

Inhalt

Bereits geringe Mengen organische Bestandteile führen in dichtgebrannten keramischen Erzeugnissen zu sog. schwarzen Kernen, wenn sie nicht während der Aufheizperiode ausgebrannt werden. Die Ausbrenngeschwindigkeit wird durch die Dichte des Scherbens, durch die Atmosphäre während des Brandes und durch die Menge der im Scherben enthaltenen organischen Bestandteile beeinflusst. Die Einflüsse von Massezusammensetzung, Preßdruck und Brenngeschwindigkeit werden beschrieben.

Black Cores in Ceramic Products

Even minute quantities of organic constituents can produce the so-called black cores in dense-fired ceramic products, if they are not burned out during the heating-up period. The rate of burning out is governed by the density of the body, the atmosphere during firing, and the amount of organic matter contained in the body. The effects of body composition, making pressure and rate of firing are described.

Coeurs noirs dans des produits céramiques

Déjà des quantités minimes de matières organiques produisent dans des objets céramiques à cuisson compacte ce qu'on nomme des coeurs noirs quand elles ne sont pas brûlées durant la période de montée de la cuisson. La durée de cette combustion dépend de la capacité du tesson, de l'atmosphère pendant la cuisson et de la quantité de matières organiques contenues dans le tesson. Description des influences de la composition de la pâte, de la force de la presse et de la rapidité de la cuisson.

Im Innern von dichtgebrannten oder fast dichtgebrannten keramischen Produkten findet man bisweilen eine graublau oder auch schwarze Verfärbung, welche im Sprachgebrauch dunkler oder schwarzer Kern genannt wird. Manchmal werden diese Erscheinungen auch als Monde bezeichnet. Bei dickwandigen keramischen Scherben wie z. B. bei Klinkern oder keramischen Trommelfuttersteinen sind diese Verfärbungen schon sehr lange bekannt. Man findet sie jedoch auch in Steinzeugfliesen und auch in keramischen Spaltplatten.

Der dunkle Kern ist bei unglasiertem Scherben grundsätzlich von einem hellen Rand umgeben, der die Originalfarbe des Scherbens hat. Dieser sauber gebrannte Rand hat eine ziemlich gleichmäßige Breite und ist nur an den Seiten etwas breiter, an denen die Oberfläche des Scherbens während des Brandes einer besseren Konvektion zugänglich war, also besser von der Atmosphäre des Brennkanals umgespült werden konnte.

Bei diesen schwarzen Kernen handelt es sich um die Reste, oder auch nur noch um die Spuren von organischen Verbindungen, die mit einem oder mehreren Rohstoffen in die Masse gelangt sind oder später durch ein Additiv in die Masse hineingebracht wurden. Diese organischen Verbindungen unterliegen beim Erhitzen einer thermischen Zersetzung, welche schon bei 300°C beginnen kann. Bei dieser thermischen Zersetzung werden brennbare Gase abgespalten und dringen durch den porösen Scherben in die Atmosphäre des Brennraumes. Im Scherben zurück bleiben mit steigender Temperatur immer stabilere Verbindungen, die aufgrund ihres immer höher werdenden Anteiles an Kohlenstoff eine sehr dunkle, meistens sogar eine schwarze Farbe annehmen.

Diese Verbindungen, die zuerst den ganzen Scherben gleichmäßig durchsetzen, werden oberhalb der Reaktionstemperatur des Kohlenstoffes mit dem Sauerstoff, also oberhalb des Zündpunktes, langsam von der Oberfläche her aus dem Scherben herausgebrannt. Dieser Ausbrennvorgang erfolgt in der Weise, daß Sauerstoffmoleküle in den Scherben bis zum Rand des schwarzen Kernes eindiffundieren, sich dort mit dem Kohlenstoff zu Kohlendioxid verbinden, und dieses wieder zur Oberfläche des Scherbens zurückwandert. Auf diese Art wird der schwarze Kern kleiner bzw. herausgebrannt.

Die Geschwindigkeit dieses Ausbrennvorgangs d. h., wie schnell die Oberfläche des schwarzen Kernes nach innen wandert, ist von mehreren Faktoren abhängig. Als wichtigste Punkte hierfür sind zu nennen:

1. Der Sauerstoffpartialdruck, der während der Ausbrennphase die zu brennenden Formteile umgibt.
2. Der Gasdiffusionswiderstand des zu brennenden Materials während der Ausbrennphase.
3. Die Menge der auszubrennenden organischen Bestandteile im Scherben und
4. die zum Ausbrennen der organischen Bestandteile zur Verfügung stehende Zeit.

