

Langfassung Vortrag Internationale Konferenz „MODERNE FORMSTOFFE“ –  
Milovy, CZ 19. und 20. April 2006:

## **Titel: „Cold-Box – Quo Vadis“**

**Vortragender: Mag. Günter Eder – Furtenbach GmbH**

**Autoren: Mag. Günter Eder, DI Dr. Angelos Psimenos, DI Marta Sipos**

Cold-Box Quo Vadis? Die Entwicklung der heute am Markt befindlichen Cold-Box-Systeme hat seit Einführung des Systems viele Stufen umfasst. Der Vortrag soll insbesondere die Fragen klären: Wo stehen wir heute? Wohin geht die weitere Entwicklung? Die Antworten darauf sind besonders wichtig, da die Gießereien in Zeiten wie diesen unter immensen Kostendruck sowohl von Seiten der Kunden als auch von Seiten der Lieferanten stehen.

### **1. Ziele und Erwartungen, Anforderungen an ein Cold-Box-System**

Stellen wir uns einmal die Fragen: „Welche Ziele verfolgen wir mit dem Einsatz von Cold-Box-Systemen?“. „Welche Anforderungen haben wir?“ und in der heutigen Diskussion um anorganische Binder, Umweltschutz und Arbeitsschutz stellen wir uns immer wieder die wichtige Frage: **„Ist ein organisches Cold-Box-System, speziell für große Automobilgießereien, noch interessant und auch ökonomisch und ökologisch sinnvoll?“** Diese Frage ist eindeutig mit „Ja! ....wenn man weiß welches!“ zu beantworten.

Betrachten wir aber zuerst die Anforderungen an Cold-Box heute. Beginnen wir mit den ökonomischen Anforderungen. Ein Cold-Box-System sollte folgenden Ansprüchen genügen:

- Kurze Taktzeiten = hohe Produktivität
- Geringer Aminverbrauch
- Reduzierung / Entfall von Schichte
- Reduktion der Ausschussquote
- Reduzierte Zugabemenge (Dosierung)
- Entsprechendes Preis- / Leistungsverhältnis

Qualität wird bei den Produkten vorausgesetzt, aber welche technischen Wünsche haben wir beim Einsatz eines Cold-Box-Systems:

- Hohe Reaktivität
- Lange Haltbarkeit der Sandmischung
- Hohe Trennwirkung im Kernkasten
- Fließverhalten der Sandmischung
- Verarbeitbar unabhängig von der Sandqualität
- Hohe Anfangs- und Endfestigkeiten
- Hydro- und Thermostabilität

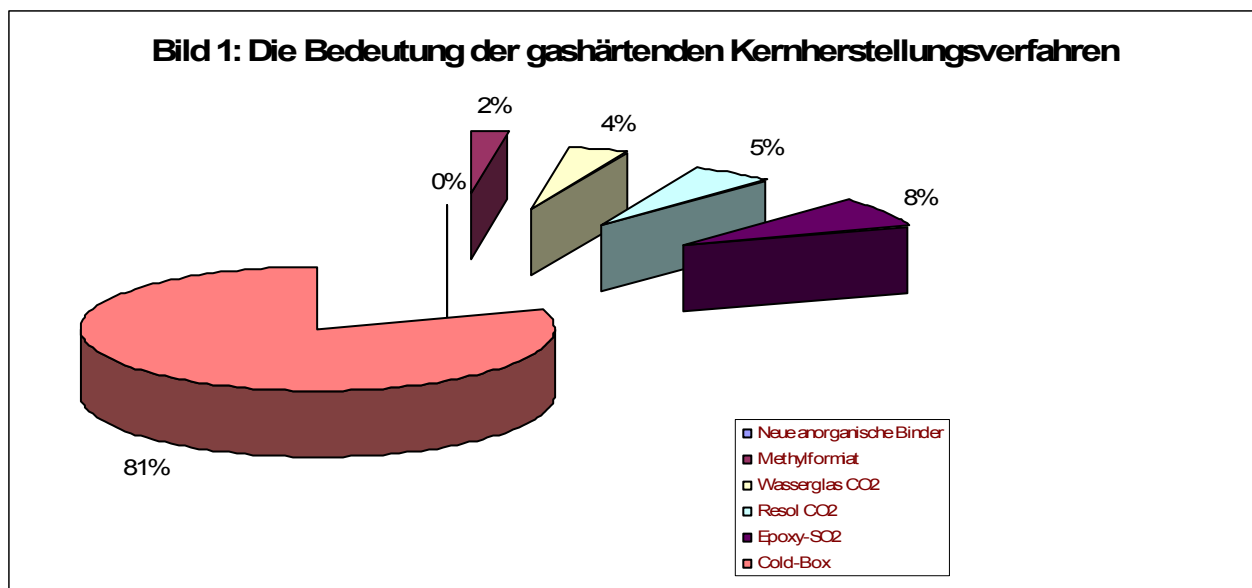
Der Umwelt und vor allem der Gesundheit der Mitarbeiter in den Gießereien verpflichtet haben wir, aber auch die Behörden hohe Anforderungen an die umwelttechnischen Aspekte beim Einsatz von Cold-Box:

- Geringste Konzentration an Monomeren (freies Phenol und freies Formaldehyd)
- Extrem reduzierte Emissionsbelastung
- Extrem reduzierter Geruch
- Reduzierter Verbrauch (Dosierung)
- Reduzierter Aminverbrauch

## 2. Bedeutung organischer Cold-Box-Systeme

Nachdem wir die Anforderungen an ein Cold-Box-System definiert haben, wollen wir die Bedeutung der organischen Cold-Box-Systeme betrachten. Da zur Herstellung großer Serien schnelle reaktive Verfahren notwendig sind, sollen hier die Gashärtenden Verfahren analysiert werden.

Statistisch gesehen und gerundet spielen die anorganischen Verfahren keine Rolle. Die Cold-Box-Systeme haben jedoch einen Anteil von rund 80 %. Viel deutlicher kann man die Bedeutung dieses Systems nicht darstellen (vgl. Bild 1 – Die Bedeutung der gashärtenden Kernherstellungsverfahren)



## 3. Stand der Technik

Es gibt kaum ein anderes Bindemittelsystem wo eine so dramatische Entwicklung im Hinblick auf die Umweltbelastung stattgefunden hat. Im folgenden Bild (Bild 2 – Entwicklung von Cold-Box-Systemen von 1975 bis 2003) ist die Reduzierung der Monomere – freies Phenol und freies Formaldehyd – sowie der Anteil der aromatischen Lösemittel dargestellt. Im Bild ist der Stand von 2003 gezeigt, wir sind heute wieder einen Schritt weiter.

