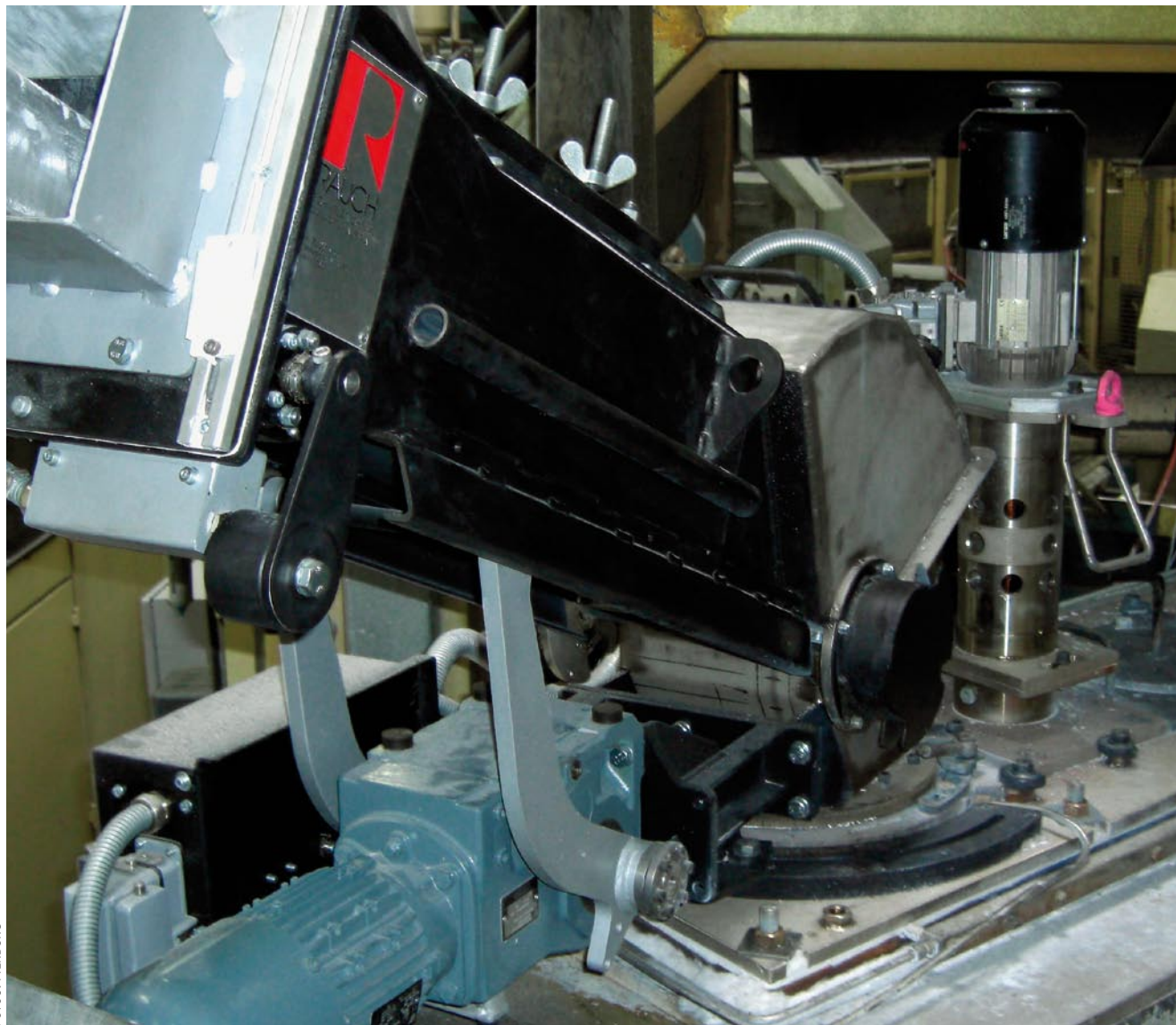


Mg-Druckgussproduktion mit dem umweltverträglichen Schutzgas R134a



FOTOS: PIERBURG

Bei Pierburg betriebener 250 kg-Mg-Dosierofen von Rauch mit Masselzufuhr aus der Vorwärmstation und dem Mg-Konverter Typ ECO-Jet

VON MARTIN FEHLBIER, NETTETAL, UND
MATHIAS LUEBEN, DUISBURG

Die Pierburg GmbH in Nettetal fertigt aktuell auf neun automatisierten Mg-Kaltkammer-Druckgießzellen mit Schließkräften zwischen 6300 und 18 000 kN über 2500 t guten Guss pro Jahr. Das Produktspektrum umfasst insbesondere dünnwandige und druckdichte Strukturbauteile für Saugmodule verschiedener Anbieter im oberen Premiumbereich. Die Schussgewichte betragen bis zu 5000 g. Nach dem Gießen werden die einzelnen

Gusskomponenten – soweit erforderlich – mechanisch bearbeitet und auf Fertigungsstraßen mit bis zu 100 Einzelteilen automatisch montiert.

