Zur Absicherung dieses Teils des Forschungsvorhabens wurden unter Beteiligung des Europäischen Normausschußes CEN/ TC 194/ WG 3/ TG 5 sowohl in Erlangen, als auch parallel dazu in Stoke-on-Trent vergleichende Untersuchungen zur Beständigkeit von 36 möglichst sensitiven Glasurdekorfarben auf unterschiedlichen Glasuren im Spülmaschinentest und im Immersionstest durchgeführt. 125, 250, 500, 750 und 1000 Spülmaschinenzyklen wurden 8, 16, 32 und 48 Stunden an 75°C in Spüllauge des IEC-436 **Immersionszeit** bei Spülmitteltyp gegenübergestellt. Die Begutachtung der Proben fand jeweils durch mindestens zwei unabhängige Begutachter gemäß prEN 12875-2: 2000 statt. Am statischen Immersions -Test beteiligten sich auch Italien und Frankreich.

# 3 Optimierung der Glasur

#### 3.1 Verbesserung der Glasurauftragstechnik

Eine ebene Glasur ist vor allem bei Flachgeschirr eine wichtige Voraussetzung, um den mechanischen Verschleiß durch das Kratzen des Tellerfußes auf der Oberfläche des jeweils unteren Tellers in einem Stapel zu verhindern. An Oberflächenerhöhungen wird die Glasur stärker beansprucht. Es kommt zu Aufrauhungen und infolge zu Vergrauungen, die Ästhetik und Hygiene mindern. Aus diesem Grund sollten zur Verbesserung des Glasurauftrags neue Glasieranlagen in Betrieb genommen werden, die im Gegensatz zu einer herkömmlichen Tauchanlage einen zusätzlichen vertikalen Hubanteil aufweisen. Dies führt zu einem wesentlich gleichmäßigeren Glasurauftrag, sodaß unter anderem die rotationssymmetrisch auftretenden Glasurläufer vermieden werden können.





Bild 1: Vertikales Ausheben der Glasurtöpfe bei der neuen Anlage

Bild 2: Teller glasiert auf der neuen Anlage

#### 3.2 Optimierung des Versatzes

#### 3.3.1 Chemismus

Tabelle 1: Statistischer Versuchsplan nach Taguchi (L8 Layout)

Glasur-Nr.	SiO <sub>2</sub> –Anteil [Masse-%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Anteil [Masse-%]	MgO - Anteil [Masse-%]	ZrO <sub>2</sub> – Anteil [Masse-%]	Gesamt- brenndauer [h]	
G1	72,6 <b>(+)</b>	16,2 <b>(+)</b>	2,3 <b>(+)</b>	2,7 <b>(+)</b>	40 <b>(+)</b>	
G2	72,6 <b>(+)</b>	16,2 <b>(+)</b>	1,0 <i>(-)</i>	1,5 <i>(-)</i>	4,5 <i>(-)</i>	
G3	72,6 <b>(+)</b>	14,7 <i>(-)</i>	1,0 <i>(-)</i>	1,5 <i>(-)</i>	40 <b>(+)</b>	
G4	72,6 <b>(+)</b>	14,7 <i>(-)</i>	2,3 <b>(+)</b>	2,7 <b>(+)</b>	4,5 <i>(-)</i>	
G5	70,6 <i>(-)</i>	16,2 <b>(+)</b>	2,3 <b>(+)</b>	1,5 <i>(-)</i>	40 <b>(+)</b>	
G6	70,6 <i>(-)</i>	16,2 <b>(+)</b>	1,0 <i>(-)</i>	2,7 <b>(+)</b>	4,5 <i>(-)</i>	
G7	70,6 <i>(-)</i>	14,7 <i>(-)</i>	1,0 <i>(-)</i>	2,7 <b>(+)</b>	40 <b>(+)</b>	
G8	70,6 <i>(-)</i>	14,7 <i>(-)</i>	2,3 <b>(+)</b>	1,5 <i>(-)</i>	4,5 <i>(-</i> )	
				_		

Zur Erhöhung des Vernetzungsgrades der Glasur muß der Anteil an Netzwerksbildnern (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) erhöht werden. Fein verteilte Hartstoffe wie z.B. ZrSiO<sub>4</sub> sollten die Verschleißfestigkeit verbessern. Um den Wirkungsgrad dieser Faktoren und ebenso des MgO-Gehaltes und der Brenndauer auf die Abriebhärte mit möglichst wenigen Versuchen zu untersuchen wurde ein statistischer Versuchsplan

nach Taguchi mit L8-Layout entworfen. Hier konnten mit 8 anstatt 32 Versuchen alle 5 Faktoren und 2 Wechselwirkungen ( $SiO_2 - Al_2O_3$  und  $SiO_2 - MgO$ ) untersucht werden.

#### 3.1.2 Rohstoffe

Aufgrund der Ergebnisse aus den Taguchi-Versuchen wurde der Versatz G3 zur weiteren Verbesserung ausgewählt. Dieser stellte den besten Kompromiß aus Abriebfestigkeit und Mittelwert der visuellen Beurteilung dar. Es wurden bei gleichbleibender Analyse einzelne Rohstoffe (Versuchsserie R) ausgetauscht um den Einfluß der Mineralart zu prüfen. Insbesondere wurden Erdalkaliträger vollständig durch Wollastonit ersetzt. Dieser Maßnahme liegt die Überlegung zu Grunde, dass wegen des Erinnerungsvermögens einer Glasstruktur an die Struktur der Ausgangsminerale ein Gefügeeffekt (Faserverstärkung) zur Vermeidung von Abrollern erzielt werden könnte. Feinstgemahlene Glasuren neigen zu Abrollern (1). Diesem Effekt kann man durch Zusatz von hochmolekularen CMC (2) entgegenwirken. Dies führt jedoch im innerbetrieblichen Ablauf wegen Alterung der Glasuren zu Störungen, die vermieden werden sollten. Ferner verursachen CMC-Glasuren einen erhöhten Wartungsbedarf für die Glasurmaschinen und verursachen somit erhöhte Betriebskosten.

#### 3.3 Mahlfeinheit

Um eine bessere Aufschmelzung eines Versatzes mit mehr Netzwerkbildnern zu erhalten ist eine feinere Aufmahlung der Rohstoffe nötig. Nach bisherigen Erfahrungen ist beim Glasurgesamtversatz ein  $d_{50}$  von 3,5 bis 4  $\mu$ m, ein Anteil von <1 $\mu$ m von 8-9 Masse% und ein Rückstand auf dem 25  $\mu$ m-Sieb von maximal 0,01 Masse% sinnvoll. Mit der neu in Betrieb genommenen und im Verlauf der Arbeiten optimierten Rührwerkskugelmühle vom Typ LMK 20 der Firma Netzsch sollten nun Endfeinheiten von 2,7 bis 3,5 $\mu$ m erreicht werden. Für die Untersuchungen wurde der Versatz ausgehend vom Taguchi-Versatz Nr. 3 weitgehend konstant gelassen und verschiedene Mahlverfahren angewendet (Serie M).

Getrennte Vormahlungen der Einzelkomponenten, wie Quarz und Schamotte, führten zu extrem übermahlenen Glasuren und bis zu 100% Abrollern. Gesamtmahlungen mit feinen Quarzen mit  $d_{50} \le 4\mu m$  bewirkten eine Übermahlung des Versatzes ( $d_{50} = 2,41\mu m$ ).

Tabelle 2: Komplettmahlversuche mit Quarzen verschiedener Feinheit

Glasur- Nr.	Rohstoff	100% Ersatz durch	beabsichtigte Wirkung	erzielte Wirkung
M1	Quarz, d <sub>50</sub> =12	Quarz, d <sub>50</sub> = 8	weniger Stippen durch weniger Rückstand auf dem 25µm Sieb	höherer Glanz, aber Hammerschlag
M2	Quarz, d <sub>50</sub> =12	Quarz, d <sub>50</sub> = 3	weniger Stippen durch weniger Rückstand auf dem 25µm Sieb	höherer Glanz, aber Hammerschlag
M3	Quarz, d <sub>50</sub> =12	Quarz, d <sub>50</sub> = 16	Vermeidung von Übermahlung	kein Hammerschlag, aber sehr matt und Stippen
M4	Quarz, d <sub>50</sub> =12	Quarz, d <sub>50</sub> = 8	weniger Stippen durch weniger Rückstand auf dem 25µm Sieb	Etwas Hammerschlag, weniger Stippen als M3

Der Einsatz eines Quarzes mit  $d_{50}$  = 8µm brachte ein gutes Ergebniss im  $d_{50}$  von 3,35µm, der Rückstand auf dem 25µm-Sieb war aber noch zu hoch.

Aus diesem Grund wurde in folgenden Versuchen in der Trommelmühle vorgemahlen und in der Rührwerkskugelmühle fertig gemahlen. Das Ziel war den niedrigen Rückstand der Trommelmühle und den niedrigeren  $d_{50}$  der Rührwerkskugelmühle zu erhalten (Versuch M4).

#### 4 Ergebnisse

#### 4.1 Taguchi-Versuche

In Tabelle 4 sind die mittleren Rauhwertsdifferenzen als Maß für die Abriebfestigkeiten und die Mittelwerte der visuellen Bewertung (Noten 1-6) der Glasuren des Taguchi-Versuchs aufgeführt. Man erkennt, daß Glasur G3 die beste Kombination beider Kriterien darstellt. Die Ablaufrinne von 3,6 cm bei Glasur 1 als Maß für die Viskosität der Glasur läßt erkennen, daß G1 mit dem niedrigsten Rauhwertsabstand zwar die abriebfesteste Glasur darstellt, jedoch für die Praxis als zu "streng" anzusehen ist.