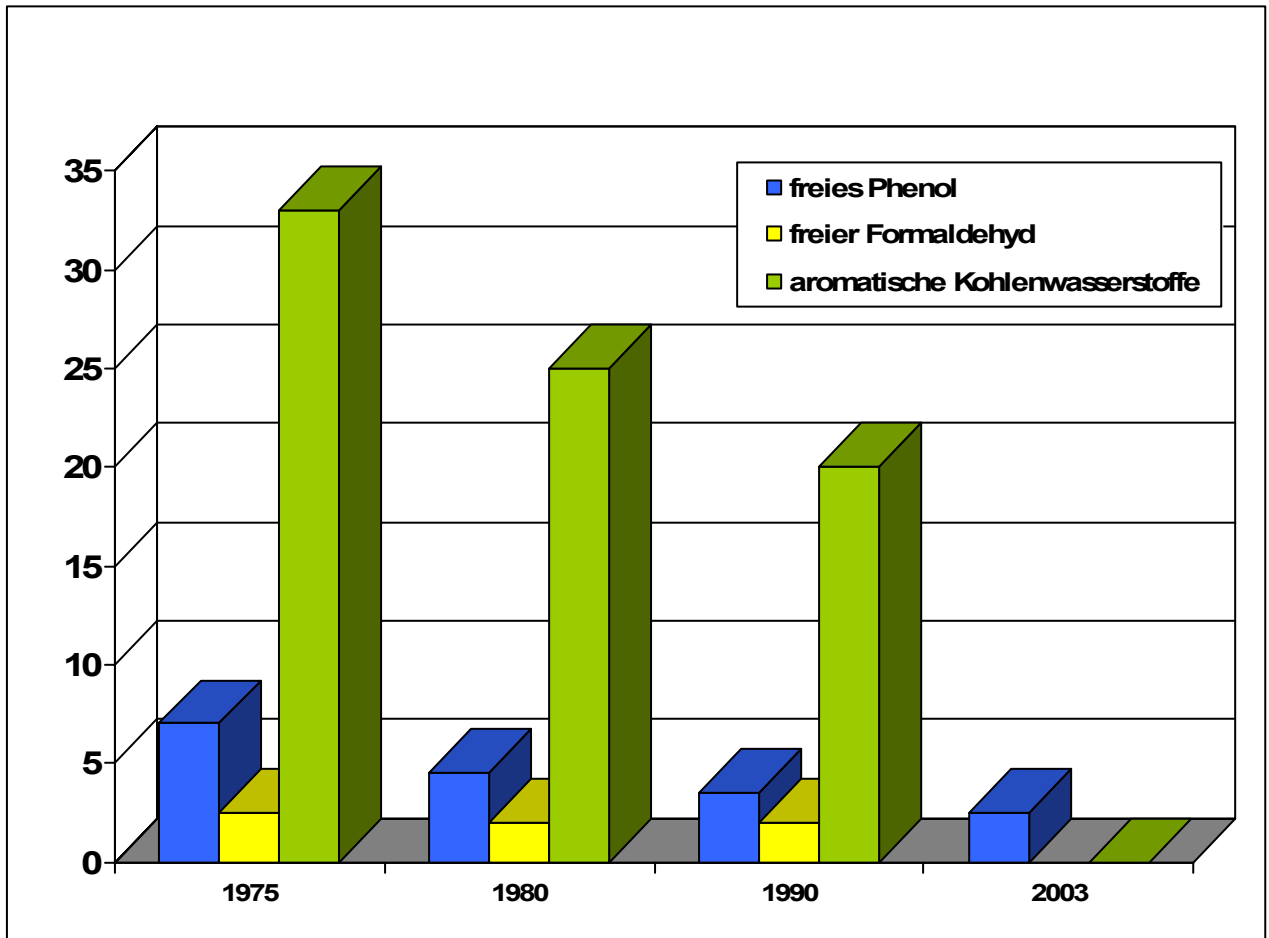
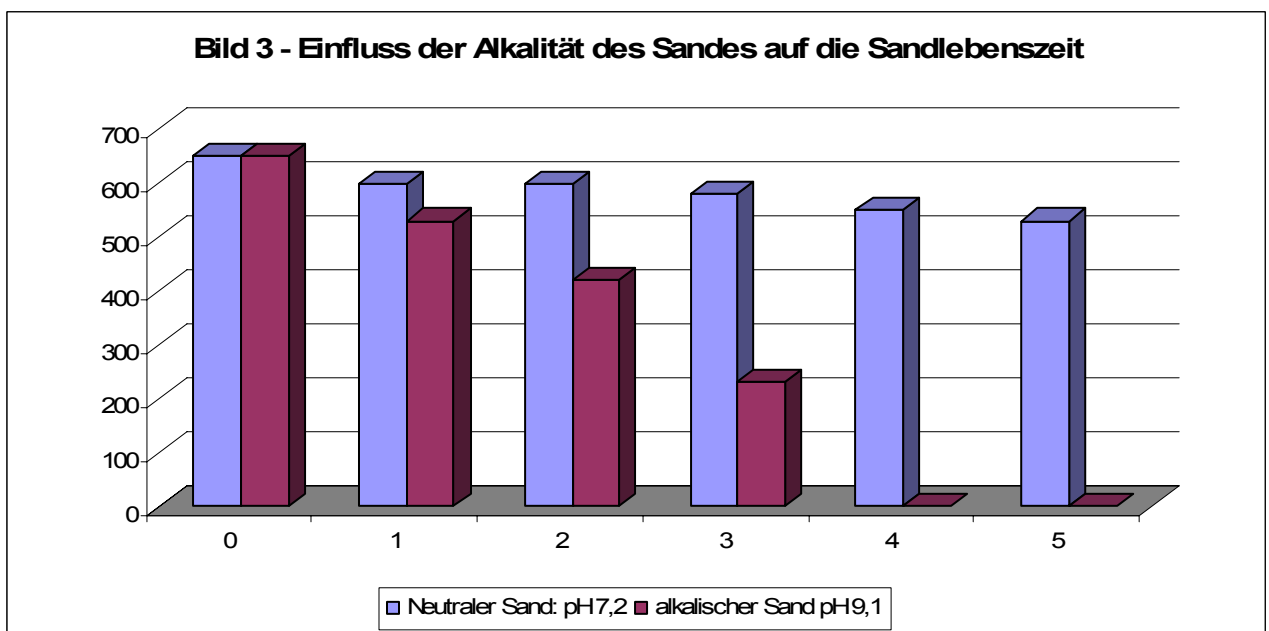


