

Hartmut Polzin

Anorganische Binder

zur Form- und Kernherstellung in der Gießerei

SCHIELE & SCHÖN



1 Die Anfänge der Anwendung anorganischer Bindersysteme

Anorganische Bindersysteme wie z. B. Lehm oder Ton werden in der Gießerei im Prinzip schon seit ihren Anfängen vor ca. 5000 Jahren verwendet. Wenn man sich aber mit der Gruppe der chemisch härtenden Systeme befasst, dann wird der Anwendungszeitraum deutlich eingegrenzt. Das vermutlich älteste chemisch härtende (anorganische) Formstoffbindersystem ist der Zement. Erste Betriebsversuche mit Zement wurden nach *Roll* [1.1] bereits um die Jahrhundertwende 1900 durchgeführt. Praktische Bedeutung gewann das hydraulische Bindemittel Zement aber erst durch Arbeiten von *Durand*, in Deutschland befasste sich zuerst *Goedel* mit dem Verfahren. Anwendung fand das Verfahren hauptsächlich in der Herstellung von Gussteilen aus Stahlguss. Ein frühes Werk, welches sich mit den Grundlagen des Zementformverfahrens befasst, ist [1.2].

Eine weitere schon recht lange in der Gießereiindustrie angewandte Gruppe von anorganischen Bindern sind die Kieselsäure- und Silikatbinderlösungen. Kieselsole sind Lösungen des Siliziumdioxides in Wasser und werden als Bindemittel im Wachs-ausschmelz- oder Feingießverfahren sowie in einer Reihe der sogenannten Genaugießverfahren angewendet. *Hinz* befasst sich in [1.3] mit Grundlagen dieser durch Trocknung härtenden Bindersysteme. Alkalisilikatlösungen, besser bekannt als Wasserglaslösungen, werden seit etwa 1950 in der Gießerei eingesetzt, erste Arbeiten dazu führte *Petrzela* durch, der 1947 das Wasserglas-CO₂-Verfahren patentierte und der Öffentlichkeit vorstellte [1.4], [1.5]. Mit dem damit zur Verfügung stehenden ersten „Cold-Box-Verfahren“ wurde die Form- und insbesondere die Kernherstellung durch die realisierbaren deutlich kürzeren Aushärtezeiten revolutioniert. Nahezu parallel führte auch *Ljass* Arbeiten zur Entwicklung des gashärtenden Wasserglasverfahrens durch [1.6], [1.7]. Das Verfahren wird bis heute, wenn auch in relativ geringem Umfang, zur Herstellung von Kernen in allen Gusswerkstoffbereichen eingesetzt.

Nachdem das Wasserglas-CO₂-Verfahren einen beträchtlichen Fortschritt in Produktivität und Prozesssicherheit der Gussteilherstellung erbracht hatte, wurde in der Folgezeit eine Reihe von anderen Härtungstechnologien für den Binder Wasserglas im Bereich der kaltselbsthärtenden Verfahren entwickelt. Beim Wasserglas-Pulverhärter-Verfahren [1.8], [1.9] verwendete man mit Di- und Trikalziumsilikaten Hauptbestandteile des Portlandzementes als pulverförmige Härter. Das Verfahren stellte eine Weiterentwick-

lung des Wasserglas-Silizid-Verfahrens (Nishiyama-Verfahren) dar, bei dem pulverförmiges Ferrosilizium als Härter eingesetzt wird [1.10], [1.11] Eine weitere selbsthärtende Verfahrensvariante war das Wasserglas-Ton-Verfahren, bei dem ein plastischer Formstoff durch eine Kombination aus Verdichtung und chemischer Härtung verfestigt wird. Durch den Zusatz von Bentonit oder Ton kann das hergestellte Formteil unmittelbar nach der Verdichtung vom Urformwerkzeug Modell oder Kernkasten getrennt werden.

