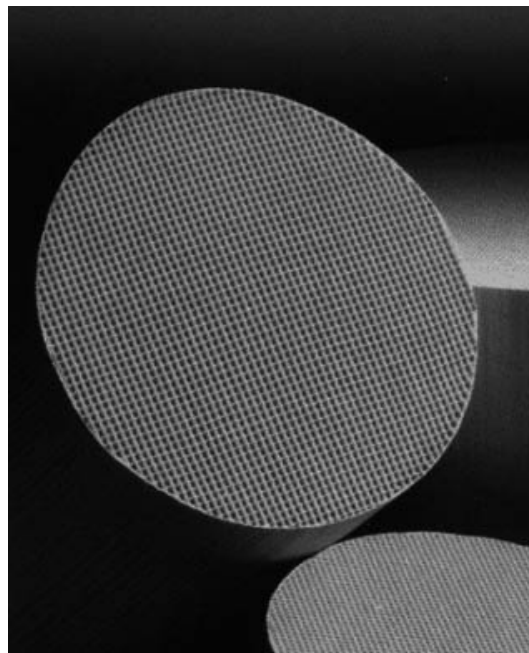


Beschleunigte Cordieritbildung im Scherben

unterstützt durch eine geeignete Rohstoffauswahl und/oder durch eine Katalysatorenzugabe



Zusammenfassung der
Studienarbeit für die Ausbildung zum Keramiktechniker von :

Lindt Michèle
Dresden, 23.05.07

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	2
1. AUFGABENSTELLUNG UND ZIELSETZUNG.....	3
2. EINFÜHRUNG.....	3
2.1 THEORETISCHE VORBETRACHTUNG: CORDIERIT.....	3
2.2 DIE ENTSTEHUNG VON CORDIERIT IM BRAND.....	4
3. DIE REFERENZMASSE 990	5
3.1 DER WAK DER REFERENZMASSE 990.....	5
3.2 ZUGABE VON KATALYSATOREN IN DIE REFERENZMASSE	6
1. Zusatz Zirkonsilikat 3%.....	6
2. Zusatz 5% Cordieritschamotte:	6
3. Zusatz 10% Cordieritschamotte.....	6
4. Zusatz 3% Nephelin-Syenit.....	7
5. Zusatz 6% Kalifeldspat.....	7
6. Zusatz 3% Anatas.....	7
3.3 BESCHLEUNIGUNG DER CORDIERITBILDUNG DURCH TiO ₂	7
4. ROHSTOFFWAHL FÜR DIE MODELLVERSÄTZE.....	8
4.1 KAOLINE UND TONE.....	8
4.2 TALKUM UND CHLORIT.....	9
4.3 KALZINIERTES AL ₂ O ₃ ODER HYDRATISIERTE TONERDE AL ₂ O ₃ * 3H ₂ O (HYDRARGILLIT).....	10
5. DIE MODELLVERSÄTZE.....	10
5.1 VERSATZBERECHNUNG.....	10
5.2 AUSWERTUNG DER MODELLVERSÄTZE A-D.....	11
5.3 AUSWERTUNG DER MODELLVERSÄTZE K1-K4D.....	12
6. SCHLUSSBETRACHTUNG.....	13
QUELLENANGABEN.....	15
LITERATURVERZEICHNIS.....	15
INTERNET.....	16
COMPUTERPROGRAMM.....	16

1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Es soll aufgezeigt werden, inwiefern sich die Wahl der Rohstoffe beschleunigend auf die Cordieritbildung im Scherben auswirkt und welche Mischung ausgehend vom stöchiometrischen Verhältnis des Cordierits den kleinsten Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) aufweist. Im weiteren soll die Entstehung von Cordierit im Scherben durch katalytische Zusatzmittel beschleunigt werden.

Die Eigenschaft des Scherbens ob porös oder dicht wurde offen gelassen. Die Mineralbildung von Cordierit in keramischen Werkstoffen verläuft recht träge, so dass hohe Herstellungskosten durch hohe Brenntemperaturen und lange Haltezeiten anfallen. Darum ist es von Interesse Rohstoffe einzuführen, welche die Entstehung von Cordierit fördern und beschleunigen. Deshalb wird versucht die Rohstoffabhängigkeit der Cordieritbildung anhand von Modellversätzen mit verschiedenen Rohstoffen und Zusätzen aufzuzeigen. Um die Versuche zu bewerten wurden folgende Prüfmethode: der WAK ($10^{-6}/K$; 20...1000°C) und die Wasseraufnahme (WA % DIN 51056) gewählt.

2. Einführung

2.1 Theoretische Vorbetrachtung: Cordierit

Das Cordieritmineral gehört zur Gruppe der Ring oder Cyclosilikate. Es wurde 1813 vom französischen Geologen Cordier entdeckt. Cordierit zeichnet sich durch seine extrem niedrige Wärmeausdehnung und damit hohe Temperaturwechselbeständigkeit aus.

