

Eignungsuntersuchung Leukophyllit

PROJEKT 83/87

Projektzeitraum 1987 - Dezember 1989



Prof.Dr.W.ZEDNICEK / Doz.Dr.A.MAYER

PROJEKT 83/87

"Eignungsuntersuchung Leukophyllit"

1. Themenstellung
2. Füllstoffe
3. Geographische Lage und geologische Situation der Lagerstätte
4. Das Probenmaterial

5. Untersuchungsbereiche und Untersuchungsmethoden
 - 5.1. Thermische Untersuchungen
 - 5.2. Glühversuche
 - 5.2.1. Autoklavversuche
Säuren, Laugen, Metallsalzlösungen
 - 5.2.2. Differential-Thermoanalysen
 - 5.2.3. Schichtsilikatmaterial in Keramikproben
 - 5.2.4. Schichtsilikatmaterial in Kombination mit Glasschmelzen
und Glassuren
 - 5.2.5. Schichtsilikatmaterial mit chemischen und hydraulischen
Bindemitteln

6. Untersuchungsergebnisse
 - 6.1. Thermische Untersuchungen
 - 6.2. Lichtmikroskopische Untersuchungen
 - 6.3. Grundsätzliches Verhalten thermisch vorbehandelter "Schicht-
silikate", in Gläsern, Glassuren und keramischen Massen
 - 6.4. Röntgendiffraktometrie
 - 6.5. Elektronenmikroskopie/Mikrosondenanalysen
7. Schlußfolgerungen

1. Themenstellung

Das bei Weißkirchen in der Steiermark von der Firma TWN abgebaute und aufbereitete Leukophyllitmaterial wird in einer Reihe von Industrie- und Gewerbebereichen erfolgreich eingesetzt.

Die Möglichkeiten zur weiteren Materialveredelung und zur Erschließung neuer Einsatzbereiche sollten untersucht werden. Insbesondere war es Ziel der Arbeit, die vorliegenden Rohstoffqualitäten sowohl im Rohzustand als auch nach verschiedenen thermischen und chemischen Nachbehandlungen zu charakterisieren.

Weitere Untersuchungen beziehen sich auf das Verhalten des Rohstoffes "Schichtsilikate" in keramischen Massen, sowie in Gläsern und Glassuren.

Das Verhalten als Füllstoff wurde in einer Literaturrecherche zusammengefaßt.

2. Füllstoffe

(Zusammengefaßte und kommentierte Literatúrauszüge)

Unter dem Begriff Füllstoffe versteht man im Allgemeinen mineralische Zusätze für meist organische Matrixsysteme. Diese Füllstoffe bewirken meist mehrere Eigenschaftsänderungen gegenüber dem ungefüllten Ausgangsmaterial.

Entsprechend ihrer hervorstechenden Eigenschaftsmerkmale wird in doch recht unscharfer Definition zwischen "Füllstoff" und "Verstärkungsmittel" unterschieden.

Neben Füllstoffen sind auch sogenannte Verstärkungsmittel bekannt.

Ein genauer Definitionsunterschied zwischen Füllstoff und Verstärkungsmittel ist ebenfalls nicht gegeben. Generell können Zusätze, welche die Zug- und Biegezugfestigkeit verbessern, als Verstärkungsmittel (= aktiver Füllstoff) und solche, welche diese Eigenschaften vermindern oder nicht verbessern als Extender (= inaktiver Füllstoff, Füllstoff) bezeichnet werden. Eine reine Steifigkeitserhöhung wird im technischen Sinne meist nicht als Verstärkung bezeichnet.

Einteilung von Füllstoffen und Verstärkungsmittel:

- a) Einteilung nach ihren Herstellungs- und Gewinnungsverfahren
(z. B. synthetische oder natürliche Füller)

- b) Einteilung entsprechend der Wirkungsweise von Füllstoffen
Für die unter b zu summierenden Gesichtspunkte kommen vorwiegend folgende Eigenschaftsmerkmale zum Tragen:
 - chemisches Verhalten
 - chemische Zusammensetzung
 - mineralogischer Aufbau
 - physikalisches Verhalten
 - Korngröße
 - Korngrößenverteilung, wobei Aspekte wie Teilchengometrie, mittlerer Teilchendurchmesser, Kornverteilungskurve, Grob- und Feinanteil, fallweise besonders berücksichtigt werden.

- c) Einteilung Füllstoff-Nichtfüllstoff
Auch diese gängige Einteilung ist von Praktikern geprägt.

Weiters finden sich folgende Kenngrößen:

- Experimentell (z. B. Blaine) oder rechnerisch ermittelte Oberfläche
- Spezifische Oberfläche
- Oberflächenenergie
- Oberflächenbeschichtung

Im System "Kunststoff-Aktiver Füllstoff" sind folgende 4 Parameter von besonderer Bedeutung:

- Korngrößenverteilung
- Form der Füllstoffteilchen
- spezifische Oberfläche
- Oberflächenenergie/Grenzflächenspannung

Form der Füllstoffteilchen:

Im besonderen spielt das Verhältnis von Länge zur Dicke der Füllstoffpartikel (Aspect Ratio) eine entscheidende Rolle. So z. B., ob die eingebrachten Teilchen als Füllstoff oder als Verstärkungsmittel wirksam werden.

Schematische Darstellung der Teilchengometrie (Aspect Ratio):



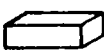

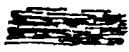
					
Form	Kugel	Würfel	Quader	Plättchen	Faser
Aspekt Ratio	1	~1	1/4-4	5-100	>10
Beispiele	Glas-Kugeln Silikat-Kugeln	Calciumcarbonat Feldspat	Silica Bariumsulfat	Glimmer Talkum Kaolin Graphit Aluminiumtri- hydrat	Glasfasern Asbest Wollastonit Cellulosefasern C-Fasern Whisker

Bild 1. Teilchenform und -geometrie (Aspect Ratio) von Füllstoffen und Verstärkungsmitteln

Grundsätzlich kann angenommen werden, daß Kornformen mit einem kleinen "Aspect Ratio"-Wert, wie etwa Kugeln, Würfeln, oder Quader überwiegend als Füllstoff wirken, und demnach außer der erwähnten Steifigkeitserhöhung meist keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen ergeben.

Im Fall sehr starker Haftkräfte zwischen den Füllstoffpartikeln und den Kunststoffpolymerketten können jedoch auch Füllstoffe mit niedrigem "Aspect Ratio"-Werten eine mechanische Verstärkung bewirken.

Beispiele:

Ruß und Kautschuk oder unbeschichtetes Kalziumkarbonat in Polyamiden

Fasern oder auch Plättchen mit hohen "Aspect Ratio"-Werten führen in einer Reihe von Kunststoffen zu erheblichen Steigerungen mechanischer Festigkeitswerte. In neuzeitlichen Verbundwerkstoffen hat die Polymermatrix bereits eine untergeordnete Funktion. (z. B. Epoxidharze mit Kohlenstofffasern verstärkt = Kohlenstofffasern mit Epoxidharz gebunden).

Kornverteilungskurve von Füllstoffen

Die meisten Füllstoffe werden nach ihren Kornverteilungskurven charakterisiert, wobei Kornverteilung und Kornfeinheit als Qualitätsmerkmale direkt in die Verkaufserlöse eingehen. Aus der Praxis ist bekannt, daß die verarbeitenden Betriebe den Fehler begehen, beim Vergleich verschiedener Produkte zu großen Wert auf den mittleren rechnerischen Teilchendurchmesser zu legen. Diese Betrachtungsweise berücksichtigt nicht, daß die Ausbildung der Kornverteilungskurven bzw. das Verhältnis von Feinstteil, Grobteil und Mittelkorn, die mechanischen Eigenschaften von gefüllten bzw. verstärkten Kunststoffen wesentlich mitbestimmen.

Oberer Schnitt der Kornverteilungskurve (Top Cut)

Nach H.P.Schlumpf (siehe Literaturanhang), hat der Top Cut einen wesentlichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften gefüllter Kunststoffe bzw. Polymere. Grobe Füllerteilchen sollen demnach Punkte der Spannungskonzentration beanspruchter, gefüllter Kunststoffe sein. Überdies soll der **TOP CUT** Eigenschaftswerte, wie

Schlagzähigkeit,
Oberflächenreibung und Oberflächenladung
Reißfestigkeit von Folien
Abriebfestigkeit und
Abrasion in den Verarbeitungsmaschinen
erheblich beeinflussen.

Eine Verschiebung der **TOP CUT-Werte** in Richtung größerer Teilchen wirkt sich sehr stark auf die Verankerung der Füllstoffteilchen im Kunststoff aus. Die Bilder 2 und 3 zeigen den Einfluß von Teilchengröße und Teilchenanteil auf Schlagzähigkeits- bzw. Abrasionswerte.

Bild 2:

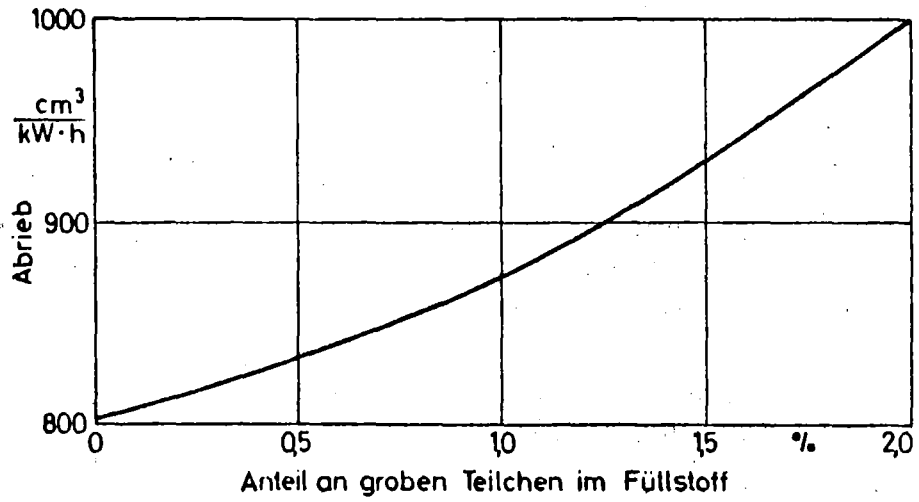


Bild 2 Einfluß grober Teilchen auf die Abriebfestigkeit eines Bodenbelags

Bild 3:

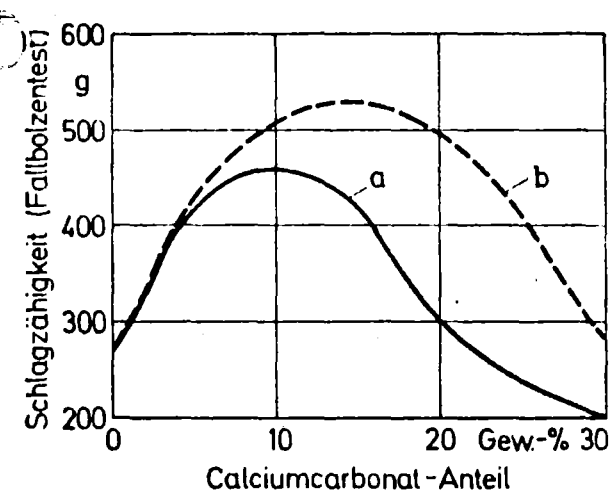


Bild 3 Einfluß des Top Cut auf die Schlagzähigkeit (Fallbolzentest) von LLDPE-Folien, Foliendicke 50 µm

a: mittlerer Teilchendurchmesser 0,8 µm/Top Cut 4 µm, b: 1,8 µm/8 µm

Spezifische Oberfläche der Füllstoffe

Die Oberfläche von Füllstoffen (m^2/g) zählt zu den wichtigsten Eigenschaften von Füllstoffen.

Generell kann gesagt werden, daß sehr feine Füllstoffe mit großer spezifischer Oberfläche eine entsprechend größere Anzahl von Haftstellen im Verbund bzw. mit den Polymerketten ergeben. Daraus resultieren im allgemeinen sehr gute mechanische Festigkeitswerte. Zu feine Füller jedoch, mit sehr großen spezifischen Oberflächen führen in der Regel bei der Verarbeitung zu problematischem Dispergierverhalten und Viskositätsschwierigkeiten. Füllstoffagglomerate können wie Grobteilchen wirken, welche wiederum die mechanischen Eigenschaften des gesamten Polymer/Füllerverbundes mindern.

Dispergieren der Füllstoffe

Füller mit zu geringer Mahlfeinheit (zu grobe Teilchen= geringe spezifische Oberfläche) ergeben meist geringere vergleichbare Festigkeitswerte, schlechtere Spannungsverteilung, schlechtere Oberflächenqualitäten, höheren Formen- und Geräteverschleiß, usw.

Um die Füllstoffe einwandfrei zu dispergieren, muß das System "Polymer/ Füllstoff-Oberfläche* /Verarbeitungsweise,/ Maschinenkennwerte" aufeinander abgestimmt werden.

Oberflächenenergie

Die Oberflächenenergie (mJ/m^2) von Füllstoffen ist direkt nicht erfaßbar, jedoch über die Oberflächenspannung zu bestimmen.

In der Tabelle 1 sind einige Beispiele für Oberflächenenergie-
werte von Kunststoffen und Mineralen zusammengefaßt.

Oberflächenenergie einiger Materialien

Material	Oberflächenenergie [mJ/m²]
Diamant	10000
Glimmer	2400 bis 5400
Glas	1200
Titandioxid	650
Kaolin	500 bis 600
Calciumcarbonat	65 bis 70
Talkum	60 bis 70
Kunststoffe	15 bis 60

Die Oberflächenenergie ist maßgebend für die Größe der Wechsel-
wirkung zwischen Kunststoffmolekülen und Füllstoffoberfläche, da-
mit werden auch wesentliche Eigenschaften des Verbundes "Polymer-
matrix-Füllstoff" bestimmt.

Hohe Oberflächenenergien, wie sie Glimmer, Kaolin (Schicht-
silikate) aufweisen, können in Polymerverbunden zu Dis-
pergierproblemen und Festigkeitsverlusten führen.

In solchen Fällen können entsprechende Oberflächenbehandlungen die
Oberflächenenergie senken und die Dispergierbarkeit verbessern.

Spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit

Kunststoffe haben meist eine niedrige Wärmeleitfähigkeit jedoch
eine hohe spezifische Wärme. Daher muß für einen ungefüllten Kunst-
stoff anfangs ein relativ hoher Energiebetrag aufgebracht werden,
um das Material auf die entsprechende Verarbeitungstemperatur zu
erwärmen. Anschließend ist dieser Energieinhalt im Zuge der
Kühlung wieder abzuführen. Mineralische Füllstoffe haben eine bis
zu 20fach höhere Wärmeleitfähigkeit als Kunststoffe, daher
erlauben gefüllte Kunststoffe wesentlich größere Kühlraten und
damit höhere Verarbeitungsgeschwindigkeiten. In diesem Sinne wirkt
zusätzlich auch der geringe spezifische Wärmeinhalt der
Füllstoffe.

Tabella 2. Thermische Eigenschaften einiger thermoplastischer Kunststoffe und einiger Füllstoffe

Material	Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]	Spezifische Wärme [kJ/(kg·K)]
LDPE	0,32 bis 0,40	2,1 bis 2,5
HDPE	0,38 bis 0,51	2,1 bis 2,7
PP	0,17 bis 0,23	1,6 bis 2,0
PS, ABS	0,18	1,3
Hart-PVC	0,14 bis 0,17	0,85 bis 0,90
PA	0,23 bis 0,29	1,6 bis 2,0
PC	0,21	1,2
Calciumcarbonat	2,4 bis 3,0	0,86
Talkum	2,1	0,86
Kaolin	1,9	0,92
Glimmer	2,5	0,86
PP	0,23	1,68
PP + 20% CaCO ₃	0,42	1,47
PP + 40% CaCO ₃	0,56	1,34

Als Faustregel kann man annehmen, daß beim Spritzgießen oder Tiefziehen von Kunststoff/Füllstoffverbunden, die Taktzeit ungefähr mit der prozentualen Größe des Füllstoffanteiles reduziert werden kann.

Chemische und katalytische Gesichtspunkte

Selbst kleine Mengen von Schwermetallen, wie Cr, Ni, Ce, Mg, Cu, V, Fe, usw. können in manchen Kunststoffen, wie beispielsweise Polypropylen, die thermooxidative Stabilität oder auch das Verhalten gegenüber UV-Bestrahlung erheblich beeinflussen, besonders für den Füllstoff Talk ist bekannt, daß je nach Herkunft diesbezügliche Probleme auftreten können.

Beispiele für Füllstoffe

a) Talk

Nach Schätzungen aus dem Jahr 1979 betrug der Verbrauch von Talk 1,1 Mio Tonnen, davon gingen in die Keramische Industrie etwa 33 %, Farben und Lacke verbrauchten 15 %, für Papier wurden 12 %, Körperpflegemittel 8 %, Kunststoffe 6 %, Kautschuk 5 %, Dachpappe 4 %, Insektizide 2,5 % angenommen.

Kleinere Mengen von Talk gehen in Sparten wie, Arzneimittel, Düngemittel, Isoliermaterial, Klebstoff, Kitte, Dichtmassen, Antidröhnmassen usw.

Nach H. P. Schlumpf bringt Talk in Kunststoffen folgende Verbesserungen:

- Erhöhung der Steifigkeit und der Biegefestigkeit, des E-Moduls, des Torsions-Moduls
- Verminderung der Kriechneigung bei höheren Temperaturen
- Verbesserung des Schrumpfverhaltens (Verringerung)
- Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit
- Verbesserung der Oberflächenhärte

Als Nachteile werden angegeben:

- Abnahme der Zugfestigkeit und der Reißdehnung
- Abnahme der Kerbschlagzähigkeit
- Zunahme der Sprödigkeit
- Abnahme des Schmelzindexes;
- Anisotropieeffekte, Farbbeeinflussungen von hellen Kunststoffen
- relativ hoher Preis von gut aufbereiteten Produkten

PRAKTISCHE UNTERSUCHUNGSARBEITEN

3. Geographische Lage und geologische Situation der Lagerstätte

Das Rohstoffvorkommen bzw. der Abbau des Rohmaterials ("Leukophyllit oder Weißschiefer") befindet sich im Gemeindegebiet Kleinfeldstritz u. zw. im Kotgraben nahe Weißkirchen (etwa 10 km südöstlich von Zeltweg/Steiermark). Der Leukophyllit wird ausschließlich im Untertagebau (Pfeilerbruchbau) abgebaut, die Mächtigkeit des Rohstofflagers schwankt von max. 12 m bis zu 1 m.

