

## ÜBER DIE INNERE MORPHOLOGIE VON SANDFORMEN MIT BENTONITBINDUNG

von

Z. JUHÁSZ

Die beiden wesentlichsten Bestandteile der synthetischen Formsande sind der auf bestimmte Korngrößenverteilung eingestellte Quarzsand und das Bindemittel. Auf Grund seiner günstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften wird heute — insbesondere bei der Rohformung — als Bindemittel meist Bentonit verwendet.

Wird der synthetische Formsand mit Wasser versetzt und mit diesem gründlich vermischt, bindet der Bentonit das Wasser zum größten Teil, wobei er in den plastischen Zustand übergeht und die Sandkörner während des Mischens mit einem dünnen Film überzieht. Während des Verdichtens, d. h. bei Herstellung der Form, kommen die benachbarten Sandkörner genügend nahe aneinander zu liegen, so daß die Klebwirkung des Bentonits voll zur Geltung kommen kann. Damit kommt im Inneren der Form ein zusammenhängendes, *festes Gerüst* zustande. Dieses Gerüst gewährleistet die Formbeständigkeit und die Festigkeit der Form, die vor allem durch die Größe der Berührungsfläche zwischen den benachbarten, mit Bentonit überzogenen Sandkörnern (bzw. durch die Anzahl und Größe der Haftstellen) sowie durch die Größe der Adhäsionskräfte an den Berührungsflächen bestimmt sind. Während die Adhäsion eine Materialeigenschaft des Bentonits darstellt, hängt die Anzahl der Haftstellen von der Korngrößenverteilung, vom Arbeitsaufwand beim Verdichten und von der Gleichmäßigkeit des Bentonitfilms ab. Die Struktur des festen Gerüsts übt demgemäß einen bedeutenden Einfluß auf die Festigkeit der Form, aber

auch auf die sonstigen mechanischen Eigenschaften der Form aus.

Bei der Herstellung der Form entsteht dem Gerüstaufbau entsprechend ein *poröses-kapillares System*. Dieses poröse System hat erhebliche praktische Bedeutung: beim Gießen entweichen durch die zusammenhängenden Poren die verdrängte und erwärmte Luft, die gasförmigen Verbrennungsprodukte der brennbaren Bestandteile des Sandgemenges, das verdampfende Zusatzwasser, das in den Montmorillonitkristallen chemisch gebundene und durch Wärmeeinwirkung freiwerdende Kristallwasser usw. Das poröse System ermöglicht daher zufolge seiner Gasdurchlässigkeit als Transportweg ein blasenfreies Gießen, und es ist klar, daß diese Aufgabe nur bei entsprechender, optimaler Struktur erfüllt werden kann.

Da das feste Gerüst und die Form des durch dieses gebildeten porösen Systems sowie die Größe der Poren grundsätzliche Eigenschaften des Formkörpers darstellen, ist es durchaus gerechtfertigt, diese Eigenschaften — gemeinsam als Morphologie bezeichnet —, zahlenmäßig zu kennzeichnen, sowie diejenigen Faktoren zu erkennen, die das Zustandekommen des inneren Aufbaues beeinflussen oder den bereits entstandenen Aufbau verändern. Es scheint uns, daß unter den letzteren die Temperatur den wesentlichsten Faktor bildet. Der vorliegende Aufsatz behandelt diese Fragen. Über das Gerüst können Folgerungen aus Messungen des porösen Systems gezogen werden, während die Rolle der Änderungen in der inneren Morphologie

durch deren Wirkung auf die Festigkeit gekennzeichnet werden kann.

### I. Kennzeichnung der inneren Morphologie des Formkörpers

Unter den allgemein ermittelten Meßwerten ist es vor allem die *Gasdurchlässigkeit* ( $G$ ), die in unmittelbarer Beziehung zum Aufbau des porösen Systems steht. Die Gasdurchlässigkeit des Probekörpers kann vom Meßinstrument des von der Fa. (GF) auf den Markt gebrachten Apparates abgelesen werden. Der auf diese Weise gewonnene Wert gibt jene Gasmenge an, die von einem Volumenelement von  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt und  $1 \text{ cm}$  Stärke in 1 Minute durchschnittlich durchgelassen wird, wenn das Druckgefälle des Gases (der Luft) entlang des Formkörpers  $1 \text{ cm}$  Wassersäule je  $\text{cm}$  beträgt. Die Definitionsgleichung schreibt sich also zu

$$G = \frac{Q \cdot h}{F \cdot p \cdot t} \quad (1)$$

worin

- $Q$  = Gas-(Luft-)Menge in  $\text{cm}^3/\text{min}$ .
- $h$  = Höhe des Probekörpers in  $\text{cm}$ .
- $F$  = Querschnittsfläche des Probekörpers in  $\text{cm}^2$ .
- $p$  = Druckgefälle in  $\text{cm WS}$ .
- $t$  = Zeit des Durchtrittes der Gasmenge  $Q$  in  $\text{min}$ .

Um auf Grund der Gasdurchlässigkeit auf die innere Morphologie schließen zu können, wird eine weitere Gleichung der Durchlässigkeit benötigt, die auch die Faktoren der inneren Morphologie enthält. Eine solche Gleichung ist die Carmansche Formel zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

$$\Omega = \frac{14}{d(1-e)} \cdot \sqrt{\frac{e^3 \cdot F \cdot p}{\eta \cdot q \cdot h}} \quad (2)$$

worin

- $\Omega$  = spezifische Oberfläche in  $\text{cm}^2/\text{g}$ .
- $d$  = spezifisches Gewicht des Probekörpers in  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
- $e$  = Porosität des Körpers oder der Schüttung als relativer Raum-

inhalt der Poren, bezogen auf den Gesamtrauminhalt des Körpers.

- $\eta$  = dynamische Viskosität des strömenden Gases in  $\text{g}/\text{cm}/\text{sec}$ ,
- $q$  = Volumengeschwindigkeit der Strömung in  $\text{cm}^3/\text{sec}$ .

Auf Grund der beiden Gleichungen und unter Berücksichtigung der Dimensionen kann die Gasdurchlässigkeit in der Form:

$$G = \frac{11,76 \cdot 10^3}{\eta} \cdot \frac{1}{d^2} \cdot \frac{e^3}{(1-e)^2} \cdot \frac{1}{\Omega^2} \quad (3)$$

ausgedrückt werden. Sie hängt folglich bei konstanter Temperatur von drei Faktoren ab:

1. vom spezifischen Gewicht des Gemenges,
2. von der Porosität des Formkörpers,
3. von der inneren spezifischen Oberfläche des Formkörpers.

Diese Faktoren können auf folgende Weise ermittelt werden.

#### 1. Das spezifische Gewicht des Gemenges

Das Gewicht und der wahre Rauminhalt (ohne Porenraum) eines Gemenges sind additive Eigenschaften, so daß das spezifische Gewicht eines Gemenges aus Sand, Bentonit und Wasser grundsätzlich aus der Beziehung

$$d = \frac{m_s + m_b + m_w}{\frac{m_s}{d_s} + \frac{m_b}{d_b} + \frac{m_w}{d_w}} \quad (4)$$

zu berechnen ist; worin

- $m$  = Gewichtsanteil der einzelnen Komponenten,
- $d$  = spezifisches Gewicht der reinen Komponenten,

wobei die Indices  $s, b, w$  die Komponenten Sand, Bentonit und Wasser bezeichnen.

