

DIFFERENTIAL THERMOANALYSE IN DER STRUKTUR- UNTERSUCHUNG DER ALS FORMMASSENBINDESTOFFE IN DER GIESSEREITECHNIK ANGEWANDTEN MONTMORILLONITISCHEN FORMLEHME

A. Micker und M. Tokarski

INSTITUT FÜR MASCHINENBAU DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN OPOLE,
VR POLEN

(Eingegangen am 6. Juni 1984; in revidierter Form am 28. September 1984)

The hitherto presented results of researches of DTA of montmorillonite binding agent, applied in the moulding sand for foundry practice. With the aid of this method the temperature of dehydration and dehydroxylation of binding agent with the addition and without of wash oil have been defined.

As a result of our investigations it has been found that the same oil rises the appearance of these effects.

With the aid of DTA these has also been defined structural changes occurring in montmorillonite binding agent, subjected to the activity of high temperature.

Ein grundlegendes Problem der modernen Gießereitechnik ist die Gewährleistung einer hohen Qualität und besonders der Beständigkeit der Formmassen. Eine entsprechende Beständigkeit kann durch Zusätze organischer Herkunft, wie z.B. Teere, Asphalte, Polystyrolmehle und auch Öle erreicht werden.

In eigenen Untersuchungen wurde festgestellt, daß ein Zusatz von Waschöl besonders günstige Wirkungen auf die Formmassenbeständigkeit hat [1, 2]. Bei dem Waschöl handelt es sich um das bei der unvollkommenen Hochtemperaturverbrennung des Erdgases zu Acetylen anfallende Abfallprodukt. Der Mechanismus der Einwirkung von Waschöl auf das Gefüge des montmorillonitischen Bindestoffes ist bisher trotz vieler mit verschiedenen Methoden durchgeführten Untersuchungen nicht geklärt [3, 4].

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, diese Frage zu klären, wobei vorausgesetzt wird, daß die Formmassenbeständigkeit von der Dehydroxylierungstemperatur des montmorillonitischen Bindestoffes abhängt und daß die Dehydratisierungstemperatur ausschlaggebend für die bindenden Eigenschaften ist.

Mit dieser Voraussetzung wurden Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluß des Waschöles auf die Dehydratisierungs- und Dehydroxylierungstemperatur des untersuchten Bindestoffes zu ermitteln. Die Untersuchungen wurden mittels Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie unter Verwendung eines Derivatographen

(System Paulik–Erdey, MOM, Budapest) durchgeführt. Der Einfluß des Waschölsatzes in der Formmasse auf die thermische Veränderungen der Bindestoffe wurde in Abhängigkeit von der Rösttemperatur der Bindestoffe mit und ohne Ölgehalt sowie als Funktion des Ölgehaltes in den Bindestoffen untersucht.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Der montmorillonitische Bindestoff und auch die Mischung dieses Bindestoffes mit Waschöl wurden differentialthermoanalytischen und thermogravimetrisch untersucht. Zur Homogenisierung des Ölgehaltes im ganzen Bindestoffvolumen wurde die Mischung 24 Stunden im Exsikkator aufbewahrt. Waschöl wurde in einer Menge von 5% Gew. dem Bindestoff zugegeben. Die derivatographische Untersuchungen des Bindestoffes und dessen Mischung mit dem Öl wurde in Abhängigkeit von der Rösttemperatur des Ölgehaltes ausgeführt. Die Proben wurden 2 Stunden bei Temperaturen von 373, 473, 573, 673, 773, 873 und 973 K geröstet.

Die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse und der Thermogravimetrie sind in Abb. 1 und 2 sowie in der Tabelle 1 dargestellt. Die Resultate erlauben folgende Feststellungen:

- Im öllösen montmorillonitische Bindestoff treten bei Temperaturen von 403, 948 und 1133 K endotherme Effekte und bei 708 und 1183 K exotherme Effekte auf (Abb. 1).