Die wohl wichtigste selbsthärtende Formtechnologie mit Verwendung von Wasserglasbindern war und ist aber das Wasserglas-Ester-Verfahren [1.12], [1.13]. Hier verwendet man zur Realisierung der Verfestigungsreaktionen im Formstoffaufwerk organische Ester, z. B. auf der Basis der Essigsäure oder Propylenkarbonat. Das Verfahren wird heute zur Herstellung von Formen und Kernen hauptsächlich im Bereich der Nicht-eisengussherstellung angewendet und stellt neben dem Zementformverfahren das einzige bedeutende kaltselbsthärtende anorganische Formverfahren dar.

Im Laufe der Entwicklung wurden auch andere anorganische Komponenten auf ihre Eignung als Formstoffbindemittel hin geprüft, auf die an dieser Stelle jedoch nicht eingegangen werden kann. Nennenswert an dieser Stelle ist Gips, welcher heute in einer Reihe von Genauigungsverfahren als Bindemittel verwendet wird.

Literatur – Abschnitt 1

- [1.1] Roll, F., Handbuch der Gießerei-Technik, Band I, 1. Teil, Springer Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959
- [1.2] Winnacker-Weingartner, Chemische Technologie Band II, S. 311, Hanser-Verlag München 1950
- [1.3] Hinz, W., Silikate, Verlag für Bauwesen Berlin, 1963
- [1.4] Petrzela, L., CSR-Patent Nr. 81931 Wasserglas-CO₂-Verfahren, angemeldet 12.12.1947
- [1.5] Petrzela, L., Freiburger Forschungsheft B 11, 1956
- [1.6] Ljass, A. M., Litejnoe proizvodstvo in Deutsch, 1961
- [1.7] Ljass, A. M., Vortrag 28. Internationaler Gießereikongress Wien 1961
- [1.8] Gettwert, G., Richarz, F., Neue Ergebnisse über das Kohlensäure-Erstarungsverfahren, GIESSEREI 59, 1972, Nr. 22, S. 649–654
- [1.9] Gerstmann, O., Hertel, R. Seidemann, R., GISAZEM – ein umweltfreundliches, schnell selbsthärtendes Bindersystem, Gießereitechnik 23, 1977, Nr. 4, S. 101–103
- [1.10] Nishiyama, T., Nach dem Nishiyama-Verfahren hergestellte exothermisch selbsthärtende Formen, GIESSEREI 51, 1964, Nr. 7, S. 167–172
- [1.11] Klose, G. R., Fließfähige selbsthärtende Formstoffe, GIESSEREI 59, 1972, Nr. 5, S. 139–146
- [1.12] Anwenderinformationen Gisacodur-Verfahren, Leipzig, 1978
- [1.13] MacDonald, R. M., Foundry World, 1979, Nr. 1

4 Einteilung der Formverfahren mit anorganischen Bindersystemen

Chemisch härtende Formverfahren können auf verschiedene Art und Weise klassifiziert bzw. eingeteilt werden. Obwohl sich dieses Buch auf anorganische Bindersysteme beschränkt, wird für die nächsten Abschnitte die für die chemisch härtenden Formstoffsysteme allgemein übliche Nomenklatur verwendet:

- bei Raumtemperatur durch Begasung mit einem gasförmigen Härter verfestigend (gashärtende Formverfahren)
- Verfestigung bei Raumtemperatur durch innere Selbsthärtung (kaltselfhärtende Verfahren)
- Aushärtung durch temperierte Urformwerkzeuge („Anorganische Warm-Box-Verfahren“)

Auf Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahrensgruppen sowie auf vorrangige Anwendungsgebiete (z. B. Form- oder Kernherstellung) wird an den entsprechenden Stellen eingegangen. Gemäß der verwendeten Einteilung befassen sich die folgenden Abschnitte mit diesen anorganischen Formverfahren.