Da in der Natur keine abbauwürdigen Lagerstätten vorkommen muss Cordierit künstlich hergestellt werden. Die Cordieritwerkstoffgruppe gehört zum Dreistoffsystem $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ mit der ungefähren Zusammensetzung 13,7% MgO , 34,9% Al_2O_3 , 51,4% SiO_2 . Sie wird hergestellt aus natürlichen und synthetischen Rohstoffen in der Regel: Speckstein (Talkum), Ton, Kaolin, Korund und Mullit. Cordierit zersetzt sich bei 1450°C unter Bildung von Mullit und Schmelze. Das Sinterintervall von Cordieritkeramik liegt zwischen 1200 und 1300°C und muss sehr genau eingehalten werden: „Die entstehende eutektische Schmelze ist dünnflüssiger als die von Calcium oder Bariumverbindungen. Ausserdem nimmt die Schmelze in ihrer Menge rasch zu. Dies ist auf die Eigenschaften des Mg-Ions als Netzwerkandler zurückzuführen. Da das Mg-Ion relativ feldstark ist, bindet es sich fester als andere Erdalkalitionen in das Netzwerk ein. Deshalb braucht es auch mehr Aktivierungsenergie als diese, um an seinem Platz im Netzwerk schwingen zu können. so bildet sich erst spät eutektische Schmelze, die aber rasch zunimmt, weil beim Schwingen des Mg-Ions das ganze Netzwerk aufgrund seiner Bindungskräfte zum Mitschwingen angeregt wird. Die Folge dieser Reaktionen ist, dass Cordierit nur ein kleines Sinterintervall aufweist.“¹ Im oberen Bereich des Sinterintervalls kann es zum Ausschwitzen der Schmelzphase und damit zu einer Selbstglasur des

¹ Rita Roedig, 1981 S. 13

Cordieritscherbens kommen. Eine Glasur im herkömmlichen Sinne lässt sich auf Cordieritkeramik wegen ihrer sehr niedrigen Wärmeausdehnung nur schwer aufbringen.

2.2 Die Entstehung von Cordierit im Brand

Der Bildungsmechanismus von Cordierit während des Sintervorganges konnte bis jetzt nicht vollständig geklärt werden. Ein Schema wurde in den 60 Jahren von Sorrell entwickelt und scheint mir für die Erklärung meiner Versuche plausibel

Sorrelltheorie² :



Die Arbeit von Sorrell zeigt auf, dass die Cordieritbildung stark von der Anwesenheit des Mullits abhängt.

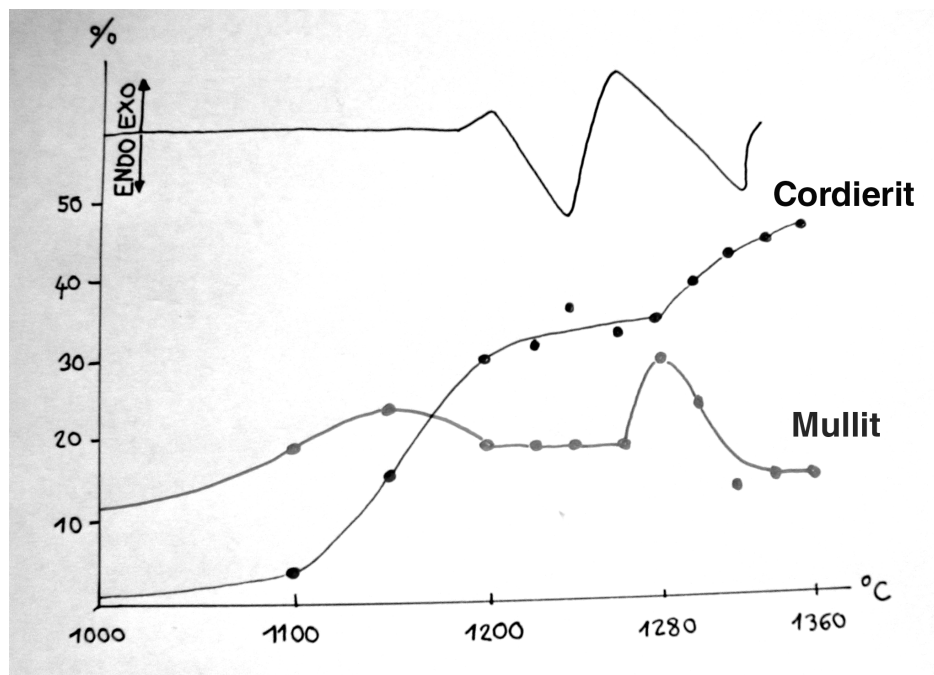


Abb. 1: Cordierit- und Mullitbildung

Nach dem Schema von Sorrell tritt der Cordierit ab 1000°C auf und steigt in seinem prozentualen Anteil bis 1100°C langsam an. Zwischen 1100°C und 1240°C kommt es zu einer vermehrten Cordieritbildung, die zwischen 1240°C und 1270°C stagniert. Sorrell erklärt die Beharrung dadurch, dass der Mullitanteil, der zur Umsetzung mit Enstatit aufgebraucht ist. Die Cordieritbildung kann deshalb erst fortschreiten, wenn sich durch Umsetzreaktionen aus den Rohstoffen Kaolin und Ball Clay Mullit gebildet hat. Da durch diese Mullitbildung, die bei

² C.A. Sorrell et al, 1960, S. 337-343

1260°C beginnt, wieder Reaktionen mit Entstatit und Siliciumoxid stattfinden können, steigt der Cordieritgehalt ab 1270°C stark an.

3. Die Referenzmasse 990

Die Referenzmasse von der Firma Witgert in Herschbach wurde für Katalysatorträger entwickelt. Die Referenzmasse wurde eingesetzt, um die ‚optimale‘ Brennkurve festzulegen. Des weiteren wurde ihr Katalysatoren zugeführt, um den WAK zu senken und die Cordieritbildung zu fördern.

