



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **128 551 B1**

4(51) **C 03 C 10/08**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 03 c / 195 778 3	(22)	15.11.76	(45)	07.01.87
				(44)	23.11.77

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72) Hinz, Wilhelm, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Berger, Georg, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von hochcordierithaltigen Vitrokeramformkörpern**

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von hochcordierithaltigen Vitrokeramformkörpern durch Wärmebehandlung eines geformten Magnesium-Alumosilikatglases, erschmolzen aus einem aus reinen Stoffen bestehenden oder als Hauptbestandteil Schlacke oder Serpentin und als Nebenbestandteil korrigierende Zusätze, entsprechend der gewünschten Ausgangszusammensetzung, enthaltenden Rohstoffmenge mit einem keimbildenden Zusatz, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Rohstoffgemenge des Magnesium-Alumosilikatglases mit einem Zusatz zwischen 0,1 und 3 Gew.-% einer Legierung von Silizium und Eisen (Ferosilizium) mit einem Mol-Verhältnis von Eisen zu Silizium kleiner oder gleich 1 versetzt, schmilzt und formt, die Glasformkörper mit einer Geschwindigkeit zwischen 1 und 10° pro Minute auf eine Temperatur zwischen 750 und 880°C erhitzt, mit einer Geschwindigkeit zwischen 1 und 30° pro Minute auf eine Temperatur zwischen 950 und 1200°C weiter erhitzt, diese Temperatur zwischen 0,25 und 8 Stunden hält und die Formkörper auf Raumtemperatur abkühlt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochcordierithaltigen Vitrokeramformkörpern durch Wärmebehandlung eines Magnesium-Alumosilikatglases, erschmolzen aus einem aus reinen Stoffen bestehenden oder als Hauptbestandteil Schlacke oder Serpentin und als Nebenbestandteile korrigierende Zusätze, entsprechend der gewünschten Ausgangszusammensetzung, enthaltenden Rohstoffmenge mit einem keimbildenden Zusatz.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits zahlreiche Verfahren zur Herstellung von cordierithaltigen Vitrokeramformkörpern bekannt, die zum großen Teil TiO_2 als Initiator der Keimbildung beinhalten (u. a. US-Patentschrift Nr. 2920971). Der zugesetzte Keimbildner bildet dabei einen Prozentgehalt von 10 und mehr % des fertigen Glases, wodurch notgedrungen eine Verdünnung des Hauptphasenanteiles, d. h. der Cordieritphase, verbunden ist.

Es ist weiter bekannt, daß auch Mischungen von TiO_2 mit ZrO_2 , ZrO_2 allein und viele Kombinationen mit TiO_2 als Keimbildner verwendet werden (u. a. DT-Auslegeschrift Nr. 1596863, DT-Offenlegungsschrift Nr. 1496607). Für alle auf diese und ähnliche Art erhaltenen Vitrokeramiken ist typisch, daß sich der Keimbildner zuerst gelöst im Glas bzw. in der Schmelze befindet und sich als Primärphase beim Tempern des Glases ausscheidet und dann im weiteren Verlauf der Temperung der Hauptkristallphase als Nukleator dient. Dabei scheiden sich — entsprechend der im unterkühlten Bereich der Glasschmelze bestehenden, vom Gleichgewichtsdiagramm abweichenden Gesetzmäßigkeiten — zunächst andere Phasen aus wie Klinoenstatit, Spinell, Mullit, Quarz u. ä. Erst bei Temperung um oder über 1100°C entsteht aus diesen Verbindungen durch Reaktion mit der Glasphase Cordierit.

Durch den hohen Keimbildnergehalt und eine nicht 100%ige Umwandlung der Primärausscheidungen sind der Cordieritbildung natürliche Grenzen gesetzt.

Eine andere Möglichkeit, um zu cordierithaltigen Vitrokeramformkörpern zu gelangen beruht darauf, WO_3 , MoO_3 , SnO_2 oder ähnliche, sich nur in geringen Prozentgehalten lösende, Oxidkomponenten zu verwenden (DT-Auslegeschriften Nr. 1243832 und 1273758). Auch in diesen Fällen kommt es erst durch eine Umwandlung primär gebildeter Hauptphasen zur Cordieritbildung. Nachteilig wirkt sich dabei zumeist eine unterschiedliche Oberflächen- und Volumenkristallisation aus.

