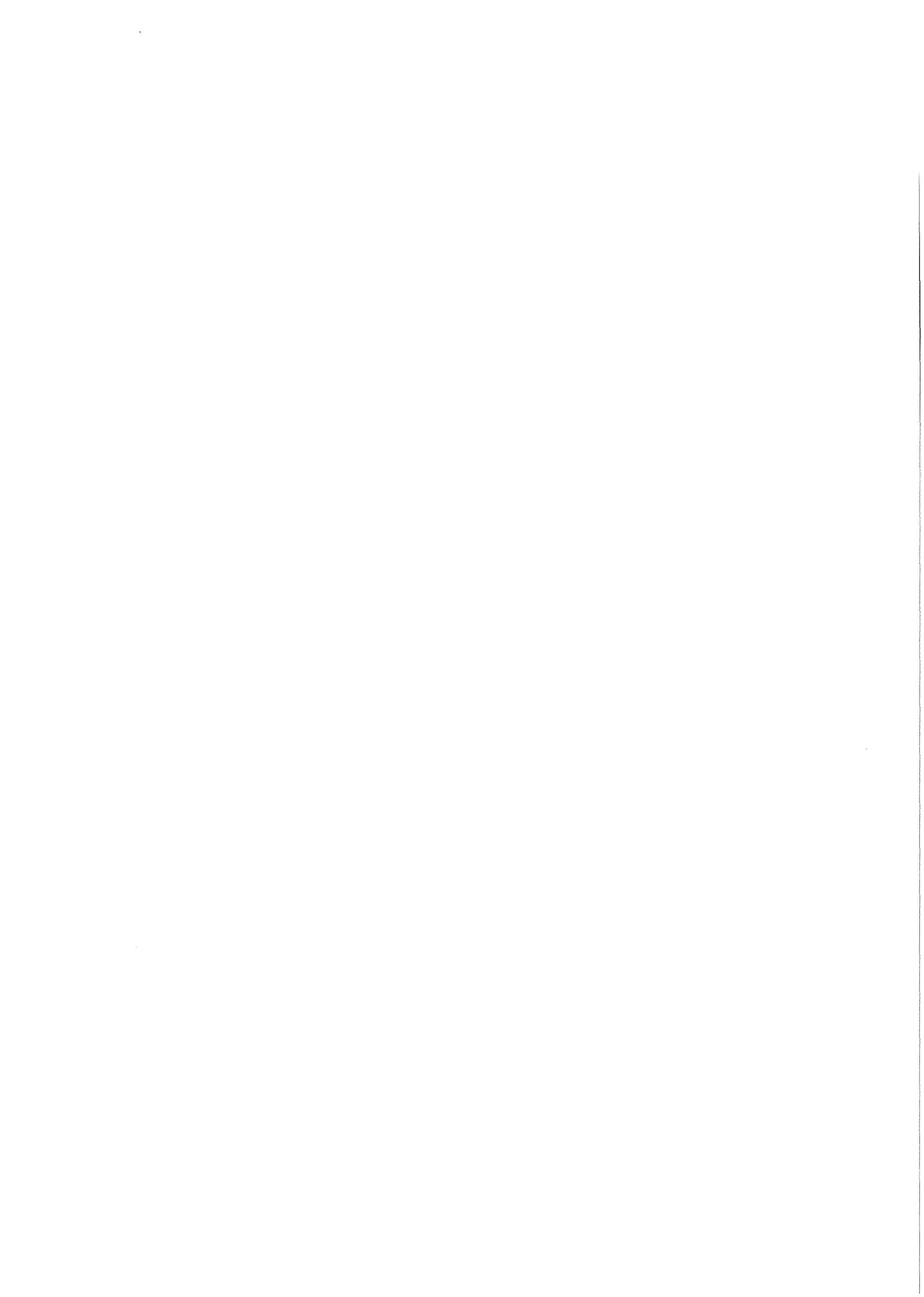


**KfK 4628**  
**August 1989**

**Elektronenmikroskopische  
Untersuchungen zur Phasen-  
und Gefügeentwicklung in einer  
aluminiumsilikatischen Keramik  
zur Fixierung  
transuranelementhaltiger Abfälle**

**U. Fieger**  
**Institut für Nukleare Entsorgungstechnik**  
**Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4628  
PWA 52/89

**Elektronenmikroskopische Untersuchungen  
zur Phasen- und Gefügeentwicklung  
in einer aluminiumsilikatischen Keramik  
zur Fixierung transuranelementhaltiger Abfälle**

Ulrike Fieger

Dissertation  
Technische Hochschule Darmstadt  
D 17, 1988

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## 0. Zusammenfassung

Die speziell zur Verfestigung transuranelementhaltiger radioaktiver Abfälle entwickelte Keramik KAB 78, hergestellt aus den Rohstoffen Kaolin, Bentonit und Korund, wurde mit und ohne Abfall-(simulat)-beladung untersucht.

Angewandte Methoden waren Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (REM/EDA) und Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (TEM/EDA). Die Einflüsse der Sinterparameter und der Art des zugesetzten Abfalls auf Phasenbestand und Gefüge werden nachgewiesen und diskutiert.

In unbeladenem Material erfolgt Mullitbildung nach drei Mechanismen, die mit steigender Sintertemperatur aktiviert werden:

- I: Mullitbildung aus Kaolinit,
- II: Mullitbildung aus Montmorillonit,
- III: Mullitbildung unter Angriff von Korund.

Das Auftreten von Übergangphasen mit Spinellstruktur wird für die Reaktionen nach I und II nachgewiesen, wobei die strukturellen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien die ablaufenden Reaktionsmechanismen kontrollieren. Aus Kaolin entsteht durch orientierte Umwandlung  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die chemische Zusammensetzung des Montmorillonits begünstigt die Bildung Mg-, Fe-, Al-haltiger Spinelle.

Bildungsmechanismus, Mullithabitus und Mullitchemismus sind miteinander korreliert. Aus Mg- und Fe-reichem Montmorillonit entsteht Mullit mit xenomorphem Habitus. Das Wachstum der aus Kaolinit gebildeten nadelförmigen Mullitkristalle erfolgt bei zunehmender Wärmebehandlung unter Vergrößerung des Verhältnisses Kristallbreite : Kristalllänge, daraus ergibt sich die Ausbildung einer leistenförmigen bzw. isometrischen Kornform.

Ansteigende Sintertemperaturen bewirken die Bildung Al-reicherer Mullite.

Die Resultate zur Kinetik der Phasenbildung im abfallfreien Material belegen, daß Diffusionsprozesse die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte bei der Mullitbildung durch Keimbildung und Wachstum darstellen, unabhängig von der Art des vorliegenden Mechanismus (I, II oder III).

Die resultierenden Gefüge zeigen Inhomogenitäten im submikroskopischen Bereich, bedingt durch die bei der Mischung der Rohstoffe nicht zu unterdrückende Agglomeration der Tonmineralpartikel.

Das dem Probenmaterial KAB 78-TRU-FS 25 als Simulat für die in Transuran-Fällschlämmen anfallenden Aktinidenoxalate zugesetzte Ceroxalat wandelt sich während der Wärmebehandlung in Cerianit (kristallines  $\text{CeO}_2$ ) um. Bereits nach kurzer Sinterzeit wird ein Einbau von Ceroxid in die aluminiumsilikatische Glasphase beobachtet, die Mullitentstehung erfolgt wie in unbeladenem Material. Zunehmende Sinterzeit bei  $T = 1350^\circ\text{C}$  verursacht ein Aufschmelzen des gesamten gebildeten Mullits und weiteren Ceroxids unter Bildung einer Glasphase, die im wesentlichen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  besteht.

Das Material KAB 78-FKS 25 enthält metallische und oxidische Zusätze zur Simulation des Verhaltens der im Feedklärschlamm vorliegenden Spaltprodukte. Der hohe Ca-Gehalt der Proben begünstigt die Entstehung eines Glases, welches bei  $T = 1350^\circ\text{C}$  bevozugt die Oxide von Ca, Al und Si im Verhältnis  $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 3 : 5$  enthält. Unter Normaldruck erfolgt keine Ausscheidung einer aluminiumsilikatischen Mineralphase. Die bei Temperaturen unterhalb  $1300^\circ\text{C}$  aufgrund des Gleichgewichtsdigrammes zu erwartende Kristallisation von Anorthit wurde nicht beobachtet.

Die abfallspezifischen Bestandteile  $\text{RuO}_2$ , Powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ) und Pd liegen eingebettet in ausgedehnten glasigen Gefügebereichen vor. Eine zunehmende Sinterbehandlung verursacht die Zersetzung des Powellits unter Bildung der Verbindung  $\text{CaMoO}_6$  sowie eines Ca- und Mo-haltigen Sodaliths.

Der Vorgang des Reaktionsheißpressens unter Anwendung eines externen Druckes begünstigt einerseits die Lösung von Korund durch die vorhandene Glasphase, eine starke Anlösung in Form negativer Kristalle wurde beobachtet. Andererseits bewirkt der Druckeinfluß in FKS-haltigem Material die Kristallisation von Anorthit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) und  $\beta$ -Alumina.

Die Korrelation der im submikroskopischen Bereich beobachteten Gefügeeigenschaften mit den makroskopisch meßbaren Produkteigenschaften Festigkeit und Auslaugresistenz ermöglicht eine umfassende Beurteilung des angestrebten Verfahrens der Verfestigung radioaktiver Abfälle in einer aluminiumsilikatischen Keramik.

ELECTRONMICROSCOPY OF PHASE AND MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT IN  
ALUMINUMSILICATE CERAMICS FOR THE IMMOBILIZATION OF TRANSURANIUM ELEMENT  
CONTAINING WASTES

**Abstract**

At the Institute for Nuclear Waste Technology (INE) with the Karlsruhe Nuclear Research Center (KfK) ceramic materials were evaluated as matrices for the solidification of radioactive alpha-bearing wastes. A suitable ceramic material, KAB 78, which is prepared from the raw materials kaolin, bentonite, and corundum, was examined with and without waste-simulating oxides.

Applied methods were X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, both in combination with energy dispersive X-ray microanalysis. The effects of the sintering conditions and of the waste materials' nature are revealed and discussed.

In the waste-free material the mullite is formed by three mechanisms, which will be activated with increasing sintering temperatures:

I : mullite-formation from kaolinite,

II : mullite-formation from montmorillonite,

III : mullite-formation by corrosive attacking of corundum.

The occurrence of transitional phases with spinel type structure indicates that the reaction mechanisms are controlled by the structural features of the starting materials: orientated conversion of kaolinite results in the formation of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , whilst the chemical composition of montmorillonite favours the development of Mg-, Fe-, Al-bearing spinel phases.

There is a correlation between formation mechanism, habit and chemical composition of the mullite crystals. From Mg- and Fe-enriched montmorillonites mullites with xenomorphous habit are formed. The growth of needle-shaped mullite crystals from kaolinite in the course of firing treatment with increasing temperatures results in combination with an increasing ratio of crystal width to crystal length. In this case a lath-like respectively an isometrical grain shape results. Raising sintering temperatures lead to Al-richer mullites.

For the waste-free material the kinetic of mullite formation prove that diffusion processes are the rate controlling reaction steps in the nucleation and crystal growth. This process does not depend upon the reaction way (I, II or III). The resulting structures contain inhomogeneous submicroscopical domains which are caused by agglomeration of the clay mineral particles when mixing the raw materials.

The sample material KAB 78-TRU-FS 25 includes cerium oxalate for simulating the reactions of actinide element oxalates, which are constituents of the TRUE-waste (e.g. residues from wet combustion). During the firing procedure the cerium oxalate, serving as a substitute for TRUE, is converted into cerianite (crystalline  $\text{CeO}_2$ ). An incorporation of cerium oxide in the aluminosilicatic glass melt can be observed after short sintering times. The formation of mullite occurs in the same way as in waste-free material. Increasing sintering time at  $T = 1350^\circ\text{C}$  causes melting of all the mullite crystals formed in the beginning of the heat treatment and parts of the cerium oxide. The resulting glass phase mainly consists of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{CeO}_2$ .

The material KAB 78-FKS 25 contains metallic and oxidic additives for simulating the behaviour of the fission products present in dissolver residues (FKS). The high Ca-content of the samples promotes the formation of a glass phase, which includes the oxides of Ca, Al, and Si in the ratio 1 : 3 : 5 at  $T = 1350^\circ\text{C}$ . Under standard pressure no precipitation of an aluminosilicatic mineral phase occurs. The crystallization of anorthite, which was expected on the basis of the phase diagram, could not be observed. The waste-specific constituents  $\text{RuO}_2$ , powellite ( $\text{CaMoO}_4$ ), and Pd are embedded in extensive glassy regions. Increasing firing temperatures cause the decomposition of powellite thereby by forming the compound  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$  and a sodalith-type phase containing Ca and Mo.

The process of reactive hot pressing favours the solution of corundum in the glass phase present. On the other hand, in FKS-bearing material the effect of pressure causes the crystallization of anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), and  $\beta$ -alumina. A correlation of the submicroscopical structural features with the macroscopically measurable product characteristics like mechanical strength and leaching resistance allow a reliable evaluation of the proposed method for solidification of radioactive alpha-bearing waste in an aluminosilicatic ceramic matrix.

## Inhaltsverzeichnis

<b>0.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	
<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	5
<b>2.</b>	<b>Einführung</b> .....	7
2.1.	Sintermechanismen .....	7
2.1.1.	Sintern von Tonkeramiken .....	9
2.2.	Literaturübersicht: Tonmineralien .....	10
2.2.1.	Zur Struktur der Tonmineralien Kaolinit und Montmorillonit	10
2.2.2.	Phasenumwandlungen des Kaolinit	14
2.2.3.	Phasenumwandlungen des Montmorillonit	20
2.3.	Literaturübersicht: Mullit .....	22
2.3.1.	Kristallstruktur .....	22
2.3.2.	Chemische Zusammensetzung .....	26
2.3.3.	Phasengleichgewichte .....	28
<b>3.</b>	<b>Methodik und Apparatur</b> .....	30
3.1.	Durchführung der Temperversuche .....	30
3.2.	Röntgenbeugungsverfahren .....	31
3.2.1.	Phasenbestimmungen .....	31
3.2.2.	Bestimmung der Gittermetrik .....	33
3.3.	Elektronenmikroskopische Verfahren .....	34
3.3.1.	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Analyse (REM/EDA) .....	34
3.3.2.	Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Analyse (TEM/EDA) .....	35
<b>4.</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b> .....	39
4.1.	Untersuchungen an abfallfreiem Material .....	39
4.1.1.	Untersuchungen an den keramischen Rohstoffen .....	39
4.1.1.1.	Chemismus und Phasengehalt .....	39
4.1.1.2.	Probenherstellung .....	41
4.1.1.3.	TEM-Beobachtungen .....	42
4.1.1.3.1.	Kaolin .....	42
4.1.1.3.2.	Bentonit .....	48
4.1.1.3.3.	Kaolin/Bentonit 1:1 .....	55

4.1.2.	Untersuchungen an KAB 78 .....	59
4.1.2.1.	Probenherstellung .....	59
4.1.2.2.	Röntgenographische Untersuchungen .....	59
4.1.2.2.1.	ZTU-Diagramm .....	59
4.1.2.2.2.	Quantitative Phasenbestimmung .....	61
4.1.2.2.3.	Bestimmung der Metrik des Mullitgitters .....	69
4.1.2.3.	TEM-Untersuchungen .....	70
4.1.2.3.1.	Beschreibung der submikroskopischen Gefügeentwicklung ...	70
4.1.2.3.2.	Quantitative Bestimmung des Mullitchemismus .....	85
4.2.	Untersuchungen an abfallhaltigen Proben .....	87
4.2.1.	Probenmaterial KAB 78-TRU-FS 25 .....	87
4.2.1.1.	Röntgenographische Untersuchungen .....	88
4.2.1.2.	TEM-Untersuchungen .....	90
4.2.2.	Probenmaterial KAB 78-FKS 25 .....	100
4.2.2.1.	Röntgenographische Untersuchungen .....	101
4.2.2.2.	TEM-Untersuchungen .....	103
4.2.3.	Probenmaterial KAB 78-FKS/TRU-FS .....	112
4.2.3.1.	Röntgenographische Untersuchungen .....	112
4.2.3.2.	TEM-Untersuchungen .....	113
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse .....</b>	<b>117</b>
5.1.	Mechanismen der Mullitbildung .....	117
5.1.1.	Mullitbildung aus Kaolinit .....	118
5.1.2.	Mullitbildung aus Montmorillonit .....	130
5.1.3.	Mullitbildung aus Korund und Glasphase .....	133
5.2.	Kinetik der Mullitbildung .....	135
5.3.	Entwicklung des Mullithabitus und des Mullitchemismus .....	139
5.4.	Einfluß der Abfallzusätze auf die Phasen- und Gefügeentwicklung	
5.4.1.	Material KAB 78-TRU-FS .....	144
5.4.2.	Material KAB 78-FKS .....	147
5.5.	Beeinflussung des Sinterverhaltens durch Druckeinwirkung ...	153
5.6.	Anwendungstechnische Diskussion .....	157
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>160</b>
<b>7.</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>169</b>

## 1. Einleitung

Radioaktive alphastrahlende Aktinidenabfälle stellen wegen der hohen Lebensdauer der Transuranelemente ein Langzeitrisiko dar. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, diese Abfälle vor der Endlagerung in eine feste Matrix von hoher Strahlenbeständigkeit sowie hydrolytischer Beständigkeit einzuschließen. Im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) des Kernforschungszentrums Karlsruhe (KfK) wurde ein Verfahren zur Verfestigung nicht brennbarer Aktinidenabfälle in einer gesinterten keramischen Matrix entwickelt (Kartes et al. 1982; Loida und Schubert 1985).

Optimierungsuntersuchungen bezüglich Verarbeitbarkeit und gewünschter Produktqualität ließen eine aus folgendem Rohstoffansatz hergestellte Keramik als besonders geeignet erscheinen:

17 Gew.% Kaolin	(K),
66 Gew.% reaktiver Korund	(A),
17 Gew.% Bentonit	(B).

Der aus dieser Zusammensetzung resultierende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt beträgt:

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} = 0,78 \text{ Gew.-Teile;}$$

die Kurzbezeichnung für das keramische Material lautet "KAB 78".

Eine Matrixzusammensetzung von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78 \text{ Gew.}\%$  und  $\text{SiO}_2 \leq 22 \text{ Gew.}\%$  ergibt keramische Produkte mit sehr hoher hydrolytischer Beständigkeit. Die Verwendung von Kaolin und Bentonit im Verhältnis 1:1 beeinflusst die rheologischen Eigenschaften der eingesetzten keramischen Masse zugunsten einer optimalen Extrudierfähigkeit (Loida und Schubert 1985).

Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit beinhaltet die systematische Erfassung der im submikroskopischen Bereich des keramischen Materials während des Sintervorganges ablaufenden Phasen- und Gefügeentwicklung. Um die Einflüsse der Abfallzusätze auf Phasenbestand und Gefüge separieren zu können, erfolgten Temperexperimente sowohl an den keramischen Rohstoffen Kaolin und Bentonit, an abfallfreiem Matrixmaterial KAB 78 wie auch an Abfallsimulat-haltigen Proben. Als Untersuchungsmethoden zur Erfassung der im Verlauf der Temperung erfolgten Reaktionen standen neben der Röntgen-Pulverdiffraktometrie die Transmissionselektronenmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie, kombiniert mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse, zur Verfügung.

Die erzielten Resultate zum Einfluß der Sinterbedingungen und Abfallzusätze auf den resultierenden Phasenbestand und die Gefügeausbildung sollen einen Beitrag zum besseren Verständnis der mit makroskopischen Methoden, wie Röntgenbeugung und Differentialthermoanalyse, festgestellten Reaktions-effekte liefern.

## 2. Einführung

### 2.1. Sintermechanismen

Unter Sintern versteht man die Verfestigung und Verdichtung eines Pulvers oder eines porösen Körpers durch eine Temperaturbehandlung, wobei - außer einer Schwindung - keine Formänderung auftritt (Salmang und Scholze 1982). Im Verlauf des Sinterprozesses werden Oberflächenenergien und Grenzflächenenergien verringert. Die treibende Kraft ist das Bestreben des Systems, den Zustand geringster freier Enthalpie einzunehmen.

Die auftretende Schwindung ist verbunden mit einer Verringerung des Porenvolumens unter gleichzeitiger Zunahme der Rohdichte (Wong und Pask 1979a). Der zur Verdichtung erforderliche Materialtransport kann nach verschiedenen Sintermechanismen erfolgen, der jeweils vorherrschende Mechanismus bestimmt die Sinterkinetik.

Die Sinterung oxidischer Keramiken erfolgt durch Festkörperreaktion, wobei die Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen und der freien Oberflächen den für die Kinetik entscheidenden Sintermechanismus darstellt (Wong und Pask 1979a). Experimentelle Untersuchungen zur Festkörpersinterung von MgO-Pulvern beschreiben Wong und Pask (1979b).

Der Begriff "Flüssigphasensintern" beinhaltet die Sinterung fester Stoffe in Gegenwart einer flüssigen Phase, welche den Sinterverlauf wesentlich beeinflusst. Ein technisch bedeutendes Beispiel für diesen Reaktionsverlauf ist die Herstellung von Porzellan. Kröckel (1978) beschreibt fünf Stadien, die während der Sinterung von Quarzporzellan aufgrund ihrer spezifischen Kinetik separiert werden können.

### Drucksintern

Das Vorliegen von Poren verhindert den vollständigen Ablauf des Sintervorganges bis zum Erreichen der theoretischen Dichte. Zwei Ursachen sind für diese Tatsache verantwortlich:

- der Gasdruck in den Poren steigt mit zunehmender Sintertemperatur bzw. -zeit an und wirkt der Verringerung der freien Enthalpie entgegen,
- die Anwesenheit geschlossener Poren verlangsamt den diffusiven Materialtransport, da in diesem Fall Volumendiffusion erforderlich ist und diese wesentlich langsamer als Grenzflächendiffusion verläuft.

Folgende Prozesse können den Fortgang der Sinterung bis zur theoretischen Dichte begünstigen bzw. ermöglichen:

- Sintern im Vakuum dient zur Entfernung des in den Poren vorhandenen Gases,
- Drucksintern oder Heißpressen erhöht die Triebkraft des Sinterprozesses.

In der Praxis hat sich das Drucksintern zur Herstellung dichter Sinterwerkstoffe bewährt, es treten die gleichen Mechanismen wie bei der drucklosen Sinterung auf.

### Reaktionssintern

Die Überlagerung eines Sintervorganges mit einer chemischen Reaktion bezeichnet man als Reaktionssintern. Aus den Ausgangskomponenten entsteht während des Sinterprozesses eine neue Phase. Das Aufbringen eines Druckes führt zum Vorgang des "Reaktionsheißpressens" (R.H.P.).

Ein Vergleich zwischen drucklosem Reaktionssintern und Reaktionsheißpressen zeigt, daß durch den Druckeinfluß sowohl die chemische Reaktion als auch eine Umordnung der Teilchen (Feststoffpartikel) mit Ausbildung dichtester Packungen gefördert wird. Im Fall des drucklosen Prozesses überwiegt der Diffusionsmechanismus.

### 2.1.1. Sintern von Tonkeramiken

Die Sinterung tonmineralhaltiger Materialien entspricht einer Kombination von Reaktionssintern und Flüssigphasensintern, wobei die Vitrifikation einen entscheidenden Mechanismus darstellt. Die während des Brennens gebildete flüssige Silikatphase füllt die Porenräume des Materials und trägt somit zur Verdichtung bei.

Ein von Anseau, Deletter und Cambier (1981) entwickeltes Modell beschreibt drei Stufen, die im Verlauf der isothermen Sinterung von Tonkeramiken unterscheidbar sind:

- Während der Initialstufe tragen mehrere, simultan ablaufende Mechanismen zur Verdichtung bei: Bildung der flüssigen Phase und Beginn des viskosen Fließens, Umordnung von Partikeln, Zusammenbruch des Metakaolingitters in kaolinithaltigen Rohstoffen, usw.
- Im Verlauf der Zwischenstufe liegt eine hinreichende Menge an flüssiger Phase vor, die Verdichtung erfolgt allein durch den Mechanismus des viskosen Fließens.
- Die Endstufe der Sinterung ist erreicht, wenn das Volumen der verbliebenen flüssigen Phase nicht ausreicht, um die restlichen offenen Poren zu füllen.

Experimentelle Untersuchungen an Kaolinproben (Cambier, Deletter und Anseau 1981) verifizierten das vorgeschlagene Modell und ermöglichten die Separation der drei angenommenen Sinterstufen aufgrund kinetischer Daten von Porosität, Probenvolumen und Viskosität der flüssigen Phase. Der Mechanismus der viskosen Verformung ist somit bei Anwendung dieses Modelles isoliert von anderen, für die Sinterung relevanten Faktoren erfaßbar.

Die von Anseau et al. (1981) beobachtete Kinetik der Phasenumwandlungen und Phasenneubildungen wird in 5.2. diskutiert.

## 2.2. Literaturübersicht: Tonmineralien

### 2.2.1. Zur Struktur der Tonmineralien Kaolinit und Montmorillonit

Die Kristallgitter der meisten Tonmineralien werden aus zwei Struktureinheiten aufgebaut (Grim 1953, 1962):

- Eine Einheit besteht aus zwei Lagen dichtest gepackter Sauerstoffatome oder Hydroxylionen, zwischen welche Aluminium-, Magnesium- oder Eisenionen in oktaedrischer Koordination eingelagert sind ("O-Schicht"). Im Falle des  $Al^{3+}$  können aufgrund der Ladungsbilanz 2/3 aller möglichen Positionen besetzt sein ("dioktaedrisch"), während  $Mg^{2+}$  in sämtliche Oktaederlücken eingebaut werden kann ("trioktaedrisch").
- Die zweite Struktureinheit wird von  $SiO_4$ -Tetraedern aufgebaut. Die Anordnung dieser Tetraeder erfolgt in der Art und Weise, daß alle Tetraederspitzen in dieselbe Richtung zeigen und alle Basisflächen in derselben Ebene liegen. Die Verknüpfung von benachbarten Tetraedern über gemeinsame Brückensauerstoffe führt zur Bildung einer zweidimensional unendlich ausgedehnten Schicht aus  $[Si_4O_{10}]^{4-}$ -Baueinheiten ("T-Schicht"). Die T-Schichten weisen eine pseudohexagonale Symmetrie auf.

Pauling (1960) gibt für den jeweiligen Anteil an ionarer Bindung die folgenden Werte an:

Bindung Al-O: 63 % Ionenbindung, Bindung Si-O: 50 % Ionenbindung.

Durch unterschiedliche Sequenzen in der Stapelung von Oktaeder- (O-) und Tetraeder- (T-) Schichten sowie Variation der zwischen den Schichten eingelagerten Kationen lassen sich die Gitter der Tonmineralien beschreiben.

Die zur Herstellung der Keramik KAB 78 verwendeten Rohstoffe Kaolin und Bentonit enthalten als wesentliche Bestandteile die Mineralien Kaolinit bzw. Montmorillonit. Die Strukturen dieser Mineralien werden nachfolgend vorgestellt.

## Kaolinit

Die Kombination einer Tetraeder- (T) und einer Oktaederschicht (O) ergibt die Kristallstruktur des Kaolinites. Abb. 1 zeigt die Anordnung. Die Spitzen der T-Schicht sind mit der O-Schicht über gemeinsame Sauerstoffe verknüpft. Die restlichen Anionenpositionen der O-Schicht sind mit Hydroxylgruppen besetzt.

Eine Stapelung der T-O-Baueinheiten in Richtung der kristallographischen c-Achse führt zum Raumgitter des Kaolinites. Relativ schwache Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen den Zusammenhalt der Baueinheiten.

Die chemische Summenformel entspricht einer ausgeglichenen Ladungsbilanz:  $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  (Grim 1953).

Strunz (1966) gibt folgende kristallographische Daten an:

1T-Typ: Kristallsystem triklin, Raumgruppe P1

$a_0 = 0,514 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0,893 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0,737 \text{ nm}$ ;

$\alpha = 91^\circ 48'$ ,  $\beta = 104^\circ 30' - 105^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 1$

Monokliner Typ:

$a_0 = 0,513 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0,890 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 2,15 \text{ nm}$ ;  $\beta \approx 90^\circ$

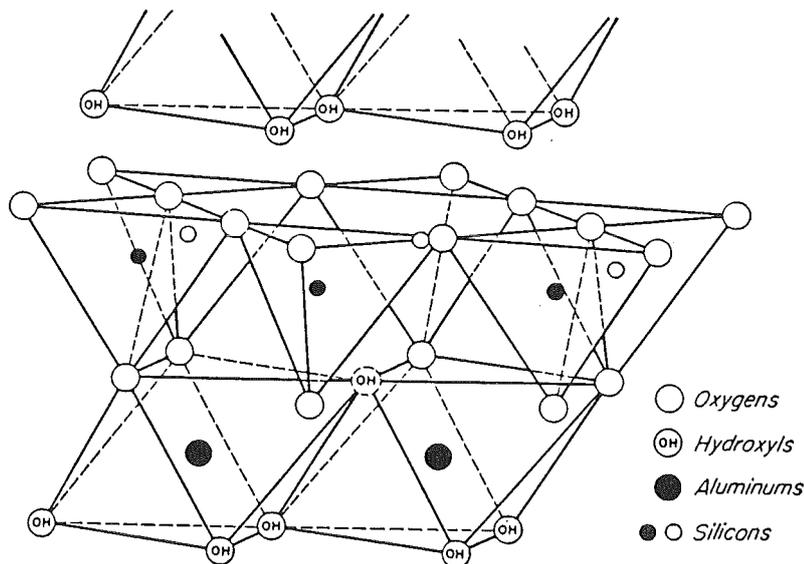


Abb.1: Schematische Skizze der Struktur der Kaolinit-Baueinheit nach Gruner (1932) (aus Grim 1953).

Eine Klassifizierung der Kaolinite in schlecht- oder gut-kristallisiertes Material kann auf der Basis der jeweils erzeugten Röntgendiffraktogramme erfolgen (Comer 1960). Schlecht-kristallisierte Kaolinite, d.h. Proben mit geringem Ordnungsgrad, zeigen unterschiedliche Grade der Verschiebung aufeinanderfolgender Einheitsschichten parallel zur b-Achse. Dies verursacht eine Abnahme der Schärfe und Anzahl der Röntgenreflexe, besonders im Bereich zwischen den (020)- und (002)-Reflexen.

### Montmorillonit

Die Kristallstruktur des Montmorillonits entsteht durch die Kombination zweier Tetraederschichten (T) mit einer zentralen Oktaederschicht (O). Die Baueinheit, die TOT-Schicht, zeigt den in Abb. 2 dargestellten Aufbau: Alle Tetraederspitzen sind zur O-Schicht orientiert und über gemeinsame Sauerstoffe mit ihr verknüpft. Die restlichen Anionenpositionen der O-Schicht sind mit Hydroxylgruppen besetzt.

Die Stapelung der TOT-Baueinheiten in der c-Richtung bildet das Grundgerüst der Montmorillonitstruktur. Die Begrenzung der T-Schichten durch Sauerstoffatome erzeugt extrem schwache Bindungen zwischen den TOT-Einheiten. Die Einlagerung von austauschbaren Kationen fördert den Zusammenhalt der Struktur.

Eine besondere Eigenschaft der Montmorillonit-Struktur ist die Fähigkeit, Wasser sowie andere polare Moleküle zwischen den TOT-Baueinheiten einzulagern, verbunden mit einer Expansion in c-Richtung. Diese starke Quellbarkeit des Montmorillonits ergibt eine hohe Plastizität des mit Wasser versetzten Materials.