Tabelle 1: Chemische Analyse der Referenzmasse 990³

Cordieritmasse 990	Chemische Analyse	Seigerformel
SiO ₂	50.1	2.4551
Al ₂ O ₃	34.6	1.0000
Fe ₂ O ₃	0.8	0.0148
TiO ₂	0.6	0.0221
CaO	0.5	0.0262
MgO	13.2	0.9646
K ₂ O	0.2	0.0063
Na ₂ O	0.2	0.0095

3.1 Der WAK der Referenzmasse 990

Die Referenzmasse zeigt einen relativ hohen WAK für eine Cordieritmasse. Die Cristobalitbildung erhöht den WAK erheblich. Verschiedene Brennkurven bei unterschiedlichen Atmosphären, Haltezeiten und Maximaltemperaturen wurden getestet:

Tabelle 2: WAKs der Referenzmasse bei unterschiedlichen Brennmodi und Formgebungen

Brennkurve	Behandlung	WAK 20...1000°C	WA %
1260°C 30 Minuten Haltezeit max T	eingeschlagen nicht geglüht	4.78	1.6
1260°C 30 Minuten Haltezeit max T	eingeschlagen geglüht	4.74	1.6
1260°C 30 Minuten Haltezeit max T	gerollt geglüht	4.79	0.9
1300°C 30 Minuten Haltezeit	eingeschlagen nicht geglüht	4.20	0.9
1300°C 30 Minuten Haltezeit	eingeschlagen geglüht	4.08	0.9
1260°C 120 Minuten Haltezeit	eingeschlagen geglüht	4.22	1.5
1300°C Gas Reduktion	eingeschlagen geglüht	4.21	8.9
1300°C 240 min.Haltezeit bei 900°C ⁴	eingeschlagen geglüht	4.14	1.2
1300°C 240 Minuten Haltezeit	eingeschlagen geglüht	3.73	2.1

Die Unterscheidung von gerollten oder eingeschlagen Formgebung der Dilatometerstäbe spielt auf den WAK eine untergeordnete Rolle. Sobald aber sich die Teilchen ausrichten können, z.B. in Pressrichtung so wie bei der stranggepresste Formgebung kommt die anisotrope Gestalt des Cordieritskristalls zum Tragen und führt zu unterschiedlichen WAKs im

³ Angaben Witgert

⁴ Brennkurve nach Kriegesmann

Formling. Die Cordieritphase wird erst bei hohen Temperaturen in grösseren Mengen gebildet. Bei 1260°C bleibt der Cristobalitpeak bestehen und erhöht den WAK der Referenzmasse. Die Steigerung der Brenntemperatur auf 1300°C mit einer Haltezeit von vier Stunden in oxidierender Atmosphäre erweist sich als günstig für die Senkung des WAKs auf 3.73 (Tab.6). Die reduzierende Atmosphäre vermag den WAK nicht zu verringern trotz theoretischer Zunahme der Schmelzphase durch die Umwandlung von Fe_2O_3 zu FeO . Wenn man die WAK Kurve des reduzierten Dilatometerstabes analysiert, kann man feststellen, dass der spontane Dehnungsaussschlag des Cristobalit stark abgenommen hat. Dafür steigt im Verlauf der Temperaturerhöhung der WAK wieder an. Dies ergibt sich, durch den erhöhten Anteil an Schmelzphase, die eine stärkere Dehnung aufweist.

3.2 Zugabe von Katalysatoren in die Referenzmasse

Die Referenzmasse entwickelt während des Brandes wahrscheinlich wenig Cordierit dafür einen hohen Anteil an Mullit (= WAK von 4,5) und Cristobalit. Um den Cordieritgehalt zu steigern und damit den WAK zu senken, wurden ihr Katalysatoren zugegeben. Die mit den Zusätzen⁵ angereicherte Masse wurde bei verschiedenen Brennmodi⁶ verfestigt.

Folgende Katalysatoren kamen zum Einsatz:

1. Zusatz Zirkonsilikat 3%

Nach einer Besprechung mit Kriegesmann soll das Zirkonsilikat die Cordieritbildung fördern. Die Wahl der Zugabe von 3% wurde von Kriegesmann empfohlen. In der Literatur für Glaskeramikproduktion werden ähnliche Prozentzugaben angegeben. Dies gilt auch für Anatas TiO_2 . Tatsächlich ist die spontane Cristobalitdehnung verschwunden. Der WAK fällt sogar von 3.50 (20...100) auf 3.30 (20...300) um bei steigenden Temperaturintervall wieder leicht anzusteigen. Das Zirkondioxid wird als Katalysator zur Kristallisation verschiedener Gläser bei der Vitrokeramikherstellung verwendet. Für die Kristallisation von Gläsern im System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ wird als Katalysator ein Gemisch aus ZrO_2 und eines der Oxide wie TiO_2 , V_2O_5 , CoO , NiO , MoO_2 , Fe_2O_3 oder ThO_2 eingesetzt. Da aber das Zirkonoxid teurer als das Silikat ist, wurde die billigere Variante als Zuschlagsstoff gewählt.

2. Zusatz 5% Cordieritschamotte⁷:

Einen kleinen Zusatz von Cordieritschamotte sollte durch Mineralimpfung die Cordieritbildung fördern.

3. Zusatz 10% Cordieritschamotte

In der Praxis erweist es sich, dass der WAK nur wenig gesenkt wird. Der Schamottezusatz (Brennhilfsmittelbruch von Steuler) besteht nicht nur aus einer Cordieritphase sondern hat

⁵ Zusätze wurden auf 100% der Masse zugeschlagen

⁶ 1300°C 240 Minuten Haltezeit bei max. Temperatur o xidierende Atmosphäre

1280°C 240 Minuten Haltezeit bei max. Temperatur oxidierende Atmosphäre

1280°C 30 Minuten Haltezeit bei max. Temperatur o xidierende Atmosphäre

⁷ Bruch von Steuler 5 min mit der Fliehkraftmühle gemahlen

(siehe Röntgenbeugung). einen reichen Mullitanteil Bemerkenswert ist, dass mit einem Schamottezusatz von 10% bei unterschiedlicher Temperatur der WAK gleich bleibt. Folglich wirkt die Schamotte nicht als Beschleuniger, sondern nur als schon vorhandene Cordieritanhäufung. Die Cristobalitdehnung bleibt bestehen.

