Formen kommt es zu mechanischen Beanspruchungen. Diese können zu Verformungen oder in letzter Konsequenz zum Bruch des Formteils führen.

Ausreichende Festigkeitseigenschaften des Formstoffes, insbesondere Biege-, Druck- und Scherfestigkeit gewährleisten die Stabilität der Formteile [96]. Beim Abguss entstehen zusätzlich statische Belastungen der Formteile durch den metallostatistischen Druck der Schmelze. Bei fehlender Festigkeit kann es zum Treiben, das heißt einer Deformation der Formwände, und zum Bruch dünner Kerne kommen. Nach dem Abguss übt der Gusskörper mit zunehmender Abkühlung Kraft auf die Form oder den Kern aus. Dies führt bei noch nicht ausreichender Randschicht und zu geringen Festigkeiten des Formstoffs zu Brüchen oder Rissen [97]. Besonderes Augenmerk

sollte nach Busby und Stancliffe, bei der Charakterisierung von Formstoffen auf die Biegefestigkeit gelegt werden, denn die Beanspruchung der Form und Kerne wird zumeist durch Biegekräfte hervorgerufen [96].

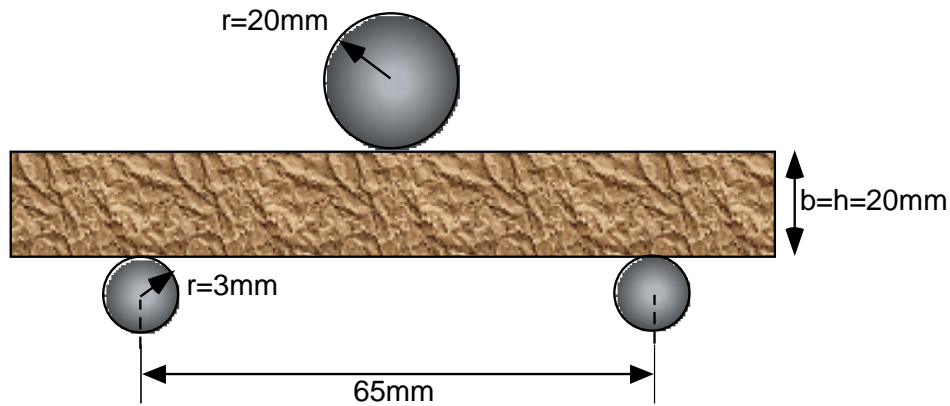
### 3.4.2 Biegefestigkeit

Zur Bestimmung der Biegefestigkeit wird der Biegeversuch nach DIN 50110 durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen einachsigen Verformungsversuch mit inhomogener Spannungs- und Dehnungsverteilung [98]. Bei duktilen Werkstoffen wird er zur Bestimmung der Biege-Fließgrenze, bei spröden Werkstoffen zur Bestimmung der Biegefestigkeit, verwendet [99].

Der Probenkörper liegt bei dem 3-Punkt-Biegeversuch auf 2 Auflagern mit definiertem Abstand auf und wird durch eine Einzelkraft in der Mitte belastet [99]. Einen schematischen Versuchsaufbau mit der verwendeten C-AeroSand Probengeometrie als Prüfkörper ist in **Bild 3.10** dargestellt. Die Abmessungen der Auflager sind durch die verwendete Prüfanlage vorgegeben.

Für die Untersuchungen werden Biegebalken der in **Tabelle 3.1** aufgeführten Proben hergestellt. Die Sandmischungen werden je nach Binderanteil in eine, für diese Versuche hergestellte, Form aus Edelstahl gefüllt und auf dem Rütteltisch verdichtet oder in die Form gestampft. Die Form ist so konzipiert, dass die Außenwände abnehmbar sind, was die Entnahme der Balken nach dem Trocknen vereinfacht. Die Herstellung wird, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, durchgeführt. Die Abmessungen der Balken betragen 20x20x120mm.

Die Untersuchungen der Biegefestigkeit werden am Institut für Werkstoffforschung, DLR Köln, mit einer 5kN Prüfmaschine der Firma Instron, durchgeführt. Der Abstand der beiden Auflager beträgt 65mm. Die Prüfgeschwindigkeit ist mit 1mm/min festgelegt.



**Bild 3.10:** 3-Punkt-Biegeversuch zur Bestimmung der Biegefestigkeit von Kohlenstoff AeroSand Proben. Die Auflagerabstände betragen 65mm, die Abmessungen der AeroSand Probe betragen 20x20x120mm.

Die Biegefestigkeit  $\sigma_B$  wird berechnet aus:

$$\sigma_B = \frac{1,5 \cdot F \cdot l}{b \cdot h^2} \quad (3.4)$$

Hierin ist F die maximale Kraft beim Bruch der Probe, l die Probenlänge, b die Probenbreite und h die Probenhöhe.

### 3.4.3 Druckfestigkeit

Der Druckversuch nach DIN 50106 dient zur Ermittlung des Werkstoffverhaltens unter einachsiger, über den ganzen Querschnitt gleichmäßig verteilter, Druckbeanspruchung [100].

Die Prüfung wird an zylindrischen Körpern zwischen zwei planparallelen Platten durchgeführt. Im Normalfall ist die Probenlänge gleich der Probendicke [101]. Die obere Prüfplatte wird mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit gegen die untere verfahren. Der Prüfkörper wird dabei gestaucht und erfährt eine tonnenförmige Ausbauchung bis hin zum Riss.

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit werden Proben laut **Tabelle 3.1** hergestellt, indem die jeweiligen Sandmischungen in zylindrische Probenbehälter aus Kunststoff gefüllt und je nach Binderanteil verdichtet oder gestampft werden. Nach der Pyrolyse werden die Proben planparallel auf eine Höhe von 35mm gesägt. Ihr Durchmesser beträgt ebenfalls 35mm.



Die Untersuchungen der Druckfestigkeit werden, wie auch die Biegeversuche, am Institut für Werkstoffforschung, DLR Köln, an einer 5kN Prüfmaschine der Firma Instron durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 1mm/min. Die maximale Kraft  $F$ , die zum Bruch führt, wird aufgenommen. Die Bruchfestigkeit errechnet sich aus:

$$\sigma_D = \frac{F}{S_0} \quad (3.5)$$

Hierin ist  $\sigma_D$  die Druckfestigkeit,  $F$  die maximale Kraft und  $S_0$  der Ausgangsquerschnitt der Probe.

### 3.4.4 Elastizitätsmodul

Bei spröden Werkstoffen, zu denen die C-AeroSande zählen, treten mit steigender Belastung zunächst elastische Dehnungen auf, die im weiteren Verlauf der Belastung in Risse übergehen. Elastische Dehnungen sind reversibel und zeigen in einem Spannungs-Dehnungs Diagramm einen linearen Anstieg, der sich durch das Hook'sche Gesetz beschreiben lässt:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3.6)$$

Hierin ist  $\sigma$  die Dehnung,  $E$  der Elastizitätsmodul und  $\varepsilon$  die Dehnung.

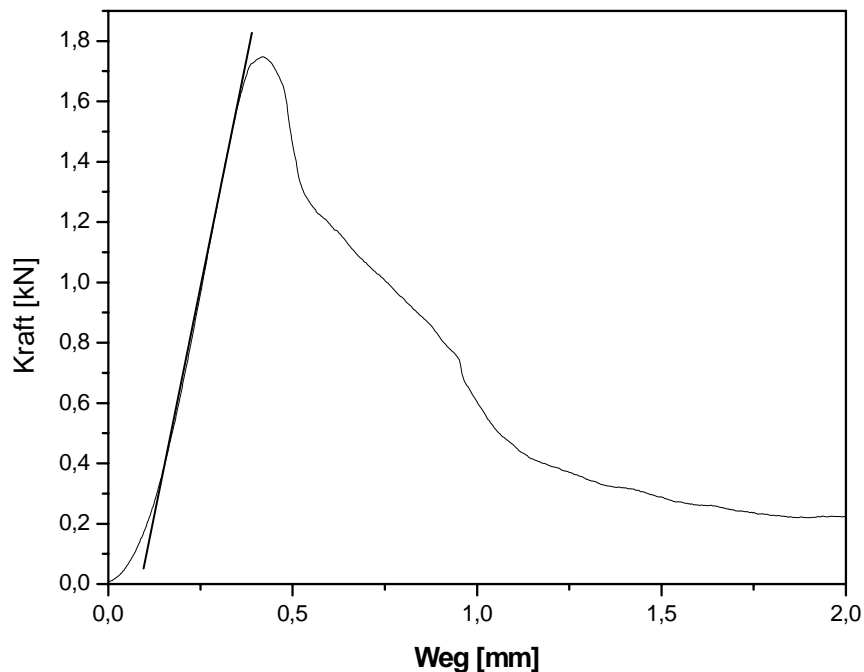
Der Proportionalitätsfaktor  $E$  wird Elastizitätsmodul (E-Modul) genannt und ist ein Maß für den Widerstand, den ein Werkstoff einer elastischen Dehnung entgegensetzt.

Nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze wird die elastische Verformung durch Risse überlagert, was an einer Abweichung vom linearen Verlauf der Spannungs-Dehnungs Kurve erkennbar ist.

Zur Bestimmung der E-Moduli der C-AeroSande werden die aufgezeichneten Kurven der Druckversuche verwendet. Eine solche Kurve ist in **Bild 3.11** dargestellt. An den linearen elastischen Teil der Kurve wird eine Tangente gelegt und mit Hilfe der Gleichung 3.7 der E-Modul bestimmt:

$$E = \frac{(F_2 - F_1) \cdot l_0}{S_0 \cdot (l_2 - l_1)} \quad (3.7)$$

Hierin ist  $E$  der Elastizitätsmodul,  $F_{1,2}$  die Kräfte zur Weglänge  $l_{1,2}$  und  $l_2 - l_1$  die Stauchung des Probenkörpers



**Bild 3.11:** Mit Hilfe einer Spannungs-Dehnungs Kurve kann der E-Modul der C-AeroSand Proben ermittelt werden. Eine Tangente wird an den elastischen Anteil der Kurve gelegt und der E-Modul aus Gleichung 3.7 errechnet.

### 3.5 Untersuchung der thermischen Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften von Formstoffen sind ebenso wie die mechanischen von großer Bedeutung für den Giessereialltag. Die Form wird im Verlauf der Formfüllung unter der Einwirkung des schmelzflüssigen Metalls mechanisch und thermisch belastet. Durch diese Belastungen kann es zu temperaturspezifischen Eigenschaftsänderungen des Formstoffs kommen, die Gussfehler verursachen können. Charakteristische Änderungen sind je nach Formstoff z.B. Ausdehnungen oder Schrumpfung, die wiederum zu Spannungen führen, die Rissbildung in Formstoff und Gussteil einleiten können [97].

### 3.5.1 Wärmeleitfähigkeit

Im Verlaufe der Erstarrung und Abkühlung der Schmelze werden die einzelnen Formstoffschichten auf unterschiedliche Temperaturen aufgeheizt. Die Höhe der Temperatur und die Temperaturverteilung über den Formquerschnitt bestimmen das Ausmaß temperaturbedingter Fehlererscheinungen. Bei konventionellen Formen aus Quarzsand beruht die Wärmeleitfähigkeit auf dem Kontakt der einzelnen Quarzkörner untereinander. Die Binderbrücken erhöhen den Wärmetransport, während die Porenräume eine isolierende Wirkung haben. Bei steigender Packungsdichte, durch kleinere Sandkörner oder höheren Bindergehalt, steigt die Wärmeleitfähigkeit des Formstoffs an [102].

Temperaturunterschiede gleichen sich umso schneller aus, je höher die Wärmeleitfähigkeit und je geringer die spezifische Wärme pro Volumeneinheit des Formstoffes ist.

**Tabelle 3.4:** Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen am Gerät TCT 416 der Firma Netzsch. Die Proben haben eine Länge von 20mm, eine Breite und Höhe von 6,5mm.

Proben- bezeichnung	Sand	Korngröße [µm]	Binderanteil [Gew-%]
<b>C1700-24</b>	Cerabeads	45-106	24
<b>C1700-10</b>	Cerabeads	45-106	10
<b>SiC220-24</b>	Siliziumkarbid	45-75	24
<b>SiC220-10</b>	Siliziumkarbid	45-75	10
<b>Al400-24</b>	Alodur <sup>®</sup>	8-32	24
<b>Al400-10</b>	Alodur <sup>®</sup>	8-32	10
<b>Al220-24</b>	Alodur <sup>®</sup>	45-75	24
<b>Al220-10</b>	Alodur <sup>®</sup>	45-75	10

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird mit Hilfe einer Anlage vom Typ TCT416 der Firma Netzsch, durchgeführt. Es werden C-AeroSand Probenkörper, mit einer Länge von 20mm und einer Höhe und Breite von jeweils 6,5mm, hergestellt, **Tabelle 3.4**. Die schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus ist in **Bild 3.12** dargestellt. Die C-AeroSand Probe wird zwischen zwei Kupferscheiben eingespannt, wobei die untere Kupferscheibe auf einem Heizblock befestigt ist. Im Inneren des

Umgebungsblocks herrscht zu Beginn eine konstante Temperatur. Wird durch den Heizblock der Unterseite der Probe Wärme zugeführt, heizt sich diese auf. Zugleich kommt es zu einem Temperaturanstieg der kühleren Umgebung. Nach einigen Minuten führt dies zu einem stationären Zustand, wobei an der Oberseite der Probe die Temperatur  $T_2$  und an der unteren Seite der Probe die Temperatur  $T_1$  ( $T_1 > T_{\text{Umgebung}}$ ) vorherrschen. Die Temperaturmessung erfolgt mittels zweier Thermoelemente in den Kupferscheiben. Die jeweilige Temperierung von Heiz- und Umgebungsblock erfolgt mittels Thermostaten. Die aufgebrachte Belastung auf die obere Kupferscheibe dient dem Wärmekontakt zwischen der Probe und der Scheibe. Die Wärmeleitfähigkeit kann nach folgenden Zusammenhängen bestimmt werden:

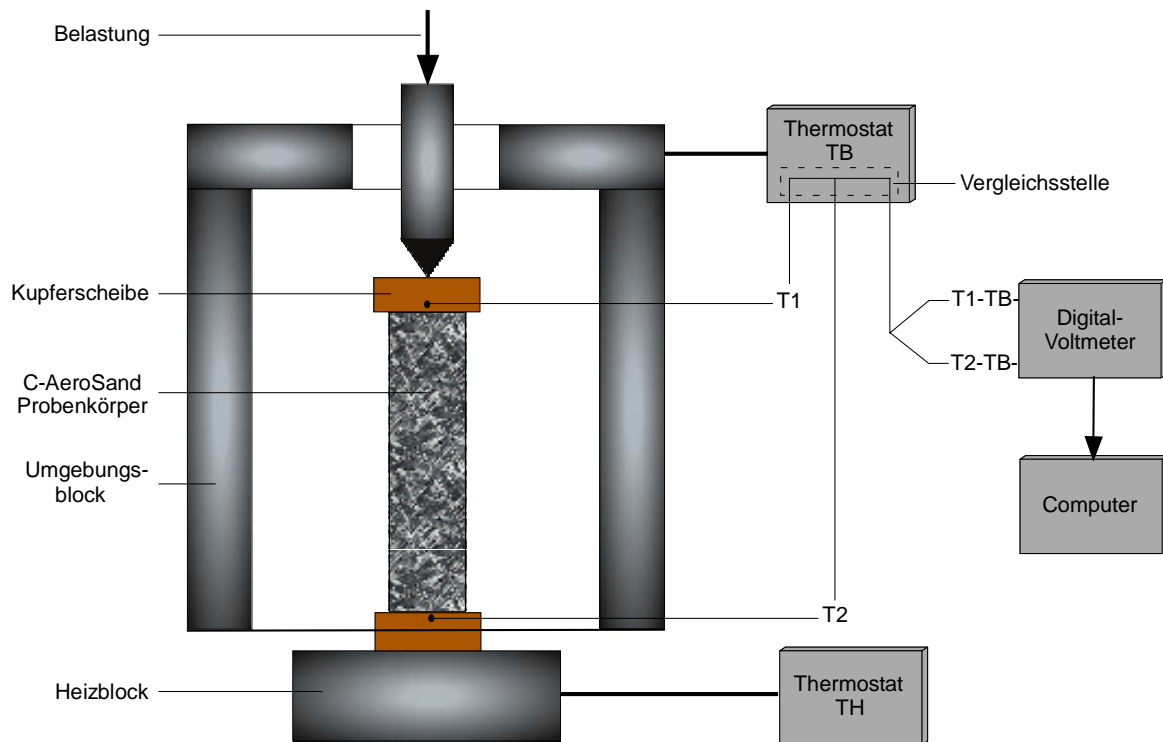
$$q = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{h} \quad (3.8)$$

Hierin ist  $q$  die Wärmestromdichte [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] und  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit der Probe,  $h$  ist die Probenhöhe und  $T_{1,2}$  die Temperaturen der Heizer.

Bei unbekannter Wärmestromdichte  $q$  kann die gesamte Wärmemenge  $Q$  [W] durch den unteren Heizblock und die Temperaturdifferenz am oberen und unteren Heizer bestimmt werden. Gleichung 3.8 wird erweitert zu

$$Q = q \cdot A = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{h} \cdot A \quad (3.9)$$

Aus Gleichung 3.9 kann die Wärmeleitfähigkeit errechnet werden.  $A$  ist hier die Querschnittsfläche der Probe.



**Bild 3.12:** Schematischer Versuchsaufbau zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit. Die Messungen werden an einer TCT 416 Versuchsanlage der Firma Netzsch durchgeführt. Die Länge der C-AeroSand Probenkörper beträgt 20mm, Höhe und Breite sind 6,5mm.

### 3.5.2 Spezifische Wärmekapazität, Wärmeeindringzahl und Temperaturleitfähigkeit

#### Spezifische Wärme und Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität  $C_v$  [ $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ] kennzeichnet das Wärmespeichervermögen der Sandform und steht in direktem Zusammenhang zur Stärke der Randerstarrung und damit möglichen Fehlererscheinungen. Je stärker die Randschale ausgebildet ist, desto geringer ist die Fehlerneigung am Gusskörper. Das Speichervermögen wird beschrieben durch:

$$C_v = c_p \cdot \rho \quad (3.10)$$

hierin ist  $c_p$  die spezifische Wärme [ $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ] und  $\rho$  die Dichte.

Da die spezifische Wärmekapazität nicht direkt messbar ist, werden zunächst Untersuchungen der spezifischen Wärme  $c_p$  durchgeführt.

Die spezifische Wärme wird mit Hilfe eines dynamischen Leistungskompensationsdifferenz-Kalorimeters (Perkin-Elmer DSC-2C, **Bild 3.13**) bestimmt,

indem die Differenz zwischen dem Wärmefluss zum Probeniegel und dem zum Referenziegel als Funktion der Zeit und Temperatur ( $T_{\max}=700^{\circ}\text{C}$ ) aufgenommen wird. Der Messkopf besteht aus einem Aluminiumblock, der mit Hilfe eines Wasserkreislaufs auf  $T=20^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. In diesem Block befinden sich zwei zylindrische Bohrungen, in denen die Tiegelbehälter für die Messprobe (hier: C-AeroSande) und die Referenzprobe (hier: Saphir) eingelassen sind. Durch die Widerstandsheizter unterhalb der Tiegelkammern werden die Proben unabhängig voneinander aufgeheizt. Die Differenz der eingespeisten Leistungen liefert unmittelbar die Information über den Wärmefluss der Probe.

Bei einem Differenzkalorimeters erfolgt die Messung der spezifischen Wärme nach folgender Gleichung:

$$c_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta \varphi}{q \cdot m} \quad (3.11)$$

hierin ist  $\Delta H$  die Enthalpieänderung,  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz,  $\Delta \varphi$  die Wärmeflussdifferenz,  $q$  die Heizrate und  $m$  das Probengewicht.

Die Wärmeflussdifferenz  $\Delta \varphi$  wird durch

$$\Delta \varphi = \Delta \Phi_{\text{Probe}} - \Delta \Phi_{\text{leer}} \quad (3.12)$$

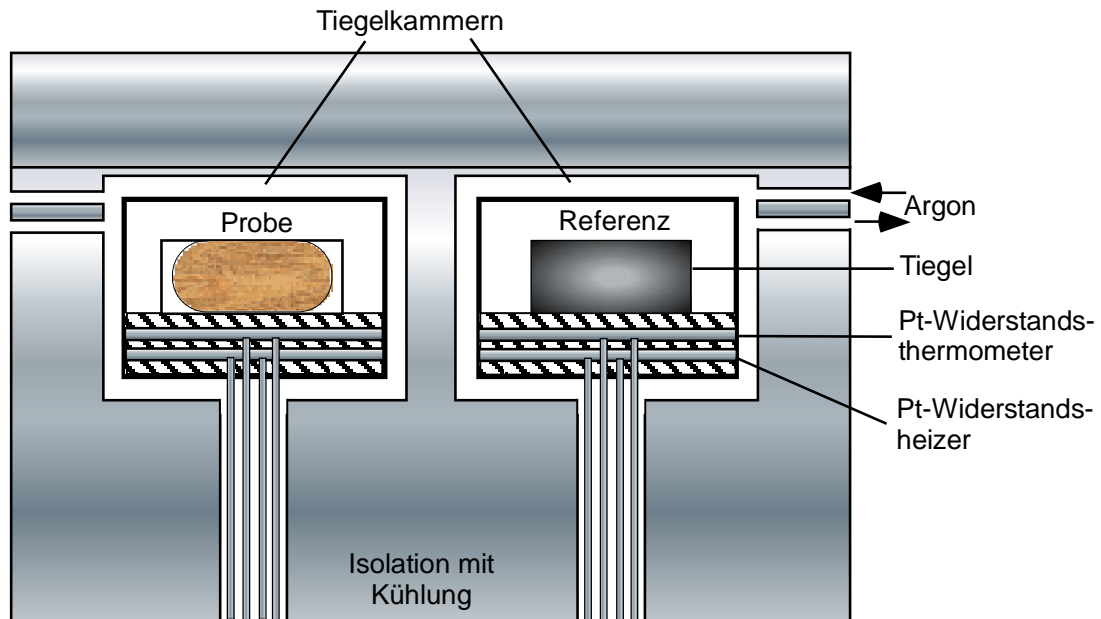
beschrieben. Der Wärmefluss der unter gleichen Bedingungen gemessenen Basislinie  $\Delta \Phi_{\text{leer}}$  wird der des Wärmeflusses der Probe  $\Delta \Phi_{\text{Probe}}$  subtrahiert.

Die absolute Wärmekapazität lässt sich bei reproduzierbaren Wärmeflussignalen von Probe und Basislinie durch den Vergleich mit einem Saphir-Standard bei identischen experimentellen Prozeduren ermitteln [103]:

$$\frac{c_{p_{\text{Probe}}} \cdot m_{\text{Probe}}}{\Delta \Phi_{\text{Probe}} - \Delta \Phi_{\text{leer}}} = \frac{c_{p_{\text{saphir}}} \cdot m_{\text{saphir}}}{\Delta \Phi_{\text{saphir}} - \Delta \Phi_{\text{leer}}} \quad (3.13)$$

Für die Messungen werden drei Proben (**Tabelle 3.5**) mit vergleichbarer Korngrößenverteilung untersucht. Die Probengröße beträgt 5x5x5mm. Gemessen wird in einem Temperaturintervall von 50 bis 350°C.

Die gemessene spezifische Wärme wird verwendet, um die spezifische Wärmekapazität (Gleichung 3.10), die Wärmeeindringzahl und die Temperaturleitfähigkeit zu bestimmen (Gleichungen 3.14 und 3.15).



**Bild 3.13:** Aufbau eines leistungskompensierenden Differenzkalorimeters (Perkin-Elmer DSC-2C) zur Bestimmung der spezifischen Wärme [104]. Die C-AeroSand Probe wird im Verhältnis zur Referenzprobe gemessen.

**Tabelle 3.5:** Verwendete Proben zur Bestimmung der spezifischen Wärme, mit vergleichbaren Korngrößen. Die Probengröße beträgt 5x5x5mm.

Proben- bezeichnung	Sand	Korngröße [μm]	Binderanteil [Gew-%]
<b>C1700-24</b>	Cerabeads	45-106	24
<b>Al220-24</b>	Alodur®	45-75	24
<b>SiC220-24</b>	Siliziumkarbid	45-75	24

### Wärmeeindringzahl

Die Wärmeeindringzahl  $b$  [ $\text{J}/\text{m}^2\text{s}^{0.5}\text{K}$ ] ist ein Maß für die Geschwindigkeit mit der die Wärmemenge, die im Gusskörper enthalten ist, durch die Form abgeleitet werden kann. Mit Hilfe dieser Werkstoffkenngröße lassen sich Erstarrungsverläufe charakterisieren. Die Wärmeeindringzahl wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$b = \sqrt{\lambda c_p \rho} \quad (3.14)$$

hierin ist  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W}/\text{mK}$ ],  $c_p$  die spezifische Wärme und  $\rho$  die Dichte.

### Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit  $a$  [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ] ist ebenfalls ein Wert zur Charakterisierung der Wärmeentzugsgeschwindigkeit. Sie gibt die zeitliche Spanne des Temperaturausgleichs innerhalb einer Formpartie an und wird beschrieben durch [102]:

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho} \quad (3.15)$$

### 3.5.3. Erstarrungsgeschwindigkeit

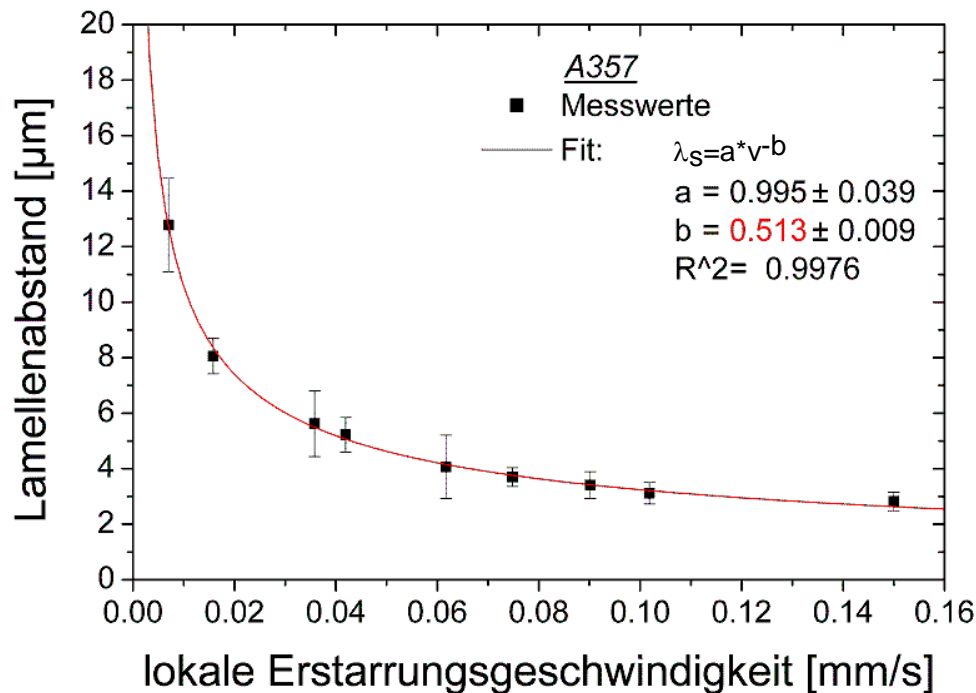
Die thermischen Eigenschaften, wie Wärmeleitfähigkeit oder spezifische Wärme, beeinflussen nach dem Abguss die Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze und somit das Gefüge des Gussteils. Die Gefügebildung nimmt bei der Fertigung eines Bauteils Einfluss auf die Materialwerte.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit lässt sich mit Hilfe einer Untersuchung der Lamellenabstände einer abgegossenen Probe ermitteln. Die Voraussetzung ist eine Legierung mit einem eutektischem Gefüge. Es müssen zudem Versuchsreihen anhand einer Referenzprobe, die mit einem konstanten Temperaturgradienten erstarrt wird, erfolgen. Die Werte werden mit verschiedenen in der Literatur vorhandenen Modellen überprüft. Wie Untersuchungen von S. Sous zeigten, ist der Lamellenabstand unabhängig vom Erstarrungsprozess (stationär/instationär). Seine Untersuchungen mit Hilfe der Ofenanlage ARTEMIS (AeRogel Technique for Microgravity Solidification) gelten für eutektische, unter- und übereutektische Al-Si-Legierungen [105]. In einer weiterführenden Arbeit von S. Steinbach konnten diese Resultate auch auf die Legierung A357 (AlSi7Mg0,6) übertragen werden. Bei bekanntem Lamellenabstand ( $\lambda_s$ ) kann die Erstarrungsgeschwindigkeit ( $v$ ) aus **Bild 3.14** entnommen werden [106]. Die Messpunkte wurden nach dem Model von Jackson und Hunt [107] nach folgender Formel angepasst, wobei  $b$  nicht belegt wurde:

$$\lambda_s = a \cdot v^{-b} \quad (3.16)$$

hierin ist  $v$  die Erstarrungsgeschwindigkeit,  $\lambda_s$  der Lamellenabstand und  $a, b$  sind Konstanten aus der Anpassung an die Messwerte.





**Bild 3.14:** Bei bekanntem Lamellenabstand kann mit Hilfe der Kurve von S. Steinbach die Erstarrungsgeschwindigkeit für die Legierung A357 abgelesen werden [106].

Für die Messungen werden die Proben metallographisch aufbereitet und mikroskopische Aufnahmen erstellt. Diese Bilder werden zur Auswertung in binäre Bilder umgewandelt. Das Bildbearbeitungsprogramm *analySIS* ermöglicht es, die Anzahl der Lamellen in einem Rasterbereich auszuwerten. Hieraus kann der Lamellenabstand berechnet werden.

Zur Untersuchung der Erstarrungsgeschwindigkeit in C-AeroSanden wird die technische Legierung A357 (AlSi7Mg0,6) verwendet und in zylindrische Formen aus C-AeroSand mit einem Durchmesser von 11cm und einer Höhe von 13cm vergossen. Der Gusszylinder hat eine Höhe von 10cm und einen Durchmesser von 2,5cm. Zum Vergleich der Einflüsse der verschiedenen Sande und Bindergehalte wird in Formen mit 24 Gew-% und 10 Gew-% (max. und min. Binderanteil) eines jeden Sandes vergossen, **Tabelle 3.6**.

**Tabelle 3.6:** Proben zur Bestimmung der Erstarrungsgeschwindigkeit in C-AeroSanden. Abgegossen wird in zylindrische Formen mit einem Durchmesser von 11cm und einer Höhe von 13cm. Die Gusskörper haben einen Durchmesser von 2,5 und eine Höhe von 10cm.

Proben-nummer	Proben-bezeichnung	Sandart	Korngröße [µm]	Binderanteil [Gew-%]
1	Al400-24	Alodur <sup>®</sup>	8-32	24
2	Al400-10	Alodur <sup>®</sup>	8-32	10
3	Al220-24	Alodur <sup>®</sup>	45-75	24
4	Al220-10	Alodur <sup>®</sup>	45-75	10
5	SiC220-24	Siliziumkarbid	45-75	24
6	SiC220-10	Siliziumkarbid	45-75	10
7	C1700-24	Cerabeads	45-106	24
8	C1700-10	Cerabeads	45-106	10

### 3.6 Zerfallseigenschaften

Die Zerfallsneigung von Sandformen- und kernen ist im Gießprozess eine wichtige Eigenschaft. Die Sandformen dürfen sich durch thermische Belastung nicht bereits während des Abgusses oder bei noch nicht genügend ausgebildeter Randschale zersetzen. Parallel ist eine leichte Entform- und Entkernbarkeit nach dem Abguss erwünscht. Die Probleme der mechanischen Entfernung liegen auf der Hand (Kapitel 2), was einen durch thermische Aktivierung zersetzbaren Formstoff für den Gießereieinsatz wünschenswert macht.

Durch Vorversuche wird nachgewiesen, dass Kohlenstoff AeroSande sich bei thermischer Beanspruchung unter Sauerstoffatmosphäre ( $T > 450^{\circ}\text{C}$ ) vollständig zersetzen.

An Hand weiterführender Versuche wird die Korrelation der benötigten Zeit für die Verbrennung zur Temperatur und Bindergehalt untersucht. Es werden würfelförmige Proben aus Alodur<sup>®</sup> Sand mit einer Kantenlänge von 2,5cm und unterschiedlichen Bindergehalten (24%,16%,10%) hergestellt, **Tabelle 3.7**. Die Versuche werden in einem Ofen der Firma Memmert bei  $480^{\circ}\text{C}$  und  $650^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Die Proben werden gewogen und der Ofen wird auf die jeweiligen Temperaturen aufgeheizt. Die Proben werden anschließend in einer hitzebeständigen Schale im Ofen

platziert. Nach festgelegten zeitlichen Intervallen werden sie wiederum gewogen, bis ein konstantes Gewicht erreicht ist. Aus diesen Werten kann der Zerfall in Abhängigkeit der Zeit bestimmt werden.

**Tabelle 3.7:** Proben zur Untersuchung der thermischen aktivierten Zerfallsneigung. Die Proben haben eine Kantenlänge von 2,5cm. Versuchsreihen werden bei 480°C und 650°C durchgeführt.

Proben- bezeichnung	Sand	Korngröße [µm]	Binderanteil [Gew-%]
Al220-24	Alodur®	45-75	24
Al220-16	Alodur®	45-75	16
Al220-10	Alodur®	45-75	10

### 3.7 Gasentwicklung des Formstoffes beim Abguss

Eine weitere Fehlerquelle im Gießereibetrieb ist die Gasentwicklung des Formstoffes während des Gießprozesses, bei dem die Gase in den Gusskörper diffundieren können. Die Gasentwicklung hängt von der Menge des im Formstoff vorhandenen Binder- und Wassergehalts, organischen Restbindeanteilen sowie der Formstofftemperatur ab. Die Folge ist eine zunehmende Neigung zur Gasblasenentwicklung in den Gussteilen [13].

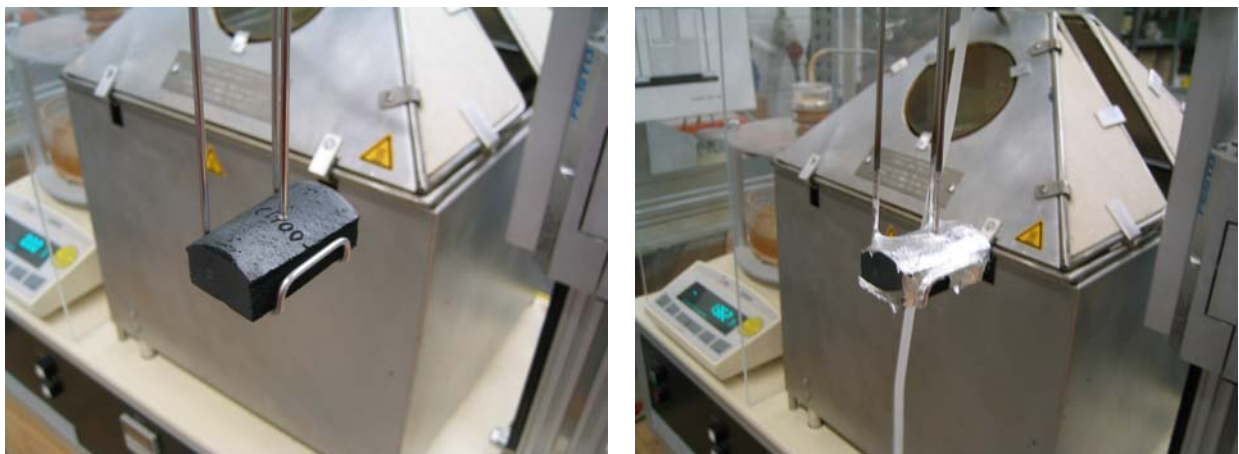
Zur Quantifizierung der Gasentwicklung von Kohlenstoff AeroSanden werden zylindrische Probenkörper mit einem Durchmesser von 3,5cm mit maximalem Bindergehalt und vergleichbaren Korngrößen hergestellt, **Tabelle 3.8**. Der maximale Binderanteil wird gewählt, da die maximale Gasentwicklung mit maximalem Bindergehalt entsteht. Nach der Pyrolyse werden die Proben durch Sägen in Längsrichtung halbiert, um eine Analyse des gesamten, auch inneren, Probenkörpers zu gewährleisten. Die Messungen werden anschließend von Hydro Aluminium in Bonn, mit Hilfe der dort entwickelten COGAS Messanlage, durchgeführt.

