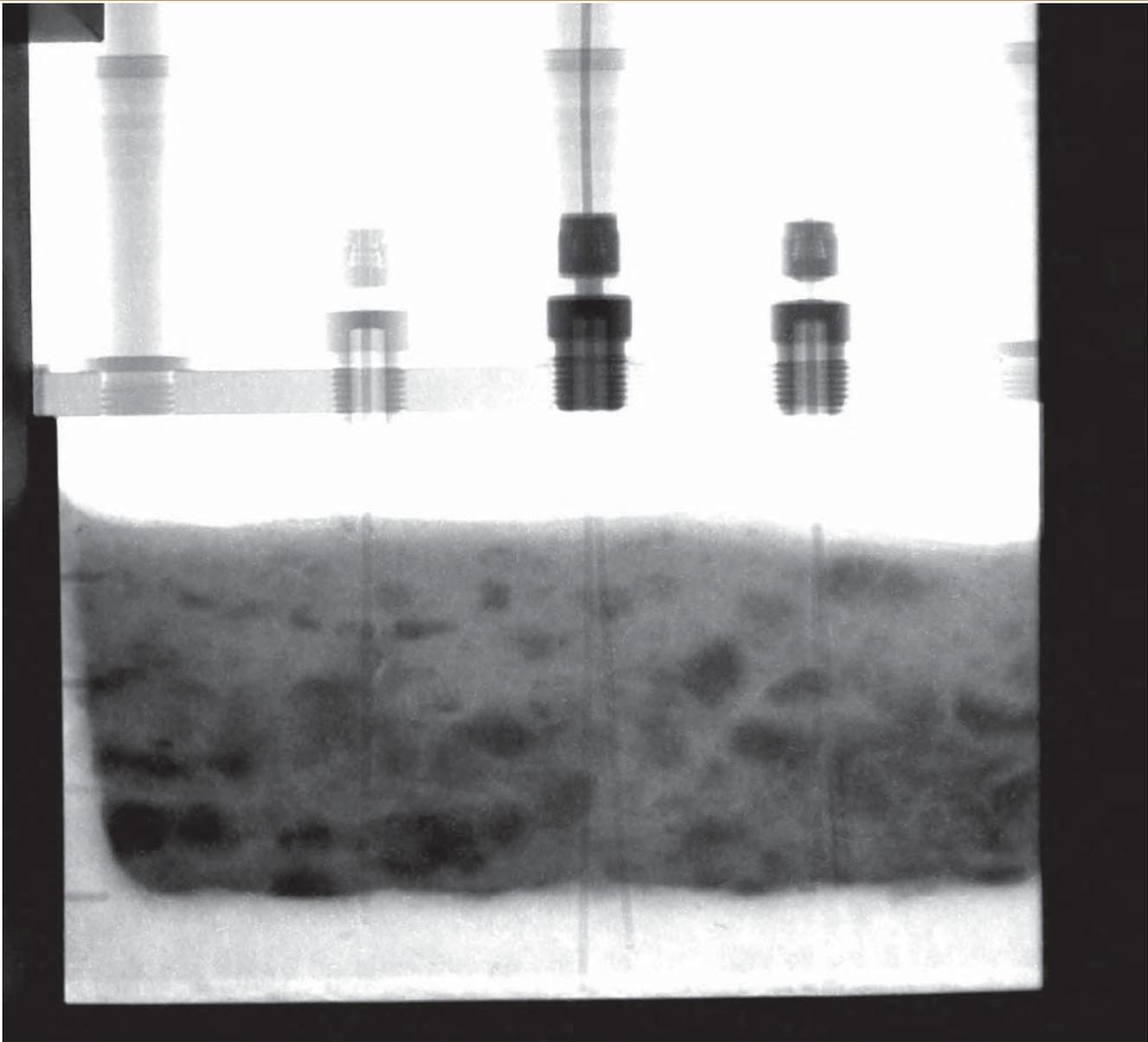


FOTOS: LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN



Neutronenradiographie eines inhomogen verdichteten bentonitgebundenen Formsandes, aufgenommen während der Hitzeeinwirkung (sichtbare Breite des Formsandbehälters ca. 125 mm).