Die Lagerstätte selbst ist nur zu einem Teilstück als "rein" anzusprechen, der überwiegende Teil muß aufgrund von Quarzeinlagerungen als verunreinigt eingestuft werden. Die Lagerstätte liegt nach einer letzten noch unveröffentlichten Arbeit (1990) von Prochaska, Bichler und Preiss (die Autoren haben freundlicherweise die teilweise Verarbeitung ihrer Ausführungen in diesem Bericht gestattet) im Bereich des Gneis - Komplexes des Gleinalmkristallins. Sie wird von einer etwa 20 m mächtigen Scherzone gebildet mit generell Paragneis im liegenden (nach Pfeiffer - 1961 lichter Schiefergneis) und einer Augengneislage im Hangenden (nach Pfeiffer dunkler Orthogneis). Die tektonisierte Zone liegt relativ flach und fällt mit ca. 20 Grad nach Südosten ein. Nach den zitierten Autoren entspricht der Typus der hydrothermalen Alteration, die die Bildung des Leukophyllites auslöste, einer Sericitisierung bzw. in einem fortgeschrittenen Stadium einer Chloritisierung.

Nach Moreau (1981) sind 2 Haupttypen bezüglich der neugebildeten Gesteine in der Lagerstätte "Weißkirchen - Kleinfelstritz" zu unterscheiden.

- a) ein Quarz - Muskovit dominierter Typ und
- b) ein Chlorit dominierter Typ

Im Ersterem ist der Anteil an Quarz relativ hoch bei sehr unterschiedlichen Quarzkörnern, die untereinander verzahnt sind. Beim Chlorit-dominierten Typ überwiegt Chlorit, wobei das Gestein durch gut eingeregelt Chlorite (nach Moreau Sheridonit) eine ausgezeichnete Schieferung zeigt. Als Akzessorien werden angeführt Apatit, Zirkon, Rutil, Disthen, Ilmenit.

Zu ähnlichen Ergebnissen ist auch Haditsch (1973) nach einer Untersuchung von Aufbereitungsprodukten und einer Rohmaterialprobe aus dem Kleinfelstritzer Bergbau bzw. dem Weißkirchener Verarbeitungsbetrieb gekommen, jedoch ohne Hinweis auf Zirkon und Disthen. Haditsch stellte fest, daß der Schichtsilikatanteil im aufbereiteten Material naheliegenderweise deutlich größer ist als im Rohmaterial d. h. der Anteil an freiem Quarz und restlichen Komponenten ist geringer.

4. Das Probenmaterial

Das für die Versuchsreihen benötigte Probenmaterial wurde sowohl direkt aus dem Bergbau Weißkirchen als auch aus verschiedenen Aufbereitungsprodukten genommen.

Während das aus dem Bergbau genommene Material in Form großer Platten vorlag und nur für grundlegende Untersuchungen herangezogen wurde, konnte für die Reihenuntersuchungen auf Material mit verschiedenen Korngrößen (Mahlfeinheiten) und erheblich divergierenden Mineralbestand zurückgegriffen werden (Materialselektion durch spezielle Aufbereitungsverfahren der TWN).

5. Untersuchungsbereiche und Untersuchungsmethoden

Die für eine nähere Untersuchung ins Auge gefaßten Anwendungsbereiche für Blattsilikate waren:

- Füllstoffe - (Literaturarbeit)
- Blattsilikate und deren thermische Beständigkeit bzw. thermisches Verhalten in verschiedenen Ofenatmosphären, bei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedenen Autoklavdrücken unter Zugabe verschiedener Chemikalien.
- Blattsilikate im Keramikbereich
- Blattsilikate in Glassuren und Gläsern
- Blattsilikate chemisch-/hydraulisch gebunden

Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung wurden bevorzugt folgende Geräte, Anlagen und Apparaturen eingesetzt:

- * Glühöfen
- * Hochdruckautoklav
- * Lichtmikroskope
- * Elektronenmikroskop
- * Elektronenstrahlmikrosondenanalyse
- * Röntgendiffraktometrie
- * Druck- und Biegefestigkeitsprüfung
- * Plastizitätsprüfer nach Pfefferkorn

5.1. Thermische Untersuchungen

5.2. Glühversuche

Verschiedene Arten von Probenmaterial (Blattsilikate) wurden sowohl an der Luft als auch unter reduzierenden Atmosphärenbedingungen von 200 bis 120°C stufenweise geglüht.

Dabei ergaben sich aufschlußreiche Änderungen sowohl in Mineralbestand als auch im optischen Verhalten.

5.2.1. Autoklavversuche

Verschiedene Qualitäten (Blattsilikatmuster) wurden sowohl im Rohzustand als auch nach verschiedenen Glühversuchen mit und ohne chemische Zusätze in einer Hochdruck-Autoklav-Anlage behandelt (Ergebnisse Kapitel 6).

5.2.2. Differential-Thermoanalysen

Thermoanalytische Reihenuntersuchungen ermöglichten meist eine eindeutige Zuordnung der endothermen (OH)-Peaks sowie der exothermen Mineralphasenneubildungs-Reaktionen. Die Signifikanz war jedoch nicht ausreichend, um autoklavbehandeltes Probenmaterial hinreichend genau nach Typen zu klassifizieren.

5.2.3. Schichtsilikat in Keramikproben

Schichtsilikat (nur Grobfraktion) wurde mit verschiedenen Tonen (Tone mit verschiedenen Al_2O_3 - SiO_2 -und Akzessoriengehalten) im Ausmaß von 10 - 30 Masse% vermengt und nach der Formgebung bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt. Untersucht wurden Brennsschwindung, Sinterverhalten und Biegezugfestigkeiten.

5.2.4. Schichtsilikatmaterial in Kombination mit Glasschmelzen und Glassuren

Glas- und Glassurpulver in prozentuellen Umfang von 20 -

5.2.4. Schichtsilikatmaterial in Kombination mit Glasschmelzen und Glassuren

Glas- und Glassurpulver in prozentuellen Umfang von 20 - 95 % wurden mit Blattsilikat und verschiedenen Bindemitteln vermengt, zum Teil als Glassur oder Emailrohstoff, zum Teil als Formkörper gepreßt, verschiedenen Wärmebehandlungen zugeführt.

5.2.5. Schichtsilikatmaterial mit chemischen und hydraulischen Bindemitteln

Zum grundsätzlichen Nachweis der Formgebungsmöglichkeit und hydraulisch-keramischen Verfestigungsmechanismen, wurden verschiedene Blattsilikatqualitäten sowie ein, in verschiedenen Kornbereichen vorkommendes Blattsilikat - Quarzgemenge "Kornstein" mit PZ 275/375 sowie mit Aluminatzement SECAR 70 und ALCOA 25 hydraulisch gebunden.

Die chemische Bindung erfolgte teils über Phosphatbindung, teils über Natrium-Silikat-Bindung.

In beiden Fällen wurden Probekörper entweder 4 x 4 x 16 cm oder zylindrische Probekörper 35 mm Durchmesser, Höhe 50 mm geformt. Von diesen Probekörpern wurden sowohl im Grünzustand als auch im gebrannten Zustand Druckfestigkeits- und/oder Biegezugfestigkeitswerte bestimmt.

6. Untersuchungsergebnisse

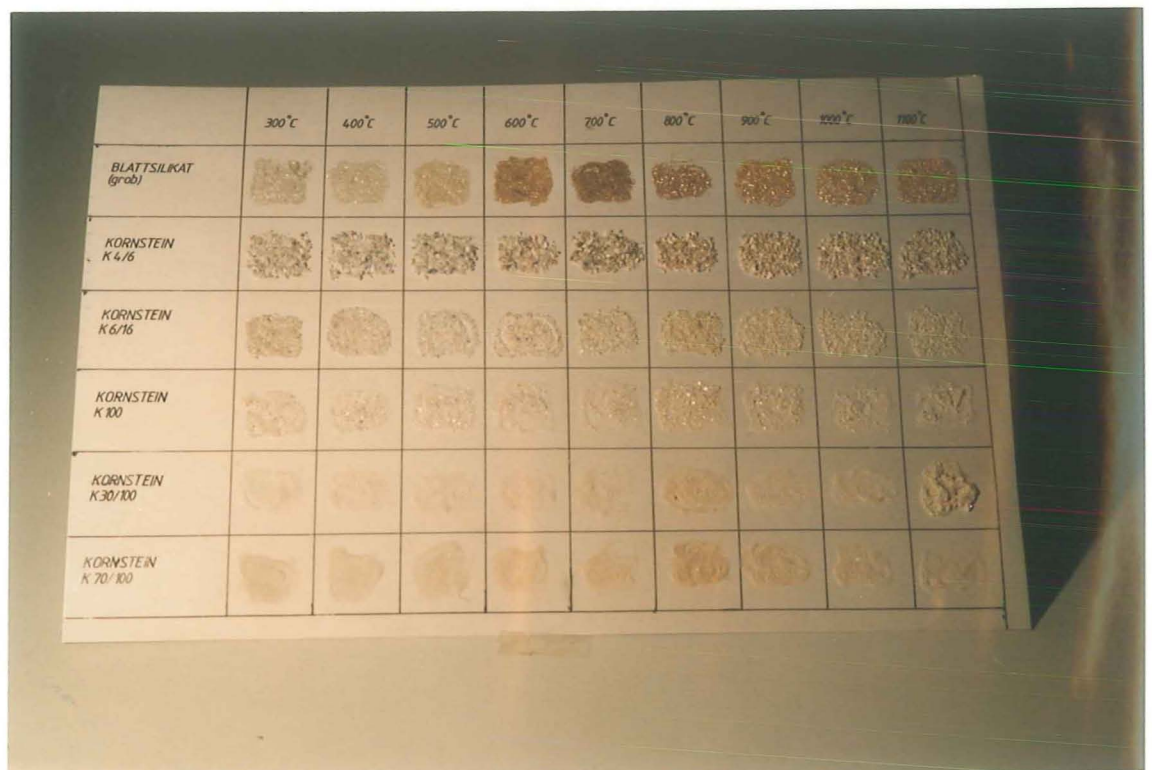
Da ein Großteil der laufenden Untersuchungsergebnisse bereits während der Untersuchungen der Fa. Naintscher Talkumwerke zur Verfügung gestellt wurden und zum Teil als betriebsinterne Informationen anzusehen sind, werden die Untersuchungsergebnisse hier nur überblicksmäßig aufgezeigt.

6.1. Thermische Untersuchungen

Differential-Thermoanalysenuntersuchungen (DTA) zeigten für alle Blattsilikatgemenge und Korngrößen, sehr einheitlich zwei Zerfallstufen.

Chlorit zerfällt in oxidierender Atmosphäre ab etwa 900°C. Muskovit behält sein röntgenographisch nachweisbares Kristallgitter bis über 1100°C (siehe RDA-Diagramme 1 u. 16). Diese thermoanalytisch, thermogravimetrisch bzw. röntgendiffraktometrisch nachweisbaren Zersetzungs- bzw. Umwandlungsreaktionen sind jedoch im erheblichen Maße von den jeweiligen Brennbedingungen (Partialdrücke, Ofenatmosphäre "oxidierend-reduzierend") sowie von den beigemengten bzw. akzessorisch vorliegenden Fremdmineralen abhängig.

Wie sehr sich die verschiedenen Brenntemperaturen allein bei Luftatmosphäre auf die Färbung verschiedener Blattsilikat/Mineralgemenge auswirken, zeigt Abb. 1.



Weitere Ergebnisse bzw. deren lichtoptische Dokumentation sind im Kapitel 5.2. dargelegt.

6.2. Lichtmikroskopische Untersuchungen/nach Brennversuchen und/oder Autoklavbehandlung.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen sollen vor allem die Auswirkungen von Brennbedingungen und der Hochdruck-Autoklavbehandlung sowie die Einflüsse verschiedener Chemikalien vor - nach bzw. zwischen den einzelnen Synthesevorgängen, Teilchenform, Teilchenoberfläche und Teilchenfärbung zeigen.

Abb. 2

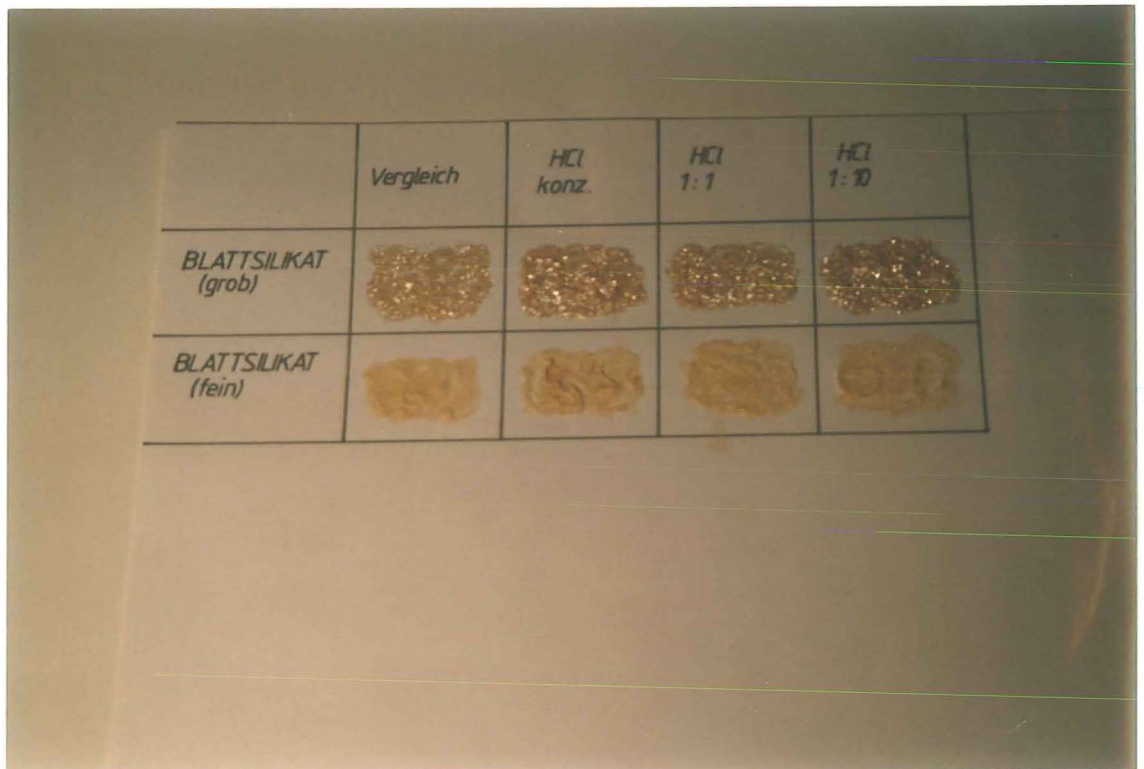


Abb. 2 zeigt eine typische Versuchsserie, wobei die Produkte Blattsilikat "grob" und Blattsilikat "fein" jeweils 4 Stunden in HCl konz. 1:1 und 1:10 gelagert wurden. Danach erfolgte der Oxidationsbrand für 15 min. - 1000°C. Deutlich ist zu erkennen, daß die Farbwirkung der geglähten Proben auch eine Funktion der Korngröße ist.

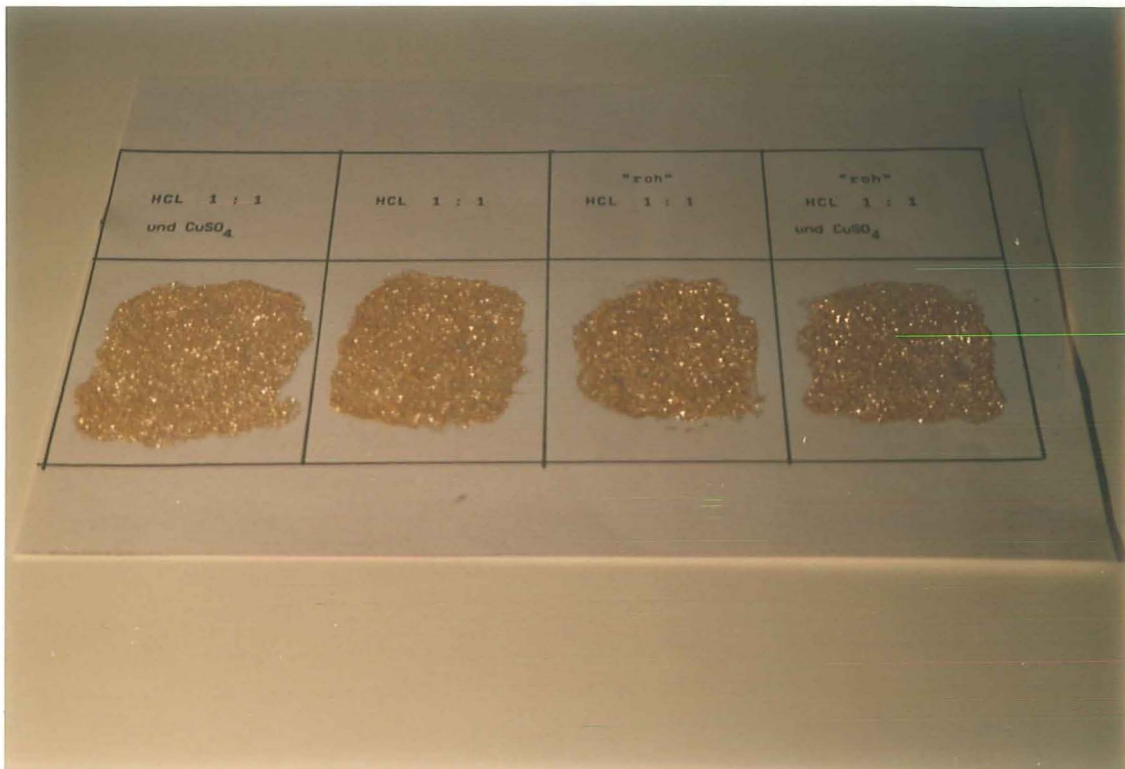
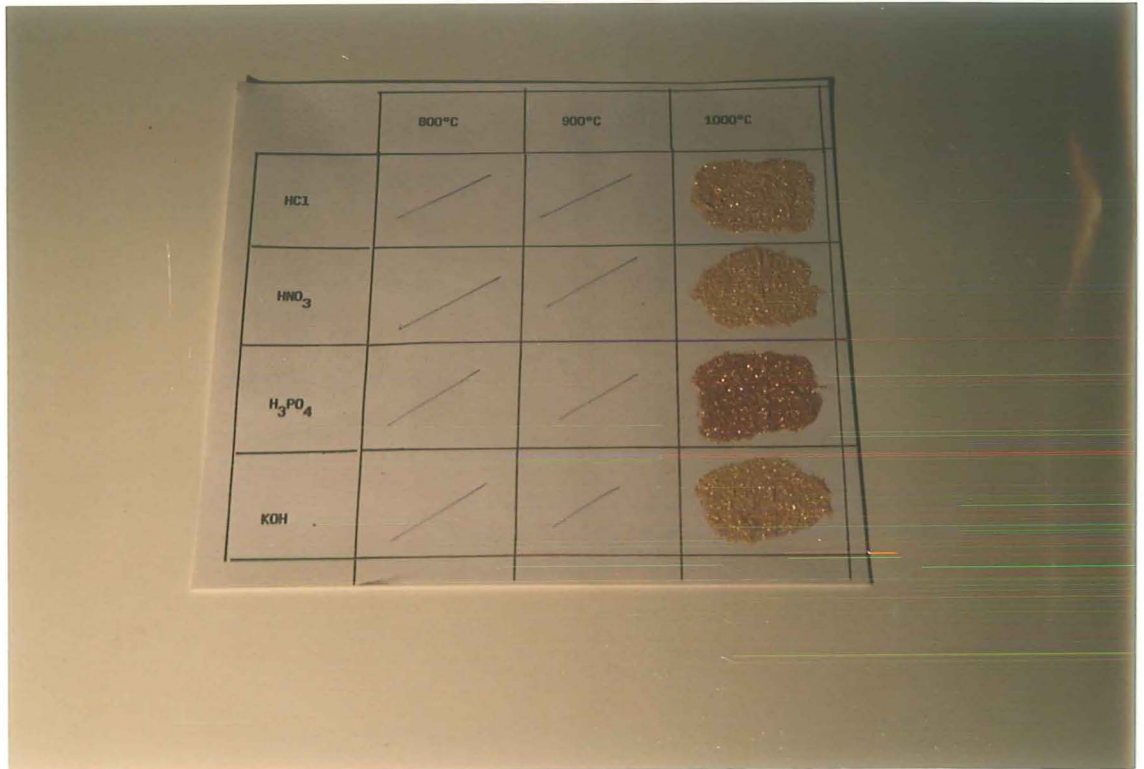


