Internet-PDF aus „GIESSEREI“ (2016), Heft 8/2016, Seiten 22-27,
Nachdruck verboten © Giesserei-Verlag GmbH, Düsseldorf

Beeinflusst die Temperaturleitfähigkeit anorganisch und organisch gebundener Formen und Kerne das Erstarrungsverhalten von Aluminiumlegierungen und damit die Gefügeeigenschaften des Gussteils? Neben klaren Vorteilen für die Umwelt, zeigen anorganisch gebundene Kerne auch positive Effekte auf metallurgische Eigenschaften.

FOTOS UND GRAFIKEN: ASK

Einfluss der Temperaturleitfähigkeit organisch und anorganisch gebundener Formkerne auf die Gefügeeigenschaften von Aluminiumlegierungen

VON CHRISTIAN APPELT UND SARAH VOSS, HILDEN

Polyurethan-Cold-Box-Verfahren (PUCB-Verfahren)

Die Anforderungen an die Gussteilerzeugung von Bauteilen hoher Komplexität und geringer Gusswanddicke, vor allem bei der Herstellung von Leichtmetallguss (z. B. Al-Niederdruckkokillenguss), beeinflussen die Wahl des Bindemittelsystems. Dabei hat das Bindemittelsystem eine zentrale Bedeutung hinsichtlich einer Vielzahl technologischer, ökonomischer und ökologischer Parameter.

Das Polyurethan-Cold-Box-Verfahren (PUCB-Verfahren) ist derzeit das weithin gebräuchlichste organische Kernherstellungsverfahren. Bei der Herstellung von Kern- und Formteilen mit diesem Verfahren werden feuerfeste Formgrundstoffe (z. B. Quarzsand) mit Phenol-Formaldehyd-Harzen und Polyisocyanat-Derivaten in Gegenwart von tertiären Aminen als Katalysator unter Ausbildung eines Netzwerks ausgehärtet (Bild 1). Dabei reagieren die endständigen Methylol-Gruppen des Ortho-Phenol-Resols (1) und die NCO-Gruppen des Polyisocyanats (2) in einer Polyadditionsreaktion zu Polyurethan (3). Typische Polyurethan-Cold-Box-Bindemittelsysteme können daher als Dreikomponentensystem beschrieben werden (Bild 2): Komponente 1 besteht aus ca. 50-55 %* Phenol-Formaldehyd-Harz und ca. 45-50 % Lösungsmitteln, Komponente 2 besteht hauptsächlich aus polymerem Isocyanat und 15-30 % Lösungsmitteln und Komponente 3 bildet ein tertiäres Amin, das die Reaktion katalysiert. Häufig verwendete Lösungsmittel der Kompo-

*Sofern nicht anders erwähnt, handelt es sich bei den prozentualen Angaben zur Zusammensetzung um Massenanteile.

nenten 1 und 2 sind Aromaten und Aliphaten sowie polare Ester und Fettsäurederivate.

Das PUCB-Kernherstellungsverfahren weist bedingt durch die chemische Zusammensetzung des Komponentensystems ökologische Nachteile auf: Bereits bei Kernherstellung und -lagerung können Emissionen in Form von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) als Bestandteile der Bindemittelkomponenten 1, 2 und 3 wahrgenommen werden. Die thermische Zersetzung (Pyrolyse) von in den Formen und Kernen enthaltenen Lösungsmitteln sowie des Polyurethan-Netzwerks führt zur Bildung von BTX (Benzol, Toluol, Xylol)- und NO_x(Stickstoffoxid)-Emissionen und Luftschadstoffen (HAP) während der Gieß-, Abkühl- und Ausleerprozesse. Unvollständig zersetzte organische Bestandteile verbleiben als Kondensat, Teer oder Koks meist an kühlen Oberflächen der Kerne oder der Metalldauerformen (z. B. Kokille) und führen zu hohem Reinigungs- und Instandhaltungsaufwand und damit zu einer geminderten Produktivität. Weiterentwicklungen dieser typischen PUCB-Technologie umfassen u. a. den Einsatz von speziellen Lösungsmitteln als Bestandteile der Bindemittelkomponenten 1 und 2 zur Reduzierung von gesundheitsschädlichen Emissionen während der Kernherstellung, der Lagerung und des Abgießens (z. B. Ecocure-Technologie, ASK Chemicals GmbH) [1].