Tabelle 4.1: Einteilung der anorganischen Formverfahren

Begasungshärtende Formverfahren	Kaltselfhärtende Formverfahren	Warm- bzw. heißhärtende Formverfahren
Wasserglas-CO ₂ -Verfahren	Zementformverfahren	Verfahren mit Wasserglasbindern und Verfestigung durch Trocknung
Wasserglas-Warmluft-Verfahren	Wasserglas-Ester-Verfahren	AWB®-Verfahren
	Formverfahren mit Geopolymerbindern	Inotec®-Verfahren
		Cordis®-Verfahren
		Verfahren mit Salzbindersystemen
		Feingießverfahren mit Kieselolbindern

Die in der Spalte warm- bzw. heißhärtende Formverfahren dargestellten Verfahrensvarianten stellen in den Zeilen 1 bis 4 im Wesentlichen Warm-Box-Verfahren mit Verwendung von Silikat- oder Wasserglasbindersystemen dar und müssten genau genommen in einer Zeile eingeordnet werden. Da es sich aber bei diesen Verfahren um diejenigen mit dem augenblicklich größten Entwicklungs- und Anwendungspotential handelt, werden sie hier nochmals unterschieden. In Ermangelung anderer Bezeichnungen und zur besseren Unterscheidung werden an dieser Stelle die Namen der verwendeten Bindersysteme Cordis® und Inotec® verwendet.

echte Neuentwicklung handelte, zeigte die Auszeichnung der Entwickler mit dem Environmental Award der Deutschen Umweltstiftung im Jahr 2002.

Auch *Bischoff* befasst sich in [4.139] mit der Untersuchung des Hydrobondsystems. Dort wird der praktische Einsatz des Verfahrens in der VW-Gießerei in Hannover beschrieben, wo auf konventionellen Kernschießmaschinen Saugkanalkerne mit Bindergehalten zwischen 1,3 und 1,75 % hergestellt wurden. Die Kerne legte man nach ihrer Herstellung automatisch in die Formballen einer DISAMATIC-Formanlage ein, das Entkernen erfolgte durch einen Wasserstrahl. Der Einsatz wurde als prinzipiell möglich eingeschätzt, wobei die erreichbaren Festigkeiten über denen des PUR-Cold-Box-Verfahrens lagen und dadurch auch ein automatisches Kerneinlegen möglich war. Kritikpunkt des Verfahrens waren die zu langen Taktzeiten. Von der seinerzeit großen Resonanz auf das Verfahren zeugt u. a. auch der Fachvortrag von *Hänsel* [4.140] auf der damals ersten deutschen Tagung, die sich vordergründig mit den anorganischen Bindersystemen befaßte. Leider verlief die weitere Entwicklung des Verfahrens weniger erfreulich als anfänglich erwartet, aufgrund verschiedener ungelöster Probleme im Verfahrensablauf stellte man die Entwicklung des Hydrobondbindersystems ein. Einige Zeit später soll das Verfahren dann im Bereich des Kunststoffspritzgusses angewendet worden sein. Es bleibt zu hoffen, dass dieses oder ähnliche Bindersysteme auf Salzbasis zu einem späteren Zeitpunkt einer Renaissance erfahren, das Potential dazu haben sie zweifellos!

LaempeKuhns®-(LK) oder BeachBox®-Verfahren

Das zweite etwa ab dem Jahr 2001 entwickelte anorganische Formstoffsystem auf anorganischer Binderbasis war das als LK (nach seinen beiden Entwicklern) oder BeachBox® (aufgrund der Verwendung von temperiertem Formgrundstoff) genannte Verfahren. Bei dem patentierten Bindersystem wurde nach zwei Generationen unterschieden: Bei der sogenannten ersten Generation von Bindern handelte es sich um Gemische aus Magnesiumsulfat $MgSO_4 \times H_2O$ sowie mineralischen Additiven. Eine mögliche Zusammensetzung liegt nach *Bischoff* [4.141] bei 2–4 Gewichts-% wasserfreiem $MgSO_4$, 0,2 bis 0,4 Gewichts-% Polyphosphat sowie 3 bis 4 Gewichts-% Wasser bezogen auf 100 % Formgrundstoff.

