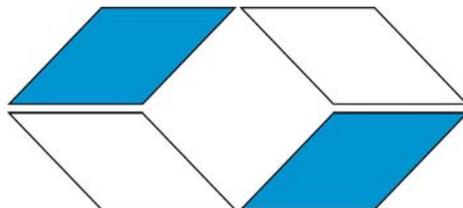


FORKERAM

-Bayerischer Forschungsverbund für keramische Materialentwicklung und Prozesstechnik

Abschlußbericht 2001

Gefördert von der



**Bayerischen
Forschungsstiftung**

1998 - 2001

Herausgeber: **FORKERAM**

Redaktion und Satz

Dipl. -Ing. Norbert Müller

(Mai 2001)

FORKERAM Geschäftsstelle:

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Lehrstuhl Glas und Keramik

Martensstr. 5

91058 Erlangen

Tel: 09131-8527560

Fax: 09131-8528311

Inhalt

1	Vorwort	5
2	Situationsbericht	6
3	Gutachtergremium	8
4	Bereich I: Prozessinnovation Gebrauchskeramik	9
5	Bereich II: Prozessinnovation Technische Keramik	69
6	Bereich III: Neue keramische Produkte und Anwendungen.....	137
7	Bildersammlung	175

1 VORWORT

Der vorliegende Bericht liefert einen Überblick über die im abschließenden dritten Förderjahr erreichten wesentlichen Ergebnisse des Bayerischen Forschungsverbundes für keramische Materialentwicklung und Prozeßtechnik (FORKERAM). Die enge und sehr erfolgreiche Kooperation zwischen den bayerischen Forschungseinrichtungen und der Industrie führte in der letzten Projektphase zunehmend zur Umsetzung von Forschungsergebnissen in industrielle Prozeß- und Materialverbesserungen, sowie zur Neuentwicklung von innovativen Produkten. Damit wurde das Hauptziel unseres Forschungsverbundes, durch die enge Zusammenarbeit zwischen öffentlichen Forschungseinrichtungen mit den Industriepartnern den Technologietransfer zu beschleunigen und die Innovationsfähigkeit der bayerischen Keramikindustrie zu stärken, erreicht.

Der Forschungsverbund intensivierte die Öffentlichkeitsarbeit durch die aktive Teilnahme mittels Exponaten, Vorträgen, Posterpräsentationen und Presseauftritten an Messen (Materialica, Ceramitec), Konferenzen und Veranstaltungen (High-Tech-Infotage Oberfranken in Selb, High-Tech-Informationstag in Bayreuth, Fachseminar, „Wissenstransfer durch Kooperation“ in Erlangen, High-Tech-Tag der Bayerischen Staatsregierung in Selb).

Im Rahmen der bayerisch-französischen und bayerisch-österreichischen Zusammenarbeit zur Förderung der Technologiepartnerschaft auf dem Gebiet neuer Materialien und insbesondere der Keramik wurden erste Kontakte zur Region Limousin in Frankreich, sowie Leoben in Österreich geknüpft.

Wir möchten uns bei allen Mitgliedern des Forschungsverbundes, bei der bayerischen Forschungstiftung, dem Verband der Keramischen Industrie, der Arbeitsgemeinschaft der Bayerischen Forschungsverbände und Bayern Innovativ für die engagierte Zusammenarbeit bedanken.

Erlangen, 20.05.2001

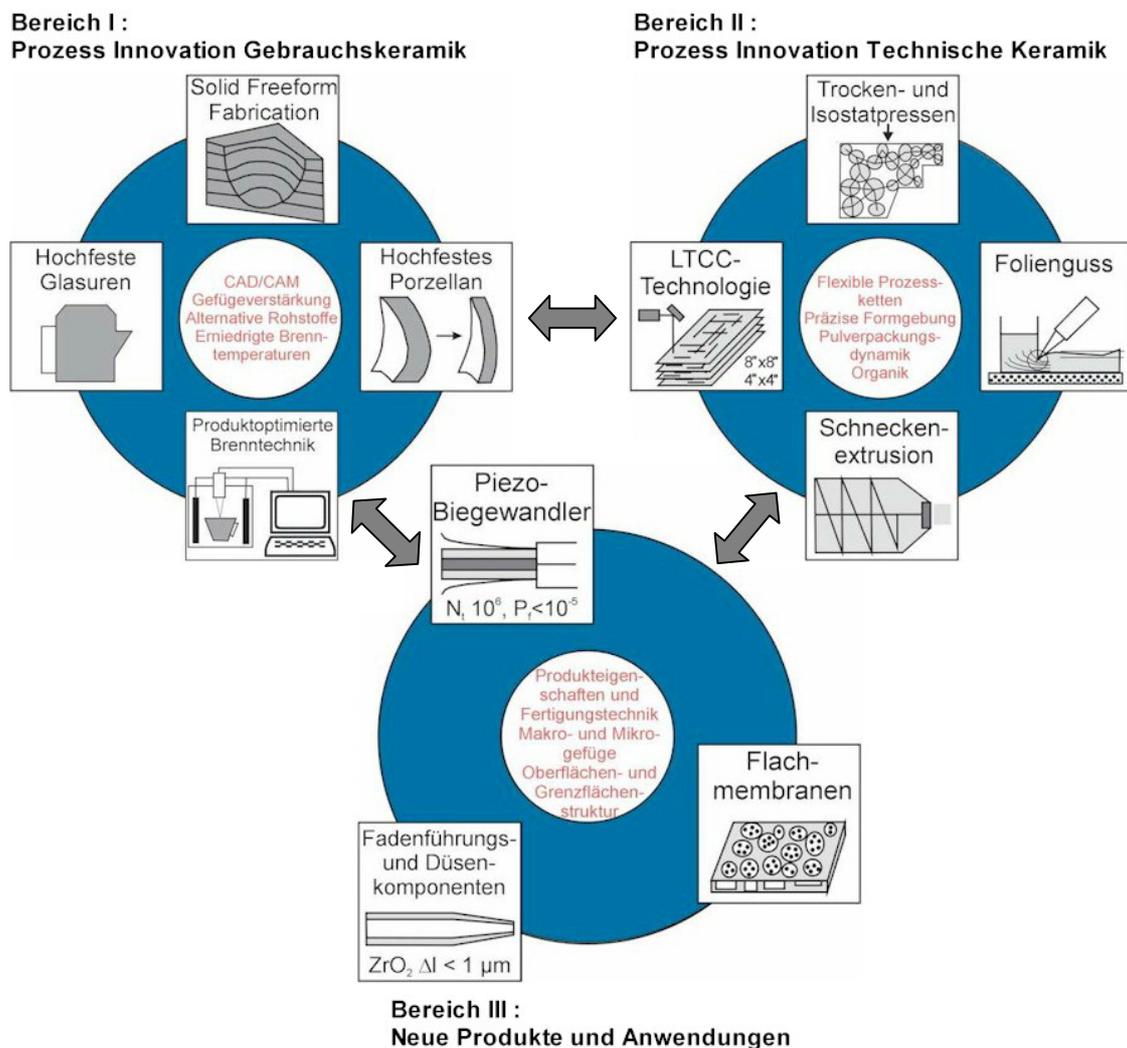
Prof. Dr. Peter Greil
1. Sprecher FORKERAM

Dipl. –Ing. Norbert Müller
Geschäftsführer FORKERAM

2 SITUATIONSBERICHT

Ziel des Forschungsverbunds ist die **Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der bayerischen keramischen Industrie durch Prozess- und Produktinnovationen**. Durch die inzwischen gut etablierte Kooperation der Projektpartner aus der Industrie und den öffentlichen Forschungseinrichtungen soll

- ein schnellerer **Technologietransfer** und gemeinsames Nutzen vorhandener **Kompetenzen und Ressourcen**,
- ein durch die Verzahnung der Bereiche Feinkeramik und Technische Keramik ermöglichter **synergetischer Effekt**, sowie
- eine **Kostensenkung** bei gleichzeitiger Beschleunigung der **Innovationszyklen** erreicht werden.



Der Forschungsverbund FORKERAM besteht seit Oktober 1998. Er gliedert sich in drei Teilbereiche mit insgesamt 11 Projekten.

Innerhalb der drei Schwerpunktbereiche ist eine intensive Zusammenarbeit und Kommunikation zwischen den beteiligten Projektpartnern eingetreten. Dies wurde durch zahlreiche Arbeitsbesprechungen, sowie Besuchen bei den Firmen deutlich.

Während in den ersten beiden letzten Projektjahren die Methoden- und Verfahrensentwicklungen im Labormaßstab im Vordergrund standen, lag der Schwerpunkt des dritten Projektjahres auf der industriellen Umsetzung der Ergebnisse. Die wesentlichen wissenschaftlichen Ergebnisse werden im folgenden dargestellt, wobei die wirtschaftlichen Effekte aus den durchgeführten Vorhaben ebenfalls hervorgehoben werden.

3 GUTACHTERGREMIUM

H. Burghardt

Geschäftsführer Cera System
Verschleißschutz GmbH
Robert-Friese-Str. 2
07629 Hermsdorf
Tel.: 036601-64466
Email: pfh@ceram.net

Prof. Dr. L. Gauckler

Eidgenössische Technische
Hochschule Zürich
Nichtmetallische Werkstoffe
Sonneggstr. 5
8092 Zürich, Schweiz
Tel.: 0041-1-632-5646
Email: Gauckler@nonmet.mat.ethz.ch

Prof. Dr. J. Heinrich

Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntnerstr. 2a
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323-722354, Fax: -723119
Email: Heinrich@naw.tu-clausthal.de

Prof. Dr. M. J. Hoffmann

Universität Karlsruhe
Institut für Keramik im Maschinenbau
Haid-und-Neu-Str. 7
76131 Karlsruhe
Tel.: 0721-6084246, Fax: -608174263
Email: ikm-sekretariat@ikm.uni-karlsruhe.de

Dr. W. Lanitz

Pöttcherhof 7
30938 Burgwedel
Tel.: 05139-4584

Dr. R. Probst

Beratender Ingenieur
Hollandstr. 14
66663 Merzig
Tel.: 06861-4178, Fax: -4179

Prof. Dr. G. Tomandl

Technische Universität
Bergakademie Freiberg
Institut für Keramische Werkstoffe
Gustav-Zeuner-Str. 3
09596 Freiberg
Tel.: 03731-392983, Fax: -393662
Tomandl@anw.ikw.tu-freiberg.de

4 BEREICH I : PROZESSINNOVATION GEBRAUCHSKERAMIK

Projekt I-1: Alternative Verfahren zur Herstellung von Spritzgusswerkzeugen für Gebrauchskeramiken

Projekt I-2: Geschirr- und Zierkeramik auf der Basis von Recyclingglas zu erheblich reduzierten Produktionskosten

Projekt I-4: Hoch abriebfeste und spülmaschinenbeständige Glasuren für den Hartporzellan-Schnellbrand

Projekt I-5: Produktoptimierte Brenntechnik mit hoher Flexibilität für unterschiedliche Scherbenstärken und Produktgeometrien

Projekt I-1

Alternative Verfahren zur Herstellung von Spritzgusswerkzeugen für Gebrauchskeramiken

Projektleitung

Universität Bayreuth
Lehrstuhl Metallische Werkstoffe
Dipl. -Ing. Clemens Wallmann Email: wallmann@uni-bayreuth.de
Ludwig-Thoma-Str. 36b
95440 Bayreuth

Tel.: 0921-555555

Fax: 0921-555561

Projektpartner

Rösler Porzellan und Kunststoffe GmbH
Dipl.-Ing. Guido Rösler
96355 Tettau-Schauberg Email: roesler.porzellan@kronach.baynet.de

Tel.: 09269-7814

Fax: 09269-7890



1 Ziel

Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines keramischen Spritzgußprozesses (**Ceramic Injection Moulding Prozess**) zur wirtschaftlichen Formgebung von komplex geformten geschirrkeramischen Artikeln, um die Wettbewerbsfähigkeit der bayerischen Porzellanindustrie zu erhalten bzw. weiter auszubauen.