Das PUCB-Verfahren bietet jedoch vor allem ökonomische Vorteile: Die Nutzung unbeheizter Kernwerkzeuge bei hoher Taktfrequenz der Fertigungszyklen ermöglicht eine kostengünstige Kern- und Formherstellung bei moderatem Investitionsaufwand. Hohe mechanische Festigkeiten der Formen und Kerne bei geringen Zugabemengen des PUCB-Bindemittelsystems begünstigen einen hohen Automatisierungsgrad des gesamten Fertigungsprozesses (Herstellung, Handling, Lagerung) und erhöhen letztendlich Produktivität und Wirtschaftlichkeit der Gießereibetriebe.

Inotec-Verfahren

Die Inotec-Technologie von ASK Chemicals beschreibt eine außerordentlich ressourcen- und umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen organischen Kernherstellungsverfahren. Diese Technologie hat sich vor allem im Aluminium-Niederdruckkokillen- und -Schwerkraftgießverfahren bei der Fertigung von Zylinderköpfen und Zylinderkurbelgehäusen als hoch produktives Kernherstellungsverfahren durchgesetzt.

KURZFASSUNG:

In diesem Beitrag werden ein Polyurethan-Cold-Box-Bindemittelsystem (PUCB) und ein silikatbasiertes Bindemittelsystem (Inotec), die zur Herstellung von Formen und Kernen in Gießereibetrieben verwendet werden, hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Kernherstellungsverfahren sowie der Härtemechanismen miteinander verglichen. Weitere ökonomische und ökologische Eigenschaften der Bindemittelsysteme werden diskutiert, um den Vorteil anorganischer Bindemittelsysteme zu beschreiben.

Neben diesen Aspekten sind Gefügeeigenschaft und -qualität des damit hergestellten Gussteils von zentraler Bedeutung. Es ist zu klären, ob diese Eigenschaften durch die Wahl eines organischen oder anorganischen Bindemittelsystems positiv oder negativ beeinflusst werden können.

Ziel eines Projekts war es deshalb, Unterschiede in der Temperaturleitfähigkeit von organisch und anorganisch gebundenen Formen und Kernen zu beobachten, die Einfluss auf das Erstarrungsverhalten der Aluminiumschmelze und damit auf die Gefügeeigenschaften des abgebildeten Gussteils nehmen.

Im Falle der Inotec-gebundenen Form wurden eine höhere Abkühlrate und verkürzte Erstarrungszeiten der Aluminiumschmelze beobachtet, die mit kleineren Sekundärdendritenarmabständen (SDAS) im abgebildeten Aluminiumgussteil korrelieren.

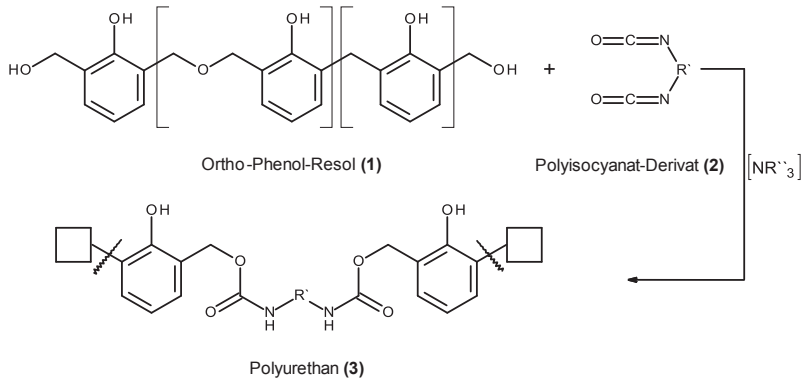

Bild 1: Schematische Darstellung der Reaktion eines Phenol-Formaldehyd-Harzes mit einem Polyisocyanat-Derivat unter Ausbildung einer Urethan-Funktion.

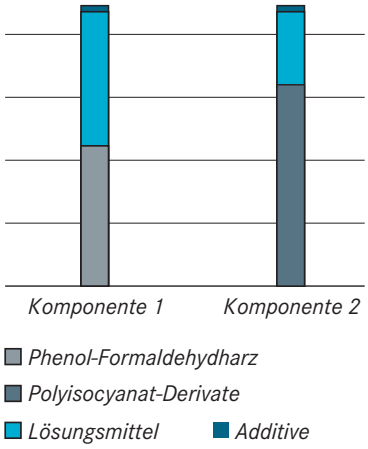

Bild 2: Zusammensetzung eines typischen PUCB-Bindemittelsystems.

