

**Untersuchung zur Nutzung der Vakuumtrocknungshärtung
für die Herstellung und den Einsatz
magnesiumsulfatgebundener Kerne für den Leichtmetallguss**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

von Dipl.-Wirt.-Ing. Martin Sobczyk
geb. am 23.09.1975 in Magdeburg
genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Bähr
Prof. Dr.-Ing. habil. Sandor Vajna
Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Tilch

Promotionskolloquium am 3. März 2008

CONCORDIA PARVAE RES CRESCUNT
DISCORDIA MAXIMAE DILABUNTUR
(SALLUST)

– Meiner Familie gewidmet –

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Fertigungstechnik und Qualitätssicherung (IfQ) der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. Von März 2002 bis August 2005 wurde ich dabei durch die Friedrich-Naumann-Stiftung als Promotionsstipendiat mit Mitteln des BMBF finanziell unterstützt, deren Mitarbeitern ich auf diesem Wege für die freundliche, jederzeit hilfsbereite und unkomplizierte Unterstützung meines Vorhabens danken möchte.

Teile der Arbeit entstanden im Rahmen der Zusammenarbeit auf diesem Gebiet mit der Firma Rautenbach in Wernigerode (heute NEMAK Wernigerode). Dank sagen möchte ich an dieser Stelle meinem Betreuer Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Bähr für die Begleitung des Vorhabens, die fachliche Unterstützung und die Vermittlung der notwendigen Kontakte sowie den Gutachtern Prof. Dr.-Ing. habil. Sandor Vajna und Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Tilch für Unterstützung und Kontrolle dieser Arbeit.

Aufgrund der Komplexität des Forschungsvorhabens waren verschiedene Institute der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg bei der Durchführung von Experimenten eingebunden, so das Institut für Experimentelle Physik, das Institut für Anorganische Chemie, das Institut für Chemische Verfahrenstechnik, das Institut für Stahlbau und Logistik sowie das Institut für Werkstoff- und Fügetechnik, deren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern ich für Rat und Unterstützung sowie die Überlassung von Geräten hiermit herzlich danken möchte. Stellvertretend möchte ich hier Dr. Wolfram Knapp für seine stete Hilfsbereitschaft bei Fragen der Vakuumphysik danken.

Dank sagen möchte weiterhin allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Fertigungstechnik und Qualitätssicherung, die meinen beruflichen Werdegang über diese Zeit begleitet, unterstützt und gefördert haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Dr. Andrew Kaldos von der Liverpool John-Moores-University sowie Prof. Takashi Sato und Prof. Takehiko Watanabe von der University Niigata, die mir während meiner Forschungsaufenthalte in Großbritannien bzw. Japan die Freiheit ließen, diese Arbeit voran zu bringen.

Ein großer Dank geht schließlich an meine ganze Familie, die mir auf meinem bisherigen Lebensweg die Freiräume ermöglicht hat, ein solches Vorhaben anzugehen sowie hier ganz besonders meiner Frau Christine, ohne deren stete Unterstützung diese Arbeit nicht entstanden wäre.

Magdeburg/ Wernigerode/ Weferlingen, im Juni 2007

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Stand der Technik und Problemstellung	5
4	Das Bindersystem Magnesiumsulfat	19
5	Das Temperatur- und Feuchteverhalten des Bindersystems Magnesiumsulfat	27
5.1	Problemstellung und Definitionen	27
5.2	Ursachen von Luftfeuchteschwankungen	34
5.3	Simulation der Kerntemperaturen beim Gießen.....	38
5.4	Feuchtemesstechnik für die Versuchsreihen	44
5.5	Versuchsaufbau	45
5.6	Versuchsplanung und -durchführung	47
5.7	Ergebnisse der Befeuchtungsversuche	47
5.8	Zusammenfassung der Befeuchtungsversuche.....	59
6	Trocknungshärtung magnesiumsulfat-gebundener Sandkerne	65
6.1	Vorüberlegungen.....	65
6.2	Trocknung und Feuchtemessung.....	75
6.3	Trocknung unter Vakuum	76
6.4	Aufbau der Versuchsanlage	77
6.5	Versuchsplanung und -durchführung.....	81
6.6	Ergebnisse der Vakuumtrocknungsversuche	82
6.6.1	Entformbarkeit	82
6.6.2	Trocknungsverlauf und Durchtrocknung	83
6.6.3	Druckfestigkeit	85
6.6.4	Trocknungszeit.....	89
6.7	Zusammenfassung der Trocknungsversuche	94
7	Weitere Arbeiten	96
7.1	Homogene Formstoffmischung.....	96
7.2	Oberflächen des Formgrundstoffes	101
8	Zusammenfassung und Ausblick	103
9	Thesen	106

Überblick

Die vorliegende Arbeit untersucht die Prozesskette der Herstellung anorganisch gebundener Kerne für die Herstellung von Leichtmetallgussstücken im Schwerkraftgießen. Ausgehend vom derzeitigen erreichten Stand der Technik werden die Probleme innerhalb der Prozesskette für die Anwendung von Magnesiumsulfat als Bindemittel dargestellt – dies sind vorrangig Probleme bei Lagerung und Transport, bei der Herstellung der Kerne und der prozesssicheren Feuchtemessung. Anhand von Grundlagenuntersuchungen zur Wechselwirkung von Magnesiumsulfat mit der Luftfeuchte in Abhängigkeit von der Lufttemperatur werden ein Prozessfenster für die Anwendung ermittelt und Vorschriften und konzeptionelle Überlegungen für ein übergreifendes Luftfeuchte-Managementsystem vorgestellt.

Zur sicheren, energiearmen Herstellung sowie zur prozesssicheren Feuchtemessung wird ein Verfahren vorgeschlagen, das Vakuum zur Trocknung der Kerne und zur Messung der Restfeuchte verwendet. Aus der theoretischen Beschreibung des Verfahrens wird eine Versuchsanlage entwickelt, mit der Grundlagenversuche zur Vakuumtrocknung durchgeführt werden können. Die damit erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Vakuumtrocknungshärtung (im Gegensatz zu den derzeit gebräuchlichen Verfahren) bei geringerem Energieeinsatz eine homogene Durchtrocknung der Kerne ermöglicht und darüber hinaus eine Aussage zum Restwassergehalt in den Kernen möglich ist. Eine Weiterentwicklung des Verfahrens ist über eine Pilotanlage zur Herstellung serientauglicher Kerne möglich.

Abstract

This paper deals with the topic of improving a value adding chain for inorganic bonded cores used for manufacturing of lightmetal gravity castings. Describing the state of art in that field the investigation focusses on the main issues of inorganic coremaking when using a system based on magnesium sulphate and water. These issues occur during storage and transportation as well as during dehydratization inside or outside the core box. Basic investigations were conducted to clear the effects of air humidity and temperature on manufactured cores. From those results regulations and process parameters can be derived to secure safe core transportation and storage operations.

To ensure moist free cores and to gain an easy-to-measure parameter during production a new process of drying and hardening of inorganic bonded cores will be developed and investigated in this paper. In this process vacuum technology is used to dry out water from the core while using partial pressure as a parameter for process control and operation. A further development of this process should be possible by using a pilot installation, which can be dimensionized by using the results of this work.

Formelzeichen, Symbole und Abkürzungen

Bedingt durch die in den verschiedenen Teilbereichen der Wissenschaft verbindlichen Konventionen sind Formelzeichen gelegentlich mehrmals vergeben.

α	thermischer Längenausdehnungskoeffizient	$[10^{-6} \text{ m/ K}]$
$\varepsilon(T)$	Emissionsgrad (Strahlungsgesetz, $0 < \varepsilon < 1$)	$[-]$
φ	rel. Luftfeuchte	$[\%]$
μ	Mischungsverhältnis	$[-]$
μ_w	Mischungsverhältnis bei Sättigung	$[-]$
ρ_w	absolute Luftfeuchte	$[\text{kg/ m}^3]$
$\rho_{w\text{max}}$	maximale Feuchte während Sättigung	$[\text{kg/ m}^3]$
σ	Spannung, Materialkonstante	$[\text{N/ mm}^2]$
σ	Oberflächenspannung (chemisch)	$[\text{mN/ m}]$
η	dyn. Viskosität	$[\text{mPa s}]$
h	Wirkungsgrad	$[-]$
ν	kin. Viskosität	$[\text{m}^2/\text{ s}]$
θ	Temperatur	$[\text{°C}]$
c	Lichtgeschwindigkeit	$[10^3 \text{ m/ s}]$
c	spez. Wärmekapazität	$[\text{kJ/ kg K}]$
e	Dampfdruck	$[\text{bar}]$
E	Sättigungsdampfdruck	$[\text{bar}]$
h	Wärmeübergangskoeffizient	$[\text{W/ m}^2 \text{ K}]$
h	Plancksches Wirkungsquantum	$[6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}]$
H	Enthalpie	$[\text{KJ/ kg}]$
k	Boltzmann-Konstante	$[1,3 \cdot 10^{-23} \text{ J/ K}]$
m	Masse	$[\text{kg}]$
p_D	Partialdampfdruck	$[\text{mbar}]$
p_{SD}	Sättigungsdampfdruck ($p_{SD} = f(T)$)	$[\text{mbar}]$
Q	Wärme	$[\text{KJ}]$
R_w	Gaskonstante des Wassers,	$[461,52 \text{ J/ (kg K)}]$
S	Entropie, dS : Entropieänderung	$[\text{J/ K}]$
S	Sättigungsfeuchte	$[\text{g/ m}^3]$
s	spezifische Luftfeuchtigkeit	$[\text{g/ m}^3]$
s	Stefan-Boltzmann-Konstante	$[5,6 \cdot 10^{-8} \text{ W/ m}^2 \text{ K}^4]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
t	Temperatur	$[\text{°C}]$
U	innere Energie	$[\text{KJ}]$
x	Mengenanteil des Wassers in wasserdampfbeladener Luft	$[\text{kg/ kg}]$
DWD	Deutscher Wetterdienst	
IFQ	Institut für Fertigungstechnik und Qualitätssicherung	
IFSL	Institut für Stahlbau und Logistik	
IWW	Institut für Werkstoff- und Fügetechnik	
MgSO_4	Magnesiumsulfat	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zylinderkopf und zu seiner Herstellung verwendetes Kernsortiment. Die Kerne können als Typvertreter gesehen werden, trotz geometrischer Unterschiede bei unterschiedlichen Zylinderköpfen bleiben die wesentlichen Spezifika gleich (Werkbild Rautenbach)	6
Abbildung 2: Prozesskette der Kernherstellung (schematisch).....	8
Abbildung 3: Kernherstellungsverfahren (nach BINDERNAGEL [49], [50]).....	9
Abbildung 4: Marktanteile der Formstoffbinder für die Kernherstellung nach Verfahrensgruppen (nach [51])	10
Abbildung 5: Summenformeln und Struktur der wichtigsten Collagen-Bestandteile.....	15
Abbildung 6: Bentonitumhüllte Sandkörner – die Bindung des Sandkornes erfolgt durch die mechanische Umklammerung durch die Schichten des Montmorillonit-Kristalls, eines Schichtsilicates. Wasser ist notwendig, um die Silicatstruktur aufquellen zu lassen.	20
Abbildung 7: $MgSO_4$ -gebundene Sandkörner – die Bindung erfolgt durch die Adhäsion von Salzkristallen auf der Kornoberfläche. Die Haftungsbedingungen der Oberfläche sowie das Benetzungsverhalten des Trägermediums Wasser spielen eine große Rolle bei der Ausbildung der Bindung.	20
Abbildung 8: Kristall und Struktur des Epsomit-Kristalles [112].....	21
Abbildung 9: Struktur des Kieserit-Kristalls [113]	22
Abbildung 10: Struktur von $MgSO_4$ (nach CASNET).....	22
Abbildung 11: Phasendiagramm $MgSO_4$: Löslichkeit in Wasser und Bildung der Hydratstufen (nach [117]). Deutlich ist die Abnahme der Löslichkeit oberhalb von $69^\circ C$ zu erkennen	24
Abbildung 12: Bildung und Beständigkeit der Hydratstufen im System $MgSO_4-H_2O$ (nach [118]) sowie die gießereirelevanten Temperatur- (rot) und Luftfeuchtigkeitsbereiche (blau)	26
Abbildung 13: Sättigungsmenge von Wasserdampf in Luft [120].....	29
Abbildung 14: Tagesgänge der Temperatur im langjährigen Mittel in unterschiedlichen Kühllastzonen (1 – 4: Küsten, Übergangs- und Binnenklima) [120].....	35
Abbildung 15: Jahresgänge der Temperatur: Küstenklima (links) und Binnenklima (rechts) [120]	35
Abbildung 16: Jahresgang der Außenluftfeuchte und der Außentemperatur im langjährigen Mittel [120]	36
Abbildung 17: Mollier h,x -Diagramm für feuchte Luft (Beispiel. $p = 0,95$ bar) [126]	37
Abbildung 18: Simulation des Temperaturverlaufes an der Oberfläche eines Wassermantelkernes beim Gießen	39
Abbildung 19: Simulation des Temperaturverlaufes an der Oberfläche eines Kanalkernes beim Gießen	40
Abbildung 20: Simulation der Temperaturverläufe in der Kernmitten für den Kanalkern.....	41
Abbildung 21: Simulation der Temperaturverläufe in der Kernmitte eines Wassermantelkernes unter dem besonders gefährdeten Bereich zum Nockenwellenlagerbereich....	42
Abbildung 22: Simulation der Temperaturverläufe in der Kernmitte eines Wassermantelkernes im Bereich großer Materialanhäufung	43
Abbildung 23: Versuchsaufbau (von links): Klimaschrank, Feuchtemessgerät Sartorius MA30 und Sartorius-Waage zur Bestimmung der Feuchteaufnahme mit einem Probenträger	46
Abbildung 24: Probenträger mit gleichem Volumen, aber unterschiedlicher Oberfläche zur Untersuchung des Einflusses des Sorptionsmoduls M_S	46

Abbildung 25: Epsomit-Kristall: Deutlich erkennbar die Nadelbildung, die unter definierten Temperatur- und Feuchtebedingungen einsetzt	48
Abbildung 26: Kristallbildung Kieserit: unter definierten Temperatur- und Luftfeuchtebedingungen bildet sich eine amorphe Struktur	48
Abbildung 27: Stabilitätsbereiche der Hydratstufen. Die untersuchten Parameterkombinationen sind als rote Punkte markiert. Rechts der Linie ABC (grün) liegt der für Gießereianwendungen wichtigen Bereich des stabilen Kieserits.(Monohydrat).	49
Abbildung 28: Wasseraufnahmeverhalten von wasserfreiem $MgSO_4$ in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte (Berechnung) – Darstellung zeigt die fehlenden Mol Wasser bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung.....	52
Abbildung 29: Wasseraufnahmeverhalten von $MgSO_4 \cdot H_2O$ in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte – dargestellt sind die aufgenommenen Mol Wasser (Messwerte).....	52
Abbildung 30: Entfeuchtungsverhalten von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte	55
Abbildung 31: Änderung der Wasseraufnahmegeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Sorptinsmodul für die Parameterkombination $30^\circ C / 80\%$	57
Abbildung 32: Verbacken und Aufwölben des ursprünglich losen und glatten Substrates infolge von Umkristallisation und Volumenzunahme durch Wasseraufnahme.....	58
Abbildung 33: T,s-Diagramm des Wassers [129]	67
Abbildung 34: Verschiebung der Gleichgewichtslinie durch Zugabe von Salzen [130]	68
Abbildung 35: Abkühlung der Werkzeugkontur durch fortwährendes Verdampfen von Wasser und die Entnahme der Kerne: links: Werkzeug bei Versuchsbeginn, rechts: Werkzeug nach drei Schüssen. Die Temperierung ist insgesamt inhomogen, die Mitteltemperatur ist um mehr als $10^\circ C$ gefallen, in den Außenbereichen wird die Solltemperatur weit unterschritten.	69
Abbildung 36: Unterschiedliche Durchhärtung von Kernen, die mit Magnesiumsulfat-Binder gebunden wurden. Links: unmittelbar nach Entnahme aus dem Werkzeug (der noch nicht ausgehärtete Formstoff ist beim Schneiden heraus gefallen), recht: nach 16 Stunden Lufttrocknung, dazwischen jeweils in 2-Stunden-Schritten geschnitten. Hierbei bilden sich im Inneren des Kernes Polyhydrate, die beim anschließenden Vergießen das Wasser explosionsartig abgeben.....	69
Abbildung 37: Vakuumzylinder für die Vorversuche sowie damit hergestellte Versuchskörper Mk. I (Sand: WF34, Heizung $50^\circ C$, Trockendauer <60 sec.).....	77
Abbildung 38: Werkzeug Mk. III zur Herstellung von Prüfkörpern nach VDG P38 (links) sowie damit erzeugte Prüfkörper (rechts)	78
Abbildung 39: Werkzeug Mk. IV zur Herstellung von Druckproben (links zerlegt, rechts zusammengesetzt)	79
Abbildung 40: Werkzeug Mk. IV im Zusammenbau mit Heizmanschette und Vakuumpumpe (links). Der Werkzeugeinsatz auf der Prüfmaschine, mit der die Proben verdichtet wurden (rechts).....	79
Abbildung 41: Werkzeug Mk. IV, schematischer Aufbau (links) und Einsatz zur Verdichtung des Formstoffes	80
Abbildung 42: Versuchsaufbau und Messanordnung zur Bestimmung der Drücke im Werkzeug sowie der Druckunterschiede im Versuchsverlauf	82
Abbildung 43: Bildung von Mono- und Polyhydraten. Bei zu starkem Temperaturabfall im Kerninneren kann die Bildung von Epsomit (Heptahydrat, Nadelform) und anderen Polyhydraten erfolgen (links). Eine Steuerung der Kerninnentemperatur durch Vorwärmen des Formstoffes und eine Beheizung	

	des Werkzeuges kann diesem entgegenwirken und die Bildung des Monohydrates unterstützen (rechts).....	84
Abbildung 44:	Ausbreitung der Trocknungsfront. Die Trocknung beginnt am Anlagepunkt des Vakuums und breitet sich von dort in Form eines Kegels in das Innere des Kernes aus. Der geringe Vakuumwiderstand der Grenzschicht zwischen Werkzeug und Probe ermöglicht auch dort die schnelle Ausbreitung, so dass auch von hier eine Trocknung erfolgt.	85
Abbildung 45:	Druckfestigkeitsprüfung der hergestellten Proben. Die Proben zeigen nach der Trocknung einen homogenen Aufbau im Inneren, Gebiete mit losem Sand oder Restfeuchte (wie bei der klassischen thermischen Trocknung) sind nicht erkennbar.	86
Abbildung 46:	Einflussparameter der Festigkeit. Der größte Einfluss auf das Ergebnis der Durchhärtung wird durch die Werkzeugtemperatur bewirkt, Sandtemperatur und Binderanteil erklären nur etwa ein Viertel der gemessenen Festigkeitsunterschiede.	87
Abbildung 47:	Werkzeugtemperatur und erreichbare Druckfestigkeit. Die Variation der Werkzeugtemperatur erklärt einen Großteil Schwankungen der Druckfestigkeit. Die Ursache ist vor allem in der Chemie des Bindemittels zu finden, eine Interpolation der Kurve daher nicht möglich. Die Beheizung des Werkzeugs ist erforderlich, um die durch die Wasserverdampfung entzogene Verdampfungsenthalpie im Werkzeug zu ersetzen und um die für die Bildung des Monohydrates optimalen Temperaturen im Kern sicherzustellen. Eine zu geringe Temperatur begünstigt die Bildung von Polyhydraten, eine zu hohe Temperatur würde zum „Totbrennen“ des Binders führen.	88
Abbildung 48:	Erreichbare Druckfestigkeit in Abhängigkeit von Binderanteil und Sandtemperatur. Hohe Binderanteile bewirken eine höhere Festigkeit, der Binderanteil ist jedoch nicht beliebig steigerbar (Festigkeit hier als maximale Druckkraft angegeben).....	89
Abbildung 49:	Einflussparameter der Trocknungsdauer. Der Binderanteil hat den größten Einfluss, eben so hoch ist der Einfluss der Sandtemperatur. Geringe Binderanteile und hohe Vorwärmtemperaturen unterstützen eine schnelle Durchhärtung besser als erhöhte Werkzeugtemperaturen.....	90
Abbildung 50:	Trocknungsdauer als Funktion von Binderanteil und Werkzeugtemperatur. Die Werkzeugtemperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Dauer der Trocknung.	91
Abbildung 51:	Trocknungsdauer als Funktion von Binderanteil und Sandtemperatur. Die Sandtemperatur beeinflusst die Trocknungsgeschwindigkeit maßgeblich, je höher die Vorwärmung ist, desto schneller wird das Wasser aus dem Formstoff ausgetrieben.....	91
Abbildung 52:	Einfluss der zu durchflutenden Länge und des Vakuumwiderstandes. Je größer die zu durchflutende Länge ist, desto größer ist der Vakuumwiderstand. Dieser ist darüber hinaus stark von der Nettodichte des Formstoffes abhängig, der durch die Zusammensetzung und den Verdichtungsgrad charakterisiert wird (hier konstant gehalten).....	92
Abbildung 53:	Viskosität einer $MgSO_4-H_2O$ -Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. Je höher die Konzentration, desto stärker steigt die Viskosität bei fallender Temperatur an. Die insgesamt – im Vergleich bspw. zu Kunstharzen – niedrige Viskosität verursacht jedoch Probleme, da die durch den Formstoff drückende Schießluft den wassergelösten Binder in Kernzwischenräume drückt und der Benetzungsgrad der Oberfläche damit abnimmt.....	98

Abbildung 54: Oberflächenspannung einer MgSO ₄ -H ₂ O-Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. Ähnlich reinem Wasser fällt die Oberflächenspannung mit der Temperatur ab, wobei der Abfall schwächer ausgeprägt ist.....	99
Abbildung 55: Proben des durch Wirbelschicht-Sprühgranulation gemischten Formstoffes. Die Sandkörner sind mit einer gleichmäßigen Schicht des (hier getrockneten) Binders überzogen, die EDX-Sonde gibt ein gleichmäßiges Signal für Mg- und S-Ionen. Die Staubanteile sind infolge des Verfahrens entfernt.....	100
Abbildung 56: Typvertreter Korn und Oberfläche H33	102
Abbildung 57: Typvertreter Korn und Oberfläche F34.....	102
Abbildung 58: Typvertreter Korn und Oberfläche WF34.....	102

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht Vor- und Nachteile unterschiedlicher Ionenverbindungen hinsichtlich des Einsatzes in Kernbindern [52]	11
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der wichtigsten Hydratstufen des Magnesiumsulfates [114], [115], [116].....	23
Tabelle 3: Löslichkeit von MgSO ₄ in H ₂ O in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Löslichkeitsmaximum liegt bei 69°C, Quelle: http://www.chdb.de/anorganik/chemikalien/chemikalie_anorg_7487-88-9.htm	24
Tabelle 4: Magnesiumsulfat: Molgewichte, MgSO ₄ -Gehalt und Wasseranteil unterschiedlicher Modifikationen	24
Tabelle 5: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Wassermantelkern	39
Tabelle 6: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Kanalkern	40
Tabelle 7: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Kanalkern	41
Tabelle 8: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Wassermantelkern	42
Tabelle 9: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Wassermantelkern	43
Tabelle 10: Untersuchte Parameter-Kombinationen	49
Tabelle 11: Werte des Gleichungsparameters c für wasserfreies MgSO ₄ in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchte	53
Tabelle 12: Approximierte Gleichungen und Bestimmtheitsmaß R ² für wasserfreies MgSO ₄	53
Tabelle 13: Dimensionen der Probenaufnahmen zur Untersuchung des Einflusses der sorbierenden Oberfläche	56
Tabelle 14: Beispiele für Luftfeuchte- und Temperaturwerte in einer Gießerei. Das Prozessfenster für die Monohydratstabilität wird dabei verlassen, auch eine Abdeckung der Palette ist in diesem Fall nicht sinnvoll.	59
Tabelle 15: Probenzusammensetzung	80

1 Einleitung

Der Automobilssektor steht weltweit unter Druck, seinen Kunden wirtschaftliche Fahrzeuge anzubieten, die gleichzeitig gesetzlichen Auflagen und Selbstverpflichtungen hinsichtlich des Kraftstoffausstoßes genügen. Als wirtschaftlich und zugleich umweltschonend gelten Fahrzeuge, die wenig Kraftstoff verbrauchen und geringfügig Schadstoffe emittieren. Dieser Aspekt ist von besonderer Bedeutung, da in den nächsten Jahren die Nachfrage nach persönlicher Mobilität bestehen bleiben wird und gleichzeitig bis 2008 ein Zielflottenverbrauchswert von 140 g CO₂/ km seitens der Hersteller erfüllt werden soll¹. Dies soll nicht zuletzt durch eine Optimierung der Verbrennungsprozesse und die konsequente Gewichtsreduzierung der Kraftfahrzeuge erreicht werden.

Dies betrifft insbesondere Motorbauteile wie Zylinderköpfe[1], [2], [3], [4], [5], [6], die im motorischen Prozess steigenden Belastungen (höhere Drücke und Temperaturen) ausgesetzt sind, gleichzeitig aber immer leichter und dünnwandiger hergestellt werden müssen. Für die mit ihrer Herstellung befassten Gießereien ergibt sich aus diesen konfliktären Zielen die Notwendigkeit, den Gießprozess fortwährend weiter zu entwickeln. Forschung und Entwicklung in diesem Bereich lassen sich vier Richtungen zuordnen:

- Weiterentwicklung von Legierungen und Eigenschaftsverbesserung (z.B. Einsatz partikelverstärkter Legierungen[7], [8], [9], gezielte Wärmebehandlung , [10], [11], [12], [13] oder Zulegieren von Elementen [14], [15])
- Weiterentwicklung der Gießprozesse (z.B. Verbesserung der Niederdruck-Gießverfahren zur ruhigeren Formfüllung, wie Counter Pressure Casting (CPC) [1], [16], [17], Gießverfahren mit bewegter Kokille zur Beruhigung des Gießstromes

¹ Zur Einhaltung dieses im Kyoto-Protokoll vereinbarten Ziels hat der Verband der europäischen Automobilhersteller (ACEA) 1999 im Rahmen einer freiwilligen Selbstverpflichtung gegenüber der EU-Kommission zugesagt, die Emissionen neu zugelassener Pkws bis zum Jahr 2008 im Durchschnitt auf einen Wert von 140 g CO₂/ km zu reduzieren (entspricht einem durchschnittlichen Kraftstoffverbrauch von 5,6 l/ 100km). Eine Fortführung der Reduktion auf 120 g CO₂/ km (= 4,9 l/ 100km) bis zum Jahre 2012 ist zu prüfen.

Vergleichbare Zielvorgaben bestehen auch in anderen Ländern. So wurden in China zum 1.7.2005 Verbrauchshöchstgrenzen für Neufahrzeuge von 7,2 l/ 100km (bei 500 kg Leergewicht) bis zu 15,8 l/ 100km (bei 2.700 kg Leergewicht) festgesetzt. Diese Höchstwerte werden im Zuge einer zweiten Stufe zum 1.7.2008 nochmals deutlich verschärft und dann bei 6,2 l/ 100 km (500 kg) und 14,0 l/ 100 km (2.700 kg) liegen.

Kalifornien hat auf der Basis des „Klimaschutzgesetzes für den Autobereich“ (2002) eine Verordnung zur Reduzierung der Emission von Treibhausgasen durch Pkws und Geländewagen für den Zeitraum 2009-2016 erlassen. Die dabei festgelegten Höchstwerte beziehen sich auf die gesamte Flotte und geben damit den Herstellern die Möglichkeit, überhöhte Emissionswerte einzelner Modelle auszugleichen. Zudem können Hersteller, die die vorgegebenen Emissionswerte vor dem hierfür anvisierten Zeitpunkt erreichen, ihre nicht ausgeschöpften Emissionsvolumina in Zertifikate umwandeln und diese entweder zur Kompensation möglicher zukünftiger Höchstwertüberschreitungen (bei steter Diskontierung) aufbewahren oder an andere Hersteller verkaufen.

- (Rotacast [18], [19], [20], [21], [22], Kipp- und Drehkipppgießen [23], und Gießverfahren zur Herstellung von gezielt eigenschaftsveränderten Schichten (Gradientengießen [24], [25], [26], [27]))
- Weiterentwicklung der verwendeten Werkzeuge und Hilfsmittel (z.B. konturnahe Kühlung [28], Einsatz von Filtern (exemplarisch [29], [30], [31]), Reduzierung von Bindemitteln ([32], [33]), alternative Bindemittel (siehe Diskussion der Literatur dazu untenstehend) und alternative Formverfahren (Weiterentwicklung von Core Package zu CP21 [34]))
 - Durchdringung von Bauteilgestaltungsprozessen, Gießprozessen und Kernherstellung mittels numerischer Simulation (exemplarisch [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42], [43], [44], , [45], [46], [47])

Zusätzlich stehen die Gießereien unter Druck, bei der Herstellung von Formen und Kernen verschärfte Richtlinien bei Emissionen einzuhalten [48]. Die historisch bedingte Nähe vieler Gießereien zu Wohngebieten führt hier häufig zu Akzeptanzproblemen und macht eine aufwändige Absaugung und Nachbehandlung der Abluft bei der Form- und Kernherstellung sowie in der Gießerei notwendig [49]. Insbesondere im Bereich der Weiterentwicklung von Werkzeugen und Hilfsmitteln hat die konsequente Verbesserung der verfügbaren Bindersysteme, insbesondere der Cold-Box-Systeme, eine deutliche Reduzierung der Emissionen während des Gießvorganges bewirkt [50]. Die Entsorgung der Altsande wird in den nächsten Jahren mit der Verschärfung der Technischen Anweisung (TA) Siedlungsabfall und der Einschränkung der verfügbaren Deponiekapazitäten ebenfalls zu einem ökonomischen Faktor.² Auch außerhalb der EU zwingen verschärfte Umweltschutzgesetze, die Emission von Gefahrstoffen weitgehend einzuschränken und, wenn möglich, durch eine geänderte Technologie ganz zu vermeiden.

Vor diesem Hintergrund erlebten in den letzten Jahren die Bindersysteme auf Basis anorganischer Komponenten eine Renaissance (vgl. die gestiegene Anzahl der Veröffentlichungen in den Jahresberichten des Vereins Deutscher Gießereifachleute (VDG) [51]). Basis der derzeit kommerziell verfügbaren Systeme ist dabei die thermische Härtung von Wassergläsern, die eine reversible Brückenbindung erzeugt und die Wasserglasbinder für den Leichtmetall-

² Für Deutschland sind dies die TA Siedlungsabfall, die TA Luft und die GefStoffV, in den USA gelten bundesstaatliche Einzelregelungen, übergreifend ist der Emissionsschutz im Clean Air Act und seinen Admentments (von 1955, 1963, 1970 und 1990) festgeschrieben, der die Verwendung der „besten verfügbaren Technologie“ zur Reduzierung von Luftschadstoffen festschreibt.

bereich einsetzbar macht. Andere Forschungen befassen sich mit der Nutzung von Salzen – Sulfat-, Borat- oder Phosphat-Verbindungen –, um diese als Bindemittel für gießereübliche Sande einzusetzen. Diese Salze bieten neben einer nahezu völligen Emissionsfreiheit den Vorteil, dass sie in großen Mengen billig bereitgestellt werden können und ihre Bereitstellungskosten unabhängig vom Ölpreis sind. Die starke Oligopolisierung des Bindemittelmarktes hat dazu geführt, dass die erhöhten Rohstoffkosten nahezu vollständig von den Bindemittelherstellern an die Gießereien weitergegeben wurden, so dass diese auch auf der Zuliefererseite unter Kostendruck geraten sind. Insbesondere Magnesiumsulfat ist dabei aufgrund seiner nahezu unbegrenzten Verfügbarkeit, seiner physiologischen Unbedenklichkeit und infolge der Ausbildung reversibel wasserlöslicher Binderbrücken von Interesse.

2 Zielsetzung

Ausgehend von der Analyse der Prozesskette der Kernherstellung und dem Stand der Technik sollen für das Bindemittel Magnesiumsulfat Grundlagenuntersuchungen zu seiner Einsatzfähigkeit im Gießereibetrieb durchgeführt werden. Aufgrund der schnellen Kommerzialisierung der Anwendung von Magnesiumsulfat als Kernbindemittel traten bei Anwendern Probleme auf, die vor allem auf zwei Einflussfaktoren zurückgeführt werden können:

- 1.) Wasseraufnahme der mit Magnesiumsulfat gebundenen Kerne aus der Luft und
- 2.) unzureichende Trocknung/ Härtung des Kernes bei der Herstellung bzw. Unkenntnis über den Restwassergehalt

In beiden Fällen führt das dann beim Abgießen frei werdende Wasser zu Problemen – von Ausschuss durch erhöhte Porosität im Gussstück bis hin zur Gefährdung von Mitarbeitern durch explosionsartig verdampfendes Wasser. Die Regulierung des Wasserhaushaltes eines Kernes stellt somit in allen Teilen der Prozesskette „Kernherstellung“ für anorganisch arbeitende Bindemittel den wesentlichen Arbeitsschwerpunkt dar.

Zunächst sind dazu die chemisch-physikalischen Grundlagen des Stoffes Magnesiumsulfat zu erarbeiten, da diese in der vorhandenen gießereibezogenen Literatur nur unzureichend berücksichtigt werden. Darauf aufbauend sollen empirisch die Reaktion der unterschiedlichen chemischen Konstitutionen des Magnesiumsulfates auf unterschiedliche Luftfeuchten ermittelt werden. Da eine prozesssichere Feuchtemessung und -regulierung nur erfolgen kann,

wenn die Restfeuchte im Kern bei der Herstellung sicher eingestellt und durch eine messbare Prozesskenngröße geregelt werden kann, soll aufbauend auf den erarbeiteten Resultaten ein Verfahren entwickelt werden, das einen weitgehend homogen getrockneten Kern liefert und eine Aussage über den Restfeuchtegehalt im Kern zulässt.

Der Fokus liegt dabei auf der konkreten technologischen Anwendung für Leichtmetallgießereien. Die zu entwickelnden Maßnahmen sollen daher das in solchen Gießereien verfügbare Maßnahmenspektrum umfassen und auf die Gegebenheiten des Gießprozesses Rücksicht nehmen. Chemische Modifikationen des Bindemittels – die bei Beibehaltung der Hauptkomponente ohnehin nur moderierenden Einfluss auf die wesentlichen Eigenschaften haben können – wurden somit im Rahmen der Arbeit ausgeschlossen.

3 Stand der Technik und Problemstellung

Anorganische Kernbinder gelten als Schlüsselinnovation der Gießereibranche. In der vorliegenden Arbeit wird ihre Nutzung für den Leichtmetall-Schwerkraftguss in Kokillen vor allem bei der Herstellung von Motorbauteilen untersucht. Nach TILCH [52], [50], [53] ist die Entwicklung der Gießereibranche durch die folgenden Anforderungen gekennzeichnet:

- Flexibilität,
- Produktivität,
- Qualität,
- Prozesssicherheit und
- Umweltverträglichkeit.

Prozesssicherheit, Qualität und Produktivität zählen dabei zu den Voraussetzungen, die ein neu auf den Markt kommendes Bindemittel garantieren muss. Die Umweltverträglichkeit wurde – auch in Folge der verschärften Gesetzgebung – zu einem dominierenden Kriterium bei Weiter- und Neuentwicklungen. Dies umfasst die Einhaltung der Grenzwerte am Arbeitsplatz, die Vermeidung bzw. Reduzierung von Emissionen und ein günstiges Rückgewinnungsverhalten von Formstoffen [50].

Derzeit werden zur Herstellung von Motorbauteilen durch Leichtmetallguss unterschiedliche organische Bindersysteme verwendet. Dies ist ein Ausdruck der differenzierten Anforderungen an die Kerne, z.B. hinsichtlich der Eigenschaften bei der Herstellung (Grün-Festigkeit, Trockenfestigkeit, Entnahmefestigkeit, ...), bei der Lagerung und beim Handling (Biegefestigkeit, Druckfestigkeit), beim Vergießen (z.B. Gasstoßverhalten, Emissionen) sowie bei der Entkernung (Kernzerfall, Kreislauffähigkeit) und der daraus resultierenden unterschiedlichen Kerneometrien (vgl. Abbildung 1).

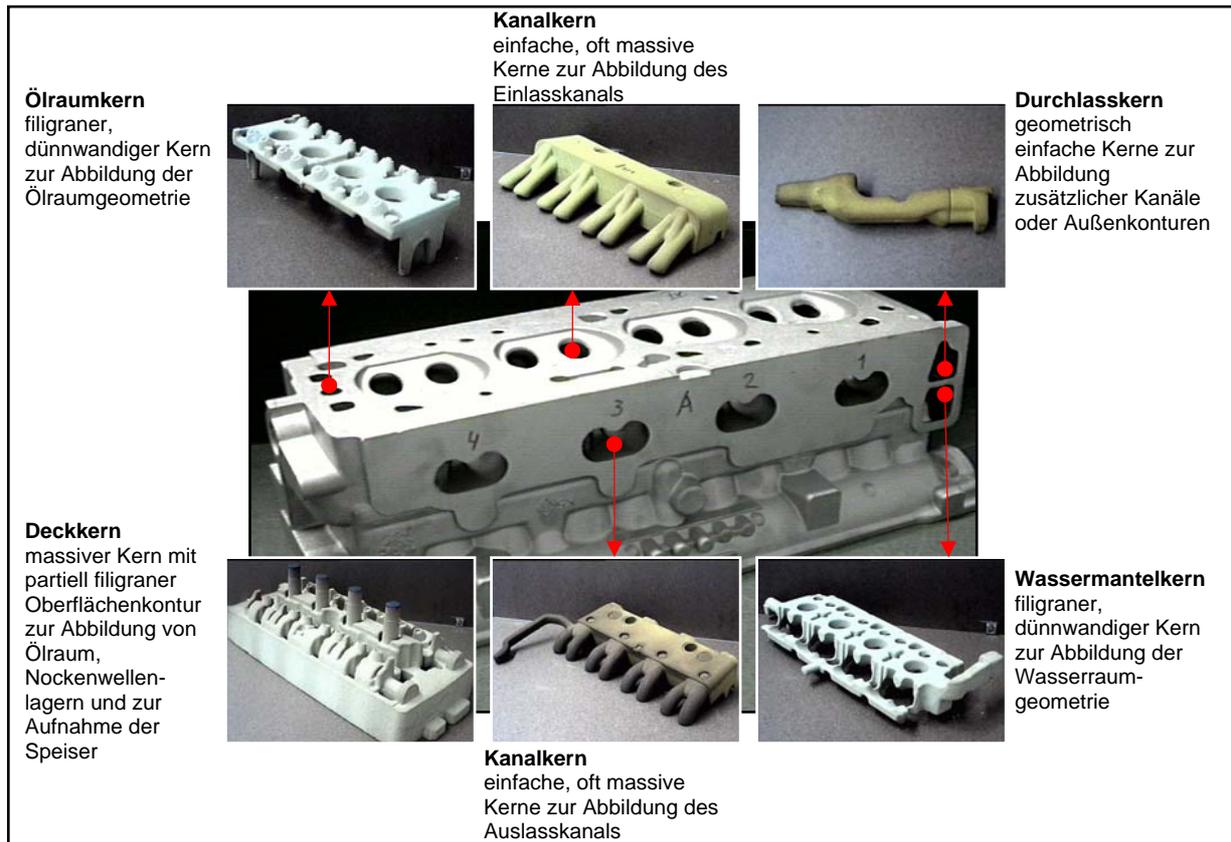


Abbildung 1: Zylinderkopf und zu seiner Herstellung verwendetes Kernsortiment. Die Kerne können als Typvertreter gesehen werden, trotz geometrischer Unterschiede bei unterschiedlichen Zylinderköpfen bleiben die wesentlichen Spezifika gleich (Werkbild Rautenbach)

Gründe für den Einsatz anorganischer Bindersysteme sind im technologischen bzw. ökonomischen Bereich zu suchen, vorrangig aber durch regulatorische Eingriffe des Gesetzgebers begründet. Beispiele sind:

- Vermeidung von gasstoßbedingter Porosität in den Gussprodukten
- Verringerung von Emissionen und der damit verbundenen kostspieligen Abluftnachbehandlung
- schärfere gesetzliche Vorschriften und sinkende Akzeptanz von Gießereien, die in der Nähe von Wohngebieten liegen
- Herstellung von Sandkreisläufen zur Verringerung des Anfalls von Deponiesand³
- Verringerung der Abhängigkeit von wenigen Zulieferern und vom Rohölpreis

Kerne und Kernpakete für Zylinderköpfe können entsprechend der Anforderungen an den Kern sowie der in der jeweiligen Gießerei verfügbaren Technologie mit unterschiedlichen

³ Bisher werden zum Teil die in Leichtmetall-Gießereien anfallenden Kernsande nach einmaliger Verwendung deponiert oder vor Wiederverwendung thermisch behandelt. Mit der Einschränkung der zur Verfügung stehenden Deponiekapazität und den damit steigenden Kosten stellt sich einmal mehr die Frage nach der Verwendung kreislauffähiger Formsande.

Verfahren hergestellt werden (Cold-Box-Verfahren, Hot-Box-Verfahren, Warm-Box-Verfahren).

Das wesentliche Problem beim Wechsel zu anorganischen Bindersystemen ist der angestrebte Ersatz der vielfältigen eingesetzten Bindersysteme für die unterschiedlichen Anforderungen durch ein Mono-Bindersystem. Dies wird angestrebt, um eine unproblematische Kreislauf-führung des Formgrundstoffes sicherzustellen. Eine Verunreinigung des Kreislaufformstoffes mit unterschiedlichen Binderresten erschwert dessen Kreislauffähigkeit bzw. kann diesen für anorganische Bindersysteme untauglich machen. Daher stellt ein Mono-System immer einen Kompromiss dar, um den unterschiedlichen Anforderungen des Gießprozesses und der Kerngeometrie gerecht zu werden.

Neben der immer weiter fortschreitenden Optimierung der organischen Bindersysteme – vor allem mit der Zielsetzung der Emissions- und Bindemittleinsatzreduzierung [32] – können die Entwicklungen bei anorganischen Bindersystemen drei Bereichen zugeordnet werden:

- Weiterentwicklung etablierter Bindersysteme auf Basis von Wasserglas,
- Neuentwicklung von Bindersystemen auf Basis von Sulfaten, Phosphaten oder anderen anorganischen Verbindungen,
- Verwendung von reinen Salzen zum Einsatz in druckbeaufschlagten Gießverfahren.

Die anorganischen Bindersysteme können auf eine lange Anwendungsgeschichte zurückblicken, so wurden z.B. Wassergläser bereits am Ende des 19. Jahrhunderts als Formstoffbinder eingesetzt. Mit der Verfügbarkeit preiswerter, gut einstellbarer Binder auf Basis organischer Verbindungen wurden sie in der Anwendung immer weiter zurückgedrängt und konnten lange Jahre nur Nischen besetzen. Schärfere Emissionsschutzvorschriften, steigende Deponiekosten für Altsand und nicht zuletzt infolge der Ölpreissteigerungen steigende Preise für Bindemittel haben in den letzten Jahren das Interesse wieder verstärkt auf die Thematik gelenkt.

Die Prozesskette der Kernherstellung (Abbildung 2) beginnt mit der Anlieferung von Sanden und Bindemitteln und endet mit dem Entkernen des fertigen Gussstückes. Organisch gebundene Kernsande werden derzeit oft – speziell in Leichtmetallgießereien – nach dem Entkernen deponiert. Sofern möglich wird ein Rücklauf des gebrauchten Kernsandes angestrebt, der aber eine Nachbehandlung des Sandes erforderlich macht.