Die Gleichung (4) ist in Wirklichkeit nur annähernd gültig. Ein Teil des Wassers ist nämlich durch starke Kräfte an das Bentonit gebunden, und die Anziehungskraft übertrifft die Kohäsion, die zwischen den Wassermolekülen wirksam ist. Demzufolge ist

das spezifische Gewicht des in der Lyosphäre gebundenen Wassers höher als das des reinen, freien Wassers. Eine unmittelbare Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Gemenges erübrigt sich jedoch, zumal der aus der rechnerischen Ermittlung herrührende Fehler im Vergleich zu den Fehlerquellen bei einer Messung vernachlässigt werden kann, abgesehen davon, daß eine experimentelle Bestimmung zu umständlich wäre. Das spezifische Gewicht kann also in der Praxis aus (4) ermittelt werden.

### 2. Porosität des Formkörpers

Die Porosität ist als Gesamtporenraum der Raumeinheit eines porösen Körpers definiert. Ihr Wert läßt sich aus der Gleichung

$$e = 1 - \frac{m}{F_h \cdot d} \quad (5)$$

ermitteln, in der

- $m$  = Gewicht des Probekörpers,
- $F_h$  = Rauminhalt des Probekörpers,
- $d$  = spezifisches Gewicht des feuchten Gemenges in zusammengehörigen Einheiten.

Sind diese Kennwerte bekannt, kann die Porosität auf einfache Weise berechnet werden.

### 3. Innere spezifische Oberfläche des Probekörpers

Nach Berechnung des spezifischen Gewichtes und der Porosität sowie nach Bestimmung der Gasdurchlässigkeit kann nunmehr die spezifische Oberfläche aus der Gleichung (3) abgeleiteten Formel

$$\Omega = \frac{108.5}{d(1-e)} \cdot \frac{e^3}{\eta \cdot G} \quad (6)$$

rechnerisch ermittelt werden.

## II. Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes des Gemenges auf die innere Morphologie des Probekörpers

Wie allgemein bekannt, ist die Gasdurchlässigkeit eines aus synthetischen Sandgemenge hergestellten Formkörpers in hohem

Maße vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig. Die graphische Darstellung des funktionellen Zusammenhanges zwischen den beiden Werten ergibt eine Kurve mit einem Maximum (Abb. 1). Das Maximum der Gasdurchlässigkeit liegt bei einem verhältnismäßig nied-

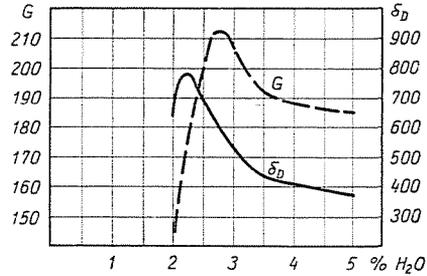


Abb. 1

rigen Feuchtigkeitsgehalt des Gemenges, wobei diese kritische Feuchtigkeit in den meisten Fällen etwas höher liegt als die der maximalen Druckfestigkeit zugehörige (der Zusammenhang Festigkeit — Feuchtigkeit kann ebenfalls von Abb. 1 abgelesen werden).

Es sollen nun die Änderungen bei Erhöhung des Wassergehaltes jener Faktoren untersucht werden, die laut Gleichung (3) die Gasdurchlässigkeit beeinflussen. (Die Angaben beziehen sich auf ein konstantes Mengenverhältnis von Sand — Bentonit.)

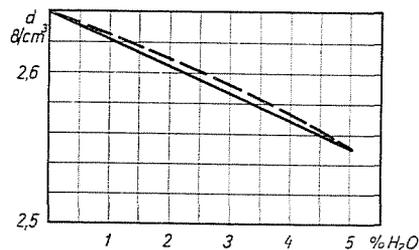


Abb. 2

1. Das spezifische Gewicht verringert sich mit zunehmendem Wassergehalt (Abb. 2). Wie bereits weiter oben angedeutet, ist dieser Zusammenhang in Wirklichkeit nicht so einfach, vielmehr zeigt er einen Verlauf

gemäß der — zwecks Veranschaulichung übertrieben gezeichneten — gestrichelten Linie in der Abbildung, ist also den spezifischen Volumenfunktionen nicht idealer Flüssigkeitsgemengen ähnlich.

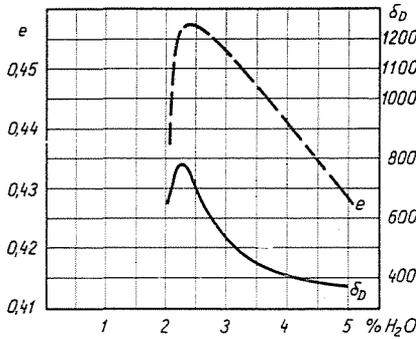


Abb. 3

2. Die Porosität der mit der gleichen Anzahl von Schlägen hergestellten Prüfkörper ändert sich gemäß Abb. 3 mit dem Wassergehalt des Gemenges. Bei gleichbleibendem Wassergehalt beeinflusst die Porosität folgende Faktoren:

a) Die bei der Herstellung des Prüfkörpers aufgewendete Stampfarbeit, d. h. die Anzahl der Schläge, die notwendig ist, um ein bestimmtes Volumen des Prüfkörpers zu

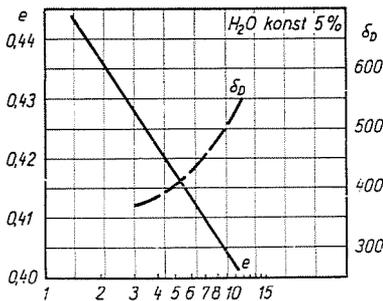


Abb. 4

erhalten, Sie hat einen starken Einfluß auf die Porosität des Prüfkörpers. Dies ist aus Abb. 4 deutlich zu ersehen, in der die Druckfestigkeit von Prüfkörpern gleichen Rauminhalts, die jedoch aus verschiedenen Gemen-

gen hergestellt sind, als Funktion der bei der Herstellung der Prüfkörper angewendeten Anzahl von Schlägen aufgetragen ist. Aus der Abbildung geht deutlich hervor, daß sich mit wachsendem Verdichtungsgrad auch die Festigkeit des Prüfkörpers erhöht, was in diesem Falle durch die steigende Zahl der Haftstellen zu erklären ist.