Neutronenradiographie an bentonitgebundenem Formstoff

Eine leistungsstarke Methode zur Untersuchung momentaner Feuchteverteilungen

VON GUNTRAM JORDAN,
CONSTANZE EULENKAMP UND
WOLFGANG W. SCHMAHL, MÜNCHEN,
ELBIO CALZADA UND BURKHARD
SCHILLINGER, GARCHING, HELGE
STANJEK, AACHEN, UDO STEINKEMPER
UND HORST WOLFF, DÜSSELDORF

Bentonitgebundener Formstoff wird beim Metallgießen durch hohe Temperaturen verändert. Zu den auffälligsten Veränderungen gehören die Austrocknung des Porenraums und die Abgabe von Wasser, das auf Mineraloberflächen adsorbiert ist. Darüber hinaus finden aber auch Veränderungen an den Tonmineralen statt. Diese Veränderungen sind von besonderer Bedeutung, da die aus Schichten

aufgebauten Tonminerale für die Bindungseigenschaften des Formstoffs verantwortlich sind. Die Veränderungen können reversibel oder irreversibel sein. Irreversibel sind Reaktionen innerhalb einer Schicht wie z. B. die Abgabe von Hydroxylgruppen. Dagegen wird zum Beispiel die Wasseraufnahme und -abgabe des Zwischenschichttraumes als reversibel betrachtet.

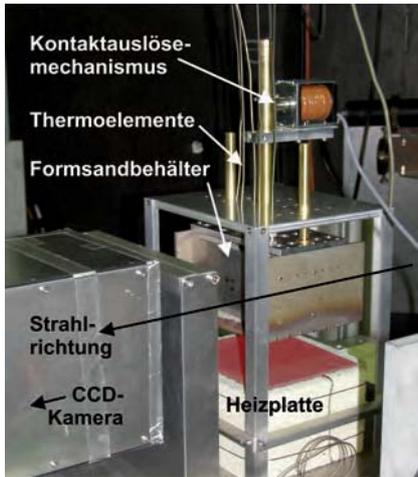


Bild 1: Apparatur zur Untersuchung der Auswirkungen des Metallgusses auf bentonitgebundenen Formstoff.

Es gibt jedoch Untersuchungen, die zeigten, dass die Wasserabgabe aus dem Zwischenschichtraum nicht vollständig reversibel ablaufen muss. So berichteten E. Ferrage u. a. [1] vom Auftreten irreversibler Dehydratation bei Ca-Montmorillonit über 90 °C. R. Couture [2] beobachtete, dass Wasserdampf die Wasseraufnahmekapazität von Bentonit effizient reduzieren kann. Ob die Dehydratation des Zwischenschichtraums teilweise irreversibel verläuft, ist eine Frage von zentraler Bedeutung, denn mit einer irreversiblen Dehydratation ist eine Abnahme der Bindungseigenschaft des Formstoffs verbunden. Die Bindungsqualität wirkt sich unmittelbar auf die Wiederverwendbarkeit des Formstoffs aus. Daher ist es wichtig zu untersuchen, ob die Abnahme der Bindungsqualität, wie sie im industriellen Einsatz beobachtet wird [3, 4], möglicherweise auf eine irreversible Dehydratation zwischen den Schichten zurückzuführen ist. Ist dies nicht der Fall, würde die beobachtete Verschlechterung der Bindungsqualität durch andere Prozesse wie Dehydroxylierungen oder Redoxreaktionen verursacht. Abhängig von der Ursache könnten dann unterschiedliche Stra-

tegien zu einer Verbesserung der Wiederverwendbarkeit von Formstoffen erforscht werden.

