

Entwicklung von hydraulisch gebundenen Gießereiformstoffen für handgeformte Großgussteile aus Gusseisenwerkstoffen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 33450/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Dipl.-Ing. Christoph Althausse

Dipl.-Ing. Jürgen Naas

Dr.-Ing Thomas Neumann

M.Sc. Peter Schmidt

Dipl.-Ing. Stephan Dunkel

Dipl.-Ing. Harald Erler

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	33450/01	Referat	21	Fördersumme	498.132 €
----	----------	---------	----	-------------	-----------

Antragstitel Entwicklung von hydraulisch gebundenen Gießereiformstoffen für handgeformte Großgussteile aus Gusseisenwerkstoffen

Stichworte Zementformverfahren, Gießereizemente

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
39 Monate	01.02.2017	30.04.2020	1

Bewilligungsempfänger	Römheld & Moelle Eisengießerei GmbH	Tel	06131960960 -100
		Fax	06131960960 -90
		Projektleitung	
		Christoph Althausse	
		Bearbeiter	
		Jürgen Nass	

Kooperationspartner Gießerei-Institut (TU Freiberg)
Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik (TU Freiberg)

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines zementgebundenen Formstoffes für handgeformten Großguss nach dem Vollformverfahren und der Nachweis seiner ökologischen Vorteile gegenüber den heute verwendeten kaltharzgebundenen Formstoffen. Dabei sollten die technologischen Parameter vergleichbar mit denen der aktuell eingesetzten Formstoffe bleiben.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Entsprechend der Aufgabenstellung mussten dazu zunächst das Anforderungsprofil und die Einsatzparameter des derzeit genutzten kunstharzgebundenen Formstoffes ermittelt werden. Als Grundlage dafür diente der derzeitige Herstellungsprozess der Römheld & Moelle Eisengießerei GmbH. Ausschlaggebend für den Einsatz eines Formstoffes sind das Verarbeitungsverhalten, d.h. die Fließ- und Verdichtbarkeit sowie die Verarbeitungszeit bis zum ersten Ansteifen des Formstoffes und die erreichbaren Formstofffestigkeiten bis zum Wenden bzw. Abgießen einer Form. Dazu wurden anfangs verschiedene Rezepturen von Zementen aus unterschiedlichen Zementssystemen auf ihr Erstarrungsverhalten und die Möglichkeiten, dieses zu beeinflussen, geprüft. Mit den geeigneten Zementrezepturen wurden anschließend Formstoffprüfkörper hergestellt und auf ihre Festigkeitsentwicklung geprüft. Auch die Regenerierbarkeit wurde als Charakterisierungsgrundlage und Vergleichsparameter zwischen herkömmlichen und alternativen Formstoffen herangezogen. Zu diesem Zweck wurden Formstoffkörper hergestellt, mit entsprechenden Temperaturen belastet und dann regeneriert. Entscheidend für einen ökobilanziellen Vergleich zwischen furanharz- und zementgebundenen Formstoffen war die Untersuchung der emittierten Stoffe bei Herstellung, Verarbeitung, Abguss und Regenerierung der Formstoffe. Dazu wurden neben einer breit angelegten Recherche zu bekannten Emissionswerten eigene Messungen der Abgase beim thermischen Belasten der Formstoffe durchgeführt. Für eine Demonstration der Einsatzfähigkeit der alternativen, zementgebundenen Formstoffe wurden Abgussversuche in verschiedenen Maßstäben geplant. Es wurden zunächst im Gießerei-Institut kleine Proben abgegossen. In einer zweiten Stufe wurde ein Gussteil abgegossen, welches einen verkleinerten Maßstab industrietypischer Gussteile darstellt. Die dritte Stufe waren Industrierversuche mit originalen Abmaßen und Gussteilgeometrien, sowie einem Gussgewicht von bis zu 4 t die in einer Form aus zementgebundenen Formstoff abgegossen wurden.

Zum Ende des Projekts wurde die Frage geklärt, ob und in welcher Weise zementgebundene Formstoffe einen wirtschaftlichen und ökologisch unbedenklicheren Ersatz zu den derzeit vorrangig genutzten kunstharzgebundenen Formstoffen bieten.

Ergebnisse und Diskussion

Der in diesem Projekt entwickelte Formstoff auf Basis von ettringitbildenden Zementen ist nachweislich für den regulären Betrieb in einer Vollformgießerei geeignet. Er lässt sich mit einem kontinuierlichen Mischverfahren herstellen und besitzt ausreichende Verarbeitungszeiten. Die Aushärtecharakteristik ist geeignet, um Formen herzustellen, die bereits nach 3-4 Stunden gewendet und nach spätestens 8 Stunden abgegossen werden können. Dabei ist eine Anpassung an unterschiedliche Temperaturen im Gießereibetrieb möglich. Das Auspacken der Form und das Ausschlagen der Kerne sind im Vergleich zum klassischen Zementsand-Formverfahren wesentlich einfacher. Die mit dem Formstoff erreichbare Oberflächengüte ist vergleichbar mit furanharzgebundenen Formstoffen und kann über die Verwendung angepasster Schichten noch weiter verbessert werden.

Die Verwendung in Formverfahren mit Dauermodellen ist prinzipiell möglich, stellt jedoch höhere Anforderungen an die Modelle. So muss eine ausreichende Aushebeschräge gewährleistet sein, während selbst feinste Hinterschneidungen und Oberflächenrauigkeiten am Modell vermieden werden müssen. Im Gegensatz zu anderen Formstoffen verhält sich der zementgebundene Formstoff vergleichsweise steif und unnachgiebig, was schnell zu Spannungen und Rissen führen kann, wenn die zuvor aufgestellten Anforderungen an das Modell nicht erfüllt sind. Positiv ist bei diesem Formverfahren jedoch, dass ein zügiges Auftragen der Formschichte als unproblematisch angesehen wird.

Die Regenerierung zementgebundener Formstoffe ist prinzipiell möglich, besonders was die Kornvereinzelung betrifft. Problematisch ist die Entfernung der Binderhüllen, welche höhere Anforderungen an ein entsprechendes Regenerierungsverfahren stellt. Eine Minimierung der Binderhüllen wird als sehr vorteilhaft angesehen, da so bei Wiederverwendung geringere Mengen an zusätzlichem Wasser als Reaktionsmedium hinzugegeben werden müssen. Es ist empfehlenswert, diesen Aspekt tiefergehend zu beleuchten, da ein funktionstüchtiges Regenerierungsverfahren zwingend notwendig ist für eine wirtschaftliche Nutzung von zementgebundenen Formstoffen im großen Stil.

Die in diesem Projekt entwickelten, optimierten Zementrezepturen lassen sich auch aus wirtschaftlicher Sicht gewinnen einsetzen und können seitens der Kostenstruktur mit gängigen harzgebundenen Formstoffen konkurrieren. Besonders die Entsorgungsproblematik wird durch die Verwendung zementgebundener Formstoffe stark gemindert. Dies macht derartige Formstoffe besonders für Betriebe attraktiv, welche nur einen kleinen Teil ihrer Produktion im Handformverfahren herstellen und die dabei verwendeten Formstoffe bisher komplett entsorgen müssen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Über die Ergebnisse des Projekts wurden ein Vortrag auf dem Ledebur-Kolloquium am 26.10.2018 in Freiberg sowie weitere Vorträge zum 3. Formstoff-Forum am 12.02.2020 in München und im Zuge des VDG Fachausschuss Eisenguss am 10.03.2020 in Freiberg gehalten. Weiterhin wird ein entsprechender Artikel in der Fachzeitschrift „Gießerei Spezial - Forschung und Innovation“ Heft 01/2020 erscheinen.

Fazit

Es wurde im Rahmen des Projektes ein einsatzfähiger Zementbinder für die Herstellung von handgeformten Großgussteilen im Vollformguss entwickelt. Der entwickelte Binder erfüllt alle an ihn gestellten Anforderungen in Bezug auf Aushärtungsgeschwindigkeit und Gussteilqualität, womit er beim Fertigungsprozess keinerlei Nachteile gegenüber kaltharzgebundenen Formstoffen aufweist. Zusätzlich emittiert der Formstoff beim Abguss nachweislich keine umwelt- und gesundheitsschädlichen Emissionen wie SO₂ oder aromatische Kohlenwasserstoffe. Durch den Einsatz von zementgebundenen Formstoffen ließen sich allein die BTEX-Emissionen innerhalb Deutschlands um mehr als 500 t pro Jahr reduzieren. Diese Verminderung an schädlichen und geruchsintensiven Emissionen würde besonders innerhalb der Gießereien im direkten Arbeitsumfeld der Mitarbeiter auftreten und direkt die Arbeitsbedingungen der Mitarbeiter nachhaltig zu verbessern. Zudem würde es im räumlichen Umfeld der Gießerei, insbesondere der Nachbarschaft, zu einer deutlichen Reduzierung der Geruchs-Emissionen kommen.

1	Zusammenfassung	6
2	Einleitung	7
3	Vorhabensdurchführung und Ergebnisse	9
3.1	Recherche, Planung, Erstellung von Anforderungsprofilen	9
3.1.1	Ursprünge und Entwicklung des Zementsandformverfahrens	9
3.1.2	Stand der Technik - Eisengroßguss in furanharzgebundenen Formstoffen	10
3.1.3	Erstellung von Anforderungsprofilen	11
3.1.4	Systematik der Untersuchungen	12
3.2	Erstarrungsverhalten und Festigkeit	12
3.2.1	Rohstoffe	12
3.2.2	Prüfmethoden	13
3.2.3	Furanharzgebundene Formstoffe	15
3.2.4	Portlandzementgebundene Formstoffe	15
3.2.5	Tonerdeschnellzementgebundene Formstoffe	17
3.2.6	Ettringitzementgebundene Formstoffe	18
3.2.7	Vergleich der Festigkeiten bei Laborversuchen und realen Formgrößen	20
3.2.8	Restfestigkeit	21
3.3	Optimierung der Formstoffe und Anpassung auf abweichende Prozessparameter	22
3.3.1	Verarbeitungszeit und Verarbeitungstemperatur	22
3.3.2	Gasdurchlässigkeit und Gasstoß	23
3.4	Abgussversuche	25
3.4.1	Labormaßstab	25
3.4.2	Technikumsmaßstab	27
3.4.3	Industriemaßstab	29
3.5	Regenerierung von Zementformstoff	32
3.6	Zementgebundene Formstoffe in anderen Formherstellungsverfahren	34
3.7	Ökobilanzieller Vergleich der Formstoffe	36
3.7.1	Emissionen bei der Herstellung des Binders	36

Abschlussbericht: RapidZem

3.7.2	Emissionen bei der Formstoffherstellung	40
3.7.3	Emissionen beim Abguss - Literaturangaben	40
3.7.4	Emissionen beim Abguss - eigene Messungen	43
3.7.5	Emissionen beim Abguss - Umrechnung auf Formstofftemperaturprofile	44
3.7.6	Emissionen beim Transport	45
3.7.7	Emissionen - Zusammenfassung	46
3.8	Ökonomischer Vergleich und marktwirtschaftliche Relevanz	47
4	Fazit	49
5	Quellen	50

1 Zusammenfassung

Im Rahmen des durch die DBU geförderten Forschungsprojekts RapidZem wurde ein alternatives Bindemittel zur Herstellung von Gießereiformstoffen für den Eisengroßguss entwickelt werden, da der Einsatz bisher üblicher Bindemittel auf Basis von Furanharz mit erheblichen Umweltbelastungen durch Emissionen bei Herstellung, Abguss und Entsorgung dieser Formstoffe einhergeht.

Als primäre Alternative wurden anorganische Bindemittel auf Basis verschiedener Zemente untersucht. Die technische Einsatzfähigkeit dieser Bindemittel wurde anhand von Parametern bewertet, welche aus dem regulären Betrieb der Römheld & Moelle Eisengießerei GmbH abgeleitet und vorgegeben wurden. Dazu zählen vorrangig die Formstofffestigkeit und deren zeitliche Entwicklung, die Restfestigkeit nach thermischer Belastung des Formstoffs, die Gasdurchlässigkeit sowie die Regenerierbarkeit eines solchen Formstoffs. Weiterhin wurde durch mehrere Abgussversuche das Verhalten des Formstoffs im Anwendungsfall überprüft. Der umwelttechnische Nutzen dieser neuen Bindemittel wurde anhand vergleichender Messungen der emittierten Gase beim Abguss mit den daraus hergestellten Formstoffen sowie Messungen der Schadstoffgehalte von Regeneratsand und Regeneratstaub bestimmt.

Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Bindemittelrezepturen aus zwei konkreten Zementssystemen ermittelt, welche sowohl aus betriebstechnischer als auch aus umwelttechnischer Sicht sinnvoll eingesetzt werden können. Das erste Zementssystem basiert auf Portlandzement, welcher hydraulisch unter Bildung von Calcium-Silikat-Hydraten erhärtet. Das zweite Zementssystem basiert auf einer Mischung von Tonerdezement, Calciumsulfat und Portlandzement, welches ebenfalls hydraulisch erhärtet. Die festigkeitsbildenden Phasen sind in diesem Fall jedoch Calciumaluminatsulfate, vorrangig Ettringit. Aus beiden Zementssystemen lassen sich Rezepturen für geeignete Bindemittel ableiten, die durch leichte Variationen der Rezeptur an unterschiedliche Betriebsbedingungen (Verarbeitungszeit, Betriebstemperatur) angepasst werden können. Die Biegezugfestigkeiten von Formstoffbiegeriegeln nach industrietypischen Aushärtungszeiten betragen je nach Bindemittelgehalt bis zu 150 N/cm² bei Raumtemperatur. Die Restfestigkeit nach thermischer Belastung (Abguss) war signifikant temperaturabhängig und verringerte sich um bis zu 90 % bezogen auf die Ausgangsfestigkeit

Die gefundenen anorganischen Bindemittel auf Zementbasis eignen sich daher als Ersatz für furanharzgebundene Formstoffe und sind mit Blick auf steigende Anforderungen an die Umweltfreundlichkeit solcher Formstoffe gut geeignet für Bereiche, in denen bisher kalt-selbsterhärtende Bindemittel für Gießereiformstoffe genutzt werden.

2 Einleitung

Im Gießereiwesen nutzt man sogenannte Formstoffe, ein Gemisch aus einem möglichst feuerfesten Formgrundstoff (z.B. Quarzsand) und einem Bindemittel, zur Herstellung von Formen, in welchen gegossene Metallschmelzen zu einem Gussteil erstarren und abkühlen können. Zur Herstellung großer Gussteile im Massebereich zwischen ca. 2 t und 300 t werden heute hauptsächlich kunstharzgebundene Formstoffsysteme auf der Basis von Furan- und Phenolharzen verwendet. Dies ist notwendig, da üblicherweise eingesetzte Formverfahren wie z.B. der Nassguss keine ausreichenden Festigkeiten erreichen. Bei kleineren Gussgewichten können auch schnellere, maschinengebundene Verfahren eingesetzt werden. Die kunstharzgebundenen Formstoffsysteme zeichnen sich durch gute technologische Eigenschaften (Verarbeitbarkeit, Festigkeiten, Zerfallsverhalten, Regenerierbarkeit u. A.) aus, sind aber bedenklich hinsichtlich des Arbeits-, Gesundheits- und Umweltschutzes und der Geruchsemissionen. Obwohl diese Bindemittelsysteme heute nur in Größenordnungen zwischen 1,0 und 3,5 % im Formstoff eingesetzt werden, entstehen bei ihrer Verarbeitung, dem Abguss der Gussteile, sowie der Wiederaufbereitung bzw. der Deponierung der Altsande teilweise erhebliche Mengen an schädlichen Emissionen. Diese umfassen unter anderem Formaldehyd, CO, SO₂, BTEX und polyaromatische Kohlenwasserstoffe (sog. PAKs). Führt man, als eine der am meisten untersuchten Emissionen, die Gruppe der Benzole, Toluole, Ethylbenzole und Xylole (BTEX) als Beispiel an, so werden bei Herstellung, Verarbeitung, Abguss und Entsorgung von furanharzgebundenen Formstoffen in Extremfällen mehr als 1000 mg BTEX pro kg Formstoff frei. Die Werte schwanken stark in Abhängigkeit der konkreten Umgebungsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck), jedoch sind aktuelle Nutzer dieser Formstoffe aufgrund zunehmender Sensibilisierung zu diesem Thema und tendenziell immer strenger werdenden Luftschadstoff- und Arbeitssicherheitsverordnungen längst bemüht, angepasste Bindemittelsysteme oder Alternativen zu den herkömmlichen kunstharzgebundenen Formstoffen zu finden.

In der *Römheld & Moelle Eisengießerei GmbH* werden derzeit furanharzgebundene Formstoffe eingesetzt. Als ein verantwortungsvolles und umweltbewusst arbeitendes Unternehmen ist die Gießerei daran interessiert, mögliche Alternativen mit zu entwickeln und zu testen. In Zusammenarbeit mit dem *Gießerei-Institut* sowie dem *Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik* der Technischen Universität Bergakademie Freiberg wurde ein durch die DBU gefördertes Forschungsprojekt initiiert, welches die Entwicklung solcher alternativen Bindemittel für Gießereiformstoffe zum Ziel hatte. Fokussiert wurde sich dabei auf anorganische Bindemittel aus dem Bereich hydraulisch härtender Zemente, da die Emissionen solcher Zemente vor allem beim Verarbeiten und bei thermischer Belastung (Abguss mit heißer Schmelze) erfahrungsgemäß sehr gering ausfallen bzw. nicht bekannt sind. Vom Einsatz von Zement als Bindemittel für Gießereiformstoffe wird bereits Ende des 19. Jahrhunderts berichtet. Mit dem Aufkommen von kunstharzgebundenen Formstoffen in den 1960er Jahren wurde das Zementformverfahren jedoch zunehmend verdrängt. Der Einsatz von kunstharzgebundenen Formstoffen ist wirtschaftlich rentabler als der Einsatz herkömmlicher zementgebundener Formstoffe. Darüber hinaus liegt der Bindemittelgehalt im Formstoff bei zementgebundenen Formstoffen mit 8-12 % in der Regel mehrere Prozentpunkte über dem von kunstharzgebundenen Formstoffen (1,0-3,5 %). Dies bedingt eine geringere Gasdurchlässigkeit des Formstoffs, welche jedoch wichtig ist, um entstehende Gießgase während des Abgusses aus der Form zu leiten.

Abschlussbericht: RapidZem

Zielstellung des Projektes war zu zeigen, dass zementgebundene Formstoffe durch entsprechende Anpassungen der Bindemittelrezepturen nicht nur technologisch mit den kunstharzgebundenen Formstoffen mithalten können, sondern darüber hinaus auch einen entscheidenden ökologischen Vorteil aufgrund ihrer günstigeren Emissionscharakteristik aufweisen. Entsprechend der Aufgabenstellung mussten dazu zunächst das Anforderungsprofil und die Einsatzparameter des derzeit genutzten kunstharzgebundenen Formstoffes ermittelt und aufgezeichnet werden. Anhand dieser sollten die entsprechenden Versuchspläne und Prüfmethode gestaltet werden. Als Grundlage dafür diente der derzeitige Herstellungsprozess der Römheld & Moelle Eisengießerei GmbH mit furanharzgebundenen Formstoffen.

Ausschlaggebend für den Einsatz eines Formstoffs sind das Verarbeitungsverhalten, d.h. die Fließ- und Verdichtbarkeit sowie die Verarbeitungszeit bis zum ersten Ansteifen des Formstoffs und die erreichbaren Formstofffestigkeiten bis zum Drehen bzw. Abgießen einer Form. Dazu sollten anfangs verschiedene Rezepturen von Zementen aus unterschiedlichen Zementssystemen auf ihr Erstarrungsverhalten und die Möglichkeiten, dieses zu beeinflussen, geprüft werden. Mit den geeigneten Zementrezepturen sollten anschließend Formstoffprüfkörper hergestellt und auf ihre Festigkeitsentwicklung geprüft werden. Nach industrietypischen Aushärtungszeiten müssen gewisse Mindestwerte erreicht werden, um eine sichere Anwendung der Formstoffe zu gewährleisten.

Ebenfalls ist die sogenannte Restfestigkeit des Formstoffs nach dem Abguss und dem Abkühlen des Gussteils sehr wichtig, da sie maßgebend für den Aufwand beim Auspacken des Gussteils aus der Form sowie der späteren Regenerierung ist. Es sollten dahingehend Formstoffprüfkörper hergestellt und nach einer initialen Aushärtungszeit mit verschiedenen Temperaturen belastet werden. Die anzuwendenden Temperaturen richten sich nach Simulationsmodellen, anhand welcher charakteristische Temperaturprofile während Abguss und Auskühlung ermittelt werden können. Die belasteten Prüfkörper werden anschließend auf ihre Festigkeit geprüft.

Auch die Regenerierbarkeit sollte als Charakterisierungsgrundlage und Vergleichsparameter zwischen herkömmlichen und alternativen Formstoffen dienen. Zu diesem Zweck sollten Formstoffkörper hergestellt und mit entsprechenden Temperaturen belastet werden. Die thermisch belasteten Formstoffe sollten dann den Möglichkeiten des Gießerei-Instituts entsprechend regeneriert werden. Anhand des Regenerierungsgrades sollte die Regenerierbarkeit der zementgebundenen Formstoffe ermittelt werden.

Entscheidend für einen ökobilanziellen Vergleich zwischen furanharz- und zementgebundenen Formstoffen sollte die Untersuchung der emittierten Stoffe bei Herstellung, Verarbeitung, Abguss und Regenerierung der Formstoffe sein. Dazu sollten neben einer breit angelegten Recherche zu bekannten Emissionswerten eigene Messungen der Abgase beim thermischen Belasten der Formstoffe durchgeführt werden.

Für eine Demonstration der Einsatzfähigkeit der alternativen, zementgebundenen Formstoffe wurden Abgussversuche in verschiedenen Maßstäben geplant. Es sollten zunächst im Gießerei-Institut kleine Proben abgegossen werden, anhand derer erste Charakterisierungen des Formstoffs möglich sind. In einer zweiten Stufe sollte ein Gussteil abgegossen werden, welches einen verkleinerten Maßstab industrietypischer Gussteile darstellt. Die dritte Stufe sollte Industrierversuche mit originalen Abmaßen und Gussteilgeometrien, sowie einem Gussgewicht von bis zu 4 t in einer Form aus zementgebundenen Formstoff beinhalten. Mit Abschluss des Projekts sollte die Frage geklärt werden, ob und in welcher Weise zementgebundene Formstoffe einen wirtschaftlichen und ökologisch unbedenklicheren Ersatz zu den derzeit vorrangig genutzten kunstharzgebundenen Formstoffen bieten.

3 Vorhabensdurchführung und Ergebnisse

3.1 Recherche, Planung, Erstellung von Anforderungsprofilen

3.1.1 Ursprünge und Entwicklung des Zementsandformverfahrens

Patentrechtlich wird 1896 erstmals die Anwendung von Zement als Bindemittel für Gießereisande erwähnt, allerdings nur in Kombination mit Wasserglas [LAM96]. Schon damals wurde die selbständige Erhärtung solcher Formstoffe als vorteilhaft beschrieben. In [DUR31] wird in den 1930er Jahren erstmals ein Zementformstoff beschrieben, welcher ausschließlich Wasser als Aktivierungskomponente nutzt. Oftmals wird dieses Formverfahren nach dem damaligen Arbeitgeber von Durand als Randupson-Prozess bezeichnet. In den Patenten von Durand werden wiederholt die Vorteile zementgebundener Formstoffe, nämlich die gute Verarbeitung, die kaum vorhandene Schwindung, die ordentliche Festigkeit, die hohe Gasdurchlässigkeit und die gute Entformbarkeit des Formstoffs gegenüber den damals üblichen Formen aus mit Lehm, Öl, Dextrin sowie Melasse gebundenen Sanden hervorgehoben.

Zementgebundene Formstoffe fanden anfangs vor allem in Frankreich, Großbritannien und den USA industrielle Anwendung. In Deutschland ist es zunächst H. Gödel, der nach eigener Aussage bereits seit 1927 Zement als Bindemittel für Eisengussformen nutzt [END42]. Er ist auch an der Entwicklung neuer Schutzlacke für Modelle und Zusatzmittel und Zerfallsregler für zementgebundene Formstoffe beteiligt, denn schon damals wurden die unterschiedlichen Zerfallsraten der Formstoffe in Abhängigkeit der Belastungstemperatur festgestellt [GOE43, GOE44]. Die Veröffentlichung solcher Informationen in deutschen Fachmagazinen, wie „Die Gießerei“ treten erst Anfang der 1940er Jahre vermehrt auf, was den Anschein erweckt, dass der Randupson-Prozess in Deutschland noch nicht so weit verbreitet war. So berichtet P.S. Schurin 1941, dass dieser Prozess vor allem im (deutschen) Ausland für Eisen-, Stahl- und Buntguss genutzt werde [SUR41]. Von der Notwendigkeit einer Regenerierung und der dafür notwendigen Anlagentechnik berichtet 1940 bereits A.V. Forest [FOR40].