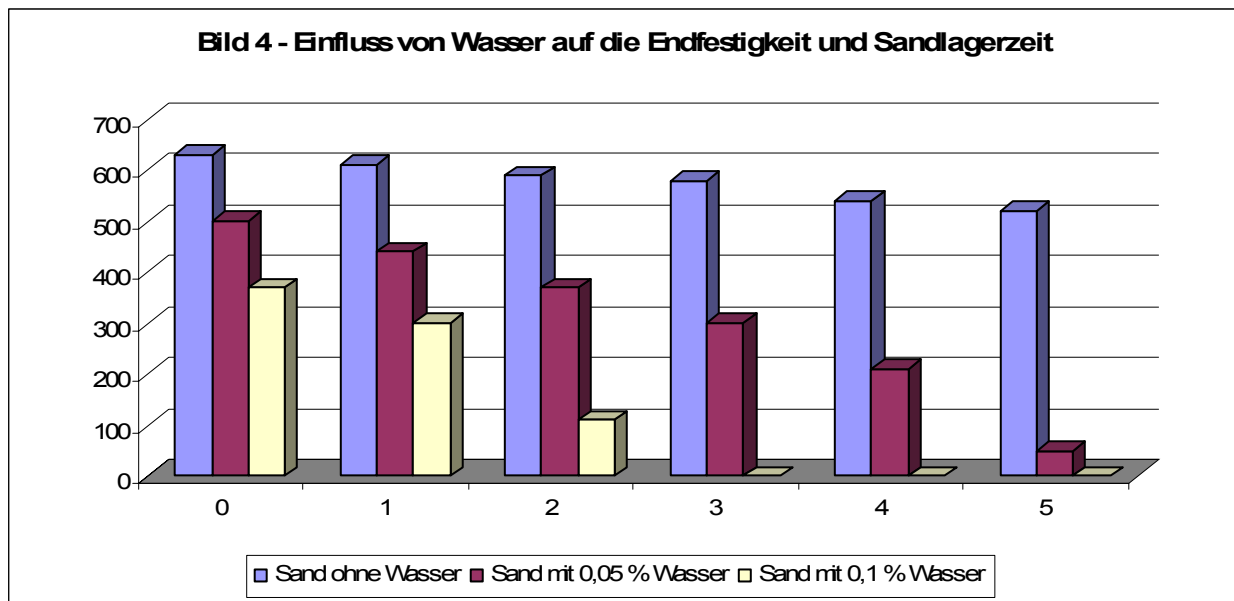
Bild 2 – Entwicklung von Cold-Box-Systemen von 1975 bis 2003

Der Aufwand für jeden weiteren Schritt der Verbesserung wird aber exponentiell immer teurer. Diese Entwicklung findet natürlich auch im Preis ihren Niederschlag – schließlich muss diese Entwicklung ja auch bezahlt werden.

Bei den am Markt befindlichen Systemen spielen einige negative Einflussfaktoren auf



das System eine wesentliche Rolle. Beispielhaft sollen hier zwei betrachtet werden: Der Einfluss der Alkalität des Sandes auf die Sandlebenszeit und der Einfluss von Wasser (Feuchtigkeit) auf die Endfestigkeit und die Sandlagerzeit (vgl. Bild 3 und 4)



Die Lösung der obigen Problematik wurde bisher mit verschiedenen Ansätzen versucht. Die Details sind in diversen Patenten und Veröffentlichungen nachzulesen. Diese Lösungsansätze sind

- Hydrophobierung mit Flusssäure  
– Aufgrund der Gefährlichkeit des Mediums strikt abzulehnen
- Hydrophobierung mit Salzsäure
- Einsatz von Lösemittel auf Silikatbasis  
– ist unter Berücksichtigung der Aminwäscher und der Gefahr der Bildung von Wasserglas sehr problematisch
- Versprühen von Estermischungen in die Luft  
- hier fehlen Langzeitversuche über die Auswirkungen auf die Gesundheit – zumindest sind den Autoren keine bekannt

Wir von der Firma Furtenbach sind überzeugt es gibt bessere Methoden um die Problematik zu lösen und haben ein neues Cold-Box-System entwickelt.

#### **4. Entwicklung von neuen Cold-Box-Harzen**

Furtenbach hat sich im Zeitraum von März 2004 bis Juni 2005 die Aufgabe gestellt Cold-Box neu zu definieren. Wir wollten ein System entwickeln, dass bestmöglich den bisher nicht, oder nur zum Teil erfüllten Anforderungen der Gießereiindustrie entspricht.

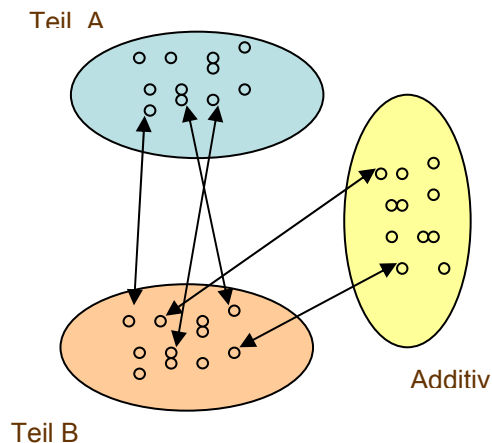
Dieses Projekt wurde gemeinsam mit dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe (ICTOS) der Universität Graz durchgeführt und durch nationale Forschungsförderungsmittel und dem europäischen Innovationsfonds gefördert.

Parameter für dieses Projekt waren:

- Es soll kein bestehendes System verbessert werden, sondern es sollte ein neues System von Grund auf neu entwickelt werden
- Welche chemische Struktur soll das Endprodukt überwiegend aufweisen?
- Welche reaktionstechnischen Möglichkeiten gibt es um die Reaktionskinetik bzw. die chemische Struktur zu steuern?
- Kann durch entsprechende Reaktionsführung eine bestimmte chemische Struktur des Harzes erreicht werden?

Das folgende Bild soll den Unterschied zwischen bestehenden und dem neuen FRIODUR 050/060-System zeigen (vgl. Bild 5)

**bisher:**



**neu:**

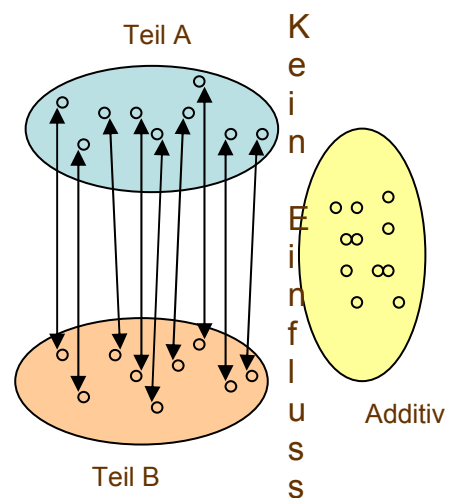


Bild 5– Schematischer Vergleich bisheriger Systeme zum System FRIODUR 050/060

Bei bisherigen Systemen sind wie im linken Teil von Bild 5 zu sehen, jede Menge Oligomere und freie Monomere vorhanden. Die eingesetzten Additive – meist mit Teil A von Cold-Box imprägnierte Holzmehle – binden zusätzlich Teile des Isocyanats von Teil B und so wird das System äußerst anfällig gegen Feuchtigkeit.