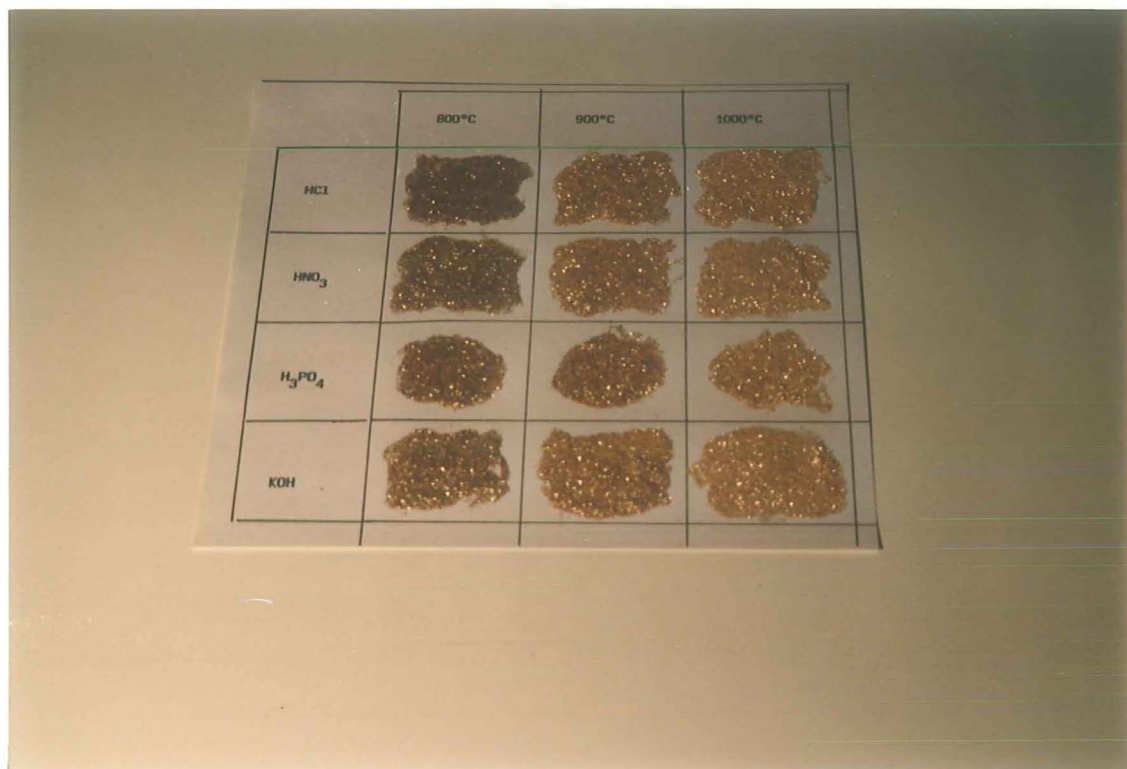
Abb. 3 belegt die relativ geringfügige Farbwirksamkeit des Säuren- und Metallsalzeinflusses auf die vorliegenden Blattsilikate. So z. B. wurde die erste Probe - HCl 1:1 u. CuSO_4 (von links nach rechts im Bild) - im geglähten Zustand für vier Stunden mit HCl 1:1 gelaugt und danach mit einer CuSO_4 -Lösung für weitere vier Stunden versetzt. Danach wurde das Material in H_2O dest. gewaschen und abermals bei 1000°C für 15 min. oxidierend gegläht. Analog dazu wurde das gleiche Blattsilikat ungegläht (roh) behandelt. Ein leichter Farbunterschied zu dunkleren Farbtönen ist zu erkennen. Gleichermäßen wurde mit den Proben "HCl 1:1" und "roh HCl 1:1" verfahren. Die Probe "HCl 1:1" beispielsweise wurde nach dem ersten Glühvorgang abermals für vier Stunden mit HCl versetzt und danach oxidierend gegläht. Die nach einer HCl-Behandlung im rohen Zustand nur einmal geglähte Probe (dritte von links) zeigt nur unwesentlich dunklere Farbnuancen. Da als Folge der HCl-Behandlung nachweislich Fe-Ionen, vor allem aus dem Chlorit gelangt würden (Eisennachweis im Elnat!), und dennoch eine Verfärbung während des Brennvorganges eintrat, scheinen Fe-Ionen nicht jene entscheidende Chromphor-Wirkung auszuüben, die ihnen in verschiedenen Silikatsystemen zukommen.

Abb. 4



Für die Abb. 4 wurde aus den verschiedenen Versuchsreihen jene Proben ausgewählt, welche nach Einwirkung von Säuren, Laugen und der nachfolgenden Glühbehandlung die deutlichsten Farbunterschiede zeigten. Versuchsbedingungen: Säuren und Laugen jeweils 1:10, vier Stunden Laugung, 15 min. 1000°C.

Abb. 5



Für die in der Abb. 5 wiedergegebene Versuchsreihe wurden folgende Versuchsbedingungen gewählt:

Blattsilikat "grob", HCl, HNO₃, H₃PO₄, KOH jeweils 1:10
Laugungszeit jeweils vier Stunden. Anschließend
Waschen in H₂O dest. (pH-Neutralität), Trocknung im
Trockenschrank. Der Brand erfolgte wiederum bei 1000°C
und 15 min. Haltezeit in oxidierender Atmosphäre.

6.3. Grundsätzliches Verhalten thermisch vorbehandelter "Schichtsilikate" in Gläsern, Glassuren und keramischen Massen

Grundsätzlich wurde festgestellt, daß die zwischen 900
und 1050°C gebrannten Schichtsilikatfraktionen in kaltem
oder heißem Zustand auf Glas- oder Glassuroberflächen auf-
gebrachten (entsprechend viskose Schmelze vorausgesetzt),
silber-, gold- oder auch kupferfärbige Effekte ergaben.
Ungebrannte Schichtsilikate zeigten infolge der (OH)-Abspal-
tung wesentlich ungünstigere Ergebnisse.

Gebranntes Material in Fritten, Fertigglasuren udgl. eingeführt und bei 1000 - 1050°C eingebrannt, ergab eher schlechte Ergebnisse.

Gebranntes Material mit Haftvermittler auf kalte Glasuren aufgebracht, mit niedrig ausschmelzenden transparenten Deckglasuren überzogen und bei 900°C gebrannt, ergaben hingegen bemerkenswerte Dekoreffekte.

Blattsilikate in Glasschmelzen:

Blattsilikate mit pulverisierten Standardglas vermengt und bei verschiedenen Temperaturen gesintert, erbrachte poröse, z. T. hochfeste, glasige Werkstoff-Formkörper.

Blattsilikat mit pulverisiertem Standardglas unter entsprechenden Ofenatmosphären und Aufheizgeschwindigkeiten gesintert, erbrachte nicht den erwartenden Schäumungseffekt(Foam-Glass).

Blattsilikat in Keramikproben:

3 Keramik-Tone (Ton M, G und S) wurden mit jeweils 10, 20 und 30 Masse% Blattsilikat (bezogen auf Trockensubstanz) vermengt und mittels Laborstrangpresse zu Probestäben 200 mm Länge, 15 mm Durchmesser verpreßt. Nach dem Trocknen erfolgte der keramische Brand bei 1000, 1050, 1100, 1150 und 1200°C.

Abhängig von der Tonqualität konnten in den jeweiligen Probenserien zwar unterschiedliche, generell jedoch vergleichbare Prüfergebnisse gewonnen werden.

Zusammengefaßt kann dazu ausgesagt werden:

1. Jede Menge der Blattsilikatzugabe verbesserte das Trocken- und Trockenschwindverhalten
2. Jede Blattsilikatzugabe verschlechterte die plastische Verformbarkeit auf der Strangpresse.
Für den Zusatz von 30 % Blattsilikat war eine plastische Verpressung auf der Strangpresse nicht mehr möglich.
3. Die Grünfestigkeit wurde durch die Blattsilikatzugabe herabgesetzt.
4. Die Brennschwindung wurde unterhalb der Sintertemperatur verringert, im Bereich der Sintertemperatur merklich erhöht.
5. Im Temperaturbereich zwischen Schrühbrand und Sinterbrand wurden Biegezugfestigkeitswerte und Temperaturwechsel-Beständigkeit deutlich verbessert.
6. Die thermische Dehnung wurde in allen Fällen durch den Blattsilikatzusatz verbessert (verringert).
7. Der Sinterbereich wurde durch den Blattsilikatzusatz generell um etwa 20 - 40°C erniedrigt.
8. Die günstigste Blattsilikat-Zusatzmenge lag abhängig von der Tonqualität und der erforderlichen Brenntemperatur bzw. dem wiederum von der Tonqualität und der Brenntemperatur abhängigen Mineralbestand, zwischen 5 und 15 Masse%.

6.4. Röntgendiffraktometrie

Eine Vielzahl von Probenserien wurde unter beispielsweise folgenden Gesichtspunkten röntgenographisch auf etwaige Mineralbestandsänderungen untersucht.

Mineralphasenänderungen infolge Hydratphasenbildung im Hochdruckautoklav, temperaturbedingte Mineralphasenänderungen, Mineralphasenneubildung als Folge chemischer Reaktionen.

Als Beispiele werden die RDA-Diagramme 1 - 16 wiedergegeben. RDA-Diagramme 1 und 2: Eine rohe, unbehandelte Blattsilikatprobe wird mit ihrem Mineralbestand im Diagramm 1 charakterisiert. Das gleiche Probenmaterial wurde für vier Stunden bei 200°C und etwa 20 bar-Sattdampfdruck behandelt. Obwohl das autoklavbehandelte Material ein höheres Volumen erreichte, ist klar zu erkennen, daß es zu keinen Hydratphasenneubildungen oder sonstigen Gitterveränderungen gekommen ist.

Für die Anwendung als Füllstoff kann dadurch ausgesagt werden, daß sich das Blattsilikat selbst unter Extrembedingungen kaum verändert.

Der Einfluß der Mahlfineinheit

Im Gegensatz zur Autoklavbehandlung beeinflusst die Mahlfineinheit und die nachfolgende Sichtung den Mineralbestand der Blattsilikatgemenge erheblich. Vergleicht man die Diagramme 1, 3 und 4, so ist zu erkennen, daß der Muskovitgehalt in der Qualität BS - Feinst 1,5 Q sehr ähnlich ist der Qualität BS - 30 - 100 µm. Der Chloritgehalt ist jedoch in der Probe BS - 30 - 100 µm deutlich verringert. Das Diagramm 4 zeigt den Mineralbestand eines mit Wasser geschlammten Blattsilikates. Hier ist deutlich zu erkennen, daß im Schlämmprozess Muskovit ausgetragen wurde, wodurch eine Anreicherung an Chlorit erfolgte.

Autoklavbehandlung - Einfluß der Drücke und der Temperaturen

Vorauszusetzen ist, daß die jeweiligen Sattedampfdrücke für die angegebenen Temperaturen bekannt sind (Dampfdrucktabellen).

RDA-Diagramme 5 und 6:

Das Probenmaterial wurde in beiden Fällen mit 1/10 n KOH versetzt und für vier Stunden bei 130°C bzw. 200°C behandelt. Während der Muskovit offenbar weitgehend unzersetzt blieb, wird Chlorit im Autoklavmilieu zum Teil abgebaut ohne, daß Mineralphasenneubildungen zu beobachten sind.

Die Zersetzung zu röntgenamorphen, gelartigen Phasen ist wahrscheinlich.

RDA-Diagramme 6 bis 14:

In dieser Serie werden die Auswirkungen verschiedener Laugen und Metallsalzlösungen (jeweils 1:10) auf etwaige Mineralbestandsänderungen während der Autoklavbehandlung gezeigt.

KOH zersetzt den Chlorit offenbar stärker als NaOH (RDA-Diagr. 7) Muskovit wird von beiden Laugen kaum beeinträchtigt.

Diagramm 8: Die Behandlung von Blattsilikat mit einer $K_2Cr_2O_7$ -Lösung ließ keine signifikante Mineralbestandsänderung erkennen, lediglich das Chloritmineral wurde wie bei allen Autoklavbehandlungen (auch in H_2O dest.) teilweise abgebaut. Der Muskovitbestand scheint weitgehend unverändert.

Diagramm 9: Auch die Sulfatbehandlung hatte wenig Einfluß auf den Mineralbestand. Möglicherweise werden jedoch beide Phasen (Muskovit und Chlorit) im geringen Maße abgebaut.

Diagramme 10 u. 11: Diese beiden Proben wurden mit $CuCl_2$ bzw. $FeSO_4$ - Lösungen im Autoklav behandelt.

Die Auswirkungen dieser Metallsalzlösungen auf den Mineralbestand bzw. die Gitterparameter sind eher gering und sind mit den Aussagen zu RDA-Diagramm 8 (K_2CrO_7 -Behandlung) zu vergleichen.

Diagramm 12: Behandlung mit Kaliumchlorid

Die KCl-Behandlung brachte den bisher geringsten Abbau von Chlorit im Autoklavversuch. Muskovit scheint überhaupt unbeeinträchtigt geblieben zu sein.

Diagramm 13: Behandlung mit Kaliumcarbonat

Die K_2CO_3 -Lösung bewirkte im Gegensatz zur KCl-Lösung einen sehr starken Abbau von Muskovit, Chlorit wurde in geringerem Umfang abgebaut. Mineralphasenneubildungen konnten nicht beobachtet werden. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus RDA-Diagramm 13 kann geschlossen werden, daß nicht die Chloridkomponente (Cl^-) sondern die Alkalimetallionen (Na^+ , K^+) bzw. ihre wäßrigen Lösungen für die Blattsilikatzerersetzung im Autoklavverfahren maßgebend sind.

Diagramm 14: Behandlung mit Natriumcarbonat (Soda)

Die Na_2CO_3 -Lösung scheint eine geringere Auswirkung auf die Blattsilikatzerersetzung als die K_2CO_3 -Lösung zu haben.

Diagramm 15 und 16: Das Diagramm 16 läßt den Mineralbestand einer Probe erkennen, welche unbehandelt bei $900^\circ C$ vier Stunden lang in oxidierender Atmosphäre geglüht wurde. Die Intensitäten für Muskovit wurden deutlich geringer, ihre Reihenfolge gegenüber dem ungeglühten Material jedoch nicht wesentlich verändert. Der Chloritanteil wurde jedoch sehr stark verringert, die Reihenfolge der Intensitätswerte wurde wesentlich verändert. Ansätze für Mineralphasenneubildungen (Enstatit) sind zu erkennen.

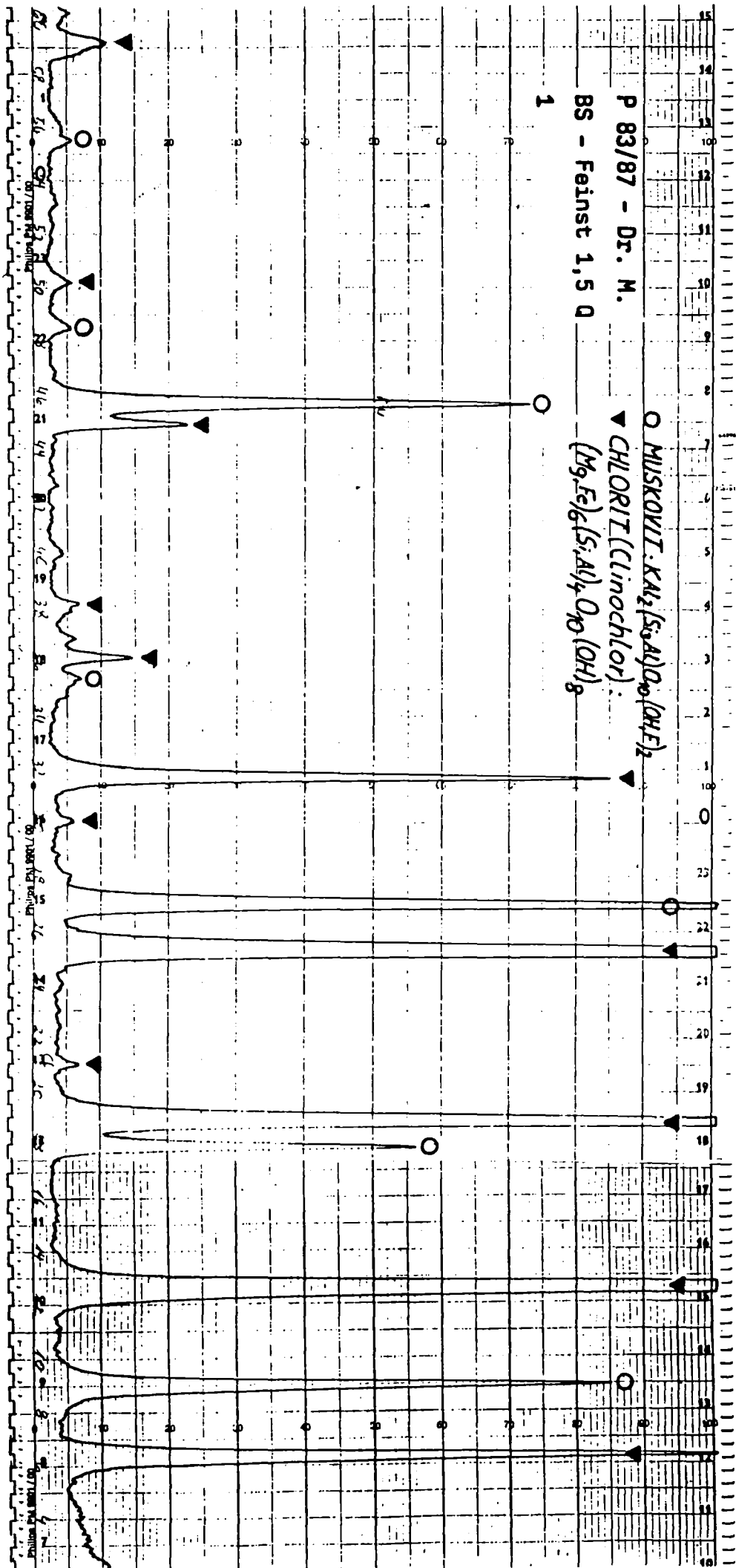
Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang das Verhalten der Muskovitphase nach Autoklavbehandlung mit KOH. Während die Chloritphase nach der Autoklavbehandlung bzw. der nachfolgenden Glühung nahezu vollständig verschwunden ist, hat sich die Muskovitphase vergleichsweise wenig verändert, gegenüber der unbehandelten Probe (Diagramm 16) sogar vermehrt.