Glasur- bezeichnung	Brenn- dauer [h]	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Visuelle Bewertung	Ablauf- rinne [cm]	ΔR <sub>a</sub>
G1	40	72,7	16,1	7,66	2,7	3,6	1,26 ± 0,03
G2	4,5	72,7	16,1	7,66	2,5	4,6	1,52 ± 0,15
G3	40	72,7	14,6	8,45	1,8	6,4	1,40 ± 0,02
G4	4,5	72,7	14,6	8,45	2,1	5,6	$1,65 \pm 0,64$
G5	40	70,7	16,1	7,45	1,8	9,7	$\textbf{2,22} \pm \textbf{0,06}$
G6	4,5	70,7	16,1	7,45	2,2	5,4	$2,05 \pm 0,20$
G7	40	70,7	14,6	8,22	1,6	8,3	2,20 ± 0,32
G8	4,5	70,7	14,6	8,22	2,1	12,2	2,61 ± 0,08

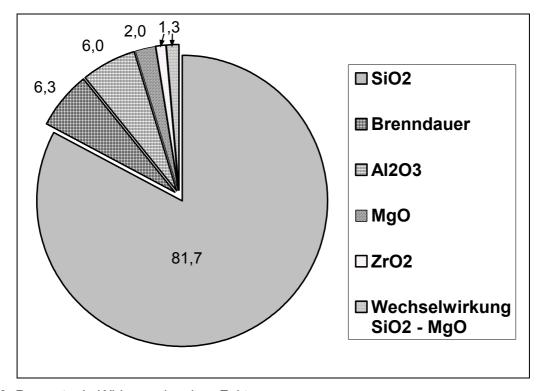


Bild 3: Prozentuale Wirkung einzelner Faktoren

Anhand der Ergebnisse einer Signal/Rausch – Analyse und der Varianzanalyse konnte mit einer 99% statistischen Sicherheit festgestellt werden, daß der  $SiO_2$  - Anteil die größte Einwirkung auf die Abriebfestigkeit der Glasur ausübt (Bild 3). Im Vergleich dazu ist der Einfluß der Brenndauer und des  $Al_2O_3$  – Anteiles, gefolgt von MgO – Anteil und  $ZrO_2$  – Anteil, wesentlich geringer. Der Einfluß der untersuchten

Wechselwirkungen  $SiO_2$  -  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  – MgO auf die Abriebfestigkeit ist ebenfalls schwach und wurde im weiteren nicht berücksichtigt.

# 4.2 Rohstoffoptimierung

Die niedrigsten Rauhwerte mit 1,56 und 1,57 haben die Versätze R3 und R4 in Tabelle 5. Bei R4 wurde Dolomit und Kalkspat vollständig durch Wollastonit ersetzt. Die visuelle Bewertung ist hier mit 1,7 leicht besser als bei G3. Es traten keine Glasurabroller auf. Die Arbeitshypothese zur Stabilisierung der Glasstruktur mit dem nadelförmigen Mineral Wollastonit wurde voll bestätigt.

Tabelle 4: Abriebfestigkeit der Glasuren R1 bis R4 aus der Rohstoffoptimierung

Glasur- bezeichnung	Brenn- dauer [h]	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Visuelle Bewertung	Ablauf- rinne [cm]	ΔR <sub>a</sub>
R1	4,6	73,67	15,06	8,30	2,2	3,8	1,93 ± 0,66
R2	4,6	73,67	15,06	8,30	1,7	5,1	1,97 ± 0,68
R3	4,6	73,96	15,14	8,28	2,3	7,1	1,56 ± 0,14
R4	4,6	73,53	15,01	8,31	1,7	6,2	1,57 ± 0,06
R5	4,6	73,53	14,93	8,34	1,7	6,0	1,79 ± 0,24

#### 4.3 Optimierung der Mahlfeinheit

Es konnten im Laufe der Untersuchung eine Optimierung der Rührwerkskugelmühle in Hinblick auf Verschleiß, Mahlergebnis und Wirtschaftlichkeit erzielt werden. Es wurde die ideale Mühlenauskleidung, die Mahlkörperart ( $ZrO_2$ , CeO-stab.) mit niedrigem Mahlkörperverlust und die optimale Mahlkörpergröße ermittelt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Komplettmahlversuche aufgeführt. Hier zeigt sich, daß die Mischung M1, die mit dem  $d_{50}$  in der Mitte liegt, den niedrigsten Rauhwert und die beste visuelle Bewertung besitzt, die exakt der G3-Glasur entspricht. Somit steht für die Glasuraufbereitung nun mehr ein innovatives und hoch geeignetes Aggregat zur Verfügung.

Tabelle 5:	Ergebnisse	der Kom	plettmahlversuche
i abclic o.	Ligoninosc	aci ixoni	pictimaniversaciic

Glasur- bezeichnung	Brenn- dauer [h]	SiO <sub>2</sub>	>25µm [%]	d <sub>50</sub> [μm]	Visuelle Bewertung	Ablauf- rinne [cm]	ΔR <sub>a</sub>
M1	4,6	73,54	0,07	3,35	2,2	6,3	1,40 ± 0,04
M2	4,6	73,54	2,5	3,7	3,3	7,0	$1,55 \pm 0,02$
M3	4,6	73,54	0,06	2,4	2,5	6,2	2,17 ± 0,74
M4	5,5	73,40	0,045	3,54	2,4	5,0	1,53 ± 0,04

# 4.4 Spülmaschinenbeständigkeit

Als Ergebnis des Vergleichs zwischen multizyklischem Spülmaschinentest und dem Immersionstest wurde übereinstimmend ermittelt, daß es keine zuverlässige Korrelation von Spülzyklenzahl zu Tauchzeiten für alle Farben und ebensowenig für die Glanzveränderung gibt, da die beiden Kriterien zu verschiedenen Paarungen zugeordnet werden können. Das Bewertungsverfahren nach der prEN-Norm 12875-2 führt, je nach dem welche Paarungen man festsetzt, zur Korrelation um 80%. Dieses Ergebnis hat in die Europäische Normungsarbeit Eingang gefunden und folgerichtig ist der multizyklische Spülmaschinentest in der Europäischen Norm festgeschrieben worden und wird in der endgültigen Norm in Kürze veröffentlicht.

Der Spülmascinen-Test wurde im vorliegenden Vorhaben folglich für die Charakterisierung der entwickelten Glasuren konsequent eingesetzt. Wie in der prEN 12875-2: 2000 Norm vorgesehen, wurde die Bewertung der gespülten Glasuroberflächen mit den Noten 0, 1 oder 2 vorgenommen. 0 steht für keine Veränderung gegenüber einem nicht gespülten Objekt, 1 für die erste erkennbare Veränderung und 2 für deutlich sichtbare Veränderungen. Bis einschließlich 750 Spülgängen haben alle Glasuren den Test bestanden. Die Glasur G1 mit der höchsten Abriebfestigkeit zeigte überhaupt keine Änderung (Tabelle 7). Die Spülversuche werden fortgeführt.

Tabelle 6: Bewertung gespülter	Taguahi Varaushaglasuran	500 D
Tabelle 6. Reweltting despiliter	Taduchi-Versuchsdiasuren	nach breix 17875-7, 7000

Anzahl der	Glasuren								
Spülgänge	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	
250						0	1	1	
500	0	1	1	1	1	0	1	1	
750	0	1	1	1	1	1	1	1	

Zusätzlich wurden die gespülten Glasuren mit dem Glanzmeßgerät Horiba IG 330 auf ihre Reflexionsfähigkeit hin überprüft (Tabelle 8). Die Abnahme der Reflexion nach 750 Spülgängen betrug bei allen Glasuren zwischen 4 und 7 Prozentpunkten. Eine Differenzierung der Glasuren ist nicht möglich.

Tabelle 7: Reflexion [%] als Kriterium des Glanzes gespülter Taguchi-Versuchsglasuren

Anzahl der				Glas	uren			
Spülgänge	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
0	84	80	81	80	78	80	80	82
250	-	-	-	-	-	80	77	78
500	80	80	80	77	73	78	75	94
750	80	75	77	73	73	73	75	77

Ein Teil der Teller wurde dekoriert und in unterschiedlichen Öfen gebrannt Es wurde der Farbverlust des Dekors bestimmt. Es ergab sich keine Zuordnung zu Ofentypen und Brennbedingungen. Als Maß für den Farbverlust wurde der Buntheitsabstand  $\Delta C^*_{ab}$  der gespülten von den nicht gespülten Tellern herangezogen (Tabelle 9). Ein negativer  $\Delta C^*_{ab}$  -Wert bedeutet, daß die Probe stumpfer und trüber als die Referenzprobe ist. Dies setzt zwar bei allen Glasuren schon nach 500 Spülgängen ein, doch die Abstände bewegen sich in dem Rahmen, in dem sich auch die Nullwerte untereinander unterscheiden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt sich also keine signifikante Änderung im Vergleich mit den Referenzproben. Die Glasur geht also keine kritischen Reaktionen mit den untersuchten Dekoren ein und kann als betriebssicher gelten.

vei	suchsgias	suren								
Anzahl der		Glasuren								
Spülgänge	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8		
0	0	0	0	0	0	0	0	0		
250	-	-	-	-	-	0,24	-0,21	0,26		
500	-1.16	-2.28	-0.60	-0.46	-0.69	-0.73	-0.34	-2.02		

Tabelle 8: Buntheitsabstände  $\Delta C^*_{ab}$  nach DIN 6174 bei den gespülten Taguchi-Versuchsglasuren

-1,96

Die Rauhwerte R<sub>a</sub> der gespülten Glasuren wurden stichprobenartig vermessen. Es ergab sich keine wesentliche Veränderung nach 750 Spülgängen.