Beim neuen System FRIODUR 050/060 wird durch eine genaue Definition und Berechnung der Reaktionskinetik bei der Harzherstellung ein ausgewogenes System hergestellt, wo jeder Reaktionspartner der Teile A und B während der Polymerisation seinen Reaktionspartner beim anderen Teil findet. Dies setzt logischerweise voraus, dass neue reaktionsneutrale Additive eingesetzt werden, um das System nicht zu destabilisieren.

## **5. Vorteile der Neuen Cold-Box-Systeme Friodur 050 und 060**

Aufgrund dieser durch die Reaktionsführung erreichten chemischen Struktur ergeben sich die folgenden positiven Eigenschaften der Systeme. Der Unterschied zwischen den Systemen 050 und 060 ist, dass beim System 060 rund 20 % der als Lösemittel eingesetzten Pflanzenester durch noch langkettigere, hochsiedende Pflanzenester ersetzt werden.

### **5.1 Versuchsbedingungen**

Vorweg aber noch ein Wort zu den Versuchsbedingungen in Technikum. Unter den untenstehenden Bedingungen ist besonders die niedere Beleimung mit je 0,6 % Komponente A und 0,6 % Komponente B hervorzuheben. Bei den meisten Veröffentlichungen werden 0,8 % genommen, der Standard beim IFG sind 0,7 %.

Sandtype:	frischer Quarzsand H 32
Mischer:	Vibrationsmischer
Mischzeit:	90 sec
Verdichtung:	3 Rammschläge
Harzmenge (bezogen auf Sand):	0,6 % Komponente A und 0,6 % Komponente B
Begasungsgerät:	LÜBER, Typ: LW FDA/CBS 825
Katalysator-Type:	Dimethylisopropylamin
Begasungsdauer:	0,2 sec
Katalysatormenge:	5,0 % bez. auf Harz oder 0,06 % bez. auf Kerngewicht
Spülzeit:	4,0 sec mit Luft
Raumtemperatur:	21°C
Luftfeuchtigkeit (RH):	52 %

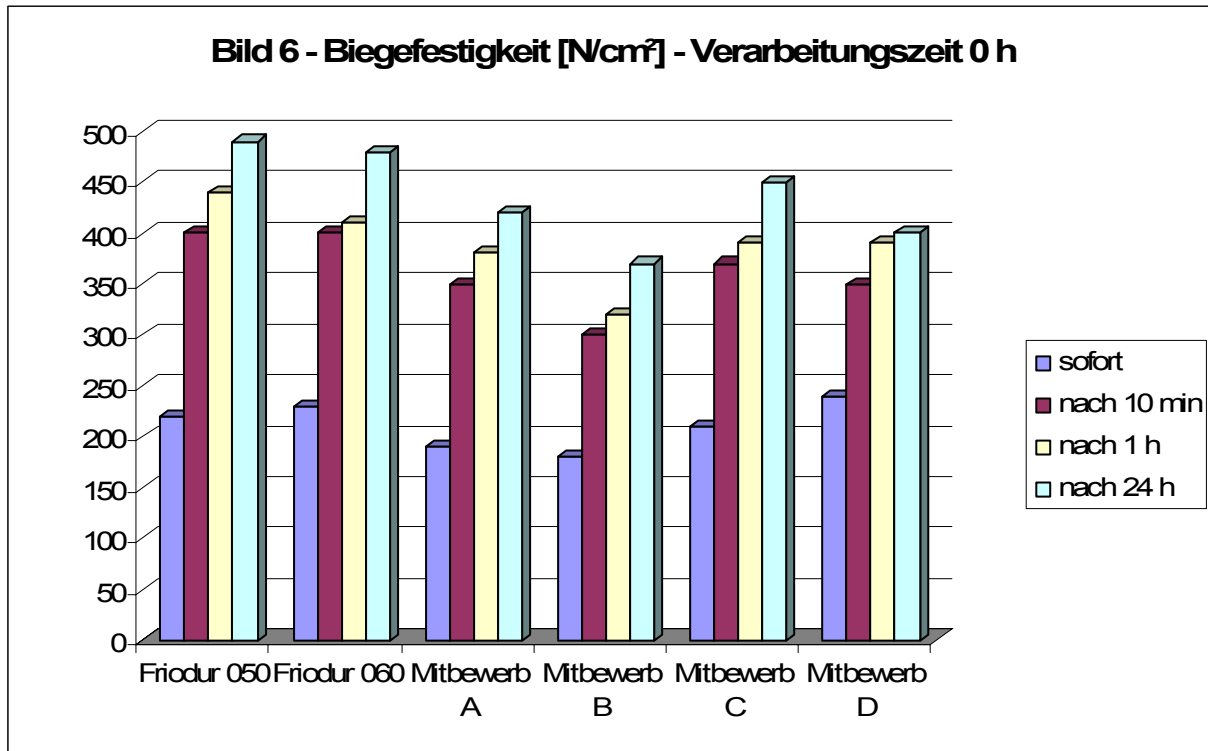
Unter diesen Versuchsbedingungen ergaben die Vergleichsuntersuchungen im Technikum die dargestellten Werte: Diese Werte sind Mittelwert aus mehr als zehn Einzelprüfungen.

Es soll erwähnt werden, dass die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen im Technikum weitgehend identisch mit den Ergebnissen aus den einzelnen Großversuchen in der Gießerei sind.

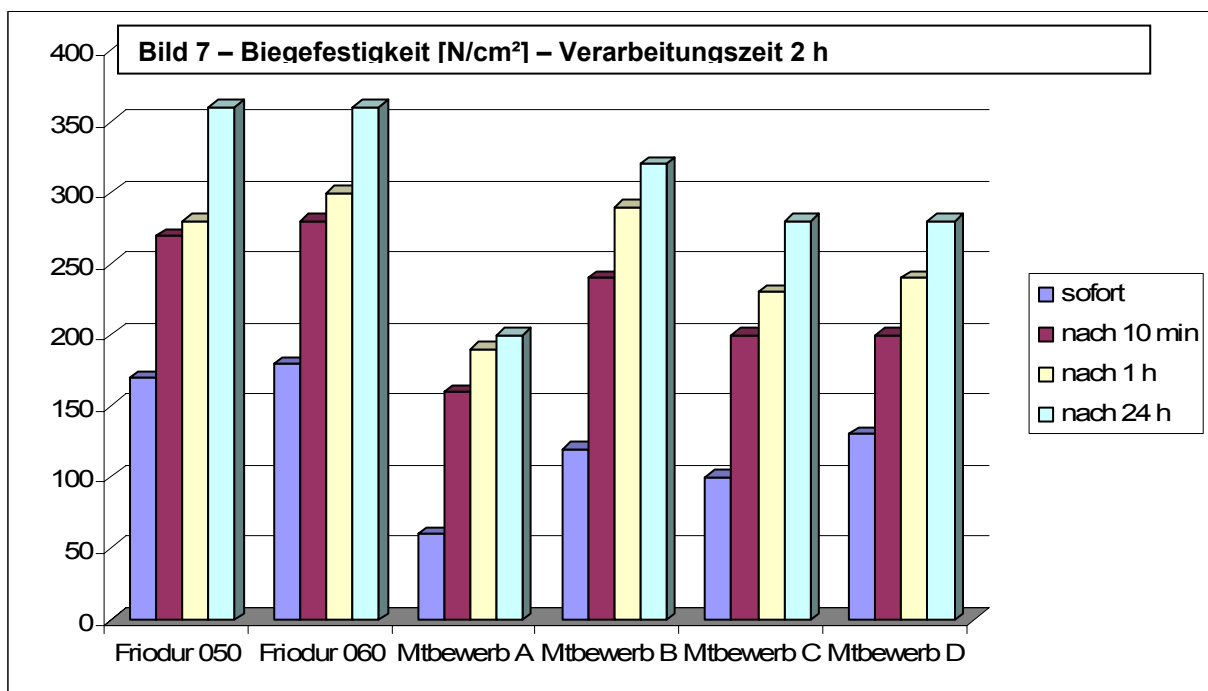
Festgestellt wurde weiters, dass die gemessenen Festigkeitswerte in den Gießereien höher als bei den Messungen im Technikum sind.