Bis zum Jahr 2007 wurde bei Pierburg, wie in vielen anderen Mg-verarbeitenden Betrieben auch, zum Schutz der reaktiven Magnesiumschmelze ausschließlich das sehr wirksame, aber ozonschädigende Schutzgas Schwefelhexafluorid (SF_6) eingesetzt. Infolge der anhaltenden Umwelt- und CO_2 -Ausstoß-Diskussion und schließlich des Verbots von SF_6 durch politische Gremien ab dem Jahr 2008, mussten ent-

sprechende Schutzgasalternativen für SF_6 aufgezeigt und damit ein zwingend notwendiges Umdenken für weite Teile der Magnesium-Gießereibranche eingeleitet werden.

Das Kyoto-Protokoll

Auf der Konferenz von Kyoto zum Schutz der Umwelt im Jahr 1997 in Japan wurde von den teilnehmenden Vertretern bedeutender Industrienationen in dem bekannten Abschlussdokument, dem Kyoto-Protokoll, beschlossen, verbindliche Werte für den Ausstoß von Treibhausgasen festzulegen, um die globale Erwärmung der

Erdatmosphäre zu stoppen bzw. deutlich einzuschränken. Diese verbindlichen Werte beziehen sich direkt auf die Emissionsmengen folgender Stoffe in die Atmosphäre: Kohlendioxid (CO₂, dient als Referenzwert), Methan (CH₄), Distickstoffmonoxid (N₂O), teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (HKW/HFC), perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW/PFC) und Schwefelhexafluorid (SF₆) [1].

Die Verbote bzw. Begrenzungen der Stoffe richten sich dabei nach deren GWP-Wert (GWP = Global Warming Potential), d. h. deren Treibhauspotential. Dieser Wert gibt an, um wie viel mal stärker oder schwächer eine emittierte Menge eines Gases im Vergleich zur gleichen Menge CO₂ zum Treibhauseffekt beiträgt. Es wird dabei die mittlere Erwärmungswirkung über einen bestimmten Zeitraum, meist über 100 Jahre hinweg, gemittelt betrachtet – der so genannte Zeithorizont. Außerdem wird die Verweildauer in der Atmosphäre berücksichtigt. Das Referenzgas Kohlendioxid hat einen GWP-Wert von 1 bei einer Verweildauer von 120 Jahren in der Atmosphäre. **Tabelle 1** zeigt einen Vergleich verschiedener Magnesiumschutzgase und deren Einfluss auf die Umwelt. Das bisher in Mg-Gießereien weitläufig eingesetzte Schutzgas Schwefelhexafluorid (SF₆) weist ein mehr als 22 000-mal höheres Treibhauspotential im Vergleich zum Referenzgas CO₂ auf. Auch seine Verweildauer in der Atmosphäre liegt um den Faktor 26 höher. Daher wurde im Kyoto-Protokoll das stark umweltschädigende SF₆ zum 1. Januar 2008 für den Einsatz im Magnesiumdruckgießprozess verboten [1]. Ausnahmen bestehen für Druckgießereien mit einem Jahresverbrauch von weniger als 850 kg SF₆. Ein entsprechendes Verbot für Sandgießereien befindet sich noch in der Diskussion.