0,02

-1,14

-1,35

-0,46

-1,80

#### 5 Wirtschaftliche Verwertung.

-1,01

-1,58

750

Es ist dem Partner Firma Netzsch gelungen eine Rührwerkskugelmühle zu optimieren hinsichtlich Verschleißbeständigkeit, Mahlergebnis und Wirtschaftlichkeit. Somit kann die Firma Netzsch ein ausgereiftes Produkt, eine speziell für Porzellanglasuren optimierte Mühle der Porzellanindustrie anbieten.

Durch Einsatz einer verbesserten Glasiermaschine konnte ein ebener Glasurauftrag auch für große Artikel erreicht werden, und zwar derart erfolgreich, daß beim Industriepartner Firma Seltmann bereits 4 Maschinen aufgerüstet wurden und derzeit noch zwei weitere umgerüstet werden.

Der Qualitätsstandard konnte um 20% angehoben werden. Die neuen Glasuren erweisen sich in den Verkaufsverhandlungen als gefälliger. Die Wettbewerbssituation hat sich deutlich gebessert.

#### 6 Wissenschaftliche Ergebnisse.

Für die Charakterisierung der mechanischen Abriebbeständigkeit konnte ein definierter Schädigungsmechanismus durch kontrolliertes Sandstrahlen entwickelt werden. Die erzielte Schädigung konnte durch Analyse der Oberflächentopographie mittels eines berührungslos arbeitenden Laserscanningmikroskops der Firma UBM objektiv vermessen werden und in Rauhigkeitswerten dargestellt werden (6). Diese Methode ist mechanischen Tastschnittgeräten weit überlegen und arbeitet im 1µm-Bereich noch reproduzierbar. Dieses Laserscanningmikroskop konnte ferner in einer großen Anzahl weiterer Projekte in FORKERAM erfolgreich eingesetzt werden.

Es konnte zweifelsfrei und reproduzierbar nachgewiesen werden, dass die Charakterisierung der chemischen Beständigkeit der Glasuren gegenüber Spülvorgängen nur mit dem multizyklischen Spülmaschinentest möglich ist und ein Kurzzeittest im Tauchverfahren, der sog. Immersionstest, keine Korrelation zum Spülmaschinentest erkennen läßt. Dieses Resultat liefert der deutschen und europäischen Porzellan - Industrie Sicherheit. Das Ergebnis wird in der Norm EN 12875 in Kürze publiziert.

Die Arbeitshypothese, dass Erhöhung der Netzwerksbildner zu höheren mechanischen Abriebhärten führen müsse, wurde voll bestätigt. In der Abbildung wird der theoretische Übergang eines Na-Silikatglases mit großen Na- Atomen als Netzwerkswandlern zu einem reinen Kieselglas gezeigt. Die Netzwerkwandler (Alkalioder Erdalkaliatome z.B.) führen zur Verringerung der Verknüpfung des Netzwerkes, zum Aufsprengen von Brückensauerstoffen. Dies äußert sich u.a. in einer Verringerung der Schmelztemperatur und in einer Verringerung der Viskosität, logischerweise aber auch in einer Veränderung physikalischer Parameter (3), wie Zähigkeit, linearem Ausdehnungskoeffizient etc.

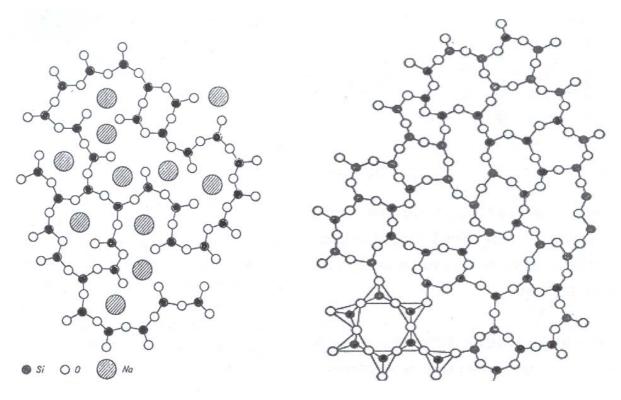


Bild 4: Alkalisilikatglas

Bild 5: Kieselglas

Der Einfluß z.B auf die Viskosität. konnte mittels Ablaufrinne nachgewiesen werden. Die Erhöhung der Abriebhärte wurde bestätigt.

Desweiteren konnte die Arbeitshypothese, dass Wollastonit eine Gefügeverstärkung und damit Verhinderung von Abrollern bewirken müsse, bestätigt werden. In früheren Arbeiten (4) konnte belegt werden, dass Glasuren sich nach kurzen Schmelzzeiten an die Ausgangsminerale erinnern, da die ehemals kristallinen Strukturen, d.h. die Fernordnung, in Gebiete mit nur wenig veränderter Nahordnung übergegangen sind, d.h. die Kristallstruktur ist noch erkennbar. In der bekannten Grafik zum Kristallitmodell von Lebedev zur Struktur des Glases (5) kann man sich die Kristallitbereiche als die Reste des Wollastonites vorstellen, die prismatischen bis nadelförmigen Habitus aufweisen. Bei statistischer Anordnung der Orientierung der Kristallite kommt so eine Faserverstärkung zustande, die die Wirksamkeit der Oberflächenspannung zur Bildung der gefürchteten Abroller unterbindet.

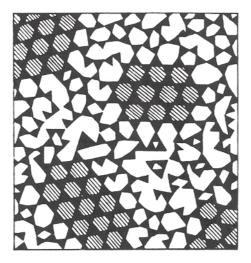


Bild 6: Glasstrukturmodell nach Lebedev

Durch eine gezielte Auswahl der Glasurrohstoffe konnten so die mechanische Abriebbeständigkeit und die chemische Beständigkeit bei gleichzeitiger Einstellung der sonstigen Parameter wie Glanz, Weiße, Stippenfreiheit und Freiheit sonstiger Fehler erreicht werden.

#### 7 Zusammenfassung

Die Qualität einer Glasur ist das Ergebnis äußerst komplexer Wechselwirkungen von Aufbereitungsprozessen, insbesondere Mahlart und Mahlgrad, Rohstoffart, Auftragstechnik, Brennbedingungen und Wechselwirkungen mit Dekoren. Im Vorhaben stand

die Erhöhung der mechanischen Abriebsbeständigkeit bei Erhalt der anderen Qualitätsmerkmale, wie Glanz, Spülmaschinenbeständigkeit und Ebenheit sowie Fehlerfreiheit im Vordergrund.

Es konnte erreicht werden, daß die Abriebfestigkeit der Hartporzellan-Glasuren mit einem Sandstrahlverfahren in Kombination mit dem Laser Scanning Mikroskop praxisrelevant, schnell und reproduzierbar bestimmt werden kann. Es hat sich gezeigt, daß, wie postuliert, durch Erhöhung des Vernetzungsgrades der Glasstruktur die mechanische Abriebfestigkeit der Glasur gesteigert werden kann, wobei der SiO<sub>2</sub> –Anteil des Glasurversatzes den größten Einfluß auf die Abriebfestigkeit der Glasur ausübt, gefolgt von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eine weitere Steigerung kann durch Einsatz feinstverteilten ZrO<sub>2</sub> erreicht werden, wobei die Grenze zum Metallabrieb des Besteckes sogar überschritten werden kann. Es wurde ferner erarbeitet, daß zur sicheren praxisgerechten Beurteilung der Spülmaschinenbeständigkeit ein genormter Test in der Spülmaschine unerläßlich ist. Dies Ergebnis schlägt sich nun auch in der Europäischen Norm endgültig nieder. Man kann schließlich alle hier entwickelten Glasuren als spülmaschinentauglich bezeichnen, da kein Testkriterium Schwächen aufdecken konnte.

Dank statistischer Versuchsplanung nach Taguchi konnte mit einem experimentellen Minimalaufwand eine geeignete Glasur entwickelt werden, die allen Forderungen gerecht wird. Durch Rohstoffvariation und Feinstmahlung wurden weiter verfeinerte Glasuren entwickelt, die sich durch hohe Abriebhärte, Glanz, chemische Beständigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber Brennbedingungen erweisen. Die feinstaufgemahlenen Glasuren neigen zu Abrollern. Dem konnte durch Einsatz von Wollastonit erfolgreich entgegengewirkt werden.

Die gesteckten Ziele sind mit dem durchgeführten Vorhaben durch die Arbeit der Partner erreicht. In der Restlaufzeit werden weitere Feinarbeiten durchgeführt.

#### 8 Literatur

(1) M.Fenz, J. Franke, H.Mörtel: *Fine Grinding of Glazes with Agitator Ball Mill: Consequences*; Part I: Grinding of the Glaze Batch, Part II: Selective Grinding of Constituents: cfi/Ber.Dt. Keram.Ges 72 (1995) 260-264, 265-268

- (2) A. Kaindl, H.Mörtel: *Ultrafine ground glazes? Problems in practice and solutions*. Cfi/Ber Dt. Keram. Ges. 72 (1995) 322-324.
- (3) A.Heger, M.Greiner, H. Mörtel: *Influence of the fluxes on the properties of fast fired porcelain*; Science of Ceramics 12 (1983)
- (4) H.Mörtel, W. Watzka, R.A.Condrate and R.P. Hapanowicz: *Memory effects of raw materials in glass melts. Raman spoectroscopy investigations of glass defects.*Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 70 (1997) 67-75
- (5) A.K. Varsneya: Fundamentals of inorganic glasses. Academic Press 1994
- (6) H.Mörtel: *Modern Methods of glaze characterization*; Science of Whitewares (1996) 373-394

#### 9 Veröffentlichung der Ergebnisse

Die erarbeiteten Ergebnisse sind national und international der Fachwelt vorgestellt worden.