Eine erhöhte Verdichtung ergibt selbstverständlich auch eine Verminderung der Gasdurchlässigkeit.

b) Die Porosität bei unveränderter Stampfarbeit hängt in hohem Grade auch von der Korngrößenverteilung sowie vom Sperrigkeitsfaktor des Sandes ab. Der Einfluß der

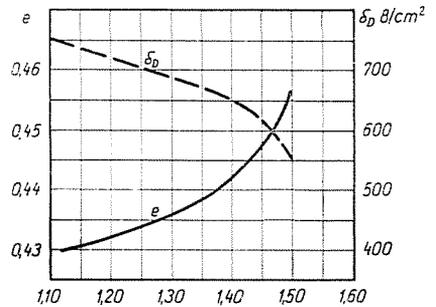


Abb. 5

Korngrößenverteilung auf die Porosität und Festigkeit ist in der Literatur vielfach behandelt, so daß sich dessen eingehende Besprechung an dieser Stelle erübrigt. Bekanntlich bildet ein Sand einen um so dichteren Kornhaufen, je mehr Kornkomponenten er enthält, d. h. je stetiger der Verlauf seiner Korngrößenverteilungsfunktion ist. Mit zunehmender Dichte (die durch das Schüttgewicht gekennzeichnet werden kann) erhöht sich die Festigkeit und verringert sich die Gasdurchlässigkeit. Der Einfluß des Sperrigkeitskoeffizienten auf die Festigkeit des Formkörpers — bei gleichbleibender Bentonit- und Wasserzugabe sowie bei gleichbleibender Stampfarbeit — geht aus Abb. 5 hervor. Je sperriger der Sand ist, um so weniger läßt er sich verdichten und um so geringer ist die Festigkeit des Prüfkörpers.

c) Erfahrungsgemäß hängt die Porosität des Prüfkörpers bei unveränderter Stampfarbeit in hohem Grade auch vom *Bindungsvermögen* des Bentonits ab. Diese Wirkung macht sich bereits bei den Wassergehalt-Funktionen bemerkbar: die Festigkeits-

körpern dar, die mit einem Bentonit geringen Sodagehaltes, d. h. schwachen Quellvermögens hergestellt wurden, während sich die Kurven der Abb. 6/b auf Prüfkörper beziehen, die einen Bentonit mit höherem Sodazusatz und demgemäß mit starkem

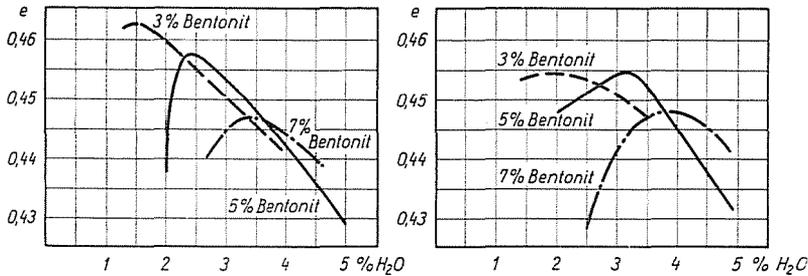


Abb. 6

kurve verläuft fast parallel zur Porositätskurve (Abb. 1 und 3). Außerdem kann auf Grund zahlreicher Messungen festgestellt werden, daß die Porosität von Prüfkörpern, die mit der gleichen Zahl von Schlägen hergestellt wurden und Bentonite verschiedener Bindefähigkeit enthalten, um so höher ist, je höhere Bindefähigkeit der Bentonit aufweist. Bei der Verdichtung tritt nämlich die gegenseitige Adhäsion zweier benachbarter Bentonitfilme gegenüber der äußeren Krafterwirkung als Reibungskraft auf, wodurch das Gleiten der Sandkörner aneinander gehemmt wird. Deswegen kann die Verdichtung nur mit größerem Arbeitsaufwand erreicht werden.

d) Die Porosität hängt auch vom *Gehalt an Bentonit* ab. In Abb. 6 ist die Porosität von Prüfkörpern mit verschiedenem (3,5- bzw. 7%igen) Bentonitgehalt als Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes des Gemenges dargestellt (die Prüfkörper wurden jeweils mit der gleichen Zahl von Schlägen hergestellt). Wie sich zeigt, ist der Wert der maximalen Porosität um so geringer, je mehr Bentonit das Gemenge enthält.

Diese Kurven veranschaulichen übrigens sehr gut auch die Rolle des Quellungsvermögens des Bentonits. Die Abb. 6/a stellt nämlich die Porositätsfunktion von Prüf-

körpern dar, die mit einem Bentonit geringen Sodagehaltes, d. h. schwachen Quellvermögens hergestellt wurden, während sich die Kurven der Abb. 6/b auf Prüfkörper beziehen, die einen Bentonit mit höherem Sodazusatz und demgemäß mit starkem

Quellvermögen enthalten. Wie sich zeigt, weisen die Porositätsfunktionen des Prüfkörpers mit schwach quellendem Bentonit schärfere Maxima auf. Auch hängen sie von der Bentonitzugabe in größerem Maße ab als diejenigen der Prüfkörper mit stärker quellendem Bentonit.

Der Zusammenhang Festigkeit-Wassergehalt ändert sich ähnlich wie die Porositätsfunktionen.

e) Die Porosität ist auch abhängig von der Glattheit der Oberfläche und vom Werkstoff des Metallzylinders, in welchem der Prüfkörper hergestellt wurde. Je besser die innere Oberfläche des Metallzylinders poliert ist, um so leichter läßt sich der Prüfkörper verdichten und weist dieser eine um so höhere Festigkeit auf. In einem Aluminiumzylinder läßt sich ein viel lockerer Prüfkörper herstellen als in einem Stahlzylinder.

### 3. Innere spezifische Oberfläche des Probekörpers

Die innere spezifische Oberfläche setzt sich additiv aus derjenigen der reinen Komponenten zusammen, wenn die Komponenten nicht aneinander kleben. In Anwesenheit von Wasser zeigt sich bei Formsanden jedoch keine solche Additivität, was ein

Zeichen dafür ist, daß das Wasser durch den Bentonit gebunden wird, wodurch sich eine gemeinsame Phase bildet. Der beim Mischen die Sandkörner überziehende Bentonitfilm bildet mit dem Sand ebenfalls eine einzige Phase, das Gerüst. Als Ergebnis des

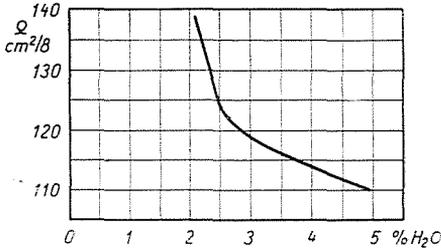


Abb. 7

Prozesses ergibt sich eine dauernde Verringerung der spezifischen Oberfläche, wenn der Wassergehalt des Gemenges erhöht wird (Abb. 7). Die Ausbildung des Films ist abhängig von der Viskosität des Bentonits sowie von der Dauer des Mischens: je geringer die Viskosität des Bentonits, um so leichter überzieht der Film die Oberfläche der Sandkörner, und je länger das Mischen andauert, desto vollkommener gestaltet sich der Film (Abb. 8).

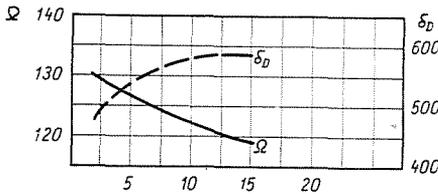


Abb. 8

Aus dem Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Wassergehalt (Abb. 7) sowie aus der Kurve der Porosität-Wassergehalt-Beziehung ist zu ersehen, daß die weiter oben erwähnte Erscheinung, das Maximum der Gasdurchlässigkeit Wassergehalt-Funktion gehöre nicht demselben Wassergehalt zu, wie das

Maximum der Druckfestigkeit, dem Verlauf der spezifischen Oberflächenfunktion zuzuschreiben ist. Während das Maximum der Porosität fast bei demselben Wassergehalt liegt wie das der Festigkeit, nimmt die Gasdurchlässigkeit, die nicht nur eine Funktion der Porosität, sondern auch eine Funktion der inneren spezifischen Oberfläche ist, wegen des Verlaufs der letzteren Funktion ihren maximalen Wert als Resultante bei einem abweichenden Wassergehalt auf.