Ein zusätzlicher Einbau bzw. eine Stabilisierung des Kaliumanteiles während der KOH/Autoklavbehandlung scheint möglich.

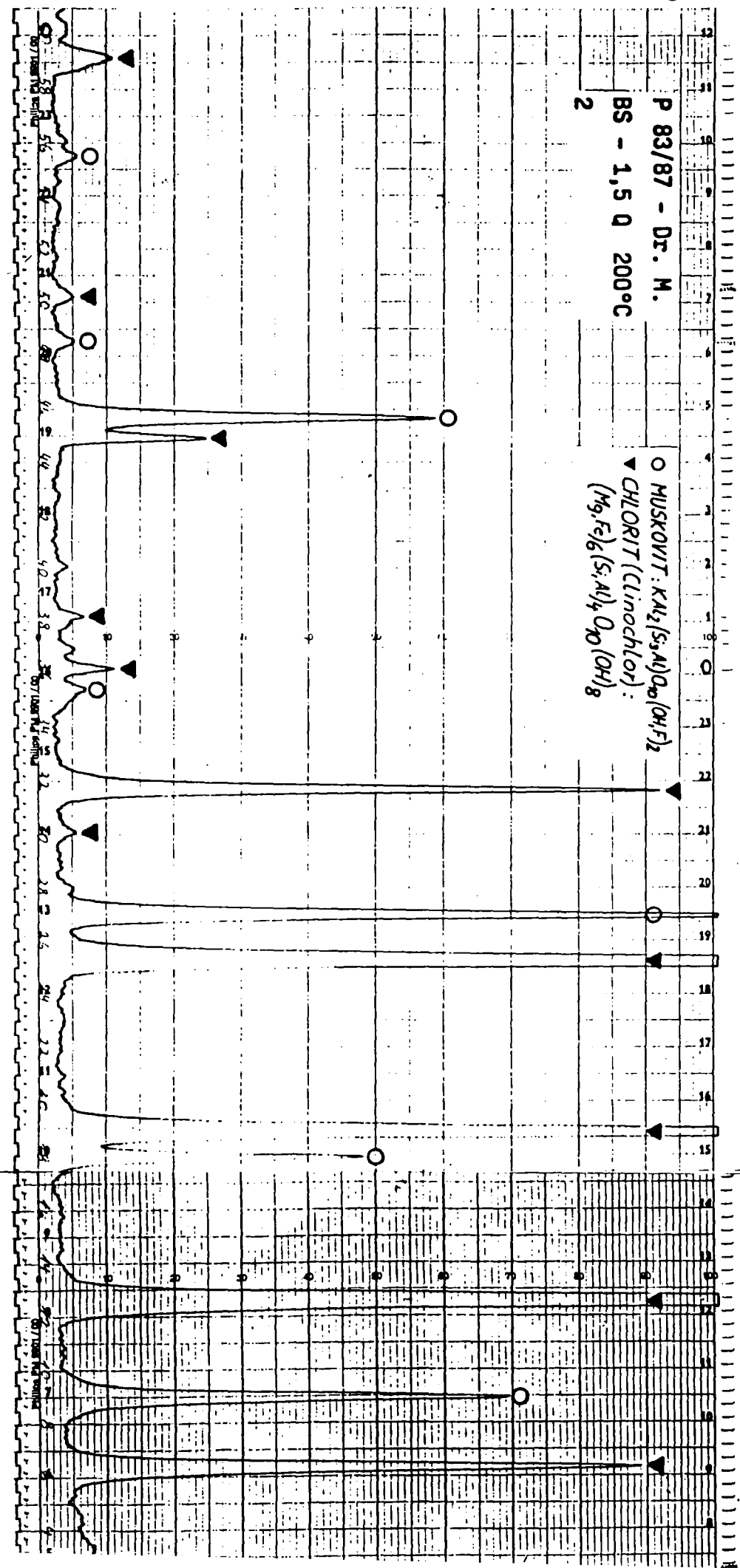
Die RDA-Versuchsserien in Zusammenhang mit Glüh- und Autoklavbehandlungen lassen erkennen, daß bei allen Autoklavbehandlungen, wenn auch in unterschiedlichem Maße der Mineralbestand beeinflusst wird. Ein signifikanter Einbau von Fremdionen, wie er etwa als färbende Komponente in Farbgläsern, Glassuren udgl. erfolgt, scheint nicht aufzutreten.

Nachdem Autoklavbehandlungen für Silikate eine sehr aggressive Beanspruchung bedeuten und die Mineralverluste trotz hoher Chlorid-, Sulfat- und (OH)-Konzentrationen nur im vergleichsweise geringen Umfang auftraten, kann das vorliegende Blattsilikatgemenge (Chlorit/Muskovit/etwas Freiquarz usw.) als chemisch sehr stabiles Füllmaterial angesehen werden.