#### 9.1 VORTRÄGE

K, Pham- Gia, <u>H. Mörtel</u>: Whiteware Conference III, 12 Juni - 14. Juni 2000, Alfred, N.Y. Usa,: *High Abrasion Resistant and Diswashing – Resistant Glazes for Fast Fired Porcelains*.







# K, Pham- Gia, H. Mörtel:

Verbesserung der Abriebfestigkeit von Porzellanglasuren bei der Anwendung der Schnellbrandtechnologie. Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Freiberg 1999

#### **Vortrag DKG Jahrestagung Freiberg**

Verbesserung der Abriebfestigkeit von Porzellanglasuren bei der Anwendung der Schnellbrandtechnologie

P. G. Khanh. H. Mörtel \*

#### **Problemstellung**

Um die Wettbewerbsfähigkeit von Porzellanherstellern auf den nationalen und internationalen Märkten mit ständig wachsenden Qualitätsansprüchen zu verstärken, sollen Glasuren für Schnellbrand-Porzellan mit verbesserter mechanischer und chemischer Verschleißbeständigkeit entwickelt werden. Bei der Entwicklung derartiger hoch abriebfester und spülmaschinenbeständiger Hartporzellan-Glasuren sind zunächst zuverlässige, reproduzierbare und praxisrelevante Prüf- und Bewertungsverfahren zu entwickeln und zu verifizieren. Bis jetzt sind keine einheitlichen und zuverlässigen Testmethoden zur Erfassung sich überlagernder chemischer und mechanischer Degratationsprozesse in den Glasuren vorhanden, so daß eine deutliche Differenzierung einzelner Hartporzellan-Glasuren gegenwärtig nicht möglich ist.

#### 2 Lösungsansatz

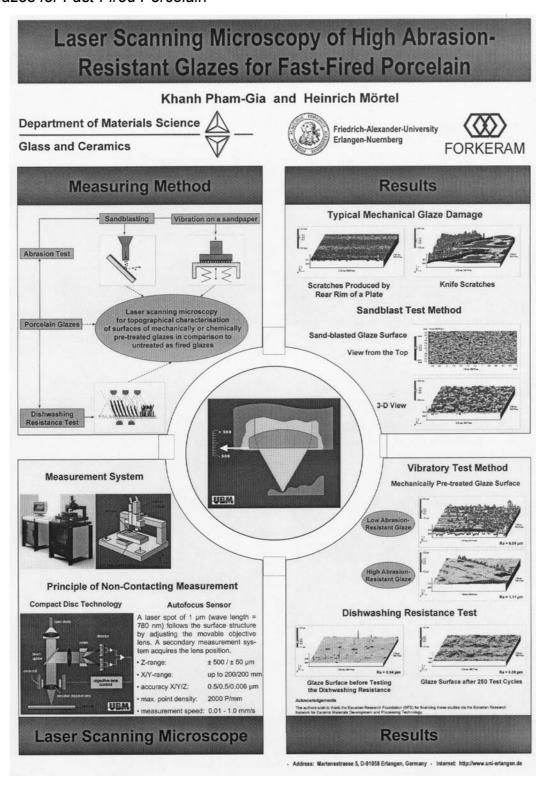
#### 2.1 Meßmethode

Zur Charakterisierung der Abriebfestigkeit der glasartigen Überzüge existieren z.Z. verschiedene Prüfverfahren, die direkte oder indirekte, hauseigene oder aber auch genormte Prüfmethoden sind. Von den genormten Prüfmethoden sind leider keine speziellen, geeigneten Prüfmethoden für Hartporzellan-Glasuren, sondern nur für andere Produktpaletten mit anderen Eigenschaften wie Glas (Härteprüfung nach Vickers oder nach Knoop gemäß DIN ISO 9385, Verschleißprüfung mit Sandrieselverfahren nach DIN 52 348), Emails oder Bodenfliesenglasuren (Bestimmung des Widerstandes gegen Verschleiß nach DIN ISO 6370) vorhanden. Von den nicht genormten Prüfmethoden, die jedoch speziell für Porzellanglasuren entwickelt sind, werden Schlingertische oder Vibratoren (simultane Prüfung von Tellerpaaren oder auch ganzer Stapel) sowie Ritzhärteprüfer und Glasurabraiser (mikroskopische und visuelle Auswertung der Ritzspur bzw. Verschleißfläche) genannt.

<sup>\*</sup> Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik) Martensstraße 5, 91058 Erlangen

#### 9.2 Poster

H. Mörtel, K. Pham-Gia - Symposium F3.3 "Ceramics/Reliability", Euromat 99 (27.09 – 30.09.1999) in München, Laser Scanning Microscopy of High Abrasion Resistant Glazes for Fast-Fired Porcelain



#### 9.3 Publikationen

K. Pham-Gia, R. Melchner, H. Mörtel, K.Voit: *Anwenden des Laser Scanning Mikroskop bei der Entwicklung hoch abriebfester Glasuren für Schnellbrand-Hartporzellan*, angenommen für cfi/Ber. Dt. Keram. Ges. 2001

Anwenden des Laser Scanning Mikroskop bei der Entwicklung hoch abriebfester Glasuren für Schnellbrand-Hartporzellan

## 4.1.1.1 Khanh Pham-Gia<sup>1</sup>, R. Melchner<sup>2</sup>, H. Mörtel<sup>1</sup>, K. Voit<sup>2</sup>

#### 4.2 Kurzfassung

Um die Wettbewerbsfähigkeit von Porzellanherstellern auf den nationalen und internationalen Märkten mit ständig wachsenden Qualitätsansprüchen zu verstärken, sollen hoch abriebfeste Glasuren für Schnellbrand-Hartporzellan entwickelt werden. Durch Erhöhung des Vernetzungsgrades in der Glasstruktur konnte die mechanische Abriebfestigkeit von Porzellanglasuren gesteigert werden, wobei dem gleichmäßigen, fehlerfreien Glasurauftrag besondere Bedeutung zukommt. Zur Bestimmung der Abriebfestigkeit der Glasuren wurde eine neue Prüfmethode entwickelt, bei der die Glasuroberfläche vor und nach dem definierten Sandstrahlen topographisch mit einem Laser Scanning Mikroskop abgetastet wird und deren Rauheitsparameter miteinander verglichen werden. Die Glasurentwicklungsarbeit ließ sich mit Hilfe teilfaktorieller statistischer Versuchsplanung nach der Taguchi-Methode auf einen minimalen Aufwand reduzieren.

K, Pham- Gia, H. Mörtel: *High Abrasion Resistant and Diswashing – Resistant Glazes for Fast Fired Porcelains*, Whiteware Conference III, 12 Juni - 14. Juni 2000, Alfred, N.Y. USA,: accepted for publication in "Science of Whiteware III" in 2001.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik) Martensstraße 5, 91058 Erlangen

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Porzellanfabrik Christian Seltmann GmbH Postfach 2040, 92610 Weiden

#### Projekt I-5

# Produktoptimierte Brenntechnik mit hoher Flexibilität für unterschiedliche Scherbenstärken und Produktgeometrien

## **Projektleitung**

Riedhammer Industrieofenanlagen für Keramik Tel.: 0911-5218292

Dipl.-Ing. Friedherz Becker Fax: 0911-5218231

Klingenhofstr. 72 Email: riedhammer.gmbh@t-online.de

90411 Nürnberg

## **Projektpartner**

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Tel.: 0931-4100200

Dr. Friedrich Raether Fax: 0931-4100199

Neunerplatz 2 Email: raether@isc.fhg.de

97082 Würzburg

Fachhochschule Nürnberg Tel.: 0911-58801172

Fachbereich Werkstofftechnik Fax: 0911-58805177

Prof. Dr. Rolf Ebert Email: rolf.ebert@wt.fh-nuernberg.de

Wassertorstr. 8 90489 Nürnberg







## 1 Projektziel

2.1 Simulation und Optimierung des Porzellan-Glüh- und Glattbrandes im Labor

- 2.2 Schaffung der ofenanlagentechnischen Voraussetzungen zur Realisierung der optimalen Brennkurve
- 2.3 Verfahren zur Messung der Bruchenergie

#### 3 Untersuchte Massen

Für alle Untersuchungen stand Handelsware aus dem Hause Seltmann GmbH als Flachware zur Verfügung.

#### 4 Eingesetzte Methoden und Ergebnisse

#### 4.1 Anpassung der In-Situ-Messtechnik an den Porzellanbrand

Der Projektbaustein In-Situ-Messtechnik hatte zum Ziel, die Verhältnisse in gasbefeuerten kontinuierlichen Öfen, wie sie beim industriellen Porzellanbrand verwendet werden, auf elektrisch beheizte Laboröfen zu übertragen.

Zur Erfassung der Atmosphären beim industriellen Porzellanbrand wurden in einem Schnellglühbrandofen und in einem Schnellglattbrandofen die Gaszusammensetzungen bestimmt.

