Auszug aus „GIESSEREI“ (2022), Heft 5, Seite 48 – 51.
Nachdruck verboten. © DVS Media GmbH, Düsseldorf

Bindemittel

Neue Generation umweltfreundlicher Furanharze

Nachhaltigkeit und das Bewusstsein für gesundheitliche Aspekte gewinnen im modernen Gießereiwesen immer mehr an Bedeutung. In diesem Zusammenhang hat ASK Chemicals eine neue Generation umweltfreundlicher Furanharze entwickelt, die einen geringeren Gehalt an freiem Furfurylalkohol aufweisen und in ihrer Leistung mit Standard-Furanharzen vergleichbar sind.

VON NICOLAS A. RIENSCH, THOMAS KREY, CAROLIN WALLENHORST

An die Entwicklung neuer Bindemittel für ColdBox-, NoBake oder anorganische Kern- und Formfertigungsprozesse werden stetig steigende Ansprüche hinsichtlich Produktivität bei gleichbleibend hohen Gussqualitäten (Vermeidung von Gussfehlern durch Stickstoff, Schwefel oder verwandte Spezies) gestellt. Gleichzeitig müssen die entwickelten Bindemittel strenge Emissions- und Umweltrichtlinien (z.B. BTX und Gesamtemissionen) sowie Arbeitsplatzgrenzwerte erfüllen. Wie auch in anderen Industrien wächst die Bedeutung von Nachhaltigkeitsaspekten, was ebenfalls mit immer höheren Ansprüchen einhergeht. Die stetig steigende Nachfrage nach effizienten und wirtschaftlichen Lösungen aus dem Bereich der Gießereichemie ist vor allem dem hohen Kostendruck – in erster Linie durch Rohstoff- und Lohnkosten getrieben – geschuldet.

Seit der Erfindung der PEP-SET-Bindemitteltechnologie in den 1970er-Jahren forscht ASK Chemicals im Bereich der NoBake-Technologie. Hinsichtlich Furan-NoBake-Bindern (FNB) bietet der Hersteller seit mehreren Jahrzehnten kunden-

SCHEMA: HINDENLANG GMBH

spezifische Lösungen an, z.B. auf der Grundlage des Hauptproduktes Askuran. Im Gegensatz zu Phenol-Urethan- oder Ester-gehärteten Phenolsystemen, die auf petrochemischen Komponenten beruhen, basieren Furan-Bindemittel auf Furfurylalkohol, einem leicht verfügbaren Rohstoff, der aus landwirtschaftlichen Abfällen wie Maisschalen oder Reishülsen gewonnen wird. Es handelt sich somit um einen nachwachsenden Rohstoff. [1] Das Interesse an Furfurylalkohol ist insbesondere aufgrund der abnehmenden Vorräte an petrochemischen Verbindungen stark gestiegen.

Furanbindemittel wurden in den späten 1950er-Jahren eingeführt und können aufgrund ihrer Selbsthärtungsfähigkeit unter sauren Bedingungen bei Umgebungstemperatur (ohne Wärme) als erste echte NoBake-Bindemittel bezeichnet werden. [2] Im Allgemeinen zeigen FNB-Systeme eine hohe Wärmestabilität und Heißfestigkeit sowie hervorragende Zerfalleigenschaften. Sie können zur Herstellung aller Arten von Metallgussteilen in allen Größen verwendet werden, von kleinen Gussteilen bis hin zu großen Gussteilen, wie z. B. Rotornaben von Windkraftanlagen.

Das chemische Grundgerüst

Als Härtungskatalysatoren werden in der Regel Arylsulfonsäuren verwendet. Durch die Zugabe des Katalysators wird die Polymerisationsreaktion eingeleitet, die unter Kettenwachstum und Vernetzung abläuft. Im Falle der FNB-Harze ist der Ausgangspunkt der Polymerisationsreaktion zwischen zwei Furfurylalkoholmonomeren (FA) der Aufbau einer Methylenbrücke unter der Bildung von Wasser. Dies führt zu einem Kondensationsprodukt 1, das noch eine reaktive Methylolgruppe aufweist (Bild 1, oberer Teil, oranger Kasten). Weitere ablaufende Kondensationsreaktionen ergeben das vorgeschlagene FNB Polymer 2.

