



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 278 919 A3

4(51) C 04 B 35/16

PATENTAMT der DDR

(21) WP C 04 B / 309 087 0

(22) 16.11.87

(45) 23.05.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Mücke, Udo, Dr. rer. nat.; Graul, Joachim; Wiegmann, Joachim, Dr. rer. nat., DD

(54) Dichte keramische Formkörper und Verfahren zu ihrer Herstellung

(55) Keramik; Sinterkeramik; Formkörper; Baukeramik; Sanitärkeramik; Fliesen; Sekundärrohstoffe; Recyclingglas; Quarz; Ton; Ausdehnungskoeffizient; Schnellbrand, Selbstglasur

(57) Die Erfindung beinhaltet dichte keramische Formkörper und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Sie betrifft neue dichte keramische Formkörper auf der Basis von Glas und Quarz, die auf einem innigen Rohstoffgemisch basieren, das aus (Massenanteile in %)

50 bis 70 fein zerkleinertem Recyclingglasbruch

0,1 bis 30 fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff

5 bis 40 tonige Komponente

besteht und die nach dem Brennen einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall 20 bis 100 °C von etwa gleich oder kleiner als $9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und eine Biegefestigkeit von etwa gleich oder größer als 55 MPa aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch einen d_{84} -Wert des Rohstoffgemisches von kleiner gleich 0,025 mm und einen d_{99} -Wert kleiner gleich 0,04 mm, einen Preßdruck bei der Formgebung durch Pressen zwischen etwa 10 und 60 MPa, eine Sintertemperatur zwischen 1100 bis 1250 K und eine Ofendurchlaufzeit von etwa 30 bis etwa 60 Minuten. Die hergestellten Formkörper sind insbesondere bau- oder sanitärkeramische Erzeugnisse.

Patentansprüche:

1. Dichte keramische Formkörper auf der Grundlage von Glas und Quarz, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Körper, basierend auf einem innigen Rohstoffgemisch von

50 bis 70 Massenanteile in % fein zerkleinertem Recyclingglasbruch,
 0,1 bis 30 Massenanteile in % fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff,
 5 bis 40 Massenanteile in % einer tonigen Komponente und gegebenenfalls
 0,01 bis 0,5 Massenanteile in % Stellmittel,

nach dem Brennen folgende physikalische Eigenschaften aufweisen:

linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturintervall 20 bis 100°C (EN 176) kleiner als etwa $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Biegefestigkeit (Dreipunktbiegeprüfung) gleich oder größer als etwa 55 MPa.

2. Formkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der fein zerkleinerte Recyclingglasbruch aus handelsüblichem farbigen oder weißen Behälterglas und/oder Flachglas besteht, dessen Korngröße zu mindestens 90 % unter 0,04 mm liegt, wobei der d_{50} -Wert zwischen 0,020 und 0,005 mm liegt, vorzugsweise unterhalb 0,015 mm, und dessen linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturintervall 50 bis 400°C gleich oder kleiner als etwa $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ beträgt, dessen Transformationstemperatur gleich oder kleiner als 840 K beträgt und dessen chemische Zusammensetzung in den folgenden Bereichen liegt (Massenanteile in %)

SiO ₂	69–73	
Al ₂ O ₃	0,1–3,5	
Fe ₂ O ₃	0,02–0,9	
CaO	5–10	CaO + MgO 9–12
MgO	1,5–6	
Na ₂ O	12–16	Na ₂ O + K ₂ O 13–16
K ₂ O	0,1–1,5	

weitere Verunreinigungen (z. B. Mn, Ti, Cu, Pb) kleiner als 1,5, bezogen auf jede einzelne Verunreinigung.

3. Formkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der fein zerkleinerte quarzreiche Rohstoff ein solcher niederer, vorzugsweise ein Rückstand der Sand- und/oder Kaolinaufbereitung mit einem Quarzanteil von mindestens etwa 75 Massenanteile in % und einem Rest von vorwiegend silicatischen Bestandteilen ist, wobei der d_{84} -Wert der Korngrößenverteilung unter 0,025 mm liegt, vorzugsweise unter 0,020 mm.
4. Formkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die tonige Komponente zu 95 % eine Korngröße kleiner als 0,01 mm und zu mindestens 50 % kleiner als 0,001 mm aufweist, vorzugsweise zu 50 % kleiner als 0,0003 mm.
5. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Körper, basierend auf einem innigen Rohstoffgemisch von (Massenanteile in %)

60 bis 70,	insbesondere
60 bis 65	fein zerkleinertem Recyclingglasbruch,
1 bis 27	fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff,
10 bis 40	toniger Komponente und gegebenenfalls
0,01 bis 0,5	Stellmittel,

nach dem Brennen folgende physikalische Eigenschaften aufweisen:

linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturintervall 20 bis 100°C gleich oder kleiner als $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Biegefestigkeit gleich oder größer 65 MPa.

6. Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nach dem Brennen eine mattglänzende bis glänzende Selbstglasur aufweisen sowie eine Wasseraufnahme von kleiner als etwa 0,2 Massenanteile in % und eine Ritzhärte nach Mohs von über etwa 6 besitzen.

7. Verfahren zur Herstellung dichter keramischer Formkörper durch Mahlung der Rohstoffe und/oder eines Rohstoffgemisches, Formgebung, gegebenenfalls Glasierung, Brennen des rohglassierten oder unglasierten Formkörpers, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Rohstoffgemisch, bestehend aus (Massenanteile in %)

50 bis 70	fein zerkleinertem Recyclingglasbruch
0,1 bis 30	fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff
5 bis 40	toniger Komponente und gegebenenfalls
0,01 bis 0,5	Stellmittel

eingesetzt wird; das Rohstoffgemisch einen d_{84} -Wert der Korngrößenverteilung von kleiner gleich 0,025 mm und einen d_{99} -Wert kleiner gleich 0,04 mm aufweist; bei Formgebung durch Pressen eines rieselfähigen Granulates mit einem Feuchtegehalt bis etwa 8 Massenanteile in % der Preßdruck zwischen etwa 10 und etwa 60 MPa liegt; und das Brennen der Formkörper bei einer Temperatur im Bereich von 1 100 bis 1 250 K, vorzugsweise ohne vorherige Trocknung erfolgt, wobei die Ofendurchlaufzeit etwa 30 bis etwa 60 Minuten beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rohstoffgemisch folgende Bestandteile aufweist (Massenanteile in %)

60 bis 70,	insbesondere
60 bis 65	fein zerkleinerter Recyclingglasbruch,
1 bis 27	fein zerkleinerter quarzreicher Rohstoff,
10 bis 40	tonige Komponente und gegebenenfalls
0,01 bis 0,5	Stellmittel.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Temperaturverlauf im Ofen anschließend an die zwischen 1 100 und 1 250 K liegende Dichtbrandzone in einem vergleichsweise zur Dichtbrandzone schmalen Bereich um etwa 50 bis etwa 120 K erhöht wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Temperaturverlauf im Ofen anschließend an die zwischen 1 100 und 1 250 K liegende Dichtbrandzone in einem vergleichsweise zur Dichtbrandzone schmalen Bereich um etwa 50 bis etwa 120 K erhöht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft dichte keramische Formkörper auf Basis von Glas und Quarz, die sich aufgrund ihrer Eigenschaften als Boden- und Wandfliesen bzw. Platten sowie Mosaik, einschließlich sanitärkeramische Erzeugnisse eignen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Herstellungsverfahren dieser Formkörper.

Bekannte technische Lösungen

Es sind bereits keramische nichtporöse Gegenstände bekannt geworden, die auf Basis von Glas/Quarz-Gemischen hergestellt wurden. So sind beispielsweise aus der DD-PS 115 104 keramische Gegenstände bekannt, bei denen das zu sinternde Material aus 25–60 Ma.-% Quarzrohstoff und 40–75 Ma.-% SiO_2 -haltigem Glas besteht. Die aus diesem Material hergestellten Gegenstände weisen den Nachteil auf, daß sie für den Einsatz in der Baukeramik als Fliesen bzw. Platten wie Mosaik nur im Grenzbereich des angegebenen Glas-Quarz-Zusammensetzungsgebietes den in der Europeanorm 176 geforderten Ausdehnungskoeffizienten von kleiner als $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}$ erreichen.

In den SU-PS 567 704 und 1 214 632 sind dichte Formkörper, insbesondere Fassadenfliesen beschrieben, die bei Brenntemperaturen unter 1 300 K aus Gemischen auf der Basis von 62 bis 70 Ma.-% Ton und 10 bis 40 Ma.-% einer Glasfritte bzw. Glasbruch sowie 15 bis 25 Ma.-% der Abprodukte aus der Titan-Manganerzanreicherung hergestellt werden. Des weiteren werden dichte plattenförmige Formkörper nach der SU-PS 1 263 674 aus einem Rohstoffgemisch erzeugt, das als hauptsächlichsten Bestandteil Abprodukte aus der Aufbereitung der Seltenen Erden (40–60 Ma.-%) sowie Glasabbruch (4–15 Ma.-%), Schamotte (1–5 Ma.-%) und Ton im Anteil bis zu 100% enthält. Nähere Angaben zur Zusammensetzung der Abprodukte sind nicht bekannt, ebenso gibt es keine Hinweise auf die Eigenschaften der hergestellten Platten hinsichtlich der Ausdehnungskoeffizienten.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Herstellung von Fliesen und anderen keramischen Erzeugnissen mit ähnlichen physikalischen Parametern durch Einsatz von Sekundärrohstoffen wesentlich ökonomischer zu gestalten.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Auswahl von Sekundärrohstoffen als Ausgangsmaterialien sowie mittels einer niedrigen Sintertemperatur bei gleichzeitiger Anwendung von Schnellbrandverfahren neue dichte keramische Formkörper bereitzustellen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Ein weiterer Teil der Aufgabe bestand darin, Formkörper mit besonderen Oberflächeneigenschaften zu entwickeln.