Damit die Einführung der neuen Technologie mit einem möglichst geringen Risiko für die vorwiegend mittelständisch geprägte Porzellanindustrie verbunden ist, war ein vorrangiges Ziel der Entwicklung, nur den kostenintensiven Formgebungsprozess mit seiner spezifischen Technologie zu substituieren. Die bestehenden Produktionsanlagen der Unternehmen sollten weitest möglich in den neuen Fertigungsablauf integriert werden können.

2 Ausgangssituation zu Beginn des Projektes

Der Trend in der Porzellanindustrie geht zu verkürzten Modellzyklen bei gleichzeitig gestiegener Modellvielfalt und damit zwangsläufig zu sinkenden Stückzahlen in einer Serie. Dieser Trend bedingt bei dem konventionellen Fertigungsprozess komplexer geschirrkeramischer Teile, wie z.B. einer Tasse mit Henkel, hohe Lagerkosten und logistische Probleme in der Fertigung. Der Spritzgussprozess mit seinen spezifischen Vorteilen, wie kurze Rüst- und Taktzeiten bei gleichzeitig hoher Formgebungsfreiheit, bietet das Potential diesem Trend besser gerecht zu werden.

Durch die Entwicklung von organischen Bindersystemen speziell für den keramischen Spritzguß von geschirrkeramischen Artikeln bestand schon zu Beginn des Projektes prinzipiell die Möglichkeit, geschirrkeramische Artikel mit dem CIM-Prozess herzustellen. Jedoch besitzen diese handelsüblichen Bindersysteme zwei entscheidende Nachteile. Zum einen, sind die anteiligen Kosten des Binders an den Stückkosten eines Produktes erheblich zu hoch, zum anderen ist mit diesen Bindersystemen keine wirtschaftliche Entbindung möglich. Auch die umgelegten Stückkosten für die Fertigung von teuren Spritzgusswerkzeugen drohten das Verfahren wirtschaftlich uninteressant werden zu lassen. Deshalb konzentrierten sich die Entwicklungsziele des Projektes vorrangig auf folgende Schwerpunkte:

- Entwicklung eines kostengünstigen modularen Spritzgußwerkzeuges mittels moderner Rapid-Tooling Herstellungsmethode.

- Entwicklung neuer kostengünstiger Binder- bzw. Feedstockmaterialien die eine wirtschaftliche thermische Entbinderung mit vorhandener Ofentechnik gestatten und gleichzeitig für den CIM-Prozess die geforderten Eigenschaften aufweisen.
- Neben diesen Schwerpunkten wurden die Neuentwicklungen hinsichtlich Ihrer Einsetzbarkeit in der gesamten Prozesskette geprüft.

3 Durchführung der Arbeiten

3.1 Feedstock-Herstellung

Als Ausgangsmaterialien für den Keramikversatz dienen verschiedene Pulver aus Recyclingporzellan, Recyclingglas, sowie Anteile keramischer „Bindemittel“ (genaue Zusammensetzung siehe Tabelle 1). Nach der Aufmahlung ($<40\ \mu\text{m}$) und Trocknung des Rohpulvers im Sprühturm (genauer Verfahrensablauf siehe Bild 1) weist das Sprühgranulat eine minimale Restfeuchte von kleiner 1 % auf und besitzt eine Granulatgrößenverteilung bis max. $500\ \mu\text{m}$. Die Herstellung des Pulver-Binder-Gemisches (Compound) erfolgt durch intensives Homogenisieren des Pulvers mit dem Binder im Eirich-Intensivmischer bei $70^{\circ}\text{-}90^{\circ}\text{C}$. Zur Gewährleistung optimaler Fließeigenschaften für die Formgebung und einer gleichmässigen Schwindung der Formkörper beim späteren Brand ist eine möglichst vollständige Umantelung der einzelnen Pulverpartikel mit dem Binder notwendig. Im

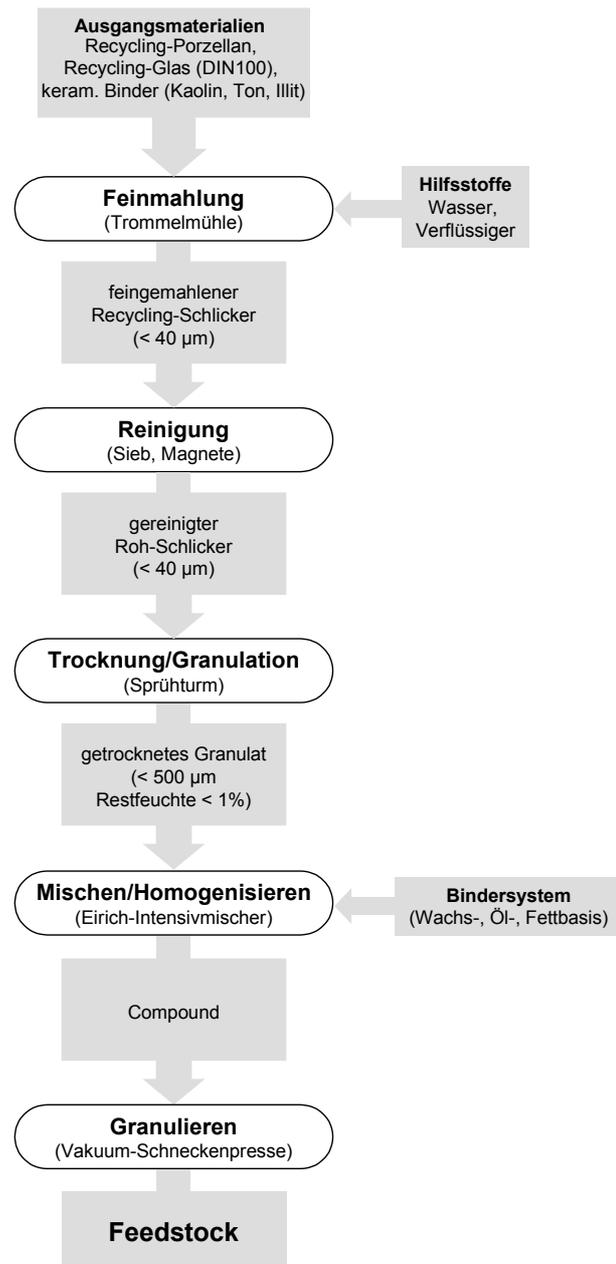


Bild 1: Feedstockherstellung

Anschluss an die Intesivmischung erfolgt die Granulierung des Compounds in der Vakuumschneckenpresse mit Granuliermundstück.

Tabelle 1: Zusammensetzung des neu entwickelten Feedstocks CIM 30

Binder 23 Massen-% Rösler-Ceramoplast	Porzellanpulver 77 Massen-% GK 8010
Paraffin	Porzellan-Scherbenmehl
Ceresin	Glasmehl-Steinach
Verseiftes Pressöl	Illit-Ton
Stearinsäure	Kaolin
	Ton (Bentonit)

3.2 Spritzgiessen

Die Versuche zum keramischen Spritzguss wurden mit einer handelsüblichen Schnecken-spritzgussmaschine vom Typ A305-ECO der Fa. Arburg durchgeführt. Diese weist eine max. Schließkraft von 70 MPa auf und besitzt ein rechnerisches Hubvolumen von 139 cm³. Neueste Versuche befassen sich mit Alternativen zur Schnecken-spritzgussmaschine für den CIM-Prozess. Hierzu laufen zur Zeit noch vergleichende Versuche eine Kolbenspritzgussmaschinen bzw. Kolben-Schnecken-spritzgussmaschinen einzusetzen.

3.3 Entbinderung

Aufgrund wirtschaftlicher Überlegungen wurde die thermische Entbinderung favorisiert. Die thermische Entbinderung erfolgte in einem vorhandenen Glühofen mit einem festgelegten Temperaturzyklus:

12 h Aufheizzeit

1 h Haltezeit bei ca. 800 °C

11 h Abkühlzeit

Dieser Ofen ist teilweise gemuffelt, also indirekt beheizt, und besitzt eine thermische Nachverbrennung.

3.4 Alternative Werkzeugherstellung

Bei der Herstellung der Spritzgusswerkzeuge wurden unterschiedliche Fertigungskonzepte mit in die Untersuchungen einbezogen. Anfängen von klassischen Verfahren des Werkzeugbaus als Vergleichsbasis über moderne HSC- und Hartbearbeitungsverfahren bis hin zum thermischen Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Metall-Polymer-Verbundwerkzeugen. Gegenstand laufender Untersuchungen ist die Verknüpfung geeigneter Rapid Tooling Verfahren mit modernen computergestützten Konstruktions- und Designmethoden zur Realisierung einer durchgehenden computergestützte Prozesskette für die Fertigung der Spritzgusswerkzeuge.

4 Zusammenarbeit mit Partnern

Für die Durchführung der Compoundier-, Spritzguss- und Entbinderungsversuche zeichnete die Fa. Rösler Porzellan und Kunststoffe GmbH verantwortlich. Alle produktionstechnischen Anlagen und Verfahrensabläufe für die Aufbereitung der Rohstoffe und die Herstellung des Spritzguß-Compounds sind mittlerweile im Unternehmen Rösler vorhanden. Die Charakterisierung der Feedstockeigenschaften hinsichtlich des CIM-Prozesses finden in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth statt.

Die Konzeption des Modulwerkzeuges und die Koordination der einzelnen Leistungsphasen wurde vom Lehrstuhl Metallische Werkstoffe übernommen. Folgende Unternehmen und Einrichtungen waren an der Umsetzung beteiligt:

Aufgabe	Unterauftragnehmer
<ul style="list-style-type: none"> Konstruktion und Realisierung Grundaufbau Modulwerkzeug 	Fa. Wunder Werkzeugbau GmbH, Steinwiesen
<ul style="list-style-type: none"> Konventionelle Herstellung formgebende Teile 	Fa. Wunder Werkzeugbau GmbH, Steinwiesen
<ul style="list-style-type: none"> CAD-Konstruktion Tasse und Rapid Prototyping 	Lehrstuhl CAD und Konstruktion, Universität Bayreuth, Bayreuth
<ul style="list-style-type: none"> HSC bzw. Hartbearbeitung formgebende Teile 	Fa. Formentchnik Bayreuth, Bayreuth

5 Ergebnisse

5.1 Neu entwickelter Feedstock CIM 30

Die Einsetzbarkeit des neu entwickelten Feedstocks CIM30 für den keramischen Spritzguss ist sowohl aus technologischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht gegeben. Die Wirtschaftlichkeit ist zum einen durch Verwendung eines hohen Recyclinganteils der keramischen Ausgangsmaterialien und zum anderen durch den wirtschaftlichen Aufbereitungsprozess (Trommelmühle, Sprühturm) gegeben. Neben dem reinen Kostenvorteil, der sich aus der Verwendung von Recyclingmaterial ergibt, ist die Absenkung der Sintertemperatur von 1400°C auf ca. 1250°C mit einer Einsparung von ca. 30% Primärenergie verbunden. Eine weitere Kostenreduktion ergibt sich durch die Entwicklung des Bindersystems „Ceramoplast“, das die Wirtschaftlichkeit des Spritzgusses von geschirrkeraischen Artikeln weiter verbessert. Dieser Sachverhalt erschien bisher fraglich, da ausschliesslich relativ teure Standardbinder, wie Hostamont oder Siliplast HS, die für den keramischen Spritzgussprozess von technischer Keramik entwickelt wurden, zur Verfügung standen.

5.2 Keramischer Spritzguss

Erste Spritzgussversuche mit dem neu entwickelten Feedstock CIM30 zeigen, daß dieser Feedstock für die verwendete Schneckenspritzgussmaschine ungeeignet ist. Es kommt infolge von Verklebung der Schneckengänge zu einer Verstopfung der Schnecke. Dies liegt aus heutiger Sicht an der Geometriegestaltung und dem sich einstellenden Temperaturprofil an der Schnecke, welche für die rheologischen Eigenschaften von Kunststoffspritzgussmassen optimiert ist. Aus diesem Grund wurde der Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth in die weiteren Untersuchungen mit einbezogen. In einer zukünftigen Zusammenarbeit sollen die rheologischen Eigenschaften des neuen Feedstocks CIM30 untersucht werden.