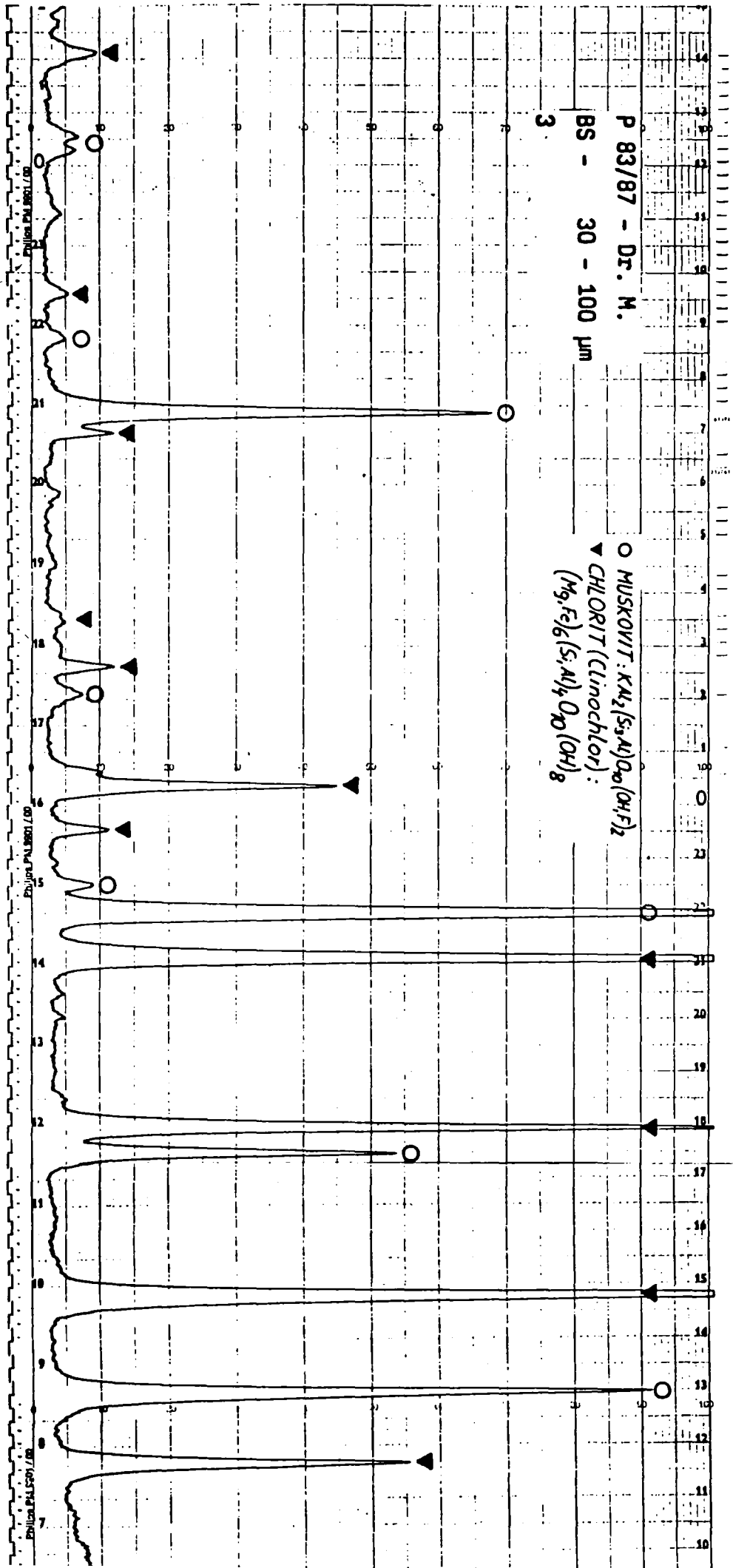
RDA-Diagramm 1



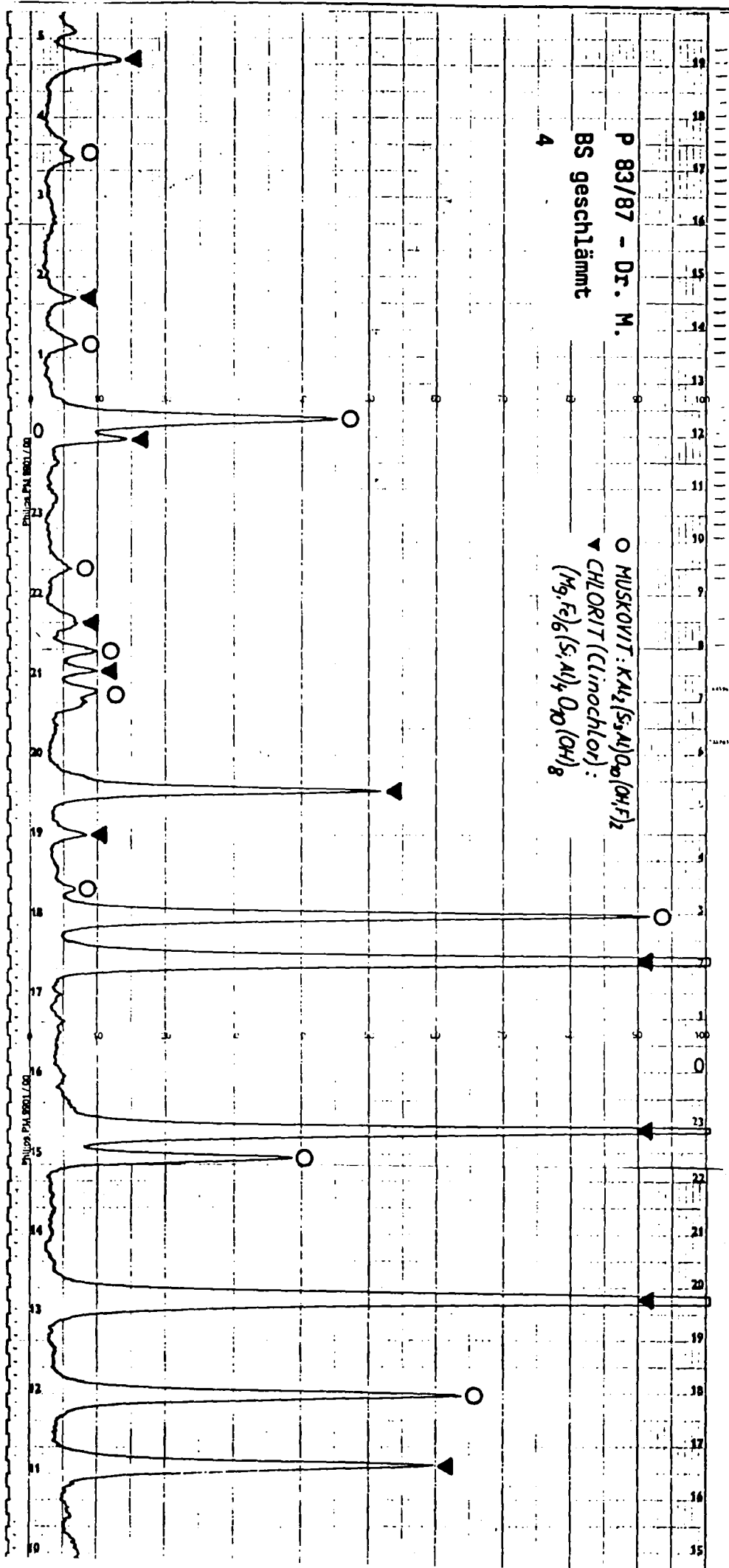
RDA-Diagramm 2



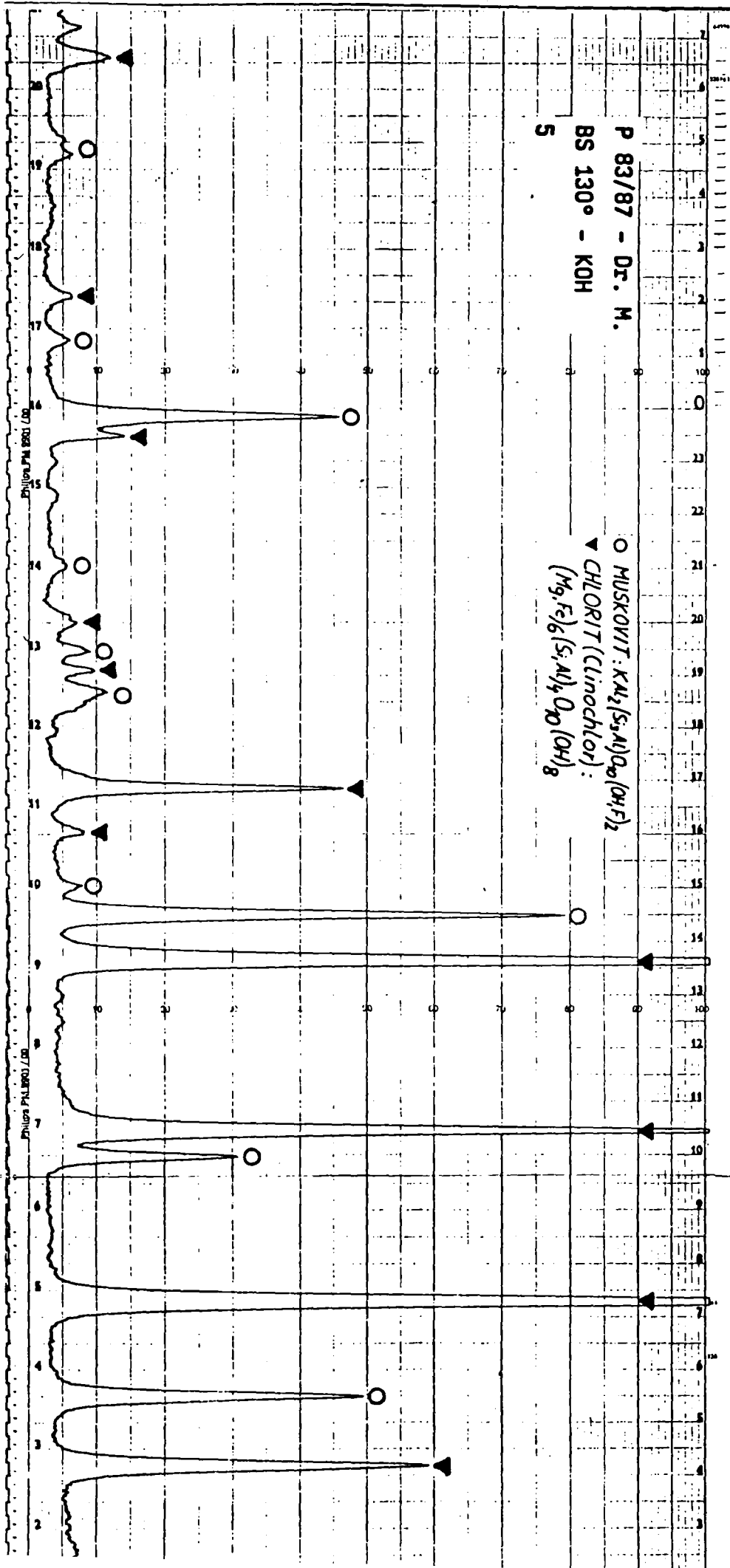
RDA-Diagramm 3



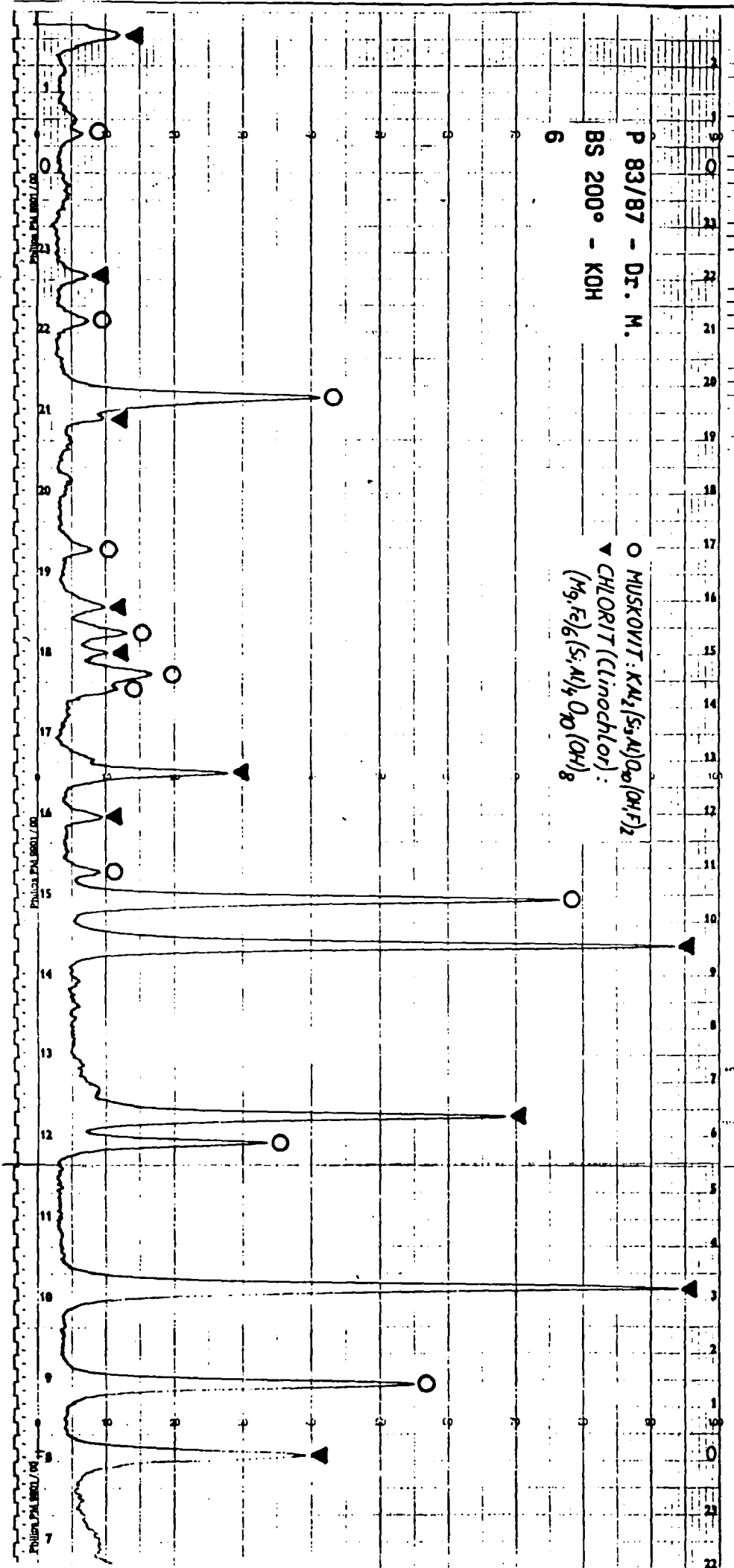
RDA-Diagramm 4



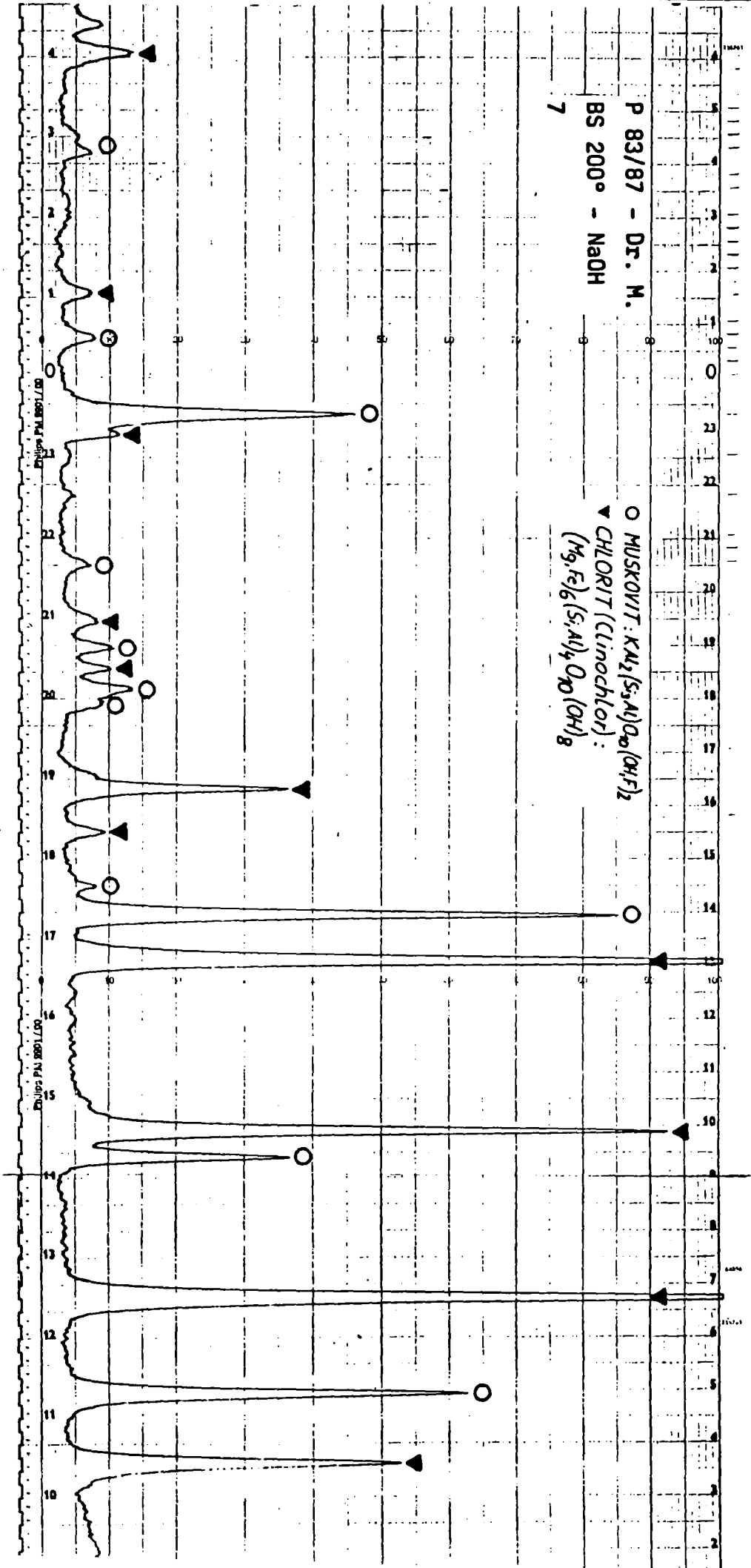
RDA-Diagramm 5



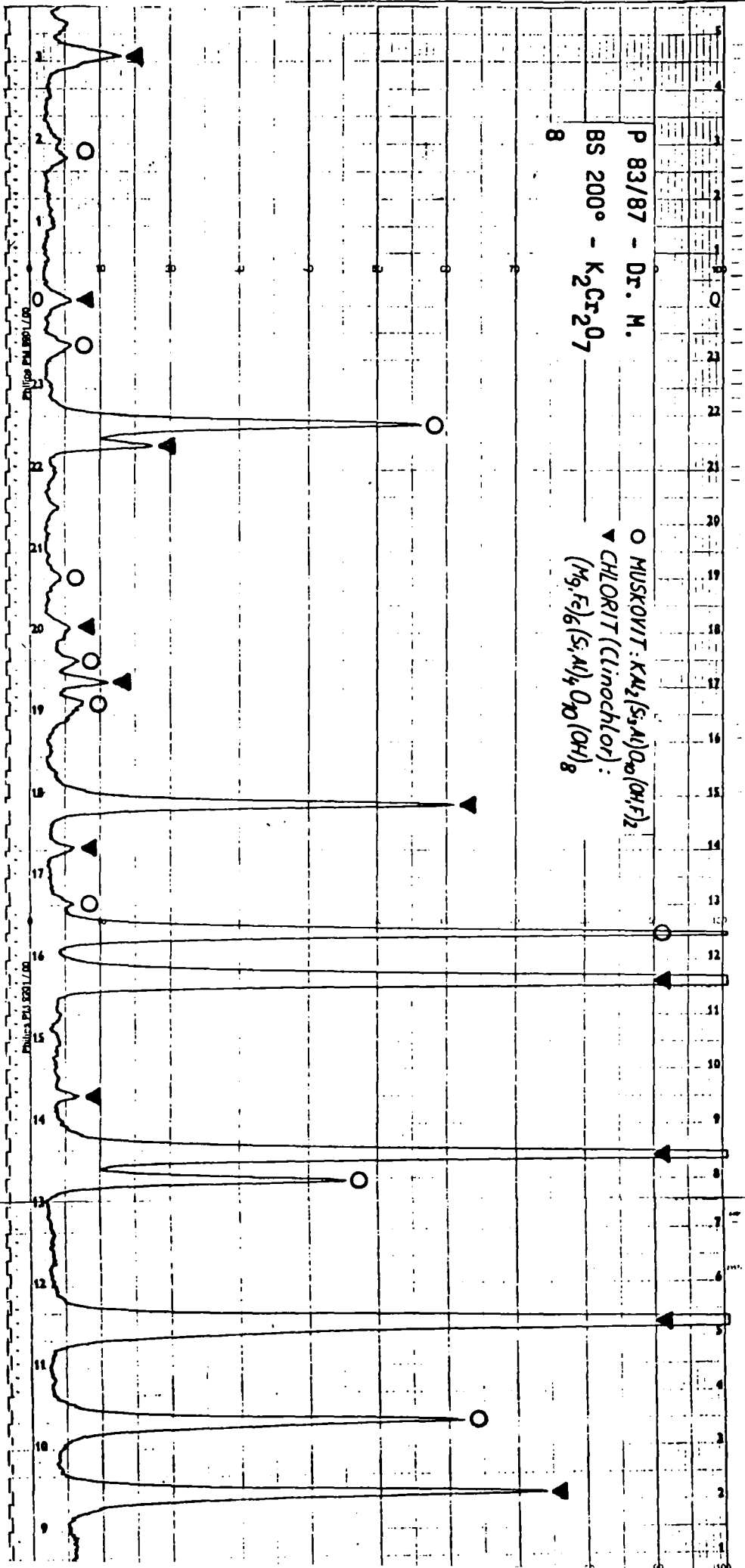
RDA-Diagramm 6



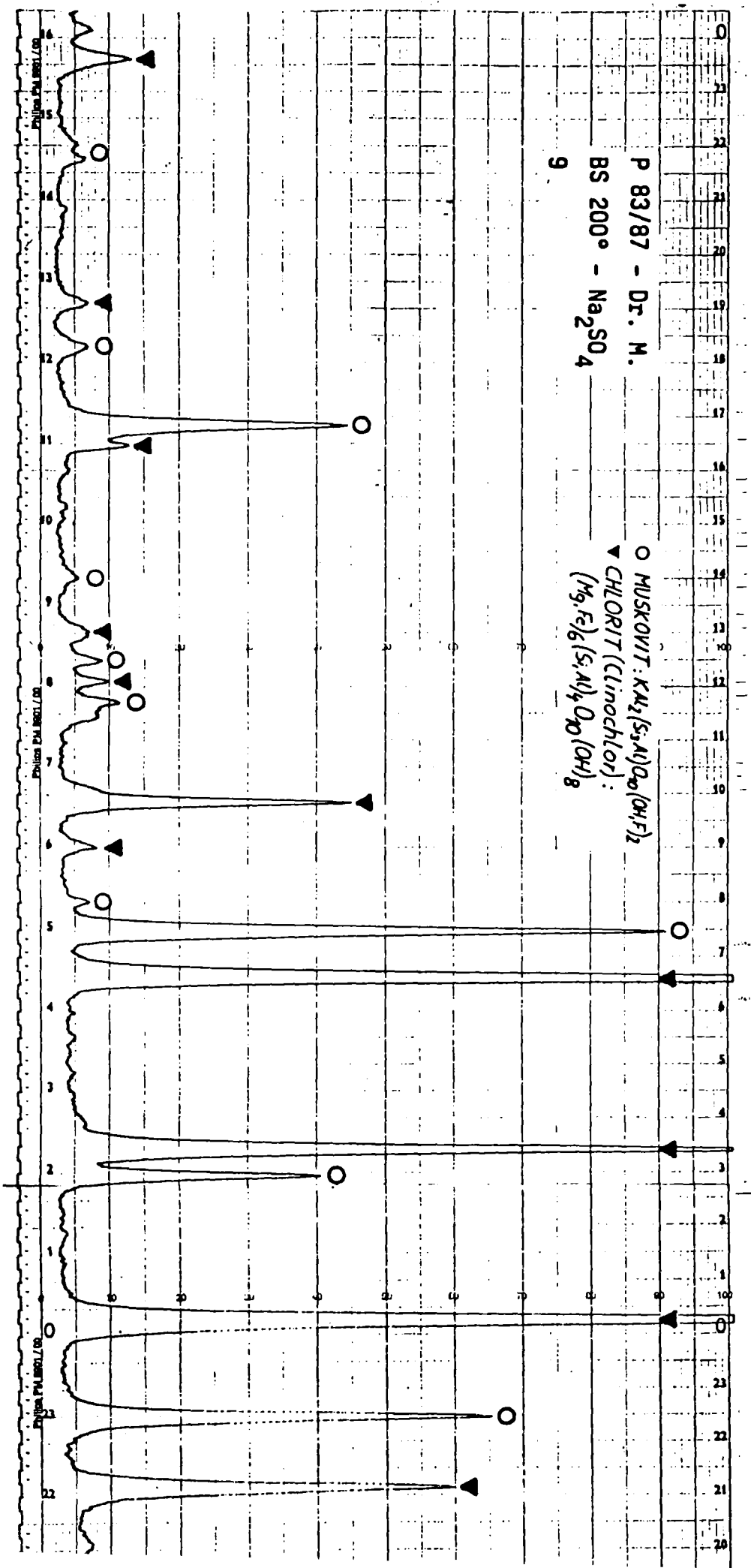
RDA-Diagramm 7



RDA-Diagramm 8

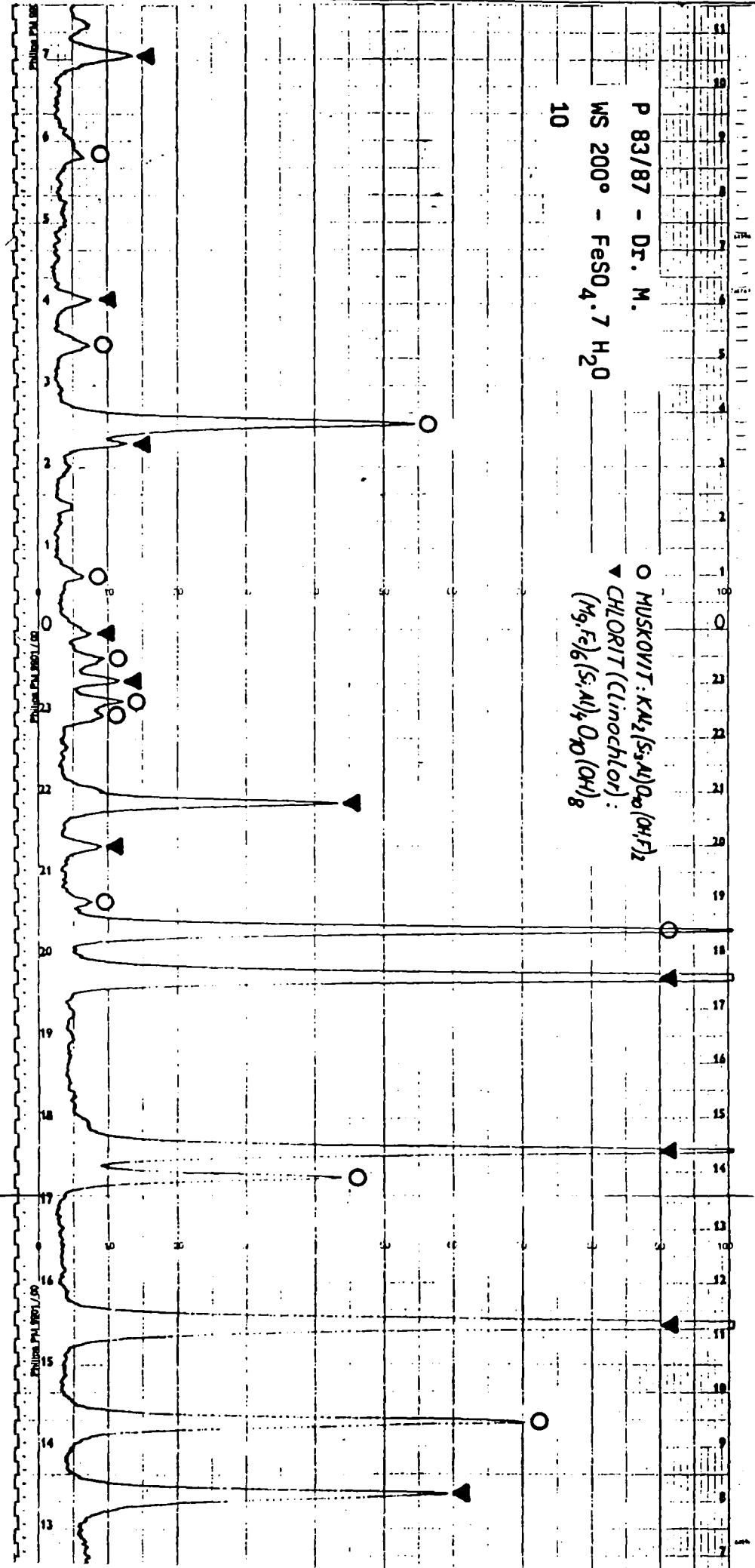


RDA-Diagramm 9



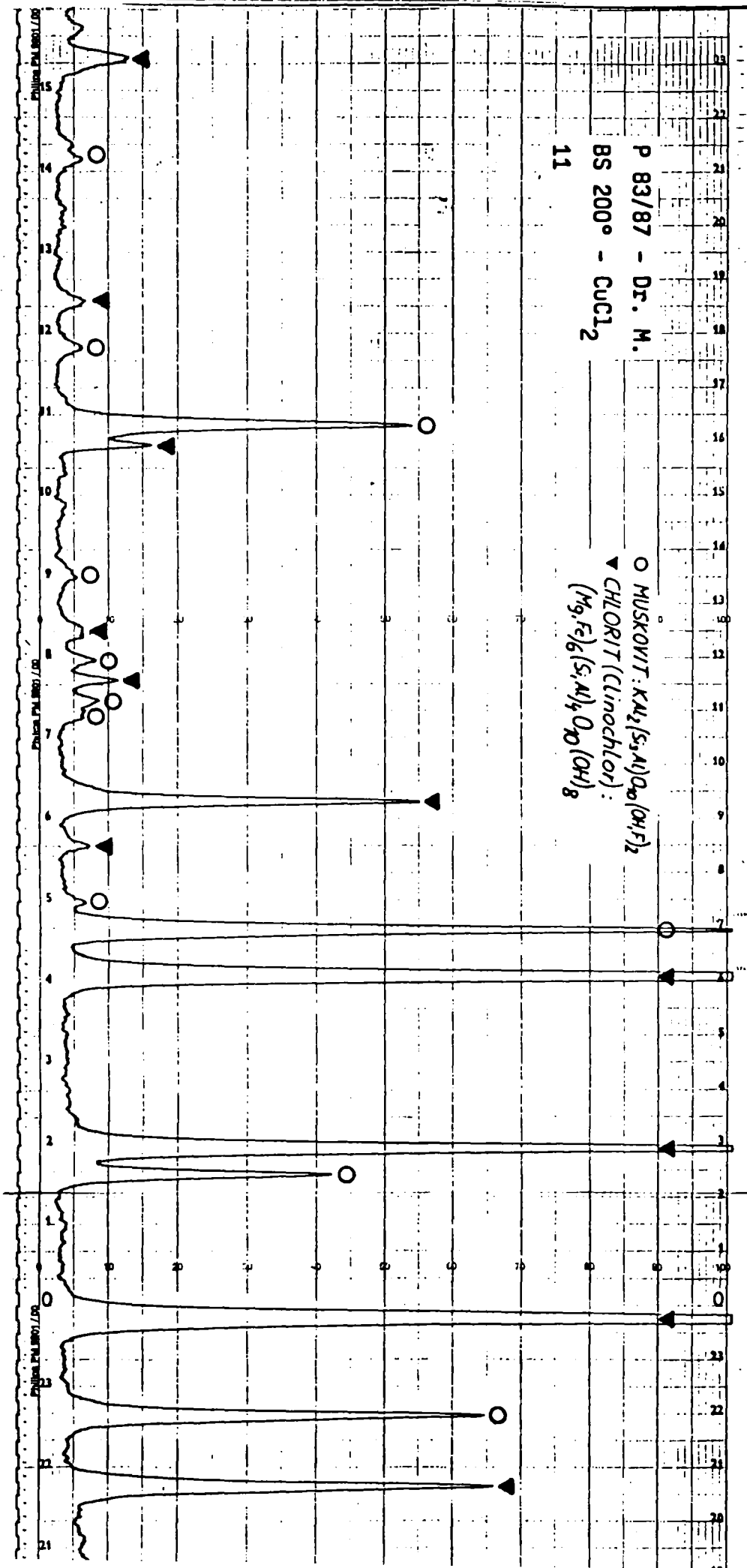
P 83/87 - Dr. M.
WS 200° - FeSO₄ · 7 H₂O
10

○ MUSKOVIT: $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
▼ CHLORIT (Clinochlor):
 $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{20}(OH)_8$