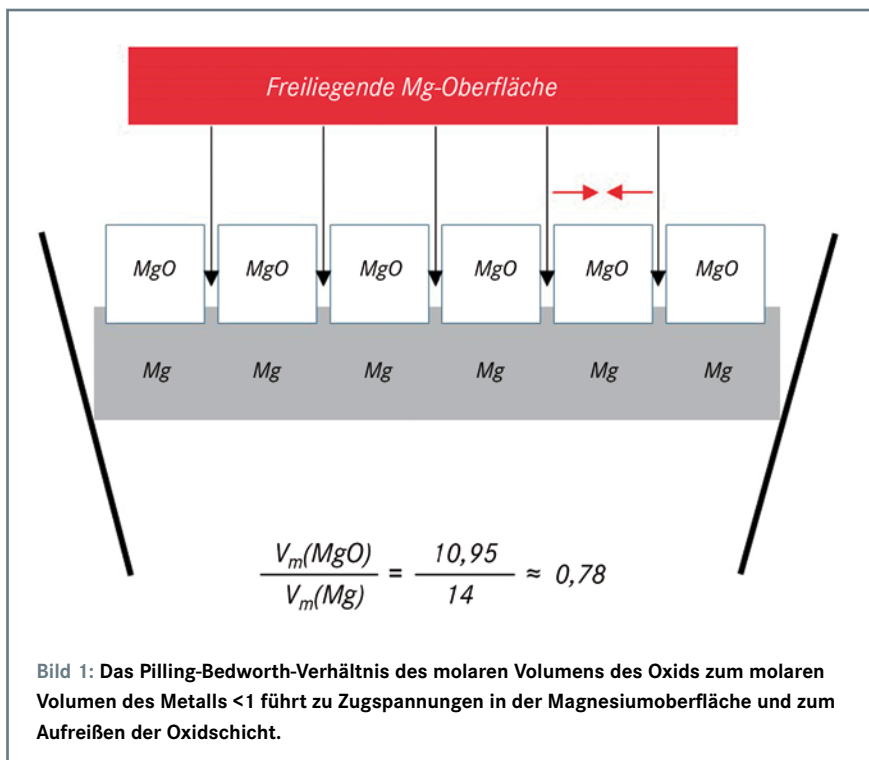
Eigenschaften von Magnesium

Magnesium ist mit einer Dichte von 1,74 kg/dm³ als leichtester metallischer Konstruktionswerkstoff bekannt. Durch die besonderen Eigenschaften von Mg-Gusslegierungen, wie sehr gute Ver gießbarkeit, hohe spezifische Festigkeit, gutes Dämpfungsvermögen, hohe Wärmeleitfähigkeit, gute Korrosionsbeständigkeit der „high purity“-Legierungen, hohe elektromagnetische Abschirmwirkung etc. wird Magnesium bereits bei einer Vielzahl von Komponenten, z. B. im Automobilbau, eingesetzt und wird auch zukünftig weiter an Bedeutung als Leichtbauwerkstoff gewinnen [2], [3].

Die Schwierigkeit bei der Verarbeitung von Magnesiumlegierungen liegt in der hohen Reaktivität des Metalls im flüssigen Zustand mit Luftsauerstoff sowie mit Wasser, Ölen und Fetten begründet. Aufgrund des so genannten Pilling-Bedworth-Verhältnisses, des molaren Volumens des Oxids bezogen auf das molare Volumen des Metalls <1, ent-

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Mg-Schutzgase und deren Einfluss auf die Umwelt. Das Bezugsgas CO₂ hat ein Global Warming Potential (GWP) von 1 bei einer Verweildauer in der Atmosphäre von 120 Jahren.

Schutzgas	Summenformel	GWP	Verweildauer in Jahren	Besonderheiten
Schwefeldioxid	SO ₂	0	0	> toxisch (MAK: 2 ppm) > korrosionsfördernd
Schwefelhexafluorid	SF ₆	22 200	3200	> nicht toxisch (MAK: 1000 ppm) > unterliegt Kyoto-Protokoll > stark umweltschädigend
R134a	C ₂ H ₂ F ₄	1300	14,6	> nicht toxisch (MAK: 1000 ppm) > Kältemittel > unterliegt Kyoto-Protokoll > Lizenzgebühren
3M Novec 612	C ₆ F ₁₂ O ₁	1	0,014	> umweltfreundlich > in der Testphase > schwierig im Handling