Vor der Messung werden die Proben bei 100°C für 4 Stunden ausgeheizt. Durch diesen Schritt soll die lagerzeitbedingte Feuchtigkeit aus der Probe entfernt werden. Eine Messsonde wird in die C-AeroSand Halbzyylinder eingeführt. Hiermit wird die entwickelte Gasmenge während des Versuchs aufgenommen. Die C-AeroSand Probe

wird 300sek in ein Schmelzbad aus AlSi7Mg0,6 ( $T=725^{\circ}\text{C}$ ) getaucht, **Bild 3.15**. Durch die Wärmezunahme und dem daraus resultierenden Binderzerfall und Abgabe der adsorbierten Restfeuchtigkeit kommt es zur Entwicklung von Gasen, die in ein Messröhrchen geleitet werden. Die Gasentwicklung kann hierdurch in Abhängigkeit der Zeit untersucht werden. Gleichzeitig wird über eine Kühlfalle alles Kondensierbare abgeschieden und gewogen, um die Kondensatmenge anzugeben. Zum besseren Vergleich und optimaler Einschätzung der Werte wird die Messung ebenfalls mit einem konventionellen Cold-Box Kern durchgeführt.

**Tabelle 3.8:** Proben für die Versuche zur Bestimmung der Gasmenge auf der COGAS Anlage bei Hydro Aluminium.

Proben- bezeichnung	Sand	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Binderanteil [Gew-%]
<b>C1700-24</b>	Cerabeads	45-106	24
<b>Al220-24</b>	Alodur®	45-75	24
<b>SiC220-24</b>	Siliziumkarbid	45-75	24



**Bild 3.15:** Bestimmung der Gasentwicklung beim Abguss mit Hilfe der COGAS Messanlage. Das linke Bild zeigt eine C-AeroSand Probe vor Versuchsbeginn. Die Messsonde zur Bestimmung der Gasmenge ist in die Probe eingeführt. Das rechte Bild zeigt dieselbe Probe nach dem Eintauchen in die Schmelze (AlSi7Mg,  $725^{\circ}\text{C}$ , 300sek).

### 3.8 Dichteänderung und Schrumpfung während der Pyrolyse

Die Schrumpfung von Kernen bei der Herstellung, Trocknung oder beim Brennprozess ist im Sandguss und Feinguss schon bei der Konstruktion einzuplanen. Als Folge einer zu hohen Schrumpfung kann es zu Rissen im Sandkern oder in der keramischen Formschale kommen.

Eine zu große Dichteänderung in Form von Dichteabnahme sollte ebenfalls vermieden werden, da es ansonsten zu einem Kernauftrieb während des Abgusses kommen kann. Diesem kann nach Bestimmung der Dichteabnahme durch zum Beispiel Kernhalter entgegengewirkt werden. Beide Werte gehören zur umfassenden Charakterisierung eines neuen Formstoffes.

Zur Messung dieser beiden Größen werden zylindrische RF-AeroSand Proben mit einem Durchmesser von 3,5cm und einer Höhe von ebenfalls 3,5cm und einer Zusammensetzung nach **Tabelle 3.1** hergestellt. Die Proben werden gewogen, vermessen und, nach in Abschnitt 3.2 beschriebener Prozedur, pyrolysiert. Nach Abschluss der Pyrolyse werden die Proben erneut gewogen und vermessen. Aus diesen Messwerten werden die Schrumpfungen und Dichteänderungen errechnet.

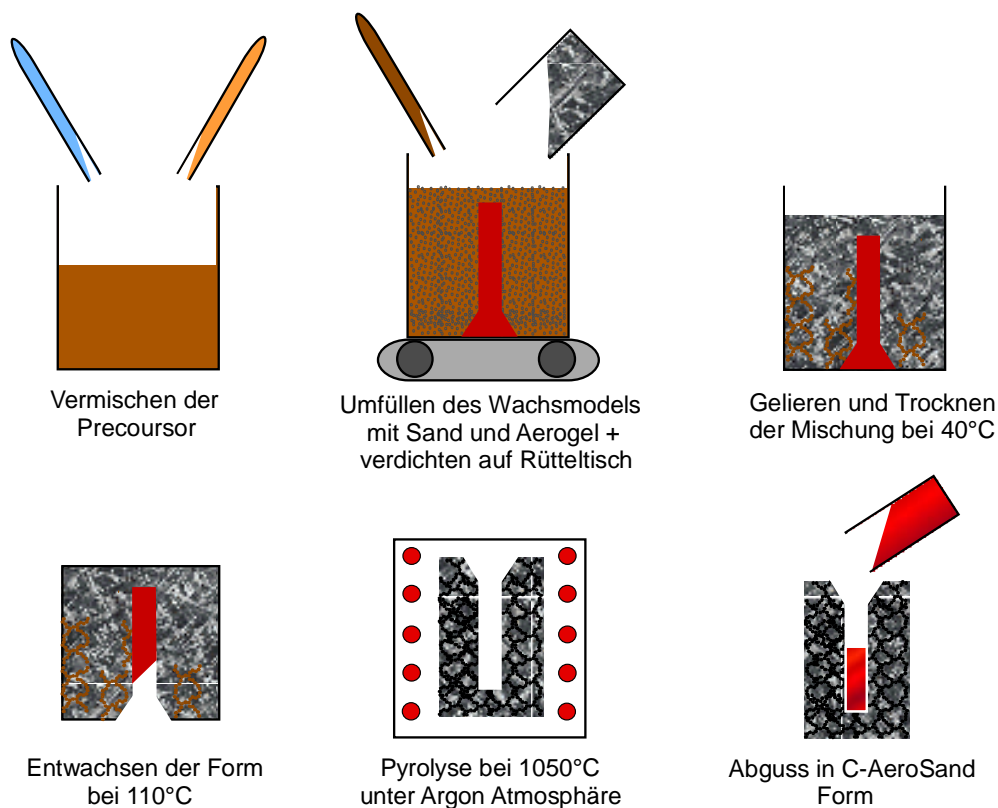
### 3.9 Abgüsse realer Bauteile

Der letzte entscheidende Punkt zur Charakterisierung eines neuen Formstoffes ist sein Verhalten bei Abgüssen realer Bauteile über den Labormaßstab hinweg. Erst hier zeigt sich die Machbarkeit unter realen Bedingungen.

Zu diesem Zweck werden Modelle aus Wachs hergestellt. Diese Wachsmodelle werden, wie beim keramischen Vollformverfahren, mit einer Mischung der RF-AeroSande hinterfüllt. Je nach Binderanteil wird die Verdichtung mit Hilfe des Rütteltisches oder per Stampfen erreicht. Die Formen gelieren abgedeckt einen Tag bei 40°C, werden anschließend aus der Form entfernt, weitere 4-6 Stunden bei 40°C getrocknet und dann bei 100°C unter Sauerstoffatmosphäre entwachst. Die anschließende Pyrolyse erfolgt wie bereits beschrieben. Der Herstellungsverlauf ist

schematisch in **Bild 3.16** dargestellt. Vergossen wird  $\text{AlSi7Mg0,6}$  in nicht vorgewärmte Formen. Die maximale Größe der zu vergießenden Teile wird alleine durch die Abmaße des Pyrolyseofens bestimmt.

Zusätzlich soll durch metallographische Aufarbeitung einiger Abgüsse die eventuell vorhandene Gasporosität untersucht werden, da diese letztlich den Formstoff unter realen Bedingungen qualifiziert.



**Bild 3.16:** Nach dem Vermischen der Precursor wird ein Wachsmodell in einer Form mit Aerogel und Sand umgefüllt. Die Verdichtung erfolgt auf einem Rütteltisch. Die Gelierung und Trocknung erfolgt nach in Abschnitt 3.2 beschriebener Prozedur. Anschließend wird die Form bei 110°C in einem Ofen entwachsen. Nach der Pyrolyse kann in eine C-AeroSand Form abgegossen werden.

## Kapitel 4: Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Einfluss der Pyrolyse auf die Struktur und Chemie der Kohlenstoff Aerogele und Kohlenstoff AeroSande

#### 4.1.1 Struktur der Kohlenstoff Aerogele

Die Struktur von Kohlenstoff Aerogelen wird anhand rasterelektronenmikroskopischer (REM) Aufnahmen, Röntgenstreuungsanalysen und Messungen der spezifischen Oberfläche untersucht.

#### Teilchengröße und Bindungsmechanismus

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengröße von Kohlenstoff Aerogelen werden Röntgenstreuungsmessungen vorgenommen. Hiermit lässt sich die Teilchengröße rechnerisch bestimmen. Das Ergebnis wird mit einer REM Aufnahme der Aerogel Struktur abgeglichen, indem einzelne Teilchen ausgemessen und das arithmetische Mittel gebildet wird.

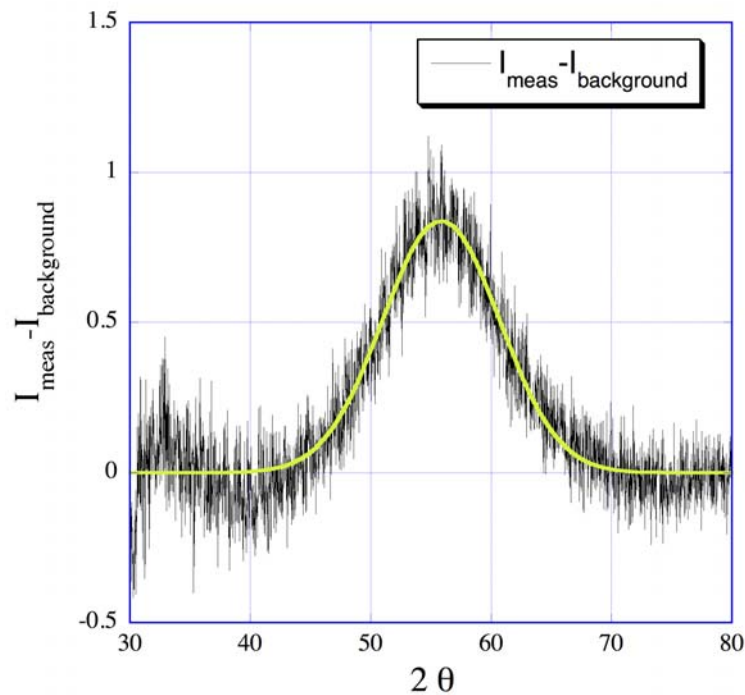
Die Kurve der Röntgenanalyse ist nach Abzug der Unterstreuung in **Bild 4.1** als Gaussche Kurve erkennbar. Gefittet wird nach folgender Gleichung:

$$I_{means} - I_{back} = m_1 e^{-\frac{(2\theta - m_2)^2}{m_3}} \quad (4.1)$$

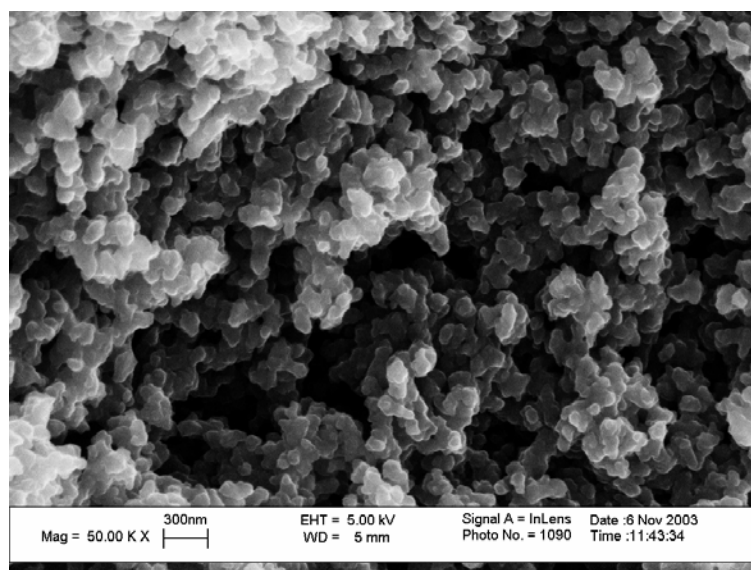
wobei  $m_1$ - $m_3$  Variablen sind, deren Werte vom verwendeten Rechenprogramm (Kaleidograph 3.5) angepasst werden. Für die Variable  $m_3$  erhält man einen Wert von 46,858, wodurch nach Gleichung 3.1 eine durchschnittliche Teilchengröße von 93,7nm errechnet wird.

Die Auswertung der Einzelmessungen an Hand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, **Bild 4.2**, ergibt eine mittlere Teilchengröße von 100nm.

	Ermittelt durch Röntgenanalyse	Ermittelt durch REM-Aufnahmen
Durchschnittliche Teilchengröße	93,7 nm	100 nm



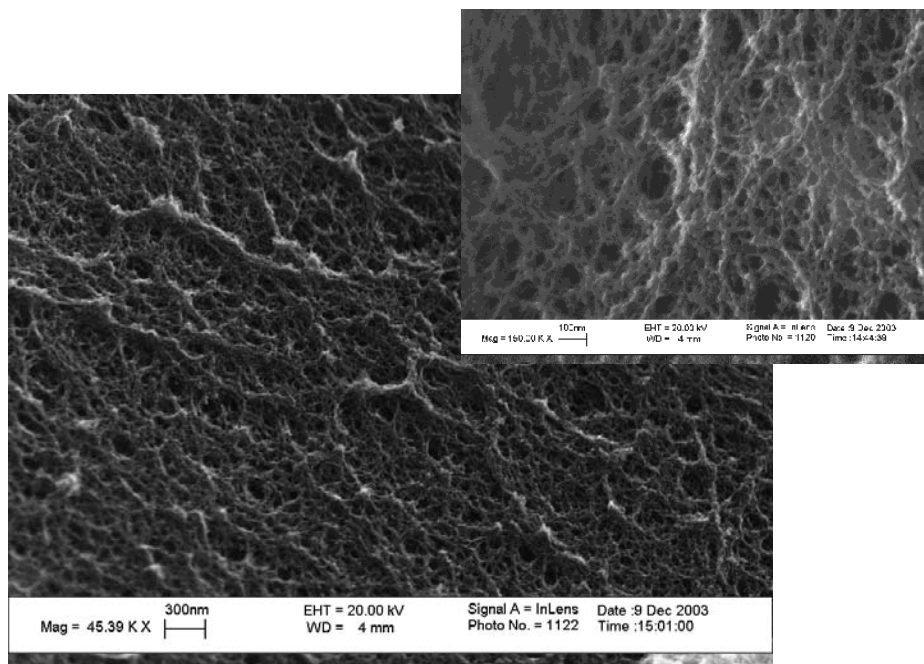
**Bild 4.1:** Röntgenstreuungsanalyse eines C-Aerogels, hergestellt nach optimierter Pyrolyseroute, nach Abzug der Untergrundsteuerung. Es ergibt sich rechnerisch eine durchschnittliche Teilchengröße von 93,7nm.



**Bild 4.2:** Aus der REM-Aufnahme eines C-Aerogels kann eine mittlere Teilchengröße von ca. 100nm ermittelt werden.



Wird dem Aerogel Sand beigemischt, so ändert sich die Teilchengröße der Kohlenstoff Aerogele. Das **Bild 4.3** zeigt eine REM Aufnahme eines Kohlenstoff AeroSandes aus Alodur<sup>®</sup> mit 16Gew-% Aerogel. Das kleine Bild zeigt eine Partie in höherer Vergrößerung, wobei die Teilchengröße von  $\approx 10\text{nm}$  deutlich erkennbar ist. In einem C-AeroSand Verbund bilden sich die Teilchen des Aerogels somit um ein 10-faches kleiner aus als im ungefüllten Aerogel.



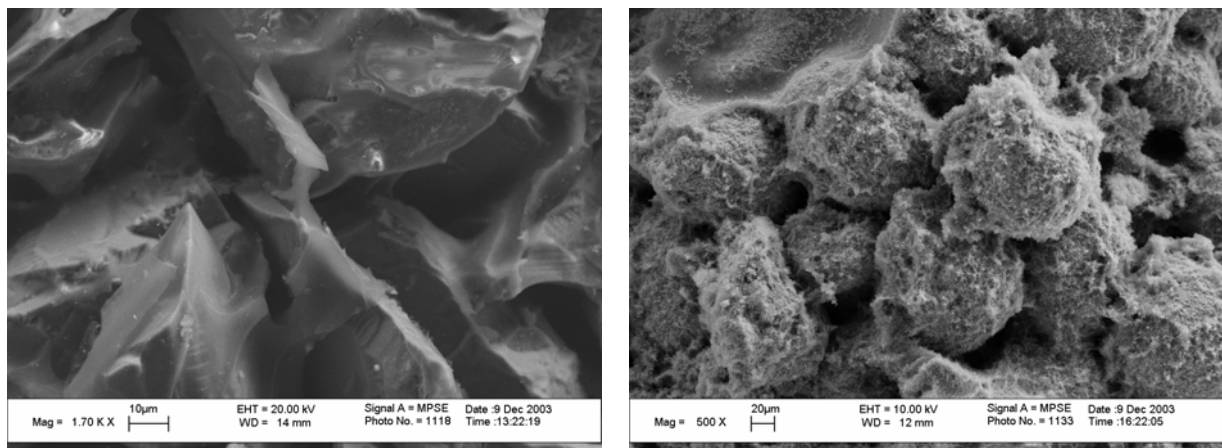
**Bild 4.3:** REM Aufnahme eines Alodur<sup>®</sup> Kohlenstoff Aerogel Verbundes. Die Teilchengröße des Aerogels ist durch die Beimischung des Sandes auf ca.  $10\text{nm}$  verringert.

Die Ursachen für diesen deutlichen Unterschied können nur vermutet werden. Eine plausible Annahme ist, dass die Gelationskinetik verändert wurde. Der Prozess der Gelation lässt sich in drei Teilschritte zerlegen: Teilchenbildung, Teilchenwachstum und Teilchenagglomeration. Aus der Lösung der Ausgangsstoffe bilden sich Teilchen, wie in Abschnitt 2.3 dargestellt, die durch weitere Anlagerung von reaktionsfähigen Molekülen wachsen. Dieses Wachstum könnte sich bei einem Sol, das sich zwischen Sandkörnern befindet, von dem eines reinen Sols unterscheiden. Eine weitere Vermutung kann an Hand der Perkulationsmodelle aufgestellt werden. Der kritische Schwellwert zur Ausbildung eines Netzwerkes liegt im 2-Dimensionalen erheblich höher als im 3-Dimensionalen. Zudem wird sich die Clusterbildung in einem größeren

Volumenelement anders gestalten als in einem Volumenelement, welches in seiner Form und Größe infolge der Sandbeimischung verändert wurde [108].

Zur genauen Beschreibung der Phänomene müssten Experimente in Abhängigkeit von der Probendimensionen durchgeführt werden: also zum Beispiel Gelation zwischen Platten in Form dünner Filme (2-dim) oder Gelation in Kapillaren (1-dim).

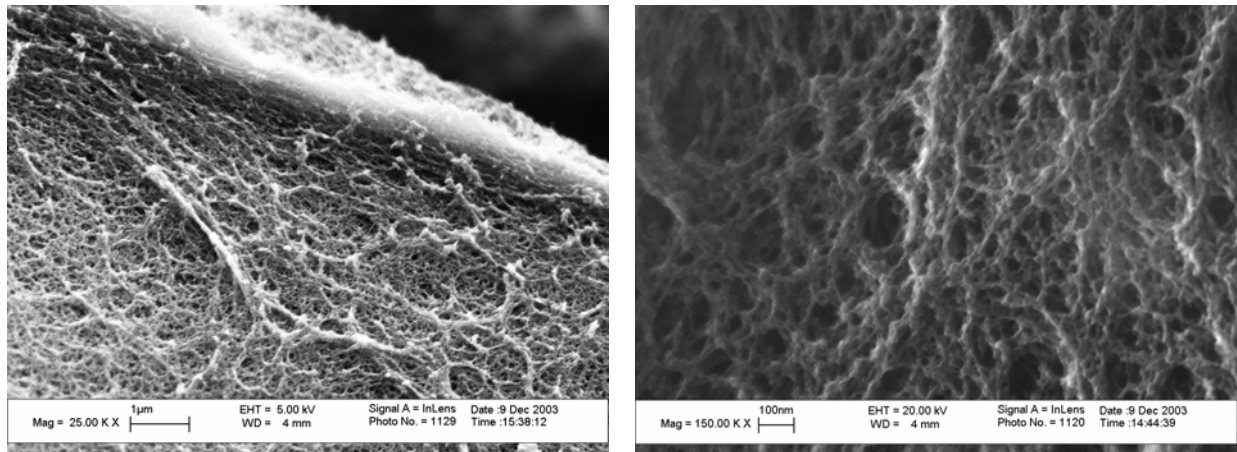
Anhand der REM Aufnahmen sind Vermutungen über den Bindungsmechanismus und Bindungscharakter der Kohlenstoff Aerogele möglich. Die Bindungsart bzw. der Bindungsmechanismus von pyrolysiertem Aerogel und Sand ist anhand **Bild 4.4** erkennbar. Es zeigt zwei Aufnahmen von Kohlenstoff AeroSanden. Auf dem linken Bild ist Alodur<sup>®</sup> Sand mit Hilfe von C-Aerogel gebunden. Zu erkennen ist, dass das Aerogel einen dünnen Überzug über den Körnern bildet und diese so aneinander bindet. Der gleiche Überzug ist auf dem rechten Bild, einem Cerabeads C-AeroSand zu sehen. Hier ist das Aerogel in seiner typischen Skelettstruktur weiterhin erkennbar, während es bei dem Alodur<sup>®</sup> Sand glatt anliegt. Beide Proben werden mit 24% Aerogel angemischt.



**Bild 4.4:** Das linke Bild zeigt eine REM-Aufnahme eines C-Alodur<sup>®</sup> AeroSandes. Hier ist das Aerogel zwischen den Sandkörnern als glatte Fläche zu erkennen. Das rechte Bild zeigt einen Verbund aus Cerabeads Sand mit Kohlenstoff Aerogel. Hier ist schon bei kleinerer Vergrößerung die Skelettstruktur des Aerogels erkennbar, die die Sandkörner aneinander bindet.

Bei weiterer Vergrößerung wird die Skelettstruktur des Aerogels beim Kohlenstoff Alodur<sup>®</sup> AeroSand erkennbar, **Bild 4.5**. Aus dem linken Bild wird deutlich, dass das

Aerogel vergleichbar mit einem dünnen Gewebe auf dem Sandkorn liegt. Bei 25.000-facher Vergrößerung ist die Struktur in Form einzelner Teilchenkettten genau erkennbar (rechtes Bild).



**Bild 4.5:** Bei weiterer Vergrößerung eines Alodur<sup>®</sup> Sandkorns, welches von Aerogel überzogen ist, zeigt sich auch hier die Skelettstruktur. Auf dem rechten Bild ist bei 25.000-facher Vergrößerung auch die Teilchengröße ersichtlich, die im Verbund ca. 10mal geringer ist, als im Kohlenstoff Aerogel ohne Füllstoff.

### Spezifische Oberfläche

Zur weiteren Charakterisierung der Struktur von Kohlenstoff Aerogelen werden die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen [ml/g] von unterschiedlich prozessierten Proben untersucht. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4.1** aufgelistet.

Die Probe C1 wird nach optimiertem Pyrolyseprozess hergestellt. Es wird eine spezifische Oberfläche von 657,58 m<sup>2</sup>/g mit einem Porenvolumen von 0,372 ml/g gemessen. In der Literatur werden Vergleichswerte der Kohlenstoff Aerogele in einem Bereich von 600-800 m<sup>2</sup>/g angegeben. Das Kohlenstoff Aerogel C2 wird mit der gleichen Aufheizrate (7 K/min), jedoch ohne Haltezeit prozessiert. Die Abkühlrate ist bei den Versuchen konstant. Ohne Haltezeit vergrößert sich die spezifische Oberfläche auf 971,24 m<sup>2</sup>/g. Das Porenvolumen steigt ebenfalls an (0,505 ml/g). Bei den Proben C3 und C4 wird die Aufheizrate auf maximal prozessierbare 35 K/min gesteigert. Variiert werden die Haltezeiten. Die Probe C3 wird 1,5h auf 1050°C gehalten, während bei C4 auf eine Haltezeit verzichtet wird. Die spezifische Oberfläche beider Proben liegen, mit ca. 20 bzw. 25 m<sup>2</sup>/g, deutlich unter denen von C1 und C2 und den

in der Literatur angegebenen Werte für Kohlenstoff Aerogele. Ebenfalls schrumpft das Porenvolumen um einen Faktor 10 im Vergleich zu den Ergebnissen der Proben C1 und C2. Das RF Aerogel, aus dem die Proben C1-C4 hergestellt werden, besitzt eine spezifische Oberfläche von ca. 23 m<sup>2</sup>/g.

Mögliche Erklärungen für die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen könnten im Pyrolyseprozess gefunden werden. Bei der Pyrolyse werden große Moleküle zum Bindungsbruch gezwungen. Dieser Vorgang findet bei ca. 400-700°C statt [72]. Da die Proben C3 und C4 dieses Temperaturintervall schnell durchlaufen, können diese Bindungsbrüche möglicherweise nicht ablaufen (anders als bei C1 und C2), und die innere Oberfläche bleibt gering. Die spezifischen Oberflächen der Proben C3 und C4 waren, im Rahmen der Messgenauigkeiten, vergleichbar mit der des nicht pyrolysierten Ausgangsmaterials (RF-Aerogel), was für diese Theorie sprechen würde.

Die Werte der spezifischen Oberflächen der Proben C1 und C2 scheinen durch einen anderen Effekt erklärbar zu sein. Obwohl die Sintertemperatur von Graphit bei ca. 2800°C liegt, ist bekannt, daß es schon bei wesentlich geringeren Temperaturen zu sinterähnlichen Vorgängen kommen kann. Durch sich bildende Sinterbrücken würde die spezifische Oberfläche herabgesetzt werden. Die Haltezeit von 1,5h der Probe C1 bei 1050°C könnte zur Bildung sinterbrückenähnlicher Phänomene führen, wodurch sich die geringere spezifische Oberfläche im Vergleich zur Probe C2 erklären würde.

**Tabelle 4.1:** Untersuchungen der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens von C- und RF-Aerogelen, die nach unterschiedlichen Pyrolyseroutinen hergestellt werden.

<b>Proben- bezeichnung</b>	<b>Spez. Oberfläche [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Porenvolumen [ml/g]</b>
<b>C1</b>	657,58	0,372
<b>C2</b>	971,24	0,505
<b>C3</b>	20,64	0,049
<b>C4</b>	25,15	0,052
<b>RF</b>	23,52	0,051

### 4.1.2 Analyse der Sande und Kohlenstoff AeroSande

Der Einfluss der Pyrolyse und der anschließenden Verbrennung des Aerogels auf die Sande wird an Hand von Röntgenstreuungsanalysen, REM Aufnahmen und EDX Analysen untersucht.

#### Röntgenstreuungsanalysen

Die Röntgenanalysen werden, neben der Bestimmung der Aerogel Struktur und der optimalen Pyrolyseparameter, zur Untersuchung der Struktur und Strukturänderung der Sande und der Sand-Aerogel Verbunde eingesetzt. Hierzu werden Analysen der Sande im Ausgangszustand und von Kohlenstoff AeroSanden durchgeführt. Zudem werden die Sande nach der Verbrennung des Aerogels untersucht, was dem Prozess der thermischen aktivierten Kernentfernung entspricht.

Untersucht werden die drei zur Verfügung stehenden Sande (Alodur<sup>®</sup>, Siliziumkarbid, Cerabeads) im Streuwinkelbereich von 30-90° (2 $\theta$ ). Die Ergebnisse sind in den **Bildern 4.6-8** dargestellt. Der Streuwinkel ist gegen die Intensität [%] aufgetragen. Die untere Kurve entspricht dem Ausgangssand im unbehandelten Zustand mit den gemessenen Intensitäten der Peaks. Der Kohlenstoff AeroSand Verbund ist durch die mittlere Kurve dargestellt, während die obere Kurve den Zustand des Sandes nach der Verbrennung des Aerogels zeigt. Die beiden letzten Kurven werden zur übersichtlicheren Darstellung auf der y-Achse nach oben verschoben.

Die drei Stadien des Alodur<sup>®</sup> Sandes sind in **Bild 4.6** dargestellt. Zu erkennen ist die exakte Übereinstimmung der Peaks bis 65°. Hier bringt ebenfalls ein Vergleich mit dem triklinen System des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Literatur eine Übereinstimmung. Die Hauptpeaks liegen bei 32,3° (Orientierung: 1,0,2), 44,6° (1,0,4), 48,0° (2,1,0) und 55,5° (2,1,3). Von 65° bis 90° liegen die Peaks weiterhin bei den gleichen Streuwinkeln, die Intensitäten weichen um  $\pm 5\%$  ab. Diese Schwankungen sind im Rahmen der Messgenauigkeiten vernachlässigbar.

Die Analyseergebnisse des Siliziumkarbidsandes und seines Verbundes zeigt **Bild 4.7**. Die Lage der Hauptpeaks ist bei jeder der drei Kurven bei 45°, 48°, 53° und 78°

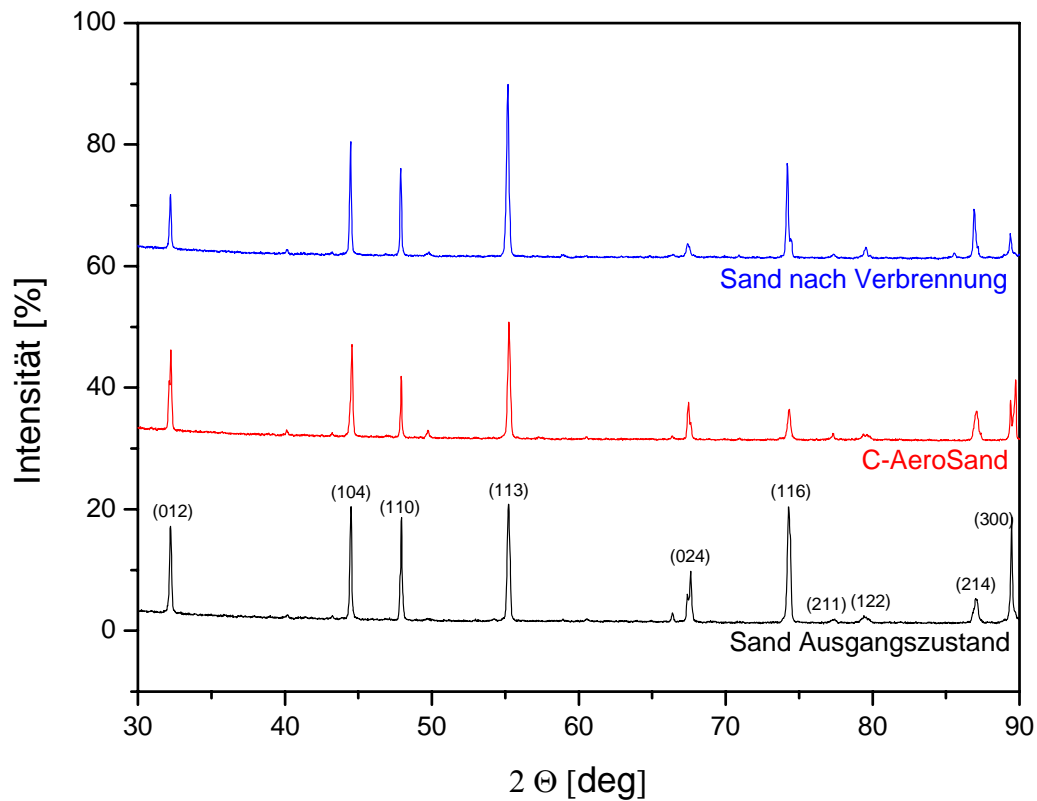
erkennbar. Die Intensitäten variieren um  $\pm 10\%$ . Diese Schwankungen sind im Rahmen der Messgenauigkeiten ebenfalls zu vernachlässigen.

Die Röntgenanalysen des Cerabead Sandes zeigt das **Bild 4.8**. Im Gegensatz zu den beiden zuvor genannten Sanden weist der Cerabeads Sand eine größere Anzahl von Peaks mit jedoch geringerer Intensität auf. Bei genauem Vergleich der Messungen zeigen sich Übereinstimmungen aller Streuwinkel und Intensitäten. Peaks gleicher Orientierung sind im Ausgangssand, im Verbund, wie auch nach der Verbrennung mit gleicher Intensität wieder zu finden.

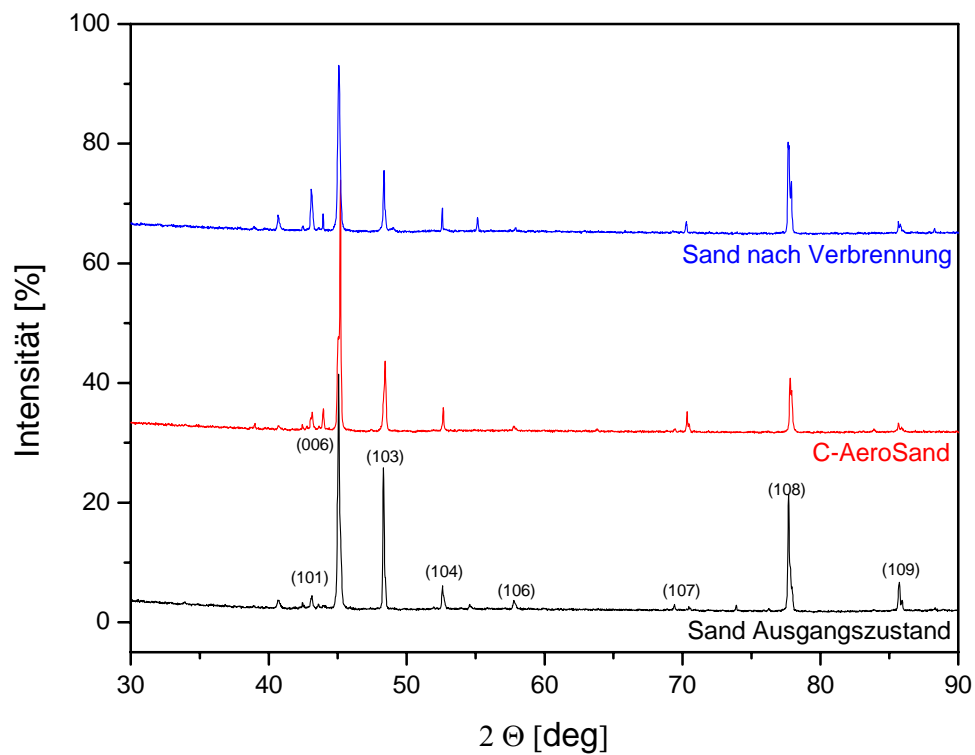
Zudem wird die Entstehung neuer Phasen durch die Pyrolyse oder thermischer Zersetzung untersucht. Hierzu werden Untersuchungen an Hand von REM Aufnahmen der Sande im Ausgangszustand, wie auch nach der Verbrennung des Aerogels. Zusätzlich werden EDX Analysen durchgeführt. Diese sollen Aufschluss über die Zusammensetzung der Sande geben. Parallel ermöglicht eine EDX Analyse die Entstehung neuer Phasen auf Grund des Pyrolyse- oder Verbrennungsprozesses und die Recyclefähigkeit der Sande zu untersuchen. **Tabelle 4.2** zeigt die Ergebnisse. Es handelt sich um die Mittelwerte aus Messungen verschiedener einzelner Sandkörner. Die Werte der einzelnen Messungen sind im Anhang (Kapitel 6, Tabelle 6.3) im Detail aufgelistet.

Die Messungen des Alodur<sup>®</sup> Sandes, deren Bestandteile Aluminium und Sauerstoff sind, weist im Ausgangszustand eine Verteilung von 53At-% Sauerstoff und 47At-% Aluminium auf. Nach dem Verbrennungsprozess verschiebt sich die Verteilung auf 51At-% O und 49At-% Al. Es ist im Rahmen der Messgenauigkeit ein Unterschied von 2At-% zu verzeichnen.