Ein Weg, auch mit geringen Keimbildnerzusätzen direkt zu hochcordierithaltigen Vitrokeramformkörpern zu gelangen, ist in der DT-Offenlegungsschrift Nr. 1902099 aufgezeigt. Danach kann die Kristallbildung ganz allgemein — speziell aus dem System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ aber auch aus dem System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ — durch einen Zusatz von 0,15 ... 2 Gew.-% elementarem Si initiiert werden, wobei die Wirksamkeit auf „reduziertes Siliziumdioxid“ im Glas zurückgeführt wird. Als Vorteil einer solchen Verfahrensweise müssen die geringen Mengen an Keimbildnerzusatz angesehen werden, die in diesem Falle die Keimbildung auslösen können. Als Nachteil und für eine praktische Anwendung sehr negativ hat sich jedoch herausgestellt, daß das elementare Silizium nach dem Aufschmelzen des Gemenges, auf Grund seiner gegenüber der Glasschmelze geringeren Dichte, in der Schmelze aufsteigt und sich an der Schmelzoberfläche mit dem Sauerstoff der Luft oxydiert. Dieses führt zu einer unterschiedlichen Primärkeimverteilung in der Schmelze und außerdem zu einer verstärkten Schaumbildung an der Oberfläche der Schmelze.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Erreichen einer maximalen Cordierit-Ausscheidung bei der Wärmebehandlung eines geformten Magnesium-Alumosilikatglases, dessen Rohstoffmenge einen keimbildenden Zusatz enthält.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich ist, hochcordierithaltige Vitrokeramformkörper durch Wärmebehandlung eines geformten Magnesium-Alumosilikatglases, das aus einem einen keimbildenden Zusatz enthaltenden Rohstoffgemenge erschmolzen wird, so herzustellen, daß das Erfindungsziel erreicht wird.

Merkmale der Erfindung

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von hochcordierithaltigen Vitrokeramformkörpern durch Wärmebehandlung eines geformten Magnesium-Alumosilikatglases, erschmolzen aus einem aus reinen Stoffen bestehenden oder als Hauptbestandteil Schlacke oder Serpentin und als Nebenbestandteil korrigierende Zusätze, entsprechend der gewünschten

Ausgangszusammensetzung, enthaltenden Rohstoffmengen mit einem keimbildenden Zusatz gefunden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohstoffgemenge des Magnesium-Alumosilikatglases mit einem Zusatz zwischen 0,1 und 3 Gew.-% einer Legierung von Silizium und Eisen (Ferrosilizium) mit einem Mol-Verhältnis von Eisen zu Silizium kleiner oder gleich 1 versetzt, schmilzt und formt, die Glasformkörper mit einer Geschwindigkeit zwischen 1 und 10° pro Minute auf eine Temperatur zwischen 750 und 880°C erhitzt, mit einer Geschwindigkeit zwischen 1 und 30° pro Minute auf eine Temperatur zwischen 950 und 1200°C weiter erhitzt, diese Temperatur zwischen 0,25 und 8 Stunden hält und die Formkörper auf Raumtemperatur abkühlt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich, im Gegensatz zu allgemein üblichen Verfahren, in der Weise durchführen, daß eine direkte, relativ schnelle Aufheizung der Glasformkörper ohne Zwischenhaltzeiten vorgenommen werden kann. Um etwa 960°C tritt eine direkte — im Gegensatz zu einer über Umwandlung anderer Phasen verlaufende — Cordieritbildung ein, die bis etwa 1050°C zunimmt. Eine weitgehende Cordieritbildung hat sich beispielsweise bereits nach einem durchgehenden Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von etwa 10° pro Minute bis etwa 800°C und einem weiteren Erhitzen mit einer Geschwindigkeit von etwa 3° pro Minute bis auf etwa 1050°C vollzogen. Ein sich anschließendes mehrstündiges Halten bei etwa dieser Temperatur führt zu einer maximalen Cordieritausscheidung.