Das anfänglich eingesetzte reine Magnesiumsulfatsystem brachte eine Reihe von Problemen mit sich, insbesondere hinsichtlich der Feuchteregulierung sowie der Prozesssicherheit unter den Bedingungen erhöhter Luftfeuchtigkeit. Das führte parallel zur Binderentwicklung zur Konstruktion eines integrierten Binder-Maschinen-Systemes mit der Bezeichnung BeachBox®-Verfahren. Bei dieser Anlagentechnik fand die Formstoffaufbereitung in einem über der Kernschießmaschine angeordneten druckdichten

Mischer statt, der den Formstoff durch Beheizung auf Temperaturen zwischen 70 und 100 °C erwärmen konnte. Durch die Druckdichtheit des Mixers sollte einer vorzeitigen Verfestigung der Formstoffmischung durch Trocknung vorgebeugt werden. Der vorgewärmte Formstoff wurde dann in das auf 130 bis 150 °C heiße Kernherstellungswerkzeug geschossen, wodurch das Wasser im Kern verdampft. Dieser Härtungsvorgang kann durch eine Spülung mit (kalter oder warmer) Luft oder die Evakuierung des Kernkastens beschleunigt werden. Die Kernkästen können entweder aus Aluminium oder Gusseisen hergestellt werden, zur Erwärmung der Werkzeuge sind Gasbrenner oder elektrische Heizpatronen verwendbar.

In [4.142] wird durch *Gebhardt* auch die Mikrowellentrocknung als mögliche Verfestigungsvariante angegeben, von der in der Folgezeit aufgrund patentrechtlicher Schwierigkeiten durch verfahrenstechnische Ähnlichkeiten zum AWB®-Verfahren aber wieder abgerückt wurde.

Infolge der bereits dargestellten verfahrenstechnischen Schwierigkeiten nahm man in der Folge von Magnesiumsulfat als Hauptbinderkomponente Abstand und ersetzte diese in der zweiten Bindergeneration durch ein Gemisch aus mineralischen Salzen (Sulfate, Silikate, Borate). Diese mineralischen Bestandteile wurden gemäß *Sobczyk* [4.136] bei der Binderherstellung unter Druck möglichst gleichmäßig in einem silikatischen Basisbinder verteilt. Dieser Basisbinder hat die allgemeine Zusammensetzung $x \text{Me}_2\text{O} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$, es handelt sich dabei also um eine Wasserglaslösung. Damit wurde auch beim zweiten Salzbindersystem der ursprüngliche Charakter des Bindemittels aufgegeben. Die seinerzeit mit Nummern ab LK 700 bezeichneten Bindersysteme erlebten aber eine beträchtliche Weiterentwicklung.