Die meisten keramischen Erzeugnisse werden heute in Öfen mit direkter Befeuerung gebrannt, also in Öfen, bei denen die Rauchgase direkt zur Wärmeübertragung auf das Brenngut verwendet werden. In diesen Öfen sind die zu brennenden Formlinge während des Aufheizvorganges und somit auch während der Zeit des möglichen Ausbrennvorganges von Rauchgasen umgeben. Nun ist jeder in der heutigen Zeit mit ihren hohen Energiekosten bemüht, keramische Öfen wärmewirtschaftlich so günstig wie möglich zu brennen, d. h., man versucht mit so wenig Energie wie möglich auszukommen. Deswegen versucht man das Wärmepotential, das zur Wärmeübertragung dient, so hoch wie möglich einzustellen. Man strebt also eine möglichst 100%ige Verbrennung an, mit einem Luftüberschuß, der so gering wie möglich ist. Da dies bei dem heutigen technischen Stand der Brennaggregate und den hochentwickelten Steuerungen gut möglich ist, werden in den Rauchgasen sehr geringe Luftüberschüsse und somit ein sehr geringer Sauerstoffpartialdruck erzielt. Der Sauerstoffpartialdruck ist aber der Ausbrenngeschwindigkeit des schwarzen Kernes direkt proportional. Wenn sich also in dem Rauchgas noch 4% O₂ befinden, so beträgt die Ausbrenngeschwindigkeit nur ca. 20% des Wertes, der in reiner Luftatmosphäre,

also z. B. in einem gemuffelten Ofen oder in einem elektrisch beheizten Ofen möglich wäre.

Von wesentlichem Einfluß auf die Ausbrenngeschwindigkeit des schwarzen Kernes ist der Gasdiffusionswiderstand des zu brennenden Scherbens, und dieser hängt wieder von mehreren Einflußfaktoren ab.

Da ist zunächst die Zusammensetzung der Masse zu nennen. Eine Masse mit sehr viel plastischen Anteilen, also mit einer großen inneren Oberfläche und einer hohen Packungsdichte, wird der Diffusion des Sauerstoffes und des Kohlendioxides wesentlich mehr Widerstand entgegenzusetzen, als eine magerer eingestellte Masse. Hierbei spielt nicht nur das Volumen des offenen Porenraumes eine Rolle, sondern der Porendurchmesser, da bekanntlich die Gasdurchlässigkeit mit kleiner werdendem Durchmesser der Poren abnimmt, auch wenn die Summe der offenen Porenquerschnitte gleichbleibt.

Bei plastisch hergestellten Formlingen ergibt sich zwangsläufig eine gewisse Porosität durch die Feuchtigkeit, die bei Ende der Trockenschwindung noch in der Masse enthalten ist. Jedoch sind hier auch erhebliche Unterschiede des Diffusionswiderstandes möglich. Gemagerte und vor allem grob gemagerte Massen verhalten sich hierbei günstiger, da durch die Behinderung der Schwindung der Tonmasse durch die unplastischen Anteile Gefügelockerungen und Mikrorisse in den Scherben auftreten, die den Gasaustausch begünstigen.

Bei Formlingen, die im Trockenpreßverfahren hergestellt werden, kommen neben der Massezusammensetzung als weitere Einflüsse auf die Ausbrennbarkeit der schwarzen Kerne die Art der Masseaufbereitung und die Verdichtung der Formlinge durch den Preßdruck hinzu, und auch hier, wie im allgemeinen, stehen die Forderungen zur Erzielung einer guten Ausbrennfähigkeit zu den Forderungen zur Erzielung einer guten Scherbenqualität in direktem Gegensatz.

Je intensiver eine Masse aufbereitet ist, je besser die tonigen Bestandteile aufgeschlossen sind, um so größer wird die innere Oberfläche, um so kleiner werden die Porendurchmesser und um so schlechter wird somit die Ausbrennfähigkeit.

