

Untersuchungen am System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit BaO als Zusatzmittel

J. ARVID HEDVALL, ALF BJÖRKENGREN und BENGT RAHS

*Institut für Silikatforschung, Chalmers Technische Hochschule,
Göteborg, Schweden*

Ziel der Untersuchungen war die Aufklärung der Wirkung von BaO-Zusätzen als Flussmittel in dem für die Herstellung von Elektroporzellan interessanten System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Zu diesem Zwecke wurden unter Variation der Zusammensetzung in den Systemen BaO-MgO-Metakaolin bzw. BaO-Talk-Metakaolin folgende Bestimmungen durchgeführt:

- a. Schmelzpunktsisothermen für 1 250 und 1 300° C,
- b. Temperaturen der Sinterung für Zusammensetzungen entlang dieser Isothermen, und
- c. Temperaturen für eine gewisse Scherben-Dichte bei diesen Zusammensetzungen.

Die Schmelzpunktsisothermen wurden durch Bestimmung der Kegelschmelzpunkte für eine genügend grosse Anzahl verschiedener Zusammensetzungen im Dreiecksdiagramm BaO-MgO-Metakaolin bzw. BaO-Talk-Metakaolin erhalten.

Bisherige Erfahrungen über die Wirkung von MgO und BaO in keramischen Massen¹

Magnesiumoxyd ist für die Herstellung keramischer Massen und Glasuren von grösster Bedeutung. Es ist ein wichtiger Bestandteil des Magnesiaporzellans (Melanit), der Steatitmassen und einer Reihe feuerfester Stoffe. Es gleicht in diesen Stoffen in seiner Wirkung dem Kalziumoxyd, macht diese aber eher schwerschmelzbar. Erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 1 200° macht sich eine gewisse Sinterwirkung bemerkbar. Zusätze von Magnesiumoxyd zu Porzellanmassen erteilen diesen eine Reihe wertvoller Eigen-

schaften, vor allem hohe Festigkeit und geringe Schwindung. Ferner wird die Beständigkeit moderner keramischer Produkte auf das Auftreten von Cordierit zurückgeführt.

Bei Zusätzen von Steatit zu Kaolin sinkt bis 70% Zusatz der Kegelschmelzpunkt der Massen auf 1 280° C. In analoger Weise werden die Sinterungstemperaturen der Massen bei Steatitzusätzen verändert, doch nähern sich mit steigendem Steatitgehalt Sinterungstemperatur und Kegelschmelzpunkt immer mehr um bei einem Steatitgehalt von 50 bis 70% praktisch zusammenzufallen. In diesem Bereich liegen auch die niedrigst schmelzenden Eutektika des Systems $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (1 345, 1 360, 1 425 und 1 460° C). Beim Brennen auf etwa 1 200° C enthalten alle derartige Massen Cristobalit, dessen Gehalt bei hohen Brenntemperaturen, besonders in Kaolinreichen Massen, immer mehr abnimmt. Massen mit 20–30 % Steatit sind sehr beständig gegen Temperaturschock und finden dementsprechende Anwendung. Von technischem Interesse sind ferner Bestrebungen die Schmelztemperatur in derartigen Massen durch Erhöhung des MgO-Gehaltes über den durch Steatit zugeführten hinaus zu erhöhen.

Im Gegensatz zu der grossen Bedeutung von MgO ist die Anwendung von Bariumoxyd in keramischen Massen bisher gering². Von Interesse ist hier nur zu nennen: Elektroporzellan, dessen Durchschlagsfestigkeit durch BaO-Zusätze erhöht wird, witterungs- und säurebeständiges Material, z.B. das englische Steingut Wedgewood, ferner gewisse Glasuren, besonders für Steingut, in denen BaO das Bleioxyd ganz oder teilweise ersetzt. Als Flussmittel war BaO in der Hauptsache auf Glasphasen beschränkt (PbO-Ersatz) und erst in letzter Zeit wurde die Verwendung von BaO in hochfeuerfesten Stoffen versucht.