Erfindungsgemäß sind die neuen dichten keramischen Formkörper auf der Basis von Glas und Quarz dadurch gekennzeichnet, daß sie, ausgehend von einem innigen Rohstoffgemisch von 50–70 Masseanteilen in % fein zerkleinertem Recyclingglasbruch, 0,1–30 Masseanteile in % fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff 5–40 Masseanteile in % toniger Komponente und gegebenenfalls 0,01–0,5 Masseanteile in % Stellmittel, nach dem Brennen folgende physikalische Eigenschaften aufweisen: linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturintervall 20 bis 100°C (gemessen nach Europannorm EN 176) gleich oder kleiner als etwa $9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Biegefestigkeit (Dreipunktbiegeprüfung) gleich oder größer als etwa 55 MPa.

Erfindungsgemäß besteht der fein zerkleinerte Recyclingglasbruch aus handelsüblichem farbigen oder weißen Behälterglas und/oder Flachglas, dessen Korngröße zu mindestens 90% unter 0,04 mm liegt, wobei der d_{50} -Wert zwischen 0,020 und 0,005 mm liegt, vorzugsweise unterhalb 0,015 mm, und dessen linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturintervall 50 bis 400°C gleich oder kleiner als etwa $9 \cdot 10^{-6} \text{K}$ beträgt, dessen Transformationstemperatur gleich oder kleiner als 840 K ist und dessen chemische Zusammensetzung in den folgenden Bereichen liegt (Massenanteile in %)

SiO ₂	69–73	
Al ₂ O ₃	0,1–3,5	
Fe ₂ O ₃	0,02–0,9	
CaO	5–10	} CaO + MgO 9–12
MgO	1,5–6	
Na ₂ O	12–16	} Na ₂ O + K ₂ O 13–16
K ₂ O	0,1–1,5	

weitere Verunreinigungen (z. B. Mn, Ti, Cu-Pb) kleiner als 1,5, bezogen auf jede einzelne Verunreinigung.

Unter Recyclingglasbruch wird massenweise anfallender Glasbruch aus Behälter-, Flach- und/oder Bauglas verstanden, wobei geringe Anteile (unter etwa 5–10 Masseanteile in %) darin enthaltenen Spezialglasbruches nicht stören.

Der fein zerkleinerte quarzreiche Rohstoff ist vorteilhaft ein solcher niederer Qualität, vorzugsweise ein Rückstand der Sand- und/oder Kaolinaufbereitung mit einem Quarzanteil von mindestens etwa 75 Masseanteile in % und einem Rest von vorwiegend silicatischen Bestandteilen, wobei der d_{84} -Wert der Korngrößenverteilung unter 0,025 mm liegt, vorzugsweise unter 0,020 mm. Der Gehalt an carbonatischen Bestandteilen sollte 2% nicht überschreiten.

Die erfindungsgemäß eingesetzte tonige Komponente kann sowohl ein sedimentärer Ton, ein Bentonit oder ein aufbereiteter Kaolin als auch ein analoges Aufbereitungsprodukt mit hohem Tonmineralanteil sein. Erfindungsgemäß weist die tonige Komponente zu 95% eine Korngröße kleiner als 0,01 mm und zu mindestens 50% kleiner als 0,001 mm auf, vorzugsweise zu 50% kleiner als 0,0003 mm. Die genannten Korngrößen für Glas, Quarz und Ton gewährleisten, daß ein gut verarbeitbarer, homogener Schlicker, ein gut preßfähiges Granulat und solche Formkörper erhalten werden, die eine ausreichende Rohbruchfestigkeit besitzen, bei Temperaturen unterhalb 1300 K dicht gesintert und gegebenenfalls in demselben Sinterprozeß an der Oberfläche mit einem Selbstglasureffekt versehen werden können.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Einbeziehung der tonigen Komponente in das System Glas/Quarz zu Phasenneubildungen führen kann, deren Ausdehnungskoeffizient das lineare thermische Wärmedehnungsverhalten der dichten keramischen Formkörper gegebenenfalls verschlechtert, wobei eine Wechselwirkung zur Temperaturführung während des Sinterprozesses beobachtet wurde. Die infolge des Tonanteils während des Sinterprozesses entstehenden Phasenneubildungen lassen sich durch kurze Sinterzeiten unterdrücken, so daß durch geeignete Temperaturführung dichte Sinterkörper mit Ausdehnungskoeffizienten von etwa gleich oder kleiner als $9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ zu erhalten sind. Der Begriff „etwa $9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ “ bedeutet, daß geringe Abweichungen von 1 bis 2% nach oben noch als im Schutzbereich der Erfindung liegend angesehen werden.