Die Abhängigkeit des Gasdiffusionswiderstandes vom Preßdruck liegt auf der Hand. Hier stellt sich höchstens die Frage nach der Größe des Einflusses. In Abb. 1 wird die Abhängigkeit vom Preßdruck an zwei Massen dargestellt und zwar eine Masse mit etwas mehr und die andere mit etwas weniger Tonanteil. Als zweiter Parameter wurde die Tiefe der ausgebrannten

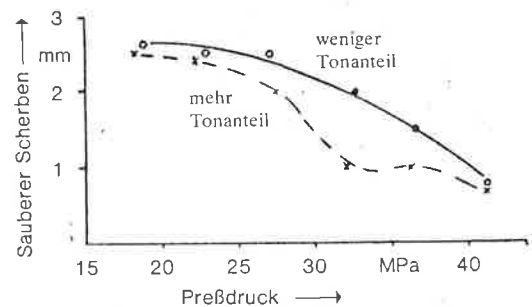


Abb. 1 Abhängigkeit des schwarzen Kernes vom Preßdruck bei der Herstellung der Platten

Scherben aufgetragen, also der saubere Rand des keramischen Formkörpers. Auffallend ist, daß die Ausbrenngeschwindigkeit sich nicht linear mit dem angewendeten Preßdruck ändert, und daß auch Unterschiede von Masse zu Masse bestehen. Offensichtlich werden bei bestimmten Preßdrücken unterschiedliche Porensysteme geschlossen und somit von ihrer Beteiligung am Gasaustausch ausgeschlossen.

Ganz entscheidend für die Ausbrenngeschwindigkeit der schwarzen Kerne ist natürlich die Menge der organischen Bestandteile, die zur Bildung des schwarzen Kernes geführt haben. In einer Versuchsreihe wurden einer Masse für Bodenfliesen, die normalerweise keine schwarzen Kerne hat, gezielt organische Bestandteile zugegeben und die Tiefe des saubergebrannten Scherbens gemessen (Abb. 2)

* GAIL AG., Gießen

Die Fliesen wurden mit einem Preßdruck von 29 MPa gepreßt und in einem mit Ferngas beheizten Schnellbrandofen in 3 h gebrannt. Auffallend ist, welche geringe Menge an organischen Bestandteilen bereits zur Bildung des schwarzen Kerns geführt hat.

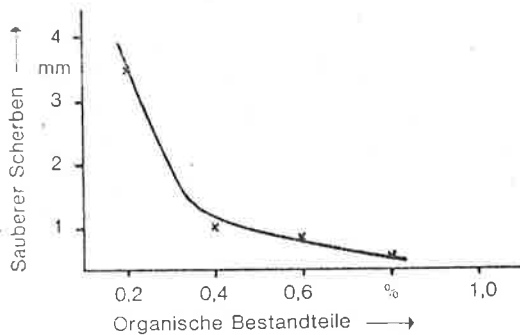


Abb. 2 Abhängigkeit des schwarzen Kerns von dem Anteil organischer Bestandteile im Scherben

Nun gibt es in der tonverarbeitenden keramischen Industrie zahlreiche Möglichkeiten und Ursachen für den Gehalt der Massen an organischen Bestandteilen. Viele Steinzeugtone und auch feuerfeste Tone enthalten organische Bestandteile, welche meistens schon fein verteilt sind oder bei der Aufbereitung der Masse fein verteilt werden. Ein Anteil von 3 bis 5 % organischer Bestandteile sind keine Seltenheit. Zur Beseitigung der schwarzen Kerne ist auch eine Feinmahlung gröberer organischer Bestandteile wirkungslos, da es hier nur auf die Menge der organischen Bestandteile ankommt. Darüber hinaus werden einzelnen Massen organische Substanzen zugesetzt mit dem Zweck, die Verarbeitungseigenschaften oder die Trocknungseigenschaften von Formlingen zu verbessern. Erwähnt seien hier nur Methylzellulose oder Dekanterstoff, ein Abfallprodukt der Papierindustrie, welche manchmal bei der plastischen Verarbeitung von Massen verwendet werden. Aber auch für Massen, die im Trockenpreßverfahren verarbeitet werden, gibt es Zusätze, um die Rißanfälligkeit zu verringern, wie z. B. Öle oder Wachsemlulsionen, welche ebenfalls zur Bildung schwarzer Kerne beitragen.