Die theoretische chemische Summenformel lautet (Grim 1953):

$(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , wobei  $\text{H}_2\text{O}$  dem eingelagerten Zwischenschichtwasser entspricht.

Abweichende Zusammensetzungen ergeben sich durch Substitutionen im Gitter: In der T-Schicht können maximal 15 % der  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen durch  $\text{Al}^{3+}$  ersetzt werden,  $\text{Al}^{3+}$  der O-Schicht ist durch  $\text{Mg}^{2+}$  substituierbar. Diese Substitutionen verursachen eine unausgeglichene Ladungsbilanz.



### 2.2.2. Phasenumwandlungen des Kaolinitis

Brindley und Nakahira (1959a, 1959b, 1959c) legten eine umfassende Arbeit zur Reaktionsserie Kaolinit  $\longrightarrow$  Mullit vor. Makrokristalliner Kaolinit, der Kristalle oder Kristallaggregate bis zu einer Größe von 0,2 mm enthielt, wurde einem kontinuierlichen Temperprogramm unterzogen. Aus den Resultaten der anschließend durchgeführten Röntgen-Einkristallaufnahmen interpretierten die Autoren folgendes Gesamtbild der Reaktion:

ca. 500°C	endotherme Reaktion	Entwässerung von Kaolinit $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Bildung von Metakaolin $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
ca. 925°C	exotherme Reaktion	Schichten der Metakaolin-Struktur kondensieren unter Bildung einer Phase mit Spinellstruktur mit der ungefähren Zusammensetzung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ unter Ausscheidung von $\text{SiO}_2$ (amorph oder fein dispers).
ca. 1050°C bis 1100°C	exotherme Reaktion	Umwandlung der Spinellphase in eine Mullit-Phase, die genaue Zusammensetzung ist nicht sicher; weitere $\text{SiO}_2$ -Ausscheidung ist sichtbar als Cristobalit.
1200°C bis 1400°C		Kontinuierliche Entwicklung von Cristobalit und Mullit. Die Gitterparameter a und c des Mullits nehmen mit steigender Temperatur zu, bei $T = 1400^\circ\text{C}$ sind sie konsistent mit der Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Annahme: bei $T < 1400^\circ\text{C}$ liegen überschüssige Si-Ionen verteilt in interstitiellen Lücken des Mullitgitters vor.

Folgende Orientierungsbeziehungen wurden nachgewiesen:

$$[111]_{\text{Spinellphase}} \perp (001)_{\text{Kaolinit}} \text{ und } [110]_{\text{Spinellphase}} \parallel b_{\text{Kaolinit}} \cdot$$

Aus strukturellen Überlegungen sagten die Autoren eine topotaktische Reaktion zur Mullitbildung aus Kaolinit voraus:

$$b_{\text{Kaolinit}} \parallel [110]_{\text{Spinellphase}} \parallel c_{\text{Mullit}} \cdot$$

In zahlreichen Veröffentlichungen wurden weitere Ergebnisse zum Ablauf der Reaktion "Kaolinit  $\longrightarrow$  Spinellphase  $\longrightarrow$  Mullit" vorgestellt, Tab. 1 gibt eine Übersicht. Die chemische Zusammensetzung der Spinell-Übergangsphase bildete Gegenstand stetiger, kontroverser Diskussionen.

Tab. 1: Ausgewählte Veröffentlichungen zum Thema "Reaktionsserie Kaolinit  $\longrightarrow$  Spinellphase  $\longrightarrow$  Mullit".

Nr.	Autor(en)	Erscheinungsjahr	Untersuchungsmethoden	Wesentliche Ergebnisse
[1]	Brindley GW, Nakahira M	1959a,b,c	Röntgen-Einkristall- aufnahmen (an kontinuierlich ge- temperten Kaolinit- Einkristallen)	- Strukturvorschlag für Metakaolin - Zusammensetzung der Spinell-Übergangsphase: $\text{SiAl}_{4/3}[\ ]_{2/3}\text{O}_4$ ([ ] : Leerstellen im Gitter) - Spinell-Korngröße beträgt wahrscheinlich 10 nm - Gitterparameter a und c des gebildeten Mullits variieren im Temperaturbereich 1200°C bis 1400°C; die Zusammensetzung beträgt etwa $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (bei 1400°C). - Das Gesamtbild der Reaktion zeigt die topo- taktischen Beziehungen: $b_{\text{Kaolinit}} \parallel [110]_{\text{Spinellphase}} \parallel c_{\text{Mullit}}$ $[111]_{\text{Spinell}} \perp (001)_{\text{Kaolinit}} \cdot$
[2]	Brindley GW McKinstry HA	1961	Röntgenbeugung, Messung der $\text{AlK}_\alpha$ - Emissionswellenlänge	- Koordinationszahlen (KZ) für Al: Kaolinit, KZ = 6, Metakaolin, KZ = 4, Bestätigung für das in [1] vorgeschlagene Strukturmodell für Metakaolin.
[3]	Comer JJ	1961	TEM	- Elektronenbeugung bestätigt die in [1] beschriebene topotaktische Reaktion: $(111)_{\text{Spinellphase}} \parallel (001)_{\text{Metakaolin}}$ $c_{\text{Mullit}} \parallel [110]_{\text{Spinellphase}} \cdot$ - Die Korngröße der Spinellphase beträgt 7,5 nm bis 12,5 nm.

Tab. 1: Ausgewählte Veröffentlichungen zum Thema "Reaktionsserie  
Kaolinit  $\longrightarrow$  Spinellphase  $\longrightarrow$  Mullit" (Fortsetzung).

Nr.	Autor(en)	Erscheinungsjahr	Untersuchungsmethoden	Wesentliche Ergebnisse
[4]	Tsuzuki Y	1961	DTA, TEM, Röntgenbeugung (kontinuierlich getemperte Proben)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exotherme Reaktion bei ca. 980°C: Kaolinit <math>\longrightarrow</math> <math>\delta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Mullit + SiO<sub>2</sub>(amorph)</li> <li>- Eine große Anzahl kleiner <math>\delta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallite (Größe <math>\approx</math> 8 nm) weist zwei Arten der Orientierungsbeziehung zum ursprünglichen Kaolinit auf: <ul style="list-style-type: none"> <li>a) Ein Paar der Würfelflächen ist parallel zu (001)<sub>Kaolinit</sub>,</li> <li>b) Würfelachse [111]<sub>Spinell</sub> <math>\perp</math> (001)<sub>Kaolinit</sub>, (bestätigt [1], [3]).</li> </ul> </li> <li>- Geringe Zahl Mullitkristalle (Größe <math>\approx</math> 20 nm) zeigt zufällige Orientierung (widerspricht [1], [3]).</li> <li>- Das Verhältnis Mullit/<math>\delta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nimmt zu mit höherer Kristallinität des Kaolinites. Mullit entsteht zufällig (durch verhinderte Ionenwanderung) aus gut kristallisierten Kaolin-Mineralen.</li> <li>- Umwandlung von <math>\delta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Mullit wurde nicht beobachtet.</li> <li>- Isotherme Heizexperimente ergaben etwas mehr <math>\delta</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und etwas weniger Mullit als kontinuierliche Versuche.</li> </ul>
[5]	von Gehlen K	1962	RTG (Röntgen-Textur- Goniometer, kontinuierliche Temperung der Proben)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Orientierte Umwandlung unter weitgehender Erhaltung der Atomanordnungen (insbesondere der O-Atome): (111)<sub>Spinellphase</sub> <math>\longrightarrow</math> (310)<sub>Mullit</sub>, bestätigt [3].</li> <li>- Al-Si-Spinell als Zwischenphase ist durch Topotaxie der Reaktion bestätigt.</li> </ul>
[6]	McConnell JDC Fleet SG	1970	TEM	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Untersuchungen an gut-kristallisiertem Kaolinit zeigten nach isothermer Temperung (t = 6h) die folgende Phasenentwicklung:</li> <li>- T = 900°C: Orientierte poröse Spinellphase mit Defektstruktur liegt vor, Mikrogefüge im Größenbereich <math>\approx</math> 10 nm ist erkennbar. [111]<sub>Spinell</sub> <math>\perp</math> (001)<sub>Kaolinit</sub>, bestätigt [1], [3], [4].</li> <li>- T = 950°C-1100°C: Bildung geringer Mengen an Mullit, das Spinellgefüge zeigt keine Änderung.</li> <li>- T = 1150°C: Reichliche Mullitentwicklung, kontinuierliche leistenförmige Kristalle mit Vorzugsorientierung. Zonierung der Mullite. Spinellphase, keine diskrete SiO<sub>2</sub>-Phase.</li> <li>- T = 1250°C: Änderung des Mullithabitus, unter-setzte Kristalle mit etwas gerundeten Umrissen, keinerlei Vorzugsorientierung. Auftreten von Cristobalit.</li> <li>- Annahmen: Die Bildung der porösen Defekt-Spinellstruktur ist durch hohe Entropie thermodynamisch begünstigt. Das gesamte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> wird in die Spinellphase eingebaut.</li> </ul>

Tab. 1: Ausgewählte Veröffentlichungen zum Thema "Reaktionsserie  
Kaolinit → Spinellphase → Mullit" (Fortsetzung).

Nr.	Autor(en)	Erscheinungsjahr	Untersuchungsmethoden	Wesentliche Ergebnisse
[7]	Percival HJ Duncan JF Foster PK	1974	IR-Absorptions- Spektrometrie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nach Verlust von Relikt-OH erfolgt bei etwa 950°C die Kristallisation von <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einer geringen Menge "primärem" Mullit.</li> <li>- Bei T = 1100°C erfolgt Bildung der Hauptmenge an "sekundärem" Mullit durch Rekristallisation des Primärmullits bzw. zum größten Teil durch Reaktion von <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und amorphem SiO<sub>2</sub>.</li> </ul>
[8]	Leonard AJ	1977	RED (Messung der radialen Elektronendichte- verteilung), Röntgen-Spektroskopie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tetraedrische Koordination der Al-Atome in Metakaolin, bestätigt [2].</li> <li>- Die Bestimmung der Koordinationszahl für Si ergab KZ = 4 für alle Phasen, außer dem Endglied Mullit.</li> <li>- Spinellphase besteht zum größten Teil aus <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</li> </ul>
[9]	Bulens M Leonard A Delmon B	1978	Röntgenfluoreszenz- Messungen der AlK <sub>L</sub> - Verschiebung, ESCA (Elektronenspektro- kopie zur chemischen Analyse)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dem Kaolinit zugesetzte Mineralisatoren beeinflussen die Mullitbildung:</li> <li>(a) CaO-Zusatz fördert direkte Mullitbildung ohne Auftreten einer Spinell-Übergangsphase.</li> <li>(b) MgO-Zusatz begünstigt die Bildung von <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Übergangsphase.</li> <li>- Die Bildung eines Al-Si-Spinells wird ausgeschlossen.</li> </ul>
[10]	Chakraborty AK Ghosh DK	1978	DTA, Röntgenbeugung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Der exotherme Peak bei T = 980°C resultiert aus der plötzlichen Umwandlung Metakaolin → Al-Si-Spinell + (wenig) Mullit + amorphes SiO<sub>2</sub>.</li> <li>- Al-Si-Spinell besitzt mullitische Zusammensetzung (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), die Formel lautet: Si<sub>4,9</sub>Al<sub>3,1</sub>(Al<sub>11,7</sub>[ ]<sub>4,3</sub>)<sub>32</sub>; [ ]: Leerstellen im Kationengitter.</li> </ul>
[11]	Chakraborty AK	1979	DTA, Röntgenbeugung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gele unterschiedlicher Zusammensetzung weisen alle bei T = 980°C einen exothermen Peak auf, es erfolgt Kristallisation der kubischen Phase und Freisetzung von SiO<sub>2</sub>.</li> <li>- Alkali-Extraktion zeigt zwei SiO<sub>2</sub>-Typen im auf 980°C erhitzten Produkt:</li> <li>(a) freies, amorphes SiO<sub>2</sub>,</li> <li>(b) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chemisch gebundenes SiO<sub>2</sub> in der kubischen Phase.</li> <li>Die kubische Phase wurde als Si-Al-Spinell mullitischer Zusammensetzung charakterisiert.</li> </ul>

Tab. 1: Ausgewählte Veröffentlichungen zum Thema "Reaktionsserie  
Kaolinit → Spinellphase → Mullit" (Fortsetzung).

Nr.	Autor(en)	Erscheinungsjahr	Untersuchungsmethoden	Wesentliche Ergebnisse
[12]	Martin GD	1982	DTA, REM, Röntgenbeugung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ZTU-Diagramme für zwei Kaolinproben unterschiedlicher Reinheit und Kristallinität ergaben:</li> <li>- In reinem Kaolinit tritt bei <math>T &gt; 870^\circ\text{C}</math> gleichzeitige Bildung von Spinell und Mullit auf, in verunreinigten Proben bildet sich zuerst Spinell.</li> <li>- Die Spinellphase besitzt <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math>-Struktur, diese kann gewisse Mengen an <math>\text{SiO}_2</math> aufnehmen.</li> <li>- Spinell bildet eine metastabile Zwischenphase.</li> <li>- Unterschiedlich geordnete Ausgangsmaterialien, d.h. Kaolinite unterschiedlicher Kristallinität, beeinflussen die Ordnung des jeweils entstehenden Metakaolins und damit das Auftreten und den Anteil der Spinell-Übergangsphase.</li> </ul>
[13]	Mazumdar S Mukherjee B	1983	Kalkulation thermodynamischer Daten (Gitterenergien)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Spinellphase besteht aus <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math>.</li> </ul>
[14]	MacKenzie KJD Brown IWM Meinhold RH Bowden ME	1985	NMR von $^{29}\text{Si}$ und $^{27}\text{Al}$ (Hochauflösende Kernresonanzspektroskopie von Festkörpern)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Neuer Strukturvorschlag für Metakaolin: Bei der Entwässerung von Kaolinit bleiben ca. 10% des ursprünglichen OH-Anteils erhalten. Eine zufällig angeordnete Verteilung isolierter OH-Relikte in Bereichen verzernter Al-O-Tetraeder im Metakaolinit ist verbunden mit Al-O-Konfigurationen regelmäßiger oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie. Diese Struktur ist konsistent mit den neuesten Werten für Dichte, Bindungslängen und <math>^{29}\text{Si}</math> und <math>^{27}\text{Al}</math>-NMR-Daten.</li> </ul>
[15]	Brown IWM MacKenzie KJD Bowden ME Meinhold RH	1985	NMR von $^{29}\text{Si}$ und $^{27}\text{Al}$ , Röntgenbeugung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Folgerungen bezüglich der Hochtemperaturreaktionen an getempertem Kaolinit: (1) Die Entfernung von Relikt-OH aus Metakaolin bei <math>T = 970^\circ\text{C}</math> löst die Separation einer beachtlichen Menge an amorphem, freiem <math>\text{SiO}_2</math> sowie die Bildung schlecht kristallisierten Mullits und einer Spinellphase aus. (2) Spinell und Mullit bilden sich gemeinsam. Letzterer entsteht in der Nachbarschaft von Al-O-Einheiten mit regelmäßiger oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie, welche zufällig über die gesamte Metakaolinstruktur verteilt sind (vgl. [13]). (3) Der anfänglich gebildete Mullit ist Al-reich, gewinnt aber bei höherer Temperatur an <math>\text{SiO}_2</math> und nähert sich der Zusammensetzung <math>3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2</math>. (4) Mittels NMR ist kein Si in der Spinellphase nachweisbar, das Spektrum stimmt mit dem des <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> überein. Bei weiterem Erhitzen reagiert Spinell mit einem Teil des amorphen <math>\text{SiO}_2</math> unter Mullitbildung.</li> </ul>

Tab. 1: Ausgewählte Veröffentlichungen zum Thema "Reaktionsserie  
Kaolinit → Spinellphase → Mullit" (Fortsetzung).

Nr.	Autor(en)	Erscheinungsjahr	Untersuchungsmethoden	Wesentliche Ergebnisse
[16]	Onike F Martin GD Dunham AC	1986	TEM, Röntgenbeugung, REM, Mikrosonde, Lichtmikroskopie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ZTU-Diagramm für die Umwandlung Metakaolin → Mullit + <math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> + amorphe Phase → Mullit + <math>\alpha</math>-Cristobalit + amorphe Phase, Phasengleichgewichte wurden nicht erreicht.</li> <li>- Vorzugsorientierung der Spinellphase: <math>(110)_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \parallel b_{\text{Kaolinit}}</math>, bestätigt [1]. Spinellphase besteht aus <math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, bildet sich mit Mullit durch Diffusion aus Metakaolin. Das freigesetzte <math>\text{SiO}_2</math> besitzt sehr geringe Ordnung (amorph im TEM).</li> <li>- Leistenförmige Mullitkristalle zeigen Vorzugsorientierung unter Winkeln von <math>120^\circ</math>. Beugungscontrast entlang der Umrisse der Mullite wurde beobachtet (z.B. in Probe 24h <math>1365^\circ\text{C}</math>), Vermutung wie [6]: Änderung der Gitterparameter, evtl. durch Konzentrationsänderungen verursacht.</li> <li>- Die Wachstumsgeschwindigkeit für Mullit nimmt nach Verschwinden des <math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> mit steigender Temperatur zu, Annahme: <math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> ist eine metastabile Phase, verbindet sich mit einem Teil des amorphen <math>\text{SiO}_2</math> zu Mullit.</li> </ul>
[17]	Okada K Otsuka N Ossaka J	1986	TEM, EDA (Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse), Röntgenbeugung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Charakterisierung der Spinellphase: nach Alkaliextraktion der amorphen Phase bleibt stark poröse Spinellphase zurück, Korngröße beträgt etwa 10 nm. Die Gitterparameter zeigen keinen bemerkenswerten Unterschied zu den Gitterkonstanten von <math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>. EDA ergab für die Spinellphase einen <math>\text{SiO}_2</math>-Gehalt von ca. 8 Gew.% → Formel: <math>\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3</math>, d.h. <math>\text{Si}_{1,6}\text{Al}_{19,2}\text{O}_{32}</math>.</li> <li>- Untersuchungen an anderen Kaolin-Mineralien zeigten, daß die Menge des mit <math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> koexistierenden Mullits von der Struktur des Metakaolins abhängig ist.</li> </ul>
[18]	Sonuparlak B Sarıkaya M Aksay IK	1987	DTA, Röntgenbeugung, TEM/EDA	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Die <math>980^\circ\text{C}</math>-Exotherme der Reaktionsserie Kaolinit → Mullit wird allein durch die Bildung der <math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>-Spinelltyp-Phase verursacht.</li> <li>- Der Spinellbildung geht eine im TEM beobachtbare Phasentrennung in der amorphen, entwässerten Kaolinitmatrix voraus.</li> <li>- EDA der Spinellphase zeigt eine fast reine <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>-Zusammensetzung, evtl. sind <math>&lt; 10</math> Gew.% <math>\text{SiO}_2</math> vorhanden.</li> </ul>

### 2.2.3. Phasenumwandlungen des Montmorillonits

Grim und Bradley (1940) führten Röntgenbeugungsuntersuchungen und optische Bestimmungen an getemperten Montmorillonit- und Bentonitproben durch. Im Temperaturbereich bis  $T_{\max} = 1400^{\circ}\text{C}$  beobachteten sie die folgenden Mineralumwandlungen:

- |  |   |
|--|---|
| ca. $500^{\circ}\text{C}$  | Die Entwässerungsreaktion, d.h. der Verlust von $\text{OH}^-$ , ist durch eine Abnahme der Brechungsindizes erkennbar.  |
| ca. $600^{\circ}\text{C}$<br>bis $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$ | Es erfolgt die endgültige Zerstörung des Montmorillonit-Gitters.  |
| $850^{\circ}\text{C}$  | Bildung einer Phase mit Spinellstruktur. In Probenmaterial mit geringem Fe-Gehalt liegt $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ vor ( $a = 0,805\text{ nm}$ ), in verunreinigtem Bentonit bilden sich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und eine Spinellphase. |
| ab ca. $950^{\circ}\text{C}$                                       | Glasbildung aus $\text{SiO}_2$ und Alkalien ist nachweisbar.  |
| ab $1050^{\circ}\text{C}$  | Mullit entsteht, der Mengenanteil nimmt mit steigender Brenntemperatur zu. Die Anteile an Spinell und Mullit ergänzen sich.   |
| bis $1100^{\circ}\text{C}$   | Spinell nimmt zu in Korngröße und Menge.  |
| $1050^{\circ}\text{C}$ bis<br>$1200^{\circ}\text{C}$               | Der Gehalt an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im ehemaligen Bentonit nimmt ab, die gleichzeitige Zunahme der Spinellmetrik ( $a = 0,81$ bis $0,82\text{ nm}$ ) beweist den Einbau von Fe in das Spinellgitter.                                 |
| $1300^{\circ}\text{C}$   | Spinell ist komplett in der Glasphase gelöst.   |

Eine schematische Darstellung der Ergebnisse von Grim und Bradley (1940) erstellte Brown (1961), vgl. Abb. 3.

Bradley und Grim (1951) zeigten den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials auf die Art der entstehenden Hochtemperaturphasen auf. Eine Variation der gebildeten Hochtemperaturphasen mit wechselndem Fundort, und damit auch verändertem Chemismus, ist für die Mineralien der Montmorillonit-Gruppe deutlich erkennbar.

Aufgrund charakteristischer Phasenentwicklungen definierten Grim und Kulbicki (1961) eine Einteilung der dioktaedrischen Montmorillonit-Mineralien in zwei Gruppen: Bei der thermischen Umwandlung der Cheto-Typ-Montmorillonite wurde die Bildung von  $\beta$ -Quarz,  $\beta$ -Cristobalit, Cordierit und Feldspat beobachtet, während aus Montmorillonit des Wyoming-Typs Mullit und  $\beta$ -Cristobalit entstanden. Das unterschiedliche Verhalten resultierte aus strukturellen und chemischen Differenzen der Ausgangsmaterialien.

Fajnor et al. (1982) untersuchten die Phasenentwicklung in synthetischem Montmorillonit, welcher aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt worden war. Die Probe enthielt, im Gegensatz zu natürlichen Materialien, kein Fe. Nach Bildung eines röntgenamorphen Präparates (bei ca.  $900^\circ\text{C}$ ) erfolgte ab  $950^\circ\text{C}$  die Kristallisation von Cristobalit, Mullit, Anorthit und Spinell. Bei  $T = 1500^\circ\text{C}$  entstand Mullit, welcher die einzige kristalline, bei hoher Temperatur stabile Phase darstellte.

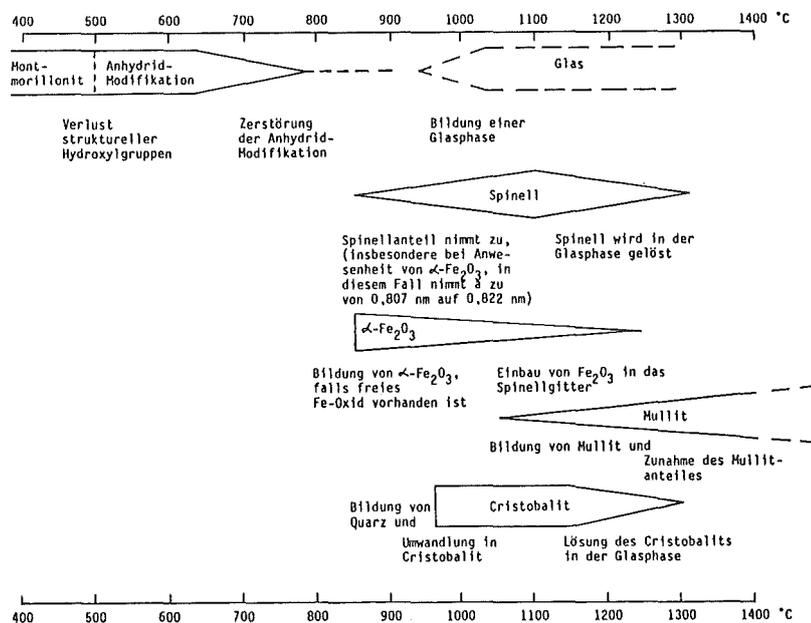


Abb. 3: Zusammenstellung der beim Brennen von Montmorillonit beobachteten Effekte nach Grim und Bradley (1940) (aus Brown 1961).

## 2.3. Literaturübersicht: Mullit

### 2.3.1. Kristallstruktur

Mullit, wie auch Sillimanit, ist aufgebaut aus  $AlO_6$ -Oktaederketten, die parallel zur c-Achse verlaufen, und über  $(Al,Si)O_4$ -Tetraederketten miteinander verbunden sind (Abb. 4). Aufgrund der Verknüpfung von  $AlO_4$ - und  $SiO_4$ -Tetraedern unter Bildung gemeinsamer Ecken kann Mullit nach der Klassifikation von Zoltai (1960) als Kettensilikat eingeteilt werden.

Die Struktur ist orthorhombisch, aus der Aufstellung in der Raumgruppe Pbam ergeben sich folgende Gitterparameter:  $a \approx 0,76$  nm,  $b \approx 0,77$  nm,  $c \approx 0,29$  nm. Strukturverfeinerungen für 2:1-Mullit (Sadanaga et al. 1962; Burnham 1963; Burnham 1964a; Durovič 1969; Angel und Prewitt 1986) und für 3:2-Mullit (Saalfeld und Guse 1981) ergaben eine strukturelle Übereinstimmung für alle untersuchten Mullite.

Die starke Ähnlichkeit der Kristallstrukturen von Mullit und Sillimanit beschreiben Wykoff et al. (1926). Sillimanit ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) weist eine stöchiometrische Zusammensetzung auf, eine geordnete Besetzung der Tetraederplätze durch Al und Si verursacht eine Verdoppelung der c-Achse auf  $c = 0,58$  nm. Die Reduktion der c-Achse in Mullit auf 0,29 nm beweist die ungeordnete Verteilung von Al und Si in den tetraedrischen Positionen (Saalfeld 1979; Ylä-Jääski und Nissen 1983).

Die Elementarzelle des Mullits enthält keine stöchiometrische Atomzahl. Der Ersatz von Si durch Al erfordert aus Gründen der Elektroneutralität das Auftreten von Leerstellen im Sauerstoffgerüst. Nach Strukturbestimmungen und -verfeinerungen von Burnham (1964a) bleibt ein Teil der Sauerstoffplätze  $O_C$  unbesetzt (vgl. Abb. 4). Ein  $O_C$ -Atom verknüpft jeweils zwei Koordinationstetraeder und besitzt die Symmetrie 2/m. Eine  $O_C$ -Leerstelle bewirkt die Verschiebung der benachbarten Kationen (Al oder Si) in die Position  $Al^*$ . Hierbei erfolgt eine Verschiebung von  $O_C$  in die Lagen  $O_C^*$ , wobei ein  $O_C^*$ -Atom drei Tetraedern zugehörig ist. Eine nicht vollständige Besetzung der Tetraederplätze (Burnham 1964a) verursacht das Auftreten weiterer Gitterdefekte.

Von Angel und Prewitt (1986) durchgeführte Strukturverfeinerungen für 2:1-Mullit ergaben widersprüchliche Resultate bezüglich der Besetzung der Tetraederpositionen. Die Verfeinerung der Besetzung der Tetraederplätze lieferte identische Verhältnisse Al/Si für beide Typen der tetraedrischen Positionen (Al und Al<sup>\*</sup>). Die Anwendung von Tensoren höherer Ordnung zwecks Beschreibung der geringen relativen Verschiebung der Sauerstoffpositionen in Korrelation zur Besetzungsart der Tetraederplätze legte jedoch nahe, daß auf Al<sup>\*</sup>-Plätzen nur eine geringe oder keine Besetzung durch Si erfolgt. Die Autoren vermuteten, mit ihrer Arbeit die Auflösungsgrenze zur Bestimmung der Al-Si-Verteilung in Mullit mit Röntgenbeugungsmethoden erreicht zu haben. Zur Erzielung weiterführender Erkenntnisse halten sie den Einsatz leistungsfähigerer Methoden, wie Neutronenbeugung oder Kernresonanzspektroskopie, für erforderlich.

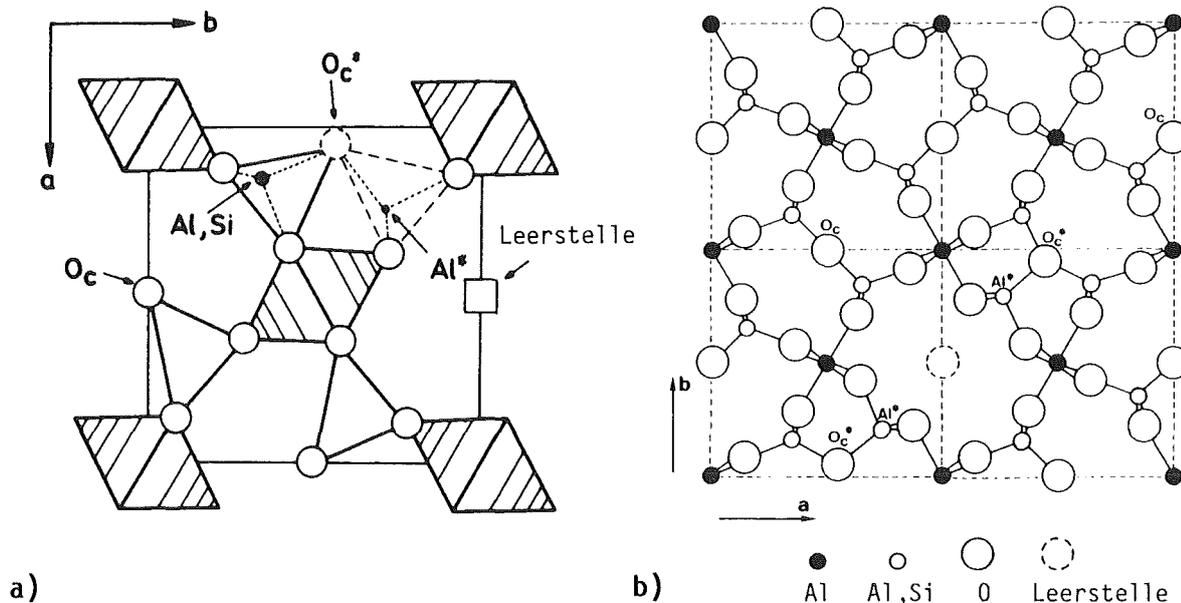


Abb. 4: Kristallstruktur des Mullits, projiziert auf die (001)-Ebene. Die der Sauerstoffleerstelle benachbarten Kationen werden zu Al<sup>\*</sup>-Plätzen verschoben, hieraus resultiert eine Verschiebung von Sauerstoffen in die Lage O<sub>c</sub><sup>\*</sup>. a) aus Saalfeld (1979), b) aus Ylä-Jääski und Nissen (1983)

In Elektronenbeugungsdiagrammen und Röntgen-Einkristallaufnahmen können, resultierend aus der Realstruktur des Mullits, diffuse bzw. scharfe Überstrukturreflexe auftreten.

Agrell und Smith (1960) beobachteten eine Korrelation zwischen Intensität und Diffusivität der Nebenreflexe und der Mullitzusammensetzung.

Elektronenbeugungsuntersuchungen von Smith und McConnell (1966) bestätigten diese Resultate, die Autoren vermuteten das Vorliegen einer Antiphasendomänenstruktur analog der in den intermediären Plagioklasen beobachteten (vgl. Bown und Gay 1958).