Damit innerhalb der Projektlaufzeit noch eine prozesssichere CIM-Variante möglich ist, wurde auf alternative Spritzgusstechniken zurückgegriffen. Ein wichtiges Auswahlkriterium für die ausgewählten Spritzgussverfahren ist, daß die rheologischen Eigenschaften des Feedstocks eine untergeordnete Rolle bei der Dosierung und dem Transport bis zum Werkzeug spielen. Diese Anforderung erfüllt zur Zeit am Besten eine Kolben-Spritzgussmaschine mit Schneckenvorplastifizierung. Hierbei dient die Schnecke nur zur Plastifizierung und zum Transport

des Feedstocks bis in den Kolben. Der Kolben übernimmt dann den eigentlichen Einpritzvorgang in das Werkzeug. Zur Zeit laufen intensive Arbeiten, die vorhandene Spritzgussmaschine auf diese Technologie umzurüsten.

5.3 Entbinderung

Neben den genannten Eigenschaften bietet das neu entwickelte Rösler Ceramoplast die Möglichkeit zu einer wirtschaftlich thermischen Entbinderung im klassischen Glühofen (mit Rauchgasreinigung oder thermischer Nachverbrennung). Spritzgegossene Bauteile oder geschirrkeramische Artikel lassen sich hiermit innerhalb von 24 Stunden bei max. 800 °C unter leicht oxidierender Atmosphäre im Durchlaufofen entbindern und verglühen. Die entstehenden Braunlinge können anschließend im klassischem Tauchglasiervorgang weiterverarbeitet werden. Das Bindersystem Rösler Ceramoplast ist zunächst ausschliesslich auf das „Recycling-Glas-Keramik“-Pulver GK 8010 abgestimmt.

5.4 Sinterung

Durch den hohen Anteil an Recyclingporzellan, sowie Recyclingglas ist eine Absenkung der Sintertemperatur von 1400 °C auf 1250°C möglich. Dies macht sich in der Reduktion des Primärenergieverbrauchs von ca. 30% bemerkbar. Die Sinterschwindung beträgt je nach Formteilgestaltung zwischen 16 und 17%. Ebenso wie bei der Entbinderung ist auf eine leicht oxidierende Atmosphäre während der Sinterung zu achten.

5.5 Werkzeugherstellung

Ein integraler Bestandteil des Kostensenkungskonzeptes im Werkzeugbau bestand in der Realisierung eines **modularen Werkzeugaufbaus** (siehe Bild 2). Das Werkzeug ist so konstruiert, daß bei einem Modellwechsel nur die formgebenden Teile ausgetauscht bzw. neu angefertigt werden müssen, der eigentliche Werkzeuggrundaufbau bleibt bestehen.

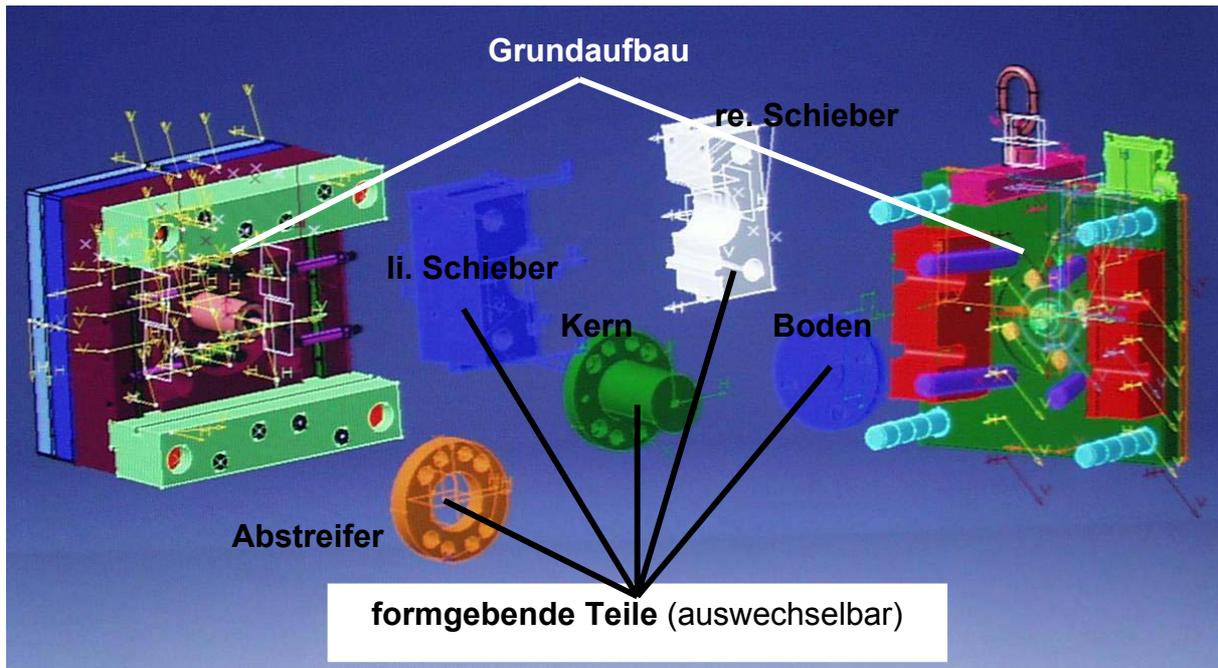


Bild 2: Komponenten eines modularen Spritzgusswerkzeuges

Dieser Aufbau ist zwar bei der Neuanfertigung ca. 25% teurer, jedoch ergeben sich Kosteneinsparungen bei jeder Herstellung weiterer Modellvarianten mit ähnlicher Form und Größe von ca. 47 %. Diese Vorteile werden noch deutlicher, wenn zur Herstellung der formgebenden Teile moderne Rapid Tooling-Verfahren eingesetzt werden, die es dem Unternehmen gestatten noch flexibler auf die Anforderungen des Marktes zu reagieren. Folgende Rapid Tooling Verfahren wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung der formgebenden Teile am Beispiel des Schiebers eines Werkzeuges untersucht:

- Herstellung durch thermisches Spritzen einer metallischen Funktionsschicht mit anschließender Hinterfütterung
- HSC- Bearbeitung von ungehärteten Werkzeugstahl
- Hartbearbeitung von vergütetem Werkzeugstahl (54 HRC)

Das zu Projektbeginn favorisierte Rapid Tooling Verfahren -thermisch geätzte Funktionsschicht aus einer CuAlFe-Legierung mit anschließender Hinterfütterung aus Metall oder Polymeren- erwies sich hinsichtlich der geforderten Funktionseigenschaften für den Bau von Spritzgusswerkzeugen als ungeeignet. Prinzipiell ist es aber möglich mit diesem Verfahren formgebende Komponenten eines Spritzgusswerkzeuges herzustellen. Hauptgründe für die mangelnden Funktionseigenschaften sind die unzureichende Haftfestigkeit der Funktionsschicht zur Hinterfütterung, das

spröde Verhalten der Funktionsschicht selbst und die mangelnde Druckfestigkeit des Verbundwerkzeuges.

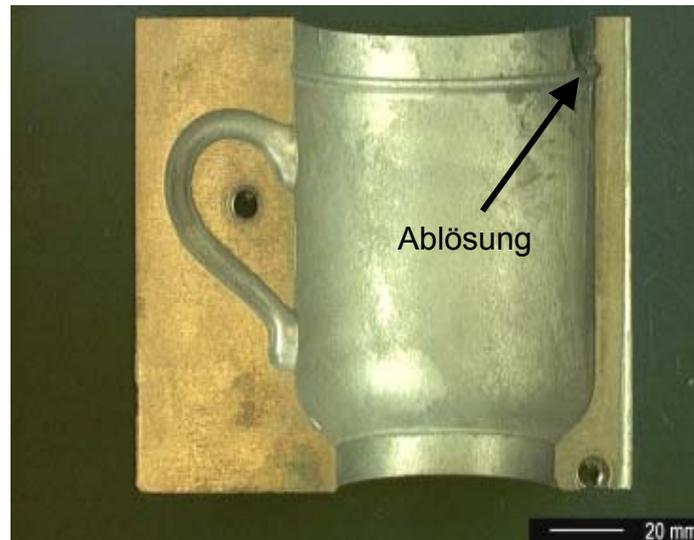


Bild 3: Ablösung der thermisch gespritzten Funktionsschicht aufgrund unzureichender Druckfestigkeit an der Schließkante

In der Praxis erwies sich das Verbundwerkzeug sowohl im Betrieb als auch während der notwendigen spanenden Bearbeitung beim Einpassen in das Werkzeug als zu empfindlich. Es kommt, wie im Bild 3 gezeigt, zum Abplatzen der Funktionsschicht von der Hinterfütterung.

Warum letztendlich dieses Konzept nicht weiter verfolgt wurde, zeigt ein einfacher Vergleich der Herstellungszeiten für die beiden Rapid Tooling Verfahren „Thermisch Spritzen mit anschließender Hinterfütterung“ und HSC-Fräsen. (siehe Bild 4).

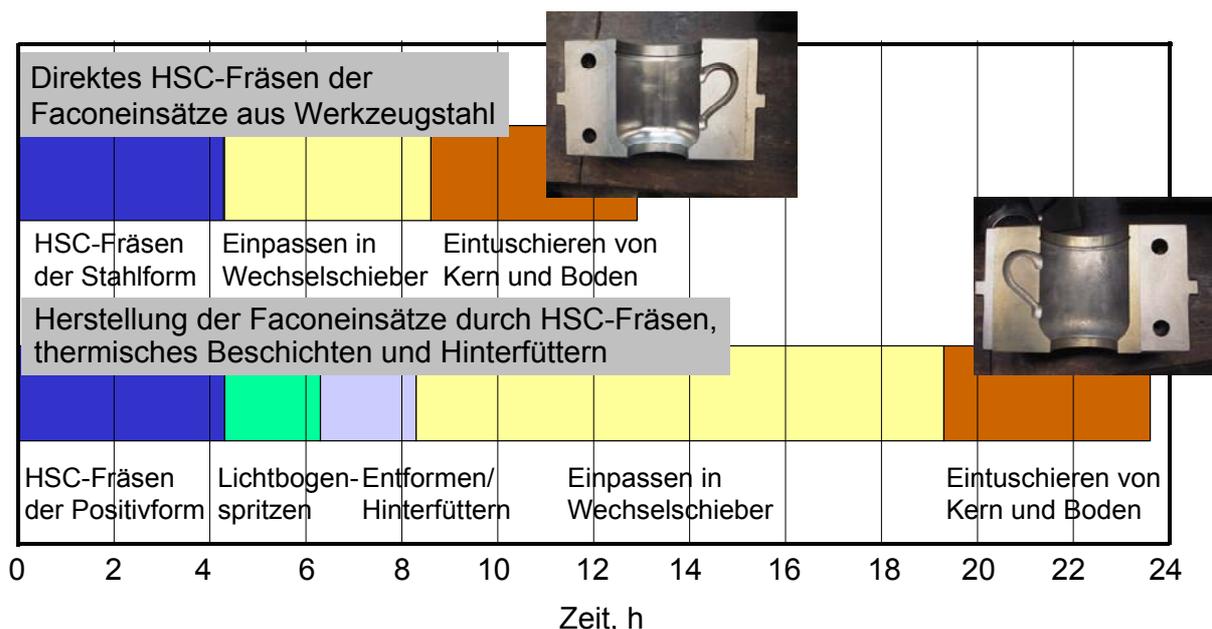


Bild 4: Vergleich der Herstellungzeit für einen Faconeinsatz mit unterschiedlichen Rapid Tooling Verfahren

Durch die rasante Entwicklung im Bereich der HSC- Bearbeitung während der Projektlaufzeit steht eine Technologie zur Verfügung, die es erlaubt die komplexen Freiformflächen der konturgebenden Teile mit erheblich reduzierten Herstellungszeiten zu fertigen. Diese Werkzeugeinsätze besitzen zwar nicht die volle Funktionsfähigkeit wie gehärtete Einsätze, sind aber für Auslegungsversuche der Spritzgusswerkzeuge ausreichend. Eine Methode zur Herstellung von voll funktionstüchtigen Werkzeugen ist Gegenstand laufender Untersuchung. Hierbei handelt es sich um einen verzugsarmen Zerspanungsprozess von gehärteten Stahl (ca. 54-56 HRC). Dieser Variante liegt die Idee zugrunde, daß die bereits gehärteten und eingepaßten formgebenden Teile wie Schieber, Kern und Boden innerhalb kürzester Zeit mit den konturgebenden Geometrien versehen werden können. Ein weiterer Schritt zur Prozesskettenverkürzung bei der Herstellung der Spritzgusswerkzeuge ist das computergestützte Design und die computergestützte Konstruktion der Tassen. Aus den Geometriedaten können durch spezielle Postprocessing-Programme die CNC-Programme für die Werkzeugmaschine generiert werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß eine Bemusterung der Tasse als Bauteil schon vor dem Bau des eigentlichen Werkzeuges erfolgen kann, z.B. als Rapid-Prototyping-Modell oder virtuell am Bildschirm (siehe Bild 5 und Bild 6).



