

Montanuniversität Leoben

Studienrichtung Gesteinshüttenwesen

**Herstellung von Sintermullit mit der
stöchiometrischen Zusammensetzung A_3S_2
unter Verwendung ausgewählter Rohstoffe und
Charakterisierung der hergestellten Produkte**

Diplomarbeit

verfasst von

Andreas Michelitsch

durchgeführt bei

RHI AG, Technology Center, Standort Leoben,
Abteilung für Rohstoffentwicklung und Entwicklung neuer Materialien,
Magnesitstraße 2, 8700 Leoben

betreut von

O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Harald Harmuth, Montanuniversität Leoben
Dipl.-Ing. Dr.mont. Roland Nilica, RHI AG

Leoben, November 2006

Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde bei der Firma RHI AG, Technology Center Leoben, in der Abteilung für Rohstoffentwicklung und Entwicklung neuer Materialien durchgeführt. Mein Dank gilt folgenden Personen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben:

Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Harald Harmuth, dessen kritisches Hinterfragen der Zusammenhänge mir geholfen hat, persönliche Betrachtungen zu objektivieren und somit den wissenschaftlichen Anspruch dieser Diplomarbeit zu vertiefen.

Herrn Dipl.-Ing. Dieter Brunnader, der mir seitens der Firma RHI AG diese interessante Diplomarbeit ermöglichte.

Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Roland Nilica, der die Konzeptidee entwarf und die Betreuung seitens der Firma RHI AG übernahm. Darüber hinaus stand er mir als konstruktiver Diskussionspartner stets zur Seite und richtete meine Gedanken auf die wesentlichen Gesichtspunkte. Ich möchte mich für das gewährte Vertrauen bedanken, das mir ein sehr eigenständiges Arbeiten ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Liste der Abkürzungen	5
1 Kurzfassung	6
2 Problemstellung	8
3 Stand des Wissens im Spiegel der Literatur	9
3.1 Beweggründe für die Mullitsynthese	9
3.2 Phasenbeziehungen und Bildungsmechanismen des Mullits	9
3.2.1 Das Zweistoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	10
3.2.2 Sinterprozessmodell nach SCHMÜCKER et al.	11
3.2.3 Mechanismus der Mullitisierung von Andalusit	12
3.2.4 Die Pseudomorphose von Mullit nach Kaolinit	13
3.2.5 Korundausscheidungen	14
3.2.6 Thermodynamische Betrachtung der Mullitbildung am Beispiel Kaolinit und Sillimanit	15
3.2.7 Einbau von Fremdionen in das Mullitgitter	16
3.2.8 Wirkung von Mineralisatoren auf die Bildung des Mullits	17
3.2.9 Einfluss der Korngröße von Andalusitpulvern auf die Mullitbildung	18
3.2.10 Rohdichte und Porosität eines Kieselerde – Tonerde - Gemischs für die Mullitsynthese	19
3.3 Technische Herstellung von Mullit	20
3.3.1 Rohstoffe	20
3.3.2 Herstellungsverfahren	21
3.4 Mullitprodukte und ihre Einsatzgebiete	22
4 Durchführung der Untersuchungen	24
4.1 Rohstoffauswahl und Aufbereitung der Rohstoffe	24
4.2 Herstellung der Rohstoffmenge	25
4.3 Versuchsserie V1	28
4.3.1 Versuchsprogramm	28
4.3.2 Herstellung der Formkörper	29
4.3.3 Qualitätskriterien	30
4.3.4 Erkenntnisse aus der Versuchsserie V1	32
4.4 Versuchsserie V2	33
4.4.1 Versuchsprogramm	33
4.4.2 Sinterbrand	33

5	Charakterisierung der Rohstoffe, der Gemenge und der Produkte	34
5.1	Analyse der Rohstoffe	34
5.1.1	Chemische Analyse	34
5.2	Analyse der Rohstoffgemenge.....	35
5.2.1	Chemische Analyse und Bestimmung der Korngrößenverteilung.....	35
5.2.2	Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG).....	36
5.3	Analyse der Produkte.....	37
5.3.1	Bestimmung der Rohdichte, der Brennschwindung und der Porosität	37
5.3.2	Analyse der Phasenbestände und der Gefüge	40
6	Interpretation der Ergebnisse	43
7	Resümee und Ausblick.....	45
8	Literaturverzeichnis.....	46
	Anhang A: Hinweise zu den verwendeten Normen.....	47
	Anhang B: Korngrößenverteilung der Rohstoffgemenge.....	48
	Anhang C: DTA und TG der Rohstoffgemenge.....	54
	Anhang D: Zusammenstellung der RDA –Ergebnisse, Auswertung nach Rietveld und physikalische Messwerte.....	58
	Anhang E: Röntgendiffraktogramme	59
	Anhang F: Mikroskopische Aufnahmen	65

Liste der Abkürzungen

Abkürzungen der Rohstoffgemenge mit Korngrößenkennwert der Gemenge:

RK50	Rohkaolin + Tabulartonerde < 50 µm
MK50	Kaolin gebrannt (=Metakaolin) + Tabulartonerde < 50 µm
AN50	Andalusit + Tabulartonerde < 50 µm
AN100	Andalusit + Tabulartonerde < 100 µm
QZ50	Quarz + Tabulartonerde < 50 µm
QZ100	Quarz + Tabulartonerde < 100 µm

Abkürzungen für Phasen:

A	Al_2O_3		Korund
A₂S	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$		Mullit - tonerdereiche Zusammensetzung
AS	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$		Sillimanit, Andalusit, Kyanit
AS₂	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Metakaolinit
AS₂H₂	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Kaolinit
A₂S₃	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$		Al – Si – “Spinell”
A₃S₂	$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Mullit – silikatreiche Zusammensetzung
H	H_2O		Wasser
S	SiO_2		Quarz, Cristobalit

Weitere Abkürzungen:

DTA	Differentialthermoanalyse
d₅₀-Wert	Wert in [µm] der angibt, bei welcher Maschenweite 50 Masseprozent einer Pulverprobe verformungsfrei hindurchgehen
d₉₀-Wert	Wert in [µm] der angibt, bei welcher Maschenweite 90 Masseprozent einer Pulverprobe verformungsfrei hindurchgehen
GD	geometrische Dichte [g/cm ³], [%TD von Mullit]
KRD	Kornrohddichte [g/cm ³], [%TD von Mullit]
OP	offene Porosität [Vol%]
RDA	Röntgendiffraktometrische Analyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
TD	true Density...Reindichte [g/cm ³]
TG	Thermogravimetrie
U/min	Umdrehungen pro Minute

1 Kurzfassung

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, in praktischen Versuchen dichten Sintermullit mit einem Phasenbestand von mindestens 90 % Mullit, 5-10 % Glasphase, ~1 % Korund, einer Kornrohddichte von mindestens 89 % der Reindichte des Sintermullits und einer offenen Porosität von 1,5 % mit ausgewählten Rohstoffen herzustellen.

Der Gehalt an Glasphase sollte 10 % nicht überschreiten, da im Fall einer zu hohen Glasphasenmenge die Bildungstemperatur der ersten Schmelze im Einsatz von Feuerfestbaustoffen gesenkt werden würde. Da Restkorund mit SiO_2 unter Volumszunahme zu Mullit reagieren könnte, sollte dessen Massengehalt 1 % nicht übersteigen.

Die Auswahl der Rohstoffe, die Festlegung der Sintertemperaturen und -dauer sowie die Zielwerte für Phasenbestand, Kornrohddichte und Porosität ergaben sich aus der vorangestellten Literaturrecherche oder leiteten sich von derzeit am Markt erhältlichen Produkten ab.

In der Untersuchungsvorbereitung wurden die Rohstoffe Kaolin, Andalusit, Quarz und Tabulartonerde ausgewählt, aufbereitet und anschließend zu sechs Gemengen zusammengeführt. Danach wurde das Bindemittel zugegeben, die Gemenge in zwei Versuchsserien zu zylindrischen Formkörpern verpresst und gesintert.

In der Versuchsserie V1 wurde bei jedem Gemenge der optimale Bindemittelgehalt sowie die optimale Presskraft zum Erreichen einer möglichst hohen Rohddichte bei gleichzeitiger Erfüllung der Formstabilität der Formkörper ermittelt. Auf Basis der Erkenntnisse aus der Versuchsserie V1 wurde in der Versuchsserie V2 die optimale Sintertemperatur zum Erreichen der oben genannten Zielwerte bestimmt.

Im Zuge der Untersuchung und Charakterisierung wurde an den Rohstoffen und an den Gemengen eine chemische Analyse durchgeführt. Zusätzlich wurden die Gemenge einer Bestimmung der Korngrößenverteilung, einer Differentialthermoanalyse und einer Thermogravimetrie unterzogen.

An den Formkörpern wurden die Grünrohddichte, die geometrische Rohddichte und die Brennschwindung sowie am gekörnten Gut die Kornrohddichte und die Porosität bestimmt. Zusätzlich wurde eine Analyse des Phasenbestandes angestellt.

Die Untersuchung und Charakterisierung ergab, dass sich das Rohkaolin-Tabulartonerde-Gemenge RK50 am besten zur Sintermullitherstellung eignet, wobei die aufgetretene hohe Versinterung und Kornrohddichte sowie der hohe Mullitisierungsgrad ausschlaggebend waren. Die Zielsetzungen des hohen Mullitgehaltes konnten von zwei der sechs Rohstoffgemenge und die des geringen Glasphasenanteils von allen sechs Rohstoffgemengen erfüllt werden, der

geringe Korundgehalt von ~1 % wurde jedoch nicht erreicht. Die angestrebte Kornrohichte von 89 % der Reindichte des Mullits und eine offene Porosität von 1,5 % konnten von keinem Rohstoffgemenge erreicht werden, jedoch ist es denkbar, im Zuge einer Optimierung, mit dem Rohstoffgemenge RK50 diese Zielwerte zu erreichen.

2 Problemstellung

Sintermullit zeichnet sich durch besondere Eigenschaften wie dem Widerstand gegen korrosiven Angriff und der Thermoschockbeständigkeit aufgrund einer niedrigen thermischen Dehnung aus. Daher gilt Sintermullit als begehrter Grundstoff für feuerfeste Baustoffe.

Aufgrund des hohen Marktpreises für Sintermullit gibt es seitens der Firma RHI das Bestreben, Sintermullit in einer Eigenproduktion herzustellen. Bei der Herstellung von Sintermullit ergeben sich Probleme hinsichtlich des erzielbaren Phasenbestandes, der erreichbaren Rohdichte und der Porosität.

Neben Mullit als Hauptphase treten bei der Herstellung Glasphase und Korund auf. Der Anteil an gebildeter Glasphase ist neben der Sintertemperatur auch von der Reinheit der verwendeten Ausgangsstoffe abhängig und führt beim Einsatz von feuerfesten Baustoffen zur Senkung der Bildungstemperatur der ersten Schmelze.

Das Vorkommen von Korund im Gefüge des Sintermullits begründet sich entweder auf eine Abweichung der stöchiometrischen Zusammensetzung A_3S_2 des Mullits in Richtung eines Tonerdeüberschusses oder auf eine unzureichende Umsetzung der Rohstoffe zu Mullit. Beim Einsatz in feuerfesten Baustoffen kann diese Tonerde mit SiO_2 zu Mullit reagieren, wobei eine unerwünschte Volumsdehnung auftritt.

Die Kornrohichte des Sintermullits wird neben dem Phasenbestand maßgeblich von der Porosität des Sinterguts beeinflusst und soll 89 % der Reindichte des Mullits erreichen.

Ziel der Diplomarbeit ist die Herstellung von Sintermullit mit der stöchiometrischen Zusammensetzung A_3S_2 unter Verwendung ausgewählter Rohstoffe. Mullit soll als Hauptphase mindestens 90 % des Phasenbestandes darstellen, der Anteil an Glasphase 10 % nicht überschreiten und der Gehalt an Tonerde unter 1 % liegen. Dazu werden die Gemenge zu Zylinderproben verpresst und über eine Sinterroute gebrannt. Rohstoffe, Gemenge und ungebrannte sowie gebrannte Formkörper werden untersucht und charakterisiert.

Die RHI verfügt derzeit über keine eigene Produktion von Mullit, daher sollen auf Basis von Sintertastversuchen Werte für die Herstellungsparameter Presskraft, Bindemittelgehalt und Sintertemperatur zum Erreichen der Zielwerte des Phasenbestandes, der Kornrohichte und der Porosität für eine mögliche Produktion ermittelt werden.

3 Stand des Wissens im Spiegel der Literatur

3.1 Beweggründe für die Mullitsynthese

Mullit ist ein Mineral, das aufgrund seiner besonderen Eigenschaften für den Einsatz als Feuerfestbaustoff sehr geeignet ist. Da die natürlichen Vorkommen des Mullits sehr gering sind, muss dieser synthetisch hergestellt werden [3, 9].

Besondere Eigenschaften des Mullits bzw. von Mullitprodukten, die vergleichsweise mit anderen Mineralen bzw. deren Produkten als positiv zu bewerten sind [18]:

- Widerstand gegen korrosiven Angriff
- Temperaturwechselbeständigkeit aufgrund niedriger thermischer Dehnung
- Kriechwiderstand aufgrund des Gitterbaues
- Schubmodul
- Isolator bei hohen Temperaturen aufgrund der niedrigen thermischen Leitfähigkeit
- elektrischer Isolator
- Gasundurchlässigkeit

Weitere Eigenschaften des Mullits im Vergleich mit gängigen Feuerfestrohstoffen:

Eigenschaften	Periklas	α -Korund	Mullit
Schmelzpunkt [°C] der Oxide [14]	2800	2050	~1840
Reindichte [g/cm ³] [14]	3,56	3,96	3,16
thermische Dehnung [10 ⁻⁶ K ⁻¹]: Temperaturbereich 20 - 1000°C [10]	13,5	7,4 - 9,0	4 - 6
Wärmekapazität [Jg ⁻¹ K ⁻¹] bei 100°C/ 1000°C [10]	1,01/ 1,28	0,92/ 1,25	0,88/ 1,26
E-Modul [GPa] [10]	270	250	144

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften von Periklas, α -Korund und Mullit

3.2 Phasenbeziehungen und Bildungsmechanismen des Mullits

Nicht nur im Zweistoffsystem Al₂O₃ - SiO₂, sondern auch in vielen Al₂O₃ - SiO₂ - hältigen Mehrstoffsystemen hat der Mullit ein großes Ausscheidungsfeld und ist in keramischen Produkten ein wichtiger Bestandteil [11].

3.2.1 Das Zweistoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Im binären Phasendiagramm $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Abb. 1) tritt neben den festen Phasen SiO_2 und Korund als einzige Verbindung der Mullit auf, dessen Zusammensetzung im Bereich von 71,8 Masse% Al_2O_3 (A_3S_2) bis 77,2 Masse% Al_2O_3 (A_2S) liegt. Ob das Schmelzverhalten des Mullits kongruent oder inkongruent ist, konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden [4, 5, 14]. Mullit zerfällt oberhalb von 1800°C zu Korund und SiO_2 -Schmelze [2].

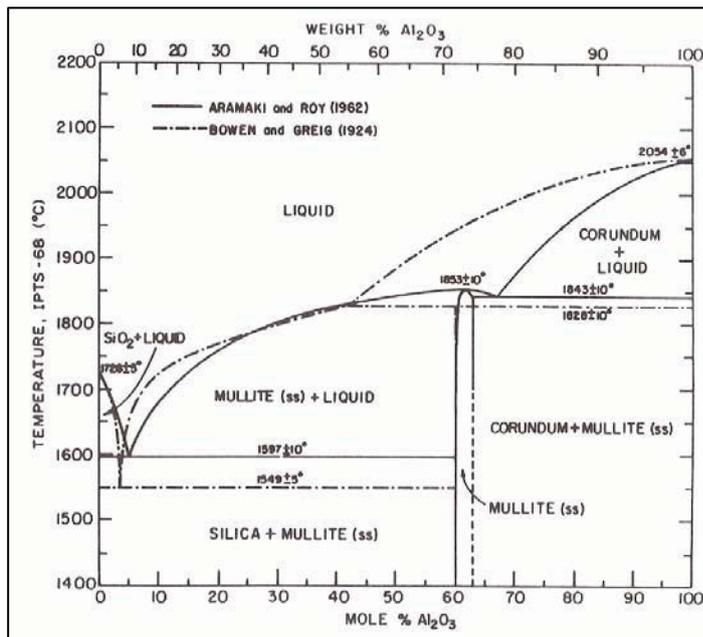


Abbildung 1:

Binäres Phasendiagramm $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [17]

Die Bildung der ersten Schmelze im System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1590°C wird durch Verunreinigungen wie TiO_2 auf 1480°C , MgO auf 1425°C , CaO auf 1345°C , FeO auf 1250°C , Na_2O auf 1050°C und K_2O auf 985°C herabgesetzt [14].

Die kristallinen Phasen Korund, Cristobalit und Tridymit können bei der Mullitbildung unter Gleichgewichtsbedingungen gemeinsam mit Mullit vorkommen [7]. Die hohe Viskosität der Silikatschmelzen verhindert jedoch eine Erstarrung im Gleichgewicht und verursacht somit die Bildung einer weiteren Phase, der sogenannten Glasphase.

Das Auftreten von Glasphase wird schon durch geringe Mengen an Verunreinigungen wie Fe_2O_3 , TiO_2 und Alkalien gefördert [9]. Diese Glasphasen können sich durch amorphes Erstarren aus einer Schmelze oder ohne Beteiligung einer Schmelze durch Diffusionsprozesse bilden [4].

3.2.2 Sinterprozessmodell nach SCHMÜCKER et al.

Die Mullitbildung unter Verwendung der Ausgangsstoffe $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und SiO_2 startet mit der Ausbildung einer transienten Glasphase an der Oberfläche der Quarzkörner. Diese viskose Silikatschmelze dringt in die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Agglomerate ein und nimmt gleichzeitig Al durch Lösung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf. Keimbildung tritt vorwiegend an der Kontaktfläche zwischen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Silikatschmelze auf. Allerdings konnten unter gewissen Umständen ausgefallte Mullitkristalle in den verbleibenden Glasphasenbereichen beobachtet werden. Das Wachstum der Mullitkristalle beruht auf dem Vorgang der Diffusion von Al^{3+} und Si^{4+} . Die Keimbildung des Mullits hängt von der Löslichkeit des Al_2O_3 in der Glasphase ab. Beim Erreichen einer kritischen Konzentration c_c wird eine heterogene Keimbildung an der Kontaktfläche zwischen amorphem SiO_2 und Al_2O_3 vermutet. In *Abbildung 2* sind die Vorgänge schematisch dargestellt.

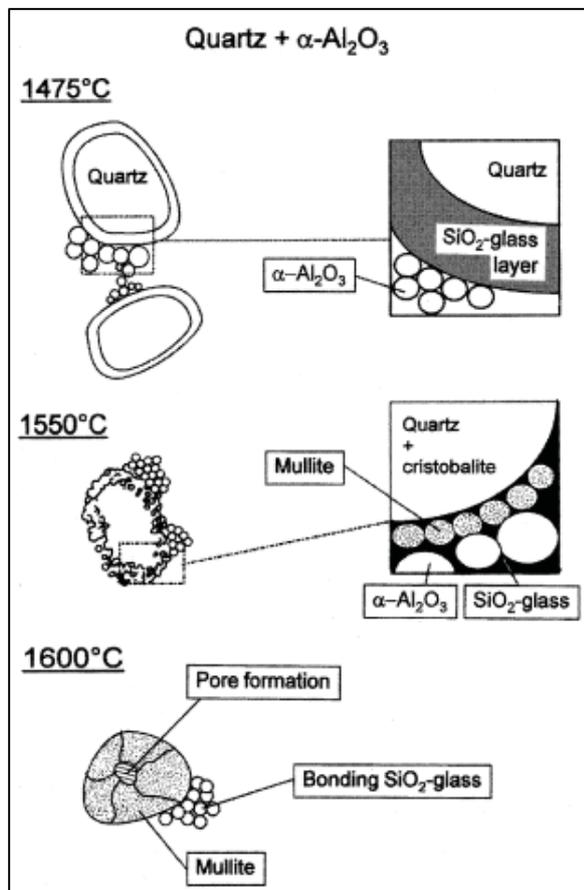


Abbildung 2:
Vereinfachter Reaktionsmechanismus des Sinterprozesses von Quarz und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18]

Die von anderen Wissenschaftlern vermutete frühzeitige Ausscheidung von Mullit vor der Al-Sättigung der Silikatschmelze wird von Schmücker abgelehnt. Um diesen Effekt zu erklären, müsste die Auflösung des Korunds schneller als die Diffusion von Al^{3+} innerhalb der Glasschmelze ablaufen, dieser Vorgang konnte aber nie beobachtet werden [15].

3.2.3 Mechanismus der Mullitisierung von Andalusit

Bei der Mullitisierung von Andalusit entsteht ein hoher Mullitgehalt, der beim Erhitzen über 1280 °C bei etwa 83 % Mullit liegen kann. Der Rest des Phasenbestandes ist Glasphase. Ungefähr 80 % der Glasphase kann im Kapillarsystem des neugeformten Mullits gefunden werden. Verunreinigungen spielen bei der Entstehung von Schmelzphasen eine entscheidende Rolle. Die Mullitisierung des Andalusits basiert auf einem Lösungs- und Wiederausscheidungsmechanismus. Dieser Mechanismus beruht auf Diffusionsvorgängen, die von der Schmelzphase beeinflusst werden.

Mullit entsteht in Andalusitkörnern an der Oberfläche in Form von Reaktionsrändern, die sich in Rissen und defektreichen Zonen ausbilden. Während der Auflösung des Andalusits und der Ausfällung des Mullits verbleibt die überschüssige Kieselsäure, die nicht zur Ausbildung von Mullit verwendet wurde, in der Schmelzphase.

Beim Abkühlen bildet sich eine silikatreiche Glasphase, deren Zusammensetzung zwischen 4 und 8 Masse% (bezogen auf die Hauptoxide SiO₂ und Al₂O₃) von der eutektischen Zusammensetzung EZ des Zweistoffsystems SiO₂ - Al₂O₃ abweicht [6].

Oxide	Glasphase Gehalt [Masse%]	EZ Gehalt [Masse%]
SiO ₂	78 - 82	91
Al ₂ O ₃	13 - 15	9
TiO ₂	in Spuren	
Fe ₂ O ₃	1 - 2	
MgO	≤1	
Na ₂ O	1	
K ₂ O	1 - 3	

Tabelle 2: Vergleich silikatreicher Glasphase und eutektischer Zusammensetzung EZ [6]

Kristallstruktur und Morphologie der Andalusitgruppe

Sillimanit Al^[6]Al^[4][O/SiO₄], Andalusit Al^[6]Al^[5][O/SiO₄] und Kyanit Al^[6]Al^[6][O/SiO₄] sind mineralogisch mit dem Mullit Al^[6]Al^[4][O,OH,F/SiO₄] verwandt und bilden die Andalusitgruppe [2].

Andalusit und Kyanit werden auf Grund der Al-Ionen in ^[6]-und ^[5]-Koordination zu den Nesosilikaten gezählt. Da beim Mullit und Sillimanit das Al-Ion in ^[4]-Koordination auftritt und diese Tetraeder mit den SiO₄-Tetraedern über Sauerstoffbrücken verknüpft sind, ist diese Struktur zur Gruppe der Ino - oder Kettensilikate, und zwar zu den sogenannten Einedoppelketten, zu zählen [2].

Mullit kristallisiert im rhombischen Kristallsystem und besitzt einen lang prismatischen Habitus mit annähernd quadratischem Querschnitt [3]. Abhängig von der Art und Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, den Bedingungen bei seiner Bildung und seiner thermischen Behandlung kann der Mullit auch als grob gedrungener Kristall (Sintermullit) ausgebildet sein [14].

3.2.4 Die Pseudomorphose von Mullit nach Kaolinit

Die Endprodukte der thermischen Umwandlung von Kaolinit AS_2H_2 in Mullit sind rhombischer Mullit A_3S_2 und Glasphase. Der Übergang von Kaolinit in Mullit verläuft in mehreren Stufen, die sich in der thermischen Analyse durch Effekte bei bestimmten Temperaturen erkennen lassen [1] (siehe Abb. 3).

Die kristallographische und die morphologische Umwandlung erfolgen beim Brennen des Kaolinitis nicht zeitgleich. Die morphologische Umwandlung hinkt der kristallographischen hinterher [1].