Mittels hochauflösender Abbildung im TEM gelang Nakajima et al. (1975) die Abbildung eines durch die Ordnung von Sauerstoffleerstellen im Mullitgitter entstandenen Antiphasendomänengefüges, wobei die Domänen eine ungefähre Ausdehnung von  $3.a$  entlang der  $a$ -Richtung und  $1.c$  entlang der  $c$ -Richtung zeigten. Der untersuchte Mullit besaß die Zusammensetzung  $1,86 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

Drei unterschiedliche Typen diffuser Reflexe für 2:1-Mullit beschreiben Guse und Saalfeld (1976), als mögliche Ursachen geben sie das Vorliegen einer durch die Leerstellenverteilung im Sauerstoffteilgitter erzeugten Domänenstruktur sowie durch die Sauerstofflücken hervorgerufenen Gitterspannungen an.

Cameron (1977a) wies mittels Elektronenbeugungsuntersuchungen eine Zunahme von Schärfe und Komplexibilität der Überstruktureflexe mit steigendem Al-Gehalt der Mullitproben nach, woraus er auf eine systematische Vergrößerung der Antiphasendomänen sowie auf eine Zunahme des Ordnungsgrades der Sauerstoffleerstellen schloß. Einflüsse von Kristallisationstemperatur und thermischer Geschichte des Materials waren ebenfalls erkennbar. Aus einer Pattersonanalyse der Satellitenreflexe von 2:1-Mullit schloß Saalfeld (1979) auf die Existenz einer speziellen Tetraederdoppelkette ("M-Kette"). Das von Tokonami et al. (1980) aufgrund von Röntgen-Precessionaufnahmen erstellte Strukturmodell basiert auf der Annahme von vier äquivalenten Domärentypen, die sich während der Abkühlung des Materials durch Ordnungsprozesse der Leerstellen bilden. Anzahl und Größe der Domänen sind abhängig von der Abkühlgeschichte und der chemischen Zusammensetzung des Mullits. Nakajima und Ribbe (1981) fanden mittels TEM-Untersuchungen eine submikroskopische Verzwillingung nach (001) in synthetischem Al-reichem Mullit der Zusammensetzung  $2,8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Für unverzwillingte Probenbereiche ergab sich ein Modell von Antiphasendomänengrenzen mit nicht-rationaler Orientierung, welches mit früheren Interpretationen der Überstruktur (Nakajima et al. 1975; Tokonami et al. 1980) übereinstimmt.

Ylä-Jääski und Nissen (1983) untersuchten Überstrukturen in synthetischen Schmelzmulliten mittels hochauflösender Abbildung im TEM. Während 2:1-Mullite nur eine Ordnung im Nahbereich zeigten, wies Mullit der ungefähren Zusammensetzung  $2,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  eine Antiphasendomänenstruktur auf, in der die Antiphasendomängengrenzen parallel (100) orientiert vorliegen. Bei höheren Al-Gehalten verlaufen die Antiphasendomängengrenzen in nicht-rationalen Orientierungen, es tritt eine geringe Kippung gegen die  $\{601\}$ -Ebenen auf. Als Ursache für diesen Orientierungswechsel der Antiphasendomängengrenzen werden unterschiedliche Ordnungsschemata für die tetraedrisch koordinierten Kationen angenommen. In den von den Autoren vorgeschlagenen Überstrukturmodellen erfolgt eine Anordnung der Sauerstoffleerstellen in Kanälen parallel zur kristallographischen b-Achse.

Röntgenographische Untersuchungen an 3:2-Mullit-Einkristallen lieferten keine Überstrukturreflexe bzw. Satellitenreflexe für dieses Material, sondern zeigten lediglich das Auftreten sehr schwacher und undeutlicher Reflexe hoher Diffusivität (Saalfeld und Guse 1981). Dies wurde als Hinweis auf das Vorliegen einer stark ungeordneten Domänenstruktur gedeutet. Die direkte Abbildung von Sauerstoffleerstellen, die parallel zur a- und zur b-Richtung des Mullitgitters angeordnet sind, gelang Eberhard, Rahman und Weichert (1986) für Probenmaterial der Zusammensetzung  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Domängengrenzen sowie das Vorliegen von mindestens acht unterschiedlichen Domärentypen konnten aufgezeigt werden. Weiterhin waren Verschiebungen von Sauerstoffen erkennbar, die qualitativ das von Saalfeld und Guse (1981) gegebene Strukturmodell bestätigten.

### 2.3.2. Chemische Zusammensetzung

Den Zusammensetzungsbereich des Mullits beschreibt die Formel

$\text{Al}^{\text{VI}} [\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}]^{\text{IV}} \text{O}_{5-x}$  (Durovič 1969, Cameron 1977b). Die Substitution von Si durch Al auf tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen erfordert aus Gründen des Ladungsausgleiches die Entfernung von Sauerstoffatomen, x gibt die Anzahl entfernter  $\text{O}_c$ -Atome pro Elementarzelle an.

Die Substitution verläuft nach dem Schema

$2 \text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+} + []$  (Cameron 1977a) unter Bildung von Leerstellen im Sauerstoffgitter.

Aus kristallographischer Sicht bestehen gegen die Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe mit den Endgliedern Sillimanit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keinerlei Einwände (Burnham 1964b).

Von Hariya et al. (1969) durchgeführte Synthesen unter erhöhtem Druck im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  bestätigten aufgrund der gemessenen Gitterparameter der Reaktionsprodukte das Auftreten einer kontinuierlichen, isomorphen Mischkristallbeziehung zwischen Sillimanit und Mullit unter den angewandten Bedingungen ( $p < 20$  kbar).

Cameron (1976a) berichtete über den Fund eines natürlichen Minerals mit Sillimanitstruktur, das eine intermediäre Zusammensetzung zwischen Mullit und Sillimanit aufwies und daher als Mitglied der Mischkristallserie zu betrachten sei. Andere natürliche Proben zeigten orientierte Entmischung von Mullit, es lagen Sillimanit sowie Al-reiche Mullitrelikte vor (Cameron 1976b).

Systematische Untersuchungen von Dichten und Zellparametern verschiedener Mullitproben bestätigten das Vorliegen einer Mischkristallreihe, die einen beobachteten Stabilitätsbereich von  $x = 0,17$  bis  $x = 0,59$  aufweist (Cameron 1977a, 1977b). Das Auftreten einer Mischungslücke zwischen Sillimanit ( $x = 0,04$ ) und Si-reichem Mullit ( $x = 0,17$ ) deutete Cameron (1977a) als Resultat unterschiedlicher Ordnungsschemata.

Übereinstimmend mit Agrell und Smith (1960) ermittelte der Autor eine Zunahme der Gitterparameter a und c mit ansteigendem Al-Gehalt des Mullits, unabhängig von den Herstellungsbedingungen des untersuchten Materials. Die Extrapolation der Gitterparameter zum Wert  $x = 1$  (d.h. 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erlaubte die Schlußfolgerung, die als instabil bekannte Phase  $\epsilon$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

(Iota-Aluminiumoxid) als mögliches Endglied der Mullitmischkristallserie anzusehen, bzw. Mullit als Si-substituiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Polymorph zu definieren (Cameron 1977a).

In der Praxis dominieren folgende Zusammensetzungen (Saalfeld & Guse 1981):  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (3:2-Mullit,  $x = 0,25$ ) und  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (2:1-Mullit,  $x = 0,4$ ). Bis heute gibt es keine Erklärung für diese Begrenzung. Der 3:2-Mullit wird üblicherweise durch Sinterverfahren hergestellt, während 2:1-Mullite stets aus Schmelzen kristallisieren (Guse 1974; Guse und Mateika 1974).

Natürliche Mullite enthalten Fe, Ti und seltener Cr als Fremdkationen. Der Gehalt an Fremdoxiden ist gewöhnlich gering (<1,5 Gew.%, Schneider 1986), obgleich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -reiche natürliche Mullite ebenfalls beschrieben werden (Agrell und Smith 1960).

Die Möglichkeit der Einlagerung von Fremdoxiden ist abhängig vom Radius des jeweiligen Kations. Nach Gelsdorf et al. (1958) begünstigen Radien von 0,05 bis 0,07 nm ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) eine Mischkristallbildung, während größere Ionenradien ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) keinen Einbau in das Mullitgitter gestatten. Für letztgenannte wurde Auflösung des Mullits unter Bildung ternärer Verbindungen beobachtet.

Eine lineare Beziehung zwischen Gittermetrik und Gehalt an Fremdoxiden beschreiben Murthy und Hummel (1960). Sie ermittelten folgende Maximalwerte zum Einbau von Fremdoxiden in synthetische 3:2-Mullite:

10 bis 12%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $T = 1300^\circ\text{C}$ , (1200°C);

2 bis 4%  $\text{TiO}_2$  bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ , (1400°C);

8 bis 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ , (1400°C);

die in Klammern hinzugefügten Temperaturdaten geben die für die jeweilige Mischkristallbildung erforderliche Mindesttemperatur an.

Schneider (1987) zeigte auf, daß die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Löslichkeit des Mullits bei Anwesenheit einer aluminiumsilikatischen Glasphase mit steigender Temperatur drastisch abnimmt, was er auf einen komplexen, temperaturkontrollierten Entmischungsmechanismus zurückführte. Beobachtete Werte waren:

$\approx 10,5$  Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $T = 1300^\circ\text{C}$ ,  $\approx 2,5$  Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $T = 1670^\circ\text{C}$ .

Über einen Einbau von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (12 Gew.% bei  $T = 1600^\circ\text{C}$ ) wird ebenfalls in der Literatur berichtet (Schneider 1986).

### 2.3.3. Phasengleichgewichte

Mullit bildet die einzige, unter Normaldruck stabile Verbindung im System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Bei der Erstellung des Phasendiagrammes traten Widersprüchlichkeiten bezüglich der Mullitzusammensetzung und des Schmelzverhaltens auf. Eine chronologische Zusammenfassung der von verschiedenen Autoren beschriebenen Gleichgewichtsdiagramme geben z.B. Grofcsik (1961), Letort (1977), Pask (1983) und Schneider (1986). Einige wesentliche Details sind im folgenden kurz beschrieben.

Bowen und Greig (1924) zeigten, daß Mullit 71,8 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält und somit die Zusammensetzung  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  aufweist; bei  $1810^\circ\text{C}$  beobachteten sie inkongruentes Schmelzen.

Aramaki und Roy (1962) wiesen einen kongruenten Schmelzpunkt nach. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Mullits variierte zwischen 71,8 und 74,0 Gew.%, es trat Mischkristallbildung auf.

Davis und Pask (1972) ermittelten eine Mullitzusammensetzung im Bereich 71,0 bis 74,0 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Aksay und Pask (1975) fanden einen inkongruenten Schmelzpunkt.

Über das Vorliegen metastabiler Mischungslücken im Subsolidusbereich berichten z.B. Risbud und Pask (1977, 1978).

Kriven und Pask (1983) ermittelten als obere Grenze der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Löslichkeit in Mullit einen Wert von  $83,6 \pm 0,6$  Gew.%, das entspricht einer formalen Zusammensetzung von  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

Das Phasengleichgewichtsdiagramm, wie es heute verstanden wird, ist in Abb. 5 dargestellt. Pask (1983) zeigte eine Korrelation zwischen dem Schmelzverhalten des Mullits und der Anwesenheit von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keimen (Korundkristallen) auf:

- Die Anwesenheit von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  führt zu inkongruentem Schmelzen, dies entspricht dem stabilen Gleichgewichtsdiagramm (Abb. 5, durchgezogene Linien).
- In Abwesenheit von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tritt ein kongruenter Schmelzpunkt auf, es liegt ein metastabiles Phasengleichgewicht vor (vgl. Abb. 5, kurzgestrichelte Markierung).

Die ausgedehnte Metastabilität im System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  erklärte Pask mit der Fähigkeit des Mullits, zusätzliche Mengen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in die Struktur aufzunehmen, und mit der Schwierigkeit der Korundkeimbildung, sowohl aus einer geeigneten Schmelze wie auch aus Mullit.

Für die chemische Zusammensetzung des Mullits gibt Pask (1983) drei Mischkristallbereiche an, die in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen auftreten können:

- Mullitbildung durch Festkörperreaktion von  $\text{SiO}_2$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei konstanter Temperatur ergibt Mischkristalle im Bereich 70,5 bis 74 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (stabiles Phasendiagramm).
- Im metastabilen Phasendiagramm treten Zusammensetzungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten bis ca. 77 Gew.% auf (nominell  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Dieser sogenannte "Schmelzmullit" kann durch die Czochralski-Technik oder durch Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden.
- Der dritte Mischkristallbereich liegt zwischen  $\approx 73$  und  $\approx 83$  Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vgl. Abb. 5, Markierung: -.-.-.). Mullit dieser Zusammensetzung entsteht durch Abschrecken von Schmelzen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten zwischen  $\approx 60$  und  $\approx 83$  Gew.%.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte  $> 83$  Gew.% verursachen die Keimbildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , in diesem Fall liegen die Bedingungen des stabilen Gleichgewichtsdiagrammes vor.

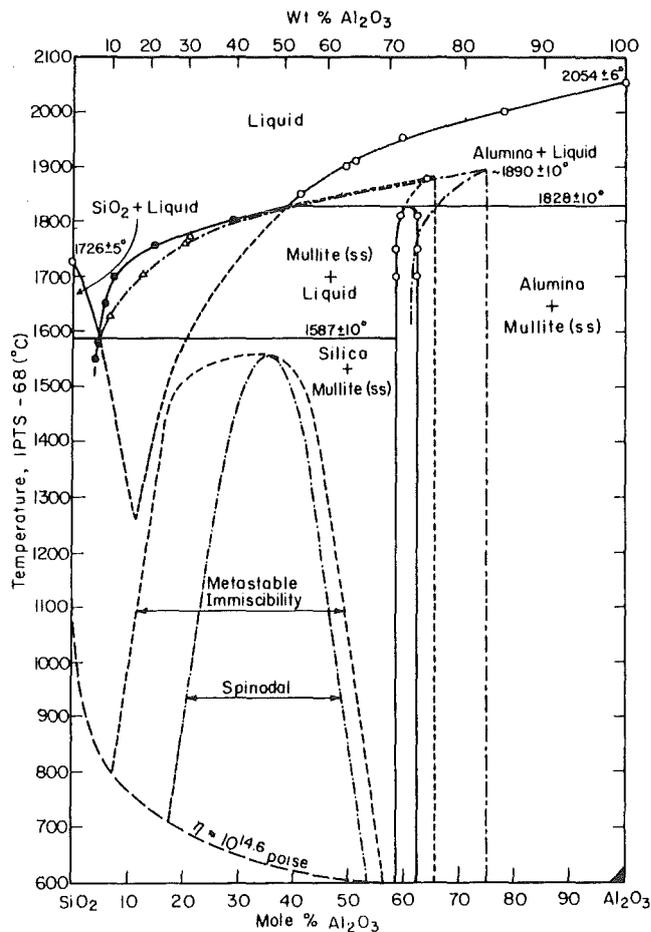


Abb. 5: Stabiles und metastabiles Gleichgewichtsdiagramm für das System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nach Risbud und Pask 1975). Beschreibung erfolgt im Text.

### 3. Methodik und Apparatur

#### 3.1. Durchführung der Temperversuche

Sämtliche Proben wurden vor dem Sinterprozeß bei etwa 120°C in einem herkömmlichen Labortrockenschrank (Fa. Heraeus, Hanau) getrocknet.

Für die Durchführung der thermischen Vorbehandlungen (400°C bis 600°C) und der isothermen Sinterversuche wurde ein Kammerofen benutzt (Fa. Heraeus, Hanau), die maximal erreichbare Temperatur betrug 1350°C. Temperaturmessung und -regelung erfolgten extern unter Verwendung eines Pt/Pt-Rh-Thermoelementes mit passendem Temperaturregelgerät. Die Spitze des Thermoelementes wurde direkt über der Probe positioniert, um eine möglichst genaue Messung der in der Probe vorliegenden Temperatur zu gewährleisten.

Nach Erreichen des jeweiligen Sollwertes wurden die Proben in den Ofenraum eingesetzt, wobei das Öffnen der Tür zu Wärmeverlusten führte (schätzungsweise 50 K). Somit sind die Temperaturangaben der kurzzeitig gebrannten Proben mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Die Temperaturregelung im Verlauf der isothermen Versuche verursachte Abweichungen von max.  $\pm 20$  K.

Für Sinterversuche bei ca. 1500°C wurde ein größerer Kammerofen benutzt (Fa. Naber). Auch in diesem Fall erfolgten die Temperaturmessung und -regelung extern nach dem oben beschriebenen Verfahren. Die durch die Temperaturregelung bedingten Schwankungen betrugen ebenfalls etwa  $\pm 20$  K. Beim Einsetzen der Proben in den Ofenraum wurden allerdings weit höhere Wärmeverluste gemessen (etwa 100 K), bedingt durch die größere Tür.

Die Proben wurden durch Abschrecken in Luft abgekühlt.

## 3.2. Röntgenbeugungsverfahren

### 3.2.1. Phasenbestimmung

Die röntgenographische Phasenbestimmung erfolgte durch Untersuchung pulverförmiger Proben mit dem Zählrohrdiffraktometerverfahren.

Apparatur und Arbeitsbedingungen wurden, wie folgt, gewählt:

Pulverdiffraktometer Philips PW 1025/25, Röhrenspannung 40 kV, Strom 20 mA, Cu-Anode, Goniometergeschwindigkeit 1 bis  $\frac{1}{4}^\circ\text{min}^{-1}$ , maximaler Schreiberanschlag (Empfindlichkeit)  $4 \times 10^2$  bis  $2 \times 10^3$  Imp/min, Zeitkonstante (Dämpfung) 2 bis 8, Papiergeschwindigkeit 600 bis 1200 mm/h.

Durch Ausmessen der Diffraktogramme wurden für jede untersuchte Probe die Lagen und die relativen Intensitäten der Röntgeninterferenzen bestimmt. Mit Hilfe der ASTM-Kartei (ASTM-X-Ray Powder Data File) bzw. der JCPDS-Kartei (JCPDS-Powder Diffraction File) erfolgte die Identifizierung der vorliegenden kristallinen Phasen und somit eine qualitative Phasenbestimmung.

Die quantitativen Phasenanalysen stützen sich auf folgende theoretische Grundlagen. Enthält eine Probe mehrere kristalline Phasen, so verhalten sich nach Krischner (1974) die Intensitäten der Reflexe im Röntgenpulverdiagramm proportional zum Mengenanteil der jeweiligen Phase. Es gilt die Beziehung:

$$I = K \frac{v}{\mu} \quad (1)$$

I: Intensität eines Röntgenreflexes

K: Konstante; ist eine Funktion von Substanz, Geometrie, sowie Index der gewählten Interferenz

$\mu$ : mittlerer linearer Absorptionskoeffizient des Pulvergemisches

v: Volumenanteil der Phase an der Gesamtmischung

Für zwei Phasen (z.B. Mullit und Korund) läßt sich Gleichung 2 aufstellen:

$$\frac{I_{M(\text{ullit})}}{I_{K(\text{orund})}} = \frac{K_M \cdot v_M}{K_K \cdot v_K} \quad (2)$$

Mit der Festlegung  $K = \frac{K_K}{K_M}$  kann folgende Beziehung beschrieben werden:

$$\frac{v_M}{v_K} = K \frac{I_M}{I_K} \quad (3)$$

Zur Bestimmung der Konstanten K wurden Standardmischungen aus reinem Mullit und reinem Korund hergestellt. Das jeweilige Intensitätsverhältnis  $I_M/I_K$  zweier koinzidenzfreier Peaks wurde aus den Diffraktogrammen entnommen. Folgende Peaks wurden zur Auswertung der Standardspektren herangezogen:  
Mullit (210),  $d = 0,339 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{rel}} = 100$ ;  
Korund (113),  $d = 0,2085 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{rel}} = 100$  (Daten aus ASTM Data File).

Nach Untergrundabzug wurden jeweils Peakhöhe und Halbwertsbreite (FWHM) gemessen und in Beziehung gesetzt:

$$\frac{I_M}{I_K} = \frac{(\text{Höhe} \cdot \text{FWHM})_{\text{Mullit (210)}}}{(\text{Höhe} \cdot \text{FWHM})_{\text{Korund (113)}}} \quad (4)$$

Aus zwei bis drei Messungen pro Standardprobe wurde der arithmetische Mittelwert für den Quotienten in Gleichung 4 ermittelt. Zur linearen Darstellung der Ergebnisse wurden die Mullitgehalte unter Verwendung der röntgenographischen Dichten ( $\rho_{\text{Mullit}} = 3,170 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{Korund}} = 3,987 \text{ gcm}^{-3}$ , aus ASTM Data File) in Volumenanteile ( $v_M$ ) umgerechnet. Nach Einsetzen in Gleichung 3 ergab sich für K ein optimierter, arithmetischer Mittelwert von  $K = 1,02 \pm 0,10$ .

Somit ermöglicht die Messung der Peakhöhen und Halbwertsbreiten der Interferenzen  $(210)_{\text{Mullit}}$  und  $(113)_{\text{Korund}}$ , unter Benutzung des ermittelten Wertes für K, die Berechnung der Mullit- und Korundgehalte aus den Pulverdiagrammen der jeweiligen Probe.

Folgende Fehlermöglichkeiten sind zu beachten:

1. Das Verhältnis Peakhöhe/Halbwertsbreite entspricht nur näherungsweise den in Gleichung 3 einzusetzenden integralen Peakflächen. Für die in der vorliegenden Arbeit mit diesem Verfahren erzielten Aussagen erscheint die Genauigkeit der angewendeten Methode jedoch ausreichend.

2. Die bei niedriger Temperatur hergestellten Proben enthalten einen geringen Mullitanteil. Als Fehlerquellen sind das resultierende niedrige Verhältnis Peak/Untergrund sowie eine beobachtete Peakverbreiterung anzusehen.

Der Gesamtfehler der in 4.1.2.2.2. dargestellten Ergebnisse wird auf maximal  $\pm 20\%$  (relativ) geschätzt.

### 3.2.2. Bestimmung der Gittermetrik

Das Pulveraufnahmeverfahren nach Guinier eignet sich zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten. Die Vorteile dieser Methode ergeben sich durch die Verwendung streng monochromatischer Röntgenstrahlung. Die hohe Linien-schärfe verursacht ein hohes Auflösungsvermögen nebeneinanderliegender Linien; durch das Fehlen des Bremspektrums werden auch schwache Interferenzen sichtbar. Die Registrierung der Reflexe erfolgt mittels Film.

Als mathematische Methode zur Erzielung hoher Genauigkeit empfiehlt sich Berechnung der Gitterkonstanten aus den gemessenen Interferenzen mit Hilfe der kleinsten Fehlerquadrate (Least Squares-Methode). Der Grad der erreichbaren Genauigkeit bei Gitterkonstantenbestimmungen richtet sich u.a. nach der Güte der verwendeten Substanz und beträgt 0,005% bis 1%, je nach Kristallinität des Präparats (Krischner 1974).

Die Bestimmungen der Metrik des in KAB 78 vorliegenden Mullits (4.1.2.2.3.) wurden im KfK (Kernforschungszentrum Karlsruhe) unter Anwendung der Guinier-Methode nach Jagodzinski durchgeführt. Aufgrund der teilweise vorliegenden Koinzidenz mit Korundlinien sind nicht alle Mullitreflexe zur Auswertung benutzbar. Der relativ geringe Mullitanteil in niedrig getemperten Proben beeinflusst ebenfalls die Genauigkeit der Methode, dies zeigen deutlich die in Tab. 7 aufgelisteten Ergebnisse. Die Streuung der Ergebnisse errechnet sich nach den Angaben von KfK zu 0,01% bis 0,3% (relativ).

### 3.3. Elektronenmikroskopische Verfahren

#### 3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Analyse (REM/EDA)

Folgende Apparatur wurde benutzt:

- Rasterelektronenmikroskop (REM) Philips SEM 505, ausgerüstet mit Detektoren für Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen und Kathodenlumineszenz; die maximale Beschleunigungsspannung beträgt 30 kV, der Probenneigungswinkel (Tilt) ist einstellbar zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+50^{\circ}$ ;
- Röntgenanalysator EDAX 9100/60, bestehend aus energiedispersivem Si(Li)-Detektor und zugehörigem Registrier- und Meßsystem. Die Steuerung der Spektrenaufnahme und -auswertung erfolgt durch die kommerzielle Systemsoftware 9100/60, Version 2.2.

Die Verwendung der gesinterten Proben in Form polierter, mit C bedampfter petrographischer Dünnschliffe ergaben im REM keine Auflösung der Komponenten des Mikrogefüges. Auch eine kurzzeitige Ätzung der Schliffe mit Flußsäure lieferte keine Verbesserung der Abbildungsqualität. Zu geringe Kontraste zwischen den einzelnen Phasen, ein relativ hoher Glasanteil sowie die geringe Korngröße der Mullitnadeln sind für die schlechte Auflösbarkeit der Gefügeeinheiten verantwortlich.

Erfolg zeigte die Präparation nach der von Serwatzky (1962) beschriebenen Methode (vgl. 4.1.2.3.2.). Zur Entfernung der glasigen Anteile wurde pulverisiertes Probenmaterial einer Behandlung mit Flußsäure (10% HF) unterzogen. Durch Einsatz dieses Materials in Form von Körnerpräparaten konnten die Kornumrisse und Kornverbände von Mullit und Korund im REM abgebildet werden.

Da die Darstellung des Mikrogefüges unter Miterfassung der amorphen Anteile im TEM mit einem wesentlich besseren Auflösungsvermögen durchführbar ist, wurde auf weitere Gefügeuntersuchungen im REM verzichtet.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Rohmaterialien Kaolin und Bentonit erfolgte durch EDA an Pulverpräparaten im REM (vgl. 4.1.1.1.). Zur Auswertung wurde das EDAX-Programm SQ verwendet, das zur Ermittlung von Analyseenergieergebnissen ohne Messung von Standardproben dient.

Unter Berücksichtigung der Geometrie der Probenoberfläche sowie der benutzten Auswertungsmethode, wird der maximale Fehler der Resultate für Al und Si (als Hauptbestandteile) auf  $\pm 10\%$  (relativ) geschätzt, für die Nebenbestandteile können höhere Abweichungen vorliegen. Diese Abschätzung gründet sich auf die von Fieger (1984) bzw. Fieger und Müller (1987) für das benutzte System (REM/EDA) ermittelten Fehlergrenzen.

Mit dem energiedispersiven Detektor sind alle Elemente, deren Ordnungszahl größer als 10 ist, nachweisbar. Das bedeutet, daß die z.T. in den Proben vorliegenden Ionen  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$  wie auch evtl. anwesendes  $H_2O$  mit dieser Methode nicht ermittelt werden können. In den in dieser Arbeit dargestellten Tabellen wird auf diese mögliche Unvollständigkeit des dort angegebenen, mit EDA bestimmten Probenchemismus nicht nochmals hingewiesen.

### 3.3.2. Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Analyse (TEM/EDA)

Zur Verfügung stand ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) des Typs Philips CM 12. Die maximale Beschleunigungsspannung dieses Geräts beträgt 120 kV. Die maximale direkte Vergrößerung ist 820 000fach, das Auflösungsvermögen beträgt 0,34 nm (Punkt zu Punkt). Der seitlich einführbare Probenhalter ermöglicht es, die Probe um  $\pm 60^\circ$  um eine Achse senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl zu kippen.

Zur Durchführung energiedispersiver Analysen ist das TEM mit einem Röntgenspektrometer EDAX 9100/60 ausgerüstet, die Ausstattung des Analysatorsystems entspricht der für das REM beschriebenen (3.3.1.).

Zur Untersuchung der Rohmaterialien wurden Körnerpräparate eingesetzt. Von den gesinterten Materialien wurden petrographische Dünnschliffe (Dicke etwa 30  $\mu m$ ) hergestellt. Die mit Lakeside auf Glasobjektträger aufgeklebten Proben wurden mit Spiritus abgelöst, Bereiche von etwa 3 mm Durchmesser herausgeschnitten und auf Cu-Netze der gleichen Größe aufgeklebt. Diese Präparate wurden in einer Ionenstrahlätzanlage durch Beschuß mit Argon-Ionen auf eine im TEM durchstrahlbare Dicke gedünnt. Die bei der Ionenätzung angewandte Beschleunigungsspannung betrug etwa 5 kV, das Präparat wurde um einen Winkel von ungefähr  $15^\circ$  gekippt.

Die Präparation mit Ionenstrahlätzung beschreibt z.B. Tighe (1976), der Vorteil dieser Methode liegt in der Erhaltung der vorhandenen Gefügebeziehungen.

Auf die TEM-Methodik wird ausführlich in der einschlägigen Literatur eingegangen, z.B. von Heimendahl (1970), Reimer (1984). Die folgenden Untersuchungsmethoden sind zum Nachweis der Phasen- und Gefügebeziehungen geeignet und wurden in der vorliegenden Arbeit benutzt:

- Die Hellfeldabbildung (HF) gestattet die Abbildung des Mikrogefüges, wobei kristalline Objekte, im Gegensatz zu amorphen Bestandteilen, beim Kippen der Probe Kontraständerungen aufweisen. Neben Korngrenzen und Phasengrenzen können auch Baufehler im HF sichtbar gemacht werden.
- Die Dunkelfeldabbildung (DF) ermöglicht durch die Auswahl diskreter, definierter Reflexe den Nachweis des Vorliegens einer kristallinen Phase. Amorphe Objekte können durch DF-Abbildung nicht sichtbar gemacht werden. Durch Auswertung des Beugungsbildes kann die Orientierung von Baufehlern ermittelt werden.
- Die Beugungsaufnahme (BG) stellt einen nahezu unverzerrten Schnitt durch das reziproke Gitter des beugenden Kristalls dar. Mindestens zwei Beugungsaufnahmen in unterschiedlicher Orientierung sind notwendig, um eine eindeutige Identifizierung der jeweiligen kristallinen Phase aufgrund der Struktur durchzuführen. Von zwei Kristallen gemeinsam erzeugte BG-Abbildungen erlauben die Bestimmung evtl. vorliegender bevorzugter Orientierungsbeziehungen.

Die Abstände der Reflexe im BG-Diagramm sind durch die Braggsche Gleichung definiert.

Die Auswertung der am TEM gemessenen EDA-Spektren mit der kommerziellen Software liefert semiquantitative Ergebnisse, die einen hohen Fehler beinhalten können. Wie bereits oben erwähnt, sind durch die energie-dispersive Methode nur Elemente mit einer Ordnungszahl  $>10$  nachweisbar.

Eine Verbesserung der Genauigkeit der Analysenergebnisse ist durch den Einsatz von Standardproben zur Kalibrierung des Systems TEM/EDA erzielbar. Die auf diese Weise ermittelten Korrekturfaktoren ermöglichen die Durchführung quantitativer Analysen nach der Verhältnismethode. Die Analysefehler der Methode betragen  $\approx 10\%$  (relativ) (vgl. Williams 1984, S. 82).

Die Grundlagen des Berechnungsverfahrens beschreiben Lorimer & Cliff (1976). Unter der Voraussetzung einer dünnen Probe ist das Verhältnis der charakteristischen Röntgenintensitäten für zwei beliebige Elemente unabhängig von der Probendicke. Für Mineralproben beträgt die maximal zulässige Probendicke typischerweise 100 nm bis 150 nm, in erster Näherung können unter dieser Bedingung Absorptions- und Fluoreszenzeffekte vernachlässigt werden. Die sich ergebende mathematische Beziehung lautet:

$$\frac{I_1}{I_2} = k \frac{c_1}{c_2} \quad (5)$$

$I_1$  und  $I_2$  stellen die beobachteten charakteristischen Röntgenintensitäten für Element (1) bzw. (2) dar,  $c_1$  und  $c_2$  sind die Gewichtsteile der beiden Elemente und  $k$  ist ein experimentell zu bestimmender Faktor, der für das jeweilige System unter den vorliegenden Bedingungen gültig ist.