Der erste endotherme Effekt bei 403 K hängt mit der Dehydratisierung des Montmorillonits zusammen. Die nächsten Effekte bei Temperaturen von 948 K und 1133 K sind der Dehydroxylierung und dem exothermen Gitterzusammenbruch dieses Minerals zuzuschreiben.

Der bei der Temperatur von 708 K auftretende exotherme Effekt ist dagegen durch das Verbrennen der in dem untersuchten Bindestoff enthaltenen organischen Substanzen verursacht.

- In dem Gemisch von Bindestoff und Waschöl treten die endothermen Effekte bei Temperaturen von 408, 968, 1053 und 1128 K auf. Das in dem Bindestoff enthaltene Waschöl verursacht deswegen die der Dehydratisierung zuzuschreibende Temperaturerhöhung von 403 bis 408 K und die mit der Dehydroxylierung zusammenhängende von 948 bis 968 K.

Der Gitterzusammenbruch der in dem Produkt enthaltenen Minerale erfolgt bei 1193 K. Der zusätzliche exotherme Effekt in den DTA-Kurven des Bindestoffes bei 663 K tritt infolge Verbrennens des Waschöles auf (Abb. 1).

Mit dem Ansteigen der Rösttemperatur der untersuchten Mischung von Bindestoff und Öl von 373 auf 973 K treten bestimmte Veränderungen der charakteristischen endo- und exothermen Effekte auf.

Die Dehydratisierungstemperatur dieser Mischung steigt nach dem Rösten bei 773, 873 und 973 K von 403 auf 423 K an. Rösten der Bindestoffmischung mit Waschöl hat das Verschwinden des obigen Effektes zur Folge. Ebenfalls steigt die Temperatur

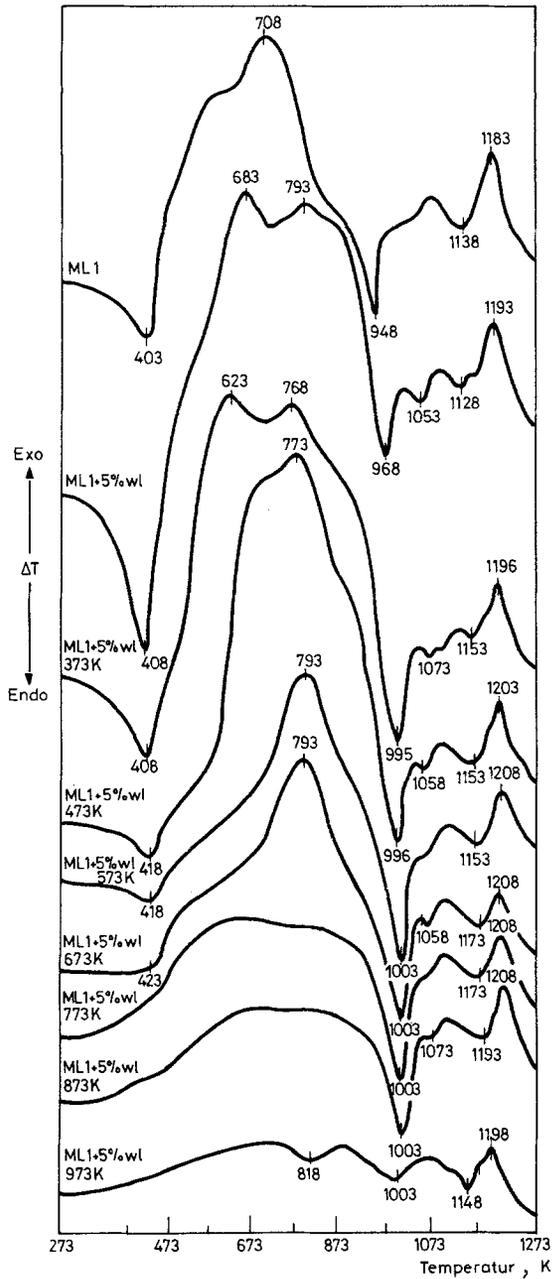


Fig. 1 DTA-Kurven des montmorillonitischen Bindestoffes ML 1 bei verschiedenen Waschölgelhalten