EXPERIMENTELLES

Verwendete Präparate

Sämtliche verwendeten Präparate wurden von *Akt. Ges. Gustavsbergs Porslinfabrik* zur Verfügung gestellt.

Kaolin war Zettlitzer Kaolin, der bei den verschiedenen Gemischen mit theoretischer Zusammensetzung entsprechend einem Gehalt von 86,0 % Metakaolin in Rechnung gestellt wurde.

BaO wurde in Form von chemisch reinem Bariumkarbonat mit einem Gehalt von 77,8 % BaO eingeführt.

MgO wurde in Form von Magnesit mit einem analytisch bestimmten Gehalt von 47,9 % MgO verwendet.

Der *Talk* enthielt laut Analyse 31,9 % MgO und 63,4 % SiO_2 .

Sämtliche Präparate wurden gemahlen, durch ein Sieb mit 6 400 Maschen per cm^2 gesiebt und schliesslich bei 110° C getrocknet.

Durchführung der Versuche

Die eingewogenen Gemische wurden in einem Mischgefäß mit einer zwei-prozentigen Gummi-arabicum-Lösung aufgeschlämmt und nach halbstündiger Mischung entweder auf einer Gipsplatte entwässert, geknetet und zu Pyramiden geformt oder zur Herstellung von Stäben unmittelbar in Gipsformen gegossen. Die Kegeln, mit einer Basislänge von 8 mm und einer Höhe von 12 mm, wurden daraufhin unmittelbar bei 110° C getrocknet, während die Stäbe von $12 \times 1 \times 0,7$ cm Kantenlängen vor der Trocknung bei 110° C zur Vermeidung von Deformierung bei Zimmertemperatur vorgetrocknet wurden.

Die Bestimmung der Kegelschmelzpunkte wurde in einem Heraeus-Rohr-Ofen durchgeführt. Die Kegeln wurden auf sorgfältig gereinigten Platinblechen in den Ofen geschoben und bei in jedem Versuch exakt gleichem Erhitzungsverlauf die Temperatur der Rundung der Kegelspitze bestimmt. Die Erhitzung wurde über diesen Punkt hinaus fortgesetzt. Im allgemeinen sank der Kegel dabei etwa 10° oberhalb dieser Temperatur zusammen und bildete etwa 20° oberhalb eine halbkugelförmige Schmelze. Nur bei einzelnen Zusammensetzungen, und zwar besonders für die 1 250°-Isotherme des Systems BaO-MgO-Metakaolin, waren die Schmelzverhältnisse weniger definiert, und in diesen Fällen konnte sich das Temperaturintervall zwischen der Rundung der Spitze und der des vollständigen Zusammenschmelzen bis auf nahezu 100° erstrecken. In einzelnen Fällen traten Schwierigkeiten auch dadurch auf, dass Sinterung und Schmelzen zu nahe bei einander lagen. Dass diese Komplikationen nicht auf Zufälligkeiten beruhen, zeigte sich darin, dass sie nur bei bestimmten Mischungsverhältnissen und bei diesen in reproduzierbarer Weise auftraten.

Auf die Bedeutung der Einhaltung eines bestimmten Erhitzungsverlaufs wurde bereits hingewiesen, da der Kegelschmelzpunkt von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig ist. Bei den hier besprochenen Versuchen wurde der Ofen innerhalb 20 Minuten auf 700° C gebracht, dann mit einer Geschwindigkeit von 10°/Minute auf 1 100° und oberhalb dieser Temperatur mit 5°/Minute erhitzt. Eine Erhöhung der Erhitzungsgeschwindigkeit auf 10–15° per Minute bei den höheren Temperaturen ergab 10 bis 20° höhere Kegelschmelzpunkte.