4. Zusatz 3% Nephelin-Syenit

Nephelin-Syenit wirkt in der Masse als starkes Flussmittel, so dass nur wenige Prozent benötigt werden. Es erhöht die Schmelzphase und lässt die Cristobalitdehnung verschwinden. Cristobalit wird entweder von der Schmelze verdaut oder wird effektiv zur Cordieritbildung verbraucht. Das hat zur Folge, dass am Anfang der WAK klein bleibt und später zunimmt. Die Schmelze verursacht eine höhere Ausdehnung im Scherben.

5. Zusatz 6% Kalifeldspat

Der Zusatz wirkt ähnlich wie Nephelin-Syenit. Da der Kalifeldspat durch seine inkongruente Schmelze ein breiteres Brennintervall besitzt wird sein Anteil gegenüber des Nephelin-Syenit auf 6 % erhöht.

6. Zusatz 3% Anatas

Dieser Zusatz senkt den WAK der Referenzmasse am stärksten. In der Glaskeramikproduktion wird TiO_2 oft und gern als Katalysator angewendet.

Tabelle 3: WAK der Referenzmasse 990 mit Katalysatoren gebrannt bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten

Katalysatoren	WAK _{20-1000°C} 1300° 240 Minuten Haltezeit	WAK _{20-1000°C} 1280° 240 Minuten Haltezeit	WAK _{20-1000°C} 1280° 30Minuten Haltezeit
Zirkonsilikat	3.69	4.00	4.43
Cordieritschamotte 5%	3.63	3.89	4.58
Cordieritschamotte 10%	3.84	3.84	4.45
Nephelin Syenite 3%	3.60	3.72	4.07
Kalifeldspat 6%	3.59	3.75	4.04
Anatas 3%	3.46	3.80	4.14

Bei diesen Untersuchungen muss festgestellt werden, dass die Erhöhung der Temperatur den WAK senkt. Durchwegs haben die bei 1300°C und einer Haltezeit von 240 min. gebrannten Proben den kleinsten WAK.

3.3 Beschleunigung der Cordieritbildung durch TiO_2

In der DTA Analyse sieht man deutlich, dass der exotherme Peak mit einem Zusatz von 3% TiO_2 (rot eingekreist) früher einsetzt. Er wird wahrscheinlich ausgelöst durch die Cordieritbildung. Bei 1300°C hat Rekristallisierung ihr Höhepunkt schon erreicht. Ohne TiO_2 -Zusatz würde die Kurve erst bei 1350°C ihr Maximum erreichen.