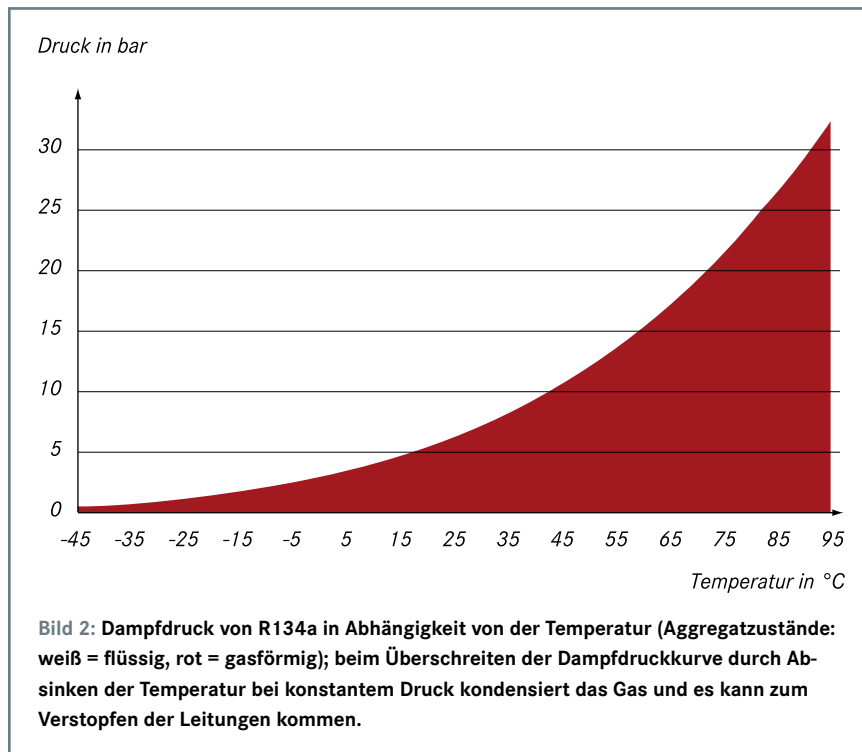
stehen im Magnesiumoxid auf der Schmelzbadoberfläche Zugspannungen, wodurch die Oxidschicht immer wieder aufreißt und das Magnesium somit freigelegt wird (**Bild 1**) [4]. Um das damit verbundene hohe Reaktionspotential zu minimieren, wird industriell immer unter Einsatz von Schutzgas oder unter einer Salzschiicht geschmolzen.

Eigenschaften von Mg-Schutzgasen und Salzen

Mg-Abdecksalze. Die Anwendung von Salzen zum Abdecken von Magnesiumschmelzen für die Herstellung von Gussteilen ist

heutzutage kaum mehr relevant. Sie werden nur noch bei Einzelabgüssen und bei Kleinserien im Sandgießverfahren angewandt. Es besteht zudem die Gefahr von Salzurückständen in der Schmelze und deren Eintrag ins Gussteil; deshalb stellen sie keine Alternative als Ersatz für SF₆ dar.

Schwefeldioxid (SO₂). Das ebenfalls weit verbreitete Mg-Schutzgas Schwefeldioxid (SO₂) besteht aus einem Gemisch von 0,5-2 % SO₂ und trockener Luft. Der Schutz der Schmelze erfolgt durch die Ausbildung einer schwefelhaltigen Passivierungsschicht



aus Magnesiumsulfid (MgS) und Magnesiumsulfat (MgSO₄), [5]. Die Anwendungstemperaturen betragen bis zu 740 °C. SO₂ ist toxisch und kann zu Kopfschmerzen und Übelkeit, zur Reizung der Bronchien und der Schleimhäute sowie zu Husten und Erstickungsanfällen führen. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) liegt daher bei 2 ppm. Undichtigkeiten des Systems bemerkt man sofort durch seine Eigenschaften als stechend riechendes und sauer schmeckendes Gas. SO₂ wirkt zudem stark korrosionsfördernd und stellt hohe Anforderungen an die Dichtheit des Systems. Zum Schutz der Erdatmosphäre weist SO₂ günstige Eigenschaften auf: es besitzt ein GWP und eine Verweildauer von null (Tabelle 1).

Schwefelhexafluorid (SF₆). Schwefelhexafluorid ist ein sehr wirksames Mg-Schutzgas und wird in Beimengungen zwischen 0,2 bis 0,5 % zu Stickstoff als Trägergas eingesetzt. Seine Schutzwirkung beruht auf der Bildung von Magnesiumfluorid (MgF₂) und ist nicht toxisch. Der MAK-Wert beträgt 1000 ppm. Bei Überdosierung besteht jedoch erhöhte Korrosionsgefahr durch den enthaltenen Schwefel. Der Dampfdruck beträgt 21 bar bei 20 °C und ist damit gut handhabbar. Der hohe GWP-Faktor und seine hohe Verweildauer in der Atmosphäre von 3200 Jahren (Tabelle 1) führten zum Verbot ab 2008.