Bild 5: Rapid-Prototyping-Modell einer Mokka- tasse hergestellt mit Hilfe von Laserstereolithographie (LSL) aus den Geometriedaten, der im rechten Bild dargestellten virtuellen Mokka- tasse. Das noch sichtbaren Stütz- gitter kann zur Bemusterung leicht entfernt werden



Bild 6: Virtuelles Bild einer Mokka- tasse – die Konstruktion und das Design erfolgte ausschliesslich computer- gestützt

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes ist es gelungen, den keramischen Spritzgussprozess zu einem ernstzunehmenden wirtschaftlichen Fertigungsverfahren für die Herstellung von komplexen geschirrkeraamischen Teilen zu entwickeln. Maßgebliche Voraussetzung hierfür war die Entwicklung des Feestocks Rösler CIM30 mit einem hohen Anteil an recyliertem Porzellan und Glasmaterial und einem kostengünstigen Bindersystem Ceramoplast. Die Stückkosten konnten im Vergleich zur konventionellen Tassenherstellung im Drehverfahren mit Henkelgarnierung um ca. 20% und im Vergleich zu dem am Projektanfang bestehenden keramischen Spritzgussprozess mit vorcalziniertem Keramikpulver und handelsüblichen Bindersystemen wie Hostamont oder Siliplast um ca. 50% reduziert werden (siehe Bild 7). Neben dem reinen Kostenvorteil ergibt sich eine Senkung des Primärenergieverbrauchs um ca. 30%.

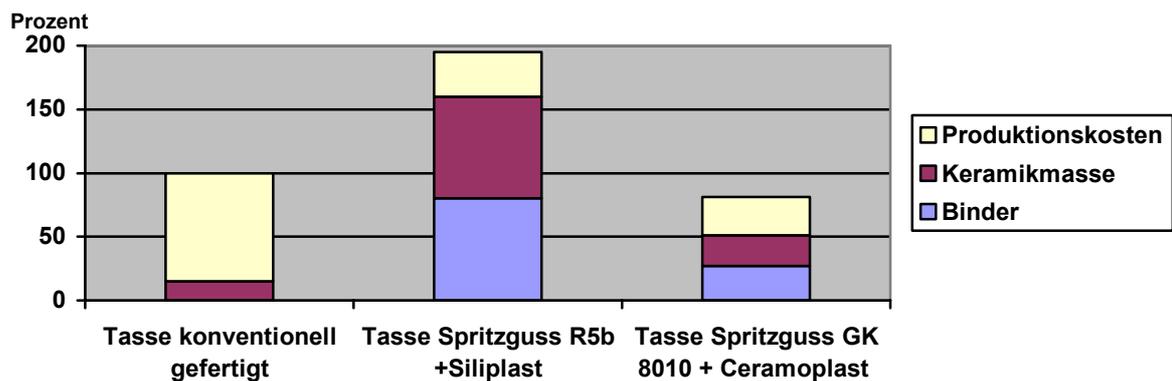


Bild 7: Prozentualer Stückkostenvergleich der unterschiedlichen Produktionsverfahren am Beispiel Tasse mit Henkel

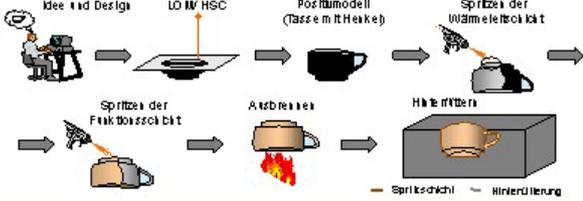
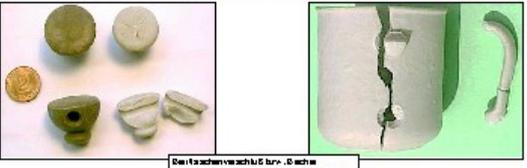
Durch die Verwendung eines hohen Anteils an Porzellanscherbenmehl (bis zu 80%) für den keramischen Masseversatz ergibt sich erstmalig die Möglichkeit, Porzellanbruch einem geschlossenen Wertstoffkreislauf im großem Maßstab zuzuführen. Mit dieser Maßnahme wird ein wesentlicher Beitrag zum aktiven Umweltschutz geleistet.

7 Veröffentlichungen

Posterpräsentation:

C. Wallmann, H. W. Bergmann, *Alternative Verfahren zur Herstellung von Spritzgusswerkzeugen für Gebrauchskeramiken*, München, Materialica 2000

Alternative Verfahren zur Herstellung von Spritzgusswerkzeugen für Gebrauchskeramiken

<p>Konventionelle Teileherfertigung:</p> <p>Herstellung des Tassenkörpers (Brühen) → Herstellung des Henkels (Gleiten) → Fügen des Henkels an den Tassenkörper (Charieren)</p> <p>Probleme:</p> <ul style="list-style-type: none"> • mehrere Arbeitsschritte erforderlich • Gabelnschritte = Qualitätprobleme • teilweise hoher manueller Aufwand notwendig, Nacharbeit (Putzen) • Alternative Verfahren sind ungeeignet! <p>Lösungen ist:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Entwicklung einer keramischen Spritzgussmasse • Einbindung in Wasser • Werkzeuge Herstellung über Rapid-Tooling-Verfahren, anschließend Spritzgießen und Hintertürierung → Aufbau eines modulareren Werkzeugsystems <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>	<p>Stand der Arbeiten:</p> <p>Herstellung eines Spritzgusswerkzeugs einer beliebigen Geometrie:</p> <p>→ 3D-Datenbasisung → LO/M/HSC-Modell → Thermisches Spritzen → Hintertürierung</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Spritzgießen</p> <p>Ultrabogenspritzen</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Spritzwerkstoff</p> <p>Aluminiummetallbronze</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Hintertürierungswerkstoff</p> <p>Megilith-Harz</p> </div> </div> 
<p>Kompoundierung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fertigung zweier Mutter-Compounds mit unterschiedlichem Bindemittel • Keramikpulver, calciniert, Korngröße < 45µm • Binder mit einem Anteil von 20 bzw. 22 Gew.-% • problemloses Rasieren und Verarbeiten beider Spritzgussmassen <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <p>Spritzgießen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Formgebung zur nötigen In- und vorhandenen Kunststoffspritzgusswerkzeugen • Durchführung von Werkzeugänderungen zur Vermeidung von Spannungen und Rissbildung • Vergrößerung des Argusquerschnitts • Arguserkennung bei Mehrbauteilwerkzeugen <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>	<p>Einbindung:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Thermisches Einbinden und Sintern im selben Ofen ist nicht möglich • schwierige Temperaleitführung • lange Durchlaufzeiten • Nachtrennung erforderlich → Risse, Basen  <p><small>Bei Nachverarbeitungen, die nach dem Einbinden nicht mehr formbar sind</small></p> <p>Ausblick:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Schwindungsmittlung aneinander Werkzeuge • Übertragung von optimalen Werkstoffeigenschaften und Rapid-Tooling-Verfahren auf die Fertigung eines komplexen Spritzgusswerkzeugs für ein anspruchsvolles Design • Aufarbeiten weiterer Spritzgussmassen • Einbindung der Ordnung in Wasserbad, Trocknen • Sintern mit vorhandener Ofentechnik



Projektpartner:
Rösler Porzellan und Kunststoffe GmbH
96355 Tettau-Schauberg

Universität Bayreuth
Lehrstuhl Metallische Werkstoffe
Ludwig-Thoma-Str. 36
95440 Bayreuth



FORKERAM

Bayerischer Forschungsverbund für keramische
Materialentwicklung und Prozesstechnik

Projekt I-2

Geschirr- und Zierkeramik auf der Basis von Recyclingglas zu erheblich reduzierten Produktionskosten

Projektleitung

Universität Erlangen-Nürnberg

Tel.: 09131-8527546

Lehrstuhl für Glas und Keramik

Fax: 09131-8528311

Dr. Henning Dannheim

Email: dannheim@ww.uni-erlangen.de

Martensstr. 5

91058 Erlangen

Projektpartner

Rösler Porzellan und Kunststoffe GmbH

Tel.: 09269-7814

Dipl.-Ing. Guido Rösler

Fax: 09269-7890

96355 Tettau-Schauberg

Email: roesler.porzellan@kronach.baynet.de

Sintertechnik GmbH

Tel.: 09194-9550

Dr. Jochen Langguth

Fax: 09194-4251

Dipl.-Ing. Horst Philipps

Email: dr-langguth@dr-langguth.de

Altreuthstr. 18

91362 Pretzfeld



Werkstoffwissenschaften
Glas und Keramik



Sintertechnik GmbH
Altother-EMC-Solutions

1 Ziel

Es sollte unter Einsatz von Recyclingglas als alternativer Rohstoff eine hochfeste Geschirrkераmik entwickelt werden, die gegenüber herkömmlichen Porzellan bei wesentlich tieferen Temperaturen um 1100°C gebrannt werden kann, um eine erhebliche Reduzierung der Herstellungskosten zu erreichen. Gleichzeitig sollte die Glasphase zur Steigerung der Festigkeit ausgenutzt werden, wodurch die Scherbenstärke gesenkt und die Rohstoffe, sowie der Energieeinsatz reduziert werden können.

2 Ausgangssituation

Mit neuen, wesentlich kostengünstiger produzierten Vitroporzellan-Produkten sollen neue Absatzmärkte erschlossen werden. Eine Möglichkeit dieses Ziel zu erreichen, ist die Verwendung eines hohen Anteils an Recyclingglas in der keramischen Masse. Das Recyclingglas hat dabei mehrere Funktionen. Es wirkt als Flußmittel. Dadurch wird die Brenntemperatur gesenkt und gleichzeitig die Energiekosten drastisch reduziert. Der gegenüber konventionellem Hartporzellan erhöhte Glasanteil kann gezielt zur Erzeugung von Druckspannungen in der Oberfläche eingesetzt werden. Durch diese Druckspannungen, die die Rißausbreitung verhindern, kann die Festigkeit gesteigert werden. Bei einer erhöhten Scherbenfestigkeit wiederum kann die Scherbenstärke reduziert werden, ohne daß es zum Bruch des Porzellanes kommt. Hierdurch werden die Massekosten reduziert, einerseits weil das Recyclingglas preiswerter ist als die verwendeten Sande und Feldspäte, andererseits bei verringerter Scherbenstärke weniger Masse benötigt wird.

3 Durchführung der Arbeiten

Dichtbrand bei 1100°C

Neben den bisher verwendeten drei Glasarten wurde zusätzlich eine Borglasfritte (Borsit) der Zusammensetzung 80 Masse% SiO_2 , 2 Masse% Al_2O_3 , 5 Masse% Na_2O , 13 Masse% B_2O_3 verwendet. Durch Zusatz von Borsit konnte auch bei Verwendung von Recyclingglas (Flachglas oder Flaschenglas) bei Zugabe von 30 Masse% ein Dichtbrand bei 1100°C erreicht werden, während dies selbst bei Zugabe von 40 Masse% Flachglas nicht möglich war.