Aus den obigen Ausführungen ist deutlich zu ersehen, daß die innere Morphologie der Sandform durch zahlreiche Faktoren beeinflusst wird, und da sie auch auf die Festigkeitswerte eine Wirkung ausübt, machen sich die Faktoren, die die innere Struktur verändern, auch in den Festigkeitswerten bemerkbar. Für die Prüfungsmethodik ergeben sich hieraus zweierlei Probleme.

1. Die wirkliche Festigkeit einer Form (oder eines Kerns), die aus einem Gießereisandgemenge hergestellt wurde, kann nur dann richtig bestimmt werden, wenn die innere Struktur des aus dem Gemengemuster hergestellten Probekörpers — vor allem dessen Porosität — mit der inneren Struktur des Formkörpers übereinstimmt. Bei der Betriebsüberwachung muß dieser Gesichtspunkt beachtet werden.

2. Die Qualität des Bindemittels (des Bentonits) wird im allgemeinen mit Hilfe von Probekörpern überwacht und gekennzeichnet, die aus einem unter genormten Bedingungen zubereiteten Normsand hergestellt werden. Bei der Bewertung des Gutes üben die genannten Faktoren, die im Laufe der Prüfung zur Geltung kommen, ihren Einfluß aus und machen die Qualifikation unsicher. Deswegen werden sich die Laboratorien des Bentonitlieferanten und des Verbrauchers zweckmäßig über folgende Punkte einigen:

- a) die Beschaffenheit des zu der Prüfung angewendeten Sandes (Korngrößenverteilung, Sperrigkeitskoeffizient),
- b) genaue Herstellungsweise und Zusammensetzung des Gemenges,
- c) die zu erzielenden Festigkeitswerte und die Gasdurchlässigkeit der mit drei

Schlägen hergestellten Probekörper, wobei jedoch die Porosität (eventuell auch das Raumgewicht) die Probekörper angegeben werden muß,

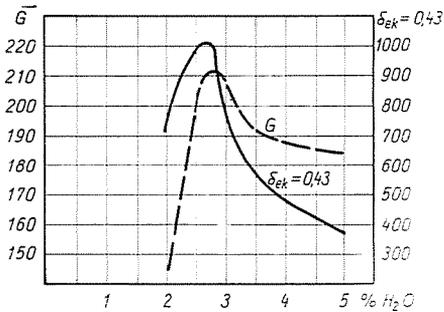


Abb. 9

d) diejenige Druckfestigkeit, welche die auf die gleiche Porosität gestampften Prüfkörper ergeben; diese Ziffer ist als das *Bindungsvermögen* anzusehen.

Die Bestimmung des Bindungsvermögens kann z. B. erfolgen, indem verschiedene Gewichtsmengen des Gemenges gewogen, in den Zylinder zur Herstellung des Probekörpers gefüllt und hierauf mit dem Schafbock so viele Schläge ausgeübt werden als notwendig, um einen 5 cm hohen Prüfkörper zu erhalten. Es empfiehlt sich, das Gewicht des Prüfkörpers nach Entfernen aus dem Rammzylinder abermals zu ermitteln und hiernach die Druckfestigkeit zu bestimmen. Nach rechnerischer Ermittlung der Porosität werden die Meßergebnisse graphisch dargestellt, indem die Porositätswerte auf die Abszisse, die zugehörigen Druckfestigkeitswerte auf die Ordinate aufgetragen werden. Die so gewonnenen Punkte der Wertpaare werden miteinander verbunden. Von diesem Diagramm wird der der festgelegten Porosität zugehörige Festigkeitswert abgelesen. Eine kürzere, jedoch weniger genaue Methode besteht darin, daß das Gewicht zum Erreichen der festgelegten Porosität im voraus berechnet und diese Gewichtsmenge in den Zylinder eingewogen wird. Nunmehr werden so viele Schläge ausgeübt, als notwendig sind, um einen Probekörper

von 5 cm Höhe zu erhalten. Die Druckfestigkeit eines solchen Probekörpers ergibt unmittelbar das Bindungsvermögen.

Es ist kennzeichnend, daß das Bindungsvermögen und das Maximum der Gasdurchlässigkeit eines mit drei Schlägen hergestellten Prüfkörpers nahezu einem und demselben Feuchtigkeitsgehalt zugehören (Abb. 9).

### III. Wirkung der Temperaturänderung (Erwärmung) auf die innere Morphologie des Probekörpers

Bekanntlich vermindert sich die Gasdurchlässigkeit von Probekörpern aus Quarzsand mit Bentonitbindung während des Erhitzens. Die Ursache hierfür liegt in folgenden Umständen:

1. Die Viskosität der den Probekörper durchströmenden Luft und der Gase erhöht sich mit zunehmender Temperatur (siehe die Abb. 10, in der der Zusammenhang zwischen relativer Viskosität und Temperatur aufgetragen ist).

2. Die aus dem Formkörper beim Erhitzen entweichenden Gase und Dämpfe dringen in die Poren ein, erwärmen sich in diesen und üben einen Widerstand gegen die Strömung der Luft aus.

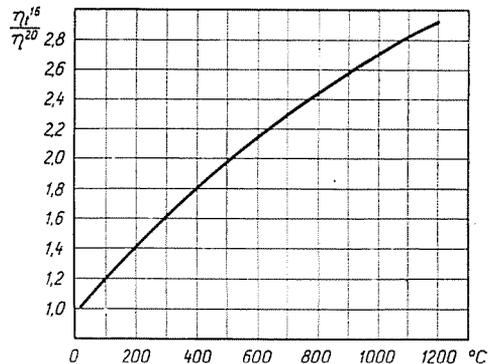


Abb. 10

3. Die Struktur des porösen Systems der Form verändert sich, was nicht einfach nur mit der Wärmeausdehnung zusammenhängt, sondern auch auf die im Kristallgitter des Sandes und des Bentonits vor sich gehenden

Umwandlungen und auf die hierdurch hervorgerufenen Änderungen des spezifischen Gewichtes zurückzuführen ist.

Die Gasdurchlässigkeit hat vor allem bei hohen Temperaturen Bedeutung, da ja die Form ihre Aufgabe als Transportweg der Gase bei hoher Hitze erfüllt. Es lohnt sich daher, die Laboratoriumsprüfungen auch auf dieses Gebiet auszudehnen. Vor Beschreibung dieser Prüfungsmethode sollen jedoch jene kristallchemischen Umwandlungen in großen Zügen unmissen werden, die sich im Sand und im Bentonit während des Erhitzens abspielen.

### 1. Umwandlungen des Quarzes während der Erhitzung

Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation der Kieselsäure ist der in der trigonalen enantiomorphen Klasse kristallisierende  $\beta$ -Quarz. Bei der Erhitzung wandelt sich derselbe bei 573 °C in hexagonal enantiomorphen  $\alpha$ -Quarz um, und zufolge des Erscheinens der neuen Kristallform ändert sich das spezifische Gewicht von 2,655 auf 2,518, folglich erhöht sich das spezifische Volumen um etwa 5,3%. Die Umwandlung  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  Quarz ist voll reversibel, bei Abkühlung wandelt sich der  $\alpha$ -Quarz wieder gänzlich in die  $\beta$ -Modifikation um.