Tabelle 1 Temperaturen der thermischen Effekte des mit Waschöl 1 versetzten montmorillonitischen Bindestoffes MLI bei verschiedenen Rosttemperaturen

Probenbezeichnung	Effekte		exotherme, K	Verhältnis $m:n$	Verhältnis $p:s$	Gesamter Gewichtsverlust der Probe, %
	endotherme, K	exotherme, K				
MLi	403, 948,	1133	708, 1183	3.2 : 4.3 = 0.74	1.5 : 2.5 = 0.6	9.5
MLi + 5% W1	408, 968, 1053,	1128	663, 798, 1193	7.0 : 5.4 = 1.2	1.0 : 3.25 = 0.3	14.5
MLi + 5% W1 - 373 K	408, 998, 1073, 1153	1153	623, 768, 1198	3.5 : 4.4 = 0.79	1.0 : 3.5 = 0.28	10.0
MLi + 5% W1 - 473 K	418, 998, 1058, 1153	1153	773	2.0 : 5.8 = 0.34	1.6 : 4.25 = 0.37	11.0
MLi + 5% W1 - 573 K	418, 1003,	1163	793	1.25 : 5.4 = 0.23	1.7 : 3.75 = 0.45	8.0
MLi + 5% W1 - 673 K	423, 1003, 1058, 1173	1173	793	1.2 : 4.5 = 0.26	1.4 : 3.0 = 0.46	6.0
MLi + 5% W1 - 773 K	1003,	1173	1203	0.75 : 4.0 = 0.18	1.5 : 2.5 = 0.6	5.5
MLi + 5% W1 - 873 K	1008, 1073, 1183	1183	1208	0.8 : 2.7 = 0.29	1.5 : 1.25 = 1.2	4.0
MLi + 5% W1 - 973 K	818, 1003,	1148	1198	0.5 : 1.7 = 0.29	0.75 : 1.0 = 0.75	3.0

m - %-e Gewichtsverlust der Probe im Bereich 293-573 K; n - %-e Gewichtsverlust der Probe im Bereich 773-1023 K; p - %-e Gewichtsverlust der Probe im Bereich 913-1023 K; s - %-e Gewichtsverlust der Probe im Bereich 773-913 K.

des endothermen Effektes der Dehydroxylierung der untersuchten Mischung an. Dieser Effekt tritt im Falle des öllösen Bindestoffes bei 948 K und im Falle von Bindestoff mit Waschöl bei 873 K auf. Nach dem Rösten dieser Mischung bei 968 K tritt dagegen dieser Effekt erst bei 1008 K auf.

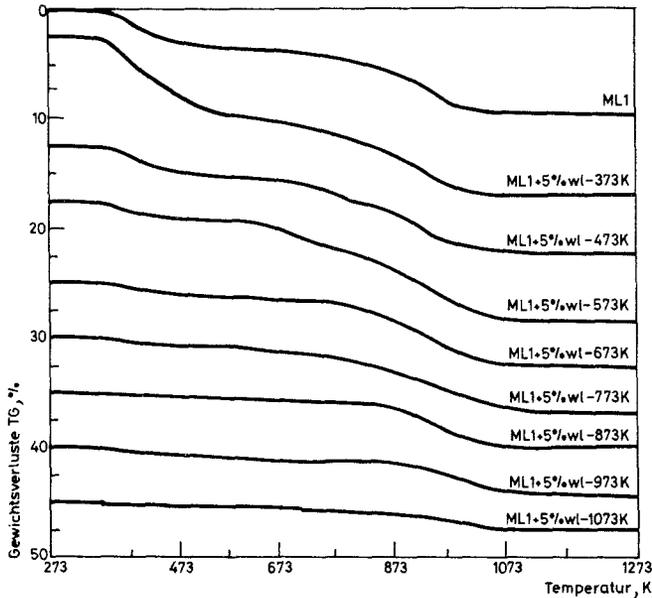


Fig. 2 TG-Kurven des montmorillonitischen Bindestoffes ML 1 mit 5 Gew. % Waschöl 1 bei verschiedenen Rösttemperaturen

Die Verlagerung des Dehydroxylierungseffektes des montmorillonitischen Bindestoffes nach höheren Temperaturen unter dem Einfluß von Waschöl deutet auf dessen größere thermische Stabilität hin.