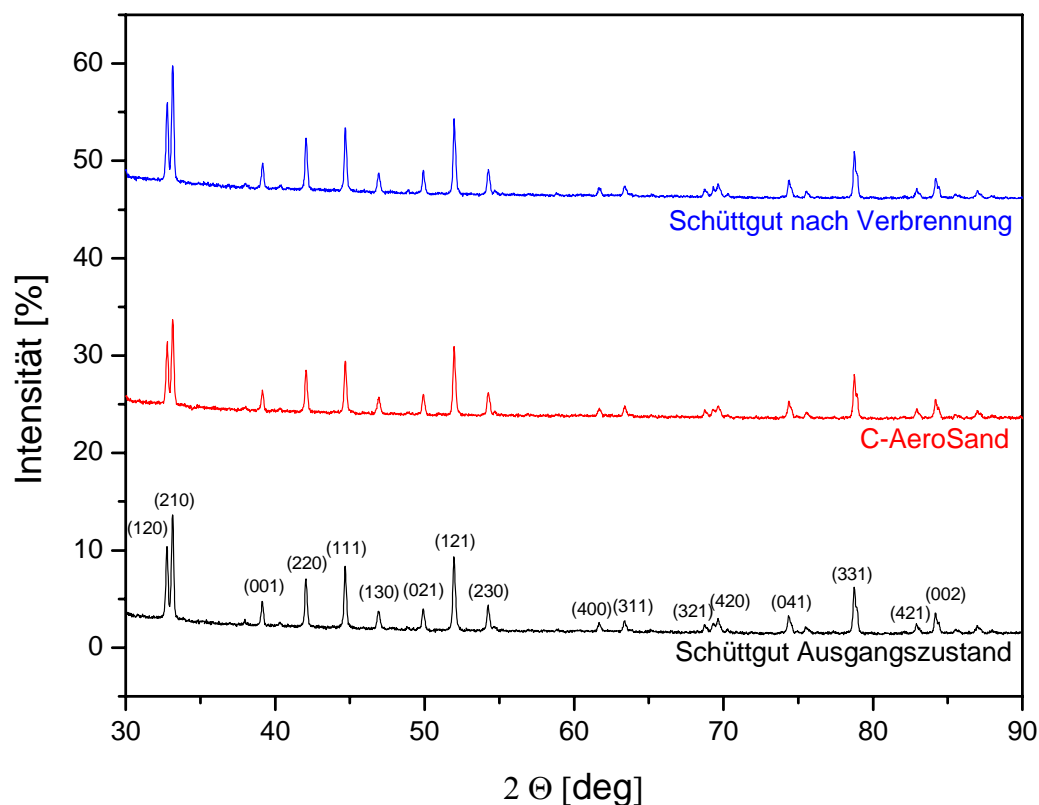
Siliziumkarbid Sand besteht aus Kohlenstoff und Silizium. Die prozentualen Unterschiede sind geringer als beim Alodur<sup>®</sup> Sand, und liegen bei ca.1At-% vor und nach der Verbrennung. Der Anteil Kohlenstoff sinkt von 37% auf 36At-% und der Anteil Silizium steigt von 63 auf 64At-% an.



**Bild 4.6:** Die Röntgenanalyse des Alodur<sup>®</sup>Sandes zeigt die Hauptpeaks in allen drei Zuständen bei den gleichen Streuwinkeln und annähernd gleichen Intensitäten.



**Bild 4.7:** Die Röntgenanalyse des Siliziumkarbidsandes zeigt die Hauptpeaks in allen drei Zuständen bei den gleichen Streuwinkeln und Intensitäten, die voneinander um  $\pm 10\%$  abweichen.



**Bild 4.8:** Die Röntgenanalyse des Cerabead Sandes zeigt alle Peaks in allen drei Zuständen bei den gleichen Streuwinkeln mit exakt gleichen Intensitäten.

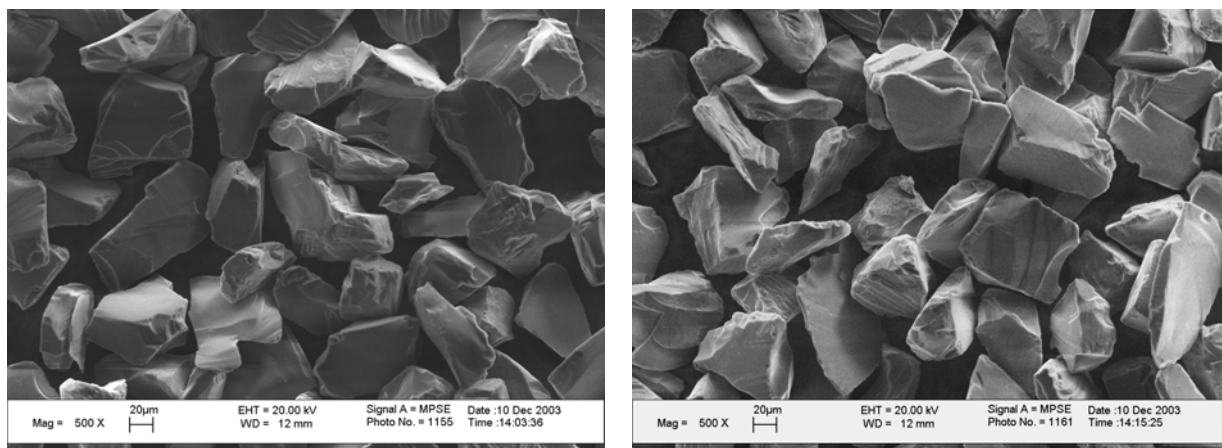
Der Cearbeads Sand ist eine Kombination aus Sauerstoff, Aluminium und Silizium, wobei Sauerstoff den Hauptanteil mit ca. 58 At-% darstellt. Aluminium nimmt einen Anteil von ca. 28 At-% und Silizium von ca. 14 At-% ein. Werden die Ergebnisse vor und nach der Verbrennung verglichen, differieren diese um jeweils weniger als 1 At-%.

**Tabelle 4.2:** Die EDX-Analysen der Sande im Ausgangszustand und nach der Verbrennung des Aerogels weisen annähernd die gleichen Gehalte an Elementen auf.

Sandbezeichnung	Zustand	C [At-%]	O [At-%]	Al [At-%]	Si [At-%]
Alodur®	Ausgang		53	47	
Alodur®	n. Verbr.		51	49	
Siliziumkarbid	Ausgang	37			63
Siliziumkarbid	n. Verbr.	36			64
Cerabeads	Ausgang		58	27	15
Cerabeads	n. Verbr.		58	28	14



Im weiteren Verlauf der Charakterisierung werden REM Aufnahmen der Sande im Ausgangszustand, denen nach der Verbrennung gegenübergestellt und an Hand der Ergebnisse der EDX Analyse miteinander verglichen. **Bild 4.9** zeigt Sandkörner des Siliziumkarbid Sandes mit 500-facher Vergrößerung. Die linke Aufnahme zeigt Sandkörner im Ausgangszustand. Aus der gleichen Charge wird der Sand anschließend zu Kohlenstoff AeroSand verarbeitet und 30min unter Atmosphäre bei 650°C verbrannt. Nach der Verbrennung des Aerogels wird wiederum eine REM Aufnahme von dem losen Schüttgut erstellt und dem ersten Bild gegenüber gestellt, rechtes Bild. Betrachtet man die Oberflächen der Sandkörner auf dem linken und rechten Bild, so ist kein Unterschied erkennbar. Die Form der Sandkörner ist erhalten und es sind keine Anlagerungen von Aerogelresten auf den Oberflächen erkennbar.



**Bild 4.9:** REM Aufnahme eines Siliziumkarbid Sandes im Ausgangszustand (links) und nach der Verbrennung des Aerogels (rechts) bei 650°C für 30min, bei 500-facher Vergrößerung. Es sind keine Rückstände von Aerogel auf den Sandkörnern erkennbar. Zudem ist keine Veränderung der Sandkornform erkennbar.

#### 4.1.3 Schlussfolgerung

Die Untersuchungen zeigten, dass sich die Aerogel Partikel anders ausbilden als im ungefüllten Zustand, die typische netzartige Aerogelstruktur wird abgebildet.

Wichtiger für die Anwendung in der Gießereitechnik ist jedoch die Tatsache, dass der Sand praktisch unberührt von den äußeren Einflüssen der Herstellung wie Pyrolyse und Verbrennung bleibt. Alle drei Sande zeigten keine Bildung neuer Phasen oder

kristallstrukturelle Umordnungen. Zudem scheint das Aerogel vollständig zu verbrennen, was die Recyclefähigkeit des Sandes zeigt. Dies ist grade im Bezug auf die Wirtschaftlichkeit ein wichtiger Aspekt.

## 4.2 Mechanische Eigenschaften

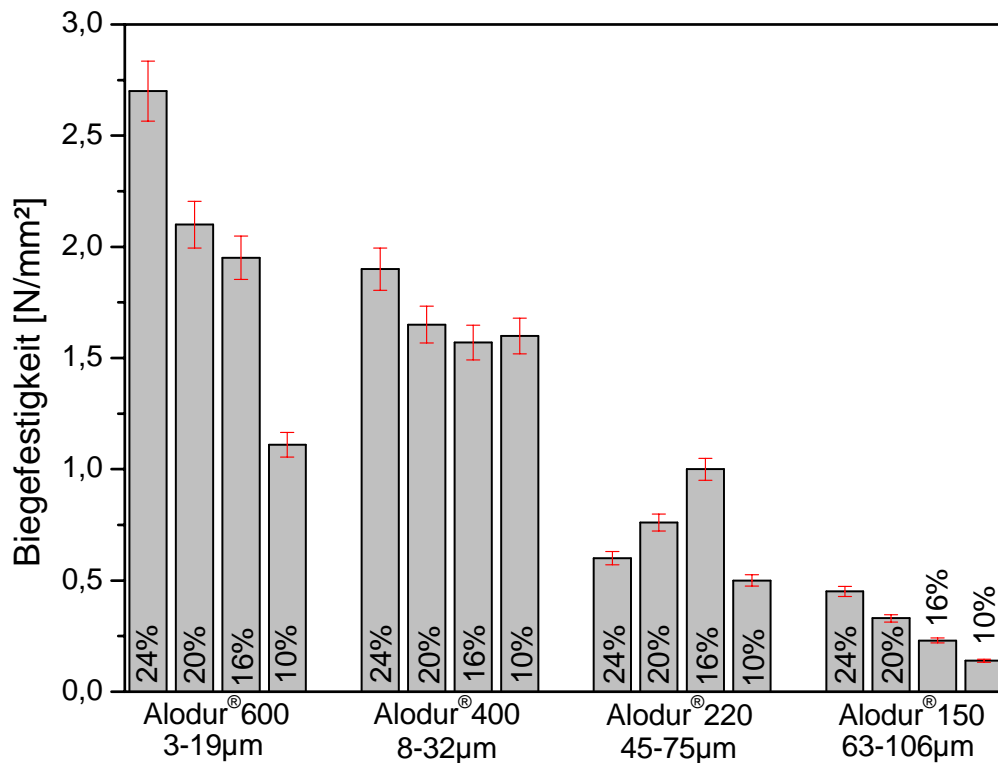
An Hand der Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen können Rückschlüsse der Anwendbarkeit dieses neuen Formstoffs in der Praxis gezogen werden. Untersucht werden die Biegefestigkeit und die Druckfestigkeit. Aus diesen Ergebnissen wird der Elastizitätsmodul rechnerisch bestimmt. Die Biege- sowie die Druckfestigkeit werden jeweils für die in **Tabelle 3.1** aufgeführten Proben bestimmt. Die aufgeführten Ergebnisse sind das arithmetische Mittel mehrerer Messungen.

### 4.2.1 Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit ist im Gießereibetrieb die wichtigste mechanische Kenngröße. Zur Untersuchung werden Biegebalken nach in Abschnitt 3.2 beschriebener Prozedur hergestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Anhang, Kapitel 6, **Tabelle 6.4**, aufgelistet. Die Darstellung der Messergebnisse wird in zwei Graphiken unterteilt. In **Bild 4.10** sind die Ergebnisse der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSand Biegeproben in einem Balkendiagramm aufgetragen. Vier Blöcke mit jeweils vier Balken geben die Biegefestigkeiten der einzelnen Alodur<sup>®</sup> Sande in Abhängigkeit der Korngrößen und Binderanteile wieder.

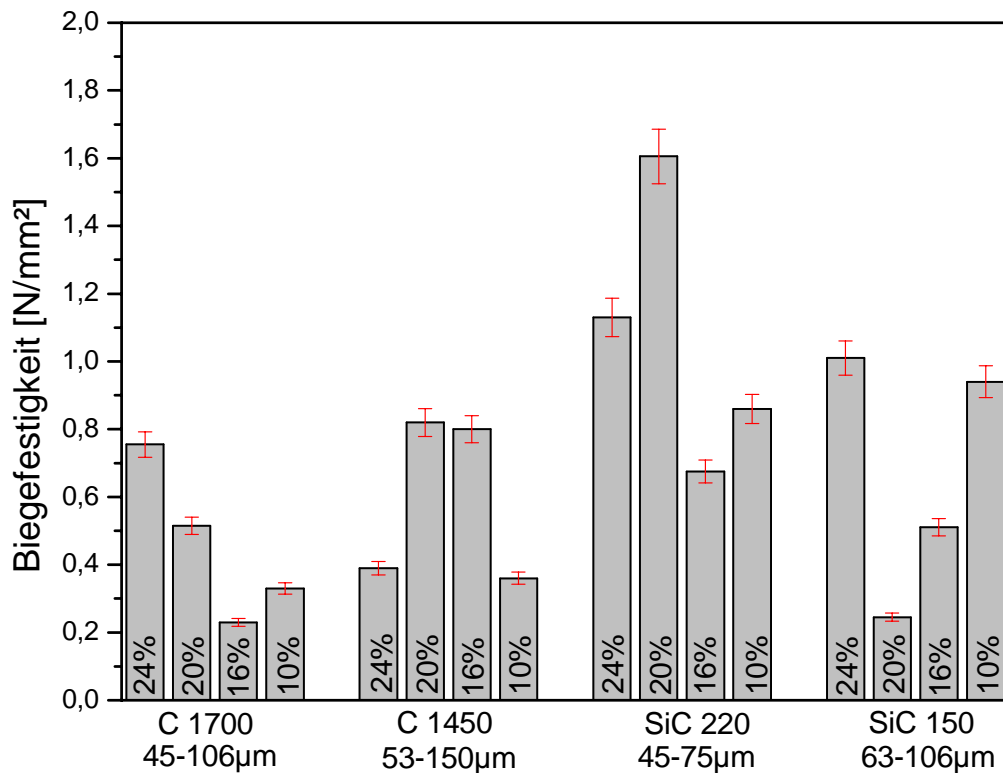
Es werden Biegefestigkeiten von maximal 2,7 N/mm<sup>2</sup> erreicht. Diese werden bei Proben mit kleinen Körnern und hohem Binderanteil gemessen. Die geringsten Biegefestigkeiten von 0,2-0,5 N/mm<sup>2</sup> zeigen Alodur<sup>®</sup> Proben mit der größten Korngröße (63-150µm). Tendenziell zeigt sich eine Abnahme der Biegefestigkeit mit steigender Korngröße. Alodur<sup>®</sup>600 und Alodur<sup>®</sup>150 C-AeroSande zeigen eine Abhängigkeit der Biegefestigkeit vom Binderanteil. Der Alodur<sup>®</sup>220 Sand zeigt die entgegen gesetzte Tendenz. Die Festigkeit steigt bis zu einem Binderanteil von 16% und sinkt dann wieder auf das Niveau der 24%igen Probe ab. Biegebalken mit einer

Korngrößenverteilung von 8-32 $\mu\text{m}$ , lassen keine oder nur eine geringe Abhängigkeit vom Binderanteil erkennen.



**Bild 4.10:** Die Biegefestigkeiten der Alodur® C-AeroSande aufgetragen gegen die Korngröße und den Bindergehalt.

Die Ergebnisse der Siliziumkarbid und Cerabeads Sande sind in **Bild 4.11** dargestellt. Hier zeigt sich ein anderer Zusammenhang der Einflussgrößen zur Festigkeit. Die maximal erreichbaren Festigkeiten mit ca. 1,7 N/mm<sup>2</sup> sind geringer, als bei den Alodur® C-AeroSanden. SiC220 C-AeroSande haben eine größere Festigkeit als Alodur® 220 C-AeroSande. Die Korngrößen sind vergleichbar. Cerabeads1700 Proben liegen mit 0,3-0,75 N/mm<sup>2</sup> bei gleicher Korngröße geringfügig unterhalb der Festigkeiten der Alodur® Proben. Der Einfluss des Bindergehaltes ist bei den runden Körnern des Cerabeads Sandes nur bei einer Korngröße von 45-106 $\mu\text{m}$  erkennbar. Die splitterige Form des Siliziumkarbid Sandes führt dazu, dass SiC C-AeroSande bei geringerem Binderanteil (10-20%) eine höhere Festigkeit aufweisen.



**Bild 4.11:** Die Biegefestigkeiten der Cerabeads und SiC C-AeroSande, aufgetragen gegen die Korngröße und den Bindergehalt.

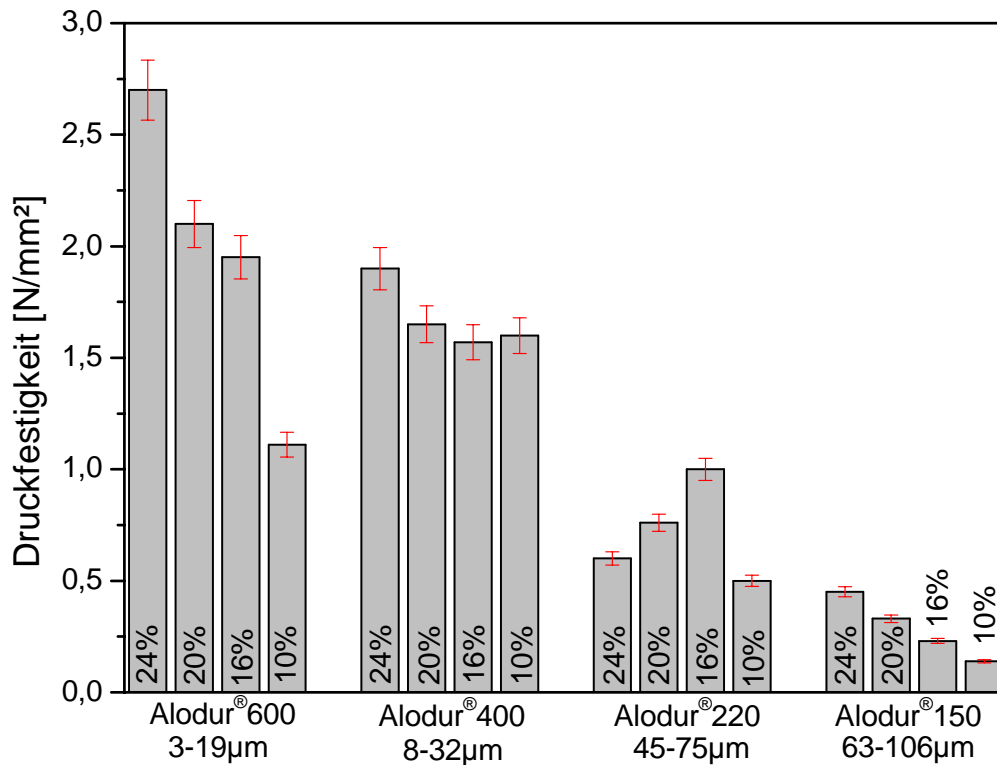
#### 4.2.2 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeiten werden an zylindrischen Proben, wie in Unterabschnitt 3.4.3 beschrieben, gemessen. Aus den Messergebnissen wird nach Gleichung 3.5 die Druckfestigkeit errechnet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 6.5**, Anhang, aufgelistet.

Ebenso wie die Ergebnisse der Biegeversuche werden auch die Ergebnisse der Druckversuche zur besseren Übersicht in zwei Diagramme unterteilt, und die einzelnen Sande mit ihren unterschiedlichen Korngrößen jeweils in vier Balken mit zugehörigem Binderanteil zu einem Komplex zusammengefasst.

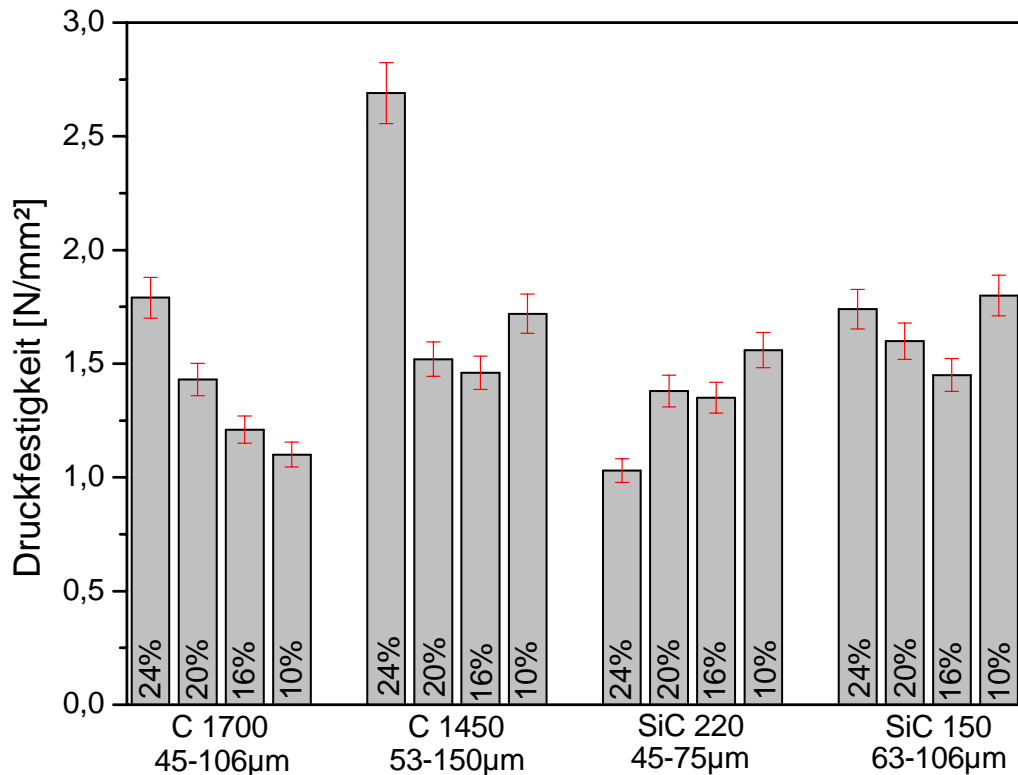
Die Messergebnisse der Druckversuche mit Alodur® C-AeroSand sind in **Bild 4.12** dargestellt. Die Druckfestigkeiten sind um einen Faktor 2 größer als die Biegefestigkeiten. Der maximale Festigkeitswert von 5 N/mm² wird bei der kleinsten Korngröße mit höchstem Binderanteil gemessen. Die Druckfestigkeiten sinken ebenfalls mit steigender Korngröße. Die Abhängigkeit der Festigkeit vom Bindergehalt ist bei feinen Korngrößen deutlich erkennbar. Die Druckfestigkeit sinkt mit dem Binderanteil. Materialien aus größerem Sand zeigen die Tendenz, dass die

Druckfestigkeit mit sinkendem Binderanteil steigt. Zudem werden die höchsten Druckfestigkeiten unabhängig der Korngröße mit dem höchsten Bindergehalt gemessen.



**Bild 4.12:** Die Druckfestigkeiten der Alodur® C-AeroSande, aufgetragen gegen die Korngröße und den Bindergehalt.

Die Ergebnisse der Siliziumkarbid und Cerabeads Proben zeigt **Bild 4.13**. Wie bei den Biegefestigkeiten sind die maximalen Druckfestigkeiten halb so hoch, wie bei vergleichbaren Alodur® C-AeroSanden. Die vergleichbaren Korngrößen von 45-75µm zeigen Druckfestigkeiten (ca. 1,8-2,5 N/mm²), vergleichbar mit den Alodur® C-AeroSanden. Eine Abhängigkeit der Festigkeit von der Korngröße ist bei SiC- und Cerabeads C-AeroSande nicht eindeutig zu erkennen. Die Messergebnisse liegen alle in einem ähnlichen Bereich, bei durchschnittlich 1,5 N/mm². Ebenfalls ist der Einfluss des Bindergehaltes nicht eindeutig. Die Festigkeit des Cerabeads 1700 C-AeroSandes nimmt bei dem Binderanteil ab, während die umgekehrte Tendenz bei Proben des Siliziumkarbid C-AeroSandes, bei vergleichbarer Korngröße, zu erkennen ist.



**Bild 4.13:** Die Druckfestigkeiten der Cerabeads und SiC C-AeroSande, aufgetragen gegen die Korngröße und den Bindergehalt.

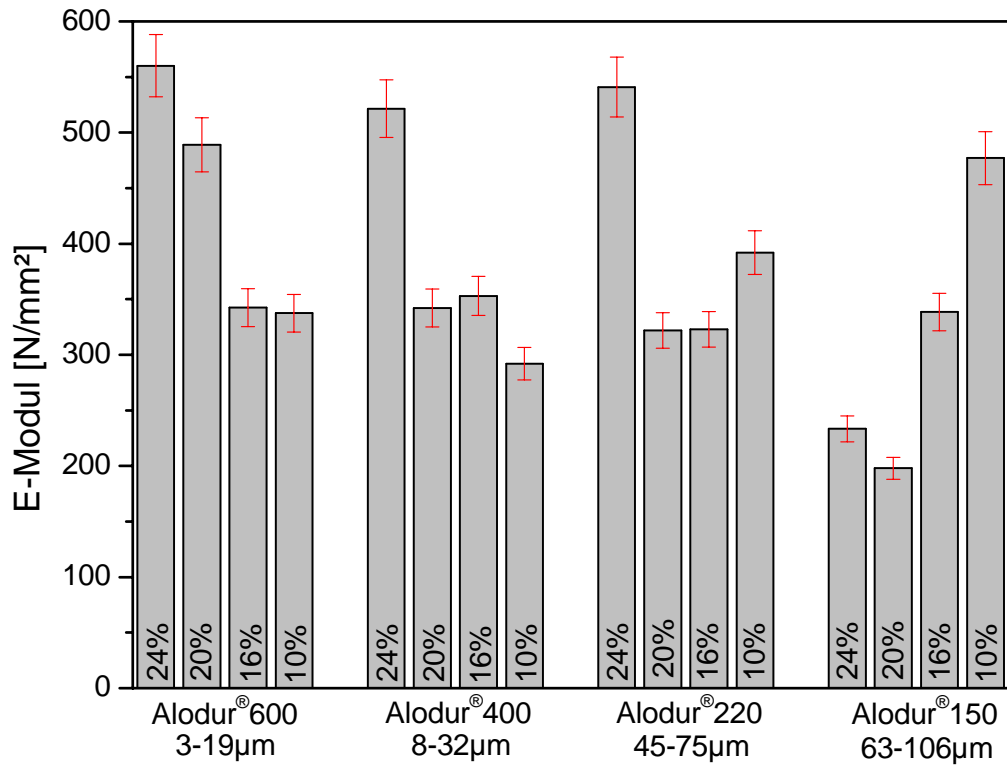
### 4.2.3 Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul (E-Modul) wird nach Gleichung 3.7 aus den Ergebnissen der Druckversuche errechnet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 6.6**, Anhang, aufgelistet.

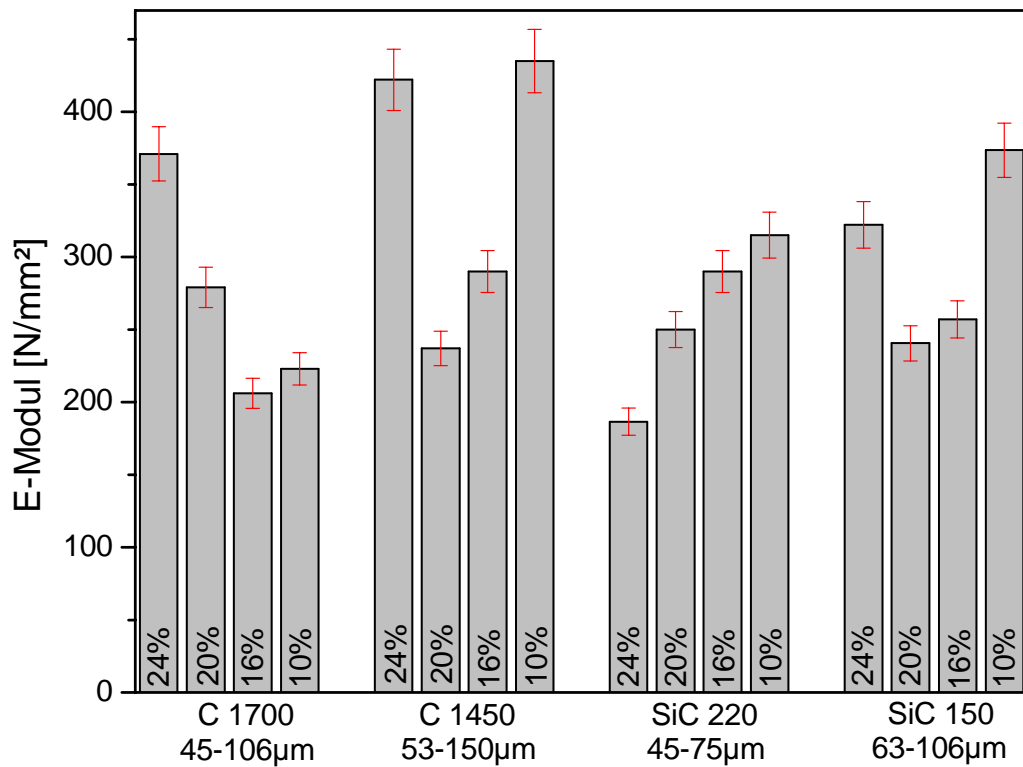
Die Darstellung der Elastizitätsmodule wird ebenfalls in zwei Diagramme aufgeteilt.

**Bild 4.14** zeigt die Ergebnisse der Alodur® C-AeroSand Proben als Balkendiagramm. Deutlich erkennbar sind die hohen E-Moduli ( $>550\text{N/mm}^2$ ) bei einem Binderanteil von 24%. Alodur® C-AeroSande mit einer Korngröße von 63-106µm zeigen diese Tendenz nicht. Hier ist eine Zunahme des E-Modul mit sinkendem Binderanteil zu erkennen. Bei den Alodur® C-AeroSande mit Korngrößen bis zu 32µm sinkt der E-Modul mit abnehmendem Bindergehalt.

**Bild 4.15** zeigt die Ergebnisse der Siliziumkarbid und Cerabeads C-AeroSande. Der E-Modul des Cerabeads 1700 C-AeroSandes sinkt mit dem Binderanteil, während beim Siliziumkarbid 220 C-AeroSand der E-Modul mit dem Binderanteil steigt.



**Bild 4.14:** Der Elastizitätsmodul der Alodur® C-AeroSande, aufgetragen gegen die Korngröße und den Bindergehalt.



**Bild 4.15:** Der Elastizitätsmodul der Cerabeads und SiC C-AeroSande, aufgetragen gegen die Korngröße und den Bindergehalt.

Diese Tendenz ist ebenfalls bei den Proben der Sande Cerabeads 1450 und Siliziumkarbid 150 erkennbar. Wird der Binderanteil von 20% auf 10% gesenkt, so steigt der E-Modul. Die Messungen der C-AeroSande mit dem maximalen Binderanteil von 24% zeigen die höchsten Elastizitätsmodule.

#### 4.2.4 Diskussion der mechanischen Eigenschaften

Die Festigkeitsuntersuchungen zeigten folgende qualitativen Zusammenhänge:

1. Die Festigkeiten nehmen mit sinkendem Binderanteil ab (Ausnahme SiC)
2. Die Festigkeiten nehmen mit steigender Korngröße ab
3. Die Festigkeiten der Sande mit runden Körnern sind geringer als die der splittrigen Sandformen
4. Die Festigkeiten der Siliziumkarbidsande nehmen mit sinkendem Bindergehalt zu

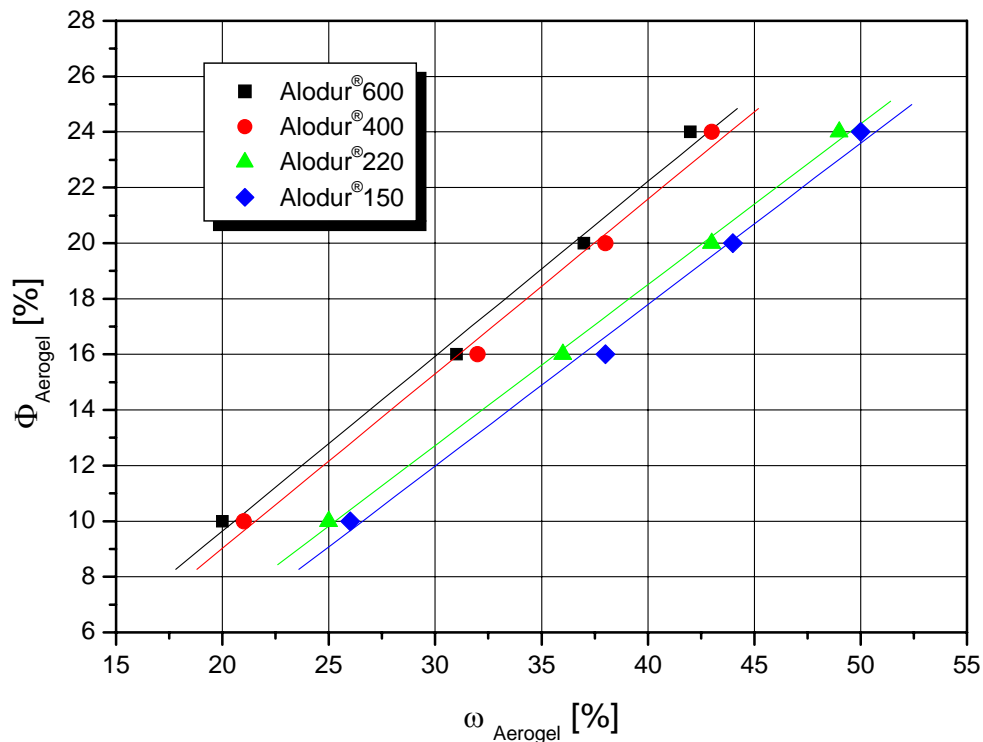
Für die Diskussion der Ergebnisse werden zunächst die für die Versuche verwendeten Gewichtsprozent in Volumenprozent, bezogen auf die jeweiligen Sande, nach folgender Formel umgerechnet:

$$\Phi_{Aerogel} = \frac{I}{I + \frac{\varpi_S \rho_A}{\varpi_A \rho_S}} \quad (4.2)$$

Hierin sind  $\omega_{A,S}$  die beigemischten Gewichtsprozent des Aerosols bzw. des Sandes und  $\rho_{A,S}$  die Dichten des Aerogels bzw. des Sandes.

Die Korrelationen zwischen Volumen- und Gewichtsanteil zeigt **Bild 4.16** für den Alodur<sup>®</sup> Sand verschiedener Korngrößen. Auf Grund der geringen Dichteunterschiede der Sande entsteht eine eng zusammen liegende Kurvenschar aus Graden. Somit kann weiterhin der Gewichtanteil zur Auswertung der Ergebnisse verwendet werden.





**Bild 4.16:** Das Verhältnis des Binderanteils in Volumen- zu Gewichtsprozent zeigt, hier am Beispiel des Alodur® Sandes, eine eng beieinander liegende Kurvenschar von Graden.