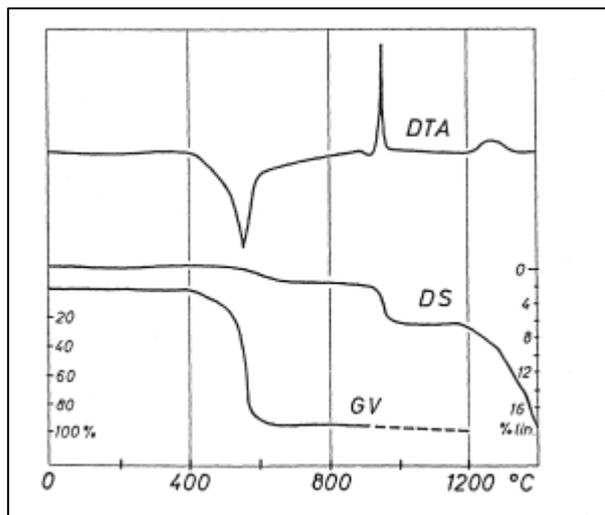
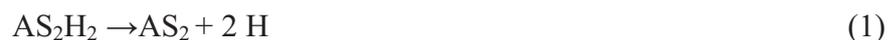


Abbildung 3: DTA, Schwindung und Glühverlust von Kaolinit [1]

Bei etwa 550 °C werden in einer endothermen Reaktion die Hydroxidgruppen gemäß Glg. (1) als Wasser freigesetzt. Der mit dieser Reaktion einhergehende Masseverlust von Kaolinit beträgt 13,95 %.



Das vorliegende Reaktionsprodukt wird als Metakaolinit AS_2 bezeichnet [1].

Bei etwa 950 °C tritt bei der DTA ein scharfer exothermer Peak auf, der der Bildung einer kubischen Phase mit Spinellstruktur bzw. einer kubischen Modifikation des Mullits zugeschrieben wird. Die im Al - Si - „Spinell“ ungewöhnlich hohe Zahl von Leerstellen

erklärt die nur geringe Stabilität und dessen bevorzugte Umwandlung in Mullit bei höherer Temperatur. Die angenommene Formel des Al - Si – „Spinells“ kann mit A_2S_3 angegeben werden. Es ergibt sich gegenüber dem Metakaolinit AS_2 eine Abweichung um eine Formeleinheit SiO_2 , wonach die Umwandlung von Metakaolinit in den Al - Si – „Spinell“ von einer Freisetzung der Kieselsäure begleitet sein muss [1].

Oberhalb von etwa 1200 °C geht der Al - Si – „Spinell“ in Mullit, die stabile Hochtemperaturphase, über. Bei dieser Umwandlung wird noch mehr Kieselsäure als bei der Umwandlung von Metakaolinit in die „Spinellphase“ freigesetzt [1, 17].

Der Primärmullit (früher auch Schuppenmullit genannt) tritt bei der ersten Mullitbildung auf und besitzt noch den Habitus des Kaolinitkristalls. In Gegenwart von Schmelzphase findet eine Umkristallisation in den Sekundärmullit statt, der meist einen nadelförmigen Habitus aufweist und wozu nach SCHÜLLER schon Gehalte unter 1 Gew% R_2O oder Fe_2O_3 ausreichen. Je mehr Schmelzphase vorhanden ist, desto länger und dünner werden die Mullitkristalle. Das Längenwachstum wird besonders durch Fe_2O_3 gefördert, was JOHNSON und PASK auf eine Erniedrigung der Oberflächenenergie der wachsenden Kristallflächen durch Fe_2O_3 zurückführen [12].

3.2.5 Korundausscheidungen

Wie in *Abbildung 1 (Seite 10)* gezeigt, stellt der Mullit mit den Endgliedern der Mischkristallreihe A_3S_2 und A_2S eine stabile Verbindung bis zur seiner Schmelztemperatur dar. Bis zu einer Temperatur von 1700°C ist nicht genau bekannt, wie viel Korund in der Zusammensetzung „ A_2S “ in Abhängigkeit von der Temperatur gelöst werden kann.

Darüber hinaus ist das Ausscheidungsfeld des Mullits bei steigender Temperatur ab 1600 °C nach der tonerdereicheren Seite geneigt (*siehe Abb.4, Seite 15*), was beim Abkühlen einer Zusammensetzung, die innerhalb des Mullitmischkristallfeldes liegt, das Ausscheiden von Korund begünstigt [18].

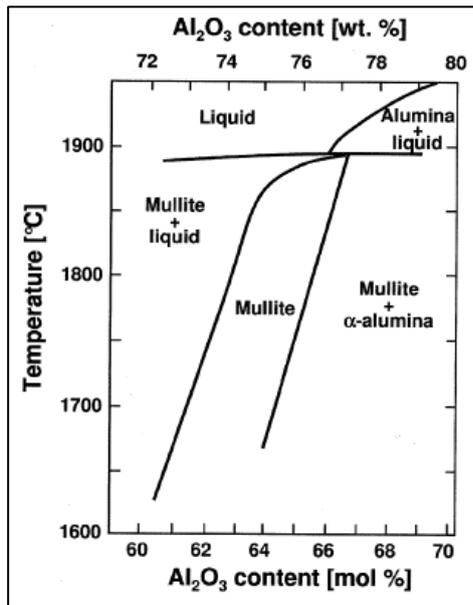


Abbildung 4:

Al₂O₃ - SiO₂ Phasendiagramm nach Klug et al. (1987) [18]

3.2.6 Thermodynamische Betrachtung der Mullitbildung am Beispiel Kaolinit und Sillimanit

Der Zerfall des Kaolinit in Metakaolinit, in die Oxide (Korund, Quarz) und Wasser und in Mullit wird durch die drei folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben:

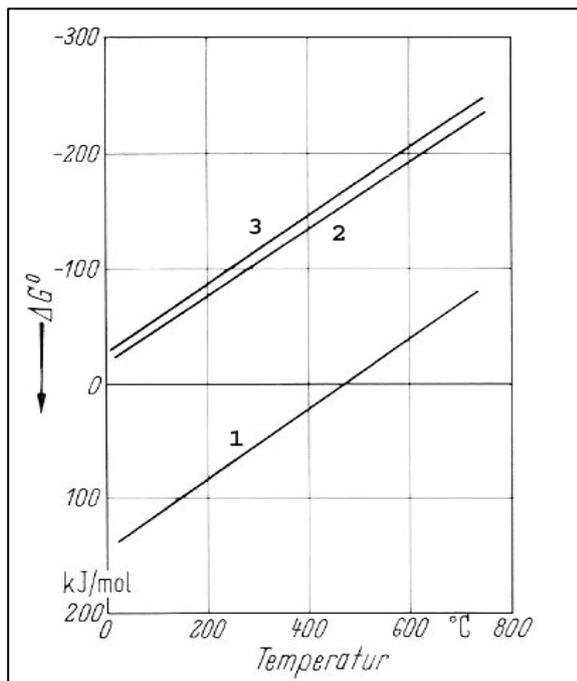
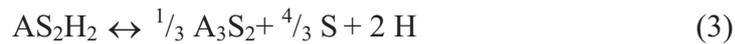


Abbildung 5:

ΔG-Werte über der Temperatur für die Reaktionsgleichungen 1- 3 [11]

Mit den thermodynamischen Daten wurden die Freien Enthalpien ΔG^0 für verschiedene Temperaturen berechnet (H_2O gasförmig mit einem Druck p von 1,013 bar) (siehe Abb. 5, Seite 15). Man erkennt, dass im dargestellten Temperaturbereich die Reaktionen (2) und (3) negative ΔG -Werte aufweisen, also Kaolinit instabil ist. Am stabilsten ist der Mullit.

Die Zersetzung von Kaolinit ist erst ab etwa 470 °C möglich. Wie in *Abbildung 5* (Seite 15) dargestellt, ist dieser instabil und hat die Tendenz, in Mullit überzugehen. Dass sich trotzdem erst Metakaolinit bildet, entspricht der Stufenregel, wonach Reaktionen oft über Zwischenstufen, die energiereicher als der Endzustand sind, ablaufen [11].

Die gleiche Berechnung wurde für die Umwandlung von Sillimanit in Mullit und Cristobalit



angestellt. Der theoretische Wert der Temperatur für eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G = 0$ liegt nach Interpolation bei 1250 K (=976,85 °C) [11].

Die experimentell bestimmten Transformationstemperaturen der Alumosilikate liegen viel höher als die berechneten. Die Zersetzungstemperatur steigt mit folgender Reihenfolge: Kyanit < Andalusit < Sillimanit [18].

3.2.7 Einbau von Fremdionen in das Mullitgitter

Mullit A_3S_2 ist in der Lage bestimmte Mengen von Oxiden in Abhängigkeit der Temperatur in sein Gitter einzubauen [7]. Der Mullit als A_2S kann beispielsweise als A_3S_2 -Konfiguration mit Al^{3+} -Einlagerung aufgefasst werden. Mullit kann aber auch andere Ionen in sein Gitter einlagern, wodurch seine Stabilität beeinflusst wird. Unter Gitteraufweitung können Ionen mit Radien von 0,05 bis 0,07 nm (Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+}) eingebaut werden, wohingegen größere Ionen, wie Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , zur Zerstörung des Mullitgitters führen. Die Dichte des Mullits A_3S_2 beträgt 3,16 g/cm³, die der stöchiometrischen Verbindung A_2S 3,17 g/cm³, und wird vom Fremdioneneinbau beeinflusst [13].

Im Falle des Einbaus von Eisenoxid ist bei 1250 °C bereits der größte Teil in der Schmelze gelöst oder in das Mullitgitter eingebaut. Das vom Mullit in Mengen von bis zu 3,5 % aufgenommene Fe^{3+} -Oxid bleibt dabei vor der Reduktion geschützt. Bei 1350 °C erreicht die Menge von eisenhaltigem Mullit und von Cristobalit maximale Werte. Ein höherer Eisenoxidgehalt beeinflusst die Mullitbildung nicht, vermindert aber die Cristobalitmenge zu Gunsten der Bildung einer Schmelzphase. Bei 1450 °C wird die Fe_2O_3 -Einlagerung in das Mullitgitter wieder geringer, die Eisenoxidmenge in der Schmelzphase nimmt entsprechend zu. Der Cristobalit löst sich dabei fast zur Gänze in der Schmelze. Auch bei dieser Temperatur hat ein höherer Eisenoxidgehalt von 6 bis 8 % keinen Einfluss auf die Mullitmenge, erst bei

1550 °C wirkt Eisenoxid in größerer Konzentration zersetzend auf Mullit. Geringe, gleichmäßig verteilte Mengen von Eisenoxid fördern demnach die Sinterung, ohne die Feuerfestigkeit wesentlich zu erniedrigen – besonders wenn der Brand oxidierend geführt wird [8].

Der Einbau von Ionen in oxidischer Form ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

Temperatur in [°C]	Einlagerung der Oxide in [Masse%] [7]	Einlagerung der Oxide in [Masse%] [8]
1000	1 Fe ₂ O ₃	
1200		2 Fe ₂ O ₃
1300	18 Fe ₂ O ₃	6 Fe ₂ O ₃
1400		1,5 TiO ₂ , 2 Cr ₂ O ₃ , 6 - 8 Fe ₂ O ₃
1500	20 BeO, 1,2 V ₂ O ₅	1,5 TiO ₂ , 4 Cr ₂ O ₃ , 6 - 8 ² Fe ₂ O ₃
1600	8 Cr ₂ O ₃ , 8 ¹ TiO ₂	2 - 2,5 TiO ₂ , 8 Cr ₂ O ₃
1700		2 - 2,5 TiO ₂ , 8 - 9 Cr ₂ O ₃

Tabelle 3: Einbau von Fremdionen in Mullit

¹Einlagerungsmischkristalle analog zum Einbau von Al₂O₃ bis zur Zusammensetzung A₂S
²in oxidierender Atmosphäre

3.2.8 Wirkung von Mineralisatoren auf die Bildung des Mullits

Mineralisatoren als Nebenbestandteile der verwendeten Rohstoffe haben auf die Phasenumwandlungsreaktionen erheblichen Einfluss [1, 14]. Sie sind zum größten Teil in der Glasphase zu finden [14] und können die Temperatur, bei der die Mullitbildung beginnt, um 100-200 °C herabsetzen [3]. Fremdstoffe, die ein Kristallgitter stark stören oder sich in ihrem chemischen Charakter nicht mit dem eigentlichen Stoff vertragen, verhindern Kristallisation und haben die entgegengesetzte Wirkung wie ein Mineralisator. Gase, vor allem wenn sie während der Reaktion direkt entwickelt werden, haben eine beschleunigende Wirkung [3].

Nach PARMELEE und RODRIGUEZ eignen sich folgende Fremdstoffe als Mineralisatoren bei Mullit – Katalysen [3]:

- Natronkalkglas mit 70 Gew% SiO₂, 15 % CaO und 15 % Na₂O
- 2,5 % Kupferoxid CuO
- Natriumwolframat oder erhitzter Dampf
- Wässrige Lösungen von Aluminiumsalzen, vor allem mit Sulfat- oder Chlorationen
- Alkalisilikate oder Magnesiumoxid
- Weitere Metalloxide: Li₂O, Fe₂O₃, TiO₂

Weitere Vorschläge anderer Autoren:

Nach ROUTSCHKA [14]:

- K_2O , Na_2O , CaO , MgO
- Anteile von Fe_2O_3 und TiO_2 ,

Bezüglich Fe_2O_3 und TiO_2 ist darauf hinzuweisen, dass Fe - und Ti - Ionen in das Gitter aufgenommen werden können und somit im Erzeugnis nur ein Teil dieser Oxide als Flussmittel wirken kann.

Nach SINGER [3]:

- Kohlendioxid CO_2 , Schwefeldioxid SO_2
- Wasserstoff H_2 , Sauerstoff O_2

3.2.9 Einfluss der Korngröße von Andalusitpulvern auf die Mullitbildung [6]

Andalusit wandelt sich unter Temperatureinwirkung in Mullit mit einem kapillaren Netzwerk, das mit kieselensäurereicher Glasphase gefüllt ist, um. Die Geschwindigkeit der Andalusit – Mullit - Transformation hängt von der Andalusitkorngröße ab. Die vier verschiedenen Andalusit – Gemenge mit den d_{50} -Korngrößenkennwerten von 1) 1500 μm , 2) 200 μm , 3) 55 μm und 4) 5 μm wurden separat in Korundtiegeln in einem Elektroofen mit einer Aufheizrate von 900 $^{\circ}C/h$ erhitzt.

Abhängig von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung der vier Andalusitkörnungen variieren die maximal erzielbaren Mullitumsatzwerte:

Ausgangskorngrößenkennwert d_{50} [μm]	Andalusitgehalt [Masse%]	Maximal erzielbarer Mullitumsatz [Masse%]
1500	96,8	80,5
200	97,6	81,2
55	95	79
5	99,5	82,8

Tabelle 4: Ausgangskorngrößenkennwert, Andalusitgehalt und erzielbarer Mullitumsatz

Wie in *Abbildung 6 (Seite 19)* ersichtlich ist, geht die Umwandlung in Mullit beim feinsten Gemenge am schnellsten vor sich, wobei sich die Umwandlungsraten bei den Gemengen mit den d_{50} -Korngrößenkennwerten von 1500 μm und 200 μm sehr ähnlich verhalten. Eine

hundertprozentige Mullitumwandlung wurde im Versuchszeitraum von 100 Stunden nur vom Gemenge mit dem d_{50} -Korngrößenkennwert von 5 μm erzielt.

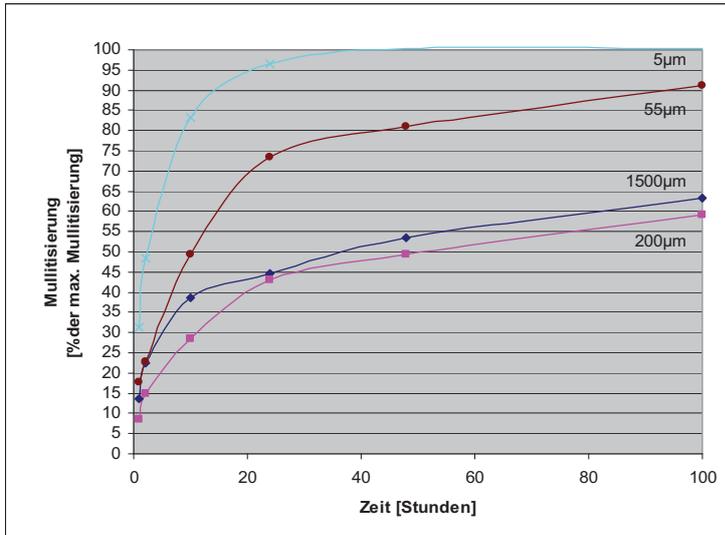


Abbildung 6:

Daten der Mullitisierung bei 1350°C für die 4 Andalusitqualitäten

3.2.10 Rohdichte und Porosität eines Kieselerde – Tonerde - Gemischs für die Mullitsynthese [16]

Ausgehend von den gemessenen Dichten der Rohmaterialien und einer der stöchiometrischen Zusammensetzung Al_2SiO_5 entsprechenden Rohmischung untersuchte GREGOR die theoretischen Dichten von Kieselerde – Tonerde – Gemischen in Abhängigkeit vom Phasenaufbau (Abb. 7). Die Kieselerde fiel als Lösungsrückstand von in Salzsäure gekochten Serpentinegesteinen an.

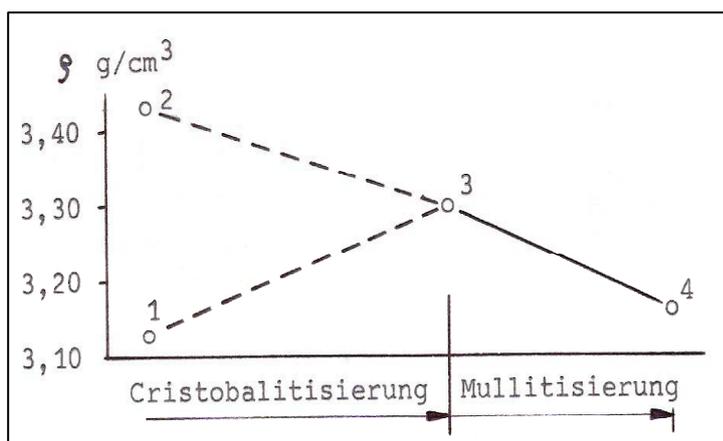


Abbildung 7:

Änderung der Reindichte von Kieselerde – Tonerde – Gemischen während des Sinterprozesses

Die theoretische Dichte einer Mischung Tonerde (99 % Al_2O_3) – Kieselerde (93 % SiO_2) steigt mit zunehmender Umsetzung der röntgenamorphen Kieselsäure ($\rho=2,05 \text{ g/cm}^3$) zu Cristobalit ($\rho=2,32 \text{ g/cm}^3$) von 3,13 g/cm^3 (Punkt 1) auf 3,30 g/cm^3 (Punkt 3) an.

Betrachtet man die Verhältnisse einer Mischung von Tonerde und Quarzmehl ($\rho=2,57 \text{ g/cm}^3$, 99 % SiO_2), fallen die Werte von $3,43 \text{ g/cm}^3$ (*Punkt 2*) (Rohmischung) auf $3,30 \text{ g/cm}^3$ (*Punkt 3*) ab. Setzt nun die Mullitisierung ein, so sinkt die Dichte bis zur vollkommenen Mullitisierung auf $3,16 \text{ g/cm}^3$ (*Punkt 4*). Dieser Wert stellt sich ein, wenn außer Mullit keine anderen Phasen mehr vorhanden sind.

Unabhängig von der Brenntemperatur liegen die Werte der Gesamtporosität von Kieselerde - Tonerde - Gemischen zwischen 43 – 49 %. (Anm.: Die Korngrößenverteilung der zur Porositätsbestimmung herangezogenen Proben wurde nicht angegeben)

3.3 Technische Herstellung von Mullit

3.3.1 Rohstoffe

Folgende, in *Tabelle 5* aufgelistete, häufig eingesetzte Rohstoffe können als Beispiel zur Herstellung von synthetischem Mullit über den Sinterprozess genannt werden:

Rohstoff	Umwandlung in Mullit bei Temperatur [°C]	
Andalusit AS	1350 – 1400 [2, 3, 11]	1250 – 1500 [18]
Kyanit AS	1300 – 1350 [2, 3, 11]	1150 – 1300 [18]
Sillimanit AS	1500 – 1545 [2, 3, 11]	1300 – 1700 [18]
Kaolinit AS_2H_2	~1200 [1]	
Pyrophyllit AS_4H	~1000 [17]	
Montmorillonit	1000 – 1100 [8]	
Illit	1050 – 1200 [8]	
Quarz S + Tonerde A	~1500 [15]	
Staurolith $\text{F}_4\text{A}_9\text{S}_8\text{H}$	[18]	
Topas	>1400 [18]	

Tabelle 5: Rohstoffe und ihre Umwandlungstemperaturen

Bei den Alumosilikaten Andalusit, Sillimanit und Kyanit treten bestimmte Volumsdehnungen bei der Umwandlung in Mullit auf [2, 3, 11]:

Rohstoff	Volumsdehnung ΔV bei Umwandlung in Mullit [Vol%]
Andalusit AS	5 - 6
Kyanit AS	17
Sillimanit AS	5 - 6

Tabelle 6: Rohstoffe und ihre Volumsdehnung

3.3.2 Herstellungsvarianten

Der Sinterprozess

Sintermullit entsteht durch einen konventionellen Brand von homogenisierten Rohstoffkomponenten. Als Ausgangsstoffe können Oxide, Hydroxide, Salze und Silikate verwendet werden. Die Mullitisierung findet über Festphasen - und Flüssigphasenreaktionen aufgrund der Diffusion von Al - , Si – und O-Atomen statt.

Der Mullitisierungsgrad hängt von mehreren Parametern, im Besonderen von der Sintertemperatur, der Atmosphäre, der Korngröße und der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, ab. Der Vorteil einer chemischen Zusammensetzung der Rohstoffe, die von Natur aus dem Mullit ähnlich ist, liegt in der Senkung der Sintertemperatur [17].

Der Schmelzprozess

Die Rohstoffe werden in gut gemischtem Zustand im Elektrolichtbogenofen (2000 – 2200 °C) aufgeschmolzen [8].

Durch diesen Prozess können schmelzgegossene, geformte feuerfeste Baustoffe sowie auch Mullitkörnungen, nach Zerkleinerung des Schmelzblocks, hergestellt werden.

Schmelzmullitkörnungen weisen gegenüber Sintermullitkörnungen eine höhere Rohdichte auf und können aufgrund der höheren Prozesstemperatur mehr Al_2O_3 lösen. Als Nachteil gegenüber den Sintermullitkörnungen kann die verminderte Resistenz gegen Alkaliangriff aufgrund des Tonerdeüberschusses angesehen werden.

Andere Verfahrensrouten zur Herstellung von Mullit [17]:

- Sol-Gel-Methode
- Ausfällungsmethode
- Hydrolysemethode
- Sprühpyrolysemethode
- Chemical Vapor Deposition (CVD) Methode

3.4 Mullitprodukte und ihre Einsatzgebiete

Beispiel von am Markt erhältlichen Sintermullitqualitäten:

Lieferant:	Fa. Nabaltec [19]	Fa. Virginia Mullite [20]	[18]	[18]
Datum:	Mai 2006	Juni 2006	1962	1962
Bezeichnung:	Symulox M72			
Rohstoff:	Kaolin + Tonerde	Kyanit	Bayertonerde+Ton	Bauxit
Chemische Analyse: [Masse%]				
Al ₂ O ₃	72	58,0 (min 54)	74,4	72,7
SiO ₂	26,5	40,2	24	23,1
Fe ₂ O ₃	0,3	0,5 (max 1,0)	0,34	1,8
TiO ₂	0,2	1,1	0,45	1,61
CaO + MgO	0,3	<0,07	0,25	0,17
Na ₂ O + K ₂ O	0,6	<0,11	0,41	0,42
P ₂ O ₅ [%]		<0,15		
Phasenbestand: [Vol%]				
Mullit	90 - 95	77 – 83	94	96
Glasphase	5 - 10	8 – 12	2	2
Korund	~1		4	2
Quarz/Cristobalit		4 - 8		
Rohdichte [g/cm ³]	2,82 [~89 %TD]			
Offene Porosität [%]	1,5		14	8 - 11
Brenntemperatur [°C]	nahe 1840	1450		

Tabelle 7: Sintermullitqualitäten am Markt

Einige Produkte mit Mullit als Bestandteil:

- Geformte feuerfeste Mullitbaustoffe:
 - in der keramischen Tasse (Hochofen)
 - in Glas- und Tunnelöfen
 - in der Petrochemie
 - Brennersteine (Schmelzmullit), im Ofenbau (Sintermullit)
 - gegossene Abstichlochsteine für Al-Industrie
 - Brennhilfsmittel wie Brennplatten und Tragrollen in Hochtemperaturöfen (Sinter – und Schmelzmullit)
 - Feuerleichtsteine
 - Porzellan

- Ungeformte feuerfeste Baustoffe:
 - Mörtel (Hochofen)
 - Gießmassen (Al-Schmelzöfen)
 - Feuerbeton

Einige spezielle Anwendungen von Mullitprodukten:

- Thermoelement-Schutzrohre [21]
- keramische Stangen und Rohre [22]
- keramische Siebkörper [23]
- Filterplatten [24]
- Schindeln, zum thermischen Schutz von Brennkammern und von heißgasleitenden Komponenten in Flugzeugturbinen [25]

4 Durchführung der Untersuchungen

4.1 Rohstoffauswahl und Aufbereitung der Rohstoffe

Aus der Vielzahl der möglichen Rohstoffe (*siehe Tabelle 5, Seite 20*) wurden Rohkaolin, gebrannter Kaolin, Andalusit und Quarz ausgewählt, da diese Rohstoffe chemisch wie der Mullit dem System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ zuzuordnen sind. Außerdem sind diese Rohstoffe gut verfügbar und führen mit Tabulartonerde im stöchiometrischen Verhältnis von A_3S_2 vermengt beim Sinterbrand zu einem hohen Mullitgehalt. Aus diesen Rohstoffen sollten sechs Rohstoffgemenge gebildet (*siehe Tab. 9, Seite 25*) und in zwei Kornfraktionen, $<50 \mu\text{m}$ und $<100 \mu\text{m}$, hergestellt werden. Bei den beiden Kaolinrohstoffmengen wurde auf Grund der kleinen Ausgangskorngröße des Kaolins auf das Gemenge $<100 \mu\text{m}$ verzichtet.