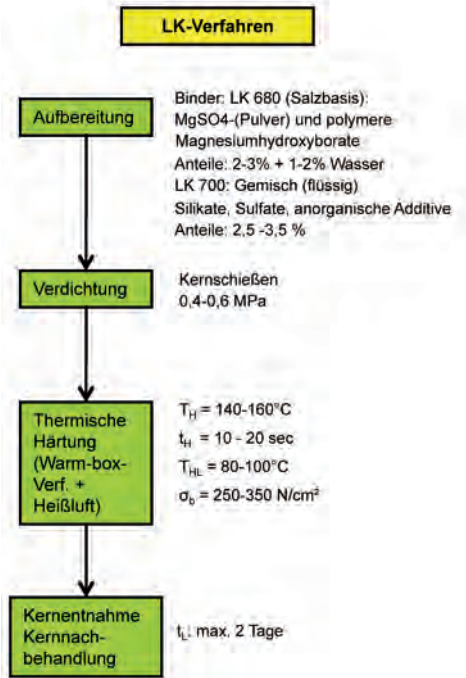


Bild 4.73: Schematischer Ablauf des LK®-Verfahrens

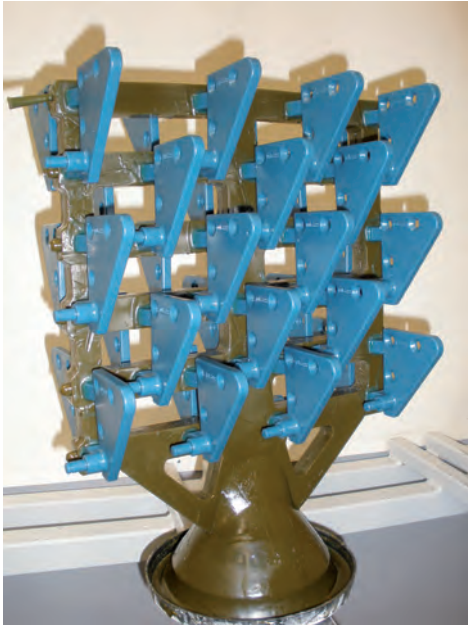


Bild 4.74: Wachsmodelltraube zur Feingussformherstellung (Bild Dörrenberg Edelstahl, Engelskirchen)



Bild 4.75: Keramische Feingusschalenform, geschnitten

5 Verwendung alternativer Formgrundstoffe

Zur Herstellung von verlorenen Formen und Kernen werden Formstoffe benötigt, die aus den Hauptbestandteilen Formgrundstoff, Formstoffbinder und -härter sowie u. U. verschiedenen Formstoffzusätzen und Hilfsstoffen bestehen. Der Hauptbestandteil jedes Formstoffs ist mit Anteilen zwischen 85 und etwa 98 % der Formgrundstoff. Beim Formgrundstoff („dem Sand“) handelt es sich um die Hauptkomponente des Formstoffsystems. Zur Herstellung verlорener Formen und Kerne werden natürliche oder synthetische Granulate bzw. Sande eingesetzt. Als Sande werden mineralische Stoffe in einem Größenbereich zwischen 0,02 und 2 mm Korndurchmesser bezeichnet. Formgrundstoffe sind Kornhaufwerke mit bestimmten granulometrischen Eigenschaften und bilden das Gerüst der Form oder des Kernes. Zur gießereitechnologischen Bewertung werden im Allgemeinen drei Eigenschaftskomplexe betrachtet, die in Tabelle 5.1 dargestellt sind.

Der wichtigste heute eingesetzte Formgrundstoff ist Quarzsand, eine kristalline Form der Kieselsäure mit dem Hauptbestandteil SiO_2 . Der u. a. nach *Blankenburg* [5.1] im Laufe der Erdgeschichte durch Verwitterung älterer quarzförender Gesteine entstandene Quarzsand wird im Tagebau entweder im trockenen oder nassen Abbau gewonnen. Zumindest in Mitteleuropa ist Quarzsand in großen Mengen und in guter Qualität verfügbar, was seinen breiten Einsatz in der Gießereiindustrie begründet. Quarzsand hat aber auch einige negative Eigenschaften, die zu Problemen bei der Erzeugung von Qualitätsgussteilen führen können; an erster Stelle hier ist das Ausdehnungsverhalten zu nennen. Quarzsand macht bei Temperaturerhöhung drei Modifikationswechsel durch (573 °C, ca. 870 °C und ca. 1400 °C), bei denen er auch Dichte- und Längenänderungen erfährt. Der wichtigste ist dabei der sogenannte Quarzsprung bei 573 °C, eine reversible Längenänderung durch den Modifikationswechsel vom Tiefquarz in den Hochquarz. Dieser Übergang läuft praktisch bei jedem Gießvorgang ab, während die zwei (irreversiblen) Übergänge abhängig vom zu vergießenden Werkstoff sind. Derartige Umwandlungen können zu Ausdehnungsfehlern (Schülpfen, Blattrippen, Rattenschwänze) führen, bei denen der Formstoff aufgrund von Spannungen, welche die Formstofffestigkeiten übersteigen, aufreißt und flüssiges Metall in die entstehenden Risse bzw. Hohlräume eindringt. Ein weiterer Nachteil des Quarzsandes ist sein Hochtemperaturverhalten, ausgedrückt durch die Sinteranfangstemperatur. Qualitativ