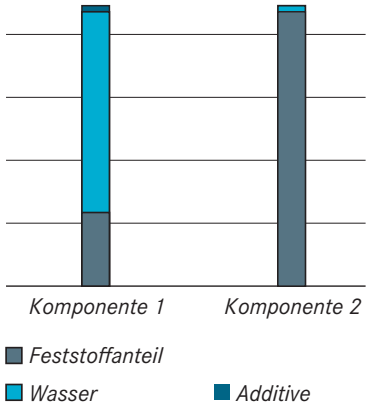

Bild 3: Zusammensetzung eines typischen anorganischen Bindemittelsystems.

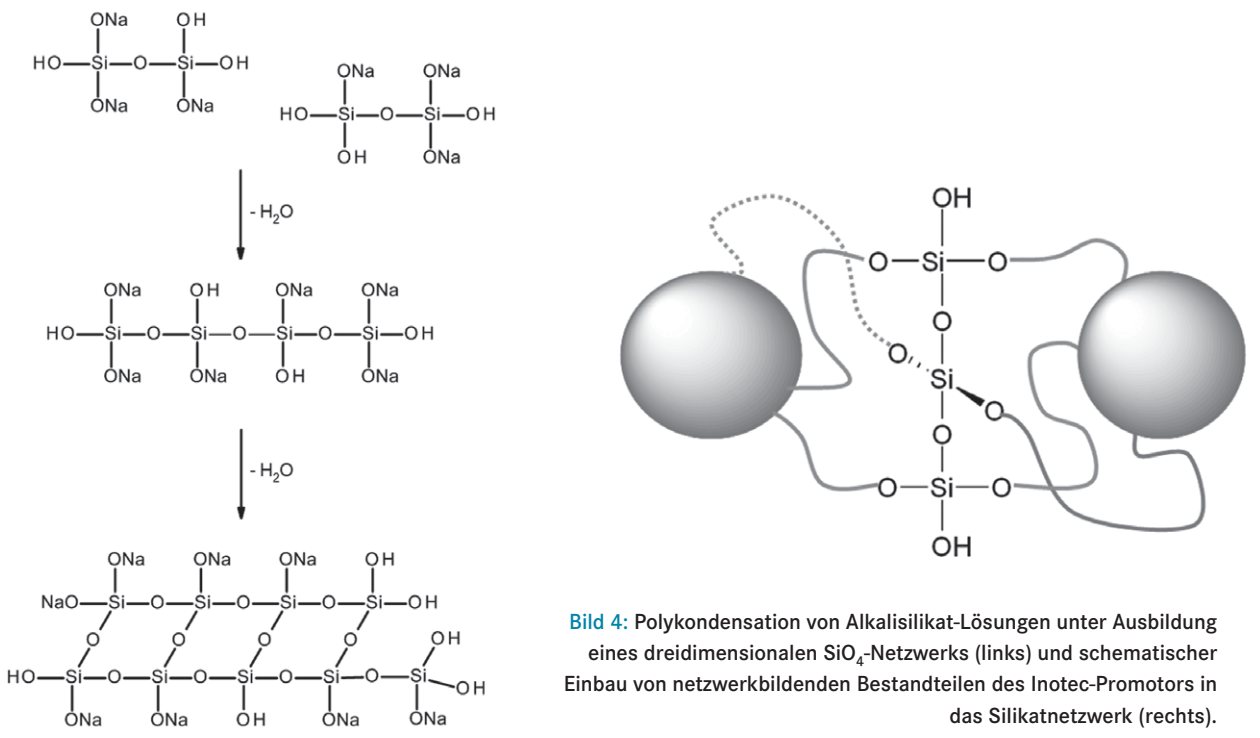

Bild 4: Polykondensation von Alkalisilikat-Lösungen unter Ausbildung eines dreidimensionalen SiO_4-Netzwerks (links) und schematischer Einbau von netzwerkbildenden Bestandteilen des Inotec-Promotors in das Silikatnetzwerk (rechts).