Da einige der verfügbaren Rohstoffe nicht in den gewünschten Kornfraktionen $<50 \mu\text{m}$ und $<100 \mu\text{m}$ vorhanden waren, wurden diese in einer Schwingmühle aufgemahlen.

Die ausgewählten Rohstoffe sind mit ihren Ausgangs- und Endkornfraktionen in der nachfolgenden Tabelle angeführt:

	Bezeichnung der Ausgangsrohstoffe:	Ausgangskornfraktion [μm]	Endkornfraktion: Durchgang [Masse%] bei Korngröße [μm]	Mahldauer [min]
1	¹ Kaolin Dorfner H1, GM	0-50	100 bei 51	
2	Kaolin Dorfner H1, GM	0-50	100 bei 51	
3	Andalusit Kerphalit 0-0,05 mm	$d_{90} = 72$	98,7 bei 51	65
4	Andalusit Kerphalit 0-0,16 mm	0-160	100 bei 103	45
5	Quarzmehl W6 0-0,2 mm	0-200	100 bei 51	90
6	Quarzmehl W6 0-0,2 mm	0-200	100 bei 103	25
7	Tonerde Tabular 0-0,045 mm	0-45	98,1 bei 51	
8	Tonerde Tabular 0-0,3 mm	0-300	99,7 bei 103	120

Tabelle 8: Rohstoffe mit Ausgangs - und Endkorngrößenfraktion

¹Kaolin Dorfner H1 GM wurde bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 2 h lang gebrannt

4.2 Herstellung der Rohstoffgemenge

Aus den in 4.1 angeführten Rohstoffen wurden folgende Gemenge gebildet:

Gemenge	Rohstoffgemengebezeichnung	100% <Kornfraktion [µm]
RK50	Rohkaolin 2 + Tabulartonerde 7	50
MK50	gebrannter Kaolin 1 + Tabulartonerde 7	50
AN50	Andalusit 3 + Tabulartonerde 7	50
AN100	Andalusit 4 + Tabulartonerde 8	100
QZ50	Quarz 5 + Tabulartonerde 7	50
QZ100	Quarz 6 + Tabulartonerde 8	100

Tabelle 9: Rohstoffgemenge in der hergestellten Kornfraktion

Die Gehalte der Hauptoxide und die Molmassen der Rohstoffe sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Rohstoff	Formel	Molmasse [g/mol]	Gehalt Al ₂ O ₃ [Masse%]	Gehalt SiO ₂ [Masse%]
Rohkaolin	AS ₂ H ₂	258,17	39,49	46,55
Kaolin gebrannt	AS ₂	222,14	44,9	54,1
Andalusit	AS	162,05	62,92	37,08
Quarz	S	60,09	-	100
Tabulartonerde	A	101,96	100	-

Tabelle 10: Grundlegende Rohstoffdaten zur Versatzberechnung:

Die Zusammensetzung des Gemenges wird auf das stöchiometrische Verhältnis von A₃S₂ eingestellt. Dieses Molverhältnis entspricht einem Massenverhältnis der Komponenten von:

$$A(\text{in } A_3S_2) = \frac{3 \times A}{3 \times A + 2 \times S} = \frac{3 \times 101,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{3 \times 101,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 2 \times 60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad (5)$$

$$\underline{A(\text{in } A_3S_2) = 71,79\%}$$

$$\underline{S(\text{in } A_3S_2) = 28,21\%}$$

i) Versatzberechnung am Beispiel gebrannter Kaolin + Tabulartonerde (Rohstoffgemenge MK50)

ii) Versatzberechnung am Beispiel Rohkaolin + Tabulartonerde (Rohstoffgemenge RK50)

zu i) Der Masseanteil an Kaolin in Gemenge wird durch den SiO₂-Gehalt des Kaolins begrenzt:

$$m_{\text{Kaolin,gebrannt}} = \frac{\text{max. SiO}_2 \text{ Gehalt der stöch. Zusammensetzung [\%]}{\text{SiO}_2 \text{ Gehalt in Kaolin [\%]}} \times 100\% \quad (6)$$

$$m_{\text{Kaolin,gebrannt}} = \frac{28,21\%}{54,10\%} \times 100\%$$

$$\underline{m_{\text{Kaolin,gebrannt}} = 52,14\%}$$

Der Massenanteil an Tabulartonerde (100 % Al₂O₃) ergibt sich nach:

$$m_{\text{Tonerde}} = 100\% - m_{\text{Kaolin}} \quad (7)$$

$$\underline{m_{\text{Tonerde}} = 47,86\%}$$

zu ii) Beim Rohkaolin ist die Masse des noch nicht ausgetriebenen Wassers zu berücksichtigen:

$$m_{\text{Kaolin,ungebrannt}} = \frac{M_{\text{Kaolin,ungebrannt}} \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{M_{\text{Kaolin,gebrannt}} \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times m_{\text{Kaolin,gebrannt}} = \frac{258,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{222,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 52,14\% \quad (8)$$

$$\underline{m_{\text{Kaolin,ungebrannt}} = 60,60\%}$$

Die Berechnungen für die Zusammensetzung der Rohstoffgemenge mit Andalusit (AN50 und AN100) und Quarz (QZ50 und QZ100) wurden analog zu (6) durchgeführt. Zur Erreichung der stöchiometrischen Zusammensetzung A₃S₂ müssten folgende Massen der Reinsubstanzen eingewogen werden:

Rohstoff: rein	RK50 [Masse%]	MK50 [Masse%]	AN50 und AN100 [Masse%]	QZ50 und QZ100 [Masse%]
Rohkaolin	¹ 60,6			
Kaolin (gebrannt)		52,14		
Andalusit			76,08	
Quarz				28,21
Tabulartonerde	47,86	47,86	23,92	71,79
Summe	108,46	100	100	100

Tabelle 11: Übersicht der einzuwiegenden Massen der Reinstoffe

¹Bei der Rohstoffkomponente Rohkaolin muss die Masse des auszutreibenden Wassers berücksichtigt werden.

Da die im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendeten Rohstoffe Verunreinigungen aufweisen, ergeben sich die einzuwiegenden Massen der Rohstoffkomponenten durch Normierung der Hauptoxide Al_2O_3 und SiO_2 auf 100 %:

Rohstoff: natürlich	RK50 [Masse%]	MK50 [Masse%]	AN50 [Masse%]	AN100 [Masse%]	QZ50 und QZ100 [Masse%]
Rohkaolin	57,91				
Kaolin (gebrannt)		49,83			
Andalusit			70,81	67,48	
Quarz					28,21
Tabulartonerde	50,17	50,17	29,19	32,52	71,79
Summe	108,46	100	100	100	100

Tabelle 12: Übersicht der einzuwiegenden Massen bei verunreinigten Rohstoffen

Die oben angeführten Rohstoffgemenge wurden in einem Zwangsmischer 20 min bei 60 U/min gemischt und homogenisiert. Nur das Gemenge mit gebranntem Kaolin und Tonerde (Gemenge MK50) wurde 40 min bei 34 U/min homogenisiert, da eine Mischung bei höherer Umdrehungszahl zu viel Auswurf verursacht hätte.

4.3 Versuchsserie V1

4.3.1 Versuchsprogramm

Für jedes der sechs Rohstoffgemenge wurden Wertepaare (Presskraft und Bindemittelgehalt) ermittelt. Die Presskraftbereiche und die zugesetzten Bindemittelmengen sind in *Tabelle 13* zu finden.

Das Ziel dieser Versuchsserie V1 war die Bestimmung jenes Formkörpers aus jedem Rohstoffgemenge, der die Bedingungen der Qualitätskriterien (siehe 4.3.3, Seite 30) am besten erfüllte.

Durch makroskopische Beurteilung der Formkörper und Errechnen der geometrischen Dichten konnten Vorgabewerte für Presskräfte und Bindemittelmengen für eine weitere Versuchsserie ermittelt werden.

Rohstoffgemenge	Proben [Stück]	Einwaage [g]	Presskraftbereich [kN]	Bindemittel	Bindemittelmenge [g]	Optimum des Rohstoffgemenges
RK50	16	150	80-200	Wasser	4, 7, 10	160 kN, 10g BM
MK50	16	125	80-180	¹ Optapix (12%)	10, 15, 20	140 kN, 15g BM
AN50	37	150	80-483 (max)	Wasser	0, 4, 7, 10	250 kN, 10g BM
AN100	38	150	80-483 (max)	Wasser	0, 4, 7, 10	400 kN, 7g BM
QZ50	36	150	80-483 (max)	Wasser	4, 7, 10	350 kN, 4g BM
QZ100	37	150	80-483 (max)	Wasser	0, 4, 7, 10	250 kN, 4g BM

Tabelle 13: Daten aus der Versuchsserie V1

¹Optapix: Handelsname PA 4 G

Bemerkungen:

- Zu Rohstoffgemenge MK50: Die Formstabilität der Formkörper konnte erst durch Zusatz des Bindemittels Optapix (12 %) erreicht werden. Bindemittelfreie oder mit Wasser gebundene Formkörper zeigten eine zu starke Rissbildung und teilweise zu geringe Grünfestigkeiten.
- Bei den Rohstoffgemengen AN50, AN100 und QZ100 wurden einige Formkörper ohne Bindemittelzusatz verpresst. Trotz der ausreichenden Formstabilität nach dem Brand war das Transportieren und Vermessen aufgrund der sehr geringen Grünfestigkeiten nur erschwert möglich.

4.3.2 Herstellung der Formkörper

Die Komponenten für jeden Formkörper wurden gemäß der Rezeptur eingewogen und anschließend der entsprechende Bindemittelanteil zugegeben. Um eine möglichst homogene Mischung zu erhalten, wurde schon während der Bindemittelzugabe mit einem Handmixer homogenisiert. Anschließend wurden die Gemenge mit den jeweiligen Presskräften (*siehe Tab. 13, Presskraftbereich, Seite 28*) verpresst. Die Eckdaten der Formkörper sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Geometrie der Proben	Zylinderform
Durchmesser d [mm]:	50
¹ Höhe h [mm]:	36 - 37
¹ Einwaage [g]:	125 -150

Tabelle 14: Eckdaten der Formkörper

¹Die Einwaage der Formkörper (*siehe Tab. 13, Seite 28*) wurde so gewählt, dass bei einer Presskraft von 80 kN eine Zylinderprobenhöhe von 36 – 37 mm gegeben war.

Im Anschluss an das Verpressen wurden die Formkörper mindestens zwölf Stunden lang in einem Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und danach in einem Elektroofen (Aufheizrate 70 K/h, Haltezeit 4 h bei $T_{\max} = 1600$ °C, natürliche Abkühlung) gesintert. Bei dieser Sintertemperatur konnte aufgrund von Erkenntnissen aus der Literaturrecherche (*siehe Tab. 5, Seite 20*) davon ausgegangen werden, dass zumindest der Beginn der Mullitisierung aller Rohstoffgemenge erreicht wurde.

4.3.3 Qualitätskriterien

Die Qualitätskriterien sind:

- a) hohe Rohdichte
- b) geringer Bindemittelzusatz
- c) hohe Formstabilität

Erläuterungen zu den Qualitätskriterien:

Rohdichte

Zielwert der Rohdichte der gebrannten Formkörper war 89 % der Reindichte (TD) von Mullit

Formstabilität

Unter Formstabilität versteht man die Erhaltung einer konstanten Probengeometrie unter der Voraussetzung einer geringen Rissanzahl und –stärke von der Herstellung eines Formkörpers bis nach dem Sinterbrand. Diese Formstabilität der Formkörper muss für eine sinnvolle geometrische Abschätzung (Abmessen und Wiegen) der Brennschwindung und der geometrischen Rohdichte gegeben sein.

Ausschlusskriterien hinsichtlich der Formstabilität der Formkörper waren:

- (i) starke Lagenrisse
- (ii) starke Risse in axialer Richtung
- (iii) starke Boden- und Deckflächenrisse
- (iv) Anzeichen von Überpressung (Aufschuppungen, Spaltbildung zwischen Deck- und Mantelfläche der zylindrischen Formkörper)
- (v) zu geringe Grünfestigkeit für Proben transport und die Probenvermessung

Diese Schädigungen bzw. Veränderungen der Formkörper traten direkt beim Verpressen oder während des Sinterbrandes auf.

Bei den Rohstoffgemengen QZ50, AN100 und QZ100 bildete sich beim Verpressen teilweise eine kegelförmige Fase an der Bodenfläche (*siehe Abb.11, Seite 31*) aus, die auf eine unzureichende Verdichtung beim Verpressen zurückzuführen war und nicht als Ausschlusskriterium gewertet wurde. Beim Rohstoffgemenge AN50 kam es zu einer deutlichen Ausbildung dieses Merkmals.

Schädigung des Formkörpers während des Verpressens:

zu (i),



Abbildung 8: Rohstoffgemenge MK50



Abbildung 9: Rohstoffgemenge AN50; nach dem Verpressen wurde die Probe gebrochen

zu (iv) und (v),



Abbildung 10: Rohstoffgemenge RK50

Schädigung des Formkörpers während des Sinterbrandes:

zu (i),

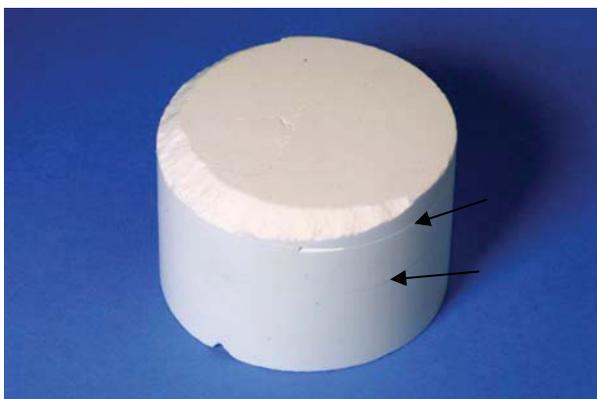


Abbildung 11: Rohstoffgemenge AN50, Bodenansicht

zu (ii), (iii) und (iv),



Abbildung 12: Rohstoffgemenge QZ50

4.3.4 Erkenntnisse aus der Versuchsserie V1

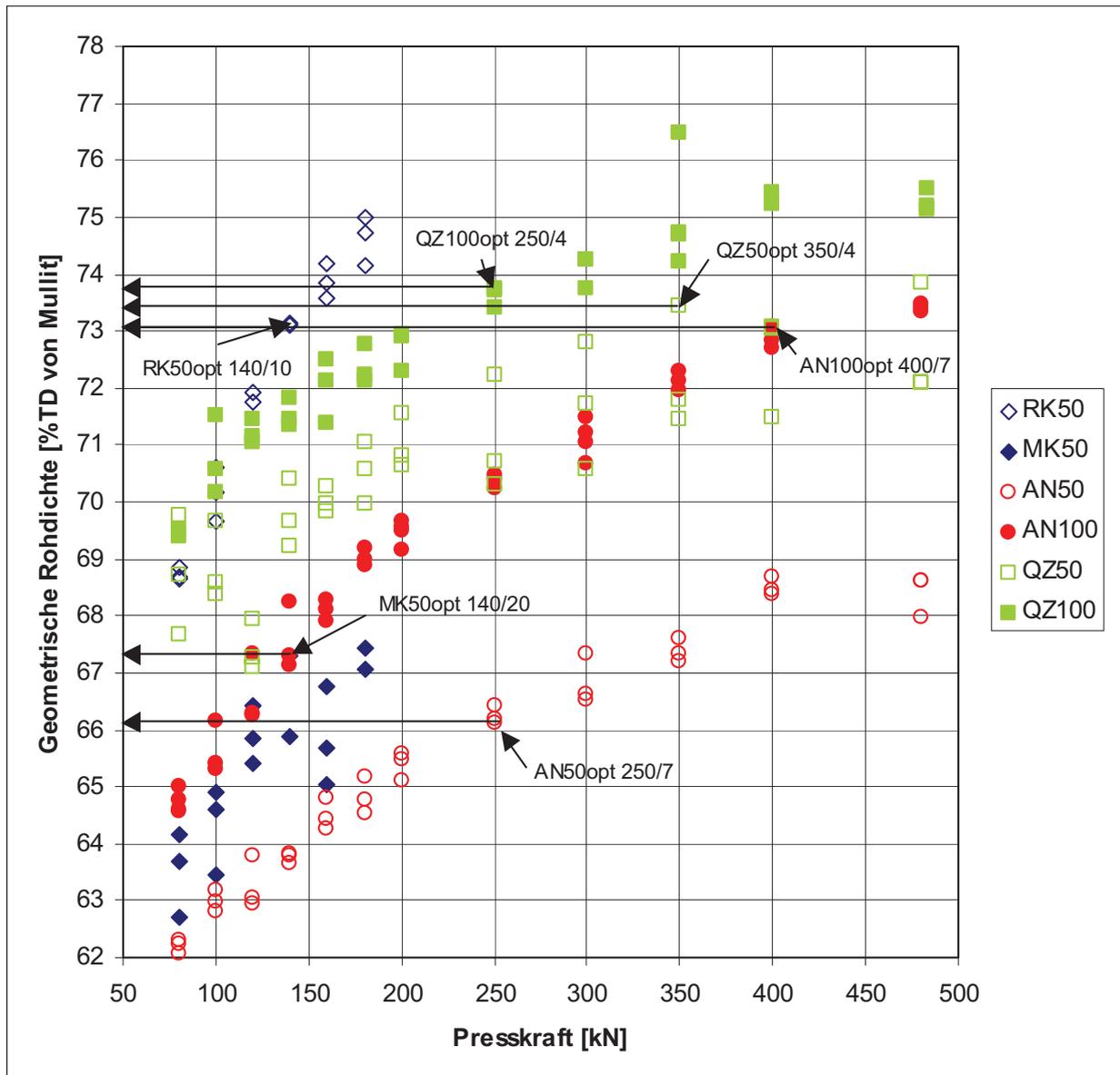


Abbildung 13: Rohdichtewerte über der Presskraft, aus Versuchsserie V1, nach Sinterbrand bei 1600°C

Die Optima (Angabe von Presskraft [kN]/Bindemittelzusatz [g]) der gesinterten Rohstoffgemenge RK50, QZ50, AN100 und QZ100 wurden in *Abbildung 13* eingetragen und liegen zwischen 73,1 % und 73,8 % der theoretischen Dichte von Mullit, wohingegen die Optima der Rohstoffgemenge MK50 und AN50 bei niedrigeren Werten, 66,2 % und 67,3 %, zu finden sind.

Da die Optima der ersten vier Rohstoffgemenge in einem sehr engen Dichteintervall (um 73,4 % der theoretischen Dichte von Mullit) liegen, werden die Daten (Presskraft und Bindemittelzusatz) der Optima der Rohstoffgemenge als Vorgabewerte für die Versuchsserie V2 definiert.

4.4 Versuchsserie V2

4.4.1 Versuchsprogramm

In der Versuchsserie V2 wurden pro Rohstoffgemisch neun Formkörper mit den aus der Versuchsserie V1 ermittelten optimalen Werten bezüglich Presskraft und Bindemittelgehalt analog zu 4.3.2 (Seite 29) hergestellt. Nur der Brand der Formkörper (siehe 4.4.2, Seite 33) unterschied sich von dem der Versuchsserie V1.

Rohstoffgemenge	Bindemittel	Ermittelte Vorgabewerte für Versuchsserie V2
RK50	Wasser	140 kN, 10g BM
MK50	Optapix (12%)	140 kN, 20g BM
AN50	Wasser	250 kN, 7g BM
AN100	Wasser	400 kN, 7g BM
QZ50	Wasser	350 kN, 4g BM
QZ100	Wasser	250 kN, 4g BM

Tabelle 15: Vorgabewerte (Optima) der Rohstoffgemenge aus Versuchsserie V1 für Versuchsserie V2

4.4.2 Sinterbrand

Das Versuchsprogramm umfasste drei Brände (Aufheizrate 70 K/h, Haltezeit 4 h bei $T_{\text{Brand1}} = 1500$, $T_{\text{Brand2}} = 1650$ und $T_{\text{Brand3}} = 1720$ °C, natürliche Abkühlung), wobei jeweils drei der neun Formkörper eines Rohstoffgemenges gemeinsam mit den Formkörpern der anderen fünf Rohstoffgemenge bei einer Temperatur gebrannt wurden. Als Brennaggregate wurden für die drei Brände ausschließlich Elektroöfen gewählt, da bei dieser Ofenbauart eine gleiche Atmosphäre für alle drei Brände gewährleistet werden konnte.

Die Sintertemperaturen ergaben sich aus der Literaturrecherche, wobei die Brände bei 1500 und 1650 °C Aufschluss über das Ausmaß der Phasenbildung bei niedrigerer Temperatur geben sollten. Da bei einer Sintertemperatur nahe des Schmelzpunktes von Mullit ein maximaler Mullitgehalt erzielt werden kann, wurde ein Brand beim Temperaturmaximum der Elektroöfen der RHI von 1720 °C angesetzt.

5 Charakterisierung der Rohstoffe, der Gemenge und der Produkte

5.1 Analyse der Rohstoffe

5.1.1 Chemische Analyse

Folgende Rohstoffe wurden mittels RFA chemisch analysiert:

Nummer	Bezeichnung					
1 und 2	Kaolin Dorfner GM 0-0,05 mm					
3	Andalusit Kerphalit 0-0,05 mm					
4	Andalusit Kerphalit 0-0,16 mm					
5 und 6	Quarzmehl W6 0-0,2 mm					
7	Tabulartonerde 0-0,45 mm					
8	Tabulartonerde 0-0,3 mm					
Oxide [Masse%]	01 / 02	03	04	05 / 06	07	08
Na ₂ O	< 0.05	0.09	0.10	< 0.05	0.32	0.31
MgO	0.07	0.12	0.20	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Al ₂ O ₃	42.7	59.2	56.8	0.16	99.6	99.5
SiO ₂	55.7	39.2	40.8	99.7	< 0.02	0.03
P ₂ O ₅	0.22	0.02	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01
SO ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
K ₂ O	0.44	0.29	0.52	0.02	< 0.01	< 0.01
CaO	0.06	0.09	0.08	< 0.01	0.02	0.02
TiO ₂	0.38	0.17	0.23	0.05	< 0.01	< 0.01
V ₂ O ₅	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cr ₂ O ₃	0.02	< 0.01	0.03	< 0.01	0.02	0.02
MnO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Fe ₂ O ₃	0.31	0.77	1.23	0.06	0.05	0.05
NiO	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
ZrO ₂	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
BaO	0.13	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03
HfO ₂	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Summe	100	100	100	100	100	100
GV [Masse%]	13.1	0.44	0.95	0.12	0.32	0.19

Tabelle 16: Chemische Analyse der ausgewählten Rohstoffe

5.2 Analyse der Rohstoffgemenge

5.2.1 Chemische Analyse und Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die chemische Analyse wurde an folgenden Rohstoffgemengen durchgeführt:

Oxid [Masse%]	RK50	MK50	AN50	AN100	QZ50	QZ100
Na ₂ O	0.19	0.15	0.12	0.08	0.26	0.28
MgO	< 0.05	< 0.05	0.06	0.13	< 0.05	< 0.05
Al ₂ O ₃	72.7	73.0	70.6	71.0	71.5	71.8
SiO ₂	26.4	26.1	28.2	27.4	28.1	27.9
P ₂ O ₅	0.11	0.10	0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
SO ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
K ₂ O	0.21	0.21	0.22	0.36	< 0.01	< 0.01
CaO	0.03	0.04	0.09	0.07	0.02	0.03
TiO ₂	0.17	0.18	0.11	0.15	0.01	0.01
V ₂ O ₅	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cr ₂ O ₃	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
MnO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Fe ₂ O ₃	0.14	0.19	0.54	0.78	0.07	0.05
NiO	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01
ZrO ₂	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
BaO	0.05	0.06	0.01	0.01	< 0.01	0.01
HfO ₂	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Summe	100	100	100	100	100	100
GV [Masse%]	6.76	3.24	0.41	0.73	0.15	0.19

Tabelle 17: Chemische Analyse der Rohstoffgemenge

Wie aus *Tabelle 17* zu entnehmen ist, entsprechen die Rohstoffgemengezusammensetzungen annähernd der stöchiometrischen Zusammensetzung des Mullits A_3S_2 mit 71,8 Masse% Al_2O_3 und 28,2 Masse% SiO_2 .