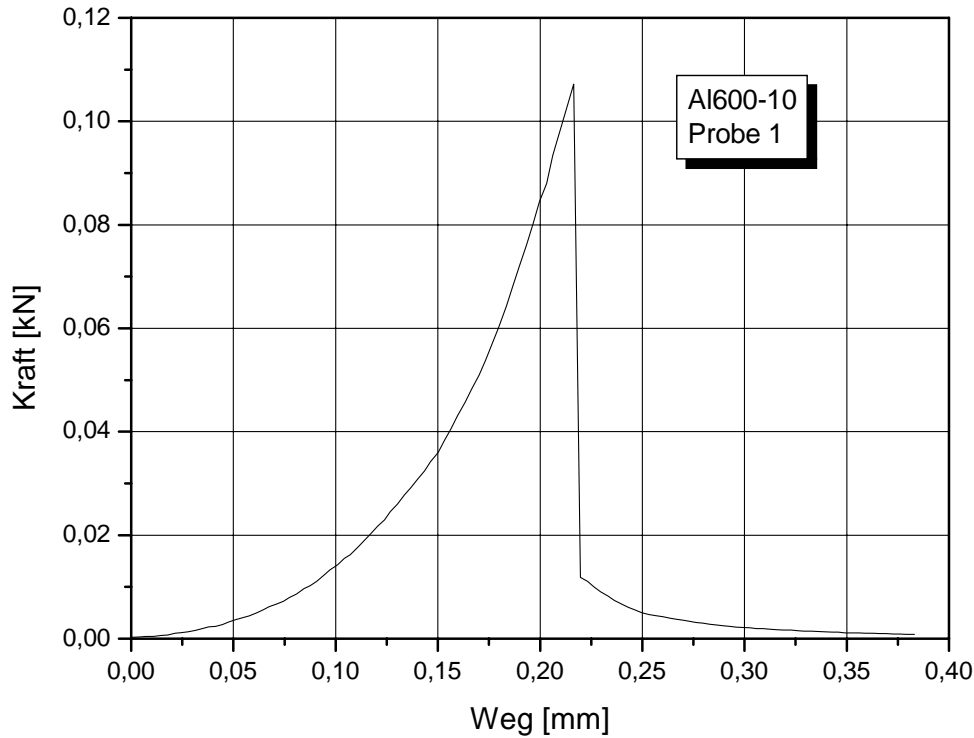
### Diskussion der Biegefestigkeit

Die Kraft-Weg Diagramme der Biegefestigkeitsprüfungen zeigten, dass die Kohlenstoff AeroSande spröde Materialien sind. In **Bild 4.17** ist exemplarisch ein Kraft-Weg Diagramm einer Alodur®600 Probe mit einem Binderanteil von 10% dargestellt.

Die Grundlage für die Beschreibung der Festigkeit eines spröden Körpers nach bruchmechanischen Kriterien ist die Griffith-Gleichung. Hierbei handelt es sich um eine energetische Betrachtung einer Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene, bei der das Risswachstum eines atomar scharfen Risses in einer unendlich ausgedehnten Platte betrachtet wird. Die Festigkeit  $\sigma$  errechnet sich nach der Griffith-Gleichung als:

$$\sigma_F = \left( \frac{2E'\gamma}{\pi c_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

Hierin ist  $E'$  der E-Modul,  $\gamma$  die spezifische Oberflächenenergie und  $c_0$  die anfängliche Risslänge. Die Festigkeit eines Materials hängt direkt von der Defektgröße  $c_0$  ab. Die Herleitung kann der Literatur entnommen werden [109,110].



**Bild 4.17:** Die Kraft-Weg Diagramme der Kohlenstoff AeroSande zeigen, dass es sich bei diesen Verbundmaterialien um spröde Werkstoffe handelt.

Die Griffith Gleichung wurde von Ratke und Brück [111] für RF-AeroSande modifiziert. In diesem Modell verlaufen die Risse entlang der Grenzflächen von Aerogel (A) und Sandkorn (S). Es existiert die Grenzflächenspannung  $\gamma_{AS}$ . Unter der Berücksichtigung, dass der AeroSand eine eigene Porosität besitzt, wird die Grenzflächenspannung  $\gamma_{AS}$  um einen Faktor  $\zeta$  erweitert, der die Porosität beinhaltet. Für die Oberflächenenergie des Aerogel-Sand Verbundes folgt somit:

$$\gamma = \gamma_{AS} \zeta \quad (4.4)$$

Unter der zusätzlichen Annahme, dass die anfängliche Risslänge in einem AeroSand gleich dem Durchmesser eines Sandkornes ( $D_S$ ) ist, und der Berücksichtigung der Sand und Aerogelanteile und der mittleren Durchmesser des Sandkörner und der Poren im Aerogel, im Faktor  $\zeta$ , ergibt sich nach Einsetzen der modifizierten Oberflächenenergie in das Griffith Kriterium folgender Zusammenhang zur Beschreibung der Biegefestigkeit eines AeroSandes:

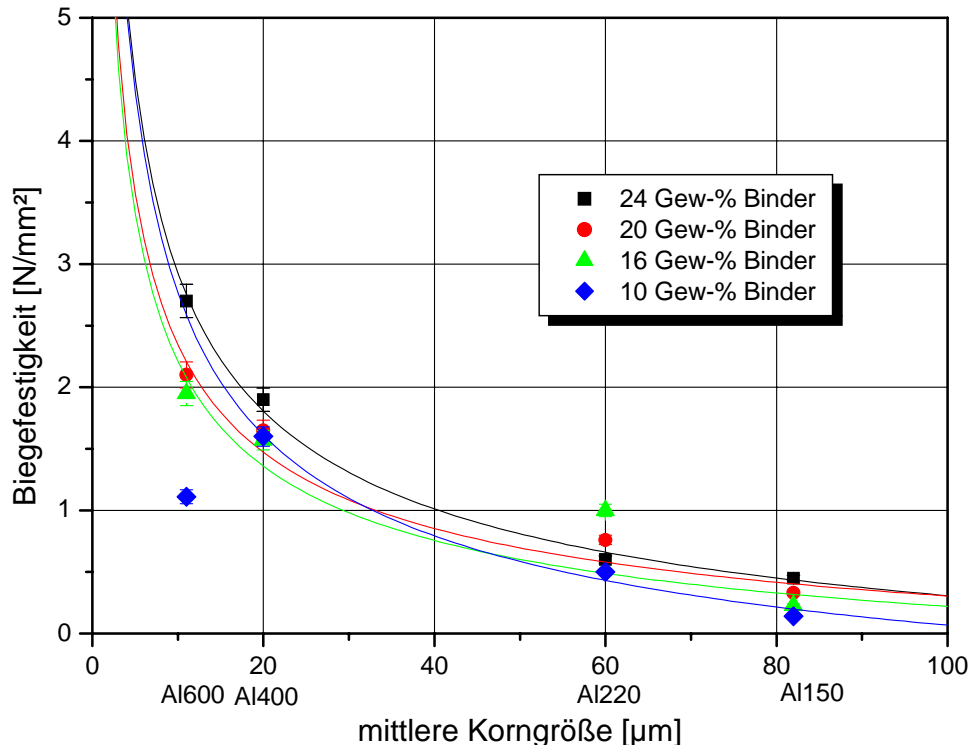
$$\sigma_F^{AeroSand} = \sigma_0 \sqrt{\frac{\Phi_A}{D_S}} \quad (4.5)$$

mit

$$\sigma_0 = \frac{I}{\left(\frac{I}{I - \varepsilon_A}\right)^{\frac{1}{3}} - I} \cdot \sqrt{\frac{2E' \gamma}{\alpha \pi \varepsilon_S}} \quad (4.6)$$

hierin ist  $\alpha$  ein Proportionalitätsfaktor der Größenordnung 1,  $\varepsilon_{A,S}$  die Porenanteile im Sand und Aerogel und  $\Phi_A$  der Volumenanteil des Aerogels in der Mischung.

An Hand dieses Kriteriums wurden die Ergebnisse der Biegefestigkeitsuntersuchungen in Abhängigkeit der Korngröße und des Binderanteils angepasst. Das Ergebnis für Alodur<sup>®</sup> Kohlenstoff AeroSande zeigt **Bild 4.18**. Eine Abnahme der Festigkeiten mit der Wurzel der Korngröße konnte nachgewiesen werden. Das modifizierte Griffith Kriterium der RF-AeroSande greift somit auch bei den Kohlenstoff AeroSanden im Rahmen der Messgenauigkeiten. Aus **Bild 4.18** wurde weiterhin deutlich, dass die Festigkeiten mit abnehmendem Bindergehalt sinken.

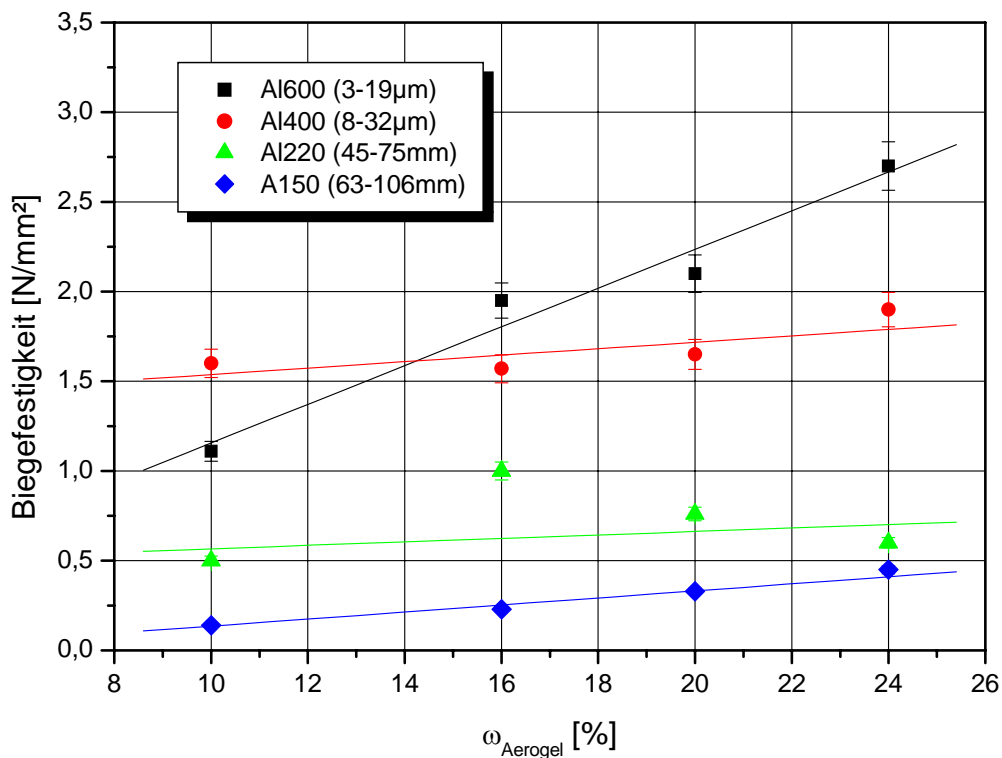


**Bild 4.18:** Anpassung der Biegefestigkeiten nach modifiziertem Griffith Kriterium als Wurzelfunktionsabhängigkeit der mittlerer Korngröße bei verschiedenen Binderanteilen.

Zur quantitativen Darstellung des Zusammenhangs von Festigkeit und Binderanteil wurde in **Bild 4.19** die Biegefestigkeit für unterschiedliche Korngröße (Alodur<sup>®</sup>) gegen den Binderanteil aufgetragen. Es zeigte sich ein Zunahme der Festigkeit mit dem Binderanteils, wie es Gleichung 4.5 vorhersagt, allerdings nicht in Wurzelabhängigkeit. Die Linien verlaufen, bis auf die Ausnahme des Al600 Sandes, nahezu parallel.

Diese qualitativen Zusammenhänge beschreiben die ersten beiden der eingangs erwähnten Beobachtungen an Kohlenstoff AeroSanden.

Der Einfluss der Sandkornform auf die Festigkeit (3. Beobachtung) kann auf die gleiche Weise erklärt werden. Die effektive Oberflächenenergie eines glatten und eines rauen Kornes unterscheidet sich genau durch die Rauigkeit  $r_s, 1 \leq r_s < \infty$ . Wird dieser Faktor im Griffith Kriterium berücksichtigt, so kann  $\gamma_{SA}$  durch  $\gamma_{SA} \cdot r_s$  ersetzt werden. Da  $\gamma_{SA} \cdot r_s$  immer größer ist als der Wert für ein glattes Korn, steigt die Festigkeit mit steigender Rauigkeit der Körner.



**Bild 4.19:** Biegefestigkeit aufgetragen über den Binderanteil bei unterschiedlichen Korngrößen. Es ist eine lineare Abhängigkeit der Festigkeit mit dem Binderanteil erkennbar.

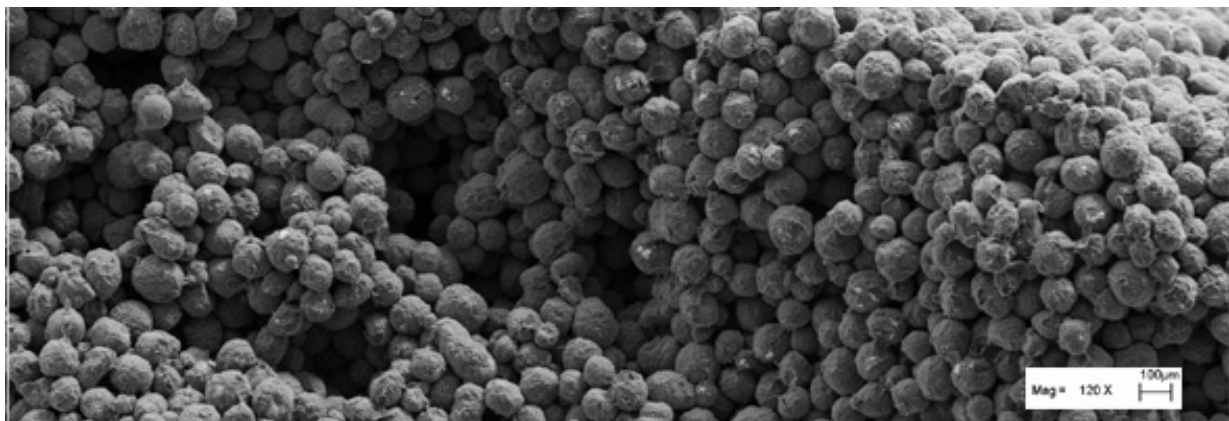
Die Beobachtungen der steigenden Festigkeiten mit sinkendem Binderanteil beim Siliziumkarbid Sand können durch eine Betrachtung des Sinterverhaltens erklärt werden [112-114]. Die Sintertemperaturen von Siliziumkarbid liegen im Bereich von 900-2200°C, beginnen also unterhalb der Pyrolysetemperatur von 1050°C. Dies führte wahrscheinlich zu Sintervorgängen, die bei einem hohen Binderanteil von 24 Gew-% keinen großen Einfluss zeigen, da die Wahrscheinlichkeit eines direkten Sandkornkontaktes geringer ist, als in einem AeroSand mit 10Gew-% Binderanteil. Dies ist schematisch in Bild 4.20 gezeigt. Bei direktem Sandkorn-Sandkorn Kontakt kann es bei der Pyrolyse zur Ausbildung von Sinterbrücken kommen. Bei konstanter Sintertemperatur kommt es mit zunehmender Sinterzeit zu einem Anstieg der Festigkeiten. Nach Fischmeister und Exner [112-114] lässt sich dieses Verhalten mit dem Zweiteilchenmodell erklären. Das Modell besagt, dass die Ausbildung der Sinterhalse zeitabhängig ist. Je stärker die Sinterhalse ausgebildet sind, desto höher ist die Festigkeit des Materials. Da in einem Kohlenstoff AeroSand mit 10 Gew-% Binder die Wahrscheinlichkeit des direkten Sandkornkontaktes größer ist, als bei höherem Binderanteil, steigt die Anzahl der Sinterbrücken. Hieraus ist zu erklären, dass die Festigkeit von Siliziumkarbid C-AeroSanden mit sinkendem Binderanteil ansteigt. Zur qualitativen Beschreibung dieses Zusammenhanges müssten weiterführende Experimente in Hinblick auf unterschiedliche Sinterzeiten und -temperaturen durchgeführt werden.



**Bild 4.20:** Die Festigkeiten der SiC C-AeroSande nehmen auf Grund des Sintervorgangs der SiC Körner mit sinkendem Binderanteil ab. Dargestellt ist links ein 24%iger AeroSand, bei dem die Wahrscheinlichkeit eines direkten Sandkornkontaktes geringer ist, als bei in einem AeroSand mit 10% Binderanteil (rechts).

Abweichungen einzelner Messwerte von den nach den Theorien angepassten Kurven lassen sich an Hand des Griffith Kriteriums durch Veranschlichung des Einflusses der Risslänge  $c_0$  in einem C-AeroSand erklären. Eine REM Aufnahme zeigt in **Bild 4.21** eine mögliche Begründung. Die Aufnahme zeigt einen Cerabeads C-AeroSand mit 120-facher Vergrößerung. Deutlich erkennbar sind Poren, die aus herstellungsbedingten Lufteinschlüssen rühren, mit einem Durchmesser  $>150\mu\text{m}$ . Die Durchmesser der Sandkörner sind mit  $45\text{-}106\mu\text{m}$  kleiner als die Poren. Die theoretische Betrachtung der Festigkeit geht von einer Anfangsrisslänge in der Größenordnung eines Sandkornes aus. Durch den hohen Anteil von Poren kann es jedoch zu einem Riss in der Größenordnung einer Pore kommen. Da nach Gleichung 4.5 die Festigkeit von der Wurzel der Anfangsrisslänge abhängig ist, sinkt die Festigkeit bei größeren Fehlerstellen. Bei regelloser Verteilung der Lufteinschlüsse ist die Wahrscheinlichkeit, während der Biegebelastung auf diese Fehlstellen zu treffen für jede Probe unterschiedlich, so daß die Festigkeiten vom Mittel abweichen können.

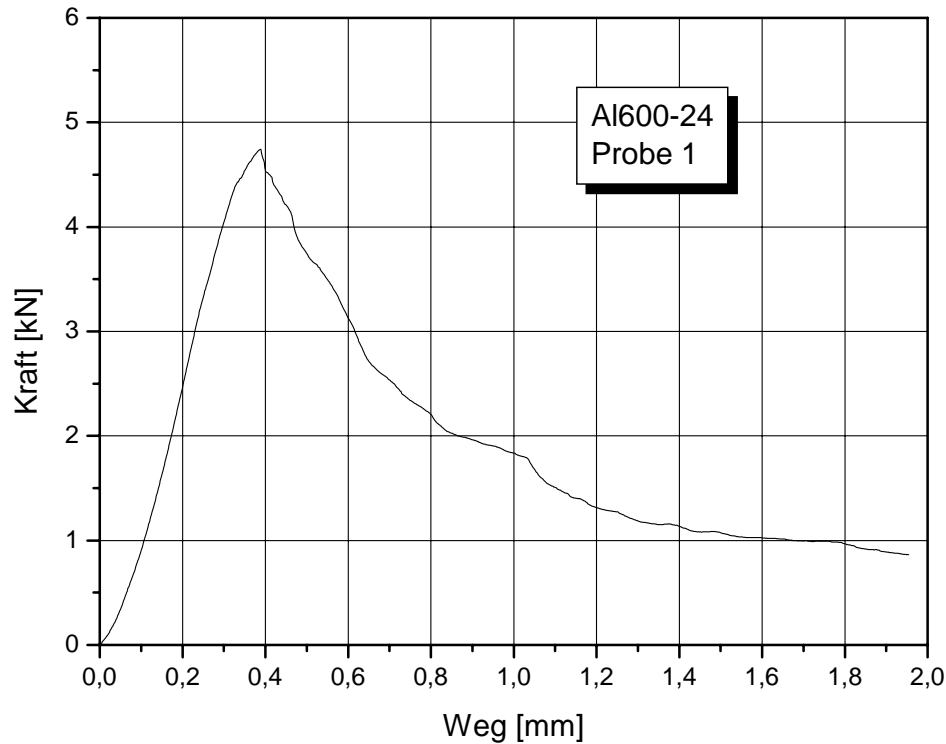
Weiterhin wurde für die Auswertungen das arithmetische Mittel der Korngröße verwendet. Zu einer genauen Bestimmung sind jedoch Siebanalysen nötig, aus denen die Summenverteilung der Korngrößen ermittelt werden kann.



**Bild 4.21:** Die REM Aufnahme eines Cerabeads C-AeroSandes zeigt herstellungsbedingte Lufteinschlüsse in der Größenordnung von  $100\mu\text{m}$ , die die Festigkeiten des Verbundes herabsetzen.

### Diskussion der Druckfestigkeit

Das Kraft-Weg Diagramm der Druckfestigkeitsmessung einer C-AeroSand Probe zeigt, wie erwartet, ein sprödes Materialverhalten, **Bild 4.22**.



**Bild 4.22:** Kraft-Weg Diagramm der Druckbeanspruchung einer Alodur®-600 C-AeroSand Probe. Es handelt sich um ein sprödes Material.

Um auch die Druckversuche nach dem Griffith Kriterium zu beschreiben, werden einige Überlegungen aus der Mechanik angestellt. Das Modell des dickwandigen Zylinders ist in der Literatur zu finden [115]. **Bild 4.23** zeigt eine schematische Darstellung des Problems. Wird der Zylinder mit dem Druck  $p_0$  belastet, so resultiert neben der axialen Druckbelastung eine radiale und eine azimuthale Spannung der Form:

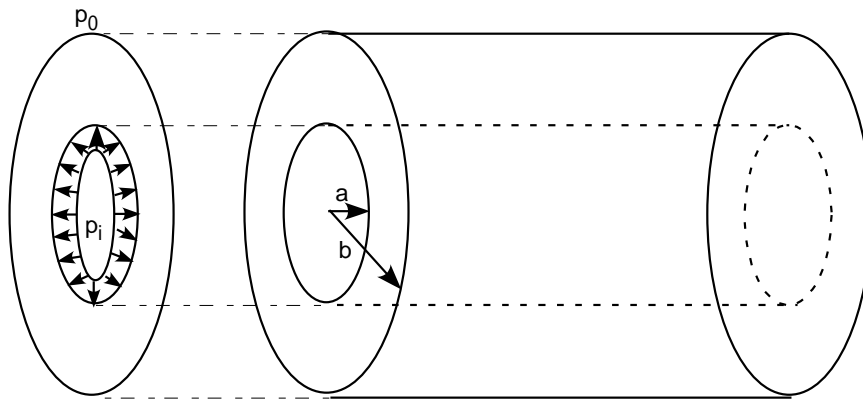
für die radiale Spannung:

$$\sigma_{rr} = -p_i \frac{(b^2 / r^2) - 1}{(b^2 / a^2) - 1} - p_0 \frac{1 - (a^2 / r^2)}{1 - (a^2 / b^2)} \quad (4.7)$$

für die azimulthale Spannung:

$$\sigma_{\theta\theta} = p_i \frac{(b^2 / r^2) + 1}{(b^2 / a^2) - 1} - p_0 \frac{1 + (a^2 / r^2)}{1 - (a^2 / b^2)} \quad (4.8)$$

Die Schubspannung ist in einem dickwandigen Zylinder ist  $\sigma_{\theta r} = 0$ , denn im Belastungsfall des dickwandigen Zylinders sind die angreifenden Kräfte, und somit die Spannungen an jedem differenziell kleinen Teil gleich. Folglich ist die Verformung homogen und Schubspannungen treten nicht auf [116].



**Bild 4.23:** Bei einer Druckbelastung eines dickwandigen Zylinders treten radiale und axiale Spannungen auf.

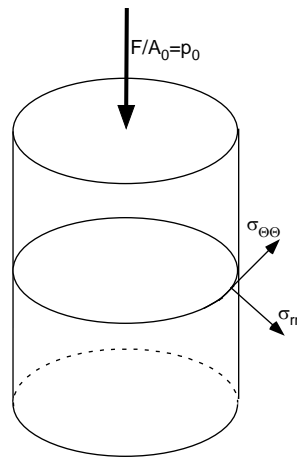
Für die Betrachtung der massiven AeroSand Zylinder wird die innere Fläche gleich null gesetzt, wodurch der innere Druck  $p_i$  nicht mehr wirkt. So erhält man für einen massiven Zylinder, **Bild 4.24**, aus den Gleichungen 4.7 und 4.8 die dem axialen Druck betragsmäßig gleichen Spannungen:

$$\sigma_{rr} = -p_0 \quad (4.9)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = -p_0 \quad (4.10)$$

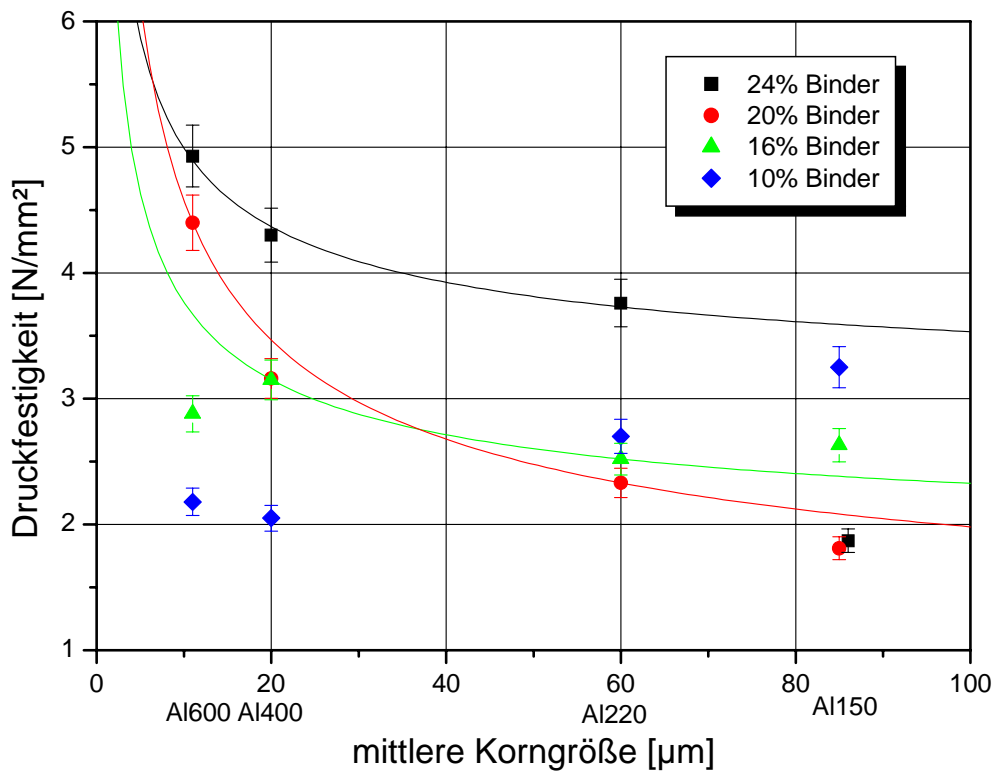
Diese Betrachtungen belegen, dass das Bruchverhalten in einem massiven Zylinder lediglich infolge der Zugspannungen in tangentialer oder azimuthaler Richtung hervorgerufen wird. Die Kräfte greifen also senkrecht zur Rissebene an. Auf Grund dieser Erkenntnis, ist es auch bei den Druckversuchen möglich, für die weiteren Betrachtungen das Griffith Kriterium heranzuziehen.





**Bild 4.24:** Kräfte, die auf einen Zylinder bei Druckbelastung wirken.

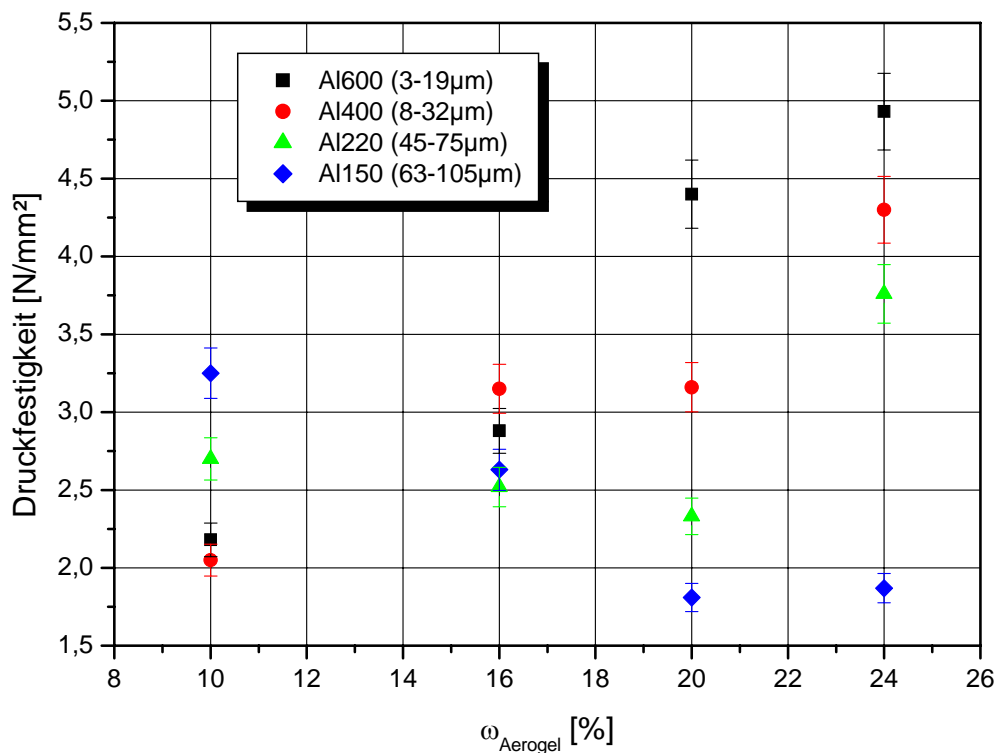
Somit wurden, wie bei den Biegeversuchen, die Festigkeiten in Abhängigkeit der Wurzel der Korngröße gefittet, **Bild 4.25**. Auch hier zeigte sich, dass das Griffith Kriterium für den Sprödbbruch bei C-AeroSanden zur qualitativen Erklärung der Ergebnisse herangezogen werden kann. Bei einem Binderanteil von 10 Gew-% war dieser Zusammenhang nicht zu erkennen.



**Bild 4.25:** Anpassung der Druckfestigkeiten nach modifiziertem Griffith Kriterium als Wurzelfunktionsabhängigkeit der mittleren Korngröße bei verschiedenen Binderanteilen.

Die Abhängigkeit der Biegefestigkeit ist nicht an Hand einer Wurzelfunktion beschreibbar, **Bild 4.26**. Bei 24 und 20 Gew-% Binder läßt sich jedoch die Tendenz erkennen, daß die Festigkeit mit sinkender Korngröße zunimmt. Bei 16 Gew-% Binder liegen die Werte dicht beieinander. Tendenziell zeigt sich bei den feinen Sanden eine Festigkeitszunahme mit steigendem Binderanteil.

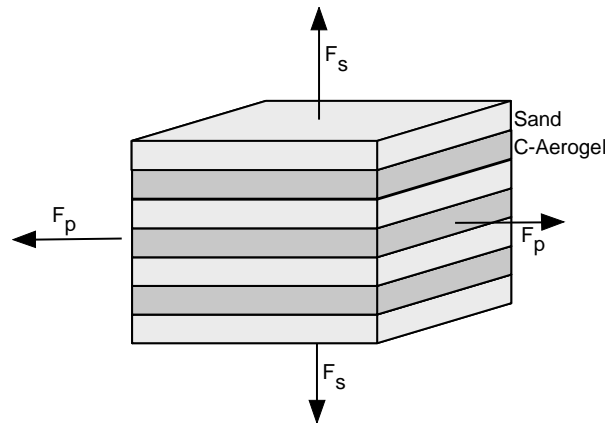
Auf Grund der Betrachtungen mit der Griffith Gleichung, sind auch für den Druckversuch die ersten beiden, der oben genannten Zusammenhänge, erklärt. Die Rauigkeit und der Festigkeitszusammenhang bei SiC Sanden erklärt sich ebenfalls auf die gleiche Weise wie beim Biegeversuch.



**Bild 4.26:** Druckfestigkeit aufgetragen über den Binderanteil bei unterschiedlichen Korngrößen. Eine Abhängigkeit der Festigkeit von der Wurzel des Binderanteils ist nicht erkennbar.

### Diskussion des Elastizitätsmoduls

Die Messungen der Elastizitätsmodule von C-AeroSanden zeigten eine Abnahme mit sinkendem Bindergehalt und Korngröße. Zudem ist der E-Modul um ein vielfaches kleiner als in dem reinen Sand. Während der E-Modul eines Korund Sandes (Alodur<sup>®</sup>) 300-380 GPa beträgt, hat der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSand E-Moduli im Bereich von 0,2-0,6 GPa. Dieser Zusammenhang kann am Bild des klassischen Modells für Verbundwerkstoffe erklärt werden. Hierbei handelt es sich um ein Schichtmodell der beiden Verbundkomponenten, **Bild 4.27**.



**Bild 4.27:** Schematische Darstellung des Schichtmodells für Verbundwerkstoffe mit C-Aerogel und Sand Schichten.

Ist die Belastungsrichtung senkrecht zu den Schichten, so kann der effektive E-Modul nach dem Modell der Reihenschaltung beschrieben werden als:

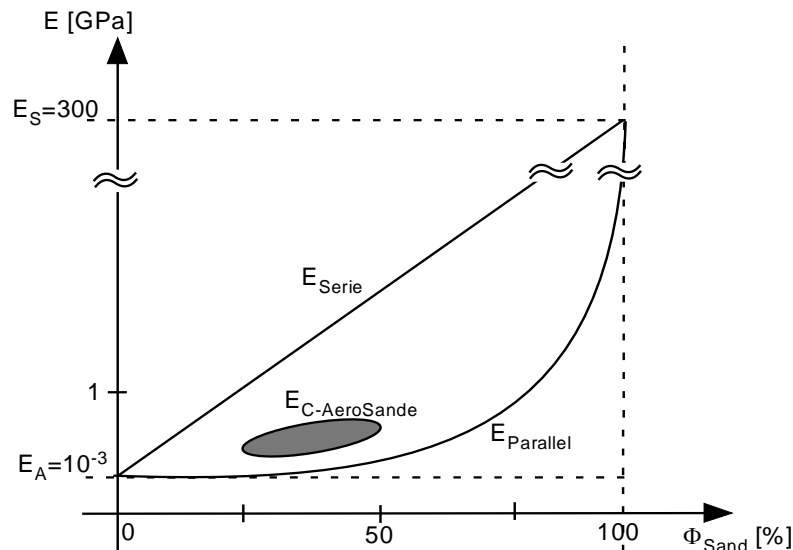
$$E_{eff} = E_S \cdot \Phi_S + E_A \cdot (1 - \Phi_S) \quad (4.11)$$

Wird der Verbund parallel zu den Schichten belastet, ergibt sich:

$$E_{eff}^{parallel} = \frac{E_S \cdot E_A}{E_A \cdot \Phi_S + E_S (1 - \Phi_S)} \quad (4.12)$$

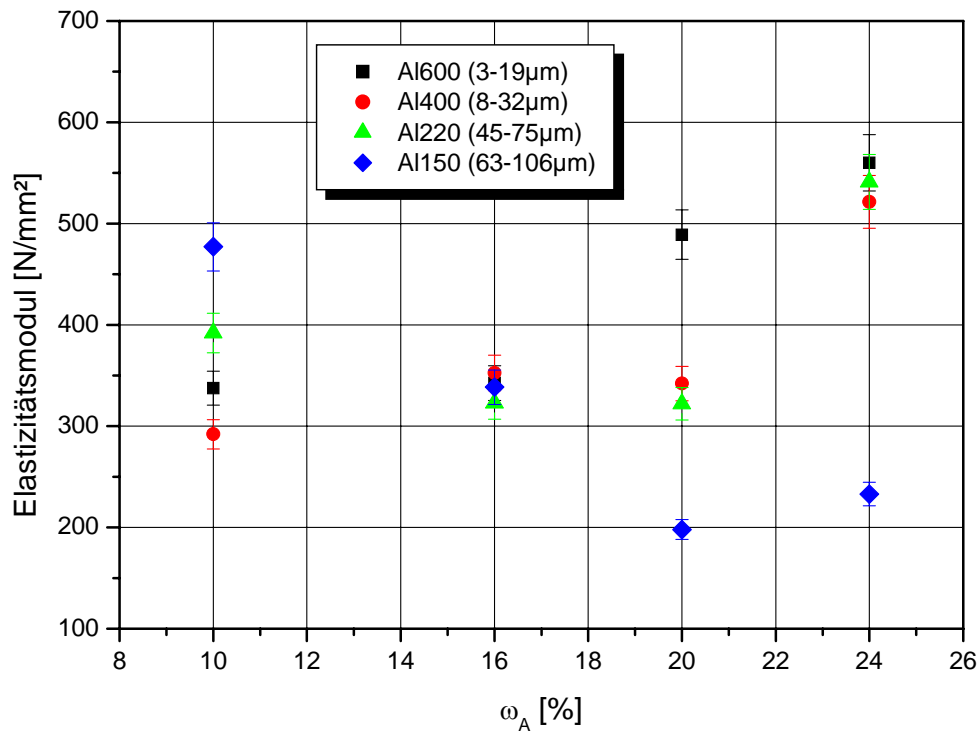
Hierin sind  $E_{A,S}$  die Elastizitätsmodule der Komponenten Sand und Aerogel und  $\Phi_{A,S}$  die Volumentanteile der Komponenten.