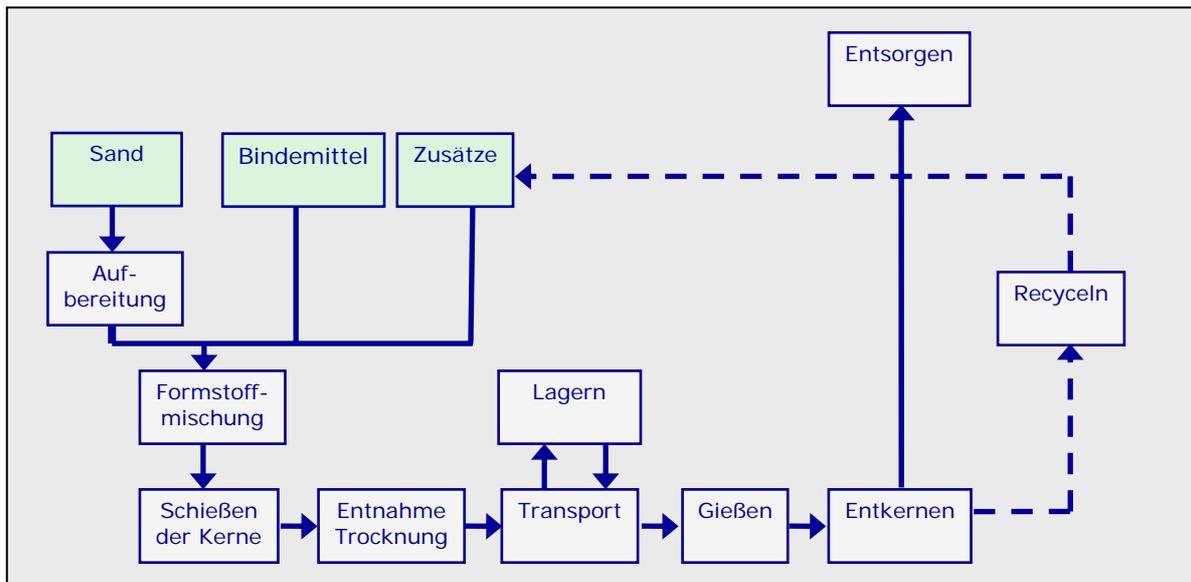


Abbildung 2: Prozesskette der Kernherstellung (schematisch)

Werden die Verfahren der Kernherstellung nach der Art der Bindung (physikalisch, chemisch, mechanisch) unterschieden, können sie nach der von BINDERNAGEL [54] vorgeschlagenen Klassifikation sortiert werden (Abbildung 3). Diese folgt bei der weiteren Unterteilung der Konvention, die Verfahren nach der Art der Aushärtung zu klassifizieren.

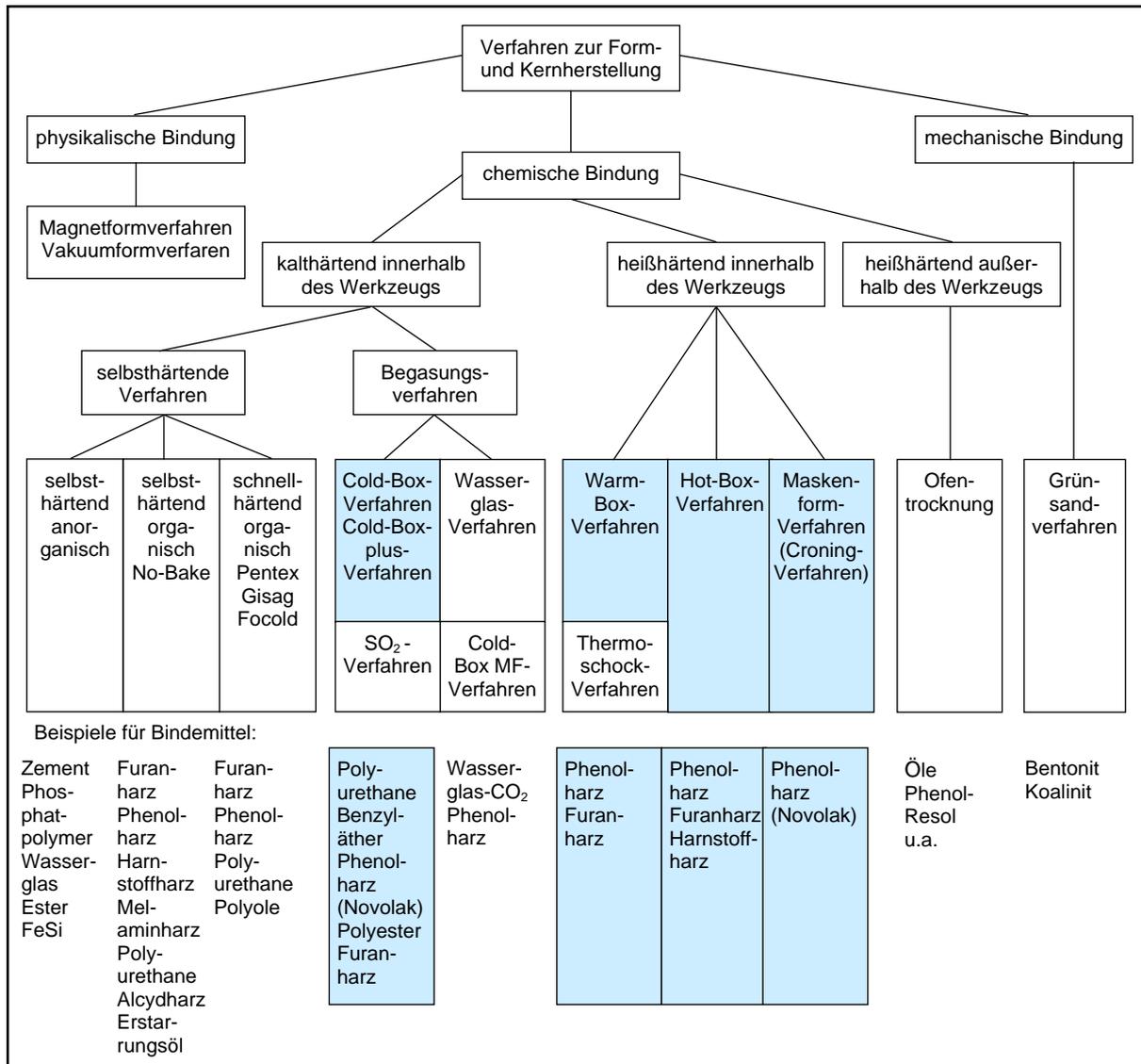


Abbildung 3: Kernherstellungsverfahren (nach BINDERNAGEL [54], [55])

Für die Herstellung von Leichtmetall-Gussstücken haben sich organische Kernbindeverfahren durchgesetzt. Dies sind im Wesentlichen das Cold-Box-Verfahren (Handelsname „CB“ bzw. „CB plus“ der Firma Ashland), das Hot-Box- bzw. Warm-Box-Verfahren sowie das Croning-Verfahren (auch Shell Core oder Maskenformverfahren).

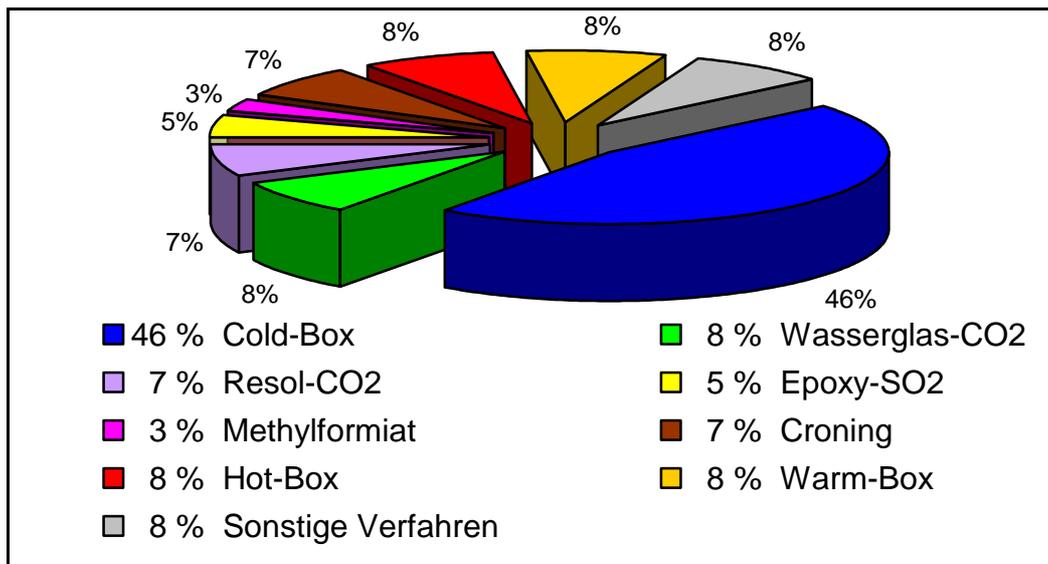


Abbildung 4: Marktanteile der Formstoffbinder für die Kernherstellung nach Verfahrensgruppen (Deutschland, nach [56])

Das Cold-Box-Verfahren (Abbildung 4) hat sich dabei aufgrund seiner Vorteile, z.B. keine Werkzeugbeheizung, geringe Emissionsbelastung und auf die Anforderungen des Gießprozesses einstellbare Binder, in den letzten Jahren zum dominierenden Verfahren der Kernherstellung entwickelt [32]. Hot-Box-/ Warm-Box- und das Croning-Verfahren sind aber nach wie vor für die Kernherstellung gebräuchlich, auch wenn die verfahrensbedingten Nachteile wie eine hohe Arbeitsplatzbelastung mit Emissionen sowie ein hoher Energieverbrauch die Vorteile dieser Verfahren (filigrane Kerne herstellbar, vereinfachtes Entkernen durch thermischen Zerfall der Binder beim Gießen, Möglichkeit zur Entgasung durch hohle Kerne beim Croning-Verfahren) zum Teil aufwiegen.

Anorganische Bindemittel haben in den letzten Jahren eine Weiterentwicklung erfahren. Ausgehend von der Verschärfung der gesetzlichen Vorschriften zur Emissionsreduzierung sowie dem knapper werdenden Angebot an Deponiemöglichkeiten für den Altsand und damit tendenziell steigenden Kosten für Abluftbehandlung und Sandentsorgung sowie der Möglichkeit, mit emissionsfreien Bindemitteln auch porenarme Gussstücke herstellen zu können, wurde die Forschung zum Einsatz anorganischer Binder für den Leichtmetallguss intensiviert. Eine Übersicht über die Vor- und Nachteile anorganischer Bindemittel (sortiert nach den Anionen-Gruppen eines anorganischen Binders) zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Übersicht Vor- und Nachteile unterschiedlicher Ionenverbindungen hinsichtlich des Einsatzes in Kernbindern [57]

Ionengruppe	Vorteil	Nachteil
Phosphate	gute Löslichkeit	keine thermische Stabilität
Borate	hohe Festigkeit	Verkleben des Sandes
Sulfate	gute Löslichkeit	niedrige Festigkeit
Silicate	sehr hohe Festigkeiten*	schlechter Zerfall*
Hydroxide/ Carbonate	schnelle Trocknung	schlechte Wiederverwendung

*bei konv. Härteverfahren bzw. Aushärtung unter CO₂

Eine Übersicht über den Stand der Patentsituation befindet sich im Anhang dieser Arbeit. Eine Zusammenfassung des Standes der Technik zum Thema Anorganik wurde durch SCHREY et al. [58] vorgenommen. Als Basisinnovationen auf diesem Feld können drei Entwicklungen gesehen werden:

- die Nutzung der physikalischen (meist thermischen) Trocknung von *Wasserglas* zur Erzeugung reversibler Binderbrücken,
- der Einsatz von alternativen Bindersystemen (*Proteinbinder*),
- der Einsatz *reversibel wasserlöslicher Salze* (z.B. Magnesiumsulfat, Natriumphosphate).

Alle drei Basisinnovationen wurden bereits kommerzialisiert [51], [59], [60], [61], [62], [63], [64], [65]. Diese sollen daher im folgenden Absatz kurz diskutiert werden, um die Verfahrensgrundlagen sowie ihre spezifischen Vor- und Nachteile zu erläutern.

Binder auf Basis von Wasserglas

Wasserglas wird seit Anfang des 20. Jahrhunderts in Gießereien als Kernbindemittel eingesetzt, vorrangig im Stahl- und Eisenguss, da es den thermischen Beanspruchungen beim Stahlgießen mit Gießtemperaturen über 1.500°C widersteht. Wasserglas wird für diesen Anwendungsbereich chemisch durch Begasung mit Estern oder CO₂ ausgehärtet, wodurch irreversible, stabile Binderbrücken entstehen [54], [66]. Durch die Temperaturen beim Stahlgießen wird eine ausreichende Zerstörung der Binderbrücken gewährleistet, die ein Entkernen möglich machen.

Aufgrund ihrer Bedeutung werden die Wasserglasverfahren als eigenständige Bindemittelgruppe behandelt (siehe z.B. [53], [54]). Mit „Wasserglas“ bzw. Alkalisilicat werden Bindemittel bezeichnet, deren bindungsbestimmendes Anion ein $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Anion ist, das Ketten von benachbarten $[\text{SiO}_3]^{2-}$ -Tetraedern bildet, die sich jeweils ein Sauerstoffatom teilen. An einem weiteren Sauerstoffatom sind die Kationen angehängt, die im Falle der Alkalisilikate aus der Alkaligruppe (Li, K, Na,...) stammen. Für Gießereizwecke werden Kalium (K-) und Natrium (Na-) Wassergläser mit der Formel $[(\text{Me}_2\text{O } n\text{SiO}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ eingesetzt⁴. [Me] bezeichnet dabei entweder ein Kalium- oder Natrium-Ion. Das Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ wird als Wasserglasmodul bezeichnet. Üblich für Gießereizwecke sind Moduln von 2:1 bis 3:1, ein hoher Modul steht dabei für ein sehr reaktives Wasserglas, das eine schnelle Aushärtung ermöglicht. Wassergläser werden als Bindemittel selten rein eingesetzt, sondern enthalten z.T. mehrwertige Alkohole (als Weichmacher), hydrophobierende Stoffe (zur Feuchteregulierung) oder Zucker (als Zerfallsförderer) [54], [67]. Mit Viskositäten von $\eta = 500 \dots 2.700 \text{ mPa s}$ sind Wasserglasbinderlösungen vergleichsweise viskos, was sich in den Benetzungs- und Haftungseigenschaften des Binders an der Sandkornoberfläche widerspiegelt [54].

Die im Leichtmetallguss üblichen Gießtemperaturen sind mit rund 700°C beim Aluminiumgießen zu niedrig, um ein wirkungsvolles Zerschneiden der Bindungen zu erreichen. Daher kommen klassische, wasserglasgebundene Kerne im Leichtmetallguss nur in Ausnahmefällen zum Einsatz.

Die Neuentwicklungen im Bereich der Wasserglas- (Alkali-Silikat) -binder setzen daher auf eine reversible Härtung durch Dehydratation, die entweder auf chemischem oder vorzugsweise thermischem Weg erfolgt (siehe bspw. [62], [68]). Die durch die Dehydratation bewirkte Anfälligkeit gegenüber Feuchteinflüssen schränkt deren Einsatz jedoch ein.

Die Weiterentwicklung von Wasserglasbindern erfolgte in den letzten Jahren weltweit parallel durch Anwender und Forschungseinrichtungen und spiegelt sich in den Patentanmeldungen und Veröffentlichungen zu diesem Thema wider (so z.B. stellvertretend die Patente von STEINHÄUSER, die in der Patentübersicht im Anhang gewürdigt sind). Diese Weiterentwicklung beruht im Wesentlichen auf dem Anfang der 80er Jahre in Japan

⁴ Bentonite, Zemente und Wassergläser werden – vor allem aus historisch bedingten Gründen – in der Literatur als einzelne Gruppen von Bindemittel vorgestellt. Chemisch sind für die Bindereaktion jedoch bei allen dreien Silikate $[\text{SiO}_4]^{4-}$ in unterschiedlicher Anordnung verantwortlich.

beschriebenen Effekt, der bei der Forschung zur Verbesserung des konventionellen CO₂-Härtens von Wasserglas auftrat (VRH Vacuum Replacement Hardening). Dieses Verfahren wurde von KOBAYASHI et al. im Jahr 1985 entwickelt. Hier wird eine Evakuierung des Kernkastens eingesetzt, um einen schnelleren Durchsatz des zur Begasung eingesetzten CO₂ zu erreichen [69]. Eine vorgeschaltete Evakuierung des Kernes ermöglicht eine bessere Ausbreitung des CO₂ im Kern und damit höhere Kernfestigkeiten. Die Dehydratation und die damit einhergehende Verfestigung des Formstoffes werden ebenfalls beschrieben, allerdings eher als Nebeneffekt der angestrebten CO₂-Begasung.

In Deutschland konzentrierte sich die Forschung zur Weiterentwicklung der Wasserglasbinder an den Universitäten Clausthal-Zellerfeld, Duisburg und Freiberg. Zu nennen sind hier u.a. RÖTH, der die Verträglichkeit anorganisch gebundener Sande mit Kunstharzen [70] untersuchte sowie SCHNEIDER, der REM-Untersuchung zur Binderbrückenbildung bei Wassergläsern durchführte. STEINHÄUSER entwickelte an der Universität Duisburg das sogenannte AWB-Verfahren für die Firma Mandl&Berger, das mittlerweile von der Firma Minelco kommerziell vertrieben wird. Veröffentlichungen dazu finden sich bei WOLFF [62] bzw. STEINHÄUSER [71]. Die Publikationen von TILCH, POLZIN u.a. (TU Bergakademie Freiberg), befassen sich z.B. mit der Struktur der Natriumsilikate [72], der mechanischen Regenerierung wasserglasgebundener Altsande (Grundlagen [73] und praktische Erfahrungen [74]) sowie der Anwendung anorganischer Formstoffe für den Kupferguss [75].

In Russland konzentrierte sich die Forschung auf die Verwendung von Additiven, die z.B. die Entkernbarkeit verbessern helfen sollen, so z.B. DOROSHENKO [76], [77] oder ISAEV [78]. Die englischsprachigen Quellen befassen sich ebenfalls mit der Verbesserung des Entkernverhaltens (exemplarisch: [79]), mit den Grundlagen des Wasserglasverfahrens [80] sowie mit der Optimierung der CO₂-Härtung [79]. Ein allgemein wichtiger Forschungsbereich ist die Regenerierung bzw. Kreislaufführung wasserglasgebundener Sande – vorzugsweise in Stahlgießereien [73], [74], [77], [81], [82], [83], [84], was die Bedeutung des Verfahrens für die Stahlgießereien unterstreicht.

Mittlerweile sind mehrere moderne, auf Dehydratation von Wasserglas bzw. dem Zusatz von Additiven beruhende Wasserglasbinderverfahren kommerziell verfügbar. Diese sind:

- das Geoset/ Geoset plus Verfahren der Firma Ashland (jetzt: Inotec-Verfahren),
- das AWB-Verfahren der Firma Minelco,
- das Cordis-Verfahren der Firma HüttenesAlbertus (in den USA und England durch die Firma Borden vertrieben).

Das Geoset-Verfahren wurde von der Firma Ashland in den USA entwickelt. In Deutschland wird es von der Firma Ashland Südchemie Kernfest als „Geoset Plus“ bzw. „Inotec“ vertrieben. Der Binder besteht aus zwei Komponenten, dem wassergelösten Binder und einem katalytisch wirkenden Promoter, und verfestigt durch Dehydratation. Die Dehydratation findet in heißen Werkzeugen bei ca. 200° bis 220°C (Geoset) bzw. 180° bis 200°C (Inotec) und zusätzlicher Warmluftspülung statt [85], [86], als Taktzeiten werden 10 bis 60 Sekunden angegeben [50]. Die erreichbaren Festigkeiten sollen im Bereich üblicher Warm-Box-Binder liegen, wobei die schlechte Fließfähigkeit des Formstoffes den Einsatz auf einfachere Geometrien beschränkt. Der Promoter soll neben einer beschleunigten Härtung auch eine ausreichende Festigkeit bei der Lagerung bei erhöhten Luftfeuchten bewirken [87]. Die Bindemittelzugabe liegt bei 1,5 ... 2% (Volumenprozent des eingesetzten Formgrundstoffes).

Das durch die Firma Minelco angebotene AWB-Verfahren (Alternative Warm-Box) wurde von STEINHÄUSER [88] entwickelt und patentiert. Es beruht auf dem Prinzip der thermischen Härtung wasserglasgebundener Formstoffe, hier beispielsweise durch heiße Werkzeuge (100°C bis 200°C) und eine nachgeschaltete Mikrowellenbehandlung zur Verkürzung der Taktzeit [50], [60], [62], [64].

Das seit etwa zehn Jahren verfügbare „Cordis“-Verfahren wird in Deutschland von der Firma HüttenesAlbertus, in den USA von der Firma Borden und England von der Firma Pilkington vertrieben [89], [90]. Es handelt sich um ein Bindersystem auf Basis von Silikaten mit Phosphat- und Boratzusatz [50], [91], [92]. Die Aushärtung erfolgt durch Dehydratation entweder im Hot-Box-Verfahren bei Temperaturen von 150 ... 230°C oder in einem kombinierten Prozess bei Kernkastentemperaturen von 80 ... 200°C und gleichzeitiger Warmluftspülung mit Lufttemperaturen von 100 ... 180°C. Die erreichbaren Festigkeiten liegen bei 300 ... 350 N/ cm² für die Biegefestigkeit [50]. Mit Cordis hergestellte Kerne

sollten nach Angaben des Herstellers keiner Luftfeuchte oberhalb von 50% rel. Luftfeuchte ausgesetzt werden [91]. Es wird für den Serieneinsatz bei Volkswagen und BMW diskutiert [59], [85], [93], [94], [95].

Proteine

Der „GMBond“ genannte Binder auf Proteinbasis wurde ursprünglich in den Laboratorien von General Motors entwickelt. Hormel Foods, ein Großunternehmen der Lebensmittelindustrie, lieferte zunächst nur den Rohstoff aus der Verwertung von Schlachtabfällen, beteiligte sich aber mit eigenen Wissenschaftlern an der Weiterentwicklung des Binders. Hormel Foods hält die exklusive Lizenz für Verkauf und Anwendung des Binders. Nach eigenen Angaben besteht dieser aus 50% Kohlenstoff, 17% Stickstoff, 7% Wasserstoff, 25% Sauerstoff und einigen Spurenmineralien [96], [97], [98].

Aufgrund der chemischen Komposition gehört der Binder zu den organischen Bindemitteln. Die Herkunft sowie die Verteilung der Elemente lassen vermuten, dass es sich um einen Binder auf Basis von Collagen handelt. Collagen ist das häufigste Strukturprotein des Bindegewebes mit 30% Gewichtsanteil bei Nutztieren. Collagen wird zur Herstellung von Knochenleim (Heißeim) und Gelatine verwendet, so dass der Binder als ein Gelatineprodukt angesehen werden kann (Summenformeln der Hauptbestandteile (Abbildung 5): Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$, Glycin $C_2H_5NO_2$, Prolin $C_5H_9NO_2$).

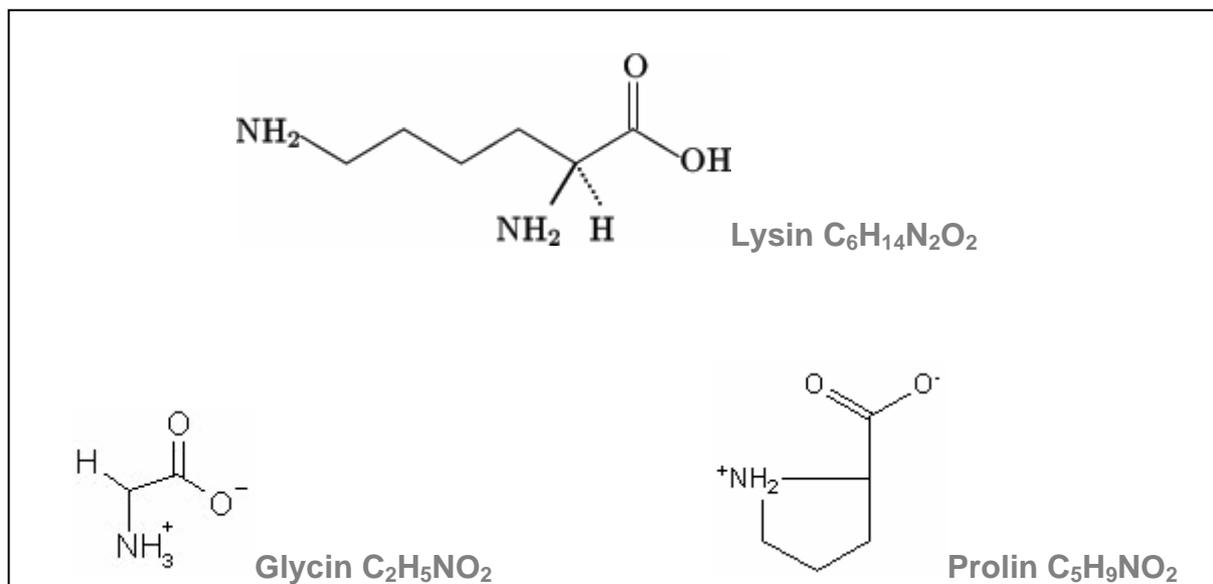


Abbildung 5: Summenformeln und Struktur der wichtigsten Collagen-Bestandteile

Reversibel wasserlösliche Salze

Die Herstellung von Kernen ist auch ohne Zuschlagstoffe durch die Anwendung geschmolzener oder gesinterter Salze möglich. Zwei Beispiele dafür sind die Verfahren der Firmen Kolbenschmidt und ASCEM. Die Herstellung dieser Kerne ist aufwendig. Obwohl sie grundsätzlich für die Anwendung im Schwerkraftkokillenguss geeignet sind, werden sie aufgrund des hohen Aufwandes ausschließlich in druckbeaufschlagten Verfahren eingesetzt, in denen Sandkerne nicht verwendet werden können.

Das unter der Bezeichnung „Maxicore“ von der Firma ASCEM angebotene Verfahren geht auf eine Entwicklung des Chemikers Arndt SCHÄFER zurück, der Steinsalz [50] einsetzte, um verlorene Kerne für die hohen Belastungen beim Druckgießen herstellen zu können [99]. Neben diesen beiden Verfahren wurden Verfahren entwickelt, die Sand als Formgrundstoff und anorganische Verbindungen als Bindemittel verwenden. Die Formstoffherstellung erfolgt durch die Lösung des Bindemittels in Wasser, das gleichzeitig Trägermedium für die Benetzung des Formgrundstoffes ist. Die Aushärtung erfolgt durch die Dehydratation des Gemisches. Die kommerziell verfügbaren Verfahren sind:

- Hydrobond (MEG Bindertechnologie), Natriumpolyphosphat,
- Gipsbindeverfahren (Honda, KOIKE), Calciumsulfat ggf. mit Zuschlägen,
- LK-Binder (LAEMPE), Magnesiumsulfat (bis LK6xx) bzw. Silikatbinder (ab LK 700).

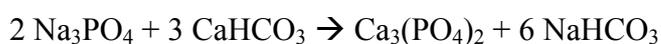
Der unter dem Namen Hydrobond angebotene Binder wird vom Konsortium MEG Binder-technologien und Foundry Automation vertrieben. Er geht auf eine Entwicklung zurück, die von den Firmen Johann Grohmann GmbH & Co KG Bissingen, Fritz Eichenauer GmbH & Co. KG Hatzenbühl und Maucher GmbH Formenbau und Kunststofftechnik & Co. KG Markdorf entwickelt und patentiert wurde [100], [101]. Hydrobond arbeitet unter Nutzung der Verfestigung durch Dehydratation wassergelöster Polyphosphate, namentlich Natriumpolyphosphat [102], [103], [104]. Die Herstellung erfolgt auf konventionellen Hot-Box-Maschinen, die Härtung durch das Spülen der Kernkästen mit warmer Druckluft bei 50 ... 80°C. Die erreichbaren Biegefestigkeiten werden mit 300 ... 350 N/ cm² angegeben. Das Verfahren ist bei der Firma Grohmann im Einsatz und wurde in der Volkswagengießerei Hannover zur Herstellung von Saugrohren eingesetzt [104]. Die Härtung soll dabei ausschließlich durch den Warmluftprozess erfolgen, eine nachträgliche Trocknung durch Mikrowellen oder Begasung

wird ausgeschlossen [105]. Die Vorteile des Systems werden in der geringen Prozesstemperatur, der Möglichkeit zur vollständigen Kreislaufführung sowie im unproblematischen Gasstoßverhalten gesehen.

Eines der ältesten für Gießereizwecke genutzte Bindemittel ist ein Sulfat: Gips (CaSO_4). Gipsformverfahren arbeiten mit Mischungen aus Halb- und Anhydraten des CaSO_4 , die durch das Mischen mit Wasser formbar werden und durch Dehydratation verfestigen. Wasser ist jedoch als Bestandteil des Kristallgitters notwendig, so dass eine vollständige Dehydratation den Verlust der Festigkeit einer Form bzw. eines Kernes nach sich ziehen würde. Die im Binder enthaltenen Kristallwasserreste beeinträchtigen die Gussqualität (Porositätsentwicklung). Darüber hinaus sind Gipsformen nur schwer entkernbar, was ihre Verwendung vor allem auf den Kunst- und Einzelstückguss beschränkt. Für die Herstellung von Kernen spielt das Verfahren keine Rolle.

Für ein Mischsystem $\text{MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ hatte KOIKE [106] bereits 1981 in einer Arbeit die Verwendung einer Mischung von Magnesiumsulfat und Gips zur Herstellung von wasserlöslichen Gießformen für Aluminiumguss untersucht. Zielstellung war dabei, die guten Zerfallseigenschaften des Magnesiumsulfates bei Kontakt mit Wasser für eine schnelle und schonende Entkernung zu nutzen. Die Firma Honda hat dieses Verfahren für den japanischen Markt patentrechtlich schützen lassen [107], [108], weitere Forschungen, so z.B. YAOKAWA, befassen sich mit der Nutzung von Kaliumchlorid [109].

Diese Überlegungen wurden in Deutschland von der Firma Laempe mit der Entwicklung eines Binders auf Basis von Magnesiumsulfat fortgeführt [65], [110]. Hierbei wird ein reines $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System verwendet, dem jedoch einige Additive (vermutlich Polyphosphate) zur Stabilisierung zugegeben wurden. Eine mögliche Zusammensetzung [111] gibt Bischoff mit 2 bis 4 Gew.-% MgSO_4 wasserfrei, 0,2 bis 0,5 Gew.-% Polyphosphat und 3 bis 4 Gew.-% Wasser (auf 100% Formgrundstoff) an. Die Zugabe von Polyphosphaten dient bei der Verwendung von Leitungswasser als Ansetzflüssigkeit zur Karbonisierung des im Wasser enthaltenen Calciums und damit zu einer Ausfällung der Kalkanteile.



Das von LAEMPE und KUHS patentierte und von der Firma Laempe angebotene Binderverfahren arbeitet mit einem Binder auf Basis von Magnesiumsulfat [65], [110], [112] (bis

Handelsmarkennummer LK6xx). Magnesiumsulfat MgSO_4 ist ein Salz aus der Gruppe der Sulfate. Wie Gips (Calciumsulfat CaSO_4) können die unterschiedlichen Hydratstufen des Magnesiumsulfats durch „Brennen“ in niedrigere Hydratstufen bzw. ein Anhydrat umgewandelt werden, die unter Aufnahme von Wasser verfestigen. Im Gegensatz zu Gips ist Magnesiumsulfat jedoch deutlich besser wasserlöslich und die verfestigte Bindung kann durch Wasser reversibel aufgelöst werden.

Das unter dem Handelsnamen LK-Binder (Laempe-Kuhs-Binder) vertriebene Bindemittel ist seit etwa 2002 für Gießereianwendungen erhältlich. Anfänglich euphorisch beworben [113], [114], hat sich gezeigt, dass intensive Forschungsarbeiten weiter nötig sind, da ungelöste Probleme der Feuchteregulierung und der Prozesssicherheit bei höheren Luftfeuchten seine Anwendung beeinträchtigen. Mittlerweile wurde seitens des Herstellers die Hauptbindekomponente MgSO_4 durch ein Silicat $[(\text{Me}_y\text{O } n\text{SiO}_2) x\text{H}_2\text{O}]$ ersetzt, so dass dieses Bindemittel (ab Versionsnummer LK700-400) unter den Silicatbindern eingeordnet werden muss [57].

Gleichwohl ist Magnesiumsulfat als Bindemittel weiter von Interesse, sofern die bei Kernherstellung und Kernlagerung auftretenden Probleme gelöst werden können. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit dem Einsatz von Magnesiumsulfat sowie den notwendigen Änderungen in der Prozesskette der Kernherstellung. Da Bindemittel auf Basis von Magnesiumsulfat bislang nicht für Gießereien eingesetzt wurden, ist in der gießereibezogenen Literatur wenig über diesen Stoff zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit sind daher die Grundlagen für Magnesiumsulfat in einem eigenen Kapitel (Kapitel 4) zusammengefasst. Detaillierte Untersuchungen zum Wasseraufnahme- und Wasserabgabeverhalten finden sich in Kapitel 5. Ein Problem der Kreislauffähigkeit stellt dabei die Sulfatbelastung im Abwasser dar, was analog für alle auf Salzbasis arbeitenden Bindersysteme gilt (Borate, Phosphate). Diese Verbindungen wurden in den zurückliegenden Jahrzehnten mit viel Aufwand aus Waschmitteln genommen, da die durch ihre Einleitung erfolgte Grund- und Trinkwasserbelastung sowie die Eutropierung von Gewässern nicht tolerabel war [115].

4 Das Bindersystem Magnesiumsulfat

Ein Kernformstoff besteht aus Formgrundstoff, Binder und Zusätzen. Ein Binder auf Salzbasis⁵ besteht aus dem Bindemittel, hier z.B.: Magnesiumsulfat, und dem Trägermedium (hier: Wasser). Der Wirkmechanismus beruht auf der vollständigen Dissoziation des Salzes. Eine getrennte Zugabe zum Formgrundstoff, wie beispielsweise bei Bentonit, ist zwar grundsätzlich möglich – und wird im Hydrobond-Verfahren mit Natriumpolyphosphat auch praktiziert – eine vorherige Auflösung des Binders im Trägermedium ist jedoch für das Benetzungsverhalten günstiger. Das Trägermedium umhüllt die einzelnen Körner des Formgrundstoffs möglichst vollständig und sorgt so für eine gleichmäßige Verteilung des Bindemittels auf den einzelnen Körnern sowie eine lockere Bindung des Formstoffes nach dem Schießen der Kerne durch die Kohäsionskräfte (i.d.R. van-der-Waals-Kräfte). Durch das Verdunsten des Trägermediums werden die Salzkristalle an den Körnern des Formstoffgrundstoffs abgeschieden und bilden ein Kristallnetzwerk, das eine Verfestigung des Kernes bewirkt. Dies ist ein entscheidender Unterschied im Vergleich zu Bentoniten.

Bentonite sind Schichtsilikate, bei denen das Wasser zwischen die einzelnen Schichten des Montmorillonit-Kristalls eingelagert wird und dort eine Quellung bewirkt. Dies ermöglicht die Umhüllung der Quarzkörner mit einem Feststoff und durch die mechanische Verdichtung (technisch z.B. in Kollergängen – die eher einem Verkneten als einer Benetzung entsprechen) die „Verkettung“ der einzelnen Plättchen untereinander (vgl. Abbildung 6, Abbildung 7).

⁵ Streng genommen ist der Terminus Salz hier irreführend: Es handelt sich um Binder, die aus (negativen) Anionen- sowie (positiven) Kationen-Paaren aufgebaut sind. Diese sind Produkte einer Neutralisationsreaktion. Die Bezeichnung „Salz“ hat sich gleichwohl für die natürlich vorkommenden Verbindungen wie Natriumchlorid (Steinsalz) oder Magnesiumsulfat (Bittersalz) eingebürgert und wird in der Gießereiindustrie zur Kennzeichnung von Bindern auf Basis anorganischer Ionen-Verbindungen dieser Gruppen gebraucht. Der besseren Verständlichkeit halber wird er hier übernommen.

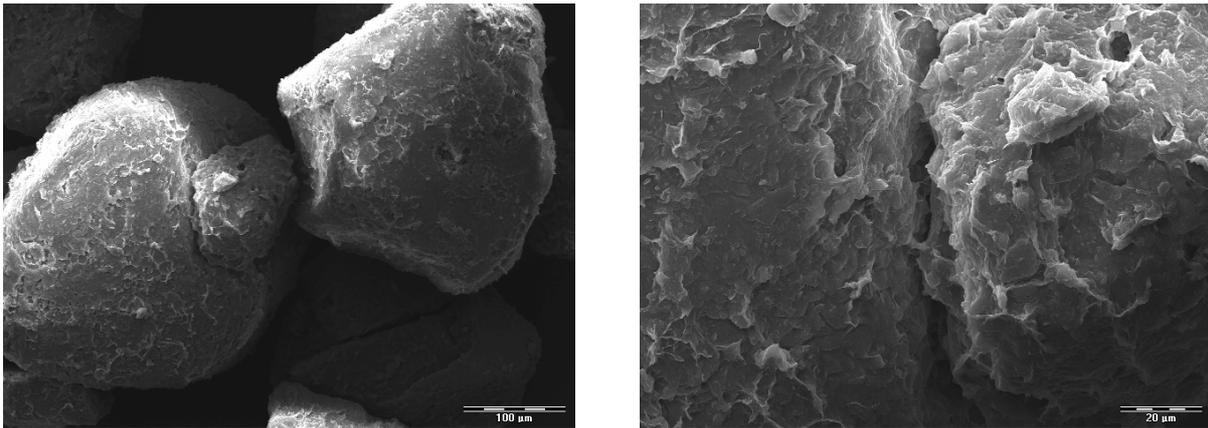


Abbildung 6: Bentonitumhüllte Sandkörner – die Bindung des Sandkornes erfolgt durch die mechanische Umklammerung durch die Schichten des Montmorillonit-Kristalls, eines Schichtsilicates. Wasser ist notwendig, um die Silicatstruktur aufquellen zu lassen.

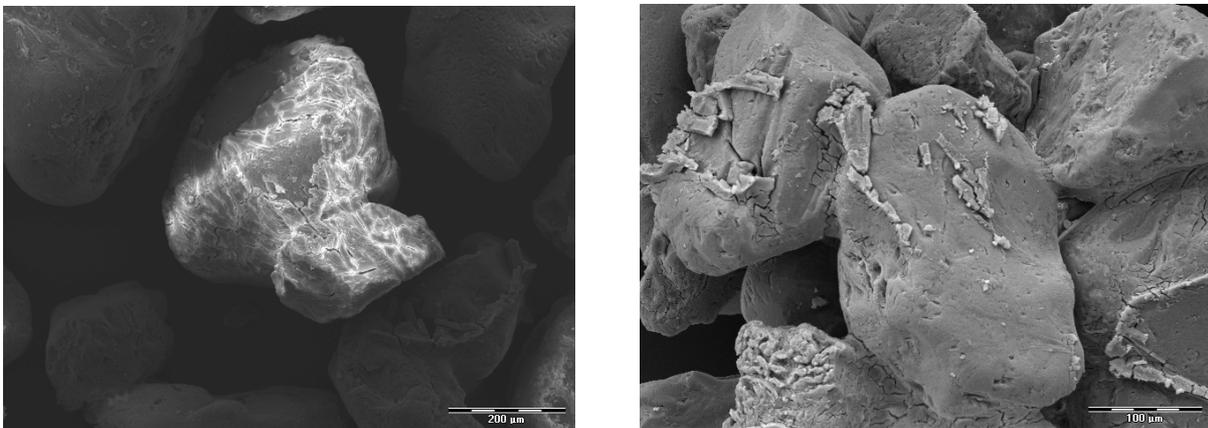


Abbildung 7: MgSO₄-gebundene Sandkörner – die Bindung erfolgt durch die Adhäsion von Salzkristallen auf der Kornoberfläche. Die Haftungsbedingungen der Oberfläche sowie das Benetzungsverhalten des Trägermediums Wasser beeinflussen die Ausbildung der Bindung.

Abbildung 6 und Abbildung 7 zeigen deutlich die Unterschiede, die auch für die Anwendung wichtig sind: während die verketteten Schichtsilicate des Montmorillonits die einzelnen Sandkörner – bildlich gesprochen – umhüllen und so mechanisch einschließen, haften die durch Kristallisation entstandenen Salze an der Oberfläche eines Sandkornes durch Adhäsion. Entscheidend für die Festigkeit sind hier also die vorherige Benetzung der Sandkörner mit dem Trägermedium Wasser sowie die Haftungsbedingungen zwischen Salzkristall und Kornoberfläche. Die in der Literatur vertretene Auffassung, dass Magnesiumsulfat-Bindersysteme analog zu Bentoniten wirken würden oder eine mechanische Verklammerung der Sandkörner durch ein entstehendes Kristallnetzwerk erfolgt, ist damit falsch [65], [112]. Für den Einsatz von Magnesiumsulfat als Bindemittel sind daher die komplexen Wechselwirkungen von Bindemittel und Trägermedium zu beachten.

Magnesiumsulfat – Vorkommen und Gewinnung

Magnesiumsulfat bildet mit Wasser verschiedene Minerale der Reihe $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Die zwei thermodynamisch stabilen, als Mineral auf der Erde vorkommenden Formen sind $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kieserit) und $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Epsomit, Bittersalz). Unter bestimmten Bedingungen (Luftfeuchte, Temperatur, Druck) kann auch das Hexahydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gefunden werden. Seltene, metastabile Phasen sind Pentahydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) und Sanderit ($\text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Weitere Hydratisierungszustände ($n = 12, 3, 1,25$) werden nicht als Mineral gefunden, können aber technisch hergestellt werden [116], [117]. Diese Salze bestehen sämtlich aus einem $[\text{SO}_4]^{4-}$ -Tetraeder und einem $\text{Mg}(\text{O}, \text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder, einige davon enthalten zusätzlich polyhedral gebundenes Wasser ([117] und [118]).

Epsomit (Abbildung 8) wurde erstmals 1695 aus der Mineralquelle bei Epsom in Surrey/ England gewonnen. Er kommt in Salzlagerstätten und Salzseen vor, z.B. Death Valley/ Kalifornien, Krüger Mountains/ Washington, als Umwandlungsprodukt, sogenannter Reichardt, des Kieserits auf Kalisalz-Lagerstätten, wie auch Goslarit als Verwitterungsprodukt auf Erz-lagerstätten, z.B. Rio Tinto/ Spanien. Epsomit entsteht als Nebenprodukt bei der Verarbeitung von Kalisalzen [119]. Epsomit bildet rhombische Kristalle und kristallisiert zu langen, feinen Nadeln. An trockener Luft und beim Erwärmen verliert Epsomit stufenweise sein Wasser und kann in Kieserit übergehen (technische Daten: Technisches Merkblatt [120]).

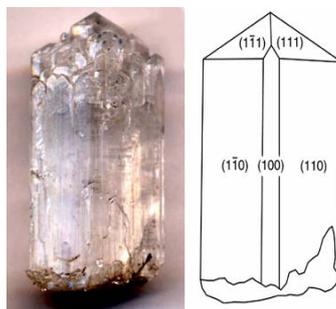


Abbildung 8: Kristall und Struktur des Epsomit-Kristalles [121]

Kieserit (Abbildung 9) hingegen bildet monoklin prismatische Kristalle, die selten einzeln, sondern meist in Verbindung mit anderen Salzen vorkommen. Es ist ein wichtiger Bestandteil fossiler Zechstein-Salzlagerstätten, vor allem im norddeutschen Raum und in Staßfurt.



Abbildung 9: Struktur des Kieselit-Kristalls [122]

Kieselit, Sylvit und Carnallit werden gemeinsam als Kalirohsalze vor allem im norddeutschen Raum gewonnen. Nach alter bergmännischer Tradition werden sie als Abraumsalze, auch Staßfurter Abraumsalze, Edelsalze oder Kalisalze bezeichnet. Der Begriff „Abraumsalz“ ist in einer Zeit geprägt worden, als die Salzgewinnung in erster Linie auf die Steinsalzgewinnung (Natriumchlorid, NaCl) zielte und die darum lagernden Salze beiseite geschafft wurden. Mit dem Beginn der industriellen Düngemittelherstellung wurden die ursprünglich als Abraum gelagerten Salze technisch interessant und machen heute einen Großteil der Produktion der Salzbergwerke aus.

Magnesiumsulfat – Anwendung und Eigenschaften

Magnesiumsulfat findet derzeit Anwendung als Düngemittel zur Magnesiumversorgung, in der Medizin, als Beschwerungs-, Beiz- und Flammschutzmittel in der Textilindustrie (schützt Cellulose vor der Zerstörung bei Peroxid-Bleiche), zur Bereitung von Spinnbädern in der Kunstseidenproduktion, Herstellung brandsicherer Leichtbauplatten, Feuerlöschmittel oder für Kühlmittel (Cold Creams) anstelle von Borax sowie als Trocknungsmittel (gebranntes Epsomit anstelle von Silica-Gel).

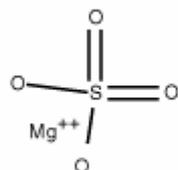


Abbildung 10: Struktur von MgSO₄ (nach CASNET)

Die wesentlichen Struktureigenschaften der beiden technisch wichtigsten Modifikationen zeigt Tabelle 2. Von besonderem Interesse ist dabei der Umstand, dass es sich hier lediglich um zwei Modifikationen desselben Stoffes handelt, die durch Anpassung der Umweltbedingungen ineinander überführt werden können [118], [123].