In weiten Teilen der keramischen Industrie, die mit dem Trockenpreßverfahren arbeiten, hat sich die Herstellung der Trockenpreßmasse mittels Sprühtrockner durchgesetzt. Um hier möglichst wenig Energie aufwenden zu müssen, ist eine optimale Verflüssigung des Schlickers sehr wichtig. Dabei haben sich in vielen Fällen Verflüssigungsmittel bewährt, welche Huminsäuren oder andere organische Bestandteile enthalten und somit auch einen Beitrag zur Bildung schwarzer Kerne in den Formlingen leisten. Von wesentlichem Einfluß auf das Ausbrennen der schwarzen Kerne ist schließlich noch die Zeit, in der sich die Formlinge in dem Temperaturbereich befinden, in dem der Ausbrennvorgang stattfindet.

Der Beginn des Ausbrennens der organischen Bestandteile hängt von ihrer chemischen Zusammensetzung ab, liegt aber etwa zwischen 600 und 700°C, und es endet, wenn entweder alle brennbaren Bestandteile herausgebrannt sind, oder wenn der Scherben durch die fortschreitende Sinterung so dicht geworden ist, daß der Ausbrennvorgang zum Stillstand kommt.

Das Verbrennen der organischen Bestandteile findet also in einem Teil der Aufheizkurve statt, der normalerweise recht schnell durchfahren werden kann, ohne mit Fehlern an den keramischen Formlingen rechnen zu müssen, und dieser Zeitraum dauert beim Brennen in modernen Schnellbrandöfen oft weniger als eine halbe Stunde.

Die schwarzen Kerne sind bei unglasiertem Material immer von einer Schicht sauberen Scherbens umgeben. Die Breite dieser sauber gebrannten Schicht wird im wesentlichen von vier Faktoren bestimmt, welche direkt proportional oder umgekehrt proportional auf sie einwirken. Anschaulich kann man es in folgender Formel ausdrücken:

$$l = \frac{P_{O_2} \cdot t}{m_o \cdot f} \cdot k, \text{ wobei}$$

l die Breite des sauberen Scherbens, P_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck an der Oberfläche des Formlings, t die Ausbrennzeit, m_o der Anteil organischer Bestandteile im Scherben, und f der Gasdiffrusionswiderstand des Scherbens ist.

Bei glasierten keramischen Formlingen kann es auch vorkommen, daß die Glasur die Oberfläche des Scherbens geschlossen hat, ehe die Reaktionstemperatur zwischen den organischen Bestandteilen und dem Sauerstoff der Rauchgasatmosphäre erreicht war. Dann reicht der schwarze Kern bis an die Glasur und führt dort oft zu Aufkockungen.

Es stellt sich die Frage: Führen schwarze Kerne in keramischen Erzeugnissen zu einer Qualitäts- oder Wertminderung?, und dies speziell, weil in einigen Normen ein homogener durchgesinterter Scherben gefordert wird. Bei schwach auftretenden schwarzen Kernen, also dann, wenn es sich um sogenannte blaue Kerne handelt, ist meistens nur die Reduktion der Eisen- und Titanverbindungen die Ursache für die Verfärbung. Eine Qualitätsminderung wird sich hier in keiner Weise feststellen lassen, und diese blauen Kerne sind nicht mehr als „unsichtbare Schönheitsfehler“.

In anderen Fällen enthalten schwarze Kerne noch so viele organische Bestandteile, daß sich bei dichtgesinterten Scherbens erste Anzeichen einer Aufblähung erkennen lassen. Hier muß von Fall zu Fall geprüft werden, ob die üblichen mechanischen Eigenschaften noch erhalten sind, bzw. die geforderten Materialeigenschaften noch erfüllt werden. Wenn dies der Fall ist, kann man auch hier nicht von einer Qualitätsminderung sprechen.

Grundsätzlich kann man davon ausgehen, daß es sich bei dem Teil des Scherbens, der durch die Einwirkung geringer Mengen organischer Bestandteile dunkel gefärbt ist, um einen keramischen Scherben derselben Qualität handelt, wie der Scherben mit der Originalfarbe. Er besitzt dieselben positiven Eigenschaften hinsichtlich Festigkeit und chemischer Beständigkeit, die den keramischen Scherbens vor vielen anderen Werkstoffen auszeichnen.