Dass sich in Deutschland nach dem Krieg intensiv mit dem Verfahren beschäftigt wurde, zeigt auch eine extra gegründete Arbeitsgruppe des damals schon sehr aktiven Vereins Deutscher Gießereifachleute (VDG). Über Fachmagazine wurden entsprechende Forschungsergebnisse veröffentlicht [BEI52]. In der DDR wird ebenfalls vermehrt auf das Zementsandformverfahren gedrängt. Autoren wie F. Naumann zählen in entsprechenden Schriftwerken die Vorteile gegenüber dem bis dato weit verbreiteten Formsandverfahren auf und geben detaillierte Anweisungen, wie mit dem neuen Zementformsand zu arbeiten ist [NAU62]. Dass das Verfahren nicht nur für gezogene Modelle aus Holz, sondern auch für Vollformmodelle, also Modelle, die in der Form verbleiben und erst beim Abguss vergasen, geeignet ist, berichtet H. Pieper bereits 1964 [PIE64].

Berichte aus den 70er Jahren sind geprägt von der sogenannten Furanharzkrise. Kunstharze sind als Gießereibindemittel spätestens seit J. Croning und seiner Erfindung (Croning Verfahren/Shellmould-Prozess) im Jahre 1944 bekannt [CRO52]. Die Entwicklung von kalt-selbsthärtenden Harzen speziell auf der Basis von Furfurylalkohol gelang L.H. Brown Ende der 50er Jahre, wobei diese aus Kostengründen zunächst primär nur für Kerne geeignet waren [BRO64]. Die Weiterentwicklung dieses aus technologischer Sicht vorteilhaften Bindersystems kommt in den 70er Jahren ins Stocken, da die Preise für den Rohstoff sprunghaft anstiegen. Dies brachte dem Zementsandformverfahren wieder erhöhte Aufmerksamkeit ein. Die Österreicher W. Thury und H.D. Sagmeister wiesen angesichts der starken Verteuerung der Kunstharze auch auf die umwelt- und

Abschlussbericht: RapidZem

geruchstechnischen Vorteile von anorganischen Bindemitteln, wie Zement, hin. Sie befassten sich in ihren Studien bereits mit modifizierten Schnellzementen auf Basis von Portlandzement [THU76]. Auch J. Rammelsberg berichtet von neuen Ansätzen zur Beschleunigung von regulären Zementbindern. Hier sind vor allem Melassezugaben und modifizierte Portlandzemente zu nennen [RAM77]. Letztendlich nahm der Einsatz von zementgebundenen Formstoffen weiter stetig ab. Die technologischen Vorteile der harzgebundenen Systeme waren spätestens nach der Normalisierung des Preisniveaus nicht zu überbieten. Es wurden seitdem nur wenige Weiterentwicklungen angestoßen. Die meisten Entwicklungen beschäftigen sich mit Zusätzen von bestimmten organischen oder anorganischen Komponenten zu fertigen Gemischen aus Portland- und/oder Tonerdezement [TIT87]. Die aktuellsten Berichte aus der Industrie betreffen den schon bekannten Einsatz von CaCl_2 und die Beschleunigung von herkömmlichem Portlandzement [EBE11].

3.1.2 Stand der Technik - Eisengroßguss in furanharzgebundenen Formstoffen

Die Römheld & Moelle Eisengießerei GmbH aus Mainz verwendet derzeit einen furanharzgebundenen Formstoff zur Fertigung von großen Eisengussteilen im Bereich von 1 - 60 t. Im Folgenden soll der allgemeine Arbeitsablauf bei der Herstellung solcher Teile mit besonderem Fokus auf die Formherstellung dargestellt werden. Anhand des Ablaufs wurden Parameter und Eigenschaften charakterisiert. Die Übertragung eines solchen Zementformsandformfahrens auf andere Herstellungstechniken wird in Kapitel 3.6 abgeschätzt.

In der Römheld & Moelle Eisengießerei GmbH wird das sogenannte Vollformverfahren angewendet. Die Modelle für das Gussteil werden aus geschäumtem Polystyrol (EPS) gefertigt und komplett mit Formstoff umhüllt. Diese sogenannten verlorenen Modelle werden dabei im Gegensatz zu Verfahren mit Dauermodellen nicht gezogen, sondern verbleiben im Formstoff. Während des Abgusses vergasen diese Modelle komplett, wobei sich der entstehende Hohlraum mit dem Gusseisen füllt. Die furanharzgebundenen Formen werden in Formkästen gefertigt. Das Bindersystem besteht aus Furanharz als eigentliches Bindemittel und einem Katalysator, in diesem Fall p-Toluolsulfonsäure. Das Verhältnis beider Komponenten bestimmt die Aushärtecharakteristik. Der Formstoff wird kontinuierlich in einem Durchlaufmischer gemischt und ohne große Verzögerung in die Form gefüllt. Durch Gießereifacharbeiter, die sogenannten Former, wird der Formstoff entsprechend der Modellgeometrie händisch verteilt und verdichtet. Um eine hohe Oberflächengüte des Gussteils zu erreichen, wird das Modell zuvor geschlichtet. Die Herstellung der Form geschieht in zwei Schritten. Im ersten Schritt, der Herstellung des Unterkastens, liegt das Modell innerhalb des Formkastens auf dem Boden auf, während der Kasten gefüllt wird. Dabei kann die aufliegende Seite des Modells nicht eingeformt werden. Deshalb wird nach einer ausreichenden Härtezeit des Formstoffs der gesamte Formkasten vertikal um 180° gedreht. In einem zweiten Arbeitsschritt wird ein Oberkasten aufgesetzt und mit Formstoff gefüllt. Der Abguss erfolgt nach ausreichender Härtezeit des Oberkastens. Beim Abguss erfährt der Formstoff eine hohe thermische Belastung durch das flüssige Eisen, wodurch die Festigkeit des Formstoffs abnimmt. Dieser Fakt ist relevant für das Auspacken und spätere Putzen des Gussteils, da die Entfernung des Restsand es vom Gussteil deutlich erleichtert wird. Nach einer entsprechenden Abkühlzeit wird das Gussteil aus der Form entnommen und durch einen Rüttelrost von einem Großteil des verbliebenen, anhaftenden Formstoffs befreit. Stark anhaftende Formstoffreste bzw. Gussfehler, wie etwa Vererzungen, werden später in der Putzerei entfernt. Der abgerüttelte Formstoff wird weiter zerkleinert, bis im Idealfall die Sandkörner wieder einzeln vorliegen. Formstoffknollen sowie andere Verunreinigungen werden abgesiebt und der gebrochene Sand entstaubt. Das sogenannte Regenerat wird anschließend gekühlt und als Formgrundstoff dem Formstoffkreislauf wieder hinzugefügt.

3.1.3 Erstellung von Anforderungsprofilen

Tabelle 1 gibt zu den im Folgenden erläuterten Parametern und Eigenschaften eine Übersicht. Dabei sind sowohl die von Römheld & Moelle im Betrieb ermittelten Werte mit Altsand als auch im Gießerei-Institut ermittelte Werte mit Alt- und Neusand aufgeführt. Die Beschreibungen zu den Versuchen finden sich in Kapitel 3.2.3.

Tabelle 1 - Vergleich furanharzgebundener Formstoffe

Parameter	Einheit	H32	Altsand	Bei R&M gemessen
4h-Festigkeit sofort verarbeitet	[N/cm ²]	260	213	136
8h-Festigkeit sofort verarbeitet	[N/cm ²]	256	220	220
Gasdurchlässigkeit	[Gd]	169	222	323
Gasstoß	[ml/g]	2,3	9,8	-

Beim Befüllen der Form benötigen die Former eine gewisse Zeit, um den Formstoff an seine endgültige Position zu bringen und dort zu verdichten. Erfahrungsgemäß ist eine Verarbeitungszeit von bis zu 20 min nötig. Während dieser Verarbeitungszeit sind die Fließeigenschaften des Formstoffs von Interesse. Ein sehr fließfähiger Formstoff füllt ohne großes Zutun auch komplizierte Hinterschneidungen. Nach dem Formen erhärtet der Formstoff selbstständig und muss bis zum Drehen der Form eine gewisse Festigkeit erreichen. Die tatsächlich benötigte Festigkeit des Formstoffs hängt von der Gussteilgeometrie, der Kastengröße sowie dem Formgewicht ab. Die Zeit bis zum Erreichen dieser Festigkeit sollte minimal sein. Herkömmliche furanharzgebundene Formen werden nach 3-4 h gedreht und weisen zu diesem Zeitpunkt Biegezugfestigkeiten im Bereich von 170 N/cm² auf. Die Zeit zwischen Fertigstellung des Oberkastens und dem Abguss ist ebenfalls abhängig von der Erhärtungsdauer. Der Abguss geschieht üblicherweise etwa 5-8h nach Fertigstellung des Oberkastens, was etwa einer Biegezugfestigkeit von 200 N/cm² bzw. einer Druckfestigkeit von 600 N/cm² entspricht.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die sogenannte Gasdurchlässigkeit. Beim Eingießen der Schmelze muss die im Formhohlraum enthaltene Luft durch den Formstoff entweichen können. Beim Vollformverfahren müssen zusätzlich die Verbrennungsgase des Schaumstoffmodells abgeleitet werden. Die Gasdurchlässigkeit wird durch die Korngröße des Formsandes, den Staubgehalt des Formgrundstoffes und die Menge des Bindemittels beeinflusst. Die Art des Bindemittels hat dahingehend Einfluss, dass aus dem Bindemittel selbst durch die starke Erhitzung der Form Gase austreten können, die ebenfalls aus dem Formmaterial abgeführt werden müssen. Die bei Römheld & Moelle genutzten Formstoffe weisen eine Gasdurchlässigkeit von 220 Gd (m²/(Pa*s)) (vgl. Kapitel 3.3.2) auf. Durch den Temperatureintrag der Metallschmelze erfährt der Formstoff eine thermische Belastung, die bei kunstharzgebundenen Formstoffen zur Senkung der Formstofffestigkeiten führt. Stärker belastete Teile der Form nahe der Schmelze weisen einen höheren Festigkeitsverlust auf als beispielsweise die äußersten Randbereiche der Form. Die sogenannte Restfestigkeit dieser Formteile bei furanharzgebundenen Formstoffen wird anhand repräsentativer Referenztemperaturen dargestellt. Nähere Erläuterungen zum Zustandekommen dieser Temperaturen finden sich in Kapitel 3.2.2. Der Vollständigkeit halber müssen auch ökonomische und ökologische Eigenschaften mit aufgeführt werden. Mit dem Thema wird sich in Kapitel 3.8 beschäftigt. Die ökologischen Eigenschaften der Formstoffe waren Kernthema eines separaten Arbeitspaketes und werden daher in Kapitel 3.7 behandelt.

3.1.4 Systematik der Untersuchungen

Entsprechend des aufgeführten Eigenschaftsprofils war es notwendig, zunächst das Verarbeitungsverhalten zementgebundener Formstoffe in Einklang mit der Erhärtungscharakteristik und den erreichbaren Festigkeiten zu bringen. Da die Eisengießerei Römheld und Moelle vor allem das Vollformverfahren mit verlorenen Modellen einsetzt, fehlten seitens der Gießerei Erfahrungen und Parameter für den industriellen Einsatz des neuen Formstoffs im Bereich des Handformgusses mit Dauermodell. Daher wurde der Zementbinder zu Beginn des Projektes mit Blick auf den Vollformguss angepasst und erst im Anschluss für die Verwendung mit Dauermodell getestet (vgl. Kapitel 3.6). Die Untersuchungen zu technischen Parametern wie Gasdurchlässigkeit und Gasstoß wurden parallel zu den Festigkeitsuntersuchungen an den Formstoffen durchgeführt. Reale Abgussversuche wurden erst nach Erreichen einer als ausreichend bewerteten Formstofffestigkeit durchgeführt. Auch nach erfolgreichen Testabgüssen und Industrierversuchen wurden rückkoppelnd weitere Versuche zur Optimierung der Bindemittelrezepturen durchgeführt. Die ökologischen Untersuchungen fanden erst an einsatzfähigen Formstoffmischungen statt. Die ökonomische Bewertung des Verfahrens im Vergleich zum derzeitigen Stand der Technik bei der Römheld & Moelle GmbH wurde erst nach Sammlung aller verfügbaren Daten erstellt. Die nachfolgenden Kapitel gestalten sich entsprechend dieser Systematik.

3.2 Erstarrungsverhalten und Festigkeit

3.2.1 Rohstoffe

Wie bereits erläutert, bestehen Formstoffe im Allgemeinen aus einem Formgrundstoff und einem Bindemittel. Bei kalt-selbsterhärtenden Formstoffen bestehen die Bindemittel wiederum aus einem eigentlichen Binder und einem Aktivator oder Katalysator. Weiterhin kommen verschiedenste Additive zum Einsatz, mit welchen sich die Eigenschaften des Formstoffs zusätzlich beeinflussen lassen. Da im Kern dieses Projekts ein alternatives Bindemittel zu furanharzgebundenen Formstoffen entwickelt werden sollte, wurden für beide Formstoffgruppen zunächst identische Formgrundstoffe eingesetzt. Aufgrund der während des Projekts erlangten Erkenntnisse und den deshalb notwendigen Anpassungen kamen zusätzliche Formgrundstoffe zum Einsatz, deren Eigenschaften in Tabelle 2 dargestellt werden.

Als Formgrundstoff für die Laborversuche wurde ein Quarzsand H32 der Quarzwerke GmbH benutzt. Für die Abgussversuche im Technikums- und Industriemaßstab (vgl. Kapitel 3.6 und 3.7) wurde aus technologischen Gründen ein als QQS bezeichnet Sand eingesetzt. Die Altsande wurden für die Regenerierungsversuche verwendet (vgl. Kapitel 3.4) sowie zum Erstellen des Eigenschaftsprofils des bei Römheld & Moelle eingesetzten Formstoffs (vgl. Kapitel 3.2.3) genutzt.

Tabelle 2 - Formgrundstoffe

Parameter	Einheit	H32	QQS	Regenerat R&M
Mittlere Korngröße	[mm]	0,285	0,584	0,34
Gleichmäßigkeitsgrad	[%]	78	90	71
Theoretische Oberfläche	[cm ² /g]	83,76	38,85	69,67
Schlammstoffgehalt	[%]	-	0,04	0,38
Glühverlust	[%]	0,13	0,2	3,56
pH-Wert	-	7	6,9	-

Abschlussbericht: RapidZem

Für die furanzharzgebundenen Formstoffe kamen als Bindemittel ein Furanharz und ein Katalysator (p-Toluolsulfonsäure) der Firma ASK zum Einsatz. Im Laufe des Projektes wurden mehrere Zementsysteme untersucht. Diese bestanden ihrerseits maximal aus drei Komponenten – Portlandzement (PZ), Tonerdezement (TZ) und Calciumsulfat (CS). Der im Projekt eingesetzte Portlandzementklinker entspricht der durchschnittlichen Zusammensetzung eines CEM I 42,5 R. Es handelt sich dabei um ein Zementklinkermehl mit einem Calciumsulfat-Gehalt von deutlich weniger als 1%. Als weiterer Rohstoff wurde Tonerdezementklinker eingesetzt. Bei den weiteren verwendeten Rohstoffen handelt es sich um handelsübliche Calciumsulfate.

3.2.2 Prüfmethoden

Die ersten Versuche zur Untersuchung der Hydratations- und Abbindeigenschaften der neuen Zementbinder wurden durch eine Temperaturmessung am reinen Zementbinder durchgeführt. Hierzu wurde der Zementleim mit einem Flügelmischer hergestellt und in mit Thermoelementen präparierte Formen gegossen. Leider zeigte sich, dass die Ergebnisse nicht mit den Ergebnissen der Festigkeitsprüfung korrelierten. Gründe sind zum Beispiel die hohe Zementkonzentration und die daraus folgende Eigenkatalyse der Systeme durch Hydratationswärme oder der unterschiedliche Wasser-Zement-Wert durch den Wasserbedarf des Sandes. Aufgrund der Ergebnisse wurde sich im weiteren Projektverlauf auf die Eigenschaftsbestimmung von Formstoffen beschränkt. Für die Laborversuche wurde der Formstoff immer auf gleiche Weise hergestellt. Der Sand wurde mit 10 % Zementbinder und 5 % destilliertem Wasser, bezogen auf die Sandmasse, zu einem Formstoff vermischt. Das Verhältnis Zement zu Wasser wurde aus Vorversuchen und Literaturangaben übernommen. Spätere Versuche mit ausgewählten Bindern bestätigten, dass eine Veränderung des Verhältnisses eine Verschlechterung der Eigenschaften nach sich zieht. Das Anmischen erfolgte in einem Flügelmischer. Hierzu wurden der Zementbinder und Quarzsand 60 Sekunden trocken gemischt, anschließend wurde 30 Sekunden kontinuierlich das Wasser zugegeben. Der Formstoff wurde danach zwei weitere Minuten intensiv gemischt und anschließend verarbeitet. Im Gegensatz zur üblichen Verdichtung der Probekörper durch Rammen wurde bei den Versuchen auf Vibrationsverdichtung zurückgegriffen, um homogenere, reproduzierbare Probekörper zu erhalten. Die Probekörper konnten zudem nicht in klassischen Holzkästen gelagert werden, da Holz dem zementhaltigen Formstoff Wasser entziehen kann und damit die Hydratation der Zementphasen stark negativ beeinflusst. Daher wurden Kunststoffkästen verwendet, die zusätzlich gegen Wasserverlust abgedeckt wurden (siehe Abbildung 1).

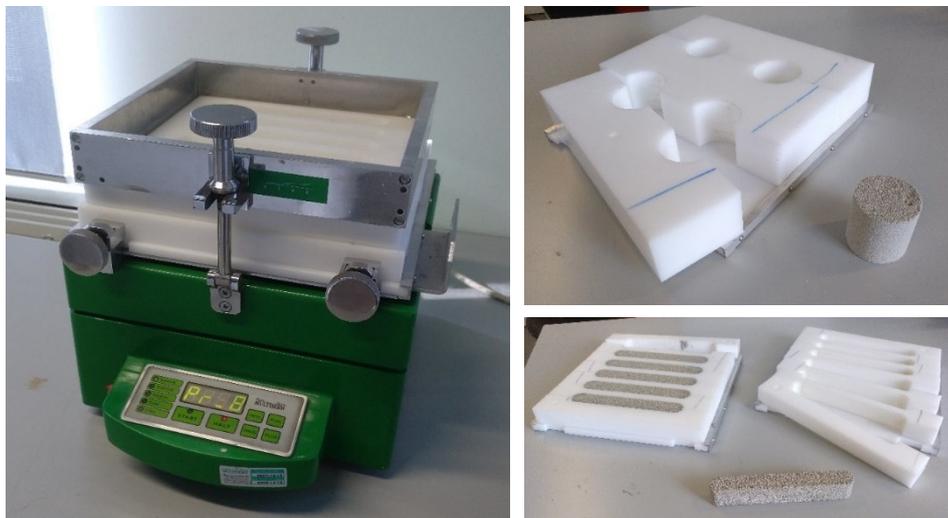


Abbildung 1 - Vibrationsverdichter und Formen für Formstoffprobekörper (Biegeriegel und Zylinder)

Abschlussbericht: RapidZem

Zu Beginn der Laborversuche wurde auf die einfache und schnell zu ermittelnde 3-Punkt-Biegefestigkeit zurückgegriffen. Dieses in der Industrie weit verbreitete Verfahren gibt gute Anhaltspunkte über die Eignung eines Formstoffes. Beim Projektpartner Römheld & Moelle werden zu mehreren Zeitpunkten besondere mechanischer Belastung ebenfalls mit dieser Prüfmethode die Festigkeitswerte ermittelt. Deshalb wurden Prüfzeitpunkte, in Anlehnung des Verfahrensablaufes beim Projektpartner, festgelegt. Um geeignete Formstoffe zu finden, wurde anfangs die Härtungsdauer bis zum Abguss verglichen, welche maximal 8 Stunden beträgt. Weiterhin relevant ist der Zeitpunkt, zu welchem der Unterkasten gedreht wird, was nach ca. 4 Stunden geschieht. Schlussendlich ist die Festigkeit 7 Tage nach Herstellung der Form von Interesse, da es sich hierbei i.d.R. um die maximale Festigkeit beim Auspacken des Gussteils handelt. Binder, die nach 8 Stunden Härtung ausreichende Festigkeiten erreichen, wurden einem umfangreicheren Prüfprogramm unterzogen. So wurden in den ersten 8 Stunden stündlich Biege- und Druckfestigkeiten ermittelt. Zudem wurden bis 168 Stunden Festigkeiten aufgenommen, um die Nachhärtungseigenschaften zu bestimmen. Zusätzlich wurde die Restfestigkeit des Zementes ermittelt. Die Form muss den Abguss unbeschadet überstehen, aber nach dem Erstarren des Gussteils eine möglichst geringe Festigkeit aufweisen. Die thermische Belastung des Abgusses soll das Bindemittel weitestgehend zersetzen, sodass nur noch der Formgrundstoff vorliegt. Für die Bestimmung der Restfestigkeit ist kein genormtes Verfahren bekannt, daher musste das Belastungsregime abgeschätzt werden. Um die Probekörper möglichst realitätsnah thermisch zu belasten wurden Temperaturkurven aus einer Abkühlungssimulation entnommen und die maximalen Belastungszeiten für die jeweiligen Temperaturen 900; 600; 400; 200; 100°C ermittelt (Abbildung 3). Aus Zeitgründen wurden in Vorversuchen die Belastungszeiten bis zur Eigenschaftskonstanz ermittelt, da die realen Belastungszeiten zum Teil mehr als 7 Tage betragen. Da jeder Formstoff andere Endfestigkeiten aufweist, mussten die nach der thermischen Belastung ermittelten Druckfestigkeiten (es waren nur Druckfestigkeiten möglich, da Biegeriegel zum Teil keine messbaren Festigkeiten aufwiesen) mit den Festigkeiten zum Abgusszeitpunkt verglichen werden.



Abbildung 2 - Biegezugprüfgerät der Firma Morek Multiserv

Die Ermittlung der Heißfestigkeit der Formstoffe lässt viele Ungenauigkeiten der Parameter zu. Will man die Festigkeit bei einer bestimmten Temperatur ermitteln muss der gesamte Probekörper auf diese Temperatur aufgeheizt werden. Hier sind neben der Temperaturmessung im Probekörper besonders die Messbarkeit der organischen Binder ein Problem, diese Zersetzen sich schon unter 100°C teilweise und weisen spätestens bei einer homogenen Aufheizung auf 400°C keinerlei Festigkeit mehr auf. Reduziert man die Verweilzeit und setzt die

Abschlussbericht: RapidZem

Körper in einen heißen Ofen, so ist die Festigkeit vor allem von der Wärmeleitfähigkeit und damit dem nicht zersetzten Binderanteil abhängig. Da die Festigkeit bei hohen Temperaturen nur in den ersten Minuten nach dem Abguss in einer extrem kleinen Randzone eine tragende Rolle spielt und sie mit der Methode der Heißfestigkeit nur ungenügend abgebildet werden kann, wurde auf sie verzichtet.