Bei dem oben betrachteten Schichtmodell handelt es sich um ein idealisiertes Modell. In einem C-AeroSand sind die Sandkörner jedoch regellos in der Matrix verteilt. Zu erwarten war, dass die Werte der Elastizitätsmodule zwischen der Reihen- und Parallelschaltung liegen. Der E-Modul eines Korund Sandes liegt, wie bereits erwähnt, bei 300-380 GPa. Aus der Literatur ist für ein Kohlenstoff Aerogel mit einer Dichte von  $500 \text{ kg/m}^3$  ein Elastizitätsmodul von  $10^{-3} \text{ GPa}$  gegeben [74,76]. Diese Werte wurden in **Bild 4.28** aufgetragen. Die gemessenen E-Moduli der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande (0,2-0,6 GPa) sind als grauer Bereich eingezeichnet. Es wird somit die Annahme bestätigt, dass es sich bei C-AeroSanden um eine Kombination aus Serien- und Parallelschaltung handelt.



**Bild 4.28:** Die Elastizitätsmodule der C-AeroSande liegen zwischen der idealisierten Vorstellung einer Serien- und Parallelschaltung.

Innerhalb dieses Bereiches zeigt sich keine Abhängigkeit der E-Moduli vom Binderanteils, **Bild 4.29**. Tendenziell zeigte sich aber, dass bei 24 und 20 Gew-% Binderanteil eine Zunahme der Festigkeit mit sinkender Korngröße fest zu stellen ist. Bei 16 Gew-% lagen die Festigkeiten unabhängig von der Korngröße dicht bei einander. Bei 10 Gew-% zeigte sich tendenziell der umgekehrte Zusammenhang. Die Festigkeit nam bei den Sanden Al600, 400 und 220 mit steigendem Binderanteil zu. Die Festigkeiten des größten Sandes sanken mit zunehmendem Binderanteil.



**Bild 4.29:** Eine Abhängigkeit des E-Modul der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande vom Bindergehalt ist nicht erkennbar.

#### 4.2.5 Schlussfolgerung

Die Festigkeiten der Kohlenstoff AeroSande sind auf vergleichbarem Niveau zu konventionellen Formstoffen, z.B. Cold Box 1-2 N/mm<sup>2</sup> und Hot Box 4-8 N/mm<sup>2</sup>. Die erzielten Festigkeitswerte sind gut, können jedoch weiter verbessert werden. Dies wäre durch eine Prozessoptimierung zur Verringerung der Lufteinschlüsse erreichbar. Durch eine Prozessoptimierung wären ebenso Abweichungen der einzelnen Messwerte untereinander zu verringern.

## 4.3 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften ist zur Charakterisierung eines Formstoffes ebenso wichtig, wie die der mechanischen. Hierzu gehören die Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität, aus der die Wärmeeindringzahl und die Temperaturleitfähigkeit errechnet werden kann. Weiterhin werden die Erstarrungsgeschwindigkeiten von AlSi7Mg0,6 Proben in verschiedenen Kohlenstoff AeroSanden und die Zerfallseigenschaften von C-AeroSanden untersucht.

### 4.3.1 Wärmeleitfähigkeit

Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen sind in **Tabelle 4.3** aufgelistet.

**Tabelle 4.3:** Wärmeleitfähigkeiten der Kohlenstoff AeroSande. Untersucht werden die Abhängigkeiten der Sandart, Korngröße und des Bindergehaltes von Kohlenstoff AeroSanden.

Probe	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
C1700-24	0,6
C1700-10	0,9
SiC220-24	0,8
SiC220-10	1,5
Al400-24	0,7
Al400-10	0,8
Al220-24	0,7
Al220-10	1,0

Die höchsten Wärmeleitfähigkeiten werden bei Siliziumkarbid C-AeroSanden gemessen. Bei einem Binderanteil von 10 Gew-% wird eine Wärmeleitfähigkeit von 1,5 W/mK gemessen, während bei einem Binderanteil von 24 Gew-% bei gleicher Korngröße (45-75µm) eine geringere Wärmeleitfähigkeit (0,8 W/mK) gemessen wird. Bei vergleichbarer Korngröße zeigen die Cerabeads und Alodur<sup>®</sup> Proben eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit sinkendem Binderanteil. Bei Cerabeads C-

AeroSanden steigt die Wärmeleitfähigkeit um 0,3 W/mK bei Senkung des Binderanteils von 24 Gew-% auf 10 Gew-%. Bei Alodur<sup>®</sup>220 C-AeroSand Proben wird bei Senkung des Binderanteils ein Anstieg um 0,3 W/mK gemessen. Alle Wärmeleitfähigkeiten (außer SiC220-10) sind  $\leq 1$  W/mK. Allgemein ist festzuhalten, dass die Wärmeleitfähigkeiten mit kleinerem Binderanteil steigt.

#### **4.3.2 Spezifische Wärmekapazität, Wärmeeindringzahl und Temperaturleitfähigkeit**

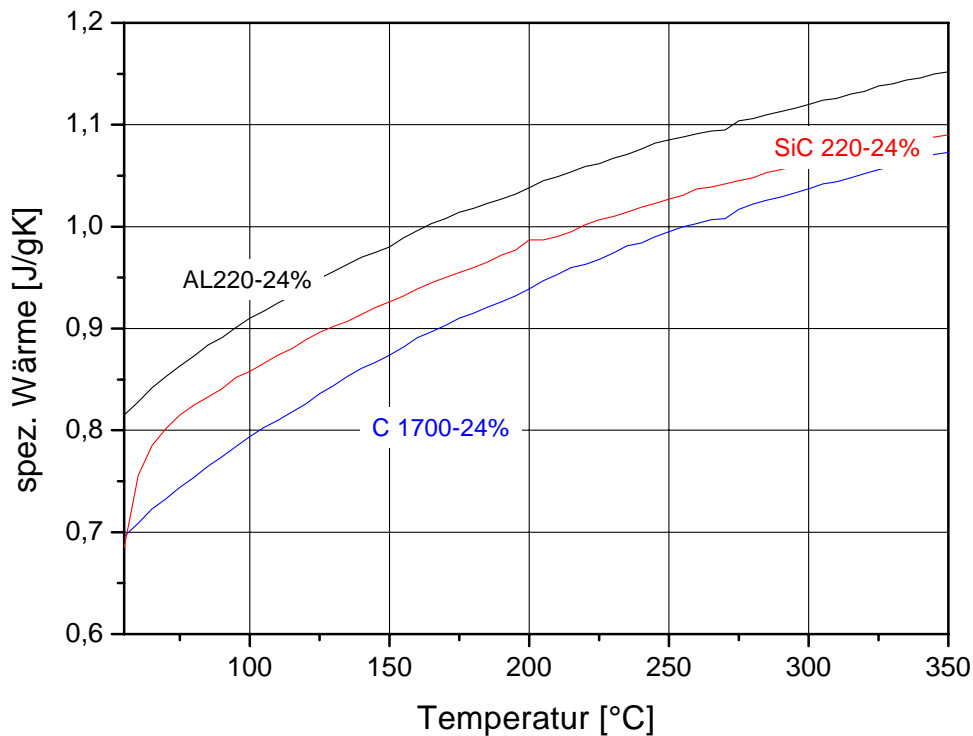
##### **Spezifische Wärme**

Die Untersuchungen der spezifischen Wärme werden, wie in Unterabschnitt 3.5.2 beschrieben, durchgeführt. Untersucht wird eine Probe jeder Sandart, mit vergleichbaren Korngrößen und maximalem Bindergehalt von 24% im Bereich von 50-350°C. Die tabellarischen Messergebnisse sind im Anhang in **Tabelle 6.7** aufgeführt. Die graphische Aufarbeitung der durchgeführten Messreihen zeigt **Bild 4.30**. Ein Anstieg der spezifischen Wärmekapazität mit der Temperatur wird bei allen drei Proben gemessen. Die Probe Al220-24 verzeichnet einen Anstieg um ca. 0,83 J/gK auf 1,15 J/gK. Der SiC220-24 C-AeroSand zeigt einen Anstieg von 0,7 auf 1,07 J/gK. Die Messungen der Cerabeads C-AeroSandes (C1450-24) liegen zwischen denen der beiden anderen Materialien. Für Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist in der Literatur ein Wert der spezifischen Wärmekapazität von 0,8-0,9 J/gK bei 100°C angegeben [117].

##### **Spezifische Wärmekapazität, Wärmeeindringzahl und Temperaturleitfähigkeit**

Mit Hilfe der Ergebnisse der spezifischen Wärme lässt sich das Wärmespeichervermögen der C-AeroSande errechnen (Gleichung 3.10). Bei bekannter Dichte ergeben sich die in **Tabelle 4.4** aufgeführten spezifischen Wärmekapazitäten.

Die Wärmeeindringzahl  $b$  wird mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärme nach Gleichung 3.14 errechnet. Die Ergebnisse der Kohlenstoff AeroSand Proben mit vergleichbarer Korngröße und dem maximalen Bindergehalt von 24% sind in **Tabelle 4.5** aufgelistet.



**Bild 4.30:** Spezifische Wärme von Kohlenstoff AeroSanden, gemessen am Alodur<sup>®</sup>-, Siliziumkarbid- und Cerabeads Sand mit gleichem Bindergehalt und vergleichbarer Korngröße.

Nach Gleichung 3.15 wird die Temperaturleitfähigkeit  $a$  der oben genannten Proben ermittelt. Zur besseren Beurteilung der Ergebnisse werden C-AeroSande mit vergleichbarer Korngröße gewählt. Die errechneten Werte sind in **Tabelle 4.6** dargestellt..

**Tabelle 4.4:** Die spezifische Wärmekapazität gibt Aufschluss über das Wärmespeichervermögen von C-AeroSanden bei einer Temperatur von 423K, die als Vorwärmtemperatur für Abgüsse angenommen werden kann. Sie wird nach Gleichung 3.10 berechnet.

Probe	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	$c_p$ [J/gK]	$C_v$ [J/m <sup>3</sup> K]
Al220-24	2100	0,980	$2,1 \cdot 10^6$
SiC220-24	1800	0,874	$1,6 \cdot 10^6$
C1700-24	1600	0,926	$1,5 \cdot 10^6$



**Tabelle 4.5:** Die Wärmeeindringzahl  $b$  wird nach Gleichung 3.14 bestimmt. Sie ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der die im Gussteil enthaltene Wärme durch die AeroSand Form abgeleitet werden kann. Bestimmt werden sie bei einer Temperatur von 423K, die als Vorwärmtemperatur für Abgüsse angenommen werden kann.

Probe	$c_p$ [J/gK]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\lambda$ [W/mK]	$b$ [J/m <sup>2</sup> s <sup>0,5</sup> K]
Al220-24	0,980	2100	0,7	1212
SiC220-24	0,874	1800	0,8	1131
C1700-24	0,926	1600	0,6	948

**Tabelle 4.6:** Die Temperaturleitfähigkeit  $a$  ist ein Maß für die Zeit, die innerhalb einer Form zum Ausgleich von Temperaturunterschieden benötigt wird. Sie wird für eine Temperatur von 423K bestimmt, die als Vorwärmtemperatur für Abgüsse angenommen werden kann.

Probe	$c_p$ [J/gK]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\lambda$ [W/mK]	$a$ [m <sup>2</sup> /s]
Al220-24	0,980	2100	0,7	$3,3 \cdot 10^{-7}$
SiC220-24	0,874	1800	0,8	$5,0 \cdot 10^{-7}$
C1700-24	0,926	1600	0,6	$4,0 \cdot 10^{-7}$

### 4.3.3 Erstarrungsgeschwindigkeit

Die Kenntnis der Erstarrungsgeschwindigkeit ist für die Steuerung eines Gießprozesses wichtig. Durch die Erstarrungsgeschwindigkeit kann das Gefüge und somit die Werkstoffkennwerte beeinflusst werden.

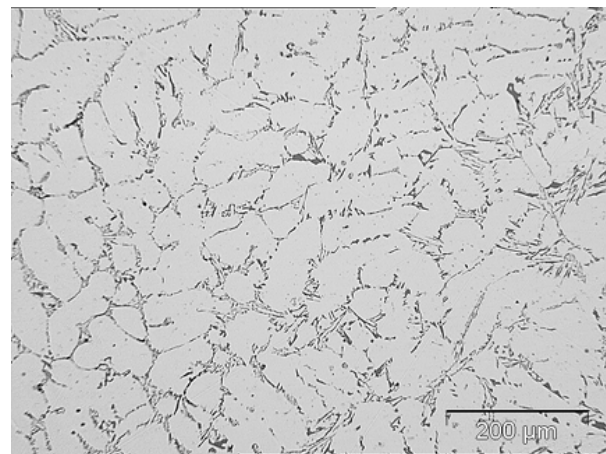
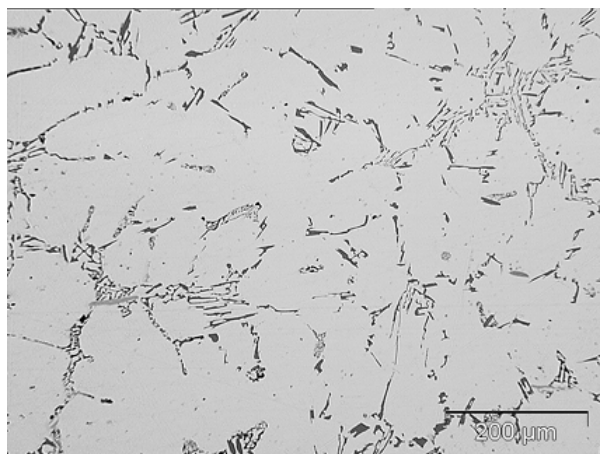
Untersucht werden die Erstarrungsgeschwindigkeiten von Kohlenstoff AeroSanden mit unterschiedlichen Bindergehalten und Korngrößen. Vergossen wird die technische Aluminium Legierung A357. Die Erstarrungsgeschwindigkeit wird, wie in Unterabschnitt 3.5.3 beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4.7** aufgelistet.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit der Proben, die im Alodur<sup>®</sup> C-AeroSand erstarren, zeigen mit minimalem Binderanteil von 10 Gew-% einen Wert von 0,033 mm/s. Beim maximal prozessierbaren Binderanteil von 24 Gew-% liegt die Erstarrungsgeschwindigkeit bei 0,033 mm/s. Erstarrt ein Abguss in einer Alodur<sup>®</sup> C-AeroSand Form, mit einer kleineren Korngröße (Alodur<sup>®</sup> 400: 8-32µm), so liegen die Werte in einer Spanne von 0,019 mm/s (10 Gew-%) und 0,024mm/s (24 Gew-%). Proben, die in Siliziumkarbid C-AeroSand abgegossen werden, weisen Erstarrungs-

geschwindigkeiten von 0,063 mm/s (24 Gew-%) und 0,091mm/s bei 10 Gew-% Binderanteil auf. Die Untersuchungen der Abgüsse in Cerabeads C-AeroSande mit einer Korngröße von 45-106 $\mu$ m zeigen eine Erstarrungsgeschwindigkeit von 0,033 mm/s bei einem Binderanteil von 10 Gew-%. Bei 24 Gew-% liegt diese für den Cearbeads C-AeroSand bei 0,026 mm/s.

**Tabelle 4.7:** Erstarrungsgeschwindigkeiten der Legierung A357 in Kohlenstoff AeroSanden. Untersucht wurden verschiedene Korngrößen und Bindergehalte, um ihren Einfluss auf das Gefüge qualifizieren zu können.

Probe	Erstarrungsgeschwindigkeit [mm/s]
C1700-24	0,026
C1700-10	0,033
SiC220-24	0,063
SiC220-10	0,091
Al400-24	0,024
Al400-10	0,019
Al220-24	0,033
Al220-10	0,033



**Bild 4.31:** Links ist ein A357 Gefüge zu sehen, welches in einer C-AeroSand Form aus Al400-10 erstarrt. Für das Rechte Bild wird eine SiC220-10 Form verwendet. Die Erstarrungsgeschwindigkeiten betragen 0,019 und 0,091 mm/s. Zu erkennen ist die  $\alpha$ -Primärphase in Form von Dendriten, die links gröber ausgebildet ist, was die geringere Erstarrungsgeschwindigkeit zeigt. Im interdendritischen Raum befindet sich das Eutektikum, welches zur Bestimmung der Lamellenabstände und Berechnung der Erstarrungsgeschwindigkeit verwendet wird. Beide Bilder werden mit 10-facher Vergrößerung aufgenommen.

Das **Bild 4.31** verdeutlicht die Ergebnisse. Das linke Bild zeigt ein Gefüge einer in Al400-10 erstarrten Probe, das rechte Bild zeigt ein Gefüge einer in SiC220-10 abgegossenen Probe. Beide Abgüsse werden mit der Legierung A357 durchgeführt und die mikroskopischen Aufnahmen zum besseren Vergleich jeweils mit einer 10-fachen Vergrößerung aufgenommen. Zu erkennen ist die  $\alpha$ -Primärphase in Form von Dendriten, die links gröber ausgebildet ist, da die Erstarrungsgeschwindigkeit geringer ist. Im interdendritischen Raum befindet sich das Eutektikum. Dieses wird zur Bestimmung der Lamellenabstände und Berechnung der Erstarrungsgeschwindigkeit benutzt.

### 4.3.5 Diskussion der thermischen Eigenschaften

Die Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit und der Erstarrungsgeschwindigkeit wurden an C-AeroSand Proben in Abhängigkeit ihres Binderanteils und Korngröße durchgeführt. Es ließen sich folgende Zusammenhänge erkennen:

1. Je geringer der Binderanteil, desto größer die Wärmeleitfähigkeit und die Erstarrungsgeschwindigkeit
2. Die Größe der Sandkörner hat keinen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit und die Erstarrungsgeschwindigkeit

Die quantitative Erklärung dieser Korrelationen ist analog zum Elastizitätsmodul mit einer Betrachtung des Modells für Serien- und Parallelschaltung möglich. Für die Wärmeleitfähigkeit von AeroSanden sind die aus der Literatur bekannten Modelle folgendermaßen zu modifizieren:

$$\lambda_{eff}^{Parallel} = \Phi_A \cdot \lambda_A + \Phi_S \cdot \lambda_S \quad (4.13)$$

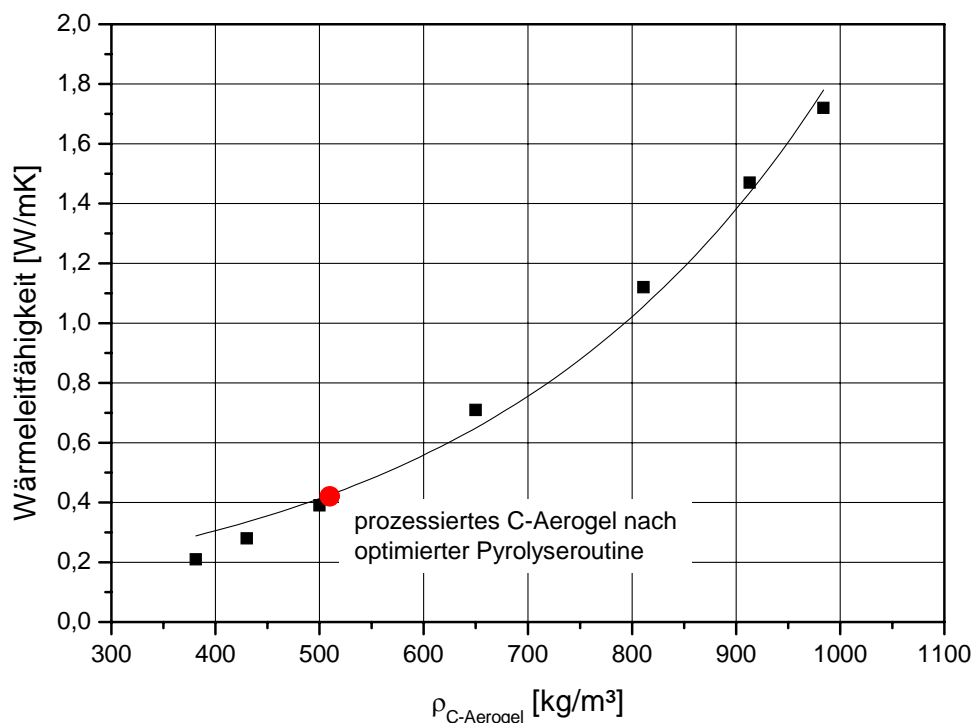
$$\lambda_{eff}^{Serie} = \frac{l}{\frac{\Phi_A}{\lambda_A} + \frac{\Phi_S}{\lambda_S}} \quad (4.14)$$

Hierin sind  $\lambda_{A,S}$  die Wärmeleitfähigkeiten des Aerogels bzw. des Sandes und  $\Phi_{A,S}$  die Volumenanteile Aerogel bzw. Sand.

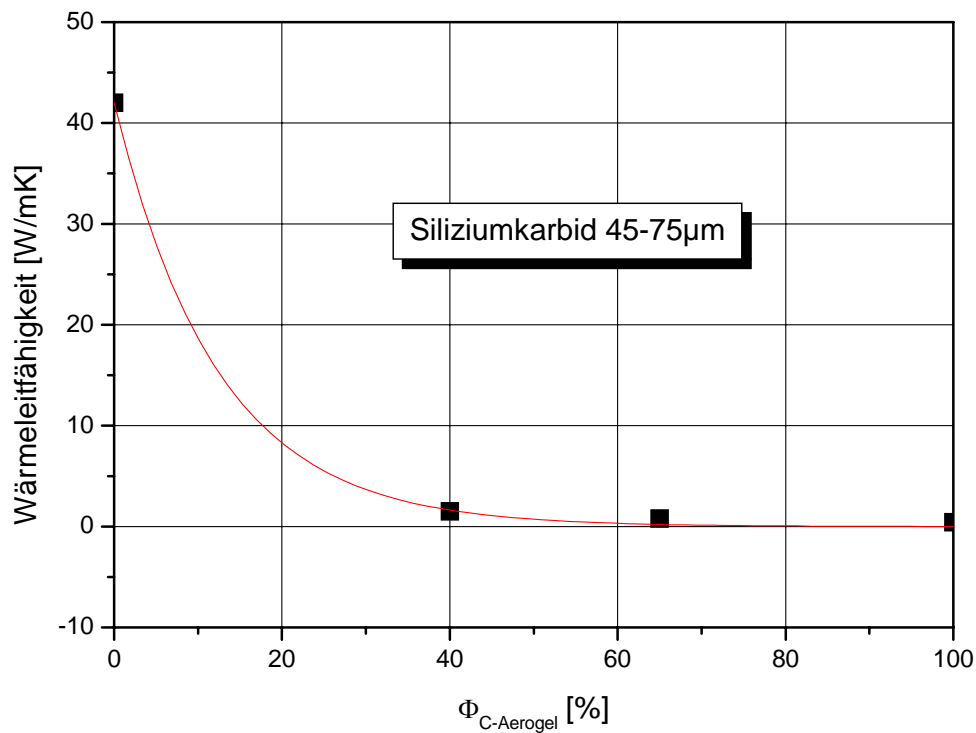
Aus der Literatur sind die Wärmeleitfähigkeiten von Kohlenstoff Aerogelen verschiedener Dichten bekannt [82]. Trägt man die Wärmeleitfähigkeiten gegen die

Dichten auf und passt sie exponentiell an, ergibt sich die Kurve in **Bild 4.32**. Die Dichte des für die C-AeroSande verwendeten C-Aerogels ist bekannt. Die entsprechende Wärmeleitfähigkeit kann dem Diagramm entnommen und für die weiteren Berechnungen verwendet werden.

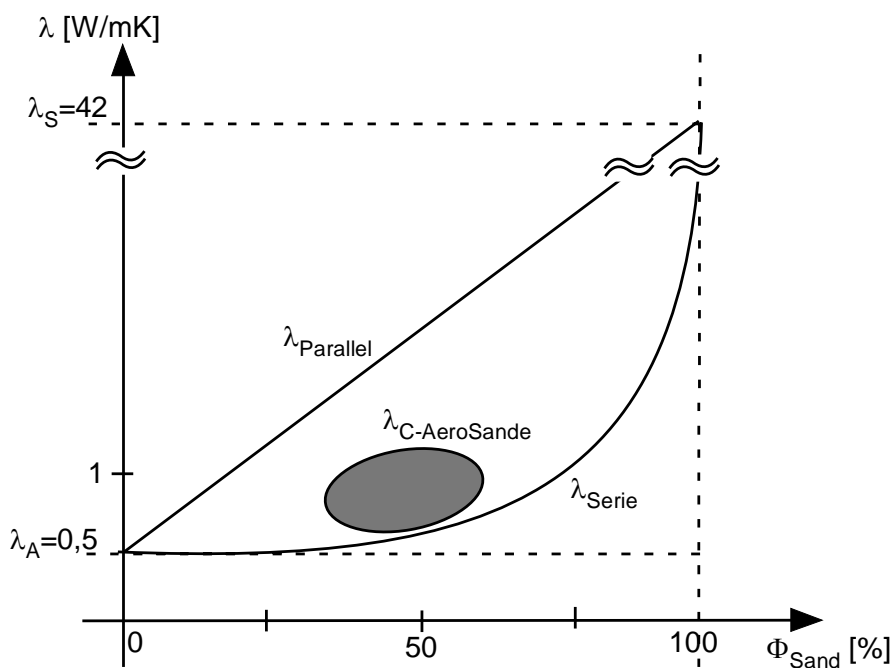
Die Wärmeleitfähigkeit des Siliziumkarbid Sandes wird vom Hersteller mit 42 W/mK angegeben. Wird nun die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Volumenanteils Aerogel aufgetragen, so ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit, **Bild 4.33**. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit dem Volumenanteil Aerogel ab. Hieraus wird ersichtlich, dass die Wärmeleitfähigkeit besser durch eine Serienschaltung zu beschreiben ist. Das **Bild 4.34** verdeutlicht dieses Aussage. Die idealisierte Form einer Serien- und Parallelschaltung sind in Abhängigkeit des Binderanteils eingezeichnet. Der grau markierte Bereich stellt die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der C-AeroSande dar. Die Werte liegen näher an den Bereichen, die durch eine Serienschaltung beschrieben werden können.



**Bild 4.32** Aus der Literatur sind die Wärmeleitfähigkeiten von C-Aerogelen verschiedener Dichten bekannt. Aus der exponentiellen Anpassung der Werte ist die Wärmeleitfähigkeit des hier verwendeten Aerogels aus dem Diagramm ablesbar.



**Bild 4.33:** Die Wärmeleitfähigkeit der C-AeroSande ist exponentiell abnehmend abhängig von Volumenanteils Aerogel.

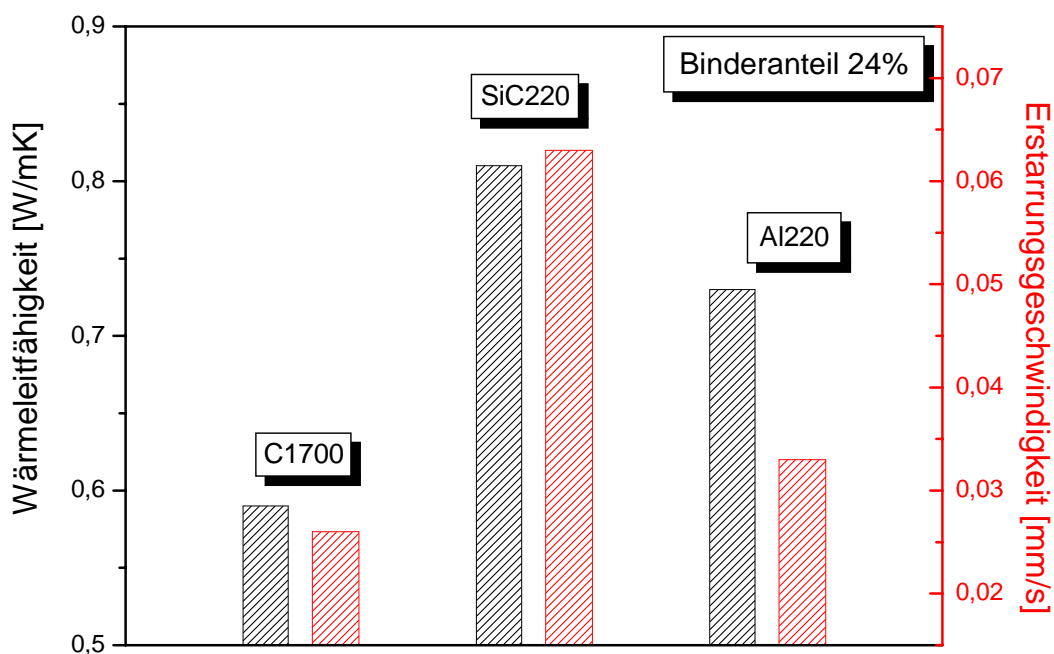


**Bild 4.34:** Die Wärmeleitfähigkeit der C-AeroSande lässt sich besser mittels einer Serienschaltung beschreiben. Der graue Bereich zeigt den Bereich der Wärmeleitfähigkeiten der C-AeroSande innerhalb der idealisierten Vorstellung.

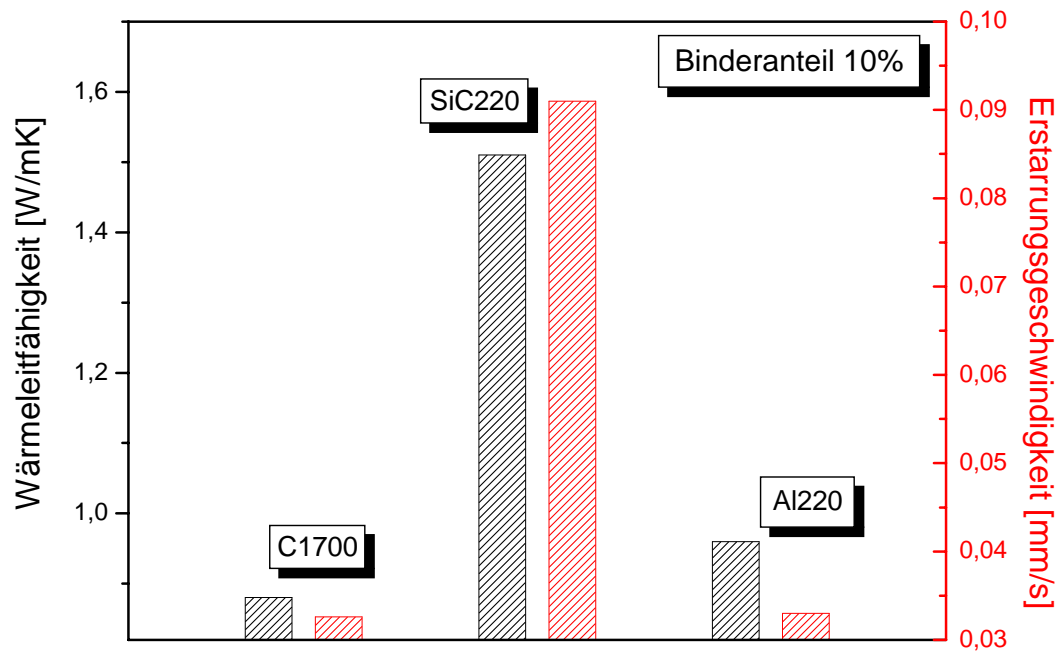
Die Wärmeleitfähigkeit eines Formstoffes bestimmt in direkter Form die Erstarrungsgeschwindigkeit. Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs sind in **Bild 4.35** und **4.36** die Wärmeleitfähigkeiten und Erstarrungsgeschwindigkeiten von C-AeroSanden in Anhängigkeit vom Binderanteil aufgetragen. Das **Bild 4.35** zeigt die Werte bei einem Binderanteil von 24 Gew-%. Die direkte Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit von der Wärmeleitfähigkeit ist erkennbar.

Im **Bild 4.36** sind die Ergebnisse bei 10%igem Binderanteil gegeneinander ausgetragen. Hier bestätigt sich ebenfalls die Theorie der Abhängigkeiten der Erstarrungsgeschwindigkeit von der Wärmeleitfähigkeit. Die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Wärmeleitfähigkeit liegen deckungsgleich übereinander.

Für die spezifische Wärme konnte nachgewiesen werden, dass diese nur von der Sandwahl, und nicht vom Bindergehalt abhängig ist. Diese Aussage stützt sich auf Vergleiche mit Literaturangaben, die zeigen, das Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ =Alodur<sup>®</sup>) bei einer Temperatur von 100°C eine spezifische Wärme von 0,8-0,9 J/gK aufweist. Bei 100°C wurde die spezifische Wärme von 0,8 J/gK bei der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSand Probe gemessen.



**Bild 4.35** Erstarrungsgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit bei 24% Binderanteil der drei verfügbaren Sande. Die Werte liegen in vergleichbaren Relationen zu einander.



**Bild 4.36:** Erstarrungsgeschwindigkeit und Wärmeleitfähigkeit bei 10% Binderanteil der drei verfügbaren Sande. Hier ist ebenfalls die direkte Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit von der Wärmeleitfähigkeit erkennbar.

#### 4.3.5 Schlussfolgerung

Die Untersuchungen der thermischen Eigenschaften zeigten, dass der Werkstoff Kohlenstoff AeroSand ein gutes Potenzial als Form- und Kernmaterial besitzt. Die Wärmeleitfähigkeiten liegen im Bereich typischer Kernmaterialien. Die Wärmeleitfähigkeiten können jedoch durch weiteres Herabsetzen des Sandanteils weiter gesenkt werden, vergleiche **Bild 4.34**.

Durch die umfassende Bestimmung der thermischen Kennwerte werden numerische Simulationen ermöglicht.

## 4.4 Verbrennung und Zerfallseigenschaften des Kohlenstoff AeroSandes

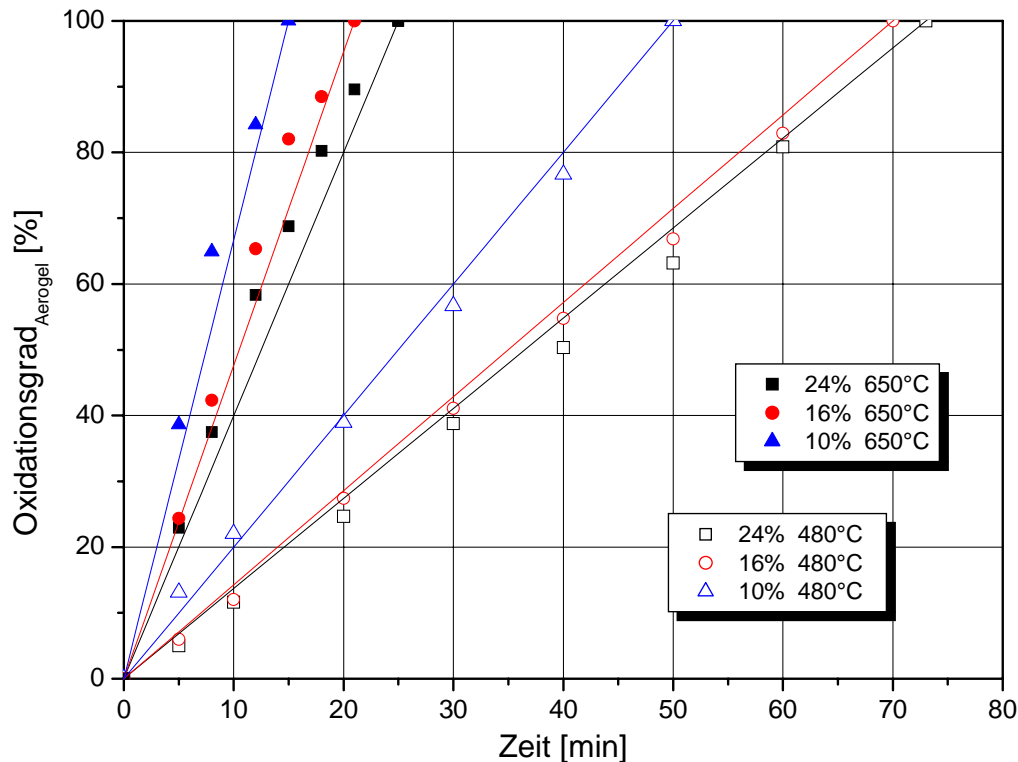
Ein RF-Aerogel ist, wie aus der Literatur bekannt, durch thermische Aktivierung zersetzbar und verbrennt ohne Rückstände. Durch Vorversuche zeigt sich, dass auch das Kohlenstoff Aerogel thermisch zersetzbar ist. Bei Temperaturen  $>450^{\circ}\text{C}$  verbrennt es rückstandslos. Dies gilt ebenfalls für das Verbundmaterial C-AeroSand, in dem das Kohlenstoff Aerogel verbrennt und auf diese Weise die Bindung zwischen den Sandkörnern aufgehoben wird.