Es wurden von den beteiligten Industriepartnern eine große Zahl von verschiedenen Masseversätzen mit den angeführten Recyclinggläsern gemischt, teilweise

nachgemahlen und zunächst Gießmassen und dann Preßmassen hergestellt. Die Tabelle 1 zeigt eine Auswahl der hergestellten Masseversätze, die Versätze 26, XX, XXI und XXII enthalten Borsit. Anschließend wurde jeweils ein Teil der Probeplatten zersägt und die Wasseraufnahme und die Porosität bestimmt.

Zusammensetzung in Masse %					
Glasart	Glasmenge	Kaolin	Pegmatit	Haltezeit min	
Rösler					
10 Borglas		52	48		
11 Borglas		40	48	12	
12 Borglas		20	48	32	
14 Borglas		25	48	27	
15 Borglas		30	50	20	
16 Borglas		30	50	20	Kobaltsulf.
17 Flachglas		40	50	10	1140°C/30 Druckguß
20 Borglas		30	30		Recyclingmasse 40
23 Borglas		10	Glatt 65	Flachgl 10	Recyclingmasse 15
25 Borglas		30		8 T+I 22	Recyclingmasse 40
26 Flachglas		30	50	10	Borsit 10
Sintertechnik					
I	Flaschglas	20	55	25	90
II	Flaschglas	32	55	13	90
III	Flaschglas	45	55		90
IV	Flaschglas	50	33	17	90
V	Borglas	48	52		90
VI	Borglas	50	50		90
VII	Ba-Glas	50	50		90
VIII	Ba-Glas	55	40	5	90
IX	Borglas	45	45	10	90
X	Borglas	40	50	10	90
XI	Borglas	40	50	10	90
XII	Borglas	40	45	15	90
XIII	Borglas	20	50	30	90
XIV	Borglas	30	50	20	90
XIV/2	Borglas	30	50	20	30
XIV/4	Borglas	30	50	20	90 1120°C
XV	Borglas	40	50	10	30
XVI	Flachglas	37,5	50	20	90 2,5 B ₂ O ₃
XVII	Borglas	30	50	20	90 72 h Mahl. 3 h evaku.
XX	Borsit	30	50	20	90
XXI	Flachglas	20	50	10	90 20% Borsit
XXII	Flachglas	30	50	10	90 10% Borsit

Tabelle 1: Zusammensetzung ausgewählter Masseversätze und Haltezeiten beim Brand

4 Zusammenarbeit mit den Partnern

Zur Abstimmung wurden etwa alle 3 Monate Sitzungen abgehalten und dabei das weitere Vorgehen besprochen. Wie im Arbeitsplan vorgesehen, wurden von den beiden Industriepartnern im Wesentlichen die Masse- und die Glasentwicklung vorangetrieben, die Massen aufbereitet und die Brände durchgeführt. Die Firma Sintertechnik hat vor allem Gießmassen entwickelt. Es wurden die entsprechenden Rohstoffe teils nachgemahlen, gemischt und der Schlicker angesetzt. Daraus wurden Platten gegossen, dabei die Gießformen zum Teil verändert und unter Vakuum gegossen. Anschließend wurden die Proben mit einem optimierten Temperaturprogramm gebrannt. Im 2. Projektjahr wurden Preßmassen hergestellt. Die Firma Rösler hat über den Sprühturm dazu Sprühkorn gefertigt, das dann verpreßt wurde. Hierzu musste ein eigener Verflüssiger und Plastifizierer getestet werden. Mit diesen Platten wurden die Experimente zur Einbringung von Druckspannungen in die Oberfläche durchgeführt.

Am Lehrstuhl Glas und Keramik wurden die Messungen der Wasseraufnahme und der Porosität durchgeführt, sowie Gefügebildungen im REM angefertigt. Basierend auf der Messung der mechanischen Festigkeit wurde das thermische und in letzter Zeit auch das chemische Vorspannen in Angriff genommen. Die Modellrechnungen zur Spannungsentstehung wurden mit dem FEM-Programm (Marc-Mentat) durchgeführt.

5 Ergebnisse

Bild 1 zeigt die Ergebnisse der Wasseraufnahme (WA) und der Porosität (Po) ausgewählter Serien. Bei einer Zugabe von 30 Masse% Borglas oder 30 Masse% Flaschenglas mit 10 Masse% Borsit konnte bei 1100⁰ C ein dichtgebrannter Scherben erzielt werden. Bei 40 Masse% reinem Recyclingflaschenglas wurde nur bei der Masse 17 eine WA unter 2% erreicht. Diese Masse wurde in Druckguß verarbeitet und bei 1140⁰ C gebrannt. Ansonsten konnte bei der Zugabe von Flachglas und Flaschenglas kein Dichtbrand erreicht werden. Die Proben der Masse XX mit 30 Masse% Borsit brannten ebenfalls nicht dicht.

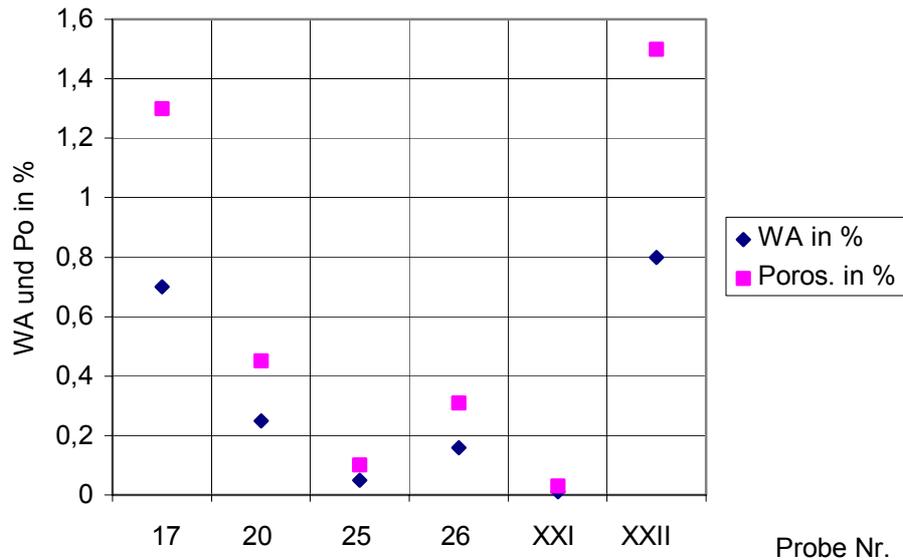


Bild 1: Wasseraufnahme (WA) und Porosität (Po) der Massen 17,20,25,26 sowie XXI,XXII

Das Bild 2 zeigt die Festigkeiten der Serien VII, IX und XI in 3-Punkt Biegung, die Serien XI bis XVII, 17, 25 in 4-Punkt Biegung. Es wurde zunächst aus Gründen der Probengröße mit 3-Punkt Biegung begonnen, dann aber bei höheren Serien auf die wissenschaftlich relevantere 4-Punkt Biegung übergegangen. Interessant ist der direkte Vergleich der Serie XI in beiden Belastungsarten. Wie erwartet liegt der Wert für 3-Punkt- um ca. 20% höher als für 4-Punktbiegung. Der höchste Festigkeitswert wird mit Serie XVII erreicht. Die Art der Masseherstellung bei dieser Probenserie, 72h gemahlen und evakuiert ist in der Produktion nicht umsetzbar.

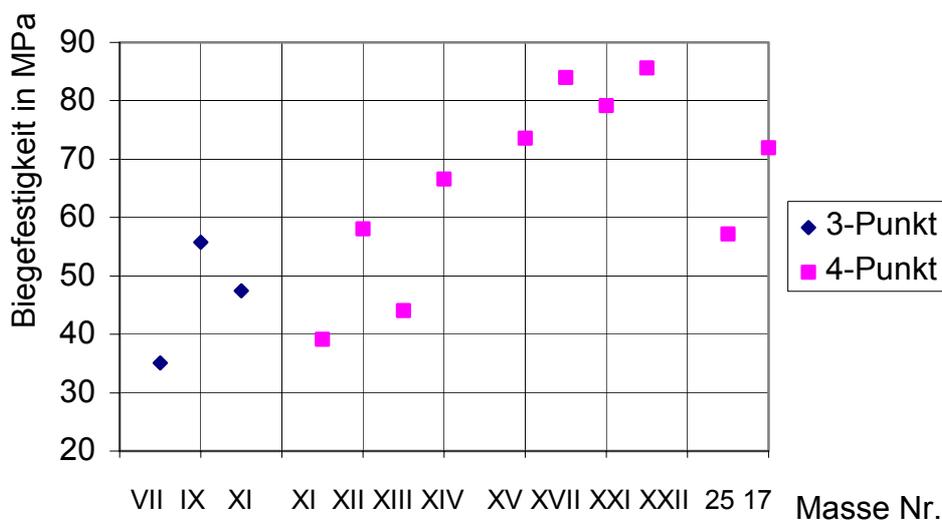


Bild 2: Biegefestigkeit der Serien VII, IX, XI bis XVII, 17, 25 in Mpa

Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) der Serie XIV wurde im Dilatometer von 20 - 800⁰ C bestimmt. Als Mittelwert ergab sich $6,87 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem oben angeführten Wert der ausgewählten Glasur überein. Durch den höheren WAK-Wert des Scherbens bilden sich in der Glasur starke Druckspannungen aus.

Beim Übergang zum reinem Flachglas als Massezugabe steigt α auf $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, bei reinem Borsitzusatz verringert sich α auf $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Bild 3 zeigt die bisher erreichte Festigkeitssteigerung durch thermisches Vorspannen. Vor allem im Doppelringversuch konnte eine 30 prozentige Steigerung bei Proben der Masse XVII ermittelt werden. Dabei wurden die Proben mit niedrigem Druck (40-80 kPa) angeblasen. Höhere Abkühlraten konnten nicht gewählt werden, da sonst die Proben bereits beim Anblasen Risse zeigten. Vor allem die Gießnaht von gegossenen Proben erzeugte beim Abschrecken deutliche Risse, sodaß die Festigkeit sehr stark abnahm. Für den Doppelringversuch der Masse XVII wurde die die Gießnaht durch Schleifen entfernt. Diese Methode erscheint natürlich nicht praktikabel. Es zeigt aber die Richtigkeit der Grundidee.

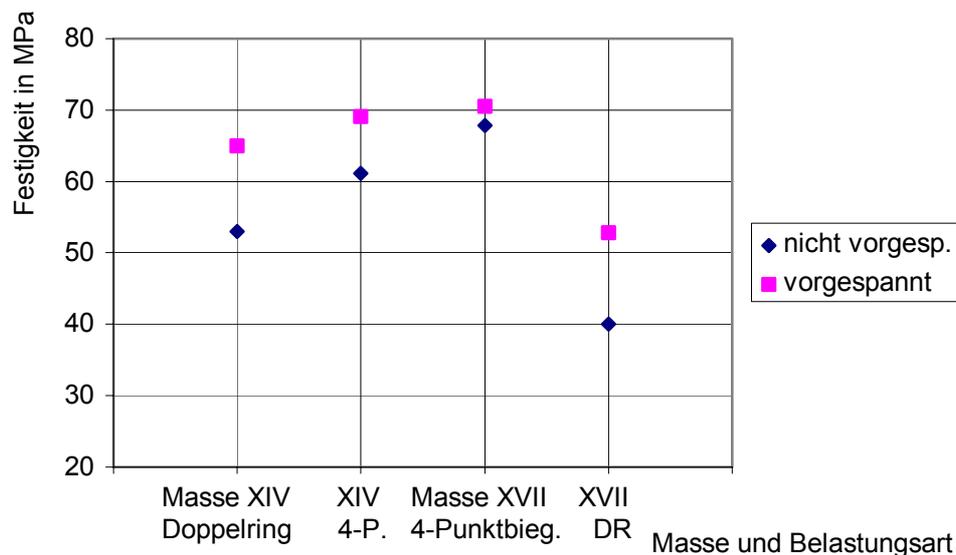


Bild 3: Festigkeitssteigerung durch thermisches Vorspannen

Die durchgeführten Modellrechnungen zur Spannungsentstehung sind auch für Gefüge Glasphase mit Mullit durchgeführt worden. Hier stimmen die Druck-

spannungen an der Oberfläche gut mit den erwarteten Werten überein. Die Porzellangefüge wurden im REM untersucht und in den Rechner übertragen. Bild 4 zeigt die im Porzellangefüge modellierten Spannungen. Die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten zwischen Glasphase und Mullit wurde ebenfalls variiert. Die Ergebnisse zeigt Bild 6. Betrachtet man den realistischen Fall in Bild 6, $\alpha(\text{Mullit}) = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha(\text{Glas}) = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an, so erhält man rechnerisch eine Druckspannung in der Oberfläche von etwa 20 Mpa. Dies entspricht genau dem Festigkeitszuwachs der Massen XIV und XVII im Doppelringversuch.