## 5.2 Festigkeit und Verarbeitungszeit

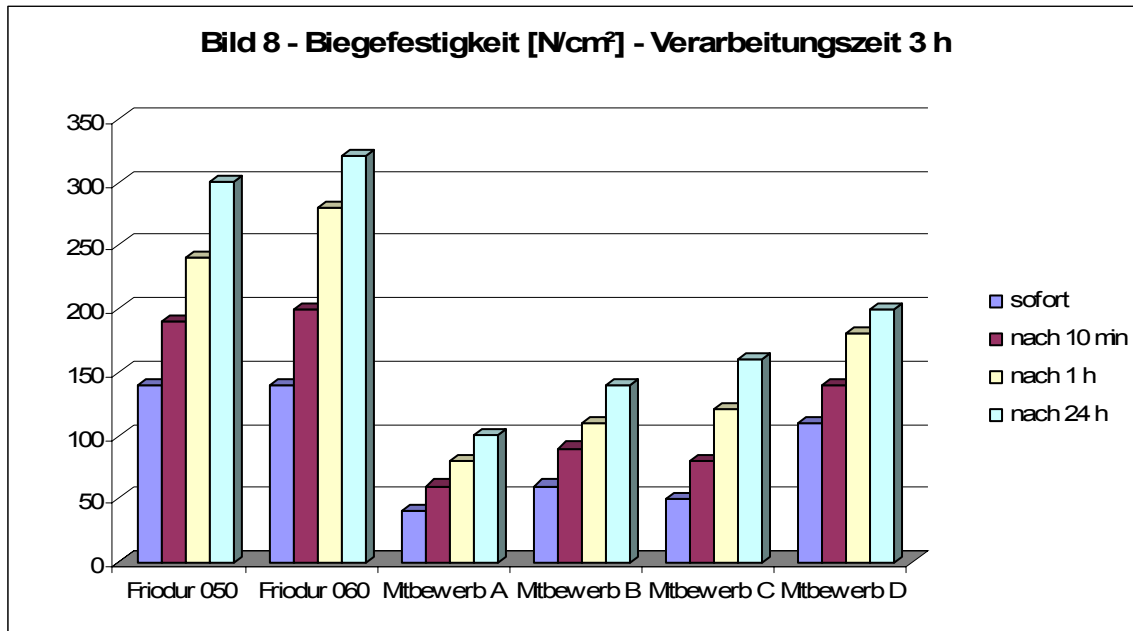
In den Bildern 6, 7 und 8 wollen wir nun die erzielten Festigkeiten mit den neuen FRIODUR 050 und 060 Systemen im Vergleich zu am Markt befindlichen Mitbewerbssystemen der letzten Generation bei unterschiedlicher Verarbeitungszeit betrachten.



Zeigen sich bei sofortiger Verarbeitung der Sandmischung keine nennenswerten Unterschiede, so sieht man bei Verarbeitung nach 2 Stunden schon sehr deutliche Unterschiede bei den Anfangsfestigkeiten bei den verschiedenen Systemen.



Bei einer Verarbeitungszeit von 3 Stunden kollabieren die meisten Wettbewerbssysteme schon, während mit dem neuen RRIODUR 050 und 060 System noch hervorragende Festigkeiten erzielt werden. Die Ergebnisse sind im Detail in den folgenden Bildern 6 bis 8 dargestellt.



### **5.3 Einfluss des pH-Wertes des verwendeten Sandes auf die Kernfestigkeit**

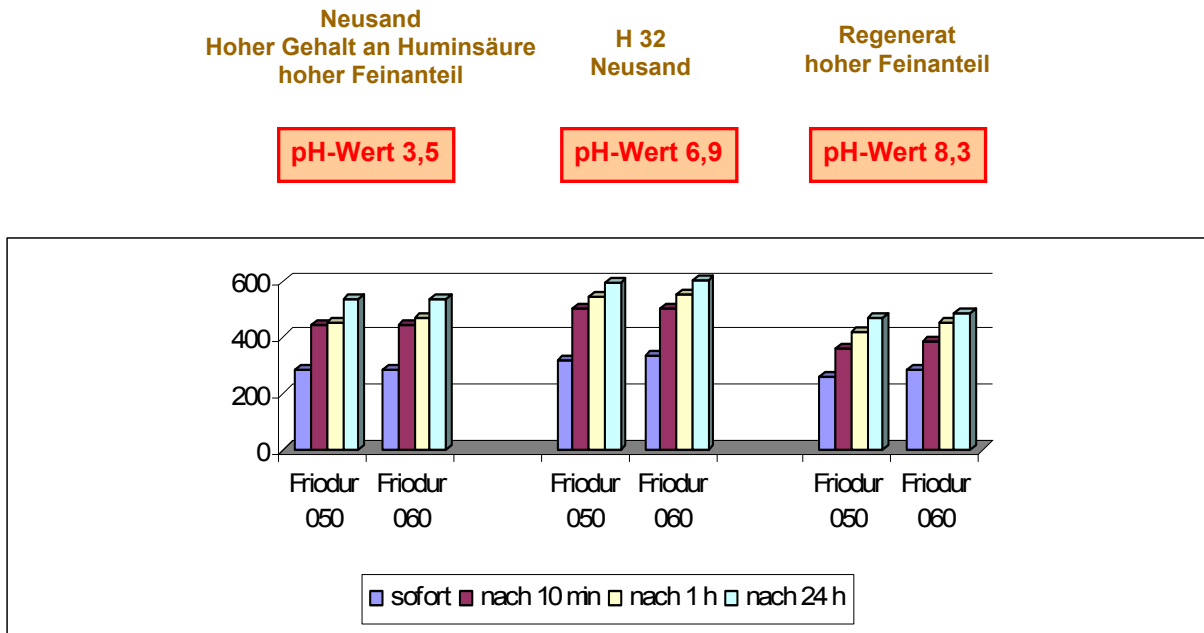
Bei dieser Untersuchung wurden drei Sandsorten mit folgendem pH-Wert verwendet:

- a) frischer Quarzsand H 32 mit einem pH-Wert von 6,8 - 6,9
- b) Gießereisand mit einem pH-Wert von 3,5 und einen hohen Gehalt an Huminsäure und Feinanteil
- c) Regeneratsand mit einem pH-Wert von 8,5 und einen hohen Gehalt an Feinanteil.