Der thermisch aktivierte Zerfall von C-AeroSanden wird mit Material aus Alodur<sup>®</sup> Sand mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen C-Aerogel (10%, 16%, 24%) untersucht. Der Zerfall wird bei zwei Temperaturen analysiert. Zum einen wird eine Temperatur von  $480^{\circ}\text{C}$  gewählt, da diese Temperatur für den Aluminiumguss bei der konventionellen Wärmebehandlung relevant ist. Zum anderen bei einer Temperatur von  $650^{\circ}\text{C}$ , was für Anwendungen im Stahlguss interessant sein kann. Verwendet werden jeweils Proben mit einer Wandstärke von 2cm. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in **Bild 4.37** dargestellt. Die viereckigen Messpunkte zeigen jeweils eine Probe mit einem Binderanteil von 24 Gew-%. Die Ergebnisse der Proben mit einem Binderanteil von 16 Gew-% sind als Kreise dargestellt, während der Zerfall der Proben mit dem minimalen Binderanteil von 10 Gew-% als Dreiecke im Graphen dargestellt ist.

Bei einer Verbrenntemperatur von  $480^{\circ}\text{C}$  ist zu erkennen, dass die Dauer des vollständigen Zerfalls mit 24% Binderanteil bei 73min liegt. Sinkt der Aerogel Anteil auf 16%, so ist auch eine geringfügige Senkung der Zeit bis zum vollständigen Zerfall erkennbar (70min). Wird der Binderanteil weiter gesenkt, sinkt die benötigte Zeit auf 50min.

Wird die Verbrennungstemperatur auf  $650^{\circ}\text{C}$  erhöht, ändern sich die Zerfallszeiten. Für die vollständige Zersetzung einer Al220-24 C-AeroSand Probe werden 25min gemessen, mit einem Binderanteil von 16% 21min und mit einem Binderanteil von 10% 14min.





**Bild 4.37:** Thermisch aktivierter Zerfall von Kohlenstoff AeroSanden gemessen an Alodur<sup>®</sup> Proben mit einer Wandstärke von 2cm, mit unterschiedlichem Binderanteil. Die Verbrennung wird bei 480°C und 650°C untersucht.

Alle Messreihen zeigen eine lineare Abhängigkeit des Verbrennungsfortschritts von der benötigten Zeit.

Zur Erklärung des Zerfalls eines Kohlenstoff Aerogels im AeroSand Verbund werden einfache Überlegungen zum Verbrennungsprozess heran gezogen. Bei der Verbrennung des C-AeroSandes dringt Sauerstoff in die äußeren Schichten ein und zersetzt hier das C-Aerogel. Bei einer einfachen Betrachtung umfasst die Reaktion der Verbrennung von Graphit folgende Schritte [118]:

1. Diffusion der Sauerstoffmoleküle zur Oberfläche
2. Adsorption der Moleküle an der Oberfläche
3. Reaktion an der Oberfläche
4. Desorption der Reaktionsprodukte CO und CO<sub>2</sub>
5. Diffusion der Reaktionsprodukte von der Oberfläche weg

Die eigentliche Oberflächenreaktion im dritten Schritt setzt sich aus Teilschritten zusammen, die sich aus einer atomistischen Betrachtung der Reaktion von adsorbierten Sauerstoffmolekülen mit den Kohlenstoffatomen der Oberfläche ergeben.

Nicht jeder der oben aufgeführten fünf Mechanismen wird im gleichen Maße zur Reaktion beitragen. Welcher dieser Schritte der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende ist, hängt von einer Reihe von Parametern ab und muss für den jeweils vorliegenden Fall geklärt werden. Bekannt ist, dass für gastragende Partikel der Einfluss der Diffusion mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit und steigendem Partikeldurchmesser, wächst. Lediglich für große Partikel mit einem Durchmesser  $>200\mu\text{m}$  wird in der Literatur von einer rein diffusionslimitierten Reaktion bei der Verbrennung der Kohleteilchen gesprochen [119]. Da die Verbrennung der Kohlenstoff Aerogele aus dem AeroSand Verbund bei geringeren Temperaturen ( $T < 700^\circ\text{C}$ ) durchgeführt wird, und die Partikel einen Durchmesser  $\ll 200\mu\text{m}$  besitzen, kann für die weitere Betrachtung vorausgesetzt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen von der Reaktionskinetik auf der Partikeloberfläche abhängig ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $S$  ist gegeben durch:

$$S = -k \cdot p_{\text{O}_2}^n \quad (4.15)$$

Hierin ist  $k$  der Reaktionskoeffizient,  $p_{\text{O}_2}$  der Sauerstoffpartialdruck und  $n$  die Reaktionsordnung. Der Reaktionskoeffizient  $k$  wird beschrieben durch die Arrhenius-Gleichung:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.16)$$

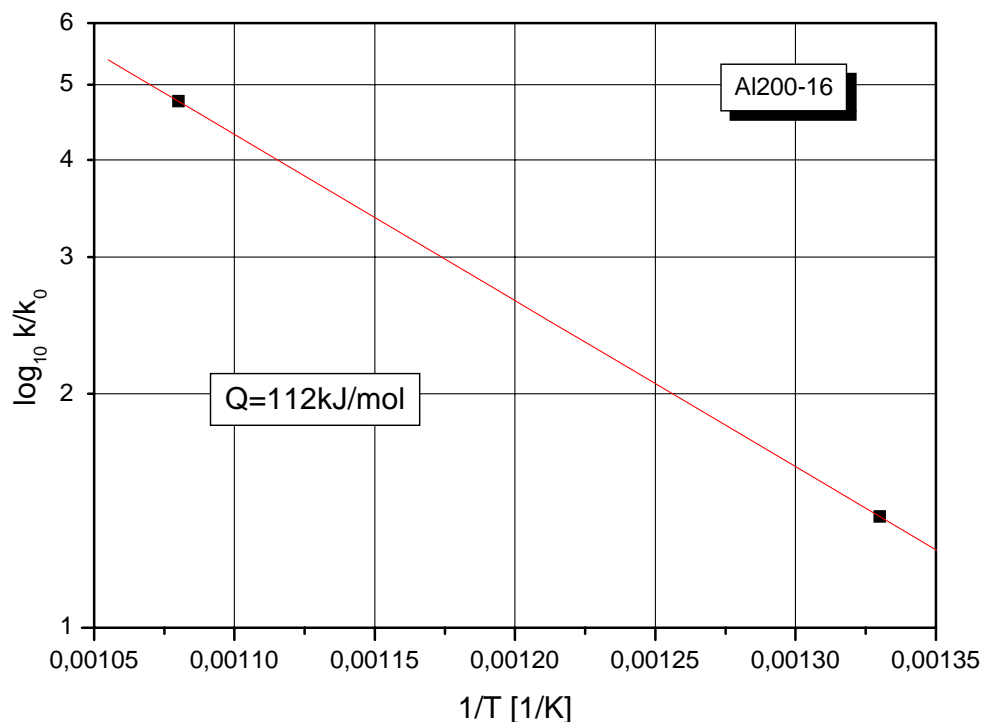
Hierin ist  $k_0$  ein präexponentieller Faktor,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $Q$  die Aktivierungsenergie, die für den Ablauf der Reaktion nötig ist. Damit Zusammenstöße von Molekülen zu einer Reaktion führen, muss zunächst eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Überschreitet diese einen kritischen Wert, so kommt es zur Reaktion.

Die Aktivierungsenergie zum Ablauf der Verbrennung des C-Aerogels im AeroSand Verbund soll nun abgeschätzt und mit Literaturwerten verglichen werden.

Für diese Abschätzung wird die Steigung der Geraden von 16 Gew-% Binderanteil bei  $480^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$  aus **Bild 4.37** errechnet. Diese beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k(T)$ . Die Steigungen ( $k$ ) werden nun logarithmisch gegen  $1/T$  [ $1/\text{K}$ ] aufgetragen, **Bild 4.38**. Die Steigung der resultierende Geraden ist  $A$ . Zur Errechnung der Aktivierungsenergie wird nun analog zur Arrhenius-Gleichung:

$$Q = A \cdot R \quad (4.17)$$

benutzt. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $\approx 112 \text{ kJ/mol}$  für die Verbrennung des Kohlenstoff Aerogels. In der Literatur sind keine Untersuchungen für diese Problematik zu finden. Der passende Literaturvergleich ist mit einer Untersuchung von pyrolytischem Graphit von Rao [120] möglich. Hier wird eine Aktivierungsenergie von  $164 \text{ kJ/mol}$  im Temperaturbereich von  $820 \text{ K}$ - $1040 \text{ K}$  angegeben. Aerogele sind Nanopulver, wodurch ein sehr viel höheres Oberflächen/Volumen Verhältnis gegeben ist, als bei Graphit. Es sitzen somit mehr C-Atome auf der Oberfläche und die Aktivierungsenergie zum Herauslösen dieser Atome wird geringer sein.



**Bild 4.38:** Aus der Steigung der Geraden lässt sich nach Gleichung 4.17 die Aktivierungsenergie für die Verbrennung von Kohlenstoff Aerogelen in einem Aerogel-Sand Verbund errechnen.

Bei der Charakterisierung eines neuen Formstoffs muss die Möglichkeit der Verbrennung des Binders positiv hervorgehoben werden. Ein 100%iger Kernzerfall durch Einwirkung von Hitze stellt seit langem eine Herausforderung auf dem Gießereimarkt dar. Wird keine mechanische Einwirkung benötigt, so sind der

Komplexität der Kerne keine Grenzen gesetzt. Diese einfache Kernentfernung muss mit guten Abbildungsgenauigkeiten und wenig Gasentwicklung einhergehen.

Der thermische aktivierbare Zerfall der C-AeroSande ist von besonderem Interesse im Bereich der konventionellen Wärmebehandlung von Aluminium. Die 480°C Zerfallsreihen zeigten, dass die Verbrennung innerhalb der üblichen Wärmebehandlungszeiten möglich ist und somit die Kernentfernung parallel zur Wärmebehandlung erfolgen kann.

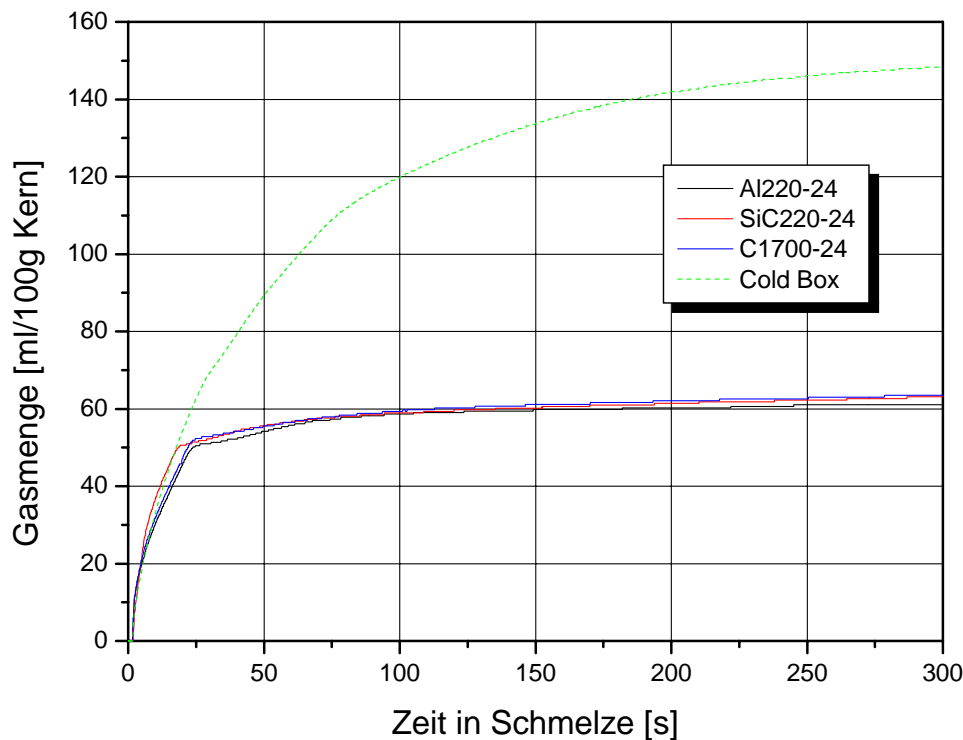
## 4.5 Gasentwicklung des Formstoffs beim Abguss

Die Menge der Gase und des Kondensats, die während des Abgusses aus dem Formstoff entweichen, wird wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, von Hydro Aluminium untersucht. Die C-AeroSand Proben werden mit vergleichbarer Korngröße und einem Binderanteil von 24 Gew-% hergestellt. Zum besseren Vergleich wird den C-AeroSanden eine Messung eines Cold-Box Kernes mit 0,6% Binder gegenübergestellt. Die Ergebnisse der Untersuchung der freiwerdenden Gasmenge sind in **Bild 4.39** dargestellt. Aufgetragen ist die Gasmenge in ml pro 100g Kern gegen die Zeit, die der Kern in der Schmelze verweilt. Die Messung der Cold Box Referenzprobe ist im Diagramm als gestrichelte Kurve vermerkt.

Die Messreihen der C-AeroSand Proben zeigen, dass die Kurven nahezu deckungsgleich sind. Die stärkste Gasentwicklung findet in den ersten 20 sek statt (50ml/100g Kern). Nach dieser Zeit wird nur noch ein geringer Anstieg gemessen. Von 21sek bis 300sek steigt die Gasmenge von 50 auf  $\approx 60$  ml/100g Kern. Anders verhält sich die Gasentwicklung des Cold Box Kernes. Die Gasentwicklung geht bis 20sek mit denen der C-AeroSande parallel, steigt dann jedoch weiter. Diese Entwicklung setzt sich bis zum Ende der Messung nach 300sek fort, an deren Ende eine Gasmenge von 150 ml/100g Kern gemessen wird.

Weiterhin kann mit Hilfe einer Kühlfalle die sich niederschlagende Kondensatmenge gemessen werden. Für die Proben des Cerabeads C-AeroSandes und des SiC C-AeroSandes kann kein Kondensat nachgewiesen werden. Die niedergeschlagene

Kondensatmenge des Alodur<sup>®</sup> C-AeroSandes beträgt 0,04 g/100g Kern. Im Vergleich hierzu wird beim Cold-Box Kern eine Kondensatmenge von 0,528 g/100gKern gemessen.



**Bild 4.39:** Die freiwerdende Gasmenge im Formstoff während des Abgusses wird am Beispiel dreier C-AeroSand Proben und einem Cold-Box Kern gemessen. Die abgegebene Gasmenge des Cold-Box Kernes beträgt das Doppelte der C-AeroSande. Die Untersuchungen werden im COGAS Analysegeräts der Firma Hydro Aluminium durchgeführt.

Wie bereits erwähnt ist der Aspekt der Gasentwicklung eines Formstoffes in der Gießereiindustrie von besonderer Wichtigkeit. Seit jeher ist ein Formstoff erwünscht, bei dem reproduzierbar keine Gasporosität im Gussteil entsteht.

Die Untersuchungen der freiwerdenden Gasmenge und des Kondensats zeigen deutlich, dass dieses Problem bei den Kohlenstoff AeroSanden nicht zu erwarten ist. Die freigesetzte Gasmenge in einem C-AeroSand ist im Vergleich zu einem konventionellen Cold-Box Kern ca. 60% geringer. Die Deckungsgleichheit aller drei untersuchten C-AeroSand Proben lässt darauf schließen, dass die Gasentwicklung nicht von der Sandart abhängig ist. Die Kerne verweilen 300sek in der Schmelze. Hierdurch wird eine Aussage über Abgüsse großer oder dickwandiger Bauteile

ermöglicht. Bei diesen Bauteilen dauert die Erstarrung wesentlich länger als bei dünnwandigen Teilen, und das freiwerdende Gas kann über längere Zeit in die Schmelze wandern und zu Einschlüssen führen. Da die Gasentwicklung von C-AeroSanden, im Gegensatz zum Cold-Box Kern, nach 20s nahezu abgeschlossen ist, ist kein Problem für große Bauteile erkennbar. Diese guten Ergebnisse lassen sich durch den Verfahrensschritt der Pyrolyse erklären. Bei konventionellen polymeren Bindern findet die Pyrolyse der Bindemittel auf Grund der hohen thermischen Belastung während des Abgusses statt. Somit kommt zu einer größeren Menge freiwerdenden Gasen. Die Pyrolyse ist bei der Herstellung der C-AeroSande bereits abgeschlossen. Es kommt bereits vor dem Abguss zu einem vollständigen Entgasungsprozess des Binders, was eine Schädigung des späteren Bauteils ausschließt. Das bei den C-AeroSanden freiwerdende Gas ist mutmaßlich adsorbierte Feuchtigkeit. Durch eine Lagerungszeit der C-AeroSande dringt Feuchtigkeit in den Verbund. Wird die Form vor dem Abguss nicht ausreichend ausgeheizt, so bleibt Restfeuchte im Verbund und führt während des Abgusses zur Gasentwicklung.

Die nachfolgende Überlegung dient zur Abschätzung des Bedeckungsgrades der Oberfläche durch adsorbierte Feuchtigkeit.

Die gemessene Menge Gas von 60ml/100g Kern entspricht unter der Annahme eines idealen Gases:

$$N = \frac{60 \frac{ml}{100g}}{22400 \frac{ml}{mol}} \cong 0,0027 \frac{mol}{100g} \quad (4.18)$$

Die C-AeroSande besitzen eine durchschnittliche spezifische Oberfläche von  $\approx 8 \text{ m}^2/\text{g}$ , was  $800 \text{ m}^2/100\text{g}$  entspricht.

Die Anzahl der frei werdenden Moleküle N errechnet sich aus:

$$N = N_A \cdot n = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} \cdot 2,7 \cdot 10^{-3} \cong 1,6 \cdot 10^{21} \frac{\text{Moleküle}}{100g} \quad (4.19)$$

Unter der Annahme, dass nur adsorbiertes Wasser frei wird, kann mit dem Moleküldurchmesser von  $d_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2 \text{ nm}$  die Fläche abgeschätzt werden, die ein

Wassermolekül auf der Oberfläche einnimmt. Hierbei wird zur Vereinfachung das Molekül als Rechteck mit der Kantenlänge 0,2nm angenommen:

$$F_{H_2O} = (2 \cdot 10^{-10})^2 m^2 = 4 \cdot 10^{-20} m^2 \quad (4.20)$$

Die Anzahl der Moleküle, die auf die Oberfläche des C-AeroSandes passen, errechnet sich zu:

$$n = \frac{S_{BET}}{F_{H_2O}} = \frac{800 \frac{m^2}{100g}}{4 \cdot 10^{-20} m^2} = 2 \cdot 10^{22} \text{ Moleküle} / 100g \quad (4.21)$$

Hieraus ergibt sich ein Bedeckungsgrad  $z$  der Oberfläche von:

$$z = \frac{N}{n} = \frac{1,6 \cdot 10^{21} \frac{\text{Moleküle}}{100g}}{2 \cdot 10^{22} \frac{\text{Moleküle}}{100g}} = 0,08 \quad (4.22)$$

Dies entspricht einer prozentualen Bedeckung der C-AeroSand Oberfläche durch die Wassermoleküle von 8%. Auf Grund der längeren Lagerzeit haben die Kerne Feuchtigkeit aus der Umgebung aufgenommen. Der Bedeckungsgrad von ca.8% lässt darauf schließen, dass die Ausheizzeit nach langer Lagerung auf mehr als vier Stunden erhöht werden sollte. Dies würde wahrscheinlich die Gasentwicklung während des Abgusses weiter senken.

Die entstehenden Kondensate bei konventionellen polymeren Bindern sind zumeist mit umweltbelastenden Bestandteilen angereichert, so dass eine Verringerung der Kondensate angestrebt wird. Die freiwerdende Menge an Kondensat im Cold-Box Kern liegt bei 0,5g/100g.Kern. In Kohlenstoff AeroSanden hingegen können keine Kondensate nachgewiesen werden. Diese entweichen während der Pyrolyse der AeroSande, und können in diesem Verfahrensschritt aufgefangen und entsorgt werden. Die geringe Menge an gemessenem Kondensat des Alodur<sup>®</sup> C-AeroSandes ist auf eine nicht ausreichend lange Pyrolyse zurückzuführen. Hier betrug die Haltezeit bei 1050°C nur 60min an Stelle der üblichen 90min. Dieser Umstand liegt begründet in einen Stromausfall während des Versuchs. Die Lieferzeit ließ zeitlich keinen Wiederholungsversuch zu.

Aus den Ergebnissen der Gasstoßuntersuchungen ist ein großer Vorteil der AeroSande gegenüber den konventionellen Bindemitteln zu sehen. Nicht nur im Hinblick auf eine bessere Gussqualität, sondern auch im Hinblick auf ökologische Aspekte. Auch eine steigende Arbeitsplatzqualität wird erreicht, da während des Abgusses keine geruchsintensiven Gase aus dem Formstoff entweichen.

## 4.6 Porosität und spezifische Oberfläche

Die Ergebnisse der spezifischen Oberflächenmessung zeigen, dass die Werte durch Zugabe des Sandes, im Vergleich zum ungefüllten C-Aerogel, sinken, **Tabelle 4.8**. Es werden spezifische Oberflächen  $<18 \text{ m}^2/\text{g}$  gemessen, wobei die höchsten Werte bei C-AeroSanden hergestellt mit Siliziumkarbid Sand 220 ( $45\text{-}75\mu\text{m}$ ) gemessen wird. Durchschnittlich liegen die Werte bei ca.  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die spezifische Oberfläche der C-AeroSande nimmt mit sinkendem Binderanteil ab.

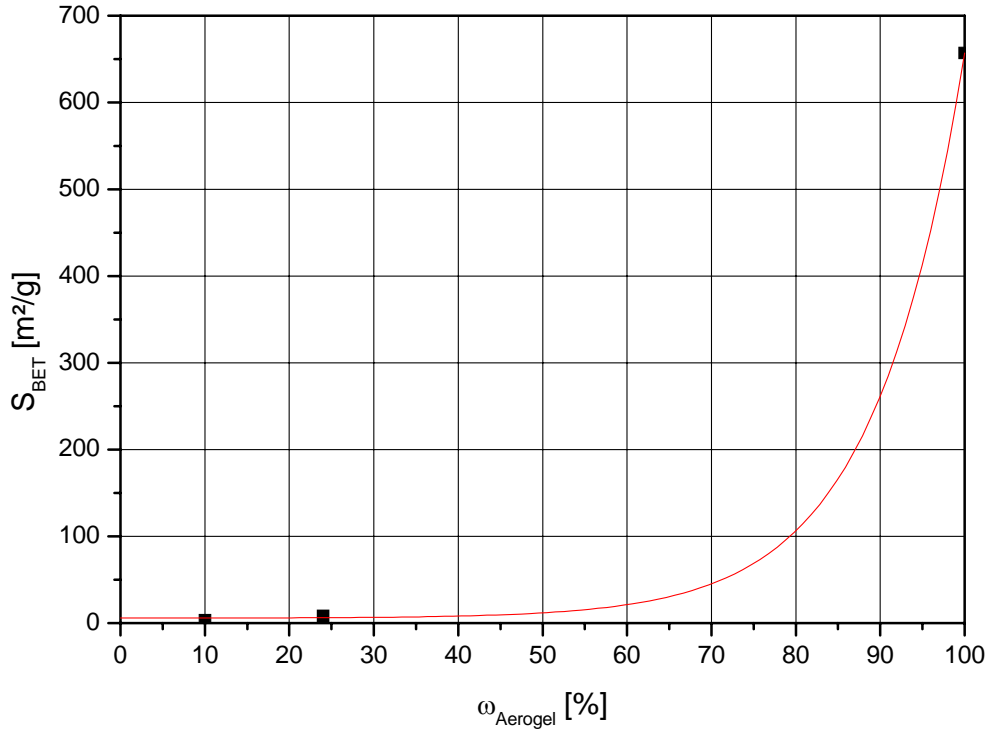
**Tabelle 4.8:** Untersuchungen der spezifischen Oberfläche und der Porosität von Kohlenstoff AeroSanden mit unterschiedlichen Korngrößen und Bindergehalten.

Proben- bezeichnung	Spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Porosität [%]
Al220-24	8,54	12,4
Al220-10	3,58	14,7
Al150-24	8,32	15,2
SiC220-24	17,95	15,8
SiC220-10	16,52	22,9
SiC150-24	9,54	19,6
C1700-24	12,81	25,3
C1700-10	5,47	21,7

**Bild 4.40** zeigt diese Beziehung quantitativ für einen Alodur<sup>®</sup>220 Sand. Die spezifische Oberfläche des ungefüllten Kohlenstoff Aerogels liegt bei  $657 \text{ m}^2/\text{g}$ , Abschnitt 4.1. Werden zusätzlich die gemessenen Werte der Alodur<sup>®</sup>220 Proben mit 24 Gew-% und 10 Gew-% in das Diagramm eingetragen, so kann eine exponentielle Anpassung erfolgen. Zwischen der spezifischen Oberfläche und mit dem



Gewichtsanteil Aerogel wird eine exponentielle Zunahme mit dem Binderanteil festgestellt.



**Bild 4.40:** Spezifische Oberfläche eines C-AeroSandes in Abhängigkeit des Binderanteils am Beispiel Alodur<sup>®</sup> 220.

Die theoretisch zu erwartende spezifische Oberfläche des Sand-Aerogel Verbundes wird nachfolgend abgeschätzt und mit den messtechnisch erzielten Werten verglichen. Die spezifische Oberfläche bezogen auf das Volumen des Verbundes errechnet sich aus dem Zusammenhang:

$$S_V^{\text{AeroSand}} = S_V^{\text{Sand}} \cdot \Phi_S + S_V^{\text{Aerogel}} \cdot \Phi_A \quad (4.23)$$

Die spezifische Oberfläche nach BET ist:

$$S_{\text{BET}}^{\text{AeroSand}} = \rho_{\text{AeroSand}} \cdot S_V^{\text{AeroSand}} \quad (4.24)$$

Analog ergeben sich die Beziehungen für die spezifische Oberfläche des Sandes und des Kohlenstoff Aerogels nach BET.

Da  $S_{\text{BET}}^{\text{Sand}}$  unbekannt ist, wird hierfür das Sandkorn als Kugel angenommen und die Kugeloberfläche errechnet.

Als weitere Werte werden für die Abschätzung der spezifischen Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) einer Alodur<sup>®</sup> 220 Sand mit 10 Gew-% Aerogel Probe verwendet:

$$d_{\text{Sand}}^{\text{Al 220}} = 60 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad \rho_{\text{Aerogel}} = 0,5 \cdot 10^6 \text{ g / m}^3 \quad \rho_{\text{Sand}} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ g / m}^3$$

$$\rho_{\text{AeroSand}} = 2 \cdot 10^6 \text{ g / m}^3 \quad S_{\text{BET}}^{\text{Aerogel}} = 650 \text{ m}^2 / \text{g}$$

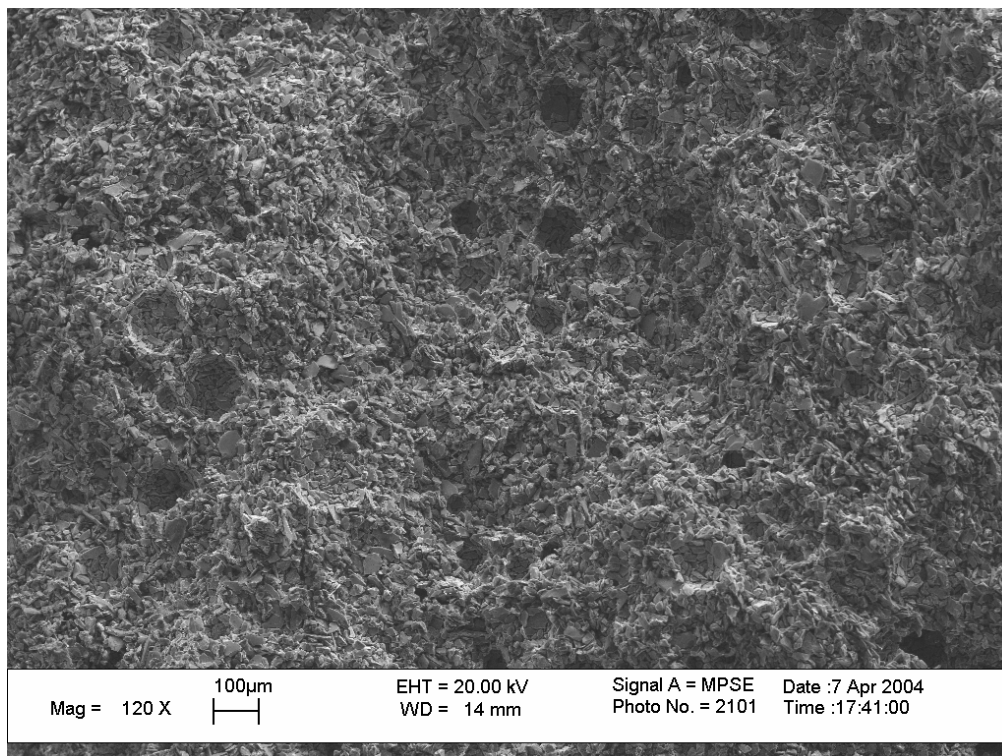
Eine Abschätzung ergibt eine spezifische Oberfläche nach BET von 15 m<sup>2</sup>/g. Diese Abschätzung belegt die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit.

Die gemessenen Porositäten der Kohlenstoff AeroSande liegen im Bereich von 12,4-25,3%. Die kleinsten Porositäten (12,4-15,2%) werden bei Alodur<sup>®</sup> C-AeroSanden gemessen, die ebenfalls die geringsten spezifischen Oberflächen aufweisen. Cerabeads C-AeroSande mit Bindergehalten von 10% und 24% haben mit 21,7% und 25,3% die höchsten Porositätswerte. Die Porositäten der Siliziumkarbid C-AeroSande liegen im Durchschnitt zwischen denen der Alodur<sup>®</sup> und Cerabeads Sande.

Die Beigabe von 24 Gew-% Aerogelsol bringt eine gesättigte Mischung aus Aerogelsol und Sand. Die trotz einer gesättigten Lösung gemessene Porositäten sind auf die Herstellungsprozedur zurückzuführen. **Bild 4.41** zeigt eine REM Aufnahme einer Bruchfläche eines Alodur<sup>®</sup> 220 C-AeroSandes mit 24 Gew-% Binder. Die Aufnahme zeigt kugelförmige Löcher im Materialverbund. Hierbei handelt es sich um Lufteinschlüssen, die auf Grund der Zumischung des Sandes entstehen. Durch die Zugabe von Sand wird Luft mit in den Verbund bezogen, die auf Grund des dichten Materials nicht mehr entweichen kann. Auch mit Hilfe der Vibrationstechnik sind diese Lufteinschlüsse nicht komplett zu verhindern. Diese Einschlüsse liegen in der Größenordnung von 50µm bis 150µm. Die geringfügig höhere Porosität der Proben mit 10 Gew-% Aerogel wird ausschließlich auf den geringeren Binderanteil zurück zu führen sein.

Die gemessenen Ergebnisse wurden an Hand der REM Aufnahme, **Bild 4.41**, überprüft. Mit Hilfe des Programms Image 1.62 wurde die Aufnahme binarisiert und der Porenanteil durch das Verhältnis der weißen zu den schwarzen Pixel errechnet. Es ergab sich eine Porosität von ≈16%. Der experimentelle Wert lag bei 14,7%. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden.

Die Porositäten in Bereich von 20% sind vergleichbar mit denen konventioneller Formstoffe und sind ausreichend für eine gute Gasabfuhr während des Abgusses. Da die Lufteinschlüsse nur im Inneren der C-AeroSande auftreten, beeinflussen sie nicht die Oberflächenqualität der Gussteile.



**Bild 4.41:** Die hohe Porosität ist auf Lufteinschlüsse zurück zu führen, die durch die Beimischung des Sandes entstehen.

## 4.7 Dichteänderung und Schrumpfung während der Pyrolyse

Während der Pyrolyse können Parameter, wie Temperatur und Aufheizrate, Einfluss auf die Dichte und Schrumpfung der AeroSande haben. Kommt es durch die Pyrolyse zu einem Dichteverlust, so ist dies im Besonderen bei der Kernherstellung von Bedeutung, da ein zu leichter Kern einen Auftrieb durch die Schmelze erfahren kann. Der Kern müßte dann mit Kernhaltern befestigt werden. Ebenfalls wird das Schrumpfungsverhalten untersucht, da im Produktionsbetrieb enge Maßtoleranzen an

die Gussteile vorgegeben werden. Eine Schrumpfung müsste bereits bei der Kern- und Formfertigung durch Aufmaß berücksichtigt werden.

#### 4.7.1 Dichteänderung

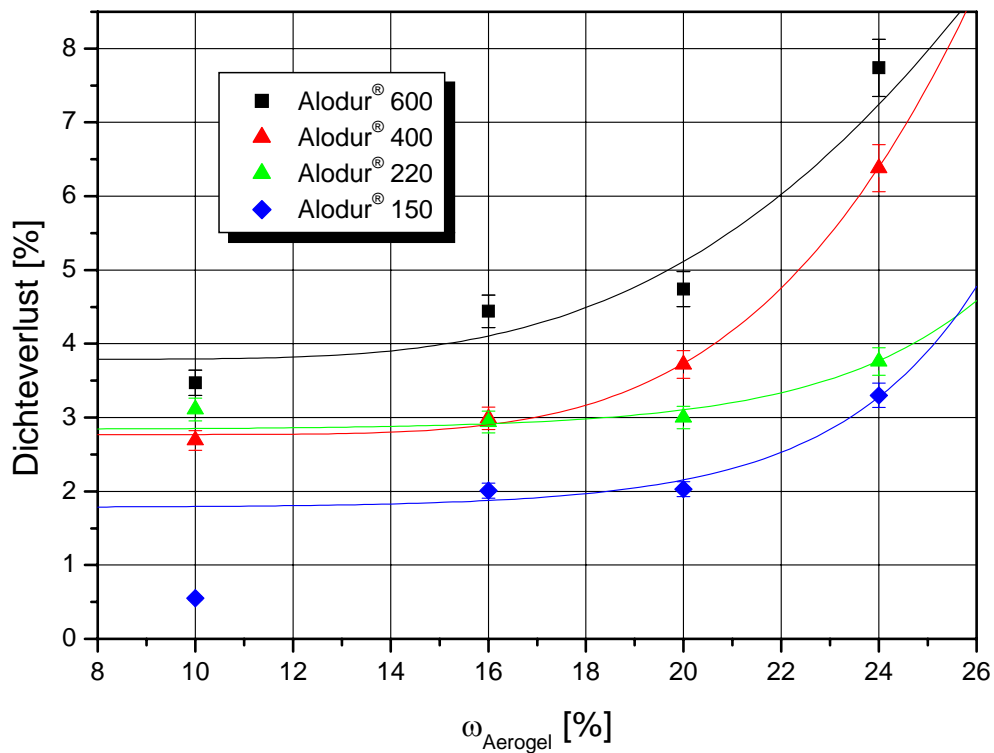
Die Zusammenhänge der Dichteänderung mit dem Binderanteil, Sandart und Korngröße werden an Proben laut **Tabelle 3.1** untersucht. Die Ergebnisse der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande sind in **Bild 4.42** und **Bild 4.43** dargestellt. Die Ergebnisse der SiC und Cerabeads C-AeroSande sind in **Bild 4.44 und 4.45** dargestellt. Aufgetragen wird der Dichteverlust in Abhängigkeit der Korngröße und dem Binderanteil. **Tabelle 6.10**, Anhang, zeigt die Messergebnisse.