Zur Bestimmung der zufolge Sinterung erzielten Festigkeit und der Scherbendichte der untersuchten Gemische in Abhängigkeit von der Brenntemperatur wurden die getrockneten Stäbe nach exakt eingehaltenem Erhitzungsschema im Silitstabofen erhitzt. Durch Bestimmung des Temperaturgradienten in Ofen war die Brenntemperatur jedes einzelnen Punktes in den Stäben bekannt. Zufolge dieses Gradienten erhielten die Stäbe eine charakteristische Form mit deutlich markiertem Einsatz der Schwindung bei einer

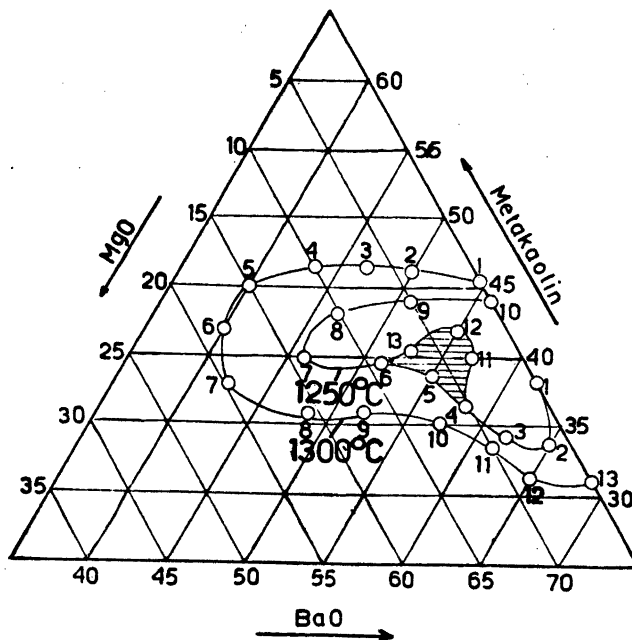


Fig. 1. Kegelschmelzpunktisothermen des Systems BaO-MgO-Metakaolin.

bestimmten Temperatur (bezw. sehr engem Temperaturbereich). Der Teil des Stabes zwischen diesem Punkt und dem am höchsten erhitzten Ende war vollständig zusammengesintert und dicht. Zur Bestimmung dieser Sinterung und der Scherbendichte wurden teils eine Bestimmung der Aufsauggrenze für eine gefärbte Flüssigkeit und teils Nadeldruckversuche ausgeführt.

Bei der Bestimmung der Aufsauggrenzen — im folgenden Temperaturen einer bestimmten Scherbendichte oder einfach *Dichtepunkte* genannt — wurden die Stäbe mit dem porösen, auf niedrigere Temperatur erhitzten Ende zu einer Tiefe von einem halben Zentimeter in eine mit roter Tinte gefüllten Schale gestellt, eine halbe Stunde lang evakuiert und dann die Höhe der aufgesaugten Flüssigkeit ausgemessen. Die Temperatur, welche wie erwähnt durch Bestimmung des Temperaturgradienten bekannt ist, wurde als Dichtepunkt der betreffenden Zusammensetzung notiert. Die Evakuierung ist nicht unbedingt erforderlich, da die gleichen Dichtepunkte auch ohne Evakuieren erhalten werden, allerdings erst nach längerer Verweilzeit in der Flüssigkeit.

Nadeleindruckversuche zur Bestimmung einer gewissen Festigkeit — im folgenden *Sinterungspunkt* genannt — ergaben reproduzierbare Werte