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der wichtigsten Hydratstufen des Magnesiumsulfates [123], [124], [125]

Eigenschaften	Kieserit	Epsomit
Formel	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Anteile [%]		
MgO	29,0	16,3
SO ₃	58,0	12,5
H ₂ O	13,0	51,2
Dichte [g/ cm ³]	2,57	1,68
Löslichkeit	in Wasser schwer löslich, stark hygroskopisch, geht unter Wasseraufnahme in Epsomit über, exotherme Lösungsreaktion	leicht löslich, nicht hygroskopisch, endotherme Lösungsreaktion

Die Wasserlöslichkeit der Hydratstufen kann Tabelle 3 entnommen werden. Ausweislich des Sättigungsdiagramms (Abbildung 11) ergibt sich eine maximale Löslichkeit von MgSO_4 in H_2O bei ca. 69°C. Insgesamt differieren die Literaturangaben für die Löslichkeit von Magnesiumsulfat in Wasser sehr stark und werden häufig ohne die Angabe der Hydratstufe angegeben. Die nach Stand der Literatur beste Übersicht liefern das Phasendiagramm in Abbildung 11 bzw. Tabelle 3, in der basierend auf der Löslichkeit des reinen MgSO_4 die Löslichkeiten für die beiden Hydratstufen $n = 1$ und 7 berechnet wurden. Diese stimmen sehr gut mit selbst ermittelten Werten bzw. einigen Literaturwerten überein.

Für technische Anwendungen ist die Lösung von Epsomit ($n = 7$) in Wasser günstiger. Der Prozess erfolgt dabei rein endotherm. Bei der Lösung von Kieserit ($n = 1$) erfolgen parallel exotherme Hydratation und endotherme Lösung. Allgemein gilt Kieserit als schwerer in Wasser löslich als Epsomit, was ebenfalls durch eigene Versuche bestätigt werden konnte.

Tabelle 3: Löslichkeit von MgSO_4 in H_2O in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Löslichkeitsmaximum liegt bei 69°C

Temperatur	gelöste Stoffmenge MgSO_4
0°C	26 g
20°C	34,8 g
40°C	44,1 g
60°C	54,4 g
80°C	56 g
100°C	49 g

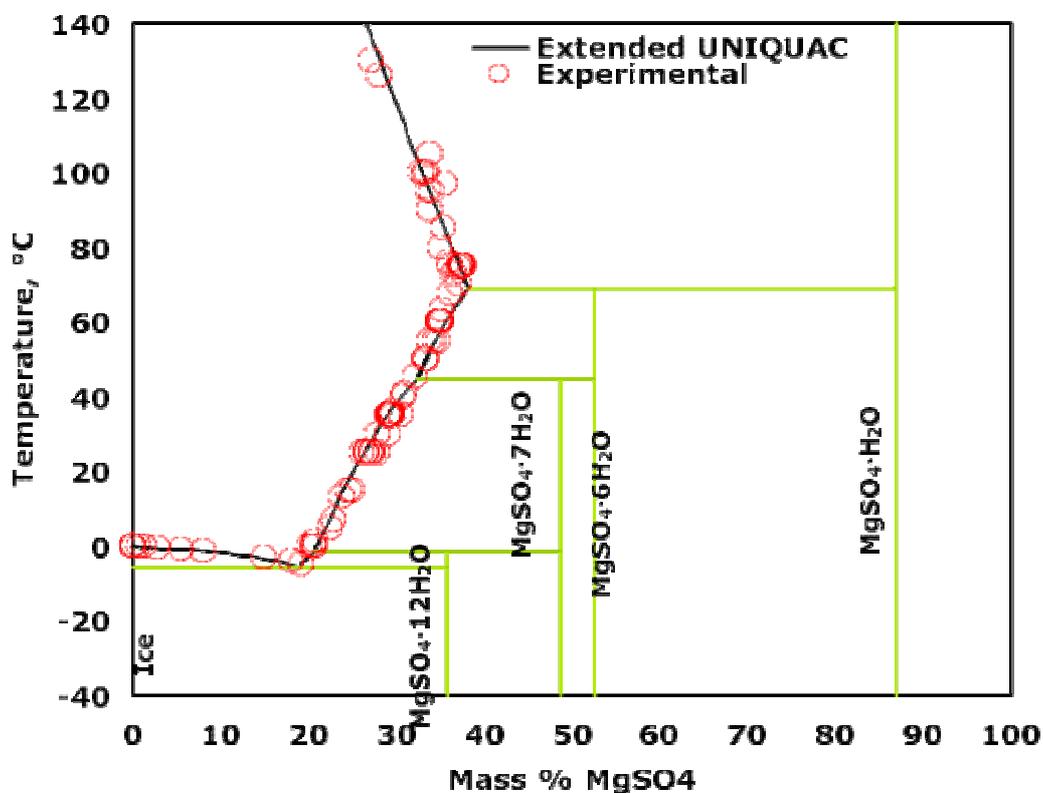


Abbildung 11: Phasendiagramm MgSO_4 : Löslichkeit in Wasser und Bildung der Hydratstufen (nach [126]). Deutlich ist die Abnahme der Löslichkeit oberhalb von 69°C zu erkennen

Tabelle 4: Magnesiumsulfat: Molgewichte, MgSO_4 -Gehalt und Wasseranteil unterschiedlicher Modifikationen

Substrat	Molgewicht [g]	Gehalt MgSO_4 [g]	Gehalt H_2O [mol]	Gehalt H_2O [g]/ [%]
MgSO_4	120,368	120,368	0	0/ 0
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	138,383	120,368	1	18,015/ 13,0%
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	228,368	120,368	6	108,09/ 47,3 %
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,473	120,368	7	126,105/ 51,2 %

Das Verhalten des Systems $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte für den Bereich $20 - 100^\circ\text{C}$ zeigt Abbildung 12. Hierin sind deutlich die Stabilitätsgebiete der drei Hydratsufen $n = 1, 6$ oder 7 zu erkennen. Für die Anwendung als Bindemittel für Gießereikerne ist die Hydratstufe $n = 1$ anzustreben, da diese den geringsten Anteil Kristallwasser enthält, das zudem fest gebunden ist. Die Umweltbedingungen der Lagerung sind dahingehend abzustimmen. Auch hier ist die Literatur irreführend, die die Ausbildung eines [Epsomit-] „Nadelnetzwerkes“ als Ergebnis der Kernherstellung darstellt [65], [110].

Das Diagramm zeigt allerdings nur den „steady state“ des Systems an, d.h. es gilt unter der Annahme, dass theoretisch eine unendlich lange Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes vergehen kann. Für technische Prozesse, bei denen sich die Umweltparameter oft unkontrolliert ändern, sind jedoch die Vorgänge der „transitional dynamics“ von Interesse, d.h. mit welcher Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Stärke der Änderung sich die Hydratstufen ineinander umwandeln. Dies war Bestandteil der Grundlagenuntersuchung zum Befeuchtungsverhalten von MgSO_4 (Kapitel 5).

Eine häufig zu findende Angabe für die Bildung der einzelnen Hydratstufen ist die, dass $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei 150°C in $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und bei 210°C in MgSO_4 umgewandelt wird. Diese Angabe ist zwar grundsätzlich richtig, jedoch sind die Bildung bzw. Beständigkeit der einzelnen Hydratstufen des Magnesiumsulfates von Temperatur und Luftfeuchte abhängig, die über der Oberfläche des Substrates herrschen (siehe Abbildung 12).

Darüber hinaus zeigt die Darstellung, dass ein Großteil der im Gießereibetrieb anzutreffenden Umweltzustände (in der Abbildung farbig hinterlegt) die Bildung von Polyhydraten begünstigt. Eine genaue Kenntnis der Wechselwirkung der einzelnen Hydratstufen mit der Umgebungsluftfeuchte muss daher untersucht werden (siehe Kapitel 5).

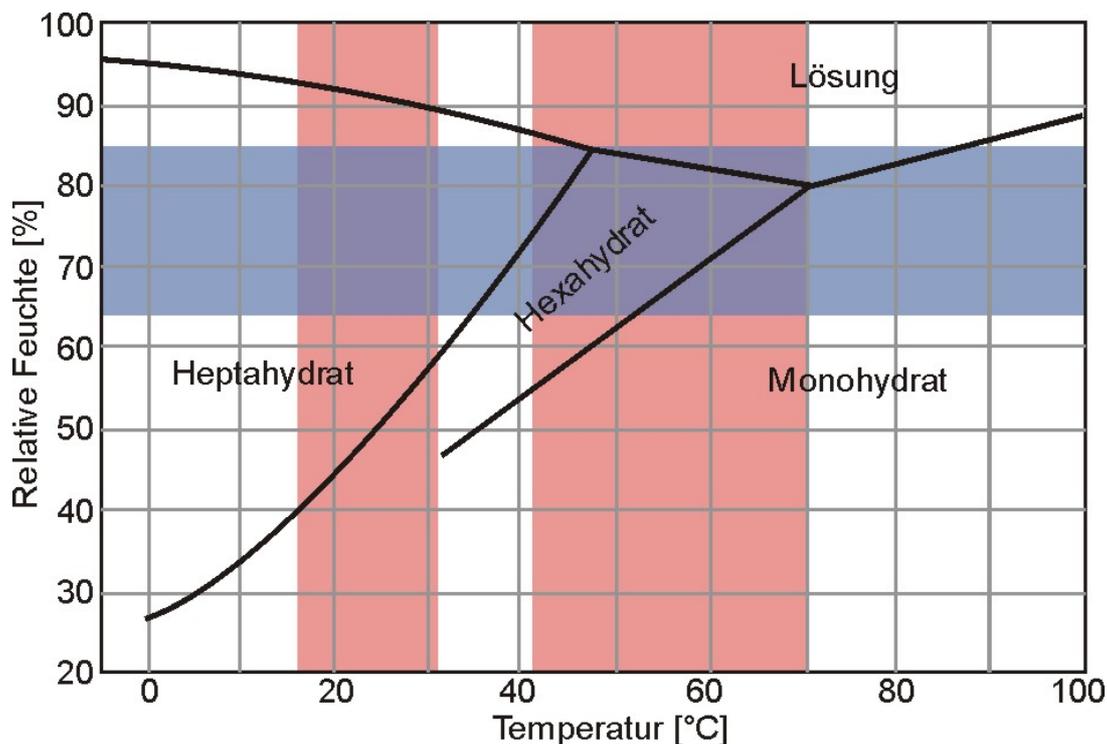


Abbildung 12: Bildung und Beständigkeit der Hydratstufen im System $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (nach [127]) sowie die gießereirelevanten Temperatur- (rot) und Luftfeuchtigkeitsbereiche (blau)

Daraus ergibt sich, dass zunächst das Temperatur- und Feuchteverhalten der Hauptbinderkomponente Magnesiumsulfat für den für technische Anwendungen relevanten Temperatur- und Luftfeuchtebereich untersucht werden muss, um Richtlinien für den Umgang mit magnesiumsulfat-gebundenen Kernen erarbeiten zu können. Darüber hinaus ist für die Herstellung der Kerne das angewandte Trocknungsverfahren zu untersuchen, um den Prozess so stabil zu gestalten, dass er mit geringem Energieeinsatz und möglichst hoher Sicherheit und Reproduzierbarkeit Kerne liefert, die kein freies Wasser enthalten und in denen das Salz in seiner günstigsten Hydratstufe vorliegt.

Die im LK-Binder (bis LK6xx) zum Einsatz kommende wichtigste Binderkomponente ist Magnesiumsulfat, wodurch die Charakteristik des Binders hinsichtlich seiner Reaktionen mit der Umgebungsluft, seiner Trocknung und des Benetzungsverhaltens bestimmt wird. Additive können diese Charakteristik nicht grundlegend ändern. Um aber Einflüsse aus Wechselreaktionen zu vermeiden und um den überragenden Einfluss der Hauptbinderkomponente sicher einschätzen zu können, wurde für die Versuche ausschließlich Magnesiumsulfat technischer Reinheit verwendet.

5 Das Temperatur- und Feuchteverhalten des Bindersystems Magnesiumsulfat

5.1 Problemstellung und Definitionen

Ausgehend von der Aussage von Hersteller und Entwickler des Bindersystems auf Basis von Magnesiumsulfat, dass damit gebundene Kerne bei Luftfeuchten unterhalb 60% relativer Luftfeuchte stabil lagerfähig wären, wurde das Feuchteaufnahmeverhalten des Bindemittels untersucht. Ziel der Untersuchung war die Ermittlung von funktionalen Zusammenhängen für die Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe der unterschiedlichen Hydratstufen des Magnesiumsulfates durch die Wechselwirkung mit der umgebenden Luft in Abhängigkeit von den Umgebungsparametern Luftfeuchte und Lufttemperatur. Durch die Verwendung eines einheitlich homogenisierten Substrates, das durch Rücktrocknung wieder gewonnen wurde, wurden hier gleiche Versuchsbedingungen geschaffen.

Magnesiumsulfat und Wasser bilden ein komplexes System $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Bei der Verwendung als Bindemittel in einem Sandkern liegt damit ein poröser, salzhaltiger Körper vor, der in Wechselwirkung mit der Umgebungsluft tritt. Die Parameter der Umgebungsluft sind dabei die relative Luftfeuchte φ , die absolute Luftfeuchte und die Temperatur, die untereinander in Beziehung stehen und kurz erläutert werden sollen. Theoretisch kann die Umgebungsluft bis zum Erreichen des jeweiligen Sättigungsdampfdruckes Wasser aus wasserhaltigen, porösen Medien aufnehmen. Die Anwesenheit eines hygroskopischen Salzes in einem porösen Stoff verschiebt dieses Gleichgewicht weg von der Umgebungsluft hin zum porösen Stoff. Aus diesem Grund wird trocken gebranntes MgSO_4 auch als Trockenmittel zur Luftentfeuchtung in Exsikkatoren verwendet.

HEIDE [128] hatte bereits 1965 aufgrund seiner Untersuchungen an Kristallhydraten den Schluss gezogen, dass Magnesiumsulfat im festen Zustand Umwandlungen seiner Kristallstruktur erfährt, die zur Einlagerung von Wasser führen. EMONS et al. konnten für die Untersuchung der Dehydratation der Polyhydrate unter quasi-isobaren und quasi-isothermen Bedingungen das Umwandlungsverhalten der Kristalle charakterisieren [118]. PILLAY et al. [125] sowie BALAREW et al. [124] untersuchten die Bildung von Polyhydraten aus dem flüssigen Zustand sowie die das Lösungsverhalten. VANIMAN et al. konnten 2004 anhand thermogravimetrischer und röntgendiffraktometrischer Untersuchungen nachweisen, dass

- das Monohydrat bei ausreichend hoher Luftfeuchte und der daraus resultierenden Wasseraufnahme eine Umwandlung der Kristallstruktur erfährt, die eine Bindung des aufgenommenen Wassers ermöglicht,
- bei einer anschließenden Absenkung der Luftfeuchte in den Bereich der Mono-Sulfatstabilität das Kristall relativ lange stabil blieb (d.h. das Magnesiumsulfat nicht in den Mono-Sulfatbereich „zurückkehrte“) [116], [117].

Während die einzelnen Phasen und ihre Übergänge in der Literatur hinreichend genau beschrieben sind, fehlen Angaben für die Umwandlungsgeschwindigkeiten, d.h. die Geschwindigkeit, mit der sich bei einer Änderung der Umgebungsbedingungen die Hydrate ineinander umwandeln. Im ersten Teil der Untersuchung soll daher die Änderungsdynamik von $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden, d.h. die Geschwindigkeit der Änderung des Wassergehaltes einer Probe in Abhängigkeit von der Stärke der Änderung der Randbedingungen Temperatur und relative Luftfeuchte. Weiterhin wurden die relevanten Klimadaten für die Klimazonen Nord- und Mitteldeutschlands untersucht, um zu zeigen, ob und wie die Klimaeinflüsse bei der Produktion magnesiumsulfatgebundener Kerne berücksichtigt werden müssen.

Um die Fragestellung des Feuchteausgleichs zu erfassen, müssen vorab einige Definitionen gegeben werden. Die Luftfeuchtigkeit, oder kurz Luftfeuchte, bezeichnet den Anteil des gasförmigen Wassers am Gasgemisch der Erdatmosphäre oder in Räumen. Luftfeuchte kann als absolute oder als relative Feuchte angegeben werden. Luft kann bei gegebener Temperatur eine bestimmte Menge Wasserdampf aufnehmen. Diese Menge wird als Sättigungsfeuchte bezeichnet und in [g/ kg] angegeben. Mit steigender Temperatur steigt auch das Vermögen, Wasserdampf aufzunehmen. Wird die in der Luft zu einem gegebenen Zeitpunkt und einer gegebenen Temperatur vorliegende absolute Luftfeuchte in Relation zur Sättigungsluftfeuchte bei dieser Temperatur gesetzt (entweder als absolute Menge oder als Partialdampfdruck p_D bzw. p_{SD}), erhält man die relative Luftfeuchte φ , die in [%] angegeben wird. Die relative Luftfeuchte gibt an, inwieweit die Luft bereits mit Wasserdampf gesättigt ist. Die Verhältnisse lassen sich gut in einem Sättigungs-Dampfdruck-Diagramm darstellen.

$$\varphi = \frac{p_D}{p_{SD}}$$

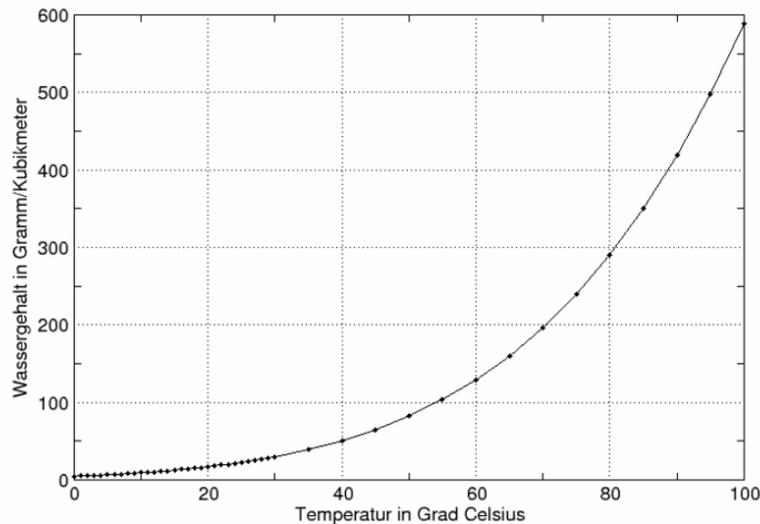


Abbildung 13: Sättigungsmenge von Wasserdampf in Luft [129]

Für den Umgang mit feuchteempfindlichen Materialien ergeben sich daraus mehrere Implikationen:

- 1.) sinkt bei gegebener relativer Luftfeuchte die Temperatur, so steigt die relative Luftfeuchte schnell an, da der Sättigungsdampfdruck p_{SD} geringer wird,
- 2.) existieren Wasserdampfquellen, so steigt die relative Luftfeuchte bei konstanter Temperatur, da der Sättigungsdampfdruck konstant bleibt,
- 3.) wird ein Körper mit einer geringeren Temperatur in einen Raum mit höherer Temperatur und definierter relativer Luftfeuchte gebracht, so kommt es an dem Körper zu Kondensationserscheinungen, wenn dessen Temperatur einen Sättigungsdampfdruck aufweist, der geringer als der aktuelle Dampfdruck ist.

Diese Thesen gelten für den Umgang mit anorganisch gebundenen Kernen. Die Einhaltung der damit vorgegebenen Parameterfenster ist Bedingung, wenn eine Feuchtaufnahme von Kernen aus der Luft vermieden werden soll.

Als absolute Luftfeuchte (ρ_w, ρ_d in $[kg / m^3 \text{ trockener Luft}]$) wird die Masse des Wasserdampfes in einem definierten Luftvolumen bezeichnet. Nach oben begrenzt wird sie durch die maximale Feuchte $\rho_{w,max}$, die während einer Sättigung herrscht (Abbildung 13). Die absolute Luftfeuchte ist aufgrund der Änderung des Volumens stark temperaturabhängig und ohne dessen Angabe nicht mit Werten in anderen Temperaturbereichen vergleichbar.

Die absolute Luftfeuchtigkeit kann mittels folgender Formeln berechnet werden:

$$\rho_w = \frac{e}{R_w \cdot T} = \frac{m_{\text{Wasserdampf}}}{V_{\text{gesamt}}}$$

mit e als Dampfdruck (in bar), $R_w = 461,52 \text{ J/(kg K)}$ als individueller Gaskonstante des Wassers, T als Temperatur (in K), $m_{\text{Wasserdampf}}$ als Masse des Wasserdampfs innerhalb des Luftpakets (in kg) und V_{gesamt} als Gesamtvolumen der feuchten Luft (in m^3).

Die relative Luftfeuchtigkeit φ ist das prozentuale Verhältnis zwischen der momentan in einer Luftmasse enthaltenen Luftfeuchtigkeit und der Feuchtigkeit, die die Luft unter den gegebenen Umständen maximal aufnehmen könnte.

Mit steigender Temperatur nimmt die zur Sättigung benötigte Wasserdampfmenge zu. Das hat zur Folge, dass die relative Luftfeuchtigkeit eines gegebenen Luftvolumens bei Erwärmung abnimmt. Da sich die maximale Feuchte mit der Temperatur ändert, ist hier die Angabe der Temperatur für die Vergleichbarkeit der Werte zwingend notwendig. Die relative Luftfeuchtigkeit kann mit folgenden Formeln berechnet werden:

$$\varphi = \frac{e}{E} \cdot 100 \% \approx \frac{\mu}{\mu_s} \cdot 100 \% \approx \frac{\rho_w}{\rho_{w,max}} \cdot 100 \% \approx \frac{s}{S} \cdot 100 \%$$

Die einzelnen Formelzeichen stehen dabei für die Größen: e/E – Dampfdruck bzw. Sättigungsdampfdruck (in bar), μ/μ_s für das Mischungsverhältnis, $\rho_w/\rho_{w,max}$ für die absolute bzw. die maximale absolute Luftfeuchtigkeit (in g/kg oder g/m^3) und s bzw. S für die spezifische Luftfeuchtigkeit bzw. die Sättigungsfeuchte bei gegebener Temperatur.

Mit Hilfe der relativen Feuchte und dem zugehörigen Temperaturwert lässt sich unter anderem auch der Taupunkt berechnen. Durch eine Kombination verschiedener Gleichungen erhält man eine Möglichkeit zur Umrechnung der relativen in die absolute Luftfeuchtigkeit auf Basis der Temperatur (t - Temperatur in $^{\circ}\text{C}$; T - Temperatur in Kelvin):

$$\rho_w = \frac{E_0}{R_w} \cdot \frac{\varphi}{T} \cdot E(t) \quad \text{mit} \quad \frac{E_0}{R_w} = 1324,34 \frac{\text{g} \cdot \text{K}}{\text{m}^3}$$

Der *Taupunkt* im formalen Sinne ist der Kondensationspunkt reinen Wassers und damit ein Wertepaar aus Druck und Temperatur. Da sich diese jedoch an der Phasengrenzlinie eines Reinstoffes gegenseitig bedingen, hier im speziellen der Kondensationskurve zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt, setzt man in der Regel den Temperaturwert des Taupunkts, also die Taupunkttemperatur, mit dem Taupunkt gleich. Es handelt sich dabei um diejenige Temperatur der feuchten Luft, bei der diese wasserdampfgesättigt wäre sowie bei einer zunehmenden Temperatursenkung kondensieren würde. In diesem Zustand würde die relative Luftfeuchte 100 Prozent betragen und es herrschte der Sättigungsdampfdruck. Demnach hat diese bzw. dieser auch das Formelzeichen T_d bei Angaben in [K] und t_d oder ϑ_D bei Angaben in [°C]. Zusätzlich wird auch τ häufig als Formelzeichen gebraucht.

Der Taupunkt als Maß für die Luftfeuchtigkeit ist eine abgeleitete, keine real vorliegende Temperatur und als solche immer niedriger oder gleich der tatsächlichen Lufttemperatur. Sind beide gleich, so ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt. Ein Feuchtemaß ist er deshalb, weil er abhängig vom Wasserdampfgehalt der Luft ist. Wird mit Wasserdampf gesättigte Luft unter den Taupunkt abgekühlt, so tritt Kondensation ein, welche sich in Beschlagen, Nebel, Tau bzw. allgemein in Niederschlag äußert. Wichtig für die Kondensation von Wasserpartikeln und die Vermeidung von Übersättigung sind Aerosole als Kondensationskerne. Diese treten jedoch in der Regel überall in der Erdatmosphäre in ausreichender Anzahl auf, um größere Übersättigungen zu vermeiden.

Eine Näherungsformel für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur ist die MAGNUS-Formel. Sie wird vorrangig zur Taupunktbestimmung verwendet:

$$E(\theta) = E(\theta = 0^\circ\text{C}) \cdot \exp\left(\frac{C_1\theta}{C_2 + \theta}\right) ;$$

mit der Temperatur θ in °C und den Koeffizienten

$$E(\theta = 0^\circ\text{C}) = 610,78 \text{ Pa} ,$$

$$C_1 = \begin{cases} 17,08085 & \text{falls } \theta \geq 0^\circ\text{C} \\ 17,84362 & \text{falls } \theta < 0^\circ\text{C} \end{cases} , \quad C_2 = \begin{cases} 234,175^\circ\text{C} & \text{falls } \theta \geq 0^\circ\text{C} \\ 245,425^\circ\text{C} & \text{falls } \theta < 0^\circ\text{C} \end{cases}$$

Diese Formel ist sehr genau (< 0,22 %) im Bereich zwischen 0 und 100 °C und immer noch gut (<4,3 %) zwischen -20 und 374 °C (maximaler Fehler bei 290 °C). Sie wird wegen ihres

einfachen Aufbaues und wegen ihrer hohen Genauigkeit bei den auf der Erde üblichen Temperaturen der Luft vor allem in der Meteorologie und in der Bauphysik verwendet.

Mit leicht unterschiedlichen Koeffizienten

$$E(\theta = 0^\circ\text{C}) = 611,2 \text{ Pa} ,$$

$$C_1 = \begin{cases} 17,62 & \text{bei Wasser} \\ 22,46 & \text{bei Eis} \end{cases} , \quad C_2 = \begin{cases} 243,12^\circ\text{C} & \text{bei Wasser} \\ 272,62^\circ\text{C} & \text{bei Eis} \end{cases}$$

ergeben sich Werte, die auf 0,1 % mit denen in der DIN 4108 abgedruckten Tabelle für bauphysikalische Berechnungen übereinstimmen. Genauere Werte finden sich in sog. Dampftafeln, die derzeit aktuellste Ausgabe sind die von WAGNER [130] herausgegebenen „Properties of Water and Steam“.

Für die Untersuchung der Feuchte in porösen, salzhaltigen Stoffen sind die Unterschiede der Bindung von Wasser an bzw. im Feststoff zu beachten. Wasser kann zunächst als freies Wasser in Form von Dampf in den Poren eines Stoffes enthalten sein. Jeder poröse Stoff strebt einen Ausgleich mit der (relativen) Umgebungsluftfeuchte bzw. der Umgebungstemperatur an. Die Geschwindigkeit des Ausgleichs ist dabei von den Sorptionswiderständen des Festkörpers abhängig. Wasser kann in Form von

- Oberflächenwasser,
- Adsorptionswasser,
- Kapillarwasser und
- Kristallwasser

in einem porösen, salzhaltigen Körper enthalten sein. Der Energieaufwand zur Auflösung der Bindung ist für den Fall des Oberflächenwassers am geringsten und beim (chemisch gebundenen) Kristallwasser am größten. Das chemisch gebundene Kristallwasser tritt nicht mehr mit dem freien Wasser in Wechselwirkung [131]. Im Fall der Hydratbildung von Magnesiumsulfat ist eine (lokale, d.h. auf den jeweiligen Kernbereich bezogene) Einstellung von Temperatur und relativer Luftfeuchte, die die Bildung des Monohydrates begünstigt, erforderlich.

Absorption bezeichnet (im Gegensatz zur o.g. Adsorption) die Aufnahme von Molekülen eines Stoffes durch einen anderen. Der Vorgang kann in Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen ablaufen und ist nicht nur auf die Oberfläche beschränkt. Der absorbierte Stoff wird durch chemische Reaktionen an das Absorptionsmittel gebunden, dabei kann es zur chemischen Veränderung der beteiligten Stoffe kommen [131]. Nach Rösler [123] kann das in Mineralien gebundene Wasser unterschieden werden in:

- Konstitutionswasser
ist die Hydroxylgruppe, die erst beim Erhitzen auf einige hundert Grad Celsius entweicht,
- Kristallwasser
in Form von H₂O-Molekülen, besetzt bestimmte Gitterplätze, wird beim Erhitzen leicht und in Stufen abgegeben, dabei bricht das Kristallgitter zusammen, z.B. hygroskopisch aufgenommene Feuchte,
- Zeolithwasser
H₂O-Moleküle, die im Mineralgitter ohne Fixierung gebunden sind, Möglichkeit zur stufenlosen Abgabe und Aufnahme ohne Änderung der Gitterstruktur, z.B. sorptiv gebundenes Wasser aus Kapillar- oder Taupunktskondensation sowie durch Wasseraufnahme,
- Kolloidwasser
Absorptionswasser in Hydrogelen, das kontinuierlich abgegeben, aber nicht in jedem Fall wieder aufgenommen werden kann,
- Zwischenschichtwasser
in Schichtgitter-Mineralien zwischen den Schichten eingelagert, kann kontinuierlich aufgenommen und abgegeben werden, z.B. Wasser aus Flüssigkeitseinschlüssen während des Kristallwachstums.

Bei der Untersuchung von Magnesium-Sulfat – insbesondere beim Einsatz als Formstoffbinder in der Kernherstellung – muss daher unterschieden werden, welche Form der Wasserbindung vorliegt. Messtechnisch ist dies schwierig, da sowohl der Kern als auch das Salz in permanenter Wechselwirkung mit der Umgebungsluft stehen. So bewirkt z.B. allein die bei der Darr-Wäge-Methode über dem Substrat stattfindende Lufttrocknung einen Entzug von Wasser aus dem Salz, so dass allein aus der Gewichts Differenz nicht auf die Ursache der Wasserbindung geschlossen werden kann. Bei höherwertigen Hydratzuständen des Mag-

nesiumsulfates erfolgt bei Temperaturen unter 100°C – bedingt durch die über dem Substrat eintretende Absenkung der relativen Luftfeuchte –, eine Abgabe von im Kristall gebundenem Wasser.

Die graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem Wassergehalt eines Stoffes und der Wasseraktivität⁶ bei konstanter Temperatur und konstantem Druck wird als Sorptionsisotherme bezeichnet. Ändern sich Zusammensetzung oder Konsistenz eines Produktes, so ändert sich auch das Sorptionsverhalten. Bedingt durch die Komplexität der Sorptionsvorgänge können die Isothermen nicht rechnerisch bestimmt, sondern müssen für jedes Produkt experimentell aufgenommen werden. Wassergehalt und Wasseraktivität sollten daher als zwei unabhängige Größen betrachtet werden [131]. Eine Ermittlung für praxisrelevante Anwendungen kann damit nur für die jeweils zur Anwendung kommenden Formgrundstoff-Bindergemische bzw. für deren Trocknungssubstrate erfolgen.

5.2 Ursachen von Luftfeuchteschwankungen

Die im Außenbereich herrschenden Klimabedingungen (Luftfeuchte und Temperatur) an einem beliebigen Ort sind jährlichen (Jahresgang) und täglichen (Tagesgang) Schwankungen unterworfen. Für den geographischen Raum Deutschlands lassen sich nach DIN 4710 vier wesentliche Klimazonen identifizieren, die durch die VDI 2078 [132] in insgesamt fünf sog. Kühllast-Zonen weiter differenziert werden. Diese berücksichtigen bspw. die klimatischen Einflüsse von Küstenzonen, Flusstälern und Hanglagen, die regionale Abweichungen von der vorherrschenden Klimazone verursachen.

Für diese Kühllastzonen können nach DIN 4710 [133] die Tages- und Jahresgänge von Temperatur und Luftfeuchte im langjährigen Mittel angegeben werden (Abbildung 14 und Abbildung 15). Diese Mitteldaten basieren auf den Beobachtungswerten von 25 Jahren. DIN 4710 gibt für Luftfeuchte und Temperatur die Tages- und Jahresmittel für heitere, bedeckte und bewölkte Tage sowie unabhängig von der Bewölkung für die einzelnen Klimamessstationen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) an. Da die DIN vor allem für die Auslegung von Klimaanlagen gebraucht wird, erfolgt hier die Angabe der Luftfeuchte als

⁶ Die Wasseraktivität (auch a_w -Wert oder Activity of Water) ist ein Maß für frei verfügbares Wasser in einem Material. Sie ist definiert als Quotient des Wasserdampfdrucks über einem Material (p) zu dem Wasserdampfdruck über reinem Wasser (p_0) bei einer bestimmten Temperatur.

Wasserdampfgehalt x (in g Wasserdampf je kg trockene Luft). Eine Umrechnung auf die relative Luftfeuchte erfolgt über die Bestimmung der Sättigungsfeuchte zur angegebenen Temperatur und der Bildung des Verhältnisses von Sättigungsfeuchte zu Dampfmenge. Der Wasserdampfgehalt ist im Jahresgang gleichlaufend mit der Lufttemperatur, infolge der Temperaturabhängigkeit der relativen Luftfeuchte hat diese einen gegenläufigen Jahresgang (Abbildung 16 [134]). Im Jahresgang schwankt die relative Luftfeuchte im Mittel zwischen 65 und 80%.

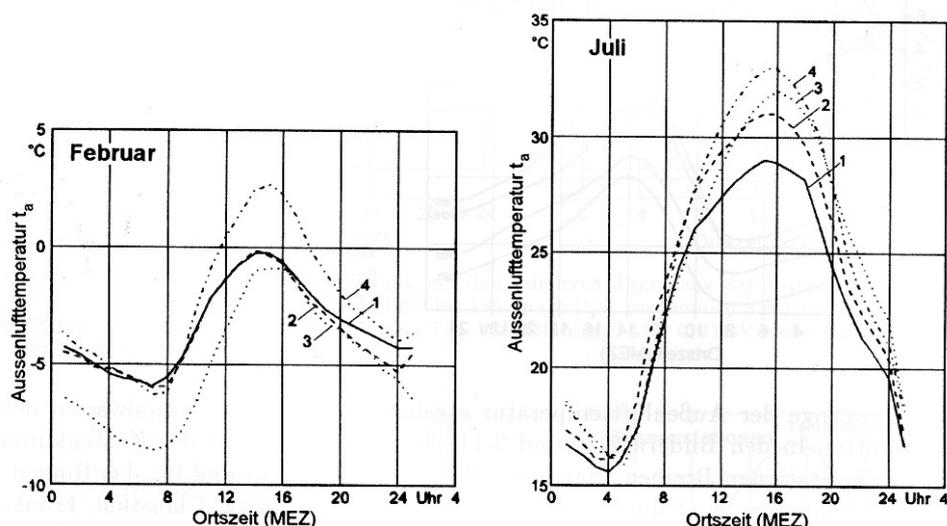


Abbildung 14: Tagesgänge der Temperatur im langjährigen Mittel in unterschiedlichen Kühllastzonen (1 – 4: Küsten, Übergangs- und Binnenklima) [129]

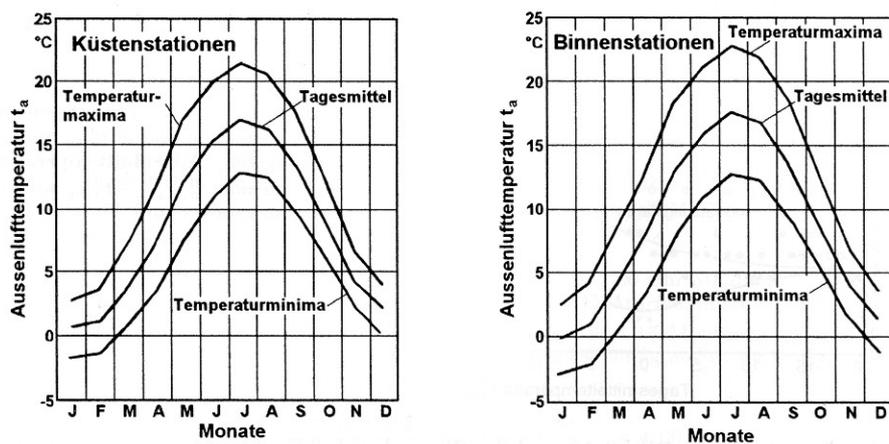


Abbildung 15: Jahresgänge der Temperatur: Küstenklima (links) und Binnenklima (rechts) [129]

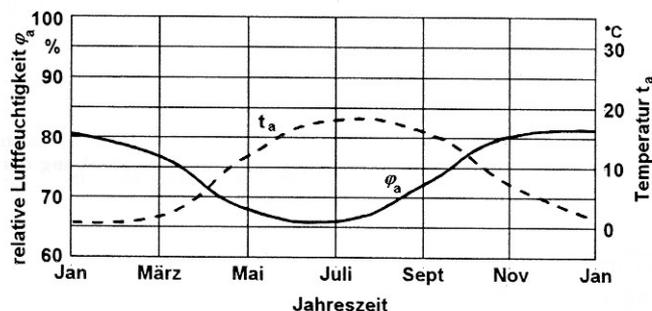


Abbildung 16: Jahrgang der Außenluftfeuchte und der Außentemperatur im langjährigen Mittel [129]

Kritische Zustände für die Kernproduktion sind damit im Außenbereich über das ganze Jahr gegeben. Ein Kerntransport durch Außenbereiche oder Bereiche, die in starker Wechselwirkung mit der Außenluft stehen, muss damit unbedingt vermieden werden. Für den Innenbereich – in dem durch eine Aufheizung im Winter bzw. Abkühlung im Sommer der von außen einströmenden Luft eine Änderung des Sättigungsdampfdruckes und damit der relativen Luftfeuchte erfolgt, können Zeiträume und Prozessschritte identifiziert werden, die für die Kernproduktion als kritisch anzusehen sind. Im Winter führt die Aufheizung der Hallenluft dazu, dass die relativ hohe Luftfeuchte der Außenluft im Innenbereich nicht anzutreffen ist.

Im Sommer entsteht ein gravierendes Problem durch den Umstand, dass als relativ trocken empfundene, warme Außenluft mit einer hohen Wasserdampfbeladung in Innenräume gelangt und dort – vorwiegend während der Nacht – abkühlt und so die relative Luftfeuchte erheblich ansteigen kann. An den Kontaktflächen mit Bereitstellungspaletten und Kernen kann dabei die Taupunkttemperatur überschritten werden, was zu einer direkten Abscheidung von Wasser auf Paletten und Kernen führt. Anhand des Mollier-h,x-Diagramms lässt sich der Zusammenhang zwischen Wasserdampfbeladung, Temperatur und relativer Luftfeuchte graphisch veranschaulichen (siehe Beispiel in Abbildung 17).

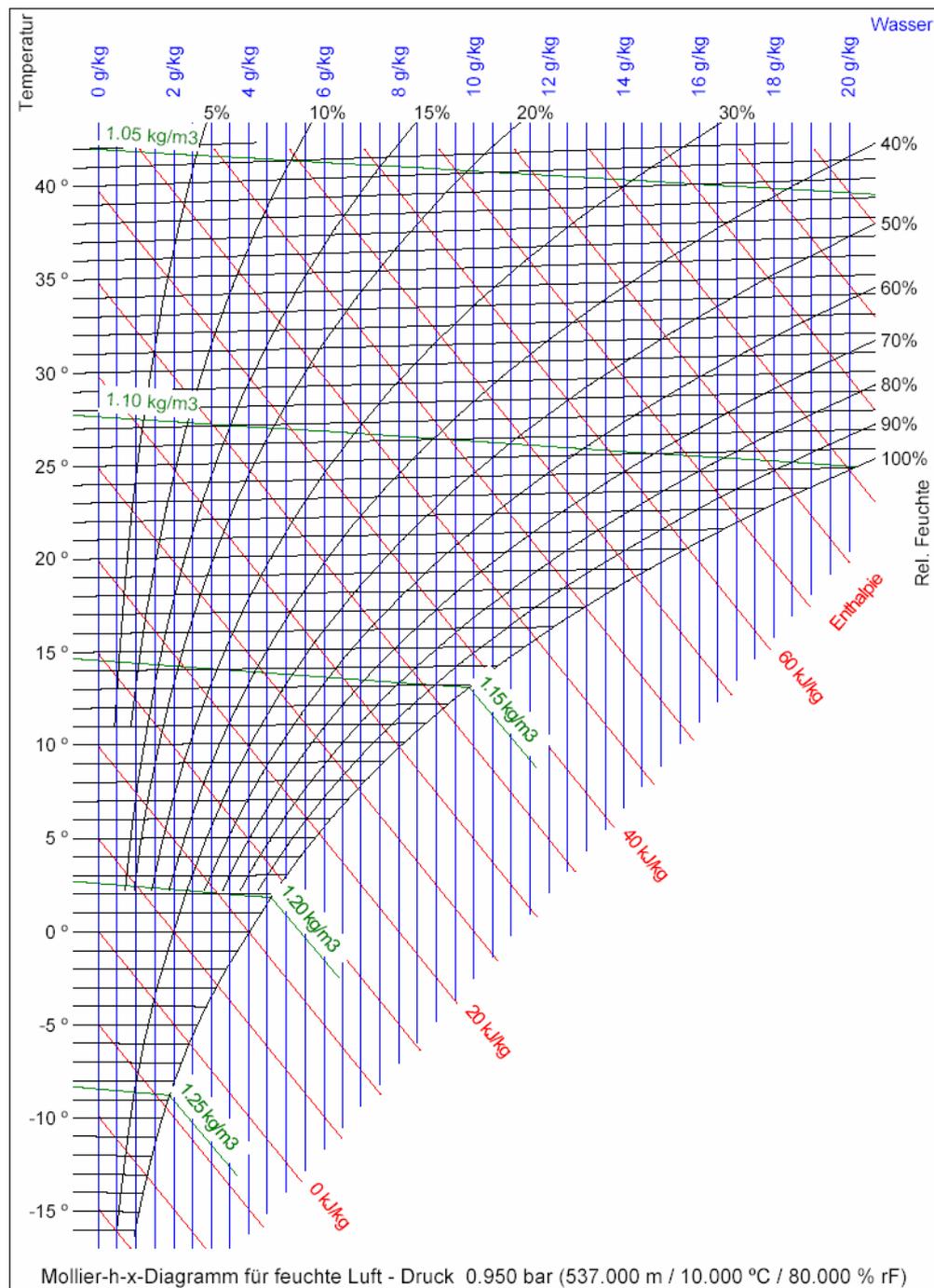


Abbildung 17: Mollier h,x-Diagramm für feuchte Luft (Beispiel. $p = 0,95$ bar) [135]

Die 100%-Feuchtelinie kennzeichnet den Übergang zum Nebelgebiet. Für eine Temperatur von 20°C liegt dies bei einer Wasserdampfbelastung von 15,5 g/ kg. Bei 25°C entspricht dies bereits einer Luftfeuchte von rund 85%, bei 30°C nur noch von 65% und bei 35°C von 40%. Dies bedeutet umgekehrt, dass die vor allem im Sommer erfolgende Abkühlung der warmen, als relativ trocken empfundenen Luftmassen innerhalb von Gebäuden schnell zu einem Anstieg der relativen Luftfeuchte führen kann, wodurch die Lagerung von Kernen erheblich beeinträchtigt wird.

5.3 Simulation der Kerntemperaturen beim Gießen

Um eine Einschätzung vornehmen zu können, inwieweit kritische Temperaturen für die Abspaltung von Wassermolekülen beim Gießen erreicht werden, wurde beispielhaft das thermische Verhalten von Kernen während des Gießvorganges simuliert. Die simulierten Kerne können als Typvertreter für jeweils eine Kategorie gelten. Dies sind Wassermantel- und Kanalkerne für Zylinderköpfe. Wassermantelkerne sind vergleichsweise filigran und besitzen nur wenige Lager und Stützstellen, durch die ein Entweichen entstehender Wasserdämpfe möglich wäre. Kanalkerne hingegen sind vergleichsweise kompakt (wärmen also langsamer durch) und besitzen große Lager und Aufnahmen, in die entstehender Wasserdampf entweichen und durch die er abgeführt werden kann, um den Druck an der Grenzfläche zwischen Kern und Gussstück zu senken.

Die Simulation der erreichten Kerntemperaturen zeigt, dass während des Gießens am Rand des Kernes sowie in seinem Inneren die kritischen Temperaturen für die Wasserabspaltung aus Hexa- und Hepta-MgSO₄ (200°C: Umwandlung in wasserfreies MgSO₄, 130°C: Umwandlung in MgSO₄ · H₂O und 70°C: Umwandlung MgSO₄ · 7H₂O in MgSO₄ · 6H₂O) innerhalb kurzer Zeit überschritten werden. Dies zeigt einmal mehr die Bedeutung des Wasserhaushaltes innerhalb eines Kernes, der mit Magnesiumsulfat gebunden wurde. Die Ergebnisse der Temperatursimulationen in Sandkernen zeigen beispielhaft Abbildung 18 bis Abbildung 22, sowie die zugehörigen Tabellen (Tabelle 5 bis Tabelle 9).