Referat

Betriebserfahrungen mit den Geräten für die Bestimmung des Literegewichtes von Kaolinschlickern.

J. Brunclik, Sklár a keramik 28 (1978) Nr. 5, S. 131-135

Das Literegewicht von Kaolinschlickern ist ein wichtiger Parameter, der seine Qualität beschreibt. Beispielsweise kann man durch die Dosierung von Verflüssigungsmitteln in Abhängigkeit von dem Literegewicht im Pumpsumpf und dem beim Füllen der Sedimentationsbecken den Sedimentationsprozeß regulieren. Im Labor und in der Industrie werden verschiedene Geräte für die Bestimmung des Literegewichtes verwendet. Erfahrungen und Ergebnisse in einem Versuchsbetrieb an verschiedenen Meßstellen werden mitgeteilt.

Photoelektrischer Analysator RAP-5

Dieses Gerät kann das Literegewicht des Kaolinschlickers kontinuierlich oder diskontinuierlich im Bereich von 1000 bis 1010 g/l messen; es wird von der Firma ZAM Ostrava nach dem tschechoslowakischen Patent Nr. 133286 hergestellt. Die Meßmethode nutzt die Tatsache aus, nach der sich die Verfärbung des Kaolinschlickers mit dem Gehalt der in der Suspension dispergierten Trockensubstanz verändert. Das Literegewicht wird dann indirekt in Abhängigkeit von der Menge der von den Kaolinteilchen reflektierten Strahlen bestimmt. Dieser „Lichtwert“ der Suspension wird photoelektrisch in ein elektrisches Signal umgewandelt. Die Meßgenauigkeit dieser Methode wird von dem Weißgehalt des Kaolins und davon beeinflusst, wie gleichmäßig die Kaolinteilchen im Schlicker verteilt sind. Die mittlere Streuung der Meßwerte ist $\pm 0,177$ g/l. Die Ergebnisse haben gezeigt, daß der photoelektrische Analysator eine genügende Genauigkeit und Zuverlässigkeit besitzt und für die Bestimmung des Literegewichtes von Kaolinschlickern mit niedrigen Konzentrationen und von Abfallwasser verwendet werden kann.

Hydrostatisches Densimeter

Dieses Gerät wird für die Bestimmung des Literegewichtes von Kaolinschlickern im Bereich von 1000 bis 1100 g/l verwendet; es wurde vom Forschungsinstitut VVUU entwickelt und durch das tschechoslowakische Patent Nr. 131339 geschützt. Im Prinzip handelt es sich um eine direkte Methode der Bestimmung des hydrostatischen Druckes des untersuchten Mediums in einem Rohr mit konstanter Höhe. Dieser Druck verursacht, daß eine Flüssigkeit mit konstanter Dichte in einem Röhrchen steigt, das mit dem Meßrohr ein kommunizierendes System bildet. Die Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist proportional dem Literegewicht des untersuchten Mediums. Die Meßgenauigkeit wird durch viele Faktoren (Bauart, hydrostatischer Druck der Meßflüssigkeit, usw.) beeinflusst; das erwähnte Gerät ist so ausgeführt, daß der Einfluß der erwähnten Faktoren im ganzen Meßbereich des Gerätes konstant ist. Der Gesamtfehler ist ± 1 g/l.

Radiometrisches Gerät

Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Absorption der Gammastrahlung bei ihrem Durchgang durch die untersuchten Medien; es wird von der Firma VEB RFT Meßelektronik Dresden geliefert. Der Meßbereich dieses Gerätes kann von ± 50 bis ± 250 g/l vom Durchschnittswert eingestellt werden. Der Meßkopf wird außerhalb der Transportrohrleitung des Kaolinschlickers angeordnet. Die mittlere Streuung der Meßergebnisse ist $\pm 1,11$ g/l. In der Tschechoslowakei wird ein ähnliches Gerät (Typ RZH 101) vom Forschungsinstitut VUPJT hergestellt. Das radiometrische Gerät Typ FMM 24004 (RFT Dresden) ist durch kleine mittlere Streuung, einfache Bedienung und Konstruktion, geringe Wartung und große Zuverlässigkeit gekennzeichnet. Es kann zur kontinuierlichen Messung des Literegewichtes von Kaolinschlickern in der keramischen Industrie empfohlen werden.

M. S.