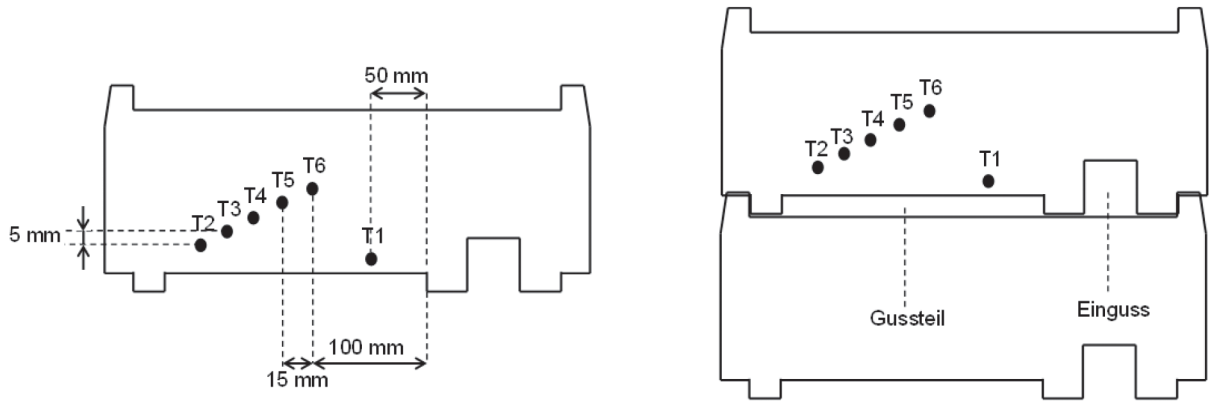

Bild 5: Anordnung der Temperaturfühler auf der Oberseite einer Formhälfte (Aufsicht, links) und Zusammenschluss des Formpakets (Aufsicht, rechts).

Bei der Inotec-Technologie kommt ein zweiteiliges Bindemittelsystem zum Einsatz (Bild 3): Komponente 1 (Inotec-Binder) basiert auf einer modifizierten, wässrigen Alkalisilikat-Lösung, Komponente 2 (Inotec-Promotor) ist als eine Feststoffmischung von synthetischen und mineralischen Rohstoffen zu beschreiben, die die Eigenschaften (z. B. Sofortfestigkeit, thermische Stabilität) der hergestellten Formen und Kerne maßgeblich beeinflussen.

Bei der Herstellung von anorganischen Formen und Kernen werden die Formstoffmischungen aus einem feuerfeste Formgrundstoff (z. B. Quarzsand) und einem anorganischen Bindemittelsystem bei Temperaturen zwischen 130-200 °C durch beheizte Kernwerkzeuge und das Einbringen von auf über 100 °C erhitzter Druckluft gehärtet. Der physikalisch-chemische Härtemechanismus beruht auf dem Verdampfen des Wassers aus der Formstoffmischung und der thermischen Initiierung einer Polykondensationsreaktion, die unter Abspaltung von Wasser und der Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks aus SiO_4-Tetraedern führt [2] (Bild 4).

Die wässrige Alkalisilikat-Lösung der Komponente 1 beinhaltet monomere und dimere sowie polymere Silikatanionen, die teilweise in Form von kolloidalen Teilchen durch das Vorhandensein einer elektrostatischen Doppelschicht stabilisiert in Lösung vorliegen. Durch Änderung des äußeren Zustandes, z. B. durch Wasserentzug bei der Kern- bzw. Formherstellung, wird das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Kondensationsprodukte und Molekülvergrößerung verschoben. Dabei wird in Abhängigkeit vom pH-Wert der Alkalisilikat-Lösung eine kontinuierliche Partikelvergrößerung (Sole) oder die Agglomeration einzelner Partikel zu Ketten und Netzwerken (Gele) beobachtet.

Das dreidimensionale Bindemittelgerüst beinhaltet dabei Netzwerkbildner (z. B. SiO_2) und Netzwerkwandler (z. B. Na_2O). Die netzwerkbildenden Bestandteile der Bindemittelkomponente 2 werden teilweise über reaktive Gruppen an den Partikeloberflächen der mineralischen und/oder synthetischen Rohstoffe in das Silikat-Grundgerüst eingebaut und

erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Härtung des Bindemittelsystems.