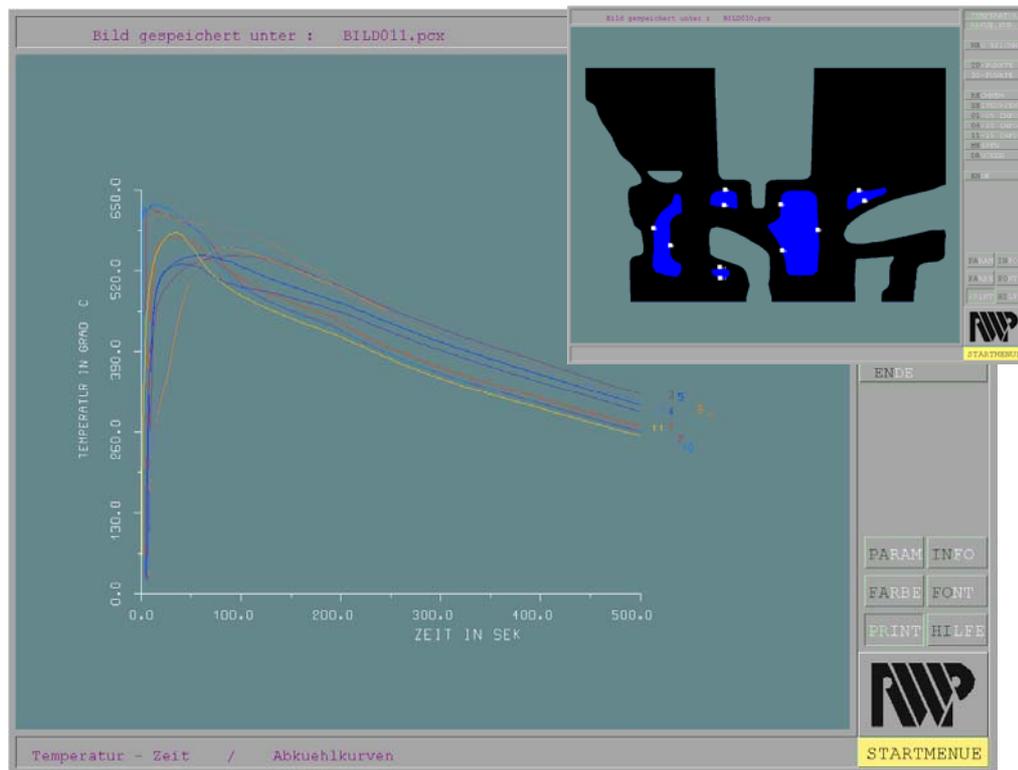


Abbildung 18: Simulation des Temperaturverlaufes an der Oberfläche eines Wassermantelkernes beim Gießen

Tabelle 5: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Wassermantelkern

Messpunkt	Tmax [°C]	t [sec]
1	585	40
4	540	60
6	560	80
9	560	80
11	585	40

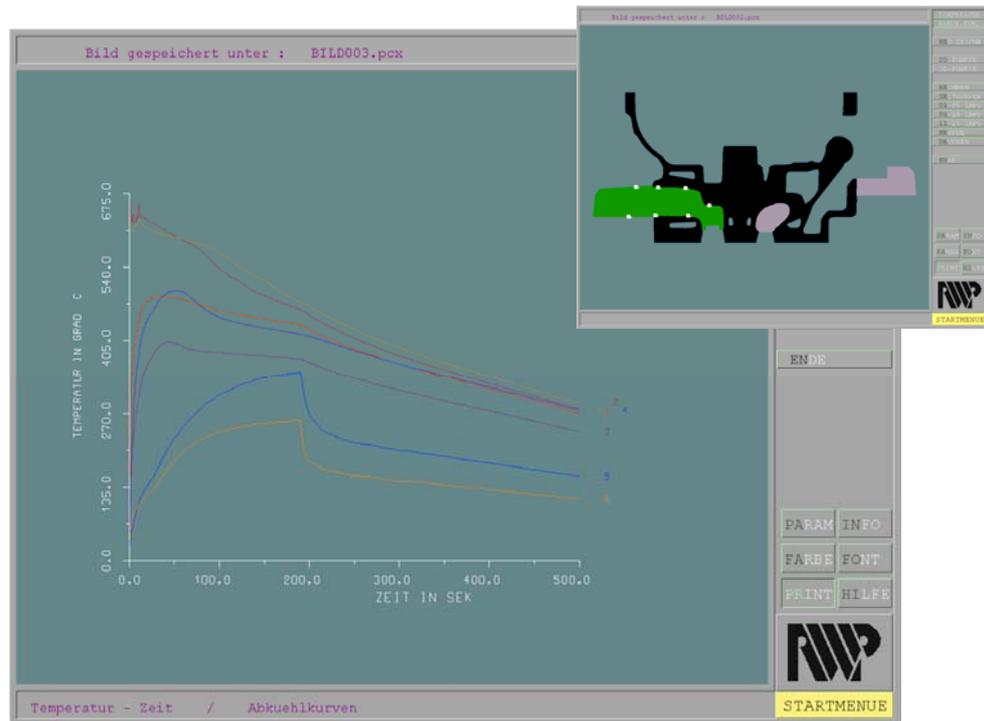


Abbildung 19: Simulation des Temperaturverlaufes an der Oberfläche eines Kanalkernes beim Gießen

Tabelle 6: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Kanalkern

Messpunkt	Tmax [°C]	t [sec]
1	480	20
2	670	2
3	405	40
4	480	50
5	335	200
7	670	2

Die Simulation der Oberflächentemperaturen zeigt, dass bereits nach kurzer Zeit die kritischen Temperaturen überschritten werden, die für die Umwandlung des relativ stabilen Monohydrates in die wasserfreie Form erforderlich ist. An der Kernoberfläche wird also in jedem Fall Wasser freigesetzt. Solange der dadurch entstehende Dampf durch den Kern abgeführt werden kann, ist dies unproblematisch, kann jedoch durch die Reduktion des Wassermoleküls an der Oberfläche des noch flüssigen Aluminiums zur Bildung von unerwünschten Aluminiumoxiden und zur Einlagerung von Wasserstoffporen in das entstehende Gefüge des Gussteiles führen, die beide die Qualität des entstehenden Gussteiles beeinträchtigen. Die Umwandlungstemperaturen für Epsomit werden sehr schnell überschritten, noch während schmelzflüssiges Metall über die Kerne strömt. Eine Epsomit- bzw. Hexahydratbildung infolge des Herstellprozesses oder durch Wasseraufnahme bei der Lagerung ist im Kern daher unter allen Umständen zu vermeiden.



Abbildung 20: Simulation der Temperaturverläufe in der Kernmitten für den Kanalkern

Tabelle 7: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Kanalkern

Messpunkt	Tmax [°C]	t [sec]
1	220	200
2	290	200
3	370	220
4	420	250

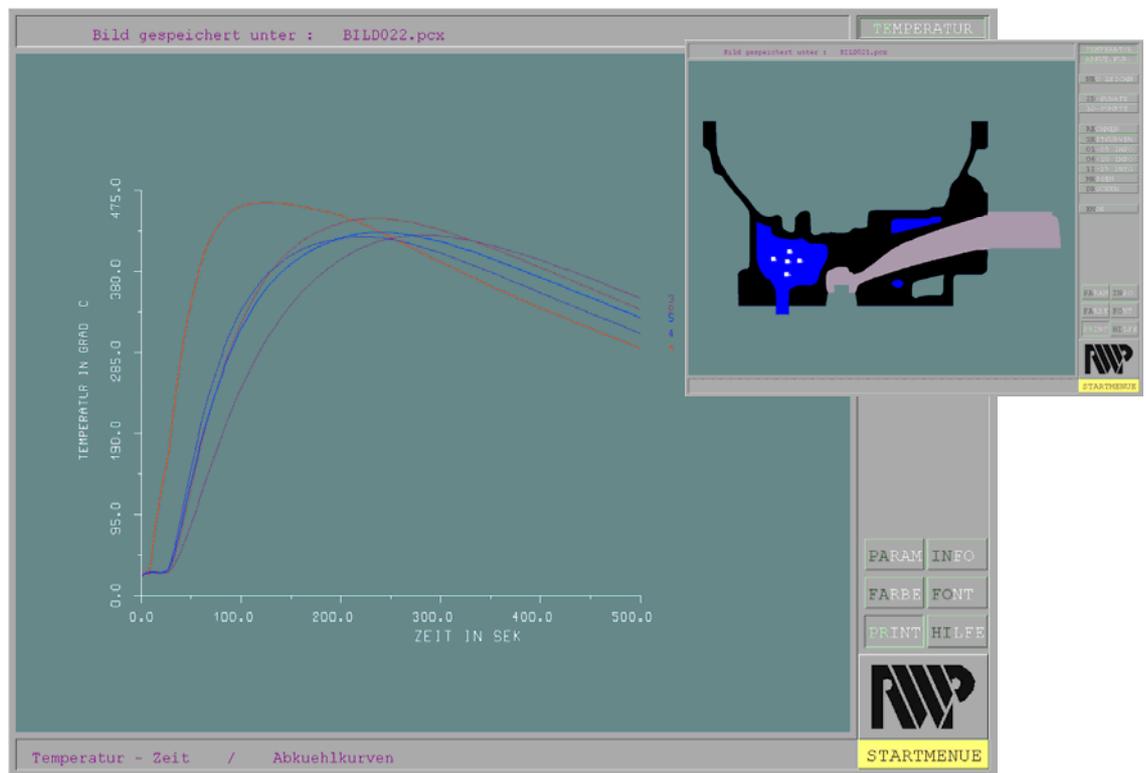


Abbildung 21: Simulation der Temperaturverläufe in der Kernmitte eines Wassermantelkernes unter dem besonders gefährdeten Bereich zum Nockenwellenlagerbereich

Tabelle 8: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Wassermantelkern

Messpunkt	Tmax [°C]	t [sec]
1	470	100
2	430	200
3	420	300
4	420	200
5	420	200

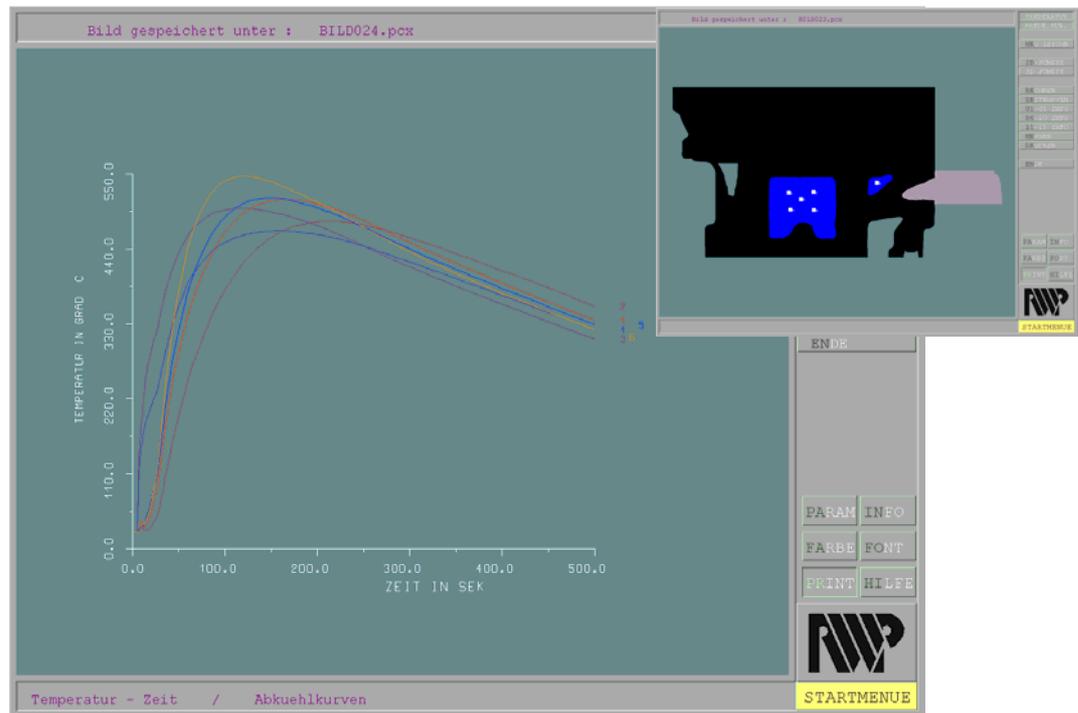


Abbildung 22: Simulation der Temperaturverläufe in der Kernmitte eines Wassermantelkernes im Bereich großer Materialanhäufung

Tabelle 9: Ausgewählte Messpunkte, Maximaltemperaturen und Zeitintervalle für den Wassermantelkern

Messpunkt	Tmax [°C]	t [sec]
1	500	140
2	490	200
3	490	100
4	470	150
5	500	150
6	550	110

Die Simulation der Kerninnenbereiche ergibt auch hier deutlich zu hohe Temperaturen, um den Kieserit stabil halten zu können. Eine effektive Absaugung zur Vermeidung von Kerngasstößen ist damit erforderlich. Kompakte Kerne können einen Teil des an der Oberfläche freiwerdenden Wassers in ihrem Inneren kompensieren und so zu einer Reduzierung der Wasserdampfbelastung beitragen. Freiwerdender Wasserdampf kann hier in die inneren, kühleren Bereiche dringen und dort zunächst gebunden werden. Insbesondere aber filigrane, schnell durchwärmende Kerne, wie z.B. ein Wassermantelkern, bieten diese Möglichkeit nicht. Es ist daher vor allem bei der Herstellung und Lagerung dieser Kerne darauf zu achten, dass im Verlauf dieser Schritte keine Epsomit- oder Hexahydratbildung einsetzen kann, um den Wasseranteil in diesen Kernen so gering wie möglich zu halten.

5.4 Feuchtemesstechnik für die Versuchsreihen

Aufgrund der oben beschriebenen unterschiedlichen Formen der Wasserbindung zählt die Messung der Feuchte in porösen, salzhaltigen Stoffen zu den messtechnisch schwierig zu lösenden Aufgaben. Nach wie vor ist die Darr-Wäge-Methode die Standard-Methode zur Ermittlung der Feuchte in Feststoffen. Dabei wird eine definierte Probe auf ein sehr genau arbeitendes Wägesystem gegeben und durch Infrarotbestrahlung ein Verdampfen des in der Probe enthaltenen Wassers erreicht. Durch den Gewichtsverlust kann die in der Probe enthaltene Feuchte ermittelt werden. Eine Übersicht über mögliche Feuchtemessverfahren ist im Anhang wiedergegeben.

Für die durchgeführten Versuchsreihen wurde die Feuchteabgabe bzw. Feuchteaufnahme über die Gewichtsänderung einer Probe gemessen. Zur besseren Anschaulichkeit wurde die Feuchte auf molare Größen umgerechnet und in Anteilen der maximal erreichbaren Feuchteaufnahme angegeben.

Magnesiumsulfat strebt stets einen für die herrschenden Umweltbedingungen ausgewogenen Hydratzustand an, d.h. Sulfate mit weniger gebundenen Mol Wasser als bei einer definierten φ, T -Umgebung möglich wären, nehmen das Wasser aus der Umgebungsluft auf. Umgekehrt geben Hydrate mit einem zu hohen Mol-Gehalt an Wasser dieses wieder an die Umgebung ab. Sind Ausgangskonfiguration der Probe und die Umweltbedingungen bekannt, lässt sich die maximal aufnehmbare Anzahl an Mol Wasser berechnen und – bei einer ausreichend dimensionierten Probe – relativ einfach mit einer präzisen Waage bestimmen.

Dazu wird die Probe in einem klimatisierten Labor aufbereitet und in einem Klimaschrank mit eingestellten Randbedingungen und ausreichend großem Luftvolumen unterschiedlichen φ, T -Kombinationen ausgesetzt. Da die Wasserabgabe nur relativ langsam erfolgt, kann die Messung der Gewichtsänderung außerhalb des Klimaschranks erfolgen, wodurch die empfindliche Wägetechnik geschont wird und mehrere Proben parallel gemessen werden können. Die Aufbereitung des Materials kann durch Rücktrocknung bei 140°C zu MgSO_4 H_2O bzw. 210°C zu MgSO_4 in einem Wärmebehandlungsofen erfolgen.

Für die Feuchteaufnahme spielt das Verhältnis von sorbierender Oberfläche zu sorbierendem Volumen eine wichtige Rolle, so dass dies bei der Untersuchung zu berücksichtigen ist.

Daneben ist die Anlagerung von Wasser in Form von freiem Wasser und von kapillar gebundenem Wasser gerade bei Sandkernen als Ursache für eine schnelle Feuchteaufnahme nicht zu unterschätzen. Da diese Einflüsse jedoch nicht vollständig abgebildet werden können und umfangreichere Untersuchungen für konkrete Anwendungsfälle benötigen (empirische Bestimmung der zu einem speziellen Formstoffgemisch mit einem speziellen Verdichtungsverhältnis gehörigen Sorptionsisothermen), sollte in der vorliegenden Untersuchung ausschließlich der Einfluss der Wasserbindungsneigung (der Hygroskopizität) des Magnesiumsulfates und seiner Hydratstufen untersucht werden. Diese ist nur vom Verhältnis Volumen/ Oberfläche abhängig, gleichzeitig kann durch den Verzicht auf (gewichts- und ergebnisverfälschende Sandzugaben) eine exaktere Bestimmung der Wasseraufnahme, die aus diesem Faktor resultiert, vorgenommen werden.

5.5 Versuchsaufbau

Zur besseren Messung der Feuchteaufnahme wurde auf die Beimischung von Sand verzichtet. Sand stellt in einem Sandkern zwar den gewichtsbezogen größten Anteil der Komponenten, trägt allerdings zur Feuchteaufnahme nur bedingt durch die Schaffung von Kapillaren und inneren Oberflächen bei. Bei der Ermittlung der Feuchteaufnahme durch Wägung würde hier eine Verfälschung des Messergebnisses die Folge sein, darüber hinaus sind die verfügbaren hochfeinen Wägesysteme ($\Delta < 0,001 \text{ g}$) im Gesamtgewicht begrenzt⁷. Daher wurde mit pulverförmigen Proben von 10 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Äquivalent gearbeitet, die sich hinsichtlich ihres Gewichtes und ihres Volumens sicher auf ausreichend großen Probenträgern handhaben ließen.

⁷ Die feinen Wägesysteme geben nur bis etwa 1kg Gesamtgewicht auf 0,001g genaue Messwerte. Bei einem Masseanteil von 3...8% Binder im Sandkern entspräche dieser in einer 500g-Probe (Masse für Probenträger muss berücksichtigt werden) einem Anteil von 15... 40g und einer Wasseraufnahme von weniger als 5 g. Gleichzeitig besteht die Gefahr der Verfälschung der Ergebnisse durch verloren gehenden Sand (die Luftumwälzung des Klimaschranks kann die Feinanteile des Sandes ausblasen). Die Unterschiede, die zusätzlich durch die unterschiedliche Kapillar- und Oberflächenausbildung durch Sandsorten und Verdichtungsverhältnisse entstehen (und so freies Wasser binden) würden darüber hinaus das Messergebnis erheblich verfälschen.



Abbildung 23: Versuchsaufbau (von links): Klimaschrank, Feuchtemessgerät Sartorius MA30 und Sartorius-Waage zur Bestimmung der Feuchteaufnahme mit einem Probenträger

Die Versuche wurden im Klimamesslabor des Institutes für Stahlbau und Logistik (IFSL) durchgeführt. Zur Versuchsdurchführung wurde ein Klimaschrank verwendet, in dem Temperatur und Luftfeuchte in den Bereichen $T = 20^{\circ}\text{C} \dots 50^{\circ}\text{C}$ und $\varphi = 20\% \dots 100\%$ geregelt werden können. Die Proben wurden auf Probenträgern bzw. Uhrglasschalen in den Probenschrank gebracht und zur Messung auf einer Waage kurzzeitig entnommen (Abbildung 23). Anhand von Vorversuchen wurde ermittelt, dass die kurzzeitige Entnahme aufgrund der relativen Trägheit des Systems gegen Wasserabgabe keine Verfälschung des Messergebnisses bedeutet.

Zur Untersuchung des Einflusses des Verhältnisses von Volumen zur Oberfläche (gießtechnisch: des Moduls) wurden vier Probenträger mit unterschiedlichen Moduln angefertigt (Abbildung 24). Der Modul – hier als Sorptionsmodul bezeichnet – beeinflusst neben der theoretischen Oberfläche die Wasseraufnahme aus der Luft und ist daher bei der Kalkulation der Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe zu berücksichtigen

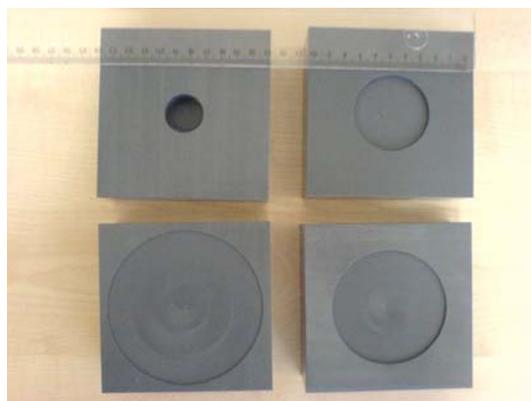


Abbildung 24: Probenträger mit gleichem Volumen, aber unterschiedlicher Oberfläche zur Untersuchung des Einflusses des Sorptionsmoduls M_s

5.6 Versuchsplanung und -durchführung

Die Versuche wurden im Zeitraum März bis August 2005 im Klimalabor des IFSL durchgeführt. Zur Untersuchung der Feuchteregulierung der Magnesiumsalze wurden die auf 10g-MgSO₄ · 7H₂O-Äquivalent ausgewogenen Proben auf Probenträger (Uhrglasschalen) bzw. eigens angefertigte Probenträger mit definiertem Oberflächen-/Volumen-Verhältnis aufgebracht und im Klimaschrank bei definierten Umgebungstemperaturen und -luftfeuchten gelagert. Untersuchungen an Stichproben vorab hatten gezeigt, dass binnen 24 Stunden bei der Befeuchtung von Monohydrat und trockener Probe aussagekräftige Ergebnisse zu erwarten waren und dass die kurzzeitige Entnahme zur Gewichtsmessung kein Problem darstellt.

Die Proben wurden stündlich gewogen und die ermittelten Messwerte aufgetragen. Aus den Messwerten ließen sich die Verlaufskurven für die Feuchteaufnahme in Abhängigkeit von Ausgangszustand, relativer Luftfeuchte und Temperatur ermitteln.

Zunächst wurden im φ, T -Diagramm die für praktische Gießereianwendungen relevanten φ, T -Gebiete markiert und Messpunkte identifiziert. Für diese wurden jeweils drei Proben (MgSO₄, MgSO₄ · H₂O und MgSO₄ · 7H₂O) parallel untersucht, um unter möglichst gleichen Bedingungen Ergebnisse zu erzielen (Ausschluss zufälliger Fehler im Klimaschrank). Die Proben blieben 24 Stunden im Klimaschrank, die Gewichtsänderung wurde stündlich (in den ersten 14 und den letzten 3 Stunden) protokolliert, die übrigen Werte auf Basis der ermittelten Kurve interpoliert. Im Laufe der Untersuchung wurde eine weitere Referenzprobe eines niederwertigen Hydrates beigelegt, um Unregelmäßigkeiten im Probenmaterial zu erkennen. Für ausgewählte Probenreihen wurden die Versuche wiederholt, um zufällige Abweichungen auszuschließen. Es zeigte sich eine hohe Übereinstimmung der Messwerte (geringe Streuung der Messwerte).

5.7 Ergebnisse der Befeuchtungsversuche

Während sich Kieserit (Monohydrat) bei hoher Luftfeuchte relativ schnell in Epsomit (Heptahydrat) umwandelt, bleibt Epsomit bei einer erneuten Senkung der Luftfeuchte relativ stabil. Metastabilität, kinetische Effekte und die Abhängigkeit vom Reaktionsweg spielen im System MgSO₄ · n H₂O eine herausragende Rolle [117].

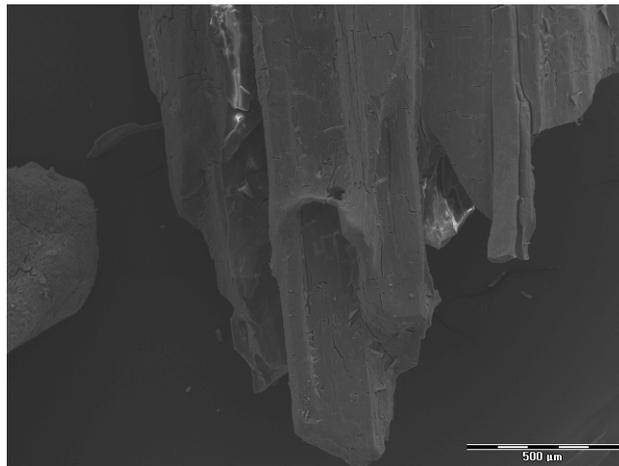


Abbildung 25: Epsomit-Kristall: Deutlich erkennbar die Nadelbildung, die unter definierten Temperatur- und Feuchtebedingungen einsetzt

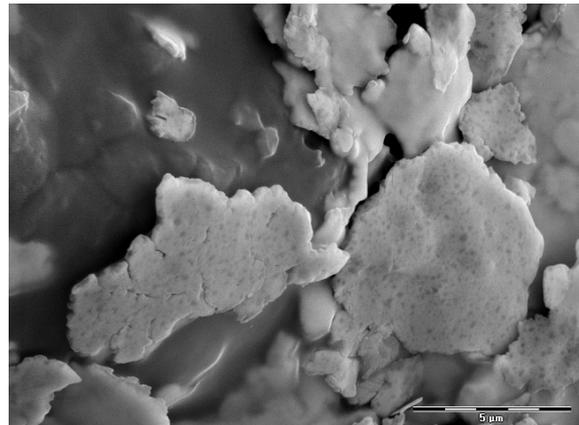
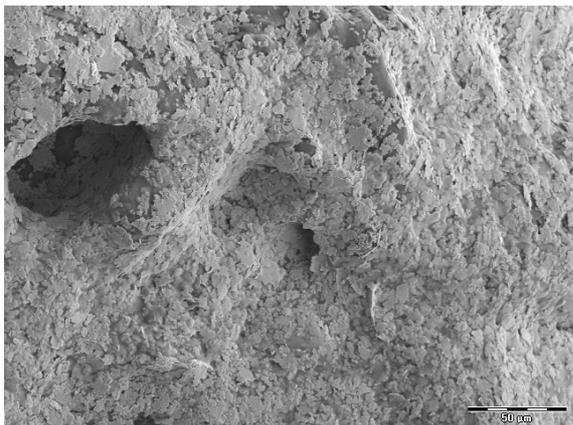


Abbildung 26: Kristallbildung Kieserit: unter definierten Temperatur- und Luftfeuchtebedingungen bildet sich eine Oberfläche aus kleinen, fein verteilten monoklinen Kristallen

Aus den aufgenommenen Werten lassen sich die Be- und Entfeuchtungskurven für die drei technisch relevanten Hydratstufen des Magnesiumsulfates interpolieren und über der Zeit darstellen. Für die Befeuchtung – d.h. die Feuchtaufnahme aus der Luft – folgt die Kurve einer Exponentialfunktion $y = f(\varphi, T)$, die gegen den für die untersuchte φ, T -Kombination relevanten Grenzwert strebt (vgl. Abbildung 27 und Tabelle 10 für die untersuchten Parameterkombinationen sowie Abbildung 12, S. 26 für die für den Gießereibetrieb relevanten Bereiche).

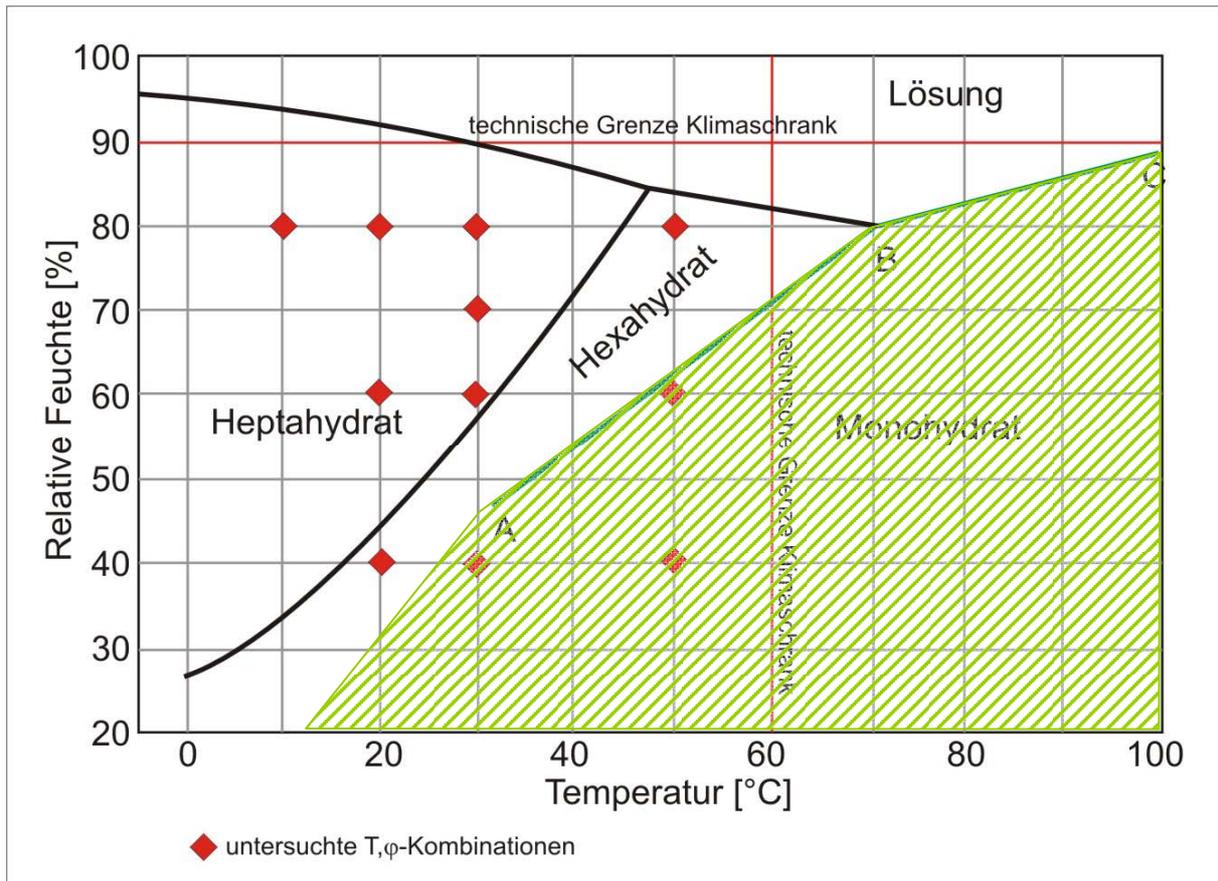


Abbildung 27: Stabilitätsbereiche der Hydratstufen. Die untersuchten Parameterkombinationen sind als rote Punkte markiert. Rechts unterhalb der Linie ABC (grün) liegt der für Gießereianwendungen wichtige Bereich des stabilen Kieserits (Monohydrat).

Tabelle 10: Untersuchte Parameter-Kombinationen

Nr.	rel. Luftfeuchte	Temperatur	Proben
1	40%	20°C	Standard
2	60%	20°C	Standard
3	80%	20°C	Standard
4	40%	30°C	Standard
5	60%	30°C	Standard
6	80%	30°C	Standard und Modul
7	40%	50°C	Standard
8	60%	50°C	Standard
9	80%	50°C	Standard
10	70%	30°C	Standard
11	80%	10°C	Standard

Den größten Einfluss hat dabei die relative Luftfeuchte – also das Verhältnis von Partialdampfdruck zu Sättigungsdampfdruck bei gegebener Temperatur. Je höher die relative Luftfeuchte ist, desto schneller konvergiert die Kurve gegen den Grenzwert. Der Einfluss der Temperatur ist hier geringer. Zwar beschleunigen höhere Temperaturen bei gleicher relativer Luftfeuchte die Wasseraufnahme, im Laufe der Zeit macht sich jedoch – gerade bei Temperaturen, in denen das Substrat an einem Übergangsbereich liegt, ein moderierender

Einfluss bemerkbar. Ebenfalls einen großen Einfluss hat das Verhältnis von Volumen zu sorbierender Oberflächen – gießtechnisch der Modul – auf die Wasseraufnahme.

Für die Übertragung der Versuchsergebnisse auf Sandkerne ist zu berücksichtigen, dass diese durch die granulometrischen Eigenschaften des jeweils verwendeten Sandes eine eigene, spezifische Oberfläche für die Wasseraufnahme bzw. –abgabe zur Verfügung stellen. Die im Rahmen von Diplomarbeiten am Institut für Fertigungstechnik und Qualitätssicherung der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (IFQ) gewonnenen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass das Wasseraufnahme- bzw. Wasserabgabeverhalten ähnlich dem des reinen Magnesiumsulfates ist, mit dem Unterschied, dass die Kurve der Wasseraufnahme einen etwas stärkeren Anstieg besitzt. Darüber hinaus ist eine Bestimmung von individuellen Sorptionsisothermen für die jeweilige Sandsorte, Binderanteil und Verdichtung erforderlich, da die Einflüsse von freiem und kapillar gebunden Wasser sowie der Sorption an der Oberfläche des Sandkornes nur auf diesem empirischen Weg ermittelt werden können. Für die grundsätzliche Abschätzung des Wasseraufnahmeverhaltens in Form von Szenariorechnungen sowie den empirischen Abgleich des Modells für den konkreten Anwendungsfall ist das Modell gleichwohl geeignet.

Ziel der Untersuchung zur Feuchteregulierung war, Zeitfunktionen für die Umwandlung der Hydratstufen zu bestimmen. Die Geschwindigkeit der Änderung ist dabei abhängig von

- Temperatur (T in $[\text{°C}]$),
- relativer Luftfeuchte (φ in $[\%]$),
- Volumen im Verhältnis zur Größe der sorbierenden Oberfläche (Sorptions-Modul) (M_S in $[\text{cm}]$).

Als Arbeitshypothese wurde angenommen, dass die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsverschiebung mit allen drei Größen positiv verknüpft ist, also bei höherer Temperatur, höherer relativer Luftfeuchte bzw. größerer Oberfläche die Änderung des Gleichgewichtes schneller von statten geht.

Aus Vorversuchen konnte ermittelt werden, dass die Wasseraufnahme des wasserfreien bzw. wasserarmen Substrates der Funktion

$$y = b - ae^{-ct}$$

folgt, mit y als Molmenge des aufgenommenen Wassers, t als Zeit und den Parametern a , b und c , die durch die relative Luftfeuchte, die Temperatur und das Oberflächen-/ Volumen-Verhältnis bestimmt werden. Die Parameter a und c geben die Steigung der Funktion wieder und werden durch die drei Variablen Temperatur (T), relative Luftfeuchte (φ) und Sorptions-Modul (M_S) bestimmt. Der Parameter b ist ein linearer Korrekturfaktor, der durch die chemisch-physikalischen Randbedingungen definiert wird zu (vgl. auch Abbildung 12, Seite 26):

$$b = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } T > 210^\circ\text{C} \\ 1 \text{ für } T, \varphi \text{ im Gebiet Monohydrat} \\ 6 \text{ für } T, \varphi \text{ im Gebiet Hexahydrat} \\ 7 \text{ für } T, \varphi \text{ im Gebiet Heptahydrat} \end{array} \right\}$$

An den Phasengrenzen können, bedingt durch die partielle Umwandlung des Substrates, auch Werte zwischen 1 und 7 entstehen (vgl. dazu die Ausführungen des Forschungslabors von Kali&Salz in [111] sowie [124], [125]).

Das Wasseraufnahmeverhalten (bei einem konstanten Sorptionsmodul) von wasserfreiem MgSO_4 in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte zeigt Abbildung 28, das Wasseraufnahmeverhalten von $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt Abbildung 29. Die vollständigen Messreihen befinden sich im Anhang.

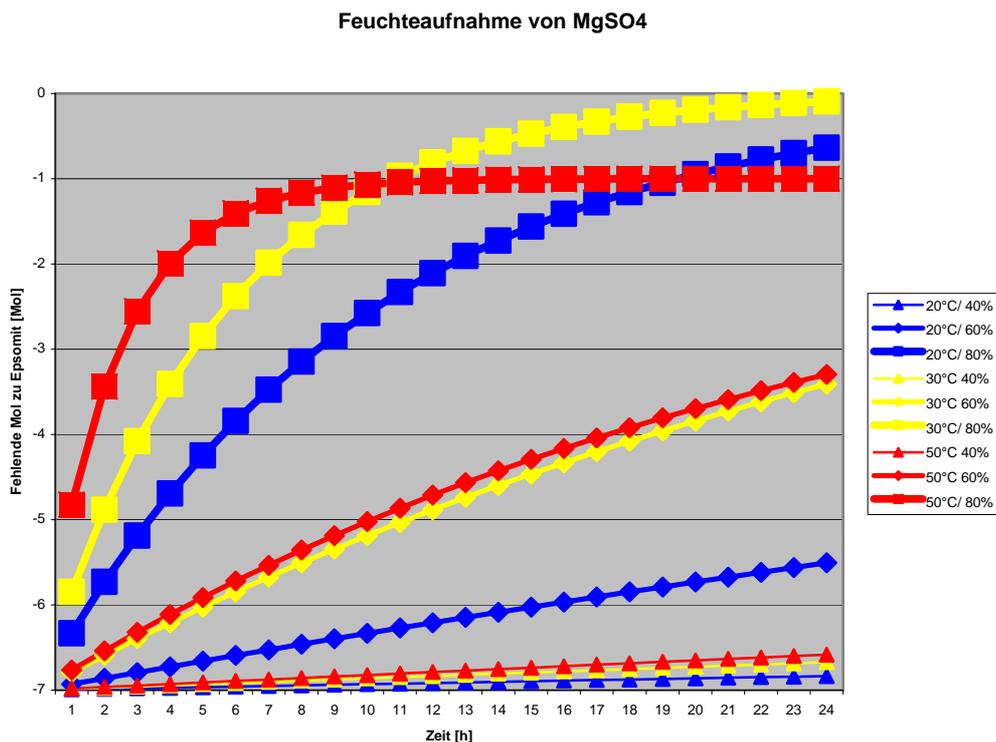


Abbildung 28: Wasseraufnahmeverhalten von wasserfreiem MgSO₄ in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte (Berechnung) – Darstellung zeigt die fehlenden Mol Wasser bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung.

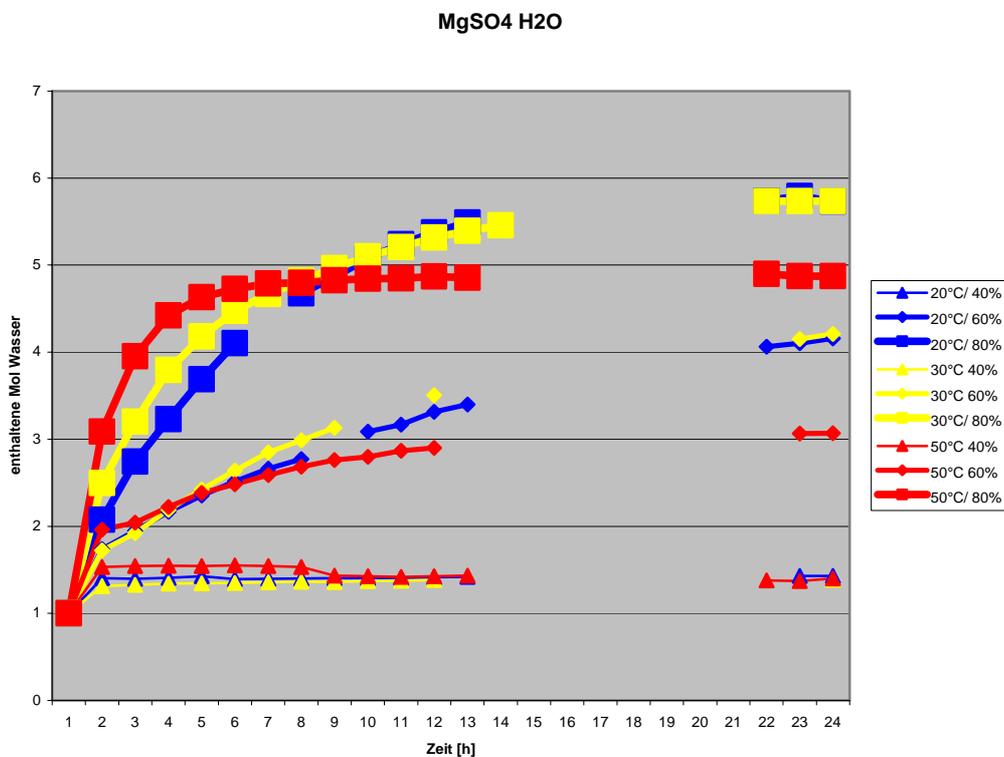


Abbildung 29: Wasseraufnahmeverhalten von MgSO₄ · H₂O in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte – dargestellt sind die aufgenommenen Mol Wasser (Messwerte)

Dieses Verhalten lässt sich durch die folgenden Gleichungen beschreiben. Für wasserfreies MgSO_4 ergeben sich:

$$y = b - ae^{-ct}$$

mit b entsprechend der aus dem Diagramm in Abbildung 27 abzulesenden Parameterkombination, a aus $a = 7-b$ und c entsprechend der untenstehenden Tabelle in Abhängigkeit von relativer Luftfeuchte φ und Lufttemperatur T.

Tabelle 11: Werte des Gleichungsparameters c für wasserfreies MgSO_4 in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchte

Parameter c		rel. Luftfeuchte φ [%]		
		80	60	40
Temperatur T [°C]	10	0,038		
	20	0,09	0,02	0,001
	30	0,119	0,03	0,003
	50	0,45	0,04	0,003

Tabelle 12: Approximierte Gleichungen und Bestimmtheitsmaß R^2 für wasserfreies MgSO_4

Parameter	Gleichung	R^2
20°C/ 40%	$y = -7e(\exp(-0,001t))$	0,545
20°C/ 60%	$y = -7e(\exp(-0,01t))$	0,986
20°C/ 80%	$y = -7e(\exp(-0,1t))$	0,998
30°C 40%	$y = -7e(\exp(-0,002t))$	0,842
30°C 60%	$y = -7e(\exp(-0,03t))$	0,986
30°C/ 80%	$y = -7e(\exp(-0,18t))$	0,999
50°C 40%	$y = -1-6e(\exp(-0,003t))$	0,792
50°C 60%	$y = -1-6e(\exp(-0,04t))$	0,904
50°C/ 80%	$y = -1-6e(\exp(-0,45t))$	0,996

Das Wasseraufnahmeverhalten des wasserfreien Magnesiumsulfates folgt einer exponentiellen Funktion, deren Anstieg wesentlich durch den Betrag der relativen Luftfeuchte bestimmt wird. Jeder Anstieg der Luftfeuchte oberhalb von $\varphi = 40\%$ beschleunigt das Wasseraufnahmeverhalten, d.h. der Gleichgewichtszustand wird schneller erreicht und der Parameter c wächst. Die Aufnahme von Wasser findet bei Luftfeuchten oberhalb von 60% innerhalb der

ersten Stunden statt, so dass bereits eine kurze Exposition von Kernen ausreicht, um Wasser aus der Umgebungsluft aufzunehmen und im Kern einzulagern. Die Höhe der Lufttemperatur ist ebenfalls positiv mit dem Wasseraufnahmeverhalten korreliert. Je höher die Temperatur, desto größer ist der Exponent c und damit der Anstieg der Funktion. Bei Temperaturen $> 50^\circ\text{C}$ konvergiert die Funktion gegen den Grenzwert 6, da sich das Gleichgewicht dann im Hexahydratgebiet befindet. Für das Monosulfat $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergibt sich ein ähnlicher Verlauf, wobei der anfängliche Anstieg aufgrund des bereits fest ausgebildeten Kieseritkristalles nicht so stark ausfällt.⁸ Insbesondere die Parameter-Kombination $50^\circ\text{C}/ 60\%$ Luftfeuchte ist dabei messtechnisch schwierig zu erfassen, weil sie auf der Grenze zum Hexahydratgebiet liegt und die Ausgleichsprozesse gegenläufig stattfinden. Die grundsätzliche Aussage bleibt davon unberührt: bei Luftfeuchten oberhalb von $\varphi = 40\%$ beginnt die Wasseraufnahme, die sich in mit steigender relativer Luftfeuchte und steigender Lufttemperatur beschleunigt.

Diesem steht das Entfeuchtungsverhalten von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gegenüber. Für einen konstanten Modul zeigt Abbildung 30 den Verlauf der Entfeuchtung in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte.