Die Ergebnisse der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande zeigen folgende Zusammenhänge:

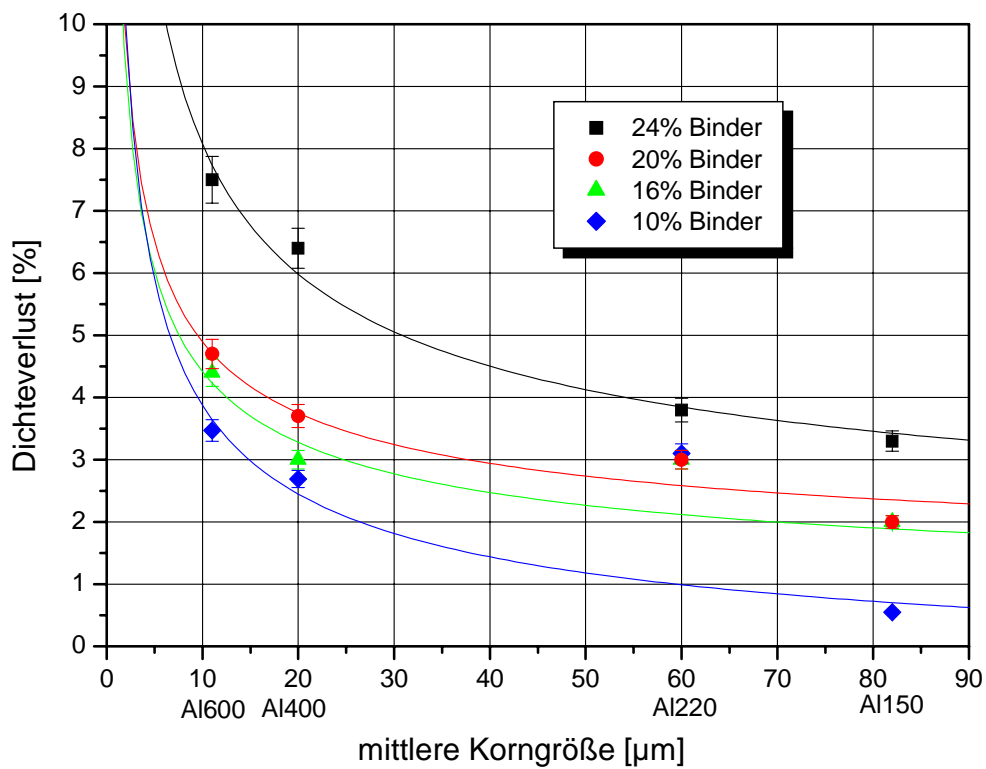
1. Jede Probe zeigt eine Dichteabnahme nach der Pyrolyse.
2. Der höchste Dichteverlust ist bei der kleinsten Korngröße (3-19µm)
3. Je gröber die Sandkörner, desto geringer ist der Dichteverlust
4. Der Dichteverlust steigt mit dem Binderanteil

Der Sand mit der kleinsten Korngröße (Alodur<sup>®</sup>600) zeigt einen Anstieg des Dichteverlustes von 3,5% bei 10 Gew-% Binderanteil auf 7,8% (24 Gew-%). Ebenso des nächst gröberen Sandes (Alodur<sup>®</sup>400) mit einer Korngröße von 8-32µm (2,7% auf 6,4%). Die Dichteänderungen der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande mit den Korngrößen 45-75µm und 63-106µm sind in geringerem Maße abhängig vom Bindergehalt. Tendenziell zeigt sich bei jedem Sand eine exponentielle Zunahme des Dichteverlustes mit dem Binderanteil. Die Datenpunkte in **Bild 4.42** werden mit der exponentiellen Kurve  $y=P1+P2*\exp(P3/x)$  gefittet.

Die Abhängigkeit des Dichteverlustes der Alodur<sup>®</sup> C-AeroSande von der Korngröße bei konstantem Binderanteil zeigt **Bild 4.43**. Die Dichteverluste sinken mit der Wurzel der Korngröße.

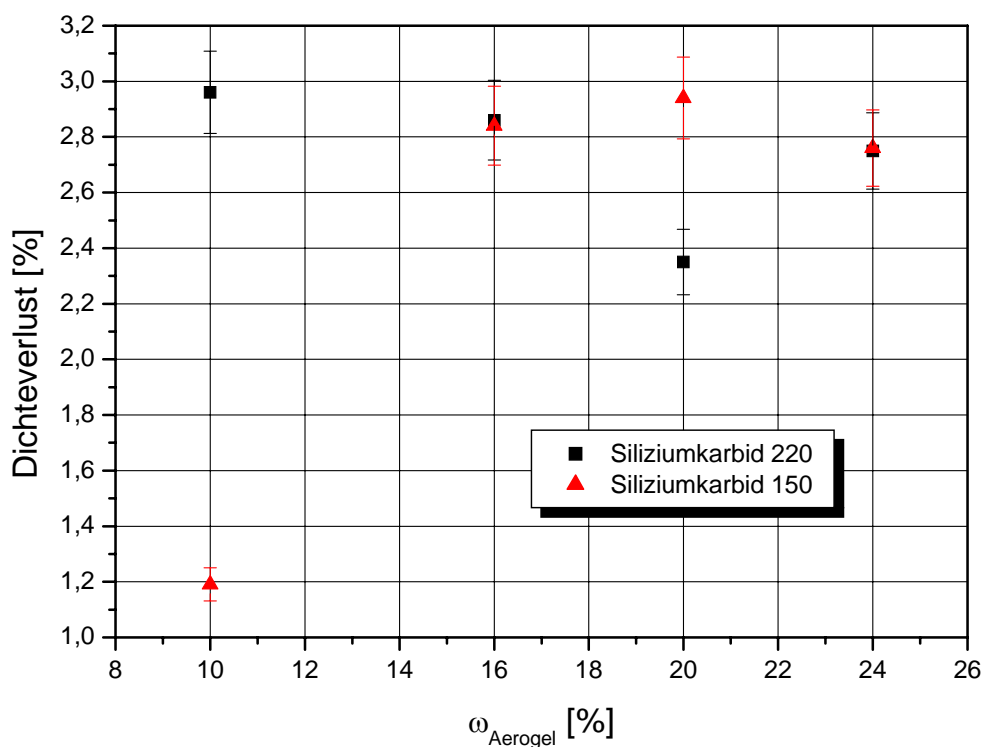


**Bild 4.42:** Dichteverlust [%] auf Grund der Pyrolyse von Alodur<sup>®</sup> gebundenen C-AeroSanden, verschiedener Korngrößen, aufgetragen über den Binderanteil [Gew-%].



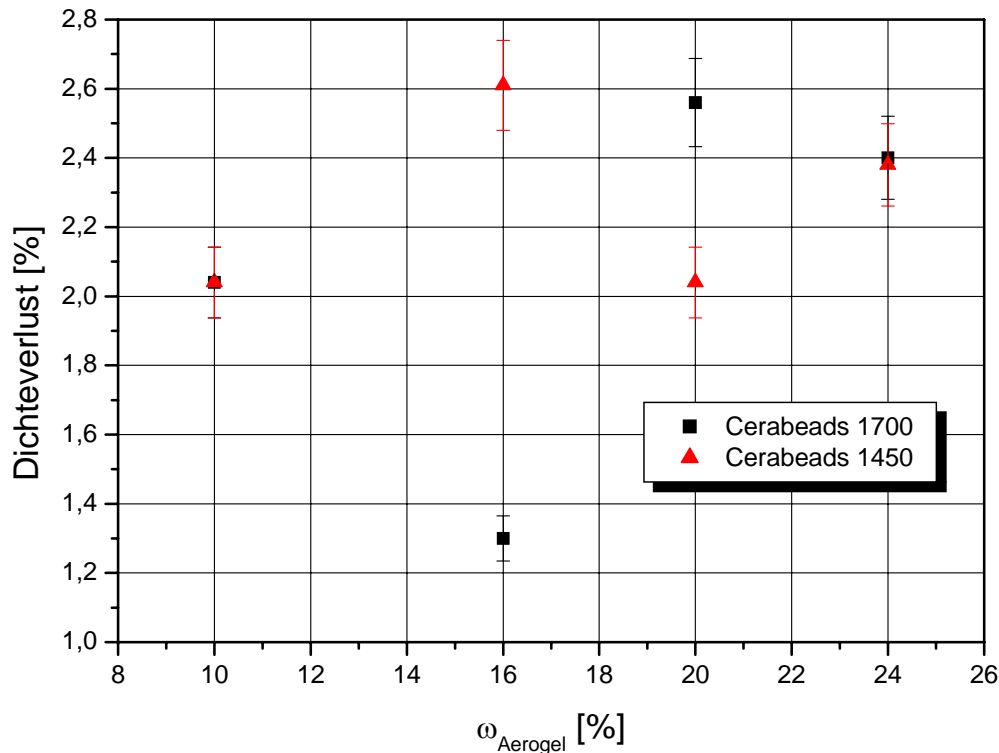
**Bild 4.43:** Dichteverlust [%] verschiedener Korngrößen, auf Grund der Pyrolyse von Alodur<sup>®</sup> gebundenen C-AeroSanden, aufgetragen über das arithmetische Mittel der Korngröße [%].

Die Ergebnisse der Dichteuntersuchung der Siliziumkarbid gebundenen Kohlenstoff AeroSande sind in **Bild 4.44** dargestellt. Hier gibt es eine Übereinstimmung des Dichteverlustes bei 16 Gew-% und 24 Gew-% Bindergehalt. Bei 10 Gew-% Binderanteil ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Während der Wert bei einer Korngröße von 63-106 $\mu\text{m}$  bei 1,2% liegt, wird bei einer Korngröße von 45-75 $\mu\text{m}$  eine Änderung von 2,9% gemessen. Bei einem Bindergehalt von 20 Gew-% ist der Dichteverlust des gröbern Sandes geringfügig höher, als beim feineren SiC220 Sand.



**Bild 4.44:** Dichteverlust [%] auf Grund der Pyrolyse von Siliziumkarbid gebundenen C-AeroSanden verschiedener Korngrößen, aufgetragen über den Binderanteil [%].

Die Ergebnisse der Cerabeads C-AeroSande sind in **Bild 4.45** dargestellt. Bei 10 Gew-% und 24 Gew-% Aerogelanteil sind die Dichteänderungen unabhängig von der Korngröße. Die Änderungen der Dichte bei 16 Gew-% und 20 Gew-% sind entgegengesetzt zu denen der SiC C-AeroSande. Der gröbere Sand, C1450 mit 53-150 $\mu\text{m}$ , zeigt eine größere Dichteänderung (2,6% zu 1,3% bei C1700). Bei einem Binderanteil von 20% verhält sich dies entgegengesetzt, und der feinere Sand C1700 mit 45-106 $\mu\text{m}$ , zeigt einen größeren Dichteverlust.



**Bild 4.45:** Dichteverlust [%] auf Grund der Pyrolyse von Cerabeads gebundenen C-AeroSanden verschiedener Korngrößen, aufgetragen über den Binderanteil [%].

Der Dichteverlust des Kohlenstoff Aerogels auf Grund der Pyrolyse beträgt 1,92%. Die Dichteverluste der C-AeroSande liegen über diesem Wert. Hieraus wird deutlich, dass die Dichteverluste nicht allein durch der Aerogelmatrix bestimmt werden. Die Abnahme der Dichte wird ebenfalls vom Sand bestimmt, wobei der Alodur<sup>®</sup> Sand ein anderes Verhalten aufweist, als der Siliziumkarbid und Cerabeads Sand. Siliziumkarbid und Cerabeads Sand weisen SiC als Inhaltsstoffe auf, so dass im Sintervorgang eine Begründung für dieses Verhalten vermutet werden kann. Für eine qualitative und quantitative Beschreibung müssten jedoch Experimente zur Dichtemessung der reinen Sande in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur und Pyrolysezeit durchgeführt werden.

#### 4.7.2 Schrumpfung

Zur Bestimmung der Schrumpfung durch die Pyrolyse werden die Proben vor und nach diesem Prozessschritt vermessen. Anhand dieser Messungen lässt sich das Schrumpfungsverhalten bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in

**Tabelle 6.11** (Anhang Kapitel 6) dargestellt. Unterschieden werden Schrumpfungen in radiale und axiale Richtung. Dies dient zur Untersuchung der Gleichmäßigkeit der Schrumpfung. Gleichzeitig wird die Schrumpfung eines ungefüllten Kohlenstoff Aerogels, bei optimierten Pyrolyseparametern, untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass 24 von 32 Proben nach der Pyrolyse im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung aufweisen. Lediglich die Messungen der Proben, die aus Cerabeads Sand hergestellt werden, zeigen Maßabweichungen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist eine axiale Schrumpfung von 0,3% bei allen Proben, unabhängig von Korngröße und Binderanteil, nachweisbar. In radialer Richtung zeigen 5 Proben eine Schrumpfung von ebenfalls 0,3%. Keine Änderungen hingegen zeigen die Cerabeads Proben C1700-16, C1700-10 und C1450-24.

Zum Vergleich weist das Kohlenstoff Aerogel nach der Pyrolyse eine Längenänderung von -20,2% und eine Änderung des Durchmessers von -23,5% auf.

#### 4.7.3 Schlussfolgerung

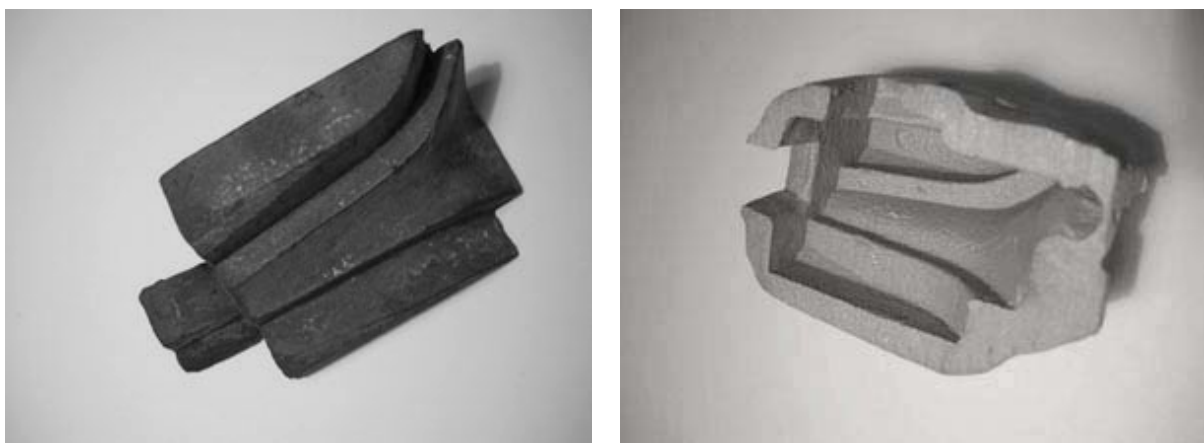
Die Untersuchungen der Dichteverluste und der Schrumpfungen zeigten, dass diese Parameter für den Produktionsbetrieb vernachlässigbar sind. Die geringe Schrumpfung von 0,3%, die bei 5 Proben gemessen wurde, kann im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden. Die aufgetretenen Dichteverluste sind mit <7% ebenfalls zu gering, um einen Kernauftrieb zu verursachen. Auf Grund der exponentiellen Abnahme des Dichteverlustes mit sinkendem Binderanteil konnte gezeigt werden, dass der maximale Dichteverlust bei dem maximal prozessierbaren Binderanteil von 24 Gew-% auftritt. Hierdurch können höhere Dichteverluste ausgeschlossen werden, da Proben mit höherem Binderanteil nicht hergestellt werden können. Im Produktionsbetrieb kann ein Herabsetzen des Dichteverlustes durch Reduzierung des Binderanteils erreicht werden.



## 4.8 Abgüsse realer Bauteile

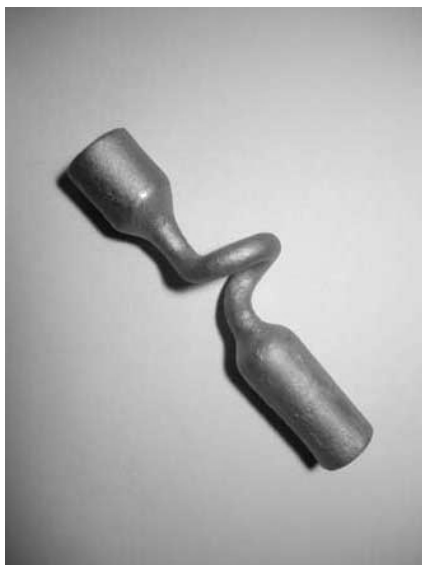
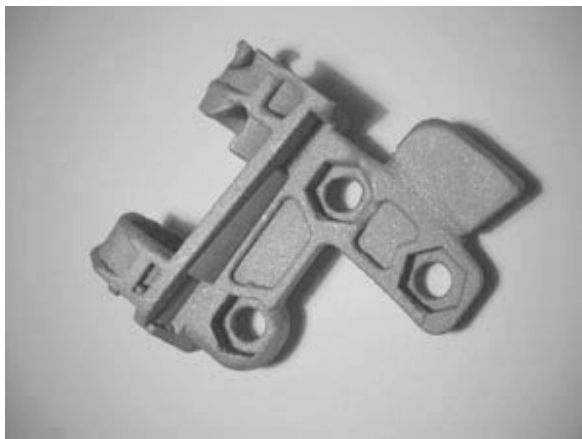
Der letzte und wichtigste Aspekt für eine mögliche Produkteinführung der C-AeroSande auf dem Giessereimarkt, ist die Übertragung des Labormaßstabes auf eine reale Anwendung. Es werden Kerne, sowie Formen aus Kohlenstoff AeroSand hergestellt. Zur Herstellung einer Form wird ein Wachsmodell mit passendem Anschnittsystem mit Aerosol-Sand Gemisch hinterfüllt, getrocknet, entwachst und pyrolysiert (Abschnitt 3.8). Vergossen wird die technische Legierung A357 (AlSi7Mg0,6). Die Bauteile werden anschließend auf makroskopische und mikroskopische Fehler untersucht.

Zur Verdeutlichung der Resultate zeigt **Bild 4.46** auf der linken Seite einen Alodur<sup>®</sup> C-AeroSand Kern. Oberflächenfehler auf Grund des Herstellungsprozesses sind nicht erkennbar. Das rechte Bild zeigt das Gussteil nach der Kernentfernung. Zur besseren Betrachtung der Gussoberfläche ist das Bauteil an einer Seite aufgesägt. Eine sauber abgebildete Oberfläche und eine sehr gute Abbildungsgenauigkeit des Formstoffs sind zu erkennen. Das **Bild 4.47** zeigt verschiedene Bauteile, die in Kohlenstoff AeroSand Formen vergossen werden. Ausgesucht werden verschiedenartige Teile aus dem Automobilbereich bis hin zu einem einfachen Zugstab. Bei makroskopischer Betrachtung sind keine Fehler erkennbar.

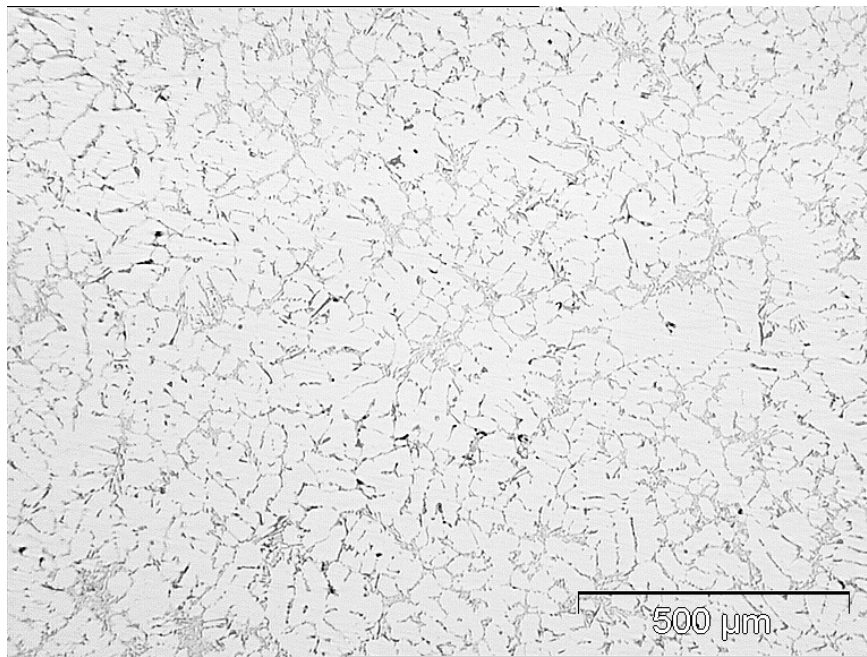


**Bild 4.46:** Das linke Bild zeigt einen Kern aus Kohlenstoff AeroSand (Alodur<sup>®</sup>), wobei die hellen Flecke Reste von Talkum Pulver sind, welches als Trennmittel verwendet wird. Auf dem rechten Bild ist der Kern aus dem Gussstück herausgelöst und das Gussstück aufgesägt, um die Abbildungsgenauigkeit der Kohlenstoff AeroSande darzustellen. Vergossen wird die Legierung A357.

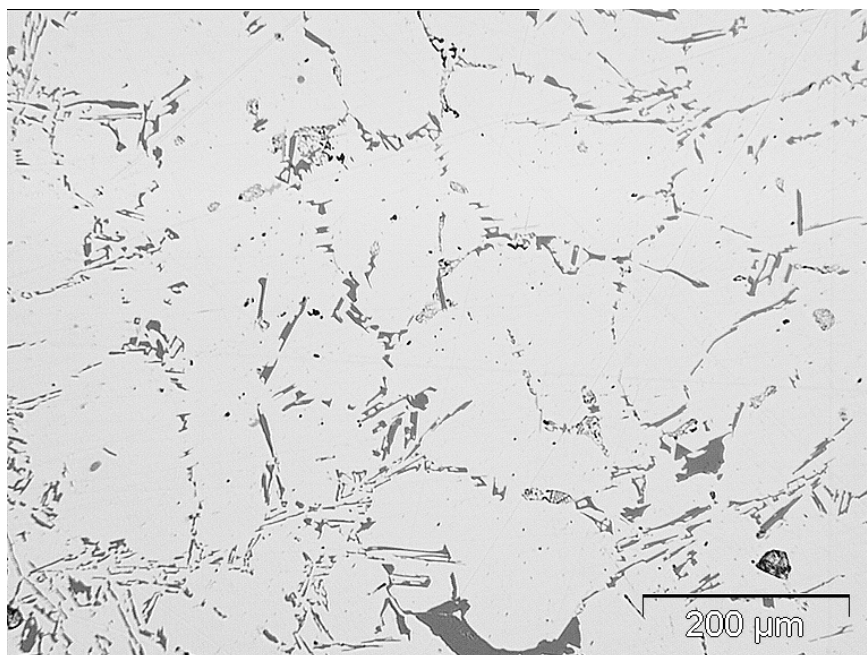
Zur Untersuchung der Gasporosität werden Proben metallographisch aufbereitet und Längsschliffe der Bauteile lichtmikroskopisch untersucht. **Bild 4.48** zeigt einen solchen Längsschliff, der aus einem Angussssystem entnommen wurde. Auch mikroskopisch sind keine Fehler, wie Gasporositäten, zu erkennen. **Bild 4.49** zeigt einen Ausschnitt des Längsschliffes in 10-facher, **Bild 4.50** in 20-facher Vergrößerung.



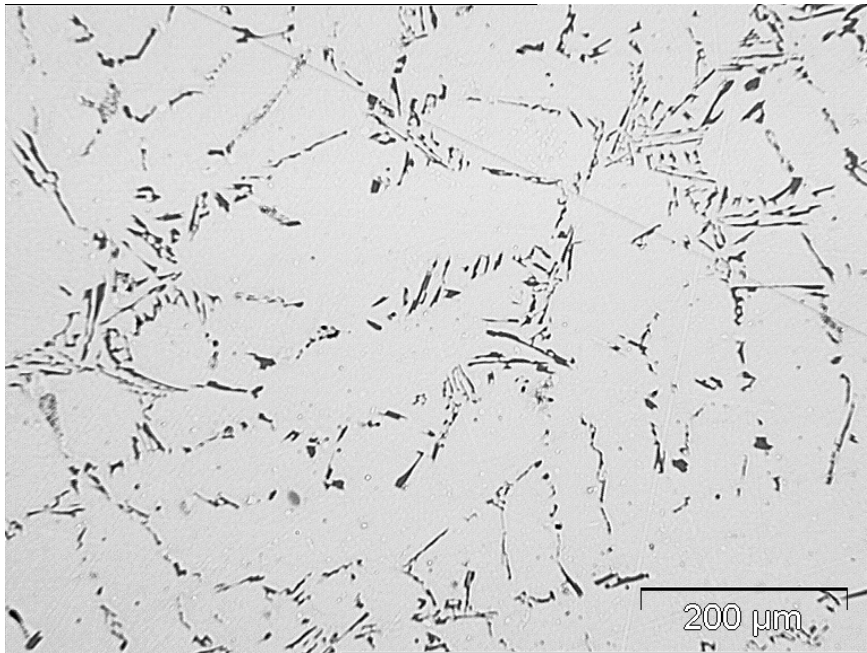
**Bild 4.47:** Verschiedene Gussteile abgegossen in Kohlenstoff AeroSand Formen aus unterschiedlichen Sanden. Vergossen wird die Legierung A357.



**Bild 4.48:** Eine bei 5-facher Vergrößerung aufgenommene Übersichtsaufnahme eines AlSi7Mg0,6 Gefüges. Gasporosität ist nicht erkennbar.



**Bild 4.49:** 10-fache Vergrößerung der vorhergehenden Übersichtsaufnahme eines AlSi7Mg0,6 Gefüges



**Bild 4.50:** 20-fache Vergrößerung der vorhergehenden Übersichtsaufnahme eines AlSi7Mg0,6 Gefüges. Gasporositäten sind auch bei höheren Vergrößerungen nicht erkennbar.

### Schlussfolgerung

Die durchgeführten Abgüsse lassen darauf schließen, dass die Form der Bauteile in keiner Weise eingeschränkt ist. Auch komplexe Kerne sind realisierbar und durch eine thermische Behandlung nach dem Abguss rückstandslos aus dem Gussteil zu entfernen. Weiterhin ist der Formstoff inert gegenüber der Schmelze.

Es zeigte sich weiterhin, dass bei geeigneter Sandwahl die Gussteiloberfläche nicht die typische Rauheit des Sandgussverfahrens aufweist, sondern eine feine, sehr glatte Oberfläche erreichbar ist. Diese Tatsache ist für Bauteile relevant, die im Sandguss nur mit zu grober Oberfläche gefertigt werden können, sich eine Fertigung nach dem Feingussverfahren jedoch als zu kostenintensiv erweist.

## Kapitel 5: Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Formstoff für die Gießereiindustrie in Form eines Verbundes aus Kohlenstoff Aerogel und konventionellen Sanden vorgestellt. Dieser neue Formstoff, kurz „Kohlenstoff AeroSand“ genannt, wurde auf alle gießereispezifischen Kennwerte hin charakterisiert und umfassend auf sein Potential bewertet.

Auf eine detaillierte vergleichende Bewertung mit konventionellen Formstoffen wurde verzichtet, da die C-AeroSande zum heutigen Zeitpunkt nicht den Anspruch erheben, in Konkurrenz zu bestehenden Verfahren treten zu können.

Die ermittelten Kennwerte zeigten, dass die mechanischen Eigenschaften ausreichend gut für einen Einsatz als Kern- und Formmaterial sind. Auf Grund der ermittelten thermischen Eigenschaften, sowie der vorhandenen Porositäten zeigte sich ebenfalls das Potential als Kern- und Formwerkstoff. Dies wurde mit Hilfe der Abgüsse bestätigt, die keinerlei Gaseinschlüsse erkennen ließen. Auch dünnwandigere Bauteile konnten problemlos gegossen werden, was die guten thermischen Eigenschaften bestätigte. Zudem konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Schrumpfungen auf Grund der Pyrolyse festgestellt werden.

Die hervorzuhebenden Eigenschaften der Kohlenstoff AeroSande bestehen jedoch in der thermisch aktivierbare Zerfallsneigung und der sehr geringen Gasentwicklung während es Abgusses. Dies sind die entscheidenden Vorteile gegenüber existierenden Verfahren und bringen wirtschaftliche und ökologische Vorteile mit sich. Weiterhin sind sehr gute Oberflächenqualitäten erreichbar, die weit besser sind, als die im Sandguss üblichen rauen Oberflächen. Die Kerne ließen sich mit Hilfe ihrer thermischen Zersetzungsfähigkeit einfach aus dem Gussteil entfernen.

Auf Grund dieser herausragenden Eigenschaften, verbunden jedoch mit der längeren Herstellungsdauer erschließt sich ein Feld von Sonderanwendungen im Sandgussbereich. Hier wären die Prototypenherstellung und Kleinstserien zu nennen. Ebenfalls besteht die Möglichkeit die C-AeroSande als Kernmaterial für komplexe Kerne, auch bei dünnwandigem Guss, in konventionelle Sandgussformen einzubinden. Zudem besteht die Möglichkeit, die thermische Kernentfernung in den Prozessschritt

der konventionellen Wärmebehandlung beim Aluminium Guss einzubauen, und somit den Bearbeitungsschritt der mechanischen Entfernung einzusparen. Bedingt durch die guten Oberflächenqualitäten ist auch an eine Anwendung als Kernmaterial im Feingussbereich zu denken. Im Gegensatz zu den dort verwendeten keramischen Kernen lassen sich die C-AeroSande einfach entfernen, bieten jedoch die gleiche Gestaltungsfreiheit. Voraussetzung wäre ein Brennvorgang unter Schutzgasatmosphäre.

Zur Umsetzung der Kohlenstoff AeroSande in ein marktfähiges Gießereiprodukt sollten weiterführende Arbeiten unternommen werden. Hierbei sollte vor allem an einer Prozessoptimierung gearbeitet werden, mit dem Ziel, die Herstellungsdauer herab zu setzen. Weiterhin sollten Versuche zur Einbindung der C-AeroSande in den Feingussbetrieb durchgeführt und bewertet werden. Eine weitere interessante Anwendung könnte sich auf dem Gebiet des Stahlgusses erschließen, da auf Grund der schlechten Wärmeleitfähigkeiten dünnwandiges Gießen möglich wäre. Auch hier sollten in Zukunft weitere Untersuchungen das Potenzial aufzeigen.

## Kapitel 6: Anhang

### Anhang 1: BET Messungen, Porenvolumen und Porositäten

**Tabelle 6.1:** Untersuchung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens von Kohlenstoff Aerogelen, die nach unterschiedlichen Pyrolyseroutinen hergestellt wurden.

Probe	Heizrate [K/min]	Haltezeit [h]	Probengewicht [g]	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Porenvolumen [ml/g]
C1	7	1,5	0,0987	657,58	0,372
C2	7	0	0,1082	971,24	0,505
C3	35	1,5	0,1043	20,64	0,049
C4	35	0	0,1178	25,15	0,052

**Tabelle 6.2** Untersuchung der spezifischen Oberfläche und Porosität unterschiedlicher Kohlenstoff AeroSande. Es wurden verschiedene Korngrößen und Bindergehalte untersucht. Die Porosität wurde mit Hilfe des Archimedisches Prinzip in einem Wasserbad untersucht.

Probe	Korn- größe [μm]	Binder- gehalt [%]	Volumen [cm <sup>3</sup> ]	m <sub>zunahme</sub> [g]	Spez. OF [m <sup>2</sup> /g]	Porosität [%]
Al220-24	45-75	24	7,27	0,899	8,546	12,4
Al220-10	45-75	10	9,5	1,394	3,589	14,7
Al150-24	63-106	24	9,99	1,518	8,329	15,2
SiC220-24	45-75	24	14,16	2,241	17,955	15,8
SiC220-10	45-75	10	14,4	3,301	16,526	22,9
SiC150-24	63-106	24	12,25	2,403	9,547	19,6
C1700-24	45-106	24	11,61	2,941	12,813	25,3
C1700-10	45-106	10	3,6	0,762	5,478	21,7

mit:  $m_{\text{zunahme}} = m_{\text{nach Wasseraufnahme}} - m_{\text{rohgewicht}}$  [g]

## Anhang 2: EDX-Analyse

**Tabelle 6.3:** Untersuchung der chemischen Reaktionen beim Pyrolyseprozess an den Sanden Alodur<sup>®</sup>, Siliziumkarbid und Cerabeads mit Hilfe der EDX Analyse. Gemessen wurden die Sande als lose Schüttung im Ausgangszustand und nach der Verbrennung des Aerogels.

Probe	Zustand	C [%]	O [%]	Al [%]	Si [%]
<b>Al220</b>	Ausgang	7,0	43,0	50,0	
		23,2	47,5	29,3	
			54,5	45,5	
			52,4	47,6	
<b>Al220_P</b>	nach Verbr.		51,5	48,5	
			49,4	50,6	
			52,5	47,5	
<b>SiC220</b>	Ausgang	50,0			50,0
		33,2			66,8
		29,6			70,4
		35,9			64,1
<b>SiC220_P</b>	nach Verbr.	37,9			62,1
		32,0			68,0
		36,9			63,1
<b>C1450</b>	Ausgang		55,9	30,2	13,9
			55,2	29,0	15,8
			57,7	26,6	15,7
<b>C1450_P</b>	nach Verbr.		58,0	28,1	13,9
			58,0	28,4	13,6
			58,7	27,0	14,3

**Anmerkung:** Bei den Alodur<sup>®</sup> Messungen wurden zum Errechnen des Durchschnitts Messung 1+2 nicht berücksichtigt. Zur Messung müssen die Sandkörner auf ein leitfähiges Graphitscheibchen aufgeklebt werden. Bei kleinen Sandkörnern werden Teile hiervon mitanalysiert. Hieraus ergibt sich der Kohlenstoff Anteil.



**Anhang 3: Biegefestigkeit****Tabelle 6.4:** Untersuchung der Druckfestigkeiten an den Sanden Alodur<sup>®</sup>, Siliziumkarbid und Cerabeads in Abhängigkeit der Korngrößen und des Binderanteils.

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Biegefestigkeit [N/mm<sup>2</sup>]</b>	<b>Sand</b>	<b>Korngröße [μm]</b>	<b>Binderanteil [Gew-%]</b>
<b>Al600-24</b>	2,70	Alodur <sup>®</sup>	3-19	24
<b>Al600-20</b>	2,10	Alodur <sup>®</sup>	3-19	20
<b>Al600-16</b>	1,95	Alodur <sup>®</sup>	3-19	16
<b>Al600-10</b>	1,11	Alodur <sup>®</sup>	3-19	10
<b>Al400-24</b>	1,90	Alodur <sup>®</sup>	8-32	24
<b>Al400-20</b>	1,65	Alodur <sup>®</sup>	8-32	20
<b>Al400-16</b>	1,57	Alodur <sup>®</sup>	8-32	16
<b>Al400-10</b>	1,60	Alodur <sup>®</sup>	8-32	10
<b>Al220-24</b>	0,60	Alodur <sup>®</sup>	45-75	24
<b>Al220-20</b>	0,76	Alodur <sup>®</sup>	45-75	20
<b>Al220-16</b>	1,00	Alodur <sup>®</sup>	45-75	16
<b>Al220-10</b>	0,50	Alodur <sup>®</sup>	45-75	10
<b>Al150-24</b>	0,45	Alodur <sup>®</sup>	63-106	24
<b>Al150-20</b>	0,33	Alodur <sup>®</sup>	63-106	20
<b>Al150-16</b>	0,23	Alodur <sup>®</sup>	63-106	16
<b>Al150-10</b>	0,14	Alodur <sup>®</sup>	63-106	10
<b>C1700-24</b>	0,76	Cerabeads	45-106	24
<b>C1700-20</b>	0,52	Cerabeads	45-106	20
<b>C1700-16</b>	0,23	Cerabeads	45-106	16
<b>C1700-10</b>	0,33	Cerabeads	45-106	10
<b>C1450-24</b>	0,39	Cerabeads	53-150	24
<b>C1450-20</b>	0,82	Cerabeads	53-150	20
<b>C1450-16</b>	0,80	Cerabeads	53-150	16
<b>C1450-10</b>	0,36	Cerabeads	53-150	10
<b>SiC220-24</b>	1,13	Siliziumkarbid	45-75	24
<b>SiC220-20</b>	1,61	Siliziumkarbid	45-75	20
<b>SiC220-16</b>	0,68	Siliziumkarbid	45-75	16
<b>SiC220-10</b>	0,86	Siliziumkarbid	45-75	10
<b>SiC150-24</b>	1,01	Siliziumkarbid	63-106	24
<b>SiC150-20</b>	0,25	Siliziumkarbid	63-106	20
<b>SiC150-16</b>	0,51	Siliziumkarbid	63-106	16
<b>SiC150-10</b>	0,94	Siliziumkarbid	63-106	10

**Anhang 4: Druckfestigkeit****Tabelle 6.5:** Untersuchung der Druckfestigkeiten an den Sanden Alodur<sup>®</sup>, Siliziumkarbid und Cerabeads in Abhängigkeit der Korngrößen und des Binderanteils.