Die Methode wurde zur Bestimmung der Al/Si-Verhältnisse der in KAB 78 vorliegenden Mullite eingesetzt (vgl. 4.1.2.3.2.). Zur Kalibrierung des benutzten Systems wurden zwei Glasproben (Körnerpräparate) der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  als Standardproben verwendet.

Zur Berechnung des molaren Verhältnisses für die Elemente Al und Si wurde obige Formel umgewandelt:

$$\frac{I_1}{I_2} \cdot k = \frac{C_{1,\text{Mol}}}{C_{2,\text{Mol}}} \quad (6)$$

unter Verwendung der Definition:

$$k = \frac{1}{k} \cdot \frac{\text{Molekulargewicht Element (1)}}{\text{Molekulargewicht Element (2)}} \quad (7)$$

$C_{1,\text{Mol}}$  und  $C_{2,\text{Mol}}$  stehen für die molaren Konzentrationen an Element (1) und Element (2).

Unter den vorliegenden Analysenbedingungen (Anregungsspannung 120 kV, Tilt-Winkel  $-20^\circ$ , Spot-size 140 nm bis 600 nm) ergab sich als Mittelwert aus sieben K-Wert-Bestimmungen unter Benutzung der oben beschriebene Glas-Eichproben ein Wert von  $K = 1,306$ .

Die anzuwendende Rechenformel lautet somit:

$$\frac{I_{Al}}{I_{Si}} \cdot 1,3 = \frac{C_{Al,Mol}}{C_{Si,Mol}} = \text{Molares Verhältnis} \frac{Al}{Si} \quad (8)$$

Die integralen Peak-Intensitäten  $I_{Al}$  und  $I_{Si}$  wurden unter Benutzung der EDAX-Software dem untergrundbereinigten Probenspektrum entnommen.

## 4. Experimentelle Ergebnisse

### 4.1. Untersuchungen an abfallfreiem Material

#### 4.1.1. Untersuchungen an den keramischen Rohstoffen

Wie bereits oben (2.2.) erwähnt, führt die Wärmebehandlung von Tonmineralien zu komplexen Mineralumwandlungen und -neubildungen. Für die keramischen Rohstoffe Kaolin und Bentonit werden die beim Sinterprozeß ablaufenden Reaktionen kontrovers diskutiert (Frage der Spinell-Übergangsphase beim Erhitzen von Kaolinit, vgl. 2.2.2.), bzw. ist der Reaktionsablauf abhängig vom Chemismus des Materials (unterschiedliche Reaktionen beim Tempern von Montmorillonit, vgl. 2.2.3.).

Um die bei der Herstellung der Keramik KAB 78 auftretenden Phasen- und Gefügeänderungen mit den Reaktionen der Ausgangsmaterialien vergleichen zu können, bzw. um eine eindeutige Zuordnung der Endprodukte zu den Rohstoffen zu ermöglichen, wurden Temperversuche an Kaolin und Bentonit durchgeführt und die dabei gebildeten Phasen im TEM untersucht.

##### 4.1.1.1. Chemismus und Phasengehalt der Rohstoffe

Die Rohstoffe lieferte KfK, die in Tab. 2 aufgelisteten Materialien wurden verwendet. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung erfolgte durch energiedispersive Analyse von Pulverpräparaten im Raster-Elektronenmikroskop (EDAX-Programm SQ, Analysen ohne Standardproben). Der Bestand an Mineralphasen wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie ermittelt. Tab. 2 gibt eine Übersicht zu Chemismus und Phasengehalt der keramischen Ausgangsmaterialien.

Tab. 2 : Chemismus und Phasengehalt der keramischen Rohstoffe

(\* Angabe in Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Materialbezeichnung	Chemische Zusammensetzung in			Molares Verhältnis Al/Si	Phasenbestand
	Mol.%	Gew.% Oxid			
Kaolin	Al	50,0	46,0	1,0 : 1	Kaolinit 1T (ASTM 14-164) $\alpha$ -Quarz (geschätzter Anteil: 10 Vol.%)
	Si	49,3	53,4		
	K	0,7	0,6		
Bentonit	Mg	5,1	3,6	0,44 : 1	Montmorillonit 15 Å (etwa ASTM 13-135 ist nicht eindeutig zuzuordnen) $\alpha$ -Quarz (viel) Kaolinit 1T (wenig)
	Al	25,8	22,9		
	Si	58,9	61,7		
	K	2,5	2,1		
	Ca	2,2	2,2		
	Fe	5,4	7,5*		
Kaolin/Bentonit 1:1 (Mischungsverhältnis = 1:1 Gewichtsteile)	Mg	3,2	2,3	0,63 : 1	nicht bestimmt
	Al	34,4	31,0		
	Si	54,5	57,9		
	K	3,2	2,7		
	Ca	1,1	1,1		
	Fe	3,6	5,1*		

#### 4.1.1.2. Probenherstellung

Die pulverförmigen Rohstoffe wurden folgender Vorbehandlung unterzogen:

- Trocknen bei T = 120°C über Nacht,
- 30' Tempern bei T = 600°C.

Danach erfolgte isothermes Sintern unter vorgegebenen T,t-Bedingungen. Zwecks Entfernung evtl. vorhandener Glasphase wurde an einem Teil der Proben eine Ätzbehandlung mit kochender NaOH (7 Gew.% NaOH) durchgeführt. Aus dem in Tab. 3 aufgeführten Probenmaterial wurden Körnerpräparate angefertigt und zur Untersuchung im TEM verwendet.

Tab. 3 : Herstellungsbedingungen des verwendeten Probenmaterials

Rohstoff	Sinterparameter		Ätzbehandlung
	t	T	
Kaolin	18h	900°C	
Kaolin	18h	1000°C	
Kaolin	2'	1100°C	
Kaolin	2'	1100°C	1 x 60' in kochender NaOH
Kaolin	2'	1100°C	2 x 60' in kochender NaOH
Kaolin	10'	1100°C	
Kaolin	24h	1100°C	
Bentonit	2'	1100°C	
Bentonit	10'	1100°C	
Bentonit	24h	1100°C	
Bentonit	24h	1200°C	
Kaolin/Bentonit 1:1	2'	1100°C	
Kaolin/Bentonit 1:1	2'	1100°C	2 x 60' in kochender NaOH
Kaolin/Bentonit 1:1	10'	1100°C	
Kaolin/Bentonit 1:1	24h	1100°C	

#### 4.1.1.3. TEM-Beobachtungen

##### 4.1.1.3.1. Kaolin

In der Probe Kaolin 18h 900°C ist als kristalliner Bestandteil eine Phase mit Spinellstruktur nachweisbar. Das nach einer Temperung von 18h bei 1000°C entstandene Gefüge ist in Abb. 6 gezeigt. Aus ehemaligem Kaolinit bildeten sich viele kleine Kristallite, deren Struktur durch Elektronenbeugung dem Spinelltyp zugeordnet werden kann, sowie einzelne Mullitkristallite.

Die Spinellkristallite weisen eine Korngröße von etwa 10 nm auf und liegen eingebettet in einer amorphen SiO<sub>2</sub>-reichen Matrix, die sich durch Ätzen mit kochender NaOH entfernen ließ. In Hellfeld-Aufnahmen ist nur ein schwacher Kontrast sichtbar. Eine Optimierung der Abbildungen erfolgte mit dem von McConnell und Fleet (1970) beschriebenen Verfahren der "Out-of-focus-microscopy": Elektronenoptische Abbildungen eines aus koexistierender amorpher und kristalliner Phase bestehenden Mikrogefüges lassen sich unter Anwendung einer Phasenkonversionstechnik optimieren. Während zur Hellfeld-darstellung kristalliner Objekte der erzeugte Beugungskontrast dienlich ist, beeinflussen inhomogene Bestandteile, ungeachtet des Grades ihrer Kristallinität, die Phasenverteilung des Elektronenstrahls. Nach Umformung der entstehenden Phasenmodulationen in Amplitudenmodulationen können diese durch geringes Defokussieren zur Bilderzeugung benutzt werden.

Das Beugungsdiagramm (Abb. 6b) der Spinellphase zeigt diffuse, linsenförmige Reflexe. Ihre diffuse Ausbildung wird vermutlich durch eine schwache Kristallinität und/oder das Vorliegen kleinerer Kristallite (im nm-Bereich) erzeugt. Die symmetrische Anordnung der Reflexe im Winkel von jeweils 30° bzw. 60° beweist die vorliegende Vorzugsorientierung der Kristallite. Die Gittermetrik stimmt mit der Struktur des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überein.

Vereinzelt vorliegende Mullitkristalle sind in Hellfeld-Aufnahmen am stärkeren Kontrast zu erkennen, die Korngröße beträgt etwa 50 nm. Die Mullitreflexe sind scharf, es liegt eine orientierte Verwachsung vor:

$\langle 002 \rangle$  Mullit ||  $\langle 440 \rangle$  Spinellphase ·

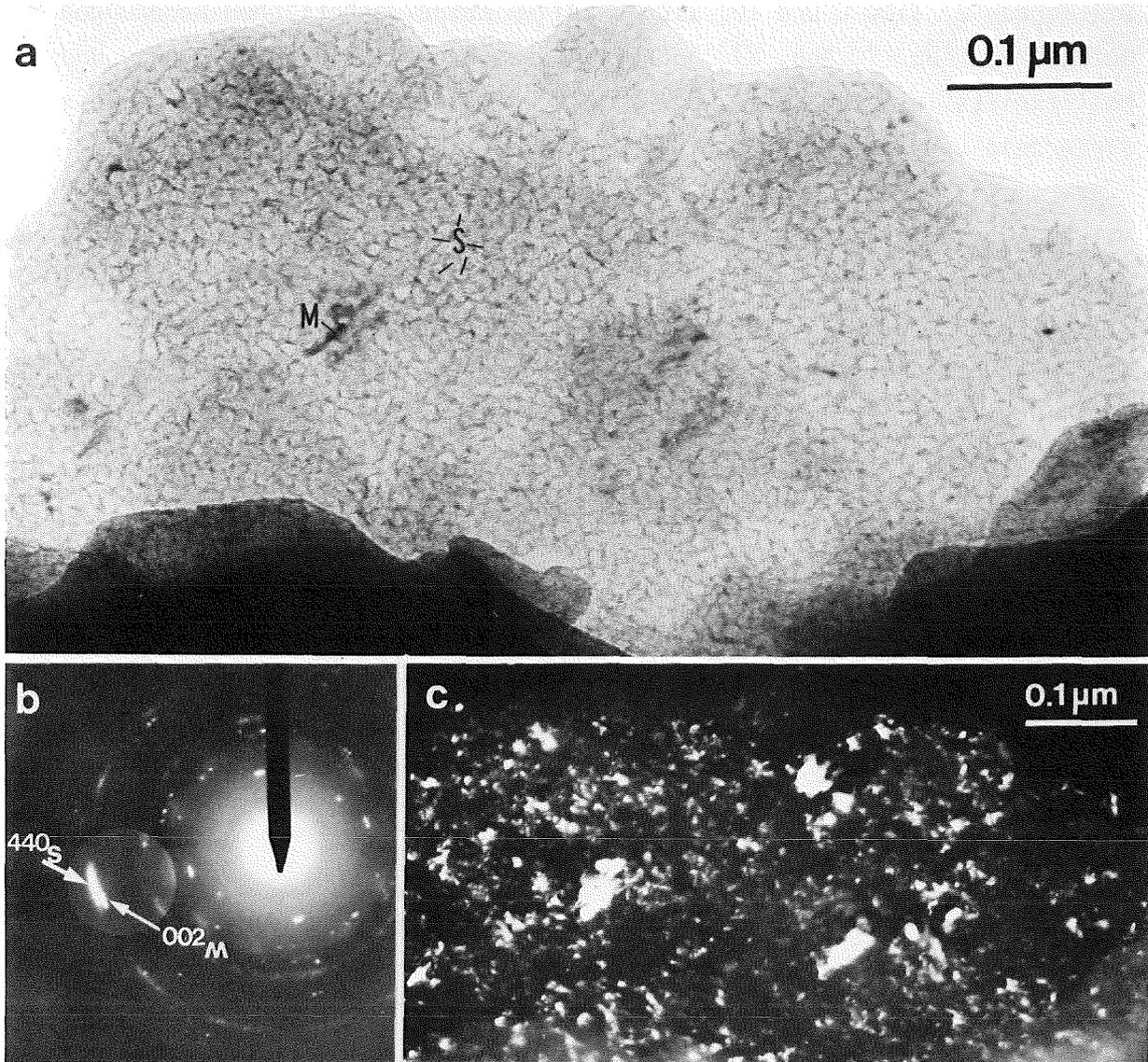
Die Proben 2' 1100°C und 10' 1100°C zeigen keine wesentlichen Änderungen im Gefügebild (Abb. 7, Abb. 8). Auch in diesen Proben sind Spinellphase und Mullitkristalle nachweisbar, der Mullitgehalt nimmt mit Verlängerung der Sinterzeit von 2' auf 10' geringfügig zu.

Mit EDA wurden Al- und Si-Gehalt bestimmt. Der Chemismus der untersuchten Proben entspricht dem des Kaolinit, das molare Verhältnis Al/Si beträgt 1:1. Alkaliätzung mit kochender NaOH (7 Gew.%) zwecks Entfernung der amorphen Phase lieferte für die Spinellkörnchen im Material 2' 1100° C eine Zusammensetzung von Al/Si = 21 : 1, das entspricht 95 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5,4 Gew.% SiO<sub>2</sub> und läßt auf das Auftreten von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Übergangsphase bei der Mullitentstehung aus Kaolinit schließen.

Widersprüchliche Ergebnisse ergaben sich für die Proben 2' 1000°C, 60' NaOH und 2' 1100°C, 2 x 60' NaOH . Die geätzten Bereiche enthielten neben Spinellphase auch Mullit, die Werte für Al/Si lagen zwischen 2,6 : 1 und 3,9 : 1. Vermutlich ist für den hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalt außer der Anwesenheit von Mullit auch die Anwendung ungenügender Mengen Alkali während des Ätzprozesses verantwortlich, so daß Anteile an amorpher Phase die Analysenergebnisse verfälschen.

Langzeitiges Tempern (t = 24h) bei T = 1100°C führte zur Ausbildung vieler Mullitnadeln und -leisten. Der in Abb. 9 gezeigte Gefügebrauch enthält zahlreiche Mullitkristalle mit einer relativ einheitlichen Korngröße von etwa 0,02  $\mu$ m x 0,2  $\mu$ m, die Nadeln scheinen symmetrisch zueinander angeordnet zu sein. An einigen Stellen erkennt man orientierte Kristalle, die Winkel von 60° zueinander bilden. Die Beugungsaufnahme (Abb. 9b) zeigt durch Vielkristallbeugung in Ringen angeordnete scharfe Reflexe, der aus der bevorzugten Anordnung resultierende Effekt wird vermutlich durch die Mittelung über einen relativ großen Probenbereich überdeckt.

An einigen anderen Probenstellen dieses Materials wurden keine einheitliche Mullitkorngröße und keine bevorzugte Orientierung der Kristalle beobachtet.



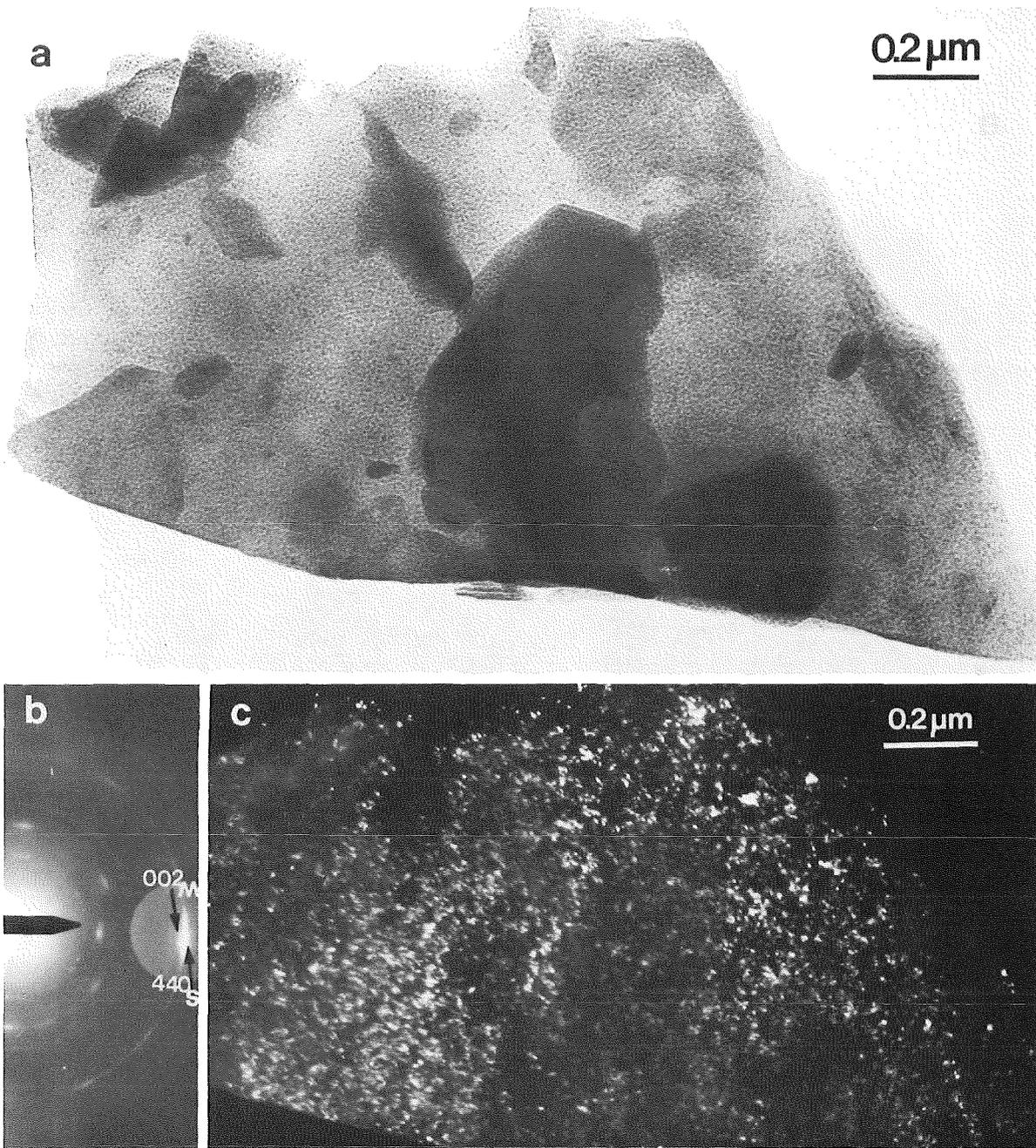
**Abb. 6a-c: Probe Kaolin 18h 1000°C.**

a) HF-Aufnahme, aus Kaolinit bildeten sich viele kleine Kristallite (S), die Spinellstruktur aufweisen. Ihre Korngröße beträgt etwa 10 nm, die umgebende Matrix besteht aus amorpher  $\text{SiO}_2$ -reicher Phase. Die kontrastreicheren Ausscheidungen bestehen aus Mullit (M), hier liegen Korngrößen von max. 50 nm vor.

b) BG-Aufnahme, die Spinellphase erzeugt diffuse, linsenförmige Reflexe, die Mullitreflexe sind scharf ausgebildet. Es tritt eine orientierte Verwachsung auf:  $\langle 002 \rangle_{\text{Mullit}} \parallel \langle 440 \rangle_{\text{Spinellphase}}$

c) DF-Aufnahme, viele kleine Spinellkörner und größere Mullitkristallite im Beugungscontrast. Die Abbildung erfolgte mit den Reflexen  $(002)_{\text{Mullit}}$  und  $(440)_{\text{Spinell}}$ .

EDA ergab für den abgebildeten Probenbereich: Al/Si = 0,96 : 1 (Spuren von K und Fe, ca. 1 Mol.% Mg).



**Abb. 7a-c: Probe Kaolin 2' 1100°C.**

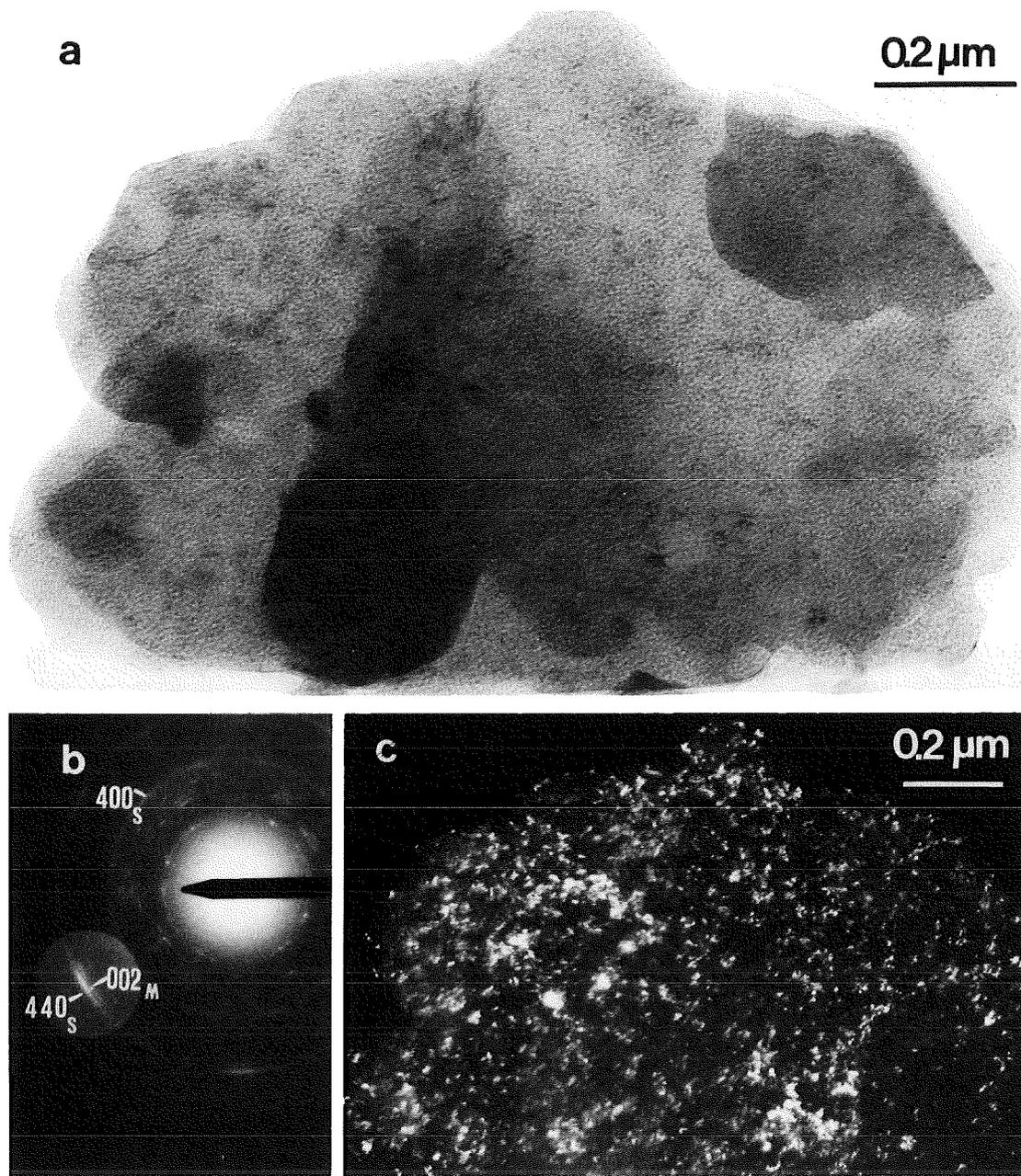
a) Die HF-Aufnahme zeigt 10 nm große Kristallite, die aus Spinellphase bestehen, Mullit ist in dieser Abbildung nicht zu erkennen.

b) Eine BG-Aufnahme aus diesem Probenbereich beweist das Vorliegen von Mullit neben Spinellphase, wiederum gilt die Orientierungsbeziehung

$\langle 002 \rangle_{\text{Mullit}} \parallel \langle 440 \rangle_{\text{Spinellphase}}$

c) DF-Aufnahme, Spinellphase und Mullit im Beugungscontrast, abbildende Reflexe waren  $(002)_{\text{Mullit}}$  und  $(440)_{\text{Spinell}}$ .

EDA ergab für diese Probenstelle: Al/Si = 0,90 : 1 (Spuren von Fe, ca. 1 Mol.% K, 1,5 Mol.% Mg).



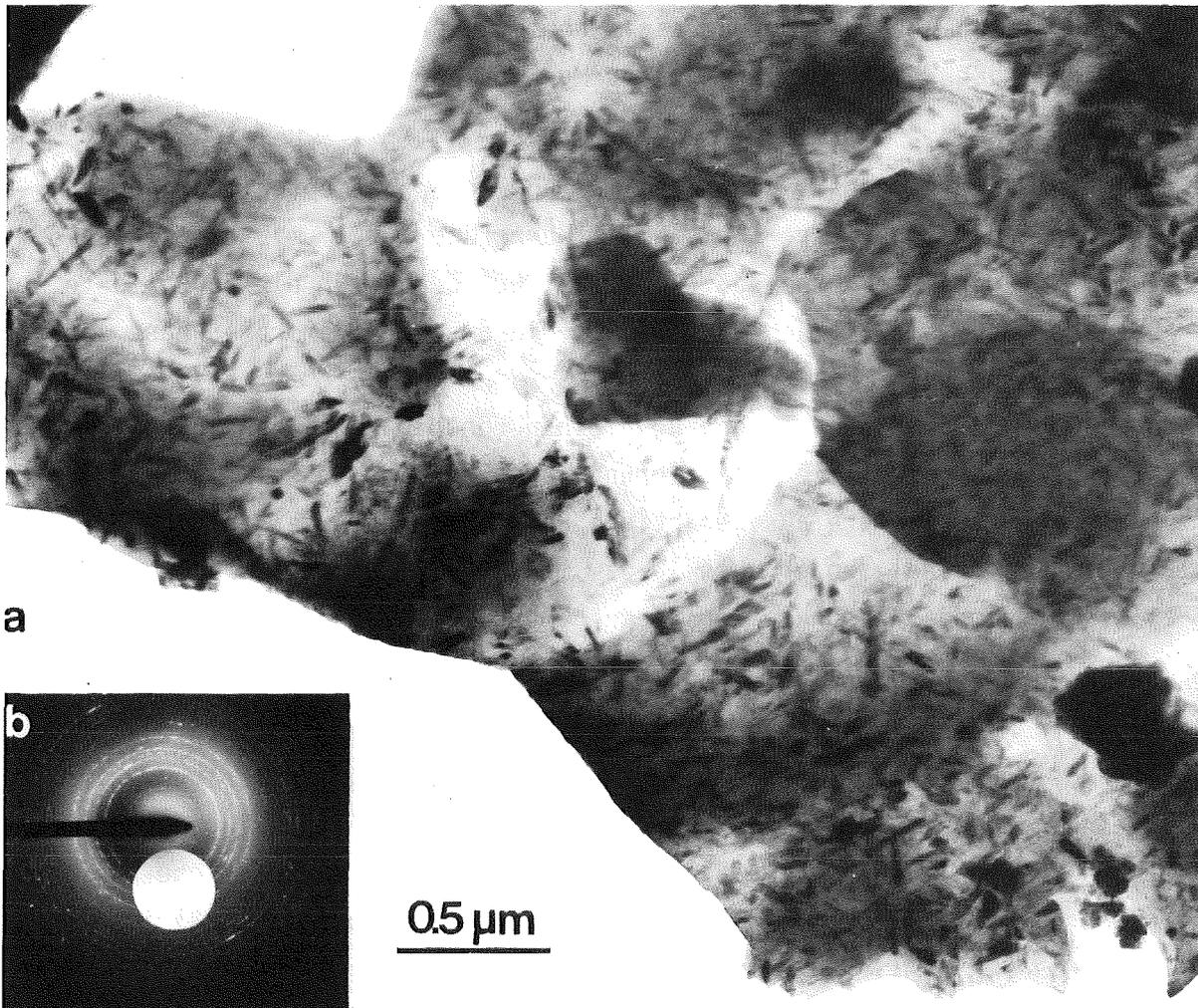
**Abb. 8a-c: Probe Kaolin 10' 1100°C.**

a) HF-Aufnahme, die Zunahme der Temperzeit von 2' auf 10' beeinflusst das Spinellgefüge nicht. Die kontrastreicheren Kristallite bestehen aus Mullit, es ist eine Zunahme des Mullitgehaltes erkennbar.

b) Die BG-Aufnahme erlaubt die Identifizierung von Mullit und Spinellphase, es tritt die bereits beschriebene Orientierungsbeziehung auf.

c) Zugehörige DF-Aufnahme mit den Reflexen  $(002)_{\text{Mullit}}$  und  $(440)_{\text{Spinell}}$ .

EDA lieferte für den gesamten Probenbereich: Al/Si = 1,0 : 1 (ca. 1 Mol.% Fe, 2 Mol.% K, 2 Mol.% Mg).



**Abb. 9a-b: Probe Kaolin 24h 1100°C.**

a) HF-Aufnahme, nach langzeitiger Temperung des Kaolinites bei  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  ist keine Spinellphase mehr vorhanden, das gesamte dargestellte Gefüge wird von einer Vielzahl von Mullitnadeln (Größe ca.  $20\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ ) gebildet. An einigen Probenstellen ist eine Orientierung der Mullitkristalle im Winkel von jeweils  $60^{\circ}$  bzw.  $120^{\circ}$  zueinander offensichtlich.

b) Die BG-Aufnahme zeigt eine ringförmige Anordnung der Mullitreflexe, verursacht durch Vielkristalldiffraktion. Es ist keinerlei Vorzugsorientierung nachweisbar.

EDA ergab für den gesamten Probenbereich:  $\text{Al/Si} = 0,94 : 1$  (Spur Fe, ca. 2 Mol.% K).

#### 4.1.1.3.2. Bentonit

Temperung des im Bentonit vorliegenden Montmorillonits unter den Bedingungen 2' 1100°C und 10' 1100°C führte zur Ausscheidung von Mg-Fe-Al-Spinellkristallen, nach langer Temperzeit (t = 24h) lag Mullit vor. Chemische Inhomogenitäten des Ausgangsmaterials beeinflussen das entstehende Gefüge. Kritische Größen hierfür scheinen der Mg- und der Fe-Gehalt zu sein, wie die folgenden Beobachtungen zeigen.