R134a (C₂H₂F₄). Das Gas R134a (Tetrafluorethan) wurde bislang als Kältemittel in Klimaanlage, Autos oder Kühlschränken eingesetzt. Als Mg-Schutzgas wird es in einer Konzentration von 0,2 bis 0,5 % mit

Stickstoff verwendet. Seine Schutzwirkung beruht ebenfalls auf der Bildung von Magnesiumfluorid (MgF₂) und es ist nicht toxisch. Der MAK-Wert liegt bei 1000 ppm. Bei deutlicher Überdosierung kann es, wie bei SF₆ auch, in Verbindung mit Wasserstoff aus der Umgebungsfeuchte zur Bildung toxischer Flusssäure kommen (MAK 3 ppm), welche zusätzlich die Korrosionswirkung verstärkt. Das Treibhauspotential fällt um den Faktor 17 niedriger aus als bei SF₆ und auch die Verweildauer in der Atmosphäre beträgt nur 14,6 gegenüber 3200 Jahren bei SF₆, (Tabelle 1). Das Ozonabbaupotential beträgt ebenfalls null, d. h. es besteht keine zerstörerische Wirkung auf die Ozonschicht, wie z. B. bei den bekannten Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW). Die Nutzung von R134a als Mg-Schutzgas ist patentiert. Patentinhaber ist die australische Firma AMT „Advanced Magnesium Technologies“, die das Gas R134a unter dem Markennamen AM-Cover vertreibt. Pro Tonne erzeugtem Produkt (guter Guss) sind Lizenzkosten in Höhe von 10 Euro zu entrichten.

Auf weitere alternative Mg-Schutzgase, wie das 3M Novec 612 oder CO₂-Schnee, soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

Praktische Untersuchungen zum Einsatz von R134a

Erste Untersuchungen zur Substitution des umweltschädlichen Schutzgases SF₆ durch das umweltfreundlichere Schutzgas R134a wurden von der Firma Pierburg bereits im Jahr 2005 in Zusammenarbeit mit der Firma AMT in Nettetal auf einer Pilotanlage durchgeführt. Hierzu wurden in der

Schleuse und in der Schmelzekammer eines Mg-Dosierofens Typ MDO 250 von Rauch, Gmunden, Österreich, das Schutzgas SF₆ durch R134a ersetzt und anschließend die R134a-Schutzgasverteilung sowie die Gaskonzentration und die Durchflussmenge variiert. Bei den Parametereinstellungen ist zu beachten, dass der Dampfdruck von R134a bei der Raumtemperatur von 20 °C nur 5,7 bar anstelle von 20 bar bei SF₆ beträgt. Bild 2 zeigt, dass der Dampfdruck mit fallender Temperatur deutlich absinkt. Das bedeutet, dass z. B. insbesondere im Winter darauf geachtet werden muss, dass der Dampfdruck nicht zu stark absinkt und das Gas somit in den Leitungen kondensiert, was zur Verstopfung der Massedurchflussregler der Gasmischanlage führt. Gegebenenfalls sind entsprechende Isolierungsmaßnahmen erforderlich. Die Versuchsergebnisse zeigten bei allen Einstellungen zunächst keine zufriedenstellenden Resultate. Unter anderem kam es aufgrund von Undichtigkeiten im System zu verstärkter Krätzebildung, Rauchentwicklung und teilweise sogar zum Entzünden der Badoberfläche. Fazit: Unter diesen Bedingungen war der Einsatz von R134a nicht möglich.

Deshalb wurden im Laufe des Jahres 2007 bei Pierburg die Schleusen zum Beschicken der Öfen mit Masseln durch Mg-Konverter von Rauch, Typ ECO-Jet (Bild 3) ersetzt. Durch das bauartbedingt beinahe senkrechte Eintauchen der Massel in die Schmelze kommt es nur zu einer geringfügigen Unterbrechung der Schutzschicht während der Beschickung. Weiterhin resultiert aus dem Umstieg auf Mg-Konverter durch das Zurückhalten der Massel im oberen Teil des Ofens und die Umspülung mit heißer Schmelze mit einer Pumpe ein schnelleres Aufschmelzen und eine homogenere Temperaturverteilung im Ofen, was wiederum zu geringerer Oxidbildung und weniger Seigerungen, also weniger Abbrand führt.

Für die Umstellung von SF₆ auf R134a wurden auch bei diesem Aggregat Variationen der Gasdurchflussmengen sowie Konzentrationen vorgenommen. Es kam in den Versuchen weder zu einer verstärkten Krätzebildung noch zu Rauchentwicklungen oder zum Brennen der Badoberflächen. Die Korrosionserscheinungen an Tiegeln, Pumpen und Ofendeckeln sind beim Einsatz von R134a vergleichbar mit denen von SF₆. In den Bildern 4a-f ist ein Vergleich der Mg-Badoberflächen im Konverter (a und b), in der Schmelzkammer (c und d) und in der Entnahmekammer (e und f) des Ofens jeweils unter Einsatz von SF₆ bzw. R134a dargestellt. Die Badoberflächen sind sehr sauber und zeigen keine gravierenden Unterschiede auf. Fazit: Unter diesen Bedingungen ist der Einsatz von R134a problemlos möglich.