Als bevorzugt für die Herstellung von Körpern über den Weg des Pressens von Granulaten haben sich Formkörper erwiesen, bei denen der Körper aus einem Rohstoffgemisch gebrannt wird, das aus

57 bis 65 Masseanteile in % fein zerkleinertem Recyclingglasbruch,
20 bis 24 Masseanteile in % fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff,
10 bis 15 Masseanteile in % toniger Komponente und gegebenenfalls
0,01 bis 0,5 Masseanteile in % Stellmittel
besteht.

Insbesondere für die Herstellung von Fliesen geeignet ist ein erfindungsgemäßes Rohstoffgemisch aus (Massenanteile in %)
60 bis 70, vorzugsweise 60 bis 65, fein zerkleinertem Recyclingglasbruch,
10 bis 40 toniger Komponente

1 bis 27 fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff und gegebenenfalls
0,01 bis 0,5 Stellmittel. Ein solches Gemisch weist nach dem Brennen einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall 20 bis 100°C, gleich oder kleiner $8,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und eine Biegefestigkeit gleich oder größer als 65 MPa auf. Ein besonders bevorzugter erfindungsgemäßer Formkörper weist nach dem Brennen (Sintern) eine mattglänzende bis glänzende Selbstglasur auf. Vorteilhafterweise hat ein solcher Formkörper eine sehr gute Festigkeit, eine Wasseraufnahme von kleiner als etwa 0,2 Masseanteile in % und eine Ritzhärte nach Mohs von über etwa 6. Solche Werte erreichen jedoch auch erfindungsgemäße Formkörper ohne Selbstglasur.

Bevorzugt liegt der erfindungsgemäße Formkörper als plattenförmiges Material vor, z. B. als Fliese bzw. Mosaik, mit allen von der

Europanorm EN 176 für diesen Gegenstand geforderten chemischen und physikalischen Parametern, aber auch Hohlkörper, wie z. B. für Sanitärkeramik typisch, sind bei entsprechenden Wandstärken von 2 bis durchschnittlich 8 mm und einer dazu angepaßten Temperaturführung beim Brennen herstellbar. Der erfindungsgemäße Formkörper ist insbesondere ein durch Schnellbrand herstellbarer Körper.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dichter keramischer Formkörper durch Mahlung der Rohstoffe und/oder eines Rohstoffgemisches, Formgebung, gegebenenfalls Glasierung, Brennen des rohglierten oder unglasierten Formkörpers, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohstoffgemisch, bestehend aus (Massenanteile in %)

50 bis 70	fein zerkleinertem Recyclingglasbruch
0,1 bis 30	fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff
5 bis 40	toniger Komponente und gegebenenfalls
0,01 bis 0,5	Stellmittel

eingesetzt wird; das Rohstoffgemisch einen d_{84} -Wert der Korngrößenverteilung von kleiner gleich 0,025 mm und einen d_{99} -Wert kleiner gleich 0,04 mm aufweist;

bei Formgebung durch Pressen eines rieselfähigen Granulats mit einem Feuchtegehalt bis etwa 8 Massenanteile in % der Preßdruck zwischen etwa 10 und etwa 60 MPa liegt; und das Brennen der Formkörper bei einer Temperatur im Bereich von 1 100 bis 1 250 K, vorzugsweise ohne vorherige Trocknung erfolgt, wobei die Ofendurchlaufzeit etwa 30 bis etwa 60 Minuten beträgt. Ein bevorzugtes Rohstoffgemisch im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren weist folgende Bestandteile auf (Massenanteile in %)

57 bis 65	fein zerkleinertes Recyclingglasbruch,
20 bis 24	fein zerkleinerter quarzreicher Rohstoff,
10 bis 15	tonige Komponente und gegebenenfalls
0,01 bis 0,5	Stellmittel,

und eignet sich besonders für die Formgebung durch Pressen eines Granulats.

Ein weiteres bevorzugtes Rohstoffgemisch, das sich insbesondere für die Herstellung von Fliesen im Schnellbrandverfahren eignet, besteht aus (Massenanteile in %)

60 bis 70	vorzugsweise 60 bis 65, fein zerkleinertem Recyclingglasbruch
1 bis 27	fein zerkleinertem quarzreichen Rohstoff
10 bis 40	toniger Komponente und gegebenenfalls
0,01 bis 0,5	Stellmittel,

wobei nach dem Brennen ein linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient im Temperaturintervall von 20 bis 100°C, gleich oder kleiner als $8,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ und eine Biegefestigkeit gleich oder größer als 65 MPa erreicht wird.