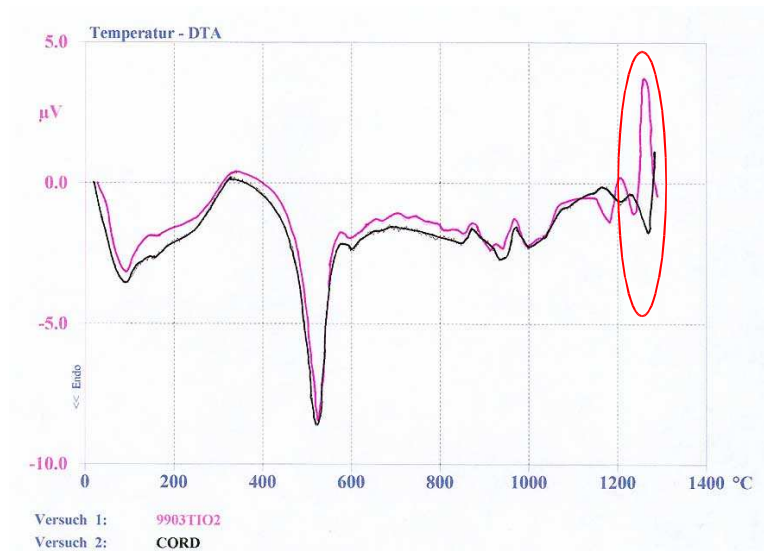


Abb. 2: DTA Vergleich zwischen der Referenzmasse 990 mit und ohne TiO₂

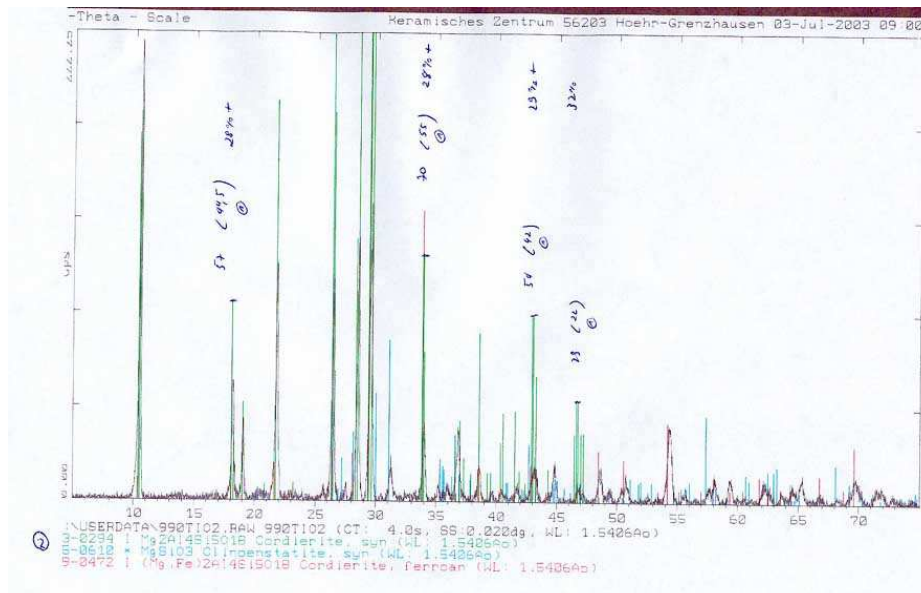


Abb. 3: Röntgenbeugung der Referenzmasse mit 3% TiO₂

Auch in der Röntgenbeugung sieht man deutlich, dass der Zusatz von TiO₂ eine Zunahme der Cordieritphase ermöglicht hat. Der Zuwachs gegenüber der Probe ohne TiO₂ betrug ca. 28%.

4. Rohstoffwahl für die Modellversätze

4.1 Kaoline und Tone

Für die Cordieritbildung ist die Auswahl eines geschlämmten Kaolins am günstigsten, da der Anteil an Al₂O₃ am höchsten und schon im Tonmineral vorgeordnet ist. Durch den kleineren Platzwechselfaufwand der Ionen muss weniger Energie für die Cordieritbildung aufgewendet werden. Positiv ist zu vermerken, dass der Rohstoff durch die Aufschlämmung einen geringen Quarzgehalt besitzt. Es wurden reine Steinzeugtonversätze erstellt. Diese Mischungen

wiesen einen WAK von grösser 4 auf und werden in der Zusammenfassung nicht weiter behandelt. Für weitere Details wird auf die Abschlussarbeit verwiesen. Um die Plastizität der Prüfstäbe zu erhöhen wurden den Kaolinversätzen Nr.

Es wurde festgestellt, dass mit dem Einsatz des Kick-Kaolins der WAK am niedrigsten ist. Der Kick-Kaolin besitzt den stärksten Gehalt an TiO_2 . TiO_2 reagiert anscheinend katalysierend auf die Cordieritbildung. Dieser Kaolin hat den kleinsten Eisenoxid-Anteil, was sich positiv in Form einer helle Brennfarbe auswirkt.

Tabelle 4: Chemische Analysen der eingeführten Kaolinsorten

Oxide	Kaolin Kick Tec1 -1990		Kaolin LCP		Zettlitzer Kaolin		Standard Porcelain	
	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht
SiO ₂	47,88	54,99	48,00	54,07	47,3	54,51	47,2	54,10
Al ₂ O ₃	36,92	42,40	37,00	41,67	36,5	42,06	37,6	43,10
TiO ₂	0,392	0,45	0,06	0,07	0,25	0,29	0,05	0,06
Fe ₂ O ₃	0,328	0,38	1,00	1,13	0,9	1,04	0,57	0,65
CaO	0,05	0,06	0,07	0,08	0,35	0,40	0,20	0,23
MgO	0,14	0,16	0,3	0,34	0,35	0,40	0,20	0,23
K ₂ O	0,95	1,09	2,25	2,53	1,10	1,27	1,35	1,55
Na ₂ O	0,02	0,02	0,1	0,11	0,03	0,03	0,07	0,08
BaO	0,15	0,17	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,23	0,26	-	-	-	-	-	-
Glühverlust	12,74	-	11,8	-	13,2	-	12,62	-

4.2 Talkum und Chlorit

Tabelle 5: Chemische Analyse Talkum und Sierralit

chemische Analyse	Luzenac 2C		Naintsch22/HK		Luzenac Sierralit	
	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	Geglüht	ungeglüht	geglüht
SiO ₂	46,3	51,23	48	53,16	31,56	36,11
MgO	32,0	35,39	29	32,12	30,34	26,42
Al ₂ O ₃	9,5	10,51	10	11,07	23,09	34,72
Fe ₂ O ₃	1,9	2,10	2,5	2,77	2,34	2,68
CaO	0,7	0,77	0,8	0,88	0,07	0,08
GV 1050°C	8,8	-	9,0	-	12,60	-

Talkum ist ein relativ teurer Zuschlagsstoff, der in Tonen nicht als Mineral vorkommt. Durch seine Zugehörigkeit zu den Schichtsilikaten ist das Talkum weniger magernd als andere Sintermittel wie zum Beispiel Kreide oder Feldspat.

Die Größe der einzelnen Talkum-Plättchen zwischen 1 bis > 100µm hängt von den Ablagerungsbedingungen ab. Je feiner die kristalline Struktur, desto reaktiver wird der Rohstoff sich verhalten. Eine gut ausgebildete Plättchenstruktur führt zu verstärkten Texturfehlern bei der manuellen Formgebung.

Das Chloritkristall besteht aus einer Wechsellagerung von Brucit-(Mg[OH]₂) und Talk-(Mg [OH]₂Si₄O₁₀)-Schichten, wobei ein Teil des Mg durch Al ersetzt sein kann

Da im Chlorit MgO, Al₂O₃ und SiO₂ vorgeordnet sind begünstigt Sierralit die Cordieritbildung. Die zur Cordieritbildung fehlende Menge an SiO₂ und Al₂O₃ werden vom Kaolin übernommen. Durch den erhöhten Anteil an Al₂O₃ kann der kalzinierte oder hydratisierte Tonerdeanteil reduziert werden.

4.3 Kalzinierte Al₂O₃ oder hydratisierte Tonerde Al₂O₃ * 3H₂O (Hydrargillit)

Die Tonerde unterscheidet sich in ihren physikalischen Eigenschaften nicht vom natürlichen Korund. Ihre technologischen Parameter hängen sehr stark von den Herstellungs- und Kalzinationsbedingungen ab.