⁸ Erschwerend greift der Umstand, dass das Kieserit thermisch aufbereitet und dann innerhalb einer klimatisierten Kette gehalten werden muss, um Wasseraufnahme vor Messbeginn zu vermeiden. Dies erschwert in diesem Bereich die Messungen ungemein.

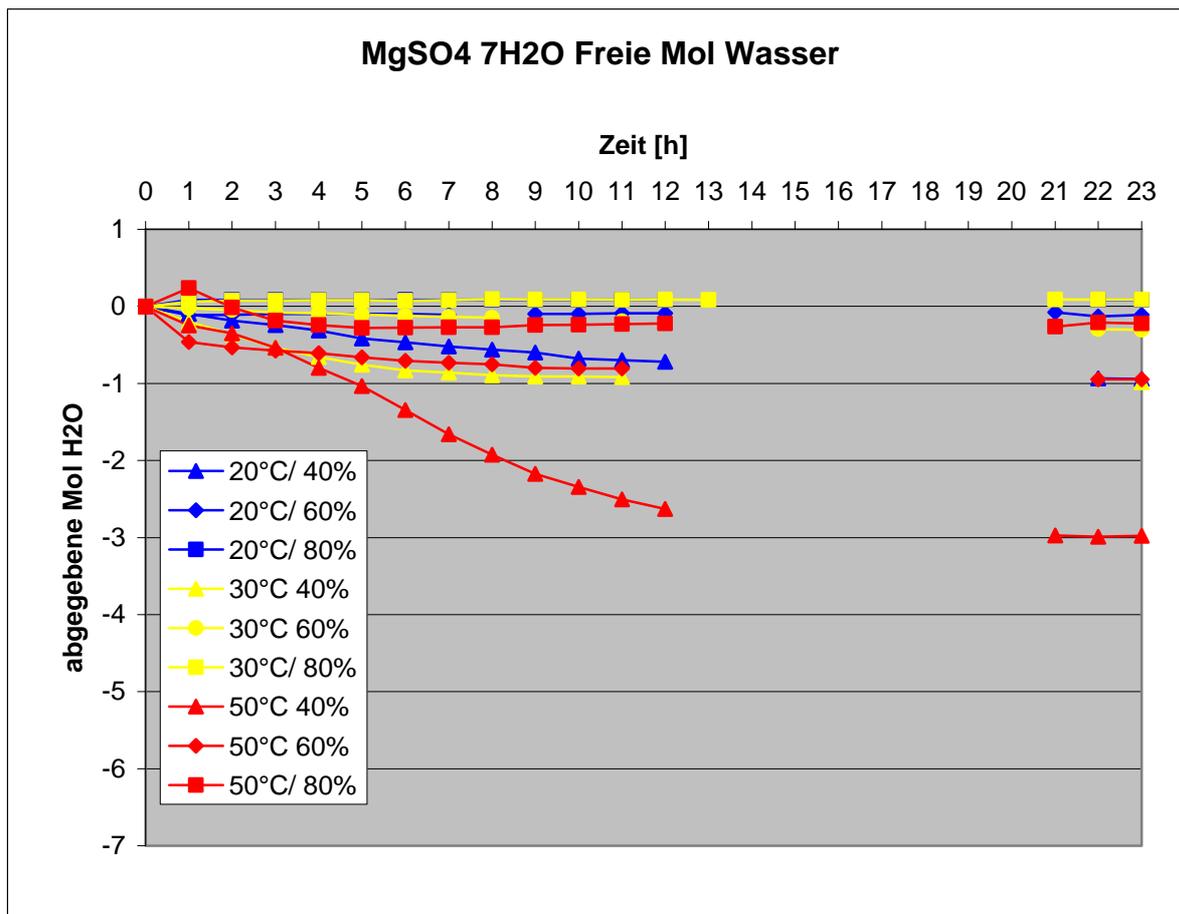


Abbildung 30: Entfeuchtungsverhalten von MgSO₄ · 7H₂O in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte

Da sich der Betrag des gebundenen Wasser asymptotisch an den Grenzwert annähert, ist ein exponentiell fallender Verlauf zu vermuten. Die Experimente zeigen jedoch, dass für den Zeitraum bis zu 24 Stunden eine lineare Approximation hinreichend gute Vergleichswerte liefert, so dass die Modellierung der Entfeuchtung (bei gleichem Sorptions-Modul wie für MgSO₄ bzw. MgSO₄ · H₂O) vernachlässigt werden kann. Innerhalb der ersten Stunden erfolgt eine Angleichung, eine signifikante Entfeuchtung ist erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen und nach mehr als 6 Stunden sicher messbar.

Es zeigt sich deutlich, dass die Wasseraufnahme aus der Luft vergleichsweise schnell vonstatten geht, während die Wasserabgabe nur vergleichsweise langsam erfolgt. Insgesamt hat die relative Luftfeuchte den größten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe. Einen sichtbaren, jedoch deutlich geringeren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Befeuchtung hat die Änderung der Temperatur.

Änderung des Sorptionsmoduls M_s

Der Sorptions-Modul kann für die praktische Anwendung nur als geometrisch bedingtes Faktum gesehen werden. Das Verhältnis von Feuchte sorbierender Oberfläche zu wasserbindendem Volumen ist mit dem Wasseraufnahmeverhalten positiv korreliert.

Hinzu kommt, dass bei der verwendeten Probengeometrie die Oberfläche der Proben mit großem Modul (kleiner sorbierender Oberfläche) eine feste Schicht an der Oberfläche der Probe gebildet wird, die den weiteren Feuchteausgleich behindert. Für die praktische Anwendung lässt sich jedoch der Schluss ableiten, dass Kerne mit einer im Verhältnis zu ihrem Volumen großen Oberfläche empfindlicher auf Luftfeuchteschwankungen reagieren als Kerne mit einer vergleichsweise kleinen Oberfläche. Zur Messung wurden Probenhalter hergestellt (vgl. Abbildung 24, Seite 46), deren Probenaufnahme die folgenden Dimensionen aufwies (Tabelle 13).

Tabelle 13: Dimensionen der Probenaufnahmen zur Untersuchung des Einflusses der sorbierenden Oberfläche

Durchmesser [mm]	Höhe Probenraum [mm]	Sorptions-Modul [Volumen/sorbierender Oberfläche]
100	1	0,1
75	2	0,2
50	4	0,4
25	16	1,6

Die Untersuchung ergab für den untersuchten Bereich 30°C/ 80% (der hinsichtlich der Umsetzung die besten Bedingungen ermöglichte) die untenstehenden Parameterkurven.

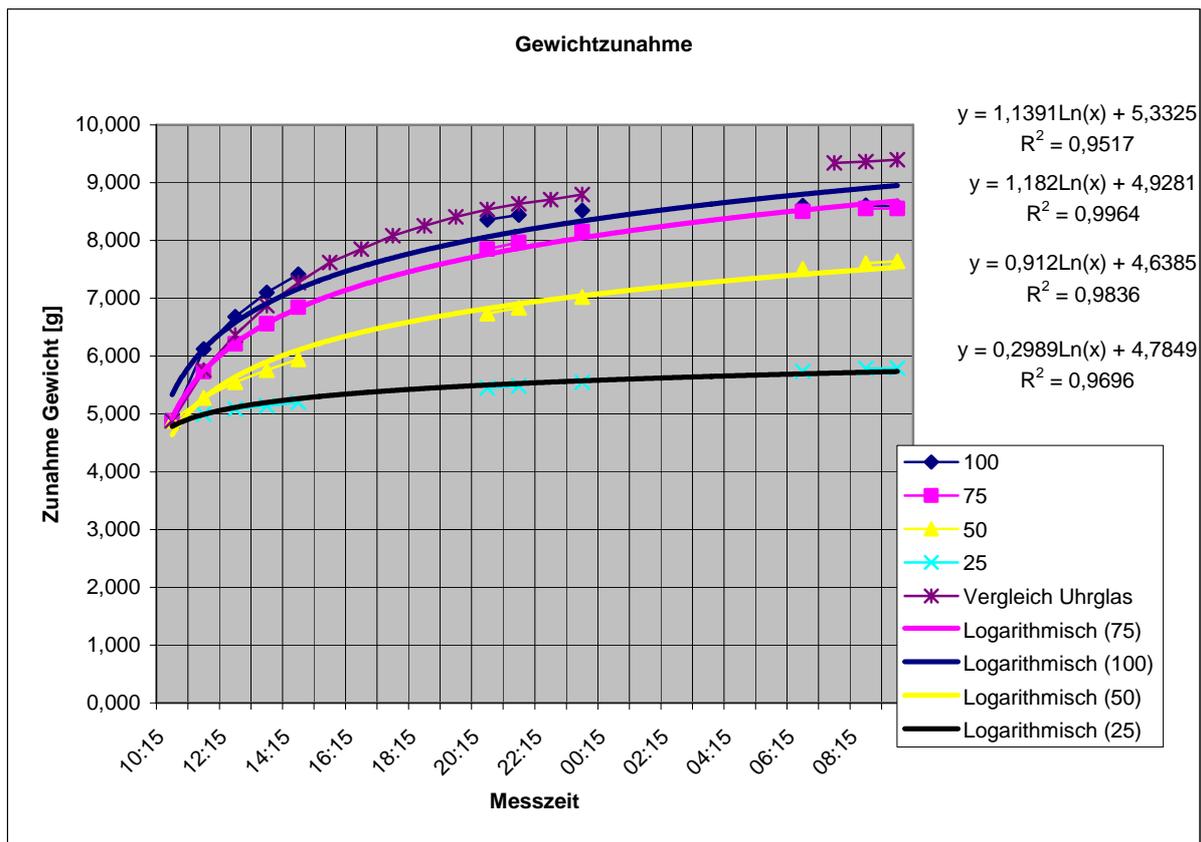


Abbildung 31: Änderung der Wasseraufnahmegeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Sorptinsmodul für die Parameterkombination 30°C/ 80%

Volumenänderung durch Wasseraufnahme

Ein Nebeneffekt der Untersuchung der Wasseraufnahme über die Zeit war die Erkenntnis, dass verbunden mit der Wasseraufnahme eine Volumenausdehnung einhergeht. Die vorhandene Prüftechnik ließ eine exakte Messung nicht zu. Abbildung 32 zeigt eine Platte $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus einem Probenträger. Das ursprünglich locker aufgebrachte Substrat ist zu einer festen Scheibe „verbacken“, die sich infolge der Volumenausdehnung bei der Wasseraufnahme deutlich sichtbar nach oben gewölbt hat. Diese Beobachtung konnte an beliebigen Probengeometrien wiederholt werden.

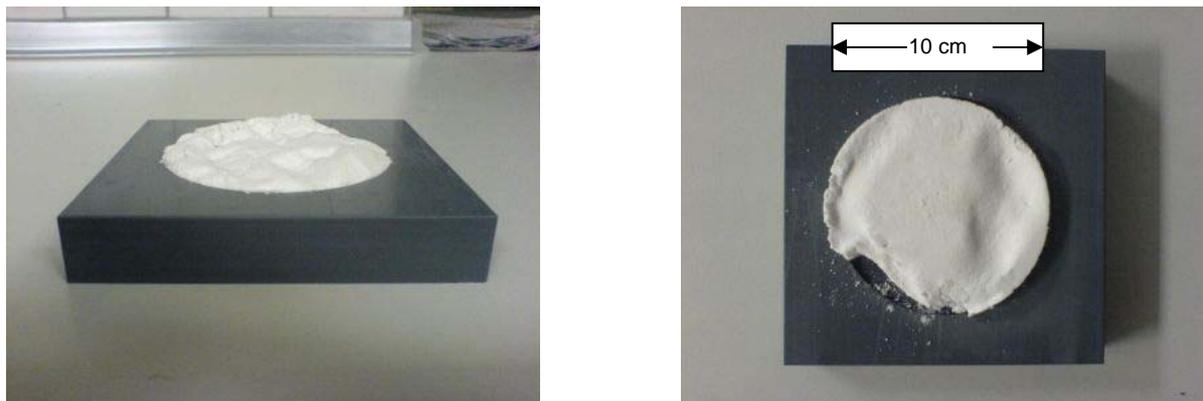


Abbildung 32: Verbacken und Aufwölben des ursprünglich losen und glatten Substrates infolge von Umkristallisation und Volumenzunahme durch Wasseraufnahme

Im Rahmen eines Projektes zur Qualifizierung von Schadwirkungen von Salzen in Zement wurde an den Universitäten Bremen und Bochum eine Studie zur Volumenänderung von Salzen durchgeführt [127]. Die dabei gemessenen Volumenänderungen bei der Umwandlung des Magnesiumsulfates vom Mono- zum Heptahydrat werden mit 0,01% an einer standardisierten Probe angegeben [127].

Die dabei verwendete Modellierung des Schadmechanismus entspricht im Wesentlichen dem Prozess der Kernlagerung: eine Probe wird mit Salzlösung getränkt, thermisch getrocknet und anschließend feuchter Luft ausgesetzt. Das getrocknete Salz im Porenraum stellt sich im mikroskopischen Bild als von feinen Rissen durchzogene Salzmasse dar, die eine außerordentlich große Innenoberfläche bildet. Dies konnte durch eigene REM-Untersuchungen am Institut für Werkstoffwissenschaften (IWW) der Universität Magdeburg bestätigt werden. Im Rahmen der o.g. Studie wurde bei erneuter Befeuchtung mit Wasser festgestellt, dass durch Anlösung dieser großen Oberfläche sehr schnell eine hinsichtlich des Hochhydrats übersättigte Lösung entsteht, die zur Epsomit-Kristallisation mit hohem Platzbedarf führen muss. Dieser Prozess konnte in den Dilatationsmessungen und in kryomikroskopischen Befeuchtungsversuchen grundsätzlich nachvollzogen werden und nährt daher die These, dass ein großes Schadenspotential in der Umkristallisation aus einer übersättigten Lösung liegt [127].

Für die Kernherstellung bedeutet dies, dass die durch die Luftfeuchteaufnahme induzierte Volumenzunahme des Salzbinders Spannungen im Kerninneren induziert, die zur Schwächung der Struktur bis hin zum Versagen der Kerne führen können. Dies betrifft die Formstabilität von infolge ihrer Geometrie unter Spannung stehenden Kernen sowie die Oberfläche.

5.8 Zusammenfassung der Befeuchtungsversuche

Die Versuche zur Feuchteaufnahme zeigen ein klares Prozessfenster für Herstellung, Lagerung und Transport hinsichtlich der tolerierbaren Luftfeuchte in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist zu beachten, dass auch temporäre Schwankungen (kurzzeitiger Transport im Freien, Lagerung neben einer Wasserdampfquelle z.B. frisch geschlichtete Kokille, zu starke Unterkühlung der Kerne im Lager und damit Taupunktcondensation in der Gießereihalle) aufgrund der hohen Wasseraufnahmedynamik zu irreversiblen Schäden am Kern führen können. Da diese nicht notwendig zum Versagen führen und auch nicht zerstörungsfrei messbar sind, besteht damit die Gefahr, dass dies erst bei der Kontrolle des Gussteiles und damit am Ende der Wertschöpfungskette der Gießerei erkannt wird. Die Verwendung von Magnesiumsulfat als Kernbinder setzt damit eine strikte Einhaltung und Kontrolle des Prozessfensters voraus. Dies ist u.a. durch klare und eindeutige Arbeitsanweisungen, ausführliche Mitarbeiterschulungen und eine Temperatur- und Feuchtekontrolle in den betroffenen Räumen und an den betroffenen Arbeitsgeräten machbar.

Bei Messungen in einer Gießerei konnte wiederholt gezeigt werden, dass das enge Prozessfenster oft verlassen wird (Tabelle 14). Verglichen mit dem in Abbildung 27 auf Seite 49 gezeigten Prozessfenster bewegen sich die Messwerte im Grenzbereich bzw. im Übergangsbereich zum Hexahydrat, womit eine Wasseraufnahme verbunden ist.

Tabelle 14: Beispiele für Luftfeuchte- und Temperaturwerte in einer Gießerei.

Tag	relative Luftfeuchtigkeit in % an Lagerplatz			Temperatur in °C an Lagerplatz		
	1	2	3	1	2	3
1	53,2	55,7	59,9	23,0	22,1	21,2
2	54,1	56,4	60,3	22,3	20,6	20,1
3	51,2	53,7	56,6	24,6	22,9	21,8
4	55,7	60,8	61,2	22,7	19,8	19,4
5	56,3	61,1	62,5	21,4	19,5	19,0

Bei der gegebenen Lufttemperatur muss die an den Lagerplätzen herrschende Luftfeuchte geringer sein oder aber die Lagertemperatur muss erhöht werden.⁹

⁹ Insbesondere die seitens des Herstellers gegebene pauschale Angabe, dass Luftfeuchten „unter 60%“ hinreichend seien, führt hier zu völlig falschen Lagerbedingungen und in der Konsequenz zu unkontrolliert auftretendem Ausschuss.

Möglichkeiten zur Steuerung der Luftfeuchte

In den Versuchen zur Feuchteregulierung konnte gezeigt werden, dass die jeweils aktuell am Versuchskörper herrschenden Raumluftparameter Luftfeuchte und Temperatur einen großen Einfluss auf den Wassergehalt und damit auf die technologischen und gießereispezifischen Eigenschaften eines Kernes haben. Eine Angabe eines Luftfeuchtemittelwertes oder eine einmalige Luftfeuchtemessung reichen nicht aus, um die Wasseraufnahme bzw. –abgabeeffekte sicher einschätzen zu können. Grundsätzlich gilt, dass bei Vorliegen von Klimazuständen, die die Wasseraufnahme begünstigen, eine Einlagerung von Wasser im Kristall sehr schnell erfolgt, während umgekehrt die Abgabe des Wassers nur sehr langsam vonstatten geht.

Die Wirkungen makro-, meso- und mikroskopischer Klimazustände auf den Kern sind daher zu erfassen und ggf. zu steuern. In einer Gießerei sind damit mehrere kritische Momente zu beobachten:

- ein kalter Kern gelangt in einen Bereich mit hoher Temperatur und moderater Luftfeuchte (z.B.: eine Bereitstellungspalette wird aus dem Lager an den Gießarbeitsplatz gebracht, an dem die Kokille mit wasserlöslicher Schlichte geschlichtet wird),
- am Kern bewirkt die Absenkung der Lufttemperatur durch die kalte Palette bzw. Kerne eine sofortige Erhöhung der Luftfeuchte. Das Gleichgewicht liegt damit außerhalb des Kernes und der Kern nimmt Wasser auf,
- im Sommer wird Außenluft in die Hallen gelassen. Die als trocken empfundene Außenluft kann in weiten Hallenbereichen abkühlen. Die relative Luftfeuchte steigt infolge dessen auf kritische Werte.

Zur Abhilfe dieser Probleme bieten sich mehrere Möglichkeiten. Die einfachste ist die Verlagerung der Gießerei in Klimazonen, in denen kritische Luftfeuchtwerte nicht überschritten werden. Die für bestehende Gießereien effektivste ist die Vollklimatisierung bei kontinuierlicher Messung der Luftfeuchte. Beide Lösungen stellen für den laufenden Betrieb sicher keine Lösung dar und sind eher als Extremvarianten zu sehen, die helfen sollen, die praktische Umsetzung vor Ort zu vereinfachen.

Für bestehende Gießereien in der west- und mitteleuropäischen Region ist eine durchgängige Sicherstellung des Feuchtehaushaltes der Kerne nur mit einer kontinuierlichen Überwachung und Prozessoptimierung sicherzustellen. Diese enthält zwei Elemente:

- räumliches und zeitliches Zusammenrücken von Kernfertigung und Gießereibereich, um die Prozessparameter immer im Bereich der Kieseritstabilität halten zu können. Ein Außentransport der Kerne sollte nach Möglichkeit vermieden werden.
- Aufbau eines Prognosesystems (z.B. durch Nutzung eines neuronalen Netzes)

Ein solches Prognosesystem muss dabei makro-, meso- und mikroklimatische Daten erfassen. Die Makrodaten sind z.B. Temperatur, Luftfeuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit im regionalen Maßstab, wie sie durch Wetterstationen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) bereitgestellt werden (für diese Region bspw. Potsdam, Braunschweig, Brocken,...). Wenn diese ausreichend lange in ein Prognosesystem eingespeist werden, können aus ihren Änderungen Effekte für die Mesodaten berechnet werden. Die Mesodaten umfassen die gleichen Klimadaten, aber bezogen auf das Gießereigelände. Geographische und bauliche Gegebenheiten können lokale Klimaausbildungen stark beeinflussen, so dass die Messung von Temperatur und Luftfeuchte an relevanten Stellen des Gießereigeländes unumgänglich ist.

Die Mikrodaten umfassen die Daten, die unmittelbar an den am Prozess beteiligten Orten, idealerweise an den Bereitstellungspaletten, anfallen. Die Mikrodaten dienen vor allem der Kontrolle der Feuchteaufnahme einer Charge. Durch einen ausreichend langen Prognosehorizont sowie den Abgleich mit aktuellen Daten kann z.B. die Heizmenge zur Luftentfeuchtung vorab ermittelt werden und ein Gegensteuern bei Wetteränderung ist damit möglich. Problematisch ist dabei sicherlich die ausreichende Sensibilisierung der Mitarbeiter für die Probleme unkontrollierter Hallenbelüftung.

Die ermittelten Kurven sind zunächst Anhaltspunkte für die Feuchteaufnahme von Magnesiumsulfat. Für die Übertragung in den Alltag einer Kernmacherei ist zu berücksichtigen, dass Kerne, bedingt durch die Sandsorte, die Körnung und das Verdichtungsverhältnis theoretische Oberflächen, Kapillaren und Adsorptionsmöglichkeiten bieten, die sich von denen der reinen, sandfreien $MgSO_4$ -Probe unterscheiden. Der zeitliche Verlauf der Kurve wird daher unter Umständen flacher oder steiler ausfallen – dies ist für das jeweilige Kernsortiment dann im Einzelfall anhand einer Referenzprobe zu prüfen.

Insbesondere im Umgang mit den Kernen während Transport und Lagerung liegen erhebliche Fehlerpotentiale, die durch eine umfassende Schulung der betrauten Mitarbeiter ausgeschlossen werden müssen. Das Feuchtemanagement, beginnend mit der Erfassung der realen

relativen Luftfeuchte in kurzen Intervallen und an den für den Kernlebenszyklus relevanten Punkten stellt einen ersten Schritt zur Regulierung der Umgebungsvariablen dar. Hier ist ein Prognose- und Überwachungssystem auf mehreren Ebenen aufzubauen.

Auf der Makroebene sind Vorhersagedaten des DWD zu nutzen, um über die mittelfristigen Wetterschwankungen informiert zu sein und rechtzeitig bei sich anbahnenden Klimaänderungen reagieren zu können. Ebenso sind für das Außengelände Luftfeuchte und Temperatur zu überwachen und kontinuierlich für die entsprechenden Hallentemperaturen zu berechnen.

Auf der Mikroebene sind die Transportpaletten mit Transpondern auszustatten, die die Feuchte in der Palette messen und an eine Kontrolleinheit melden, die beim Überschreiten kritischer Grenzen eine Sperrung der betroffenen Palette veranlasst. Auf der Mikroebene können Störungen relativ leicht auftreten: Beim Verdampfen aufgesprühter Kokillenschicht findet der Wasserdampf ideale Kondensationsmöglichkeiten an gerade bereitgestellten, kalten Kernen, ebenso kann ein Öffnen der Hallentore im Sommer die relativ trockene Luft der Umgebung in der Halle durch Abkühlung kritische Werte bei weitem überschreiten. Ebenso kritisch sind Klimawechsel, die bedingt durch Klimaschwankungen im Tagesgang sowie Einflüsse innerhalb der Hallen die Kerne einer Wechselbeanspruchung hinsichtlich der Feuchtebeaufschlagung aussetzen. Die dabei erfolgende partielle Lösung der Binderbrücken durch Umkristallisation bewirkt Fehler an der Oberfläche von Kernen (Absanden) und führt zum Versagen von infolge der Geometrie stark mechanisch beanspruchten Bereichen.

Zusammenfassend können aus der Untersuchung des Temperatur- und Feuchteverhaltens des Magnesiumsulfates mehrere Schlussfolgerungen für die technische Anwendung als Bindemittel für Sandkerne gezogen werden.

Wird berücksichtigt, dass der Volumenfaktor für den Phasenübergang Wasser → Dampf bei 1:1620 liegt¹⁰, so ist klar, dass der Anteil des Wassers im Kern möglichst gering sein muss. Dies gilt sowohl für das freie Wasser als auch für das gebundene Kristallwasser, da dieses bei 160°C bzw. 210°C aus den Kristallen gelöst wird. Daher ist ein Management des Wasserhaus-

¹⁰ Bildlich gesprochen entstehen aus einem Liter Wasser ca. 1.620 Liter Dampf bei Normaldruck. Der Einschluß des Dampfes im Kern während des Gießens führt zu geringen Volumina, aber erheblich höheren Dampfdrücken, die ein „Aufkochen“ des Gussstückes im schmelzflüssigen Bereich bewirken können, wenn der Dampfdruck im Inneren den metallostatischen Druck im Gussteil überschreitet.

haltes der Kerne in allen Stufen des Produktionsprozesses von existentieller Wichtigkeit. Dies beginnt mit dem Mischen des Formstoffes, dessen Feuchtegehalt genau bekannt sein muss.

Daneben spielt die gesamte Kette der Lagerung und des Transportes von der Entnahme aus dem Kernkasten bis zum Abgießen in der Kokille eine überragende Rolle, da hier viele Fehlereinflussmöglichkeiten liegen und kurzzeitige Unachtsamkeiten bereits zu irreparabler Wasseraufnahme des Kernes führen. Hierbei ist wichtig, dass der hergestellte Kern mit Sicherheit frei von Restfeuchte ist, homogen unter solchen Bedingungen getrocknet wurde, die die Bildung einer gewünschten Hydratstufe begünstigen und dies durch eine Messgröße dokumentiert werden kann. In der nachfolgenden Untersuchung soll daher ein Verfahren entwickelt werden, mit dem sich der Restwassergehalt des Kernes sicher schätzen läßt und das letztendlich homogen durchgetrocknete Kerne liefert.

Im Rahmen einer Diplomarbeit am IFQ wurde untersucht, inwieweit die Änderung des Kerngewichtes als Maß für die Wasseraufnahme bzw. -abgabe des Kernes geeignet ist. Nach Auswertung der dabei gewonnenen Daten ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

- Das Kerngewicht ist nur für den einzelnen Kern eine geeignete Größe, da sowohl Kerngewicht als auch Ausgangsfeuchte innerhalb einer Charge erheblich schwanken. Die Schwankungsbreite bei den Kerngewichten lag bei +/- 10%, die Gewichtsänderung durch Wasseraufnahme liegt bei ca. 0,5%. Eine Aussage ist daher nur für den individuellen Kern möglich, da die Streuung des Gesamtgewichtes über die Charge größer ist als die zu erwartende Gewichtsänderung durch Feuchteausgleichsprozesse. Diese haben ihre Ursache in der durch den Mischvorgang bedingten Separation von kleineren und größeren Kornfraktionen innerhalb des Mischers sowie in der Toleranz des Bereitstellungssystems für das Kernschießen (volumetrische Bestimmung).
- Die Ausgangsfeuchte der Kerne unmittelbar nach der Herstellung schwankt stark. Dies läßt darauf schließen, dass entweder der Mischvorgang keine homogene Verteilung des Wassers im Mischgut bewirkt hat oder die Trocknung im Werkzeug nicht homogen über mehrere Kerne einer Charge erfolgt. Die Ursache für letzteren Vorgang ist darin zu suchen, dass die Temperatur im verwendeten Werkzeug in Abhängigkeit vom Fertigungstakt starken Schwankungen unterworfen war. Eine weitere

Ursache ist ebenfalls in der zu ungenau (volumetrisch) arbeitenden Bindemittel-dosierung zu suchen. Weiterhin ist die Ausgangsfeuchte des Formgrundstoffes nicht bekannt.

- Ein auch bei größeren Gewichten exakt messendes Wägesystem ist die Voraussetzung für eine genaue Bestimmung der Feuchteaufnahme, trotzdem ist der Messfehler durch Wägeungenauigkeit zu groß, da der gewichtsmäßig größte Teil des zu wägenden Kernes (der Sand) nicht zur Feuchteaufnahme beiträgt.

6 Trocknungshärtung magnesiumsulfat-gebundener Sandkerne

6.1 Vorüberlegungen

Der Stand der Technik zur Herstellung anorganisch gebundener Kerne für den Einsatz in Gießereien lässt sich als unbefriedigend beschreiben. Häufig ist er sowohl verfahrens- als auch werkzeugseitig durch direkte Übernahmen aus der organischen Hot-Box-Technologie geprägt. Dies wird unter anderem von BISCHOFF [136] bemängelt, der eine neue Maschinenteknik für den Einsatz anorganischer Bindemittel, namentlich für den auf Magnesiumsulfat basierenden LK-Binder, fordert. Auch eine große Zahl von Patentanmeldungen in den letzten Jahren befasst sich mit Lösungen, die sich aus der unkritischen Übernahme der Maschinenteknik ergeben haben. Hauptproblem ist dabei die inhomogene Durchtrocknung sowie die Entnahme von nicht vollständig durchgetrockneten Kernen aus dem Werkzeug. Darüber hinaus ist die im Kern enthaltene Restfeuchte nur schwer bestimmbar, so dass hier Unsicherheit über den Erfolg des Trocknungsprozesses besteht. Ziel war daher, zunächst ein Verfahren zu entwickeln, das die homogene Durchtrocknung von Kernen ermöglicht und wenn möglich eine Messgröße liefert, anhand derer sich prozesssicher eine Aussage über den Restfeuchtegehalt treffen lässt. Zur besseren Darstellung der Hintergründe ist es notwendig, detaillierter auf die Rolle des Wassers beim Einsatz eines wassergelösten Magnesiumsulfatbinders einzugehen, da dies für die Weiterentwicklung des Verfahrens den entscheidenden Baustein darstellt.

Wasser als Trägermedium

Bei der Verwendung von Magnesiumsulfat dient Wasser – im Gegensatz zum Einsatz beim Bentonit – als Trägermedium, nicht als Quellmittel. Hierbei kann Magnesiumsulfat dissoziiert oder dispergiert vorliegen, wobei eine vollständige Dissoziation des Magnesiumsulfates im Wasser anzustreben ist. Bis zum Erreichen der Sättigungsgrenze liegt Magnesiumsulfat dissoziiert in positive Kationen Mg^{2+} und negative Anionen SO_4^{2-} vor. Bei Überschreiten der Sättigungsgrenze fällt $MgSO_4$ als Feststoff aus und bildet – in Abhängigkeit von den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen – unterschiedliche Hydrate der Form $MgSO_4 \cdot xH_2O$. Technisch geschieht dies durch das Verdampfen des Trägermediums.

Die Randbedingungen des technischen Prozesses der Kernherstellung sind damit

- ein ausreichendes Wasserangebot, um eine ausreichende Menge MgSO_4 zu lösen,
- eine ausreichende Wassermenge, um die theoretische Oberfläche des Formstoffes zu überziehen,
- möglichst niedriger Wassergehalt, um die zur Verdampfung benötigte Energie so gering wie möglich zu halten und die Fließfähigkeit des Formstoffes so wenig wie möglich zu beeinträchtigen.

Diese Randbedingungen sind konfliktär. Um diese näher zu untersuchen, sollen kurz die Dampfdruckkurve des Wassers und das T,s-Diagramm diskutiert sowie die wichtigsten physikalischen Größen – Entropie, Enthalpie und Wärme – dargestellt werden.

Die Entropie S eines Systems ist eine extensive Zustandsgröße. Die Entropieänderung dS beschreibt dabei das Verhältnis von übertragener Wärmemenge δQ zur absoluten Temperatur T des Systems.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Die Enthalpie H ist das Maß für die Energie eines Systems. Sie setzt sich additiv aus zwei Teilen zusammen: der Inneren Energie U und der Volumenarbeit. Die Innere Energie bezeichnet die kinetische Energie der Teilchen des betrachteten Systems, die Energie der chemischen Bindungen der Teilchen des Systems, etc. Sie nimmt proportional zur Temperatur des Systems zu; am absoluten Nullpunkt ist sie 0. Die Volumenarbeit ist in diesem Fall die Arbeit, die verrichtet werden musste, um das Volumen V und den Druck p zu erzeugen, die das System zum jeweiligen Zeitpunkt hat.

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu dN$$

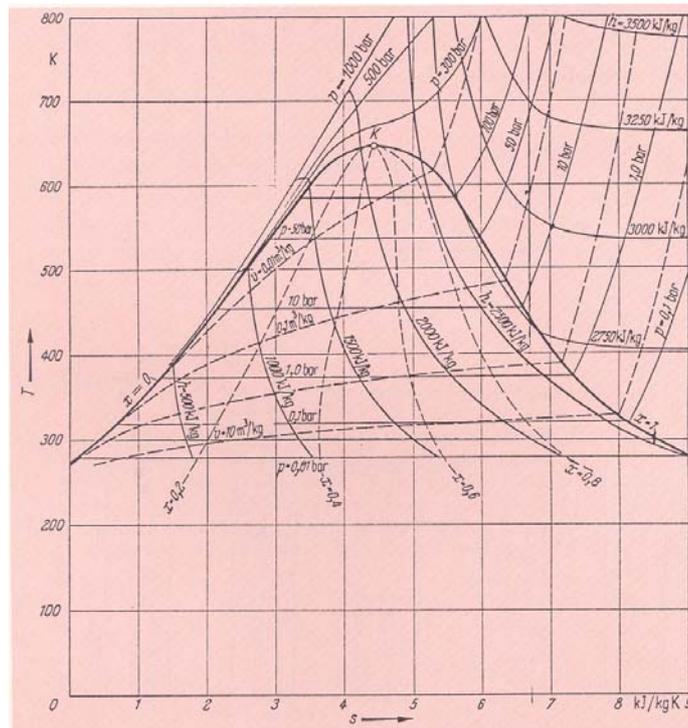


Abbildung 33: T,s-Diagramm des Wassers [137]

Das T, s-Diagramm zeigt die Siedelinie von Wasser bei unterschiedlichen Drücken. Weiterhin lässt sich für die eingezeichneten Isobaren die Verdampfungsenthalpie bestimmen, die notwendig ist, um beim jeweils herrschenden Druck eine bestimmte Menge Wasser zu verdampfen. Mit abnehmendem Druck steigt die benötigte Verdampfungsenthalpie, während die Siedetemperatur fällt.

Die Zugabe von Salzen, die im Wasser in Lösung gehen, bewirkt die Bildung eines Zweiphasensystems. Nach Gibbs' Phasenregel steigt damit der Freiheitsgrad des Systems um eins, d.h. es existiert ein Quadrupelpunkt, an dem die vier Phasen Salz, Lösung, Dampf und Eis vorliegen. Gleichzeitig bewirkt die Lösung eines Salzes eine Verschiebung der Gleichgewichtslinie, so dass der Siedepunkt der Lösung erhöht, der Gefrierpunkt abgesenkt wird (siehe Abbildung 34).

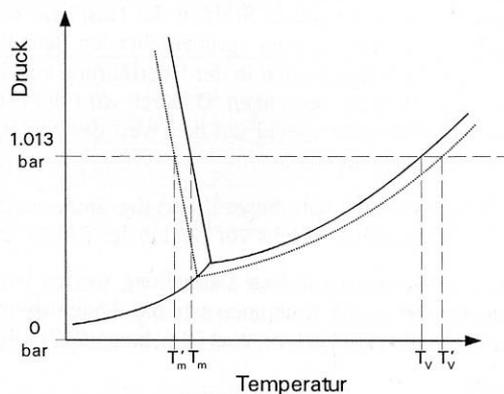


Abbildung 34: Verschiebung der Gleichgewichtslinie durch Zugabe von Salzen [138]

Das Verhalten des Wassers spielt bei den Prozessen der Trocknung – insbesondere auf der energetischen Seite – eine wichtige Rolle. Durch den endothermen Prozess des Verdampfens ist eine Energiezufuhr bis zur vollständigen Verdampfung des Wassers bei der Kernherstellung erforderlich. Ein Abbruch der Wärmezufuhr nach Erreichen einer Entnahmefestigkeit – wie bei den meisten Verfahren mit organischen, exotherm reagierenden Bindern üblich – bewirkt, dass das bis dahin nicht entzogene Wasser im Kern verbleibt und mit dem Bindemittel unterschiedliche Hydrate bildet.

Der wesentliche Unterschied zu organisch arbeitenden Verfahren besteht in der Verwendung von Wasser als Trägermedium, das bei der Aushärtung des Kernes vollständig und unter definierten Bedingungen aus dem Kern ausgetrieben werden muss. Diesem Umstand wirken zwei Faktoren entgegen:

- Die Verdunstungsenthalpie des Wassers entzieht dem Kerninneren Wärme, so dass sich durch die dort absenkende Temperatur ungünstige Bedingungen für die Bildung des Monosulfates entstehen
- Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Sandes verhindert einen schnellen Ausgleich des Wärmeverlustes.

Letzteres wird durch z.T. stark erhöhte Werkzeugtemperaturen und eine lange Härtezeit ausgeglichen. Diese ist bei der Verwendung von Magnesiumsulfat jedoch nach oben begrenzt, da oberhalb von 220°C ein „Totbrennen“ des Binders erfolgt. Hinzu kommt das Problem, dass gerade massive Kerne bzw. Kernbereich kaum vollständig im Werkzeug durchgehärtet werden. Die dann unter Raumluftbedingungen fortgesetzte Trocknung führt unmittelbar zur Bildung von Polyhydraten, die dann beim Gießen bereits bei geringer Temperatur ihr Wasser abgeben und so zu unerwünschter Gasporosität im Gussteil führen können.

Die durch den Entzug der Verdampfungsenthalpie bedingte Abkühlung des Werkzeuges im Prozess (Abbildung 35) ist dabei einer der wesentlichen Gründe für die inhomogene Durchtrocknung der Kerne. Darüber hinaus trägt die Kerngeometrie selbst dazu bei, da die geringen Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten des Sandes eine schnelle und gleichmäßige Durchwärmung des Sandes verhindern und in kompakteren Kernbereichen große Bereiche mit nicht ausgehärtetem, feuchtem Sand verbleiben (Abbildung 36).

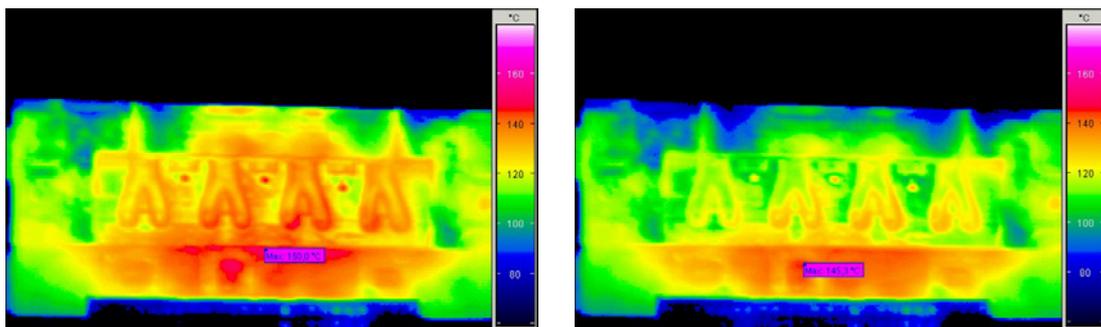


Abbildung 35: Abkühlung der Werkzeugkontur durch fortwährendes Verdampfen von Wasser und die Entnahme der Kerne: links: Werkzeug bei Versuchsbeginn, rechts: Werkzeug nach drei Schüssen. Die Temperierung ist insgesamt inhomogen, die Mitteltemperatur ist um mehr als 10°C gefallen, in den Außenbereichen wird die Solltemperatur weit unterschritten.



Abbildung 36: Unterschiedliche Durchhärtung von Kernen, die mit Magnesiumsulfat-Binder gebunden wurden. Links: unmittelbar nach Entnahme aus dem Werkzeug (der noch nicht ausgehärtete Formstoff ist beim Schneiden heraus gefallen), recht: nach 16 Stunden Lufttrocknung, dazwischen jeweils in 2-Stunden-Schritten geschnitten. Hierbei bilden sich im Inneren des Kernes Polyhydrate, die beim anschließenden Vergießen das Wasser explosionsartig abgeben.

Diese Bereiche binden nach der Entnahme aus dem Werkzeug innerhalb des Kernes Gebiete mit Polyhydraten, da die Bedingungen außerhalb des Werkzeuges die Bildung dieser Form

unterstützen. Der Versuch, dies durch eine alleinige Erhöhung der Werkzeugtemperatur zu umgehen, muss scheitern, da

- die Maximaltemperatur auf 220°C begrenzt ist, da anderenfalls der Binder in den Randschichten wieder zerfallen würde,
- die relativ schlechten Wärme- und Temperaturleitfähigkeitseigenschaften des Sandes eine gleichmäßige Temperierung verhindern und
- eine Messgröße, ob alles Wasser aus dem Kern entzogen wurde, aus dem Prozess nicht geliefert werden kann.

Darüber hinaus ist die thermische Trocknung stets verlustbehaftet. Die zur Verfügung zu stellende Heizleistung P_{abs} ist dabei abhängig vom Wirkungsgrad η ($0 < \eta < 1$) des gesamten Heizsystems sowie der benötigten Nutzleistung P_{nutz} .

$$P_{abs} = \frac{P_{nutz}}{\eta}$$

Der Wirkungsgrad wird dabei im Wesentlichen durch die Verlustkomponenten aus unterschiedlichen Wärmeübergängen bestimmt. Wird der Kernkasten als ein offenes System idealisiert, so ist die Zielfunktion des Heizens eine konstante Temperatur des Kernkastens.

$$T_{KK} = const.$$

$$P_{abs} = P_{verlust} + P_{nutz}$$

Diese wird durch wärmeabführende Prozesse gesenkt und muss durch einen Wärmestrom, aus dem die benötigte Heizleistung P_{nutz} resultiert, kompensiert werden. Diese wärmeabführenden Prozesse sind:

- Verlust durch Wärmestrahlung ($P_{strahl.}$)
- Verlust durch Wärmeübergang an den Kern (Aufheizen des Formstoffes und anschließende Entnahme des aufgeheizten Kernes) (P_{kern})
- Verlust durch Wärmeübergang an der Grenzschicht Kernkasten/ Luft und Abführung der Wärme an die Umgebung ($P_{konv.}$).

Die Heizleistung P_{nutz} selbst wird benötigt, um das als Trägermedium enthaltene Wasser zur Verdampfung zu bringen und damit das Stoffgemisch auf die notwendige Verdampfungstemperatur $T_{\text{verd}}(p)$ (P_{heiz}) zu erwärmen sowie die notwendige Verdampfungsenthalpie $\Delta h(T)$ (P_{verd}) bereitzustellen.

$$P_{\text{verlust}} = P_{\text{strahl.}} + P_{\text{ker n}} + P_{\text{konv.}}$$

$$P_{\text{nutz}} = P_{\text{heiz}} + P_{\text{verd}}$$

Soll der Prozess mit minimalem Energieaufwand laufen, muss P_{abs} gegen ein Minimum laufen. Dazu ist es erforderlich, beide Leistungskomponenten über die Einstellung der Systemtemperatur auf ein Gesamtoptimum einzustellen.

Verlust durch Wärmestrahlung

Das System Kernkasten lässt sich als grauer Körper idealisieren. Nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz kann für den grauen Lambert-Strahler die Strahlungsleistung nach

$$P_{\text{strahl.}} = \varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot A \cdot (T^4)$$

berechnet werden. Dabei sind $\varepsilon(T)$ der temperaturabhängige Emissionsgrad und A die Oberfläche des Strahlers. Mit σ wird hier die Stefan-Boltzmann-Konstante bezeichnet die sich nach

$$\sigma = \frac{2 \cdot \pi^5 \cdot k^4}{15 \cdot h^3 \cdot c^2}$$

berechnet, wobei k die Boltzmann-Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Da ε und σ Konstanten sind und die Oberfläche als konstruktiv vorgegebene Invariante angesehen werden kann, bleibt für die Optimierung nur die Variation der Temperatur. Durch

die in 4. Potenz eingehende Temperatur ist die Minimierung der Strahlungsverluste durch eine Absenkung der Kernkastentemperatur die wichtigste Maßnahme.