Ein weiterer Punkt ist der Verlauf der Viskosität mit der Temperatur beim Abkühlen, der stark in die Rechnungen eingeht. Hier konnte durch naßchemische Analyse der Glaszusammensetzung die Transformationstemperatur genauer festgelegt werden.

Es ergab sich ein Wert um $T_g = 620^\circ \text{ C}$.

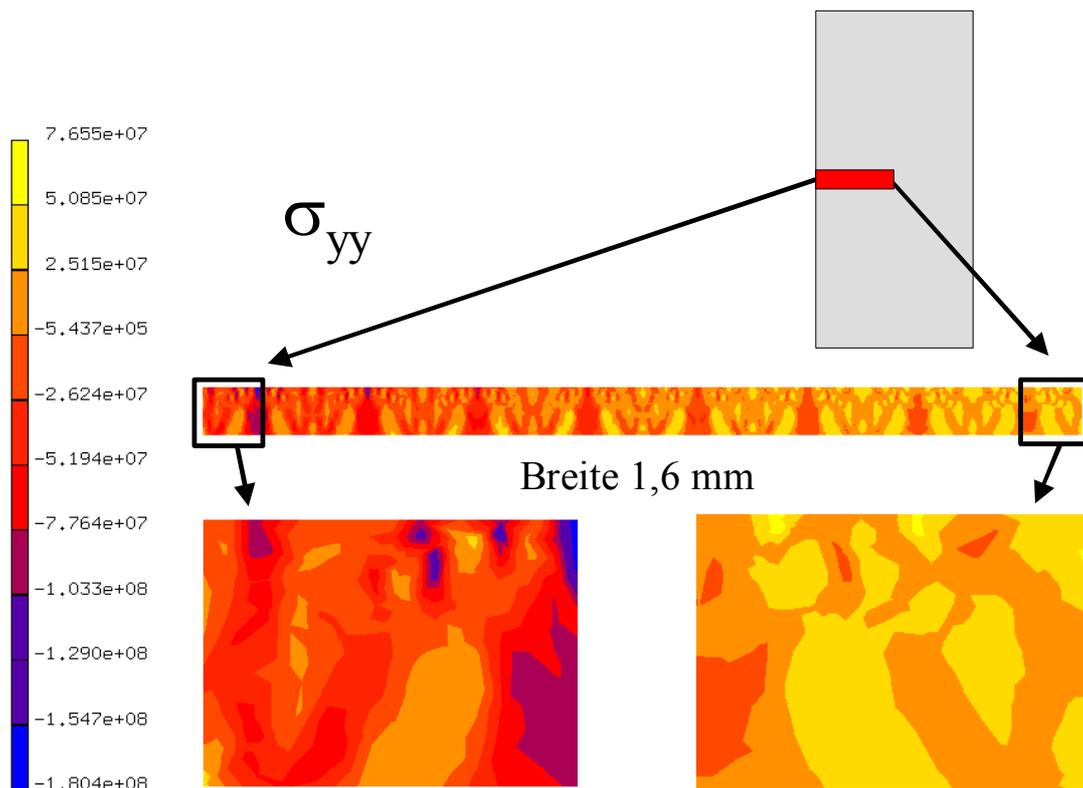


Bild 5: Modellerte Spannungsverteilung in einer thermisch vorgespannten Porzellanplatte

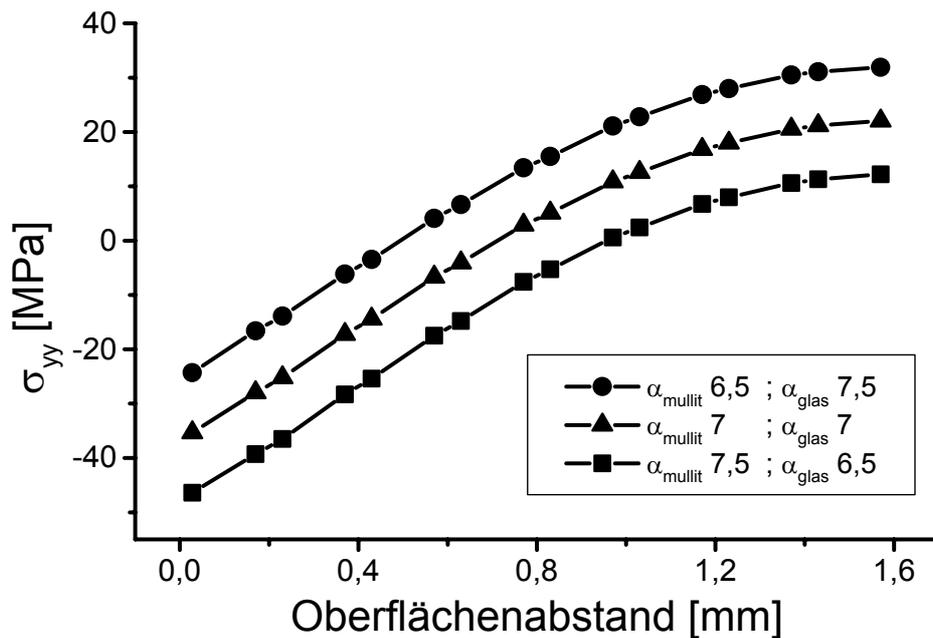


Bild 6: Spannungsverteilung in einer Porzellanplatte in Abhängigkeit der Variation der Ausdehnungskoeffizienten

6 Bruchursprungsanalyse

Zur Bruchursprungsanalyse wurden von etwa 10 gebrochenen Proben von ausgewählten Massen die Bruchoberfläche analysiert und der vermeintliche Bruchursprung ausgesägt. Dann wurden die Proben ins REM eingebracht und mit Hilfe von Bruchmarkierungen auf der Bruchoberfläche der Bruchursprung festgelegt. Bild 4 zeigt die statistische Auswertung der gefundenen Bruchursprünge.

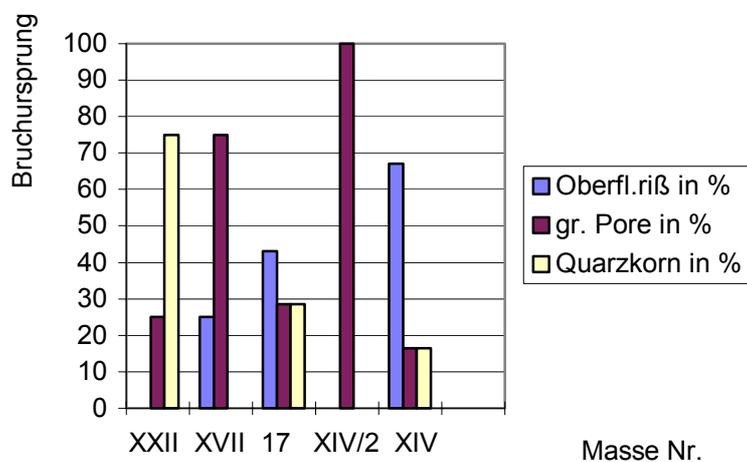


Bild 4: Verteilung der ermittelten Bruchursprünge von ausgewählten Massen

Deutlich erkennbar überwiegen bei der Masse XXII die Quarzkörner als Bruchursprung. Hier könnte durch feineres Absieben die Festigkeit steigen. Bei den Massen XIV/2 und XVII überwiegen große Poren als Bruchauslöser. Die Festigkeit der Serie XIV wird durch Oberflächenrisse dominiert, eine Glasur würde eine Festigkeitssteigerung ergeben.

7 Glasuranpassung

Zur Glasuranpassung wurde zunächst der Ausdehnungskoeffizient der hergestellten Geschirrkeramiken gemessen. Als Beispiel ist in Bild 8 die Ausdehnung der Masse VII zu sehen.

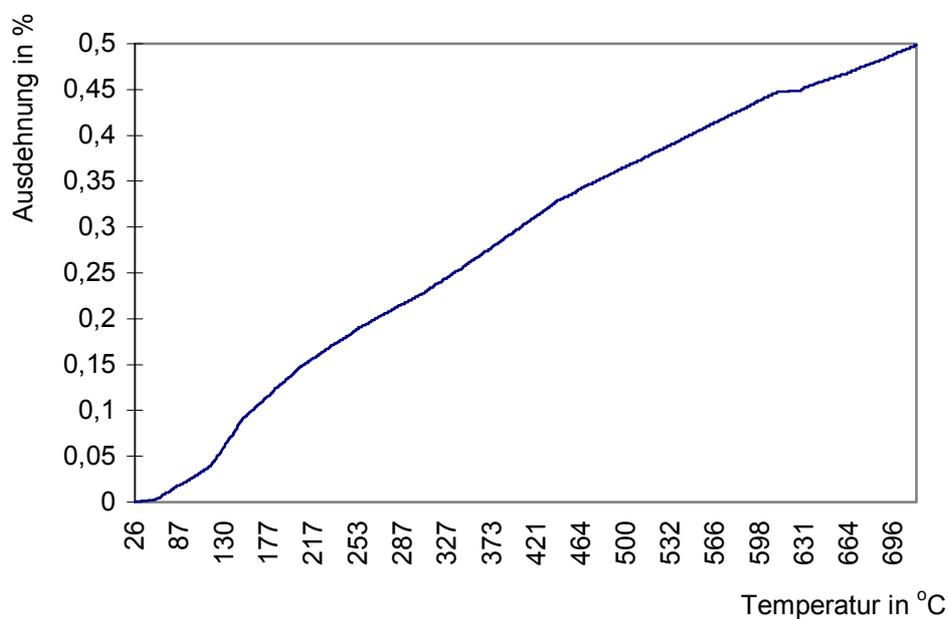


Bild 8: Ausdehnung der gebrannten Masse VII

Dann wurden aus drei von der Firma Rösler zur Verfügung gestellten Glasuren Dilatometerstäbchen gesintert und ebenfalls im Dilatometer der Ausdehnungskoeffizient bestimmt, die Ergebnisse zeigt die nächste Tabelle.

Glasur Nr.	284	380	451
Brennbereich in °C	1000-1100	1150-1200	1220-1250
AK in 10^{-6} K^{-1}	$5,4 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,5$

Entsprechend dem Ausdehnungskoeffizienten der Masse 26 wurde die Glasur Nr. 380 ausgewählt. Sie wurde auf gepreßte Plättchen der Größe 5x5 cm von der Masse 26 im grünen Zustand aufgesprüht sowie nach einem leichten Schrühbrand, da die grünen Plättchen die Glasur sehr stark aufgesogen haben. Anschließend wurden die Plättchen nach dem üblichen Programm bei 1100⁰ C gebrannt.

Ein Teil der Plättchen wurde thermisch vorgespannt, d.h. auf 700⁰ C gebracht, aus dem Ofen gezogen und mit Luft bei 40 bzw. 80 kPa Druck angeblasen. Bei glasierten Platten konnte ein höherer Anblasdruck gewählt werden, da offensichtlich die Glasur Oberflächenrisse schließt, die sonst beim Anblasen nichtglasierter Platten zum Zerschlagen der Proben führten. Obwohl im Forschungsprogramm nicht vorgesehen, wurde ein anderer Teil der Platten chemisch vorgespannt. Die Proben wurden in eine KNO₃ - Schmelz bei 550⁰ C eingebracht, in der an den Oberflächen ein Ionenaustausch erfolgt. Von allen Plättchen wurde die Festigkeit im Doppelringversuch gemessen (Bild 5).