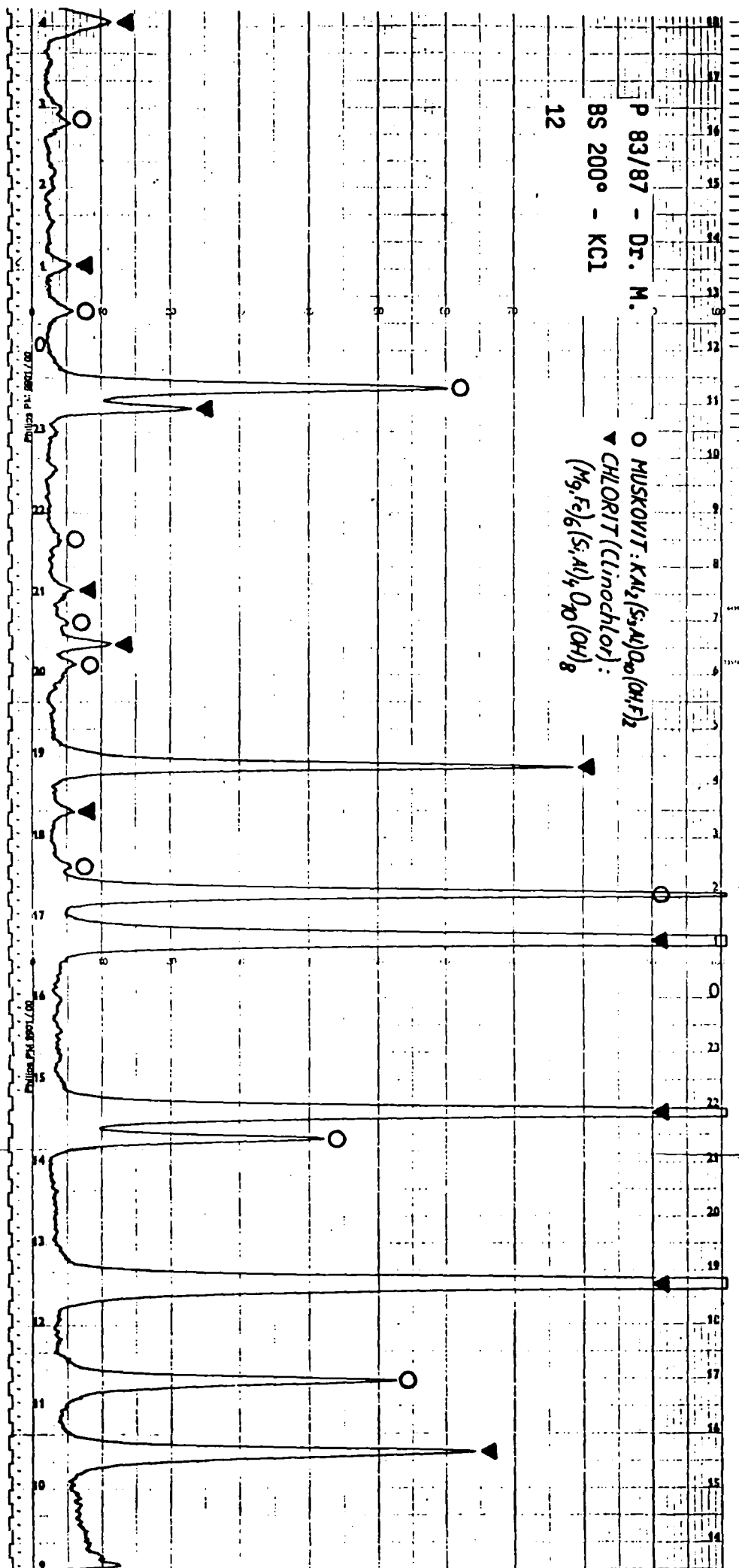


RDA-Diagramm 10

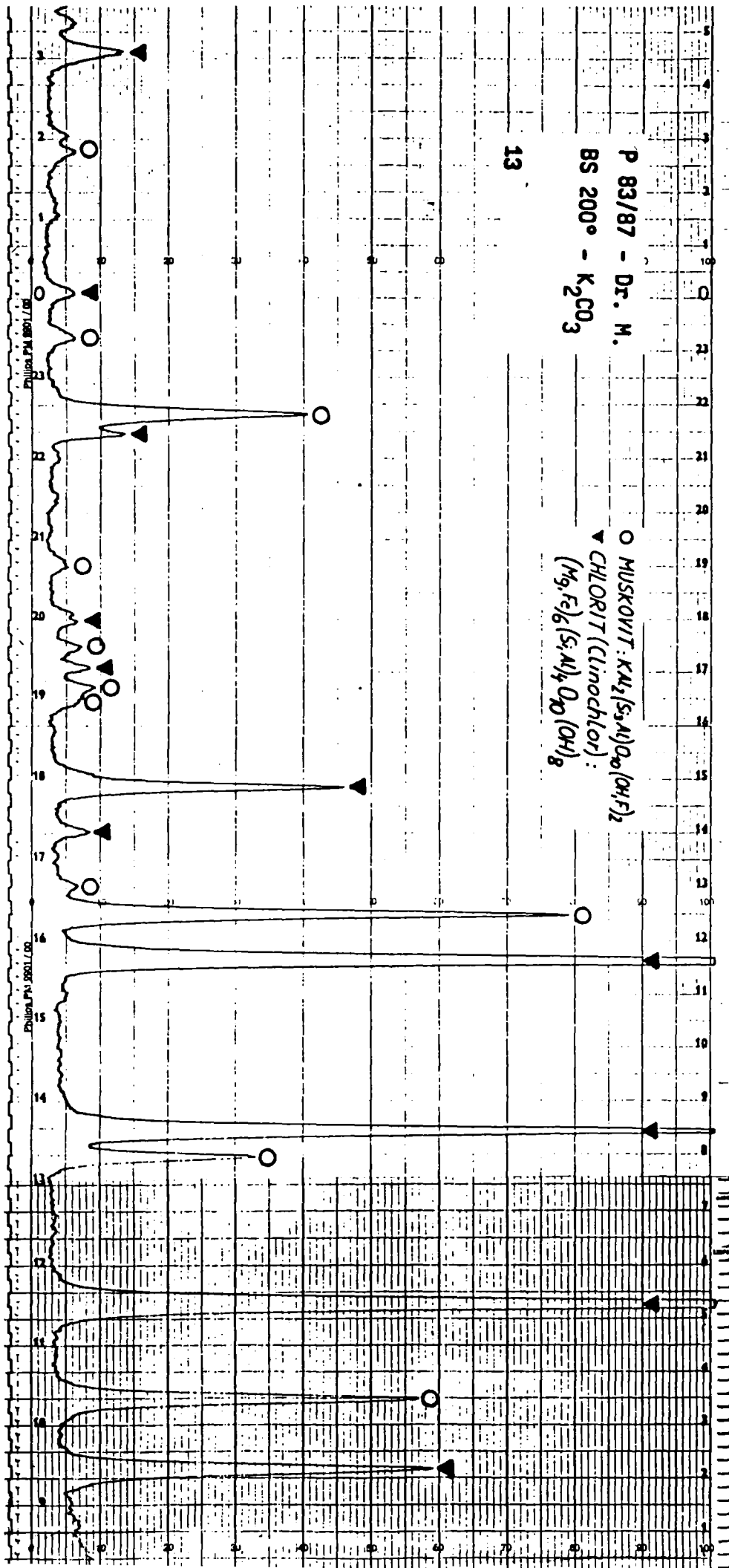
RDA-Diagramm 11



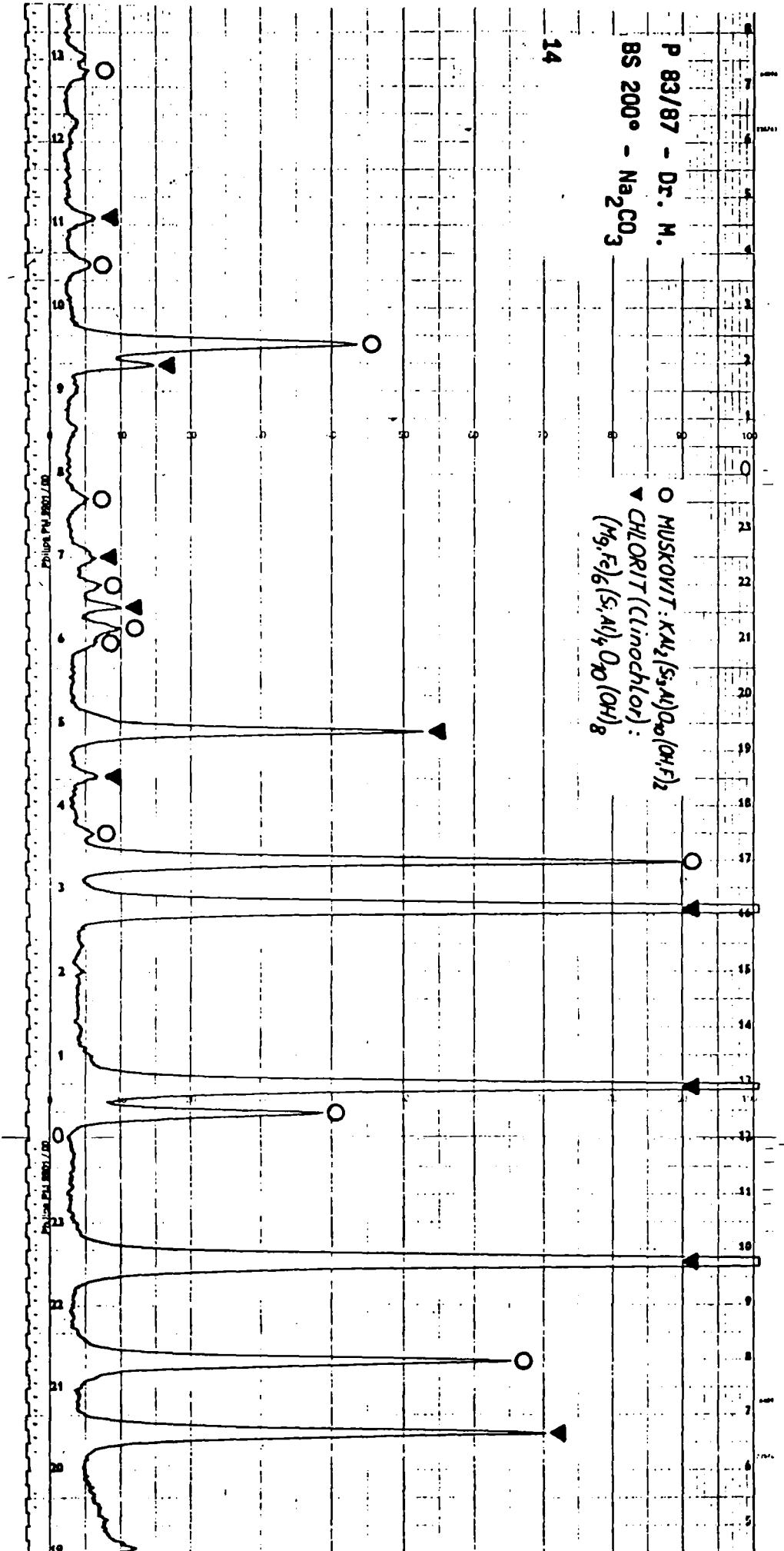
RDA-Diagramm 12



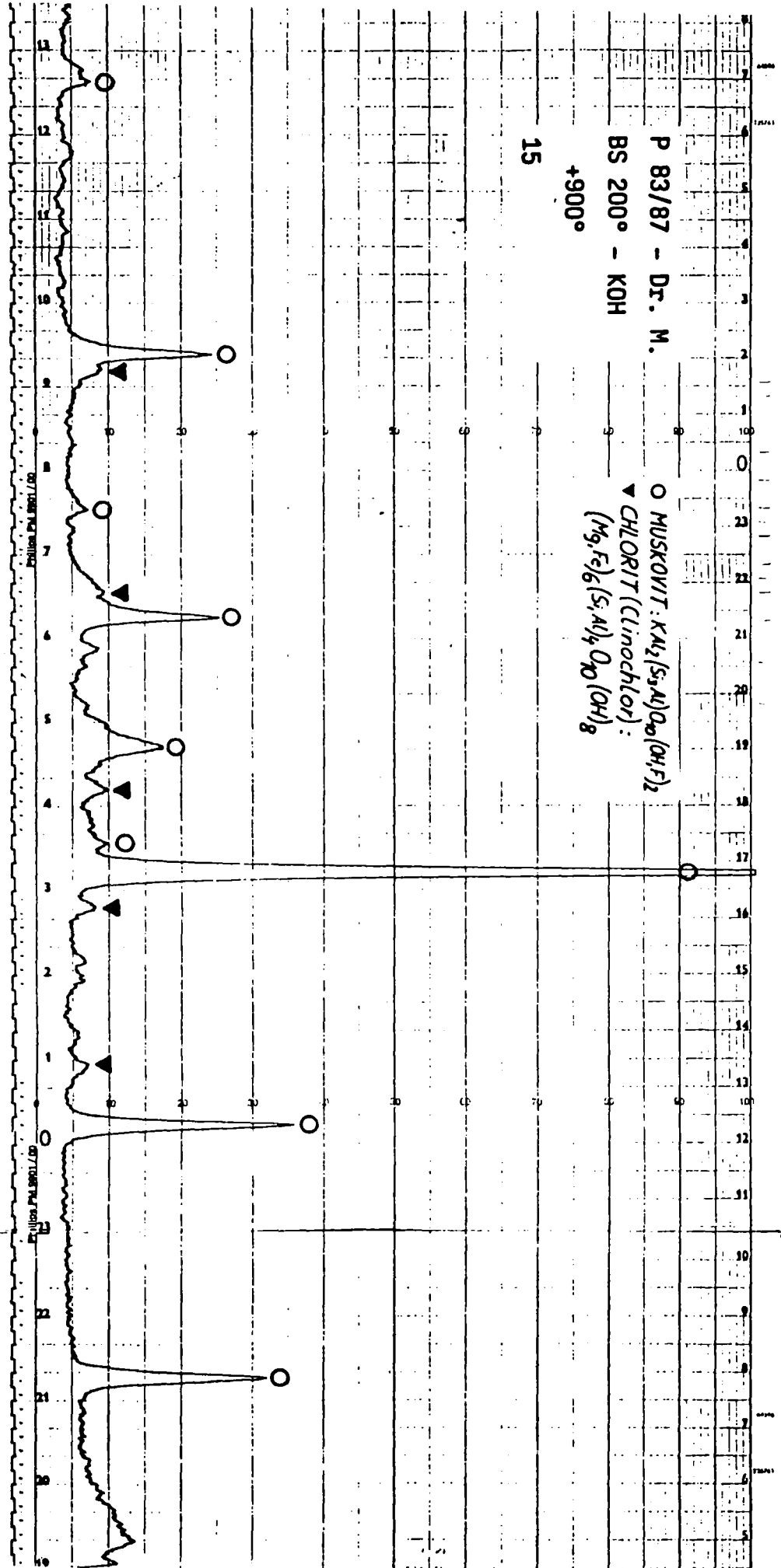
RDA-Diagramm 13

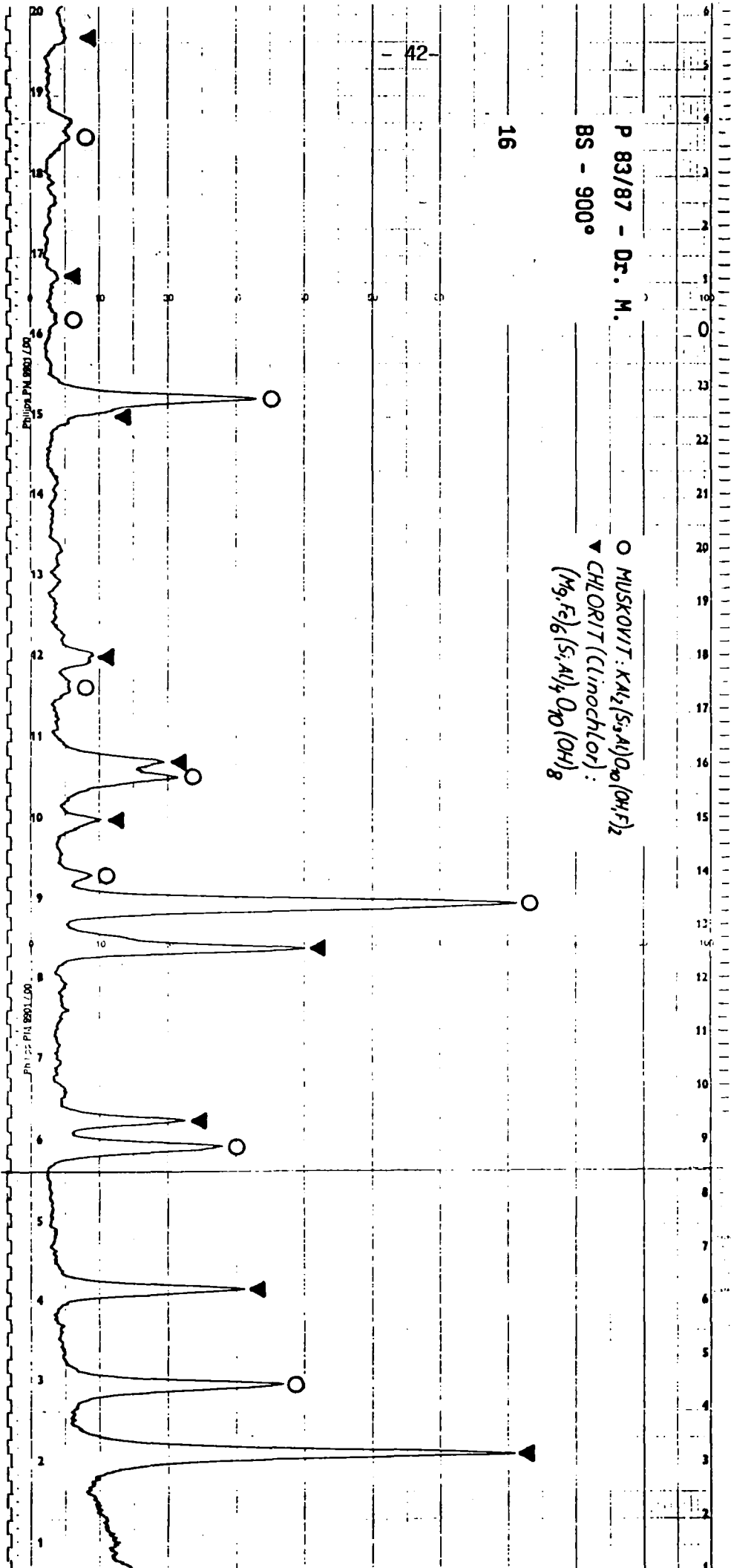


RDA-Diagramm 14



RDA-Diagramm 15





6.5. Elektronenmikroskopie /Mikrosondenanalysen

Um die Auswirkungen der verschiedenen thermischen, chemischen und hydraulischen Untersuchungsverfahren sichtbar zu machen und Einzelkomponenten zu analysieren, wurden Reihenuntersuchungen mittels Elektronenmikroskopie und Mikrosondenanalysen untersucht.

Bild 6 - REM 50 X - Anschliff



Im Bild 6 ist bei 50facher Vergrößerung die Blatt- und Lamellenstruktur der Blattsilikatprobe gut zu erkennen.

Bild 7 - REM 200 X

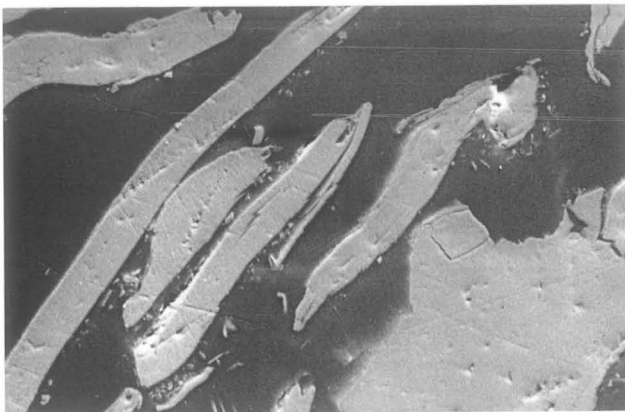


Bild 7 zeigt einen Ausschnitt aus Bild 6. Ein Unterschied zwischen Chlorit und Muskovit aufgrund der Grauwerte ist nur nach langer Übung möglich. Die Mikrosondenanalysen zeigen, daß die Chlorite eher als dünne, lamellare Aggregate vorliegen. Muskovit ist vorwiegend an seiner eher kompakten Form auch visuell zu erkennen. Die chemische Zusammensetzung deckt sich mit der in den Röntgen- diagrammen angegebenen, wobei der Fe-Gehalt in den Chloriten nur wenige Prozente beträgt.

Bild 8 - REM 1000 X

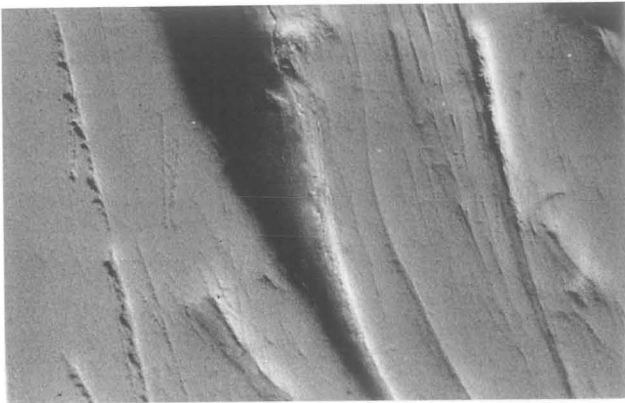
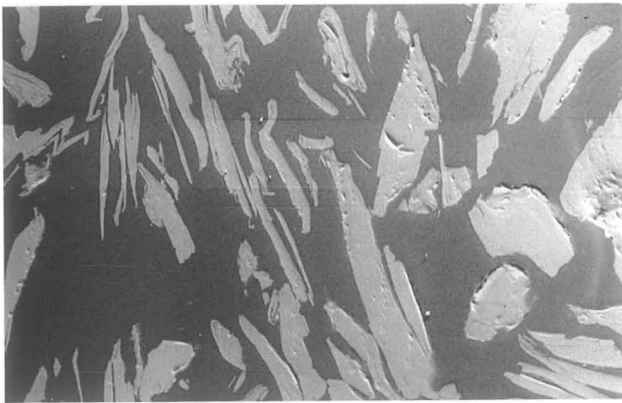


Bild 8: Ausschnitt aus Bild 7 (Chloritlamelle). Bei 1000facher Vergrößerung sind deutlich Spaltflächen im rohen Schichtsilikat zu erkennen.

Bild 9 - REM 50 X - Blattsilikat nach Autoklavbehandlung



Die Autoklavbehandlung brachte abgesehen von einer gewissen Volumszunahme keine elektronenoptisch, signifikanten Änderungen gegenüber dem unbehandelten Material (Abb. 8). Eine röntgenamorphe Gelphase konnte nicht lokalisiert werden, diese dürfte im submikroskopischen Bereich liegen.

Bild 10 - REM 500 X

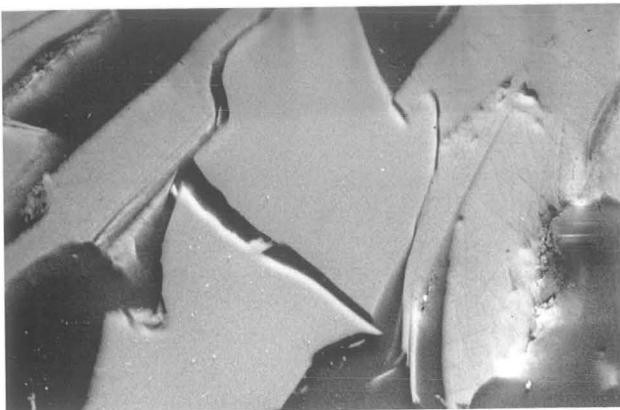


Abb. 10: In der Abb. 10 (Bildmitte) ist ein glattes, zerbrochenes Quarzkorn, eingebettet in einem Chloritblättchen (strukturierte Teilchen) zu erkennen.

Blattsilikat - bei 950°C gebrannt (Bild 11 bis 13)

Bild 11 - REM 50 X

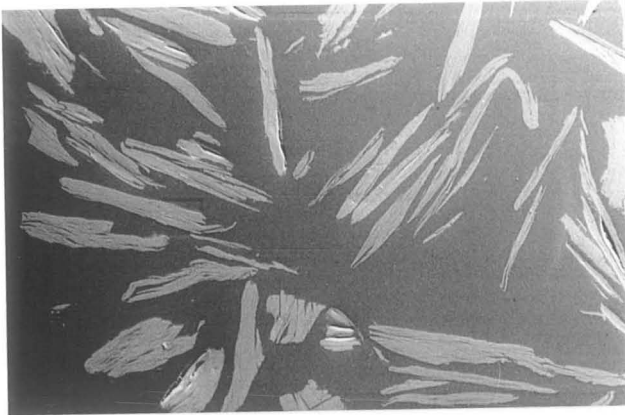


Abb. 11: Infolge der Temperaturbehandlung haben sich sowohl die Chlorit- als auch die Muskovitteilchen erheblich aufgefächert.

Bild 12 - REM 200 X

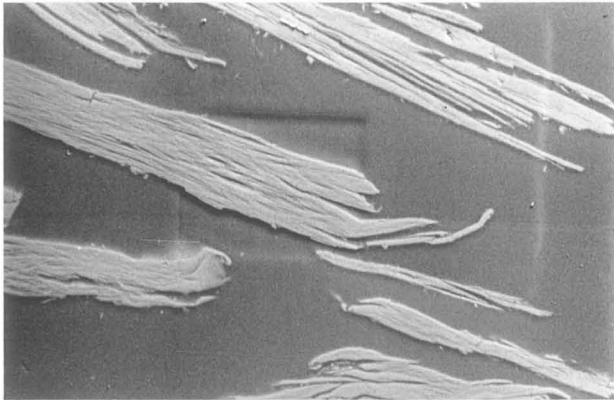


Bild 12 zeigt ein Detail aus Bild 11 bei 200facher Vergrößerung.

Bild 13 - REM 1000 X