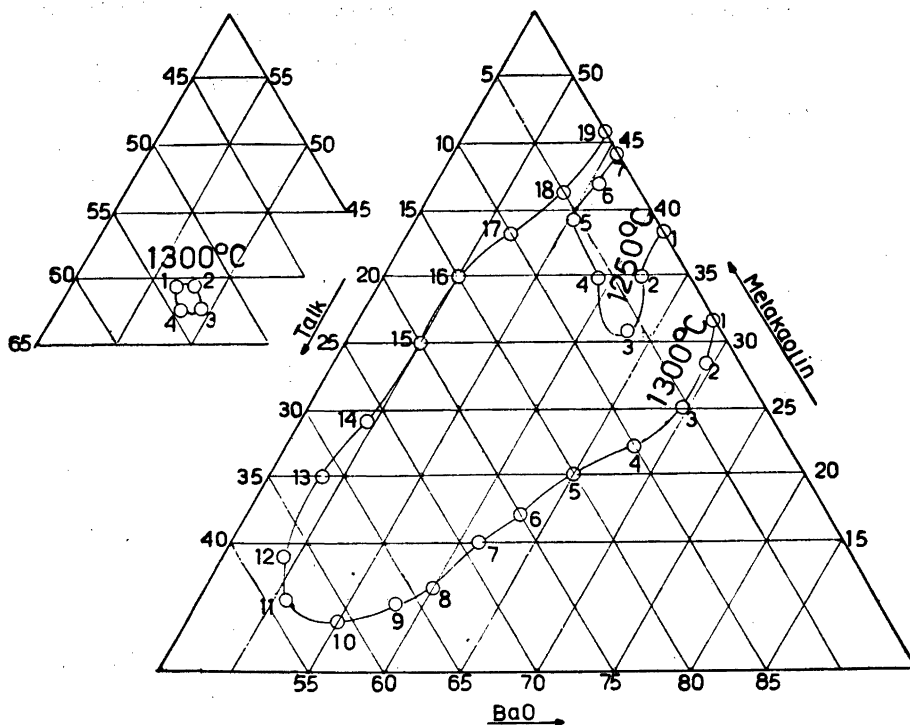


Fig. 2. Kegelschmelzpunktisothermen des Systems BaO-Talk-Metakaolin.

erst nach Anwendung automatisch konstant gehaltener, bei allen Versuchen angewendeten gewissen Belastungen. Das Verfahren ist dadurch objektiv im Gegensatz zu Nadeleindrücken mit freier Hand, wenn auch die Werte relativ sind, da der so erhaltene Sinterungspunkt von der Grösse der Belastung abhängig ist. Bei unseren Versuchen wurde eine Belastung von 3 480 g gewählt. Die Genauigkeit dieser Bestimmungen ist dadurch gross und das Resultat praktisch allein von der Einhaltung der Brennbedingungen abhängig; diese bedingen eine Fehlergrenze für die Sinterungspunkte von etwa $\pm 10^\circ C$.

VERSUCHSRESULTATE

Das Resultat der Kegelschmelzpunktsbestimmungen für die Temperaturen 1 250 und 1 300° C wird in den Figuren 1 und 2 als Isothermen in Dreiecksdiagrammen wiedergegeben. Das Ergebnis der Bestimmung der Sinterungsvorgänge wird im Anhang in den Tabellen 1 bis 5 zusammengefasst. In

Tabelle 1. Sinterungs- und Dichtepunkte bei Zusammensetzungen der 1 300°-Isotherme im System BaO-MgO-Metakaolin.

Nr.	Zusammensetzung in %			Sinterungspunkt °C	Dichtepunkt °C
	BaO	Metakaolin	MgO		
1	54,3	45,7	—	1 094	1 246
2	50	46,4	3,6	1 063	1 220
3	47	47	6	1 132	1 242
4	43	47	10	1 140	1 256
5	40	45	15	1 126	1 228
6	40	42	18	1 132	1 228
7	42	38	20	1 136	1 228
8	48	36	16	1 136	1 232
9	52	36	12	1 138	1 237
10	57,4	35	7,6	1 132	1 232
11	62	33	5	1 126	1 218
12	65	31,5	3,5	1 154	1 232
13	68,5	31,5	—	1 200	1 252

diesen sind die Sinterungs- und Dichtepunkte zusammen mit den zugehörigen Zusammensetzungen der in den Dreiecksdiagrammen mit arabischen Ziffern bezeichneten Punkten aufgenommen.