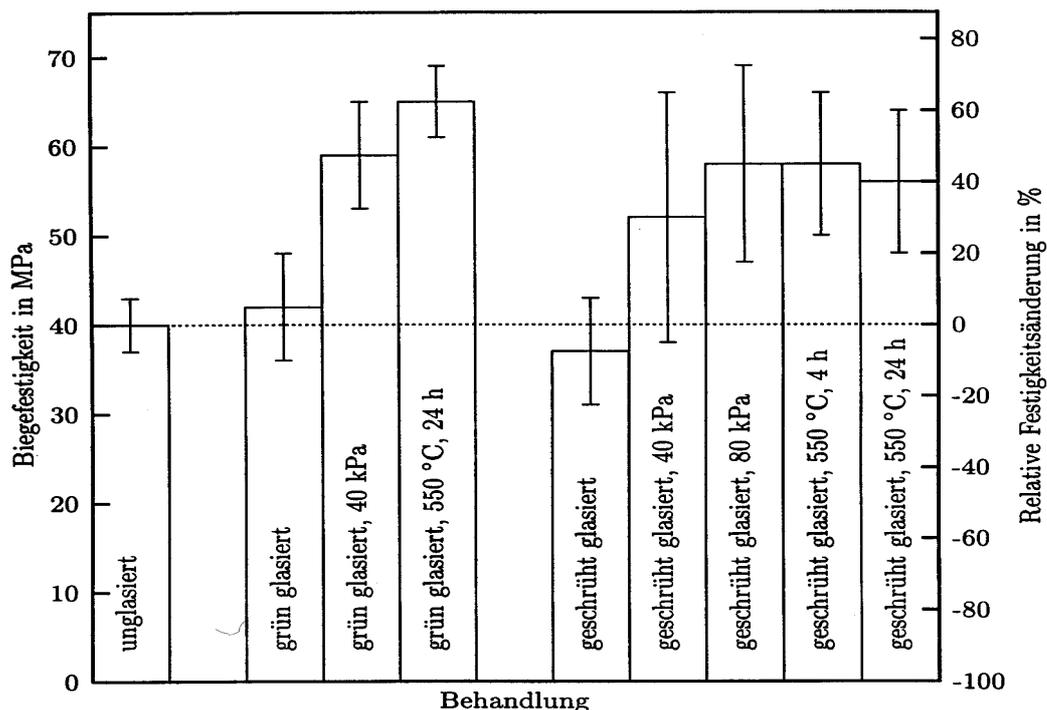


Bild 5: Festigkeit im Doppelringversuch der Masse 26 im unglasierten und glasierten Zustand sowie nach thermischer und chemischer Vorspannung

Wie ersichtlich steigt die Festigkeit durch das Glasieren nicht an. Eine Erklärung hierfür ist der hohe Anteil von Glasphase im Scherben durch den Zusatz von Recyclingglas, sodaß die Differenz im AK zwischen Glasur und Scherben einen stetigen Übergang bildet.

Das thermische Vorspannen bei 40 kPa bringt vor allem bei grün glasierten Proben eine deutliche Festigkeitssteigerung von 40%, bei geschrüht glasierten ist dies erst bei einem Anblasdruck von 80 kPa der Fall. Die chemische Vorspannung bei 550 °C und 24 h ergab bei grün glasierten Proben die höchste Steigerung um knapp 80%. Trotzdem hätte man hier eigentlich noch höhere Werte erwartet. Jedoch können die Ionen in dieser Zeit höchstens in die Glasur eindiffundieren und so den Scherben nicht erreichen. Dadurch entstehen Druckspannungen nur in der Glasur, der Scherben kommt unter Zug. So bilden oft Defekte, die sich bevorzugt an der Grenzschicht zwischen Glasur und Scherben ansiedeln, den Bruchauslöser und reduzieren dadurch die Festigkeitssteigerung.

8 Wirtschaftliche Umsetzung

Mittels der neu entwickelten Recyclingglas-Keramik ist es der Firma Rösler möglich eine völlig neue Produktpalette herzustellen. Ein Beispiel für die erfolgreiche Umsetzung der Ergebnisse in die Produktion ist der Bügelverschlußkopf aus Recyclingglasporzellan (siehe Bild 6).



Bild 6: Bügelverschlußkopf und Backform Firma Rösler aus Recyclingglasporzellan

9 Zusammenfassung

Es ist gelungen, eine dichtsinternde Keramik bei 1100 °C durch Zusatz von Recyclingborglas bzw. Flaschenglas mit Borsitzusatz zu entwickeln. Die besten Werte ergibt ein Zusatz von 30 - 40 Masse%. Durch homogene Aufbereitung sind dabei schon Festigkeiten im unglasierten Zustand zu erreichen, die über die Festigkeit von Cristobalitporzellan hinausgehen. Eine weitere Festigkeitssteigerung durch thermisches Vorspannen ist nur bei glasierten Proben zu erkennen und dabei in der Größenordnung von 40 Masse%. Unglasierte Proben zeigten jedoch zu viele Anrisse an der Oberfläche, die beim Anblasen mit Luft zum Bruch führten.

Die entwickelten Massen werden bereits in der laufenden Produktion eingesetzt. Hier wurde der Zusatz von Recyclingglas reduziert, da gute Verarbeitbarkeit gegeben sein muß. Damit wurden alle Ziele des Projektes erreicht. Obwohl nicht gefordert, wurde die Festigkeit auch mit dem chemischen Vorspannen durch Ionenaustausch gesteigert. Die Ergebnisse haben eine Festigkeitssteigerung von etwa 80% gezeigt.

10 Veröffentlichungen

Vorträge:

H. Dannheim, J. Zeschky, Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, *Thermischens und chemisches Vorspannen von Porzellan mit Zusatz von Recyclingglas*, DGG 75. Glastechnische Tagung, Wernigerode, 21.-23.05.2001

G. Rösler, Rösler Porzellan + Kunststoffe GmbH, Tettau-Schauberg, *Reduzierung der Brenntemperatur durch Einsatz von Recycling-Glas*, DKG-Symposium „Energiesparende und umweltschonende Verfahren on der keramischen Fertigung“, Bayreuth, 05./06..12.2000

Poster-Beiträge:

H. Dannheim, J. Langguth, R. Rösler, *Einsatz von Recyclingglas zur Absenkung der Brenntemperatur von Porzellan*, DGG 74. Glastechnische Tagung, Ulm, 29.-31.05.2000,

H.Dannheim, J. Cordelair, J. Langguth, H. Philipps, G. Rösler, H. Löffler, *Einsatz von Recyclingglas zur Absenkung der Brenntemperatur von Porzellan*, Ceramitec München 2000

Einsatz von Recyclingglas zur Reduzierung der Brenntemperatur von Porzellan

H.Dannheim¹⁾, J. Cordelair¹⁾, J. Langguth²⁾
 H. Philipps²⁾, G. Rösler³⁾, H. Löffler³⁾



Institut für Werkstoffwissenschaften
 Lehrstuhl Glas und Keramik
 Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



Sintertechnik GmbH
 Aker-EMC-Solutions

Einführung

Es sollen mit **neuen Produkten**, die wesentlich **kostengünstiger produziert** werden können, **neue Märkte** eröffnet werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von einem hohen Anteil von **Recyclingglas** in der keramischen Masse. Diese wirkt als **Flußmittel**, dadurch wird die **Brenntemperatur gesenkt** und so **Energiekosten gespart**. Der gegenüber konventionellem Hartporzellan erhöhte Glasanteil kann gezielt zur Erzeugung von **Druckspannungen in der Oberfläche** eingesetzt werden. Durch diese **Druckspannungen**, die die **Rißausbreitung verhindern**, soll die **Festigkeit gesteigert** werden. Bei einer erhöhten Scherbenfestigkeit kann die **Scherbenstärke reduziert** werden, ohne daß es zu verstärktem Bruch des Porzellanes kommt. Zum Sintern von glashaltigen keramischen Massen wurden bereits Arbeiten am Institut für Festkörperphysik und Elektronenmikroskopie der Universität Halle durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß aus glashaltigen Gemengen mit den üblichen Methoden der Keramotechnik keramische Formkörper mit verbesserten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden können. In den letzten Jahren gibt es vom indischen Central Glass & Ceramic Research Institut in Calcutta einige Arbeiten über hochfestes Porzellan. Dabei wurde Quarz durch Sillimant-Sand sowie Feldspat durch abgeschrecktes Cordieritglas ersetzt. Dadurch können aufgrund von Phasenumwandlungen erhebliche Eigenschaftsverbesserungen erreicht werden.

Ausgewählte Zusammensetzung

Material	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Summe %
10 Hartglas	72,0	4,0	1,0	1,0	1,0	1,0	80,0
11 Hartglas	67,0	4,0	1,0	1,0	1,0	1,0	75,0
12 Hartglas	50,0	4,0	1,0	1,0	1,0	1,0	58,0
14 Hartglas	30,0	4,0	1,0	1,0	1,0	1,0	38,0
19 Hartglas	30,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	39,0
19 Hartglas	40,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	49,0
20 Hartglas	50,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	59,0
20 Hartglas	60,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	69,0
26 Hartglas	30,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	39,0
26 Hartglas	40,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	49,0
26 Hartglas	50,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	59,0
26 Hartglas	60,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	69,0
26 Hartglas	70,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	79,0
26 Hartglas	80,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	89,0
26 Hartglas	90,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	99,0
26 Hartglas	100,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	109,0
26 Hartglas	110,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	119,0
26 Hartglas	120,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	129,0
26 Hartglas	130,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	139,0
26 Hartglas	140,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	149,0
26 Hartglas	150,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	159,0
26 Hartglas	160,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	169,0
26 Hartglas	170,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	179,0
26 Hartglas	180,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	189,0
26 Hartglas	190,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	199,0
26 Hartglas	200,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	209,0
26 Hartglas	210,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	219,0
26 Hartglas	220,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	229,0
26 Hartglas	230,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	239,0
26 Hartglas	240,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	249,0
26 Hartglas	250,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	259,0
26 Hartglas	260,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	269,0
26 Hartglas	270,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	279,0
26 Hartglas	280,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	289,0
26 Hartglas	290,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	299,0
26 Hartglas	300,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	309,0
26 Hartglas	310,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	319,0
26 Hartglas	320,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	329,0
26 Hartglas	330,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	339,0
26 Hartglas	340,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	349,0
26 Hartglas	350,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	359,0
26 Hartglas	360,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	369,0
26 Hartglas	370,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	379,0
26 Hartglas	380,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	389,0
26 Hartglas	390,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	399,0
26 Hartglas	400,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	409,0
26 Hartglas	410,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	419,0
26 Hartglas	420,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	429,0
26 Hartglas	430,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	439,0
26 Hartglas	440,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	449,0
26 Hartglas	450,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	459,0
26 Hartglas	460,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	469,0
26 Hartglas	470,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	479,0
26 Hartglas	480,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	489,0
26 Hartglas	490,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	499,0
26 Hartglas	500,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	509,0
26 Hartglas	510,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	519,0
26 Hartglas	520,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	529,0
26 Hartglas	530,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	539,0
26 Hartglas	540,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	549,0
26 Hartglas	550,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	559,0
26 Hartglas	560,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	569,0
26 Hartglas	570,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	579,0
26 Hartglas	580,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	589,0
26 Hartglas	590,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	599,0
26 Hartglas	600,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	609,0
26 Hartglas	610,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	619,0
26 Hartglas	620,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	629,0
26 Hartglas	630,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	639,0
26 Hartglas	640,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	649,0
26 Hartglas	650,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	659,0
26 Hartglas	660,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	669,0
26 Hartglas	670,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	679,0
26 Hartglas	680,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	689,0
26 Hartglas	690,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	699,0
26 Hartglas	700,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	709,0
26 Hartglas	710,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	719,0
26 Hartglas	720,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	729,0
26 Hartglas	730,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	739,0
26 Hartglas	740,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	749,0
26 Hartglas	750,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	759,0
26 Hartglas	760,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	769,0
26 Hartglas	770,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	779,0
26 Hartglas	780,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	789,0
26 Hartglas	790,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	799,0
26 Hartglas	800,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	809,0
26 Hartglas	810,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	819,0
26 Hartglas	820,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	829,0
26 Hartglas	830,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	839,0
26 Hartglas	840,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	849,0
26 Hartglas	850,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	859,0
26 Hartglas	860,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	869,0
26 Hartglas	870,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	879,0
26 Hartglas	880,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	889,0
26 Hartglas	890,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	899,0
26 Hartglas	900,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	909,0
26 Hartglas	910,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	919,0
26 Hartglas	920,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	929,0
26 Hartglas	930,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	939,0
26 Hartglas	940,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	949,0
26 Hartglas	950,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	959,0
26 Hartglas	960,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	969,0
26 Hartglas	970,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	979,0
26 Hartglas	980,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	989,0
26 Hartglas	990,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	999,0
26 Hartglas	1000,0	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1009,0