Neutronenradiographie

Um Informationen über die Ursachen der Abnahme der Bindungsqualität zu erhalten, sind Methoden hilfreich, die die Feuchteverteilung im Formstoff zeitaufgelöst und quantitativ messen können und gleichzeitig Daten über die momentanen lokalen Temperaturen liefern. Eine solche Methode ist die Neutronenradiographie, die unter anderem am Instrument Antares der Forschungsneutronenquelle „Heinz Maier-Leibnitz“ (FRM II, Garching; [5]) zur Verfügung steht.

Durchführung der Untersuchungen

Neutronenradiographie-Experimente wurden mit glanzkohlenstoffbildnerfreien Mischungen aus 84 %* Quarz, 12 % Na-Bentonit und 4 % Wasser durchgeführt (S&B Industrial Minerals GmbH, Marl). Für die Experimente wurde eine Apparatur entwickelt, mit der die thermische Einwirkung des Gus-

KURZFASSUNG:

Die Wiederverwendbarkeit von bentonitgebundenem Formstoff ist begrenzt. Die Ursachen sind vielfältig. Eine Hauptursache liegt in der Abnahme der Bindefähigkeit der Tonminerale. Wird diese Abnahme ausschließlich durch Bedingungen in der industriellen Anwendung ausgelöst, wie zum Beispiel durch Totbrand oder Versalzung, oder könnte sie auch Folge einer inhärenten Eigenschaft der Tonminerale sein, nämlich einer Minderung der Reversibilität des Wasseraustausches schon bei Temperaturen unter 200 °C?

Mit der Neutronenradiographie kann Wasser im Formstoff während einer Hitze einwirkung quantitativ und in Echtzeit detektiert werden. Untersuchungen mit reinen Quarz-Bentonit-Wasser-Mischungen zeigten nach vier Umläufen keine signifikante Abweichung der Wasserkinematik während der Hitze einwirkung. In Formstoffbereichen, die Temperaturen über 100 °C ausgesetzt waren, verlief die Wassergabe in den verschiedenen Proben vergleichbar. In den Bereichen, die unter 100 °C blieben, hing jedoch der momentane lokale Wassergehalt deutlich von der anfänglichen Feuchte des Formstoffs und von der Qualität der Durchmischung ab. Letztere beeinflusste wiederum deutlich die Ausprägung der Kondensationszone im Formstoff.

ses auf den Formstoff ohne Schmelze untersucht werden kann (Bild 1). Die abgebildete Apparatur steht im Neutronenstrahlengang auf dem Experimentierstand des Instrumentes Antares (FRM II). Zur Durchführung der Untersuchungen wurde ein Behälter (Höhe × Breite × Tiefe ≈ 60 × 140 × 67 mm) mit Formstoff gefüllt und mit Thermoelementen bestückt. Die Thermoelemente wurden am Behälterboden und in Abständen von ganzen vielfachen Zentimetern über dem Boden positioniert. Front- und Rückplatte des Behälters (in Strahlrichtung) wurden aus Aluminium gefertigt. Sie sind durch eine 3 mm breite Spalte von der Kupferbodenplatte getrennt, um einen möglichst homogenen Wärmefluss von der Bodenplatte zum Formstoff zu gewährleisten.

Zum Start des Experiments wird der Kontaktauslösemechanismus betätigt. Dadurch fällt der Formsandbehälter auf die auf ca. 650 °C vorgeheizte Heizplatte.

Um die Veränderungen im Formstoff quantitativ und in Echtzeit zu erfassen, wurden während der Hitze einwirkung Neutronenradiographien mit einer Bildfrequenz von ~0,21 Hz über ca. 24 min aufgenommen. Die Ortsauflösung der Radiographien beträgt ~0,15 mm.