Aufgrund des sehr hohen Feinanteils im Gießerei- und Regeneratsand (b und c) wurde bei diesem Versuch den Harzanteil auf 0,8 % erhöht. Damit wurden Kerne hergestellt und die Biegefestigkeit gemessen

Diese Versuchsergebnisse zeigen, dass bei einer optimalen Harzdosierung, der pH-Wert des verwendeten Sandes einen geringen Einfluss auf die Festigkeit der neuen Cold-Box-Systeme „Friodur 050“ und „Friodur 060“ hat. Die etwas niedrigen Festigkeitswerte bei dem pH-Wert von 8,3 sind eher auf den Feinsandanteil bzw. die niedrige Harzmenge zurück zu führen. Bei einer Harzmenge von 0,9 % ist die Festigkeit gleich wie beim Quarzsand H 32 mit einem pH-Wert von 6,9.

Bild 9 – Einfluss des pH-Wertes des verwendeten Sandes auf die Kernfestigkeit



#### 5.4 Reaktivität

Zur Darstellung der Vorteile des neuen Systems hinsichtlich der Reaktivität soll die Darstellung in Bild 10 dienen.

Als Beispiel können die Versuchsergebnisse bei einem bestimmten Kunden angeführt werden. Dieser Kunde stellt mit einem relativ feinen Sand Wassermantelkerne, Getriebekerne, Ölwannekerne etc. her. Das Gewicht der Kerne beträgt etwa 50 - 200 kg.

#### Bild 10 - Reaktivität:

##### ➤ Praxistest in einer Automobilgießerei:

Kerngewicht 50 – 200 kg, Katalysator DEA, Wasserschichte im Einsatz

	<u>Bisher in Serie:</u>	<u>Friodur 050:</u>	
Dosierung Rezeptur A	0,8 % je Komp.	<b>0,55 % je Komp.</b>	<b>- 31%</b>
Dosierung Rezeptur B	1,1 % je Komp.	<b>0,8 % je Komp.</b>	<b>- 27%</b>
Begasungszeit	7 sec	<b>4 sec</b>	<b>- 43%</b>
Spülzeit	20 sec	<b>14 sec</b>	<b>- 30%</b>
Festigkeit	ausreichend	<b>gut</b>	<b>↑</b>

Zur Herstellung der Kerne wurden alternativ zwei Cold-Box-Systeme verwendet. Die zudosierte Harzmenge betrug, je nach Kern, für beide Harze zwischen 0,8 – 1,1 %. Als Katalysator wurde Dimethylethylamin verwendet. Die Katalysatormenge bezogen auf Kerngewicht betrug 0,04 %. Die hergestellten Kerne wurden anschließend in eine Wasserschichte getaucht.

Das Problem des Kunden war, dass trotz des hohen Harzverbrauches, die Kernfestigkeit nach dem Schlichten relativ gering war.

Bei dem Versuch mit unseren neuen Cold-Box-Systemen konnte Folgendes erreicht werden:

Die zudosierte Harzmenge konnte auf 0,55 – 0,8 % reduziert werden. Die damit erreichte Kernfestigkeit vor und nach dem Schlichten war viel höher als der Kunde selbst gefordert hat.

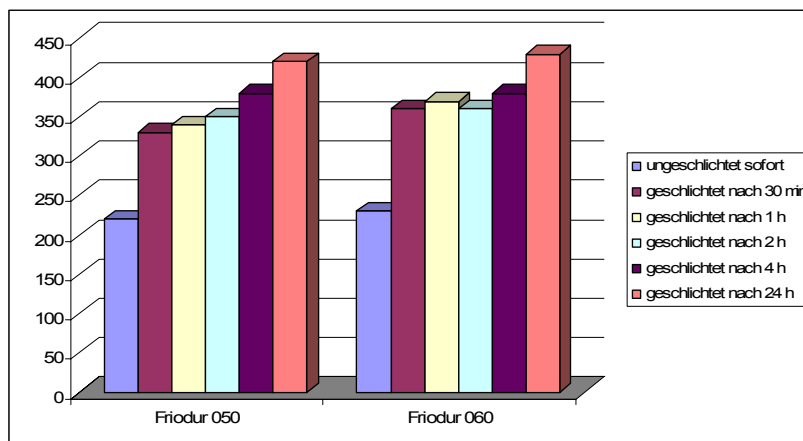
Dieses Ergebnis erlaubte, bei gleich bleibender Qualität der Kerne, eine Reduzierung der Begasungszeit von 7 sec auf 4 sec und der Spülzeiten von 20 sec auf 14 sec.

### **5.5 Einfluss der Wasserschichte auf die Kernfestigkeit**

Bei dieser Untersuchung werden die hergestellten Kerne 20 min liegen gelassen und dann für genau 3 sec in einer Wasserschichte eingetaucht. Die Schlichte muss vorher mit einem DIN 4-Becher auf eine Auslaufzeit von 12,00 eingestellt werden. Die Trocknung der geschichteten Kerne erfolgt bei Raumtemperatur in der Luft.

Die Biegefestigkeit der geschichteten und luftgetrockneten Kerne wird 30 min, 1,0 h, 2,0 h, 4,0 h und 24,0 h nach dem Eintauchen gemessen

➤ **Bild 11 - Hydrostabilität Biegefestigkeit [N/cm<sup>2</sup>] geschichtet und luftgetrocknet:**



**Kerne 5 Minuten !!! in der Schlichte getaucht ➡ gleiche Ergebnisse wie**

**Kerne 30 Minuten !!! in Wasser getaucht ➡ gleiche Ergebnisse wie**

**Kerne 30 Minuten bei 150° C getrocknet ➡ Festigkeiten + 30 bis +**

Um die Grenzen der Hydrostabilität von den neuen Harzen zu eruieren hat man weitere Versuche, wie folgt, durchgeführt:

- a) Kerne wurden hergestellt und sofort in die Schlichte bis zu fünf Minuten getaucht. In diesem Fall blieben die Festigkeitswerte der geschichteten Kerne mit den Cold-Box-Systemen „Friadur 050“ und „Friadur 060“ gleich hoch wie in der Tabelle 3. Bei allen anderen Produkten wurde eine sehr starke Abnahme der Festigkeit (bis zu 70 %) registriert.
- b) Die Kerne wurden sofort bzw. 20 Minuten nach der Herstellung für 30 Minuten ins Wasser getaucht. Die Ergebnisse waren gleich wie bei dem ersten Versuch (a).
- c) Die geschichteten Kerne wurden nicht in der Luft sondern in einem Trockner bei 150 °C 30 Minuten lang getrocknet. Bei diesen Versuchen war die Festigkeit der geschichteten Kerne mit den neuen Harzen 30 – 40 % höher als in Tabelle 3.
- d) Die Kerne wurden in eine Alkoholschlichte getaucht. In diesem Fall ist bei den Kernen mit den neuen Harzen, im Vergleich zu den Werten in der Tabelle 3, sogar eine Erhöhung der Festigkeit zu beobachten

Alle Versuche zeigen die hohe Hydrostabilität der neuen Cold-Box-Systeme. Derzeit gibt es am Markt kein anderes Produkt, welches eine derartig hohe Hydrostabilität bzw. Beständigkeit gegenüber Wasserschichten aufweist.