Das Inotec-Kernherstellungsverfahren bietet vor allem ökologische Vorteile: Das Fehlen von Emissionen bei Kernherstellung und Lagerung sowie während der Gieß-, Abkühl- und Ausleerprozesse, die einen Wegfall von Luftaufbereitungsmaßnahmen ermöglichen, sind bekannte Stärken anorganischer Bindemittelsysteme. Die Umweltfreundlichkeit des Inotec-Bindemittelsystems ist in einer vergleichenden Ökobilanz mit einem PUCB-Bindemittelsystem bestätigt [3]. Im Serieneinsatz (z. B. beim Al-Niederdruckkokillengießen) führt die fehlende Kondensatbildung beim Gießprozess zu einem geringen Reinigungsaufwand der Metalldauerformen (Kokillen) und ermöglicht neben einer höheren Gussteilausbringung auch eine gezielte Abkühlung, sodass Einfluss auf das Erstarrungsverhalten der Aluminiumschmelze genommen werden kann. Diesem Produktivitätsgewinn stehen höhere Investitions- und Energiekosten zur Bereitstellung, zur Instandhaltung und beim Betrieb der beheizten Kernwerkzeuge gegenüber.

Methode zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von organisch und anorganisch gebundenen Formen

Die Temperaturleitfähigkeit a beschreibt das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit λ zur Wärmekapazität $\rho \cdot c_p$ eines Stoffes der Dichte ρ und der spezifischen Wärme c_p. Die Methode zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von organisch und anorganisch gebundenen Formen basiert auf dem Heizdraht- bzw. Heizstreifenverfahren [4]. Dabei erzeugt eine Wärmequelle einen Wärmeimpuls, der entlang eines Temperaturgradienten zur Wärmesenke diffundiert und dort zu einem orts- und zeitabhängigen Temperaturanstieg

$$\Delta T(r,t) = T(r,t) - T_0 \qquad (1)$$

führt. Das Einfüllen der flüssigen Aluminiumschmelze in die Gießform zum Zeitpunkt t_0 verursacht also einen Wärmeimpuls H, der durch die Gießform diffundiert und an einem Thermoelement (Temperaturfühler) mit einem definierten Abstand r zur Aluminiumschmelze (Wärmequelle) durch einen Temperaturanstieg erfasst wird:

$$\Delta T(r,t) = \frac{H}{4\,\pi\,L\,a\,t\,\rho\,c_p} \exp\left(-\frac{r_l^2}{4\,a\,t}\right) \qquad (2)$$

L Länge des Heißdrahtes

Unabhängig von der eingebrachten Wärmemenge wird das jeweilige Temperaturmaximum zur Zeit t_{max} (Gleichung (5)) erreicht. Die Ermittlung der Zeitdifferenz Δt_{max} zwischen Erfassen der Temperaturmaxima zweier Temperaturfühler mit verschiedenen Abständen r_1 und r_2 ($r_2 > r_1$) zur Wärmequelle ermöglicht die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit a.

$$_{max} = \frac{r_1^2}{4\,a} \qquad (3)$$

$$\Delta t_{max} = \frac{(r_2^2 - r_1^2)}{4\,a} \qquad (4)$$

$$a = \frac{(r_2^2 - r_1^2)}{4\,\Delta t_{max}} \qquad (5)$$

Versuchsbeschreibung zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit

Die zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit verwendeten Formen wurden nach den in den beiden ersten Abschnitten des Beitrages dargestellten organischen und anorganischen Kernherstellungsverfahren unter Einsatz von Quarzsand definierter Kornverteilung hergestellt. Der vertikal geteilte Kernkasten wird über externe vollflächige Heizplatten temperiert und die entweichende Luft über Schlitzdüsen nach außen abgeführt. Die Formen wurden direkt nach der Formherstellung verwendet.

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit beinhaltet ein vertikal geteiltes Formpaket aus zwei identisch aufgebauten Formen, die über externe Sicherungen verbunden sind. Die Formen sind näherungsweise rechteckig aufgebaut und weisen auf der einen Formseite eine rechteckige Kavität mit seitlichem Einguss auf. Die andere Formseite besitzt eine plane Oberfläche und schließt die rechteckige Kavität auf der Vorderseite des Formpakets. Das rechteckige Gussteil mit den ungefähren Abmessungen von 20,5 cm x 18,0 cm x 5,8 cm wird durch steigendes Füllen der Formkavität abgebildet. Insgesamt wurden nach der Kernherstellung 6 Temperaturfühler durch Bohrungen in die Oberseite einer Formseite eingebracht (Bild 5). Der Temperaturfühler T1 wurde im Abstand von 50 mm und einer Tiefe von 60 mm (gemessen an den Begrenzungen der Gussteilkavität) in einem Quarzglasrohr zur Messung der Abkühlrate der flüssigen Aluminiumschmelze in der rechteckige Kavität des Formpakets positioniert. Weitere 5 Temperaturfühler (T2 bis T6) wurden jeweils im Abstand von 15 mm zueinander und in einer Tiefe von 60 mm (gemessen an den Begrenzungen der Gussteilkavität) in das Formpaket integriert. Der Abstand des Temperaturfühlers T2 zur flüssigen Aluminiumschmelze beträgt dabei 10 mm. Die übrigen Temperaturfühler wurden in einem Abstand von 5 mm zum vorherigen Temperaturfühler angeordnet, so dass daraus eine diagonale Anordnung der Messpunkte resultierte. Die Aufnahme der Temperaturprofile erfolgte zum Zeitpunkt t_0, der dem Einfüllen der flüssigen Aluminiumschmelze in das Formpaket entspricht.