Probenbezeichnung	Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Sand	Korngröße [μm]	Binderanteil [Gew-%]
Al600-24	4,93	Alodur <sup>®</sup>	3-19	24
Al600-20	4,40	Alodur <sup>®</sup>	3-19	20
Al600-16	2,88	Alodur <sup>®</sup>	3-19	16
Al600-10	2,18	Alodur <sup>®</sup>	3-19	10
Al400-24	4,30	Alodur <sup>®</sup>	8-32	24
Al400-20	3,16	Alodur <sup>®</sup>	8-32	20
Al400-16	3,15	Alodur <sup>®</sup>	8-32	16
Al400-10	2,05	Alodur <sup>®</sup>	8-32	10
Al220-24	3,76	Alodur <sup>®</sup>	45-75	24
Al220-20	2,33	Alodur <sup>®</sup>	45-75	20
Al220-16	2,52	Alodur <sup>®</sup>	45-75	16
Al220-10	2,70	Alodur <sup>®</sup>	45-75	10
Al150-24	1,87	Alodur <sup>®</sup>	63-106	24
Al150-20	1,81	Alodur <sup>®</sup>	63-106	20
Al150-16	2,63	Alodur <sup>®</sup>	63-106	16
Al150-10	3,25	Alodur <sup>®</sup>	63-106	10
C1700-24	1,79	Cerabeads	45-106	24
C1700-20	1,43	Cerabeads	45-106	20
C1700-16	1,21	Cerabeads	45-106	16
C1700-10	1,10	Cerabeads	45-106	10
C1450-24	3,01	Cerabeads	53-150	24
C1450-20	1,52	Cerabeads	53-150	20
C1450-16	1,46	Cerabeads	53-150	16
C1450-10	1,72	Cerabeads	53-150	10
SiC220-24	1,03	Siliziumkarbid	45-75	24
SiC220-20	1,38	Siliziumkarbid	45-75	20
SiC220-16	1,35	Siliziumkarbid	45-75	16
SiC220-10	1,56	Siliziumkarbid	45-75	10
SiC150-24	1,74	Siliziumkarbid	63-106	24
SiC150-20	1,60	Siliziumkarbid	63-106	20
SiC150-16	1,45	Siliziumkarbid	63-106	16
SiC150-10	1,80	Siliziumkarbid	63-106	10

**Anhang 5: E-Modul****Tabelle 6.6:** Untersuchung des E-Modul an den Sanden Alodur<sup>®</sup>, Siliziumkarbid und Cerabeads in Abhängigkeit der Korngrößen und des Binderanteils.

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>E-Modul [N/mm<sup>2</sup>]</b>	<b>Sand</b>	<b>Korngröße [μm]</b>	<b>Binderanteil [Gew-%]</b>
<b>Al600-24</b>	560,0	Alodur <sup>®</sup>	3-19	24
<b>Al600-20</b>	489,0	Alodur <sup>®</sup>	3-19	20
<b>Al600-16</b>	342,5	Alodur <sup>®</sup>	3-19	16
<b>Al600-10</b>	337,5	Alodur <sup>®</sup>	3-19	10
<b>Al400-24</b>	521,5	Alodur <sup>®</sup>	8-32	24
<b>Al400-20</b>	342,0	Alodur <sup>®</sup>	8-32	20
<b>Al400-16</b>	352,5	Alodur <sup>®</sup>	8-32	16
<b>Al400-10</b>	292,0	Alodur <sup>®</sup>	8-32	10
<b>Al220-24</b>	541,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	24
<b>Al220-20</b>	322,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	20
<b>Al220-16</b>	323,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	16
<b>Al220-10</b>	392,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	10
<b>Al150-24</b>	233,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	24
<b>Al150-20</b>	198,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	20
<b>Al150-16</b>	338,5	Alodur <sup>®</sup>	63-106	16
<b>Al150-10</b>	477,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	10
<b>C1700-24</b>	371,0	Cerabeads	45-106	24
<b>C1700-20</b>	279,0	Cerabeads	45-106	20
<b>C1700-16</b>	206,0	Cerabeads	45-106	16
<b>C1700-10</b>	223,0	Cerabeads	45-106	10
<b>C1450-24</b>	422,0	Cerabeads	53-150	24
<b>C1450-20</b>	237,0	Cerabeads	53-150	20
<b>C1450-16</b>	290,0	Cerabeads	53-150	16
<b>C1450-10</b>	435,0	Cerabeads	53-150	10
<b>SiC220-24</b>	186,5	Siliziumkarbid	45-75	24
<b>SiC220-20</b>	250,0	Siliziumkarbid	45-75	20
<b>SiC220-16</b>	290,0	Siliziumkarbid	45-75	16
<b>SiC220-10</b>	315,0	Siliziumkarbid	45-75	10
<b>SiC150-24</b>	322,0	Siliziumkarbid	63-106	24
<b>SiC150-20</b>	240,5	Siliziumkarbid	63-106	20
<b>SiC150-16</b>	257,0	Siliziumkarbid	63-106	16
<b>SiC150-10</b>	373,5	Siliziumkarbid	63-106	10

**Anhang 6: Spezifische Wärme**

**Tabelle 6.7:** Die spezifische Wärme wurde an drei Proben verschiedener Sande mit gleichen Bindergehalten von 24% und vergleichbaren Korngrößen (45-75µm bei Alodur® und Siliciumkarbid und 53-150µm bei Cerabeads) untersucht.

<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Spez. Wärme [J/gK] Al220-24</b>	<b>Spez. Wärme [J/gK] SiC220-24</b>	<b>Spez. Wärme [J/gK] C1700-24</b>
<b>50</b>	0,796	0,680	-
<b>55</b>	0,815	0,696	0,685
<b>60</b>	0,828	0,709	0,756
<b>65</b>	0,842	0,723	0,785
<b>70</b>	0,853	0,733	0,802
<b>75</b>	0,863	0,744	0,815
<b>80</b>	0,873	0,754	0,825
<b>85</b>	0,884	0,765	0,833
<b>90</b>	0,891	0,774	0,841
<b>95</b>	0,901	0,784	0,852
<b>100</b>	0,910	0,794	0,858
<b>105</b>	0,917	0,803	0,866
<b>110</b>	0,925	0,810	0,874
<b>115</b>	0,932	0,818	0,880
<b>120</b>	0,940	0,826	0,889
<b>125</b>	0,949	0,836	0,896
<b>130</b>	0,956	0,844	0,902
<b>135</b>	0,963	0,853	0,907
<b>140</b>	0,970	0,861	0,914
<b>145</b>	0,975	0,867	0,921
<b>150</b>	0,980	0,874	0,926
<b>155</b>	0,989	0,882	0,932
<b>160</b>	0,996	0,891	0,939
<b>165</b>	1,003	0,897	0,945
<b>170</b>	1,008	0,903	0,950
<b>175</b>	1,014	0,910	0,955
<b>180</b>	1,018	0,915	0,960
<b>185</b>	1,023	0,921	0,965
<b>190</b>	1,027	0,926	0,972
<b>195</b>	1,032	0,932	0,977
<b>200</b>	1,038	0,939	0,987
<b>205</b>	1,045	0,947	0,987
<b>210</b>	1,049	0,953	0,990

<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Spez. Wärme [J/gK] Al220-24</b>	<b>Spez. Wärme [J/gK] SiC220-24</b>	<b>Spez. Wärme [J/gK] C1700-24</b>
215	1,054	0,960	0,995
220	1,059	0,963	1,002
225	1,062	0,968	1,007
230	1,067	0,974	1,010
235	1,071	0,981	1,014
240	1,076	0,984	1,019
245	1,082	0,990	1,023
250	1,085	0,995	1,027
255	1,088	1,000	1,031
260	1,091	1,003	1,037
265	1,094	1,007	1,039
270	1,095	1,008	1,042
275	1,104	1,017	1,045
280	1,106	1,022	1,048
285	1,110	1,026	1,053
290	1,113	1,029	1,056
295	1,116	1,032	1,059
300	1,120	1,037	1,060
305	1,124	1,042	1,067
310	1,126	1,044	1,069
315	1,130	1,048	1,071
320	1,133	1,052	1,073
325	1,138	1,056	1,076
330	1,140	1,059	1,077
335	1,144	1,064	1,083
340	1,146	1,067	1,084
345	1,150	1,071	1,088
350	1,152	1,073	1,090

## Anhang 7: Thermischer Zerfall

### Thermischer Zerfall bei 650°C:

**Tabelle 6.8:** Alodur<sup>®</sup> 220 (Korngröße: 45-75µm). Untersucht wurden quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 2,5cm mit unterschiedlichem Bindergehalt bei 650°C.

Proben- nummer	Zeit [min]	Zerfall [%] 24Gew-% Binder	Zerfall [%] 16Gew-% Binder	Zerfall [%] 10Gew-% Binder
1	0	0	0	0
2	5	22,9	24,4	38,6
3	8	37,5	42,3	64,9
4	12	58,3	65,4	84,2
5	15	68,8	82,1	100,0
6	18	80,2	88,5	
7	21	89,6	100,0	
8	25	100,0		

### Thermischer Zerfall bei 480°C:

**Tabelle 6.9:** Alodur<sup>®</sup> 220 (Korngröße: 45-75µm). Untersucht wurden quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 2,5cm mit unterschiedlichem Bindergehalt bei 480°C.

Proben- nummer	Zeit [min]	Zerfall [%] 24Gew-% Binder	Zerfall [%] 16Gew-% Binder	Zerfall [%] 10Gew-% Binder
1	0	0	0	0
2	5	5,0	5,9	13,1
3	10	11,6	12,0	22,0
4	20	24,7	27,4	38,9
5	30	38,8	41,1	56,8
6	40	50,3	54,8	76,8
7	50	63,2	66,8	100,0
8	60	80,9	82,9	
9	70	--	100,0	
10	73	100,0		

**Anhang 8: Dichtemessung****Tabelle 6.10:** Untersuchung der Dichteänderung auf Grund des Pyrolyseprozesses. Untersucht wurden zylindrische Proben mit einer Abmessung von  $h=3,5\text{cm}$  und  $\phi=3,5\text{cm}$ .

Probe	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]		Dichte- verlust [%]	Sand	Korn- größe [ $\mu\text{m}$ ]	Binder- anteil [Gew-%]
	vor Pyrolyse	nach Pyrolyse				
Al600-24	1,74	1,61	7,5	Alodur <sup>®</sup>	3-19	24
Al600-20	1,90	1,81	4,7	Alodur <sup>®</sup>	3-19	20
Al600-16	1,80	1,72	4,4	Alodur <sup>®</sup>	3-19	16
Al600-10	1,73	1,67	3,5	Alodur <sup>®</sup>	3-19	10
Al400-24	1,88	1,76	6,4	Alodur <sup>®</sup>	8-32	24
Al400-20	1,88	1,81	3,7	Alodur <sup>®</sup>	8-32	20
Al400-16	2,01	1,95	3,0	Alodur <sup>®</sup>	8-32	16
Al400-10	1,86	1,81	2,7	Alodur <sup>®</sup>	8-32	10
Al220-24	2,13	2,05	3,8	Alodur <sup>®</sup>	45-75	24
Al220-20	2,00	1,94	3,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	20
Al220-16	2,04	1,98	3,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	16
Al220-10	1,93	1,87	3,1	Alodur <sup>®</sup>	45-75	10
Al150-24	2,12	2,05	3,3	Alodur <sup>®</sup>	63-106	24
Al150-20	1,97	1,93	2,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	20
Al150-16	1,99	1,95	2,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	16
Al150-10	1,83	1,82	0,6	Alodur <sup>®</sup>	63-106	10
C1700-24	1,67	1,63	2,4	Cerabeads	45-106	24
C1700-20	1,56	1,52	2,6	Cerabeads	45-106	20
C1700-16	1,54	1,52	1,3	Cerabeads	45-106	16
C1700-10	1,47	1,44	2,0	Cerabeads	45-106	10
C1450-24	1,68	1,64	2,4	Cerabeads	53-150	24
C1450-20	1,47	1,44	2,0	Cerabeads	53-150	20
C1450-16	1,53	1,49	2,6	Cerabeads	53-150	16
C1450-10	1,47	1,44	2,0	Cerabeads	53-150	10
SiC200-24	1,82	1,77	2,8	Siliciumkarbid	45-75	24
SiC220-20	1,70	1,66	2,4	Siliciumkarbid	45-75	20
SiC220-16	1,75	1,70	2,9	Siliciumkarbid	45-75	16
SiC220-10	1,69	1,64	3,0	Siliciumkarbid	45-75	10
SiC150-24	1,81	1,76	2,8	Siliciumkarbid	63-106	24
SiC150-20	1,70	1,65	2,9	Siliciumkarbid	63-106	20
SiC150-16	1,76	1,71	2,8	Siliciumkarbid	63-106	16
SiC150-10	1,68	1,66	1,2	Siliciumkarbid	63-106	10

**Anhang 9: Schrumpfung****Tabelle 6.11:** Untersuchung der Schrumpfung an den Sanden Alodur<sup>®</sup>, Siliziumkarbid und Cerabeads in Abhängigkeit der Korngrößen und des Binderanteils an zylindrischen Proben.

Probe	Abmessungen [cm] (ø/h)		Schrumpfung [%]	Sand	Korngröße [µm]	Binderanteil [Gew-%]
	vor Pyrolyse	nach Pyrolyse				
Al600-24	3,44/3,5	3,44/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	3-19	24
Al600-20	3,47/3,5	3,47/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	3-19	20
Al600-16	3,47/3,5	3,47/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	3-19	16
Al600-10	3,47/3,5	3,47/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	3-19	10
Al400-24	3,45/3,5	3,45/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	8-32	24
Al400-20	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	8-32	20
Al400-16	3,49/3,5	3,49/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	8-32	16
Al400-10	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	8-32	10
Al220-24	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	24
Al220-20	3,49/3,5	3,49/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	20
Al220-16	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	16
Al220-10	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	45-75	10
Al150-24	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	24
Al150-20	3,49/3,5	3,49/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	20
Al150-16	3,49/3,5	3,49/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	16
Al150-10	3,53/3,5	3,53/3,5	0,0/0,0	Alodur <sup>®</sup>	63-106	10
C1700-24	3,50/3,5	3,49/3,49	0,3/0,3	Cerabeads	45-106	24
C1700-20	3,49/3,5	3,48/3,49	0,3/0,3	Cerabeads	45-106	20
C1700-16	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Cerabeads	45-106	16
C1700-10	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Cerabeads	45-106	10
C1450-24	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Cerabeads	53-150	24
C1450-20	3,50/3,5	3,49/3,49	0,3/0,3	Cerabeads	53-150	20
C1450-16	3,48/3,5	3,47/3,49	0,3/0,3	Cerabeads	53-150	16
C1450-10	3,49/3,5	3,48/3,49	0,3/0,3	Cerabeads	53-150	10
SiC200-24	3,50/3,5	3,50/3,5	0,0/0,0	Siliziumkarbid	45-75	24
SiC220-20	3,50/3,5	3,50/3,5	0,0/0,0	Siliziumkarbid	45-75	20
SiC220-16	3,49/3,5	3,49/3,5	0,0/0,0	Siliziumkarbid	45-75	16
SiC220-10	3,49/3,5	3,49/3,5	0,0/0,0	Siliziumkarbid	45-75	10
SiC150-24	3,49/3,5	3,49/3,5	0,0/0,0	Siliziumkarbid	63-106	24
SiC150-20	3,50/3,5	3,50/3,5	0,0/0,0	Siliziumkarbid	63-106	20
SiC150-16	3,48/3,5	3,48/3,5	0,0/0,0	Siliziumkarbid	63-106	16
SiC150-10	3,49/3,5	3,49/3,5	0,0/0,0	Siliziumkarbid	63-106	10



## Kapitel 7: Literaturverzeichnis

- [1] Tilch W., Flemming E.: *Formstoffe und Formverfahren*, dt. Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig/Stuttgart, 1993, 11-15
- [2] <http://www.metal-technologies.com/disa.asp>
- [3] Tilch W., Grefhorst C., Kleinmann W.: *Bentonite als Formstoffbinder-eine praxisnahe Bewertung der Eigenschaften, Teil 2*, Giesserei-Praxis, **2**, 2003, 61-69
- [4] a.a.O. [1], 15-18
- [5] Bindenagel I.: *Formstoffe und Formverfahren in der Gießereitechnik*, VDG-Taschenbuch 12, Gießerei Verlag, Düsseldorf, 1983
- [6] Boenisch D., Lorenz V.: *Ursachen und Auswirkungen derzeitiger Entwicklungen im Formmaschinenbau*, Giesserei **76**, 1989, 695-700
- [7] a.a.O. [1], 21
- [8] Krömker O.: *Moderne Technik der Kernherstellung und Entwicklung von Kernfertigungszentren*, Giesserei-Praxis, **8/9**, 1985, 124-133
- [9] Henry C., Showman R., Wandtke G.: *Einflussgrößen beim Ausleeren von Cold-Box Kernen bei Aluminiumguss*, Giesserei-Praxis, **12**, 1999, 587-596
- [10] Boenisch D., Nitsche J., Patterson W.: *Eigenschaften harzgebundener Formstoffe*, Aluminium **46**, 1970, 211-229
- [11] Boenisch D.: *Natürliche und synthetische Formstoffe*, Giesserei **46**, 1959, 738-748
- [12] a.a.O. [1], 7-40
- [13] Kögler H., Scholich K.: *Erfahrung mit einem wasserfreien schnell kalthärtenden Bindersystem für Form- und Kernsande*, Gießerei **65**, 1978, 101-105
- [14] a.a.O. [1], S.89-96
- [15] Boenisch D., Lotz W.: *Die Festigkeit von Cold-Box Formteilen*, Gießerei **71**, 1984, 187-196
- [16] Boenisch D., Mollenkott R.: *Besonderheiten kalthärtender Furan- und Phenolharze*, Gießerei **66**, 1979, 105-112
- [17] Boenisch D.: *Das Cold-Box-Plus Verfahren, höhere Kernqualität bei geringerem Binderbedarf*, Gießerei **72**, 1985, 435-444
- [18] Schwister K., et al.: Taschenbuch der Chemie, Fachbuchverlag Leipzig, Carl Hansen Verlag, ISBN-3-446-21059-8, 1999, 684

- [19] Brockhaus der Naturwissenschaften und der Technik, F.A. Brockhaus Wiesbaden, 1951
- [20] Carey P., Swartzlander M.: *Sand-Binder Systems, Part II – Resin/Sand Interactions*, Foundry Management and Technologie **97**, 1995, 35-40
- [21] Carey P., Archibald J.: *Sand Binder Systems, Part X – The Phenolic Urethane Amine Cold Box System*, Foundry Management and Technologie **98**, 1996, 21-26
- [22] Busch H.: *Ein neuer Formstoffbinder*, Gießerei **42**, 1955, 187-191
- [23] Mold & Core Test Handbook 2. Edition, American Foundrymen's Society, ISBN-0-87433-228-1, 1989
- [24] Hänsel H.: *Ein anorganisches Bindersystem der innovativen Art*, Giesserei-Praxis, **5**, 2003, 198-200
- [25] Tilch W., Polzin H.: *GIFA 2003-Formstoffe, Formverfahren und Maschinen zur Form- und Kernherstellung, Formstoffaufbereitung und Regenerierung, Teil I*, Giesserei-Praxis, **9**, 2003, 361-377
- [26] Tilch W., Polzin H.: *GIFA 2003-Formstoffe, Formverfahren und Maschinen zur Form- und Kernherstellung, Formstoffaufbereitung und Regenerierung, Fortsetzung von Teil I*, Giesserei-Praxis **10**, 2003, 407-429
- [27] Hench L.L., West J.K.: *The Sol-Gel Process*, Chem. Rev. **90**, 1990, 33-72
- [28] Fricke J., Emmerling A.: *Aerogels – Preparation, Properties, Application*, Chemistry, Spectroscopy and Application of Sol-Gel Glasses **77**, 1992, 37-87
- [29] Fricke J.: *Aerogels-highly tenuous solids with facinating properties*, J. Non-Cryst. Solids **100**, 1988, 169-173
- [30] Fricke J., Tillotson T.: *Aerogels: production, characterization and application*, Thin Solid Films **297**, 1997, 212-223
- [31] Iler R.K.: *The chemistry of silica*, John Wiley & Sons Toronto, ISBN 0-471-02404-X, 1979
- [32] Mulder C.A.M., van Leeuwen-Stienstra G., van Lierop J.G., Woerdman J.P.: *Chain-like structure of ultra-low density SiO<sub>2</sub> sol-gel glass observed by TEM*, J. of Non-Cryst. Solids **82**, 1986, 148-153
- [33] Craievich A., Aegerter M., Dos Santos D.I., Woignier T., Zarzycki J.: *A SAXS study of silica aerogels*, J. of Non-Cryst. Solids **79**, 1986, 394-406
- [34] <http://eande.lbl.gov/ECS/aerogels/kistler/index.htm>
- [35] <http://eande.lbl.gov/ECS/aerogels/saprep.htm>
- [36] Kistler S.S.: *Coherent Expanded Aerogels*, J. Phys. Chem. **34**, 1932, 52-64
- [37] <http://eande.lbl.gov/ECS/aerogels/sahist.htm>

- [38] Reuter H.: *Sol-Gel Processes*, Advanced Materials 3, No.5, 1991, 258-259
- [39] Brinker C.J., Scherer G.W.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990, ISBN 0-12-134970-5, 2-11
- [40] Kukova E.: *Phasenverhalten und Transporteigenschaften binärer Systeme aus hochviskosem Polyethylenglykolen und Kohlendioxid*, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, 2003
- [41] Fricke J.: *Aerogele*, Spektrum der Wissenschaft, Digest 3: Moderne Werkstoffe, 1996, 102-108
- [42] Laudise R.A., Johnson jr. D.W.: *Supercritical Drying of Gels*, J. of Non-Cryst. Solids **79**, 1986, 155-164
- [43] a.a.O. [39], 501-505
- [44] van Bommel M.J., de Haan A.B.: *Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide*, J. of Non-Cryst. Solids **186**, 1995, 78-82
- [45] Alber, D.F., Andrews G.R., Mendenhall R.S, Bruno J.W.: *Supercritical methanol drying as a convenient route to phenolic-furfural aerogels*, J. Of Non-Cryst. Solids **296**, 2001, 1-9
- [46] Mulder C.A.M., van Lierop J.G.: *Preparation, Densification and Characerization of Autoklave Dried SiO<sub>2</sub> Gels*, Aerogels (Fricke J. ed), Springer Proc. Phys., **6**, 1985, 68-75
- [47] Chou K., Lee B.I.: *Solvent effect on ageing of silica gels*, J. of Material Science **29**, 1994, 3565-3571
- [48] Einarsrud M.-A., Nilsen E., Rigacci A., Pajonk G.M., Buathier S., Valette D., Durant M., Chavalier B., Nitz P., Ehrburger-Dolle F.: *Strengthenign of silica gels and aerogels by washing and aging processes*, J. of Non-Cryst. Solids **285**, 2001, 1-7
- [49] a.a.O. [39], 357-364
- [50] Emmerling A., Fricke J.: *Small angle scattering and the structure of aerogels*, J. of Non-Cryst. Solids **145**, 1992, 113-120
- [51] Tajiri K., Igarashi K., Nishio T.: *Effects of supercritical drying media on structure and properties of silica aerogel*, J. of Non-Cryst. Solids **186**, 1995, 83-87
- [52] Dieudonne Ph., Hafidi Alaoui A., Delord P., Phalippou J.: *Transformation of nanostructure of silica gels during drying*, J. of Non-Cryst. Solids **262**, 2000, 155-161
- [53] Hair L.M., Pekala R.W., Stone R.E., Chen C., Buckley S.R.: *Low-density resorcinol-formaldehyde aerogels for direct-drive laser inertial confinement fusion targets*, J. Vac. Sci. Technologie **A6**, 1988, 2559-2563

- [54] Pekala R.W.: *Organic Aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*, J. Material Sci. **24**, 1989, 3221-3227
- [55] Pekala R.W.: US Patent 4873218, 1989
- [56] Pekala R.W.: US Patent 4997804, 1991
- [57] Gross J., Scherer G.W., Alviso C.T., Pekala W.R.: *Elastic properties of crosslinked Resorcinol-Formaldehyde gels and aerogels*, J. of Non-Cryst. Solids **221**, 1997, 132-142
- [58] Liang C., Sha G., Guo S.: *Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying*, J. of Non-Cryst. Solids **271**, 2000, 167-170
- [59] Fricke J., Emmerling A.: *Aerogels-Recent Progress in Production Techniques and Novel Applications*, Journal of Sol-Gel Science Technologie **13**, 1998, 299-303
- [60] Brück S.: *AeroSande – ein neuer Formstoff für Gießereianwendungen*, Dissertation RWTH-Aachen, 2003
- [61] Fricke J.: *Organische Aerogele*, Spektrum der Wissenschaft, Digest **3**: Moderne Werkstoffe, 1996, 109-110
- [62] Reuss M., Private Mitteilung, 2004
- [63] Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F.M., Hulsey S.S.: *Aerogels derived from multifunctional organic monomers*, J. of Non-Cryst. Solids **145**, 1992, 90-98
- [64] Lu X., Caps R., Fricke J., Alviso C.T., Pekala R.W.: *Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels*, J. of Non-Cryst. Solids **188**, 1995, 226-234
- [65] Kocklenberg R., Mathieu B., Blacher S., Pirard R., Pirard J.O., Sorby R., Van den Bossche G.: *Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels*, J. of Non-Cryst. Solids **225**, 1998, 8-13
- [66] Fung A.W.P., Wang Z.H., Lu K., Dresselhaus M.S., Pekala R.W.: *Characterization of carbon aerogels by transport measurement*, J. Mater. Res. **8**, 1993, 1875-1885
- [67] Petričević R., Reichenauer G., Bock V., Emmerling A., Fricke J.: *Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol-formaldehyde precursor*, J. of Non-Cryst. Solids **225**, 1998, 41-45
- [68] Mathieu B., Blacher S., Pirard R., Pirard J.P., Sahouli B., Brouers F.: *Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels*, J. of Non-Cryst. Solids **212**, 1997, 250-261
- [69] Thiel J.: Diplomarbeit *Kinetik des Sol-Gel Übergangs in wässrigen Resorcin/Formaldehydlösungen*, FH Aachen, 2001

- [70] Thiel J., Klein H., Brück S., Ratke L.: *Time Behaviour of Density and Viscosity of Aqueous Resorcinol-Formaldehyde solutions during Sol-Gel Transmission*, Proc. of the XI International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, Padova, Italy, 2001
- [71] <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBabfall/Pyrolyse.php>
- [72] <http://www.net-lexikon.de/pyrolyse.html>
- [73] Pekala R.W., Kong F.M.: Resorcinol-Formaldehyde Aerogels and their carbonized derivatives, Polym. Prepr. **30**, 1989, 221-223
- [74] Salinger R., Bock V., Petricevic R., Tillotson T., Geis S., Fricke J.: *Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde*, J. of Non-Cryst. Solids **221**, 1997, 144-150
- [75] Reichenauer G., Stumpf C., Fricke J.: *Characerization of SiO<sub>2</sub>, RF and Carbon aerogels by dynamic gas expansion*, J. of Non-Cryst. Solids **186**, 1995, 334-341
- [76] Bock V., Emmerling A., Fricke J.: *Influences of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure*, J. of Non-Cryst. Solids **225**, 1998, 69-73
- [77] Kuhn J., Brandt R., Mehling H., Petričević R., Fricke J.: *In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels*, J. of Non-Cryst. Solids **225**, 1998, 58-63
- [78] Schaefer D.W., Pekala R.W., Beaucage G.: *Origin of porosity in resorcinol-formaldehyde aerogels*, J. of Non-Cryst. Solids **186**, 1995, 159-167
- [79] Lu X., Nilsson O., Fricke J., Pekala R.W.: *Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels*, J. Appl. Phys. **73**, 1993, 581-584
- [80] Bock V., Nilsson O., Blumm J., Fricke J.: *Thermal properties of carbon aerogels*, J. of Non-Cryst. Solids **185**, 1995, 233-239
- [81] Kaschmitter J.L.: US Patent 5 260 855
- [82] Saliger R., Fischer U., Herta C., Fricke J.: *High surface area carbon aerogels for supercapacitors*, J. of Non-Cryst. Solids **225**, 1998, 81-85
- [83] Glora M., Wiener M., Petričević R., Pröbstle H., Fricke J.: *Integration of carbon aerogels in PEM fuel cells*, J. of Non-Cryst. Solids **285**, 2001, 283-287
- [84] Brück S.: *AeroSande – ein neuer Kernformstoff für den Leichtmetallguß*, Gießerei Praxis, **9**, 2002, 343-348
- [85] Deutsches Patent DE 197 38 466
- [86] Deutsches Patent DE 197 41 307

- [87] Deutsches Patent DE 199 118 47
- [88] Ratke L., Ahrweiler S., Brück S., Sous S., Tscheuschner D.: *Solidification and casting in Aerogels*, Proc. of the Int. Conf. On Solidification and processing, Bangalore 2001, Oxford University Press, India 2001
- [89] Brück S., Ratke L., *Casting in composite Aerogels*, Euromat 2001, Symposium of Solidification, AIM and FEMS, Conference Proc., Italy, ISBN 88-85298-397, 2001
- [90] Brück S., Ratke L.: *RF-Aerogels: A new binding material for foundry application*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **26**, 2002, 663-666
- [91] a.a.O. [60], 51
- [92] <http://prp0.prp.physik.tu-darmstadt.de/~agreiche/317struktur.pdf>
- [93] a.a.O. [18], 135-136
- [94] a.a.O. [1], 207-208
- [95] Gregg S.J., Sing K.S.W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2.Auflage, Harcourt Brace Jovanovich, London, 1982
- [96] Busby A.D., Stancliffe M.R.: *Lies, damned lies and sand testing*, Foundryman, **2**, 1997, 37-48
- [97] a.a.O. [1], 24-29
- [98] DIN 50110, *Biegeversuch*, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth-Verlag GmbH Berlin, 1962
- [99] Beitz W. (ed), Küttner K.-H. (ed): *Biegeversuch*, DUBBEL-Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer Verlag Berlin, ISBN 3-540-57650-9, E22
- [100] DIN 50106, *Druckversuch*, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth-Verlag GmbH Berlin, 1978
- [101] Beitz W. (ed), Küttner K.-H. (ed): *Druckversuch*, DUBBEL-Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer Verlag Berlin, ISBN 3-540-57650-9, E21
- [102] a.a.O. [1], 29-36
- [103] Cox J.D., Pure Appl. Chem. **40**, 1974, 403-419
- [104] Lu I.R.: *Thermodynamische und kinetische Eigenschaften des leichten metallischen Glasbildners Pd-Cu-Ni-P*, Dissertation Universität Ulm, 2002, 35-38
- [105] Sous S.: *Instationäre Erstarrung eutektischer Al-Si Legierungen*, Dissertation RWTH-Aachen, 2000
- [106] Steinbach S.: Dissertation RWTH-Aachen, in Vorbereitung

- [107] Jackson K.A.: Hunt J.D.: *Lamellar and Rod Eutectic Growth*, Trans. Metall. Sco. AIME **236**, 1966, 1129-1142
- [108] Vicsek T.: *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific Singapore, ISBN 9971-50-830-3, 1989
- [109] Lawn B.: *Fracture of Brittle Solids*, 2. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, 1993
- [110] <http://www.ceramics.uni-bremen.de/kwb/download/m-festigkeit.pdf>
- [111] Ratke L., Brück S.: *Mechanical Properties of Aerogel Composites*, Journal of Materials Sciences, zur Veröffentlichung eingereicht, 2004
- [112] Fischmeister H., Exner E.: *Theorien des Sintern Teil 1*, Metall, **18**, 1964, 932-940
- [113] Fischmeister H., Exner E.: *Theorien des Sintern Teil 2*, Metall, **19**, 1965, 113-119
- [114] Fischmeister H., Exner E.: *Theorien des Sintern Teil 3*, Metall, **19**, 1965, 941-947
- [115] <http://ceae.colorado.edu/~saouma/Courses/Advanc-Mech-of-Mat.pdf>
- [116] Holzmann G., Meyer, Schumpich: *Technische Mechanik Teil3: Lehrbuch für Ingenieure*, B.G. Teubner, Stuttgart, ISBN 519-16507-4, 1968, 255-260
- [117] [www.bce-special-ceramics.de/download/stoff.xls](http://www.bce-special-ceramics.de/download/stoff.xls)
- [118] Kleinwechter H.: *Entwicklung einer Messmethode zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens submikroner Kohlenstoffpartikel in der Gaussuspension*, Dissertation Universität Duisburg, 2001, 8-11
- [119] Laurendeau N.M.: *Heterogeneous Kinetics of Coal Char Gasification and Combustion*, Prog. Energy Combust. Sci., **4**, 1978, 221-270
- [120] Rao R., Nimmagassa R., Joshi A., Hsu W.L.: *Role of Microstructure on the Oxidation Behavior of Microwave Plasma Synthesized Diamond and Diamond-Like Films*, J. Mater. Res., **5**, 1990, 2445-2450

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name:	Daniela Voss
Geburtsdatum:	13.05.1975
Geburtsort:	Düsseldorf
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

## Schulische Ausbildung

1981-1985	Besuch der städtischen Grundschule in Jüchen
1985-1994	Besuch des Franz-Meyers-Gymnasiums in Mönchengladbach-Giesenkirchen, Abschluss: Abitur

## Studium und weitere Tätigkeiten

1994-2001	Studium der Metallurgie und Werkstofftechnik mit Schwerpunkt Gießereikunde an der RWTH Aachen, Abschluss: Dipl.-Ing. Thema der Diplomarbeit: Herstellung gradierter offenporiger Metallischer Werkstoffe
April 2001-Dec. 2004	Jungwissenschaftler am Institut für Raumsimulation am deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Köln-Porz
ab Feb. 2005	Mitarbeiterin der European Space Agency (ESA), Noordwijk, Holland



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Raumsimulation am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln-Porz.

Herrn Prof. Dr. Lorenz Ratke gilt mein besonderer Dank für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und der Unterstützung zur Fertigstellung dieser Arbeit. Viele Stunden angeregter Diskussionen haben mich gelehrt, Problemstellungen aus den verschiedensten Blickwinkeln der wissenschaftlichen Disziplinen zu betrachten. Durch das entgegengebrachte Interesse haben Anregungen diese Arbeit für mich zu einer spannenden und interessanten Herausforderung werden lassen.

Herrn Prof. Dr. A. Bührig-Polaczek danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. Dr. R. Conradt danke ich für die Übernahme des Vorsitzes am Tag der Prüfung.

Herrn Prof. Dr. B. Feuerbacher danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen durch die Anstellung an seinem Institut.

Ein großer Dank gilt den Gruppenmitarbeitern S.Brück, A. Müller, U. Pohl, M. Reuss, S. Steinbach für die stete Unterstützung, anregende Diskussionen und guter Zusammenarbeit auf einer freundschaftlicher Ebene. Ohne die tatkräftige Mithilfe zahlreicher HiWis und Praktikanten wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ihnen gilt ebenfalls mein Dank.

Danken möchte ich allen weiteren Institutsmitarbeitern für ihre kollegiale und freundliche Zusammenarbeit, wobei ich besonders M.Kolbe, T. Volkmann und G.P. Görler für ihre Unterstützung danken möchte.

Den Herren H. Esser und R. Henrichs aus der Werkstatt danke ich für ihre schnelle und stete Mithilfe. Den Damen I. Parpart und A. Herrmann danke ich für ihre immer unermüdliche Unterstützung in allen bürokratischen und auch menschlichen Angelegenheiten.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffforschung des DLR Köln-Porz. Hier möchte ich besonders Herrn K.H. Trautmann, Herrn U. Fuchs und Herrn Hildmann für ihre Unterstützung und fachlich interessanten Diskussionen danken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn W. Bender von Hydro Aluminium für die Durchführungen der COGAS Messungen bedanken.

Meine Eltern haben einen großen Anteil an dem Gelingen dieser Arbeit. Sie ermöglichten mir das Studium und standen mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Sie bauten mich auch, wenn es nötig war und setzten stetes Vertrauen in meine Ziele. Ihnen möchte ich hierfür besonders danken, auch für das langwierige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Danken möchte ich auch Birgit, für drei Jahre immer wiederkehrender mentaler Aufbauarbeit, sowie Andreas für die interessanten Diskussionen in den letzten Jahren über das Leben an sich, die mir immer wieder gezeigt haben, dass man ein Ziel vor Augen haben sollte.

Zuletzt möchte ich mich ganz ausdrücklich bei Chris bedanken...