## 5.6 Gasentwicklung

Durch die Verwendung von nur zwei Lösemitteln auf Basis von hoch siedenden Pflanzenestern konnte eine Reduzierung der Gasmenge bzw. ein reduzierter und kontrollierter Gasstoß erreicht werden.

Im Bild 12 findet man den Gasstoß und die Gasentwicklung von den Cold-Box-Systemen „Friadur 050“ bzw. „Friadur 060“ sowie von anderen, am Markt angebotenen, aromatenfreien Cold-Box-Systemen von unseren Mitbewerbern.

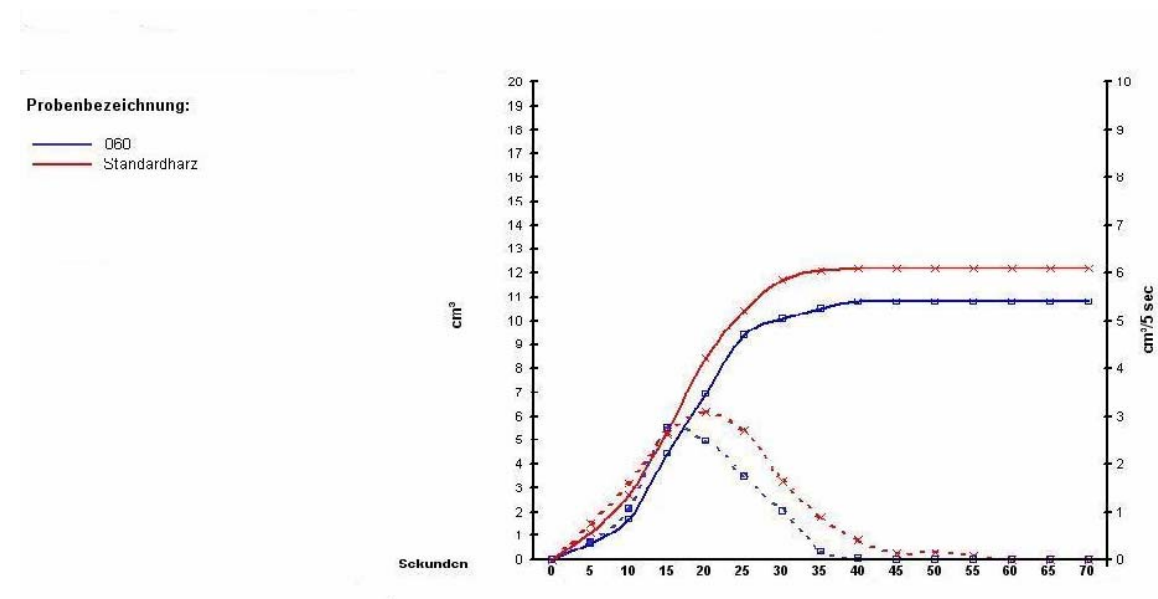


Bild 12 – Gasstoß und Gasentwicklung

Die Bestimmung der Gasmenge und des Gasstoßes erfolgte unter folgenden Testbedingungen:

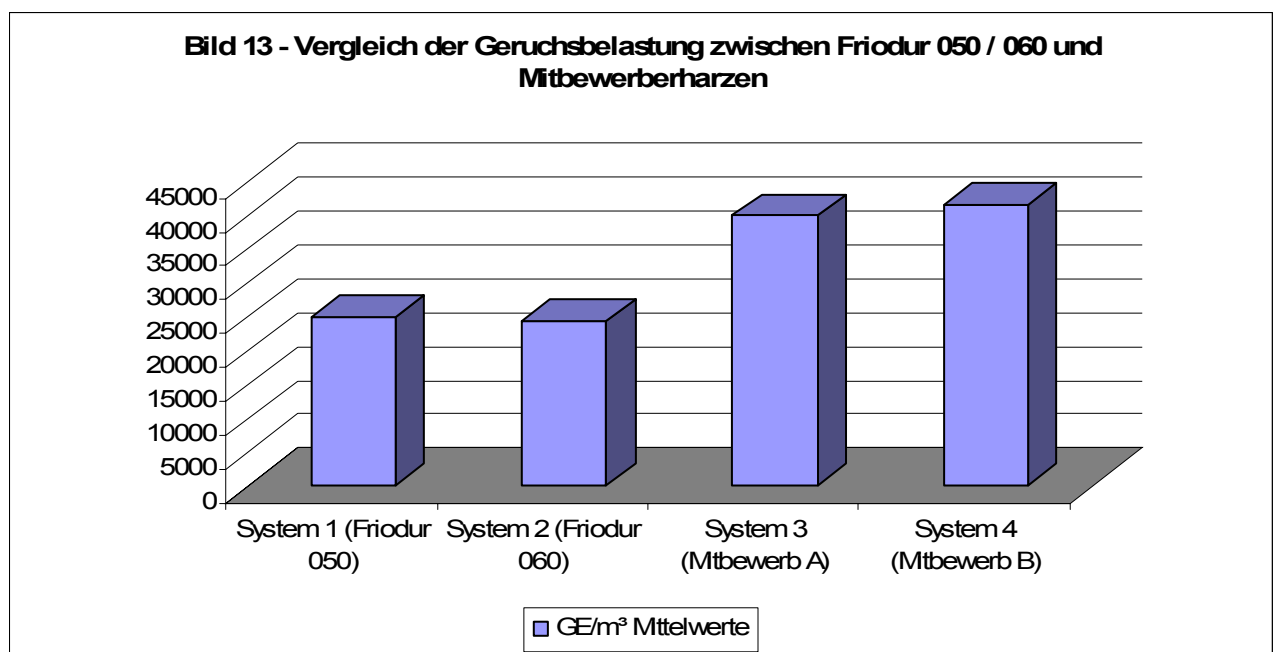
Prüftemperatur [°C]: 900  
Stickstoff [l/min]: 1  
Spülzeit [min]: 2  
Einwaage [g]: 0,15 - 0,20