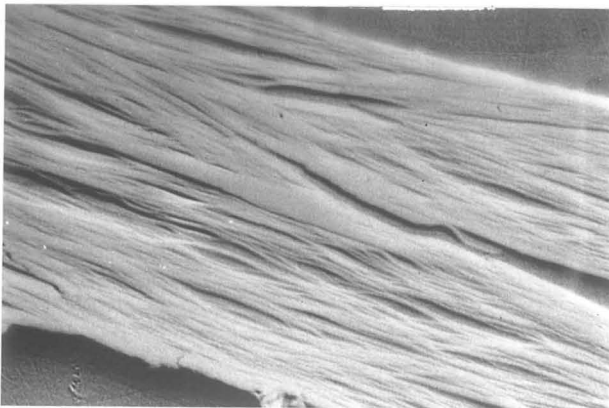


Bild 13: Die Art der Auffächerung als Folge der Temperaturbehandlung ist im Bild 13 zu sehen. Die Schichtpakete sind zwar aufgebläht, eine bei dieser Vergrößerung erkennbare Öffnung der Schichtebenen scheint nicht aufzutreten. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß die erwarteten farblichen Auswirkungen von zugesetzten Metallsalzlösungen kaum zum Tragen kamen. Es fand offenbar nicht der erwünschte Ionenaustausch statt.

Bild 14 - 18: Blattsilikat, welches im Autoklav mit H_2O behandelt wurde. Anschließend erfolgte ein Glühvorgang bei $950^\circ C$ und oxidierender Atmosphäre.

Bild 14 - REM 200 X

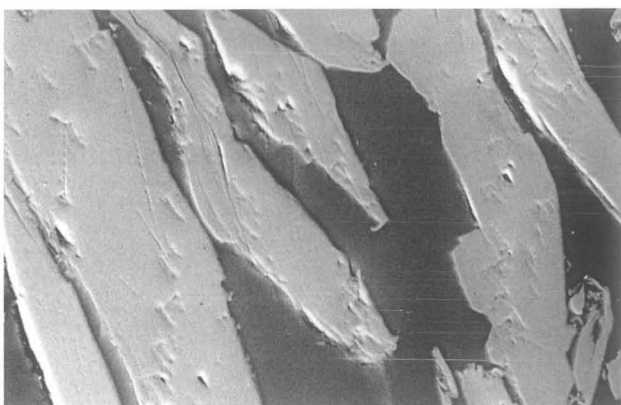


Bild 15 - REM 200 X

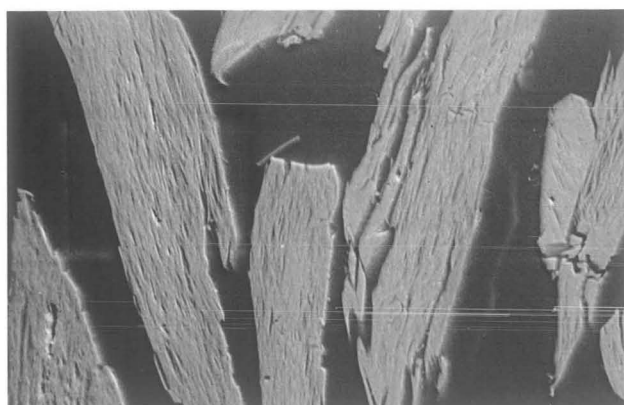


Bild 14 zeigt Blattsilikatteilchen nach der üblichen Autoklavbehandlung

Bild 15: Blattsilikat aus der gleichen Probe, wie jenes in Abb. 14, jedoch nach einer Glühbehandlung bei $950^\circ C$. Ein leichtes Aufblähen und ein Aufreißen in Lamellenpakete ist zu erkennen.

Bild 16 - REM 50 X

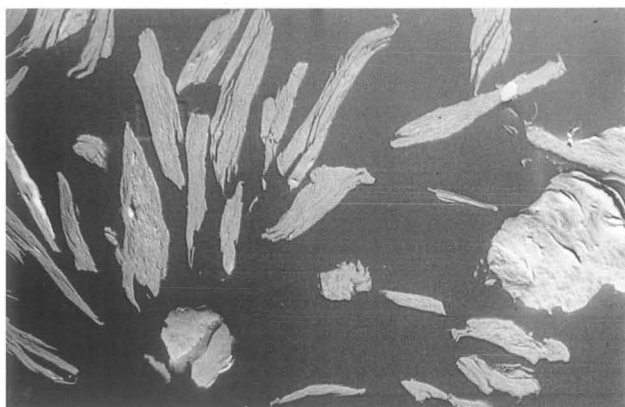
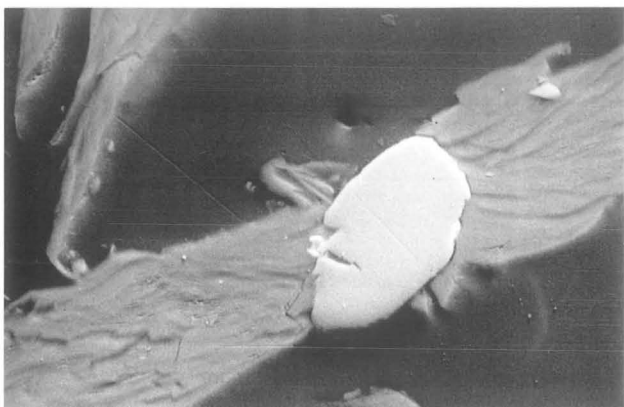


Bild 17 - REM 500 X



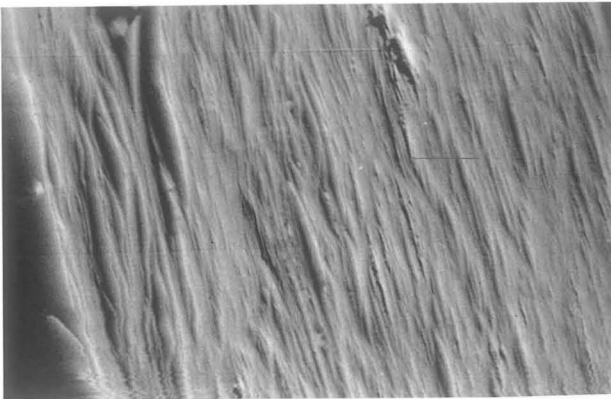
Während auch nach dem Autoklav- und Glühprozeß Chlorit und Muskovit visuell bzw. licht- und elektronenoptisch nur mit geübtem Auge erkennbar sind, sind elektronenoptisch, Fremdminerale wie

etwa Quarz oder der vergleichsweise häufig anzutreffende Rutil (TiO_2) leicht zu erkennen.

Im Bild 16 sind wiederum die nach dem Glühvorgang aufgefächerten Blattsilikate zu erkennen, rechts oben liegt ein Chloritkorn mit einem (hellen) TiO_2 -Einschluß.

Im Bild 17 ist dieser TiO_2 -Einschluß bei 500facher Vergrößerung dargestellt.

Bild 18 - REM 1000 X



Im Bild 18 ist nochmals ein auf-geblähtes, dennoch vergleichweise dichtes Chloritteilchen dargestellt (Autoklav- und Glühbehandlung).

Elektronenoptische Aufnahmen, welche aufgrund ihrer Tiefenschärfe wesentlich besser als lichtoptische Aufnahmen, Textur und Oberflächenbeschaffenheit von Blattsilikaten erkennen lassen, erweisen sich als hervorragendes Mittel zur Qualifizierung körniger bzw. plättchenförmiger Teilchen (Füllstoffe etc.).

Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen ließen die Element- bzw. Mineralphasenverteilungen innerhalb der Blattsilikatgemische erkennen.

So z. B. wurde deutlich, daß Rutil zumeist in körniger Form in Chloritteilchen eingewachsen vorliegt, während Eisenverbindungen direkt in Kristallgitter eingebaut sind.