Im Vergleich dazu verläuft die Phenol-Novolakharz-Synthese über die Kondensation von Phenol P mit Formaldehyd F, um das vorgeschlagene Kondensationsprodukt 3 und ein vorgeschlagenes Polymer 4 zu erhalten (Bild 1, unterer Teil).

Bei FNB-Harzen ist die Zugabe von Formaldehyd nicht erforderlich, um die Reaktion in Gang zu setzen, da sowohl im FA-Monomer als auch im Kondensationsprodukt 1 eine Methylolgruppe vorhanden ist (Bild 1, oberer Teil, oranger Kasten). [3]

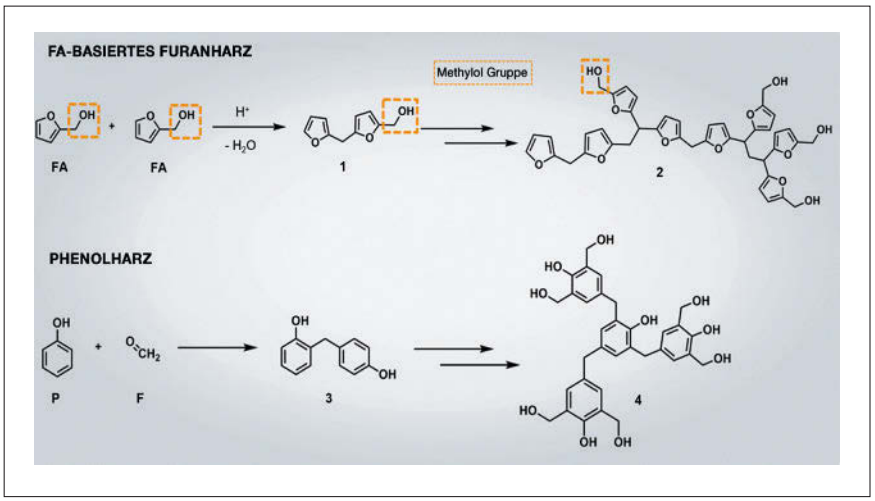

FOTO: ASK CHEMICALS

Bild 1: **Oben: FA-FA-Kondensationsprodukt 1 und vorgeschlagene Struktur eines FNB-Polymers 2. Unten: Vorgeschlagene Phenolharzsynthese durch Kondensation von Phenol P und Formaldehyd F und weitere Kondensation.**

Umweltanforderungen und gießtechnische Leistung

Im Allgemeinen besitzen FNB-Bindemittel, die ausschließlich auf Furfurylalkohol basieren, eine sehr gute Umweltverträglichkeit. Andererseits neigen die hergestellten Sandkerne und Formen aufgrund von mangelnder Flexibilität während des Gießens und der allgemeinen Handhabung zu Rissen und Brüchen. [2] Um die Zugfestigkeiten und die Flexibilität zu verbessern, werden typischerweise Polymere basierend auf Harnstoff sowie Formaldehyd zugesetzt. In den letzten Jahren wurde diese Technologie als „Neue Furan-Technologie“ (NFT) bezeichnet. [2b] Die modifizierten Harze haben eine ähnliche Aushärtungsgeschwindigkeit wie Phenol-Urethan-Systeme, weisen aber die Um-