Die Messwerte beziehen sich auf 1 g Probe, Durchschnitt von 3 Messungen

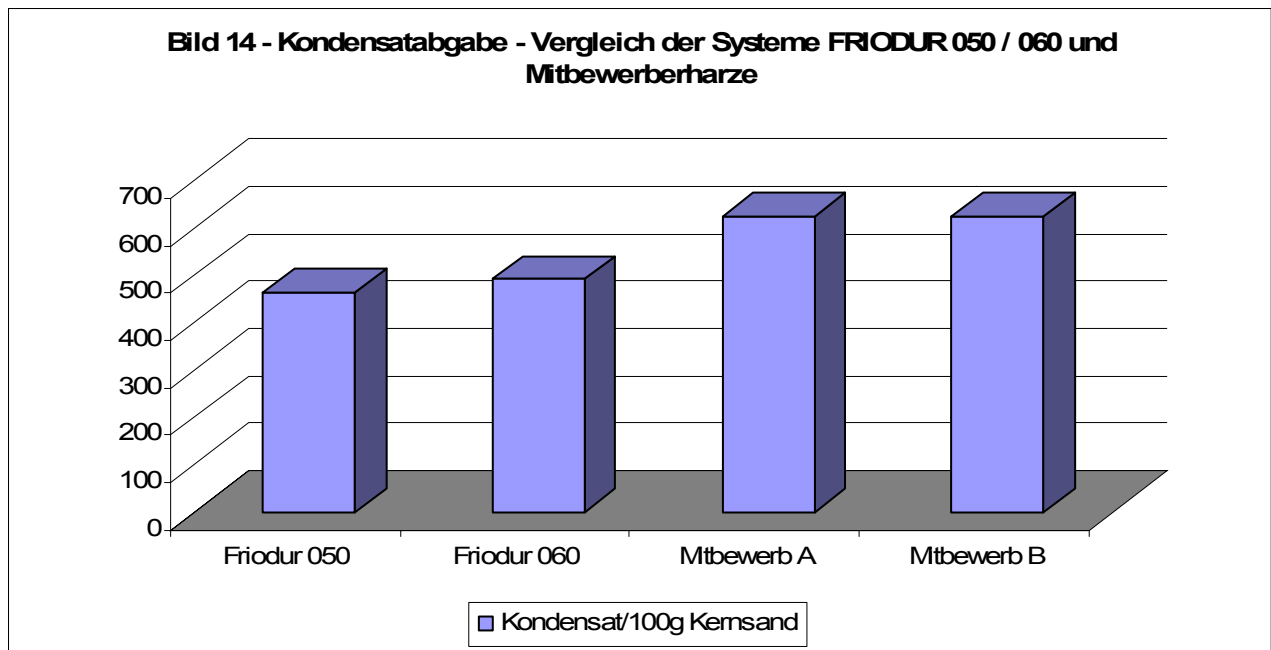
## **5.7 Geruch und Emissionen**

Die Untersuchungen der neuen Harze betreffend Emissionen und Geruch werden vom IFG durchgeführt. Als Vergleich dienten die neuesten Cold-Box-Produkte von zwei renommierten Mitbewerber.

Die Untersuchungen sind abgeschlossen der Endbericht jedoch noch nicht erstellt. Vorab Informationen über die Messergebnisse ergeben, dass unsere Harze eine Geruchsbelastung, die um etwa 50 % niedriger ist als bei den Produkten unserer Mitbewerber (siehe Bild 13).



Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei der Emissionsmessung (Kondensatmessung) (vgl. Bild 14).



## **6. Fazit und Ausblicke**

Zusammenfassend können in Hinblick auf Cold-Box-Systeme folgende Aussagen getroffen werden:

- Cold-Box ist und bleibt das wichtigste Kernbindemittel für die Serienfertigung
- Mit dem neuen Cold-Box-Systemen FRIODUR 050 und FRIODUR 060 ist eine komplett neue Generation von Harzen am Markt
- Kein anderes Bindemittel wurde im Sinne der Umwelt so extrem verbessert wie Cold-Box
- Es gibt technisch derzeit keine Ersatz
- Anorganische Binder werden auch in zumindest mittlerer Zukunft nur eine Randrolle spielen

Die nächsten Schritte in der Entwicklung werden die folgenden Punkte umfassen:

- Anpassung der neuen Harze an die Zerfallsanforderungen der LM-Gießereien
- Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von Sandadditiven in Verbindung mit dem neuen Cold-Box-Systemen
- Erste Versuche zeigen, dass durch ein neues abgestimmtes Additiv die Anfangsfestigkeiten um 50 % und die Endfestigkeiten um 40 %, gegenüber der Verwendung bekannter Additive bei einer reduzierten Zugabemenge von gesamt 1 % steigen

Die neuen Systeme FRIODUR 050 und FRIODUR 060 wurden bisher in mehr als 30 Gießereien erfolgreich getestet. Viele davon haben oder stellen gerade die Serie auf das System um. Wir freuen uns darauf, auch Ihnen die Vorteile der neuen Cold-Box-Systeme in der Praxis zeigen zu können.

## **7. Literatur**

1. M.M. Sipos, A. Ch. Psimenos, G. Eder: „PUR-Cold-Box-Harze. Anforderungen des Marktes und aktuelle Entwicklungen“. Giesserei-Rundschau, 52 (2005). S. 242-248.
2. Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 18; 4., Neubearbeitete und erweiterte Auflage. Verlag Chemie (1979).
3. A. Gardziella, H.-G. Haub: „Phenolharze“ ("Phenolic Resins"), in Becker/Braun, "Kunststoff-Handbuch", Vol. 10 Duroplaste. Hanser Verlag (1988).
4. A. Gardziella; L. A. Pilato; A. Knop: Phenolic Resin. 2<sup>nd</sup> Edition. Springer Verlag (2000).
5. H. Herlinger, M. Hoffmann, E. Husemann; et al. „Methoden der Organischen Chemie“. (Houben-Weyl), Teil 2 "Makromolekulare Stoffe". Georg Thieme Verlag (1963).
6. A. Gardziella: Duroplastische Harze, Formmassen und Werkstoffe. Expert Verlag (1999).
7. G. W. Becker; D. Braun: Kunststoff-Handbuch: Duroplaste. Hanser Verlag (1988).
8. Bakelite Handbook, "Technical Phenolic Resins of Bakelite GmbH".
9. A. Knop, L.A. Pilato: "Phenolic Resins". Springer Verlag (1985).
10. VDG – Merkblatt (Verein Deutscher Gießereifachleute), P 73 (02/1996). „Bindemittelprüfung“.
11. VDG – Merkblatt (Verein Deutscher Gießereifachleute), R 303 (01/1998). „Kalthärtende Formverfahren mit Phenolharz“.
12. H. J. Bradke; H. Hansonis-Jouleh: Industrieverband Giesserei Chemie e.V. Untersuchungen zur umweltrelevanten Beurteilung von Formstoffen für die Form- und Kernherstellung in Gießereien. Teil III. Köln (1980).