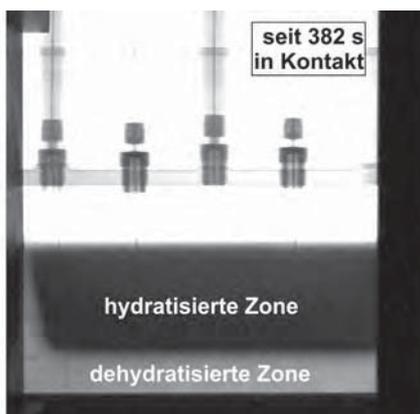
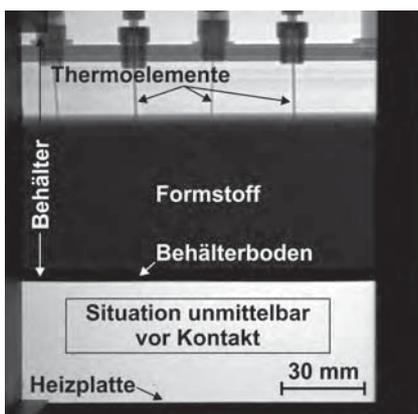


Bild 2: Neutronenradiographien des gefüllten Formstoffbehälters.

* Sofern nicht anders vermerkt, handelt es sich bei den prozentualen Angaben zur Zusammensetzung um Massenanteile.

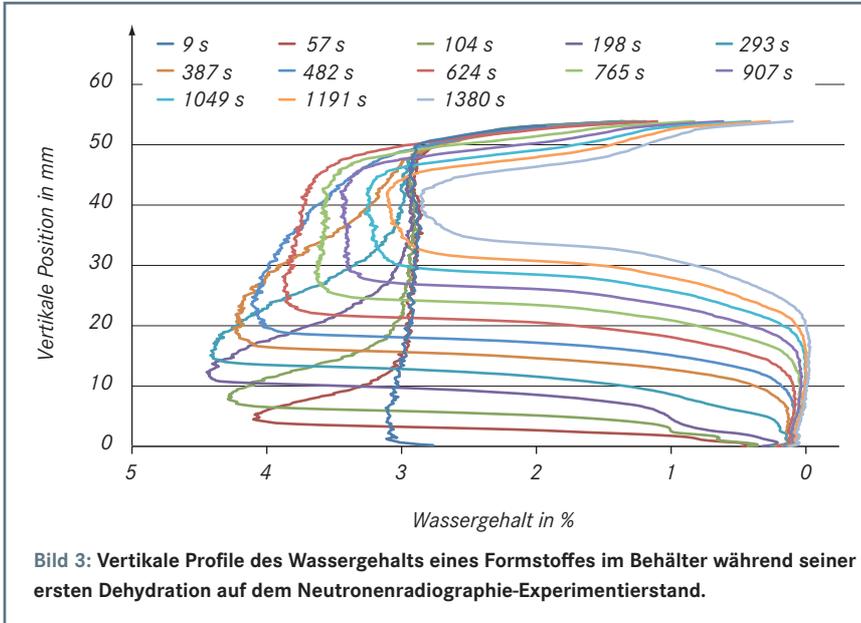


Bild 3: Vertikale Profile des Wassergehalts eines Formstoffes im Behälter während seiner ersten Dehydratation auf dem Neutronenradiographie-Experimentierstand.