Aufheizen des Formstoffes und Entnahme des Kernes

Um das Trägermedium verdampfen zu können muss der Formstoff auf eine Verdampfungstemperatur $T_{\text{verd.}(p)}$ aufgeheizt werden. Die dazu benötigte Energie bzw. der dazu benötigte Wärmestrom resultieren aus der Nutzleistung. Da der aufgeheizte Kern aber nach erfolgter Verdampfung des Wassers dem Kernkasten entnommen wird, geht dem System die zur Aufheizung des Kernes benötigte Wärme verloren (Abbildung 35, Seite 69). Für die Verluste ist hier ausschließlich die in Form von Wärmemenge entnommene Energie maßgeblich, für die aber ein Teil der Heizleistung genutzt werden muss.

$$P = \frac{\delta Q}{\delta t}$$

mit Q im allgemeinen Fall

$$Q = pdV + dU$$

sowie im Spezialfall eines isochoren Prozesses:

$$Q = dU = m \cdot c_v \cdot dT$$

Die Temperaturdifferenz dT kann vereinfacht als Temperaturintervall ΔT betrachtet werden und wird durch die Temperaturen $T_{\text{schieß}}$ (Temperatur, mit der der Sand in den Kernkasten geschossen wird) und $T_{\text{verd.}}$ (Temperatur, bei der die Verdampfung des im Formstoff enthaltenen Wassers erfolgt) begrenzt. Bei der Arbeitsweise unter Normaldruck ist $T_{\text{schieß}}$ stets kleiner als $T_{\text{verd.}}$, um ein vorzeitiges Aushärten des Formstoffes zu verhindern. Die in den Kern eingetragene Wärmemenge berechnet sich zu

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$Q = m \cdot c \cdot (T_{\text{verd.}} - T_{\text{schieß}})$$

mit m als Masse des Formstoffgemisches und c hier als spezifischem Wärmeübergangskoeffizient.

Da $T_{\text{verd.}} = f(p)$ mit $dT/dp < 0$ gilt, geht mit einer Absenkung des Druckes eine Senkung der Verdampfungstemperatur einher, wodurch wenn $T_{\text{verd.}}(p) < T_{\text{schieß}}$ wird der Term ein negatives Vorzeichen erhält, d.h. ein Teil der benötigten Wärme dem Formstoff selbst entnommen wird.

Eine Steuerung des Prozesses kann hier durch die Änderung von m und c in engen Grenzen (z.B. durch Änderungen des Formstoffgemisches, der Verdichtung oder der Kerngeometrie) erfolgen. Wichtigster Parameter ist hier ebenfalls die Temperatur, wobei sich eine Erhöhung der Schießtemperatur sowie eine Senkung der Verdampfungstemperatur positiv auf den Prozess auswirken.

Verlust durch Konvektion

Beim Öffnen des Kernkastens kommt die Oberfläche des Werkzeuges in Kontakt mit der Umgebungsluft. Durch den Austausch mit den umgebenen Luftmassen wird Wärme aus dem Werkzeug abgeführt. Über die Öffnungszeit des Werkzeuges kann vereinfacht mit

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot (T_1 - T_2)$$

der Wärmestrom ermittelt werden, der je Zeiteinheit verloren geht. Auch hier sind die Materialkonstanten λ und δ sowie die Oberfläche als fix zu betrachten. Durch die Minimierung der Temperaturdifferenz (hier: der Differenz zwischen der Werkzeugtemperatur und der Temperatur der Umgebungsluft) kann der Wärmestrom reduziert werden.

Für eine Abschätzung des Potentials ist die überschlägige Ermittlung über die Wärmeleitungsgleichung jedoch ausreichend genau, da die bei der Konvektion über den Kernkästen auftretenden Phänomene nicht ausreichend untersucht sind.

Heizleistung

Die Heizleistung P_{nutz} wird benötigt, um Formstoff und Werkzeug auf Verdampfungstemperatur zu erhitzen und die zur Verdampfung des Wassers benötigte Verdampfungsenthalpie Δh bereit zu stellen.

Da $T_{\text{verd}} = f(p)$ und $\Delta h = f(p)$ kann über die Regulierung des Druckes ein Optimum eingestellt werden, wobei die oben zu den Wärmeverlusten angeführten Betrachtungen als Nebenbedingungen einfließen müssen. Mit $dT/dp > 0$ und $d\Delta h/dp < 0$ muss zur überschlägigen Kalkulation die Summenkurve aus $Q_{\text{heiz}}(T,p)$ und $\Delta h(T,p)$ gebildet werden. Das Optimalitätskriterium liegt beim Minimum der Summenkurve, also bei $d(Q_{\text{heiz}} + \Delta h)/dT = 0$.

Hierbei wirken jedoch die Verlustleistungen bzw. Wärmeverluste stark hinein, so dass streng genommen über den LAGRANGE-Ansatz die als Nebenbedingungen formulierten Gleichungen mit in das Optimalitätskriterium hinein genommen werden müssen. Als zusätzliche Nebenbedingung ist der Energiebedarf der Pumpe zur Druckabsenkung mit hinein zu nehmen.

Da durch die Absenkung des Druckes die Siedetemperatur des Wassers gesenkt wird, kann das Werkzeug insgesamt mit einer geringeren Temperatur gefahren werden, so dass sämtliche Verlustströme bzw. -leistungen gegen ihr Minimum streben. Gleichzeitig steigen die zur Verdampfung des Wassers benötigte Enthalpie und die zur Erzeugung des Vakuums benötigte Energie an. Die Verdampfungsenthalpie kann jedoch bei geringen Drücken zum großen Teil aus der im (vorgewärmten) Formstoff gespeicherten Energie gewonnen werden, so dass der höhere Enthalpiebedarf teilweise kompensiert und eine insgesamt homogenere Trocknung des Kernes erreicht wird. Dies ist zum Teil in der Literatur für andere Kernherstellungsverfahren symptomatisch beschrieben, so z.B. bei KOBAYASHI [69]. WESTWOOD beschreibt die bei der Fertigung von Warmbox-Kernen mit Furfuryl-Alkohol-Bindern eingesetzte Vakuumtechnik [139], mit der signifikante Emissionsreduktion und Energieeinsparungen einhergehen. Als weiteren Vorteil gibt er die Möglichkeit an, alternative Werkstoffe wie z.B. Kunststoffe nutzen zu können. Nachteile entstehen durch die z.T. lange Härtezeit und die reduzierte Lagerzeit bei hoher Luftfeuchte.

6.2 Trocknung und Feuchtemessung

Das Hauptproblem der Herstellung anorganisch gebundener Kerne liegt in der Unmöglichkeit, eine sichere Aussage über den Gehalt an Restfeuchte zu treffen. Das gebräuchliche Messverfahren für die Messung der Feuchte in porösen, salzhaltigen Stoffen ist – wie in Kapitel 5 beschrieben – die Darr-Wäge-Methode. Hierbei wird ein Teil des Substrates, das repräsentativ für den zu untersuchenden Körper sein sollte, auf ein äußerst präzise arbeitendes Wägesystem gegeben und durch die Einwirkung von Infrarotstrahlung getrocknet. Aus der Gewichtsdifférenz ergibt sich der Masseanteil an Wasser, der sich in der Probe befunden hat. Da das Verfahren zerstörend arbeitet, kann immer nur eine Vergleichsaussage gewonnen werden. Darüber hinaus ist es von Bedeutung, an welcher Stelle die Probe entnommen wird und wie die Aufbereitung geschieht, so dass das Verfahren insgesamt einige Fehlereinflussmöglichkeiten aufweist.

Dies sind die durch den Entzug der Verdampfungsenthalpie bedingte Abkühlung des Werkzeuges im Prozess, die insgesamt inhomogene Temperierung der Werkzeugkontur, aus der Unterschiede beim Aushärten des Kernes resultieren, sowie eine inhomogene Aufbereitung des Formstoffes, die eine Werkzeugsteuerung allein über die Verweilzeit im Werkzeug verhindert.

Daher wird von zahlreichen Herstellern und Anbietern von anorganisch arbeitenden Kernbindemitteln ein zweistufiger Prozess vorgeschlagen – zum einen, um die Taktzeit im Werkzeug zu verkürzen, zum anderen aber auch um das vollständige Austreiben von Wasser sicher zu stellen. Dies ist – auch im Hinblick auf den großen Einfluss möglicher Prozessschwankungen (ungenauere Dosierung des Bindemittels, inhomogenes Mischgut vom Mischer, inhomogene Feuchteverteilung innerhalb einer Kerncharge durch den Einfluss der Schießluft) eine Verfahrensweise, mit der zumindest im Ergebnis halbwegs homogenisierte Kerne hergestellt werden können.

Aufgrund der Probleme, die bei den einzelnen Feuchtemessverfahren diskutiert wurden, und weil eine Messung der Feuchte zusätzlichen Aufwand innerhalb der Prozesskette bedeutet, ist ein Verfahren anzustreben, das eine Prozessgröße liefert, von der direkt auf den Restfeuchtegehalt des Kernes geschlossen werden kann. Optimal ist eine Größe, die direkt zur Regelung des Prozesses genutzt werden kann. Dies lässt sich über die Auswertung des Partialdampfdruckes über einem Kern im Vakuum erreichen, so dass eine Umstellung des Trocknungs-

verfahrens auf eine Vakuumtrocknungshärtung gleichzeitig eine Regelgröße erzeugt wird, anhand der im Prozess sicher von einer Durchtrocknung des Kernes ausgegangen werden kann und mittels derer im Vorfeld aufgetretene Prozessschwankungen erkannt und ihre Wirkungen kompensiert werden können. Durch ein Manometer kann der Druck im Kernkasten überwacht werden. Der Abfall des Druckes unterhalb des temperaturabhängigen Partialdampfdruckes des Wassers ist ein sicheres Signal, dass das im Formstoff befindliche freie Wasser dem Gemisch entzogen wurde.

6.3 Trocknung unter Vakuum

Für die Trocknung unter Vakuum sind die Vorgänge bei der Phasenumwandlung des Wassers maßgeblich. Der Phasenübergang Wasser-Dampf ist von den herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen abhängig. Die Zusammenhänge lassen sich vereinfacht anhand des oben gezeigten T,s-Diagrammes darstellen (Abbildung 33, Seite 67).

Dem Mollier-Diagramm (Abbildung 17, Seite 37) können die für jeden p,T-Zustand maßgeblichen Energien/ Enthalpien (Q , Δh) entnommen werden, die zur Verdampfung einer Einheit Wasser erforderlich sind. Mit sinkendem Druck sinkt die Siedetemperatur, gleichzeitig nimmt die notwendige Verdampfungsenthalpie zu. Der wesentliche Beitrag stammt aus der Reduzierung der thermischen Verluste infolge des Temperaturgradienten zwischen Werkzeug und Umgebung.

Die für die Qualität und die fehlerfreie Verwendung der Kerne notwendige Randbedingung ist die Einstellung einer für das Gießen günstigen Hydratstufe. Es wurde gezeigt, dass Magnesiumsulfat in Abhängigkeit von den bei seiner Bildung aus der Lösung vorherrschenden Temperatur- und Wasserdampf-Partialdruckverhältnissen Kristalle mit unterschiedlichen Molgehalten an Wasser bildet.

Unter Effizienz- und Qualitäts Gesichtspunkten muss daher das Ziel der Trocknungshärtung sein, möglichst homogen im gesamten Kern Bedingungen zu schaffen, unter denen sich das Monohydrat bilden kann. Diese Bedingungen müssen ***bis zur vollständigen Entfernung*** des freien Wassers aufrechterhalten werden und der Kern muss dann anschließend unter Bedingungen gelagert werden, die ***eine Bildung höherwertiger Hydrate verhindern***.

6.4 Aufbau der Versuchsanlage

Zur Untersuchung der Vakuumtrocknungshärtung wurden zwei verschiedene Vakuumanlagen mit drei unterschiedlichen Werkzeugsätzen verwendet. Die Versuche erfolgten in drei Stufen:

- Versuche im Glaskolben mit definierten Kleinproben zur Messung der Temperaturverläufe (Werkzeug Mk. I),
- Versuche im Glaskolben mit definierten Druckprobekörpern, Messung der Temperatur (Werkzeug Mk. III), kalt und mit einseitiger Heizung, parallel Versuche unter Normalluftdruck zur Ausbreitung der Härtingsfront in einem definierten Versuchskörper,
- Versuche in einer eigens konstruierten Vakuumanlage mit gleichzeitiger Heizung des Werkzeuges und Vorwärmen des Formstoffes (Mk.IV) sowie Prüfung der Druckfestigkeit der so hergestellten Proben.

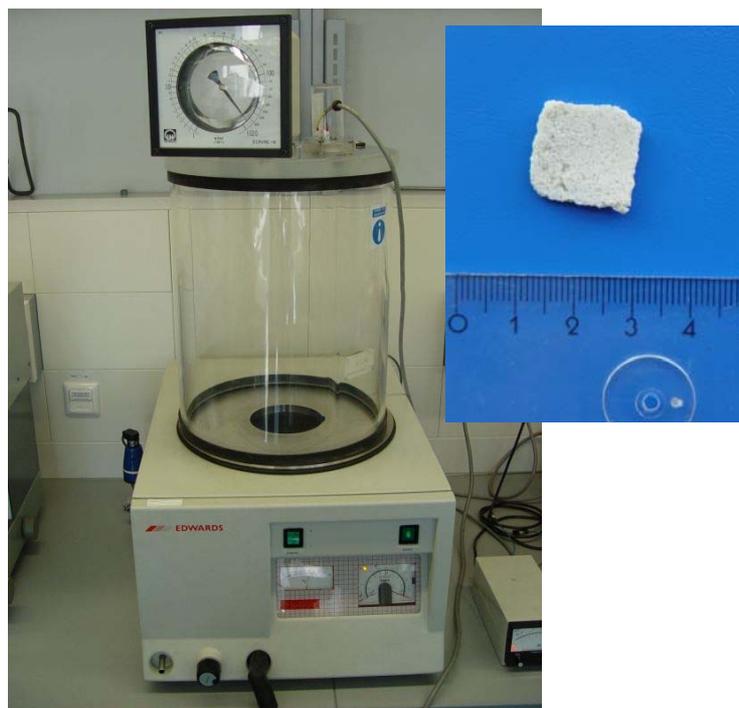


Abbildung 37: Vakuumzylinder für die Vorversuche sowie damit hergestellte Versuchskörper Mk. I (Sand: WF34, Heizung 50°C, Trockendauer <60 sec.)

Für erste Versuche mit einer Heizung wurde ein Probekörper in einem Werkzeug (Mk. I) hergestellt, das über die Nutzung des elektrischen Widerstands beheizbar war. Hiermit konnten kleine, quadratische Probenplättchen hergestellt werden. Dies war vor allen dem beschränkten Bauraum im Glaszylinder geschuldet. Ein weiteres Werkzeug zur Herstellung kegelliger Proben (Werkzeug Mk. II) kam nicht mehr zum Einsatz.

Für die zweite Versuchsreihe wurde gemäß VDG P38 ein Pressrohr gefertigt, in dem Formstoff zu Standard-Druckproben (Mk. III, Höhe 50 mm, Durchmesser 50 mm) gepresst werden konnte (Abbildung 38). Die Verdichtung erfolgte dabei über eine hydraulische Presse, die Proben wurden anschließend ausgestoßen und im Glaszylinder kalt bzw. auf einer Heizplatte getrocknet¹¹.

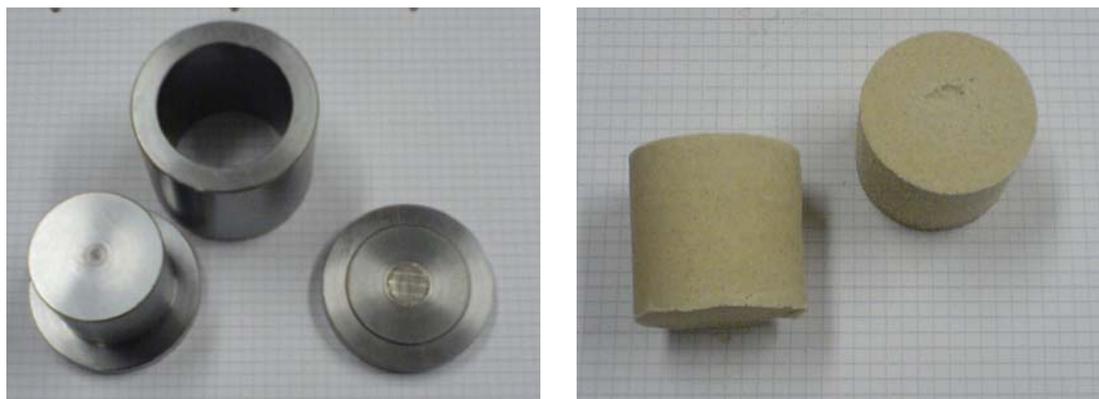


Abbildung 38: Werkzeug Mk. III zur Herstellung von Prüfkörpern nach VDG P38 (links) sowie damit erzeugte Prüfkörper (rechts)

Da die Trocknungsbedingungen im Glaszylinder und auf der Heizplatte nicht den realen Bedingungen einer Kernfertigung im Werkzeug entsprechen, wurde – basierend auf den Erkenntnissen dieser Vorversuche – ein neues Probenwerkzeug entwickelt, das den folgenden Bedingungen genügen sollte:

- dicht gegen Vakuum,
- einfache Entnahme des Probenkörpers nach der Trocknung,
- vergleichbare Bedingungen bei der Herstellung des Probenkörpers und
- weitgehend homogen temperierbar.

Dazu wurde in die Grundplatte eine, wie für Kernkästen üblich, Standard-Schlitzdüse eingesetzt, um einen Druckausgleich beim Verdichten der Probe sicherzustellen und eine Ansaugöffnung für die Vakuumpumpe zu haben. Das Werkzeug wurde zweigeteilt in einen festen Außenring eingesetzt, über den bei Bedarf eine elektrische Heizmanschette gelegt werden konnte. Diese konnte über einen Temperatursensor die Temperierung des Werkzeugs

¹¹ Die VDG P38 ist für die Prüfung von Probekörpern aus Bentonit gebundenen, verdichteten Formstoffen entwickelt worden. Die entwickelten Probekörper können für andere Prozesse übertragen werden, die Verdichtungsmethodik (nach P38 über mehrmaliges Betätigen eines Fallgewichtes) muss den geänderten Gegebenheiten anderer Formverfahren angepasst werden. Die Nutzung einer hydraulischen Presse ermöglicht die Messung unterschiedlicher Verdichtungsverhältnisse bei der Herstellung der Proben.

sicherstellen. Die Deckplatte wurde mit einem Absperrventil versehen, um zu Versuchszwecken von einer oder beiden Seiten der Probe Vakuum anlegen zu können. Die Bedingungen entsprachen damit im Werkzeug weitgehend – wenn auch idealisiert – denen einer Kernfertigung in Kernkästen (Abbildung 39 bis Abbildung 41).



Abbildung 39: Werkzeug Mk. IV zur Herstellung von Druckproben (links zerlegt, rechts zusammengesetzt)

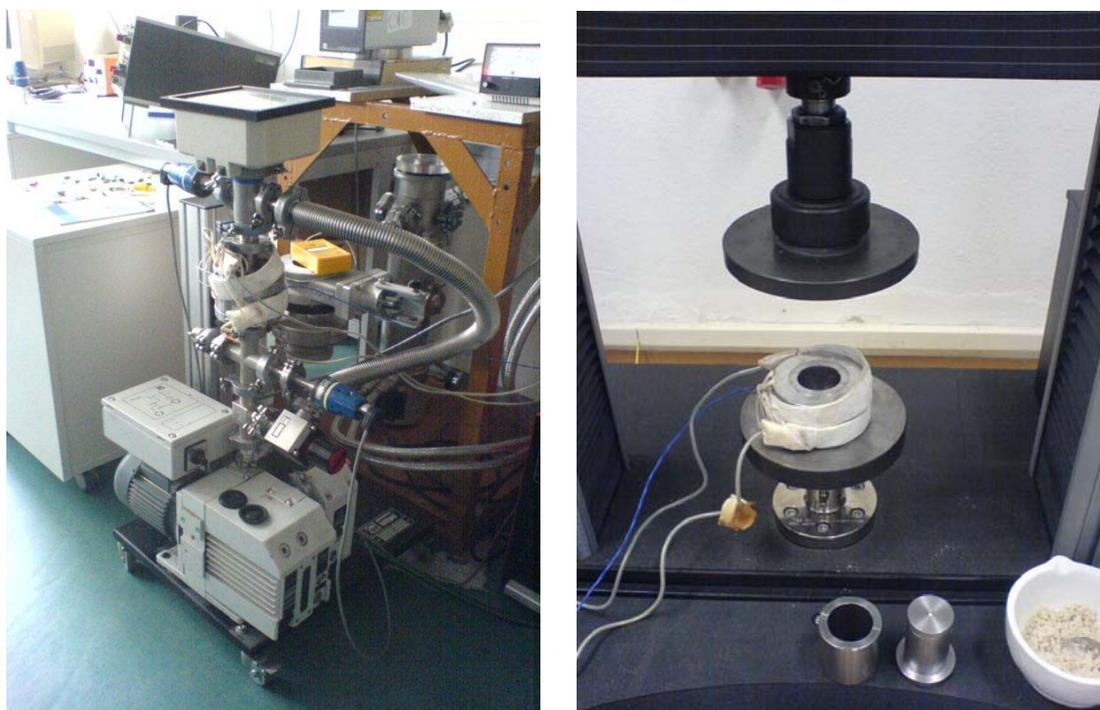


Abbildung 40: Werkzeug Mk. IV im Zusammenbau mit Heizmanschette und Vakuumpumpe (links). Der Werkzeugeinsatz auf der Prüfmaschine, mit der die Proben verdichtet wurden (rechts).

Für diese Versuchsanlage wurde ein Versuchsstand aufgebaut. Dieser umfasste eine Drehschieberpumpe (Leistung 8 m³/h) zur Erzeugung des Vakuums, drei voneinander unabhängig arbeitende Manometer (jeweils ein Pirani-Element zur Messung des Druckes ober- und unterhalb der Probe sowie ein Drehfedermanometer zur Druckbestimmung in den Vorvakuummessbereichen), Thermoelemente zur Temperaturmessung und eine sensorgesteuerte Heizmanschette zur Temperierung des Werkzeugeinsatzes.

Die Verdichtung des Formstoffes erfolgte auf der Prüfmaschine durch das Verdichten einer definierten Menge Formstoff im Pressrohr. Dabei wurde der Anteil des Binders am Gesamtgewicht variiert, um Aussagen über geänderte Binderzusammensetzungen zu erhalten. Die Grundzusammensetzung wurde durch Vorversuche bestimmt (vgl. Tabelle 15). Die Druckprüfung der Proben erfolgte auf einer Druckprüfmaschine.

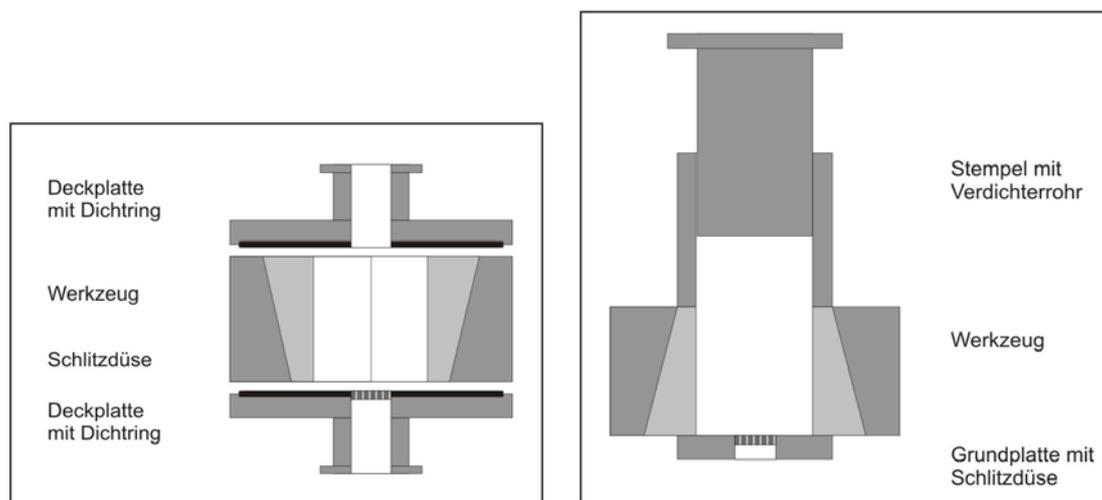


Abbildung 41: Werkzeug Mk. IV, schematischer Aufbau (links) und Einsatz zur Verdichtung des Formstoffes

Gewicht [g]	148	148	148
Quarzsand [g]	137	139	141
Binder [g]	11	9	7
Wasser [g]	5,76	4,72	3,67
MgSO₄ [g]	5,24	4,28	3,33

Tabelle 15: Probenzusammensetzung

6.5 Versuchsplanung und -durchführung

Ziele der Versuche waren:

- grundsätzlicher Nachweis der Durchführbarkeit der Trocknungshärtung unter Vakuum,
- Entwicklung eines Trocknungsprozesses mit ablesbarer Regelgröße,
- Ermittlung von Prozessparametern und Optimierungspotentialen für die technische Anwendung,
- Ermittlung erreichbarer Druckfestigkeiten und erforderlicher Trocknungszeiten anhand normierter Druckproben.

Zur Untersuchung der Härtungsvorgänge unter Vakuum wurde zunächst eine Studie in einem transparenten Glaszylinder unternommen, um die Prozesse besser beobachten zu können. Die Härtung zeigt sich dabei durch eine Hellfärbung des Versuchskörpers. Der vollständige Wasserentzug kann durch den Abfall des Druckes unter den bei der herrschenden Temperatur geltenden Partialdampfdruck des Wassers gemessen werden. Begleitend wurde zunächst die Temperatur gemessen, um durch den Temperaturabfall im Probekörper Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit und die Größenordnung der Abkühlung des Formstoffes ziehen zu können.

Entformbarkeit

Die Entformbarkeit spielt für die technische Anwendung von Kernformstoffen eine große Rolle. Zu klären war, ob der Kernformstoff am Werkzeug haften bleibt oder ob eine Entformung problemlos möglich ist.

Trocknungsverlauf und Durchtrocknung

Die grundlegende Fragestellung war, wie die Trocknung im zeitlichen Verlauf im Vakuum und unter Normalluftdruck erfolgt. Dazu wurden Proben unter Normalluftdruck thermisch von einer Seite getrocknet und diese Trocknung durch Messungen mittels Thermoelementen und einer Thermovisionskamera festgehalten. Der gleiche Aufbau erfolgte unter Vakuum. Die Kontrolle der Kristallbildung erfolgte durch REM-Aufnahmen des verfestigten Formstoffes.

Zur Ermittlung der Durchtrocknung bzw. des zeitlichen und räumlichen Verlaufs der Durchtrocknung wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Ziel war, genauere Kennt-

nisse über die Ausbreitung des Vakuums im Kern und die lokale Charakteristik der Trocknung zu erhalten.

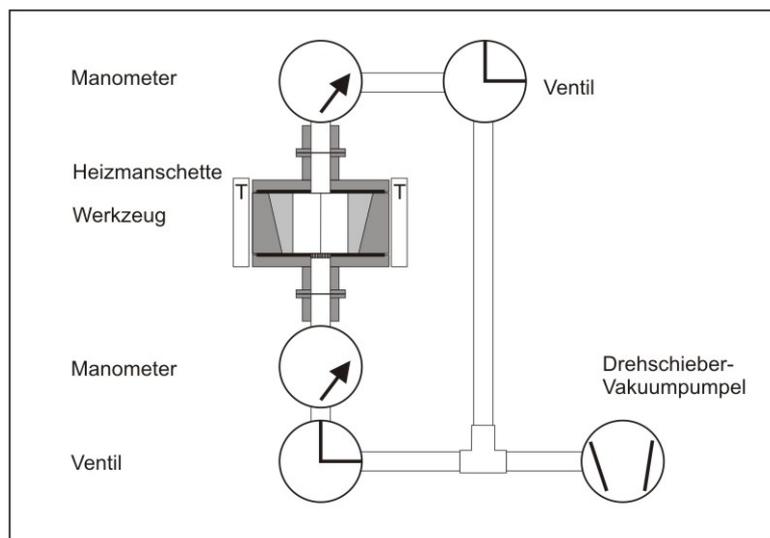


Abbildung 42: Versuchsaufbau und Messanordnung zur Bestimmung der Drücke im Werkzeug sowie der Druckunterschiede im Versuchsverlauf

Druckfestigkeit

Ein weiteres Ziel der Versuche war die Ermittlung der Druckfestigkeit als Funktion von Binderanteil, Vorverdichtung und Trocknungstemperatur. Die Prüfung der Druckfestigkeit erfolgte anhand genormter Druckproben nach VDG P38.

Trocknungszeit

Ein weiterer Parameter der Kernfertigung ist die Trocknungszeit, die die möglichen Taktzeiten des Prozesses bestimmt. Hier wurden Versuche zum Einfluss der Parameter durchgeführt und Überlegungen zur Reduzierung der benötigten Zeit abgeleitet.

6.6 Ergebnisse der Vakuumtrocknungsversuche

6.6.1 Entformbarkeit

Die Standard-Probe nach VDG P38 ist für die Herstellung nassgebundener Bentonit-Sande entwickelt worden. Das Ausstoßen einer „nassen“ salzgebundenen Probe ist daher trotz der fehlenden Entformschrägen ebenfalls möglich. Soll das Werkzeug jedoch zur Trocknung der

Probe verwendet werden, sind entweder Entformschrägen zu berücksichtigen oder das Werkzeug ist zu teilen, um eine Entnahme der ausgehärteten und thermisch ausgedehnten Probe aus dem Werkzeug zu ermöglichen.

Die in Mk.III getrockneten Proben ließen sich durchweg nicht entnehmen, die in Mk.IV (zweigeteiltes Werkzeug) hergestellten Proben konnten hingegen problemlos aus dem (ungeschlichteten, nach jedem Versuch gereinigten) Werkzeug entnommen werden. Sandanhafungen oder ein Festkleben der Proben an der Werkzeugoberfläche waren nicht festzustellen.

6.6.2 Trocknungsverlauf und Durchtrocknung

Das Vordringen der Trocknungsfront wurde anhand von thermographischen Untersuchungen dokumentiert. Infolge der schlechten Wärme- und Temperaturleiteigenschaften des Sandes (Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 1 \dots 2,1 \text{ W/ m K}$, Temperaturleitfähigkeit $a = 0,20 \dots 0,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ für trockenen bzw. feuchten Sand) und der auf maximal 200°C begrenzten Kontakttemperatur zum Werkzeug ist mit einer exponentiell mit der Dicke des zu trocknenden Substrates zunehmenden Trocknungsdauer zu rechnen. Bei der Vakuumtrocknungshärtung überlagern sich die Effekte der Trocknung durch Wärme und Feuchteentzug durch das Vakuum, so dass beide getrennt zu betrachten sind.

Probemessungen an den standardisierten Druckproben, die gegen eine heiße Platte gesetzt wurden, ergaben Temperaturdifferenzen von 90 K bei 50 mm Abstand zur Platte und Aufheizzeiten von mehr als 130 Sekunden (siehe Anhang: Messung der thermischen Durchtrocknung). Eine rein thermische Trocknung ist damit zu zeitaufwendig, da die schlechten Wärme- und Temperaturleiteigenschaften des Sandes eine schnelle Durchtrocknung verhindern. Durch die kombinierte Unterstützung der Trocknung durch die Vorwärmung des Formstoffes und die Druckabsenkung im Werkzeug zum Austreiben des Wassers kann die Trocknung beschleunigt werden.

Für die Versuche unter Vakuum folgt der Verlauf der Temperaturfront der gleichen Zeitcharakteristik. Durch die Absenkung des Druckes erfolgt ein Verdampfen des Wassers und damit eine Kristallbildung jedoch schon bei Temperaturen $\ll 100^\circ\text{C}$. Eine Vorwärmung des Formstoffes bewirkt, dass ein Teil der zur Verdampfung des Wassers benötigten Enthalpie

aus dem Formstoff selbst entzogen werden kann und somit die Durchhärtung insgesamt homogener erfolgt (Abbildung 43).

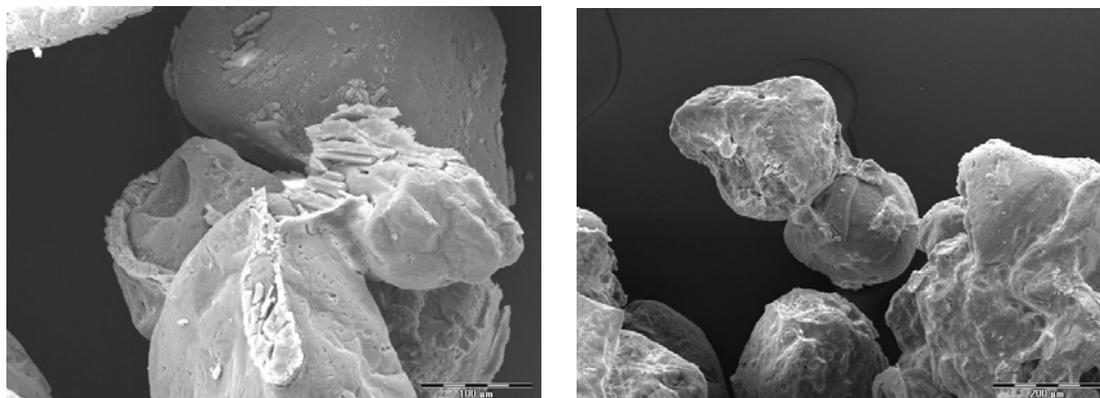


Abbildung 43: Bildung von Mono- und Polyhydraten. Bei zu starkem Temperaturabfall im Kerninneren kann die Bildung von Epsomit (Heptahydrat, Nadelform) und anderen Polyhydraten erfolgen (links). Eine Steuerung der Kerninnentemperatur durch Vorwärmen des Formstoffes und eine Beheizung des Werkzeuges kann diesem entgegenwirken und die Bildung des Monohydrates unterstützen (rechts).

Weiterhin von Interesse ist der lokale Verlauf der Durchtrocknung des Kernes. Da das Vakuum zunächst nur an der freien Oberfläche des Kernes angelegt werden kann, erfolgt die Druckabsenkung nicht in allen Bereichen des Kernes gleichmäßig. In Abhängigkeit vom Durchflutungswiderstand des Körpers stellen sich lokal unterschiedliche Drücke im zeitlichen Verlauf der Trocknung ein.

Die Trocknung beginnt dabei immer am Anlagepunkt des Vakuums. Das Voranschreiten der Trocknung erfolgt dann zunächst entlang der Werkzeugwand, da hier der Widerstand am geringsten ist und der Druck zwischen Werkzeugwand und Sandkern am schnellsten absinken kann. Erst dann erfolgt die Durchdringung des Sandkörpers in Form eines Kegels (Abbildung 44).

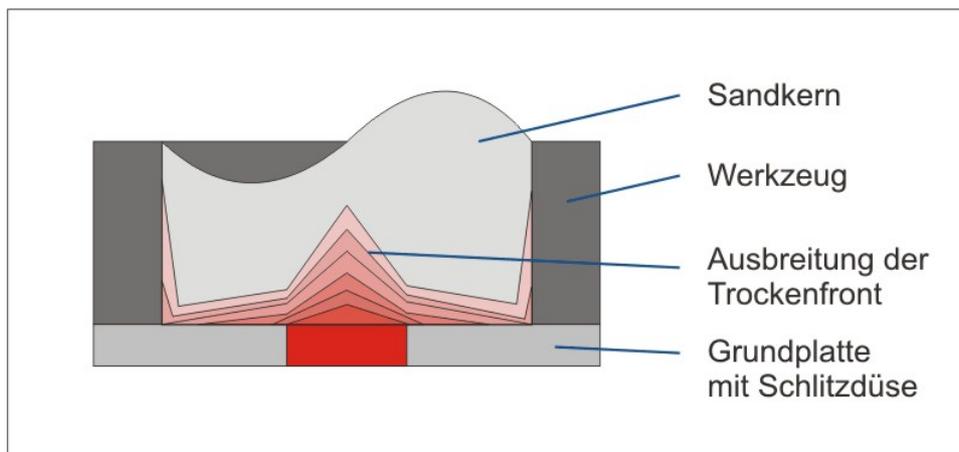


Abbildung 44: Ausbreitung der Trocknungsfront. Die Trocknung beginnt am Anlagepunkt des Vakuums und breitet sich von dort in Form eines Kegels in das Innere des Kernes aus. Der geringe Vakuumwiderstand der Grenzschicht zwischen Werkzeug und Probe ermöglicht auch dort die schnelle Ausbreitung, so dass auch von hier eine Trocknung erfolgt.

6.6.3 Druckfestigkeit

Zur Ermittlung der Durchhärtung wurden die hergestellten Proben auf ihre Druckfestigkeit untersucht (Abbildung 45, Seite 86). Parameter, die die Druckfestigkeit beeinflussen, sind der Binderanteil, die Sandtemperatur und die Werkzeugtemperatur. Von allen Proben wurde die Restfeuchte im Feuchtemessgerät bestimmt. Diese lag immer unterhalb der Nachweisgrenze.



Abbildung 45: Druckfestigkeitsprüfung der hergestellten Proben. Die Proben zeigen nach der Trocknung einen homogenen Aufbau im Inneren, Gebiete mit losem Sand oder Restfeuchte (wie bei der klassischen thermischen Trocknung) sind nicht erkennbar.

Der Binderanteil erklärt nach Auswertung der Versuche jedoch nur den geringsten Anteil der gemessenen Festigkeitsunterschiede. Entscheidender wirken sich im Vakuumtrocknungsprozess die Parameter Werkzeug- und Sandtemperatur aus (Abbildung 48, Seite 89). Dieses zunächst befremdliche Ergebnis erklärt sich durch den Umstand, dass durch die infolge der Druckabsenkung schnell fallende Temperatur im Inneren des Kernes die Bildung ungünstiger Hydratstufen begünstigt wird, die keinen ausreichenden Anteil zur Festigkeit des so hergestellten Kernes erbringen. Eine zusätzliche Beheizung sowie die Vorwärmung des Formstoffes sind daher erforderlich, um die für die Bildung des Monohydrates günstigen Bedingungen im Inneren des Kernes aufrecht zu erhalten.

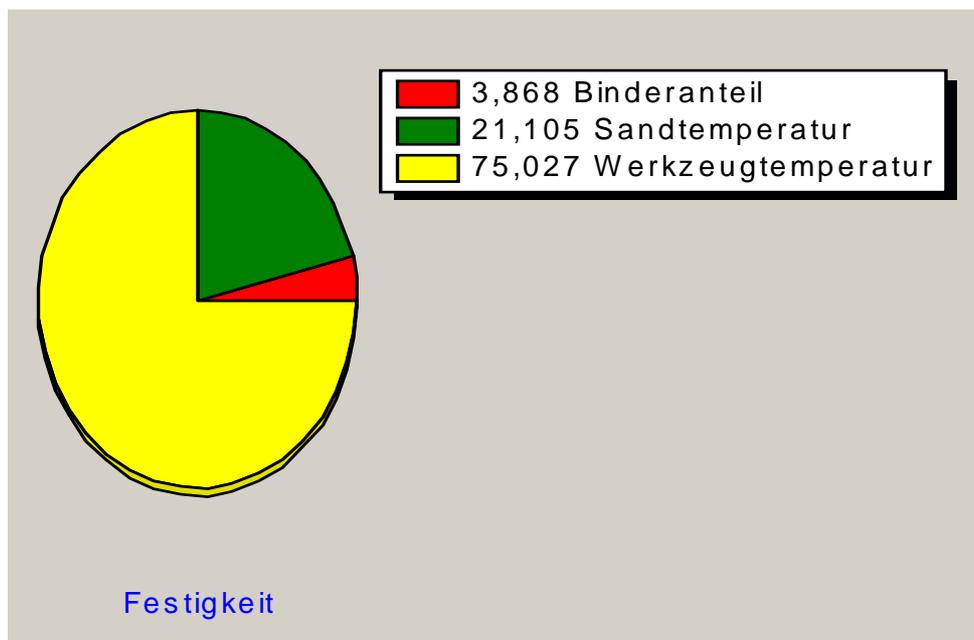


Abbildung 46: Einflussparameter der Festigkeit. Der größte Einfluss auf das Ergebnis der Durchhärtung wird durch die Werkzeugtemperatur bewirkt, Sandtemperatur und Binderanteil erklären nur etwa ein Viertel der gemessenen Festigkeitsunterschiede.

Die Festigkeit ist dabei hochgradig positiv mit der Werkzeugtemperatur korreliert. Eine beliebige Erhöhung ist jedoch nicht möglich, da oberhalb von 220°C ein Totbrennen des Binders in den Kontaktbereichen der Kerne mit dem Werkzeug erfolgen würde. Unter thermischen Gesichtspunkten (Homogenität der Werkzeugtemperierung, Vermeidung thermischer Verluste) ist die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten und damit an den Erfordernissen der jeweiligen Kernfertigung auszurichten. Die zugeführte Energie sollte dabei nur die thermischen Verluste und den Entzug der Verdampfungsenthalpie ausgleichen. Die Versuche haben gezeigt, dass bereits bei Oberflächentemperaturen von 80°C befriedigende Druckfestigkeiten erreicht werden können. Im Vergleich zu den derzeit üblichen Prozesstemperaturen von 200°C bis 220°C stellt dies eine deutliche Reduzierung der Prozesstemperatur und der damit verbundenen thermischen Verluste, der Kosten und nicht zuletzt der Arbeitsplatzbelastung dar (Abbildung 47).

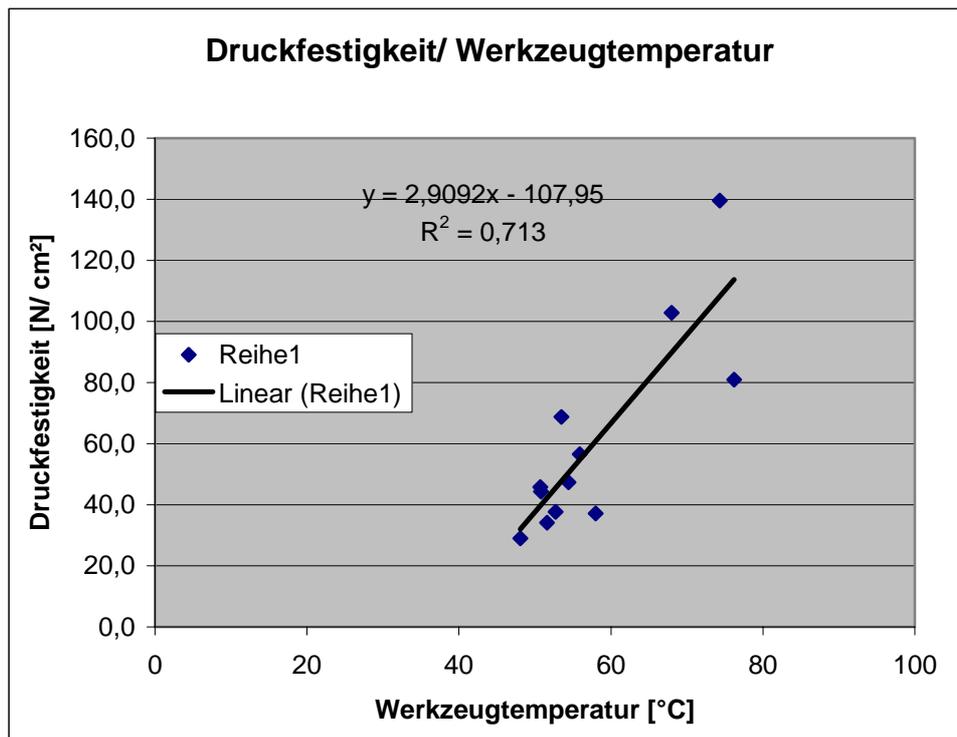


Abbildung 47: Werkzeugtemperatur und erreichbare Druckfestigkeit. Die Variation der Werkzeugtemperatur erklärt einen Großteil Schwankungen der Druckfestigkeit. Die Ursache ist vor allem in der Chemie des Bindemittels zu finden, eine Interpolation der Kurve daher nicht möglich. Die Beheizung des Werkzeugs ist erforderlich, um die durch die Wasserverdampfung entzogene Verdampfungsenthalpie im Werkzeug zu ersetzen und um die für die Bildung des Monohydrates optimalen Temperaturen im Kern sicherzustellen. Eine zu geringe Temperatur begünstigt die Bildung von Polyhydraten, eine zu hohe Temperatur würde zum „Todbrennen“ des Binders führen.

Im untersuchten Feld konnte für die Festigkeit als Funktion von Sandtemperatur und Binderanteil ein eindeutiges Maximum ermittelt werden. Mit steigender Sandtemperatur und steigendem Binderanteil nimmt die Festigkeit der Proben im untersuchten Bereich zu (Abbildung 48). Eine weitere Erhöhung der Binderanteile ist jedoch nicht möglich, da die benötigte Härtezeit zu stark ansteigen würde, eine Erhöhung der Sandtemperatur ebenfalls nicht, da das Lösungsmaximum von MgSO_4 bei 70°C erreicht wird. Eine weitere Erhöhung der Sandtemperatur würde damit zum unkontrollierten Abscheiden von Salzkristallen im unverschossenen Formstoff und damit zu Problemen bei der Verschießbarkeit und bei der Formfüllung führen.