Im Labor wurde eine mobile Gasmischanlage zum Betrieb an verschiedenen Öfen entwickelt, die die Simulation von industriellen Brennatmosphären, auch mit hohen Wasserdampfkonzentrationen und im reduzierenden Bereich, erlaubt. Mit der Anlage können die Konzentrationen von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in weiten Grenzen variiert und in der Ofenabluft- gemessen werden. Die Steuerung und Messdatenaufnahme erfolgt über einen PC. Eine temperaturabhängige Veränderung der Atmosphärenzusammensetzung ist möglich.

Als in-situ - Messmethode kam die Thermooptische Messanlage TOM am ISC zum Einsatz. Sie ermöglicht die Messung der Temperaturleitfähigkeit (über die Laserflash-Methode [1]) und der Probendimensionen (Dicke und Breite, über ein optisches Dilatometer [2]) während des Brennprozesses. Die Gasmischanlage wurde an den MoSi<sub>2</sub>-Ofen der TOM-Anlage angeflanscht (**Bild 1**).

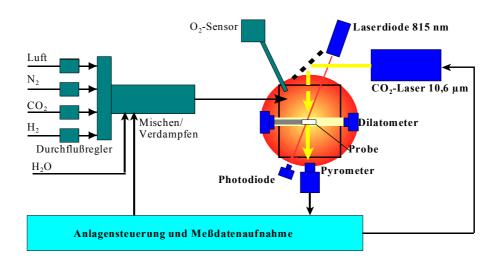


Bild 1: Prinzipschema der Thermooptischen Messanlage mit der neuen Gasmischtechnik

In einem zweiten Schritt wurde die TOM-Anlage so erweitert, dass Sinterungen in geschlossener Atmosphäre unter Last möglich sind. Dazu wurde neben dem mechanischen Aufbau in erster Linie die Bildauswertung des optischen Dilatometers sowie die nachfolgende Datenauswertung angepasst. **Bild 2** zeigt die bei konstanter Last gemessene Verformung bei der Sinterung eines glühgebrannten Scherbens. Diese Ergänzung des Arbeitsprogramms wurde notwendig, um die Kriechfestigkeit der Scherben in situ im Laborversuch beurteilen zu können (s.u.) und dabei gleichzeitig die atmosphärischen Bedingungen eines Industrieofens zu erfüllen.

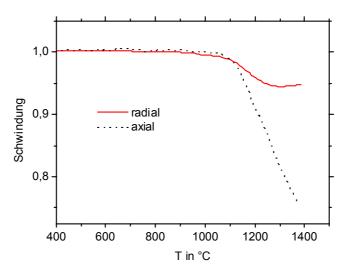


Bild 2 Im geschlossenen Ofen mittels optischer Dilatometrie bestimmte Verformung eines glühgebrannten Porzellanscherbens unter Last (360g bei 12 mm Anfangsdurchmesser, Aufheizrate 5K/min)

## 4.2 Optimierung der Brennbedingungen an unterschiedlichen Porzellanmassen

Im Labor wurden drei unterschiedliche Porzellan-Versätze untersucht: Grünproben sowie Proben, die einem schnellen (1,5 Stunden) bzw. langsamen (20 Stunden) Glühbrand bei der Firma Seltmann, Weiden unterzogen worden waren. Alle Proben hatten die gleiche Zusammensetzung und Formgebung: triaxiales Porzellan für die Herstellung von Flachware, kaltisostatisch gepresst. Die Versätze wurden gewählt, weil beim industriellen schnellen Glattbrand gravierende Probleme mit der Standfestigkeit an den schnell glühgebrannten Scherben auftraten, d.h. Tellerböden sacken durch und die Fahnen hängen, während die langsam glühgebrannten Teller eine gute Standfestigkeit hatten.

#### 4.2.1 Charakterisierung der glühgebrannten Materialien

Um den schnellen Glühbrand zu optimieren, wurden zunächst Gefügeanalysen an den industriell schnell bzw. langsam glühgebrannten Scherben durchgeführt.

In rasterelektronenmikroskopischen und Röntgenbeugungs-Analysen konnten keine Unterschiede zwischen den Proben festgestellt werden. Dagegen wurden Unterschiede in der Dichte, der Temperaturleitfähigkeit, dem Umwandlungsverhalten (gemessen mit Differenzthermoanalyse) sowie im Koordinationszustand des Aluminium (gemessen mit NMR) festgestellt. Durch Modifikation der Brennkurve für den schnellen Gühbrand konnten alle Eigenschaften an diejenigen der langsam geglühten Scherben angepasst werden. Die modifizierten Glühbrände erbrachten jedoch keine Verbesserung in der Standfestigkeit, so dass dieser Weg einer Glühbrandoptimierung nicht weiter verfolgt wurde.

#### 4.2.2 Optimierung des Glühbrandes im Hinblick auf hohe Kriechfestigkeit

Im Laborofen wurden Kriechversuche mit konstanter Last an im Labor unterschiedlich glühgebrannten Proben durchgeführt und aus der Probenverformung ein Kriechparameter abgeleitet. Die industriell hergestellten langsam glühgebrannten Scherben weisen bei diesen Versuchen einen um 40% günstigeren Kriechparameter auf als die schnell glühgebrannten Scherben. Die Glühbrandbedingungen wurden im Labor in weiten Grenzen im Hinblick auf Maximaltemperatur (740 bis 960°C), Brenndauer (1,5 bis 20 Stunden), Wasserdampfkonzentration (0 bis 30 %) und Durchflussrate (0,2 bis 0,4 l/min/cm²) variiert.

Der Einfluss der einzelnen Parameter auf die Kriechfestigkeit ist in Bild 3 dargestellt.

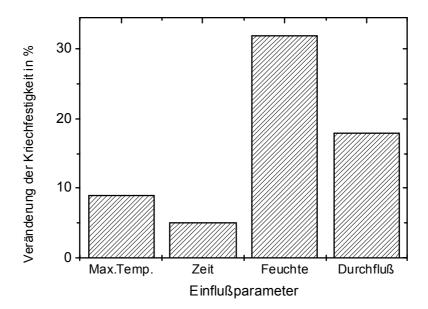


Bild 3 Einfluss der Parameter Maximaltemperatur, Brenndauer, Feuchte und Durchflussrate auf die Kriechfestigkeit von glühgebrannten Porzellanscherben

Die Maximaltemperatur und Brenndauer haben demnach nur einen sehr geringen Einfluss auf die Kriechfestigkeit (Allerdings sinkt die Kriechfestigkeit drastisch bei Temperaturen unterhalb 740 und oberhalb 960°C). Um hohe Kriechfestigkeiten beim Glühbrand zu erzielen, werden hohe Feuchten und hohe Durchflussraten benötigt.

#### 4.2.3 Optimierung des Glattbrandes

Zur Optimierung des Glattbrandes wurden Porzellanproben in der Thermooptischen Messanlage gesintert und dabei die Temperaturleitfähigkeit und die Schwindung insitu gemessen. Aus den Schwindungsdaten wurde die Sintergeschwindigkeit für unterschiedliche Brennkurven nach der Kinetic Field Methode berechnet [3]. Bei 1250°C durchläuft die Schwindungsrate ein Maximum, weil die Sekundärmullitbildung die durch Temperaturerhöhung abnehmende Viskosität der Schmelzphase überwiegt. (Bei der Sekundärmullitbildung scheidet sich untereinander verfilzter nadelförmiger Mullit aus der Schmelzphase aus, der die Viskosität erhöht.) Die Einführung einer Aufheizphase mit deutlich niedrigerer Heizrate im Temperaturbereich zwischen 1150 und 1230°C in das Temperatur-Zeit-Profil führt zu frühzeitiger Sekundärmullitbildung und bewirkt eine Verbesserung der Kriechneigung um 16 %.

#### 4.3 Berechnung der Temperaturgradienten und Spannungen

Aus den In-Situ-Messdaten zur Temperaturleitfähigkeit wurde die Temperaturverteilung im Inneren eines Scherbens beim Brand berechnet. Bei Aufheizraten bis 20K/min liegen die Temperaturunterschiede unter 20K/min. Durch die während der Sinterung steigende Wärmeleitfähigkeit nehmen sie bei höheren Temperaturen sogar noch ab. An die experimentellen Daten aus den Sinterumformversuchen wurde das am IWM vorhandene Modell für das Flüssigphasensintern angepasst. **Bild 4** zeigt die so berechnete Kontur eines Tellers vor und nach dem Brand.

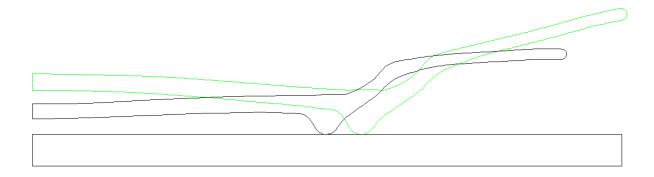


Bild 4: Kontur eines ungebrannten Tellers (gestrichelt) und simulierte Kontur nach dem Brand

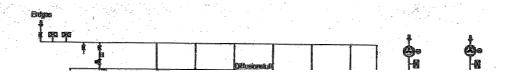
# 4.4 Optimierter Kammer- und Durchlaufofen

Die Materialuntersuchungen des ISC in Würzburg haben gezeigt, dass der schnelle Glüh- und Glattbrand von Porzellan zu vergleichbaren Ergebnissen wie beim konventionellen Verglühen und dem schnellen Glattbrand führt, wenn während des Glattbrandes dem Sekundärmullit eine ausreichende Zeit zu seiner nadelförmigen Kristallisation aus der Schmelze gegeben wird. Die Temperaturkurve dieses Glattbrandes hat mindestens zwei Temperaturplateaus, und zwar bei ca. 1120°C, d.h. vor Beginn der Reduktion zur möglichst vollständigen "Reinigung" von organischen Bestandteilen, und zwischen 1150 und 1230°C, um die oben genannte Sekundärmullit-Ausscheidung und die damit korrelierende Kriechfestigkeit zu erhöhen.