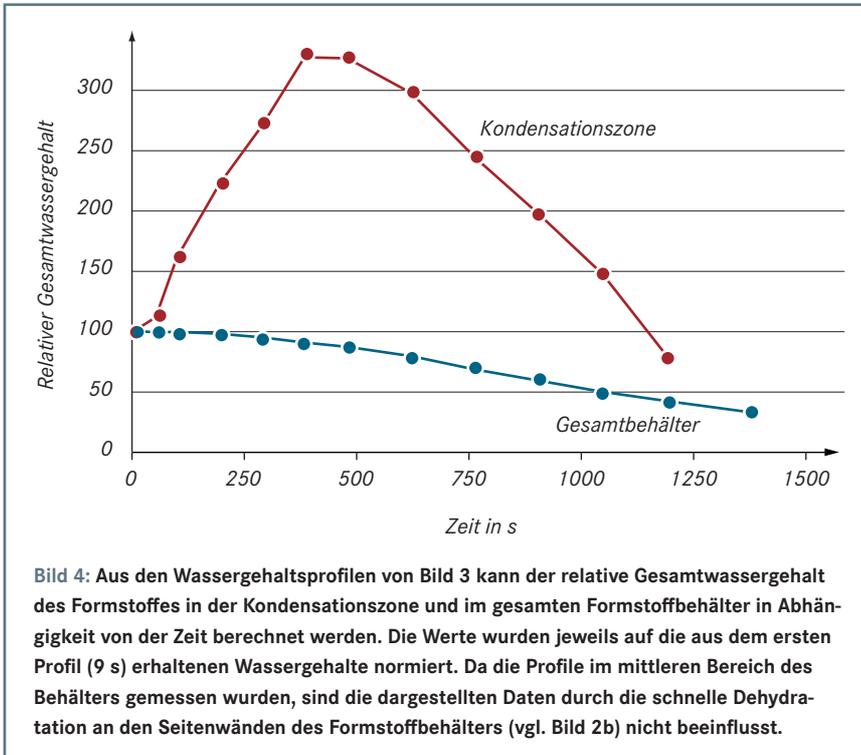


Bild 4: Aus den Wassergehaltsprofilen von Bild 3 kann der relative Gesamtwassergehalt des Formstoffes in der Kondensationszone und im gesamten Formstoffbehälter in Abhängigkeit von der Zeit berechnet werden. Die Werte wurden jeweils auf die aus dem ersten Profil (9 s) erhaltenen Wassergehalte normiert. Da die Profile im mittleren Bereich des Behälters gemessen wurden, sind die dargestellten Daten durch die schnelle Dehydratation an den Seitenwänden des Formstoffbehälters (vgl. Bild 2b) nicht beeinflusst.

Untersuchungsergebnisse

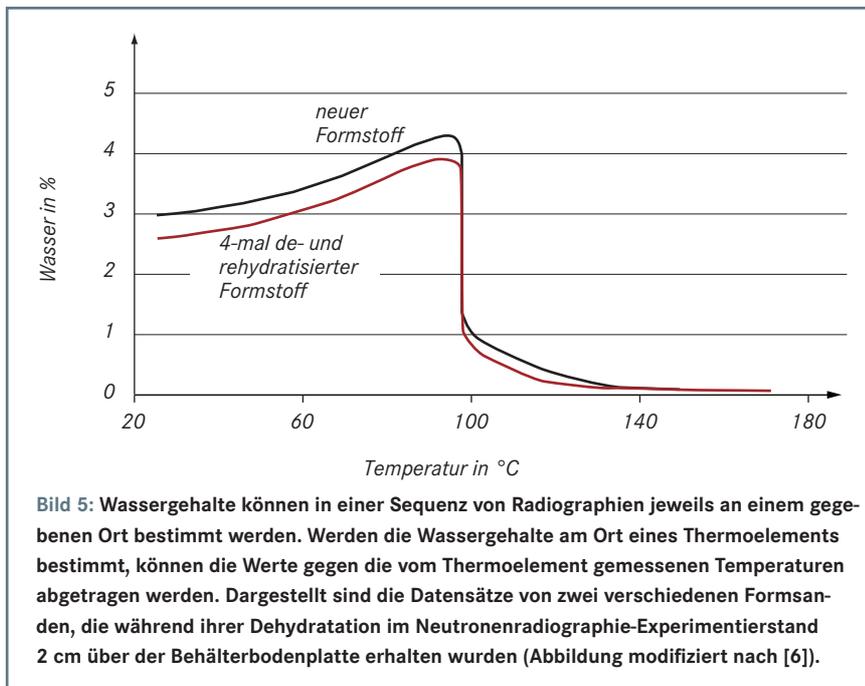
Bild 2a zeigt eine Radiographie, die kurz vor dem Kontakt des Formstoffbehälters mit der Heizplatte entstand (Aufnahme ca. 5 s vor Beginn des Experiments). Der sehr gut erkennbare Behälter befindet sich über der auf 650 °C vorgeheizten Heizplatte. Die aus dem Formstoff herausragenden Thermoelemente sind deutlich erkennbar. Wegen der hohen Neutronenstreuung von Wasserstoff erscheint der wasserhaltige Formstoff im Behälter zunächst dunkel. Bild 2b zeigt den Behälter nach einer Heizplattenkontaktzeit von 382 s. Im unteren Bereich des Behälters erscheint der Formstoff in der Radiographie nun heller. Der hellere Grauwert wird durch eine reduzierte Neutronenstreu-