Hydrargillit wird beim Brand zuerst in zwei Übergangsformen umgewandelt, um bei 1200°C in $\bar{\square}$ Al₂O₃ transformiert zu werden. Die Entwässerung erfolgt zwischen 240°C und 380°C. Dieser Umstand könnte eine Prädisposition für neue Bindungen schaffen und die Neuordnung zur Cordieritbildung erleichtern. Die Porosität des Scherbens könnte erhöht werden. Weder das Eine noch das Andere konnte durch die praktischen Auswertungen eindeutig bestätigt werden.

5. Die Modellversätze

5.1 Versatzberechnung

Die Versätze der ersten Versuche wurden ausgehend von der keramischen Formel, d.h. vom stöchiometrische oxydische Verhältnis des Cordierits zusammengestellt:



Um die Berechnungen durchzuführen wurde das Programm Matrix⁸ zur Hilfe genommen.

Das Al₂O₃ wurde als Einheit gewählt. Dadurch konnten die Verunreinigungen der basische Seite wie Na₂O und K₂O unabhängig von den MgO-Molanteilen ausgewiesen werden.

Die Grundlagen für diese Versatzbestimmung sind die chemischen Analysen der einzelnen eingeführten Rohstoffe.

Tabelle 6: Die Modellversätze

aTalk 22 Kick	b Talk 2c Kick	c Talk 22 LPC	d Talk 2c LPC
---------------	----------------	---------------	---------------

⁸ Matrix Glaze Calculation Software net.nz Version 1.0, March 1999

Versatz Talkum 22/HK 41.09 Kaolin Kick 51.88 Hydrargillit 7.03	Versatz Talkum 2c 37.26 Kaolin Kick 57.06 Hydrargillit 5.68	Versatz Talkum 22/HK 40.89 Kaolin LPC 52.10 Hydrargillit 7.01	Versatz Talkum 2c 37.07 Kaolin LPC 57.28 Hydrargillit 5.65
Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1260°C 5.00 WAK _{20-1000°C} 1300°C 2.84 WA% 1260°C 19.4 WA % 1300°C 17.2	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1260°C 5.70 WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.16 WA% 1260°C 16.5 WA % 1300°C 14.10	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1260°C 4.93 WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.26 WA% 1260°C 3.5 WA % 1300°C 0.5	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1260°C 5.19 WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.03 WA% 1260°C 1.1 WA % 1300°C 0.8
K 1	K 2a	K 2b	K 3a
Versatz Sierralit 37.14 Kaolin Kick 62.86	Versatz Talkum 22HK 39.62 Kaolin Kick 50.02 Hydrargillit 10.37	Versatz Talkum 22HK 41.07 Kaolin Kick 51.85 Hydrargillit 7.09	Versatz Sierralit 36.97 Kaolin Kick 31.29 Zettlitzer Kaolin 31.74
Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.29 WA % 1300°C 10.0	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 2.99 WA % 1300°C 18.9	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 2.99 WA % 1300°C 18.6	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.21 WA % 1300°C 6.5
K 3b	K 3c	K 3d	K 4a
Versatz Sierralit 36.96 Kaolin Kick 31.26 Standart Porc. 31.75	Versatz Talkum 22 HK 39.65 Standart Porc. 25.41 Kaolin Kick 25.03 Hydrargillit 9.91	Versatz Talkum 22 HK 41.04 Standart Porc. 26.30 Kaolin Kick 25.90 Calz. Tonerde 6.76	Versatz Sierralit 38.60 Kaolin Kick 32.67 1504 GUS 21.11 Hydrargillit 7.62
Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.26 WA % 1300°C 0.2	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 2.80 WA % 1300°C 9.1	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 2.96 WA % 1300°C 9.1	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.06 WA % 1300°C 5.6
K 4b	K 4c	K 4d	
Versatz Sierralit 39.63 Kaolin Kick 33.54 1504 GUS 21.67 kalz. Tonerde 5.16	Versatz Talkum 22 HK 39.17 Kaolin Kick 15.97 1504 GUS 24.72 Hydrargillit 20.14	Versatz Talkum 22 HK 38.60 Kaolin Kick 32.67 1504 GUS 21.11 kalz. Tonerde 7.62	
Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.10 WA % 1300°C 6.1	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.46 WA % 1300°C 16.3	Prüfungsauswertungen WAK _{20-1000°C} 1300°C 3.5 WA % 1300°C 17.1	

5.2 Auswertung der Modellversätze a-d

Bei den Versätzen mit Talkumzusatz und dem Kickkaolin bildet sich Cristobalit, der die WAK's der Versätze bei 250°C in die Höhe treibt. SiO₂ wird während des Brandes aus dem Gitterzerfall des Talkes freigesetzt und zu Cristobalit kristallisiert. Dies geschieht nur, wenn keine oder wenig Glasphase vorhanden ist. Diese displasive Dehnung tritt in den Versätzen ohne Talkum nicht auf. Ein kleiner Quarzprung ist dort zu vermerken. Dieser treibt den WAK nicht übermässig in die Höhe.

Beim LPC Kaolin mit dem Talkum HK22 verläuft die Kurve ganz anders. Cristobalit wird nicht frei gesetzt. In der Anfangsphase verläuft der WAK bis 300°C fast linear um zwischen 400°C

und 900°C anzusteigen. Zwischen 800°C und 900°C steigt der WAK stärker um dann wieder abzufachen. In den ‚niedrigeren‘ Temperatur-bereichen bis 1280°C ist der LPC Kaolin vorzuziehen, da er die Cristobalitphase durch seine erhöhte Schmelzphase vermindert.