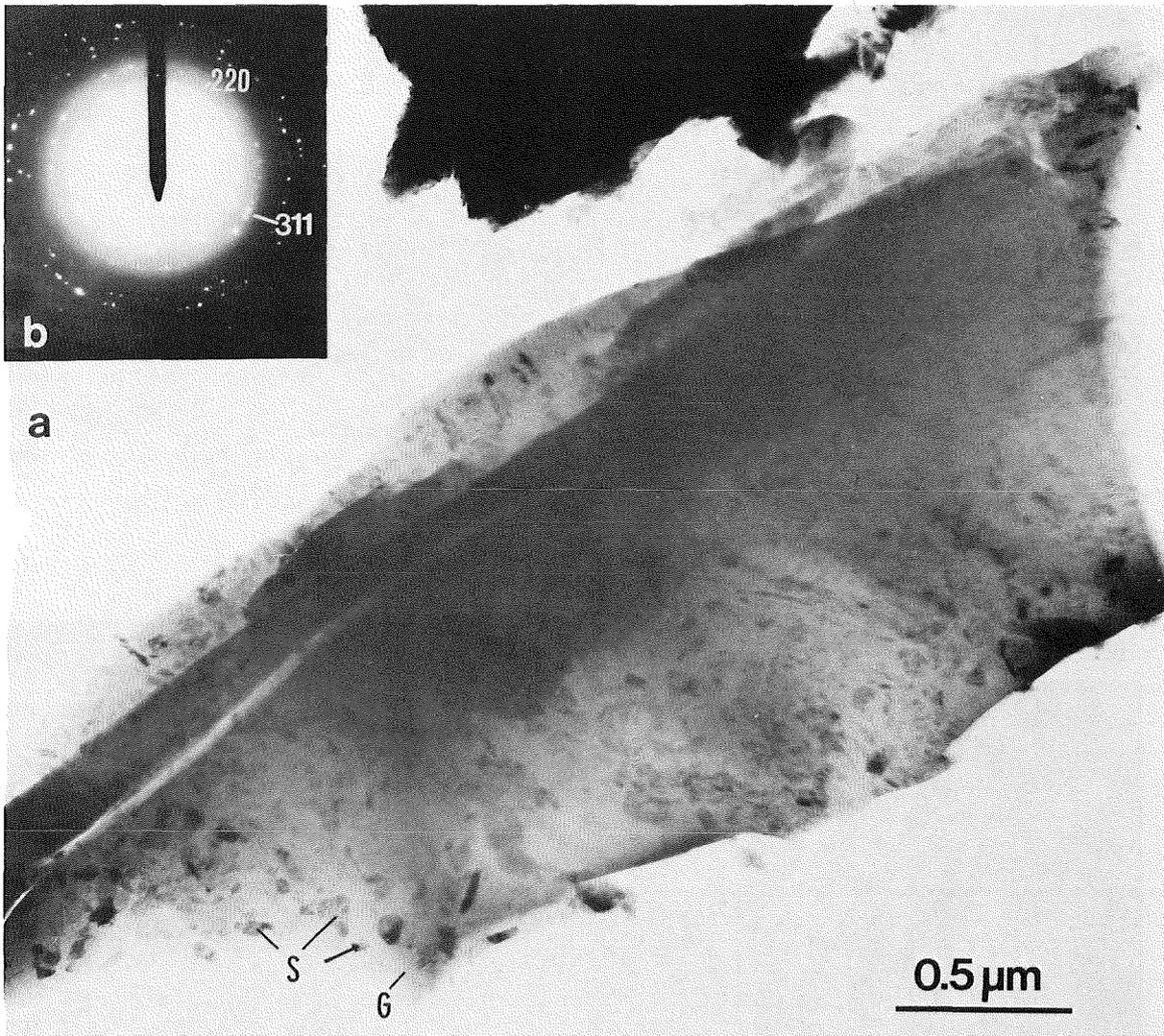
Probenstellen mit relativ niedrigem Mg- und Fe-Gehalt enthalten nach 2' 1100°C zahlreiche Spinellkristalle (Korngröße < 0,1 µm), die keinerlei bevorzugte Anordnung aufweisen (Abb. 10). EDA ergab für die abgebildete Probenstelle 6 Mol.% Mg und 4 Mol.% Fe. Die umgebende amorphe Phase enthält Al/Si im Verhältnis 0,18 : 1.

Höhere Gehalte an Mg und Fe bedingen einen höheren Anteil an Spinell und eine zunehmende parallele Orientierung der ausgeschiedenen Kristalle zueinander. Ausschnitte aus derartigen Probenbereichen zeigen die Abb. 11, 12 und 13, die Analysen ergaben 10 bzw. 11 Mol.% Mg sowie 12 bzw. 21 Mol.% Fe. Die umgebende Glasphase weist einen hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalt auf.

Abb. 14 bestätigt den Einfluß des Mg- und Fe-Gehaltes für das 10' 1100°C getemperte Material. Während im linken, unteren Probenanteil (EDA: 3 Mol.% Mg, 4 Mol.% Fe) Spinelle ohne bevorzugte Orientierung in glasiger Matrix ausgeschieden wurden, läßt der rechte Probenbereich mit geringfügig höherem Mg- und Fe-Gehalt (EDA: 5 Mol.% Mg, 5 Mol.% Fe) eine symmetrische Anordnung von Spinellkristallen erkennen. Die amorphe Matrix enthält Al/Si im Verhältnis 0,25 : 1. Neben Spinell wurde in dieser Probe auch eine Mullitleiste gefunden, dieser Tatbestand dokumentiert den Beginn der Mullitentstehung unter den vorliegenden Bedingungen.

Weitere Untersuchungen unter Erhöhung der Sinterzeit (t = 24h) bzw. Sinter-temperatur (T = 1200°C) bestätigten, daß Mullit und Glasphase die stabilen Hochtemperaturphasen des Montmorillonits sind. An Mg-,Fe-armen Stellen wurden Mullitnadeln bzw. -leisten in Glasphase ausgeschieden, wie in Abb. 15 für die Probe 24h 1100°C aufgezeigt. Einige der abgebildeten Mullitkristalle weisen einen Zonarbau auf.

In Mg-,Fe-reichen Probenbereichen mit hoher Spinell-dichte entstanden große xenomorphe Mullitkörner, dies wurde im Probenmaterial KAB 78 nachgewiesen (vgl. Abb. 31 und Abb. 33).



**Abb. 10a-b: Probe Bentonit 2' 1100°C.**

a) HF-Aufnahme, aus Montmorillonit mit relativ niedrigem Fe- bzw. Mg-Gehalt bildete sich Mg-,Fe-,Al-Spinell (S) in amorpher SiO<sub>2</sub>-reicher Matrix (G). Die Spinellkörner weisen Korngrößen < 100 nm auf und zeigen keine bevorzugte Orientierung.

b) Zugehörige BG-Aufnahme, zahlreiche Spinellkristalle erzeugen in Ringen angeordnete Reflexe.

EDA lieferte folgende Werte (in Mol.%):

- gesamter Probenbereich: 6 Mg, 26 Al, 60 Si, 2 K, 1 Ca, 4 Fe,

- Matrix: Al/Si = 0,18 : 1,

- Spinell: Mg<sub>1</sub>Fe<sub>0,6</sub>Al<sub>2,6-3,0</sub>Si<sub>2,0-5,5</sub>O<sub>x</sub> (der hohe Si-Anteil entstammt vermutlich der umgebenden Glasphase).

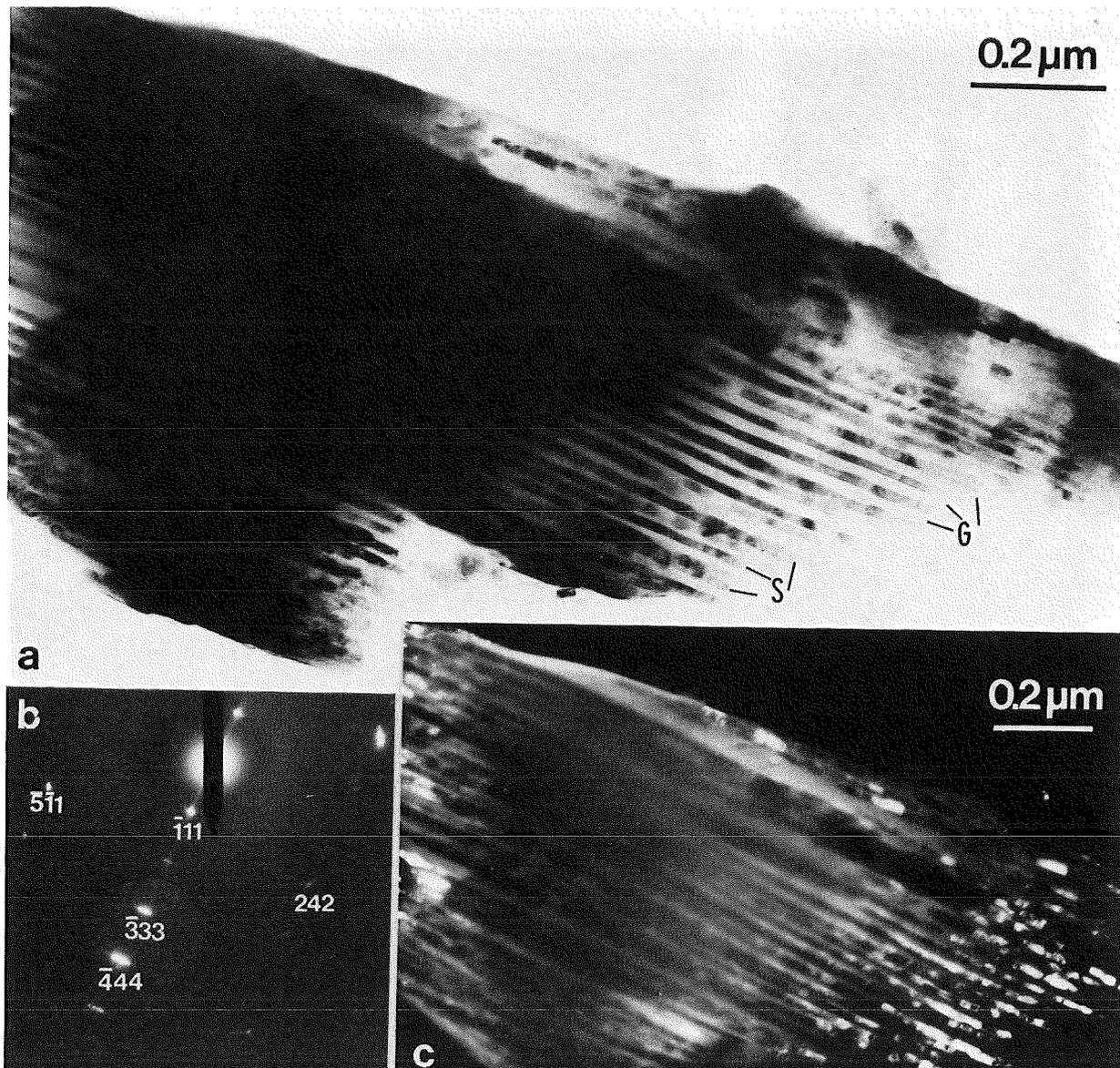


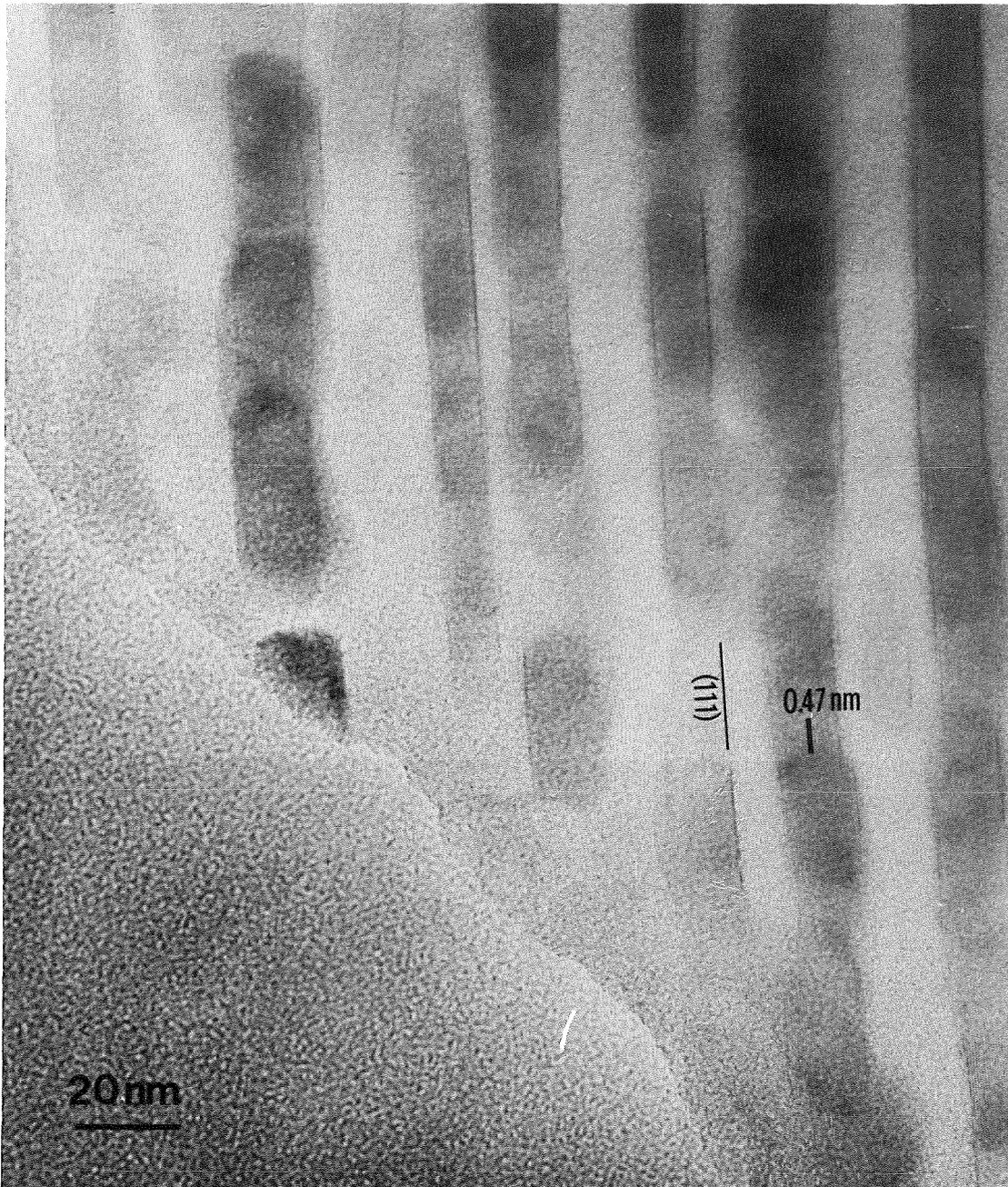
Abb. 11a-c: Probe Bentonit 2' 1100°C.

a) HF-Aufnahme, Montmorillonit mit hohem Fe- und Mg-Gehalt unterliegt verstärkter Spinellbildung. Zueinander parallel orientierte Ausscheidungen stengelförmiger Spinellkristalle (S) (Durchmesser: etwa 20 nm) durchziehen das gesamte abgebildete Bruchstück (Länge > 1,5  $\mu\text{m}$ ). Sie sind umgeben von amorpher Phase (G).

b) und c): BG- und DF-Abbildung beweisen die parallele Anordnung der Spinelleisten. Die DF-Abbildung erfolgte mit den Reflexen  $3\bar{3}3$  und  $4\bar{4}\bar{4}$ .

EDA (in Mol.%):

- gesamter Probenbereich: 10 Mg, 26 Al, 49 Si, 1,5 K, 1 Ca, 12 Fe,
- Stengelförmige Kristalle:  $\text{Mg}_1\text{Fe}_{1,1-1,8}\text{Al}_{2,6-2,8}\text{Si}_{2,1-2,9}\text{O}_x$ ,  
Si und ein Teil des Al entstammen vermutlich der umgebenden amorphen Phase.



**Abb. 12: Probe Bentonit 2' 1100°C.**

HF-Aufnahme, Ausschnitt aus Abb. 11a, die  $\{111\}$ -Netzebenen ( $d = 0,47 \text{ nm}$ ) der Spinellkristalle verlaufen parallel zur Nadelachse, die parallele Orientierung der Kristallite zueinander ist erkennbar.

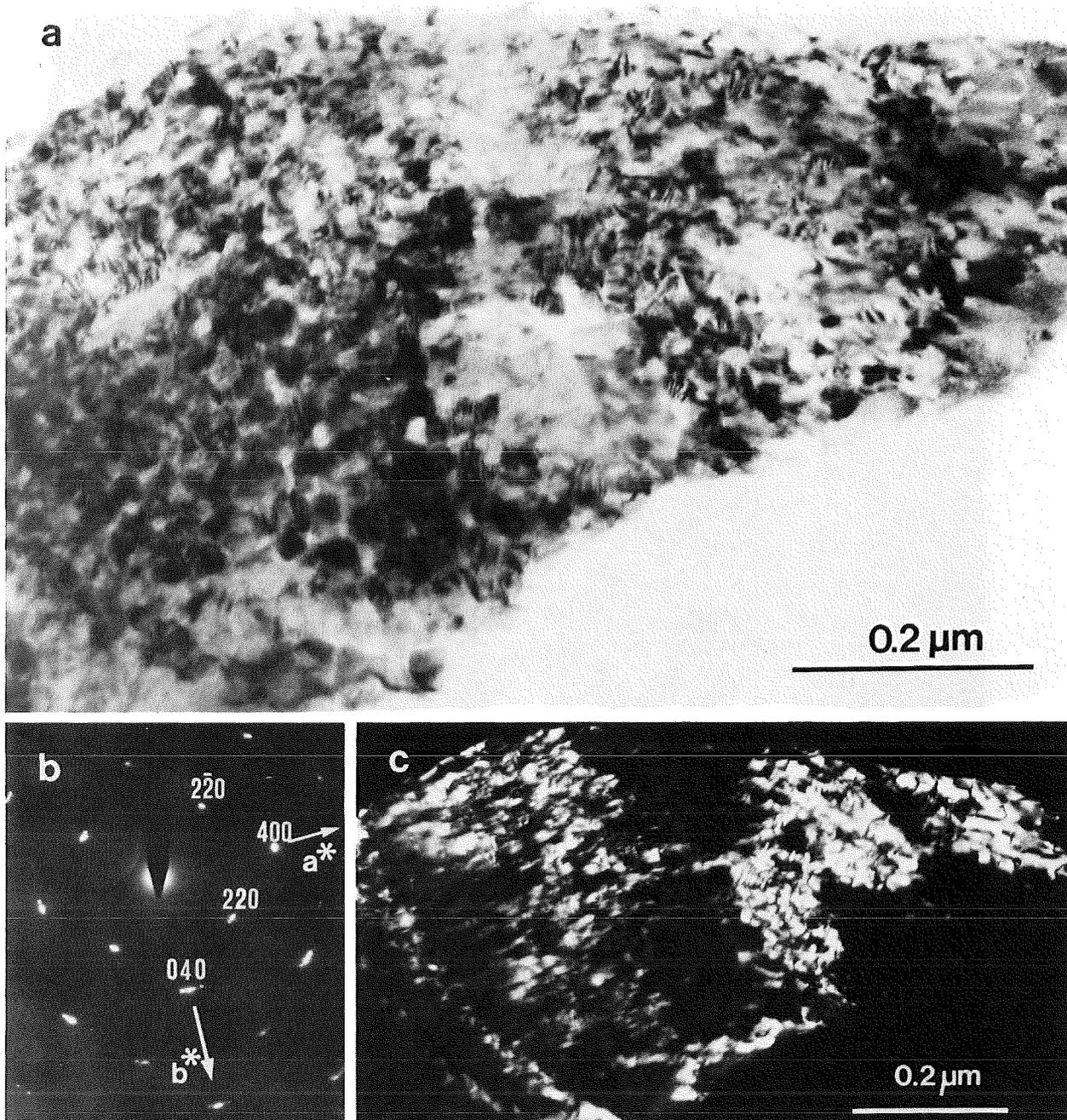


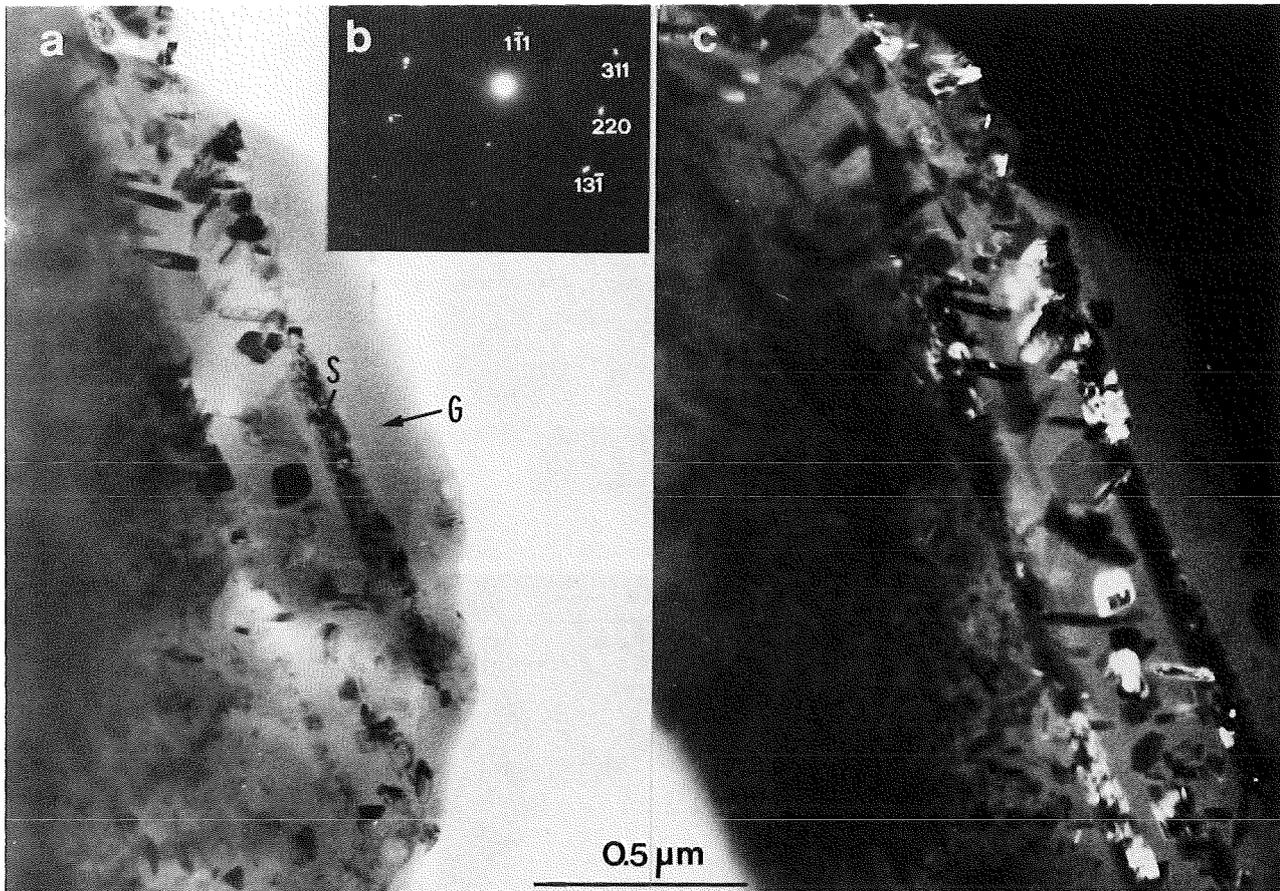
Abb. 13a-c: Probe Bentonit 2' 1100°C.

a) HF-Aufnahme, auch an dieser Probenstelle entstanden Mg-,Fe-,Al-Spinelle aus Mg- und Fe-reichem Montmorillonit.

b) und c): BG- und DF-Abbildung beweisen die parallele Anordnung der Kristalle über einen großen Probenbereich,  $g = 220$ .

EDA ergab (in Mol.%):

-für den abgebildeten Probenbereich: 11 Mg, 27 Al, 39 Si, 1 K, 21 Fe.



**Abb. 14a-c: Probe Bentonit 10' 1100°C.**

a) HF-Aufnahme, diese Probenstelle zeigt den Einfluß des Mg- und Fe-Gehaltes auf das Gefüge der aus Montmorillonit gebildeten Mg-,Fe-,Al-Spinelle. Die im linken, unteren Probenenteil ausgeschiedenen Kristalle weisen keinerlei bevorzugte Orientierung auf, der rechte Probenbereich ist geringfügig Mg- und Fe-reicher und läßt eine symmetrische Anordnung von Spinellkristalliten (S) erkennen. Die Matrix besteht aus glasiger Phase (G). In dieser Probe wurde neben Spinell auch eine Mullitleiste gefunden.

b) und c): BG- und DF-Aufnahme ( $g = 220 + 311$ ) beweisen die zum Teil vorliegende parallele Orientierung der Spinelle im rechten Teil der Probe.

EDA ergab (in Mol.%):

- linker, unterer Probenenteil: 3 Mg, 28 Al, 61 Si, 2 K, 2 Ca, 4 Fe,
- rechter Probenbereich: 5 Mg, 31 Al, 55 Si, 2 K, 2 Ca, 5 Fe,
- stengelförmige Spinelle: etwa  $Mg_{1,0}Fe_{0,7}Al_{3,5}Si_{1,5}O_x$ , der Si-Anteil wird vermutlich durch miterfaßte Glasphase hervorgerufen.
- amorphe Matrix: Al/Si = 0,25 : 1.

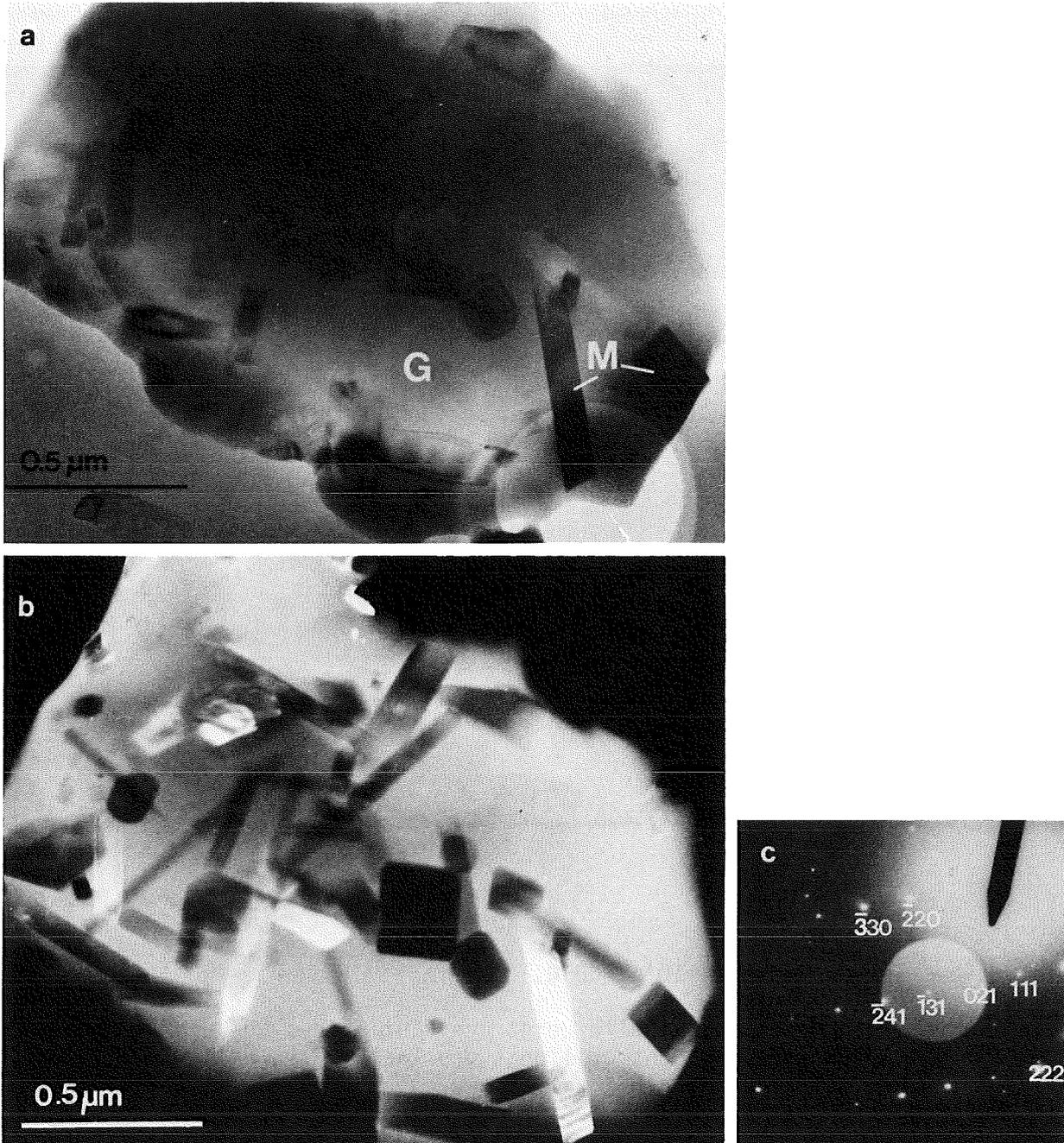


Abb. 15a-c: Probe Bentonit 24h 1100°C.

a) HF-Aufnahme, aus ehemaligem Mg- und Fe-armem Montmorillonit entstanden in dieser Probe Mullitnadeln und -leisten (M), ihre Korngröße beträgt ca.  $0,1 \mu\text{m} \times 0,6 \mu\text{m}$ , sowie eine amorphe  $\text{SiO}_2$ -reiche Matrix (G). Einige Mullite weisen in den Randbereichen eine Änderung des Beugungskontrastes auf.

b) DF-Aufnahme, Mullite gleicher Orientierung sind in Kontrast,  $g = (021 + \bar{1}21 + \bar{2}41)$ .

c) Zu b) zugehörige BG-Aufnahme.

EDA lieferte für den gesamten Probenbereich (in Mol.%):  
3 Mg, 24 Al, 61 Si, 4 K, 2 Ca, 5 Fe.

#### 4.1.1.3.3. Kaolin/Bentonit 1:1

Die Reaktionen der Gemengebestandteile unterscheiden sich nicht von denen der unvermischten Ausgangsmaterialien.