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde an folgenden Rohstoffgemengen durchgeführt:

Gemenge	Bezeichnung	d ₉₀ in [µm]
RK50	Rohkaolin und Tabulartonerde 0-0,05 mm	30,63
MK50	Kaolin gebrannt und Tabulartonerde 0-0,05 mm	28,88
AN50	Andalusit 0.0,05 und Tabulartonerde 0-0,05 mm	44,38
AN100	Andalusit 0-0,1 und Tabulartonerde 0-0,1 mm	68,07
QZ50	Quarz W6 0,05 und Tabulartonerde 0-0,05 mm	34,85
QZ100	Quarz W6 0,1 und Tabulartonerde 0-0,1mm	69,59

Tabelle 18: d₉₀- Korngrößenkennwerte der aufgemahlene Rohstoffgemenge

Die vollständigen Korngrößenanalysen der Rohstoffgemenge sind im *Anhang B (Seite 49-54)* zu finden.

5.2.2 Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Die Graphen der DTA und TG sind im *Anhang C (Seite 55-58)* zu finden.

Bei der Differentialthermoanalyse und die Thermogravimetrie lag die Starttemperatur bei 20 °C, die Aufheizrate wurde mit 5 K/min und die Maximaltemperatur mit 1500 °C gewählt. Die Tiegel bestanden aus Korund.

Kaolingemenge RK50 (*Abb.C1 und C2, Seite 55*) und **MK50** (*Abb.C3 und C4, Seite 56*):

Bei der Untersuchung der Kaolinrohstoffgemenge mittels DTA und TG tritt bei zirka 550°C eine endotherme Reaktion, die Entwässerung bzw. die Umwandlung des Kaolinit in den Metakoalinit, auf. Im Vergleich zum Gemenge RK50 ist bei MK50 diese Reaktion erwartungsgemäß von geringerer Intensität, da die Rohstoffkomponente Kaolin bei MK50 vor der Gemengebildung zwei Stunden lang bei 700 °C vorgebrannt wurde. Der geringere Masseverlust, der in der TG - Kurve von MK50 ersichtlich ist, zeigt ebenfalls die geringere Intensität der Entwässerungsreaktion. Durch den Vorbrand wurden zirka 50 Masse% des chemisch gebundenen Wassers ausgetrieben.

Etwa bei einer Temperatur von 970 °C ist bei beiden Gemengen in der DTA – Kurve ein scharfer exothermer Peak zu erkennen, der der Strukturänderung des Metakoalinit in eine Phase mit Spinellstruktur zugeschrieben wird.

Die Temperaturen dieser beiden für den Kaolin charakteristischen Peaks stimmen sehr gut mit jenen aus der Literatur (*siehe 3.2.4, Seite 13*) überein.

Der weitere Verlauf beider DTA - Kurven ab einer Temperatur von 1000 °C ist endotherm. Der Einfluss, den die Reaktion des Gemenges mit dem Korundtiegel bei Temperaturen über 1400 °C auf den Verlauf der DTA - Kurve ausübt, lässt keine eindeutige Aussage über die weitere Phasenbildung zu.

Andalusitgemenge AN50 (*Abb. C5, Seite 57*):und **AN100** (*Abb. C6, Seite 57*):

Zwischen 630 °C und 650 °C befindet sich das Maximum der DTA - Kurven beider Gemenge. Die DTA – und TG - Kurven liefern jedoch über den gesamten Temperaturbereich keine eindeutigen Hinweise zur Mullitbildung.

Wie bei den Kaolingemengen ist ab 1400 °C eine Interpretation der DTA – Kurven aufgrund der Reaktion zwischen Gemenge und Korundtiegel nicht möglich.

Quarzgemenge QZ50 (*Abb. C7, Seite 58*) und **QZ100** (*Abb. C8, Seite 58*):

Die DTA - Kurven der beiden Quarzgemenge zeigen bei zirka 565 °C einen markanten endothermen Peak, der die Umwandlung des Tief- in den Hochquarz kennzeichnet und mit dem Wert aus der Literatur (573°C) übereinstimmt. Ab dieser Temperatur erscheint im ansteigenden Verlauf der Kurven beider Gemenge sowie im ab zirka 1130°C abfallenden Verlauf kein weiterer scharfer Peak.

Über 1400 °C reagieren die Gemenge mit dem Korundtiegel und lassen daher keine weiteren Aussagen über die Phasenbildung zu.

5.3 Analyse der Produkte

5.3.1 Bestimmung der Rohdichte, der Brennschwindung und der Porosität

Die geometrische Rohdichte und die Brennschwindung wurden an gebrannten Formkörpern bestimmt. Die Grünrohichte wurde an getrockneten, ungebrannten Formkörpern, die Kornrohichte und die Porosität an gebranntem, gekörntem Gut (Kornfraktion 2 – 6 mm) ermittelt (*siehe Anhang A, Seite 48*).

Grünrohichte und geometrische Rohdichte

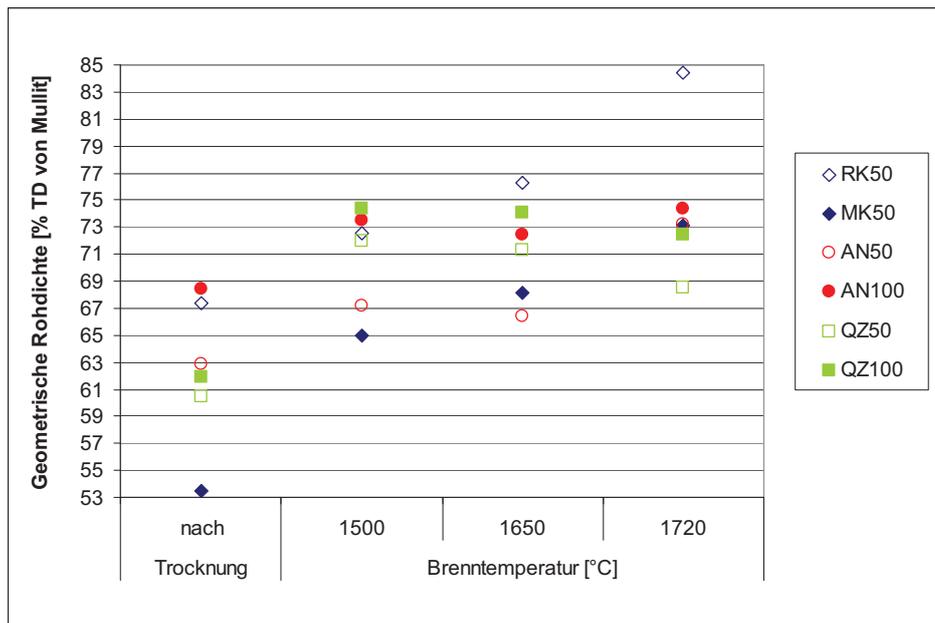


Abbildung 14: Grünrohichte und geometrische Rohdichte in Abhängigkeit der Brenntemperatur

Kornrohichtebestimmung

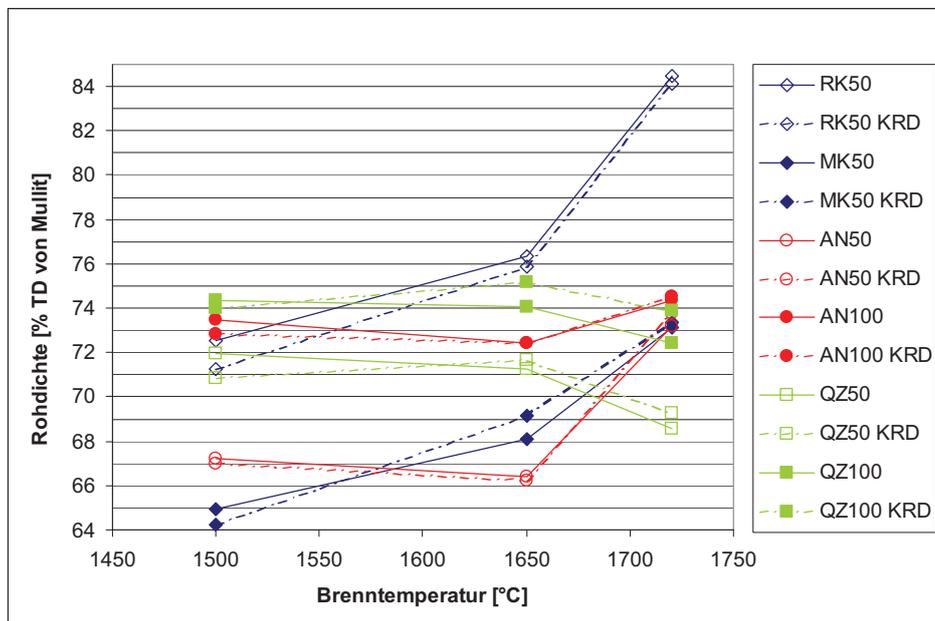


Abbildung 15: Vergleich von Kornrohichte und geometrischer Rohdichte in Abhängigkeit der Brenntemperatur

In *Abbildung 15* zeigt sich die Übereinstimmung der Messwerte der Kornrohichte mit den Messwerten der geometrischen Rohdichte.

Brennwindung

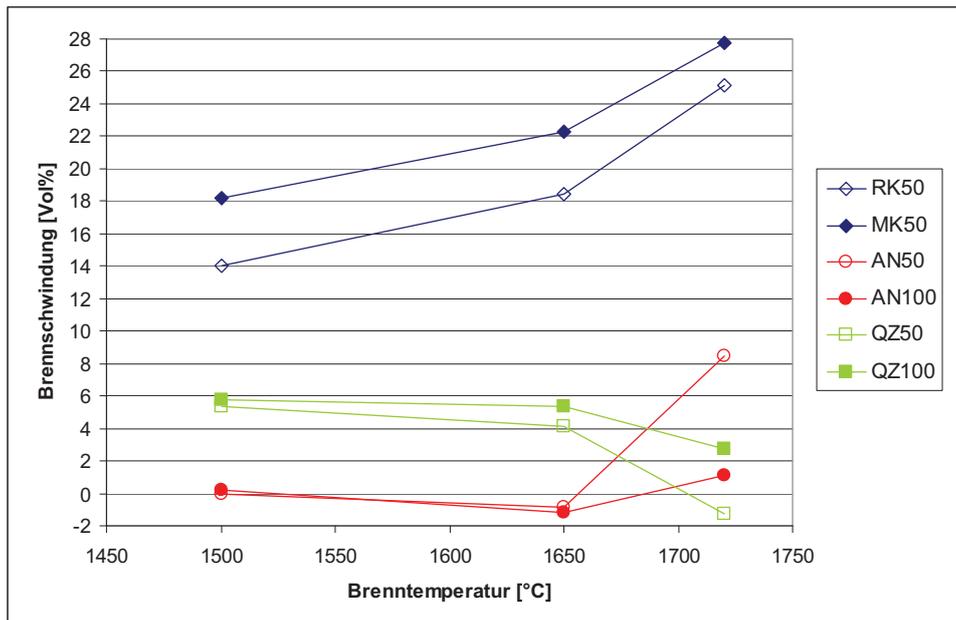


Abbildung 16: Brennwindung der Formkörper in Abhängigkeit der Brenntemperatur

Die Brennwindung entspricht der Volumsverringering der gebrannten Formkörper im Vergleich zu den ungebrannten Formkörpern.

Porosität

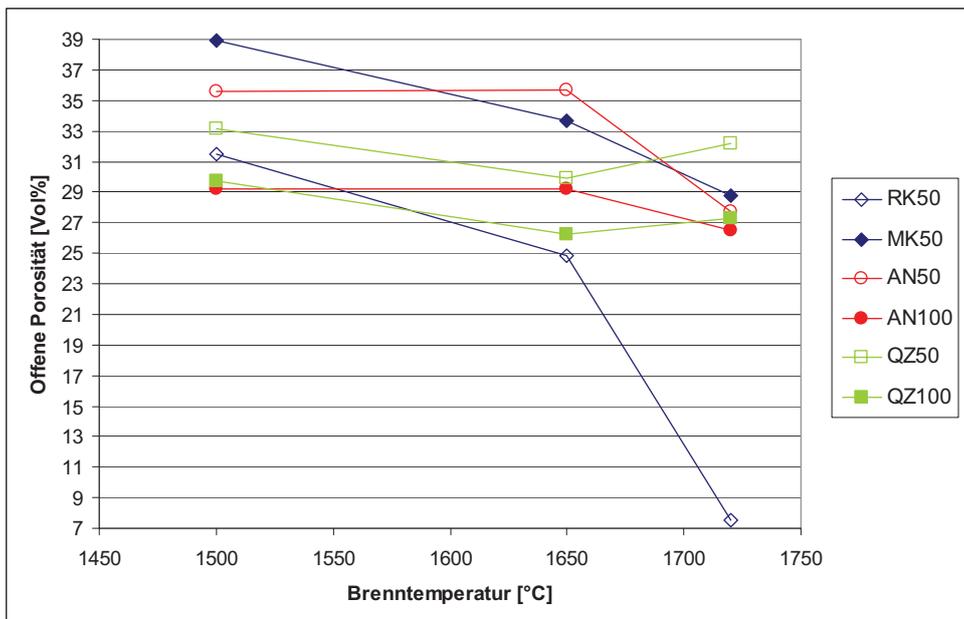


Abbildung 17: Offene Porosität der Formkörper in Abhängigkeit der Brenntemperatur

5.3.2 Analyse der Phasenbestände und der Gefüge

Die Untersuchung der Phasenbestände und der Gefüge wurde mittels Röntgendiffraktometrie (RDA), Auflichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Die Auswertungen der RDA sind im *Anhang D* und *E*, die Aufnahmen der Auflichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie im *Anhang F* zu finden. Mikroskopische Aufnahmen wurden nur von den Gemengen RK50, AN100 und QZ50 gemacht und sollten Aufschluss über die Gefügeausbildung der drei Rohstoffgemenge geben. Die Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie von QZ50 diente zur Feststellung eines eventuell noch vorhandenen Restquarzanteils.

Formkörper der Kaolिंगemenge RK50 (*Anhang F, Abb.F1-F3, Seite 66*) und **MK50**:

Die in den Formkörpern der Kaolinrohstoffgemenge auftretenden Phasen sind Mullit, Korund, Glasphase und Cristobalit.

Der Mullitgehalt nimmt mit steigender Brenntemperatur zu, steigt ab 1650°C stark an und erreicht bei den Formkörpern, die bei 1720 °C gebrannt wurden, einen Wert von zirka 90 % des Phasenbestandes.

Ab 1650 °C Brenntemperatur ist die Form der Mullitkristalle sowohl gedrunen als auch nadelig, prismatisch. Bei 1500 °C ist nur eine gedrungene Ausbildung der sehr kleinen Mullitkristalle zu erkennen. Die mittlere Mullitkristallgröße beträgt bei 1720 °C zirka 70 µm.

Korund und Glasphase sind in den gesinterten Formkörpern der beiden Gemenge RK50 und MK50 bei allen drei Temperaturen zu finden. Bei 1720 °C liegt der Glasphasengehalt bei MK50 mit 3,9 % unter dem Gehalt von 6,8 % bei RK50, der Korundgehalt in beiden Gemengen beträgt < 5 %.

Die Umwandlung der Korundphase geht mit dem Anstieg der Temperatur einher. Dies ist an den sinkenden Gehalten bei steigender Temperatur in der RDA-Auswertung (*siehe Anhang D, Seite 59*) und an den abgerundeten Reaktionsrändern in den mikroskopischen Aufnahmen zu erkennen.

Cristobalit ist bei MK50 bis zu einer Brenntemperatur von 1650 °C und bei RK50 bis zu einer Brenntemperatur von 1500 °C vorhanden. Diese Phase tritt in den gesinterten Formkörpern beider Gemenge mit einem maximalen Gehalt von 10 % auf.

Bezüglich der Porosität gibt es zwischen den Formkörpern der Gemenge RK50 und MK50 große Unterschiede. Während bei RK50 die offene Porosität bei 1720 °C Brenntemperatur auf rund 7 % abfällt, beträgt die offene Porosität bei MK50 zirka 29 %.

Dieser starke Abfall der offenen Porosität bei RK50 bei 1720 °C geht mit einer hohen Versinterung einher und erklärt auch die hohe Kornrohichte von 2,66 g/cm³ (84,15 % der TD) im Vergleich zu MK50 mit 2,32 g/cm³ (73,39 % der TD).

Formkörper der Andalusitgemenge AN50 und AN100 (*Anhang F, Abb. F4 und F5, Seite 67*):

Die in den Formkörpern der Andalusitrohstoffgemenge auftretenden Phasen sind Mullit, Korund und Glasphase.

Wie bei den Formkörpern der Kaolingemenge steigt ab einer Brenntemperatur von 1650 °C der Mullitgehalt stark an, wobei bei AN50 bei 1720 °C der Mullitgehalt mit 93,2 % des Phasenbestandes aufgrund des hohen Umsatzes von Korund in Mullit höher liegt als bei AN100.

Der Habitus der Mullitkristalle ist über alle Brenntemperaturen gedrunen und weist bei AN50 eine mittlere Kristallgröße von 50 µm auf.

Bis zu einer Brenntemperatur von 1650 °C ist die Anordnung der Mullitkristalle deutlich nach der Andalusitstruktur ausgerichtet. Über einer Brenntemperatur von 1650 °C ist diese Struktur nur mehr schwer erkennbar.

Der Korundanteil fällt bei den Formkörpern der Gemenge AN50 und AN100 wie bei jenen der Kaolingemenge über einer Brenntemperatur von 1650 °C ab. Bei AN100 sind bei 1720 °C Brenntemperatur noch Korundrelikte mit einer mittleren Größe von 100 µm zu finden.

Die Ränder der Korundrelikte sind bei 1650 °C kantig, wohingegen bei 1720 °C Brenntemperatur die Ränder abgerundet erscheinen und ein Großteil des Korunds schon umgesetzt ist. Bei 1720 °C Brenntemperatur weisen die Formkörper von AN50 mit 1,4 % den niedrigsten Korundgehalt aller charakterisierten Formkörper auf.

Glasphase ist bei den Formkörpern der Andalusitgemenge mit Ausnahme von AN100 bei 1500 °C Brenntemperatur generell in niedrigen Gehalten vorhanden.

Über einen Brenntemperaturbereich von 1500 bis 1650 °C weisen AN50 und AN100 konstante Werte der offenen Porosität auf und liegen bei AN50 höher. Steigert man die Brenntemperatur auf 1720 °C, sinkt die offene Porosität bei beiden Gemengen auf etwa 27 %. Aufgrund der hohen offenen Porosität bei den Formkörpern beider Andalusitgemenge liegt die Kornrohichte zwischen 2,33 – 2,35 g/cm³ (73,80 - 74,56 % der TD).

Formkörper der Quarzgemenge QZ50 (Anhang F, Abb. F6–F9, Seiten 67, 68) und QZ100:

Die in den Formkörpern der Quarzrohstoffgemenge auftretenden Phasen sind Mullit, Korund, Glasphase, Cristobalit und Quarz.

Analog zu den Formkörpern der Kaolin- und Andalusitgemenge steigt ab einer Brenntemperatur von 1650 °C der Mullitgehalt stark an. Bei einer Brenntemperatur von 1720 °C erscheinen die Mullitkristalle in gedrungener Form mit abgerundeten Ecken und einer durchschnittlichen Kristallgröße von 40 µm. Bei 1720 °C Brenntemperatur stellt Mullit bei QZ50 mit 83,5 % des Phasenbestandes die Hauptphase dar, wohingegen bei QZ100 der Mullitgehalt bei 66,6 % liegt.

Die Formkörper des Gemenges QZ100 weisen über alle Brenntemperaturen den höchsten Korundgehalt aller charakterisierten Formkörper auf. Bei der höchsten Brennstufe von 1720 °C weist die Ausbildung der Ränder der Korundphasen bei QZ50 auf eine schon fortgeschrittene Umsetzung hin.

Bei QZ100 tritt bei 1500 °C sowohl der niedrigste Mullitgehalt als auch der niedrigste Glasphasenanteil auf, wohingegen die Formkörper beider Quarzrohstoffgemenge bei 1650 °C den höchsten Glasphasenanteil aller charakterisierten Formkörper aufweisen. Steigert man die Brenntemperatur auf 1720 °C sinkt dieser bei QZ50 auf 6 % und bei QZ100 auf 9,8 % ab.

Die Rohstoffkomponente Quarz ist bei QZ50 bereits bei 1500 °C ganz in Cristobalit umgesetzt (siehe Anhang F, Abb.F6, Seite 67). Die Cristobalitphase liegt eingebettet in Glasphase im Gefüge vor. Bei QZ100 bestehen bei 1500 °C Cristobalit und Quarz nebeneinander. Bei einer Temperatur von 1650 °C haben sich beide Phasen zu Mullit und Glasphase umgesetzt.

Bezüglich der Porosität sind über den gesamten Brenntemperaturbereich nur leichte Schwankungen zu erkennen. Die offene Porosität nimmt mit zunehmendem Glasphasenanteil ab.

Die bei 1500 °C sehr geringe Versinterung verbessert sich mit zunehmender Brenntemperatur und führt bei 1720 °C zu einer Kornrohichte von 2,19 g/cm³ (69,27 %TD) für QZ50 und 2,34 g/cm³ (73,89 %TD) für QZ100.

6 Interpretation der Ergebnisse

Die Sinterbrände der Formkörper bei den drei verschiedenen Temperaturen (1500, 1650 und 1720 °C) zeigten, dass bei der höchsten Brenntemperatur mit Ausnahme der Quarzrohstoffgemenge die höchsten Werte bezüglich Mullitisierungsgrad und Kornrohichte sowie die beste Versinterung des Gefüges erzielt werden konnten.

Außerdem lief die Mullitisierung erwartungsgemäß bei den Formkörpern mit der feineren Kornfraktion (<50 µm) schneller ab als bei jenen mit der gröberen (<100 µm). Dies geht aus den Mullitgehalten der gebrannten Formkörper hervor.

Das gesteckte Ziel, dass Mullit 90 % des Phasenbestandes der Formkörper einnehmen soll, wurde von zwei der sechs Rohstoffgemenge erreicht. Weiters konnte der Glasphasenanteil mit einem Gehalt von 3,9 – 9,8 % gering gehalten und das geforderte Limit von 10 % Glasphasenanteil klar unterschritten werden. Der maximale Korundgehalt von 1 % konnte mit Werten zwischen 1,4 und 23,6 % nicht erreicht werden.

Als bestes Rohstoffgemenge hinsichtlich des Phasenbestandes erwies sich AN50, dessen Formkörper bei einer Brenntemperatur von 1720 °C einen Mullitgehalt von über 93 % erreichten. Dieser hohe Mullitisierungsgrad spiegelt sich in einem geringen Anteil von reliktschem Korund wieder, dessen Gehalt mit 1,4 % angegeben werden kann.

Mit den Formkörpern des Rohstoffgemenges RK50 konnte die höchste Kornrohichte von 84,15 % der Reindichte von Mullit (*siehe 5.3.1 Abb.15, Seite 38*) sowie die niedrigste offene Porosität von 7,5 % (*siehe 5.3.1 Abb.17, Seite 39*) erzielt werden. Bezüglich der Kornrohichte und der Porosität wurde das Ziel von 89 % der Reindichte des Mullits bzw. von einer offenen Porosität von 1,5 % nicht erreicht.

Die Versinterung der Gefüge der Formkörper aller Rohstoffgemenge war bis auf RK50 sehr niedrig und lässt sich aus der hohen offenen Porosität der Formkörper von 26,5 – 32,2 Vol% bei 1720 °C ableiten. Bemerkenswert war, dass sich bei QZ50 und QZ100 die Porositätswerte nach einem anfänglichen Abfall ab einer Brenntemperatur von 1650 °C wieder erhöhten, also eine weitere Steigerung der Brenntemperatur nicht zu einer höheren Verdichtung führte. Der Grund hierfür liegt in der eingangs schon erwähnten Volumszunahme bei der Reaktion von Tonerde und Kieselsäure zu Mullit.