welt- und Gussqualitätseigenschaften von Furanen auf. Darüber hinaus zeigen diese Systeme eine verbesserte Reaktivität und Durchhärtungsleistung. Unter dem Markennamen Askuran hat ASK Chemicals sein FNB-Portfolio in Zusammenarbeit mit Kunden entwickelt und optimiert, um maßgeschneiderte Lösungen für alle Arten von Gussteilen anzubieten. Das Askuran-Portfolio umfasst auch Mischharze, darunter Furan-Phenol-Systeme wie Askuran 925, die eine hohe thermische Stabilität, eine gute Fließfähigkeit auf Mischsand und eine vergleichbare Reaktivität wie herkömmliche Furan-Systeme aufweisen. Im Gegensatz zu ebenfalls säurehärtenden Phenol-Formaldehyd NoBake (PFNB) Harzen besitzen FNB- und Mischharze eine erhöhte Lagerstabilität (Bild 2a), eine höhere Reaktivität (Bild 2b) sowie eine bessere Festigkeitsentwicklung (Bild 2c).

Die Reduktion von Emissionen wie BTX, Formaldehyd, Phenol und Furfurylalkohol gewinnt aufgrund von Umwelt- und gesundheitlichen Aspekten sowie strengen Vorschriften durch staatliche Verordnungen (z. B. TA Luft) immer mehr an Bedeutung. [4] Gießereien stehen vor der Herausforderung, das hohe Leistungsniveau zu halten und gleichzeitig die Harzrezepturen an die zulässigen Grenzwerte anzupassen oder in technische Reinigungssysteme zu investieren. Harze, die mehr als 40 Gew.-% freie FA enthalten, müssen als toxisch und mit einem Totenkopf-Symbol gekennzeichnet werden. Da Standard-FNB-Harze typischerweise zwischen 50 und 95 % freie FA enthalten, wirkt sich die Einstufung als toxisch auf Transport, Lagerung und Handhabung dieser Harze aus (Bild 3, links). Darüber hinaus muss der Gehalt an freiem Formaldehyd so niedrig wie möglich sein und sollte den Grenzwert von 0,1 % nicht überschreiten.