hochwertiger Quarzsand beginnt bei 1450 bis 1550 °C zu sintern (oberflächliches Verschmelzen der Sandkörner), bei größeren Mengen an Verunreinigungen (z. B. Alkalioxi- de) kann der Sinterbeginn deutlich niedriger liegen. Dies führt zu Problemen bei der Herstellung von hochschmelzenden Gusslegierungen wie z. B. Stahlgusswerkstoffen, welche sich in Form von Fehlererscheinungen wie Anbrand, Versinterung oder Verer- zung äußern können. Ein dritter zu nennender Nachteil des Quarzsandes sind seine thermophysikalischen Eigenschaften, beispielsweise die schlechte Wärmeleitfähig- keit, die zu Schwierigkeiten bei der Herstellung von dickwandigen Eisen- oder Stahl- gussteilen führen können.

Tabelle 5.1: Eigenschaftskomplexe zur gießereitechnologischen Bewertung von Formgrundstoffen [3.7]

Eigenschaftskomplex	Einzelmerkmal
Chemische und mineralogische Zusammensetzung	chemische Zusammensetzung, Anteil der Basis- komponente, z. B. SiO ₂ -Gehalt, weitere Bestandteile Realstruktur der Körner Chemismus der Kornsubstanz bzw. der Kornoberfläche
Granulometrische und morphologische Parameter	Korngrößenanteile, mittlere Korngröße, Feinkorn- anteil und Korngrößenverteilung des Haufwerkes Kornform Struktur der Oberfläche repräsentativer Körner Spezifische Oberfläche des Kornhaufwerkes Chemische „Aktivität“ der Kornoberfläche
Physikalisch-technologische Eigenschaften	Härte repräsentativer Körner Dichte repräsentativer Körner Ausdehnungsverhalten des Kornhaufwerkes Sinterverhalten des Kornhaufwerkes Zerkleinerungsverhalten des Haufwerkes (Neigung der Körner zum Zerspringen bei mechanischer oder thermischer Beanspruchung) Thermische Kennwerte, z. B. Wärmeleitfähigkeit

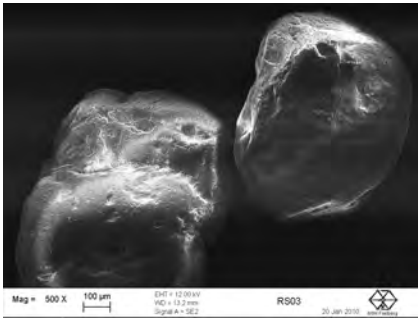


Bild 5.1: Quarzsand, typische Kornform und -struktur

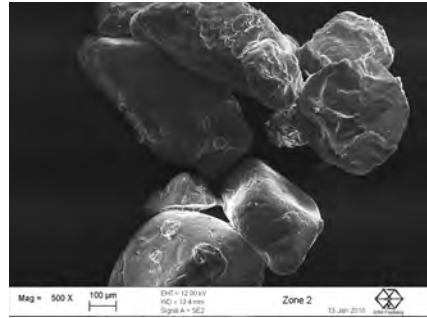


Bild 5.2: Quarzsand mit Binderhüllen

Die genannten Nachteile führen zum Einsatz alternativer Formgrundstoffe, die gelegentlich auch als nichtquarzhaltige Formgrundstoffe bezeichnet werden. Es gibt heute eine ganze Reihe solcher alternativer Formgrundstoffe für den Einsatz in der Form- und Kernherstellung. Neben den klassisch eingesetzten Sanden wie z. B. Chromit-, Zirkon- und Olivinsand oder Schamotte gibt es heute auch eine Reihe synthetisch erzeugter Materialien mit weitgehend definierbarer Korngröße und -form, beispielsweise Alumosilikatsande (Mullite) und Korunde.