Möglicherweise ist bei den Kaolin- und Andalusitgemengen mit einer Sintertemperatur knapp unterhalb der Schmelztemperatur des Mullits eine bessere Versinterung bzw. eine höhere Kornrohichte zu erzielen.

Die Analyse der Brennschwindung (*siehe Abb.16, Seite 39*) zeigte, dass die Formkörper des Kaolinrohstoffgemenges MK50 gefolgt von RK50 mit zunehmender Brenntemperatur das

stärkste Schwindungsverhalten aufwiesen. Die dennoch schlechte Versinterung bei MK50 war auf die hohe Porosität der Grünkörper zurückzuführen, da das Rohstoffgemenge mit dem vorgebrannten Kaolin ein schlechtes Verdichtungsverhalten zeigte.

Die thermogravimetrische Analyse ließ erkennen, dass die Entwässerung beim Rohstoff Rohkaolin (Rohstoffgemenge MK50) bei einer Temperatur von 700 °C und einer Haltezeit von zwei Stunden nur zu 50 % abgeschlossen war und die Haltezeit somit zu kurz war.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich das Kaolinrohstoffgemenge RK50 am besten eignet, um Sintermullit herzustellen, da es die höchste Versinterung, die niedrigste offene Porosität und den zweithöchsten Mullitgehalt von allen sechs Rohstoffgemengen aufweist. Außerdem lag die optimale Presskraft bei RK50 mit 140 kN im Vergleich zu den anderen Gemengen bei einem sehr niedrigen Wert.

7 Resümee und Ausblick

Für die Herstellung von Sintermullit eignen sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung viele verschiedene Rohstoffe. Allerdings weisen Rohstoffkombinationen, deren Rohstoffkomponenten eine von Natur aus dem Mullit ähnliche chemische Zusammensetzung besitzen, nach dem Brand einen höheren Mullitgehalt auf als beispielsweise ein Rohstoffgemenge aus Quarz und Tabular-tonerde. Die Gründe hierfür dürften in den zu langen Diffusionswegen bzw. in den zu geringen Sinterzeiten liegen, die bei den Versuchen realisiert wurden.

Im Rahmen der Diplomarbeit ergaben sich weitere Ansätze, die für die Mullitbildung bzw. Mullitherstellung von Bedeutung sein könnten. Zum einen wäre die Wahl eines gasbefeuchten Rohrofens aufgrund der hohen möglichen Brenntemperaturen ($>1800\text{ °C}$) und der von der eines Elektroofens differierenden Atmosphäre zu überlegen, was möglicherweise zu einem höheren Mullitgehalt, aber auch zu einem höheren Glasphasenanteil führen könnte. Andererseits könnten hohe Mullitgehalte auch durch Ausdehnung der Brenndauer, Senkung der Korngrößenkennwerte der Rohstoffgemenge und Verkleinerung der Probengröße erreicht werden. In diesen Gesichtspunkten steckt großes Optimierungspotential.

Die Sinterrohddichte ist einer der wichtigsten Parameter zur Beurteilung von Sintermullit und es zeigte sich in den Versuchen, dass diese stark von der Presskraft abhing. Die Presskraft konnte aber nicht beliebig gesteigert werden, da die Formkörper der Rohstoffgemenge ab einer bestimmten Presskraft (*siehe Tab.15, Seite 33*) die geforderten Qualitätskriterien (*siehe 4.3.3, Seite 30*) nicht mehr erfüllten.

Eine Möglichkeit, um eine noch höhere Sinterrohddichte zu erreichen, wäre es, den Verlauf des Herstellungsprozesses über den Prozessschritt des Granulierens zu führen. Nach der Granulierung könnten die Rohstoffgranulate brikettiert und danach in einem Schachtofen einem Sinterbrand unterzogen werden.

Im Hinblick auf eine Brikettierung und einem anschließenden Brand im Schachtofen gilt es zu ermitteln, ob ohne Bindemittel eine ausreichende Grünfestigkeit erreicht werden kann, oder ob ein Bindemittelzusatz erforderlich wäre. Falls ein Bindemittelzusatz notwendig ist, müsste untersucht werden, mit welchem Bindemittel eine für den Sinterbrand geforderte Festigkeit der Grünkörper zu erreichen wäre. Wie sich beim Rohstoffgemenge MK50 zeigte, führte der Einsatz von Optapix in 12%iger Lösung zu einer enormen Steigerung der Grünfestigkeit. Diese hohe Grünfestigkeit ist ohne Bindemittel- oder mit Wasserzusatz nicht erreichbar.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg): Tonminerale und Tone. Darmstadt : Steinkopfverlag, 1993
- [2] Rösler H.J.: Lehrbuch der Mineralogie. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979
- [3] Singer, F., Singer, S.S.: Industrielle Keramik. Berlin/ Göttingen/ Heidelberg : Springer, 1964 (Bd.1, Die Rohstoffe)
- [4] Weisweiler, W.; El Geassy, A.-H. A., Osen, E.J.: Reaction kinetics in $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ binary system at subsolidus temperatures; Part I: Reactions between α -quartz and Al_2O_3 powders using hotpress conditions. Deutsche Keramische Gesellschaft, cfi/Ber DKG 66 No.9, p.357 - 363, 1989
- [5] Eriksson, G.; Pelton, A.D.: Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagram of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Systems. Metallurgical Transactions B, Vol.24B, p.807-816, 1993
- [6] Bouchetou, M.L.; Ildefonse, J.P.; Poirier J.: Production of a high Mullite content material from natural Andalusit : influence of grain size. Refractories Application and News, Vol. 10, Nr. 5, p. 21-25, 2005
- [7] Trojer, F.: Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte. Stuttgart : E.Schweizer's bartsche Verlagsbuchhandlung, 1963
- [8] Harders, F.; Kienow, S.: Feuerfestkunde. Berlin/Göttingen/Heidelberg : Springerverlag, 1960
- [9] Baumgart, W.(Hrsg); Dunham, A.C. (Hrsg); Amstutz, G.C. (Hrsg): Process Mineralogy of Ceramic Materials. Stuttgart : Ferdinand Enke Publishers, 1984
- [10] Munz, D.; Fett, T.: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Berlin/Heidelberg : Springer, 1989
- [11] Salmang, H.; Scholze, H.: Keramik Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften. Berlin/Heidelberg : Springer, 1982
- [12] Salmang, H.; Scholze, H.; Keramik Teil 2: Keramische Werkstoffe. Berlin/Heidelberg : Springer, 1983
- [13] Schulle, W.: Feuerfeste Werkstoffe. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990
- [14] Routschka, G. (Hrsg.): Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe. Essen : Vulkan-Verlag, 2001

- [15] Kleebe, H.-J.; Siegelin, F.; Straubinger, T.; Ziegler, G.: Conversion of Al₂O₃ – SiO₂ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. Journal of the European Ceramic Society 21, p. 2521 – 2533, 2001
- [16] Gregor, H.: Mullitsynthese durch Sinterung ohne Schmelzphase, Diplomarbeit an der Montanuniversität Leoben. Leoben : Institut für Gesteinshüttenkunde und feuerfeste Baustoffe, 1981
- [17] Schneider, H.; Okada, K.; Pask, J.A.: Mullite and Mullite Ceramics. Chichester : John Wiley & Sons, 1994
- [18] Schneider, H.(Hrsg.); Komarneni, S. (Hrsg.): Mullite. Weinheim : WILEY-VCH, 2005
- [19] Fa. Nabaltec: Informationsblatt Synthetic Sintered Mullites M72, Z72. 2006
- [20] Homepage der Firma Kyanite Mining Corporation: Virginia Mullite Specifications sheet, www.kyanite.com, Juni 2006
- [21] Brevier Technische Keramik: www.keramverband.de/brevier_dt/3/4/1/3_4_1_4.htm, Juni 2006
- [22] Homepage Accuratus Corporation: www accuratus.com/cerrotube.html, Juni 2006
- [23] Homepage der Firma Foseco: www.foseco.de/de/products_and_services/ferrous_foundry/filtration/rodex.php?navid=42, Juni 2006
- [24] Homepage der Firma Metoxit: www.metoxit.com/chemie.htm, Juli 2006
- [25] Schneider, H.: Materialforschung im Sonnenofen: Charakterisierung von Hochtemperatureigenschaften komplexer Verbundwerkstoffe. Abschlussbericht, www.ag-solar.de/projekte/berichte/25513396.pdf, Juni 2006

Anhang A: Hinweise zu den verwendeten Normen

Die Kornrohddichte KRD wurde nach DIN EN 993-17 bestimmt, wobei bei der Bestimmung der Kornrohddichte die Höhe der Quecksilbersäule 200 mm (nach Norm) betrug.

Die offene Porosität OP wurde nach folgender Formel berechnet:

$$OP = \frac{SD - KRD}{SD} \cdot 100\% \quad (9)$$

Die scheinbare Dichte SD wurde in Anlehnung an die Norm DIN 51913 an gekörntem Gut (2 - 6 mm) bestimmt.

Anhang B: Korngrößenverteilung der Rohstoffgemenge

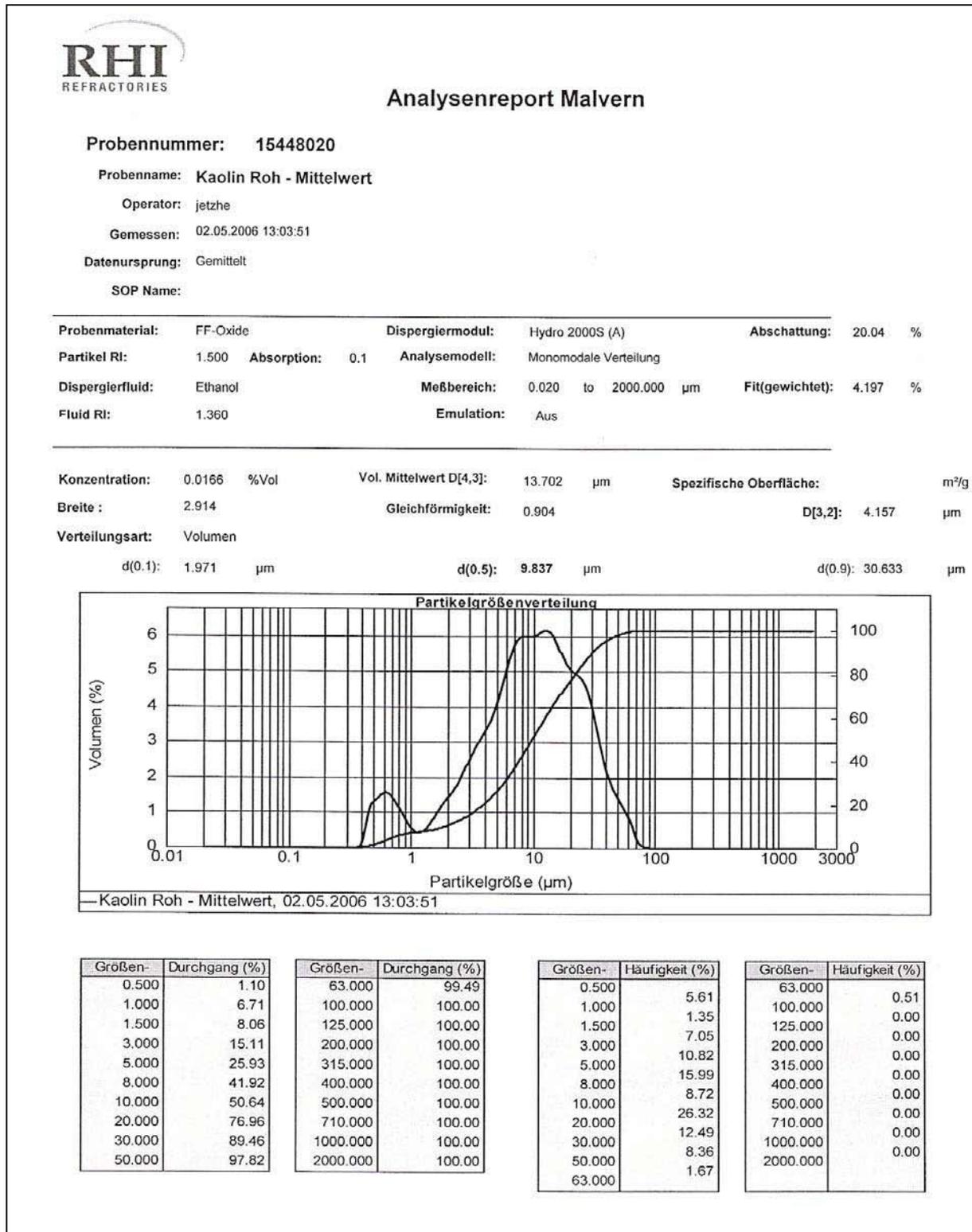


Abbildung B1: Korngrößenverteilung RK50

Analysenreport Malvern

Probennummer: 15448019

Probenname: Kaolin gebrannt - Mittelwert

Operator: jetzhe

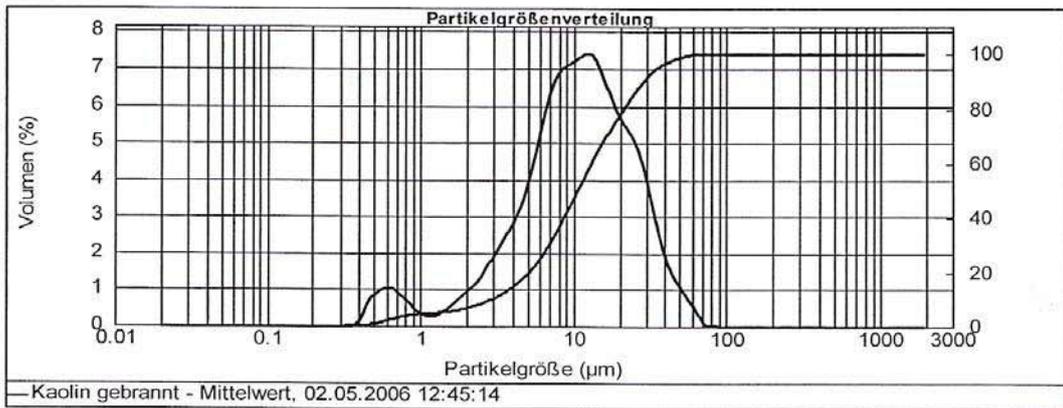
Gemessen: 02.05.2006 12:45:14

Datenursprung: Gemittelt

SOP Name:

Probenmaterial:	FF-Oxide	Dispergiertmodul:	Hydro 2000S (A)	Abschattung:	10.45 %
Partikel RI:	1.500	Absorption:	0.1	Analysemodell:	Monomodale Verteilung
Dispergiertfluid:	Ethanol	Meßbereich:	0.020 to 2000.000 µm	Fit(gewichtet):	1.930 %
Fluid RI:	1.360	Emulation:	Aus		

Konzentration:	0.0097 %Vol	Vol. Mittelwert D[4,3]:	13.837 µm	Spezifische Oberfläche:	m ² /g
Breite :	2.411	Gleichförmigkeit:	0.746	D[3,2]:	5.180 µm
Verteilungsart:	Volumen				
d(0.1):	2.967 µm	d(0.5):	10.747 µm	d(0.9):	28.878 µm



Größen-	Durchgang (%)
0.500	0.77
1.000	4.46
1.500	5.29
3.000	10.14
5.000	19.37
8.000	36.35
10.000	46.61
20.000	77.77
30.000	91.03
50.000	98.58

Größen-	Durchgang (%)
63.000	99.75
100.000	100.00
125.000	100.00
200.000	100.00
315.000	100.00
400.000	100.00
500.000	100.00
710.000	100.00
1000.000	100.00
2000.000	100.00

Größen-	Häufigkeit (%)
0.500	3.69
1.000	0.82
1.500	4.85
3.000	9.23
5.000	16.98
8.000	10.26
10.000	31.16
20.000	13.26
30.000	7.55
50.000	1.17
63.000	

Größen-	Häufigkeit (%)
63.000	0.25
100.000	0.00
125.000	0.00
200.000	0.00
315.000	0.00
400.000	0.00
500.000	0.00
710.000	0.00
1000.000	0.00
2000.000	0.00

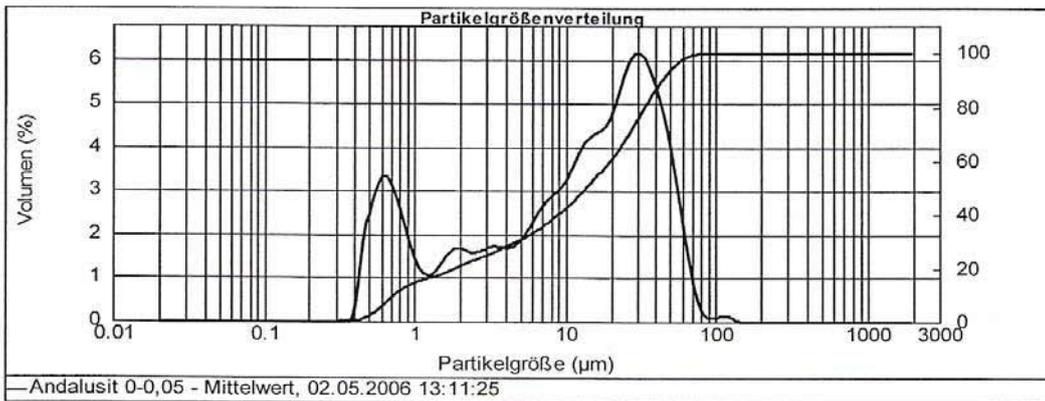
Abbildung B2: Korngrößenverteilung MK50

Analysenreport Malvern

Probennummer: 15448021
Probenname: Andalusit 0-0,05 - Mittelwert
Operator: jetzhe
Gemessen: 02.05.2006 13:11:25
Datenursprung: Gemittelt
SOP Name:

Probenmaterial:	FF-Oxide	Dispergiermodul:	Hydro 2000S (A)	Abschattung:	27.89 %
Partikel RI:	1.500	Absorption:	0.1	Analysemodell:	Monomodale Verteilung
Dispergierfluid:	Ethanol	Meßbereich:	0.020 to 2000.000 µm	Fit(gewichtet):	2.868 %
Fluid RI:	1.360	Emulation:	Aus		

Konzentration: 0.0202 %Vol **Vol. Mittelwert D[4,3]:** 18.736 µm **Spezifische Oberfläche:** m²/g
Breite : 3.162 **Gleichförmigkeit:** 1.02 **D[3,2]:** 2.902 µm
Verteilungsart: Volumen
d(0.1): 0.737 µm **d(0.5):** 13.802 µm **d(0.9):** 44.384 µm



Größen-	Durchgang (%)
0.500	2.05
1.000	14.42
1.500	17.50
3.000	24.76
5.000	30.50
8.000	37.85
10.000	42.23
20.000	60.62
30.000	75.41
50.000	93.49

Größen-	Durchgang (%)
63.000	98.09
100.000	99.80
125.000	99.97
200.000	100.00
315.000	100.00
400.000	100.00
500.000	100.00
710.000	100.00
1000.000	100.00
2000.000	100.00

Größen-	Häufigkeit (%)
0.500	12.37
1.000	3.09
1.500	7.25
3.000	5.75
5.000	7.35
8.000	4.38
10.000	18.39
20.000	14.79
30.000	18.08
50.000	4.60
63.000	

Größen-	Häufigkeit (%)
63.000	1.71
100.000	0.17
125.000	0.03
200.000	0.00
315.000	0.00
400.000	0.00
500.000	0.00
710.000	0.00
1000.000	0.00
2000.000	0.00

Abbildung B3: Korngrößenverteilung AN50

Analysenreport Malvern

Probennummer: 15448022

Probenname: Andalusit 0-0,1 - Mittelwert

Operator: jetzhe

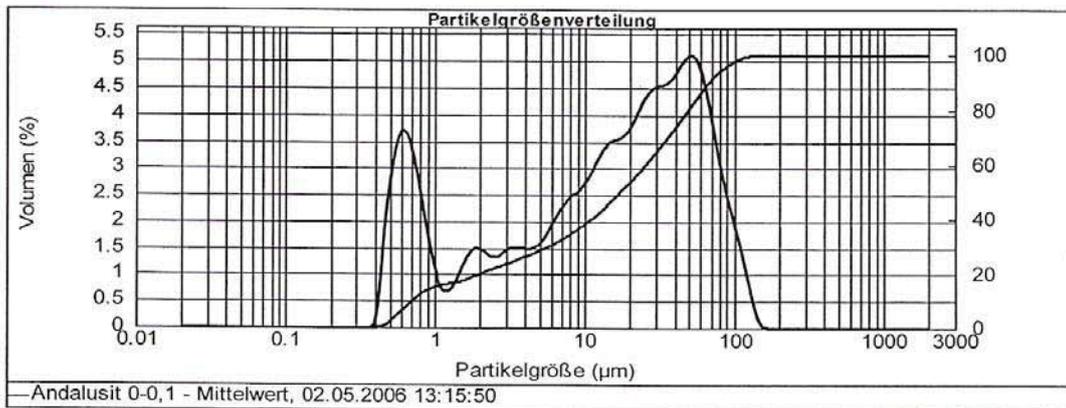
Gemessen: 02.05.2006 13:15:50

Datenursprung: Gemittelt

SOP Name:

Probenmaterial: FF-Oxide	Dispergiermodul: Hydro 2000S (A)	Abschattung: 39.32 %
Partikel RI: 1.500	Absorption: 0.1	Analysemodell: Monomodale Verteilung
Dispergierfluid: Ethanol	Meßbereich: 0.020 to 2000.000 µm	Fit(gewichtet): 2.291 %
Fluid RI: 1.360	Emulation: Aus	

Konzentration: 0.0331 %Vol	Vol. Mittelwert D[4,3]: 27.055 µm	Spezifische Oberfläche: m ² /g
Breite : 3.878	Gleichförmigkeit: 1.24	D[3,2]: 3.002 µm
Verteilungsart: Volumen		
d(0.1): 0.713 µm	d(0.5): 17.370 µm	d(0.9): 68.074 µm



Größen-	Durchgang (%)
0.500	1.98
1.000	14.86
1.500	16.99
3.000	23.20
5.000	28.22
8.000	34.49
10.000	38.24
20.000	53.33
30.000	64.42
50.000	80.23

Größen-	Durchgang (%)
63.000	87.77
100.000	97.47
125.000	99.55
200.000	100.00
315.000	100.00
400.000	100.00
500.000	100.00
710.000	100.00
1000.000	100.00
2000.000	100.00

Größen-	Häufigkeit (%)
0.500	12.89
1.000	2.12
1.500	6.22
3.000	5.02
5.000	6.26
8.000	3.75
10.000	15.10
20.000	11.09
30.000	15.81
50.000	7.53
63.000	

Größen-	Häufigkeit (%)
63.000	9.70
100.000	2.08
125.000	0.45
200.000	0.00
315.000	0.00
400.000	0.00
500.000	0.00
710.000	0.00
1000.000	0.00
2000.000	0.00

Abbildung B4: Korngrößenverteilung AN100

Analysenreport Malvern

Probennummer: 15448023

Probenname: Quarz W6 0,05 - Mittelwert

Operator: jetzhe

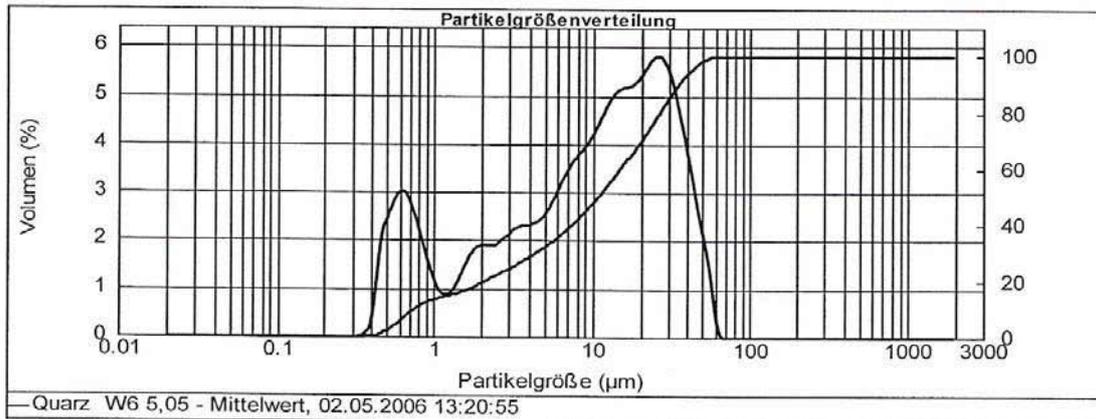
Gemessen: 02.05.2006 13:20:55

Datenursprung: Gemittelt

SOP Name:

Probenmaterial: FF-Oxide	Dispergiermodul: Hydro 2000S (A)	Abschattung: 17.30 %
Partikel RI: 1.500	Absorption: 0.1	Analysemodell: Monomodale Verteilung
Dispergierfluid: Ethanol	Meßbereich: 0.020 to 2000.000 µm	Fit(gewichtet): 5.902 %
Fluid RI: 1.360	Emulation: Aus	

Konzentration: 0.0114 %Vol	Vol. Mittelwert D[4,3]: 14.726 µm	Spezifische Oberfläche: m ² /g
Breite : 3.123	Gleichförmigkeit: 0.98	D[3,2]: 2.908 µm
Verteilungsart: Volumen		
d(0.1): 0.757 µm	d(0.5): 10.915 µm	d(0.9): 34.847 µm



Größen-	Durchgang (%)
0.500	2.27
1.000	13.31
1.500	15.94
3.000	24.30
5.000	32.08
8.000	41.82
10.000	47.56
20.000	69.85
30.000	84.92
50.000	98.20

Größen-	Durchgang (%)
63.000	100.00
100.000	100.00
125.000	100.00
200.000	100.00
315.000	100.00
400.000	100.00
500.000	100.00
710.000	100.00
1000.000	100.00
2000.000	100.00

Größen-	Häufigkeit (%)
0.500	11.04
1.000	2.63
1.500	8.36
3.000	7.79
5.000	9.74
8.000	5.74
10.000	22.29
20.000	15.07
30.000	13.28
50.000	1.80
63.000	

Größen-	Häufigkeit (%)
63.000	0.00
100.000	0.00
125.000	0.00
200.000	0.00
315.000	0.00
400.000	0.00
500.000	0.00
710.000	0.00
1000.000	0.00
2000.000	0.00

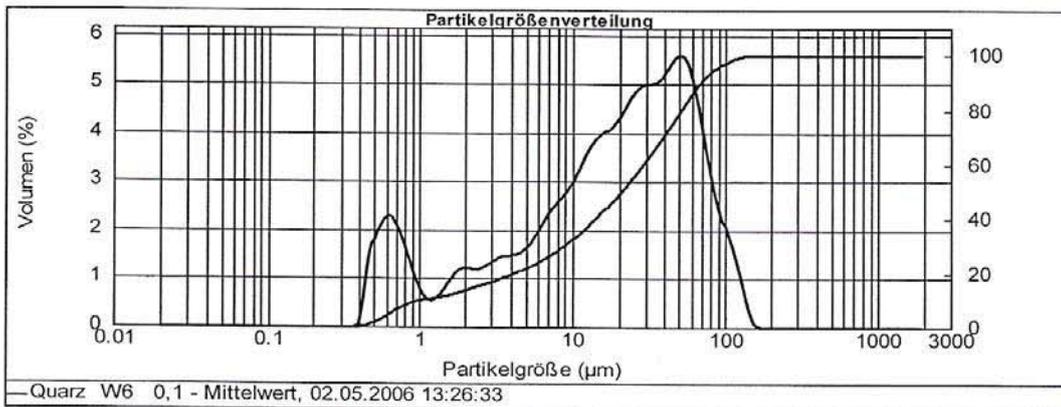
Abbildung B5: Korngrößenverteilung QZ50

Analysebericht Malvern

Probennummer: 15448024
Probenname: Quarz W6 0,1 - Mittelwert
Operator: jetzhe
Gemessen: 02.05.2006 13:26:33
Datenursprung: Gemittelt
SOP Name:

Probenmaterial:	FF-Oxide	Dispergiermodul:	Hydro 2000S (A)	Abschattung:	16.95 %
Partikel RI:	1.500	Absorption:	0.1	Analysemodell:	Monomodale Verteilung
Dispergierfluid:	Ethanol	Meßbereich:	0.020 to 2000.000 µm	Fit(gewichtet):	2.722 %
Fluid RI:	1.360	Emulation:	Aus		

Konzentration: 0.0157 %Vol **Vol. Mittelwert D[4,3]:** 29.403 µm **Spezifische Oberfläche:** m²/g
Breite : 3.293 **Gleichförmigkeit:** 1.04 **D[3,2]:** 4.071 µm
Verteilungsart: Volumen
d(0.1): 1.074 µm **d(0.5):** 20.806 µm **d(0.9):** 69.593 µm



Größen-	Durchgang (%)
0.500	1.48
1.000	9.67
1.500	11.35
3.000	16.62
5.000	21.54
8.000	27.97
10.000	31.96
20.000	48.88
30.000	61.40
50.000	78.80

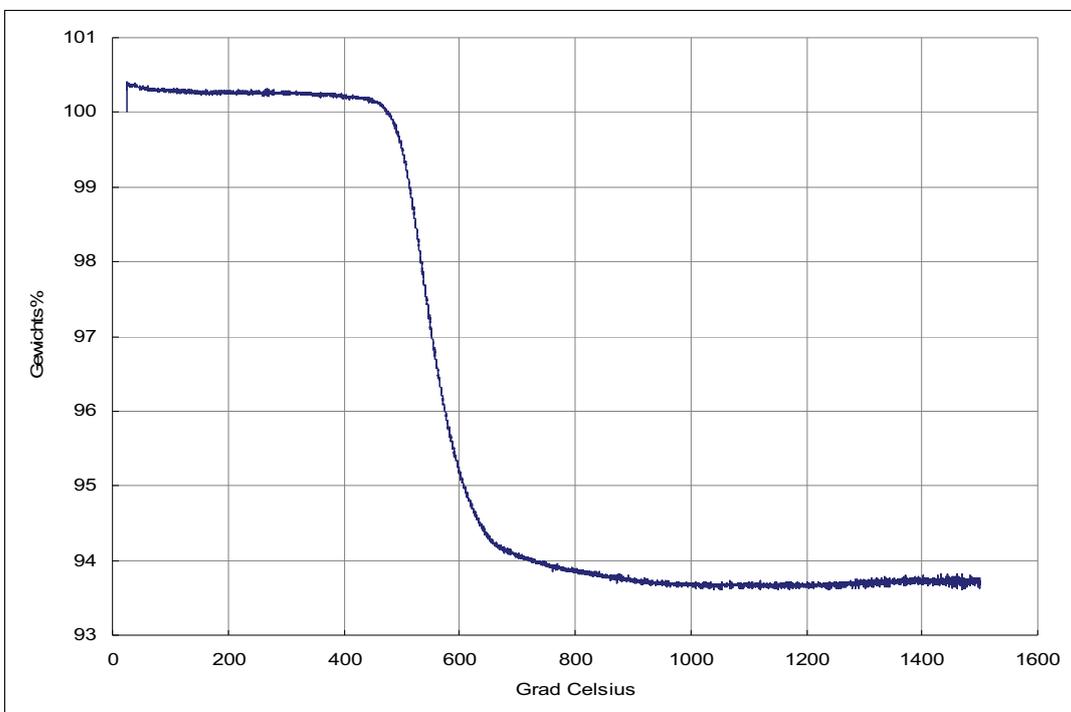
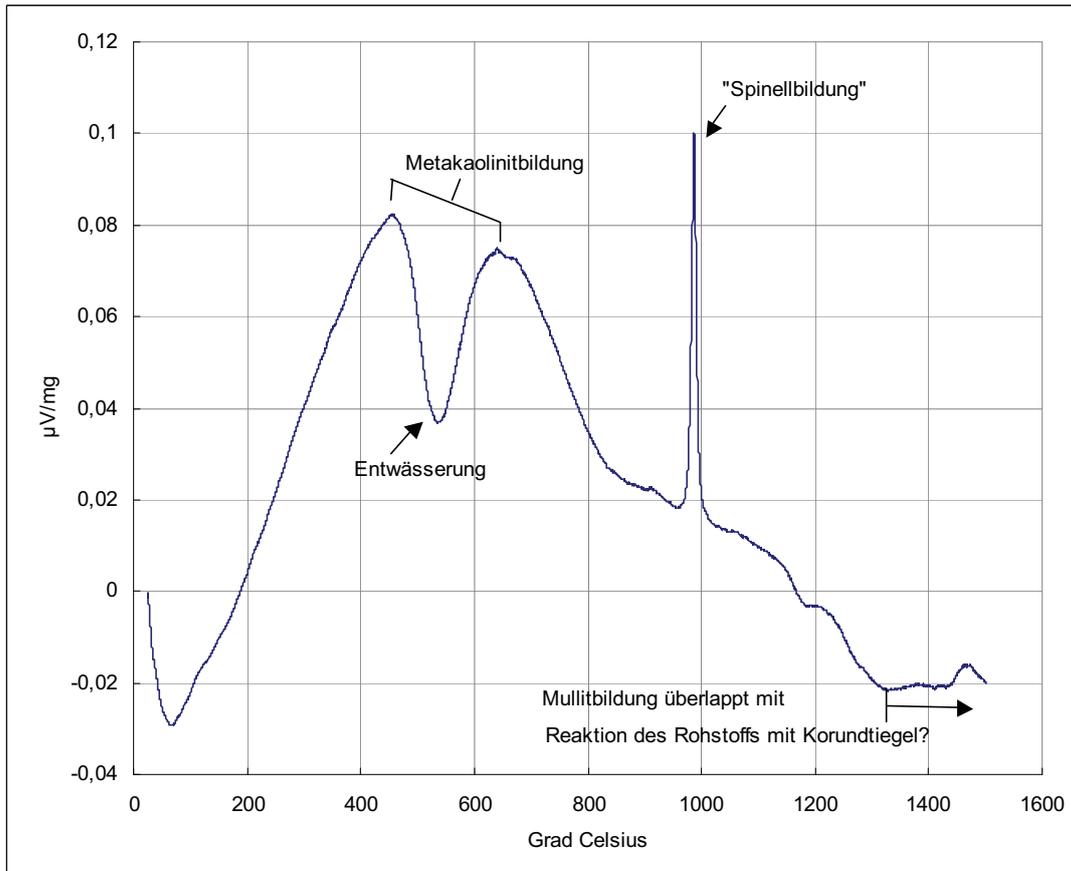
Größen-	Durchgang (%)
63.000	86.99
100.000	97.10
125.000	99.37
200.000	100.00
315.000	100.00
400.000	100.00
500.000	100.00
710.000	100.00
1000.000	100.00
2000.000	100.00

Größen-	Häufigkeit (%)
0.500	8.19
1.000	1.68
1.500	5.27
3.000	4.91
5.000	6.44
8.000	3.99
10.000	16.92
20.000	12.52
30.000	17.40
50.000	8.18
63.000	

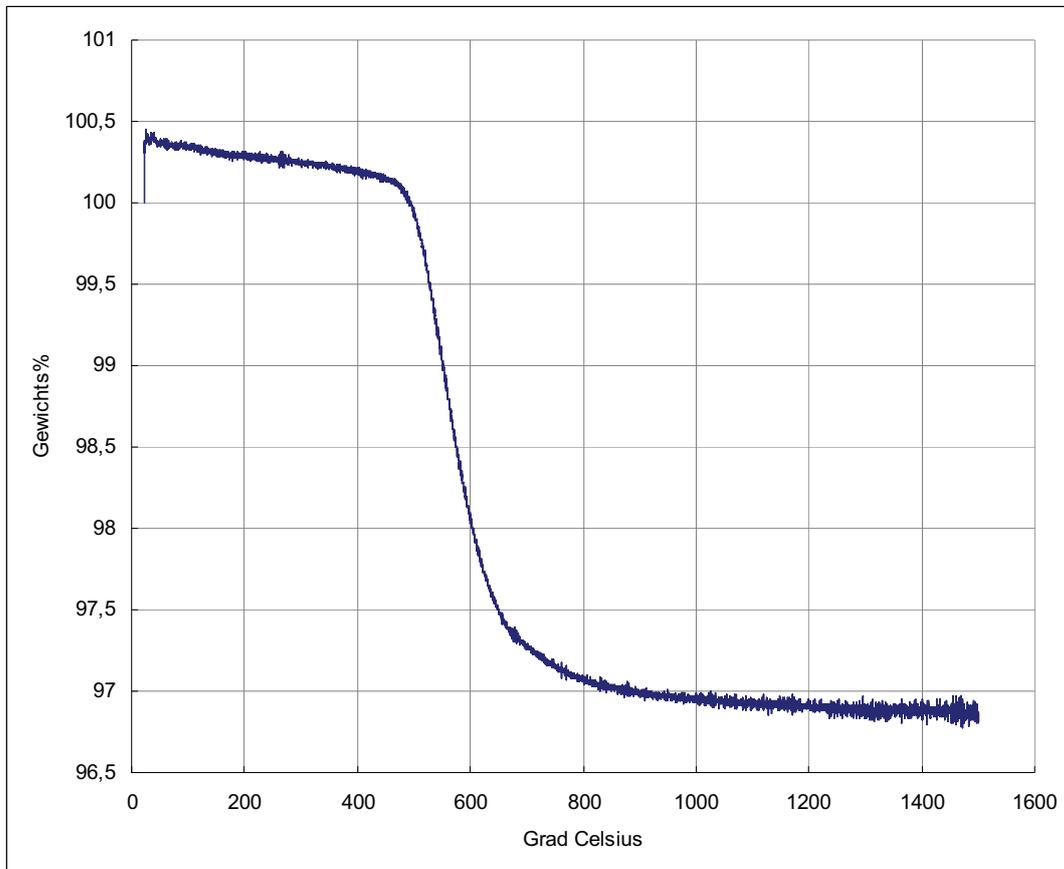
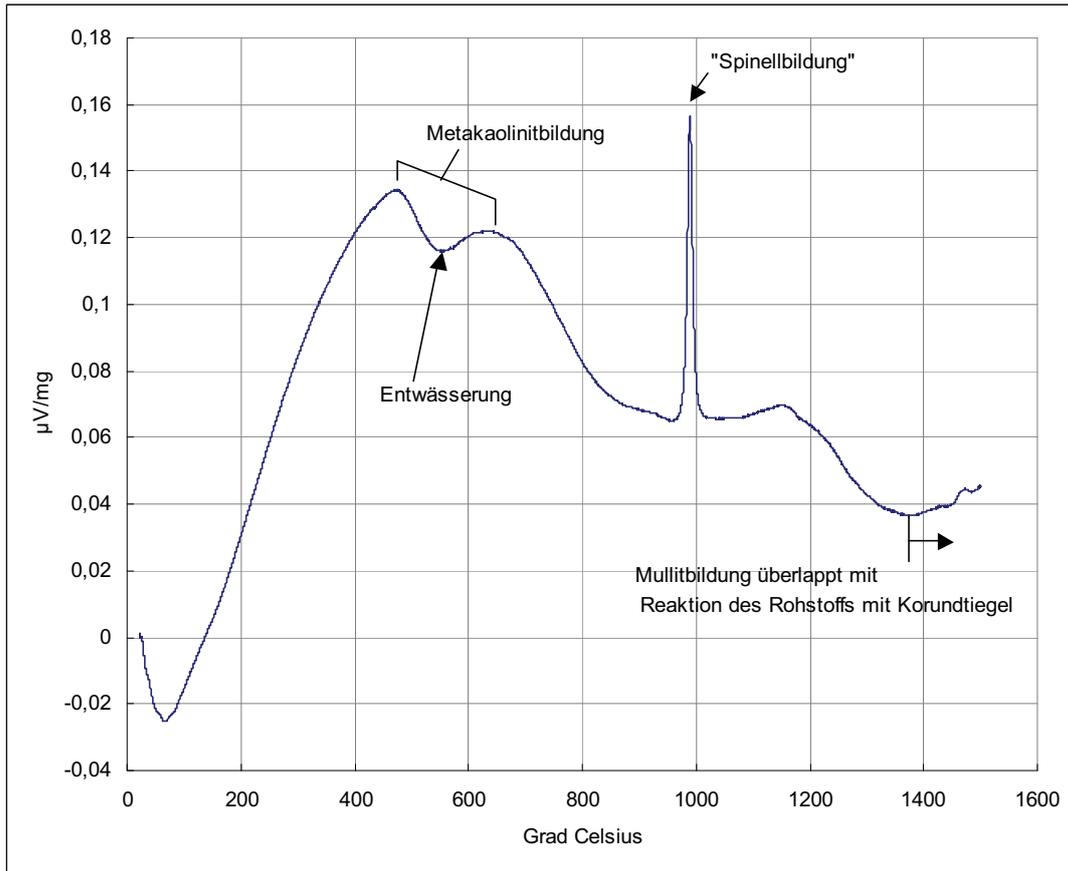
Größen-	Häufigkeit (%)
63.000	10.12
100.000	2.27
125.000	0.63
200.000	0.00
315.000	0.00
400.000	0.00
500.000	0.00
710.000	0.00
1000.000	0.00
2000.000	0.00