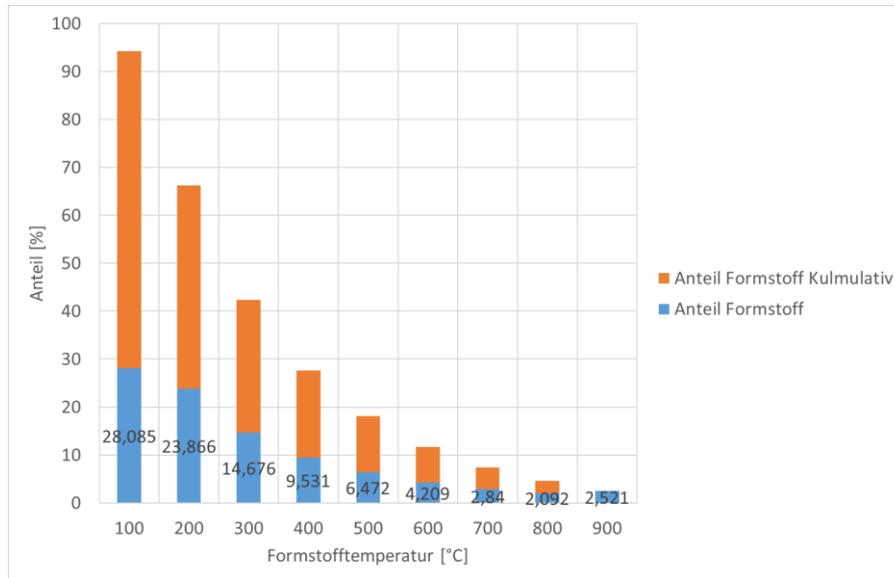


Abbildung 3 - Anteil Formstoff nach Temperaturbereiche

Der zweite ermittelte und in der Industrie weit verbreitete Parameter ist die Gasdurchlässigkeit des Formstoffs. Hierzu werden zylindrische Probekörper aus Formstoff mit 50 mm Höhe und Durchmesser hergestellt. Diese, auch zur Ermittlung der Druckfestigkeit genutzten Probekörper, werden von einem Luftstrom mit dem Druck von 980 Pa durchströmt. Bei dem Verfahren wird das durchströmende Volumen pro Zeiteinheit ermittelt und in Gasdurchlässigkeitseinheiten (Gd) angegeben.

3.2.3 Furanharzgebundene Formstoffe

Als Referenz wurden am Anfang des Projektes die Daten von furanharzgebundenen Formstoff ermittelt. Hierzu wurden Harz, Katalysator und als Formgrundstoff ein Altsand des Projektpartners und der Neusand H32 als Referenzsand des Gießerei-Instituts verwendet (vgl. Kapitel 3.2.1), um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Tabelle 1 zeigt den Vergleich zwischen Altsand von Römheld & Moelle zu Neusand H32. Die gemessenen 8 h-Festigkeitswerte des Referenzformstoffs liegen dabei im Bereich von 220 bis 260 N/cm². Ein weiterer Einflussfaktor auf die ermittelten Eigenschaften stellen Herstellung und Lagerung der Probekörper dar. Im Gegensatz zur Herstellung am Gießerei-Institut werden die Probekörper bei Römheld & Moelle durch Rammschläge verdichtet, was zu einer veränderten Formstoffdichte führt. Weiterhin erhärten die Probekörper dort in Metallformen, welche durch ihre hohe Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit die Aushärtungscharakteristik beeinflussen. Konkret ist anzunehmen, dass ein zügiger Wärmeentzug ein Reaktionshemmnis darstellt und dadurch die Festigkeitsentwicklung ausgebremst wird.

3.2.4 Portlandzementgebundene Formstoffe

Der erste Ansatz für Zementformstoff war es, klassischen Portlandzement als Binder zu verwenden. Die Erhärtung dieses Zementes basiert auf der Bildung von Calciumsilikathydratphasen. Klassischer Portlandzementklinker

Abschlussbericht: RapidZem

besteht aus den sogenannten Klinkerphasen Tricalciumsilikat (C3S), Dicalciumsilikat (C2S), Tricalciumaluminat (C3A) sowie geringen Anteilen an Tetracalciumaluminatferrit. Für die Frühfestigkeit des Zements ist fast ausschließlich die Hydratation von C3S der eigenschaftsbestimmende Faktor. Dennoch weisen klassische Portlandzemente in Gießereiformstoffen erst nach mehr als acht Stunden eine messbare Festigkeit auf. Begründet liegt das in einer Selbstpassivierung der Klinkerphase C3S. Eine zweite sehr schnell reagierende Phase ist C3A. Diese Kristallphase wächst im Gegensatz zu CSH als hexagonale Plättchen, die sich durch aneinanderlagern an den Kanten vernetzen und so Festigkeit aufbauen.

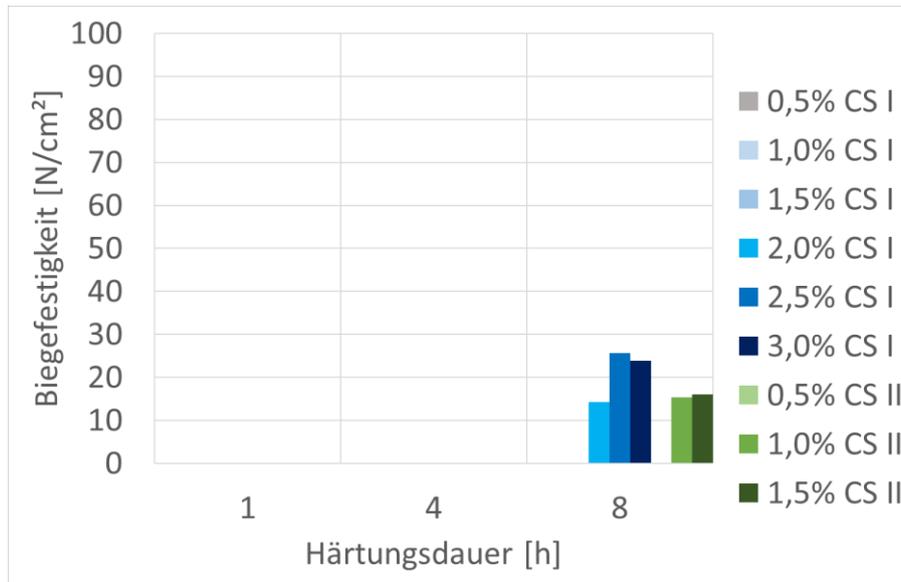


Abbildung 4 - Biegefestigkeit portlandzementgebundener Formstoffe mit geringerem Calciumsulfatgehalt

Da sich die C3A zu Hydratationsbeginn nicht mit einer Passivierungsschicht überzieht, beginnt der Festigkeitsaufbau dieser Phase mit Wasserzugabe. In klassischen Portlandzementen wird diese Reaktion jedoch durch die Zugabe von Calciumsulfat unterdrückt, um ein frühzeitiges Erstarren des Zementes zu verhindern. Regulär verzögerte Portlandzemente erhärten über die bereits beschriebene Hydratation von Calciumsilikatphasen und sind daher nicht für die in diesem Projekt zu entwickelnden zementgebundenen Formstoffe geeignet. In Abbildung 4 sind die Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen Calciumsulfaten dargestellt. Zugegeben wurden Calciumsulfatmengen von 0,5 bis 3 Prozent. Es zeigte sich, dass höhere Calciumsulfatzugaben zu höheren Festigkeiten führen. Dabei existiert ein Optimum, über das hinaus die Festigkeit wieder sinkt. Die erreichbaren Festigkeiten liegen weit unter den für den technischen Prozess notwendigen und die Verfestigung beginnt zudem erst nach 4 Stunden. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass hier die Festigkeit größtenteils durch die später auskristallisierenden Calciumsilikathydrate erzeugt wird.

Um die Festigkeit von Portlandzement weiter zu steigern, muss die Festigkeitsentwicklung von C3S beschleunigt werden. Ein hierzu verwendetes Additiv ist Calciumchlorid, wobei die übliche Zugabemenge etwa 1-2 % beträgt. Die Formstofffestigkeit konnte durch die Zugabe von Calciumchlorid deutlich gesteigert werden. Es zeigt sich, dass trotz der Zugabe erheblicher Mengen des Beschleunigers keine ausreichende Festigkeit für einen Abguss erreicht worden sind. Abbildung 5 zeigt die gemessenen Biegefestigkeiten bei Einsatz von Calciumchlorid.

Neben den, die Diffusionssperre abbauenden Additiven, gibt es auch Additive, die die Hydratation im Anschluss der Ruheperiode stark beschleunigen. Typische Vertreter sind Alkalisalze, wie Na_2CO_3 oder NaOH , und Phosphate, wie Natriummetaphosphat. Diese Additive zeigten aber keinen ausreichenden Einfluss auf die 8 h-Festigkeit.

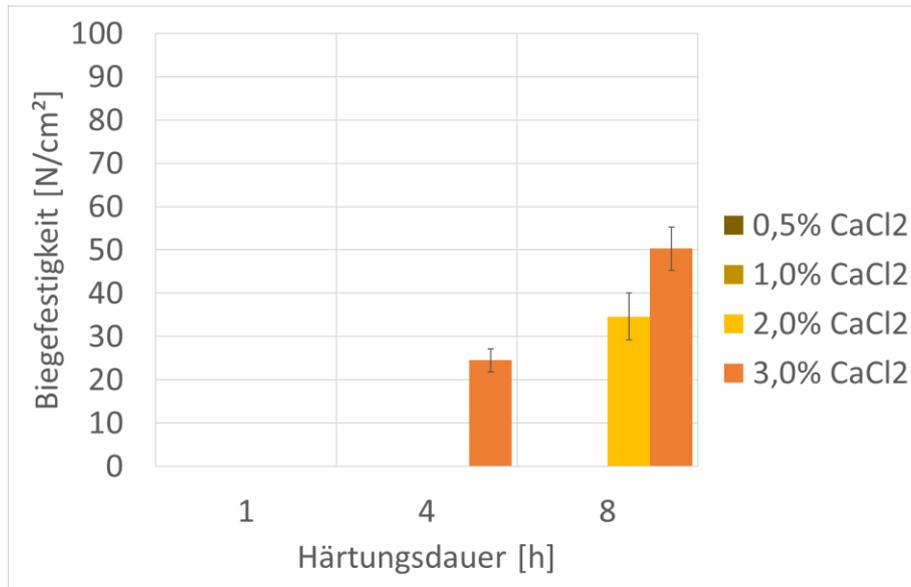


Abbildung 5 - Portlandzementgebundene Formstoffe mit Calciumchlorid

Eine letzte Möglichkeit bestünde in der Erhöhung des Bindemittelgehalts. Ein gut zu verwendender Formstoff weist eine möglichst optimale Kombination aus hoher Gasdurchlässigkeit und hoher Festigkeit auf. Für eine hohe Gasdurchlässigkeit sollte so wenig wie möglich Bindemittel verwendet werden. Steigende Bindemittelgehalte verschlechtern die Gasdurchlässigkeit. Zum aktuellen Zeitpunkt erreichte kein getesteter, rein auf Portlandzement basierender, Binder ausreichend Festigkeit für abgussfähige Formen. Da die Festigkeiten keinen Abguss oder eine Überprüfung der Zerfallseigenschaften zulassen, wurde auf den Einsatz von zerfallsfördernden Stoffen verzichtet.

3.2.5 Tonerdeschnellzementgebundene Formstoffe

Das zweite untersuchte Zementsystem ist Tonerdeschnellzement. Dieser Zement besteht aus einer Mischung aus Portlandzement und Tonerdezement in einem weiten Mischungsbereich. Diese Zemente zeichnen sich durch eine hohe Frühfestigkeit und eine schnelle Erhärtung aus. Die schnelle Erhärtung des Zementsystems basiert auf der Bildung von Ettringit, der aus dem Sulfat des Portlandzementes und den Calciumaluminatphasen des Tonerdezementes gebildet wird, und der Bildung von Calciumaluminathydraten. In den eingesetzten Stoffen fehlt jedoch Sulfat, weshalb sich verstärkt Calciumaluminathydrate bilden. Der Hauptbestandteil des eingesetzten Tonerdezement ist $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA). Da durch die Zugabe von Portlandzement bei dessen Hydratation ein Überschuss an Calciumhydroxid entsteht, wird die Bildung von Aluminiumhydraten gefördert. Diese binden wiederum Calciumhydroxid, was die Bildung von Calciumsilikathydratphasen des Portlandzementes begünstigt. Beide Zemente beschleunigen sich daher gegenseitig.

Um ausreichend Verarbeitungszeit zu gewährleisten muss der enthaltene Portlandzement jedoch verzögert werden. Die Literatur empfiehlt hier die Verwendung organischer Verzögerer, wie z.B. Weinsäure. Verzögerer auf Sulfatbasis bewirken in Tonerdeschnellzementen nicht die gleichen Effekte wie bei reinem Portlandzement. Höhere Sulfatzugaben führen zu einer vermehrten Ettringitbildung und damit zu einer zu starken Verringerung der Verarbeitungszeit. In den Laborversuchen wurden verschiedenen Gehalte an Weinsäure als Verzögerer eingesetzt und 8 h- bzw. 4 h-Festigkeiten ermittelt (siehe Abbildung 6).

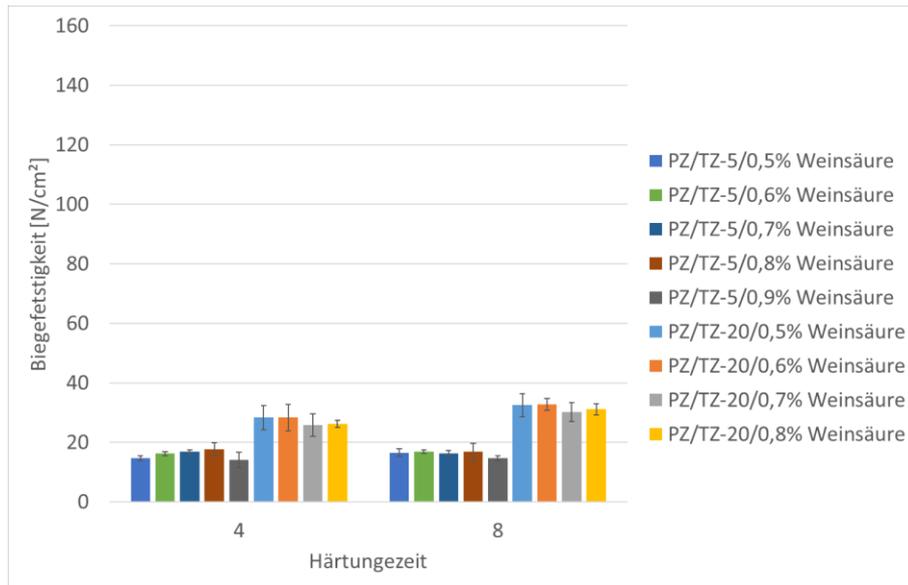


Abbildung 6 - Tonerdeschnellzementgebundene Formstoffe mit organischen Verzögerern

Die Festigkeiten zeigen eine Steigerung im Vergleich zu den reinen Portlandzementsystemen, reichen aber auch nicht für Abgussversuche aus. Aufgrund der geringen Gesamtfestigkeiten ist der Zusatz von Beschleunigern im System nötig. Die im Portlandzement eingesetzten Beschleuniger sind nicht immer geeignet, so zeigt CaCl_2 einen negativen Effekt auf die Festigkeit, Alkalisalze insbesondere Lithiumsalze jedoch eine zu stark beschleunigende Wirkung (siehe Abbildung 7). Da die verwendeten Zementzusammensetzungen keine anwendungsgerechten Eigenschaften aufwiesen, wurde das Zerfallsverhalten hier nicht untersucht.

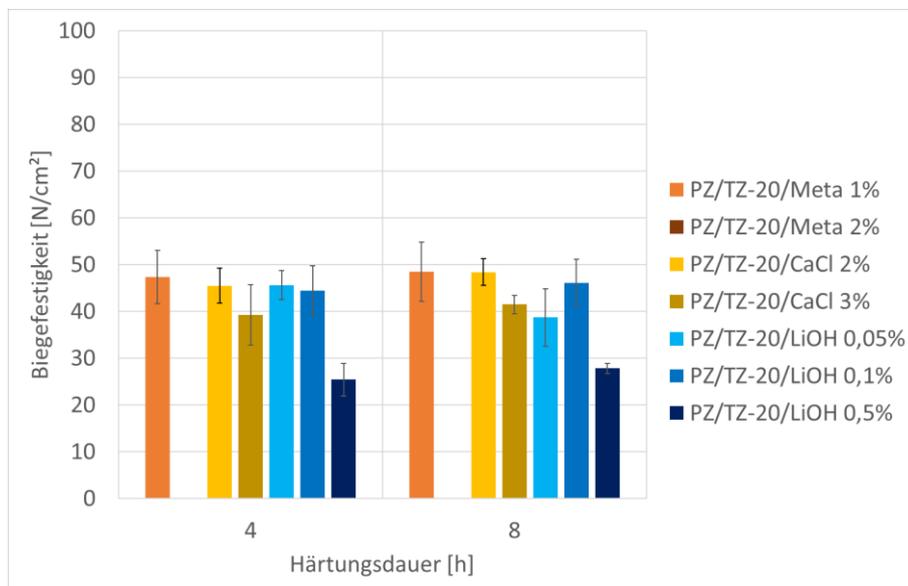


Abbildung 7 - Tonerdeschnellzementgebundene Formstoffe mit verschiedenen Beschleunigern

3.2.6 Ettringitzementgebundene Formstoffe

Da die Erhärtung durch Aluminat- und Silikatphasen nicht zum gewünschten Erfolg führt, mussten auch speziellere Zementsysteme betrachtet werden. Eine vielversprechende Zementgruppe sind die unter Ettringitbildung aushärtenden Zemente. Diese Zemente bestehen grundlegend aus drei Komponenten, die in einem weiten Mischungsbereich zusammengesetzt werden können. Bei den Komponenten muss es sich um einen

Abschlussbericht: RapidZem

Aluminat-, einen Calcium- und einem Sulfatträger handeln. Die Festigkeit dieser Zemente basiert auf der Bildung von großen Mengen an nadelförmigen Ettringit. Zusammensetzungsabhängig lässt sich die Verarbeitungszeit zwischen 5 und 40 Minuten einstellen. Dabei wird aber die Hydratation des gesamten Zements beeinflusst, weshalb Zemente mit höherer Verarbeitungszeit geringere Festigkeiten nach 8 Stunden aufweisen. Als Ausgangsstoffe für diese „Ettringit-Zemente“ dienen Tonerdezement (TZ), Portlandzement (PZ) sowie Calciumsulfat (CS). Es war auch möglich, nur aus Tonerdezement sowie einem Calciumsulfat einen „Ettringitzement“ herzustellen (siehe Abbildung 8). Im Ettringitzement dient der Portlandzement größtenteils als Beschleuniger zur schnelleren Bildung von Ettringit. Die so hergestellten Zemente weisen eine außergewöhnlich schnelle Erhärtung und damit eine sehr hohe Frühfestigkeit auf. Zusätzlich ist die Endfestigkeit bei vielen dieser Zemente deutlich niedriger als die von reinem Portlandzement.

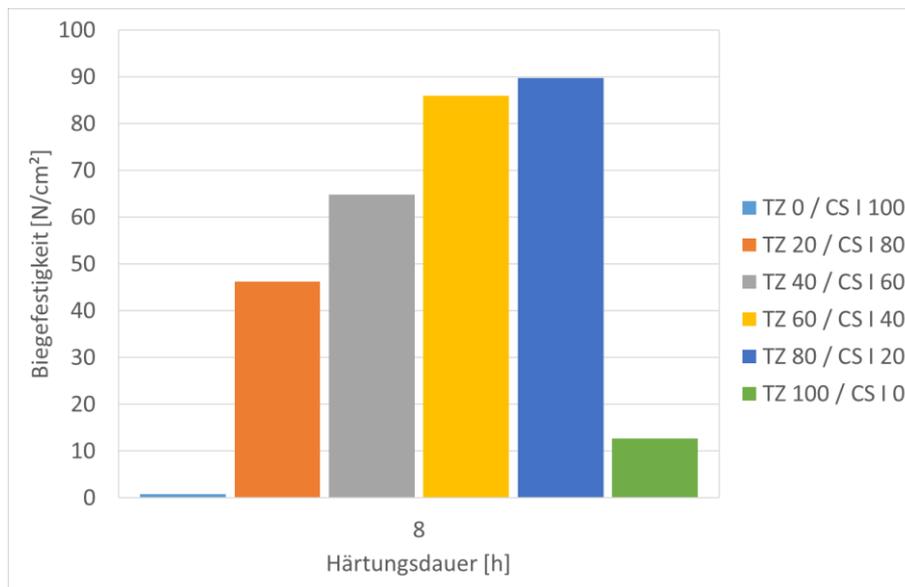


Abbildung 8 - Ettringitgebundene Formstoffe des Bindersystems TZ/CS

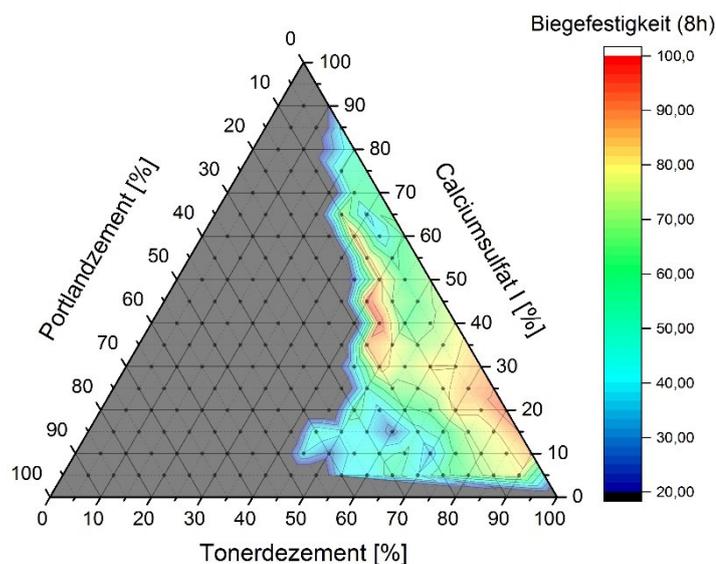


Abbildung 9 - 8 h-Biegezugfestigkeit von ettringitgebundenen Formstoffen mit ternär zusammengesetzten Bindern

Abschlussbericht: RapidZem

Um die Zusammensetzungen in dem ternären System besser bezeichnen zu können werden sie im Folgenden nach Anteil Tonerdezement (TZ)/Anteil Calciumsulfat(CS)/Anteil Portlandzement (PZ) benannt. Aufgrund seiner Einfachheit wurde zuerst das binäre System TZ/CS betrachtet. Die Festigkeiten dieses Systems liegen im tonerdereichen Bereich über 80 N/cm^2 . Damit liegen die Festigkeiten dieses einfachen Bindersystems deutlich über denen anderer Binder und macht es interessant für tiefere Untersuchungen. Um dieses Bindersystem weiter zu untersuchen wurden die 8 h-Festigkeiten der Zusammensetzung TZ/CS/PZ ermittelt, wie in Abbildung 9 zu erkennen.

Im Bereich der hohen Festigkeiten stechen zwei Zonen hervor - die Zone um den hochtoneredezementhaltigen 80/20/0-Zement und ein Bereich um die Zusammensetzung 40/45/15. Die Mischung 80/20/0 wird als Referenzbinder für alle weiteren Versuche genutzt. Er wird im weiteren Verlauf der Labor- und Technikumsversuche als Referenzmischung für alle Tests und Versuche verwendet, da dieser Binder sehr robust gegenüber Umwelteinflüssen und Verarbeitungsänderungen ist. Im Zusammensetzungsbereich um 40/45/15 ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Für weitere Untersuchungen wurden entsprechend Abbildung 9 die Zusammensetzung 40/45/15 und 30/60/10 ausgewählt. Der Binder 40/45/15 weist die höchste in den Versuchen gemessene 8 h-Festigkeit auf und ist daher der für Abgussversuche interessanteste Kandidat. In den genaueren Untersuchungen wurde die Härtungscharakteristik der einzelnen Binder aufgenommen. Hierzu wurden stündlich die Festigkeiten ermittelt. Zusätzlich wurden von den ausgewählten Bindern die Gasdurchlässigkeit, die Restfestigkeit und die Druckfestigkeit ermittelt.