Unter dem Waschöleinfluß erhöht sich auch die Temperatur des exothermen Effektes, der dem Zusammenbruch der kristallinen Struktur der in dem untersuchten Bindestoff enthaltenen Minerale zuzuschreiben ist, von 1183 auf 1193 K. Die Exothermen Effekte, die von dem Abbrennen des Waschöles und der organischen Verbindungen im Bindestoff herrühren, treten bis zu einer Rösttemperatur von 673 K auf. Bei höheren Rösttemperaturen der Bindestoffmischung mit Waschöl verschwinden diese Effekte.

Die differentialthermoanalytischen Untersuchungen wurden gleichzeitig mit thermogravimetrischen vorgenommen. In den TG-Kurven des öllösen Bindestoffes sind zwei prinzipielle Stadien des Probengewichtsverlustes zu erkennen. Der erste Gewichtsverlust ist zwischen 293 K und 573 K zu beobachten und betrifft die reversible Dehydratisierung des Montmorillonits. Die Dehydroxylierung von Montmorillonit ver-

ursacht den zweiten irreversiblen Gewichtsverlust zwischen 773 K und 1023 K. Der Gewichtsverlust des untersuchten Bindestoffes beträgt 9.5%.

Für Bindestoff mit Waschölzusatz tritt ein gradueller Gewichtsverlust der Probe auf, wobei die erste Gewichtsabnahme in den Temperaturbereich von 293–473 K und die zweite in den von 473 K bis 573 K fällt. Diese Erscheinung steht mit dem Verbrennen des Öles in Zusammenhang. Der Gewichtsverlust der Bindestoffmischung mit Öl beträgt 14.5%.

Der Gewichtsverlust der Probe nimmt unter dem Einfluß des Röstens des Bindestoffes mit Öl bei Temperaturen von 373 bis 873 K ab und beträgt für die Rösttemperatur von 973 K ca. 3.0% (Abb. 2). Die Gewichtsverluste sind für einzelne Temperaturbereiche sowie für die Verhältnisse m/n and p/s in Tabelle 1 zusammengefaßt, wobei die Symbole folgende Bedeutung haben:

m – prozentualer Gewichtsverlust der Probe im Temperaturbereich von 293–573 K, welcher hauptsächlich das intralamellare Wasser oder das im Intralamellarraum adsorbierte Öl betrifft;

n – prozentualer Gewichtsverlust der Probe im Temperaturbereich von 773–1023 K, welcher die Hydroxylgruppen der Oktaederschichten betrifft;

p – prozentualer Gewichtsverlust der Probe im Temperaturbereich von 913–1023 K, der die Hydroxylgruppen des Montmorillonits betrifft;

s – prozentualer Gewichtsverlust der Probe im Temperaturbereich von 773–913 K, der die OH-Gruppen der Illitschichten betrifft.

Der grössere Gewichtsverlust der Bindestoffmischung mit Öl (14.5%) im Vergleich zu dem des öllosen Bindestoffes (9.5%) kann man mit der Erhöhung des Hydratisierungsgrades des Montmorillonits erklärt werden. Der Hydratisierungsgrad ist durch die Größe m/n charakterisiert und beträgt für den öllosen Bindestoff 0.74 und für den Bindestoff mit Öl 1.2.