Mit dem Talkum Luzenac 2c wird mehr SiO₂ freigesetzt. Ein kleiner Cristobalit-Peak wird bemerkbar. Von 300°C bis 700°C ist der WAK fast linear, um später stärker anzusteigen.

Der Kick-Kaolin zeigt ohne Talkumzusatz von den zwei eingesetzten Kaolinsorten den niedrigsten WAK. Deshalb wird er für die weiteren Modellversätze ausgewählt. Nachteil- Er ist weniger plastisch (weniger feinteilig) als der LPC Kaolin und ist somit trockenbiegeempfindlicher. Dafür entwickelt er die hellste Brennfarbe, die auch abhängig von der Quantität der Schmelzphase ist.

Der Talkum HK 22 von Naintsch wird für die weiteren Modellversätze ausgewählt, da er weniger freien SiO₂ besitzt und sein Chlorit-Anteil höher liegt. Leider ist er stärker magernd und texturenbildend als der Talk 2c von Luzenac.

5.3 Auswertung der Modellversätze k1-k4d

Der tiefste WAK wurde erreicht mit dem Versatz K 3c 1300°C 30 min. Die Proben zeigen keinen Cristobalit-Ausschlag. Nur die Versätze mit 1504 verzeichnen einen kleinen Quarzsprung, der sich minimal auf die Erhöhung des WAKs auswirkt.

Die Versätze mit 1504 weisen mit Sierralit einen niedrigeren WAK auf. Da die Glasphase erhöht wird und der Quarz in der Schmelze verdaut wird. Mit den reinen Kaolinmischungen ist die Zugabe von Talkum HK 22 scheinbar besser, denn die Wasseraufnahme wird nicht so stark vermindert wie mit Sierralit. Das heisst, dass die Glasphase weniger zunimmt und den WAK in der Endphase des Aufheizens weniger erhöht.

Der Einsatz von kalzinierter Tonerde oder hydratisierte Tonerde beeinflusst scheinbar weder den WAK noch die Wasseraufnahme. Die Versätze K2a und K2b weisen den gleichen Ausdehnungskoeffizienten von 2.99 auf. Bei den anderen Versätzen scheint die kalzinierte Tonerde der WAK unwesentlich zu erhöhen. Die WA, ob mit kalzinierte oder hydratisierte Tonerde, ist fast immer identisch. Gewisse Abweichungen können auch durch Messfehler oder Gefügefehler der Proben entstehen (siehe Kapitel 6).

bleibt gleich. Zwischen der Brenntemperatur von 1280°C bei 240min. und die Brenntemperatur von 1300°C bei 30 min. Haltezeit ist die Farbintensität etwa die gleich groß.

Die bei 1300°C mit einer Haltezeit von vier Stunden gebrannten Prüfstäbe zeigen den tiefsten WAK. Wobei die WAK Werte nahe beieinander zwischen 2.99 und 2.5 liegen.

Alle Prüfstäbe besitzen eine hohen WA zwischen 9.1 – 18.9% und weisen keinen hohen Glasphasen - Anteil auf.

Auch hier bestätigt sich, dass die Einführung von kalzinierter oder hydratisierter Tonerde für die Cordieritbildung kaum eine Rolle spielt.

Dass Sierralit die beste Einführung bedeutet, wird durch die WAK-Untersuchung nicht bestätigt. Dies könnte auf der erhöhten Glasbildung und somit auf der Erhöhung des WAKs beruhen.

Eine Mischung zwischen Talkum und Chlorit-Anteilen, wie es bei dem Naintsch Talkum HK 22 der Fall ist, scheint auf die Cordieritbildung förderlicher zu sein.

6. Schlussbetrachtung

- Hohe Talkanteile ($3\text{MgO} * 4\text{SiO}_2 * \text{H}_2\text{O}$) fördern die Cristobalitbildung: Durch die vermehrte Entstehung von Entstatit wird amorphes SiO_2 gebildet, das sich später als Cristobalit kristallisiert. Der Anteil von Al_2O_3 ist beim Talkum niedriger als beim Chloritmineral. Dadurch bildet sich mehr amorphes SiO_2 , da das Siliziumoxid nicht durch den Al_2O_3 festgebunden ist.
- Eine verstärkte Glasphase lässt den Cristobalitpeak in der Anfangsphase verschwinden und mindert dadurch den WAK in dem unteren Bereich der Aufheizphase, um ihn später in dem oberen Bereich zu erhöhen.
- Die geeignete Wahl des Kaolins ist genauso ausschlaggebend wie die Auswahl des Talkums oder Chloritzusatzes.
- Dichte Cordieritprodukte haben einen höheren WAK 20 ... 1000°C als poröse ohne Cristobalitbildung.
- Die Vorordnung des Chloritsminerals fördert die Cordieritbildung.
- Talkum Luzenac 2c und Sierralit versintern die Masse stärker als das Talkum HK 22 von Naintsch. Höhere Anteile an Glasphase lassen den WAK steigen.
- Die Beibehaltung einer gewissen Porosität muss für einen niedrigen WAK im oberen Temperaturbereich zwischen 600 und 1000°C gewährleistet sein. Die Rohstoffe sollten dafür keine zu große Feinteiligkeit aufweisen.
- TiO_2 als ‚Verunreinigung‘ fördert, also beschleunigt die Mineralisation des Cordierits (Abb.7; Abb.8). Die Temperatur und Haltezeiten können dadurch gesenkt werden. Die Auswirkung des TiO_2 -Zusatzes (3%) auf die Eigenschaften der Masse müsste konsequent geprüft werden. Die helle Brennfarbe der Referenzmasse 990 wird mit 3% TiO_2 rosa.