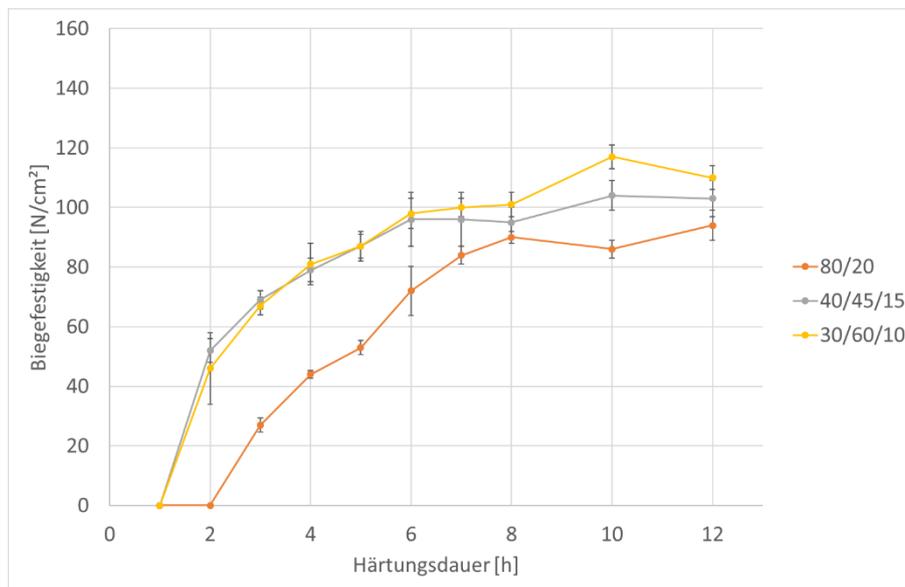


Abbildung 10 - Biegezugfestigkeit ausgewählte Zementformstoffe bis 12h

In Abbildung 10 sind die Biegezugfestigkeiten von 1 bis 12 Stunden dargestellt. Es muss erwähnt werden, dass die Messapparatur eine untere Messgrenze von 20 N/cm^2 aufweist. Die zwei Binder 40/45/15 und 30/60/10 weisen eine ähnliche Härtungscharakteristik auf. Der Verlauf deutet auf eine schnellere Hydratation als bei 80/20/0 hin. Der mit diesen Zementen hergestellte Formstoff ist noch verarbeitbar und nutzt die Zeit zur Erhärtung optimal aus.

3.2.7 Vergleich der Festigkeiten bei Laborversuchen und realen Formgrößen

Alle getesteten Systeme weisen eine mit Furanharz vergleichbare Härtungscharakteristik auf. Diese ist zu späteren Zeiten und geringeren Festigkeiten verschoben. In weiteren Versuchen zeigte sich, dass die Härtung sowohl von

Abschlussbericht: RapidZem

Furanharz als auch von Zementformstoff im Labor nur wenig vergleichbar mit der in der realen Form ist. Bei beiden Bindern treten während der Aushärtung exotherme Reaktionen auf, die die gesamte Form erwärmen. Diese Wärme führt in beiden Fällen zu einer Beschleunigung der Verfestigungsreaktion und damit theoretisch auch zu höheren Festigkeiten. Bei Furanharz ergibt sich aber ein gegenläufiger Effekt, da es sich bei der Verfestigung um eine Polykondensation handelt und Wasser frei wird. Das freiwerdende Wasser wirkt als Reaktionshemmer der Polykondensation und bremst deshalb diese aus. Bei kleinen Probengeometrien kann dieses Wasser problemlos aus dem Probekörper verdampfen und stellt daher kein Reaktionshemmnis dar. In großen Formen kann es nicht abdampfen, da es hier einen weiten Diffusionsweg überwinden muss. Es kann daher angenommen werden, dass große furanharzgebundene Formen im Inneren eine geringere Festigkeit aufweisen als auf der Außenseite. Bei Zementformen treten im Inneren der Form höhere Festigkeiten auf als auf der Außenseite. Um dennoch eine Aussage über die wirkliche Festigkeit in der Form zu erhalten wurde, die Temperaturentwicklung in einem Modellformballen aufgenommen.

3.2.8 Restfestigkeit

Das Zerfallsverhalten der Binder ist in Abbildung 11 dargestellt. Bei Furanharz ist zu erkennen, dass schon eine Belastung von 200°C über 72 Stunden ausreicht, um die Festigkeit nahezu auf 0 zu senken. Die getesteten Zemente weisen bereits ab 100°C eine Verringerung der Festigkeit auf, die sich bis zu 900°C fortsetzt. Dieses Verhalten basiert auf der schrittweisen Dehydratation des Ettringits, welche das Kristallnetzwerk durch ihre Volumenkontraktion schwächt. Im Vergleich zu klassischem Portlandzement setzt der Festigkeitsverlust bei Ettringitzement bei deutlich tieferen Temperaturen ein und ist auch bis über 600°C deutlich stärker. Diese vergleichsweise niedrigen Restfestigkeiten werden im realen Fall ein deutlich besseres Auspacken ermöglichen als bei klassischen portlandzementgebundenen Formstoffen [RAM77]. Da die Zemente in den ersten Abgussversuchen ein vergleichsweise gutes Zerfallsverhalten aufwiesen wurde auf den Einsatz von zusätzlichen Zerfallsförderern verzichtet.

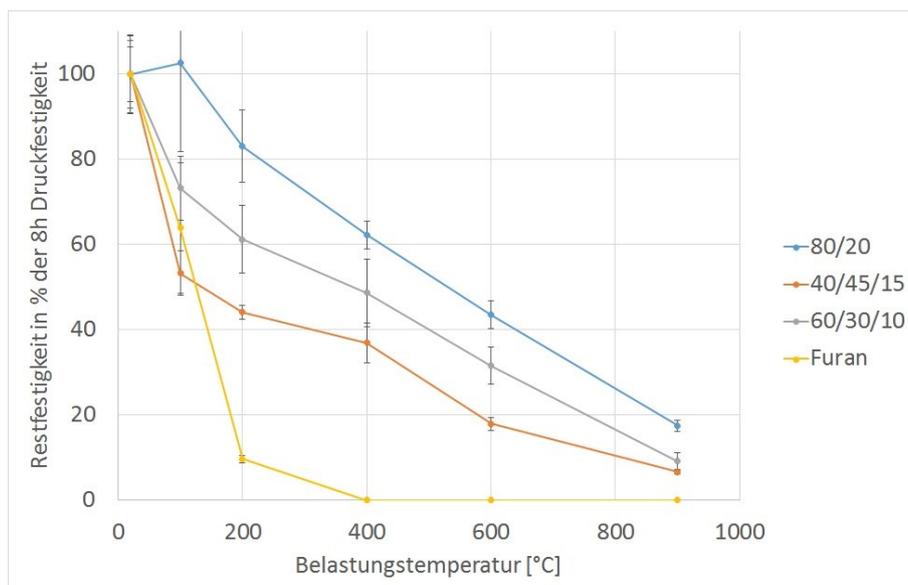


Abbildung 11 - Restfestigkeit nach thermischer Belastung

Abschlussbericht: RapidZem

Da bei entsprechender Formgröße auch in Teilen der Form geringere Temperaturbelastungen als 100°C auftreten können, ist die Festigkeitsentwicklung über die gesamte Abkühldauer der Form interessant. Es kann bei einer zu starken Nachhärtung zu Problemen beim Entpacken kommen. In Abbildung 12 ist der Festigkeitsverlauf bis sieben Tage nach Probekörperherstellung dargestellt. Furanharz zeigt nach Erreichen der maximalen Festigkeit ein leichtes Abfallen dieser. Im Vergleich dazu würde ein Portlandzementbinder einen kontinuierlichen Festigkeitsanstieg zeigen. Zusammen mit dem relativ schlechten Zerfall von Portlandzementbinder führt dies unweigerlich zu Problemen beim Entpacken des Gussteils. Die Ettringitzemente 40/45/15 und 30/60/10 weisen ihre maximale Festigkeit etwa bei 8 Stunden nach Herstellung auf und halten diese über den gesamten Zeitraum. Durch seine etwas langsamere Hydratation ist das Maximum der Festigkeit des 80/20/0 Systems zu einem späteren Zeitpunkt, aber auch hier findet keine solche „Nachhärtung“ statt, wie sie bei Portlandzement der Fall ist.

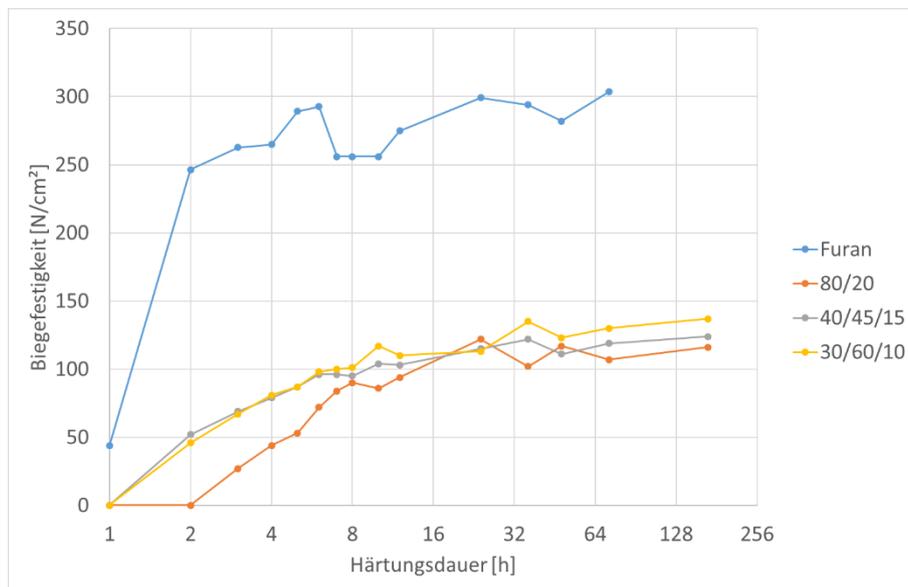


Abbildung 12 - Langzeitbiegezugfestigkeit verschiedener Formstoffe

3.3 Optimierung der Formstoffe und Anpassung auf abweichende Prozessparameter

3.3.1 Verarbeitungszeit und Verarbeitungstemperatur

Seitens des Projektpartners wurde an die Verarbeitungszeit des Formstoffes die Bedingung gestellt, dass der Formstoff eine Verarbeitungszeit von mindestens zehn Minuten aufweisen muss und dass die Aushärtung auch bei niedrigeren Temperaturen als der Labortemperatur stattfindet. Um die Verarbeitungszeit zu überprüfen, wurde der Formstoff zehn Minuten ruhen gelassen, bevor er in die Form gerüttelt wurde. Die Festigkeitsverluste betragen bei 8 Stunden maximal 20 % und sind damit vertretbar. Ein interessanter Nebeneffekt war, dass der gelagerte Formstoff eine geringere Verdichtung aufwies als der sofort verarbeitete, was darauf hindeutet, dass durch eine bessere Verdichtung höhere Festigkeiten erreicht werden können. Bisherige Zementbinder basierend auf Portlandzement weisen eine starke Temperaturabhängigkeit ihrer Härtung auf. Diese macht sich in sehr langen Härtungsdauern bei geringen Temperaturen bemerkbar. Bei der Ettringitbildung wird jedoch viel Wärme frei. Diese sorgt dafür, dass die Temperatur im Formstoff selbst bei niedrigen Temperaturen und Bindergehalten nach kurzer Zeit über 30°C steigt und damit optimale Härtungsbedingungen ermöglicht. Dieser Effekt wird umso stärker, je größer die verarbeitete Formstoffmenge ist.

3.3.2 Gasdurchlässigkeit und Gasstoß

Auf die Gasdurchlässigkeit wird im Vollformguss ein besonderes Augenmerk gelegt. Bei diesem Verfahren müssen, im Gegensatz zu Verfahren mit Dauermodellen, deutlich höhere Gasfrachten durch den Formstoff abgeführt werden. Bei üblichen Formverfahren muss der Formstoff lediglich die Luft aus dem Formhohlraum und die bei der thermischen Zersetzung des Binders entstehenden Gase abführen, dabei ist die Gasfracht aus den Formhohlraum nahezu vernachlässigbar. Problemverstärkend wird meist Altsand als Formgrundstoff eingesetzt, der noch von alten Binderhüllen ummantelt ist. Dadurch steigt die beim Abguss freiwerdende Gasmenge erheblich an. Zusätzlich zu diesen, durch den Binder emittierten Gasen, entstehen im Vollformguss noch Zersetzungsprodukte durch das Vergasen des in der Form verbleibenden EPS-Modells. Bei diesem Verfahren wird das Modell beim Abguss durch die steigende Schmelzefront unvollständig vergast und teilweise pyrolysiert. Diese Gase werden unter dem metallostatischen Druck durch die, das Modell umschließende, Schlichte in den Formstoff gedrückt, der diese dann ableiten muss. Die Ableitung dieser Gase ist für die Qualität des Gussteils entscheidend. Kann das vergasende Polystyrol nicht schnell genug aus dem Formhohlraum ausgasen, können sich an der Oberfläche des Gussteils Glanzkohlenstoffeinschlüsse bilden. Diese Einschlüsse führen zu hohem Nachbearbeitungsaufwand und Schweißarbeiten in der Putzerei. Daher müssen Formstoffe für das Vollformverfahren besonders hohe Gasdurchlässigkeiten aufweisen. Bei zementgebundenen Formstoffen wird das für die Hydratation nötige Wasser beim Abguss wieder freigesetzt und muss durch die Form abgeleitet werden. Hier entstehen im Vergleich zu furanharzgebundenem Formstoff erheblich höhere Gasmengen.

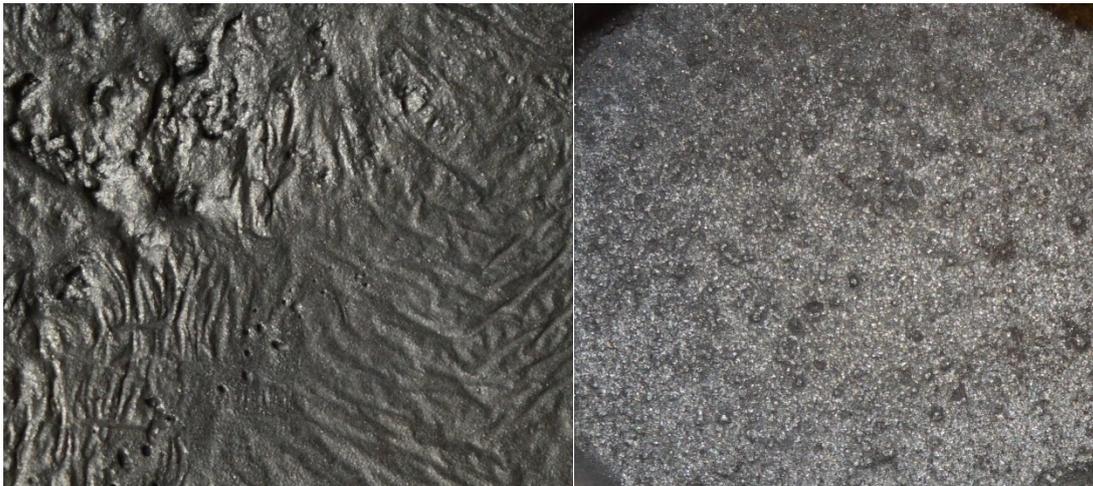


Abbildung 13 - Glanzkohlenstoffeinschlüsse im Vergleich zu normaler Gusshaut

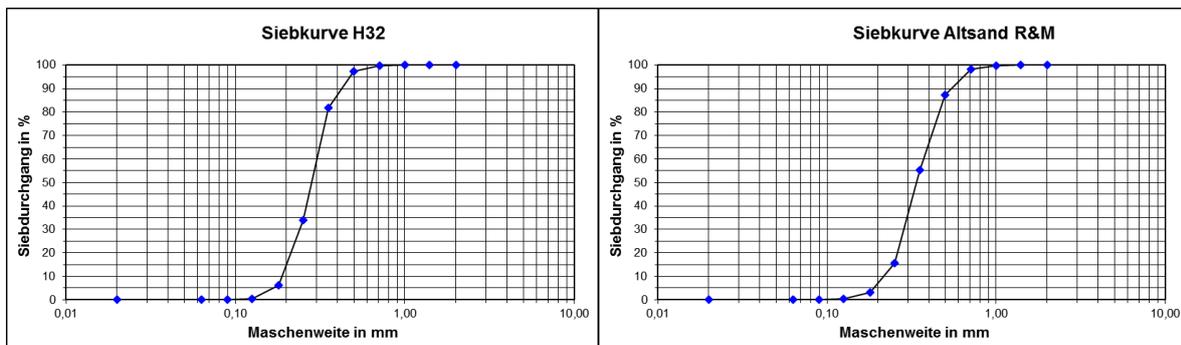


Abbildung 14 - Siebkurven Einsatzsande

Abschlussbericht: RapidZem

Messungen am GI zeigen, dass bei 800°C etwa das zehnfache Gasvolumen frei wird. Diese Menge erklärt sich durch die Dehydratation der gebildeten Hydratphasen und damit der Zerstörung dieser. Erste Daten zeigen, dass die Wasserabgabe schon bei geringen Temperaturen beginnt und über einen weiten Temperaturbereich stattfindet. Damit ist die Gasdurchlässigkeit des Formstoffs ein wichtiger Faktor für die Eignung von Zementformstoff als Formstoff, da hier erheblich größere Mengen an Gasen aus der Zersetzung des Binders entstehen können. Die wichtigsten Maßnahmen zur Bekämpfung der möglicherweise daraus entstehenden Probleme sind die Anpassung des Sandes, eine Verringerung des Binderanteils und das Senken des Wasser-Zementwertes des Binders.

Um eine hohe Gasdurchlässigkeit sicherzustellen verwendet Römheld & Mölle einen gröberen Sand als den im Gießerei-Institut verwendeten Referenzsand. Daher wurden zum Anfang des Projektes alle wesentlichen Daten des Altsandes aufgenommen. Zusätzlich wurden alle Daten von H32 zusammen mit dem von Römheld & Moelle verwendeten Binder aufgenommen (vgl. Kapitel 3.2.1). Vergleicht man hier die Siebkurven der beiden Sande ist deutlich die Verschiebung des Altsandes hin zu größeren Korn ersichtlich. Die verbliebenen Binderhüllen auf den Sandkörnern des Altsandes verstärken diesen Effekt zusätzlich. Aufgrund dessen ist die Gasdurchlässigkeit der Probekörper aus Neusand geringer.

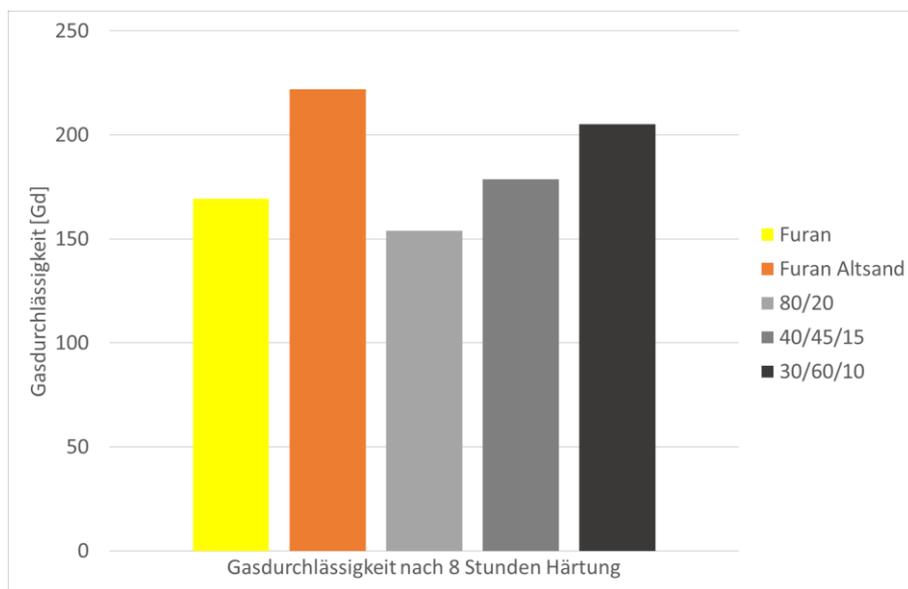


Abbildung 15 - Gasdurchlässigkeit verschiedener Formstoffe

Vergleicht man zementgebundenen mit furanharzgebundenen Formstoff, sollte der furangebundene Formstoff eine merklich höhere Gasdurchlässigkeit bei gleicher Sandkörnung aufweisen. Im Fall von zementgebundenen Formstoff wird dem Sand 10% Feinanteil (Bindemittel) zugegeben. Dieser wird sich sehr negativ auf die Gasdurchlässigkeit auswirken und diese senken. In der Theorie setzen sich die feinkörnigen Zementpartikel in die Poren des Formstoffes und behindern damit den Gasstrom durch den Formstoff. Tatsächlich zeigen die verwendeten zementgebundenen Formstoffe aber vergleichbare oder höhere Gasdurchlässigkeiten als furangebundene Formstoffe. Diese Daten sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Gasdurchlässigkeit des Modellformstoffs 80/20/0 liegt leicht unter der von furangebundenen Formstoff, die 40/45/15 etwa gleichauf und 30/60/10 liegt 10-20% darüber. Für dieses Verhalten können mehrere Theorien herangezogen werden. Die Herstellungsmethode der Zementprobekörper ist für die zylindrische Probegeometrie nicht geeignet, wodurch diese nicht ausreichend verdichtet wurden. Hierfür spricht, dass die Druckfestigkeit der Probekörper, an denen

Abschlussbericht: RapidZem

auch die Gasdurchlässigkeit ermittelt wurde, hinter den Erwartungen zurückbleibt. Das Verhältnis von Druckfestigkeit zu Biegefestigkeit beträgt bei Furanharz 1:3 und bei Zement nur 1:2. Eine andere Erklärung wäre, dass sich der Zementformstoff generell nicht so verdichten lässt wie Furanformstoff und daher auch größere Hohlräume bleiben müssen, die Struktur der Binderbrücken jedoch zu einer vergleichsweise hohen Biegefestigkeit führt. Aufgrund dessen ist es schwer, die Gasdurchlässigkeiten direkt zu vergleichen. Fest steht nur, dass die Gasdurchlässigkeiten innerhalb der einzelnen Zementbinder nicht zeitabhängig (siehe dazu Abbildung 16) sind und sich nicht um Größenordnungen von Furanharz unterscheiden.

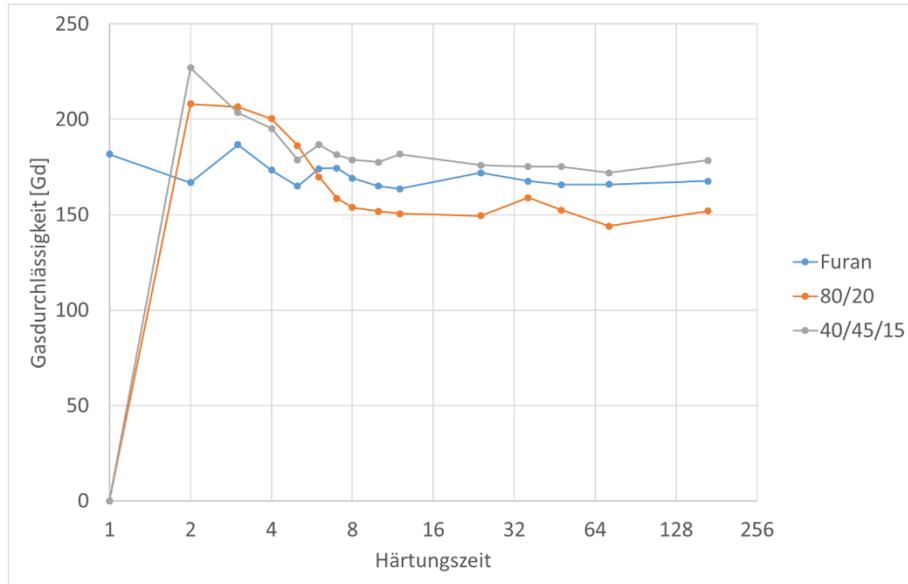


Abbildung 16 - Gasdurchlässigkeit in Zusammenhang mit der Härtungszeit

Um die Gasdurchlässigkeit zu erhöhen, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Ein geringerer Bindergehalt erhöht die Gasdurchlässigkeit. Versuche haben gezeigt, dass eine Verringerung der Binderzugabe von 10 % auf 9 % etwa 10 % mehr Gasdurchlässigkeit ermöglicht. Die Formstofffestigkeit sinkt allerdings mit sinkendem Bindergehalt. Zudem müssen die Sandkörner vollständig mit Binder umhüllt sein, um optimale Binderbrücken bilden zu können. Ist das nicht mehr der Fall, fällt die Festigkeit schlagartig ab.

Eine weitere Möglichkeit ist größeren Sand einzusetzen. Hierbei entstehen größere Poren, die nicht von Zement zugesetzt werden können. Zusätzlich verringert sich die zu benetzende spezifische Oberfläche des Sandes, wodurch mehr Binder pro Fläche zur Verfügung steht und damit die Festigkeit steigt. Vorausgesetzt, der eingesetzte Sand ist möglichst monomodal, kann eine Änderung des Sandes sowohl die Gasdurchlässigkeit als auch die Festigkeit steigen lassen. Daraus kann auch eine Binderreduzierung erfolgen. Für die industriellen Abgussversuche wurde die Gasdurchlässigkeit durch beide Wege erhöht.