Das Aussehen der Kegeln und Stäbe variierte stark mit ihrer Zusammensetzung: bei hohen BaO-Gehalten wurden sie beim Brennen weiss bis bläulich und teilweise glasig, während bei höheren Kaolingehalten gelbliche Farbtöne auftraten. Massen mit hohem MgO- und BaO-Gehalt hatten geringe Plastizität und waren schwer zu formen.

Tabelle 2. Sinterungs- und Dichtepunkte bei Zusammensetzungen der 1 250°-Isotherme im System BaO-MgO-Metakaolin.

Nr.	Zusammensetzung in %			Sinterungspunkt °C	Dichtepunkt °C
	BaO	Metakaolin	MgO		
1	62	38	—	1 190	1 205
2	65	34	1	1 215	1 240
3	62	34	4	1 200	1 230
4	58	37	5	1 200	1 225
5	55	39	6	1 200	1 235
6	51	39,5	9,5	1 220	1 245
7	46,5	40	13,5	1 210	1 230
8	47	43	10	1 220	1 248
9	51	44	5	1 235	1 248
10	56	44	—	1 180	1 205
11	57	40	3	1 205	1 240
12	55	42,5	2,5	1 200	1 230
13	52,5	41,5	6	1 205	1 240

Tabelle 3. Sinterungs- und Dichtepunkte bei Zusammensetzungen der 1 300°-Isotherme im System BaO-Talk-Metakaolin.

Nr.	Zusammensetzung in %			Sinterungspunkt °C	Dichtepunkt °C
	BaO	Metakaolin	Talk		
1	68,5	31,5	—	1 200	1 252
2	69,5	28,5	2	1 100	1 210
3	69,5	25	5,5	1 120	1 230
4	67,5	22,5	10	1 195	1 250
5	65	20	15	1 230	1 260
6	63	17	20	1 245	1 265
7	62	15	23	1 250	1 265
8	60	12	28	1 254	1 265
9	58	10	32	1 255	1 267
10	55	8	37	1 254	1 265
11	51	10	39	1 200	1 230
12	49	14	37	1 190	1 225
13	48	20	32	1 188	1 230
14	49	24	27	1 200	1 238
15	50	30	20	1 215	1 260
16	50	35	15	1 210	1 275
17	52	38	10	1 150	1 260
18	53,5	41,5	5	1 100	1 230
19	54,3	45,7	—	1 094	1 246

Tabelle 4. Sinterungs- und Dichtepunkte bei Zusammensetzungen der zweiten 1 300°-Isotherme im System BaO-Metakaolin-Talk.

Nr.	Zusammensetzung in %			Sinterungspunkt °C	Dichtepunkt °C
	BaO	Metakaolin	Talk		
1	7	39	54	1 150	1 290
2	8	39,1	52,9	1 160	1 285
3	9,3	37,7	53	1 175	1 285
4	8	37,7	54,3	1 185	1 280

Tabelle 5. Sinterungs- und Dichtepunkte bei Zusammensetzungen der 1 250°-Isotherme im System BaO-Talk-Metakaolin.

Nr.	Zusammensetzung in %			Sinterungspunkt °C	Dichtepunkt °C
	BaO	Metakaolin	Talk		
1	62	38	—	1 190	1 205
2	62,6	34,5	3	1 210	1 235
3	63	31	6	1 213	1 245
4	59	35	6	1 215	1 235
5	55,8	39	5,2	1 218	1 240
6	56	41,5	2,5	1 205	1 230
7	56	44	—	1 180	1 205

Geringe Zusätze von MgO respektive Talk (5–10 %) hatten in allen Fällen einen günstigen Einfluss auf das Verhältnis zwischen Schmelz- und Sinterungstemperatur — der Temperaturunterschied war bei diesen Zusammensetzungen sehr gross.