Bei weiterer Erhitzung wandelt sich der  $\alpha$ -Quarz ab 870 °C in  $\alpha$ -Tridymit holoö-

rischer Symmetrie um (die Umwandlung ist jedoch — vor allem in Abwesenheit von Katalysatoren — dermaßen verzögert, daß die Reaktion sogar gänzlich ausbleiben kann). Das spezifische Gewicht verringert sich zufolge der Tridymitbildung weiter (auf 2,3), so daß die Erhöhung des spezifischen Volumens insgesamt 16% erreicht. Der Tridymit ist — wenn auch in instabiler Form — als die  $\gamma$ -Modifikation existenzfähig, sie entsteht bei der Abkühlung der  $\alpha$ -Modifikation.

Über 1470 °C wird eine neue Kristallform, der im regulären System kristallisierende  $\alpha$ -Cristobalit stabil, wobei sich das spezifische Gewicht weiter (auf 2,27) vermindert und das spezifische Volumen um insgesamt 17,4% steigt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Cristobalits ist ebenfalls gering, und seine  $\beta$ -Modifikation, die durch Unterkühlung zustandekommt, besteht als instabile Form auch bei Raumtemperatur.

Schließlich schmilzt die Kieselsäure bei 1713 °C, die entstehende Schmelze erstarrt bei schneller Abkühlung zu instabilem Quarzglas (das spezifische Gewicht des Quarzglases beträgt 2,203).

Das Phasendiagramm der Kieselsäure ist in Abb. 11 dargestellt.

Die Verlängerung der äußeren Abmessungen, d. h. die lineare Ausdehnung eines Körpers mit Quarzsandgerüst kann auf die Verlingerung des spezifischen Gewichtes bzw.

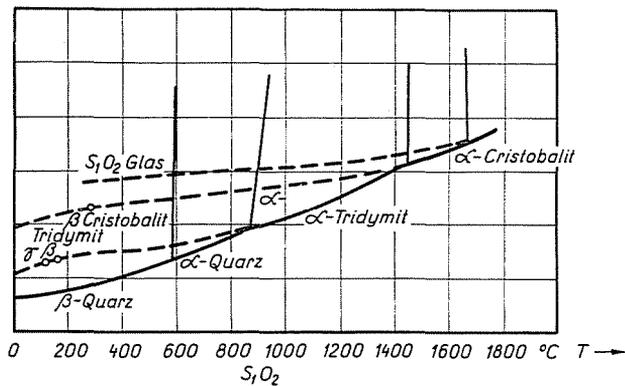


Abb. 11

auf die Erhöhung des spezifischen Volumens zurückgeführt werden, die im Gefolge der erheizungsbedingten polymorphen Umwandlungen entstehen, wie dies an der oberen Zeichnung der Abb. 12 gut zu erkennen ist. Die Ausdehnung der verschiedenen bei

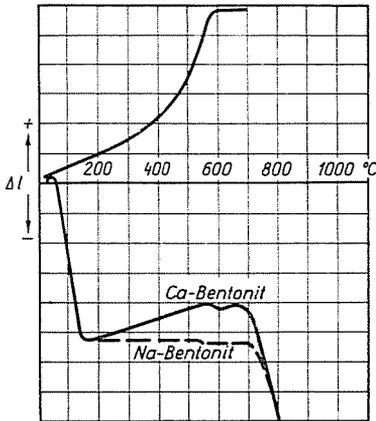


Abb. 12

Raumtemperatur vorkommenden Kieselsäuremodifikationen ist jedoch verschieden, wie dies aus Abb. 13 zu ersehen ist.

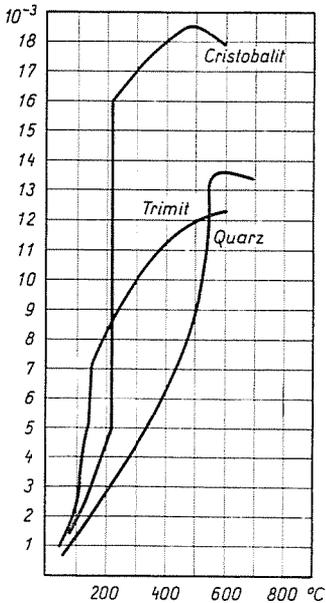


Abb. 13

Das Ergebnis der hier kurz zusammengefaßten und auch aus dem Schrifttum wohl bekannten Umwandlungen auf die innere Morphologie des Probekörpers zeigt sich darin, daß sich beim Erhitzen die Raumauffüllung der Sandkörner sowie der Rauminhalt der inneren Poren erhöht. Die Auflockerung des Gerüsts ist von einer Ausdehnung der äußeren Abmessungen begleitet.

## 2. Umwandlungen des Bentonits während des Erhitzens

Die wichtigste mineralische Komponente und zugleich der Träger der wertvollen Eigenschaften des Bentonits ist der Montmorillonit. Daneben finden sich im Bentonit auch sonstige mineralische Komponenten vor, die jedoch lediglich als taube, an der Bindung nicht unmittelbar teilnehmende Mineralien zu betrachten sind.

Die erste tiefgreifende Umwandlung des feuchten Bentonits bzw. des darin enthaltenen Montmorillonits ist das Entweichen des kapillaren und durch Adsorptionskräfte gebundenen Wassers bis 372 °C. Diese Reaktion erscheint als ein beträchtliches Maximum endothermer Wärmetönung in den DTA-Kurven und als eine hohe Stufe in den thermogravimetrischen (Tg) Kurven (siehe Abb. 14). Der aus dem Sandgemenge entweichende Wasserdampf dringt durch die von den Sandkörnern gebildeten Poren hindurch ins Freie.

In Abhängigkeit von den gegebenen Eigenschaften des betreffenden Bentonits wird das Kristallwasser des Montmorillonits zwischen 500 und 800 °C in einer oder in zwei Stufen frei (ebenfalls eine endotherme Reaktion, die an den DTA-Kurven als Maximum, an den TG-Kurven als eine Stufe angedeutet wird), und es entsteht Anhydromontmorillonit, wobei sich das spezifische Gewicht erhöht. Daneben erscheint auch ein geringer amorpher Anteil und Spinell sowie Cristobalit — zunächst nur in geringen Mengen —, bei weiterer Erhöhung der Temperatur verringert sich indes die Menge des Anhydromontmorillonits fortdauernd zu

Gunsten der anderen drei (aus den erwähnten gebildeten) Phasen. Bei noch höheren Temperaturen verringert sich der amorphe Anteil und der Spinell zu Gunsten des Cristobalits, um schließlich gänzlich zu verschwinden. Bei 1200 °C erscheint neben dem Cristobalit auch Mullit. Die Umwandlungen, die

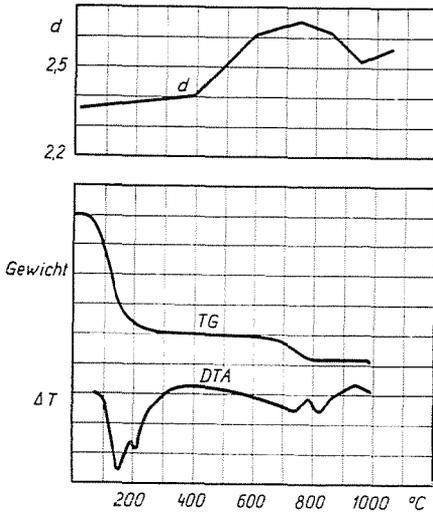


Abb. 14

aus Abb. 14 gut ersichtlich sind, sind bei 1 Atm. Druck irreversibel. In derselben Abbildung sind auch die Änderungen des spezifischen Gewichtes eines Bentonits mit etwa 55% Montmorillonitgehalt dargestellt, für den Fall einer und zwar zweistündigen Behandlung bei verschiedenen Temperaturen und einer nachfolgenden Abkühlung auf 20 °C.