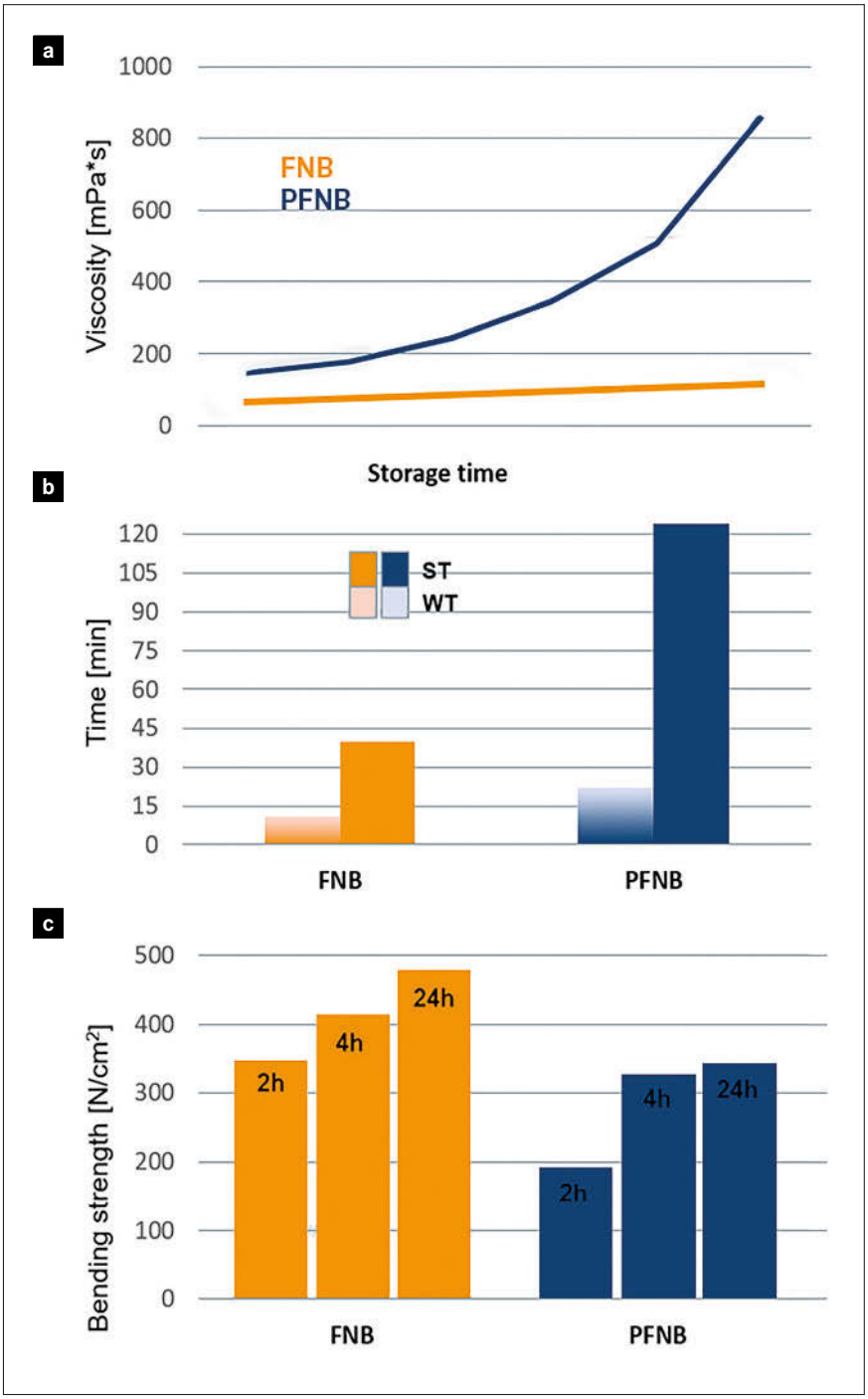

Bild 2: Für ein FNB- und PFNB-System erhobene Daten (ASK Chemicals): a) Bewertung der Lagerstabilität durch Überwachung des Viskositätsanstiegs bei der Lagerung bei Raumtemperatur im Zeitverlauf; b+c) Daten (ASK Chemicals), die unter den folgenden Bedingungen erhoben wurden: 100 % Neusand, 1 % Harz, 0.4 % Härter; b) Reaktivität von FNB und PFNB anhand der Verarbeitungs- und Ausschalzeit; c) Sandtechnische Analyse und Beobachtung der Festigkeitsentwicklung nach 2 h, 4 h und 24 h.

Neue Generation von Furanharzen

Für dieses Anforderungsprofil wurde die Magnaset-Technologie als neue Generation von formaldehydarmen und Totenkopf-freien FNB-Bindemitteln mit milderer Einstufung entwickelt (Bild 3, rechts). Die gießtechnische Leistung der neuen Magnaset-Harze ist vergleichbar mit hochwertigen Furanharzen (freier FA: 50-95 %), obwohl sie einen deutlich geringeren freien FA-Gehalt (<40 %) aufweisen, was zu einer deutlichen Reduzierung der Furfurylalkohol-Emissionen führt.

Magnaset-Harze können z.B. mit dem säurehaltigen Härter GS II ausgehärtet werden. Die Reaktivität kann durch die entsprechende Wahl und Menge des Katalysators einfach eingestellt werden. Die intrinsische hohe Reaktivität dieser Harze bietet auch die Möglichkeit, weniger reaktive Katalysatoren mit reduziertem Schwefelgehalt zu verwenden, die ASK Chemicals als „RS"-Härterserie anbietet. In Kombination mit dem geringeren Gehalt an freiem FA hat die „RS"-Serie das Potenzial, die Gesamtemis-