Abbildung B6: Korngrößenverteilung QZ100

Anhang C: DTA und TG der Rohstoffgemenge



Abbildungen C1 und C2: DTA und TG von RK50



Abbildungen C3 und C4: DTA und TG von MK50

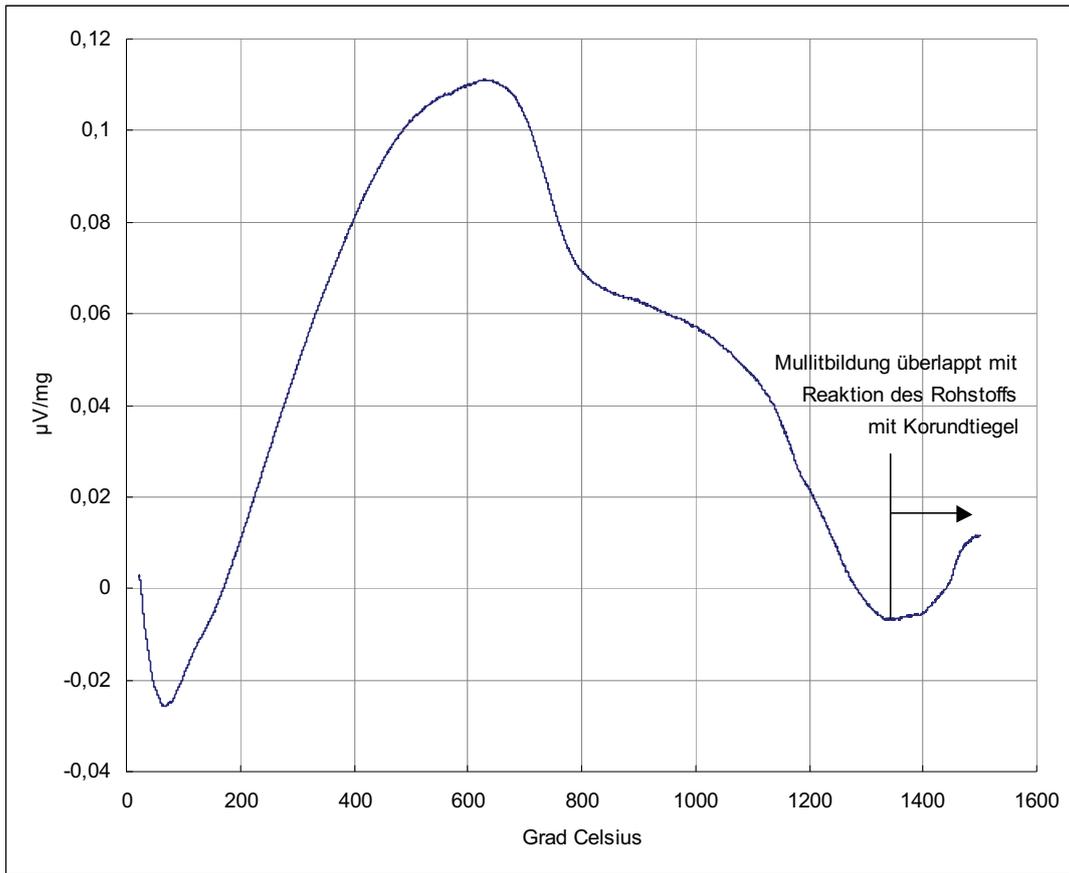


Abbildung C5: DTA von AN50

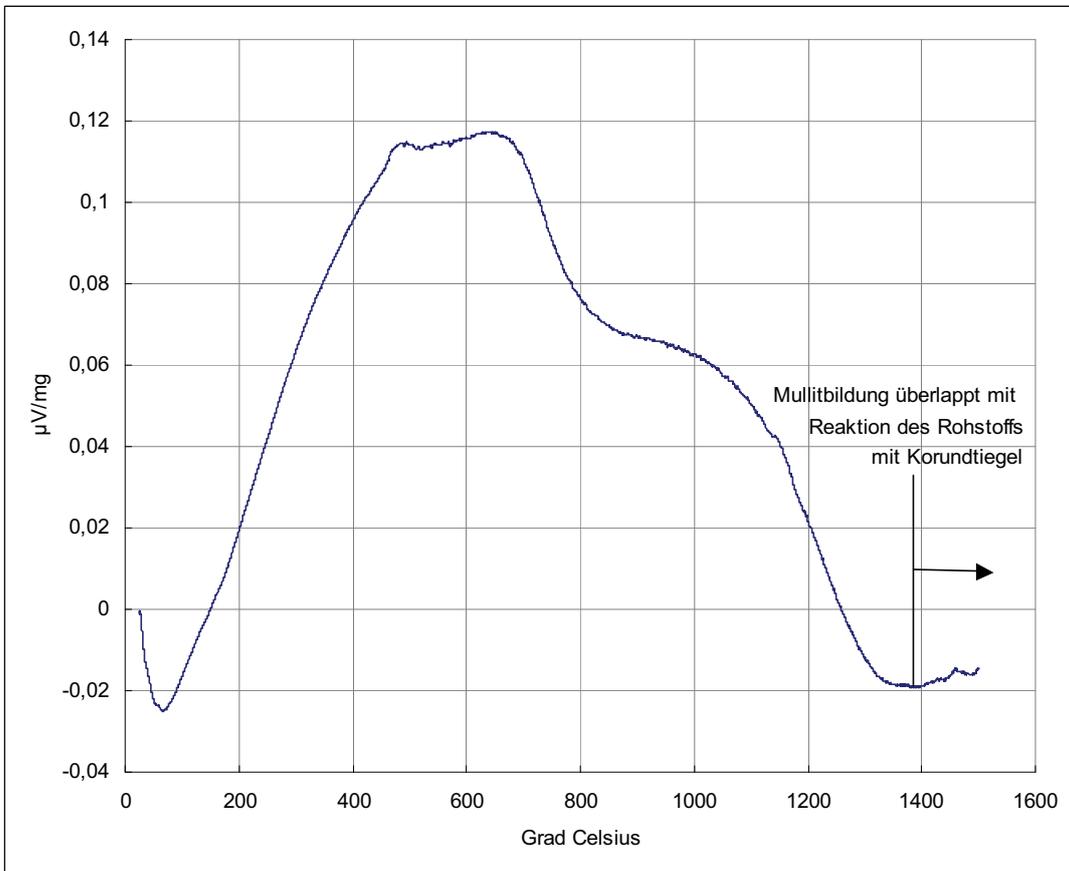


Abbildung C6: DTA von AN100

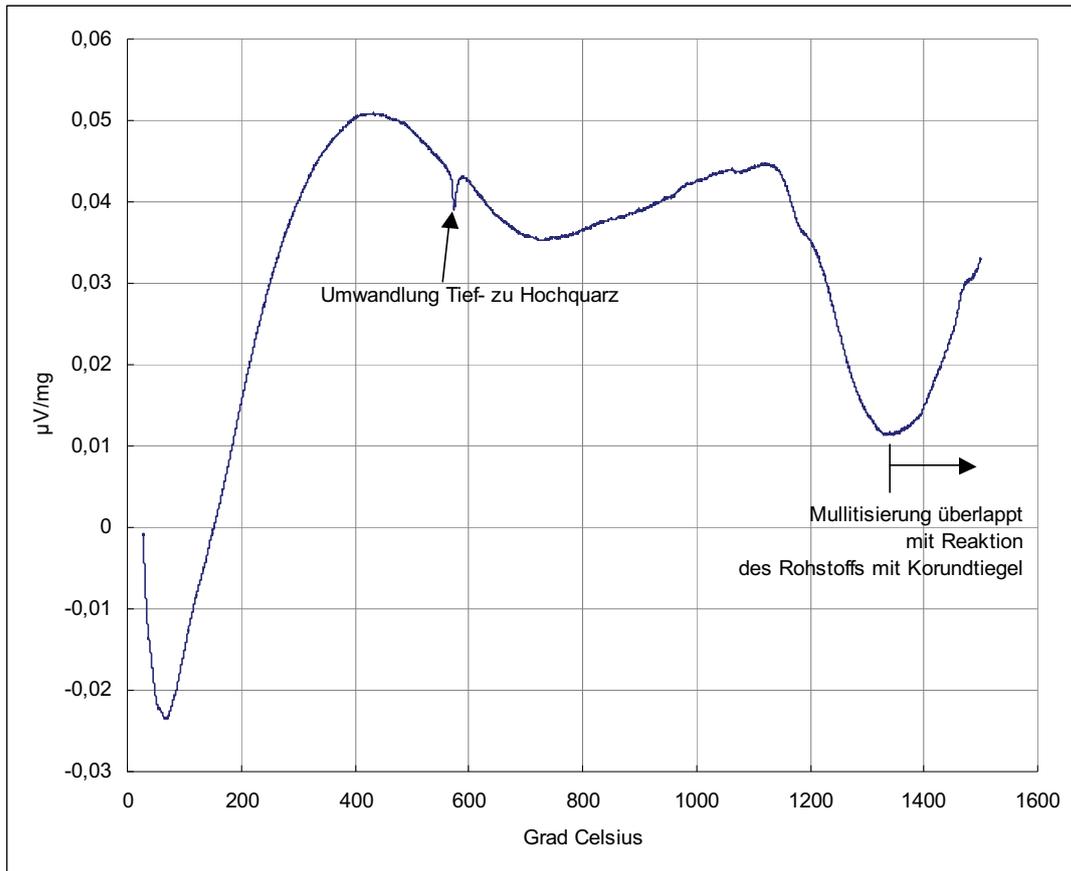


Abbildung C7: DTA von QZ50

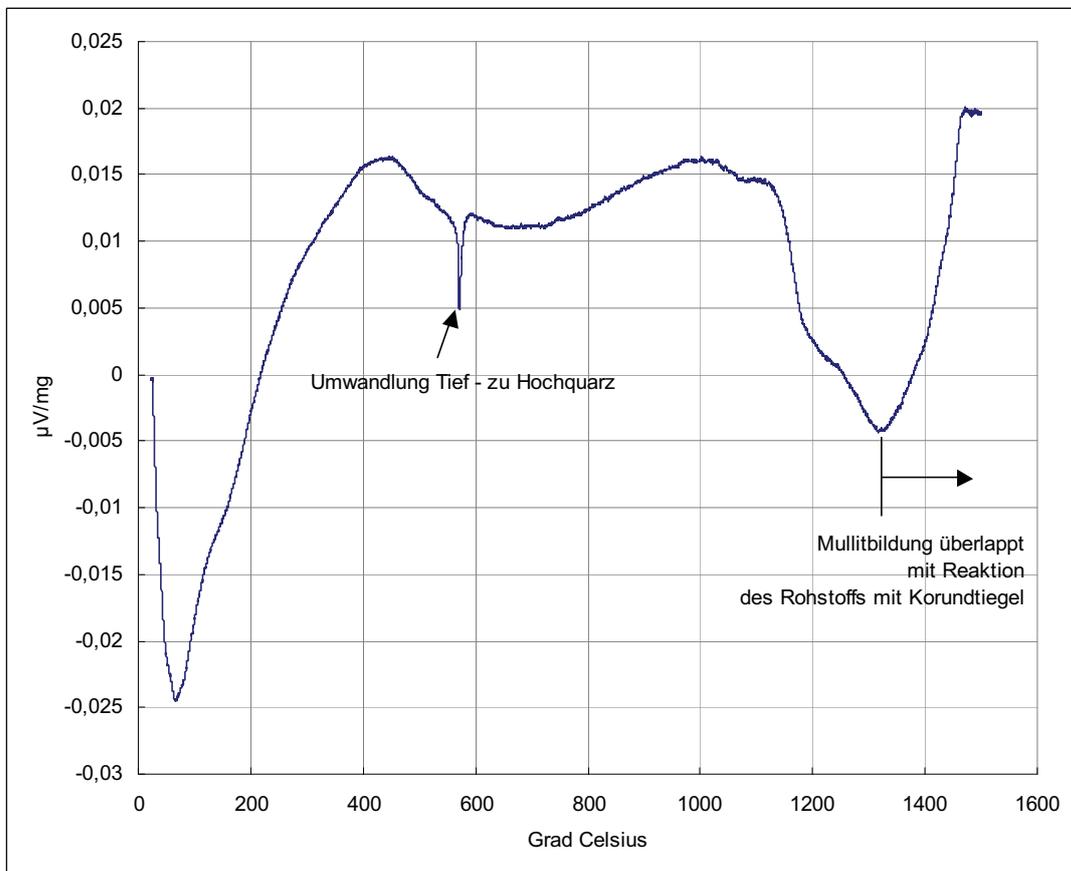


Abbildung C8: DTA von QZ100

Anhang D: Zusammenstellung der RDA-Ergebnisse, Auswertung nach Rietveld und physikalische Messwerte

Phasen [Vol%]	RK50 1500	RK50 1650	RK50 1720		MK50 1500	MK50 1650	MK50 1720	
Mullit	10 - 50	>50	>50	88,5*	10 - 50	10 - 50	>50	91,2*
Korund	>50	10 - 50	2 - 5	4,7*	>50	10 - 50	2 - 5	4,9*
Glasphase	10 - 50	10 - 50	2 - 5	6,8*	10 - 50	5 - 10	2 - 5	3,9*
Cristobalit	5 - 10				0,5 - 2	5 - 10		
GD [g/cm ³]	2,29	2,41	2,67		2,05	2,15	2,31	
KRD [g/cm ³]	2,252	2,397	2,659		2,03	2,185	2,319	
GD [%TD]	72,53	76,31	84,47		64,93	68,1	73,1	
KRD [%TD]	71,27	75,85	84,15		64,24	69,15	73,39	
OP [Vol%]	31,5	24,8	7,5		38,9	33,7	28,8	

Phasen [Vol%]	AN50 1500	AN50 1650	AN50 1720		AN100 1500	AN100 1650	AN100 1720	
Mullit	>50	>50	>50	93,2*	10 - 50	>50	>50	86,4*
Korund	10 - 50	10 - 50	0,5-2	1,4*	10 - 50	10 - 50	5 - 10	8,2*
Glasphase	5 - 10	5 - 10	2 - 5	5,4*	10 - 50	5 - 10	2 - 5	5,4*
GD [g/cm ³]	2,13	2,1	2,31		2,32	2,29	2,35	
KRD [g/cm ³]	2,116	2,092	2,332		2,301	2,288	2,356	
GD [%TD]	67,22	66,39	73,19		73,49	72,45	74,34	
KRD [%TD]	66,96	66,2	73,8		72,82	72,41	74,56	
OP [Vol%]	35,6	35,7	27,7		29,2	29,2	26,5	

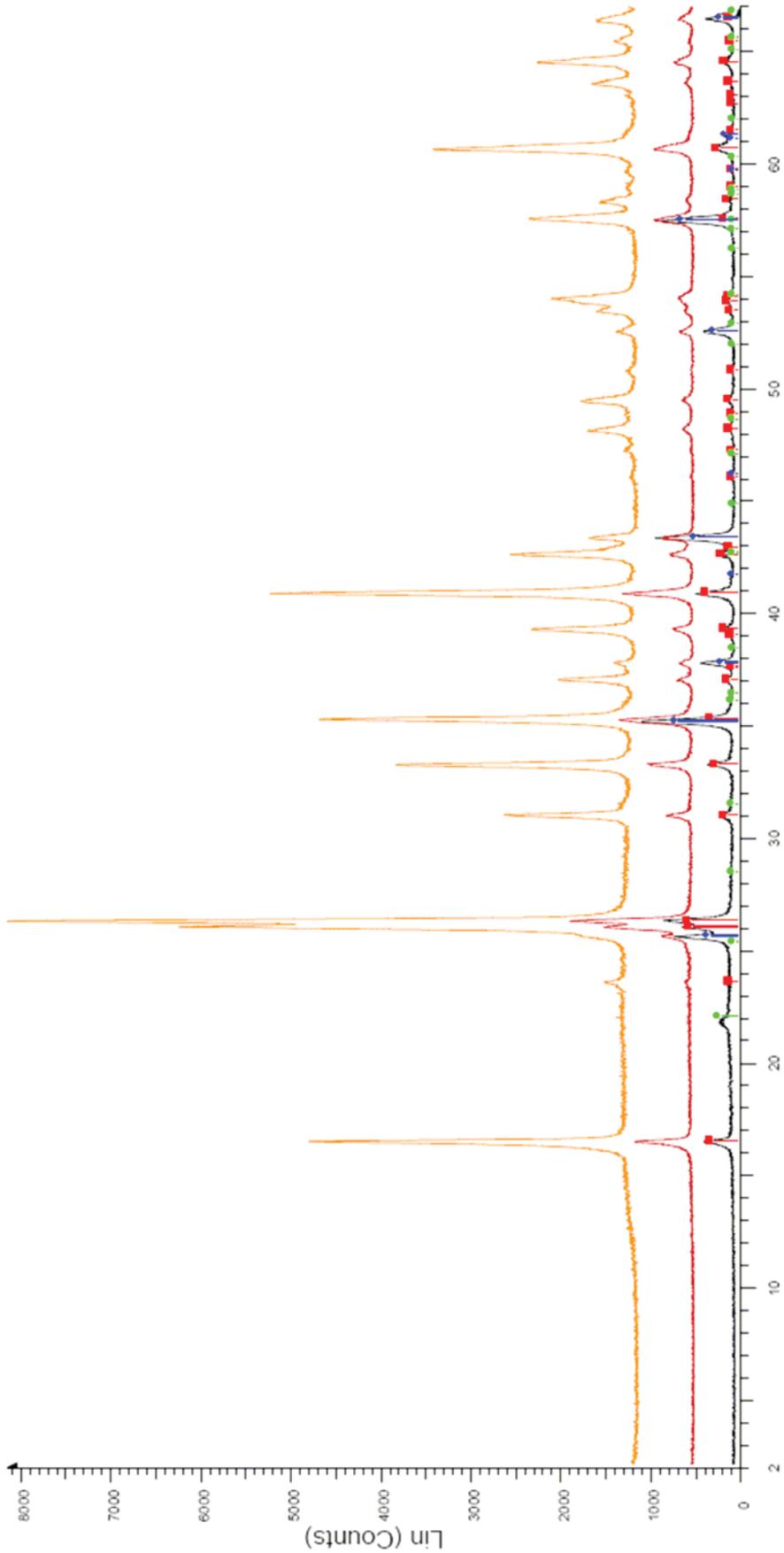
Phasen [Vol%]	QZ50 1500	QZ50 1650	QZ50 1720		QZ100 1500	QZ100 1650	QZ100 1720	
Mullit	10 - 50	10 - 50	>50	83,5*	5 - 10	10 - 50	>50	66,6*
Korund	>50	10 - 50	5 - 10	10,5*	>50	>50	10-50	23,6*
Glasphase	5 - 10	10 - 50	2 - 5	6*	2 - 5	10 - 50	2 - 5	9,8*
Cristobalit	10 - 50				10 - 50			
Quarz					10 - 50			
GD [g/cm ³]	2,28	2,26	2,17		2,35	2,34	2,29	
KRD [g/cm ³]	2,238	2,265	2,189		2,339	2,375	2,335	
GD [%TD]	71,96	71,28	68,57		74,37	74,08	72,4	
KRD [%TD]	70,82	71,68	69,27		73,99	75,16	73,89	
OP [Vol%]	33,1	29,9	32,2		29,7	26,2	27,3	

Tabellen D1 – D3:

* diese gekennzeichneten Werte entstammen einer Rietveldanalyse

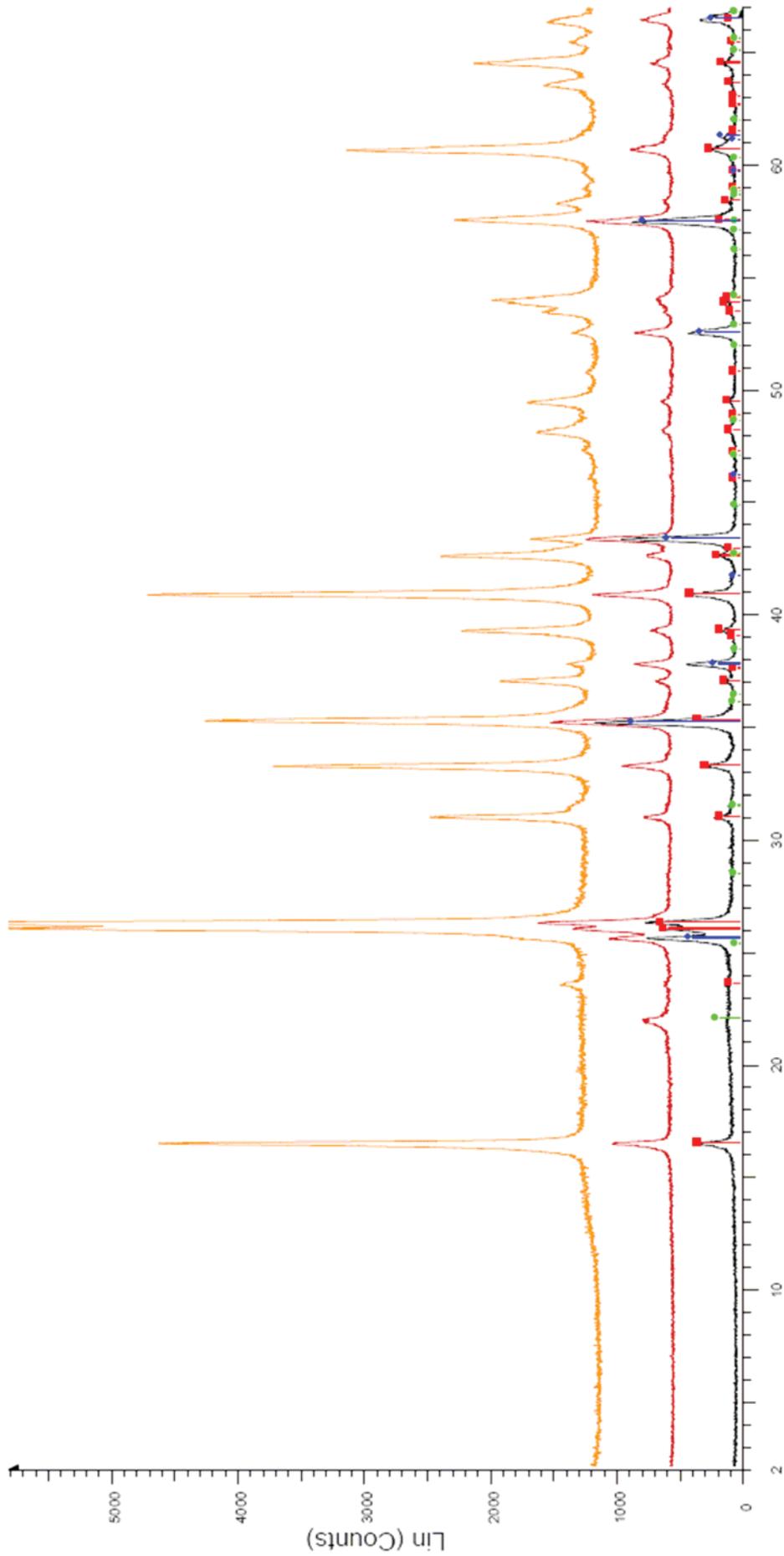
Anhang E: Röntgendiffraktogramme

Probe RK50



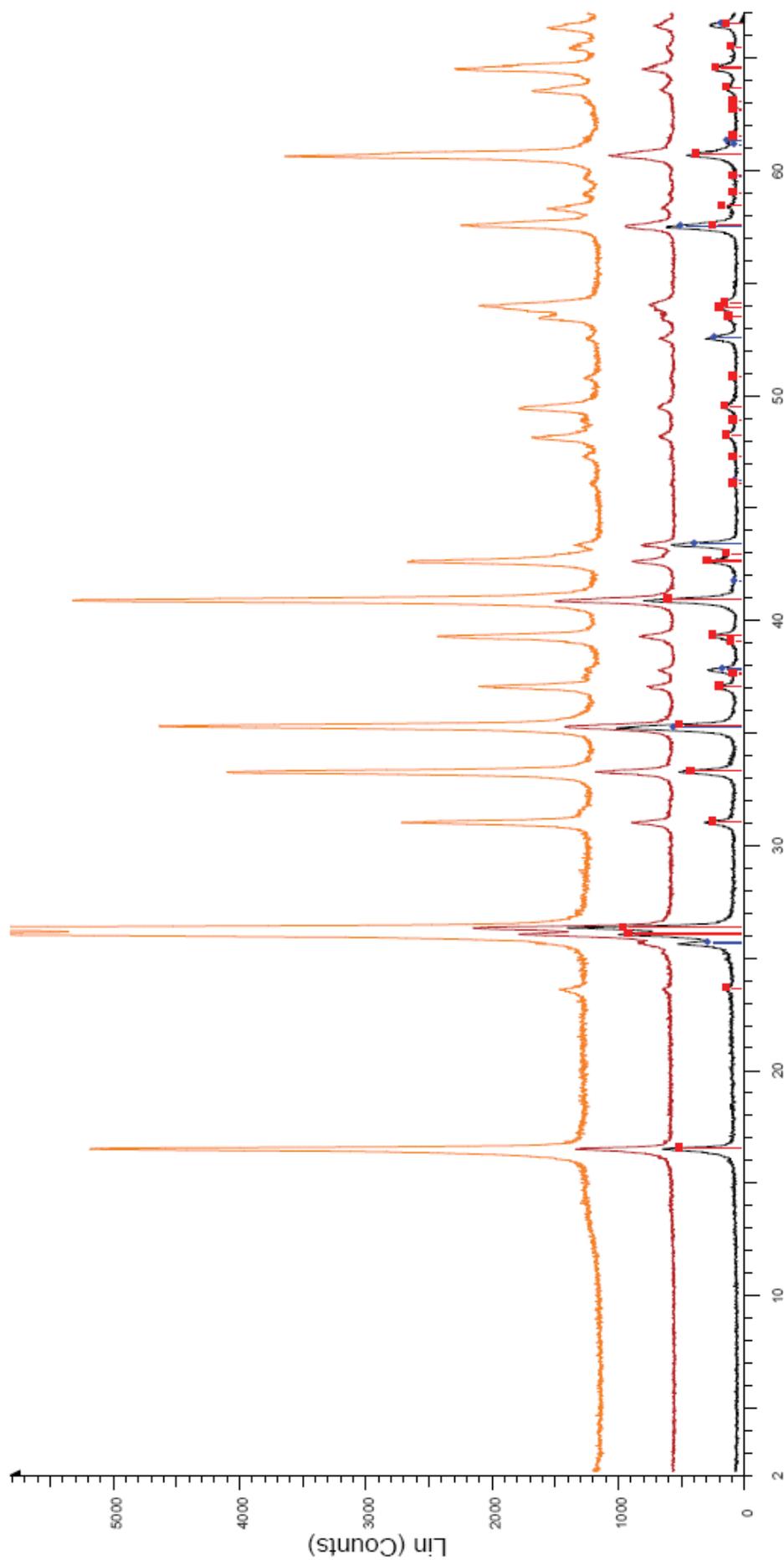
▲ PROBE RK50 1500 15904013.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67
 Operations: Y Scale Add -1000 | Y Scale Add 1000 | Import
▲ PROBE RK50 1650 15904014.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67
 Operations: Y Scale Add -208 | Y Scale Add 667 | Import
▲ PROBE RK50 1720 15989013.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67
 Operations: Y Scale Add 1000 | Import
■ 00-015-0776 (I) - Mullite, syn - ABS2O13 - Y: 6.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.5
■ 00-046-1212 (*) - Corundum, syn - Al2O3 - Y: 7.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rth) - a 4.

Probe MK50



PROBE MK50 1500 15904015.RAW - Type: 2Thr/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 6 ° ■ 00-039-1425 (*) - Cristobalite, syn - SiO2 - Y: 2.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
Operations: Import
PROBE MK50 1650 15904016.RAW - Type: 2Thr/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 6 ° ■ 00-015-0776 (I) - Mullite, syn - Al2O3 - Y: 7.96 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.5
Operations: Y Scale Add 500 | Import
PROBE MK50 1720 15989014.RAW - Type: 2Thr/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 6 ° ■ 00-046-1212 (*) - Conundrum, syn - Al2O3 - Y: 11.02 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal (R_h) - a
Operations: Y Scale Add 1000 | Import