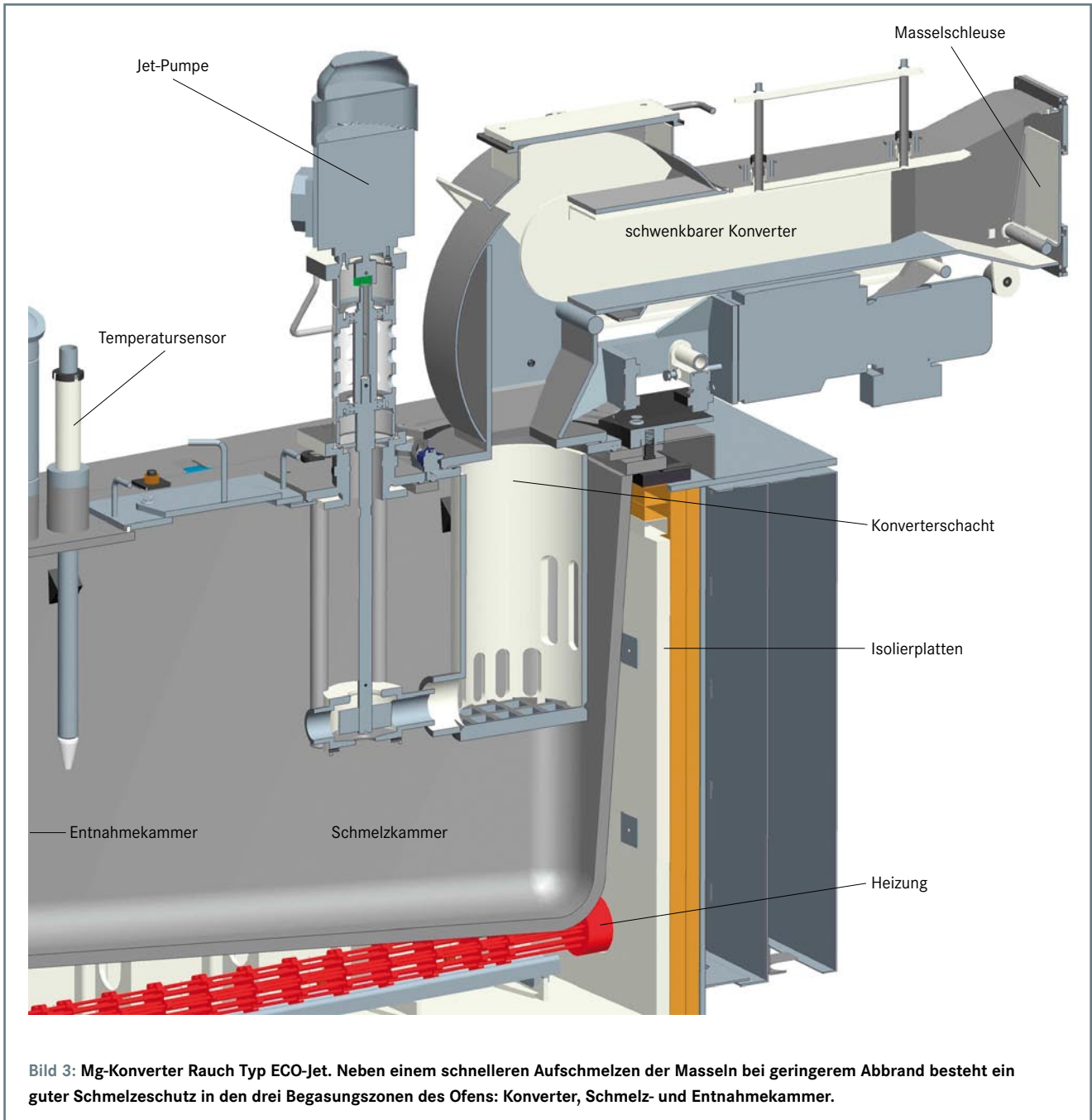


Bild 3: Mg-Konverter Rauch Typ ECO-Jet. Neben einem schnelleren Aufschmelzen der Masseln bei geringerem Abbrand besteht ein guter Schmelzeschutz in den drei Begasungszonen des Ofens: Konverter, Schmelz- und Entnahmekammer.