Im allgemeinen kann das erfindungsgemäße Verfahren über bekannte Trocken- oder Naßmahlprozesse laufen. Bevorzugt wird eine getrennte Trockenmahlung der Glaskomponente und eine kurzzeitige Naßmahlung des gesamten Rohstoffgemisches zu einem homogenen, sprühfähigen Schlicker.

Eine bevorzugte Verfahrensvariante besteht darin, daß der Temperaturverlauf im Ofen anschließend an die zwischen 1 100 und 1 250 K liegende Dichtbrandzone in einem vergleichsweise zur Dichtbrandzone schmalen Bereich um etwa 50 bis etwa 120 K erhöht wird. Durch diese kurzzeitige Erhöhung der Brenntemperatur an der Oberfläche des Formkörpers erzielt man aus unglasierten Rohformkörpern im Einbrandverfahren eine mattglänzende bis glänzende Selbstglasur und erreicht Einsparungen durch Wegfall des Verfahrensschrittes des Glasurauftrages und der entsprechenden Materialkosten. Besonders bevorzugt sind bei diesem Verfahren Rohstoffgemische mit mehr als 60 Massenanteile in % Glaskomponente.

Für das erfindungsgemäße Verfahren liegen bevorzugte Ofendurchlaufzeiten zwischen etwa 30 und etwa 45 Minuten. Bei kürzeren Zeiten ergeben sich Materialfehler im Formkörper durch z. B. nicht dicht gebrannte Bereiche, wenn die Wandstärken des Materials über etwa 3 mm liegen. Dünnere Formkörper würden dementsprechend auch noch Ofendurchlaufzeiten unter 30 Minuten zulassen, haben jedoch in Zusammenhang mit dem hier vorgesehenen Anwendungsgebiet nur geringe Bedeutung. Die genannten Ofendurchlaufzeiten beziehen sich stets auf den Eintritt des Formkörpers mit Umgebungstemperatur (etwa 280 bis 300 K) in den Ofen und den Austritt des Formkörpers mit etwa 470–500 K aus dem Ofen.

Aus den Eigenschaften und Herstellungsbedingungen der erfindungsgemäßen Formkörper ergeben sich insbesondere folgende Vorteile:

- infolge der hohen Festigkeit können die Materialstärken für bestimmte Einsatzzwecke (z. B. Bodenfliesen) verringert werden
- durch die Absenkung der Sintertemperatur und die Möglichkeit extrem kurzer Sinterzeiten können einerseits Brennstoffkosten eingespart und zum anderen z. B. für plattenförmige Körper Rollendurchlauföfen mit Metallrollen eingesetzt werden, die nahezu verschleißfrei sind
- es können Formkörper mit Selbstglasur mit einer Ritzhärte von größer als 6 hergestellt werden, wodurch weitere Materialeinsparungen sowie Verfahrens- und Eigenschaftsverbesserungen erzielt werden
- die üblicherweise bei Trockenpreß- und Schnellbrandverfahren erforderliche Trocknung der Preßlinge kann bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entfallen
- als Ausgangsprodukte werden billige und Sekundärrohstoffe eingesetzt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei sie nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1

Als Glasrohstoff wurde grünes Flaschenbruchglas mit der chemischen Zusammensetzung in Massenanteilen in % eingesetzt:

SiO ₂	70,3
Al ₂ O ₃	2,7
Fe ₂ O ₃	0,42
CaO	8,2
MgO	2,54
Na ₂ O	14,1
K ₂ O	0,67
TiO ₂	0,1

24 kg des genannten Glases werden in einer 100-l-Kugelmühle mit 120 kg Sinterkorundkugeln (KER 710) als Mahlkörper unter Zusatz von 0,5 % destilliertem Wasser (bezogen auf die Trockensubstanz) 38 Stunden gemahlen. Das Mahlprodukt weist die Korndurchgangswerte $d_{84} = 0,021$ mm, $d_{50} = 0,0069$ mm und einen Siebrückstand auf einem 0,04-mm-Sieb von 0,8 Massenanteilen in % auf.

Als Quarzkomponente wird Absand aus der Kaolinaufbereitung mit folgender Mineralzusammensetzung in Massenanteilen in % verwendet:

Quarz	85 bis 87
Kaolinit	13 bis 14
Glimmer u. Feldspat	max. 1

Diese Quarzkomponente wird durch Naßmahlung bis zu den Korndurchgangswerten $d_{84} = 0,02$ mm und $d_{50} = 0,0085$ mm zerkleinert.