Der Aufheizprozess muss demzufolge in den verbleibenden Bereichen beschleunigt werden, damit der Gesamtbrennprozess keine Verlängerung erfährt. Eine angenäherte Zeit-Temperatur-Stufenfunktion ist die Folge, die nicht mit der bisher bekannten Ofentechnik zu realisieren ist. Der nun vorgeschlagene Brennprozess ist nur zu realisieren, wenn der Durchlaufofen als Hintereinanderschaltung von

unterschiedlich großen Kammern angesehen werden kann. In den genannten Kammern muss eine präzise Steuerung und Regelung der Temperatur- und Atmosphären-Führung ermöglicht werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird deshalb der 13,4 m lange Rollenofen des Riedhammer-Anwendungs-Centers so umgebaut, dass mit insgesamt acht in der Ofenkanalhöhe einstellbaren Schotten und der exakten Brenner- und Temperatursteuerung die ermittelte Temperatur- und Atmosphärenkurve zu realisieren ist. Das Ofenschema der zur Zeit im Umbau befindlichen Anlage zeigt Bild 5.



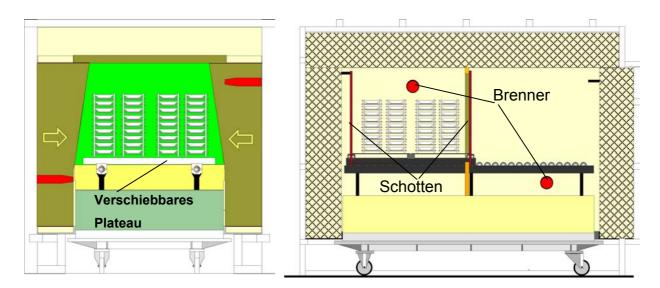


Bild 6 Prinzip des Doppelkammer - Herdwagenofens

Mit dem auf speziellen keramischen Schienen abrollenden Plateau sind stirnseitig die Trennwände verbunden, welche die jeweilige Kammertrennung zusammen mit einer mittigen, an der Ofenwand umlaufenden Anschlagleiste bilden. Entsprechend der Anzahl der Temperaturstufen der optimalen Brennkurve wird das rollende Besatzplateau alternierend in die jeweilige Kammer gefahren. Es ist notwendig, dass beide Kammern sowohl in der Temperatur und in der Brennatmosphäre als auch im Ofendruck getrennt gesteuert und geregelt werden. Das Regelschema geht aus **Bild 7** hervor.

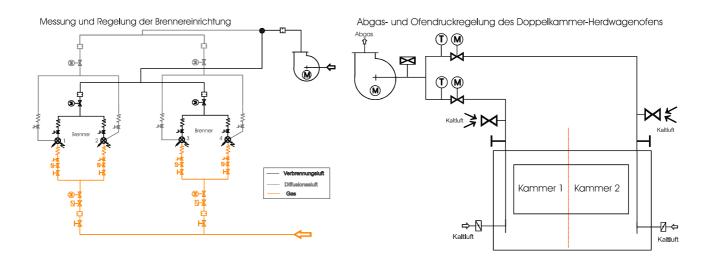


Bild 7: Mess- und Regeleinrichtung des Doppelkammer – Herdwagenofens

Als Brenner setzt man die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens entwickelten Rekuperaturbrenner [5] ein, die nach dem im **Bild 8** gezeigten Schema aufgebaut sind.

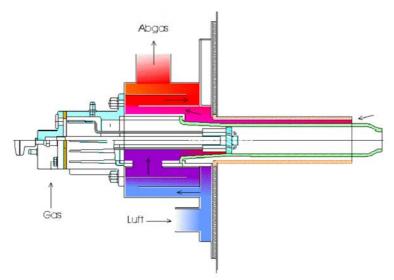


Bild 8: Schema des Rekuperatorbrenners

Die zur erwartende Energie-Ersparnis wird durch die Möglichkeit des wahlweisen Einsatzes von Rekuperator- und Normal-Brennern messbar sein.

#### 4.5 Messung der Bruchenergie

Im Fachbereich Werkstofftechnik der Fachhochschule Nürnberg wurde im Rahmen des Forkeram 1-5-Projektes ein Versuchsaufbau zur Messung der Bruchenergie erstellt. Der Aufbau und das Mess-Prinzip sind der bekannten Kerbschlagzähigkeitsmessung entnommen. Die verwendeten Porzellanprobestäbe sind mit 3 x 4 x 45 mm kleiner dimensioniert als in der Metallindustrie üblich. Die Schlagenergie kann für jeden Probentyp durch beliebige Auslenkung des Pendelhammers so eingestellt werden, dass sie gerade ausreicht, um den Probestab zu zerbrechen. Nach dem Bruch schwingt der Hammer auf einen durch die Bruchenergie verringerten Winkel durch. Dieser Winkel wird über einen Hall-Winkel-Sensor auf ein Digital-Speicher-Oszilloskop übertragen und kann dort ausgelesen werden. Aus der Winkeldifferenz von Auslenkung und Durchschwingung nach dem Bruch kann die Bruchenergie ermittelt werden.

Messungen der Bruchenergie nach diesem Verfahren mit Porzellan-, Aluminiumoxidund Zirkonoxid-Proben zeigen, dass die Verhältnisse der Bruchenergien richtig

dargestellt werden. Es ist notwendig, eine Verbesserung der Messwertregistrierung vorzunehmen.

Mit diesem Verfahren werden mit einem geringen Probenpräparationsaufwand z.B. verfahrens- oder rohstoffbedingte Änderungen der Materialeigenschaften erkannt. Da Geschirrporzellan im wesentlichen durch Stoß oder Schlag beansprucht wird, wird diese Prüfung weiter verfolgt, und eine Korrelation zu den K<sub>1C</sub>-Werten geprüft.

#### 5 Zusammenfassung

Das wirtschaftlich interessante Schnellverglühen und der schnelle Glattbrand von Porzellan ist bei guter Qualität dann zu realisieren, wenn beim schnellen Glattbrand der Sekundärmullitbildung ausreichend Zeit zur nadelförmigen Kristallisation gegeben wird. Die optimale Brennkurve weist bei mit dem üblichen Schnellbrand vergleichbarer Brennzeit stärkere Temperaturanstiege und mehrere Temperaturplateaus auf.

Die Ofentechnik passt sich durch veränderte Ofenraumgeometrien und durch verbesserte Regel- und Steuerungsmethoden den neuen Anforderungen an. Das entwickelte thermo-optische Messverfahren mit der Laser-flash-Methode eignet sich zur Beurteilung des Sinterprozesses und im besonderen zur Beurteilung des entscheidenden Kriechfestigkeits-Kriteriums.

Signifikante Unterschiede der  $K_{1C}$ -Werte der unterschiedlich gebrannten Flachware konnten nicht festgestellt werden; eine Korrelation zu den  $K_{1C}$ -Werten mit der neuen Methode zur Messung der Bruchenergie muss noch geprüft werden.

#### 6 Literaturverzeichnis

- [1] Raether, F., Hofmann, R., Müller, G. und Sölter, H.J.:
  - A novel thermo-optical measuring system for the in situ study of sintering processes.
  - J. of Thermal Analysis 53 (1998) 717-35
- [2] Raether, F., Springer, R. und Beyer, St.:
  - Optical dilatometry for the control of microstructure development during sintering.
  - Materials Research Innovations, Volume 4, No. 4, März 2001

[3] Dannert, C., Durschang, B., Raether, F., Becker, F.:

Optimisation of sintering processes for porcelain using in-situ measuring methods

Beitrag zur Materials Week, München 2000

http://www.proceedings.materialsweek.org/proceed/mw2000 532.pdf

- [4] Becker, F.: Computersimulation zur Lösung wärmetechnischer Aufgaben im keramischen Ofenbau, cfi/Ber.DKG 78 (2001), Nr. 5, D1-D6
- [5] Riedhammer GmbH, europäische Patentanmeldung 0011 6373.2 Rekuperatorbrenner

# 7 Veröffentlichungen

#### Vorträge:

Becker F.: *Exactly controlled firing processes for better ceramic products*. Symposium F3.1 "Ceramics/Ceramics Processing", EUROMAT `99; München, 27.-30.9.1999

#### Publikationen:

Becker F.: Computersimulation zur Lösung wämetechnischer Aufgaben im keramischen Ofenbau. Cfi/Ber. DKG 78 (2001) D9-D13

#### Posterbeiträge:

F. Raether, F. Becker, R. Ebert, *Produktoptimierte Brenntechnik*, München, Materialica 2000

# Produktoptimierte Brenntechnik

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

Sintergeschwindigkeit | %/min

0,000

0.009

0,000 0.004

0.003

-0.002

in industrieller

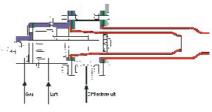
Brenhaunespl

# Zielsetzung

Zeitliche Verkürzung des Porzellanbrandprozesses

# Simulation und Optimierung

- Übertragung der industriellen Brennatmosphäre auf Laboröfen
- Analyse des Gefügezustandes durch In-situ-Messungen
- Neue Brennkurven mittels "kinetic field"
- Sinterumformversuche und Schwindungssimulation mittels finiten Elementen