ung verursacht, die Folge einer Wasserabgabe ist. Der hellere Bereich, der nach 382 s auf eine Dicke von ca. 15 mm angewachsen ist, markiert daher eine Zone mit dehydratisiertem Formstoff. In Bild 2c wurden Bildkontrast und -helligkeit von Bild 2b so verändert, dass die hydratisierte Zone im oberen Bereich des Behälters differenzierter wahrnehmbar ist. Durch die veränderte Bildeinstellung wird erkennbar, dass die Feuchte in der hydratisierten Zone nicht konstant ist. Im unteren Teil der hydratisierten Zone hat sich ein Bereich mit erhöhtem Wassergehalt ausgebildet – die Kondensationszone. In ihr kondensierte das in der dehydratisierten Zone verdampfte Wasser. Im oberen Teil der hydratisierten Zone weist der Formstoff seinen nahezu ur-

sprünglichen Wassergehalt auf. Das Auflösungsvermögen der Neutronenradiographie ist aber nicht nur auf thermisch induzierte Feuchteverteilungen beschränkt. Das Bild S. 24 zeigt, dass die Radiographie auch Feuchteverteilungen durch inhomogene Verdichtung sehr gut detektieren kann. Die inhomogene Verdichtung führte zu einem ungleichmäßig schnellen Voranschreiten der Front zwischen der hydratisierten und dehydratisierten Zone. Darüber hinaus scheint die Ausbildung einer gleichmäßigen Kondensationszone deutlich gestört.

Die Grauwerte der Radiographie können nach einer Korrektur und Normierung in quantitative Wassergehalte umgerechnet werden [6]. Dadurch können vertikale Wassergehaltsprofile durch den Formstoffbehälter erstellt werden. Die Auswertung einer Sequenz von Radiographien liefert die zeitliche Entwicklung dieser Profile. Zur Berechnung eines Datenpunktes im Profil wurde in der Radiographie jeweils über einen Streifen mit 1 × 330 Pixeln gemittelt. Bild 3 zeigt die Profilentwicklung während der Dehydratation eines neuen Formstoffes. Die zeitlichen Entwicklungen der Dehydratationszone im unteren Teil des Formstoffbehälters und der Kondensationszone im unmittelbar darüber liegenden Bereich sind deutlich zu erkennen. Die Dehydratation des Formstoffes begann am Behälterboden und setzte unmittelbar nach dem Kontakt mit der Heizplatte ein. Anfänglich entwich das Wasser auf unterschiedlichen Wegen gleichzeitig: 1. zur Seite durch die zwei Spalte zwischen der Bodenplatte und der Front- und Rückplatte und 2. nach oben, wo es im kühleren Bereich wieder kondensierte. Nach ca. 380 s (Bild 3) war die Dehydratationsfront so weit von den Spalten entfernt, dass das Wasser nicht mehr gegen den Temperaturgradienten entweichen konnte, sondern nur noch nach oben in Richtung abnehmende Temperaturen. Mit zunehmender Zeit wurden die Dicke (Bild 3) und der Wassergehalt (Bild 4) der Kondensationszone zunächst größer, während der Wassergehalt des gesamten Behälters kontinuierlich abnahm. Nach ca. 500 s war im Experiment der maximale Wassergehalt in der Kondensationszone erreicht. Danach wurde das System vom Wasserverlust aus dem offenen Formstoffbehälter zunehmend beeinflusst.