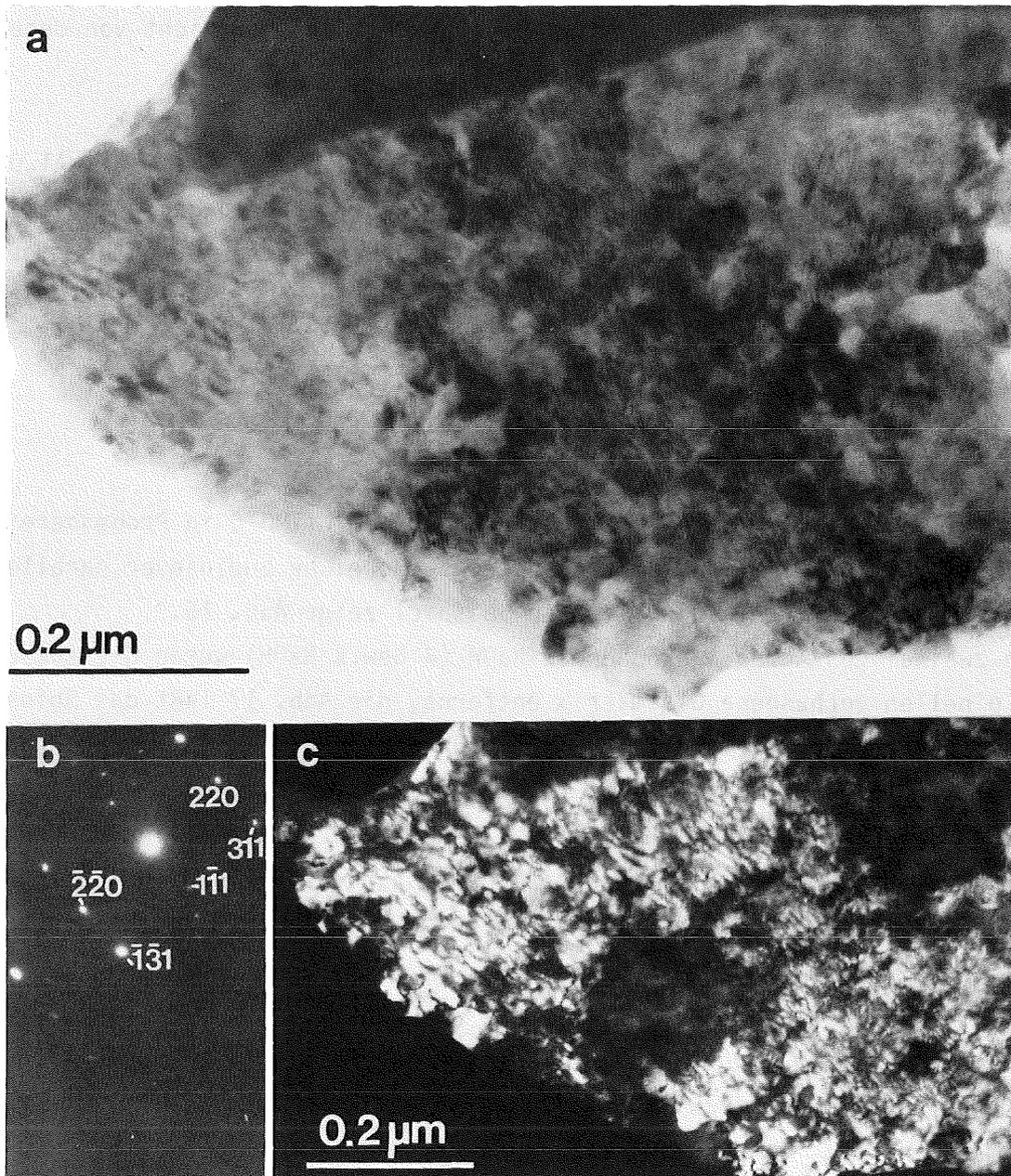
Aus Kaolinit bildeten sich in den Proben 2' 1100°C und 10' 1100°C  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mullit in orientierter Verwachsung, wie vorhergehend beschrieben. Das Material 24h 1100°C enthält Mullitleisten ohne bevorzugte Anordnung, ihre Korngröße beträgt etwa 0,09 µm x 0,3 µm. Die EDA zeigt, daß der Kaolinit an dieser Probenstelle einen höheren Gehalt an Verunreinigungen enthielt, folgende Zusammensetzung wurde bestimmt (in Mol.%):

2 Mg, 1 K, 0,6 Ca, 1,6 Fe; Al/Si = 1,0 : 1.

Montmorillonit enthält nach einer Temperung von 2' 1100°C in Probenbereichen mit hohem Mg- und Fe-Gehalt ausgedehnte Bereiche zueinander parallel orientierter Mg-, Fe-, Al-Spinelle, ein Beispiel zeigt Abb. 16.

Durch zweimaliges Ätzen in kochender NaOH (7 Gew.% NaOH) wurde die zwischen den Spinellen vorhandene Glasmatrix entfernt, die Abb. 17 läßt das Spinellgefüge in der Probe 2' 1100°C, 2 x 60' NaOH erkennen. Die Anordnung der Kristallite erinnert an ein Webmuster, EDA ergab für die Zusammensetzung im geätzten Bereich: Mg<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,6</sub>Al<sub>1,7</sub>Si<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>. Durch Übereinanderliegen dünner Kristalle, deren Gitter gleiche Netzebenenabstände aufweisen und geringfügig gegeneinander verdreht sind, entsteht das in Abb. 18 abgebildete Rotationsmoiré (vgl. Hirsch et al. 1965).

Die Proben 10' 1100°C und 24h 1100°C weisen für Montmorillonit die Bildung von Mg-Fe-Al-Spinellen bzw. von Mullit nach analogem Schema, wie für unvermengten Bentonit dokumentiert, auf.

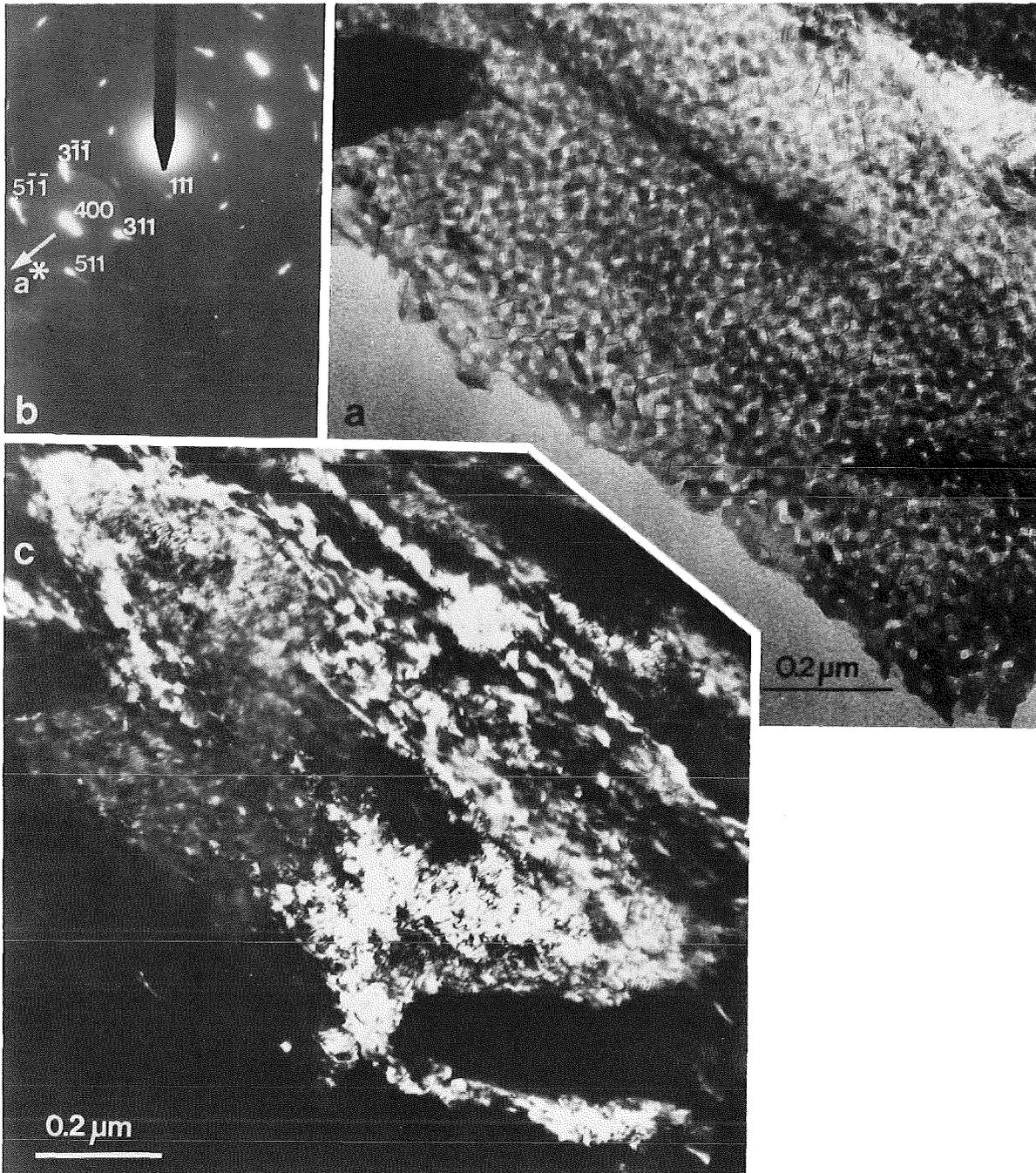


**Abb. 16a-c: Probe Kaolin/Bentonit 1:1, 2' 1100°C.**

a) HF-Aufnahme, aus Montmorillonit mit hohem Mg- und Fe-Gehalt bildeten sich, wie in Kaolinit-freien Proben, über ausgedehnte Bereiche zueinander parallel orientierte Mg-, Fe-, Al-Spinelle.

b) und c): BG- und DF-Aufnahme beweisen die bevorzugte Orientierung der Kristallite ( $g = 13\bar{1}$ ).

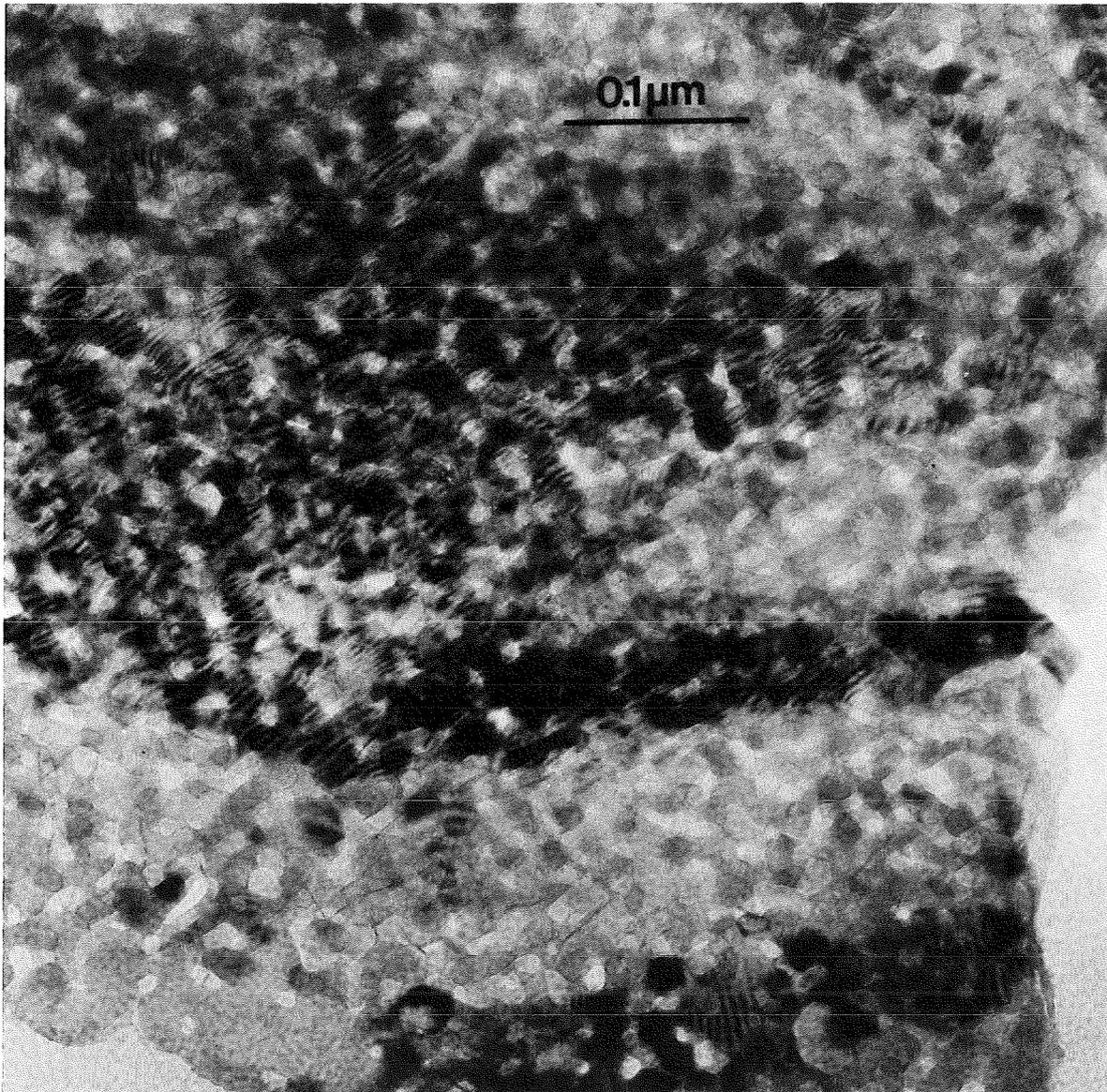
EDA lieferte für den abgebildeten Probenbereich (in Mol.%):  
20 Mg, 22 Al, 35 Si, 1 Ca, 22 Fe.



**Abb. 17a-c: Probe Kaolin/Bentonit 1:1, 2' 1100°C, 2 x 60' NaOH.**

a) HF-Aufnahme, durch eine Ätzbehandlung mit NaOH wurde die amorphe Phase entfernt und das von den Mg-, Fe-, Al-Spinellen gebildete Gefüge freigelegt.  
b) und c): BG- und DF-Aufnahme beweisen die parallele Orientierung der Kristallite zueinander.

EDA ergab für den gesamten Probenbereich (in Mol.%):  
21 Mg, 36 Al, 10 Si, 1 Ca, 33 Fe,  
dies entspricht einer Zusammensetzung von  $Mg_{1,0}Fe_{1,6}Al_{1,7}Si_{0,5}O_x$ .



**Abb. 18: Probe Kaolin/Bentonit 1:1, 2' 1100°C, 2 x 60' NaOH.**

HF-Aufnahme, der Ausschnitt aus Abb. 17a verdeutlicht die Anordnung der Spinellkristallite, deren orientierte Überlagerung das Moirémuster erzeugt. Die zwischen den Körnchen befindlichen Poren waren vor der Ätzbehandlung mit amorpher Phase gefüllt.

#### 4.1.2. Untersuchungen an KAB 78

##### 4.1.2.1. Probenherstellung

Aus einem Laborextruder stranggepreßte, feuchte Grünlinge (Wassergehalt etwa 16 Gew.%, Lieferung durch KfK) der Zusammensetzung KAB 78 wurden einer Vorbehandlung unterzogen:

- Trocknung über Nacht bei  $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,
- 30' Tempern bei  $T = 600^{\circ}\text{C}$ .

Während dieser Wärmebehandlung sollte die Umwandlung



vollständig abgelaufen sein.

Im Anschluß an die Vorbehandlung wurden isotherme Brennversuche unter definierten Bedingungen durchgeführt. Der gewählte Temperaturbereich lag zwischen  $950^{\circ}\text{C}$  und  $1510^{\circ}\text{C}$ , die Sinterzeiten wurden zwischen 2' und 39,5h variiert. Die Abkühlung der gesinterten Proben erfolgte durch Abschrecken an Luft.

Die Probe HP 1 wurde durch einaxiales Heißpressen hergestellt, der bei der Sinterung angelegte Druck betrug 65 MPa, die Temperatur lag bei  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ . Die erreichte Rohdichte des Produktes wird vom KfK mit  $\rho = 3,09 \text{ g/cm}^3$  angegeben.

##### 4.1.2.2. Röntgenographische Untersuchungen

###### 4.1.2.2.1. ZTU-Diagramm

Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurden die jeweils vorliegenden kristallinen Phasen bestimmt und in Tab. 4 zusammengestellt. Die angegebenen Volumenanteile wurden aus den Intensitäten der Hauptpeaks abgeschätzt.

Ab einer Temperatur von 1000°C ist Mullitbildung nachweisbar, der Mullitanteil nimmt mit steigender Sinterzeit bzw. -temperatur zu. Im Bereich von 1045°C bis 1140°C liegt als weitere kristalline Phase  $\alpha$ -Cristobalit vor. Der im Rohmaterial Kaolin und Bentonit enthaltene  $\alpha$ -Quarz ist bis zu einer Temperatur von 1350°C vorhanden.

Als stabile Phasen in den bei hoher Temperatur (1505°C bis 1510°C) bzw. langer Sinterzeit (39,5h, 1350°C) hergestellten Proben treten Korund und Mullit auf.

Der Phasenbestand der Probe HP 1 (heißgepreßte Probe) entspricht dem für die Probe KAB 78, 30' 1045°C gefundenen.

Das erste röntgenographisch erkennbare Auftreten von Mullit ergab das in Abb. 19 dargestellte Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild (ZTU-Diagramm). Die Nachweisgrenze der angewendeten Röntgenmethode betrug  $\geq 3\%$  Mullit. Für Zeiten unterhalb 2' ist keine Aussage möglich, da dieser Wert die kürzeste, experimentell erfaßte Versuchszeit darstellt.

Nach Putnis und McConnell (1980) läßt sich die Keimbildungsgeschwindigkeit I darstellen als Produkt aus thermodynamischem Therm und Diffusionstherm:

$$I = K \cdot e^{-\Delta G^*/RT} \cdot e^{-H_a/RT} \quad (9)$$

I : Keimbildungsgeschwindigkeit

K : Konstanter Faktor

$\Delta G^*$  : Aktivierungsenergie der Keimbildung

$H_a$  : Aktivierungsenthalpie der Diffusion

R : Allgemeine Gaskonstante

T : absolute Temperatur

Die Aktivierungsenergie der Keimbildung ( $\Delta G^*$ ) bestimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit bei Temperaturen nahe der Gleichgewichtstemperatur (thermodynamische Komponente). Die Aktivierungsenthalpie der Diffusion ( $H_a$ ) beschreibt die Änderung der Keimbildungsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur (kinetischer Faktor).

Aus einem experimentell bestimmten ZTU-Schaubild können, nach Umzeichnen in ein Diagramm mit den Koordinaten  $1/T$  und  $\ln t$ ,  $\Delta G^*$  und  $H_a$  ermittelt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode ist bei Putnis und McConnell (1980, Kapitel 6.2.) zu finden.

Der im ZTU-Schaubild zur Mullitbildung in KAB 78 eingetragene Kurvenverlauf (Abb. 19) lieferte das in Abb. 20 dargestellte Diagramm  $\ln t$  gegen  $1/T$ . Die Steigung des linearen Kurventeils entspricht  $H_a \cdot \Delta G^*$  stellt eine temperaturabhängige Größe dar und wird aus dem jeweils vorliegenden Abstand zwischen der extrapolierten Geraden und der Kurve ermittelt.

Für die untersuchte Mullitbildung in KAB 78 ergaben sich durch Auswertung des in Abb. 20 dargestellten Diagramms die folgenden, als Abschätzung der Größenordnung gedachten Werte:

-  $H_a = 64 \text{ kcal/mol}$  bzw.  $H_a = 2,7 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ ,

-  $\Delta G^*$ : Die Werte sind in Tab. 5 aufgelistet und in Abb. 21 als Funktion der Temperatur dargestellt.

#### 4.1.2.2.2. Quantitative Phasenbestimmung

Messungen an Standardproben lieferten eine mathematische Beziehung zur quantitativen Ermittlung des Mullit- und Korundanteils in Mullit-Korund-Gemengen aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (3.2.1.). Die Auswertung ergab für die untersuchten Proben die in Tab. 6 aufgelisteten Mengenverhältnisse Mullit : Korund, die z.T. zusätzlich vorliegenden Phasen  $\mathcal{L}$ -Quarz und  $\mathcal{L}$ -Cristobalit wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Die daraus resultierenden Kinetikdiagramme zur Mullitbildung in den Proben KAB 78 als Funktion der Sinterzeit und -temperatur zeigen die Abb. 22a und 22b. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abb. 22b eine logarithmische Einteilung der Zeitkoordinate gewählt.

Der maximal erhaltene Mullitanteil beträgt unter den vorliegenden Sinterbedingungen 34 Gew.-Teile [Mullit/Mullit+Korund] in Probe 9,5h 1510°C.

Tab. 4: Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie ermittelter Phasenbestand in Proben KAB 78 in Abhängigkeit von Sintertemperatur T und -zeit t.

T / (°C)	t	röntgenographisch ermittelte Phasen (geschätzte Volumenanteile)
950	10'	Korund, $\alpha$ -Quarz (9%)
	60'	Korund, $\alpha$ -Quarz (8%)
	18h	Korund, $\alpha$ -Quarz (8%)
1000	30'	Korund, $\alpha$ -Quarz (6%)
	40'	Korund, $\alpha$ -Quarz (5%)
	50'	Korund, $\alpha$ -Quarz (6%), Mullit
1045	2'	Korund, $\alpha$ -Quarz (7%)
	10'	Korund, $\alpha$ -Quarz (7%)
	20'	Korund, $\alpha$ -Quarz (7%)
	30'	Korund, $\alpha$ -Quarz (7%), Mullit
	2h	Korund, $\alpha$ -Quarz (5%), $\alpha$ -Cristobalit (10%), Mullit
	18h	Korund, $\alpha$ -Quarz (4%), $\alpha$ -Cristobalit (14%), Mullit
1100	2'	Korund, $\alpha$ -Quarz (7%)
	10'	Korund, $\alpha$ -Quarz (6%)
	20'	Korund, $\alpha$ -Quarz (5%), $\alpha$ -Cristobalit (8%), Mullit
1140	2'	Korund, $\alpha$ -Quarz (8%), $\alpha$ -Cristobalit (4%)
	5'	Korund, $\alpha$ -Quarz (7%), $\alpha$ -Cristobalit (2%), Mullit
	10'	Korund, $\alpha$ -Quarz (6%), $\alpha$ -Cristobalit (7%), Mullit
	30'	Korund, $\alpha$ -Quarz (5%), $\alpha$ -Cristobalit (7%), Mullit
	4,5h	Korund, $\alpha$ -Quarz (4%), $\alpha$ -Cristobalit (9%), Mullit
	18h	Korund, $\alpha$ -Quarz (5%), $\alpha$ -Cristobalit (8%), Mullit
1250	3'	Korund, $\alpha$ -Quarz (6%), Mullit
	20'	Korund, $\alpha$ -Quarz (3%), Mullit
	30'	Korund, $\alpha$ -Quarz (4%), Mullit
	2h	Korund, $\alpha$ -Quarz (1%), Mullit
	5h	Korund, $\alpha$ -Quarz (2%), Mullit
	18,5h	Korund, $\alpha$ -Quarz (1%), Mullit
1350	2'	Korund, $\alpha$ -Quarz (3%), Mullit
	5'	Korund, $\alpha$ -Quarz (2%), Mullit
	20'	Korund, $\alpha$ -Quarz (2%), Mullit
	30'	Korund, $\alpha$ -Quarz (2%), Mullit
	1h	Korund, $\alpha$ -Quarz (4%), Mullit
	2h	Korund, Mullit
	5h	Korund, Mullit
	18h	Korund, $\alpha$ -Quarz (3%), Mullit
	39,5h	Korund, Mullit
1505 - 1510	2'	Korund, Mullit
	5'	Korund, Mullit
	9,5h	Korund, Mullit
Probe HP 1		Korund (89%), $\alpha$ -Quarz (7%), Mullit (4%), Glasphase
T = 1050°C, p = 65 MPa		

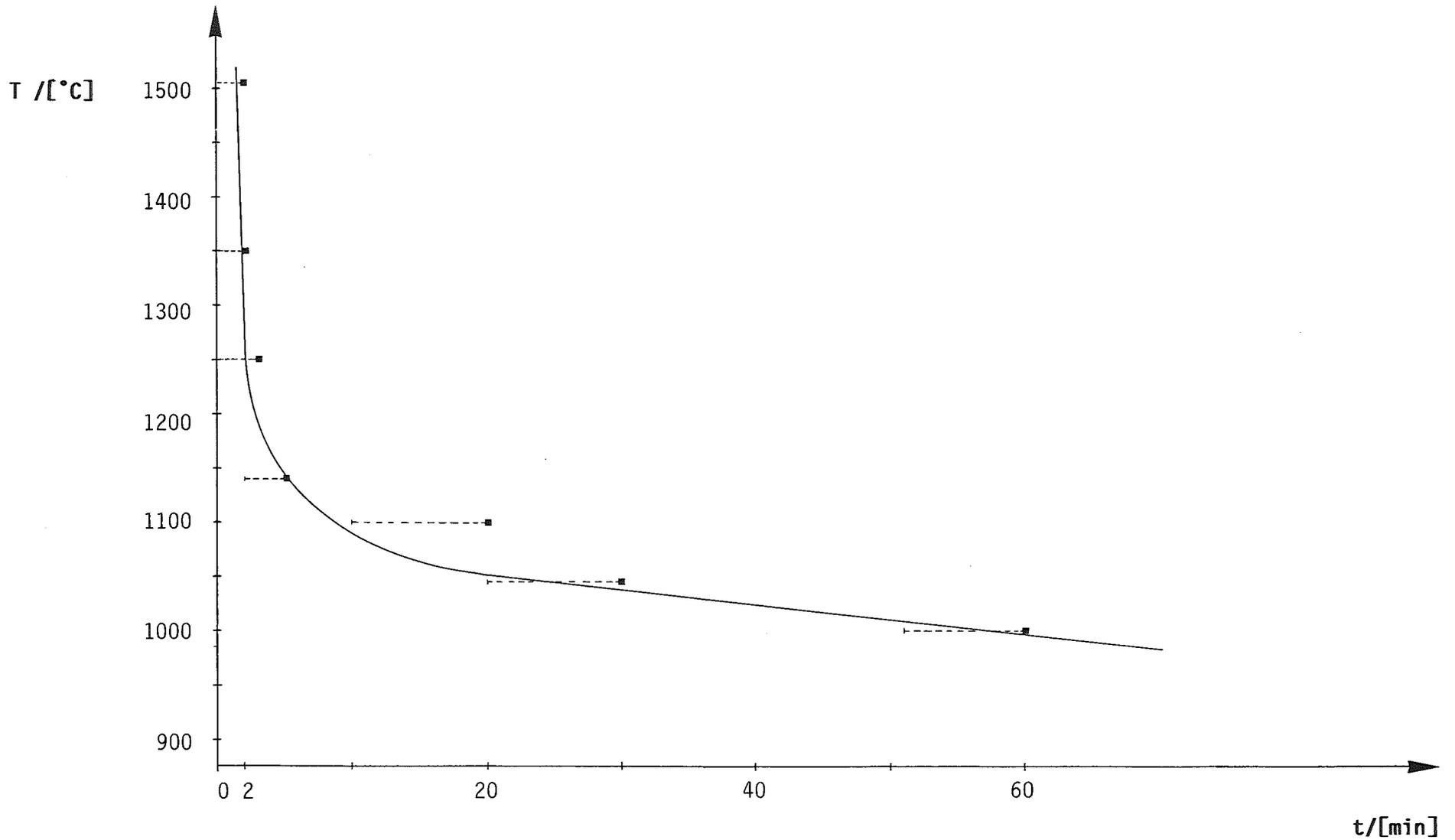


Abb. 19: Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm zur isothermen Temperung von KAB 78. Die Kurve beschreibt das erste röntgenographisch erkennbare Auftreten von Mullit.

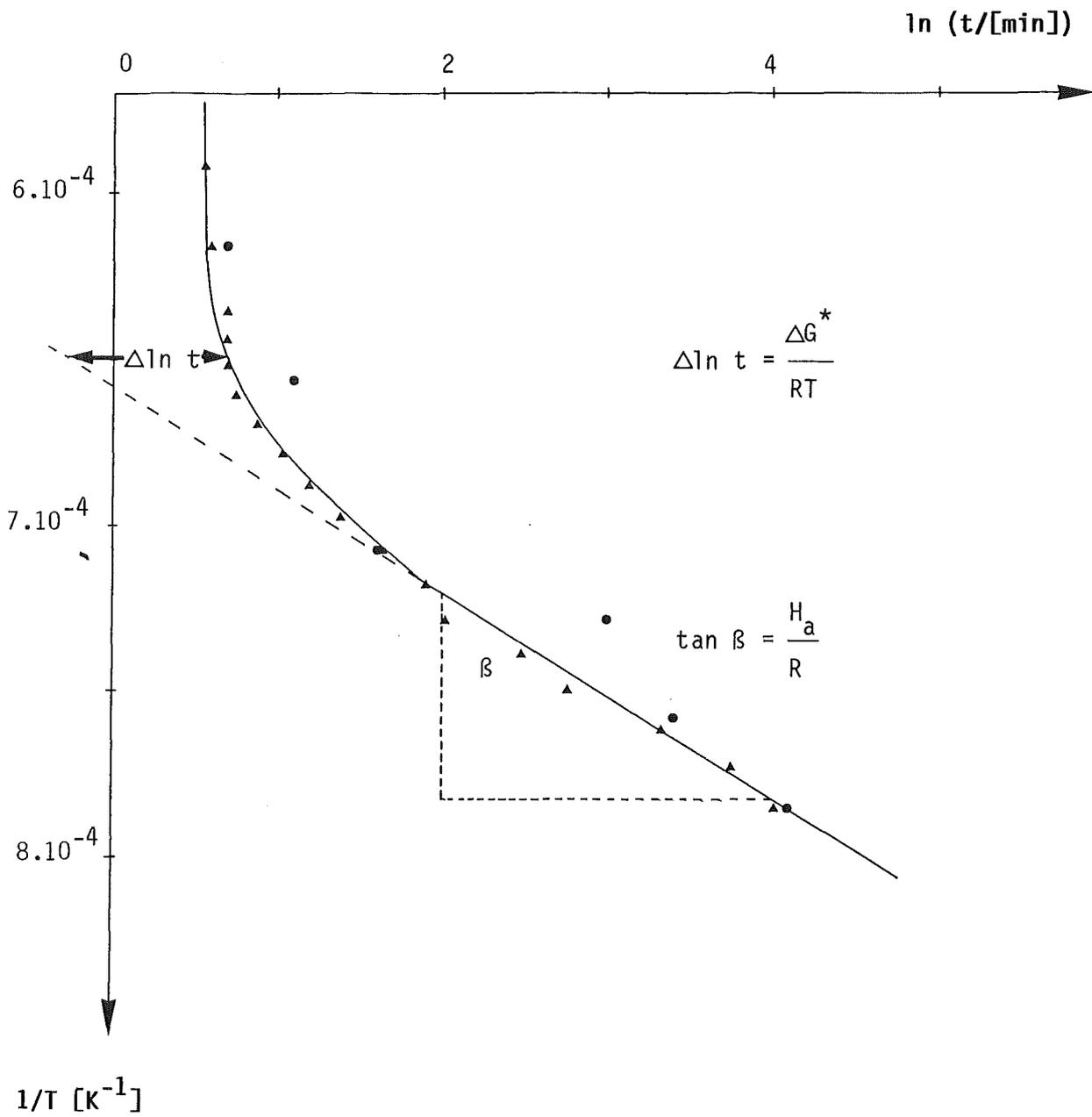


Abb. 20: Diagramm zur Bestimmung von  $H_a$  (Aktivierungsenergie der Diffusion) und  $\Delta G^*$  (Aktivierungsenthalpie der Keimbildung) für die Mullitbildung in KAB 78. Erläuterung erfolgt im Text.

●: experimentell ermittelte Werte, ▲: Werte aus Abb. 19 entnommen.