Im Widerstandstiegelofen wurden 75 kg der Legierung AlSi10Mg(Cu) chargiert und bis zur Gießtemperatur von 745 °C ±5 °C erwärmt. Nach dem Aufschmelzen erfolgte die Schmelzreinigung durch eine Rotationsentgasung (Impeller, 15 min, Argon). Die Aluminiumschmelze wurde manuell mittels Gießlöffel mit möglichst konstanter Gießgeschwindigkeit in die vorbereiteten Formpakete zum Zeitpunkt t_0 (Start der Temperaturmessung) eingefüllt. Die Aufnahme der Temperaturprofile wurde nach 5 min und nach Erreichen einer Gussteiltemperatur von <400 °C abgebrochen. Das Gussteil wurde über Nacht im Formpaket unter Standardbedingungen abgekühlt und anschließend entformt und gesäubert. Die abgebildeten Gussteile wurden zur Untersuchung des Sekundärdendritenarmabstands (SDAS) nach VDG-Merkblatt P220 in jeweils 6 metallografische Proben mit den Abmessungen 30 mm x 25 mm x 20 mm unterteilt. Der SDAS wird in erster Linie von der lokalen Erstarrungszeit beeinflusst

$$SDAS = k \cdot t_E^{1/3}, \qquad (6)$$

sodass eine rasche Erstarrung im Allgemeinen zu kleinen SDAS-Werten führt und somit gute mechanische Eigenschaften des erhaltenen Gussteils gewährleistet sind (k – werkstoffabhängige Konstante).

Ergebnisse der Temperaturleitfähigkeitsbestimmung von PUCB- und Inotec-gebundenen Formen und Vergleich des SDAS

Die Bilder 6 und 7 zeigen die Abkühlkurven der Aluminiumschmelze (T1) und die Temperaturprofile der formintegrierten Messpunkte (T2 bis T6) der PUCB- und Inotec-gebundenen Formpakete. Die angegebenen Werte basieren auf simultan durchgeführten Doppelbestimmungen, um statistische und systematische Fehlerquellen zu minimieren.

Aus der jeweiligen Abkühlkurve der Aluminiumschmelze können Liquidus- und Solidustemperatur ermittelt werden,

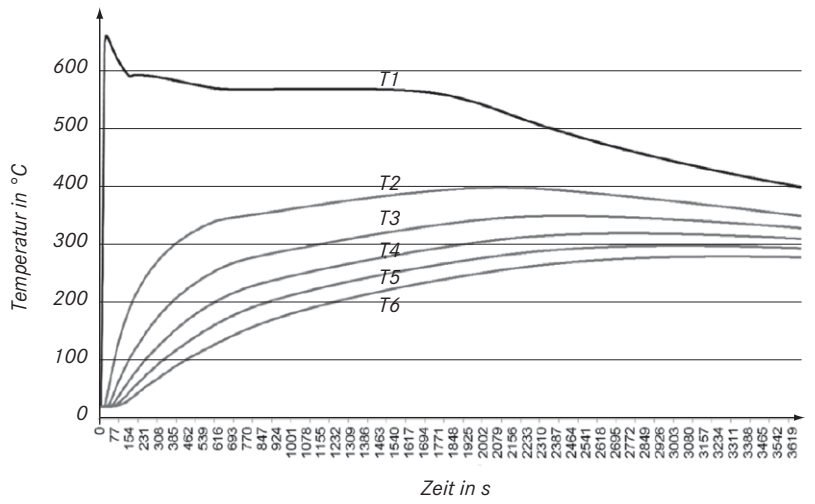

Bild 6: Temperaturprofile der PUCB-gebundenen Form.