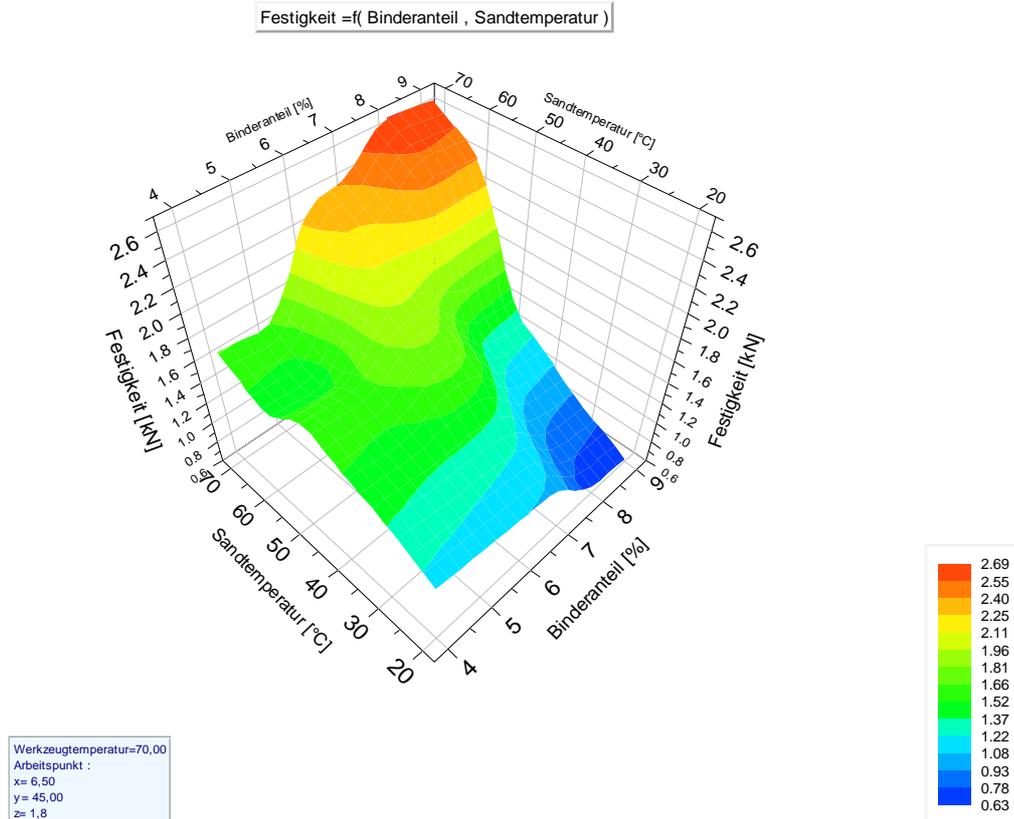


Abbildung 48: Erreichbare Druckfestigkeit in Abhängigkeit von Binderanteil und Sandtemperatur. Hohe Binderanteile bewirken eine höhere Festigkeit, der Binderanteil ist jedoch nicht beliebig steigerbar (Festigkeit hier als maximale Druckkraft angegeben).

6.6.4 Trocknungszeit

Neben der Festigkeit ist für die Prozessfähigkeit eines Trocknungsverfahrens die benötigte Zeit ein entscheidendes Kriterium. Einflussgrößen sind hier der Binderanteil, die Sandtemperatur sowie die Werkzeugtemperatur. Die Versuche ergaben, dass die Werkzeugtemperatur nur eine untergeordnete Rolle spielt (Abbildung 49). Die in der Praxis häufig anzutreffende Verfahrensweise, die Werkzeugtemperaturen zur Beschleunigung des Prozesses anzuheben, ist hier nicht anwendbar.

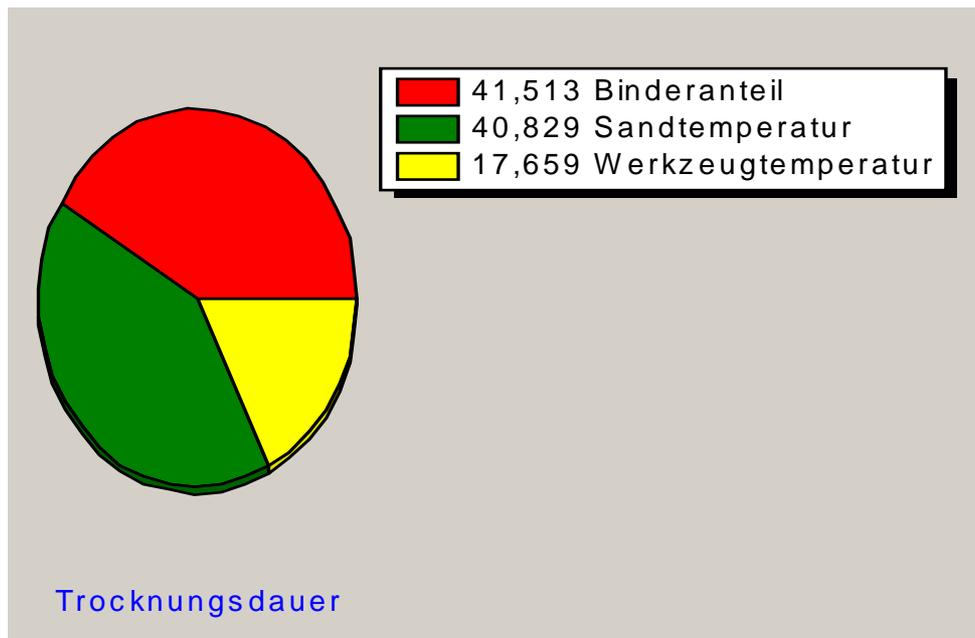


Abbildung 49: Einflussparameter der Trocknungsdauer. Der Binderanteil hat den größten Einfluss, eben so hoch ist der Einfluss der Sandtemperatur. Geringe Binderanteile und hohe Vorwärmtemperaturen unterstützen eine schnelle Durchhärtung besser als erhöhte Werkzeugtemperaturen.

Das untersuchte Parameterfeld zeigt dabei kein eindeutiges Optimum (Abbildung 50, Abbildung 51). Der Binderanteil beeinflusst die Trocknungsdauer sehr stark, ist aber an die Forderung der Festigkeit gebunden und daher nur bedingt variierbar. Die Sandtemperatur hat ebenfalls einen starken Einfluss und sollte daher am chemisch möglichen Maximum von 70°C gefahren werden, um sowohl hinsichtlich dieses Parameters optimale Festigkeiten und kürzeste Trockentemperaturen zu erzielen. Die Werkzeugtemperatur hat nur einen geringen Einfluss, daher ist ihre absolute Höhe nicht entscheidend. Sie sollte basierend auf der Kerngeometrie so festgelegt werden, dass innerhalb der vorgesehenen Trocknungszeit ein Ausgleich der durch den Trocknungsvorgang auftretenden thermischen Verluste möglich ist. Die relativ kompakten Druckproben konnten mit einer Werkzeugoberflächentemperatur von 80°C befriedigend temperiert werden.

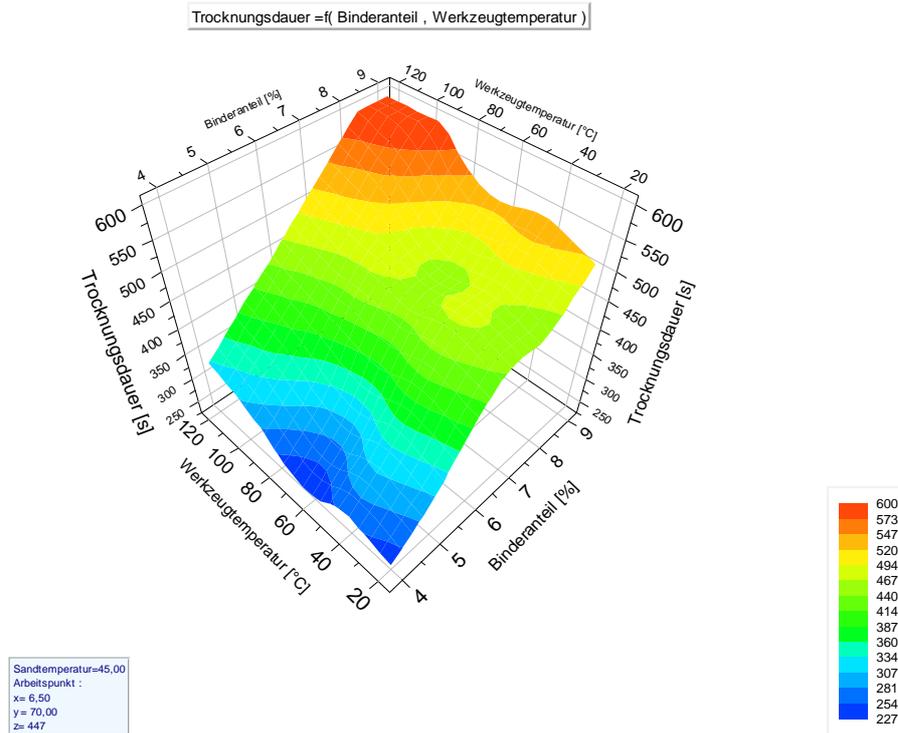


Abbildung 50: Trocknungsdauer als Funktion von Binderanteil und Werkzeugtemperatur. Die Werkzeugtemperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Dauer der Trocknung.

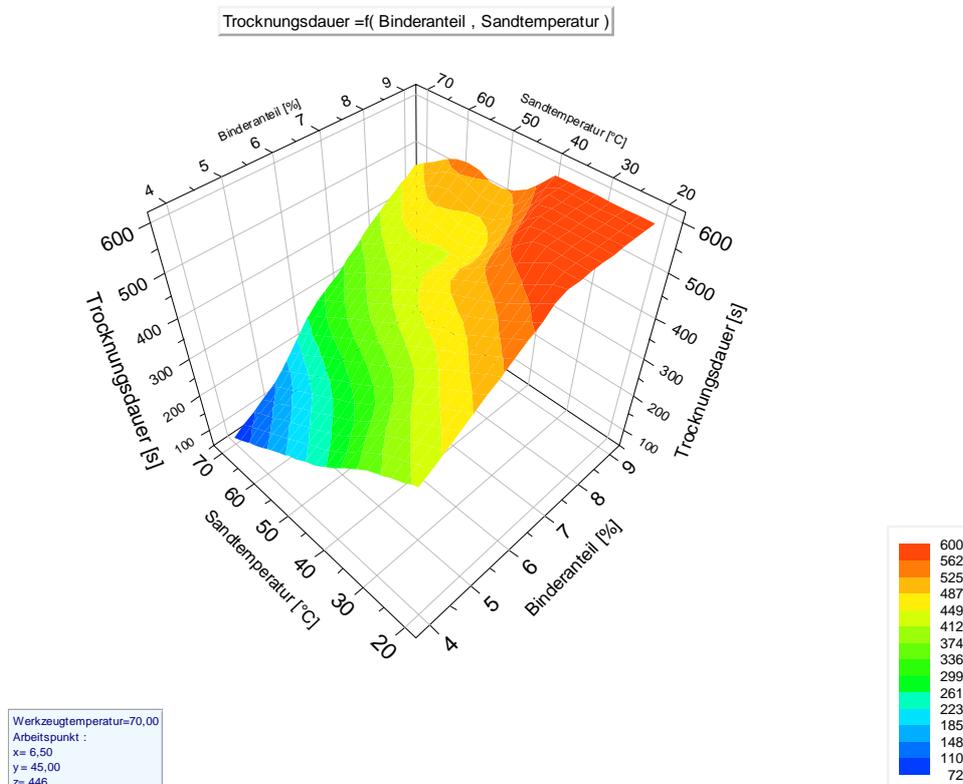


Abbildung 51: Trocknungsdauer als Funktion von Binderanteil und Sandtemperatur. Die Sandtemperatur beeinflusst die Trocknungsgeschwindigkeit maßgeblich, je höher die Vorwärmung ist, desto schneller wird das Wasser aus dem Formstoff ausgetrieben.

Neben diesen Faktoren spielt die Geometrie des zu evakuierenden Kernes eine Rolle. Eine Hilfsgröße zur Festlegung dieses Einflusses ist die zu durchflutende Länge, d.h. der theoretisch weiteste Abstand eines Punktes der Geometrie vom Angriffspunkt des Vakuums. Je größer die zu durchflutende Länge ist, desto stärker muss die Vakuumpumpe gegen den Vakuum-Widerstand des Kernes arbeiten, der eine direkte Funktion der Geometrie und der stofflichen Zusammensetzung des Kernes bzw. seiner Netto-Dichte ist.

$$R_{\text{vakuum}} \approx l$$

$$R_{\text{vakuum}} \approx \rho$$

Je größer also die zu durchflutende Länge, desto größer der Widerstand des Körpers gegen die Ausbreitung des Vakuums. Dies gilt analog für die Netto-Dichte, die sich aus der Zusammensetzung des Formgrundstoffes und des Binders sowie dem Grad der Verdichtung beim Schieszen der Kerne ergibt und daher für jedes Sortiment experimentell bestimmt werden muss. Für den Einfluss der zu durchflutenden Länge konnte durch die Verwendung verschieden dicker Proben ein Zusammenhang ermittelt werden (Abbildung 52).

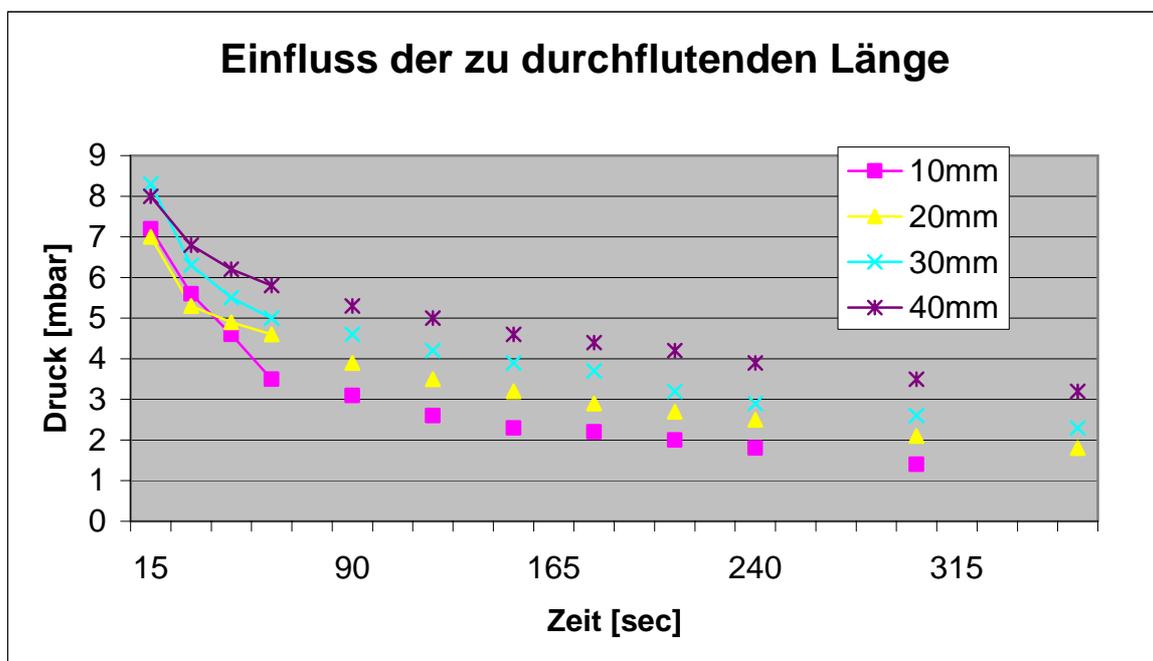


Abbildung 52: Einfluss der zu durchflutenden Länge und des Vakuumwiderstandes. Je größer die zu durchflutende Länge ist, desto größer ist der Vakuumwiderstand. Dieser ist darüber hinaus stark von der Nettodichte des Formstoffes abhängig, der durch die Zusammensetzung und den Verdichtungsgrad charakterisiert wird (hier konstant gehalten).

Durch die Druckabsenkung im System erfolgt eine Volumenexpansion des Wasserdampfes, gegen die die Vakuumpumpe arbeiten muss. Gleichzeitig ist – bedingt durch die Bauform der Pumpe – eine zu hohe Wasserdampflast für den Dauerbetrieb zu vermeiden. Um den Wasserdampf nicht in die Pumpe gelangen zu lassen und seine Volumenexpansion zu neutralisieren, sollte im Kreislauf ein Kondensationsabscheider eingesetzt werden. Damit lässt sich die benötigte Pumpzeit erheblich reduzieren, da der Dampf im Kondensator zu Eis ausfriert und das zu pumpende Volumen sich näherungsweise auf die im System befindliche Luft reduziert. Die Messung über den Partialdruck wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Bei einer grundsätzlichen Weiterentwicklung der Werkzeuge und des Formstoffes muss in Betracht gezogen werden, dass die Effizienz des Prozesses ebenso durch die Minimierung des Wassergehaltes (weniger Verdampfungsenthalpie, kürzere Pumpzeit) sowie durch eine Maximierung der Vakuumangriffsfläche (Reduzierung des Vakuumwiderstandes) erreicht werden kann.

Bindemittel

Eine gesättigte Lösung aus Wasser und Magnesiumsulfat ist für die Anwendung günstiger, da infolge des guten Benetzungsverhaltens des Wassers eine homogene Verteilung des gelösten Bindemittels im Formgrundstoff erreicht wird. Für definierte Formgrundstoff-Bindergemische ist daher ein Optimum des Binderanteils empirisch zu bestimmen, wobei die benötigte Härtezeit als zusätzliche Optimierungsgröße mit einfließen muss.

Wasseranteil

Als optimal hat sich im Rahmen der Versuche eine Einstellung der Sättigung bei RT (20°C) erwiesen, um keine Dispersion von ausgeschiedenen Kristallen bei der Mischung als Störgröße zu haben. In geschlossenen technischen Systemen kann diese jedoch bis zur Sättigungsgrenze $T = 69^{\circ}\text{C}$ angehoben werden, so lange die durchgehende Temperierung sichergestellt und ein vorzeitiges Verdampfen des Wassers verhindert werden kann, da ansonsten bereits im Formstoff Salzkristalle abgeschieden werden würden. Durch diese Maßnahme kann der Wasseranteil im Binder erheblich reduziert werden, womit automatisch die benötigte Härtezeit reduziert wird.

6.7 Zusammenfassung der Trocknungsversuche

Die drei technisch wichtigsten und stabilsten Hydratstufen sind das Mono-Hydrat, das Hexa- und das Heptahydrat. Die Bindung des Wassers erfolgt dabei auf unterschiedlichen Energieniveaus – d.h. die Transition der Polyhydrate zum Monohydrat erfordert weniger Energie als die Abspaltung des letzten verbliebenen Wassermoleküls. Dieses wird nach Untersuchungen an der TU Bergakademie Freiberg erst oberhalb von 200 bis 250°C freigesetzt, wobei das Monohydrat in ein wasserfreies β -Anhydrat überführt wird. Im Gegensatz dazu werden bei Heptahydrat die ersten Mol Wasser schon bei 49°C bzw. 95°C frei, was zu einer starken Dampfbildung im Kernbereich führt [118].

Simulationen der Temperaturverläufe gebräuchlicher Kerne für Zylinderköpfe zeigen, dass sowohl bei filigranen Wassermantelkernen als auch bei den kompakteren Kanalkernen diese Temperaturen erst relativ spät erreicht werden. Somit kann bei Sicherstellung der Bildung des Monohydrates von einer sicheren Vergießbarkeit ausgegangen werden.

Grundsätzlich können die Hydratstufen durch eine Änderung der Randbedingungen auch im festen Zustand ineinander überführt werden. Magnesiumsulfat zeigt dabei ein ausgeprägtes Hystereseverhalten – d.h. die Aufnahme und Einlagerung von Wasser erfolgt relativ schnell, die Abspaltung dagegen nur sehr langsam bzw. würde zusätzliche Energie zur Beschleunigung des Prozesses benötigen.

Durch die geringere Temperatur können billigere Kernkästen aus Kunststoff verwendet werden. Damit ist gleichzeitig der Einsatz einer Mikrowellentrocknung möglich, die bislang in Kernkästen aus Stahl nur unzureichende Ergebnisse liefert. Die Mikrowellentrocknung stellt die für diese Art der Kernfertigung am besten geeignete Methode dar. Durch die Art der Mikrowellentrocknung wird die Wärme nur in den Wassermolekülen bereitgestellt, so dass Ineffizienzen bei der Formstoffvorwärmung ausgeglichen und Wärmeleitungsprobleme umgangen werden können.

Hierzu ist über eine geänderte Anordnung der Kernkästen nachzudenken, beispielsweise können mehrere Kernkästen in einer Kette (Rundtisch, Verkettung) genutzt werden, um die Prozesszeit weiter zu reduzieren bzw. auf den erforderlichen Takt der Gießerei anzupassen.

Die wesentlichen Ergebnisse zur Vakuumtrocknungshärtung sollen abschließend noch einmal zusammengefasst dargestellt werden. Grundsätzlich ist eine Trocknungshärtung unter Vakuum möglich und führt hinsichtlich der Festigkeit zu Ergebnissen, die vergleichbar denen konventioneller Trocknungsverfahren sind.

Darüber hinaus bietet die Vakuumtrocknungshärtung Möglichkeiten, die den Prozess der Herstellung anorganisch gebundener Kerne erheblich verbessern. So

- kann die Homogenität der Durchtrocknung des Kernes verbessert werden, da die im Formstoff gespeicherte Wärme für die Trocknung genutzt werden kann,
- sinkt die benötigte Energie, da Verluste durch die Absenkung der Kernkaskentemperatur geringer werden,
- wird die Bildung der günstigen Monohydratstufe begünstigt, was insgesamt zu einer Verbesserung des Prozesses führt,
- wird anhand einer leicht mess- und ablesbaren Prozesskenngröße die Überwachung des Restwassergehaltes und damit eine aktive Prozessregelung möglich.

Eine sowohl hinsichtlich Fertigungszeit als auch erreichbarer Festigkeit optimale Parameterkombination (bei Binderanteilen zwischen 4 und 8%) sind Werkzeugtemperaturen von 80° bis 100°C sowie eine Sandtemperatur von 70°C. Hinsichtlich des Binders lässt sich das System durch die Ausschöpfung des Löslichkeitsmaximums (Erhöhung des Salzanteils im gelösten Binder) noch optimieren, da damit der Wasseranteil im Formstoff sinkt und die Trockenzeit verkürzt wird.

Diesen Vorteilen stehen die Kosten für eine Vakuumpumpe, der Aufwand für die Umrüstung der Werkzeuge und Maschinen sowie der höhere Aufwand durch größere Reinlichkeitsanforderungen auf den Dichtflächen gegenüber. Auch die Pumpzeit – d.h. die Zeit bis zum Erreichen der Durchtrocknung – ist derzeit noch unbefriedigend und stark vom Wassergehalt des Formstoffes und dem durch die Geometrie des Kernes bedingten Widerstand gegen das Vakuum abhängig.

7 Weitere Arbeiten

7.1 Homogene Formstoffmischung

Neben der Trocknung, der Lagerung und der prozesssicheren Feuchtemessung spielen noch weitere Faktoren in der Prozesskette anorganischer Binder eine Rolle. Zu nennen wären hier vorrangig die Homogenität der Formstoffmischung und die Kreislaufführung des Altsandes. Dies sind:

- ein Gesamtoptimum der Prozesskette Kernherstellung,
- weiterführende Untersuchung zu den Mischverfahren sowie
- Versuche zur Wirbelschichtsprühgranulation

Im Rahmen der Arbeiten wurden bereits erste Untersuchungen unternommen, wie die Formstoffaufbereitung den zwei Zielgrößen Durchmischung und Durchwärmung gerecht werden kann. Ziel ist ein homogen gemischter und temperierter Formstoff, der möglichst kontinuierlich an den Kernschießmaschinen bereitgestellt werden kann. Während das Mischen an sich durch eine breite Palette möglicher Mischverfahren und Bauweisen gesichert werden kann, stellt die gleichzeitige homogene Temperierung ein Problem dar.

Zielgröße eines Temperiersystems muss sein, einen bereitgestellten Wärmestrom möglichst verlustfrei an das zu temperierende Gut weiter zu geben. Als Möglichkeiten gibt es hier den Wärmeübergang, die Konvektion und die Strahlungsheizung. Die bisher angewandte Technologie setzt auf Wärmeübergang von der Mischerwand auf das Mischgut, wobei durch die kontinuierliche Vorbeiführung des Mischgutes an der Mischerwand eine Übertragung der Wärme in den Formstoff erfolgt. Die Grenzen des Systems liegen bei einer Temperatur von etwa 70°C, da hier Wasser seine höchste Löslichkeit für MgSO₄ erreicht. Gesamtenergetisch ist dies also die optimale Betriebstemperatur, da hier eine definierte Menge MgSO₄ mit dem geringsten Wasserbedarf in den Kreislauf gebracht werden kann.

Die Wärmeübertragung ist von den folgenden Größen abhängig

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot \Delta T$$

d.h. die wesentlichen Einflussgrößen sind die Temperaturdifferenz zum zu erwärmenden Gut, die spezifischen Übergangskoeffizienten und die zur Verfügung stehende Fläche. Die stoffspezifischen Koeffizienten können als Konstante gesehen werden, die Temperaturdifferenz ist durch die oben beschriebenen chemischen bzw. physikalischen Bedingungen nicht beliebig vergrößerbar, womit für eine optimale Wärmeübertragung die Oberfläche als Optimierungskriterium verbleibt.

Die maximale Oberfläche, die für die Wärmeübertragung zur Verfügung steht, ist die theoretische Oberfläche des verwendeten Sandes, wenn also alle Sandkornoberflächen unmittelbar in Kontakt mit dem Heizmedium gebracht werden können. Dies ist z.B. bei Trockenanlagen der Fall, die nach dem Prinzip der Konvektionstrocknung arbeiten. Durch die Erzeugung einer Wirbelschicht kann das zu erwärmende Gut in Bewegung gehalten und so optimal durchströmt werden. Dabei besteht gleichzeitig die Möglichkeit, den gelösten Binder in die Wirbelschicht einzudüsen und so eine Umhüllung der einzelnen Sandkörner mit dem Bindemittel zu erreichen. Sandentstaubungen und -fluidisierungen, wie sie bisher in Gießereien eingesetzt werden, arbeiten nach einem ähnlichen Prinzip, so dass der Einsatz einer Wirbelschichtsprühgranulationsanlage keine allzu große Umstellung hinsichtlich des zu erzeugenden Mengen- und Teilespektrums darstellt.

Hierzu müssen Viskosität und Oberflächenspannung des verwendeten Binders bekannt sein. Die Messungen beider Größen für unterschiedliche Temperaturen und Konzentrationen zeigen die nachfolgenden Diagramme.

Messung von Oberflächenspannung und Viskosität

Um ein Gemisch aus Quarzsand als Grundstoff und Magnesiumsulfat als Bindemittel zur Herstellung von Sandkernen für den Leichtmetallguss zu verwenden, ist eine möglichst homogene Verteilung des Bindemittels im Grundstoff anzustreben. Als Trägermedium für das Bindemittel bietet sich Wasser an, da Magnesiumsulfat problemlos und in ausreichend hoher Konzentration in Wasser gelöst werden kann. Die Löslichkeit im Wasser nimmt mit steigender Temperatur bis ca. 70°C zu.

Zur Bestimmung der Viskosität einer wässrigen Lösung von $MgSO_4$ wurde ein Rotationsviskosimeter (Viscotester VF01) verwendet. Die Messung der Viskosität erfolgt dabei über

die Bestimmung des Drehwiderstandes eines Rades in einem Rührgefäß. Durch eine Erwärmung in einem kalorimetrisch abgeschirmten Wasserbad können die Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden. Für die Versuchsdurchführung waren die Flüssigkeitsviskositäten im Temperaturintervall 20°C bis 70°C von Interesse, die in Intervallstufen von 10K untersucht wurden. Untersucht wurden wässrige Lösungen der Konzentration 25%, 50%, 75% und 100% (bei Raumtemperatur) sowie eine bei 60°C gelöste Lösung (Abbildung 53).

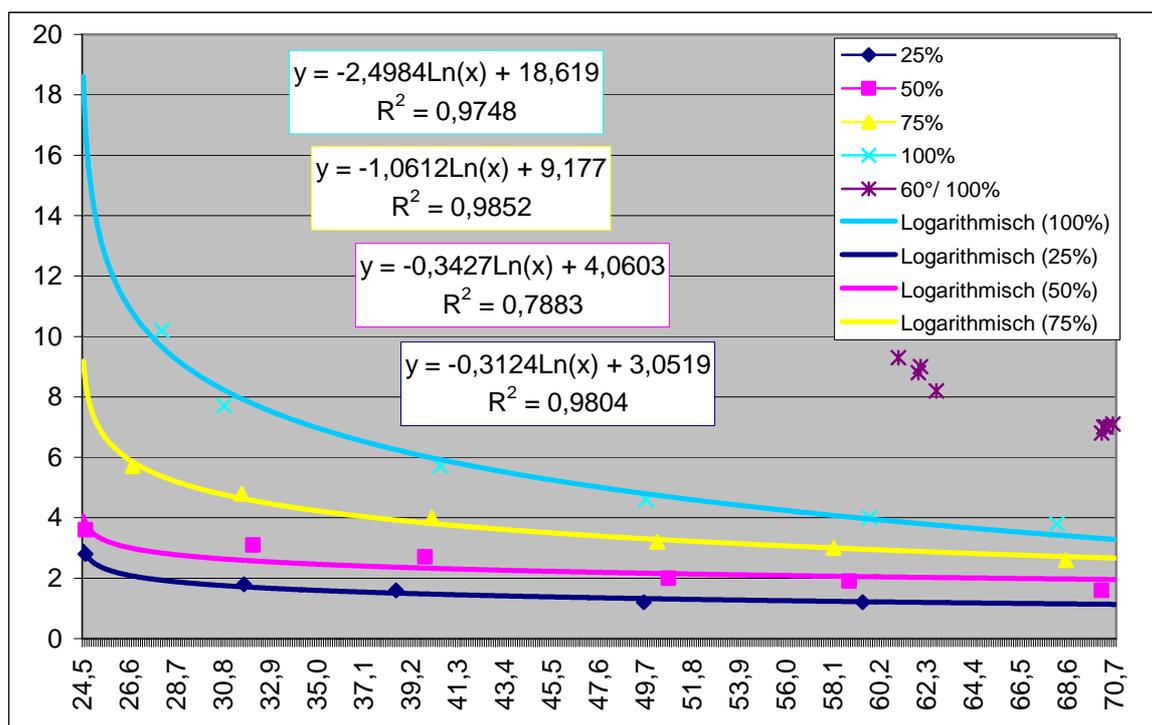


Abbildung 53: Viskosität einer $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. Je höher die Konzentration, desto stärker steigt die Viskosität bei fallender Temperatur an. Die insgesamt – im Vergleich bspw. zu Kunstharzen – niedrige Viskosität verursacht jedoch Probleme, da die durch den Formstoff drückende Schiebluft den wassergelösten Binder in Kernzwischenräume drückt und der Benetzungsgrad der Oberfläche damit abnimmt.

Die Messung wurde mithilfe der Ringmethode von LECOMTE DE NOÛY durchgeführt. Ein Ring taucht dabei in die Oberfläche der Flüssigkeit und wird so lange herausgezogen, bis der Flüssigkeitsfilm abreißt. Die dazu notwendige Kraft wird über eine Torsionswaage gemessen. Die Messung wurde drei bis fünf Mal für jede Temperatur durchgeführt, um eine statistische Sicherheit der Messwerte einzuhalten.

Die Zusammenfassung der Messwerte der Oberflächenspannung sowie die interpolierten Bestimmungsgleichungen zeigt Abbildung 54. Der temperaturbedingte Abfall der Ober-

flächenspannung ist deutlich zu erkennen. Wässrige Lösungen verhalten sich somit im Wesentlichen wie das Trägermedium Wasser, wobei der Abfall der Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen bei höheren Temperaturen mit steigender Konzentration deutlich schwächer ausgeprägt ist.

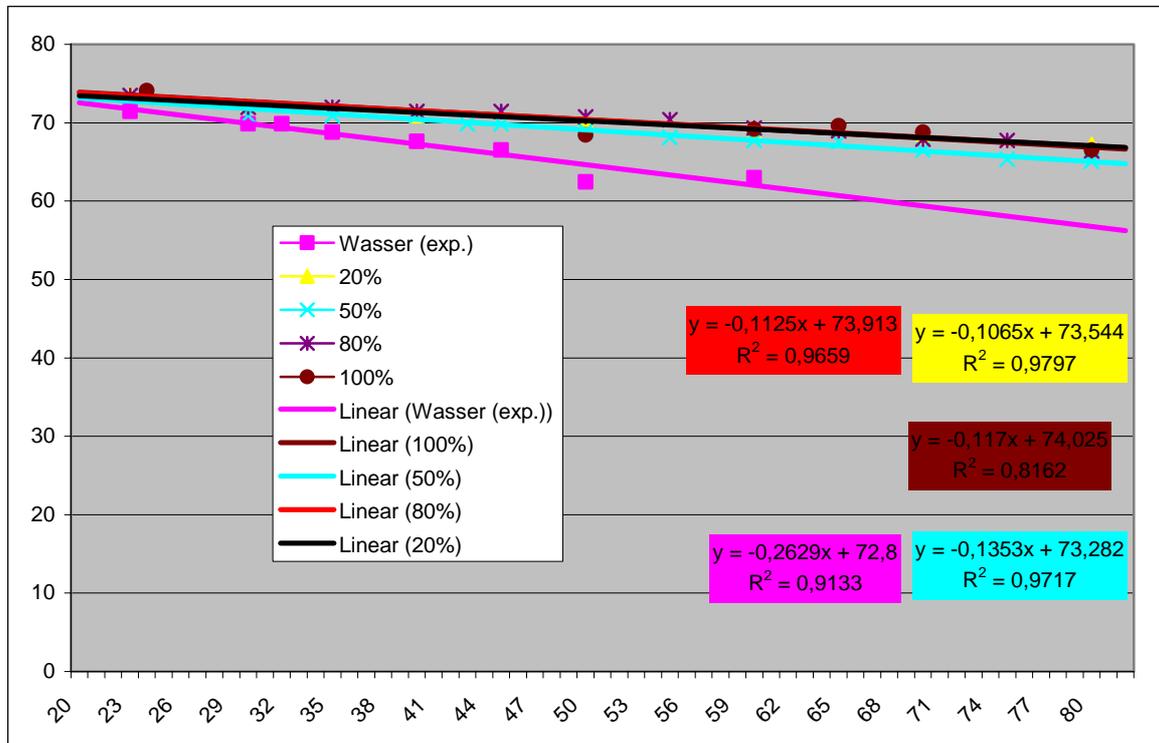


Abbildung 54: Oberflächenspannung einer MgSO₄-H₂O-Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. Ähnlich reinem Wasser fällt die Oberflächenspannung mit der Temperatur ab, wobei der Abfall schwächer ausgeprägt ist.

Die Daten finden Anwendung für die Untersuchung des Kernschießverhaltens der Formstoffmischungen. Durch die Erwärmung des Formstoffgemisches steigt die Lösungsfähigkeit von Wasser hinsichtlich MgSO₄. Damit nimmt die Konzentration ab. Die geringen Werte für Oberflächenspannung und Viskosität, die sich nur wenig von denen für reines Wasser unterscheiden, bringen das Problem mit sich, dass durch die Druckluft beim Schießen der Kerne bzw. durch Warmluftspülung bzw. hohe Strömungsgeschwindigkeiten bei der Evakuierung des Werkzeuges das Wasser von den Oberflächen der Sandkörner in Vertiefungen zwischen die einzelnen Körner gedrückt wird, wo dann die Bildung der Binderbrücken einsetzt.

Granulationsversuche

Im Rahmen von Stichversuchen wurde Quarzsand der Qualität WF34 in einer Wirbelschichtgranulationsanlage behandelt und durch Eindüsen von wassergelöstem Magnesiumsulfat mit diesem beschichtet. Die Temperaturverteilung im Einsatz wurde durch die Sensorik der Maschine überwacht und zeigte eine homogene Temperierung mit einem engen Intervall (69°C bis 72°C). Der so hergestellte Formstoff wurde aus der Anlage entnommen, getrocknet und am REM des IWW untersucht. Es zeigte sich eine gleichmäßige Verteilung des Binders auf der Oberfläche der Körner, die im Quarzsand üblicherweise enthaltenen Staubanteile werden durch das Verfahren der Wirbelschichtsprühgranulation vor dem Eindüsen des Binders entfernt, was insgesamt den zuzusetzenden Binderanteil reduziert (Abbildung 55).

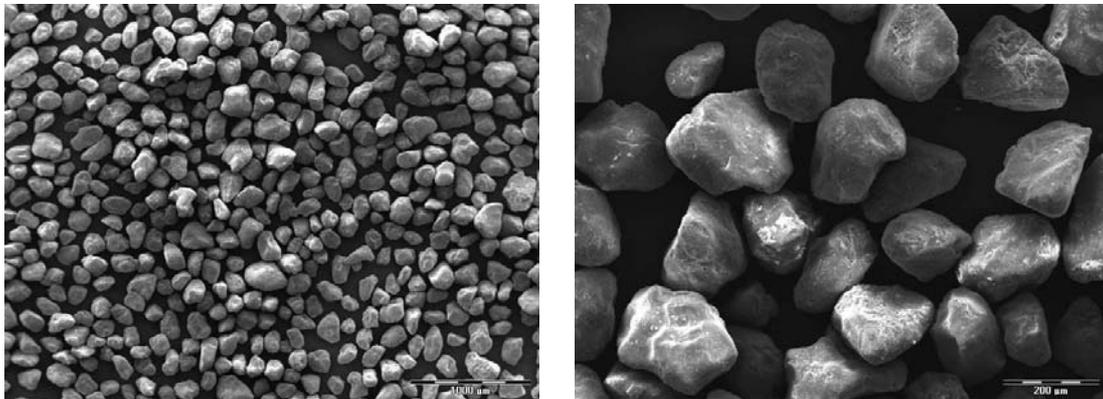


Abbildung 55: Proben des durch Wirbelschicht-Sprühgranulation gemischten Formstoffes. Die Sandkörner sind mit einer gleichmäßigen Schicht des (hier getrockneten) Binders überzogen, die EDX-Sonde gibt ein gleichmäßiges Signal für Mg- und S-Ionen. Die Staubanteile sind infolge des Verfahrens entfernt.

Auswertung der Versuche

Die ersten Stichversuche an der Wirbelschicht-Granulationsanlage lieferten erste, Erfolg versprechende Ergebnisse. Um im größeren Maßstab die Serieneignung des Verfahrens experimentell ermitteln zu können, sind Umbauten der Anlage (veränderte Eindüsung des gelösten Binders, veränderte Entnahmemöglichkeit des Formstoffgemisches) erforderlich. Dies sowie die experimentelle Ermittlung eines Prozessfensters sind Arbeiten, die über den Rahmen dieser Arbeit weit hinausgehen würden und fortgesetzte Forschungen erforderlich machen. Die Herstellung eines trockenen, rieselfähigen Formstoffes ist damit möglich, der dann im Kernkasten durch Zugabe von Dampf gehärtet werden kann.

7.2 Oberflächen des Formgrundstoffes

Bei der Auswahl des Formgrundstoffes sind gegenüber den organisch arbeitenden Systemen geänderte Ausgangsbedingungen zu beachten. Organische Systeme benetzen und umhüllen die Oberfläche des Sandkornes, ehe durch eine chemische Reaktion (Kondensation, Polymerisation, Addition) die Aushärtung erfolgt. Eine möglichst glatte Oberfläche der Körner des Formgrundstoffes bewirkt dabei einen minimalen Verbrauch an Bindemittel.

Im Gegensatz dazu dient der flüssige Bestandteil von Magnesiumsulfatbindern nur als Trägermedium. Die Haftung des Binders an der Oberfläche nach dem Verdampfen des Trägers wird dann durch die Haftkräfte des Salzkristalls an der Kornoberfläche bestimmt. Hierbei ist eine raue, möglichst große Oberfläche anzustreben.

Für verschiedene Formgrundstoffe finden sich Oberflächencharakterisierungen in der Literatur (z.B. [53]). Für die gebräuchlichen Kernsande WF34, H33, F34 sind vergleichende Untersuchungen in den folgenden Bildern gegenübergestellt.

Eine detaillierte Untersuchung der Wirkung der Oberfläche auf die Festigkeit eines anorganisch gebundenen Kernes sowie damit mittelbar auf den Bindemittelverbrauch steht derzeit noch aus und kann ggf. Thema weiterführender Untersuchungen sein.

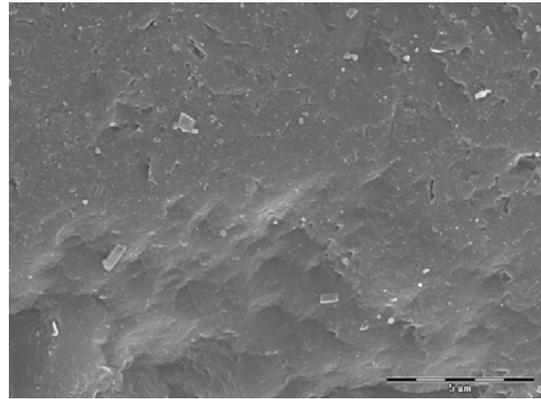
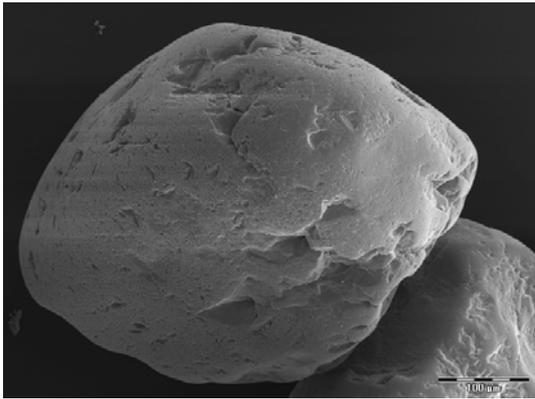


Abbildung 56: Typvertreter Korn und Oberfläche H33

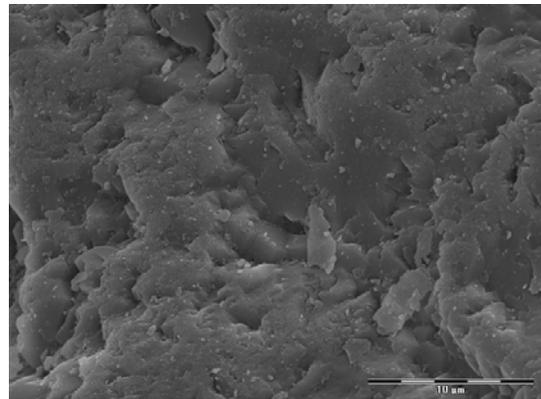
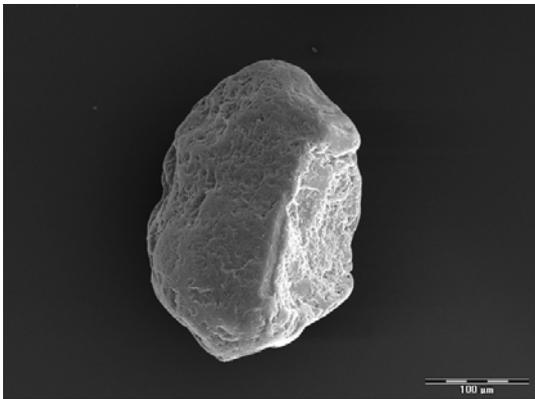


Abbildung 57: Typvertreter Korn und Oberfläche F34

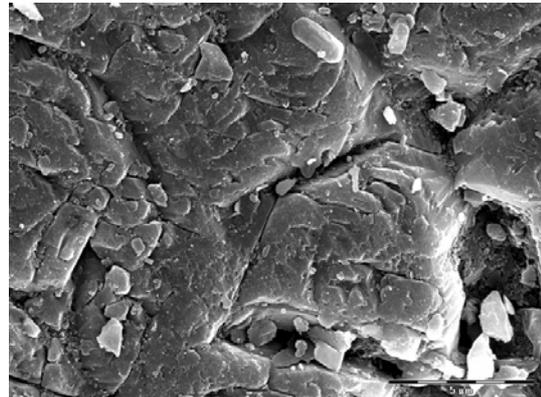
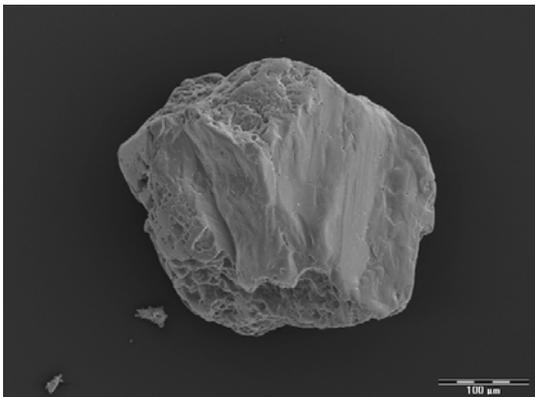


Abbildung 58: Typvertreter Korn und Oberfläche WF34

8 Zusammenfassung und Ausblick

Für das anorganische Bindemittel Magnesiumsulfat (MgSO_4) wurden Versuche durchgeführt, um im Rahmen der Prozesskette der Kernherstellung die beiden wesentlichen Probleme Kernlagerung und Kerntransport sowie die sichere, feuchtearme Herstellung zu untersuchen. Durch diese Versuche konnten zum einen Kenntnisse über die Grenzen der Lagerfähigkeit gewonnen werden. Daraus wurden Richtlinien für den Umgang mit produzierten Kernen abgeleitet, die für einen prozesssicheren Umgang erforderlich sind und das Risiko der Wasseraufnahme aus der Umgebungsluft minimieren.