WA und Porosität bei 1100 °C Brenntemperatur

Biegefestigkeit versch. Gieß- und Preßmassen

Brenntemperatur : 1100 °C
 WAK : $7 \cdot 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$

Festigkeit des unglasierten Scherbens

Vorgespannte Glasscheibe

Festigkeit von 2 Porzellangießmassen ohne und mit Vorspannung

Thermische Vorspannung

Vorgespanntes Porzellan

Modellrechnungen

Publicationen:

J. Cordelair, H. Dannheim, P. Greil, Department of Materials Science Institute of Glass and Ceramics, University Erlangen-Nürnberg, D-91058 Erlangen, Germany, *FE- Modelling of Strengthening of High Glass Containing Porcelain*, 3rd International Conference on Mechanics of Time Dependent Materials, Erlangen, 17.-20.09.2000, 209-211

Ceramics

209

FE MODELLING OF STRENGTHENING OF HIGH GLASS CONTAINING PORCELAIN

J. CORDELAIR, H. DANNHEIM, P. GREIL

Department of Materials Science Institute of Glass and Ceramics,
University Erlangen-Nürnberg, D - 91058 Erlangen, Germany

INTRODUCTION

In ceramic composites residual stresses are inherently existing because of the mismatch in the thermal expansion coefficient between the constituent phases. Internal stresses are inevitably developed upon cooling from the process temperature or a subsequent temperature change and can have a severe impact on their mechanical properties [1]. Residual stresses can also be induced by quenching of a homogeneous viscoelastic glass. In addition to the increase of strength due to compressive stresses in the surface it has been shown that the existence of deep cracks in the surface is reduced [2]. Thermal toughening of glass [3] is an important industrial process for glasses with advanced properties such as high bending strength and cyclic temperature stability.

A silicate glass phase is a major component of silicate based porcelain materials. Fired porcelain is a composite of mullite, a glassy phase and residual quartz. Furthermore a closed porosity is present [4]. The bending strength of unglazed quartz porcelain lies in the range of 50 to 100 MPa. The low strength level is mainly attributed to the presence of serious internal stresses [5], which often result in micro cracks and flaws within the quartz grains, around the quartz peripheries and through the glassy matrix [6,7].

In this study we substituted part of the quartz by a borate glass. Varying the addition of borate glass allows to control the thermal expansion coefficient of the resulting glassy phase to reduce the generation of flaws and micro cracks. A FE modelling approach (Marc / Mentat software) was used to investigate the influence of the thermal expansion coefficients on the development of residual stresses during quenching.

MODEL IMPLEMENTATION

Mesh generation

Fig. 1 shows a typical porcelain microstructure which was converted into a FE - mesh. For this structure a contour plot (Corel - trace) can be easily

retrieved and stored as a vector - plot (DXF format) where each contour line segment is represented by a straight line between two points. This format can be transformed into a meshable contour by the preprocessor Mentat and provides an easy way to prepare FE - representations with 6 noded triangular elements with an average spacing of 8 μm for different porcelain microstructures.

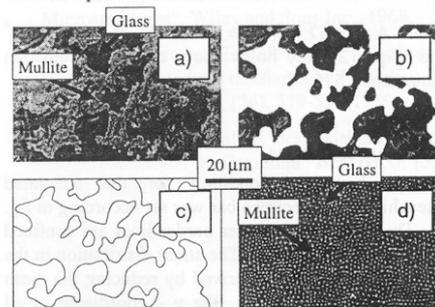


Fig. 1 Preparation of FE representations for porcelain microstructures: a) REM - micrograph, b) two phase structure, c) contour plot, d) FE - mesh.

Time dependent material properties

Table 1. shows the typical properties of mullite and a silicate glass, which were taken for the FE - calculations.

Table 1 Properties of Glass and Mullite.

Property	Mullite	Glass
Young's Modulus E [Gpa]	220	72
Poisson's ratio ν	0.27	0.25
Mass density ρ [kg/m ³]	3160	2200
Thermal conductivity λ [W/mK]	6.52	1.14
Specific heat c [J/mK]	761	748

In the two phase porcelain microstructure, mullite crystals were treated as elastic inclusions whereas the glassy phase was treated as a viscoelastic material. The time dependent strain rate $\dot{\epsilon}$ can be separated into two terms: an elastic (reversible)

J. Cordelair, H. Dannheim, P. Greil, *FE Modelling Of strengthening of high glass containing PORCELAIN*, angenommen für cfi/Ber. Dt. Keram. Ges. 2001

**FE Modelling of Strengthening of High
Glass containing Silicate Ceramics (Vitreoceramics)**

**J. Cordelair, J. Zeschky, H. Dannheim, P. Greil
H. Philipps*, J. Langguth*, G. Rösler****

Department of Materials Science, Institute of Glass and Ceramics,
University of Erlangen-Nürnberg, D - 91058 Erlangen, Germany

* Sintertechnik GmbH, D – 91362 Pretzfeld, Germany

** Rösler Porzellan, D – 96355 Tettau, Germany

ABSTRACT

Glass containing silicate ceramics such as porcelain exhibit viscoelastic behavior at elevated temperatures. Porcelain is a microcomposite material with elongated mullite crystals dispersed in a vitreous silicate matrix phase. Based on the phase-distribution of the viscoelastic glassy phase in the porcelain a FE - microstructure model was developed which was used to predict residual stresses and strains upon cooling treatment. Maxwell's stress – strain relation was applied to model the creep relaxation of the viscoelastic phase. Depending on the thermal expansion coefficients and the quenching conditions residual stress distribution was calculated in order to simulate strengthening of vitreous ceramic products.

INTRODUCTION

In silicate ceramics residual stresses are inherently existing because of the mismatch in the thermal expansion coefficient α between the constituent phases e. g. silicate glass $\alpha \approx 5 - 8 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, mullite $\alpha \approx 4 - 7,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, quartz $\alpha \approx 15 - 26 \cdot 10^{-6} / \text{K}$. Short range internal stresses are inevitably generated upon cooling from the firing temperature at 1000 – 1400 °C and can have a sever impact on the mechanical properties of the product [1]. Long range residual stresses can be induced by quenching a body of a homogeneous viscoelastic glass resulting in a significant increase of strength due to surface compressive stresses. In addition to the increase of strength due to surface compressive stresses it has been shown that the existence of deep cracks in the surface may be reduced [2]. Thermal toughening of glass is an important industrial process to obtain glasses with advanced properties such as high bending strength and cyclic temperature stability [3]. The application of thermal toughening on vitreous ceramic materials such as tableware could improve the everyday usage due to a better thermal shock resistance, impact strength and ultimate fracture strength.

11 Literatur

- [1] S. Gleditzsch, J. Hopfe, M. Fütting, *Zum Sintern von glashaltigen keramischen Massen*, cfi/Ber. DKG **68** (1991) 200-208
- [2] S. Maity, B.K. Sarkar, *Development of High-Strength Whiteware Bodies*, J. Europ. Ceram. Soc. **16** (1996) 1083-1088
- [3] S. Maity, A. Kumar, B. Sarkar, *Role of Nucleating Agents in the Development of High Strength Porcelain*, cfi/Ber. DKG **70** (1993) 483-486
- [4] K.N. Maiti, S. Kumar, *Microstructure and properties of a new porcelain composition containing crystallizing glasses as replacement for feldspar*, Trans. Brit. Ceram. Soc. **91** (1992) 19-24
- [5] H. Dannheim, H.J. Oel, *Erhöhung der Gebrauchsfestigkeit von Gläsern durch Einbringen von Druckspannung in die Oberfläche*, In: Festigkeit keramischer Werkstoffe, DFG Kolloquium, Darmstadt 1983, 17-32
- [6] Y. Kobayashi, *Strengthened porcelains for tableware, Tableware for school lunch*, Seramikkusu **32** (1997) 993-996
- [7] K. Schulz, W. Schulle, *FEM calculating of thermomechanical stresses in isostatic pressed tableware*, Ind. Ceram. **17** (1997) 65-68
- [8] M. Caligaris et al., *Utilisation de verre recycle pour la production de pâtes ceramiques*, L' Industrie Ceramique & Verriere, **926** (1997) 338-341

Projekt I-4

Hoch abriebfeste und spülmaschinenbeständige Glasuren für den Hartporzellan-Schnellbrand

Projektleitung

Porzellanfabrik Christian Seltmann GmbH
Dipl.-Ing. (FH) Karl Voit
Postfach 20 40
92610 Weiden

Tel.: 0961-204126

Fax: 0961-204116

Projektpartner

Netzsch Feinmahltechnik GmbH
Dipl.-Ing. Gerhard Kolb
Sedanstr. 70
95100 Selb

Tel.: 09287-797144

Fax: 09287-797149

Email: nft@netsch.com

Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Glas und Keramik
Dr. Heinrich Mörtel
Martensstr. 5
91058 Erlangen

Tel.: 09131-8527551

Fax: 09131-8528311

Email: moertel@ww.uni-erlangen.de



Werkstoffwissenschaften
Glas und Keramik



1 Einleitung und Projektziele

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes sollten Glasuren für den Hartporzellan-Schnellbrand mit verbesserter mechanischer und chemischer Verschleißbeständigkeit entwickelt werden. Eine wichtige Voraussetzung war die Bereitstellung zuverlässiger und praxisrelevanter Prüf- und Bewertungsverfahren für den Glasurverschleiß. Während die Entwicklung des Prüfverfahrens für den mechanischen Verschleiß im ersten Projektjahr im Vordergrund der Arbeiten stand, konzentrierte sich die Arbeit im 2. Projektjahr auf die Glasurentwicklung sowie die Verbesserung der Auftragstechniken. Das Ziel war die Optimierung der Homogenität der Glasurschicht und die Beurteilung einer Prüfmethode für die chemische Beständigkeit von Glasuren. Im dritten Projektabschnitt bis zum Berichtstermin wurde die Optimierung des Glasurversatzes anhand eines sehr komplexen Fragenkataloges, wie Oberflächengüte, Glanz, Stippenfreiheit und Empfindlichkeit, auch in Abhängigkeit von den Brennbedingungen, vorangetrieben.

2 Entwicklung der Prüfmethodik

2.1 Bestimmung der Abriebfestigkeit

Es ist gelungen eine Prüfmethode zu entwickeln, die noch eine Differenzierung nicht vollkommen planer aber in der Abriebhärte sehr ähnlicher Glasuroberflächen ermöglicht. Definiertes Sandstrahlen mit Strahlkorn (300-400µm) unter 0,1MPa Druck ermöglicht es, auch an ganzen Tellern die Abriebhärte von Hartporzellanglasuren anhand der Oberflächenrauigkeit der bestrahlten Glasurstellen zu vergleichen.

2.2 Bestimmung der Spülmaschinenbeständigkeit

Ein wesentliches Kriterium für die Qualität von Hotelporzellan stellt die Resistenz der Glasuren (und Dekore) gegenüber üblichen Reinigungsverfahren mittels Spülmaschine dar. Allerdings ist das normale Spülverfahren nach ENV 12 875-1 zeitraubend und es sollte deswegen ein Schnellverfahren, der „Static Immersion Test for the Determination of the Resistance of Decorated Ware to Alkaline Detergent Attack“ (Draft April 99), entwickelt in Stoke on Trent, auf seine Aussagefähigkeit überprüft werden. Dieser Tauchtest soll in wesentlich kürzerer Zeit (48 Stunden) Ergebnisse liefern, die denen im langwierigen Verfahren mit einer Haushaltsspülmaschine (ca. 67 Arbeitstage) nach ENV 12875-1 entsprechen.