Als tonige Komponente wird ein Ton von Friedland mit einer Mineralzusammensetzung von (in Massenanteilen in %) etwa 17 Quarz

etwa 10 Kaolinit und

71 Dreischichttonmineralen (Hauptbestandteil: Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsmineral) sowie Akzessorien als Rest und mit den

Korngrößendurchgangswerten $d_{84} = 0,0036$ mm
 $d_{50} = 0,0003$ mm

eingesetzt.

Die Rohstoffe werden zu folgenden Anteilen

Glas	65 Masseteile
Quarzrohstoff	25 Masseteile
Ton	10 Masseteile

und unter Zusatz von 0,2 Masseteile Na-Carboxymethylcellulose in % sowie von Wasser bis zu einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von 60:40 durch dreistündige Mahlung in einer 100-l-Kugelmühle mit Mahlkugeln aus Sinterkorund (KER 710) zu einem sprühfähigen Schlicker gemischt. Die Mischung weist folgende Korndurchgangswerte auf (vgl. auch Tab. 1):

$d_{48} = 0,014$ mm

$d_{50} = 0,0051$ mm

Die weitere Verarbeitung erfolgt durch Zerstäubungstrocknung, Trockenpressen des erhaltenen Granulats und Sintern der rohen Formkörper in einem Schnellerhitzungssofen.

Meßwerte, die diese technologischen Verarbeitungsschritte sowie die Eigenschaften der keramischen Formkörper kennzeichnen, sind unter Beispiel 1 in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 2

Als Rohstoffe werden die im Beispiel 1 angegebenen Versatzkomponenten zu folgenden Anteilen in % gemischt:

Glas	60 Masseteile
Quarzrohstoff	25 Masseteile
Ton	15 Masseteile
Na-Carboxymethylcellulose	0,1 Masseteile

Die Verarbeitung des Gemisches erfolgt so wie im Beispiel 1 beschrieben. Meßwerte, die die technologischen Verarbeitungsschritte kennzeichnen und ausgewählte Eigenschaften der keramischen Formkörper sind unter dem Beispiel 2 der Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

Als Rohstoffe werden die im Beispiel 1 angegebenen Versatzkomponenten zu folgenden Anteilen in % gemischt:

Glas	60 Masseteile
Quarzrohstoff	20 Masseteile
Ton	20 Masseteile
Na-Carboxymethylcellulose	0,1 Masseteile

Die weitere Verarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben. Meßwerte, die die technologischen Verarbeitungsschritte kennzeichnen und ausgewählte Eigenschaften der keramischen Formkörper, sind unter Beispiel 3 der Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4

Als Rohstoffe werden die im Beispiel 1 angegebenen Versatzkomponenten zu folgenden Anteilen in % unter Zugabe von Wasser (Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis 60:40) gemischt.

Glas	50 Masseteile
Quarzrohstoff	20 Masseteile
Tonige Komponente	30 Masseteile

Die weitere Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Weitere Angaben, die den technologischen Verarbeitungsprozeß kennzeichnen und ausgewählte Eigenschaften der entsprechenden keramischen Formkörper, sind unter Beispiel 4 der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiel 5

Als Rohstoffe werden die in Beispiel 1 angegebenen Versatzkomponenten zu folgenden Anteilen in % unter Zugabe von Wasser (Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis 55:45) gemischt:

Glas	60 Masseteile
Ton	40 Masseteile

Die weitere Verarbeitung geschieht wie im Beispiel 1 beschrieben.

Meßwerte, die die Verarbeitungstechnologie und die Werkstoffeigenschaften charakterisieren, sind der Tabelle 1 unter Beispiel 5 zu entnehmen.

Beispiel 6

Als Glasrohstoff wird ein farbloses Glasmehl mit der folgenden chemischen Zusammensetzung in Massenanteile in % verwendet:

SiO ₂	72,5
Al ₂ O ₃	1,3
Fe ₂ O ₃	0,2
CaO	7,6
MgO	3,7
Na ₂ O	13,8
K ₂ O	0,3
TiO ₂	0,04

Das Glasmehl weist die Korndurchgangswerte $d_{84} = 0,038$ mm, $d_{50} = 0,021$ mm und $d_{16} = 0,007$ mm auf.

Als Quarzrohstoff wird ein Absand aus der Kaolinaufbereitung mit einer Mineralzusammensetzung von 95 Massenanteile in % Quarz und 5 Massenanteile in % Tonminerale (vorwiegend Illit und Glimmer) eingesetzt.

Als tonige Komponente wird Seilitzer Kaolin mit einer Mineralzusammensetzung wie (in Massenanteile in %) etwa

17 Quarz

42 Kaolinit und

37 Dreischichttonmineralen (vorwiegend Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsmineral) sowie etwas Feldspat und andere akzessorische Bestandteile eingesetzt.