Der untersuchte Bindestoff enthält außer Montmorillonit auch andere Komponenten, unter anderem Illit. Dieser befindet sich im Bindestoff z.T. in ungebundenem Zustande als Mischungskomponente, z.T. im gebundenen Zustande als Wechsellagerungsmineral mit Montmorillonit [3]. Der Zusatz von Öl zum Bindestoff bewirkt eine Vermehrung der in das Montmorillonitgitter eingebauten Illitschichtpakete. Dadurch ist die Abnahme des Verhältnisses p/s zu erklären, dessen Wert für den öllosen Bindestoff 0.6 und für den mit Öl 0.3 beträgt. Durch Rösten des Bindestoffes mit Öl steigt dieses Verhältnis auf einen Wert von 1.2 an. Waschöl bewirkt also zuerst eine Vermehrung der in die Kristallstruktur des Montmorillonits eingebauten Illitschichtpakete und danach beim Rösten der Bindestoffmischung mit Öl eine Verminderung dieser Schichtpakete.

Die obengenannten Beobachtungen erklären gewisse Änderungen der technischen Eigenschaften von Formmassen bei Waschölzugabe. Die besseren Festigkeitseigenschaften dieser Formmassen bei Raumtemperatur zeigen, daß sie als Resultat der Erhöhung des Hydratisierungsgrades, d.h. der Besetzung der Zwischenschichtträume des Montmorillonits durch Öl anzusehen sind.

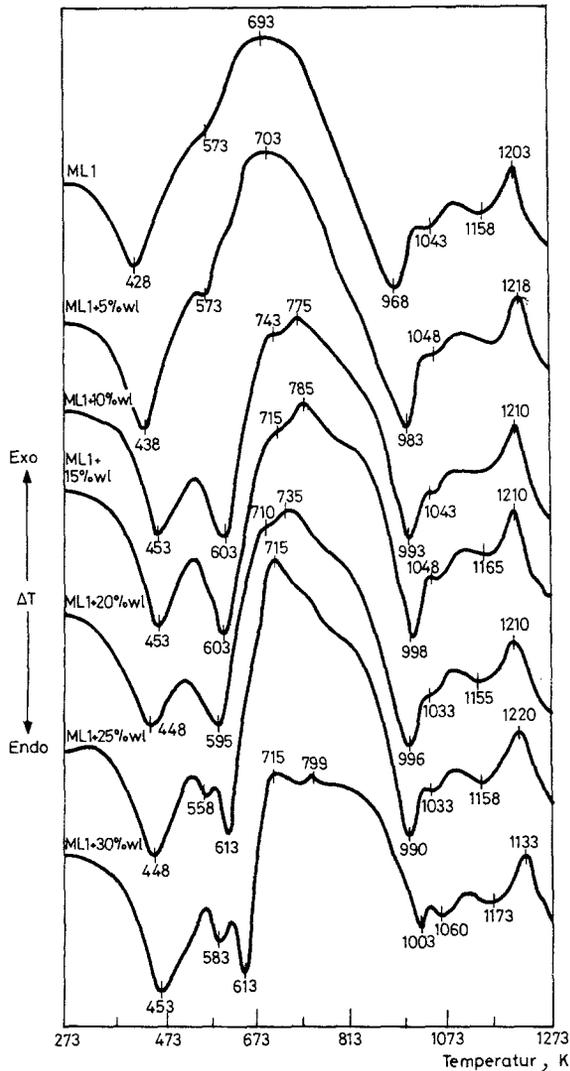


Fig. 3 DTA-Kurven des montmorillonitischen Bindestoffes ML 1 mit 5 Gew. % Waschöl 1 bei verschiedenen Rösttemperaturen

Die Zunahme der Festigkeitseigenschaften der Formmassen bei Zusatz von Waschöl bestimmt die Funktion der Verbrennungstemperatur und kann mit der Verminderung der in die Montmorillonitstruktur eingebauten Illitpaketen zusammenhängen.

Die Ergebnisse der differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Untersuchung des montmorillonitischen Bindestoffes in Abhängigkeit vom Waschölgelgehalt sind in den Abb. 3 und 4 dargestellt sowie in Tabelle 1 zusammengefaßt.