Zum anderen wurde ein Verfahren entwickelt und anhand einer Versuchsanlage erprobt, mit dem Kerne hergestellt werden konnten. Dabei wurde Vakuum genutzt, um die Dehydrierung des Formstoffes unter kontrollierten Randbedingungen durchzuführen. Gleichzeitig liefert dieses Verfahren eine ablesbare Messgröße, die zur Prozessregelung verwendet werden kann und eine Aussage über den Restwassergehalt des Kernes ermöglicht.

Die Kombination der so gewonnenen Kenntnisse stellt einen Beitrag zur sicheren Gestaltung eines Kernherstellungsprozesses sowie der darüber hinaus laufenden Prozesskette der Kernherstellung dar. Damit lässt sich die Prozesskette so umgestalten, dass Herstellung und Handling von Kernen auf Basis von Magnesiumsulfat sicher im Gießereibetrieb eingesetzt werden können.

Eine Fortführung der Versuche im Rahmen eines größeren Pilotprojektes anhand von Kernen für reale Gussstücke ist an dieser Stelle wünschenswert. Da der Aufwand für die Umrüstung einer Anlage vergleichsweise groß ist, sollte dies idealerweise eine Versuchsmaschine sein, an der umfangreichere Umbauten vorgenommen werden können, ohne in einen laufenden Produktionsprozess eingreifen zu müssen. Im Rahmen dieses Pilotprojektes kann die Serientauglichkeit der angestrebten Trocknungsmethodik nachgewiesen werden, ehe mit einer – möglichst kleinen – Serienproduktion begonnen werden kann. Darüber hinaus können im Rahmen eines solchen Projektes alle weiteren Parameter für eine Serienfertigung sicher erprobt und in ihren Grenzen festgelegt werden.

Die Nutzung problemlos verfügbarer, billiger und emissionsarmer Kernbindemittel stellt einen Wettbewerbsvorteil dar, der für die Konkurrenzfähigkeit der Gießereiindustrie von

unschätzbaren Bedeutung ist. Knapper werdende Ölressourcen sowie ein stark oligopolistisch geprägter Markt bei organischen Bindemitteln führen dazu, dass Preiserhöhungen nahezu vollständig an die Gießereiunternehmen durchgereicht werden, ohne dass diese eine Möglichkeit der Kompensation hätten. Gleichzeitig steht die Forderung nach verbesserten Bindesystemen im Raum, mit denen sich porenarmer Guss erzeugen lässt, um die Festigkeitspotentiale der Gusswerkstoffe noch weiter auszureizen. Gesetzliche Vorschriften zum Arbeitsschutz und zur Luftreinhaltung (Clean Air Act und bundesstaatliche Vorschriften in den USA, TA Luft und MAK-Werte zur Arbeitsplatzbelastung in Deutschland bzw. der EU) zwingen die Gießereiunternehmen, verschärfte Emissionsreduzierung zu betreiben oder mit hohem investiven Aufwand eine Behandlung der Abluft sicher zu stellen.

Dem Bindemittel kommt eine Schlüsselrolle zu, die weit über rein monetäre Aspekte des Gießereibetriebes hinaus von Bedeutung ist. Der Markt für Formstoffbindemittel in Deutschland ist weitgehend oligopolistisch geprägt: sehr wenigen unabhängigen Herstellern bzw. Anbietern – für die zudem das Geschäft mit Formstoffbindern nicht die alleinige Betätigung darstellt – stehen sehr viele Abnehmer gegenüber.

Für die Gießereien ist die Verfügbarkeit eines billigen, quasi unbegrenzt verfügbaren und nicht an die Rohölbasis gekoppelten Formstoffbinders ein Weg, der vollständigen Bindung an organisch gebundene Formstoffbinder zu entgehen und so ökonomische Potentiale in diesem Geschäftsfeld zu erschließen. Die technologische Einsetzbarkeit und der kostengünstige Einsatz müssen dafür jedoch glaubhaft nachgewiesen werden. Nicht zuletzt die verstärkten Bemühungen der Bindemittelhersteller, selbst im Bereich anorganischer Bindemittel tätig zu werden, zeigt, dass diese Strategie nur aufgehen kann, wenn das Bindemittel allgemein verfügbar ist und nicht an einen einzelnen Hersteller gekoppelt abgenommen werden muss.

Die Verwendung eines Binders mit reversibler Ausbildung der Bindung – wie Magnesiumsulfat – ermöglicht darüber hinaus einen Einsatz des Formstoffes im Kreislauf mit sehr hohem – quasi vollständigem – Kreislaufanteil. Dies senkt unmittelbar die Deponiekosten und ermöglicht darüber hinaus mittelfristig den Einsatz von Formgrundstoffen, mit denen sich bessere technologische Eigenschaften am Gussteil erzielen lassen. Zu denken wäre hierbei an den Einsatz stärker wärmeleitender Sande im Bereich des Aluminium-Zylinderkopfgusses, um durch eine schnelle Wärmeabfuhr eine Erstarrung mit geringen Dendritenarmabständen zu erreichen.

Die Nutzung anorganischer Bindemittel, namentlich des Magnesiumsulfates, kann viele dieser Problemlagen ausschließen, setzt allerdings ein sensibleres Verständnis der ablaufenden Ausgleichsprozesse und Wechselwirkungen des Systems Binder-Wasser – insbesondere in Bezug auf die Luftfeuchte – voraus. Durch eine weitere Durchdringung des Prozesses (empirischer Ermittlung von Sorptionsisothermen, Luftfeuchte-Management, Formstoff-Aufbereitung) können die noch offenen Probleme gelöst werden und damit ein effizienter Einsatz des Binders sichergestellt werden.

Einleitend waren die Kriterien von TILCH zu den Charakteristika der Kernfertigung (Flexibilität, Produktivität, Qualität, Prozesssicherheit und Umweltverträglichkeit) dargestellt worden, denen ein neues Kernfertigungsverfahren genügen muss. Bedingt durch die Natur des Bindungsaufbaus – die Herstellung der Binderbrücken erfolgt durch die Dehydratation eines wassergelösten oder dispergierten Bindemittels – können die anorganischen Verfahren im Allgemeinen und das Magnesiumsulfat im Speziellen nicht die Produktivität erreichen, wie sie durch organisch arbeitenden Verfahren infolge der schnelleren chemischen Reaktion gegeben ist. Qualität und Prozesssicherheit sind ebenfalls Faktoren, die erst durch einen langen Anpassungs- und Entwicklungsprozess erreicht werden können. Eingeschränkte Lagerfähigkeit und Empfindlichkeit gegenüber Umweltparametern wie Luftfeuchte und Lufttemperatur schränken die Flexibilität anorganischer Bindersysteme im Rahmen eines technischen Einsatzes erheblich ein. Wechselwirkungen des Binders mit der Luftfeuchte führen zur Deformation von unter mechanischer Belastung stehenden Teilen der Kerne, die zu Ausschuss oder Kernbruch führen, sowie zur Auflösung der Oberflächen, die sich als Sandanhaftungen oder raue Stellen am Gussstück zeigen. Die Notwendigkeit der strikten Einhaltung des FiFo-Prinzipes sowie kurze Wege und Zeiten zwischen Kernherstellung und Gießplatz beschränken den Einsatz solcher Verfahren auf eine Großserienproduktion möglichst gleichartiger Teile, auch um die höheren Kosten für eine Werkzeugvorentwicklung wieder einzuspielen. Unbestritten ist jedoch der Umweltaspekt – die fast völlige Emissionsfreiheit ist ein deutlicher Vorteil, der im Einzelfall den Arbeitsplatzbelastungen und den damit verbundenen Kosten gegenübergestellt werden muss.

9 Thesen

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sollen in Form kurzer Thesen abschließend zur Diskussion gestellt werden.

Magnesiumsulfat

Magnesiumsulfat ist ein Bindemittel zur Herstellung anorganisch gebundener Kerne, das neben zahlreichen Vorteilen (Kreislauffähigkeit, Wasserlöslichkeit) auch Nachteile für den praktischen Betrieb aufweist, insbesondere durch seine hohe Affinität zu Wasser und die damit verbundene Bildung mehrwertiger Hydrate. Die für die Nutzung als Kernbindemittel geeignete Hydratstufe ist das Monohydrat, das jedoch unter ungünstigen klimatischen Bedingungen sehr schnell in höherwertige Hydrate umgewandelt wird, wodurch große Mengen Wasser im Kern gespeichert werden können.

Feuchteaufnahmeverhalten Magnesiumsulfat

Die Aufnahme von Feuchte aus der Luft geschieht bereits bei geringen Sättigungsgraden und folgt einer Exponentialfunktion mit steilem Anstieg, die Wasserabgabe erfolgt nur sehr langsam oder bedarf eines zusätzlichen Energieeintrages.

Die Wasseraufnahme bewirkt eine Umkristallisation und dadurch eine Schwächung des Binderzusammenhaltes im Kern. Durch die dabei stattfindende Volumenzunahme des Salzes treten innere Spannungen auf, die den Kern schädigen (Verformen, Kernbruch, raue Oberflächen). Das dann als Kristallwasser gebundene Wasser kann nur durch zusätzlichen Energieeintrag entzogen werden.

Durch die Kenntnis der Prozessgrenzen und die Einhaltung von Regeln beim Umgang und bei der Lagerung lassen sich die Risiken unkontrollierter Wasseraufnahme minimieren.

Vakuumtrocknungshärtung

Ebenso wichtig wie die Vermeidung der Wasseraufnahme ist der vollständige Wasserentzug bei der Trocknung. Eine Teilhärtung – wie bei organischen Bindersystemen üblich – ist hier

nicht möglich, da der Wasserentzug endotherm läuft und bis zum Abschluss des Prozesses Energie benötigt. Eine Messung des Restwassergehaltes ist notwendig.

Vakuumtrocknungshärtung ist ein möglicher Weg, schnell und mit wenig energetischem Aufwand magnesiumsulfatgebundene Kerne zu härten. Das Verfahren liefert dabei eine leicht erfassbare Prozessregelgröße (Druck), anhand derer auf die Qualität des Kernes geschlossen werden kann.

Durch die Absenkung der Werkzeugtemperatur und die Vorwärmung des Formstoffes werden die thermischen Verluste minimiert und gleichzeitig eine homogenere Durchtrocknung der Kerne erreicht.

Weitere Arbeiten

Konstruktiv müssen die Werkzeuge für die Kernherstellung so ausgelegt werden, dass das Vakuum eine möglichst große Angriffsfläche findet, um den Prozess möglichst kurz zu gestalten.

Eine Weiterentwicklung ist in Form einer Pilotanlage denkbar, auf der seriennahe Kerne unter Laborbedingungen produziert werden können, um zunächst die Technik der Vakuumtrocknung an die Gegebenheiten einer Kernschießmaschine anpassen und konstruktive Änderungen im Aufbau umsetzen zu können.

Weitere Untersuchungen müssen sich mit der Bestimmung von Sorptionsisothermen für definierte Formstoff-Bindergemische und Verdichtungsverhältnisse befassen, um das Feuchteaufnahmeverhalten der praxisrelevanten Formstoffe in allen Aspekten zu erfassen. Daneben ist bei der Weiterentwicklung der Magnesiumsulfattechnologie die Untersuchung der Mischung und Temperierung des Formstoff-Binder-Gemisches weiter voran zu treiben, um die hier liegenden Potentiale (besserer Wärmeübergang bei der Temperierung, homogene Temperierung, homogene Mischung) voll auszuschöpfen.

Literatur

- [1] Smetan, H.: Zukunftsweisender Motorenleichtbau im Spannungsfeld der Gießverfahren und Werkstoffe, in: Giesserei, Jahrgang 93, Heft 11, 2006, S. 30 - 40
- [2] Bähr, R., Grzinic, M., Hornig-Vorbau, B. und Mnich, F.: Entwicklungspotentiale bei der Fertigung hochbeanspruchter Bauteile aus Aluminium; in: Magdeburger Produktionstechnisches Kolloquium, 1999, S.1-5
- [3] Bähr, R., Mnich, F., Meyer, D. und Stroppe, H.: Entwicklung und Fertigung hochbeanspruchter und komplizierter Gussteile für den Fahrzeugbau - ein Beispiel für die innovative Umsetzung von Kunst und Erfahrung der Gießtechnik; in: Association Technique de Fonderie - ATF, Konferenz: Vortr. D 17, Paris (F), 2000, S.1-10
- [4] Fuchs, H. und Wappelhorst, M.: Werkstoffentwicklungen zukünftiger Leichtmetallmotorblöcke und Zylinderköpfe - Fragen und Antworten; in: VDI - Verein Deutscher Ingenieure, Konferenz: VDI-Berichte 1718, Düsseldorf, 2003, S.107-126
- [5] Knirsch, S., Reustle, A., Kämpfe, H. und Hahne, M.: Anforderungen an Zylinderkopflegerungen für Hochleistungsmotoren; in: VDI Verein Deutscher Ingenieure, Konferenz: VDI-Berichte 1718, Düsseldorf, 2003, S.127-146
- [6] Knirsch, S., Ambos, E. und Todte, M.: Aluminium: Werkstoff- und Verfahrensentwicklung für Zylinderköpfe von hochbelasteten Verbrennungsmotoren, in: Motortechnische Zeitschrift, Jahrgang 65 (2004), Heft 4, 2004, S. 292 - 297
- [7] Kaufmann, H. und Neuwirth, E.: Gießtechnologischer Untersuchung an der SiC-teilchenverstärkten Legierung vom Typ AlSi7Mg, in: Gießerei-Rundschau, Jahrgang 38, Heft 7/ 8, 8 - 13
- [8] Kainer, K. U.: Leichtmetall-Verbundwerkstoffe mit diskontinuierlichen Verstärkungskomponenten; in: DGM, Konferenz: Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde Oberursel, 1993, S.305-316
- [9] Beck, T., Lange, K. H. und Löhe, D.: Thermal-mechanical fatigue behaviour of cast aluminium alloys for cylinder heads reinforced with 15 vol-% discontinuous Al₂O₃ (Saffil) fibers, in: International Journal of Materials and Product Technology, Jahrgang 18, Heft 1-3, 2003, S. 160 - 177
- [10] Feikus, F. J., Stika, P. und Huber, J.: Auswirkung der Abschreckbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften und Eigenspannungen von Motorgussteilen; in: LKR-Verlag, Konferenz: Ranshofener Leichtmetalltage, Ranshofen, 2004, S.237-251
- [11] Sladek, A., Bolibruchova, D., Tillova, E., Chalupova, M., Kavecky, R., Gyurgyonovicsova, O. und Vasko, I.: Study of influence of heat treatment time on mechanical properties and structure of a cylinder head casting for automotive industry. Untersuchung zum Einfluss der Wärmebehandlungszeit auf die mechanischen Eigenschaften und das Gefüge eines gegossenen Zylinderkopfes für Fahrzeugindustrie; in: Foundrymen Assoc. of Turkey, Konferenz: World Foundry Congress/Gießerei Weltkongress/Congres Mondial de la Fonderie, Istanbul, TR, 2004, S.1321-1328

- [12] Schneider, W.: Highly stressed automotive engines of aluminium. Challenges for the casting technology and material development., in: Giessereiforschung, Jahrgang 57, Heft 2, 2005, S. 2 - 6
- [13] Feikus, F. J., Stika, P. und Huber, J.: Auswirkung der Abschreckbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften und Eigenspannungen von Al-Motorgussteilen, in: Giesserei, Jahrgang 91, Heft 8, 2004, S. 57 - 64
- [14] Moizumi, K., Tezuka, H. und Sato, T.: Titel japanisch: Einfluss von Cu- und Mg-Zusätzen auf die mechanischen Eigenschaften und die thermische Ermüdung von Al-Si-Mg-Gusslegierungen für Zylinderköpfe. Influence of Cu and Mg addition on mechanical properties and thermal fatigue life of Al-Si-Mg cast alloys for cylinder head, in: Chuzokogaku. Journal of Japan Foundry Engineering Society, Jahrgang 75 (2003), Heft 6, 2003, S. 397 - 402
- [15] Franke, A., Lenczowski, B., Koch, H., Plege, B., Douaoui, M., Eigenfeld, K. und Klan, S.: Neue warmfeste Aluminiumgusslegierungen; in: International Light Metals Technology Conference, 2005, S.33-37
- [16] Würker, L. und Zeuner, T.: Das CPC-Verfahren für Leichtmetall-Fahrwerksteile, in: ThyssenKrupp techforum, Heft 7, 2004, S. 40 - 45
- [17] anonym: Counter-pressure casting system eases aluminium pouring for high integrity components. Gegendruck-Gießsysteme erleichtern das Gießen von hochintegrierten Gusskomponenten aus Aluminiumlegierungen, in: Modern Casting, Jahrgang 94, Heft 1, 2004, S. 56
- [18] Kahn, Friedhelm Prof. Dr. Ing.: Verfahren und Vorrichtung zum Giessen von Bauteilen, Patent-Nr. DE 4318252 A1, 1994
- [19] Kahn, Friedhelm Prof. Dr. Ing.: Vorrichtung zum Gießen von Bauteilen, Patent-Nr. DE 9421585 U1, 1996
- [20] Kahn, Friedhelm Prof. Dr. Ing.: Verfahren und Vorrichtung zum Rotationsgießen, Patent-Nr. DE 10019309 C2, 2002
- [21] Gosch, R. und Stika, P.: Innovatives Gießverfahren für hochwertige Gussstücke, in: Giesserei-Rundschau, Jahrgang 48, Heft 5/6, 2001, S. 10 - 14
- [22] anonym: Neues Gießverfahren für Zylinderköpfe aus Aluminium, in: Giesserei, Jahrgang 89, Heft 1, 59 - 60
- [23] Mi, J., Harding, R. A. und Campbell, J.: The tilt casting process. Das Kippgießverfahren, in: International Journal of Cast Metals Research, Jahrgang Band 14, Heft Heft 6, 2002, S. 324 - 334
- [24] Mnich, F., Bähr, R. und Taran, V.: Entwicklung einer innovativen Technologie zur Fertigung hochbeanspruchbarer Leichtmetall-Zylinderköpfe unter Nutzung von Gradientenwerkstoffen, in: Gießerei-Erfahrungsaustausch, Jahrgang 46, Heft 4, 2002, S. 153 - 156
- [25] Taran, V.: Entwicklung einer Technologie zur Fertigung eines Aluminium-Zylinderkopfes aus Gradientenguß, Dissertation 2001

- [26] Bähr, R., Taran, V. und Mnich, F.: Gradientenguss für Motorbauteile. Graded casting for engine parts, in: Giessereiforschung, Jahrgang 55, Heft 1, 2003, S. 1 - 4
- [27] Mnich, F., Bähr, R. und Taran, V.: Leichtmetallgußstücke aus Gradientenwerkstoff, in: VDI-Berichte, Jahrgang 1564, 2001, S. 87 - 97
- [28] Behm, I., Bähr, R., Sobczyk, M., Prechtel, M., Saewert, H. und Aliyev, R.: Intelligente Werkzeuge für die wirtschaftliche Erzeugung seriennaher metallischer Prototypen und Kleinserien für das Kokillen- und Druckgießen., in: Gießerei-Erfahrungsaustausch, Jahrgang 48, Heft 6, 2004, S. 55 - 60
- [29] Leusin, I. O., Roscin, M., I und Janbaev, R. M.: Titel russisch: Filtrieren von Aluminiumlegierungen durch Schaumkeramikfilter, in: Litejnoe Proizvodstvo, Heft 2, 2001, S. 14 - 15
- [30] Sibley, S. R.: Filtration of aluminium improves the economics as well, not only the quality, in: Foundry Practice, Heft Heft 222, 1993, S. 13
- [31] Prodhan, A., Carpenter, M. und Campbell, J.: The effect of gating design and filtration on the mechanical properties of cast Al-7Si-0.4Mg alloy; in: Verein Deutscher Gießereifachleute, Paper-Nr. Paper 15, Konferenz: Düsseldorf, D, 1999, S.106-115
- [32] Weicker, G.: Cold-Box-Spezialsysteme und Alternativen für die Kernfertigung beim Leichtmetallguß, in: Giesserei-Erfahrungsaustausch, Jahrgang 1998, Heft 12, 1998, S. 7 - 12
- [33] Tordoff, W. L.: Test casting evaluation of chemical binder systems. Bewertung von Testgussteilen für chemische Bindemittelsysteme, in: Transactions of the American Foundrymens Society, Jahrgang 114, 2006, S. 311 - 326
- [34] Widlic, K.: Motoring in Mexico, in: Hydro Inside - The Global Magazine for Hydro Employees, Jahrgang 6, 2006, S. 25 - 28
- [35] Clement, S., Jordan, A., Sartiono, R., Vajna, S. und Kellner, P.: Prototypeinsatz evolutionärer Algorithmen in der Motorenentwicklung bei Volkswagen, in: Motortechnische Zeitschrift, Jahrgang 65, Heft 3, 2004, S. 220 - 226
- [36] Schrey, A. und Hartmann, D.: Entwicklung eines rechnergestützten Modells zur Emissionsprognose von Gießgasen; in: Univ. Duisburg-Essen, Fakultät 5, Inst.f. Angewandte Materialtechnik, Konferenz: Duisburg, D, 2004, S.1-5
- [37] Fuchs, H., Hagebölling, H. J., Husmeier, F. und Wappelhorst, M.: Legierungsentwicklung für hochbeanspruchte Diesel-Zylinderköpfe. Development of aluminium alloys for high duty diesel-cylinderheads, in: Giesserei-Rundschau, Band 50 Heft 3/4, Jahrgang 50, Heft 3/4, 2003, S. 66 - 71
- [38] Durando, M., Bonavolonta, R., Petronio, D. und Leghissa, M.: F.E. Analysis of residual stresses in an engine cylinder head; in: ABAQUS, Users' Conference, 2005, S.117-126
- [39] Bähr, R., Saewert, H., Todte, M. und Mnich, F.: Prognose des Einflusses von Gefügemerkmalen und Eigenspannungen auf die statischen und dynamischen Festigungseigenschaften gegossener Motorkomponenten. Prediction of the influence of

- microstructure and residual stresses on static and dynamic strength properties of cast engine components; in: Automobiltechnische Konferenz, 2005, S.1-16
- [40] Todte, M., Bähr, R. und Krebs, E.: Virtuelle Entwicklungskonzepte für Zylinderköpfe; in: VDI-Berichte, 2004, S.229-250
- [41] Todte, M., Bähr, R. und Honsel, C.: Prognose der mechanischen Eigenschaften durch numerische Simulation, in: Giesserei, Jahrgang 91, Heft 6, 2004, S. 16 - 19
- [42] Bähr, R., Todte, M., Laugwitz, F., Mnich, F. und Neyer, D.: Eigenspannungsuntersuchungen an Zylinderköpfen. Investigation of internal stresses of cylinder heads, in: Giesserei, Jahrgang 87, Heft 1, 2000, S. 54 - 57
- [43] Wagner, A., Mnich, F., Härtel, R., Ambos, E. und Bähr, R.: Wirtschaftliche Gußteilmfertigung durch anforderungsgerechte Kerne - Möglichkeiten zur Optimierung der Kernfertigung. Teil 1. Grundlegende Zusammenhänge. Economic casting with cores meeting the production requirements - Possibilities of optimizing the core production. Part 1. Fundamental relationships, in: Giesserei, Jahrgang 87, Heft 1, 2000, S. 48 - 53
- [44] Wagner, A., Mnich, F., Härtel, R., Ambos, E. und Bähr, R.: Wirtschaftliche Gußteilmfertigung durch anforderungsgerechte Kerne - Möglichkeiten zur Optimierung der Kernfertigung. Teil 2. Ausgewählte Ergebnisse, in: Giesserei, Jahrgang 87, Heft 2, 2000, S. 40 - 42
- [45] Bähr, R., Mnich, F., Saewert, H. C. und Fiedler, D.: Neue Wege in der virtuellen Produktentwicklung - Praxisbeispiele; in: VDI-Berichte, 2004, S.199-208
- [46] Bähr, R., Mnich, F., Saewert, H. und Fiedler, D.: Neue Wege in der virtuellen Produktentwicklung, in: Giesserei, Jahrgang 92, Heft 10, 2005, S. 32 - 37
- [47] Bähr, R., Mnich, F., Saewert, H. und Fiedler, D.: Virtuelle Produktentwicklung in der Gussfertigung, in: Konstruieren und Giessen, Jahrgang 30, Heft 1, 2005, S. 2 - 6
- [48] Pohlmann, Udo: Grenzen einer möglichen Geruchsminimierung im Vergleich der verschiedenen Kernherstellungsverfahren; in: Univ. Duisburg-Essen, Fakultät 5, Inst. f. Angewandte Materialtechnik, Paper-Nr. 3, Konferenz-Einzelbericht: 5. Formstoff-Tage, Duisburg, D, 2004, S.1-6
- [49] Bischoff, U., Georgi, B. und Lewandowski, J. L.: Salzkerntechnologie - Zukunft im Motorenguss. Aktueller Sachstand auf dem Gebiet der anorganischen Bindemittel.; in: VDI-Verlag, Konferenz: VDI-Berichte 1830, Düsseldorf, 267-274
- [50] Tilch, W.: GIFA 2003: Form- und Kernherstellung, in: Giesserei, Jahrgang 90, Heft 10, 2003, S. 42 - 51
- [51] Strumps, E.: Formstoffe (43. Folge). Teil 2: Formverfahren mit nicht tongebundenen Formstoffen; Überzugstoffe; Vollformgießverfahren, in: Giesserei, Jahrgang 93, Heft 6, 2006, S. 36 - 53
- [52] Tilch, W. und Polzin, H.: Anforderungen an neue Verfahren zur Form- und Kernherstellung. Requirements for new mould and core processes, in: Gießerei-Erfahrungsaustausch, Jahrgang 50, Heft 6, 2006, S. 42 - 49

- [53] Flemming, E. and Tilch, W.: Formstoffe und Formverfahren; Leipzig, Stuttgart - Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1993
- [54] Bindernagel, .: Formstoffe und Formverfahren in der Gießereitechnik; Düsseldorf - Giesserei-Verlag, 1983
- [55] N.N.: VDG-Merkblatt R100: Formstoffbindemittel - Einteilung, Begriffsbestimmung, Verfestigungsarten 1989
- [56] Weicker, G.: Anorganische Bindemittel für Form- und Kernherstellung, in: Gießerei-Erfahrungsaustausch, Jahrgang 47 (2003), Heft 2, 2003, S. 53 - 60
- [57] N.N.: Das Bindersystem LK700 - Werkspräsentation 2006
- [58] Schrey, A., Tilch, W. und Wolff, H.: Moulding and coremaking - situation and trends. Form- und Kernherstellung - Stand der Technik und Trends; in: World Foundrymen Organization - WFO, Konferenz: Warschau, PL, 2001, S.45-52
- [59] Bischoff, U. und Voigt, P.: Mit neuen anorganischen Formstoffbindern auf dem Weg zur Serienreife im Aluminiumguss, in: Giesserei-Rundschau, Jahrgang 53, Heft 9/10, 2006, S. 191 - 193
- [60] Gerlach, R.: AWB - Anorganischer Warmbox-Binder: Produktinformation, www.minelco.com, 2005
- [61] N.N.: Anorganische Formstoffbindemittel - Silikate, in: Foundry Practice, Jahrgang 241/242, 2005, S. 1 - 7
- [62] Wolff, A. und Steinhäuser, T.: AWB - ein umweltverträgliches Kernherstellungsverfahren, in: Giesserei, Jahrgang 91, Heft 6, 2004, S. 80 - 84
- [63] anonym: Sand/Binders/Preparation/&Coremaking. Sand/Bindemittel/Aufbereitung und Kernherstellung, in: Foundry Management & Technology, Jahrgang 132, Heft 1, 2004, S. 33 - 42
- [64] Gosch, R.: Die Entwicklung eines Kernfertigungssystems auf anorganischer Binderbasis zur Serienreife, in: Giesserei-Rundschau, Jahrgang 51, Heft 7/ 8, 2004, S. 139 - 142
- [65] Laempe, H. J.: Formen und Kerne auf mineralischer Basis. Moulds and cores on mineral basic, in: Gießerei-Erfahrungsaustausch, Heft 8, 2003, S. 265 - 268
- [66] Schütt, K. H.: Seit 50 Jahren Form- und Kernfertigung mit dem Wasserglas-CO₂-Verfahren. Since 50 years manufacture from molds and cores by CO₂ process, in: Guß im Wandel der Zeit, Jahrgang 4, Heft 1, 1999, S. 18 - 21
- [67] Ohdar, R. K. und Pushp, P. T.: Prediction of collapsibility of moulds and cores of CO₂(ind 2) sands using a neural network, in: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B, Jahrgang 217, Heft 4, 2003, S. 475 - 487
- [68] Bates, C.: Advances in core making technology. Fortschritte in der Kernherstellungstechnologie, in: Foundry Management & Technology, Jahrgang 132, Heft 4, 2004, S. 13 - 16

- [69] Kobayashi, K., Madono, O. und Kanazawa, S.: Vacuum replacement hardening of silicate-bonded moulds and cores, in: Foundry Trade Journal, Jahrgang 166 (1992), Heft 3458, 1992, S. 456 - 457
- [70] Röth, G. und Döpp, R.: Untersuchungen zur Verträglichkeit regenerierter organisch und anorganisch gebundener Produktionssande mit verschiedenen Kunstharzbindesystemen sowie zur Regenerierbarkeit von Gießereisanden. Investigations of the compatibility of reclaimed organically and inorganically bonded production sands with various resin binder systems as well as the reclaimability of foundry sands, in: Giessereiforschung, Jahrgang 50, Heft 1, 1998, S. 10 - 24
- [71] Wojtas, H.: Aus Wissenschaft und Praxis für die Praxis, in: Giesserei, Jahrgang 90, Heft 12, 2003, S. 114 - 116
- [72] Jelinek, P. und Polzin, H.: Strukturuntersuchungen und Festigkeitseigenschaften von Natrium-Silikat- Bindern, in: Gießerei-Praxis, Heft 2, 2003, S. 51 - 60
- [73] Polzin, H., Flemming, E., Nitsch, U., Tilch, W., Jelinek, P. und Miksowsky, F.: Grundlagen und praktische Erfahrungen zur Regenerierung von Altsanden aus dem Wasserglasverfahren. Foundations and practical experiences about the reclamation of used sands from the waterglass process; in: CIATF, Kommission 1.6 'Alkalisilikat-Binder', Vortr. 4.10, Konferenz: Budapest, HU, 1998, S.1-19
- [74] Polzin, H. und Tilch, W.: Praktische Erfahrungen zur mechanischen Regenerierung wasserglasgebundener Altsande, in: Gießerei-Praxis, Heft 5, 2004, S. 191 - 197
- [75] Polzin, Hartmut und Tilch, Werner: Herstellung von Kupferguss- und Gusseisen-Bauteilen mit anorganischen Formstoffen, in: Giesserei, Jahrgang 91, Heft 10, 2004, S. 40 - 51
- [76] Doroshenko, S. P. und Makarevite, A. P.: Investigation about the influence of the method of waterglass production, the kind of the ester hardener and the hardening procedure with hot boxes at the properties of waterglass bonded mold an core materials; in: CIATF, Kommission 1.6 'Alkalisilikat-Binder', Vortr. 1.4, Konferenz: Budapest, HU, 1998, S.1-10
- [77] Doroshenko, S. P. und Sintshenko, J. A.: The investigation of reclamation with air pressure of molding materials at base of waterglass; in: CIATF, Kommission 1.6 'Alkalisilikat-Binder', Vortr. 4.7, Konferenz: Budapest, HU, 1998, S.1-10
- [78] Isaev, G. A.: Titel russisch: Modern sodium silicate bonded sands for molds and cores, in: Litejnoe Proizvodstvo, Jahrgang 2004, Heft 2, 2004, S. 16 - 17
- [79] Coelho, M. K., Bharati, K. B. und Ganguly, A.: Effect of size distribution of sand on collapsibility; in: The Institute of Indian Foundrymen, Konferenz: Calcutta, 1995, S.18-20
- [80] Abhishek, S. S. und Kheterpal, T.: Sodium silicate bonded sands. Natriumsilikatgebundene Sande, in: Indian Foundry Journal, Jahrgang 48, Heft 1, 2002, S. 39 - 42

- [81] Choi, J. O., Kim, M. S., Choi, I. S. und Choi, C. O.: Reclamation and reuse of CO₂/silicate bonded sand in the steel foundry of Korea. Formstoffregenerierung und Wiederverwendung von CO₂/Silikat-Formstoff in einer koreanischen Stahlgießerei; in: 2002, S.875-883
- [82] Kothari, R. C.: Silicate-bonded sand reclamation. Regenerieren von silikatisch gebundenen Formstoffen, in: Foundry, India, Jahrgang 112, Heft 2, 2000, S. 31 - 32
- [83] Notzon, I. und Heil, D.: Verminderung von Kernsand aus dem CO₂-Wasserglasverfahren durch mechanische Regenerierung. Reduction of core sands from the CO₂-waterglass-process with the mechanical reclamation; in: CIATF, Kommission 1.6 'Alkalisilikat-Binder', Vortr. 4.9, Konferenz: Budapest, HU, 1998, S.1-3
- [84] Hyuk, Moo Kwon, Seung, Won Lee und Yang, Jin Choi: Reclamation and recycling of sodium silicate bonded sand. Regenerierung und Wiederverwendung von wasserglasgebundenem Sand; in: CIATF, Kommission 1.6 'Alkalisilikat-Binder', Vort. 4.6, Konferenz: Budapest, HU, 1998, S.1-7
- [85] Weicker, G.: Praxiserfahrungen mit dem anorganischen Bindersystem INOTEC im Leichtmetall- und Armaturenguss, in: Giesserei-Rundschau, Jahrgang 53, Heft 1/2, 2006, S. 18 - 21
- [86] Richter, J.: Bindersysteme ganzheitlich beurteilen, in: Giesserei, Jahrgang 91, Heft 1, 2004, S. 114 - 114
- [87] Weicker, G.: Anorganische Bindemittel für Form- und Kernherstellung. Inorganic binder for production of moulds and cores, in: Gießerei-Erfahrungsaustausch, Jahrgang 47, Heft 2, 2003, S. 53 - 60
- [88] Steinhäuser, Thomas: Verfahren zur Herstellung von Kernformlingen für die Giessereitechnik, Patent-Nr. DE 196 32 293 A1, 2003
- [89] Dodd, S. F. und Shephard, K. C.: CORDIS - a new approach to optimisation in chemical sand binders. CORDIS - ein neuer Weg zur Optimierung der chemischen Sandbinder; in: BCIRA, VORTR.13, Konferenz: 1995, S.13-13
- [90] Burnie, J. und Challand, N.: CORDIS: A technology for today and tomorrow, in: Foundry Trade Journal, Jahrgang 165, Heft 3434, 1991, S. 394 - 396
- [91] N.N.: Cordis - Inorganic Corebinding System, Werkskatalog, <http://www.huettenes-albertus.de/Cordis.315+M52087573ab0.0.html>, 2005
- [92] anonym: Inorganic binders for quality cores, in: Foundry Trade Journal, Jahrgang 178, Heft 3613, 2004, S. 103 - 103
- [93] N.N.: Anorganisches Bindemittel für den Serienguss, in: Giesserei, Jahrgang 2004, Heft 8, 2004, S. 8 - 8
- [94] Löchte, K. und Boehm, R.: Properties and experience of an inorganic binder, in: Foundry Trade Journal, Jahrgang 180, Heft 3631, 2006, S. 28 - 30

- [95] Voigt, P., Bischoff, U., Ristau, B., Georgi, B., Sill, H. und Lustig, C.: Einsatz neuer anorganischer Formstoffbindemittel in der Produktion von Aluminium-Zylinderköpfen, in: Giesserei, Jahrgang 93, Heft 3, 2006, S. 44 - 49
- [96] anonym: Alternative core binder developed, in: Foundry Trade Journal, Jahrgang 177, Heft 3606, 2003, S. 20 - 20
- [97] N.N.: GMBond - internal presentation 2006
- [98] Eastman, J. D. und Herreid, R.: Teksid and FATA put GMBOND to be test, in: Foundry Management & Technology, Jahrgang 130, Heft 9, 2002, S. 36 - 40
- [99] Schäfer, A: MAXICORE, hochfeste Spezialkerne für den Aluminium-Druckguß; in: 3. Formstoff-Tage, Duisburg, DE, 22.-23. Feb, 2000, 1-3
- [100] Starck, R.: Gießkern für Gießformen, Patent-Nr. DE 195 25 307 A1, 2003
- [101] Starck, R.: Gießkern zum Gießformen und Verfahren zum Herstellen eines solchen Gießkerns, Patent-Nr. DE 195 49 469 A1, 2003
- [102] anonym: Inorganic production of cores. Kernherstellung mit anorganischen Bindemitteln, in: Foundry Trade Journal, Jahrgang 177, Heft 3606, 2003, S. 18 -
- [103] Hänsel, H.: Ein anorganisches Bindersystem der innovativen Art. Teil 1. Das Verfahren und dessen Einsatz in der VW-Gießerei Hannover unter Serienbedingungen. An innovative inorganic binder system. Part 1. The process and its application in the Volkswagen foundry Hannover under series conditions, in: Giesserei, Jahrgang 89, Heft 2, 2002, S. 74 - 76
- [104] Hänsel, H.: Ein anorganisches Bindersystem der innovativen Art, in: Giesserei-Praxis, Heft 5, 2003, S. 198 - 200
- [105] N.N.: Hydrobond - Innovatives anorganisches Bindersystem begeistert die Gießereibranche, www.meg-hydrobond.de, 15-6-2003
- [106] Koike, Keiichi: Water Soluble Plaster Mold Containing Magnesium Sulfate, in: Imono, Jahrgang 53, Heft 3, 106 - 111
- [107] Imura, Takeshi, Sakakibara, Masaki, and Yoshikawa, Shoichi: Precision Casting Method using water-soluble casting mold, Patent-Nr. JP 581 79 558, 1983
- [108] Imura, Takeshi and Sakakibara, Masaki: Production of water soluble casting mold, Patent-Nr. JP 600 44 150, 1985
- [109] Yaokawa, Jun, Anzai, Koichi, Yamada, Youji, Yoshii, Hiroshi und Fukui, Hiroyuki: Titel japanisch: Castability and strength of potassium chloride - ceramic composite salt cores, in: Chuzo-kogaku. Journal of Japan Foundry Engineering Society, Jahrgang 76, Heft 10, 2004, S. 823 - 829
- [110] Kuhs, B.: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Formen oder Kernen für Giessereizwecke, Patent-Nr. DE 102 00 927 A1, 2003

- [111] Bischoff, U.: Untersuchungen zum Einsatz eines wasserlöslichen, anorganischen Kernbinders auf Basis von Magnesiumsulfat in einer Aluminium-Leichtmetallgießerei, Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 28-2-2003
- [112] Breuer, C.: Sand, Wasser, Salz = Natur pur, in: Giesserei, Jahrgang 90, Heft 6, 2003, S. 138 - 140
- [113] Lewandowski, J. L.: Stan w zakresie stosowania spoiw nieorganicznych. Aktueller Sachstand auf dem Gebiet der anorganischen Bindemittel. Application of Inorganic Binders. State of Affairs, in: Przegląd Odlewnictwa, 2003, S. 373 - 375
- [114] Bischoff, U., Georgi, B. und Lewandowski, J. L.: Salzkerntechnologie - Zukunft im Motorenguss
Stan w zakresie stosowania spoiw nieorganicznych. Aktueller Sachstand auf dem Gebiet der anorganischen Bindemittel. Application of Inorganic Binders. State of Affairs; in: VDI-Verlag, Konferenz: Düsseldorf, 2004, S.267-274
- [115] Haupt, A.: Sulfat im Grundwasser – Herkunft und Modellierung des reaktiven Transports, Dissertation VDI, 2001
- [116] Bish, D. L., Vaniman, D. T., Fialips, C., Carey, J. W. und Feldman, W.: Can Hydrous Minerals Account for the Observed Mid-Latitude Water on Mars?; in: 6. International Conference on Mars 2003, 2003, S.
- [117] Vaniman, D. T., Bish, D. L., Chipera, S. J., Fialips, C., Carey, J. W. und Feldman, W.: Magnesium sulphate salts and the history of water on mars, in: Nature, Jahrgang 431 (2004), Heft 10, 7-10-2004, S. 663 - 665
- [118] Emons, H.-H., Ziegenbalg, G., Naumann, R. und Paulik, F.: Thermal Decomposition of the Magnesium Sulphate Hydrates under Quasi-Isothermal and Quasi-Isobaric Conditions, in: Journal of Thermal Analysis, Jahrgang 36, Heft 1990, S. 1265 - 1279
- [119] N.N.: Magnesiumsulfat, <http://www.roempp.com/prod/index1.html>, 2005
- [120] N.N.: Bittersalz rein, technisch, www.kali-gmbh.com, 2003
- [121] N.N.: Crystals and Structures, <http://www.es.ucl.ac.uk/research/planetaryweb/postgraduate/domweb/crystal.htm>, 2005
- [122] N.N.: Kieserite Crystal Structure, <http://mineral.galleries.com/minerals/sulfates/kieserit/kieserit.htm>, 2005
- [123] Rösler, H.: Lehrbuch der Mineralogie; Leipzig - Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983
- [124] Balarew, Chr., Tepavitcharowa, S., Rabadjieva, D. und Voigt, W.: Solubility and Crystallization in the System $MgCl_2$ - $MgSO_4$ - H_2O at 50 and 75°C, in: Journal of Solution Chemistry, Jahrgang 30, Heft 9, 2001, S. 815 - 823
- [125] Pillay, V., Gärtner, R., Himawan, C., Seckler, M., Lewis, A. und Witkamp, G.: $MgSO_4$ and H_2O System at Eutectic Conditions and Thermodynamic Solubility Products of $MgSO_4 \cdot 12 H_2O(s)$ and $MgSO_4 \cdot 7H_2O(s)$, in: Chemical Engineering Data, Jahrgang 50, Heft 12, 2005, S. 551 - 555

- [126] N.N.: Phasendiagramm MgSO₄, <http://www.phasediagram.dk/index.htm>, 2005
- [127] Steiger, M., Brüggerhoff, S., Gülker, G., Hinsch, K., Juling, H. und Mayr, P.: Salze im Porenraum, <http://www.salze-im-porenraum.de/index.html>, 2005
- [128] Heide, K.: Die Phasenanalyse bei dem thermischen Abbau der Kristallhydrate, in: Die Naturwissenschaften, Jahrgang 52, Heft 8, 6-1-1965, S. 183 - 184
- [129] Baumgarth, Hörner und Reeker: Handbuch der Klimatechnik; Heidelberg - C.F.Müller, 2000
- [130] Wagner, W. and Kruse, A.: Properties of Water and Steam; Berlin, Heidelberg, New York, et al. - Springer, 1998
- [131] Wernecke, R.: Industrielle Feuchtemessung; Weinheim - Wiley-VCH, 2003
- [132] VDI 2078 Berechnung der Kühllast klimatisierter Räume, 2005
- [133] DIN 4710: Statistiken meteorologischer Daten zur Berechnung des Energiebedarfs, 2005
- [134] Baumgarth, Hörner, and Reeker: Handbuch der Klimatechnik; Heidelberg - C.F.Müller, 2005
- [135] N.N.: Mollier-h,x-Diagramm 2005
- [136] Bischoff, U. und Georgi, B.: Salzkerntechnologie - Zukunft im Motorenguß; in: VDI, Konferenz: VDI-Berichte 1830, 267-274
- [137] Weber, G.: Thermodynamik in der Klima-, Heizungs- und Kältetechnik; Karlsruhe - C.F.Müller, 1991
- [138] Nickel, U.: Thermodynamik; München; Wien - Hanser, 1995
- [139] Westwood, G.: The case for heat-cured moulding and coremaking processes, in: Foundry Trade Journal, Jahrgang 158, Heft 3308, 1985, S. 512 - 516