Mittels des erfindungsgemäß einsetzbaren Keimbildners, der Silizium-Eisen-Legierung, ist es auch möglich, seine Dichte so einzustellen, daß sie einen gleichen Wert wie die Glasschmelze hat. Es ist auch vorteilhaft, eine größere Dichte für den Keimbildner einzustellen als sie die Glasschmelze besitzt.

Für eine ungefähre Einstellung der Dichte des Keimbildners lassen sich die notwendigen Anteile aus den Dichten für Silizium und Eisen ermitteln:

e. Glasschmelze:	etwa 2.50
e. Silizium:	etwa 2.3
e. Eisen:	etwa 7.9

Erfindungsgemäß lassen sich hochcordierithaltige Vitrokeraformkörper (mit einem Cordieritgehalt größer als 90%) mit entsprechend niedrigem Wärmedehnungskoeffizient ($\alpha \leq 22 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) und relativ hohen Temperaturwechselbeständigkeiten bei in üblichen Schmelzaggregaten noch anzuwendenden Schmelztemperaturen herstellen, wenn folgende Gemengezusammensetzung (in Gew.-%) gewählt wird:

SiO ₂	zwischen 40 und 65,
Al ₂ O ₃	zwischen 15 und 30,
MgO	zwischen 8 und 15,
CaO	zwischen 0 und 10,

andere oxidische Anteile zwischen 0 und 5 und Silizium-Eisen-Legierung zwischen 0,1 und 3.

Mit der vorliegenden Erfindung wird

- das Aufsteigen des Keimbildners in der Schmelze verhindert und auf diese Weise eine gleichmäßigere Verteilung der Primärkeime im Volumen der Glasmasse garantiert,
- eine maximale Cordieritausscheidung in der Glasmasse erreicht,
- die technische Durchführbarkeit des Verfahrens in bezug auf den Keimbildner ökonomischer gestaltet, da Legierungen von Silizium und Eisen, bekannt als Ferrosilizium, bei der Siliziumherstellung im allgemeinen in dieser Form anfallen und direkt als vorteilhafter Keimbildner verwendet werden können.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1:

Ein Gemenge, bestehend aus 58 g SiO₂, 25 g Al₂O₃, 12 g MgO, 5 g CaO und 2,2 g einer Silizium-Eisen-Legierung (90 Gew.-% elementares Silizium), wird bei 1580°C eingeschmolzen und durch Gießen verformt. Die erhaltenen Glasformkörper werden mit einer Geschwindigkeit von 10° pro Minute auf 800°C erhitzt, mit einer Geschwindigkeit von 2° pro Minute auf 1050°C weiter erhitzt, bei dieser Temperatur 1 Stunde gehalten und dann im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20...700^{\circ}\text{C})}$ der so erhaltenen Vitrokeraformkörper beträgt $20 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Röntgenografisch läßt sich nach der international üblichen Standardmethode ein Cordieritgehalt von 92 Gew.-% feststellen.

Beispiel 2:

Ein Gemenge, bestehend aus 44,3 g gemahlene Quarzsand, 24,3 g kalz. Tonerde, 9,4 g gemahlene Kalkstein, 32,9 g gemahlene Serpentin und 2,2 g einer gemahlene Silizium-Eisen-Legierung (95 bis 97 Gew.-% Silizium), wird nach Durchmischung bei 1560°C eingeschmolzen und die Schmelze durch Pressen verformt. Die erhaltenen Glasformkörper werden mit einer Geschwindigkeit von 10° pro Minute auf 800°C erhitzt, mit einer Geschwindigkeit von 3° pro Minute auf 1030°C weiter erhitzt, bei dieser Temperatur 3 Stunden gehalten und dann im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gemessene Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20...700^{\circ}\text{C})}$ beträgt $19 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Röntgenografisch läßt sich nach der international üblichen Standardmethode ein Cordieritgehalt von 90 Gew.-% feststellen.