Im Mikrosondendiagramm "Chlorit" ist der Mineralbestand eines elektronenoptisch betrachteten und mittels Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse analysierten Chloritplättchens dargestellt.

Diese Analyse zeigt stellvertretend für viele andere, daß im Chlorit neben den analytischen Hauptkomponenten SiO_2 , MgO , Al_2O_3 nicht selten auch K_2O , CaO und Fe_2O_3 nachzuweisen sind.

Laboratory...GHK.....

Researcher.. Dr. M.....

Date.....

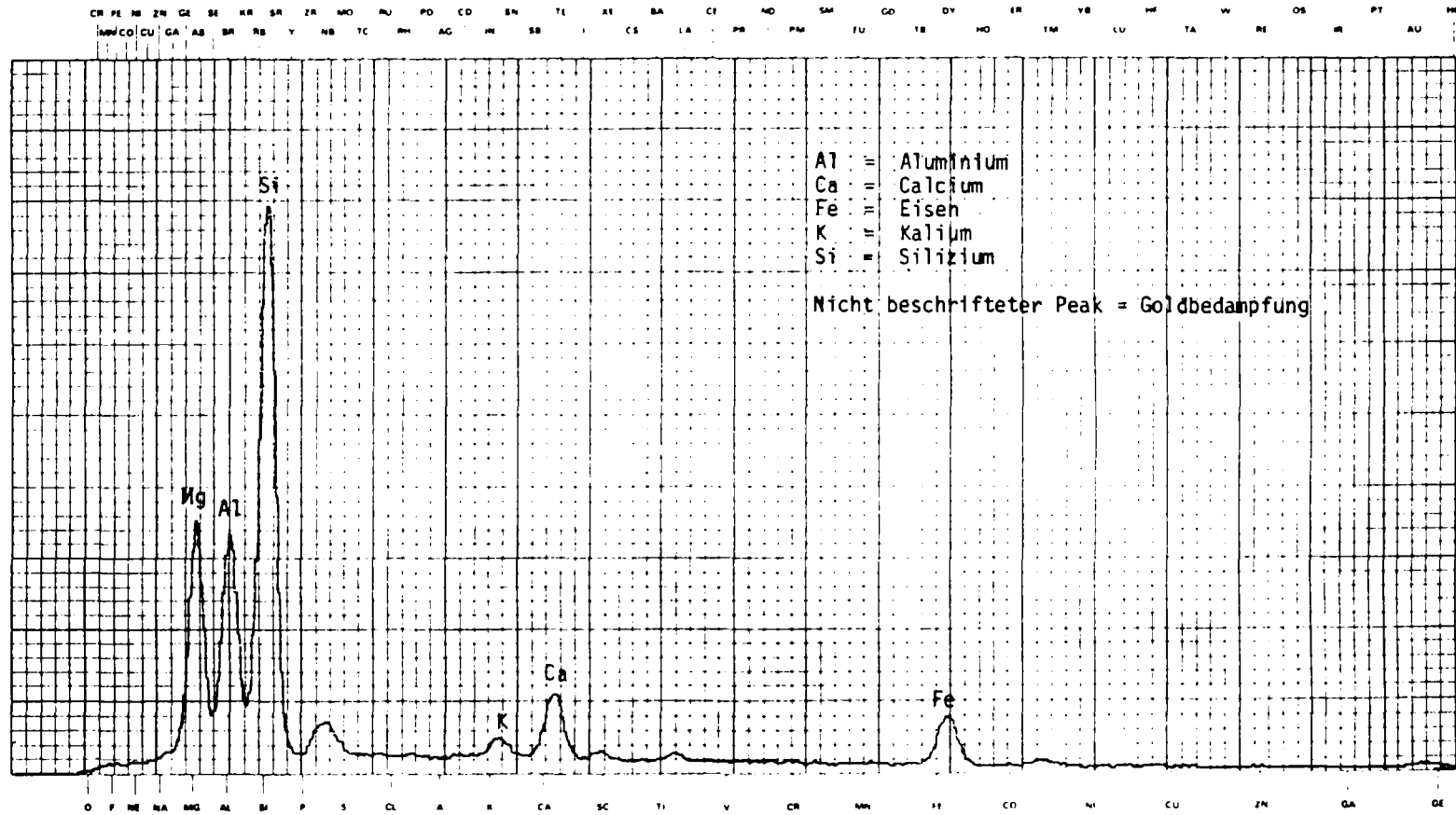
Sample...Chlorit - Naintsch.....

KeV.....

Seconds.....

Take off Angle.....

L alpha lines



K alpha lines

Link Systems Ltd X Ray Analysis

7. Schlußfolgerungen

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß veredelter "Leukophyllit" in einer Reihe von Werkstoffen vorteilhaft eingesetzt werden kann. Insbesondere sind hier verschiedene Chlorit/Muskovit-Kornfraktionen sowohl im rohen Zustand als auch im nachbehandelten Zustand zu nennen.

Nachbehandlungsverfahren im Zuge der Untersuchungen erstreckten sich vor allem auf Glühversuche in Luft- und CO/CO₂-Atmosphären, sowie auf Autoklavversuche unter Zusatz verschiedener Chemikalien. Demnach steht fest, daß Temperaturbehandlungen im Bereich von 400 - 1100°C, abhängig von der Ofenatmosphäre verschiedenste Blattsilikatqualitäten liefert, deren mögliche Einsatzgebiete im im vorliegenden Bericht auszugsweise Kapitel dargelegt wurden.

Wie die Autoklavversuche und deren Auswertung über RDA, Mikroskopie usw. zeigen, besitzen Blattsilikatgemenge bzw. die Komponenten Chlorit und Muskovit der Lagerstätte Weißkirchen eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber vielen verdünnten Säuren und Laugen.

Diese hohe Beständigkeit geht in den meisten Fällen auch nicht im Autoklavversuch (Extrembeanspruchung - Simulationsmethode für verschiedene Langzeitversuche) verloren.

Die plättchenförmigen Schichtsilikatpartikel dehnen sich während der Wärmebehandlungen zwar aus, öffnen jedoch ihre Schichtabstände nicht soweit, daß große Fremdionen in bedeutendem Umfang eingelagert werden können. Eine Einfärbung über Farboxide über Metallsalzlösungen ist daher nur im beschränkten Umfang möglich.

Der Versatz von Glassurmassen, glasigen Sintermassen und Keramikmassen, mit verschiedenen Arten von vorbehandelten oder nichtvorbehandelten Blattsilikatqualitäten ist nicht nur erfolgversprechend sondern hat sich auch in div. Informationsmaterial der Fa. TWN und in einem österr. Patent niedergeschlagen.

Nicht alle durchgeführten Versuchsserien erbrachten die erwartenden Ergebnisse. Die gewonnenen neuen Erkenntnisse bestätigen jedoch dem vorliegenden Projekt insgesamt eine überaus positive Bilanz. Gleichzeitig kann das Firmeninteresse und der Firmenwunsch nach weiterer wissenschaftlicher Kooperation als Bestätigung für die Richtigkeit einer praxisorientierten Zusammenarbeit zwischen Industrie und Universität angesehen werden.

Förderungsmittel in diesem Sinne eingesetzt, sind mit Sicherheit eine in die Zukunft gerichtete Investition, welche die Konkurrenzfähigkeit der heimischen Wirtschaft stärkt sowie Industriebetriebe und die Universität in Lehre und Forschung einander näher bringt.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- Schlumpf, H.-P.
Füllstoffe und Verstärkungsmittel in Kunststoffen - physiko-chemische Aspekte für den Verarbeiter;
Kunststoffe 73 (1983), Nr. 9, S. 511-515
- Holzappel, Th.
Eigenschaften, Verbrauchsmengen und Gestehungskosten mineralischer Füllstoffe in der Bundesrepublik Deutschland;
Sprechsaal 118, (1985), Nr. 11, S. 1077-1084
- Schüller, K.-H.
Agglomeration in der keramischen Technologie;
Keramische Zeitschrift 33, (1981), Nr. 8, S. 447-450
- Schulle, W. und Hintzen, U.
Betrachtungen zum Schnellbrand von Außenwandkeramik;
Silikattechnik 31 (1980), Nr. 4, S. 100-103
- Schneider, H., Walter, G., Steinhardt, R. und Ponert, G.
Ein ingenieurmäßiges Berechnungsverfahren für die instationäre Wärmeleitung und -speicherung in Tunnelofenwagen und Brennschlitten;
Silikattechnik 31 (1980), Nr. 4, S. 103-105
- Fusenig, R. u.a.
Schmelzgleichgewichte im System $MgO-Ca_2SiO_4-Ca_2Fe_2O_5-MgFe_2O_4$ und ihr Einfluß auf die Eigenschaften von basischen, feuerfesten Stoffen, Teil III: Der Mengenanteil der Schmelzphase;
TIZ-Fachberichte 108 (1984), Nr. 11, S.771-777
- Sladek, R., Harms, W., Pöpperl, A.
Rohstoffparameter und Thermotechnik bestimmen die Brennzeiten bei Baukeramik;
Keramische Zeitschrift 36 (1984), Nr. 6, S.294-298
- Stefanov, St.Iv.
Herstellung keramischer Fliesen - Technologie und Marketing;
Ziegelindustrie International, Nr. 12 (1984), S. 636-641
- Hennicke, H.W., Wachholz, E.
Natursteinmehle - Entstehung und Verwendungsmöglichkeiten im Bereich der keramischen Industrie;
TIZ-Fachberichte 111 (1987), Nr. 2, S. 105-106
- Rasch, H., Roedig, R.
Gesichtspunkte zur Auswahl magnesiumhaltiger Silicarohstoffe;
Keramische Zeitschrift 34 (1982), Nr. 5, S. 260-262
- Grosjean, P.
The Contribution of Talc to Fast Once-Firing of Earthenware Bodies
Part 2: Search for the Optimum Body;
Interceram (1985), Nr. 3, S. 20-22

Bridger, K.E.

The Glazing of Fast Once-Fired Tiles
Inter-ceram (1985), Nr. 3, S.15-18

Harms, W.

Der Schnellbrand von Geschirr aufgrund neuerer Erfahrungen;
Keramische Zeitschrift 28 (1976), Nr. 12, S. 638-640

Brennen baukeramischer Erzeugnisse;

Keramische Zeitschrift 31 (1979), Nr. 11, S. 679

Sladek, R.

Schnellbrandmöglichkeiten in der keramischen Industrie;
Keramische Zeitschrift 38 (1986), Nr. 6, S. 304-309

Mörtel, H.

Schnellbrandporzellan - Möglichkeiten und Grenzen
Cfi/Ber. DKG (1982), Nr. 5/6, S. 289-298

Sladek, R.

Möglichkeiten und Grenzen des "schnelleren Brennens" in der Sanitärkeramik;
Keramische Zeitschrift 36 (1984), Nr. 11, S. 607-610

Gorn, F.

Schnelleres Brennen von Kanalisationssteinzeug;
Sprechsaal 115 (1982), Nr. 6, S. 515-524

Sladek, R.

Rohsoffparameter und Thermotechnik bestimmen die Brennzeiten bei Baukeramik;
Keramische Zeitschrift 36 (1984), Nr. 6, S. 294-298.

Binder, K., Soboll, R., Vukovich, St.

Talkum - Ein außergewöhnlicher Füllstoff für Polypropylen;
(Österreichisches Kunststoffinstitut, Wien)

Marx, T., Hennicke, H.W.

Zur Entwicklung des Schnellbrandes und seiner Massen - Eine Literatur-
übersicht;

Keramische Zeitschrift 38 (1986), Nr. 1, S. 13-19

Vocke, P., Hennicke, W.W., Masch, L.

Der Schnellbrand - Wirtschaftlichkeit und Keramische Technologie;
Keramische Zeitschrift 37 (1985), Nr. 3, S. 121-123

Faust, W.H.

Neue Fliesenmassen für den Schnellbrand - Trass als keramischer Rohstoff;
Keramische Zeitschrift 28 (1976), Nr. 6, S. 301-304

Kunststoffe, Kautschuk, Fasern;
Deutsches Kunststoff Institut (DKI), Frankfurt, 29.10.1987

Benbow, J.
Mica
Markets built on dry ground;
Industrial Minerals, February 1988, S. 19-31

Erzberger, P.
Pigmente für die Kunststoff-Industrie;
Sprechsaal 120 (1987), Nr. 7, S. 591-593

Fluidised-Bed Spray Granulator;
Interceram (1987), Nr. 5, S. 74-76

Bataille, P. Bui, T.V.
Use of Mica Poly(Vinyl Chloride);
Polymer Composites 2 (1981), Nr. 1, S. 8-12

Dominghaus, H.
Zusatzstoffe für Kunststoffe;
Zechner u. Hüthig-Verlag, 1978, S. 114-117

Marshall, C.J., Rozett, R., Kunkle, A.C.
The Effects of Mica as a Filler in Polypropylene, HDPE, and PVC;
Society of the Plastics Industry; Reinforced Plastics/Composites Institute,
New York, S. 1-7, 1985

Surface modifiers: It's a breakthrough year for easier-handling, lower-cost,
higher-performance products;
Modern Plastics International, July 1984, S. 33-34

Speelman, D. and Wildman, G.
The Effect of Fillers on the Color of Plastic Composites;
Society of the Plastics Industry, Reinforced Plastics/Composites Institute,
Preprint of the Annual Conference, New York, S. 1-4, 1984

Nonfibrous/enhancers: Bubbles are setting the pace in a wide-ranging
round of product upgrading;
Modern Plastics, July 1984, S. 31-32

Gächter/Müller
Kunststoffadditive;
Carl Hanser Verlag, 1979, S. 319-343

Rohe, D.
Nicht nur Masse, sondern auch Qualität durch mineralische Füllstoffe-
Teil II: Schichtsilicate
Chemische Industrie, März 1982

Pladek, O.
A Review of the Practical Usage of a New Acicular Reinforcing Filler;
Society of the Plastics Industry, Reinforced Plastics/Composites Institute,
Preprint of the Annual Conference, New York, 1983, S. 14

Manziona, L.T., Osinski, J.S.
Moldability of Epoxy Resins in Reaction Injection Molding;
Society of Plastics Engineers, Annual Technical Conferences,
Technical Papers, 1982, S. 883-886

Boyle, F.B u.a.
Ultrafine Vulcanized Rubber: A Property Modifier/Extender for Thermoplastics;
Society of Plastics Engineers, Annual Technical Conferences,
Technical Papers, 1981, S. 838-842

Walter, St.
Highly Filled Flame Retarded Polypropylene;
Society of Plastics Engineers, Annual Technical Conferences, Technical Papers;
1981, S. 874-876

Gallet, J.D., Logan, R.M.
Chemically Coupled Polypropylene - A Cost Effective Engineering
Thermoplastic;
Society of the Plastics Industry, Reinforced Plastics/Composites Institute,
Preprint of the Annual Conference, 1982, S. 1-8

Hahn, Ch., Westmark, H.
Einfluß organischer Bindemittel auf Sprühgranulat - Das System Binde-
mittel - Masse;
Keramische Zeitschrift 38, (1986), Nr. 12, S. 747-748

Vandini, G.
Neue Entwicklungen bei der Herstellung von Trockengranulaten
aus keramischen Massen;
Keramische Zeitschrift 38 (1986), Nr. 4, S. 187-189

King, A.
Plasticisers, Stabilisers and Fillers;
P.D. Ritchie, London; ILIFFE BOOKS, S. 255-321

Wake, W.C.
Fillers for Plastics;
London, ILIFFE BOOKS, S. 1-147

Stepek, J., Daoust, H.
Additives for Plastics;
Springer-Verlag, 1982, S. 70-98

Zerstäubungstrocknung in der keramischen Industrie;
Keramische Zeitschrift 38 , Nr. 4, S. 181-182

Grange, J.P., Schober, W.
Talk - der vielseitige keramische Rohstoff;
Keramische Zeitschrift, 36 (1984), Nr. 3, S. 127-130

Martino, R.
Surface modifiers: It's a breakthrough year for easier-handling,
lower-cost, higher-performance products;
Modern Plastics International, July 1984, S. 33-34

Juran, R.
Nonfibrous/enhancers: Bubbles are setting the pace in a wide-ranging
round of product upgrading;
Modern Plastics International, July 1984, S. 31-32

Maurer, J.
Neuere Erkenntnisse über den Einfluß mineralischer Füllstoffe auf
Eigenschaften eines Epoxid-Anhydrid-Gießharzsystems;
Kunststoffe 72 (1982), Nr. 4, S. 228-232

Dickson, T.
White carbonate fillers - An ocean of difference;
Industrial Minerals, August 1987, S. 65-73

Lafontaine, P. u.a.
Material Characterization for the Modeling of Resin Transfer Molding; So-
ciety of the Plastics Industry, Reinforced Plastics/Composites Institute,
Preprint of the Annual Conference, New York, 1984, S. 1-4

Stayner, V.A.
Synergetic Systems for Property Enhancement with Reinforcement/Fillers;
37th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute,
The Society of the Plastics Industry, Inc. January 11-15, 1982

Deanin, R.D. Naik, S.H.
Effect of Filler Structure in Plasticized Polyvinyl Chloride;
Polym.Mater.Sci.a Engng, Proc., 1984, S. 490-494

Schreiber, H.P.
Application of Acid-Base Interaction Concepts to Filled Polymer Systems;
Organic Coatings and Applied Polymer Science Proceedings, 1982, S. 22-26

Stamhuis, J.E., Lopé, J.P.A.
Rheological determination of polymer-filler affinity;
Rheol.Acta 21 (1982), S. 103-105

Burdik, T.E.
Processing additives improve talc-filled PP on machine and in use;
Modern Plastics International (1981), S. 41-43

Fillers and Reinforcements;
Modern Plastics International, Juli 1979, S. 37-44

Katusuyoshi, I. u.a.
Effect of Orientation of Two-Dimensional Filler on Dynamic Mechanical
Properties of Cured Epoxy Resin;
Journal of Applied Polymer Science, 20 (1976), S. 813-823

Wegerhoff, A.
Leichtwerkstoffe aus Cellulose und mineralischen Füllstoffen:
Kunststoffe 71 (1981), Nr. 8, S. 499-503

Davies, L.C.B., Hodd, K.A., Sothern, G.R.
Pulverized fuel ash, its use as a filler for polyolefins;
Plastics and Rubber Processing and Applications 3 (1983), S. 163-168

Wollastonit und Schwerspat, zwei interessante Füllstoffe für die
Polymerverarbeitung;
Norwegian Talc mit breitem Füllstoffprogramm;
GAK 38 (1985), Nr. 4, S. 175