Um die Prozesssicherheit weiterhin zu verifizieren, wurden verschiedene metallurgische und gießtechnische Versuche durchgeführt, die die gleich bleibende Gussteilqualität sicherstellen sollten. Dazu wurde jeweils vor und nach der Umstellung auf R134a die Menge an Abbrand, die Ausbildung und Verteilung von Mikrolunkern sowie die Menge und Verteilung der in den Gussteilen eingeschlossenen Luft ermittelt. Die Ergebnisse der Versuche haben einheitlich gezeigt, dass es keinerlei Einbußen hinsichtlich der Gussqualität gibt. Auch die Menge an Abbrand wurde durch den Einsatz von R134a nicht vergrößert. Vereinzelt ergaben sich Hinweise, dass die Schutzschicht von R134a nicht ganz so stabil zu sein scheint, wie die von SF₆. Daher sollte insbesondere bei dessen Einfüh-

rung erhöhtes Augenmerk auf Undichtigkeiten im System, erhöhte Temperaturen und verringerte Badspiegel in den Öfen gelegt werden.

Diskussion und Ausblick

Die Vorteile der Umstellung auf die Mg-Konvertertechnik mit R134a als Schutzgas zeigen sich bei Pierburg insbesondere in einer deutlich verringerten Schlamm- und weniger Seigerungen. Der Abbrand hat sich in den Mg-Öfen um ca. 2/3 reduziert, was neben direkten Kosteneinsparungen auch zu verkürzten Reinigungszeiten bei verringertem Personaleinsatz geführt hat. Gleichzeitig wurden die Stillstandszeiten der Anlagen reduziert. Jedoch ist zu beachten, dass diese Einsparungen weitestgehend unabhängig von dem verwendeten

Schutzgas sind und insbesondere aus der Umstellung auf Konverter resultieren. Der Schutzgasverbrauch von R134a ist in etwa vergleichbar mit dem von SF₆.

Außer der Umstellung auf ECO-Jet Konverter von Rauch waren bei Pierburg keine signifikanten Investitionen neben dem notwendigen Personaleinsatz für die Einführung von R134a erforderlich. Die Preisangaben pro kg Schutzgas variieren je nach Lieferant sehr stark. Ohne Gewähr liegt der Preis für R134a zwischen 50 bis 65 % unterhalb dessen für SO₂ bzw. SF₆. Hinzu kommt bei R134a, wie bereits angesprochen, die Lizenzgebühr von 10 Euro/t erzeugtem Produkt.

Für Pierburg rechnet sich trotz der hohen Investitionen und Lizenzgebühren die Umstellung aller Mg-Druckgießzellen von

SF₆-Schutzgas auf das deutlich umweltfreundlichere Schutzgas R134a. Bis auf das toxische Schwefeldioxid existieren bislang kaum prozesssichere und kostengünstige Alternativen. Durch die Umstellung von SF₆-Schutzgas auf R134a gelingt der Gießereiindustrie daher ein weiterer Schritt in Richtung umweltfreundliche und damit umweltgerechte Fertigung, das heißt unterm Strich ein Gewinn für Mensch & Umwelt.

Ein besonderer Dank gilt an dieser Stelle den Herren P. Montforts und Dr.-Ing. A. Hennings für die Betreuung der praktischen Arbeiten sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. T. Steinhäuser vom Institut für angewandte Materialtechnik der Universität Duisburg-Essen für die hervorragende Betreuung der Bachelorarbeit von Herrn B.Eng. M. Lueben bei der Firma Pierburg.

Dr.-Ing. Martin Fehlbier und B.Eng. Mathias Lueben, Pierburg GmbH, Nettetal

Literatur:

[1] EG: Verordnung Nr. 842/2006 des europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Mai 2006 über bestimmte fluorierte Treibgase, Brüssel, 2006.

[2] Fehlbier, M.: Herstellung, Charakterisierung und Verarbeitung teilflüssiger metallischer Werkstoffe am Beispiel verschiedener Aluminium- und Magnesiumlegierungen, Gießerei-Institut: Forschung, Entwicklung, Ergebnisse, RWTH Aachen, Band 37, Shaker Verlag, Aachen 2002.

[3] Galvanotechnik (2000), Nr. 4, S. 983-994.