Der zeitliche Verlauf lokaler Wassergehalte im Formsand kann auch gegen die dort herrschende momentane Temperatur geplottet werden. Dazu werden die Grauwerte einer Radiographie-Sequenz in direkter Nachbarschaft zu einem Thermoelement ausgelesen und mit den Messwerten des Thermoelements synchronisiert. In Bild 5 sind die Wassergehalte des Formstoffes 2 cm über der Bodenplatte gegen die an dieser Stelle gemessenen Tempera-



turen abgetragen. Wassergehalt-Temperatur-Diagramme wie in Bild 5 unterscheiden sich von Plots thermogravimetrischer Analysen (TG). Während mit der TG beim Aufheizen nur der Wasserverlust der gesamten Formstoffprobe bestimmt werden kann, zeigen Radiographien auch Wasserverteilungen innerhalb einer Probe. Darüber hinaus ist im Radiographieexperiment die Aufheizrate nichtlinear. Bild 5 verdeutlicht einen generellen Prozess im Formstoff: Einer Dehydratation über 100 °C geht stets eine signifikante Erhöhung des Feuchtegehaltes in der Kondensationszone unter 100 °C voraus. Darüber hinaus sind in den Wassergehalt-Temperatur-Diagrammen über 100 °C im Rahmen der Nachweisgrenzen keine Anzeichen erkennbar, die auf einen Verlust der Hydroxylgruppen der Tonminerale hindeuten könnten.

Nach der Dehydratation auf dem Experimentierstand wurde der Gesamtwasser- verlust des Formstoffs gravimetrisch bestimmt und durch Zugabe von entionisiertem Wasser ausgeglichen. Die Ungenauigkeit der gravimetrischen Messung führte zu einer Variation der Gesamtfeuchtigkeit des Formsandes von maximal ca. 0,1 g/g mittlere Gesamtfeuchte. Nach einer anschließenden Durchmischung folgte eine dreitägige Ruhephase im geschlossenen System. Untersuchungen mit dem Neutronendiffraktometer ergaben [6], dass die dehydratisierten Zwischenschichträume spätestens zweieinhalb Stunden nach der Wasserzugabe wieder auf die ursprüngliche Größe anschwellen. Aufgrund der Nachweisgrenze der Neutronendiffraktometrie war jedoch nicht feststellbar, ob alle Zwischenschichträume rehydratisierten. Durch die dreitägige Ruhephase war jedoch gewährleistet, dass zumindest hinreichend Zeit für

eine Rehydratation der Zwischenschicht- räume zur Verfügung stand. Nach der Ruhephase wurde der Formstoff erneut auf dem Experimentierstand dehydratisiert.

Der De- und Rehydratationszyklus wurde insgesamt viermal durchgeführt. Die dabei aufgenommenen Radiographieprofile (vgl. [6]) und Wassergehalt-Temperatur-Kurven (Bild 5) zeigen keine signifikanten Veränderungen in den De- und Rehydratationsverläufen. Die auffälligste Veränderung betrifft die Verschiedenheit der anfänglichen Wassergehalte im hydratisierten Formstoffbereich unter 100 °C. Diese Verschiedenheit der anfänglichen Wassergehalte resultierte aus der Ungenauigkeit der gravimetrischen Bestimmung des Gesamtwasserverlusts durch die vorangegangene Dehydratation. Die vor der Ruhephase zugegebene Wassermenge glich daher den vorangegangenen Verlust nicht völlig exakt aus. Darüber hinaus kann auch inhomogene Formstoffdurchmischung zu einer (örtlichen) Verschiedenheit der anfänglichen Wassergehalte führen (Bild S. 24).