Die Korndurchgangswerte der tonigen Komponente betragen

$d_{84} = 0,0050$ mm

und

$d_{50} = 0,0007$ mm.

Je 8 kg des quarzreichen und tonigen Rohstoffes werden in einer 100-l-Kugelmühle mit 120 kg Sinterkorundkugeln des Typs KER 710 unter Zugabe von 17 kg Wasser gemahlen. Die Korndurchgangswerte betragen $d_{84} = 0,011$ mm und $d_{50} = 0,003$ mm. Nach Zugabe von 24 kg Glasmehl zur Naßmahlung der quarzreichen und tonigen Rohstoffkomponenten, so daß ein Gemisch zu Anteilen von

60 Massenanteile in % Glas,

20 Massenanteile in % Quarzrohstoff und

20 Massenanteile in % Seilitzer Kaolin vorliegt,

wird nach einer Mischmahlung ein sprühfähiger Schlicker mit den Korndurchgangswerten (vgl. Tab. 1)

$$d_{84} = 0,021 \text{ mm}$$

$$d_{50} = 0,009 \text{ mm}$$

$$d_{16} = 0,0012 \text{ mm}$$

erhalten. Die weitere Verarbeitung erfolgt durch Zerstäubungstrocknung, Trockenpressen des erhaltenen Granulats und Sintern der rohen Formkörper in einem Schnellerhitzungs-Ofen.

Meßwerte, die diese technologischen Verarbeitungsschritte sowie die Werkstoffeigenschaften kennzeichnen, sind in der Tabelle 1 unter Beispiel 6 angegeben.

Beispiel 7

Als Rohstoffe werden die in Beispiel 6 angegebenen Versatzkomponenten zu folgenden Anteilen in %

Glasmehl	60 Masseteile
Seilitzer Kaolin	40 Masseteile

unter Zugabe von Wasser (Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis 65:35) viereinhalb Stunden in einer Kugelmühle zu einem homogenen und sprühfähigen Schlicker aufbereitet.

Die weitere Verarbeitung erfolgte wie im Beispiel 6 beschrieben. Meßwerte, die die technologischen Verarbeitungsschritte kennzeichnen und die Werkstoffeigenschaften charakterisieren, sind in der Tabelle 1 angeführt.

Beispiel 8

Wie in dem Beispiel 7 angegeben, werden 60 Anteile Glasmehl und 40 Anteile Seilitzer Kaolin in Ma.-% gemischt und zu einem homogenen Schlicker aufbereitet.

Die weitere Verarbeitung erfolgt durch Gießen eines komplizierten Hohlkörpers in Gipsformen, Ausgießen überschüssigen Schlickers nach etwa 10 Minuten, Entfernen des Rohkörpers aus der Form nach dem Abstumpfen, Lufttrocknung sowie Sintern in einem Kammerofen.

Die Korndurchgangswerte des Schlickers, die Sintertemperatur der keramischen Masse und die Eigenschaftskenngrößen für den Werkstoff wie Wasseraufnahme, linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient, Biegefestigkeit und Ritzhärte entsprechen denen des Beispiels 7 der Tabelle 1.

Beispiel 9

Als Glasrohstoff wird das im Beispiel 6 angegebene Glasmehl verwendet.

Als Quarz- und Tonrohstoff wird der Roßbacher Ton Sorte 2 mit einer Mineralzusammensetzung wie (in Massenanteile in %) etwa

43 Quarz

40 Kaolinit

14 Dreischichttonminerale sowie etwas Feldspat und andere akzessorische Bestandteile eingesetzt.

Die Korndurchgangswerte der quarzreichen tonigen Komponente betragen

$$d_{84} = 0,018 \text{ mm}$$

$$d_{50} = 0,0034 \text{ mm}$$

Je 64 kg des quarzreichen tonigen Rohstoffs werden in einer 300-l-Kugelmühle mit 160 kg Flintstein unter Zugabe von 68 kg Wasser 5 Stunden gemahlen.

Nach Zugabe von 96 kg Glasmehl zur Naßmahlung der quarzreichen tonigen Rohstoffkomponente, so daß ein Gemisch zu Anteilen von

60 Masseanteile in % Glas

und

40 Masseanteile in % Roßbacher Ton Sorte 2 vorliegt, wird nach einer Mischmahlung ein sprühfähiger Schlicker mit den Korndurchgangswerten (vgl. Tab. 1)

$$d_{84} = 0,0193 \text{ mm}$$

$$d_{50} = 0,0075 \text{ mm}$$

$$d_{16} = 0,0012 \text{ mm}$$

erhalten. Die weitere Verarbeitung erfolgt durch Zerstäubungstrocknung, Trockenpressen des erhaltenen Granulats und Sintern der rohen Formkörper in einem Schnellerhitzungs-Ofen.