3.4 Abgussversuche

3.4.1 Labormaßstab

Für die Zementsysteme müssen neben den im Formstofflabor festgestellten Kennwerten weitere Faktoren betrachtet werden. So senkt der im Zement enthaltene hohe Calciumanteil deutlich die Sintertemperatur, was zu einer hohen Vererzungsneigung und bei silikatischen Schichten zu Problemen durch aufschmelzende Schichten führen kann. Zusätzlich enthalten die Bindersysteme erhebliche Mengen an Sulfaten. Hier bestand die Sorge, dass dieses sich auf die Kugelausbildung in Gusseisen mit Kugelgraphit negativ auswirken könnte. Zur Ausbildung von

Abschlussbericht: RapidZem

Kugelgraphit spielt der Schwefelgehalt der Schmelze eine wichtige Rolle. Sollte dieser Gehalt durch die Aufnahme von Schwefel aus dem Formstoff zu hoch werden, käme es zu Graphitentartung. Begründet liegt dieser Verdacht in der theoretischen Zersetzungstemperatur von Calciumsulfat, die bei etwa 900°C liegt. Sollten die Zersetzungsprodukte von der Schmelze aufgenommen werden, müsste es an der Oberfläche von Gussteilen zu Entartung der Graphitstruktur kommen. Um diese Fehlerquellen auszuschließen, wurden Abgüsse im Labormaßstab durchgeführt. Die ersten üblichen Abgussgeometrien für neue Formstoffe sind die Domprobe und Standard Y-Proben. Bei Domproben werden zylinderförmige Kerne in eine runde Form eingelegt und mit ca. 15 kg Eisenschmelze übergossen. Die Geometrie der Form sorgt dabei für eine hohe thermische Belastung der Formstoffzylinder. Die Geometrie der Kerne wiederum ist anfällig für Gussfehler wie Blattrippen, Penetration und Verzerrungen.



Abbildung 17 - Vergleich Domkernproben (l.: Probe A, r.: Probe B)

Die ersten Versuche zeigten, dass die Oberfläche ohne Schlichte nicht den Ansprüchen an ein modernes Gussteil genügen kann. Daher wurde die gleiche Probengeometrie noch einmal mit geschichteten Probekörpern abgegossen. Hierzu wurden Zirkonsilikat- (A2, A5, B2, B5), Mullit- (A3, A6) und Magnesitschichten (B3, B6) verwendet. Abgegossen wurde eine Gusseisenlegierung GJL-200 bei 1400°C, um eine möglichst hohe thermische Belastung zu erzeugen. Die erzielten Ergebnisse waren zufriedenstellend. Im Bereich der geschichteten Probekörper kam es weder zu Sandanhaftungen oder Verzerrungen noch zu Blattrippen oder sonstigen Defekten. Die ungeschichteten Referenzkörper zeigten wieder starke Anhaftungen bis zu Verzerrungen. Die Abgüsse haben gezeigt, dass eine zementgebundene Form ohne Schlichte keine befriedigenden Gussergebnisse erzielt. Diese Erkenntnis deckt sich mit der Literatur. Die geschichteten Kerne weisen hingegen eine sehr gute Oberfläche und keinerlei Formstofffehler auf, woraus sich eine grundsätzliche Eignung des Formstoffs für die Herstellung von Gussteilen ableiten lässt.

Um eine mögliche Abgabe von Schwefel in die Schmelze zu untersuchen, reichen in der Domprobe vorhandenen Mengen an Zementformstoff nicht aus. Es wurden daher Y-Probekörper abgegossen, aus welchen Zugproben zur Bestimmung der Zugfestigkeit gefertigt wurden. Es wurde dabei ein Vergleich zu einer aus furanharzgebundenen Formstoff gefertigten Form gezogen. Vergossen wurde eine geimpfte Gusseisenlegierung mit Kugelgraphit (GJS-400). Nach Abguss der Form und Abkühlen des Probekörpers wurde die Y-Probe getrennt und der Querschnitt

Abschlussbericht: RapidZem

geschliffen. Es wurden sowohl geschlichtete als auch ungeschlichtete Formen hergestellt. Die Schliffbilder sind in Abbildung 18 dargestellt. In den einzelnen Schliffen ist sowohl im geätzten als auch im ungeätzten Zustand kein Unterschied in der Gefügeausbildung zu erkennen. Bei den ungeschlichteten Proben sind leichte Randentkohlungen zu erkennen, da bei industriellen Abgüssen jedoch auf jeden Fall geschlichtet werden muss, erscheint das unerheblich. Die Kugelausbildung ist in bei allen Proben vergleichbar und auch die Verteilung dieser ist bei beiden gleichmäßig. In den angeätzten Proben sind keine erhöhten Perlitanteile oder Anhäufung an Perlit vorhanden. Die eingesetzten Binder scheinen daher das Gefüge des Gussteils nicht negativ zu beeinflussen und können für weitere Versuchsabgüsse genutzt werden.

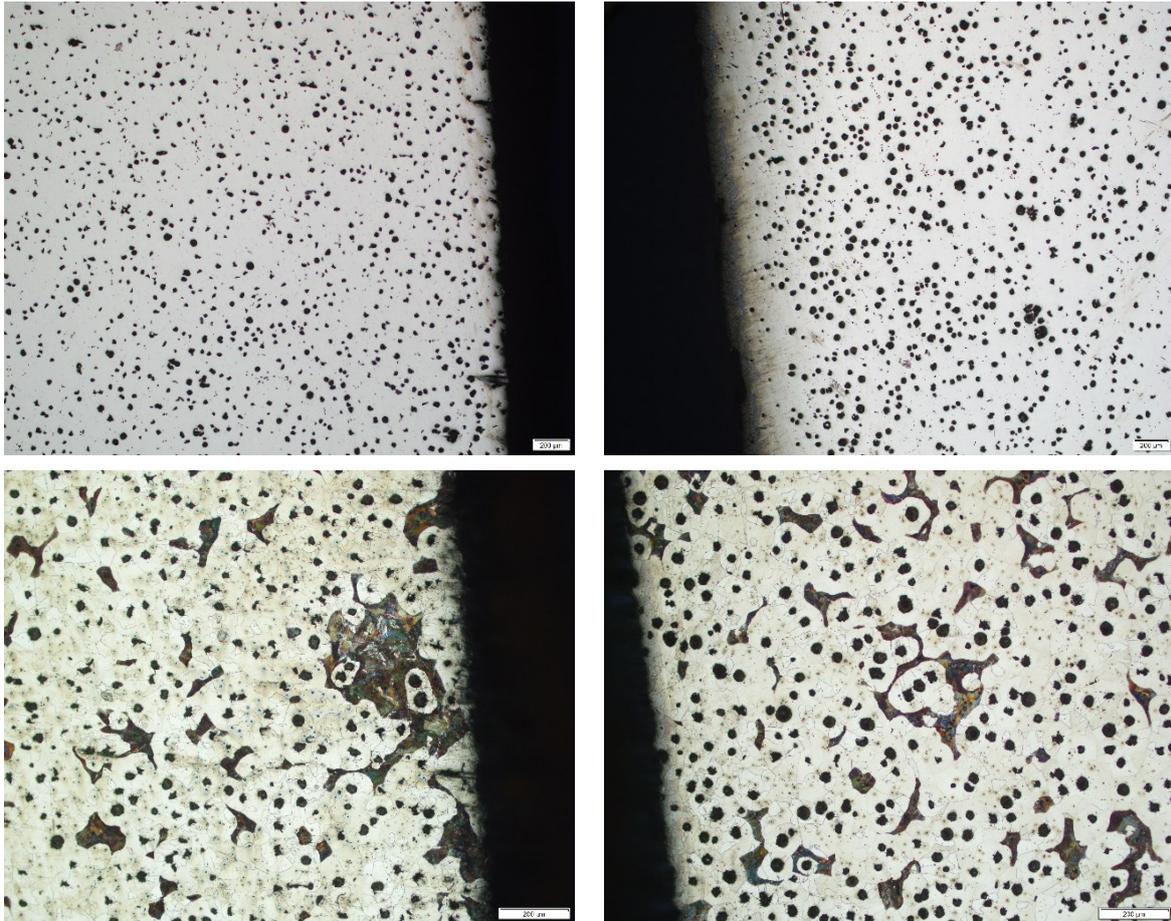


Abbildung 18 - Schliffbilder von Y-Gussproben (o.l.: furangebundener Formstoff, ungeätzt / o.r.: zementgebundener Formstoff, ungeätzt / u.l.: furangebundener Formstoff, mit Nital geätzt / u.r.: zementgebundener Formstoff, mit Nital geätzt)

3.4.2 Technikumsmaßstab

Bevor industrielle Abgussversuche stattfinden könnten wurde im Gießereitechnikum des Gießerei-Instituts ein Versuchskörper abgegossen. Der Abguss und die Formherstellung sollten in einem mit Prozess von R&M vergleichbaren Ablauf stattfinden. Als Probekörper wurde ein 170 kg schweres, vereinfachtes Teil eines Presswerkzeug Niederhalters (Abbildung 19) gewählt. Die verwendete Legierung war ein Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL 250) vergossen bei einer Gießtemperatur von 1370 °C. Bei dem verwendeten Binder handelte es sich um 8% des Typ 80/20/0 zusammen mit 4% Wasser und dem Sand QQS. Um eine für das Vollformverfahren ausreichende Gasdurchlässigkeit zu ermöglichen, wurde die Rezeptur des verwendeten Zementformstoffs verändert. Als Formgrundstoff wurde deutlich gröberer Sand von der Firma Wolf und Müller

Abschlussbericht: RapidZem

aus der Grube Quedlinburg verwendet, bezeichnet mit QQS (vgl. Kapitel 3.2.1). Dieser Quarzsand zeichnet sich wie auch H32 durch eine hohe Reinheit von $> 99,9\%$ SiO_2 und kantengerundeten Körnern (siehe Tabelle 2). Im Gegensatz zu H32 ist die mittlere Korngröße fast doppelt so hoch, wobei der Gleichmäßigkeitsgrad über 90% beträgt. Daher sind mit diesem Sand deutlich höhere Festigkeiten und Gasdurchlässigkeiten bei gleichem Bindergehalt möglich. Durch den Einsatz dieses Sandes wurde die Gasdurchlässigkeit mehr als verdoppelt. Zusätzlich zur Sandanpassung konnte durch die etwa verdoppelte Festigkeit der Bindergehalt um 20% reduziert werden. Diese Binderverringerng führte zu einer weiteren Gasdurchlässigkeitssteigerung von etwa 15%.

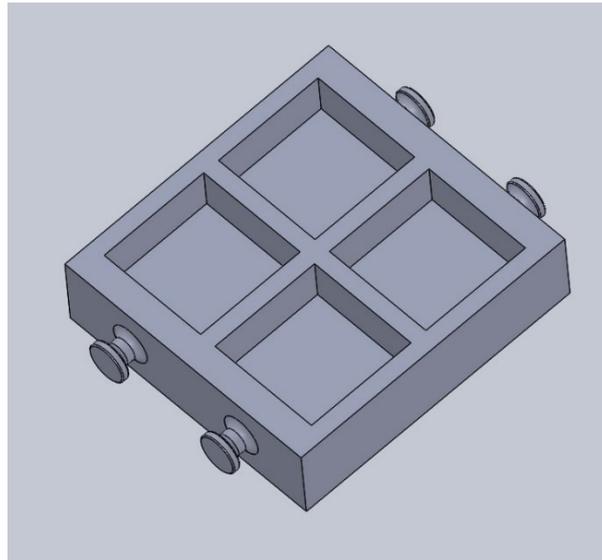


Abbildung 19 - Skizze Probekörper Niederhalter

Das EPS-Modell und das Anschnittsystem wurden von R&M hergestellt, geschichtet und abgussbereit zur Verfügung gestellt. Es wurde mit zwei Anschnitten unter der „Platte“ angeschnitten und steigend, drucklos gegossen, die Formteilung erfolgte an der Modelloberseite. Es wurden 800 x 800 mm Kästen verwendet um das Modell einzufüllen. Hierzu wurde der Formstoff in einem Chargenmischer der Firma Eirich nach der normalen Mischprozedur (siehe Kapitel 3.2.2) hergestellt und sofort verarbeitet. Für die gesamte Form wurden 450 kg Formstoff hergestellt, davon ca. 60 % für den Oberkasten. Der Formstoff wurde händisch verdichtet und nach Abschluss des Oberkastens mit einer Plane abgedeckt. Das Drehen des Kastens erfolgte nach 5 Stunden. Anschließend wurde der Unterkasten aufgesetzt und mit Formstoff gefüllt. Nach dem Verdichten und Abdecken härtete die Form noch 6 Stunden. Neben den formstoffzusammensetzungstechnischen Möglichkeiten zur Gasdurchlässigkeitsoptimierung wurden in die Form auch noch Luftkanäle gestochen um eine möglichst hohe reale Gasdurchlässigkeit zu erzielen. Der Abguss nach 6 Stunden Härtung erfolgte problemlos. Das Gussteil wurde am nächsten Tag ausgepackt. Hier zeigten sich subjektiv die Nachteile der hohen Restfestigkeit. Die Form konnte nur mit erhöhtem Aufwand zerstört werden. Nach dem Strahlen wies das Teil einige Fehlstellen auf. Es traten Penetrationen des Formstoffs durch Gusseisen auf, welche entweder durch zu hohe thermische Belastung und Erweichen der Schlichte oder durch zu geringe Verdichtung des Formstoffs und damit zu geringer Stabilität der Schlichteschicht auftreten können (siehe Abbildung 20). Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass es zu keiner Reaktion zwischen Formgrundstoff und Metall kam und es sich dementsprechend noch nicht um eine Vererzung handelt, die zu deutlichen höherem Nachbearbeitungsaufwand geführt hätte. Diese Fehler können auch bei furanharzgebundenen Formen auftreten und sind mit Mehrarbeit in der Putzerei entfernbar. Ein weiterer

Abschlussbericht: RapidZem

aufgetretener Fehler sind massive Glanzkohlenstoffeinschlüsse in den oberen Zweidritteln des Gussteils. Diese können, wenn sie so stark auftreten, erheblichen Mehraufwand verursachen oder das Gussteil zu Ausschuss werden lassen. Dieser Fehler muss im industriellen Einsatz vermieden werden.

Der Abguss kann dennoch als Erfolg gewertet werden. Es traten keine Probleme im Verfahrensablauf auf, sodass der Binder auch bei einem Industrierversuch angewendet werden kann und das Gussteil hatte keine zum Ausschuss führenden Fehler. Wegen dieser positiven Ergebnisse wurde die Zustimmung zu industriellen Versuchen gegeben.



Abbildung 20 - Gussfehler - Technikumsabguss (o.l.: Probekörper / o.r.: Schliffbild Penetration / u.l.: Glanzkohlenstoffeinschlüsse / u.r.: Penetration)

3.4.3 Industriemaßstab

Aus den Ergebnissen der Technikumsversuche wurden für die Industrierversuche zwei Aufgaben abgeleitet. Zum einen die Reduzierung der Glanzkohlenstoffeinschlüsse und zum anderen die Verbesserung des Zerfalls. Es wurde daher eine Verringerung des Bindergehalts beschlossen. Festigkeitsmessungen im Labor zeigten, dass 6 % Binderzugabe noch ausreichende Festigkeiten aufwies. Daher wurde für den Anlegeformstoff 8 % Zementgehalt und für den Hinterfüllformstoff 6 % Zementgehalt gewählt. Eine weitere Erhöhung der Gasdurchlässigkeit durch noch größeren Sand wurde nicht durchgeführt. Es wurden jedoch weitere formtechnische Entlüftungsmöglichkeiten eingesetzt. Zusätzlich wurden Luftschnüre (Gewebehohlschläuche) und Luftpfeifen

Abschlussbericht: RapidZem

(durchgehende Luftkanäle bis zum Modell) eingeformt. Um den Zerfall zu verbessern und um einen später einsetzbaren Formstoff zu testen, wurde der Binder auf das System 40/45/15 umgestellt.

Die Abgussversuche erfolgen bei R&M. Es wurde ein, in der Gießerei erprobter, B-Säulen-Probekörper abgegossen. Diese besteht aus einem Pressteil mit etwa einer Tonne Gewicht, die Formstoffmasse betrug ca. 4 Tonnen. Das Modell wurde an der Stirnseite mit zwei Anschnitten versehen und steigend, drucklos gegossen. Die „Platte“ lag auf der Unterseite der Form. Als Mischtechnik stand ein Paddel-Chargenmischer mit einer Kapazität von 160 kg zur Verfügung. Der Versuche verlief analog zum Technikumsversuch, es wurden die gleichen Zeitfenster eingehalten.



Abbildung 21 - Gussfehler - Industrieabguss (o.l.: Glanzkohlenstoffeinschlüsse / o.r.: Penetration / u.l.: Schlichteschülpfen / u.r.: Penetration am Anschnitt)

Die Form wurde mit dem Gusseisenwerkstoff 250 GJL bei 1370°C abgegossen. Der Abguss des Probekörpers verlief problemlos. Die Inspektion des ungestrahlten Gussteils zeigte keine offensichtlichen Fehler. Nach dem Strahlen wurden kleinere Penetrationen, Schlichteschülpfen und geringfügige Glanzkohlenstoffeinschlüsse sichtbar (Abbildung 21). Die Glanzkohleneinschlüsse beschränken sich auf die Oberseite der Verrippungen und wurden als unproblematisch eingestuft. Das Einbringen der Luftpeifen und Luftschnüre haben zusammen mit der hohen Gasdurchlässigkeit größeren Fehlern vorbeugen können. Die Penetrationen treten wieder nur an thermisch hoch belasteten Stellen auf. Als Möglichkeit zur Verbesserung wurde das Ersetzen der Schlichte durch eine hochtemperaturbeständigere Variante erwogen. Das Anpassen der Schlichte kann auch den Schlichteschülpfen entgegenwirken. Eine weitere Möglichkeit ist das Einsetzen feinerer Sande, um das Ausbreiten des Metalls bei

Abschlussbericht: RapidZem

Versagen der Schlichte in der Form zu reduzieren. Eine andere Herangehensweise ist das Erhöhen der thermischen Beständigkeit der schon verwendeten Schlichte. Da diese Fehler bei furanharzgebundenen Formstoff weniger auftreten, muss der Binder einen Einfluss auf die Schlichte haben. Hier würde eine Reduzierung des Binderanteils zu einer Verbesserung beitragen, daher wurden die weiteren Industrierversuche mit 6-4 % Binder durchgeführt.

Der Abguss wurde von allen Beteiligten als Erfolg angesehen. Das erzeugte Gussteil wäre mit Mehraufwand in der Putzerei verkaufsfähig, weshalb die Zustimmung zu weiteren Industrieabgüssen mit höhere Gussmassen erfolgt.



Abbildung 22 - Schaumstoffmodell des Gussteils



Abbildung 23 - Herstellung des Oberkastens



Abbildung 24 - gestrahltes Gussteil



Abbildung 25 - Gussoberfläche in den Taschen des Gussteils

Der größte Abguss erfolgte mit einem bei Römheld & Moelle häufiger abgegossenen Serienteil. Hierzu wurde ein Gussteil mit einer Masse von etwa 4t ausgewählt. Das Teil wurde in 250 GJL bei 1370°C abgegossen. Dazu waren etwa 12t Formstoff nötig. Um den beim B-Säulen-Probekörper aufgetretenen Fehlern entgegenzuwirken, wurde die Gesamtbindermenge auf sechs Prozent reduziert und die thermisch hoch belasteten Stellen mit einer beständigeren Schlichte vorgeschlichtet. Die Formstoffherstellung erfolgte aufgrund der benötigten Menge in einem Durchlaufmischer, welcher sich im Nachhinein negativ auf die Formstoffeigenschaften auswirkte, da die Mischintensität nicht ausreichte, um den Formstoff in entsprechender Qualität aufzubereiten. Dennoch konnte eine abgussfähige Form hergestellt und abgegossen werden. Das resultierende Gussteil zeigt eine deutliche Reduzierung der Schlichteschülpfen und des angebrannten Sandes. Die Oberfläche des Gussteils zeigt keine Glanzkohlenstoffeinschlüsse und Sandanbrand kommt nur in an den Kanten der tiefen Taschen des Teils vor. Alles

in allem ist die Qualität des Teils durch die Reduzierung des Binder- und Wassergehalts deutlich verbessert wurden. Laut Aussagen des Projektpartners ist die Qualität des Teils mit der von in Furanharz gegossenen Teilen vergleichbar.

Damit kann dieser Abguss als voller Erfolg gewertet werden und stellt den Abschluss der Industrierversuche dar.

3.5 Regenerierung von Zementformstoff

Der in diesem Vorhaben als Referenzformstoff dienende furanharzgebundene Formstoff wird üblicherweise in einem einstufigen Verfahren regeneriert. So wird zum Beispiel über einen Wendelbrecher eine Zerkleinerung der Formstoffknollen und eine Kornvereinzelung bewirkt. Während dieses Vorgangs werden auch Teile der alten Binderhülle abgetragen, welche in einer anschließenden Entstaubung vom Regenerat getrennt werden. Weiterhin werden vorab größere Bestandteile, wie etwa feste Knollenreste und Metallreste abgeschieden. Das verbliebene Regenerat wird dann erneut als Formgrundstoff eingesetzt.

Diese Vorgehensweise eignet sich nach bisherigen Erkenntnissen für zementgebundene Formstoffe nicht. Die in den durchgeführten Abgussversuchen angefallenen Formstoffaltsande wurden zunächst über einen zur Verfügung stehenden Backenbrecher kornvereinzelnd. Anschließend wurde dem bisherigen Prinzip für furanharzgebundene Formstoffe folgend eine Entstaubung über eine Siebung durchgeführt. Parallel dazu wurde der Formstoff ungesiebt in einem Prallregenerator aufbereitet. Die Feianteile wurden bei diesem Versuch über eine Absaugung entfernt. Die gewonnenen Regenerate wurden zur Herstellung eines neuen Formstoffs genutzt. Die erreichbaren Festigkeiten blieben dabei weit hinter denen von Neusand zurück, dargestellt in Abbildung 26. Bei weiteren Analysen fiel auf, dass ein wesentlich höherer Wasserbedarf bestand (Abbildung 27). Die verbliebenen Binderreste an den Sandkörnern binden durch ihre hohe spezifische Oberfläche einen Teil des Wassers, der als Reaktionsmedium für den Zement gebraucht wird. Dementsprechend konnten mit diesen Formstoffen keine ausreichenden Festigkeiten erreicht werden. Eine erhöhte Wasserzugabe wäre nachteilig für einen Formstoff, da so mehr Wasser im fertigen Formstoff vorhanden wäre, welches zu Gussfehlern führen kann. Die Analysen zeigen allerdings auch, dass die Binderhülle durch eine mechanische Belastung entfernt werden kann. Die in diesem Fall verwendete Prallregenerierung scheint hier allerdings nicht zweckmäßig. Das Verschieben der Siebkurven des Regenerates deutet auf eine Zerstörung einzelner Sandkörner hin und der Grad der Regenerierung ist nicht sonderlich hoch, dies wird besonders im Oolithisierungsgrad (Abbildung 28), dem Anteil an Restbinderhülle auf dem Korn, und der Festigkeit deutlich.