1200

Temperatur [°C]

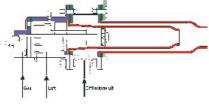
brand in Abhängigkeit der Brennatmosphäre

Sintergeschwindigkeiten beim Porzellan-

Nevartiger Rekuporatorbrenner

# Umsetzung

 Durchlaufofen als "Hintereinanderschaltung von Kammeröfen" für extreme Temperaturprofile mit neuartigen Rekuporatorbrennern



# Projektpartner









Bayerischer Forschungsverbund für keramische Materialentwicklung und Prozeßtechnik

#### 5 Bereich II: Prozessinnovation Technische Keramik

Projekt II-1: Kostenoptimierte und prozesssichere Herstellung von Bauteilen aus Keramik durch neuartige Bindersysteme und Numerische Simulation

Projekt II-2: Rheologische und strömungsmechanische Untersuchungen an Schlickern zur Herstellung großer Keramiksubstrate mit geringer Dickentoleranz über das Foliengießverfahren

Projekt II-3: Verbesserung der Prozesssicherheit bei der Formgebung mittels Schneckenextrudern bei Massen für keramische Hochleistungswerkstoffe

Projekt II-4: Neue Wege zur Erhöhung von Integrationsdichte und Mehrfachnutzen hoch-integrierter keramischer Mehrlagenschaltungen

#### Projekt II-1

# Kostenoptimierte und prozesssichere Herstellung von Bauteilen aus Keramik durch neuartige Bindersysteme und Numerische Simulation

#### **Projektleitung**

CeramTec AG Tel.: 09123-77252 Fax: 09123-77465 Dr. Peter Stingl 91192 Lauf Email: stingl.ceramtec@t-online.de

## Projektpartner

ANCeram GmbH & Co. KG Tel.: 09208-65910 Dr. Dieter Brunner Fax: 09208-659144 Esbachgraben 21 Email: brunner@anceram.de

95463 Bindlach

Dorst Maschinen- und Anlagenbau GmbH Tel.: 08851-188203 Rudolf Kraus Fax: 08851-188468 82431 Kochel am See Email: welcome@dorst.de

TeCe Technical Ceramics GmbH & Co. KG Tel.: 09287-80751 Dr. Hans-Jürgen Pohlmann Fax: 09287-80783 Lorenz-Hutschenreuther-Str. 81 Email: pohlmann@tece-selb.de

95100 Selb

Universität Bayreuth Tel.: 0921-555500 Lehrstuhl Keramik und Verbundwerkstoffe Fax: 0921-555502 Prof. Dr. Günter Ziegler Email: Guenter.Ziegler@uni-bayreuth.de 95440 Bayreuth









#### 1 Ziele

Die Ziele des Verbundvorhabens sind:

- Entwicklung alternativer organischer Additivsysteme f
  ür die presstechnische Formgebung von keramischen Werkstoffen,
- Verbesserung des Verständnisses der Verdichtungsvorgänge beim axial- bzw. isostatischen Pressen von keramischen Werkstoffen durch die Weiterentwicklung und den Einsatz numerischer Simulationsverfahren,
- Entwicklung organischer Bindersysteme für Siliciumnitrid- und Siliciumcarbidkeramiken mit verbesserter Grünbearbeitbarkeit und umweltverträglicherem Ausbrennverhalten.
- Entwicklung, Einführung und Test eines neuen Pressen- und Adapterkonzeptes für die Technische Keramik

Der angestrebte Nutzen besteht in der Verbesserung der Massen für die Axialpresstechnologie im Vergleich zu den Standardversätzen. Insbesondere sind dies konstante Organikeigenschaften, geringerer Pressdruckbedarf, Reduzierung der Organikmengen und Erhöhung der Grünkörperfestigkeit. Hierdurch werden die Prozesssicherheit und Ausbeute erhöht und die Fertigungskosten durch längere Werkzeugstandzeiten und geringere Wärmebehandlungskosten reduziert.

Ein weiterer Nutzen besteht in der Reduzierung der Bearbeitungskosten von Siliciumnitrid- und Siliciumcarbid-Grünkörpern durch eine gezielte Auswahl der Organikkomponenten unter gleichzeitiger Reduzierung der Organikmenge und in der damit verbundenen Reduzierung von kritischen Ausbrennprodukten, die bei der thermischen Zersetzung der temporären Binder entstehen.

Durch den Einsatz der numerischen Simulationstechnik soll das Verständnis der Verdichtungsvorgänge erhöht werden und damit die Presswerkzeugauslegung verbessert, der Bauteilverzug reduziert und die Hartbearbeitungskosten gesenkt werden.

Mittels des neuen Pressenkonzepts sollen ein schnellerer Werkzeugwechsel und kürzere Einrichtzeiten erzielt und die Presswerkzeuge durch Verlagerung von Funktionen in die Presse einfacher und somit kostengünstiger werden.

#### 2 Ausgangssituation

Der internationale Wettbewerb und der damit verbundene zunehmende Kostendruck zwingen die Unternehmen zu einer starken Flexibilisierung und möglichst weitgehenden Automatisierung des gesamten Herstellprozesses von Bauteilen aus keramischen Hochleistungswerkstoffen. Grundvoraussetzung hierfür sind beherrschte Prozesse vom Rohstoff bis zum Fertigteil. Die Projektpartner aus der Industrie haben sich in dem Projekt zusammengeschlossen, da sich deren Interessen zum einen in Bezug auf die Verbesserung der organischen Systeme für die Pressformgebung und zum anderen auf die Weiterentwicklung der numerischen Simulationstechniken für die Press- und Sinterprozesse überschneiden.

#### 3 Zusammenarbeit mit den Partnern

Die Komplexität des Projektes mit vier Industriefirmen (ANCeram, CeramTec, Dorst, TeCe ) und zwei Forschungsinstituten (IMA-Bayreuth, IWM-Freiburg) erfordert eine starke Strukturierung der Aktivitäten und Zusammenarbeit. Der Verbundcharakter des Projekts und der Know-how-Transfer werden dadurch gewährleistet, dass zweimal jährlich Gesamtprojekttreffen durchgeführt werden, in denen über den aktuellen Stand der Entwicklungen in den Teilprojekten berichtet und die weitere Vorgehensweise abgestimmt werden. Neben den Gesamtprojekttreffen erfolgen eine Vielzahl von Teilprojekttreffen und bilateralen Aktivitäten auf der Arbeitsebene. Außerdem wird durch die Inanspruchnahme der Forschungsinstitute IMA und IWM als Koppelstelle für die Industriepartner der Verbundcharakter des Projekts deutlich kurzfristigen Personalabgängen Aufgrund von Projektpartner IMA in der Restlaufzeit des Projekts seine Aktivitäten in diesem Projekt.

# 4 Durchführung der Arbeiten

## 4.1 Teilprojekt: "Alternative Organiksysteme"

Der Bearbeitungszeitraum des Teilprojekts erstreckte sich von Februar 1999 bis März 2001. Ab September 2000 stand die Erprobung verschiedener zwischenzeitlich als wirksam erkannter Additive im Vordergrund. Dies gilt vor allem für die Dispergator- und Binderkomponenten im Falle TeCe und das Bindersystem für CeramTec auf der Basis des in der Anfangsphase etablierten Vortestverfahrens. Generell galt als Zielstellung, ein Verständnis zwischen der Molekülstruktur der

Organikkomponeten und den daraus resultierenden Grünkörpereigenschaften zu entwickeln. Deshalb wurden in die Untersuchungen für Vergleichszwecke eigensynthetisierte Polymere sowohl mit Binder- als auch mit Dispergatorfunktion mit einbezogen, wobei für die Anwendungen bei beiden Industriepartnern (CeramTec und TeCe) die Priorität auf den Binderkomponenten lag.

4.2 Teilprojekt: "Numerische Simulation", IWM - ANCeram - CeramTec - TeCe Für die beiden Projektpartner ANCeram und TeCe wurden verschiedene Pulver (zwei AIN; SSiC und SSN) charakterisiert, um die simulationsrelevanten Werkstoffkennwerte zu bestimmen. Für CeramTec waren entsprechende Kennwerte aus einem früheren Projekt bekannt. Um das Verdichtungsverhalten zu bestimmen, wurden zuerst Pressversuche durchgeführt. Bild 1 zeigt zwei aufgenommene Presskurven für AIN.

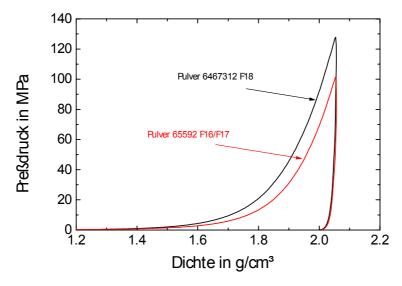


Bild 1: Presskurven von AIN

Das untersuchte SSN Pulver zeigte ein deutliches zeitabhängiges Verhalten: Bei festgehaltenem Stempel sinkt der Druck ab. Bei dem SSiC Pulver ist dieses Absinken der Kraft bei konstanter Dehnung weniger ausgeprägt. Neben diesen Versuchen wurde auch der Reibungskoeffizient zwischen Pulver und Matrize bestimmt. Außerdem wurden bei Industriepartnern aktuellen den die Prozessparameter (Sprühgranulat und Presseneinstellungen) incl. den betriebsüblichen Schwankungsbreiten ermittelt.