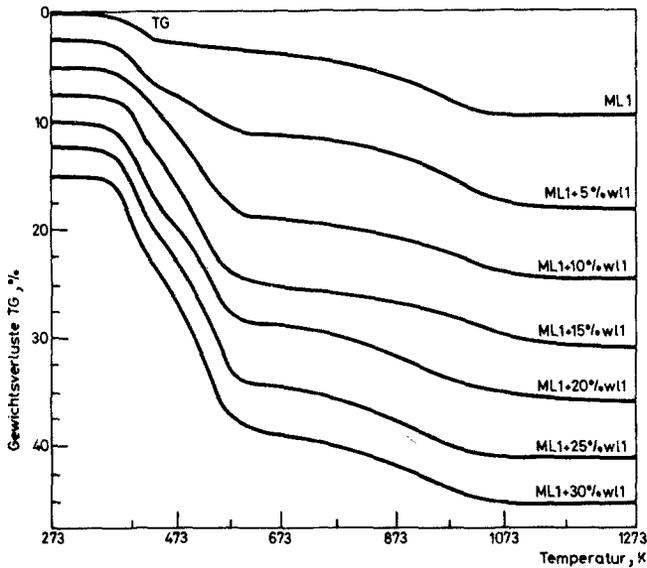


Fig. 4 TG-Kurven des montmorillonitischen Bindestoffes bei verschiedenen Waschölgehalten 1

Die Untersuchungen wurden in Argonatmosphäre durchgeführt. Der Ölgehalt des Bindestoffes betrug 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Gew. % (Abb. 3). Aus den angegebenen DTA-Kurven ist zu ersehen, daß die Einführung von Waschöl in den montmorillonitischen Bindestoff folgendes bewirkt:

- Eine Erhöhung der Temperatur des endothermen Effektes der Dehydratisierung. Dieser Effekt tritt im Falle des montmorillonitischen Bindestoffes bei 428 K und im Falle des Bindestoffes mit 30% Öl bei 453 K auf.
- Eine Erhöhung der Temperatur des endothermen Effektes der Dehydroxylierung. Dieser Effekt tritt beim untersuchten Bindestoff bei 968 K, beim Bindestoff mit 30% Ölgehalt dagegen bei 1003 K auf.
- Das Erscheinen neuer endothermer Effekte, die sich unmittelbar an die auf die Dehydratisierung des Bindestoffes zurückzuführenden Effekte anschließen.

Die Intensität dieser thermischen Effekte nimmt mit dem Ölgehalt des Bindestoffes zu. In den DTA-Kurven treten diese Effekte bei immer höheren Temperaturen in Erscheinung (573, 603, 613 und 643 K). Diese thermischen Effekte des ölhaltigen Bindestoffes hängen mit dem Verdampfen des im Volumen zwischen den Schichtpaketen des Bindestoffes adsorbierten Öls zusammen.

- Das Erscheinen neuer exothermer Effekte bei Temperaturen von 710, 713 und 715 K ist auf das Verbrennen von Ölfractionen zurückzuführen. Die geringe Intensität dieser Effekte zeigt, daß nur ein geringer Teil des Öles verdampft und der Rest an dem Bindestoff gebunden wurde.

Tabelle 2 Temperaturen der thermischen Effekte des montmorillonitischen Bindestoffes MLi bei verschiedenen Gehalten an Waschöl 1