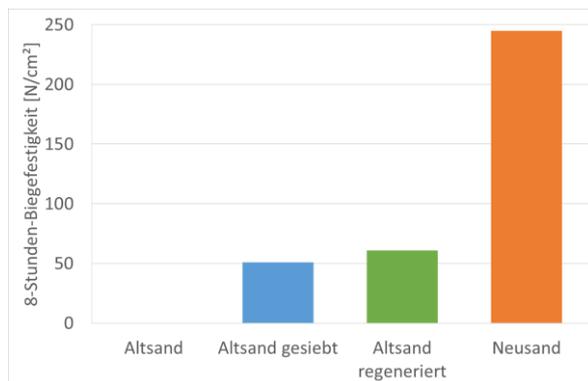


Abbildung 26 - Regeneratfestigkeiten

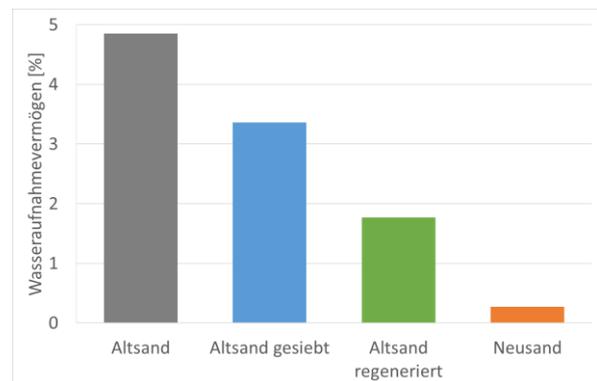


Abbildung 27 - Wasserbedarf der Regenerate

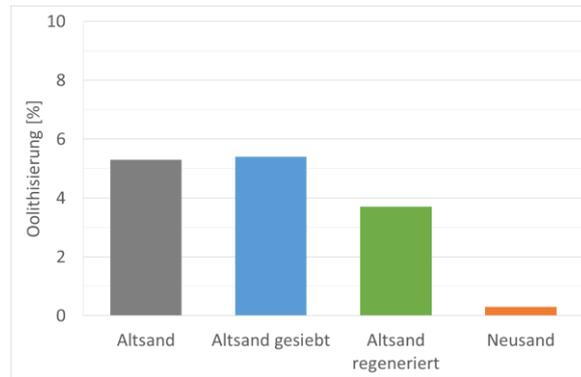


Abbildung 28 - Oolithisierungsgrad der Regenerate

Die Prallregenerierung eignet sich vermutlich am besten für sprödere, das Korn vollständig umschließende Binderhüllen. Der Zementbinder bildet aber keine vollständige Hülle um das Sandkorn, sodass der Aufprall diese Hülle nur schlecht zum Abplatzen bringen kann. Zudem weist das Sandkorn einen deutlich höheren E-Modul auf als die Zementbinderhülle, weswegen das Korn eher brechen kann als der Zement. Da die Härte und Festigkeit von Sandkörnern deutlich über der von Zementstein liegen, sollten die Binderhüllen aber durch Reibung der Altsandkörner aneinander abgerieben werden können, ohne dabei das Korn zu stark zu beschädigen. Daher wird im Folgenden versucht ein Regenerierungsprinzip mit intensiver Korn an Korn Reibung zu evaluieren.

Versuche an der industriellen Anlage von Römheld & Moelle können nicht durchgeführt werden, da eine Trennung der Formstoffe dort nicht möglich ist. Eine solche Trennung ist jedoch zwingend notwendig, da der herkömmliche Formstoff sonst verunreinigt werden würde und dadurch nur noch deutlich niedrigere Festigkeiten erreicht werden können. Eine Regeneration in einem einstufigen Verfahren ist nicht geeignet für zementgebundene Formstoffe. Es wären mehrere Regenerationsschritte notwendig. Der dafür notwendige Umfang an Anlagentechnik ist jedoch derzeit nicht verfügbar bzw. ist nicht bekannt, welche Verfahrensschritte geeignet wären, um einen ausreichend hohen Regenerierungsgrad bei zementgebundenen Formstoffen zu erreichen.

Der bei der Regenerierung entstehende Staub lässt sich ohne Entladung der Körner nicht optimal vom Altsand abtrennen, wird er jedoch entladen sind Staubgehalte von unter 0,5 % möglich. Diese Gehalte sind für Regenerat noch zu hoch, können aber durch Anpassung der Sichttechnik noch weiter gesenkt werden, z.B. durch das Verwenden eines Wirbelbettsichters oder einer verbesserten Luftzuführung in dem verwendeten Kaskadensichter. In Abhängigkeit des Bindergehaltes ist mit einer Staubmenge von 10-15 % des Sandes zu rechnen, welche sich aus rein mineralischen Bestandteilen zusammensetzt. Die enthaltenen Bestandteile sind vor allem Siliziumoxid, Aluminiumoxid und Calciumoxid. Damit kann dieser Staub als Korrekturmaterial oder Füllstoff in der Zementindustrie eingesetzt werden [NEU19]. Einige Anteile des Binders reagieren während der Aushärtung des Formstoffs nicht. Diese Bestandteile ermöglichen es aus dem Staub, gemischt mit Wasser, eine härtende Masse herzustellen, die nicht als Staub deponiert werden muss sondern als Feststoff entsorgt werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Regenerierung des Zementformstoffs prinzipiell möglich ist. Auch die entstehenden Stäube können einer Verwertung zugeführt oder im Zweifelsfall ungefährlich, gebunden deponiert werden. Der Regenerierungsprozess des Zementformstoffes muss allerdings deutlich optimiert werden, um einen industrietypischen Formstoffkreislauf abzubilden. Hierzu wäre die Weiterführung des Forschungsthemas zusammen mit einem auf Gießereimaschinen spezialisierten Projektpartner notwendig.

3.6 Zementgebundene Formstoffe in anderen Formherstellungsverfahren

Die Voraussetzungen für die Durchdringung des Marktes sind zum einen die gießtechnologische Eignung des Formstoffes zum Herstellen der Gussteile und zum anderen die formtechnologische Eignung bei der Formgestaltung. Dass die entwickelten Zemente dazu geeignet sind Gussteile auch im Großgussmaßstab herzustellen, wurde durch den Abguss eines Gussteils von 4 t nachgewiesen (vgl. Kaptiel 2.10). Auch auf Seite der formtechnologischen Betrachtung konnte gezeigt werden, dass die Verarbeitung des Materials keine bedeutenden Nachteile mit sich bringt. Der noch zu betrachtende Punkt ist die Verwendung des Formstoffs mit einem Dauermodell, da bisher nur Vollformabgüsse mit verlorenem Modell erfolgt sind. Das Formen mit einem Dauermodell stellt vor allem an die Aushärtungsgeschwindigkeit des Formstoffs noch einmal höhere Anforderungen als der Vollformguss. Hierzu wurden Versuche im kleinen Maßstab mit komplexer Geometrie und Kern und ein größerer Versuch mit verschiedenen Geometrien durchgeführt. Im kleinen Maßstab wurde eine Standardgeometrie hergestellt. Dazu wurde ein übliches lackiertes Holzmodell in einen Formkasten eingeformt, siehe Abbildung 29.



Abbildung 29 - Modell in Formkasten



Abbildung 30 - Zementform mit Dauermodell



Abbildung 31 - Gussteil nach Abguss mit intaktem Kern



Abbildung 32 - Gusseisen Ständerfuß in Zementformstoff gegossen

Beim verwendeten Formstoff handelte es sich um eine Standardmischung ohne den Zusatz von Verzögerern. Die schnelle Erstarrung ermöglichte es, das Modell nach 90 Minuten zu ziehen und eine abgussfähige Form herzustellen, siehe Abbildung 30. Der filigrane Kern konnte erst nach 180 Minuten entformt werden, erwies sich

Abschlussbericht: RapidZem

jedoch auch als abgussfähig. Da die Form nicht wasserempfindlich ist, konnte direkt im Anschluss an das Modellziehen eine wasserlösliche Schlichteschicht aufgetragen werden, wodurch die Oberfläche des Gussteils frei von Gussfehlern ist, siehe Abbildung 32.

In einem weiteren Abguss wurde der zuvor bereits erprobte Kern durch eine Hinterschneidung der Kernmarke so im Gussteil untergebracht, dass nur bei einem kompletten Zerfall des Kerns dieser auch vom Gussteil getrennt werden kann (Abbildung 33, Abbildung 35). Zusätzlich wurden unterschiedlich dicke und hohe Ballen mit einem Modell in der Form simuliert, um auch bei dieser Geometrie das problemlose Entformen darzustellen (Abbildung 36). Die Oberfläche des Gussteils weist auch hier keine Fehler auf und zeigt, dass der Zementformstoff auch mit Dauermodellen genutzt werden kann und dass die erforderlichen Aushärtungszeiten nicht wesentlich höher sind als im Großguss üblich. Zudem kann Zementformstoff eher geschlichtet werden, da die Erhärtungsreaktion des Zements im Gegensatz zur Polykondensation der organischen Harze kaum durch das Wasser beeinträchtigt wird. Das Verfahren stellt zwar höhere Ansprüche an die Oberflächenqualität der Modelle (Rauigkeit), ist ansonsten jedoch problemlos durchführbar. Zementgebundene Formstoffe sind also zur Herstellung von Formen mit Dauermodellen prinzipiell geeignet.

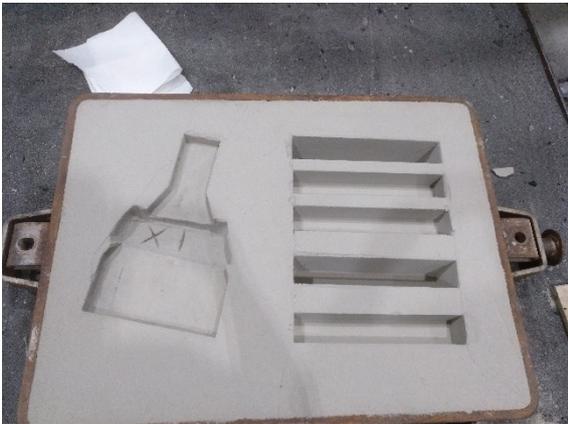


Abbildung 34 - Unterkasten, mit hinterschnittener Kernmarke

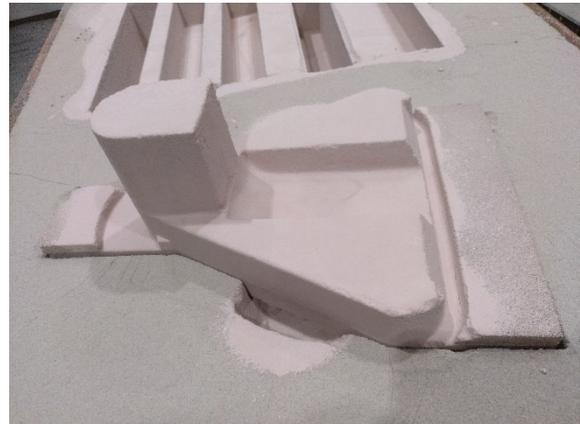


Abbildung 33 - eingelegter Kern mit Hinterschneidung



Abbildung 35 - Kern zerfiel trotz Hinterschneidung
problemslos



Abbildung 36 - unterschiedliche Ballenformate, problemlos
entformt

3.7 Ökobilanzieller Vergleich der Formstoffe

Zum direkten Vergleich herangezogen wurden Emissionsstoffe, die bei beiden Bindersystemen auftreten (u.a. CO₂, SO₂, BTEX,) sowie in einigen Fällen ausgesuchte Verbindungen. Der Vergleich erfolgte anhand dreier Formstoffe mit verschiedenen Rezepturen des entwickelten anorganischen Binders sowie eines produktionsüblichen Formstoffs mit Furanharzbinder. Die Rezepturen entsprechen den bereits in Kapitel 3.2 und Kapitel 3.4 verwendeten Formstoffen. Die aufgeführten Rezepte beinhalten dabei nur Neusand als Formgrundstoff, da derzeit nicht ausreichend bekannt ist, wie gut Zementformstoffe regeneriert werden können. In der abschließenden Kalkulation wurde bezüglich des Neusandanteils eine Abschätzung basierend auf Erfahrungswerten der Projektpartner versucht. Um den ökobilanziellen Vergleich so umfassend wie möglich zu gestalten, wurden alle Abschnitte des Produktlebenszyklusses betrachtet. Es werden folgende Rezepturen miteinander verglichen:

Formstoff 1 - anorganischer Binder, Rezept 1

94,3%	Quarzsand
3,0%	Tonerdezement
0,8%	Calciumsulfat
1,9%	deionisiertes Wasser

Formstoff 3 - anorganischer Binder, Rezept 3

94,3%	Quarzsand
1,1%	Tonerdezement
2,3%	Calciumsulfat
0,4%	Portlandzement
1,9%	deionisiertes Wasser

Formstoff 2 - anorganischer Binder, Rezept 2

94,3%	Quarzsand
1,5%	Tonerdezement
1,7%	Calciumsulfat
0,6%	Portlandzement
1,9%	deionisiertes Wasser

Formstoff 4 - Furanharz, Referenz

98,8%	Quarzsand
0,85%	Furanharz
0,35%	p-Toluol-Sulfonsäure

3.7.1 Emissionen bei der Herstellung des Binders

Portlandzement

Für die Herstellung von Portlandzementen oder deren Klinkern veröffentlicht der Verein der deutschen Zementwerke jährlich aktualisierte Daten zu Emissionen und Energieverbrauch [VDZ15; VDZ02]. Die in [VDZ15] angegebenen Gesamtwerte für Energieverbrauch und CO₂-Emission entstammen größtenteils der Herstellung von reinem Portlandzementklinker und werden dann auf die Gesamtmenge an hergestellten (Misch-)Zementen bezogen. Passend dazu betragen die angegebenen CO₂-Emissionswerte aus den Rohstoffen auch etwa 75% des theoretischen errechenbaren Wertes nach [ALA07; GIE06]. Die Werte in der Tabelle 3 und Tabelle 4 beziehen diesen Umstand mit ein, um einen Vergleich von reinen Portlandzementklinkermehlen zu anderen Bindemitteln zuzulassen. Allgemein wird herkömmlicher Portlandzementklinker aus natürlichen Rohstoffen wie Kalkstein, Kreide und Ton oder deren Gemischen (Mergel) hergestellt. Diese Stoffe werden zunächst fein vermahlen und in Deutschland überwiegend in Drehrohröfen bei ca. 1450°C gebrannt. Wie in Tabelle 3 abzulesen ist, werden für die Produktion von **1 kg Zementklinkermehl ca. 4,22 MJ Energie** benötigt.

Tabelle 3 - Energieverbrauch bei der Herstellung von Portlandzementklinkermehl

Energieverbrauch	[MJ/kg]
Verbrauch fossiler Brennstoffe	1,30
Verbrauch alternativer Brennstoffe	2,40
Verbrauch elektrischer Energie	0,53
Gesamtverbrauch Zementproduktion	4,22

Aus Tabelle 4 kann man den CO₂-Ausstoß bei der Zementherstellung entnehmen. Bei der Auswertung der Quellen [VDZ15] ist zu beachten, dass die dortigen Angaben zur CO₂-Emission aus dem Energieverbrauch um die Anteile aus sekundären Brennstoffen bereinigt wurden, da diese dort als CO₂-neutral gewertet werden. Für einen korrekten Vergleich zu anderen Bindersystemen muss diese Bereinigung zurückgerechnet werden, was mittels der Verhältnisse von sekundären zu primären Brennstoffen sowie den spezifischen CO₂-Emissionen aus den primären Brennstoffen möglich ist [UMW06].

Tabelle 4 - Emissionen bei der Herstellung von Portlandzementklinkermehl

Emissionen	[g/kg]
CO ₂ aus Energieverbrauch (primäre Brennstoffe)	125,3
CO ₂ aus Energieverbrauch (sekundäre Brennstoffe)	236,8
CO ₂ durch Energieverbrauch (Stromerzeugung)	98,7
CO ₂ aus Rohstoffen	525,3
CO ₂ gesamt	986,1
CO	2,773
Staub	0,007
NO _x	0,794
SO ₂	0,208
PAK	0,000
BTEX	0,006

Dadurch ergibt sich der mittlere Wert für die CO₂-Emissionen aus den sekundären Brennstoffen. Insgesamt werden also durchschnittlich **986 g CO₂ pro kg Zementklinkermehl** emittiert. Zur Umrechnung der Literaturwerte wurde ein Abgasstrom von 2 m³ pro kg Zementklinker angesetzt [NEU18].

Tonerdezement

Tonerdezementklinker wird meist über eine Schmelzphase in Herdöfen oder auch in Drehrohröfen bei 1500 bis 1600°C hergestellt. Als Rohstoffe werden Bauxit und Kalkstein genutzt. In [HEN16] wird ein Vergleich zwischen verschiedenen Feuerfestmassen auf Basis unterschiedlicher Tonerdezemente dargestellt. Aussagen zu weiteren Emissionen, wie sie für Portlandzemente zur Verfügung stehen, sind nicht zu finden. Es lässt sich aber abschätzen, dass bei Nutzung einer ähnlichen Ofenanlage vergleichbare Werte erzielt werden. [HEN17] gibt noch einmal aktuellere Werte zu einem bestimmten Tonerdezement. Angaben zu weiteren Emissionswerten konnten nicht gefunden werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese den Werten von Portlandzementklinkern ähneln, insofern

Abschlussbericht: RapidZem

auch Tonerdezemente in ähnlichen Anlagen hergestellt werden. In der Gesamtkalkulation in Kapitel 3.7.8 werden für die Anteile dieser Zemente daher die Werte des Portlandzementklinkermehls, mit Ausnahme für Energieverbrauch und CO₂-Emissionen, verwendet.

Tabelle 5 - Emissionen und Energieverbrauch bei der Herstellung von Tonerdezementen

Zementklinker [Quelle]	[g CO ₂ /kg Zement]	[MJ/kg Zement]
TZ 70 [HEN17]	1270	14,4
TZ 70 [HEN16]	1400	15,0
TZ 50 [HEN16]	1100	9,0
TZ 40 [HEN16]	700	4,0

Calciumsulfat

Calciumsulfat kommt als natürlicher Rohstoff in unterschiedlichen Formen vor. Als technisches Produkt wird Calciumsulfat als sogenannter REA-Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen gewonnen. Der Rohstoff wird größtenteils bergmännisch abgebaut und dann gemahlen und getrocknet. Bestimmte Modifikationen werden aus diesem Rohstoff unter hohem Druck im Autoklaven bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 150 °C hergestellt [GIP06]. [HEL07] bietet eine Reihe von Bilanzdaten zu verschiedenen Herstellungsprozessen an. Entsprechend ist der Energieverbrauch für die Herstellung in Tabelle 6 dargestellt. Die Daten umfassen dabei den gesamten Gewinnungsprozess inkl. Abbau der Rohstoffe, Transportwege zwischen den Produktionsstätten sowie eigentlichem Herstellungsprozess. Insgesamt werden etwa **3,58 MJ Energie pro kg Calciumsulfat** verbraucht. Tabelle 7 gibt eine Übersicht zu den emittierten Stoffen während des kompletten Gewinnungsprozesses. Insgesamt werden etwa **230,2 g CO₂ pro kg Calciumsulfat** emittiert.

Tabelle 6 - Energieverbrauch bei der Herstellung von Calciumsulfat

Energieverbrauch [MJ/kg]	Calciumsulfat
Verbrauch Brennstoffe	2,81
Verbrauch elektrischer Energie	0,77
Gesamtverbrauch	
Zementproduktion	3,58

Tabelle 7 - Energieverbrauch bei der Herstellung zweier Calciumsulfate

Emissionen [g/kg]	Calciumsulfat
CO ₂	230,2
CO	0,039
Staub	0,011
NO _x	0,200
SO ₂	0,150
PAK	0,000064
BTEX	0,000929

Furanharz

Furanharze, wie sie in diesem Projekt als Bestandteil des Referenzbindemittels genutzt werden, bestehen zu großen Teilen aus Furfurylalkohol, welcher aus Hemicellulose-haltigen Rohstoffen gewonnen wird. Weitere Bestandteile sind zumeist Formaldehyd und Harnstoff. Die Nutzung als Formstoffbinder beruht auf der Fähigkeit zur Vernetzung unter Säurezugabe. Als Säuren dienen oft Sulfonsäure, Phosphorsäure, Milchsäure, Schwefelsäure bzw. Mischungen aus diesen. Es handelt sich bei der Vernetzungsreaktion um eine Polykondensation, d.h. es wird Wasser abgespalten [GAR88]. Da Furfurylalkohol oder seine Vorstufe, das Furfural, selbst als gesundheitsgefährlich bzw. karzinogen eingestuft wird [DGUV14], sind diese bei der Herstellung als

Abschlussbericht: RapidZem

Hauptemissionsquelle für gefährliche Stoffe zu betrachten. Die Datenlage dazu ist sehr dürftig. [VRO08] veröffentlichte Daten aus dem Jahr 2001, nach welchen eine damalige Produktionsstätte in Spanien durchschnittliche Emissionswerte von 10 mg/m^3 , bzw. Extremwerte von bis zu 40 mg/m^3 an Furfurylalkohol aufweist, was dem aktuell zulässigen Arbeitsplatzgrenzwert entspricht [DGUV11]. Dabei handelt es sich um innerhalb der Produktionsstätte gemessene Werte. Es ist davon auszugehen, dass die Lüftungssysteme mit geeigneten Filteranlagen ausgestattet waren bzw. mittlerweile sind. [IARC06] stellt ältere Datensätze vor, nach welchen die Konzentrationen an Formaldehyd in der Luft am Arbeitsplatz Werte zwischen $0,1$ und $30,5 \text{ mg/m}^3$ erreichen. Darüber hinaus ist zu beachten, dass heutzutage 80% der weltweit hergestellten Menge an Furfurylalkohol in China produziert werden [IHS16]. Über die konkreten Emissionsszenarien in chinesischen Produktionsstätten lassen sich nur sehr schwer belegbare Daten finden. Bezüglich weiterer Emissionswerte konnte [TUM11] eine **CO₂-Emission von 4,7 kg** und einen **Energieverbrauch von etwa 64 MJ** pro kg hergestellten Furanharz ermitteln, wobei zur Berechnung des Energiebedarfs das CO₂-Äquivalent von herkömmlichen Brennstoffen (Rohöl) [UMW16] als Grundlage genutzt wurde.

Säurehärter

Als Säurehärter wird im Referenzformstoff eine p-Toluolsulfonsäure genutzt. Die Säure ist ursprünglich ein Nebenprodukt der Herstellung von Saccharin und entsteht durch die Sulfonierung von Toluol. Geht man von Schwefelsäure als Rohstoff für diesen Prozess aus, können solche Daten als Grundlage für eine Abschätzung genutzt werden. Für die Herstellung von herkömmlicher p-Toluolsulfonsäure wird die 1,6-fache Masse an Schwefelsäure benötigt. Nach [UMÖ17] werden allein für die Herstellung der Schwefelsäure etwa 6 MJ/kg benötigt. Da im Energieverbrauch vorrangig Erhitzungsprozesse enthalten sind lässt sich auch hier mit Rohöl als Äquivalentbrennstoff [UMW16] eine CO₂-Emission von etwa 440 g/kg Schwefelsäure abschätzen. Die realen Werte für die gesamte Herstellung von p-Toluolsulfonsäure dürften also mindestens beim 1,6-fachen dieser Werte liegen, können aber nicht näher bestimmt werden.

Quarzsand

Den Hauptanteil in der Zusammensetzung des Formstoffs macht der verwendete Formgrundstoff aus. Zu den Umwelteinflüssen der Bereitstellung von Quarzsanden gibt [GRB16] eine gute Übersicht. Da je nach genauem Verfahren die Werte abweichen können, wurde sich hier auf einen mittleren Wert festgelegt, nach welchem pro kg Quarzsand etwa **43 g CO₂** freigesetzt werden. Nach Umrechnung über das Erdöläquivalent entspräche dies einem Energieverbrauch von **0,59 MJ** pro kg Sand. Es wurde ein prozentualer Anteil der durch Verwendung von Sand entstehenden Umweltbelastungen entsprechend der abgeschätzten Neusandzugabe einberechnet. Die Neusandzugabe wurde bei furanharzgebundenen Formstoffen auf 1,5%, bei zementgebundenen Formstoffen auf 5% geschätzt.

Wasser

Da als Aktivator für die in diesem Projekt beschriebenen Binder Wasser zum Einsatz kommt, muss dieses ebenfalls einkalkuliert werden, auch wenn die Werte verschwindend gering ausfallen. In den Industrierversuchen wurde nachgewiesen, dass einfaches Leitungswasser ebenso gut funktioniert wie deionisiertes Wasser. Nach [JUN06] wird für die Bereitstellung von 1 l Trinkwasser ein Rohöläquivalent von 0,4 ml benötigt. Dies entspricht einer **CO₂-Emission von 1,3 g** und einem Energieverbrauch von **1,74 kJ pro kg** Trinkwasser.

3.7.2 Emissionen bei der Formstoffherstellung

Eine der aktuellen BDG-Richtlinien [BDG18] gibt konkrete Arbeitsplatzgrenzwerte für gasförmige Schadstoffe in den einzelnen Bereichen der Herstellung von Formstoffen vor und stellt dadurch eine gute Orientierungsmöglichkeit zur Abschätzung der Emissions- und Arbeitsschutzszenarien in einer Gießerei dar. Der letzte Bereich (Abguss inkl. Auspacken) wird separat in den späteren Kapiteln beleuchtet.