Anhand meiner Versuchsreihen konnte ich feststellen, dass Cordieritversätze (Brenntemperatur 1300°C) mit einer höheren Porosität einen kleineren WAK verzeichnen.

Durch die Einführung des Kick-Kaolins wird der WAK des Versatzes a bei einer Brenntemperatur von 1300°C weder von Cristobalit noch von einer vermehrten Glasphase erhöht.

Die Korrelation der Wertereihe zwischen der WA und der WAK für die Fehlerbewertung betrug 0.335. Leider ist die Korrelation nicht genügend um von einer Abhängigkeit zwischen der WA und des WAKs zu sprechen.

Es ist von Interesse die Dilatometerprüfung mit einem hohen Wiederaufheizintervall 20 ...1000°C durchzuführen. Die Menge der Glasphase, die den WAK am Ende der Wiederaufheizphase erhöht, wird dadurch auch eingeschätzt. Der Einsatz des entwickelten Modellversatzes kann besser beurteilt werden.

Da aber in der DIN-Norm das Wiederaufheizen zwischen 20 ... 600°C begrenzt wird, ist es klar, dass bei reicher Glasphase nur das Ausfallen des Cristobalitpeaks erfasst wird. Die Erhöhung des WAKs durch die Glasphase in den höheren Temperaturbereichen wird außer Acht gelassen.

In dieser Arbeit wurde nur der WAK, der eine wichtige Rolle für die TWB spielt, nachgeprüft. Es sind jedoch noch andere Größen für die TWB relevant, wie zum Beispiel die Festigkeit oder die Wärmeleitfähigkeit des Materials.

Die Versätze mit den kleinsten WAK dieser Arbeit müssten empirisch nach der DIN 51068 auf die TWB geprüft werden.

Problematisch ist auch die graue Brennfarbe der dichten Cordieritversätze (Abb. 25). Um eine hellere Brennfarbe zu erhalten müssen die eingeführten Rohstoffe wenig Eisenverunreinigungen aufweisen. Talkum 22HK fördert zwar die Cordieritbildung im keramischen Scherben, hat aber den höchsten Fe_2O_3 - Gehalt.

Die Trockenbiegefestigkeit der Cordieritversätzen mit dem Kaolin Kick müsste verbessert werden.

Quellenangaben

Literaturverzeichnis

- Heuschkel, H. (1990) ABC Keramik
Heuschkel, I. 2. Auflage VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
Muche, K.
- Hombach, K. (WS 1975/76) Änderungen von Eigenschaften und Mineralbestand beim Brennen von Cordieritkeramik
Fachhochschule des Landes Rheinland-Pfalz
- Jouenne, C.A. (1984) Traité de Céramique et Matériaux Minéraux
Editions Septima, Paris
- Lehnhäuser, W. (1999) Chemisches und technisches Rechnen im keramischen Bereich
4 Auflage Verlag Schmid GmbH, Freiburg/Germany
- Lehnhäuser, W. (2001) Thermoanalysen Thermophysikalische Prüfungen für keramische Bereiche. 1. Auflage Verlag Schmid GmbH, Freiburg/Germany
- Pavluskin, N.M. (1986) Vitrokeramik Grundlagen der Technologie. 1. Auflage VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Radman, K. (1996) Untersuchungen von Talk und Pyrophyllit durch die DSA Dehnungs-Schwindungs-Analyse. Studienarbeit Staatliche Fachschulen für Keramik
- Rasch, R. (1987) Betrachtung zum thermischen Einsatz von Cordierit- und Cordierit – Mullit-Werkstoffen. 11 / 12 – 87 cF ceramic forum international
- Rödig, R. (WS 1981) Der Einfluss der magnesiumoxidhaltigen Rohstoffe ‚Talk Naintsch C und Sierralit‘ auf den Phasenbestand und die Werkstoffeigenschaften von Cordierit und Cordieritbrennhilfsmitteln.
Fachhochschule des Landes Rheinland-Pfalz
- Roos, W. (1999) Massensynthese. Unveröff. Skript. Staatliche Fachschulen für Keramik
- Roos, W. (2000) Einführung in die Schnellbrandtechnologie. Unveröff. Skript. Staatliche Fachschulen für Keramik Höhr-Grenzhausen.
- Salmang, H. (1982) Keramik Teil 1 Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften.
Scholze; H. 6. Auflage Springer- Verlag, Berlin Heidelberg New York
- Salmang, H. (1982) Keramik Teil 2 Keramische Werkstoffe. 6. Auflage Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York
Scholze, H.

- Schäffer, Ch (SS 1991) Die Bildung zur Verwendbarkeit verschiedener handelsüblicher Talk- und Chloritsorten. Fachhochschule des Landes Rheinland-Pfalz
- Schnegotzki, B. (SS 1987) Entwicklung eines stranggepressten Werkstoffes auf Cordierit-Mullit-Basis mit geringer Restporosität. Fachhochschule des Landes Rheinland-Pfalz
- Sorrell, C.A. (1960) Reaction sequence and structural changes in cordierite refractories. J. Amer. Ceram. Soc. 43, S. 337-343.
- Yilmaz, V. (SO 1985) Einfluss auf die Cordieritkristallisation aus Glasphasen. Fachhochschule des Landes Rheinland-Pfalz

Internet

www.luzenac.com

www.sembach.de

Internet www.baehr-thermo.de

Computerprogramm

Matrix Glaze Calculation Software, developed by Lawrence Erwing, email lewing@clear.net.nz Version 1.0, March 1999