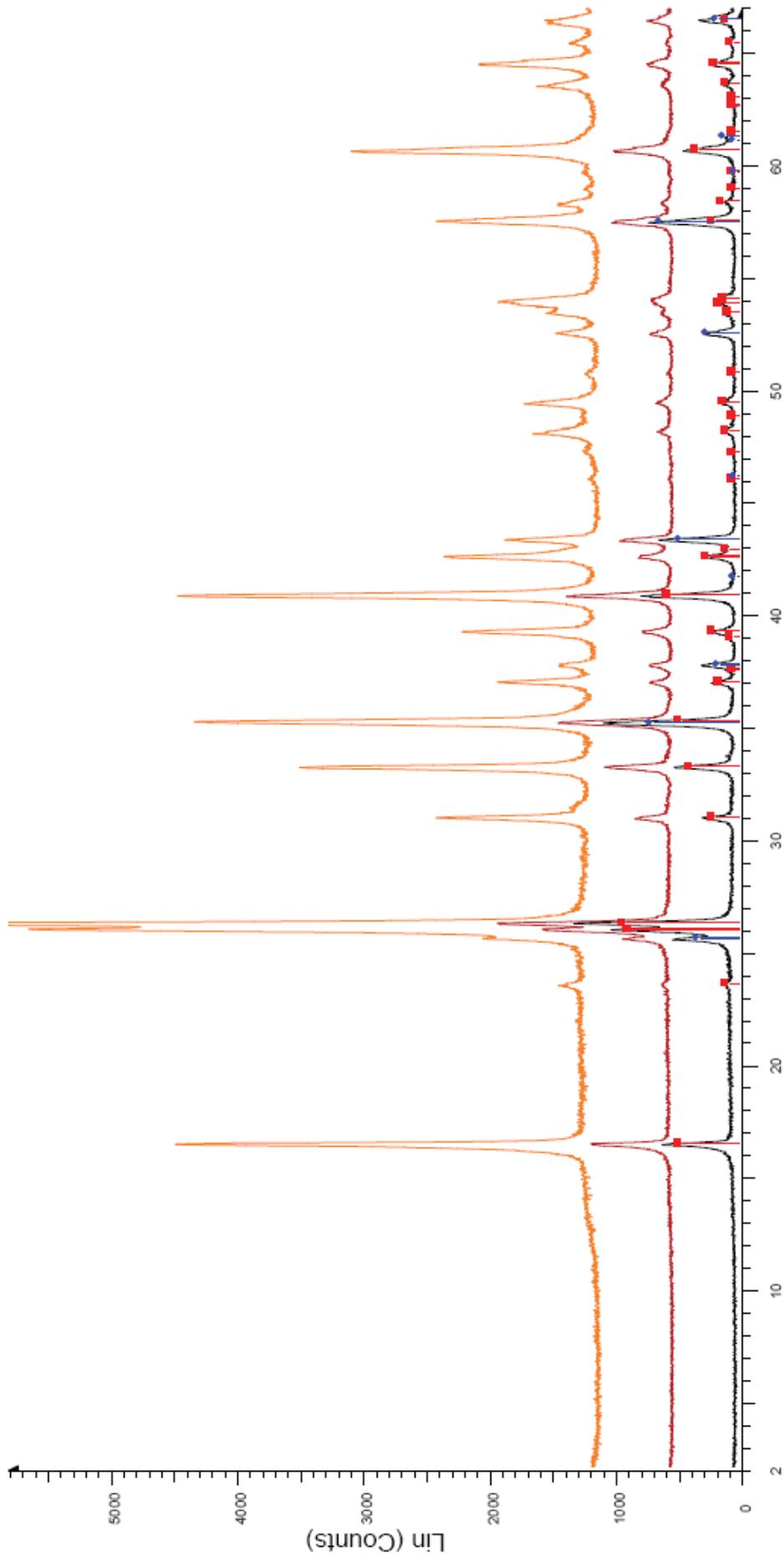
Probe AN50



2-Theta - Scale

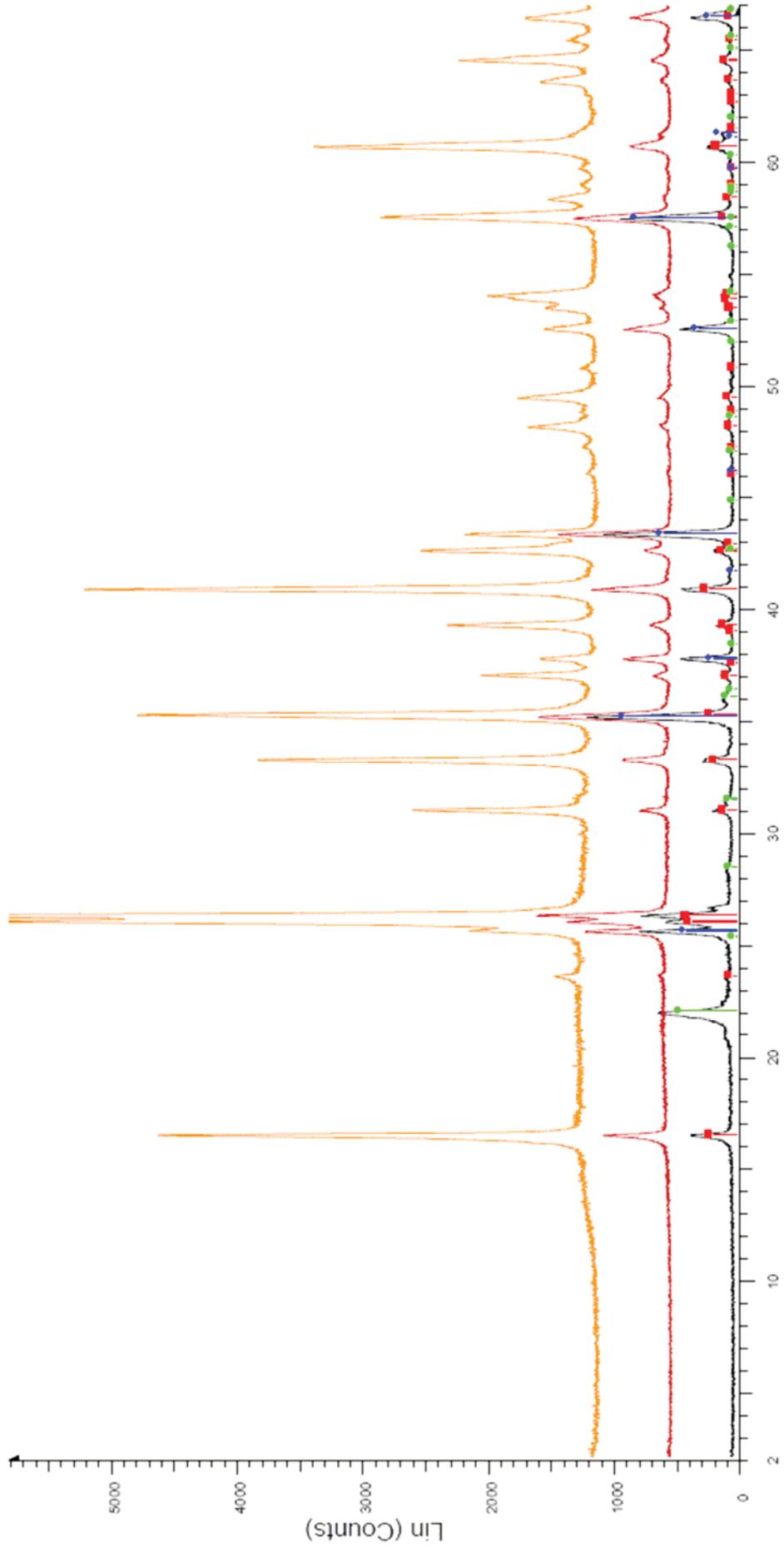
- PROBE AN50 1500 15904019.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67.000 ° - Step: 0.020 ° - 2-Theta: 2.000 °
 Operations: Import
- PROBE AN50 1650 15904020.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67.000 ° - Step: 0.020 ° - 2-Theta: 2.000 °
 Operations: Y Scale Add 500 | Import
- PROBE AN50 1720 15989016.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67.000 ° - Step: 0.020 ° - 2-Theta: 2.000 °
 Operations: Y Scale Add 1000 | Import
- 00-015-0776 (1) - Mullite, syn - Al6Si2O13 - Y: 10.63 % - d x by: 1, - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.5456 - b 7.6898 - c 2.8942 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbam (55) - 0.75 - 167
- 00-046-1212 (*) - Corundum, syn - Al2O3 - Y: 5.86 % - d x by: 1, - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - a 4.7587 - b 4.7587 - c 12.9929 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 25

Probe AN100



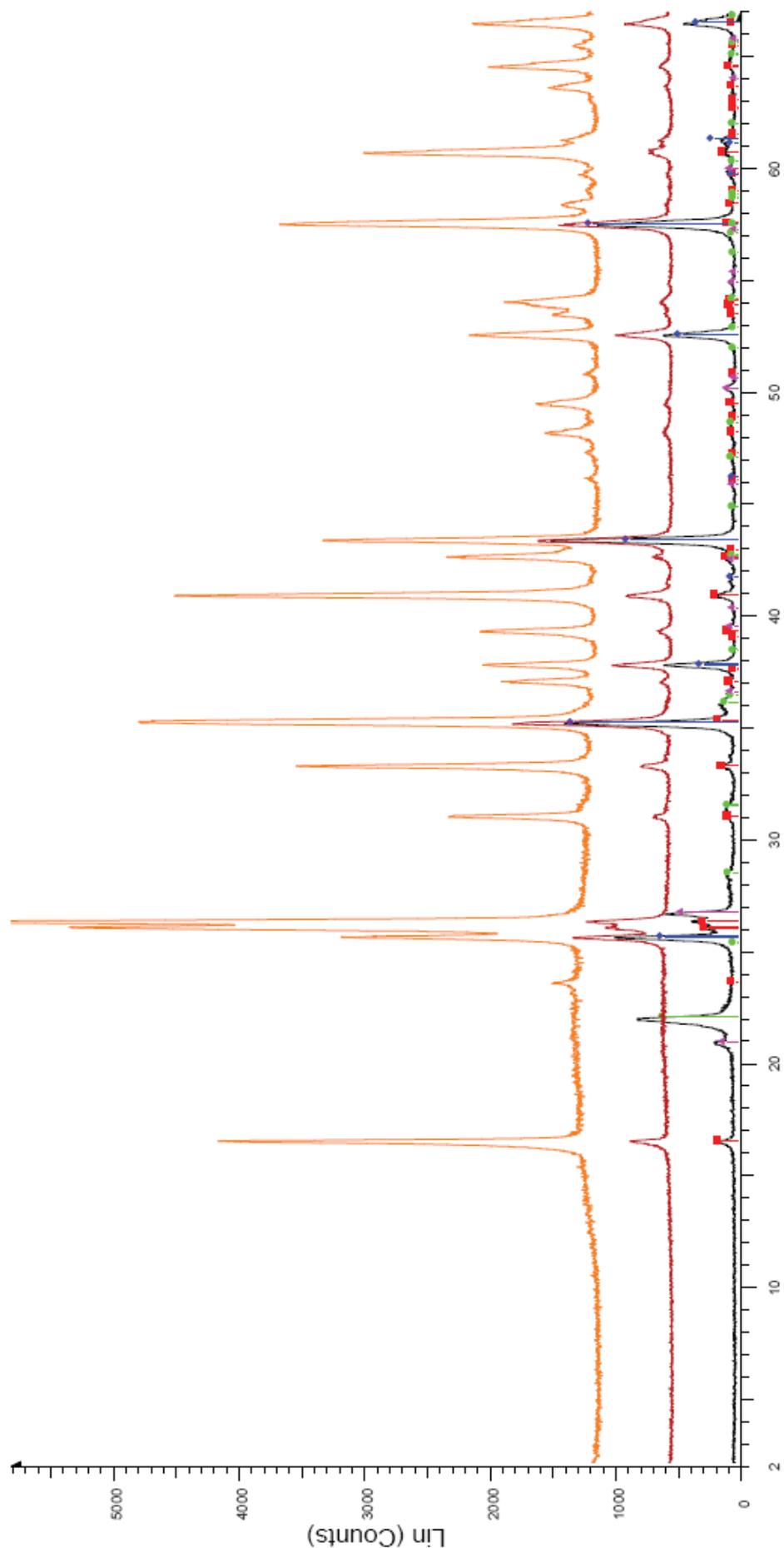
- PROBE AN100 1500 15904021.RAW - Type: 2TivTh locked - Start: 2.000 ° - End: 67.000 ° - Step: 0.020 ° - 2-Theta: 2.000 °
Operations: Import
- PROBE AN100 1650 15904022.RAW - Type: 2TivTh locked - Start: 2.000 ° - End: 67.000 ° - Step: 0.020 ° - 2-Theta: 2.000 °
Operations: Y Scale Add 500 | Import
- PROBE AN100 1720 15989017.RAW - Type: 2TivTh locked - Start: 2.000 ° - End: 67.000 ° - Step: 0.020 ° - 2-Theta: 2.000 °
Operations: Y Scale Add 1000 | Import
- 00-015-0776 (l) - Mullite, syn - A6S2O13 - Y: 12.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.5456 - b 7.6898 - c 2.8842 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbam (55) - 0.75 - 167
- 00-046-1212 (*) - Corundum, syn - Al2O3 - Y: 9.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - a 4.7587 - b 4.75870 - c 12.9829 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 25

Probe QZ50



[M] PROBE QZ50 1500 15904017.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67 [G] 00-039-1425 (°) - Cristobalite, syn - SiO2 - Y: 5.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
 Operations: Import
 [M] PROBE QZ50 1650 15904018.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67 [G] 00-015-0776 (I) - Mullite, syn - Al2O3 - Y: 11.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - a
 Operations: Y Scale Add 500 | Import
 [M] PROBE QZ50 1720 15989015.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 67 [G] 00-046-1212 (°) - Corundum, syn - Al2O3 - Y: 11.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - a
 Operations: Y Scale Add 1000 | Import

Probe QZ100

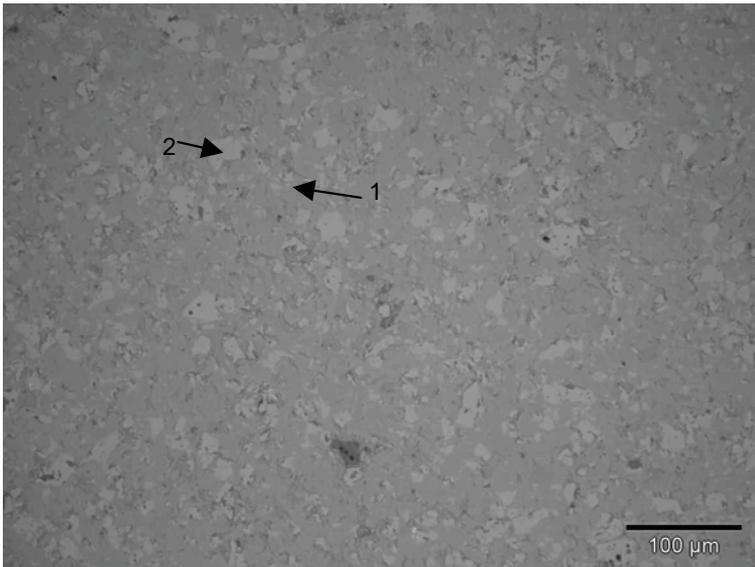


PROBE QZ100 1500 15904023.RAW - Type: 2ThvTh locked - Start: 2.000 ° - End: 6
 Operations: Import
 PROBE QZ100 1650 15904024.RAW - Type: 2ThvTh locked - Start: 2.000 ° - End: 6
 Operations: Y Scale Add 500 | Import
 PROBE QZ100 1720 15989018.RAW - Type: 2ThvTh locked - Start: 2.000 ° - End: 6
 Operations: Y Scale Add 1000 | Import
 00-015-0776 (l) - Mullite, syn - A16S2O13 - Y: 3.64 % - d x by: 1, - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.5
 00-046-1212 (*) - Corundum, syn - Al2O3 - Y: 19.12 % - d x by: 1, - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - a

2-Theta - Scale

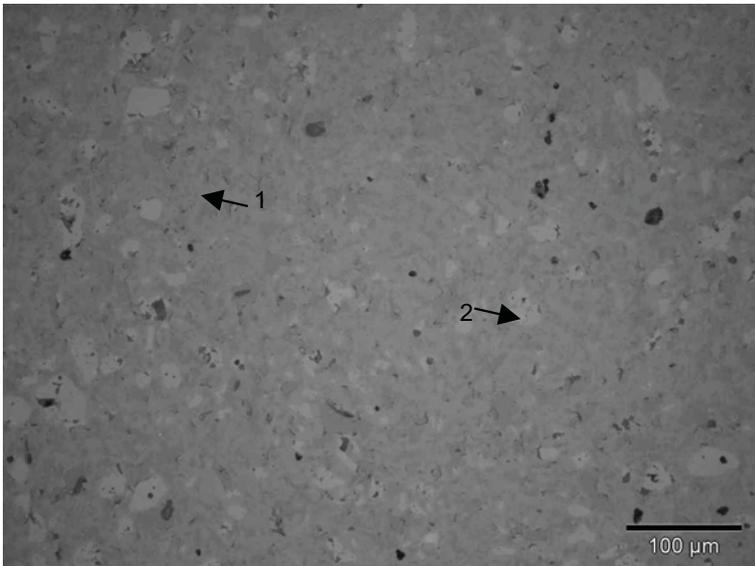
00-039-1425 (*) - Cristobalite, syn - SiO2 - Y: 8.33 % - d x by: 1, - WL: 1.5406 - 0 -
 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 6.25 % - d x by: 1, - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 3.6 -

Anhang F: Mikroskopische Aufnahmen



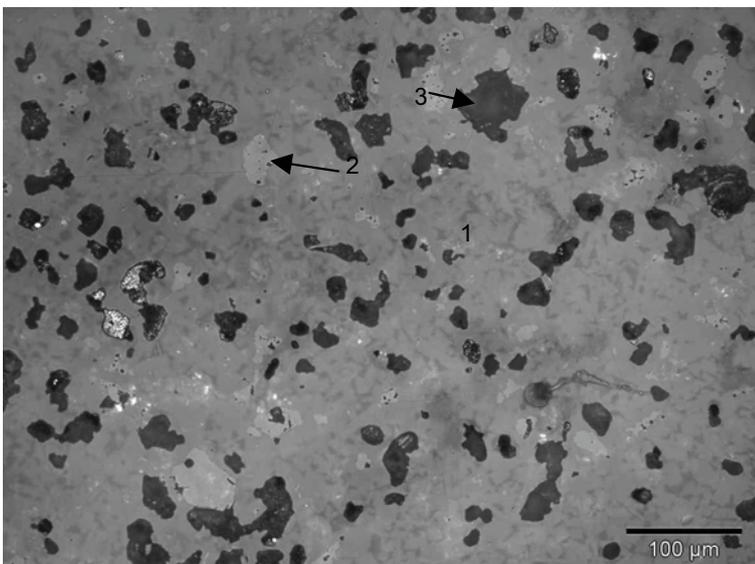
Mullit (1) und Korund (2) bilden neben Glasphase und einer geringen Menge an Cristobalit die Hauptphasen des Gefüges. Die Phasen sind sehr homogen verteilt.

Abbildung F1: RK50 1500 °C



Die Zunahme des Mullits (1) und die Abnahme des Korunds (2) sind im Vergleich zum Brand bei 1500 °C deutlich zu erkennen.

Abbildung F2: RK50 1650 °C

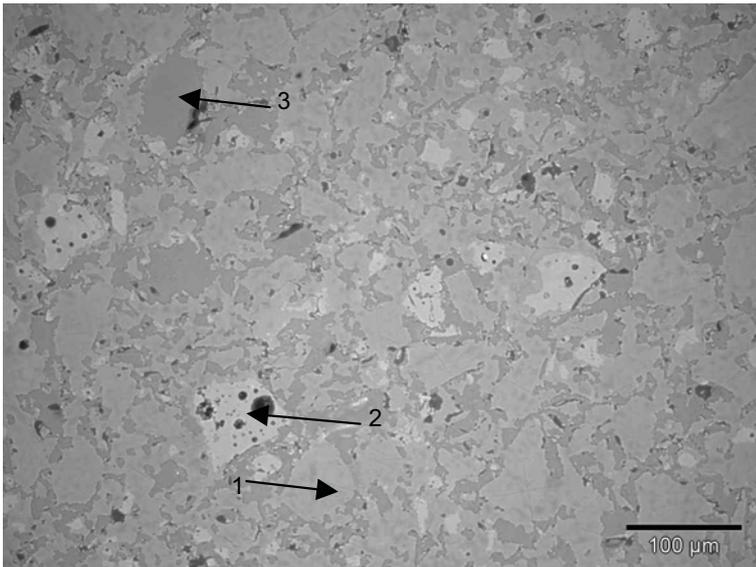


Mullit (1) stellt die Hauptphase dar, Korund (2) ist zum Großteil schon umgesetzt.

Die geschlossenen Poren (3) erreichen mittlere Durchmesser von 25 μm.

Das Gefüge ist sehr dicht und gut versintert.

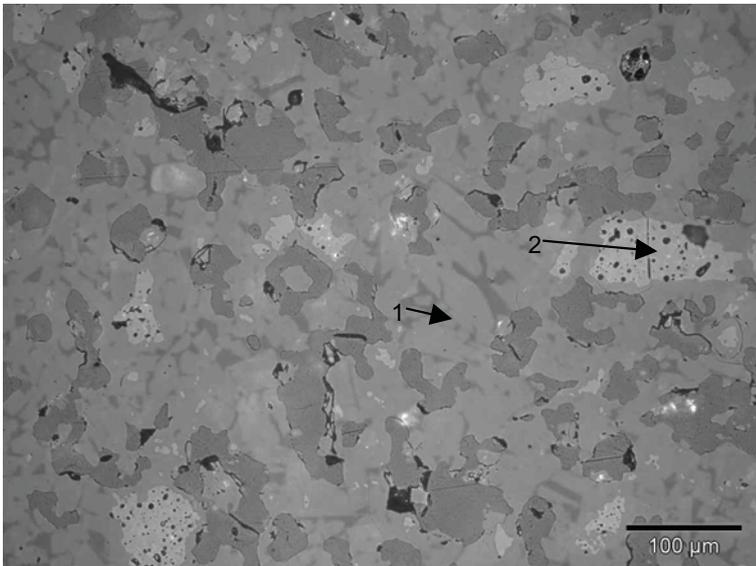
Abbildung F3: RK50 1720 °C



Mullit (1) stellt die Hauptphase dar, Korund (2) zeigt an den Korngrenzen bereits Zeichen der Umsetzung. Das Gefüge ist noch von sehr geringer Dichte.

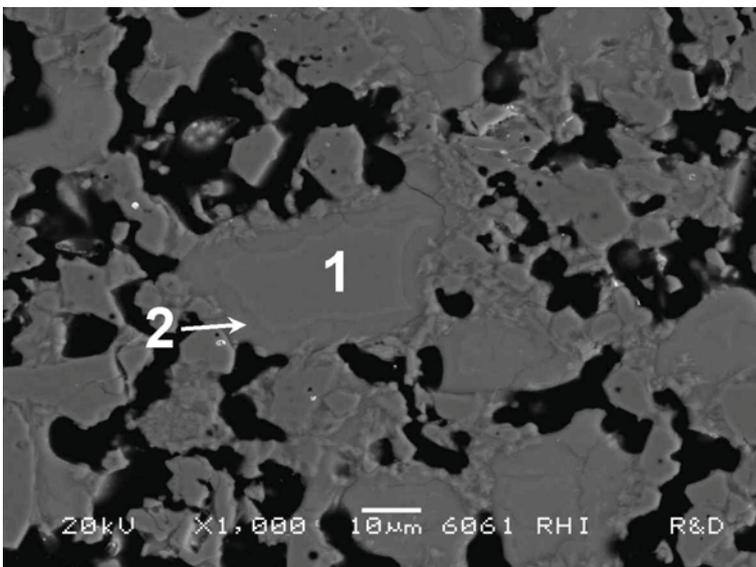
Poren (3)

Abbildung F4: AN100 1650 °C



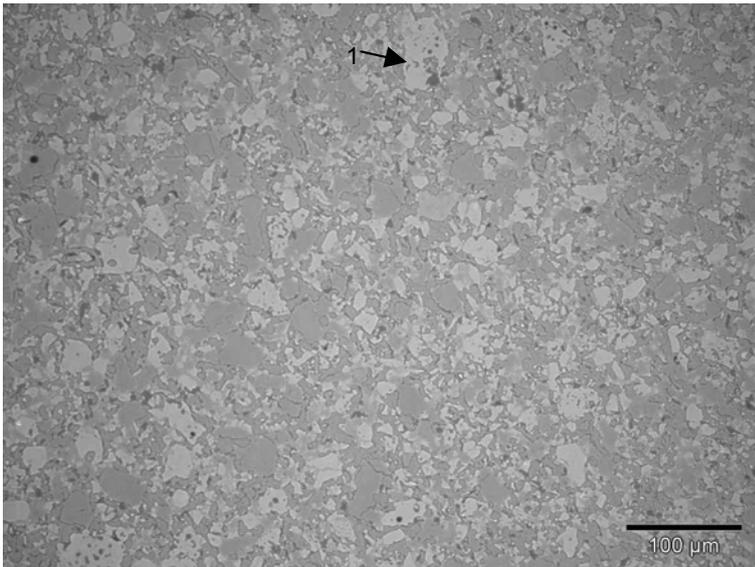
Bei dieser Brenntemperatur zeigt der Korund (2) schon sehr deutliche Anzeichen der Umsetzung in Mullit (1). Die Mullitkristalle sind besser versintert als bei 1650 °C

Abbildung F5: AN100 1720 °C



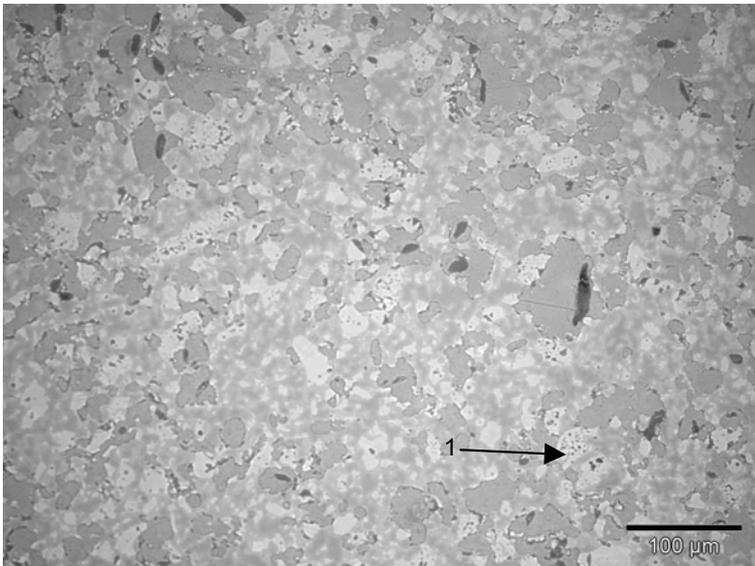
Bei QZ50 ist bereits bei 1500 °C der gesamte Quarzanteil, der im Rohstoffgemenge vorhanden war, in Cristobalit (1) und Glasphase (2) übergegangen.

Abbildung F6: QZ50 1500°C



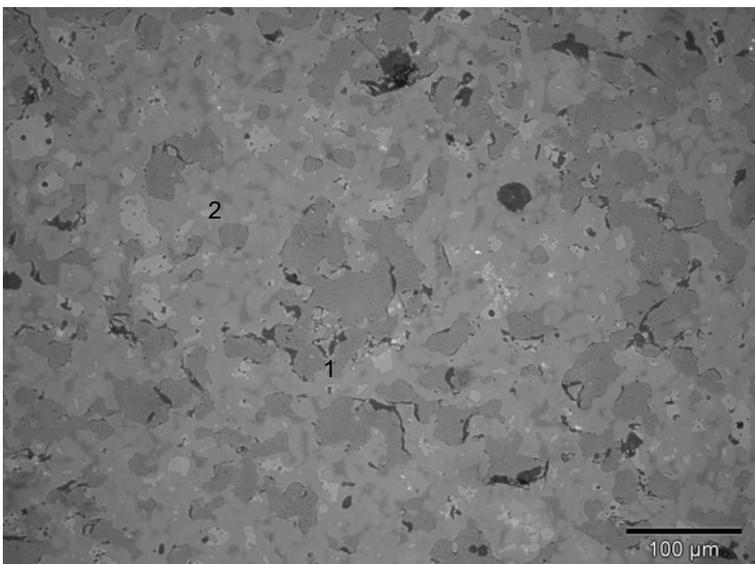
Neben Korund (1), der den größten Anteil des Phasenbestandes ausmacht, sind im Anschliff noch Mullit, Cristobalit und Glasphase zu finden. Die Mullitkristalle sind bei diesem Rohstoffgemenge und bei dieser Brenntemperatur noch sehr klein.

Abbildung F7: QZ50 1500 °C



Mullit, Korund (1) und Glasphase liegen etwa zu gleichen Teilen vor.

Abbildung F8: QZ50 1650 °C



Im Vergleich zu den niedrigeren Brenntemperaturen ist der Mullit (1) bei 1720 °C schon deutlich zu erkennen. Der Korund (2) liegt nur mehr reliktsch vor.

Abbildung F9: QZ50 1720°C