Formstoffe mit anorganischen Bindern (entsprechend Rezept 1-3)

Beim Mischen ist mit Staubemissionen zu rechnen, da der anorganische Binder trocken mit dem Formsand vermischt und anschließend mit einem flüssigen Aktivator zur Reaktion gebracht wird. Durch das Aktivieren der Reaktion wird eine Erhöhung des pH-Wertes innerhalb des Binders ausgelöst, weshalb das Arbeiten mit Schutzhandschuhen angeraten wird. Es werden prinzipiell keine organischen oder krebserregenden Stoffe freigesetzt. Gleiches gilt für die Lagerungszeit der Formstoffteile bis zum Abguss.

Formstoffe mit Furanharzbinder (entsprechend Rezept 4)

Das Mischen erfolgt ebenfalls in geschlossenen Aggregaten, was zur Minimierung von Emissionen beiträgt. Dem Formgrundstoff wird zunächst der Aktivator und anschließend das Harz in einem kontinuierlichen Mischprozess hinzugegeben. Hauptsächlich emittierte Stoffe sind dabei Formaldehyd sowie Furfurylalkohol.

Der noch nicht erhärtete Formstoff wird oftmals durch Stampfen oder Rütteln verdichtet. Dabei werden wiederum hauptsächlich Formaldehyd und Furfurylalkohol freigesetzt. Da besonders beim manuellen Einstampfen keine Einhausung eingesetzt werden kann, sind die beteiligten Arbeiter erhöhten Konzentrationen dieser Stoffe ausgesetzt. [IARC06] weist einige Messungen aus den 1980er Jahren aus, bei welchen speziell während der Herstellung der Formen und beim Umgang mit furanhaltigen Formsanden mittlere Werte von bis zu $0,3 \text{ mg/m}^3$ sowie Extremwerte von bis zu $2,0 \text{ mg/m}^3$ an Formaldehyd in der Umgebungsluft am Arbeitsplatz gemessen wurden. In [VIR76] wurde in zehn verschiedenen Gießereien im Bereich der Formherstellung mittlere Arbeitsplatzkonzentrationen von $2,7 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ Formaldehyd und $4,3 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ Furfurylalkohol gemessen. Genauere, aktuelle Messwerte dazu liegen nicht vor. Der direkte Hautkontakt muss laut Herstellerangaben vermieden werden, was entsprechende Schutzkleidung erfordert.

3.7.3 Emissionen beim Abguss - Literaturangaben

Hinsichtlich Labor- und zum Teil auch Industriemessungen zu Emissionen beim Abguss von Gießereiformstoffen gilt es zwei Betrachtungsweisen zu unterscheiden. Zum einen können direkte Messungen an größeren Formstoffproben durchgeführt werden, die mit flüssigem Metall abgegossen werden. Fehlerbehaftet bzw. schwierig mit anderen Messungen zu vergleichen ist diese Vorgehensweise, da sowohl die Geometrie der Form als auch die konkrete Menge an Gussmetall bezogen auf die Menge an Formstoff großen Einfluss auf die konkrete Reaktionskinetik hat (Temperaturverteilung, Sauerstoffpartialdruck). Die zweite Betrachtungsweise sieht vor, kleinere Proben bei definierten Temperaturen bzw. Temperaturverläufen und Sauerstoffverhältnissen zu pyrolysieren. Im Unterschied zur ersten Betrachtungsweise werden dabei nicht die gesamten Emissionen bei einem Abguss ermittelt, sondern temperaturspezifischen Emissionen. Durch Simulationen bzw. Messungen können die tatsächlichen Temperaturverteilungen bei einem realen Abguss bestimmt und in Kombination mit den spezifischen Emissionswerten zur Kalkulation der Gesamtemissionen genutzt werden.

Abschlussbericht: RapidZem

Zementgebundene Formstoffe

Literaturangaben zu Emissionen beim Abguss von zementgebundenen Formstoffen sind derzeit nicht bekannt.

Furanharzgebundene Formstoffe

Im Vorfeld zu eigenen Versuchen wurden Referenzwerte aus der Literatur erarbeitet. Die meisten Quellen arbeiten nach der ersten Betrachtungsweise, d.h. sie belasten eine konkrete Menge an Formstoff mit flüssigem Metall und messen die gesamten Emissionen. Nur einige wenige Quellen differenzieren die Emissionen anhand der Pyrolysetemperatur. Von den emittierten Stoffen werden vor allem Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) sowie einige PAKs als Bezugs- und Vergleichsgrößen gewählt.

Zu den untersuchten Einflussfaktoren gehört zunächst die Zusammensetzung des verwendeten Harzes, d.h. vor allem der Gehalt an Furfurylalkohol. Ein Vergleich mehrerer Veröffentlichungen zu diesem Thema [HOL14; HOL14/2; HOL15; HOL16; ŽYM16] zeigt eine Tendenz, nach welcher mit zunehmendem Gehalt an Furfurylalkohol eine sinkende Emissionsrate an BTEX und tendenziell auch PAK festzustellen ist. Dies steht konträr zu den Bestrebungen, den Furfurylanteil in Harzbindern aufgrund seiner krebserregenden Eigenschaften zu verringern [ŽYM15]. Alle Angaben betrachten eine Bezugsmenge von einem Kilogramm fertigen Formstoff.

Tabelle 8 - Emissionswerte bei 1% Harz, 0,5% Härter, 98,5% Neusand

Quelle	Anteil an Furfuryl-Alkohol	BTEX	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylol	PAK	Gasmenge
		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	dm ³ /kg
[ŽYM16]	25% Furfuryl	672,81	654,51	18,30	0,00	0,00	-	13,930
[HOL16]	25% Furfuryl	666,40	654,50	10,10	0,60	1,20	11,760	14,945
[HOL15]	25% Furfuryl	645,30	627,00	18,30	0,00	0,00	10,411	13,930
[HOL14]	50% Furfuryl	374,01	348,86	25,15	0,00	0,00	9,903	11,710
[HOL14/2]	80% Furfuryl	336,58	333,14	2,83	0,62	0,00	7,958	13,000

Tabelle 9 - Emissionswerte bei 1% Harz, 0,5% Härter, 49,25% Neusand, 49,25% Altsand

Quelle	Anteil an Furfuryl-Alkohol	BTEX	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylol	PAK	Gasmenge
		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	dm ³ /kg
[HOL16]	25% Furfuryl	1297,10	1198,60	89,00	1,80	7,70	23,640	19,933
[HOL14]	50% Furfuryl	954,59	896,08	55,77	0,71	2,03	14,592	17,750
[HOL14/2]	80% Furfuryl	530,66	512,52	18,15	0,00	0,00	13,306	18,000

Tabelle 10 - Emissionswerte bei 1% Harz, 0,5% Härter, 98,5% Altsand

Quelle	Anteil an Furfuryl-Alkohol	BTEX	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylol	PAK	Gasmenge
		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	dm ³ /kg
[HOL16]	25% Furfuryl	1906,50	1770,40	122,10	2,20	11,80	25,560	24,669
[HOL14]	50% Furfuryl	1168,67	1074,68	86,66	1,17	6,16	17,566	24,230
[HOL14/2]	80% Furfuryl	1057,31	956,60	91,14	1,84	7,72	14,983	24,000

Abschlussbericht: RapidZem

In [ZYM16] wird gezeigt, dass mit abnehmendem Anteil schwefelhaltiger Säuren die BTEX-Gehalte der Gießgase stark abnehmen (Tabelle 11). Die Verwendung von Phosphorsäure erscheint hier vorteilhaft, ist aber zum einen wesentlich kostenintensiver und auch hinsichtlich phosphorspezifischer Emissionen nicht untersucht worden.

Tabelle 11 - Emissionswerte bei 1% Harz, 0,5% Härter, 100% Neusand, variierende Härter

Quelle	Verwendeter Härter	BTEX	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylol	Gasmenge
		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	dm ³ /kg
[ZYM16]	Toluolsulfonsäure	672,81	654,51	18,30	0,00	0,00	13,930
	Mischung ver. Säuren	612,51	601,23	10,12	0,00	1,16	14,950
	Phosphorsäure	209,10	200,87	4,78	0,57	2,88	15,420

Besondere Beachtung sollte dem verwendeten Sand zukommen. Es ist in modernen Gießereien Stand der Technik, dass etwa 98% der verwendeten Formsande nach der Aufbereitung wieder dem Formstoffkreislauf zugeführt werden. Diese sogenannten Altsande beinhalten nun erhebliche Anteile an Restbindern oder Pyrolyseprodukte dieser, sodass sogar die Rezepturen, d.h. die Gehalte an Harz und Härter, daran angepasst werden müssen. Der Gehalt dieser organischen Reste kann stark schwanken, bewegt sich aber üblicherweise im Bereich von 3-4% [RM19]. Die meisten Untersuchungen nutzen für eine bessere Vergleichbarkeit saubere Neusande, wobei Mischungen mit Altsanden oder reine Altsande wesentlich höhere Emissionswerte ergeben, was beim Vergleich der Tabellen 8-11 ersichtlich wird. So erreichen die Emissionen an BTEX je nach konkreter Rezeptur teilweise das Dreifache, wenn man reinen Neusand mit reinem Altsand vergleicht.

In den bisher vorgestellten Quellen werden die Emissionsdaten meist anhand kleiner Proben ermittelt, die mit einem massiven Überschuss an Abgussmetall belastet wurden. In [ZYM15] werden temperaturspezifische Versuche vorgestellt. Es wird sich bei den Messungen auf Benzol und Toluol als Vertreter der BTEX-Gruppe beschränkt. Die Messungen zeigen deutlich, dass die beiden Stoffe einen anderen Temperaturbereich für die jeweiligen maximalen Emissionswerte favorisieren. Benzol ist demnach besonders bei sehr hohen Temperaturen (>1300°C) der hauptsächlich emittierte Schadstoff, während bei Temperaturen um 900°C Toluol diese Rolle einnimmt. Um eine Aussage über Emissionswerte bei einem realen Abguss treffen zu können, ist also neben den temperaturspezifischen Emissionswerten das Wissen um die konkrete Temperaturverteilung notwendig, welche sich im Formstoff während des Abgusses einstellt. In [BMWI14] wurde sich bereits mit dieser Thematik beschäftigt. So wurden zunächst Emissionsraten am reinen Binder bei unterschiedlichen Heizraten ermittelt und anschließend mit den Emissionsdaten bei realen Abgüssen verglichen. Diesem Ansatz folgend muss auch für den Referenzformstoff dieses DBU-Projekts eine temperaturabhängige Emissionswertermittlung erfolgen.

Tabelle 12 - Emissionswerte verschiedenen Temperaturen

Quelle	Formstoff	500°C	700°C	900°C	1100°C	1300°C
		Benzol [mg/kg]				
[ZYM15]	Altsand/Neusand	0,00	5,89	7,25	15,42	333,14
	Neusand	0,00	1,25	3,65	9,86	170,81
	Toluol [mg/kg]					
	Altsand/Neusand	17,65	138,36	159,36	797,49	2,51
	Neusand	9,65	71,58	89,00	423,98	1,45

3.7.4 Emissionen beim Abguss - eigene Messungen

Zu den Emissionen bei der Pyrolyse von zementgebundenen Formstoffen existieren keine Literaturwerte. Es ist daher unumgänglich eigene Messungen mit den im Projekt genutzten Formstoffen durchzuführen. Grundlage sind die am Anfang des Kapitels 3.7 aufgeführten Formstoffrezepte. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Gießgase wurde sich der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie bedient. Es wurden mehrere Messungen in unterschiedlichen Temperaturzonen mit dem jeweiligen Formstoff durchgeführt. Es wurde dabei eine festgelegte Menge an Formstoff von 30 g in einem Rohrofen unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Mit der FTIR-Anlage wurden die entsprechenden Emissionswerte ermittelt, wobei sich vor allem auf Schwefeldioxid, die Aromate der sogenannten BETX-Gruppe sowie Formaldehyd, Phenol und Furan konzentriert wurde.



Abbildung 37 - Pyrolyseofen mit angeschlossener FTIR-Messeinheit

Anorganisch gebundener Formstoff - Rezept 1

Entsprechend der Rohstoffzusammensetzung des Binders sind keinerlei organische Emissionen zu erwarten. Im anorganischen Bereich wurde mit einer möglichen Emission an SO_2 gerechnet, da sich die enthaltenen Sulfate bei höheren Temperaturen unter bestimmten Bedingungen zersetzen können. Tatsächlich ergaben die Messungen erst ab einer Temperatur von über 1000°C geringfügige Emissionen von SO_2 . Dass diese Emissionen nur bei der ersten Rezeptur auftraten, welche den höchsten Anteil an Tonerdezement enthält, lässt die Vermutung zu, dass die Emissionen aus Sulfidanteilen des Tonerdezements stammen. Diese sind als Verunreinigungen beim Herstellungsprozess von Zement nur schwer vermeidbar.

Anorganisch gebundener Formstoff - Rezept 2 und Rezept 3

Für die Formstoffrezeptur 2 und 3 gelten die gleichen Aussagen, wie für Formstoffrezeptur 1. Der enthaltene Portlandzement führt zu einem höheren Anteil an Calciumsilikathydraten oder Calciumhydroxid in der Bindermatrix, welche CO_2 aus der Luft aufnehmen können und unter starker Erwärmung wieder freisetzen würden. Die Zeiträume zwischen Formstoffherstellung und Pyrolyse des Formstoffs sind jedoch zu kurz für diesen Vorgang.

Organisch gebundener Formstoff - Rezept 4

Entgegen den vorherigen Rezepturen wurde beim Referenzformstoff entsprechend der Literaturwerte eine deutliche Emission an organischen Stoffen erwartet. Überraschend fiel auf, dass ab 900°C fast keine organischen Emissionen mehr ermittelt werden konnten, während der Ausstoß an Wasser und CO_2 merklich zunahm. Dies

Abschlussbericht: RapidZem

deutet auf eine restlose Pyrolyse der enthaltenen organischen Stoffe und steht damit nicht im Einklang mit den Literaturwerten. Insgesamt bewegen sich besonders die Werte der BTEX-Gruppe in einem sehr ähnlichen Bereich wie die Messungen von [ZYM15]. Bei der Pyrolyse der furanharzgebundenen Formstoffe treten zwangsweise auch CO₂-Emissionen auf. Diese genau zu bestimmen, bereitet jedoch Probleme. Die größtmögliche CO₂-Emission würde bei einer vollständigen Verbrennung des im Formstoff enthaltenen Kohlenstoffs auftreten. Dieser Wert würde sich bei der Formstoffrezeptur 4 im Bereich von 3 g/kg Formstoff bewegen. Bezogen auf die in Kapitel 3.7.7 aufgeführten Gesamtemissionen würde dies etwa 7% gleichkommen. Der reale Wert wird aufgrund der nachweislichen Emission anderer kohlenstoffhaltiger Gase geringer ausfallen. Die abgusspezifischen CO₂ Emissionen wurden daher nicht mit in die Gesamtbetrachtung einbezogen.

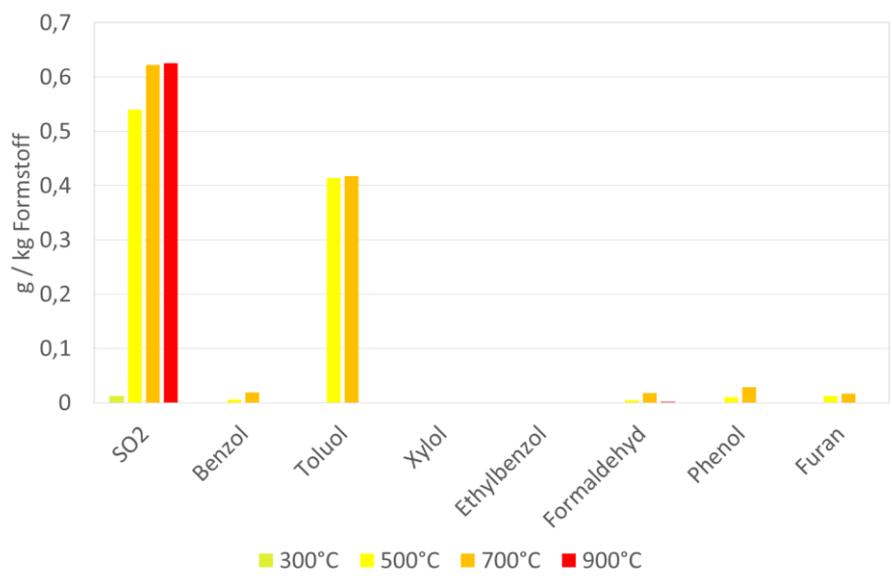


Abbildung 38 - temperaturspezifische Emissionen eines furanharzgebundenen Formstoffs

3.7.5 Emissionen beim Abguss - Umrechnung auf Formstofftemperaturprofile

Wie bereits erwähnt, sind zur Einschätzung der realen Emissionen einer Gussform deren Geometrie und die Temperaturverteilung innerhalb des Formstoffs während der Zeit vom Abguss bis zum Auspacken des Gussteils von großer Relevanz. Es wurde deshalb die Form aus dem zweiten Industrieversuch simuliert.

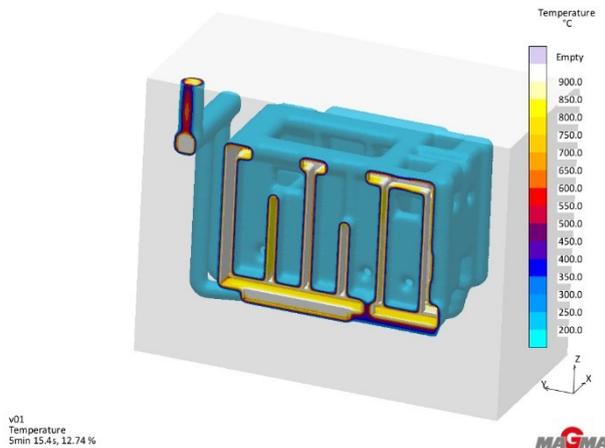


Abbildung 39 - Temperaturverteilung nach 5 min

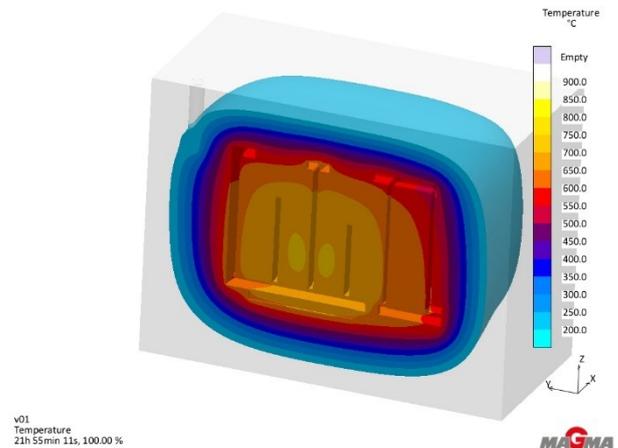


Abbildung 40 - Temperaturverteilung nach 22 h

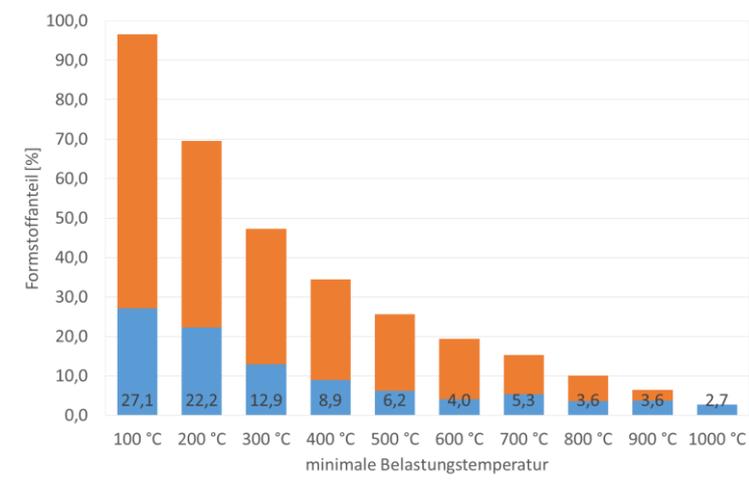


Abbildung 41 - minimale Belastungstemperaturen der Formstoffanteile beim zweiten Industrieabguss

Fünf Minuten nach dem Abguss erfährt zunächst nur der unmittelbar das Gussteil umgebende Sand Temperaturen oberhalb von 600°C. Bei Betrachtung des gesamten Zeitraums wird deutlich, dass ein großer Teil des Formstoffs nicht einmal 300°C erfährt. In der Abbildung 41 erkennt man am Beispiel der Werte für 100°C, dass 27,1% der Form mindestens 100°C erfahren haben (blauer Balken), während die restlichen 69,5% mehr als 100°C erfahren haben (roter Balken). Fortführend haben 22,2% des Formstoffs mindestens 200°C erfahren usw. Daraus ergeben sich die Temperaturzonenanteile in Tabelle 13. Entsprechend diesen Werten und den Messwerten aus Kapitel 3.7.6 kann für die Formstoffe eine spezifische Emission für die gezeigte Beispielform ermittelt werden (Tabelle 14).

Tabelle 13 - Formstoffanteile entsprechend der Temperaturzonen

mindestens erreichte Temperatur [°C]	Formstoffanteil [%]
900	6,3
700	8,9
500	10,3
300	21,7

Tabelle 14 - gewichtete Emissionen eines furanharzgebundenen Formstoffs

	g/kg Formstoff
SO ₂	0,153
Benzol	0,002
Toluol	0,080
Xylol	0,000
Ethylbenzol	0,000
Formaldehyd	0,002
Phenol	0,004
Furan	0,003

In Summe werden also etwa 82 mg BTEX pro kg Formstoff emittiert. Es bleibt zu beachten, dass diese Werte mit Neusand ermittelt wurden. Bei der Verwendung von Altsand als Formgrundstoff ergeben sich entsprechend [HOL14; HOL14/2; HOL15; HOL16; ŻYM16] dreimal so hohe Werte bezogen auf die BTEX-Emissionen (siehe Kapitel 3.7.3). Der große umwelttechnische Nachteil eines furanharzgebundenen Formstoffs gegenüber einem zementgebundenen Formstoff wird hauptsächlich durch die Emissionswerte beim Abguss bestimmt.

3.7.6 Emissionen beim Transport

Aktuell wird der Transport von Formgrundstoffen und Bindemittel über LKW realisiert. In [VDA11] wird bei einem voll beladenem LKW (40t) von einem Dieserverbrauch von 30l/100km ausgegangen. Aus dieser Annahme

Abschlussbericht: RapidZem

ergeben sich eine CO₂-Emission von etwa 880 g/km (inkl. Dieselherstellung) und ein Energieverbrauch von rund 11 MJ/km. Um vergleichbar zu bleiben, wurde für alle Formstoffgemische eine durchschnittliche Transportstrecke von 300 km für Rohstoffe und Bindemittel angenommen. Da der Bindemittelgehalt bei zementgebundenen Formstoffen mit 4 % bezogen auf den Formgrundstoff höher als der von furangebundenen Formstoffen (1,2%) ist, ergeben sich günstigere Werte für den letztgenannten Formstoff (Tabelle 15).

Tabelle 15 - Emission und Energieverbrauch durch Transport

		Zementformstoff	Furanformstoff
Transportgewicht	g/kg	55	18
CO ₂ -Emission	g CO ₂ /kg	0,363	0,119
Energieverbrauch	MJ/kg	0,004	0,001

3.7.7 Emissionen - Zusammenfassung

Die Angaben erfolgen immer in Bezug zu einem Kilogramm fertigen Formstoff. Die Rezepturen entsprechen den Ausführungen zu Beginn des Kapitels 3.7. Die Hauptvergleichswerte sind der Energieverbrauch sowie die Emissionen an CO₂, BTEX und SO₂. Für weitere Emissionswerte ist die Datenlage zu den einzelnen Komponenten nur ungenügend. Relevant war für dieses Forschungsvorhaben der direkte Vergleich der pro Kilogramm Formstoff verbrauchten Menge an Bindemitteln und der dadurch entstehenden Emissionen und Umwelteinflüsse.