## 4.3 Teilprojekt: "Neues Pressenkonzept", CeramTec- Dorst

Das neue Pressenkonzept, das auf der Basis der DACS15-Pressen entstanden ist, wurde in der Produktion der CeramTec eingeführt, dafür notwendige Pressadaptoren konstruiert und gebaut und auf Serieneignung geprüft. Anfallende Optimierungsarbeiten wurden durchgeführt.

#### 5 Ergebnisse

# 5.1 Teilprojekt: "Organiksysteme"

Die Grundlage zur Stabilisierung einer keramischen Suspension bildet die Wechselwirkung der Partikeloberfläche mit dem Dispergatormolekül. Dabei verändern sich die Ladungsträger in Form von funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche vor allem in Abhängigkeit vom pH-Wert, der gleichzeitig auch die Konformation der Dispergatormoleküle, insbesondere bei langkettigen Polymeren beeinflusst. Oftmals können Stoffe, z.B. Polyacrylsäuren, sowohl Dispergator- als auch Binderfunktion aufweisen, wobei eine Einteilung zum größten Teil über das Molekulargewicht möglich wird. Als Dispergatoren kamen generell im vorliegenden Projekt nur Polymere mit niedrigen Molmassen von 1000 - 10000 g/Mol zur Anwendung. Die eine Gruppe sind Tenside, die im Wesentlichen nur eine sterische Stabilisierung bewirken. Die zweite Gruppe sind Polyelektrolyte, die sich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Komplexbildung auf die Oberfläche des keramischen Materials legen und dort die Ladungsdichte erhöhen. Werden sie lang genug gewählt (M=1000-10000 g/mol), so kommt es zu einer elektrosterischen Stabilisierung.

Als Bewertungskriterien für die Versuche wurde das rheologische Verhalten, insbesondere das Viskositätsniveau, der Verlauf des ESA-Signals bei der elektrokinetischen Schallanalyse und die Lage und Form der aus den lasergranulometrischen Untersuchungen resultierenden Partikelgrößenverteilungen angesehen.

#### Dispergator-Auswahl für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CeramTec)

Kommerziell erhältliche Polyelektrolyte können sowohl Polyanionen als auch Polykationen darstellen. Je nachdem, welcher Polyelektrolyt eingesetzt wird, lässt sich die Oberflächenladung beeinflussen. Dies wird im Folgenden gezeigt. Als Polyanion dient in den Versuchen Polyacrylsäure, als Polykation Polyethylenimin. Ihre jeweilige Struktur ist in Bild 2 dargestellt.

sich ausnahmslos um kommerziell verfügbare Produkte, wobei Wert auf die Charakterisierbarkeit gelegt wurde. Letztlich resultierte aufgrund verbesserter Sprühschlicker-Eigenschaften insbesondere hinsichtlich der günstigeren Partikelgrößenverteilung ein Produkt der Firma BYK-Chemie (Wesel). Nachteilige Auswirkungen auf die Grünkörper-Eigenschaften konnten nicht festgestellt werden.

#### Binderentwicklung für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (TeCe)

In Bezug auf die Entwicklung alternativer Binder konnte gezeigt werden, dass allgemein weiche, dehnbare Binder zu einer Verbesserung der Bearbeitbarkeit von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> führen. Diese Aussage ist unabhängig von der eingesetzten Stoffklasse des Polymers. Dadurch wird es jetzt relativ einfach, geeignete Binder aus der Vielzahl möglicher Verbindungen zu identifizieren. Anstatt wie bisher den Binder empirisch zu ermitteln, ist es nun möglich, Betrieben der chemischen Industrie als mögliche Lieferanten konkrete Anforderungen an einen Binder mitzuteilen. Nach den Ergebnissen der Untersuchungen sollten geeignete Polymere primär folgende Eigenschaften aufweisen:

- wässrige Basis
- toxisch unbedenklich
- hohe Dehnbarkeit

Aus diesen Anforderungen ergibt sich eine Reihe von Stoffgruppen, von denen im Wesentlichen drei erprobt wurden:

- Polyurethan
- Poly-(styrol-co-butadien)
- Polyacrylat

Bei den Versuchen zur Grünbearbeitbarkeit beim Industriepartner TeCe wurde festgestellt, dass auch die Konzentration der Binderkomponente einen erheblichen Einfluss nicht nur auf die Sprödigkeit der Grünkörper sondern auch auf die Standzeit der Werkzeuge bei der Grünbearbeitung hat. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Bild 3 zusammengestellt.

Sowohl das Polyacrylat als auch das Poly-(styrol-co-butadien) übertreffen den Standardbinder der Fa. TeCe. Das Polyurethan zeigt zwar ebenfalls deutlich höhere Standzeiten, jedoch einen noch zu großen Kantenausbruch. Dieser könnte dadurch reduziert werden, dass dieses Polymer mit einer höheren Konzentration eingesetzt wird (z.B. mit ~9 Gew.%, also vergleichbar mit dem Standardbinder). Mit Abschluss des Projekts ist es nun möglich, mehrere Binder aufzuzeigen, die bei geringerer oder vergleichbarer Konzentration wie im Vergleich zum Standardbinder eine

Verdoppelung der Werkzeugstandzeit zulassen, ohne sich dabei negativ auf die Eigenschaften der Sinterkörper auszuwirken.

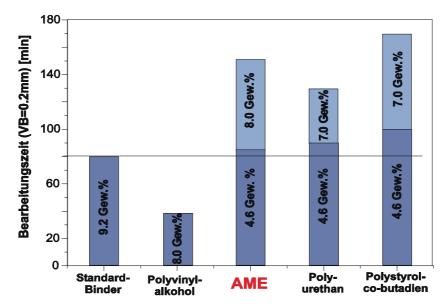


Bild 3: Werkzeugstandzeit in Abhängigkeit von Art und Konzentration der Binderkomponente (AME: Acrylsäuremethylester-basiertes, eigensynthetisiertes Polymer)

## Binderentwicklung für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CeramTec)

Neben einer Vielzahl von Anforderungen an ein alternatives Organiksystem waren die wesentlichen Punkte, die speziell durch die Binderkomponente gewährleistet werden sollten:

- Versprühbarkeit (als grundsätzliche Voraussetzung)
- Reduktion des Pressdrucks
- Erhöhung der Grünkörperfestigkeit
- Redispergierbarkeit des Grünkörpers bzw. des Granulats

In einer Vielzahl von Vorversuchen wurde festgestellt, dass eine Redispergierbarkeit der Grünkörper nur dann gegeben ist, wenn wasserlösliche Binder eingesetzt werden. Damit konnte die große und normalerweise sehr vielversprechende Gruppe der Polymerdispersionen praktisch nicht zum Einsatz kommen. Zur Reduktion des Pressdrucks bietet sich die Zugabe von Schmiermitteln an, wie beispielsweise Polyethylenglykole oder Wachse. Nachteil dieser Schmierstoffe ist, dass es zwar immer zu einer deutlichen Absenkung des Pressdrucks kommt, dies jedoch mit einer deutlichen Reduktion der Festigkeit verbunden ist. Dieser Effekt beruht hier wahrscheinlich

auf der Unmischbarkeit der wasserlöslichen mit den wasserunlöslichen organischen Additiven.

Sowohl in Labor- als auch bei Sprühversuchen konnte festgestellt werden, dass sich flüssige Schmiermittel, wie z.B. hydrophobe Öle oder hydrophile Polyglykole negativ auf die Grünkörperfestigkeit auswirken. Deshalb sollten nur Schmiermittel gewählt werden, die bei Raumtemperatur in einem festem Aggregatzustand vorliegen.

Als besonders problematisch haben sich Versuche zum Ersatz der standardmäßig bei CeramTec eingesetzten Zellulose-Komponente gezeigt. Durch die Doppelfunktion als Verdicker und Binder ist der Ersatz schwierig und bei den speziellen Vorgaben praktisch nicht möglich. Die Untersuchungen konzentrierten sich daher auf alternative Bindersysteme auf der Basis von Polyurethan und vor allem Polyvinylpyrrolidon.

Im Ergebnis ist es mit zwei unterschiedlichen Polymeren gelungen, alternative Binderpolymere anzubieten, die ein ähnliches Potenzial haben wie der Binder des Standardversatzes. Dabei kommt kommerziell verfügbaren Copolymeren auf der Basis von Polyvinylpyrrolidon (VP) und Polyvinylacetat (VA) die derzeit größte Bedeutung zu. Die sichere Beschaffbarkeit und die Verfügbarkeit einer ganzen Produktreihe mit variablem VP/VA-Verhältnis ist gegeben. Die letzte Serie von Sprühversuchen hat Ansatzpunkte zur weiteren Optimierung aufgezeigt.

#### 5.2 Teilprojekt: "Numerische Simulation"

Im Simulationsteil wurden Berechnungen für alle drei Projektpartner durchgeführt und mehrere Hilfsprogramme entwickelt. So wurde ein kleines Programm geschrieben, das aus dem Pressnetz in Pressendstellung das Netz für die Sintersimulation erzeugt. Bisher war dazu die eigenständige Erstellung eines Sinternetzes notwendig.

#### Simulationsergebisse für CeramTec

Weiterhin wurden Routinen entwickelt, welche die Abweichung der gesinterten Form von der Idealform bestimmen und automatisch Vorschläge für eine Konturierung von Ober- und Unterstempel machen. Auch die Pulverschüttung wird entsprechend der Kontur des Unterstempels korrigiert. Die Ergebnisse eines Demobeispiels sowie einer realen Dichtscheibe der Firma CeramTec zeigen, dass durch eine Konturierung