Probenbezeichnung	Effekte		exotherme, K	Verhältnis $m:n$	Verhältnis $p:s$	Gesamter Gewichtsverlust der Probe, %
	endotherme, K					
MLi	428, 573, 1043, 1158	693	1203	2.6:4.25 = 0.61	2.5:1.65 = 1.42	9.75
MLi + 5% W1	438, 573, 983, 1048, 1160	703	1216	7.6:4.25 = 1.7	2.5:1.75 = 1.42	16.5
MLi + 10% W1	453, 603, 993, 1043	713, 773, 1043	1210	16.5:3.7 = 4.4	1.75:1.4 = 1.25	22.0
MLi + 15% W1	453, 603, 998, 1048, 1165	715, 785, 1048,	1210	23.5:3.5 = 6.7	1.75:1.3 = 1.34	28.5
MLi + 20% W1	448, 595, 990, 1033, 1155	710, 735, 1210	1210	25.0:4.0 = 6.2	1.75:2.5 = 0.7	33.25
MLi + 25% W1	448, 558, 605, 613, 990, 1083, 1158	715	1220	30.5:4.5 = 6.7	2.0:2.5 = 0.8	38.75
MLi + 30% W1	453, 583, 643, 1003, 1060, 1133	715, 799, 1133	1133	34.0:4.0 = 8.5	1.75:3.0 = 0.58	43.0

m — %-e Gewichtsverlust der Probe im Bereich 293—573 K; n — %-e Gewichtsverlust der Probe im Bereich 773—1023 K; p — %-e Gewichtsverlust der Probe im Bereich 913—1023 K; s — %-e Gewichtsverlust der Probe im Bereich 773—913 K.

Aus den thermogravimetrischen Untersuchungen folgt, daß mit dem Anwachsen des Ölgehaltes des montmorillonitischen Bindestoffes der Gewichtsverlust von 9.75% (ölfreier Bindestoff) auf 43% (Bindestoff mit 30% Öl) steigt (Abb. 4, Tabelle 2).

Gleichfalls wächst das Verhältnis m/n , welches im Falle des ölfreien Bindestoffes 0.61 und im Falle des Bindestoffes mit 30% Öl 8.5% beträgt.

Daraus geht hervor, daß der Hydratisierungsgrad des montmorillonitischen Bindestoffes zunimmt. Die Erhöhung des Ölgehaltes des untersuchten Bindestoffes verursacht hingegen eine Verminderung des Verhältnisses p/s . Demnach wird der Gehalt der in die Kristallstruktur des Montmorillonits eingebauten Illitschichtpakete erhöht. Diese Beobachtung hängt mit den Änderungen der Festigkeitseigenschaften der Formmassen in Abhängigkeit vom Ölgehalt zusammen. Bei Gehalten von mehr als 0.5 Gew. % bewirkt Waschöl keine weitere Steigerung der Festigkeitseigenschaften, also in erster Linie der Druckfestigkeit, der Zugfestigkeit und der Scherfestigkeit nasser Formmassen.

Literatur

- | | |
|--|---|
| 1 E. Dobiejewska und A. Micker, <i>Przegląd Odlewnictwa</i> , 11 (1978) 260. | 3 D. Boenisch, <i>Disamatic Convention</i> , Copenhagen, 1971, p. 28. |
| 2 A. Micker, <i>Dissertation. Politechnika Wrocławska</i> , Wrocław, 1980. | 4 H. Berndt, <i>Kohlenstaubfreier Formsand, Gießerei</i> , 26 (1969) 761. |

Zusammenfassung — Die Differentialthermoanalyse eignet sich zur Bestimmung der thermischen Stabilität der in Formmassen angewandten montmorillonitischen Bindestoffe. Mit der DTA-Methode können die bei hohen Temperaturen in diesen Bindestoffen auftretenden strukturellen Änderungen bestimmt werden. Waschöl erhöht die Dehydratisierungs- und Dehydroxyierungstemperatur des montmorillonitischen Bindestoffes. In der Folge steigert also die Suszeptibilität des Obigen zur Hydratation und auch die thermische Stabilität.

Резюме — Представлены результаты исследований термического разностного анализа и термогравиметрического монтмориллонитового вяжущего вещества, применяемого в формовочных массах для литейного производства. С помощью этого метода определены температуры дегидратации и дегидроксиляции вяжущего вещества с добавкой промывного масла и без этой добавки. Установлено, что масло повышает температуру появления данных результатов. При помощи термического разностного анализа определены также структурные изменения, происходящие в монтмориллонитовом вяжущем веществе, подвергнутом действию высоких температур.