Tabelle 16 - Zusammenfassung und Vergleich der Emissionswerte

	Formstoff 1	Formstoff 2	Formstoff 3	Formstoff 4
Energieverbrauch [MJ/kg]				
Herstellung	0,506	0,339	0,292	0,586
Transport	0,007	0,007	0,007	0,002
CO₂ [g/kg]				
Herstellung	45,894	32,882	26,691	43,051
Transport	0,561	0,561	0,561	0,177
SO₂ [mg/kg]				
Herstellung	7,440	6,918	6,570	0,000
Abguss	0,000	0,000	0,000	107,091
BTEX [mg/kg]				
Herstellung	0,187	0,142	0,111	0,000
Abguss	0,000	0,000	0,000	82,090
Gesamt Betrachtung				
MJ/kg	0,514	0,346	0,299	0,589
g CO₂/kg	46,454	33,443	27,252	43,228
mg SO₂/kg	7,440	6,918	6,570	107,091
mg BTEX/kg	0,187	0,142	0,111	82,090

Man erkennt deutlich, dass die optimierten Rezepturen 2 und 3 besser abschneiden als der furanharzgebundene Formstoff (Rezept 4). Bei dieser Bewertung ist immer zu beachten, dass gerade die Emissionswerte von Schwefeldioxid und BTEX stark von der Messmethodik abhängen. Die hier ermittelten Werte wurden mit Neusand

durchgeführt und lagen leicht über den von [ZYM15] vorgestellten Literaturwerten. Beim Einsatz von Altsand, wie es in fast allen Gießereien aus wirtschaftlichen Gründen notwendig ist, ergeben sich teilweise dreifach so hohe Werte. Da in dieser Darstellung der Abguss als einzige BTEX-Quelle aufgeführt ist, würde dies auch eine Verdreifachung der Werte bei der Gesamtbetrachtung bedeuten. Im nachfolgenden Kapitel 3.8 wird mit den in Tabelle 16 dargestellten Werten kalkuliert und nicht mit den sehr wahrscheinlich höher liegenden Realwerten.

3.8 Ökonomischer Vergleich und marktwirtschaftliche Relevanz

Trotz der technischen Einsatzfähigkeit und der umwelttechnischen Vorteile zementgebundener Formstoffe ist deren Einsatz nur dann möglich, wenn dies auf wirtschaftlich tragbare Weise geschehen kann. Verglichen werden hier die bereits in Kapitel 3.7 vorgestellten Formstoffrezepturen. Ausgangslage für diese Abschätzung sind zunächst die aktuellen Marktpreise für die Binderkomponenten sowie die Entsorgungskosten für anfallende Altsande und -stäube. Die Daten stammen vom aktuellen Projektpartner Römheld & Moelle bzw. von den Lieferanten der Rohstoffe. Es ist anzumerken, dass die Deponiekosten nur Schätzwerte darstellen und je nach Deponiebetreiber stark schwanken können. So bewegen sich die Entsorgungskosten für furanhaltige Altsande laut Projektpartner im Bereich von 150-300 €/t. Die Eingrenzung der Bereiche wurde immer zu Gunsten des furanharzgebundenen Formstoffs gewählt, um ein Worst-Case-Szenario aus Sicht des zementgebundenen Formstoffs darzustellen. Dem furanharzgebundenen Formstoff wird dabei die Deponieklasse 3, dem zementgebundenen Formstoff die Deponieklasse 0 zugeordnet.

Tabelle 17 - Rohstoffkosten

Rohstoffkosten	€/t
Harz	1500
Härter	700
Tonerdezement	735
Calciumsulfat	200
Portlandzement	100
Wasser	6

Tabelle 18 - Entsorgungskosten

Entsorgungskosten	€/t
Deponieklasse 3	150
Deponieklasse 0	30

Tabelle 19 - Regenerierungsgrad

Regenerierungsgrad	%
Furanformstoff	97,5
Zementformstoff	94,0

Zur Abschätzung der anfallenden Altsande wurde ebenfalls auf die Daten des Projektpartners zurückgegriffen. Der dargestellte Regenerierungsgrad versteht sich als der Teil des genutzten Formstoffs, welcher erneut verwendet werden kann. Im Umkehrschluss entspricht der Kehrwert von diesem der Menge an zu entsorgendem Altsand inklusive Staub. Zum Vergleich wurden die bereits bekannten Formstoffrezepturen gewählt. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Zementbinder addieren sich bei allen drei Rezepten auf 4% Binder und 2% Wasser bezogen auf die Sandmasse. Formstoff 1 beschreibt die Ausgangsrezeptur, mit der zuerst erfolgreiche Abgüsse durchgeführt wurden. Der Anteil an Tonerdezement ist sehr hoch, was zu einem höheren Kostenanteil führt. Formstoff 2 beschreibt die Rezeptur, mit welcher die Industrierversuche durchgeführt und welche hinsichtlich Festigkeitsentwicklung und Rohstoffkosten bereits optimiert wurde. Formstoff 3 stellt eine weitere Optimierung dar, welche abermals kostengünstiger ist, aber eine geringfügig veränderte Aushärtungscharakteristik aufweist.

Abschlussbericht: RapidZem

In Tabelle 20 wird ersichtlich, welche Kosten pro Tonne hergestellten Formstoff auftreten (alle Angaben in €). Die Kosten für den im Formstoff enthaltenen Sand werden nicht mit einbezogen, da diese bei Neusand identisch wären und bei Regeneratsand aufgrund fehlender Erfahrungen nur schwer abgeschätzt werden können.

Tabelle 20 - Gesamtkostenbetrachtung

	Formstoff 1	Formstoff 2	Formstoff 3	Formstoff 4
Binderkosten pro Tonne Formstoff	25,24	16,08	14,14	14,10
Entsorgungskosten pro Tonne Formstoff	1,80	1,80	1,80	3,39
Gesamt	27,04	17,88	15,94	17,49

Es ist ersichtlich, dass zementgebundene Formstoffe bei Anschaffung vergleichbare Kosten verursachen und bei Entsorgung kostentechnisch Vorteile bieten können. Es ist jedoch zu beachten, dass bei der Umstellung eines Betriebes erhebliche Investitionskosten hinsichtlich Misch- und Regenerationsanlagen anfallen werden. Diese Kosten abzuschätzen ist sehr schwierig und abhängig vom konkreten und einsatzfähigen Regenerationsverfahren. Der aktuelle Vergleich der benannten Rezepturen zeigt, dass bezüglich Regenerierungskosten ein gewisser Spielraum besteht, bis sich bezogen auf den Formstoff ähnliche Gesamtkosten zwischen furanharz- und zementgebundenen Formstoffen ergeben. Es stellt sich abschließend die Frage, in welchem Umfang umweltfreundliche, zementgebundene Formstoffe die als bedenklich einzustufenden, harzgebundenen Formstoffe ersetzen können. Prädestiniert sind die in diesem Projekt entwickelten Zementbinder für den Großguss. Typische Produkte im Bereich des Großgusses sind beispielsweise Windkraftnaben und Maschinenbauteile, wie Presswerkzeuge und Maschinenbetten. Auch kleinere Gussformate kommen in Frage, solange ausreichende Aushärtezeiten gewährleistet werden können. Allgemein wird als potenzieller Markt der Bereich der handgeformten Gießereiformen anvisiert. Laut dem aktuellen Branchenbericht des BDG macht dieser etwa 40% des gesamten Bereichs der Eisengusswerkstoffe aus. Werkstoffseitig entfallen 94% davon auf Sphäroguss (GJS) und Grauguss (GJL) und damit auf zwei Werkstoffe, welche mit den neu entwickelten Zementbindern nachweislich abgegossen werden können [BDG18/2]. Bei einer aktuellen Gesamtmenge an Eisenguss von 4,2 Mio. t pro Jahr und einem konservativen Verhältnis an Formstoff zu Gussmetall von 4:1 ergibt dies einen Bedarf an 6,4 Mio. t Formstoff. Beim derzeitigen Einsatz von Furanharz werden mindestens 0,85 % Harz und 0,35 % Härter benötigt, was einem Verbrauch von etwa 51.300 t Furanharz und 21.100 t Härter bedeutet. Dem gegenüber stehen bei einem Bedarf von 4 % Zementbinder und 2 % Wasser etwa 241.500 t Zement und 120.700 t Wasser. Bezieht man die spezifischen Emissionswerte aus Kapitel 3.7.5 mit ein, ergeben sich für Deutschland die in Tabelle 21 dargestellten Gesamtwerte. Dadurch wird deutlich, dass nach diesen konservativen Abschätzungen jedes Jahr allein in Deutschland mehr als **525 t an Luftschadstoffen (BTEX, PAK u.ä.)** vermieden werden können, welche zu großen Teilen direkt in den Gießereien freigesetzt werden würden.

Tabelle 21 - Gesamtemissionen unterschiedlicher Formstoffe in Deutschland pro Jahr

	Formstoff 1	Formstoff 2	Formstoff 3	Formstoff 4
Gesamtbetrachtung bei 6,4 Mio. t Formstoff pro Jahr				
Energieverbrauch [TJ]	3287	2215	1914	3767
CO₂-Emissionen [t]	297.309	214.034	174.412	276.658
SO₂-Emissionen [t]	47,6	44,3	42,0	685,4
BTEX-Emissionen [t]	1,2	0,9	0,7	525,4

4 Fazit

Ziel des Projekts war die Entwicklung eines hydraulisch gebundenen Gießereiformstoffs für handgeformte Großgussteile aus Gusseisenwerkstoffen. Der Fokus lag dabei zunächst auf im Vollformguss hergestellten Gussteilen. Es wurde darüber hinaus aber auch die prinzipielle Einsatzfähigkeit für Formverfahren mit gezogenen Modellen gezeigt.

Der in diesem Projekt entwickelte Formstoff ist nachweislich für den regulären Betrieb in einer Vollformgießerei geeignet. Er lässt sich mit einem kontinuierlichen Mischverfahren herstellen und besitzt ausreichende Verarbeitungszeiten. Die Aushärtecharakteristik ist geeignet Formen herzustellen, die bereits nach 3-4 Stunden gedreht und nach spätestens 8 Stunden abgegossen werden können. Dabei ist eine Anpassung an unterschiedliche Temperaturen im Gießereibetrieb möglich. Das Auspacken der Form und das Ausschlagen der Kerne sind im Vergleich zum klassischen Zementsand-Formverfahren wesentlich einfacher. Die mit dem Formstoff erreichbare Oberflächengüte ist vergleichbar mit furanharzgebundenen Formstoffen und kann über die Verwendung angepasster Schichten noch weiter verbessert werden. Auch wenn bisher maximale Gussteilgrößen von 4 t mit dem neuartigen Formstoff gefertigt wurden, wird die Herstellung noch größerer Formen kein Problem sein, da eine höhere Formstoffmasse prinzipiell vorteilhaft für die Aushärtecharakteristik des Formstoffs ist.

Die Verwendung in Formverfahren mit Dauermodellen ist prinzipiell möglich, stellt jedoch höhere Anforderungen an die Modelle. So muss eine ausreichende Aushebeschräge gewährleistet sein, während selbst feinste Hinterschneidungen und Oberflächenrauigkeiten am Modell vermieden werden müssen. Im Gegensatz zu anderen Formstoffen verhält sich der zementgebundene Formstoff vergleichsweise steif und unnachgiebig, was schnell zu Spannungen und Rissen führen kann, wenn die zuvor aufgestellten Anforderungen an das Modell nicht erfüllt sind. Positiv ist bei diesem Formverfahren jedoch, dass ein zügiges Auftragen der Formschichte als unproblematisch gesehen wird.

Die Regenerierung zementgebundener Formstoffe ist prinzipiell möglich, besonders was die Kornvereinzelung betrifft. Problematisch ist die Entfernung der Binderhüllen, welche höhere Anforderungen an ein entsprechendes Regenerierungsverfahren stellt. Eine Minimierung der Binderhüllen wird als sehr vorteilhaft angesehen, da so bei Wiederverwendung geringere Mengen an zusätzlichem Wasser als Reaktionsmedium hinzugegeben werden müssen. Es ist empfehlenswert, diesen Aspekt tiefergehend zu beleuchten, da ein funktionstüchtiges Regenerierungsverfahren zwingend notwendig ist für eine wirtschaftliche Nutzung von zementgebundenen Formstoffen im großen Stil.

Die in diesem Projekt entwickelten, optimierten Zementrezepturen lassen sich auch aus wirtschaftlicher Sicht gewinnbringend einsetzen und können seitens der Kostenstruktur mit gängigen harzgebundenen Formstoffen konkurrieren. Besonders die Entsorgungsproblematik wird durch die Verwendung zementgebundener Formstoffe stark gemindert. Dies macht derartige Formstoffe besonders für Betriebe attraktiv, welche nur einen kleinen Teil ihrer Produktion im Handformverfahren herstellen und die dabei verwendeten Formstoffe bisher komplett entsorgen müssen.

Letztendlich birgt die Verwendung zementgebundener Formstoffe als Substitution zu harzgebundenen Formstoffen ein enormes Potential zur Verminderung umwelt- und gesundheitsschädlicher Emissionen, wie etwa Schwefeldioxid und aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. BTEX). Allein die BTEX-Emissionen ließen sich innerhalb Deutschlands um mehr als 500 t pro Jahr reduzieren. In Deutschland werden jedoch nur 5% der weltweiten Produktion an Gusswerkstoffen erzeugt. Diese Verminderung an schädlichen und geruchsintensiven Emissionen wird besonders innerhalb der Gießereien im direkten Arbeitsumfeld der Mitarbeiter auftreten und bietet daher eine besondere Chance, direkt die Arbeitsbedingungen der Mitarbeiter sowie das räumliche Umfeld der Gießerei nachhaltig zu verbessern.

5 Quellen

- [ALA07] ALAOUI, A.; FERAILLE, A.; STECKMEYER, A.; LE ROY, R., 2007. New cements for sustainable Development, in: Proceedings of 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 8.-13.7.2007
- [BEI52] BEILHACK, M. 1952. Neue Erfahrungen beim Zementsand-Formverfahren.
In: *Die Gießerei* **39** (Heft 17), S. 405-410. ISSN 0016-9765
- [BDG18] BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN GIESSEREI-INDUSTRIE, 2018.
BDG-Richtlinie R 311: Emissionen beim Einsatz von Formstoffbindemitteln und Formüberzugstoffen, Düsseldorf
- [BDG18/2] BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN GIESSEREI-INDUSTRIE, 2018. Die Branche in Zahlen - Branchenkennzahlen, Düsseldorf.
- [BMW114] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, 2014. Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben Entwicklung einer Methode zur Prognose von Schadstoffemissionen aus Gießereien, Düsseldorf
- [BRO64] L.H. Brown; D.D. Watson 1964. Bindemittel zum Herstellen von Sandkernen für Gießereizwecke. Anmeldung: 11.07.1960. BRD, Patentschrift DE000001239436A. 27.04.1964
- [CRO52] J. CRONING 1952. Verfahren zur Herstellung von Gießereihohlkernen und Gießereiformhäuten. Anmeldung: 02.02.1944. BRD, Patentschrift DE000000832937B. 31.01.1952
- [DGUV11] DEUTSCHE GESETZLICHE UNFALLVERSICHERUNG E.V., 2011. Grenzwerteliste 2011 - Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz, Berlin
- [DGUV14] DEUTSCHE GESETZLICHE UNFALLVERSICHERUNG E.V., 2014. Gefahrstoffliste 2014 GHS - Gefahrstoffe am Arbeitsplatz, Berlin
- [DUR31] J.B. DURAND, 1931. Herstellung von Formen und Kernen für Metallgießereizwecke. Anmeldung: 29.09.1928. DR, Patentschrift DE000000520175A. 19.02.1931
- [EBE11] EBERLEIN, J.; POLZIN, H. 2011. Entwicklungstendenzen bei der Herstellung großer Schiffspropeller aus Aluminiumbronze. In: *Gießerei-Praxis* **2011** (Heft 4), S. 131-135. ISSN 0016-9781
- [END42] ENDELL, K., STRASMANN, W., 1942. Über synthetische Gießereisande mit Zement als Bindemittel. In: *Die Gießerei* **29** (Heft 21), S. 349-356. ISSN 0016-9765
- [FOR40] FOREST, A.V. 1940. Wiederaufbereitung des mit Zement gebundenen Formsandes. In: *Die Gießerei* **27** (Heft 22), S. 429-430. ISSN 0016-9765
- [GAR88] GARDZIELLA, A.1988. Furanharze, in: BECKER, G.W.; BRAUN, D., Kunststoffhandbuch, Band 10, Duroplaste. München: Carl Hanser Verlag, ISBN: 3446144188
- [GIE06] GIELEN, D.; TANAKA, K., 2006. Energy efficiency and CO₂ emission reduction potentials and policies in the cement industry: Towards a plan of action, in: Proceedings of the IEA/WBCSD Workshop on Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry, Paris, 15.-16.05.2006

Abschlussbericht: RapidZem

- [GIP06] BUNDESVERBAND DEUTSCHER GIPSINDUSTRIE E.V., 2006. Gips-Datenbuch, Berlin
- [GOE43] H. GOEDEL, 1943. Modell für Gießformen mit Zement als Bindemittel enthaltende Formmassen. Anmeldung: 23.12.1939. DR, Patentschrift DE000000735554A. 15.04.1943
- [GOE44] H. GOEDEL, M. MAIER, 1944. Gußform. Anmeldung: 03.01.1941. DR, Patentschrift DE000000747976A. 16.03.1944
- [GRB16] GRBEŠ, A., 2016. A Life Cycle Assessment of Silica Sand: Comparing the Beneficiation Processes, in: Sustainability 8 (Heft 1), S. 11. ISSN 2071-1050
- [HAB14] HABERT, G., 2014. Assessing the environmental impact of conventional and 'green' cement production, in: PACHECO-TORGAL, F.; CABEZA, L.F.; LABRINCHA, J. A.; DE MAGALHÃES, A., Eco-efficient Construction and Building Materials. Camebridge: Woodhead Publishing. S. 199-238. ISBN 978-0-85709-767-5
- [HEL07] HELMHOLTZ-FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE - INSTITUT FÜR TECHNIKFOLGENABSCHÄTZUNG UND SYSTEMANALYSE, 2007. Datenprojekt Grunddatensätze Gips und Gipsprodukte im Netzwerk Lebenszyklusdaten
- [HEN16] HENRY-LANIER, E.; SZEPIZDYN, M.; WÖHRMEYER, C.; PARR, C., 2016. Optimisation of the Environmental Footprint of Calcium-Aluminate-Cement Containing Castables, in: Refractories Worldforum 8 (Issue 3), S.81-86. ISSN 1868-2405
- [HEN17] HENRY-LANIER, E.; WÖHRMEYER, C.; ZETTERSTRÖM, C., 2017. Reduction of Energy Consumption with a New Class of Calcium Aluminate Bonded Dense Castables, in: 60th International Colloquium on Refractories, Aachen, 18.-19-10.2017
- [HOL14] HOLTZER, M.; ŻYMANKOWSKA-KUMON, S.; BOBROWSKI, A.; DAŃKO, R.; KMITA, A., 2014. The Influence of Reclaim Addition on the Emission of PAHs and BTEX from Moulding Sands with Furfuryl Resin with the Average Amount of Furfuryl Alcohol, in: Metalurgija 53 (Heft 4), S. 451-454. ISSN 0543-5846
- [HOL14/2] HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A.; DAŃKO, R.; KMITA, A.; ŻYMANKOWSKA-KUMON, S.; M. KUBECKI, M.; GÓRNY, M., 2014 Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) from the Furan Moulding Sands with Addition of the Reclaim, in: Archives of Foundry Engineering 14 (Special Issue 1), S. 37-42. ISSN 1897-3310
- [HOL15] HOLTZER, M.; ŻYMANKOWSKA-KUMON, S.; BOBROWSKI, A.; DAŃKO, R.; KMITA, A., 2015. Influence of the Hardener on the Emission of Harmful Substances from Moulding Sands with Furan Resin in the Pyrolysis Process, in: Archives of Foundry Engineering 16 (Issue 1), S. 107-111. ISSN 1897-3310
- [HOL16] HOLTZER, M.; DAŃKO, R.; KMITA, A., 2016. Influence of a Reclaimed Sand Addition to Moulding Sand with Furan Resin on Its Impact on the Environment, in: Water, air, and soil pollution 227 (Heft 1), S. 16-28. ISSN 0049-6979
- [IARC06] WORLD HEALTH ORGANIZATION; INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2006. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Volume 88. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol, Lyon. ISBN 92-832-1288-6
- [IHS16] IHS MARKIT, 2016. Chemical Economics Handbook, Furfuryl Alcohol and Furan Resins, London.
- [JUN06] JUNGLBUTH, N., 2006. Vergleich der Umweltbelastungen von Hahnenwasser und Mineralwasser, in: Gas, Wasser, Abwasser 2006 (3): S. 215-219. ISSN: 1018-760X

Abschlussbericht: RapidZem

- [LAM96] J. LAMPEL, 1896. Formmasse. Anmeldung: 01.11.1895. DKR, Patentschrift DE000000088098A. 21.07.1996
- [NAU62] NAUMANN, F. 1962. Das Zementsand-Formverfahren, 3. Auflage. Berlin: Verlag Schiele & Schön
- [NEU18] persönliches Gespräch, Thomas Neumann, Leiter F&E Schwenk Zement, Werk Karlstadt, 10.08.2018
- [NEU19] persönliches Gespräch, Thomas Neumann, Leiter F&E Schwenk Zement, Bopfingen, 17.12.2019
- [PIE64] PIEPER, H. 1964. Die Verwendung von Schaumstoffmodellen für die Herstellung von Zementsandformen. In: *Die Gießerei* **51** (Heft 26), S. 805-814. ISSN 0016-9765
- [RAM77] RAMMELSBERG, J. 1977. Neuere Entwicklung beim Zementformverfahren. In: *Die Gießerei* **64** (Heft 17), S. 437-440. ISSN 0016-9765
- [RM19] Interne Daten der Römheld & Moelle Eisengießerei GmbH, 2019
- [SUR41] SCHURIN, P.S., 1941. Das Gießen in Zementformen. In: *Die Gießerei* **28** (Heft 6), S. 143-135. ISSN 0016-9765
- [THU76] THURY, W.; SAGMEISTER, H.D. 1976. Schnellhärtender Formsand mit Spezialzement und Ton als Bindemittel. In: *Gießerei-Rundschau* **23** (Heft 7), S. 85-89. ISSN 0016-979X
- [TIT87] U. TITSCH 1987. Zementformstoff mit verbesserten Gebrauchswerteigenschaften. Anmeldung: 25.03.1986. DDR, Patentschrift DD247618A1. 15.07.1987
- [TUM11] TUMOLVA, T.; KUBOUCHI, M.; AOKI, S.; SAKAI, T., 2011: Evaluating the Carbon Storage Potential of Furan Resin-Based Green Composites, in: 18th International Conference on Composite Materials, Jeju Island, 21.-26.08.2011
- [UMÖ17] UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH, 2017. Sulphuric Acid Production, Wien
- [UMW06] UMWELTBUNDESAMT; 2006. Einsatz von Sekundärbrennstoffen, Umsetzung des Inventarplanes und nationale unabhängige Überprüfung der Emissionsinventare für Treibhausgase, Teilvorhaben 02. ISSN 1862-4804
- [UMW16] UMWELTBUNDESAMT, 2016. CO₂-Emissionsfaktoren für fossile Brennstoffe, Dessau-Roßlau. ISSN 1862-4359
- [VDA11] Verband der Automobilindustrie, 2011. Energiebedarfs- und Emissionsvergleich von LKW und Bahn im Güterfernverkehr, Leinfelden - Echterdingen
- [VDZ02] VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E.V., 2002. Zementrohstoffe in Deutschland, Düsseldorf
- [VDZ15] VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E.V., 1996-2015. Umweltdaten der deutschen Zementindustrie, Düsseldorf (jährlich veröffentlichter Bericht)
- [VIR76] VIRTAMO, M.; TOSSAVAINEN, A., 1976. Gases formed from furan binding agents, in: *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* **2** (Heft 1), S. 50-53. ISSN 0355-3140
- [VROM08] MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND THE ENVIRONMENT (VROM); MINISTRY OF SOCIAL AFFAIRS AND EMPLOYMENT (SZW); MINISTRY OF

PUBLIC HEALTH, WELFARE AND SPORT (VWS), 2008. Risk Assessment 2-Furaldehyde (Furfural), Final Report, Bilthoven

[ŻYM15] ŻYMANKOWSKA-KUMON, S., 2015. The BTEX Emission from Moulding Sands with Furan Resin Dependence on the VOC Content and Loss on Ignition, in: Metalurgija 54 (Heft 4), S. 607-610. ISSN 0543-5846

[ŻYM16] ŻYMANKOWSKA-KUMON, S.; BOBROWSKI, A.; GABROWSKA, B., 2016. Comparison of the Emission of Aromatic Hydrocarbons from Moulding Sands with Furfural Resin with the Low Content of Furfuryl Alcohol and Different Activators, in: Archives of Foundry Engineering 16 (Issue 4), S. 187-190. ISSN 1897-3310