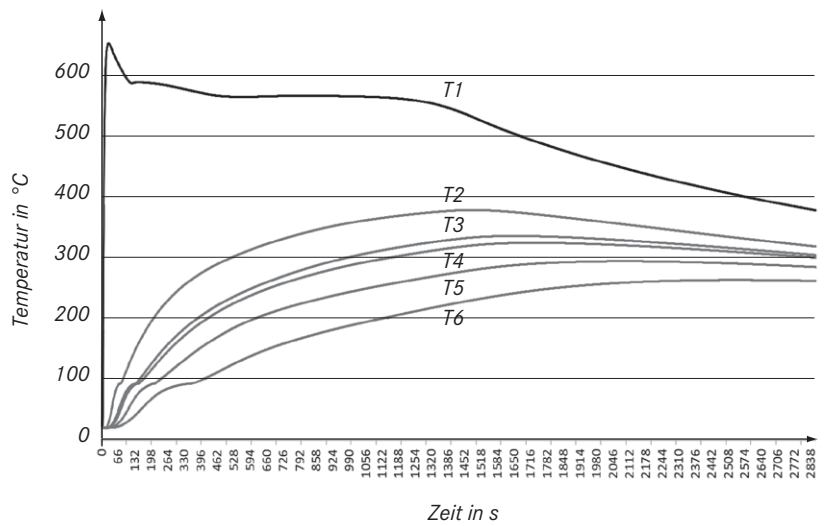

Bild 7: Temperaturprofile der Inotec-gebundenen Form.

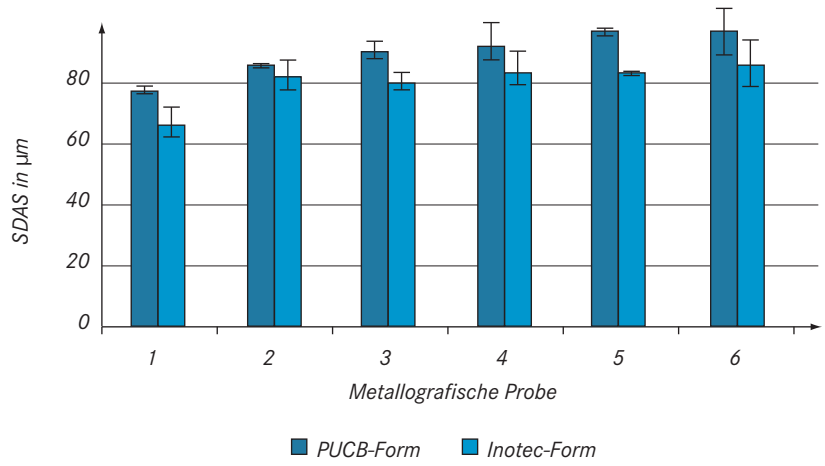

Bild 8: Sekundärdendritenarmabstände (SDAS) der metallografischen Proben.

die einen Rückschluss auf das Erstarrungsverhalten der flüssigen Aluminiumschmelze ermöglichen. Die lokale Erstarrungszeit der Aluminiumschmelze wird als zeitliche Differenz zwischen Erstarrungsbeginn und -ende berechnet. Die ermittelten Liquidus- ($T_{Liquidus}$) und Solidustemperaturen ($T_{Solidus}$) sowie die berechneten Erstarrungszeiten (t_E) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Aluminiumschmelze der Inotec-gebundenen Form erstarrt mit einer deutlich höheren Abkühlrate als die Aluminiumschmelze der PUCB-gebundenen Form.

Ein Vergleich der Temperaturprofile der formintegrierten Messpunkte könnte einen Hinweis zur verkürzten Erstarrungszeit der Aluminiumschmelze im Fall Inotec-gebundener Formen geben. Die Temperaturprofile der Inotec-gebundenen Formen weisen näherungsweise ein Temperaturplateau für die Verdampfungsenthalpie von Wasser auf. Inotec-gebundene Formen besitzen im Allgemeinen nach der Herstellung einen Wassergehalt von ca. 0,1-0,2 %. Das im Formpaket enthaltene Wasser wird durch die thermische Energie der Aluminiumschmelze während des Gieß- und Abkühlprozesses verdampft, sodass der Aluminiumschmelze kontinuierlich Wärme entzogen wird und kürzere Erstarrungszeiten beobachtet werden. Dieser Verdampfungsprozess ist durch eine geringe Steigung der jeweiligen Temperaturkurve zu verfolgen.