Die Sinterungskurven entlang der Zusammensetzungen der Schmelzpunktisothermen zeigen im allgemeinen viel grössere Fluktuationen als die entsprechenden Kurven der Dichtepunkte. Bei niedrigen Dichtetemperaturen ist der Unterschied zwischen diesen und den Sinterungstemperaturen relativ gross und kann bis zu 100–150° C betragen. Liegt hingegen die Aufsauggrenze bei hoher Temperatur, dann ist der Unterschied zwischen dieser und der Sinterungstemperatur gering — in einzelnen Fällen sogar nur etwa 5° C. Dies ist besonders bei den Zusammensetzungen der 1300°-Isotherme des Systems BaO-Talk-Metakaolin der Fall.

Im System BaO-MgO-Metakaolin traten, wie oben erwähnt, bei gewissen Zusammensetzungen der 1250°-Isothermen Unregelmässigkeiten auf. In diesem Gebiet wurden Kegelschmelzpunkte zwischen 1250 und 1260° C erhalten ohne diese genauer bestimmen zu können. Im Dreiecksdiagramm wurde in diesem Gebiet daher statt einer Isothermenlinie eine Schmelzpunktsfläche eingezeichnet. In diesem Gebiet ist ausserdem der Temperaturunterschied zwischen Sinterungs- und Schmelzpunkt sehr gering, die Schwindung setzt knapp unterhalb des Schmelzpunktes ein und der Schmelzverlauf selbst erstreckt sich über ein grosses Temperaturintervall. Die Kegeln zeigen ferner eine sonst nicht beobachtete Tendenz von der Basis her zu schmelzen und die Farbe der Schmelzen ist gelb-grün.

Im System BaO-Talk-Metakaolin wirkt nicht nur das Magnesiumoxyd sondern auch die Kieselsäure des Talkes als Flussmittel, was sich offenbar darin äussert, dass in diesem System zwei 1300°-Isothermen auftreten. Gleichzeitig tritt eine Verschiebung der Isothermen — verglichen mit dem System BaO-MgO-Metakaolin — in der Richtung zu BaO-reicheren und kaolinärmeren Zusammensetzungen ein.

In technischer Hinsicht ist die 1300°-Isotherme des Systems BaO-Talk-Metakaolin von grösstem Interesse: die hohen MgO- und Metakaolingehalte entlang der Isotherme und die dementsprechend niedrigen BaO-Gehalte bedingen die Anwendbarkeit dieser Zusammensetzungen für die Herstellung von Elektroporzellan. Eine gewisse Schwierigkeit dürfte nur darin liegen, dass die Dichtepunkte dieser Zusammensetzungen den Schmelzpunkten sehr nahe liegen — der Unterschied beträgt nicht mehr als etwa 5° C. Andererseits liegen jedoch die entsprechender Sinterungstemperaturen relativ niedrig, und es ist auch möglich, dass eine Erhöhung der Brenndauer über die hier verwendeten 30 Minuten hinaus bereits bei niedrigeren Temperaturen zu höherer Scherbendichte führt.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss von BaO auf die Sinterungs- und Schmelztemperaturen im System $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ wurde systematisch bestimmt und seine technische Bedeutung diskutiert.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Unterstützung von *Chalmers Forskningsfond* und *Statens Tekniska Forskningsråd* durchgeführt.

LITERATUR

1. Salmang, H. *Die Keramik*, Berlin 1951; Funk, W. *Rohstoffe der Feinkeramik*, Berlin 1933; Hecht, H. *Lehrbuch der Keramik*, Berlin und Wien 1930; Jakó, G. *Keramische Materialkunde*, Dresden und Leipzig 1928.
2. Zimmer, W. A., und Watt, A. *Bull. Am. Ceram. Soc.* 17 (1938) 291.

Eingegangen am 16. Februar 1953.