Tab. 5: Aktivierungsenergie der Keimbildung  $\Delta G^*$  für Mullitbildung in KAB 78

T/[°C]	$\Delta G^*$ /[kcal/mol]	$\Delta G^*$ /[kJ/mol]
1120	0	0
1150	0,34	1,4
1200	1,3	5,5
1250	2,5	10
1300	4,2	18
1350	6,3	26
1400	8,2	34
1450	11	44
1500	13	53

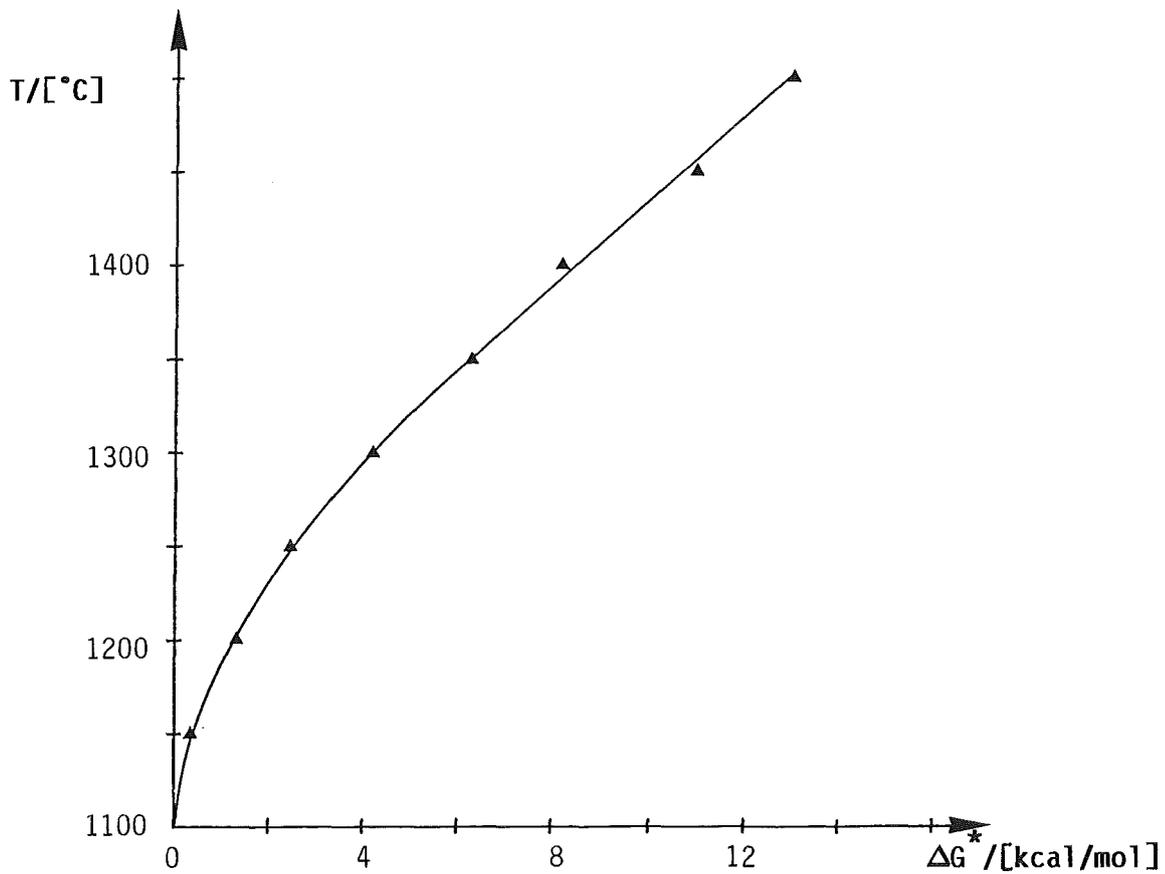


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G^*$  für Mullitbildung in KAB 78.

Tab. 6: Durch quantitative röntgenographische Phasenanalyse bestimmter Mullitgehalt in Proben KAB 78 (als weitere Phase wurde nur Korund berücksichtigt).

T / (°C)	t	Mullit	(Gew.-Teile)
		Mullit + Korund	
1045	30'	3,6	
	2h	4,1	
	18h	5,0	
1140	5'	3,4	
	10'	4,7	
	30'	5,5	
	4,5h	8,2	
	18h	9,3	
1250	3'	5,9	
	20'	8,4	
	30'	9,7	
	2h	12,1	
	5h	18,8	
	18h	27,3	
1350	2'	8,6	
	5'	11,1	
	20'	18,3	
	30'	23,8	
	1h	23,2	
	2h	23,0	
	18h	23,8	
	39,5	24,0	
1505	2'	29,0	
	5'	29,7	
1510	9,5h	34,2	

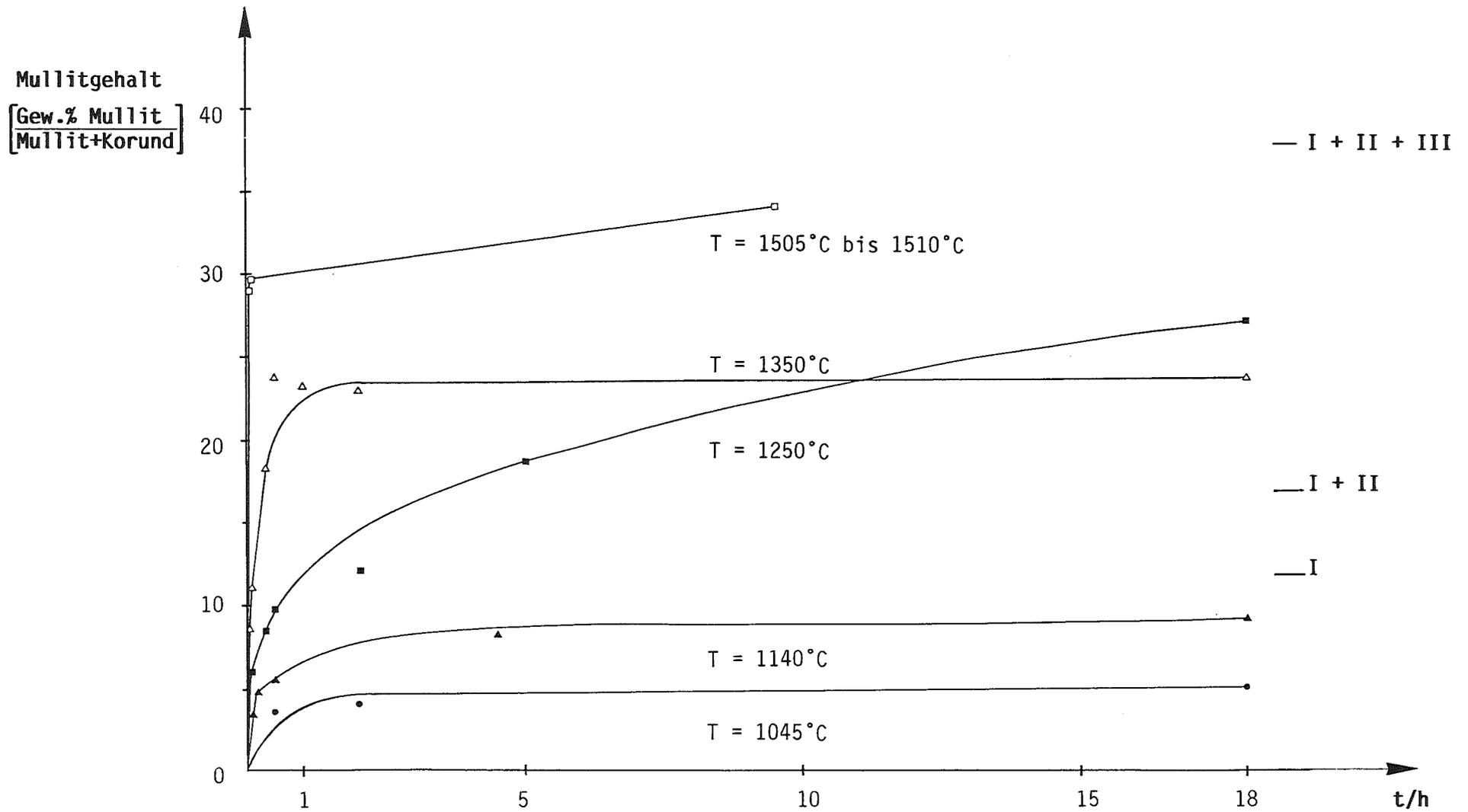


Abb. 22a: Kinetik der Mullitbildung in Proben KAB 78 bei isothermer Versuchsführung. Die Werte I, I+II und I, II, III geben die durch Massenbilanz errechneten maximalen Mullitausbeuten nach den Bildungsmechanismen I bis III an (siehe 5.2.).

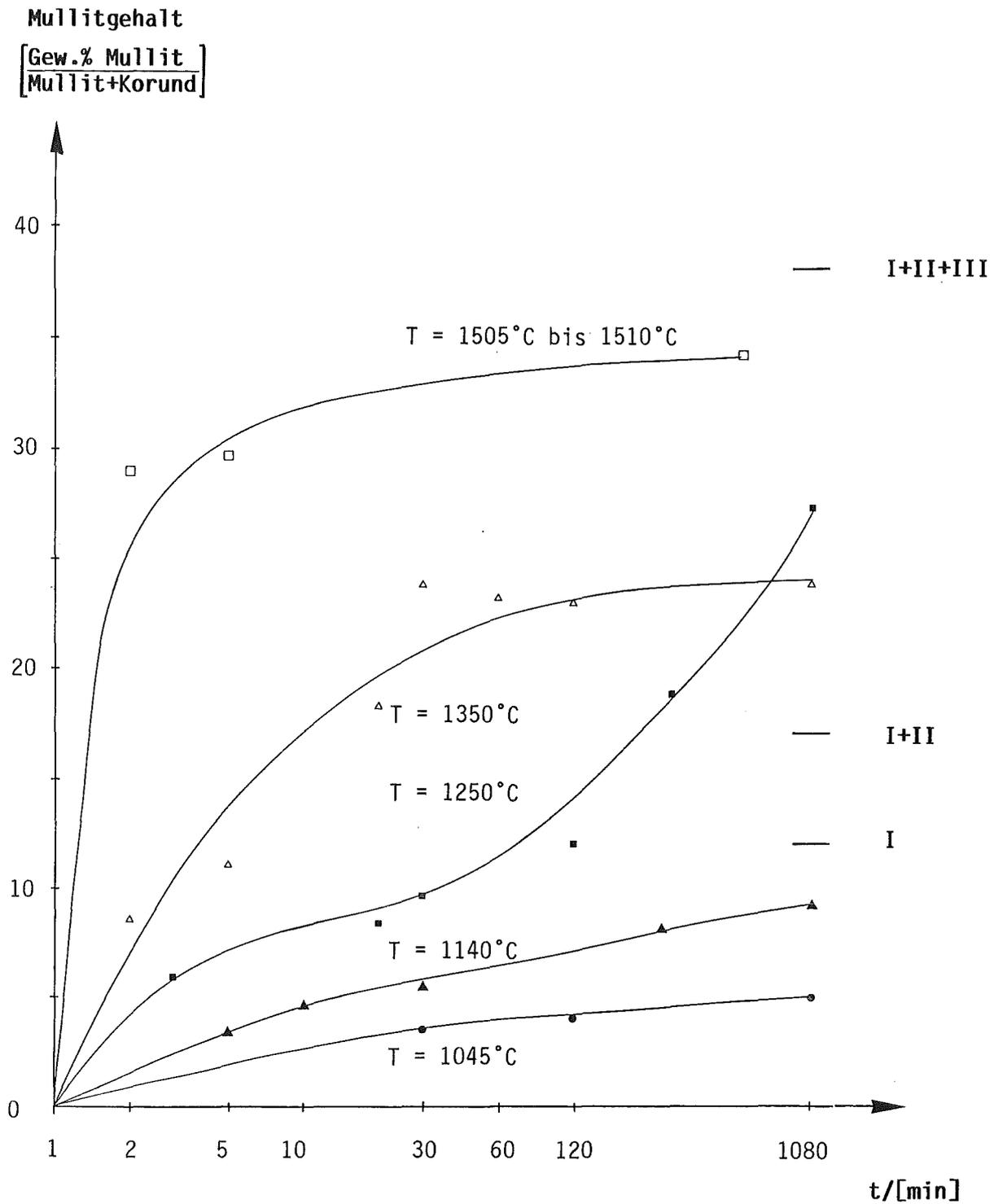


Abb. 22b: Kinetik der Mullitbildung in Proben KAB 78 bei isothermer Versuchsführung. Zwecks Übersichtlichkeit wurde eine logarithmische Einteilung der Zeitkoordinate gewählt. Die Werte I, I+II, sowie I,II und III zeigen die durch eine Massenbilanz errechneten maximalen Mullit ausbeuten nach den Bildungsmechanismen I bis III an (siehe 5.2.).

#### 4.1.2.2.3. Bestimmung der Metrik des Mullitgitters

Im KfK wurden Röntgen-Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren (vgl. 3.2.2.) angefertigt und die Gitterabmessungen des Mullits bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 7 aufgelistet.

Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen sind keine Variationen der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von Sintertemperatur und -zeit erkennbar, obwohl mittels EDA Änderungen des Mullitchemismus (Al/Si-Verhältnis) nachgewiesen wurden (4.1.2.3.2.). Somit ist es im Fall des Probenmaterials KAB 78 nicht statthaft, die von Cameron (1977a) aufgezeigte lineare Relation zwischen  $Al_2O_3$ -Gehalt und Gittermetrik des Mullits auf Werte < 60 Mol.% zu extrapolieren.

Tab. 7: Mittels Guinier-Verfahren nach Jagodzinski bestimmte Mullitmetrik in Proben KAB 78. Der Quotient F beschreibt das Verhältnis: Anzahl abgelesener Linien/Anzahl zur Verfeinerung benutzter Linien. In Klammern gesetzte Werte geben die Standardabweichung an, wobei der folgende Formalismus verwendet wurde:  
 $a = 0,7548 (19)$  bedeutet  $a = 0,7548 \pm 0,0019$ ;  
 $a = 0,75511 (42)$  bedeutet  $a = 0,75511 \pm 0,00042$ .

Probe	a/[nm]	b/[nm]	c/[nm]	V/[nm <sup>3</sup> ]	F
KAB 78, 2' 1350°C	0,7548 (19)	0,7720 (20)	0,28854 (46)	0,16812 (49)	4/4
KAB 78, 10' 1350°C	0,75511 (42)	0,76949 (42)	0,28824 (9)	0,16748 (8)	6/6
KAB 78, 20' 1350°C	0,75542 (35)	0,77006 (31)	0,28820 (4)	0,16765 (5)	11/11
KAB 78, 2h 1350°C	0,75546 (15)	0,76969 (22)	0,28833 (5)	0,16765 (5)	15/15
KAB 78, 2' 1505°C	0,75601 (7)	0,76921 (10)	0,28833 (3)	0,16767 (2)	19/19
KAB 78, 9,5h 1510°C	0,75591 (7)	0,76966 (9)	0,28847 (3)	0,16783 (2)	19/19

#### 4.1.2.3. TEM-Untersuchungen

##### 4.1.2.3.1. Beschreibung der submikroskopischen Gefügeentwicklung

An ionenstrahlgeätzten Proben der Ausgangszusammensetzung KAB 78 wurden TEM-Untersuchungen zwecks Beschreibung der submikroskopischen Phasen- und Gefügeentwicklung als Funktion der Sinterparameter durchgeführt.

Die Auswahl der aus Grünlingen isotherm gesinterten Proben erfolgte in Anlehnung an das röntgenographisch ermittelte ZTU-Diagramm (Abb. 19).

Die Probe HP 1 war durch einaxiales Heißpressen hergestellt worden ( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 65 \text{ MPa}$ ).

##### (1) Probe KAB 78, 18h $950^{\circ}\text{C}$

Abb. 23 zeigt eine Übersicht des submikroskopischen Gefüges. Die körnig ausgebildeten Bestandteile bestehen aus Korund. Der ausgedehnte leistenförmige, polyphasige Bereich im unteren Bildteil entstand aus einem Kaolinitkristall. Dies beweist die energiedispersive Analyse (EDA), die Bestimmung des molaren Al/Si-Verhältnisses ergab für den leistenförmigen Bereich: Al/Si = 1,0 : 1.

Nach Hinzuziehung von Elektronenbeugung (BG) und Dunkelfeldtechnik (DF) können folgende Aussagen getroffen werden: Aus ehemaligem Kaolinit bzw. Metakaolin (nach 30-minütigem Tempern bei  $600^{\circ}\text{C}$ ) bildete sich unter den vorliegenden Sinterbedingungen ein Gefüge, welches aus vielen kleinen Körnchen einer Phase mit Spinellstruktur besteht. Im Hellfeld (HF) ist ein relativ schwacher Kontrast zu erkennen, die Korngröße beträgt etwa 10 nm. Die etwas größeren, in der HF-Abbildung dunkler erscheinenden Kristallite (Korngröße ca. 30 nm) innerhalb des leistenförmigen Bereiches bestehen aus Mullit. Eine BG-Aufnahme aus diesem Probenbereich (Abb. 23d) zeigt diffuse, linsenförmige Spinellreflexe, die eine bevorzugte Orientierung der Kristallite andeuten. Die Mullite erzeugen scharfe, auf Ringen angeordnete Reflexe; es tritt Vielkristallbeugung auf. Orientierte Verwachsung, wie für getemperte Rohstoffe beschrieben, wurde in dieser Probe nicht beobachtet. Die DF-Abbildungen zeigen Mullitkristallite (Abb. 23b) bzw. Spinellphase (Abb. 23c) im Beugungskontrast. Es wird angenommen, daß die Spinellphase aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  besteht und sich in einer amorphen,  $\text{SiO}_2$ -reichen Matrix ausgeschieden hat.

Röntgenographisch konnte in dieser Probe kein Mullit nachgewiesen werden.

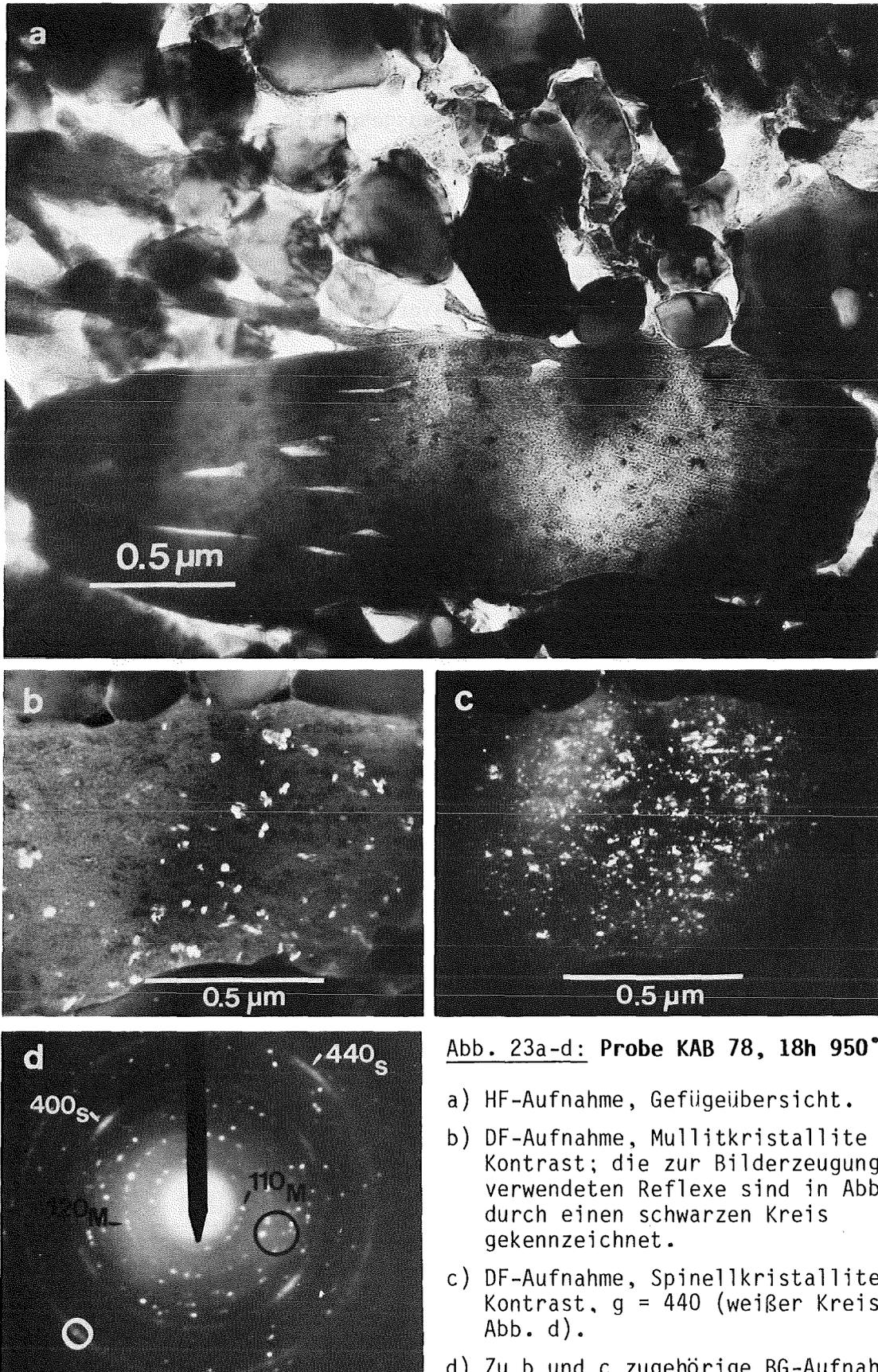


Abb. 23a-d: Probe KAB 78, 18h 950°C.

- a) HF-Aufnahme, Gefügeübersicht.
- b) DF-Aufnahme, Mullitkristallite in Kontrast; die zur Bilderzeugung verwendeten Reflexe sind in Abb. d durch einen schwarzen Kreis gekennzeichnet.
- c) DF-Aufnahme, Spinellkristallite in Kontrast,  $g = 440$  (weißer Kreis in Abb. d).
- d) Zu b und c zugehörige BG-Aufnahme.

(2) Probe KAB 78, 10' 1100°C

Einen Einblick in das submikroskopische Gefüge vermittelt Abb. 24. Korundkörner sind verkittet durch ausgedehnte glasige Bereiche (Länge > 1 µm), in denen zahlreiche kleine Mullitnadeln ausgeschieden wurden. Mullit und die umgebende Glasphase wurden aus ehemaligem Kaolinit gebildet.

Die in der linken Bildhälfte durch starken Kontrast auffallenden, parallel verlaufenden, länglichen Ausscheidungen bestehen aus Mg-,Fe-,Al-Spinellen, die bei der thermischen Umwandlung des Montmorillonits entstanden. Der Reaktionsablauf für Montmorillonit zeigt in den Proben KAB 78 die für die Rohstoffe beschriebene Sequenz.

Auch in dieser Probe wurde röntgenographisch kein Mullit identifiziert.

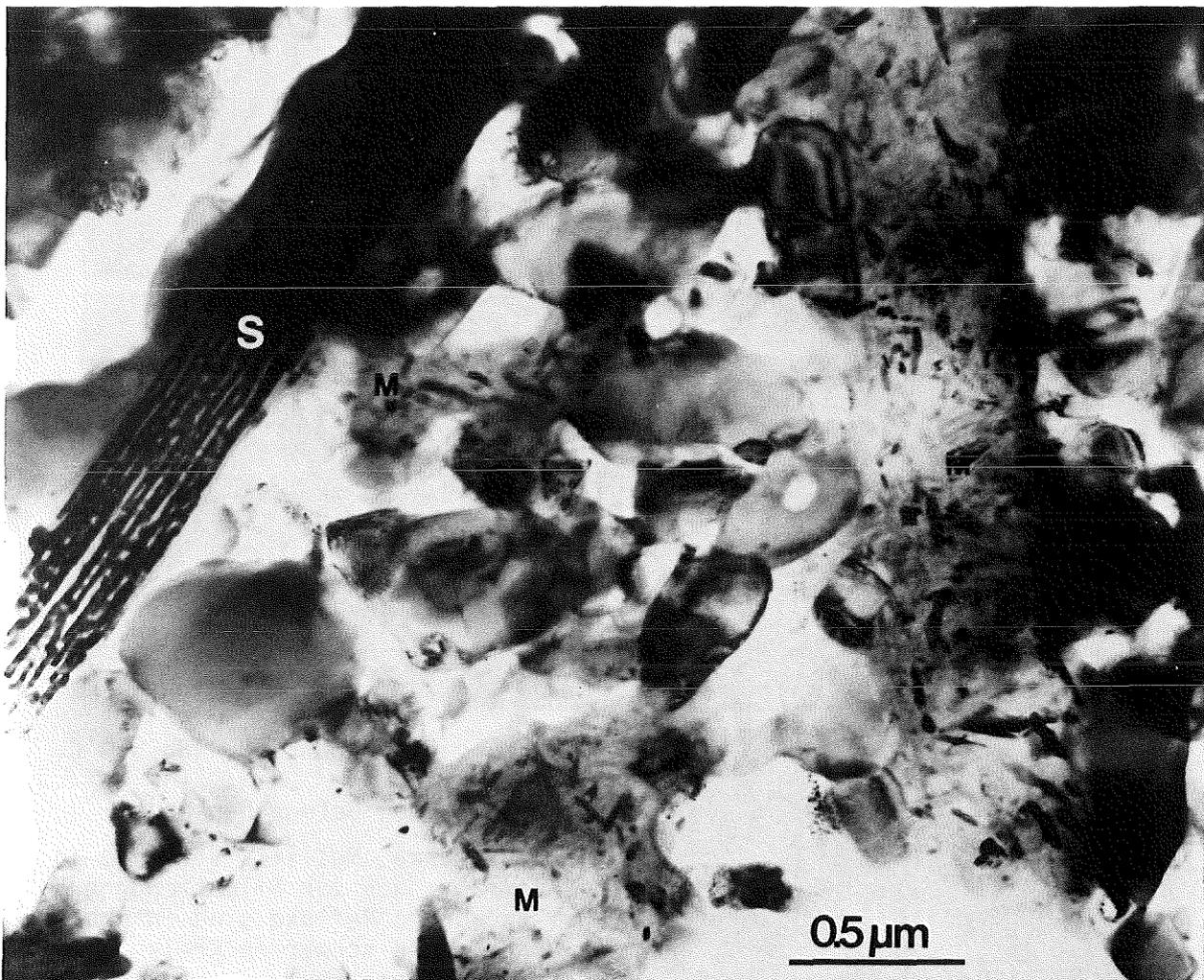


Abb. 24: Probe KAB 78, 10' 1100°C. HF-Aufnahme, die Gefügeübersicht zeigt Korundkörner, in amorphe Phase eingebettete Mullitnadeln (M), sowie längliche, parallel orientierte Mg-,Fe-,Al-Spinelle (S).

(3) Probe KAB 78, 20' 1100°C

Im ursprünglich kaolinitischen Probenbereich haben sich zahlreiche nadelige Mullite gebildet und in glasiger Matrix ausgeschieden.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist ebenfalls vorhanden, die kleinen Körnchen sind jedoch in Abb. 25 kaum sichtbar. Die Zwischenräume zwischen den Korundkörnern wurden im Verlauf der Sinterung mit Glasphase gefüllt.

Abb. 26 zeigt einen "Glaszwickel", der drei Korunde miteinander verbindet; EDA lieferte für die Zusammensetzung dieses Glases:

Molverhältnis Al/Si = 0,44 : 1.

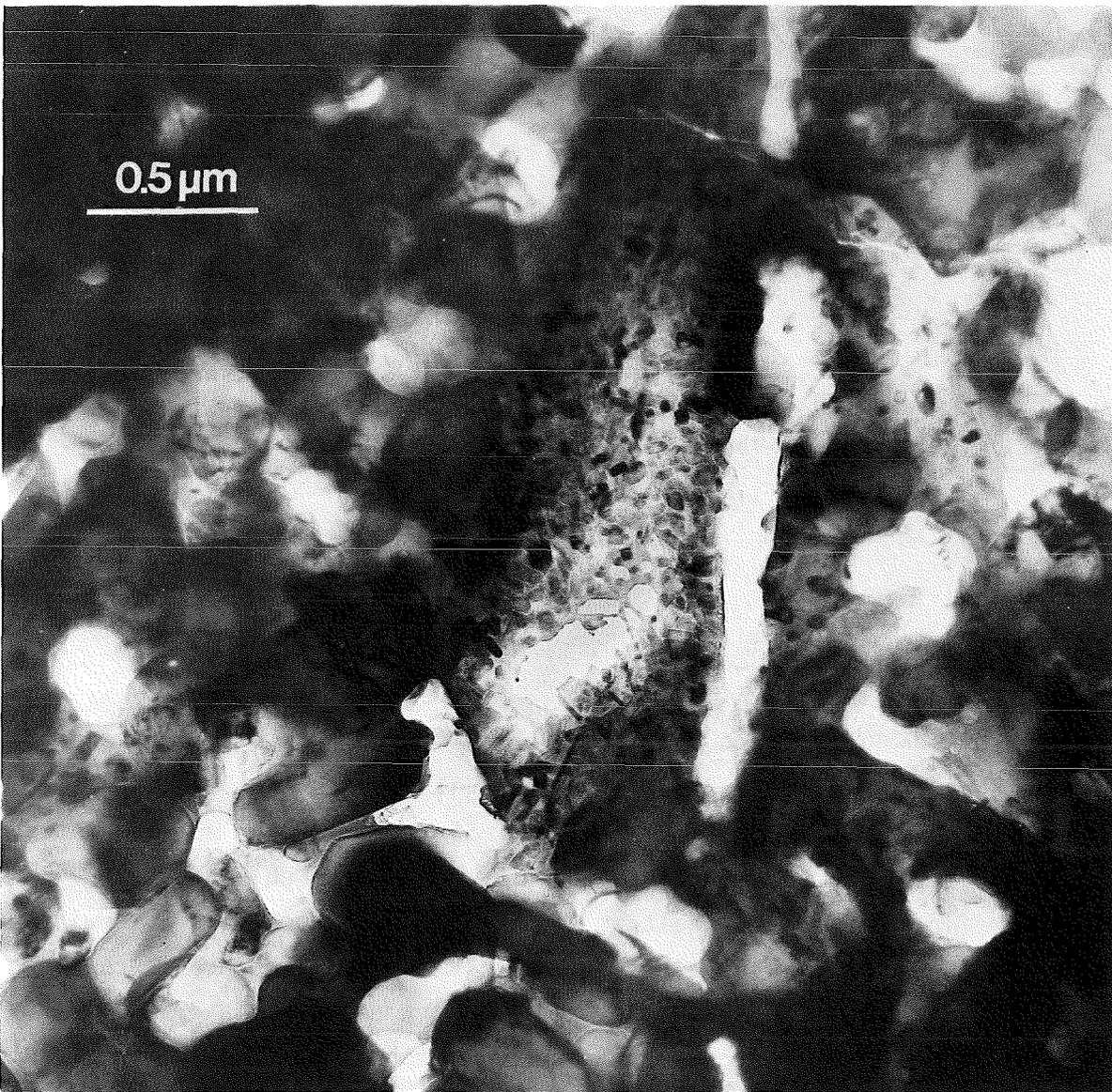
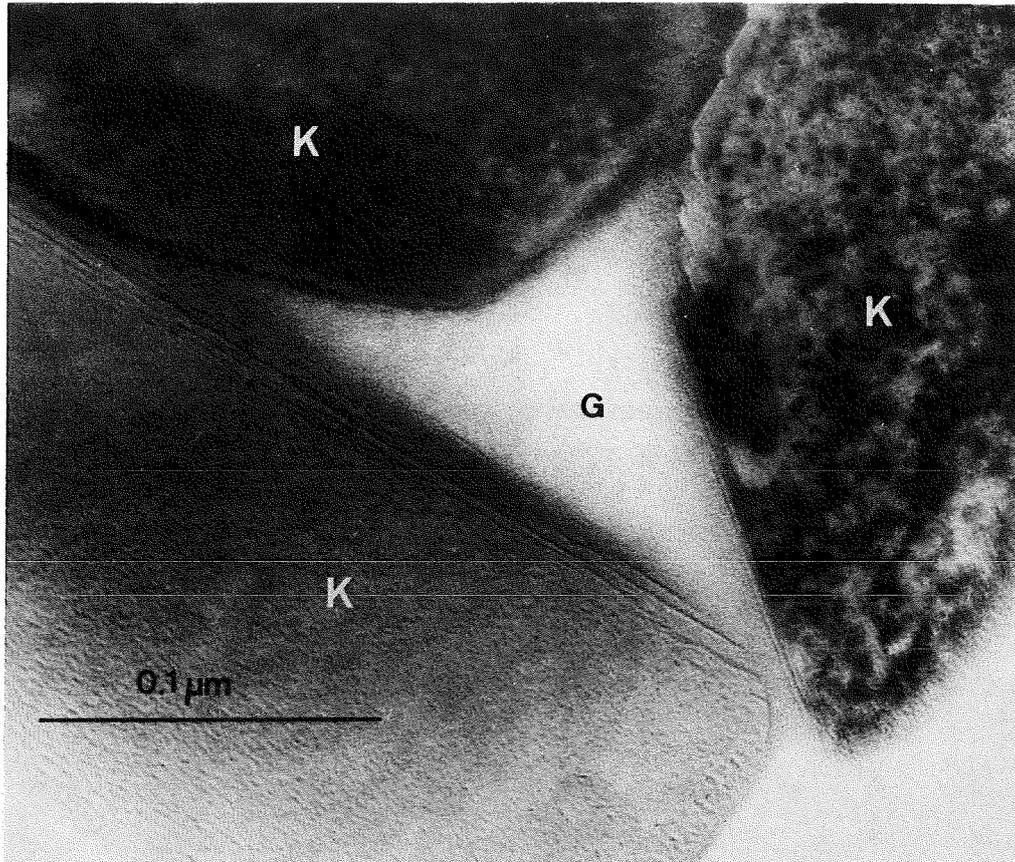