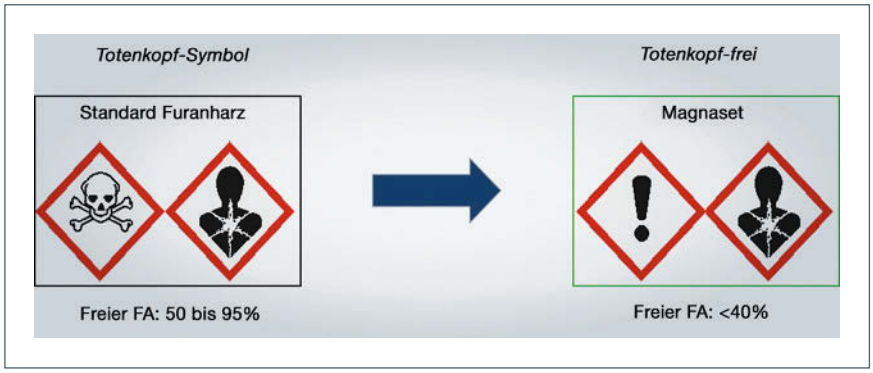

Bild 3: Gefahrenkennzeichnung von Standard-Furanharzen (freier FA: 50 bis 95 %) und MAGNASET-Harzen (freier FA: <40 %).

sionen weiter zu senken. Der niedrigere Schwefelgehalt wirkt sich auch positiv auf die Qualität der hergestellten Teile aus. Das Portfolio umfasst eine Reihe von Harzen mit spezifischen Merkmalen, die für alle Gussarten und Kundenwünsche geeignet sind und gute Formeigenschaften sowie ausgezeichnete Gussoberflächen bieten. Magnaset 5912 LFA ist ein phenolfreies Harz mit einem sehr niedrigen Gehalt an freiem Formaldehyd (<0,1 %) und einer mittleren bis hohen Reaktivität, was dieses Produkt zu einem „Allrounder" für alle Arten von Gussteilen macht. Als Mischharz bietet Magnaset 204 ES LFA einen niedrigen Gehalt an freiem Phenol (<1,0 %) und Formaldehyd (<0,1 %) bei einer mit phenolfreien Magnaset-Systemen vergleichbaren Leistung.

Der reduzierte freie FA-Gehalt sowie die hohe Reaktivität des Harzes führen zu einer etwas geringeren Lagerstabilität im Vergleich zu Standard-FNB-Harzen, dennoch ist die Lagerstabilität deutlich besser als bei Phenolharzen. Die jüngsten Forschungsaktivitäten konzentrierten sich darauf, eine neue Generation von Magnaset-Furanharzen zu entwickeln, die die Vorteile potenziell verminderter Emissionen mit einer verbesserten Lagerstabilität und niedrigerer Viskosität kombiniert.

Anwendungstests mit den neuentwickelten Harzen zeigen die gewünschte verbesserte Lagerstabilität sowie eine vergleichbare Reaktivität wie bei der ersten Magnaset-Generation (Magnaset Gen 1). Die Viskositätswerte der neuen Magnaset-Harze (Magnaset Gen 2) bleiben auf einem konstant niedrigen Niveau (Bild 4a, blaue Linie), während die Werte der Magnaset Gen 1-Harze während der Lagerung bei Raumtemperatur langsam ansteigen (Bild 4a, orange Linie). Es wurde eine hohe Reaktivität sowie eine ausgezeichnete Festigkeitsentwicklung erzielt, die mit Standard-Furanharzen und den Harzen der Magnaset Gen 1 vergleichbar sind (Bild 4b). Aufgrund der geringeren Viskosität des Basisharzes weist die zweite Generation außerdem ein optimiertes Verhältnis von Verarbeitungs- zu Ausschalzeit auf.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Magnaset-Technologie ist eine Lösung, welche die Forderung von Gießereien nach mehr Nachhaltigkeit sowie mehr Bewusstsein für gesundheitliche Aspekte bei gleichbleibend guter Gussqualität erfüllt. Sie kombiniert die Vorteile einer milderen Kennzeichnung (kein Totenkopf-Symbol) mit dem Potenzial der Emissionsreduzierung bei gleicher Leistung. Trotz eines FA-Gehalts von unter 40 % ist die Reaktivität vergleichbar mit der von Standard-Furanharzen. Diese hohe Reaktivität kann genutzt werden, um die Gesamtemissionen durch die Verringerung von Schwefel weiter zu senken, indem ein schwefelreduzierter Katalysator gewählt wird. Die Produkte sind universell für alle Arten von Gussteilen einsetzbar und weisen hervorragende Formeigenschaften und Gussoberflächen auf. Beide Magnaset-Generationen zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität und Festigkeitsentwicklung aus, während die Harze der zweiten Generation zusätzlich eine verbesserte Lagerstabilität sowie ein optimiertes Verhältnis von Verarbeitungs- zu Ausschalzeit zeigen.