Im Laufe der obigen Umwandlungen ändern sich auch die äußeren (linearen) Abmessungen eines Körpers aus reinem Bentonit (untere Zeichnung der Abb. 12). Die erste große Stufe im Dilatogramm deutet das Entweichen des kapillaren und adsorptiv gebundenen Wassers an (Schwindung). Hernach zeigt sich zwischen 150 und 600 °C eine Ausdehnung, wobei es kennzeichnend ist, daß sich die Ca-Bentonite viel stärker ausdehnen, als die Na-Bentonite, was da-

rauf hindeutet, daß diese Ausdehnung durch die innerstrukturelle Ausdehnung der aggregierten Bentonitkristalle zustandekommt. Der Austritt des Kristallwassers verursacht abermals ein starkes Schwinden.

Für die Bentonite ist also im allgemeinen ein erhebliches Schwinden während des Erhitzens kennzeichnend, während sich der Quarzsand ausdehnt. Als Resultat der beiden gegensätzlichen Wirkungen stellen sich beim Erhitzen umfangreiche Änderungen im inneren Aufbau der Form ein, die sich im allgemeinen in einer Auflockerung des Gerüsts und in einem mit steigender Temperatur zunehmendem Schwinden des Bentonitfilmes ausdrücken.

### 3. Messung der inneren Morphologie während des Erhitzens, charakteristische Kurven

Für den Fall hoher und dauernd schwankender Temperaturen kann unsere Feststellung bezüglich der Gasdurchlässigkeit — daß nämlich die Gasdurchlässigkeit bei gegebenem Gemenge ausschließlich vom inneren Aufbau des kapillaren-porösen Systems abhängig ist —, nicht aufrechterhalten werden. Wie aus obigen Ausführungen hervorgeht, ist nämlich die Gasdurchlässigkeit des Formkörpers nicht nur von der inneren Morphologie, sondern auch von der relativen Viskosität der Luft sowie von der Menge der in der Form freierwerdenden Dämpfe und Gase abhängig. Die letzteren bilden sozusagen einen gasförmigen »Damm«, der der Luft im Durchströmen der Form im Wege steht und die Gasdurchlässigkeit wesentlich herabsetzt.

Die absolute Viskosität  $\eta_t$  der Luft bei verschiedenen Temperaturen bzw. ihre relative, auf 20 °C bezogene Viskosität  $\eta_t/\eta_{20}$  ist aus Tabellen bekannt, kann aber auch von der Abb. 10 unmittelbar abgelesen werden. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, ihre störende Wirkung rechnerisch zu eliminieren. Vorläufig jedoch ist die Bestimmung der Gemengegewichte bei hohen und dauernd schwankenden Temperaturen unsicher, weshalb sich die innere Morpho-

logie auf ähnliche Weise wie beim Vorgang für konstante Temperatur, d. h. durch Zerlegen in Porosität und spezifische Oberfläche, nicht kennzeichnen läßt. Aus meßtechnischen Gründen wäre eine genaue Messung der Menge der freiwerdenden Gase und Dämpfe auch zu kompliziert. Es muß deshalb ein einfacherer Weg gewählt und der Begriff der relativen Gasdurchlässigkeit ( $G_{rel}$ ) in der Form

$$G_{rel} = \frac{G_t \cdot \eta_t}{G_{20} \cdot \eta_{20}} \quad (7)$$

eingeführt werden, worin  $G_t$  und  $G_{20}$  die bei  $t$  bzw. bei  $20^\circ\text{C}$  gemessene Gasdurchlässigkeit,  $\eta_t$  und  $\eta_{20}$  die Viskositäten der Luft bei denselben Temperaturen bezeichnen.

Die relative Gasdurchlässigkeit hängt außer von der inneren Morphologie der Form auch von der Menge der freiwerdenden Gase und Dämpfe ab.

Die temperaturabhängige Änderung der relativen Gasdurchlässigkeit kann auch nach einer dynamischen Methode mit Hilfe des

menten. Das bentonithaltige Sandgemenge wird mit Hilfe zweier Stäbe zu einer Schicht von genau 5 cm Länge in das Quarzglasrohr gestampft (es darf nicht zu dicht gestampft werden, weil sonst das Quarzrohr zufolge der Ausdehnung des Quarzsandes brechen könnte). In das eine Ende der Schicht wird ein kleines Loch von ca. 0,8 cm Länge gebohrt, in das ein Thermoelement eingelegt wird. In das eine Ende des  $\varnothing 2$  dm Quarzrohres wird ein durchbohrter und in der Bohrung mit einem Glasrohr von 0,6 cm Durchmesser versehener Stöpsel gesteckt, worauf das Quarzrohr mittels des Glasrohres mit dem Gasdurchlässigkeitsmesser verbunden wird. Durch das andere Ende des Quarzrohres wird ein Thermoelement (Pt-PtRh) eingeführt, welches durch ein Pythagorasrohr mit doppelter Bohrung geschützt ist. Das Pythagorasrohr, das sich an die Oberfläche der Sandschicht anschmiegt, ist an seinem anderen Ende mit einer Indikatoruhr (I) von 0,01 mm Empfindlichkeit versehen. Mit Hilfe dieses Instrumentes

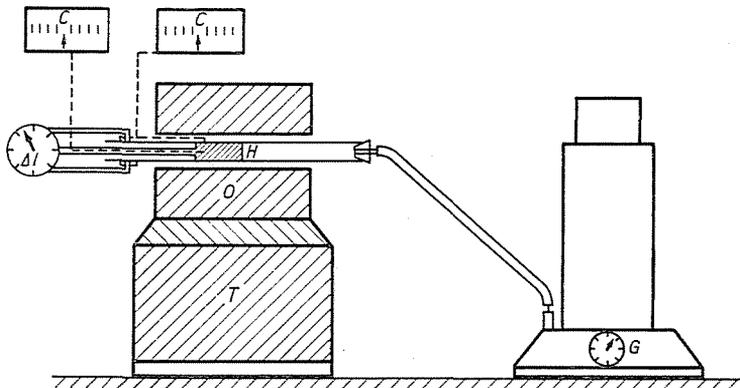


Abb. 15

in Abb. 15 schematisch dargestellten Apparates gemessen werden.