Die Temperaturkurven der PUCB- und Inotec-gebundenen Formen weisen mit zunehmendem Abstand der Messpunkte T2 bis T6 zur Aluminiumschmelze abnehmende Temperaturmaxima auf, deren Erfassung mit zunehmendem Abstand zur Aluminiumschmelze zu späteren Zeiten erfolgt (Tabelle 2). Im Vergleich sind die Temperaturmaxima der Inotec-gebundenen Form dabei stets geringer als die der PUCB-gebundenen Form. Unter Berücksichtigung der Zeitdifferenz Δt_{max} zwischen Erfassen der Temperaturmaxima zweier Messpunkte mit verschiedenen Abständen r_1 und r_2 ($r_2 > r_1$) zur Aluminiumschmelze wurde die Temperaturleitfähigkeit a berechnet (Tabelle 3).

Die Temperaturleitfähigkeit der PUCB-gebundenen Form nimmt mit zunehmendem Abstand zur Aluminiumschmelze zu. Diese Beobachtung könnte auf den hohen Pyrolysegrad des organischen Bindemittelnetzwerks in unmittelbarer Nähe zur Aluminiumschmelze zurückzuführen sein. Im Vergleich ist die Temperaturleitfähigkeit der Inotec-gebundenen Form bereits im ersten Abstandsintervall $r_3 - r_2$ um den Faktor 2 erhöht. Im nächsten Abstandsintervall wird eine maximale Temperaturleitfähigkeit beobachtet, die mit zunehmendem Abstand zur Aluminiumschmelze auf ein konstantes Minimum fällt.

Die im Vergleich höheren Temperaturleitfähigkeitswerte der anorganisch gebundenen Form korrelieren mit guter Übereinstimmung mit den kürzeren Erstarrungszeiten der Aluminiumschmelze. Die kurze Erstarrungszeit der Aluminiumschmelze der Inotec-gebundenen Form beeinflusst den SDAS des erhaltenen Gussteils maßgeblich (Bild 8). Die SDAS-Werte des Guss-

Tabelle 1: Vergleich von lokalen Erstarrungszeiten für Aluminiumschmelzen der PUCB- und Inotec-gebundenen Formen.

	PUCB-Form	Inotec-Form
$T_{Liquidus}$ in °C	591	588
$T_{Solidus}$ in °C	532	530
t_E in s	1915	1375

Tabelle 2: Temperaturmaxima an den Messpunkten T2 bis T6 der PUCB- und Inotec-gebundenen Formen.

Abstand	PUCB-Form		Inotec-Form	
	T_{max} in °C	t_{max} in s	T_{max} in °C	t_{max} in s
r_2 (10 mm)	398,8	2092	379,2	1480
r_3 (15 mm)	349,7	2413	336,5	1640
r_4 (20 mm)	319,5	2741	325,0	1735
r_5 (25 mm)	298,2	3021	294,6	2094
r_6 (30 mm)	279,7	3253	263,8	2525

Tabelle 3: Berechnete Temperaturleitfähigkeiten der PUCB- und Inotec-gebundenen Formen.

Abstandsintervall	$a \cdot 10^{-6}$ in m^2/s	
	PUCB-Form	Inotec-Form
$r_3 - r_2$	0,097	0,195
$r_4 - r_3$	0,133	0,461
$r_5 - r_4$	0,201	0,157
$r_6 - r_5$	0,296	0,160

teils der PUCB-gebundenen Form liegen im Bereich zwischen 79 µm und 99 µm, während für das Gussteil der Inotec-gebundenen Form SDAS-Werte im Bereich von 66 µm bis 86 µm erhalten werden. Durchschnittlich werden um ca. 9,8 % kleinere SDAS-Werte für das Gussteil der Inotec-gebundenen Form beobachtet.

Dr. Christian Appelt und M.Sc. Sarah Voss, ASK Chemicals GmbH, Hilden

Literatur:

[1] Giesserei-Rundschau 60 (2013), [Nr. 3/4], S. 67-70.
[2] Iller, R. K.: The chemistry of silica. John Wiley & Sons, 1979.
[3] Giesserei-Rundschau 61 (2014), [Nr. 3/4], S. 74-76.
[4] Patentschrift DE 102 06 275 B4.