www.ask-chemicals.com

Referenzen:
[1] a) L. Pilato, „Phenolic-Resins A century of progress", 2010, Springer-Verlag b) R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M Ojeda, I. Sadaba, M. Lopez-Granados, Energy Environ. Sc. 2016, 9, 1144-1189; b)
[2] a) P. R. Carey, M. Lott, Foundry Management & Technology, 1995, 26-30; b) E. Ireland, K. Chang, J. Kroker, AFS Transactions 2002, 1-7.
[3] R. J. Crossley, P. J. Schubel, A. Stevenson, M. Moreira, ECCM15, 2012.
[4] F. Lenzen, A. Cavotta, C. Appelt, „Neue Emissionsgrenzen - Wie Gießereien die verschärften Grenzwerte der TA Luft sicher einhalten", White Paper, ASK Chemicals, 2019.

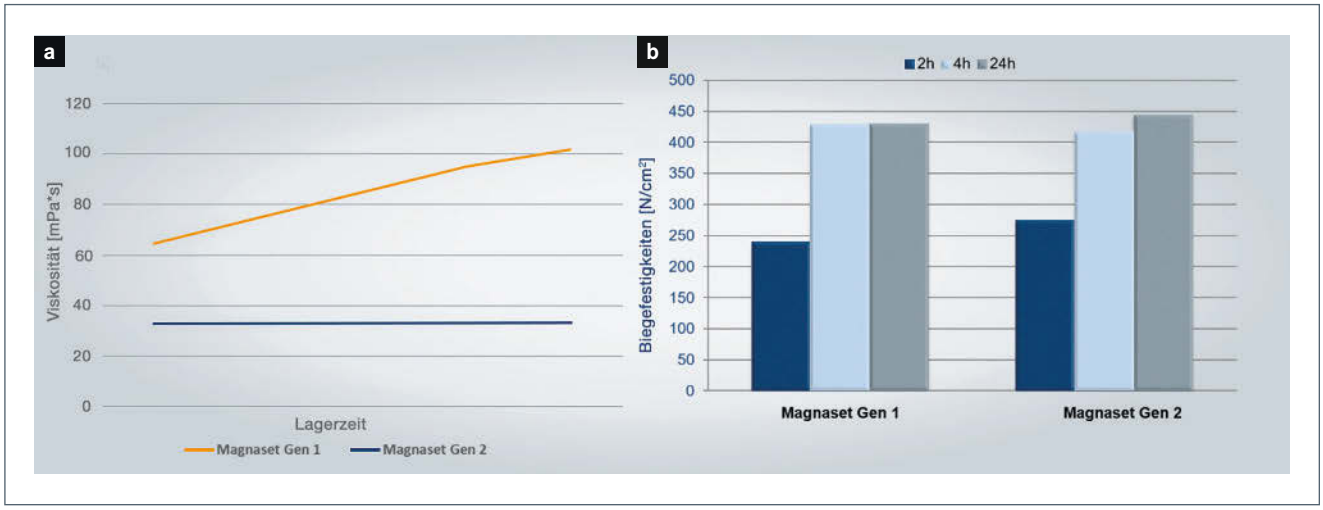

Bild 4: a) Lagerstabilität von Magnaset Gen 1 und Magnaset Gen 2; b) Daten, die unter den folgenden Bedingungen erhoben wurden: 100 % Neusand, 1 % Harz, 0.4 % Härter: Sandtechnische Analyse und Beobachtung der Festigkeitsentwicklung nach 2h, 4h und 24h für Gen 1 und Gen 2.