Meßwerte, die diese technologischen Verarbeitungsschritte sowie die Werkstoffeigenschaften kennzeichnen, sind in der Tabelle 1 unter Beispiel 9 angegeben.

Beispiel 10

Als Glasrohstoff wird das im Beispiel 6 angegebene Glasmehl verwendet.

Als Quarzwerkstoff wird der Roßbacher Ton Sorte 3 mit einer Mineralzusammensetzung wie (in Massenanteile in %) etwa

54 Quarz

24 Kaolinit

18 Glimmer und Illit

2 sonstige Minerale

eingesetzt.

Die Korndurchgangswerte der quarzreichen Komponente betragen

$d_{84} = 0,04 \text{ mm}$

und

$d_{50} = 0,005 \text{ mm}$.

Als tonige Komponente wird Guttauer Ton mit einer Mineralzusammensetzung wie (in Massenanteile in %) etwa

74 Kaolinit

16 Dreischichttonminerale

6 Quarz

2 sonstige Minerale

eingesetzt.

Die Korndurchgangswerte der tonigen Komponente betragen

$d_{84} = 0,0008 \text{ mm}$

und

$d_{50} = 0,0002 \text{ mm}$.

Je 50 g des Roßbacher Tons Sorte 3 und 30 g des tonigen Rohstoffs wurden in einer 1-l-Vibrationskugelmühle mit Sinterkorundkugeln des Typs KER 710 unter Zugabe von 130 g Wasser gemahlen.

Die Korndurchgangswerte betragen $d_{84} = 0,0085 \text{ mm}$ und $d_{50} = 0,0011 \text{ mm}$.

Nach Zugabe von 120 g Giasmehl zur Naßmahlung der quarzreichen und tonigen Rohstoffkomponenten, so daß ein Gemisch zu Anteilen von

60 Massenanteile in % Glas

25 Massenanteile in % Roßbacher Ton Sorte 3

und

15 Massenanteile in % Guttauer Ton vorliegt,

wird nach einer Mischmahlung ein sprühfähiger Schlicker mit den Korndurchgangswerten (vgl. Tab. 1)

$d_{84} = 0,019 \text{ mm}$

$d_{50} = 0,007 \text{ mm}$

$d_{16} = 0,0025 \text{ mm}$

erhalten.

Die weitere Verarbeitung erfolgt durch Zerstäubungstrocknung, Trockenpressen des erhaltenen Granulats und Sintern der rohen Formkörper in einem Schnellerhitzungssofen.

Meßwerte, die diese technologischen Bearbeitungsschritte sowie die Werkstoffeigenschaften kennzeichnen, sind in der Tabelle 1 unter Beispiel 10 angegeben.

Tabelle 1: Meßwerte zu den technologischen Verarbeitungsschritten und ausgewählte Eigenschaftskenngrößen der Werkstoffe

Beispiel Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Korndurchgangswerte									
d. keram. Masse in mm									
d_{84}	0,014	0,014	0,013	0,012	0,012	0,021	0,013	0,019	0,019
d_{50}	0,005	0,0048	0,004	0,004	0,003	0,009	0,004	0,008	0,007
Preßfeuchte in %	4,0	7,2	a) 6,6 b) 4,8	4,7	5,7	8,0	7,1	1,9	5,5
Preßdruck in MPa	a) 25 b) 36	40	a, b) 40	40	40	40	40	16 40	40
Trockenbiegefestig- keit in MPa	a) 1,6 b) 2,1	3,2	a) 5,2 b) 3,1	5,1	6,6	2,1	3,5	1,0 1,6	2,1
Aufheizgeschwindigkeit nahe der Sintertemp. in K/mm	a) 25 b) 7	25	25	25	25	a) 25 b) 7	a) 25 b) 7	25	25
Sintertemp. in K	a) 1120 b) 1090	1190	1180	1250	1190	a) 1270 b) 1200	a) 1270 b) 1190	1275	1300
Wasseraufnahme in %	dicht ($<0,2$)	dicht ($<0,2$)	dicht ($<0,2$)	dicht ($<0,2$)	dicht ($<0,2$)	dicht ($<0,2$)	dicht ($<0,2$)	dicht ($<0,2$)	dicht ($<0,2$)
Linearer thermischer Ausdehnungskoeff. $\times 10^6 \text{ i. K}^{-1}$	8,6	8,6	8,4	9,1	8,5	8,6	8,5	8,6	8,9
Biegefestigk. d. Sinter- körper in MPa	67	79	74	68	70	65	73	76	86
Ritzhärte nach Mohs	7	7	7	6–7	6–7	7	7	6–7	6–7