Der Apparat besteht aus dem mit G. bezeichneten, von der Fa. +GF+ hergestellten Gasdurchlässigkeitsmesser, aus einem durch den Transformator T gespeisten elektrischen (mit Silitstäben versehenen) Rohr-Ofen O, aus dem den Probekörper enthaltenden Quarzglasrohr M sowie aus Meßinstru-

menten. lassen sich die beim Erhitzen zustandekommenden Änderungen der Sandschichtabmessungen bestimmen. Da jedoch das Rohr selbst eine Ausdehnung erleidet, müssen die vom Instrument angezeigten Werte bei genauen Bestimmungen korrigiert werden. Die Größe der Korrektur wird ermittelt, indem man beim vorangehenden Kalibrieren anstelle der Sandschicht eine Quarz-

glasstaubschicht ausbildet. Die wahren Änderungen der Probekörperabmessungen ergeben sich als doppelte Werte der Anzeige.

Die Temperaturen, die vom Thermoelement in der Probe bzw. von dem Messen der Ofentemperatur an der äußeren Seite des Quarzglasrohres angebrachten Thermo-

tem aufgetragen, wobei Abszisse der jeweiligen Temperatur, die Ordinate der zugehörigen relativen Gasdurchlässigkeit der Probe entspricht. Die Punkte der Wertpaare werden miteinander verbunden. Zum Auftragen der Probekörper-Ausdehnungswerte dient eine Hilfsordinate.

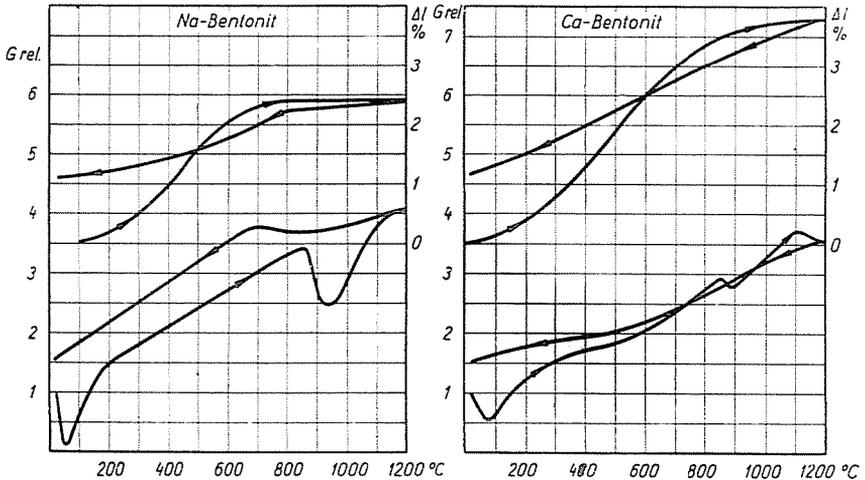


Abb. 16

element gemessen werden, sind an Millivoltmetern abzulesen.

Nach Einbringen der feuchten Probe und Zusammenstellen des Apparates wird die Gasdurchlässigkeit gemessen, sodann der Hahn gesperrt und der Heizstrom des Ofens eingeschaltet. Das Anheizen soll möglichst gleichmäßig erfolgen, wobei der Stand der Indikatoruhr, die Temperatur der Probe und dessen Gasdurchlässigkeit (durch Öffnen des Hahnes für kurze Zeit) periodisch abgelesen werden. Eine Umrechnung auf die wahre Gasdurchlässigkeit ist unnötig, zumal nur relative Werte erzielt werden sollen. Die Messung soll nach Möglichkeit bis 1200, ja sogar bis 1300 °C fortgesetzt werden. Nach dem Ausschalten des Heizstromes wird die Gasdurchlässigkeit auch während des Abkühlens der Probe dauernd gemessen.

Die relative Gasdurchlässigkeit wird anhand der Gleichung (7) errechnet, sodann werden die Werte in einem Koordinatensys-

tem aufgetragen, wobei Abszisse der jeweiligen Temperatur, die Ordinate der zugehörigen relativen Gasdurchlässigkeit der Probe entspricht. Die Punkte der Wertpaare werden miteinander verbunden. Zum Auftragen der Probekörper-Ausdehnungswerte dient eine Hilfsordinate.

Derartige Kurven sind in Abb. 16/a und 16/b dargestellt; die erste bezieht sich auf Ca-Bentonit, die letztere auf mit Soda aktivierten Bentonit.

Anhand der beiden Diagramme ergibt sich folgendes:

1. Nach beiden Kurven verringert sich die relative Gasdurchlässigkeit beim Anheizen zwischen 20 und 100 °C, was auf eine »Dämmwirkung« des verdampfenden Wassers gegenüber der strömenden Luft hindeutet.

2. Die relative Gasdurchlässigkeit erhöht sich bei Temperaturen über 100 °C ständig, wobei sich die äußeren Abmessungen der Schicht ebenfalls erweitern. Der Grund für diese innerstrukturellen Änderungen ist offenbar in der Wärmeausdehnung der Sandkörner und gleichzeitig im Schwinden des Bentonitfilms zu suchen.

3. Bei höheren Temperaturen entsteht zufolge der Zerstörungen (Abgabe des Kri-

stallwassers vom Montmorillonit und Zerfall der Carbonate) neuerlich eine »Dämmwirkung«, was sich in den Kurven als eine tiefe Ausbuchtung ausdrückt.

4. Über 900 °C erhöht sich die relative Gasdurchlässigkeit von neuem, was vor allem dem starken Zusammenbacken der Sandkörner und des Bentonitfilms zugeschrieben werden kann.

5. Bei der Abkühlung vermindert sich die relative Gasdurchlässigkeit, jedoch erreicht sie nicht den Ausgangswert 1 (welcher der Temperatur von 20 °C zugehört), sondern bleibt über demselben. Die beim Erhitzen locker gewordene Form behält ihre lockere Struktur auch beim Abkühlen.

6. Das Verhalten der zweierlei Bentonite bei hohen Temperaturen ist äußerst kennzeichnend. Die Kurve des mit Sodazusatz gefertigten Na-Bentonits beschreibt wegen dessen höheren Carbonatgehaltes bei Temperaturen über 800 °C eine erweiterte Ausbuchtung, worauf sich die relative Gasdurchlässigkeit — obwohl das weitere äußere Schwinden der Form sehr gering ist —, plötzlich erhöht. Es ist naheliegend, die Erklärung für diese Erscheinung in der Schmelzwirkung der Soda zu suchen. Der Bentonit schmilzt sozusagen auf die Oberfläche der Sandkörner an, wodurch der Widerstand gegenüber dem Gasstrom geringer wird. Diesem Umstand ist es auch zuzuschreiben, daß die Kurve der relativen Gasdurchlässigkeit beim Abkühlen über der Anheizkurve verläuft. Demgegenüber verringert der Bentonitfilm bei Gemengen, die Ca-Bentonit enthalten, bei hohen Temperaturen die Ausdehnung des Sandgerüsts nicht, backt vielmehr in sich zusammen und rieselt von den Sandkörnern ab. Die Abkühlungskurve des Gemenges fällt besonders bei höheren Temperaturen fast mit der beim Anheizen gewonnenen  $G_{rel}$ -Kurve zusammen.