[4] Magnesium – Market Information, Technical Solutions for the use of Gas in the Magnesium Industry, Unternehmensinformation 2007, Linde Gas.

[5] Kammer, C.: Magnesium Taschenbuch, 1. Auflage, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2000.

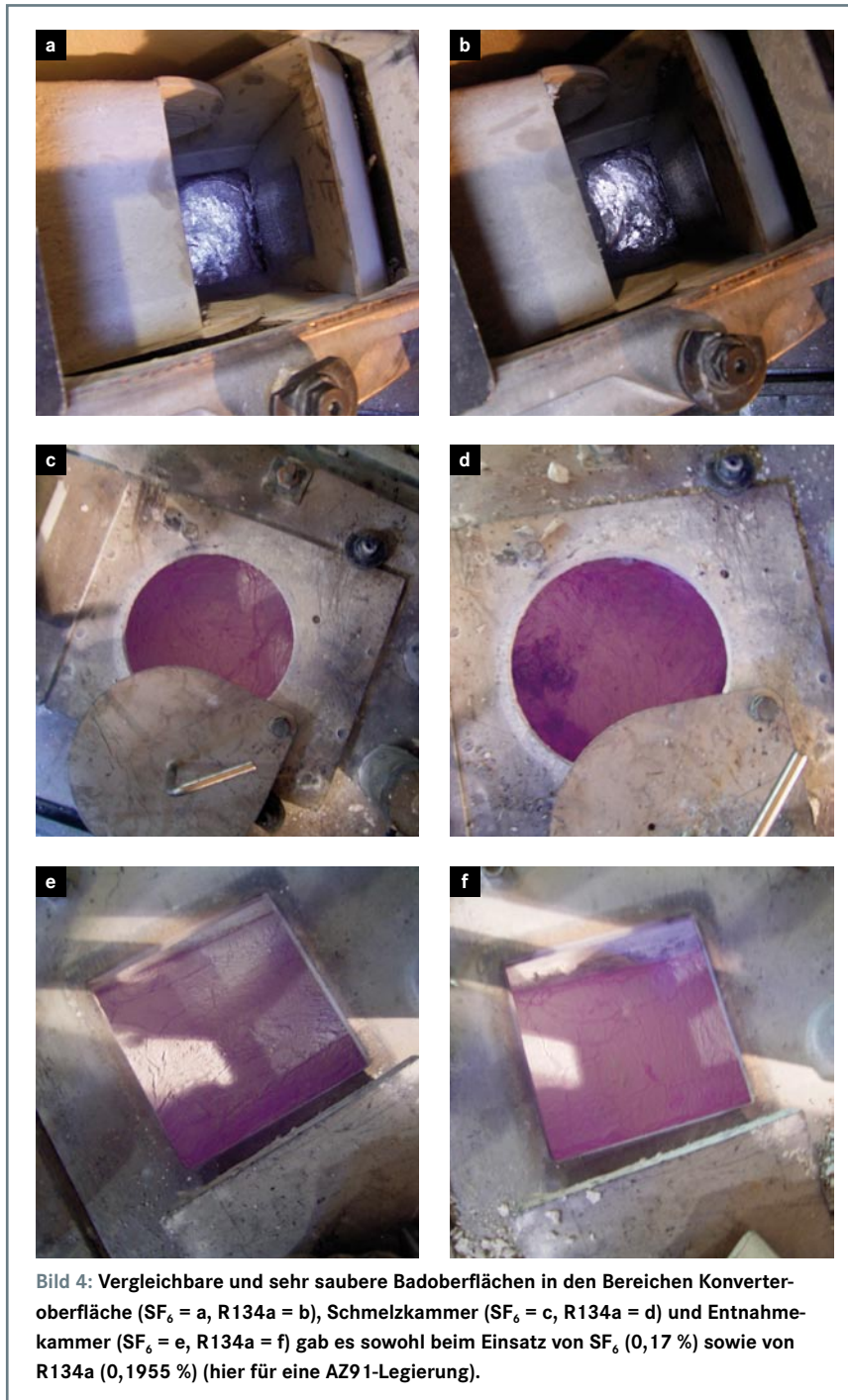


Bild 4: Vergleichbare und sehr saubere Badoberflächen in den Bereichen Konverteroberfläche (SF₆ = a, R134a = b), Schmelzkammer (SF₆ = c, R134a = d) und Entnahmekammer (SF₆ = e, R134a = f) gab es sowohl beim Einsatz von SF₆ (0,17 %) sowie von R134a (0,1955 %) (hier für eine AZ91-Legierung).