Die Anwendung alternativer Formgrundstoffe mit anorganischen Bindern

Eine der ältesten Anwendungen von alternativen Formgrundstoffen für anorganische Formstoffbinder in der Gießerei ist die Nutzung von Olivinsanden zur Form- und Kernherstellung mit Wasserglasbindersystemem, *Beckius* berichtet in [4.68] darüber. Bei

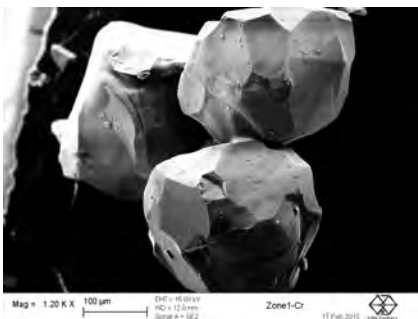


Bild 5.3: Chromitsand mit Binderhüllen

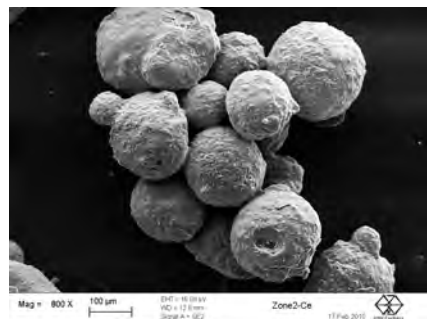


Bild 5.4: Synthetisch hergestellter Alumosilikatsand (Mullit) mit Binderhüllen

Anorganische Binder

zur Form- und Kernherstellung in der Gießerei

■ Neben den Tonmineralen, die bereits seit Jahrzehnten als Binder für die Verdichtungsformverfahren eingesetzt werden, haben auch anorganische, chemisch härtende Bindersysteme eine lange Tradition in der Gießerei. Seit den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts wird beispielsweise Zement zur Form- und Kernherstellung genutzt. In den 50er Jahren revolutionierte dann das Wasserglas-CO₂-Verfahren die Kernfertigung. Ebenfalls seit den 50er Jahren schrittweise entwickelt und in die Praxis eingeführt, verdrängten die organischen Bindersysteme etwa ab den 70er und 80er Jahren die klassischen anorganischen Systeme zunehmend. Gestiegenes Umweltbewusstsein einerseits und gesetzgeberischer Druck auf die Gießereiindustrie andererseits führten etwa ab der Jahrtausendwende zu einem verstärkten Interesse an anorganischen, chemisch härtenden Bindersystemen. Über den gegenwärtigen Stand der Anwendung sowie das erreichbare Eigenschaftsniveau gibt es verschiedentlich irreführende oder gar widersprüchliche Informationen. Im vorliegenden Buch soll daher der Versuch unternommen werden, diesen Bereich möglichst vollständig darzustellen. Es soll daher einerseits Antworten auf die Frage geben, was anorganische Bindersysteme zum gegenwärtigen Zeitpunkt leisten können. Andererseits werden offene Fragen aufgezeigt, die es zu lösen gilt, wenn diese Technologien in den nächsten Jahren mehr und mehr Verfahrensanteile in der Form- und Kernherstellung erobern sollen.



Dr. Hartmut Polzin arbeitet am Gießerei-Institut der TU Bergakademie Freiberg. Seine Forschungsschwerpunkte liegen u. a. im Bereich der anorganischen Bindersysteme. Nach dem Studium der Gießereitechnik in Freiberg promovierte er im Jahre 1999 mit einer Dissertation zum Thema Mikrowellenverfestigung von wasserglasgebundenen Gießereiformstoffen zum Dr.-Ing. Nach mehrjähriger Tätigkeit in einer Gießerei kehrte er ans Gießerei-Institut zurück und ist seit 2008 für Lehre und Forschung im Fachgebiet Formstoffe und Formverfahren zuständig.