#### 4. Auswirkung der innenmorphologischen Änderungen auf die Festigkeit

Es ist nicht Zweck der vorliegenden Arbeit, sämtliche während des Erhitzens vor sich gehende chemischen und physikalischen Ände-

rungen der Formkörpers zu erfassen, doch scheint es lohnend, die Wirkung der morphologischen Änderungen auf die Festigkeit des Formkörpers anhand einiger vergleichender Diagramme zu untersuchen.

Es sollen hierbei zweierlei Festigkeitskurven betrachtet werden, und zwar:

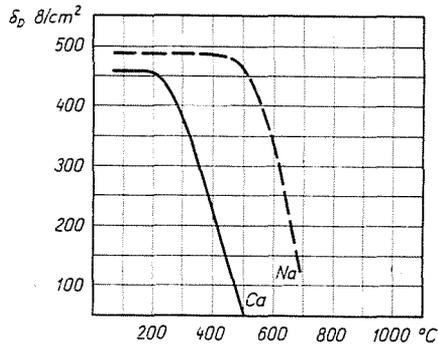
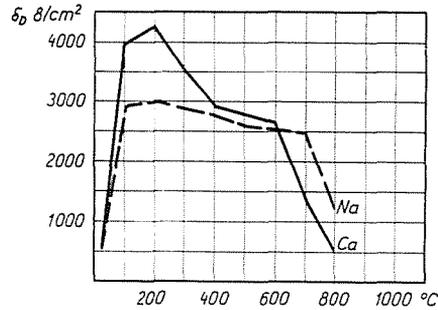


Abb. 17

1. die Kurve der *restlichen Festigkeit*, mit der die Festigkeit der zuvor erhitzten und auf Raumtemperatur abgekühlten Probekörper bezeichnet wird.

2. die Kurve der *Regenerierbarkeit*, die an solchen Probekörpern ermittelt wird, die durch Zerkleinerung und Befeuchtung des zuvor erhitzten und abgekühlten Gemenges hergestellt wurden.

Beide Arten von Festigkeit werden durch die innere Struktur des Formkörpers sowie durch die Adhäsionskräfte beeinflusst, die in dem die Sandkörner verklebenden Bentonitfilm herrschen.

Die *restliche Festigkeit* (Abb. 17) ist abhängig vom Ausmaß der während des Er-

hitzens und Abkühlens erfolgten Auflockerung sowie von den Änderungen, die im Laufe des Erhitzens stattfanden. Gleichzeitig mit den innermorphologischen Änderungen (mit der Auflockerung des Gerüsts) entstehen innerhalb des Formkörpers Spannungen im Bentonitfilm, und sobald diese die Zugfestigkeit des Films erreichen, führen sie zur Beeinträchtigung der Festigkeit des Probekörpers. Der inneren Morphologie ist hierbei eine besondere Bedeutung beizumessen, da ja bei höheren Temperaturen die im Bentonitfilm herrschenden reinen Adhäsionskräfte zum größten Teil in keramische Bindung übergehen, die eine höhere Festigkeit bedingen sollte. Wenn trotzdem eine Verringerung des Bindevermögens beobachtet wird, so ist dies vor allem den Änderungen der inneren Morphologie zuzuschreiben.

Das Ausmaß der *Regenerierbarkeit* (Abb. 18) wird vor allem durch die Materialeigenschaften des Bentonits bedingt. Aus den Abbildungen 17 und 18 ist zu ersehen, daß der Bentonit seine Rohfestigkeit bereits bei tieferen Temperaturen (noch vor dem gänzlichen Abbruch der Kristallstruktur) einbüßt als seine restliche Festigkeit, was mit der Verringerung der Oberflächenaktivität der Montmorillonitkristalle zusammenhängen dürfte. Hierbei soll jedoch eine nicht bloß praktisch, sondern auch theoretisch interessante Erscheinung hervorgehoben werden, die übrigens bekannt und auch von den Abbildungen abzulesen ist, daß nämlich die mit Soda behandelten Bentonite in dieser Hinsicht wärmebeständiger sind als die unbehandelten natürlichen Ca-Bentonite.

Bei Analyse dieser Erscheinung muß die Vermutung abgelehnt werden, daß die Wärmebeständigkeit der elementaren Montmorillonit-Kristallstruktur durch den Sodazusatz erhöht wurde. Es liegt gar kein Anzeichen dafür vor, daß die grundsätzliche dreifache Stapelgitterstruktur durch Wechsel austauschbarer Ionen tiefgreifend beeinflusst werden könnte. Die Ursache dieser Erscheinung kann in der gegenseitigen Lage der Montmorillonitkristalle innerhalb des Bentonitfilms bzw. darin gesucht werden, wie hoch-

gradig der Bentonitfilm geordnet ist. Bekanntlich desaggregiert die Soda den Bentonit in hohem Grade, d. h. die aus elementaren Montmorillonitkristallen aufgebauten Bentonitpartikel werden in Anwesenheit von Soda über den Quellungszustand mehr oder weniger abgebaut. Beim Mischprozeß führen die Sandkörner relativ zueinander eine rollende Bewegung aus, folglich ist der an die Körner sich anlagernde Film den Sandkornoberflächen parallelen Scherkräften ausgesetzt. Die Montmorillonitkristalle lamellarer Struktur ordnen sich innerhalb des Bentonitfilms unter der Einwirkung dieser Kräfte in orientierter Lage, und zwar um so mehr, je weitgehender der Bentonit desaggregiert wird. (Diese Erscheinung tritt auch z. B. bei Kaolinmassen auf, wenn eine solche Masse durch eine enge Öffnung gepreßt wird; die Orientiertheit äußert sich am besten darin, daß der Kaolinkörper senkrecht zu den Kaolinitkristallplättchen wesentlich stärker schwindet als in der Strömungsrichtung. In einer solchen Struktur können sich unter thermischer Einwirkung Gelalterungsprozesse abspielen, wie z. B. im Film des Ca-Bentonits, wo der Film selbst aus größeren Aggregaten aufgebaut ist, innerhalb welcher starke Haftkräfte wirken, deren Erhöhung die Gelalterung fördert und schließlich eine vollständige Zerstörung des Bindevermögens mit sich bringt. (Die abweichende Struktur der Ca- und Na-Bentonite ist aus den Dilatogrammen der reinen Bentonite zu ersehen.)

Die höhere Wärmebeständigkeit des Na-Bentonits erklärt sich also aus der Bildung eines Bentonitfilms günstigerer Struktur. All dies unterstreicht die hohe Bedeutung der inneren Struktur des Bentonits als Bindemittel bzw. des Bentonitfilms.

\*

Wie bereits aus der obigen kurzen und durchaus nicht vollständigen Zusammenfassung zu ersehen ist, läßt sich das Verhalten einfacher Sand-Bentonit-Wasser-Gemenge wegen der zahlreichen gleichzeitig wirksamen Faktoren, von denen einmal der eine, dann der andere vorherrscht, sehr

schwer überblicken, sofern die Rolle der einzelnen Faktoren nicht je für sich bekannt ist. Aus diesem Grunde kommt der Erfahrung bei der Bewertung und praktischen Anwendung des Gießereisandes — bei dem außer den obigen drei Komponenten noch

weitere vorhanden sind —, heute noch immer eine wichtige Rolle zu. Die Bestrebungen die Erscheinungen zu erkennen und ihre Zusammenhänge zu klären, werden die heute noch zweifellos bestehenden Unsicherheiten allmählich eliminieren.