Zusammenfassung und Ausblick

Aus oben erwähnten Neutronendiffraktometrie-Experimenten folgt, dass die Verschiedenheit der anfänglichen Wassergehalte im Formstoff den Wassergehalt in den Zwischenschichträumen nicht wesentlich beeinflussen kann, da diese im Rahmen der Nachweisgrenze nach spätestens zweieinhalb Stunden rehydratisiert waren. Daher führt die Verschiedenheit der anfänglichen Wassergehalte im Wesentlichen nur zu verschiedenen Wassermengen in den Formstoffporen und auf den Mineraloberflächen. Nach [7] wird bei einer Temperatur von mehr als 100 °C die Kinetik der Abgabe

von Wasser, das an Mineraloberflächen adsorbiert ist, wahrscheinlich durch die Verdichtung des Formstoffs bestimmt. Diese Annahme ist auch auf Wasser in Poren übertragbar. Die Angleichung der Wassergehalt-Temperatur-Kurven bei Temperaturen von mehr als 100 °C (Bild 5) ist daher sehr wahrscheinlich eine direkte Folge der ähnlichen Verdichtung der beiden Proben.

Es ist gegenwärtig unbekannt, ob die heiß-feuchten Bedingungen in der Kondensationszone (<100 °C) oder die heiß-trockenen Bedingungen in der dehydratisierten Zone (>100 °C) einen stärkeren Einfluss auf die Reversibilität der Wasserabgabe und -aufnahme in den Zwischenschichträumen haben. R. Couture [2] zeigte zumindest, dass Wasserdampf bei Bentonit zu einer Reduzierung des Quellungsvermögens führt. Falls bei der durchgeführten Anzahl von De- und Rehydratationszyklen irreversible Veränderungen an den Tonmineralen auftraten, waren sie für die Wasserkinematik im Formstoff ohne erkennbare Signifikanz. Daher ist nun wichtig, die Auswirkungen der De- und Rehydratationszyklen nicht nur auf die Wasserkinematik, sondern auch auf die Formstoffeigenschaften wie zum Beispiel die Nasszugfestigkeit zu untersuchen. Darüber hinaus muss in einem weiteren Schritt untersucht werden, wie sich additivhaltige Formstoffe von den hier verwendeten reinen Quarz-Bentonit-Wasser-Mischungen unterscheiden.

Die Autoren danken Dr. Cornelis Grefhorst und Dipl.-Ing. Sandra Böhnke (S&B Industrial Minerals GmbH, Marl) für hilfreiche Diskussionen und die freundliche Bereitstellung der Formstoffproben.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03G0707 gefördert.

Prof. Dr. Guntram Jordan, Dr. Constanze Eulenkamp, Prof. Dr. Wolfgang W. Schmahl, Ludwig-Maximilian-Universität München, Dipl.-Ing. Elbio Calzada, Dr. Burkhard Schillinger, TU München, Garching, Prof. Dr. rer. nat. Helge Stanjek, RWTH Aachen, Dipl.-Ing. Udo Steinkemper, Dr.-Ing. Horst Wolff, IfG - Institut für Gießertechnik gGmbH, Düsseldorf

Literatur:

- [1] *American Mineralogist* 92 (2007), [Nr. 7], S. 994-1006.
- [2] *Nature* 318 (1985), Nov., S. 50-52.
- [3] *Gießerei-Praxis* (2004), [Nr. 1], S. 12-18.
- [4] *Giesserei* 92 (2005), [Nr. 3], S. 63-67.
- [5] *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 651 (2011), Sept., S. 312-314.
- [6] *Clays and Clay Minerals* 61 (2013), [Nr. 2], S. 133-140.
- [7] *Wie* [6] 49 (2001), [Nr. 5], S. 433-443.