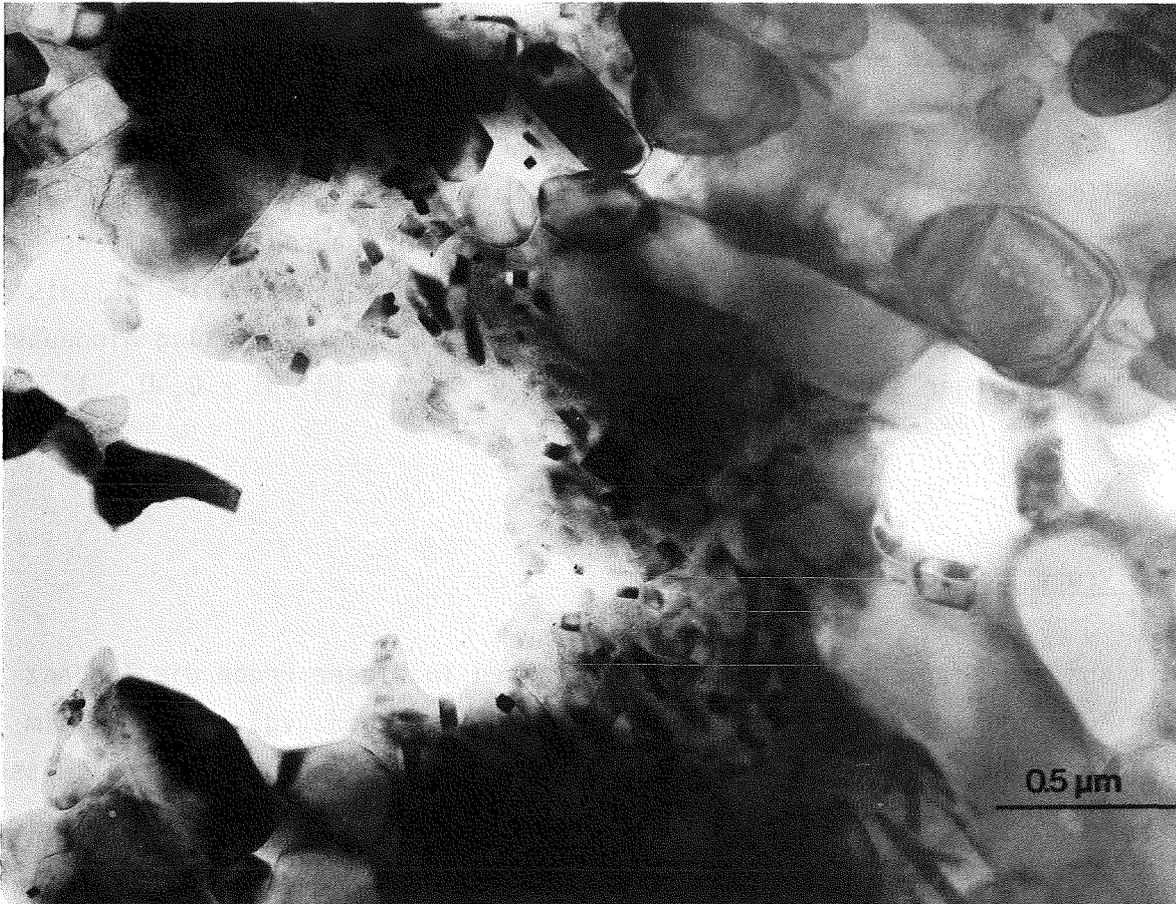
Abb. 25: Probe KAB 78, 20' 1100°C. HF-Aufnahme, Korundkörner und Mullitnadeln sind von glasiger Phase umgeben. Spinellphase ist ebenfalls vorhanden, die kleinen Körnchen sind jedoch in der Abbildung nur schlecht zu erkennen.



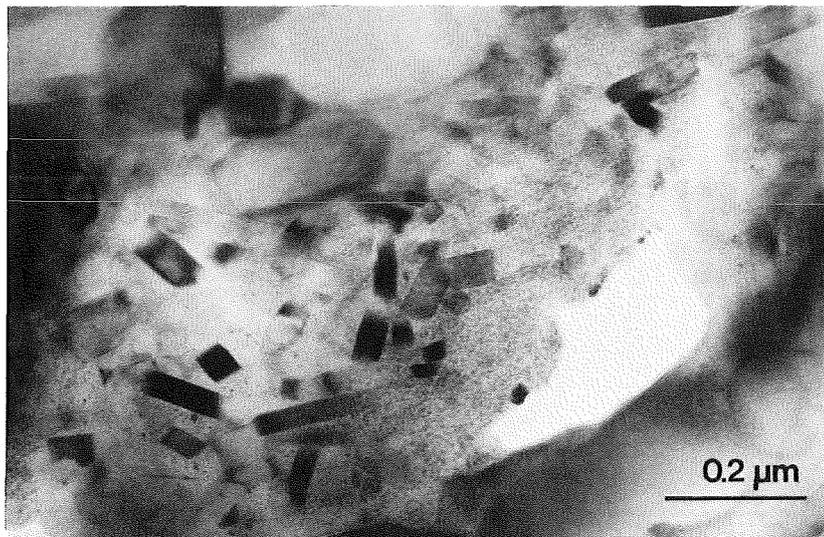
**Abb.26: Probe KAB 78, 20' 1100°C.** HF-Aufnahme, der die Korunde (K) verkittende "Glaszwickel" (G) enthält laut EDA Al und Si im molaren Verhältnis 0,44 : 1.

(4) Probe KAB 78, 2' 1350°C

Auch in dieser Probe liegt Mullit mit nadeligem Habitus im ehemaligen Kaolinitbereich vor (Abb. 27). Verglichen mit den Proben (2) und (3) ist eine Zunahme der Korngröße mit steigender Sintertemperatur zu beobachten. Der Al-Gehalt im ehemals kaolinitischen Bereich hat sich erhöht, EDA lieferte für das molare Verhältnis Al/Si einen Wert von 1,6 : 1. Bewirkt wird die Zunahme des Al-Gehaltes durch teilweise Auflösung von Korund des Matrixmaterials durch die amorphe, den Mullit umgebende Phase. Auch die Mullite weisen mit steigender Sintertemperatur bzw. -zeit eine höheren Al-Gehalt auf. Neben Mullit ist Spinellphase ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) vorhanden, in Abb. 28 erkennt man die in der amorphen Umgebung der Mullitnadeln eingebetteten kleinen, grießartig erscheinenden Kristallite.



**Abb. 27:** Probe KAB 78, 2' 1350°C. HF-Aufnahme, die Gefügeübersicht zeigt aus Kaolinit gebildete Mullitnadeln und Spinellkristallite, sowie körnig ausgebildete Korunde und amorphe Phase. Die Zunahme der Mullitkorngröße mit steigender Sintertemperatur ist erkennbar.



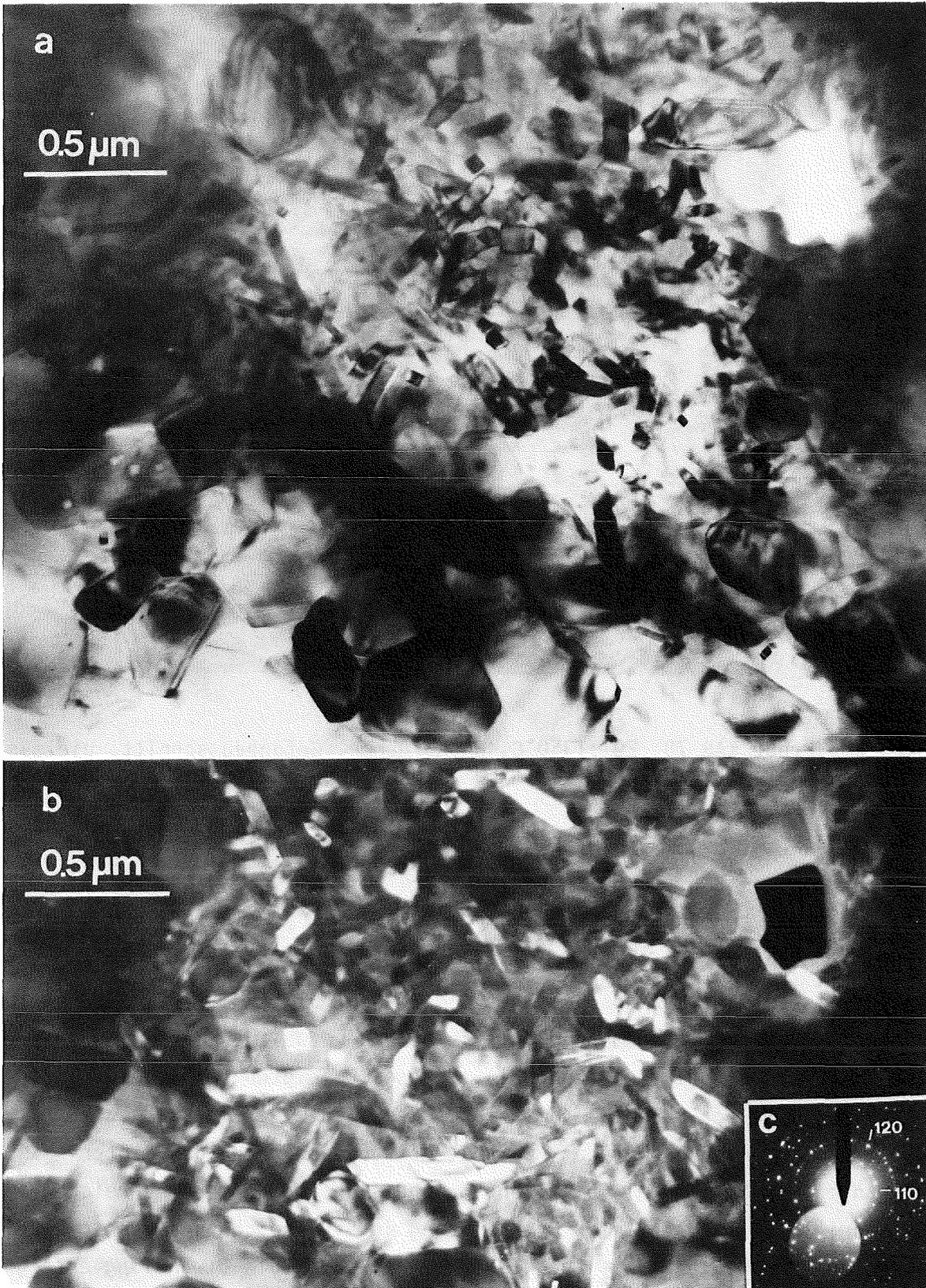
**Abb. 28:** Probe KAB 78, 2' 1350°C. HF-Aufnahme, Gefügeausschnitt, der ehemals kaolinitische Probenbereich enthält Mullitnadeln, Spinellphase sowie glasige Phase. EDA lieferte: 2,5 Mol.% Mg, 3,7 Mol.% Fe.

(5) Probe KAB 78, 10' 1350°C

Abb. 29 stellt einen Gefügebrauchschnitt dar. Aus Kaolinit bildeten sich nadelförmige Mullitkristalle in amorpher Matrix. Es ist keinerlei bevorzugte Orientierung der Mullite erkennbar. Die pauschale chemische Zusammensetzung in dem beschriebenen Gebiet beträgt (EDA): Molverhältnis  $Al/Si = 2,1 : 1$ , was wiederum auf Korundauflösung bzw. -anlösung hindeutet. Die Korundkörner sind durch glasige Phase verkittet ( $Al/Si = 0,40 : 1$ ).

(6) Probe KAB 78, 20' 1350°C

Die aus Kaolinit entstandenen Mullite lassen in dieser Probe die Tendenz zur Ausbildung eines leistenförmigen Habitus erkennen (vgl. Abb. 30). Im Vergleich zu den Proben (2) bis (5) ist eine Vergrößerung des Verhältnisses Kristallbreite : Kristalllänge für Mullit sichtbar, und es erfolgt ein Übergang von nadelförmiger zu leistenförmiger Ausbildung, verbunden mit einer Zunahme der Korngröße (-ausdehnung). EDA ergab für den pauschalen Chemismus im Bereich der Mullitnadeln:  $Al/Si = 2,2 : 1$ .



**Abb. 29a-c:** Probe KAB 78, 10' 1350°C. Von amorpher Phase umgebene Mullitnadeln, es ist keinerlei bevorzugte Orientierung erkennbar.  
a) HF-Aufnahme, Gefügeübersicht. b) DF-Aufnahme.  
c) Zu b zugehörige BG-Aufnahme.

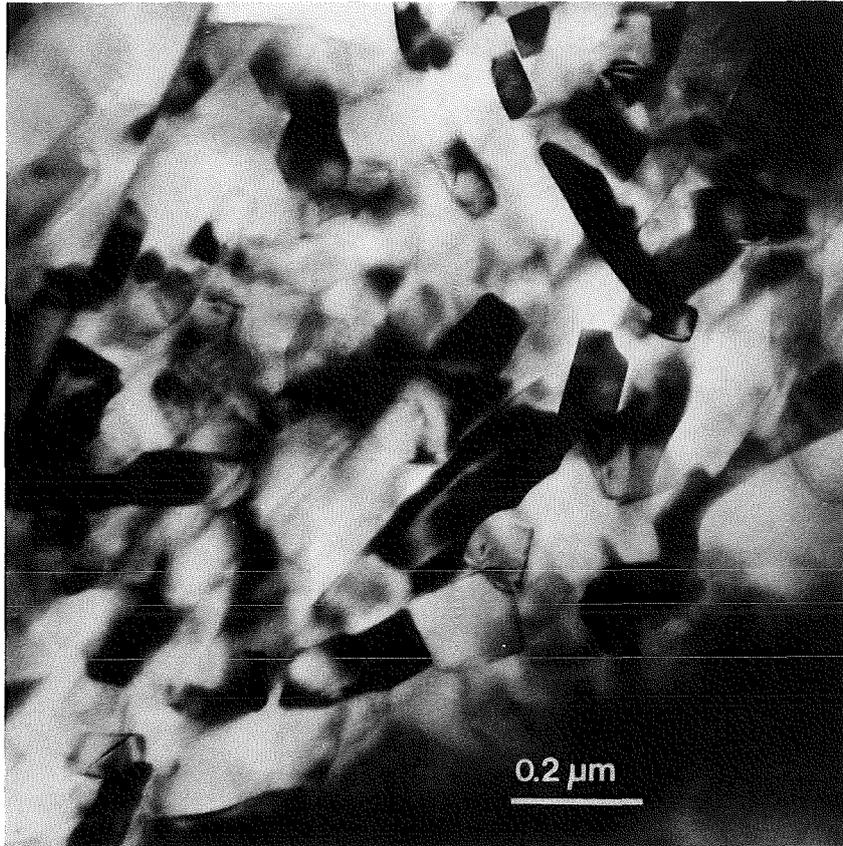
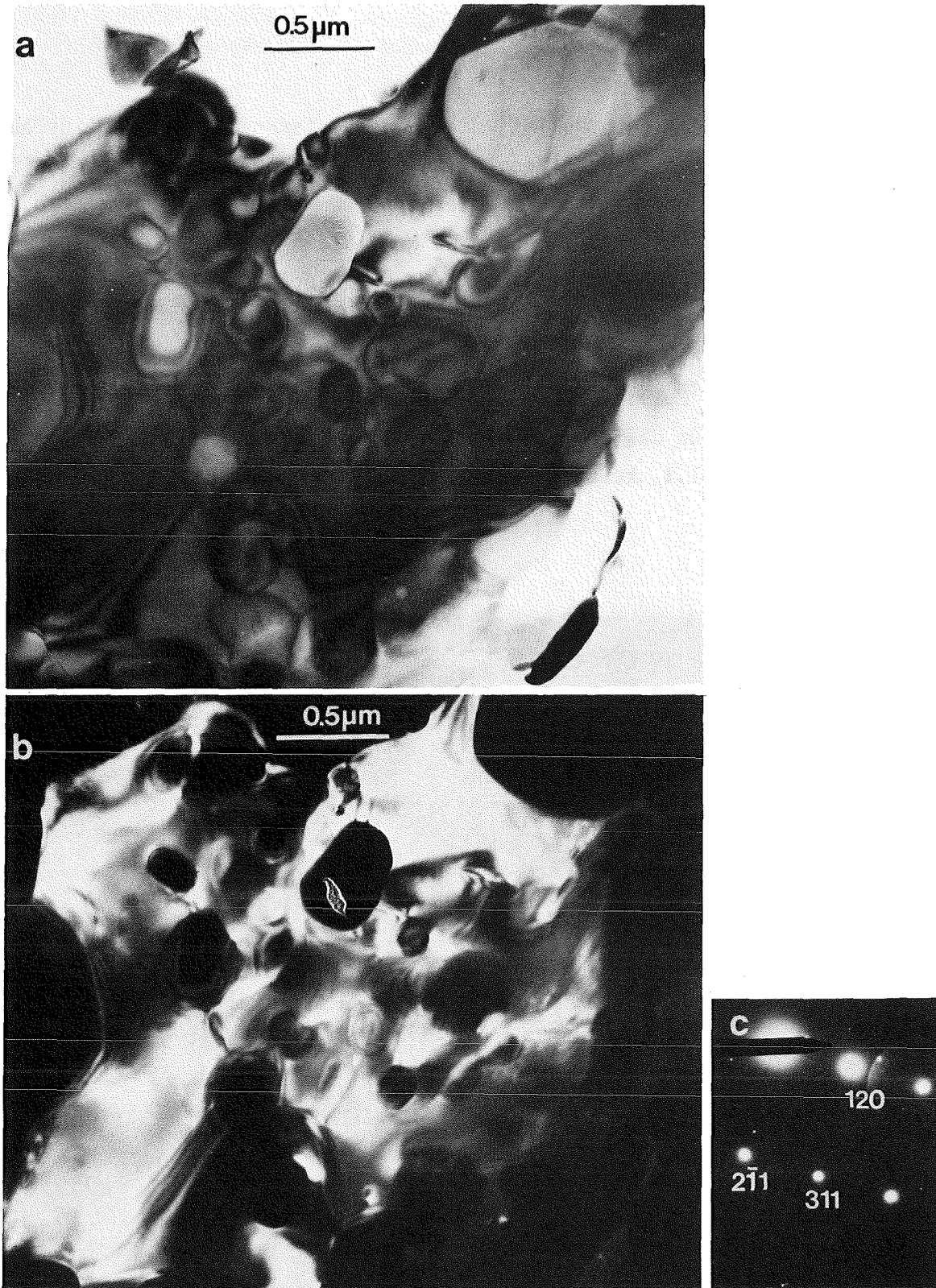


Abb. 30: Probe KAB 78, 20' 1350°C. HF-Aufnahme, Gefügeausschnitt, die aus Kaolinit gebildeten Mullite zeigen einen leistenförmigen Habitus.

(7) Probe KAB 78, 2h 1350°C

Neben leistenförmigen, aus Kaolinit gebildeten Mullitkristallen wurden in dieser Probe große, xenomorphe Mullite gefunden, welche Korundkörner umwachsen und umschließen (Abb. 31). EDA des gezeigten Kornes ergab: ca. 2 Mol.% Mg, ca. 2 Mol.% Fe, molares Verhältnis Al/Si = 3,2 : 1. Diese Mullite mit xenomorphem Habitus entstanden während des Sintervorganges aus Mg-,Fe-,Al-Spinellen, welche sich aus Mg- und Fe-reichem Montmorillonit in paralleler Orientierung in SiO<sub>2</sub>-reicher, amorpher Matrix ausgeschieden hatten (vgl. Abb. 24 bzw. 4.1.1.3.). Die Umwandlung erfolgte nach dem Schema: Mg-,Fe-,Al-Spinell + SiO<sub>2</sub> (amorph) → Mullit + Glas. Die Abbildungen 13, 17 und 18 zeigen die aus Montmorillonit entstandenen Mg-,Fe-,Al-Spinelle, man kann sich die Bildung eines Mullitkornes aus dieser orientierten Anordnung deutlich vor Augen führen.



**Abb. 31a-c: Probe KAB 78, 2h 1350°C.** Aus Mg-,Fe-reichem Montmorillonit entstanden, xenomorphes Mullitkorn.  
a) HF-Aufnahme, die Einschlüsse bestehen aus Korund.  
b) DF-Aufnahme, Mullit in Kontrast,  $-g = 240$ .  
c) Zu b zugehörige BG-Aufnahme.

(8) Probe KAB 78, 2' 1505°C

Der aus Kaolinit gebildete Mullit weist einen leistenförmigen Habitus auf (Abb. 32). Verglichen mit den Proben (2) bis (7) nehmen der Mullitgehalt und die Kornausdehnungen mit steigender Sintertemperatur bzw. -zeit zu. Die abgebildete Probenstelle läßt neben den Mullitleisten Korundkörner und amorphes, porenfüllendes Material erkennen. EDA ergab für Zusammensetzung der Glasphase: Al/Si = 0,55 : 1.

Wie in Probe (7) entstanden aus Mg-,Fe-reichem Montmorillonit große, xenomorph ausgebildete Mullite (Abb. 33), welche einige Korundkörner lückenlos umschließen. EDA für das dargestellte Mullitkorn ergab: Al/Si = 3,4 : 1, Fe-Gehalt ca. 1 Mol.%, kein Mg, K, Ca nachweisbar.

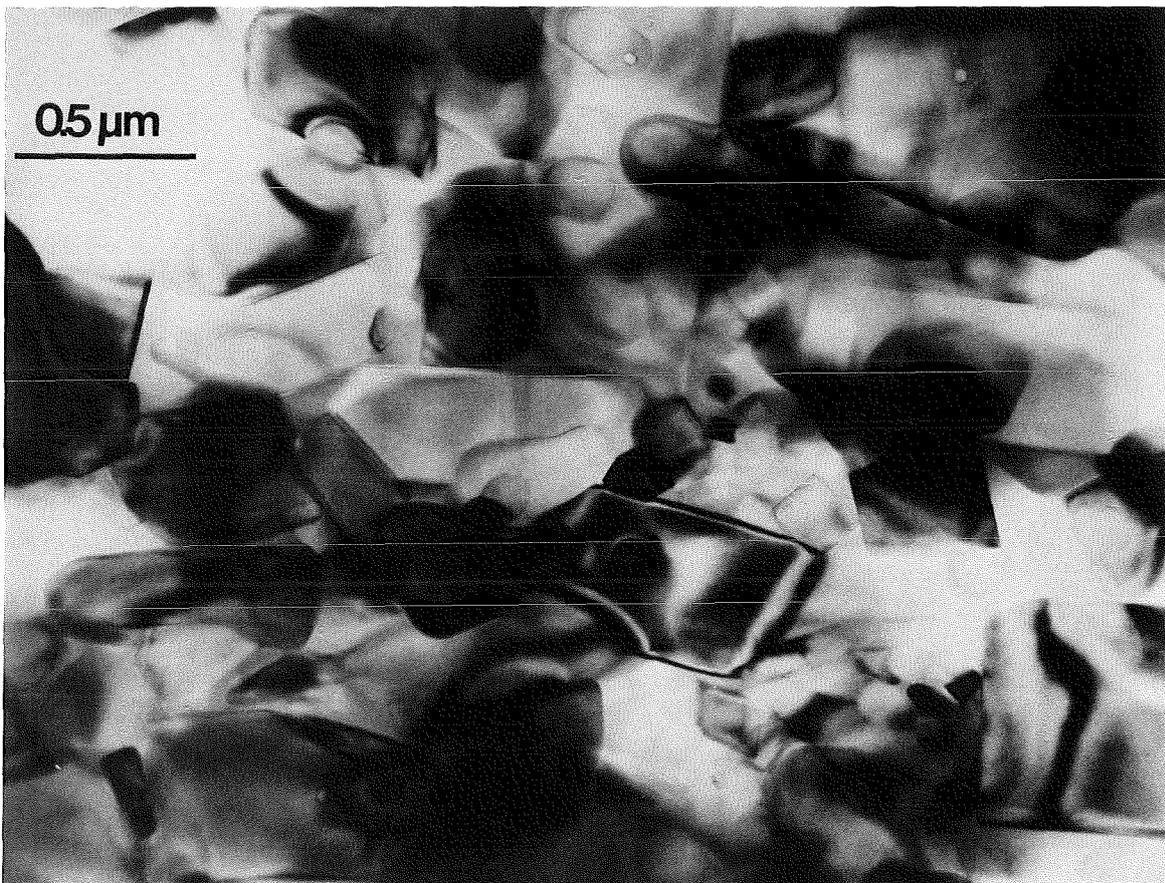


Abb. 32: Probe KAB 78, 2' 1505°C. Aus Kaolinit gebildete Mullitleisten, die Erhöhung der Sintertemperatur bewirkte eine Zunahme der Korngröße.

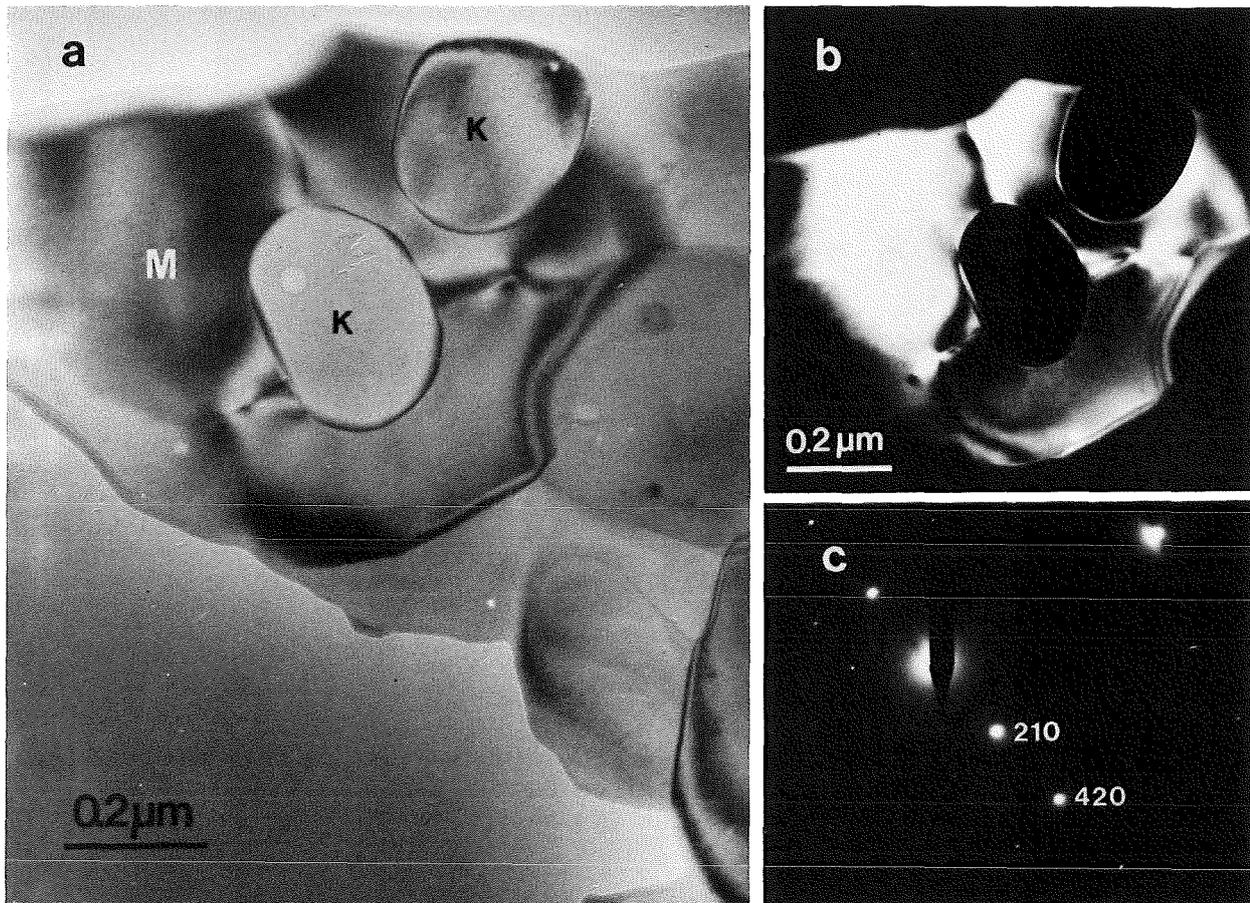
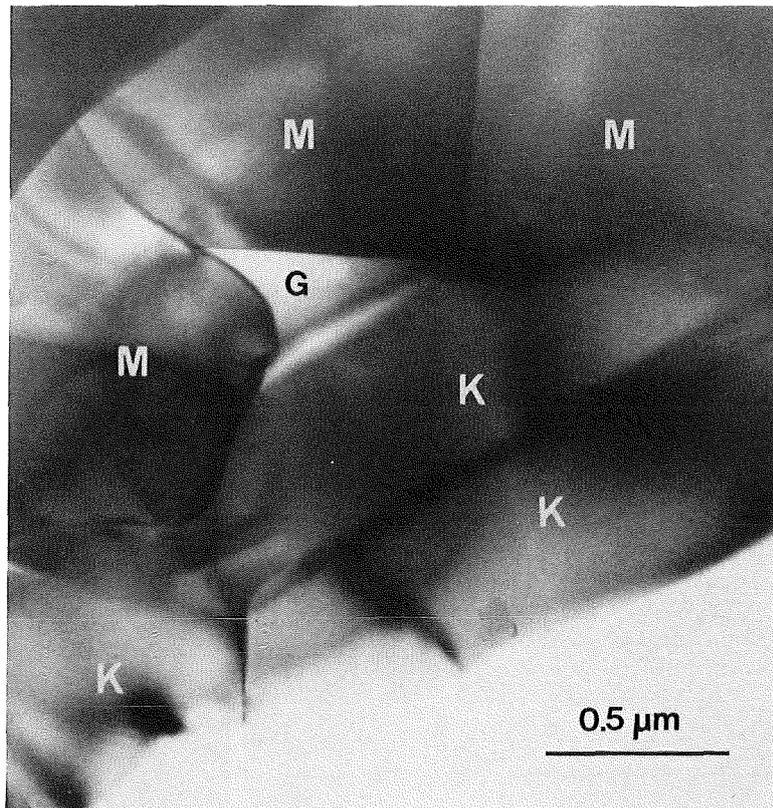


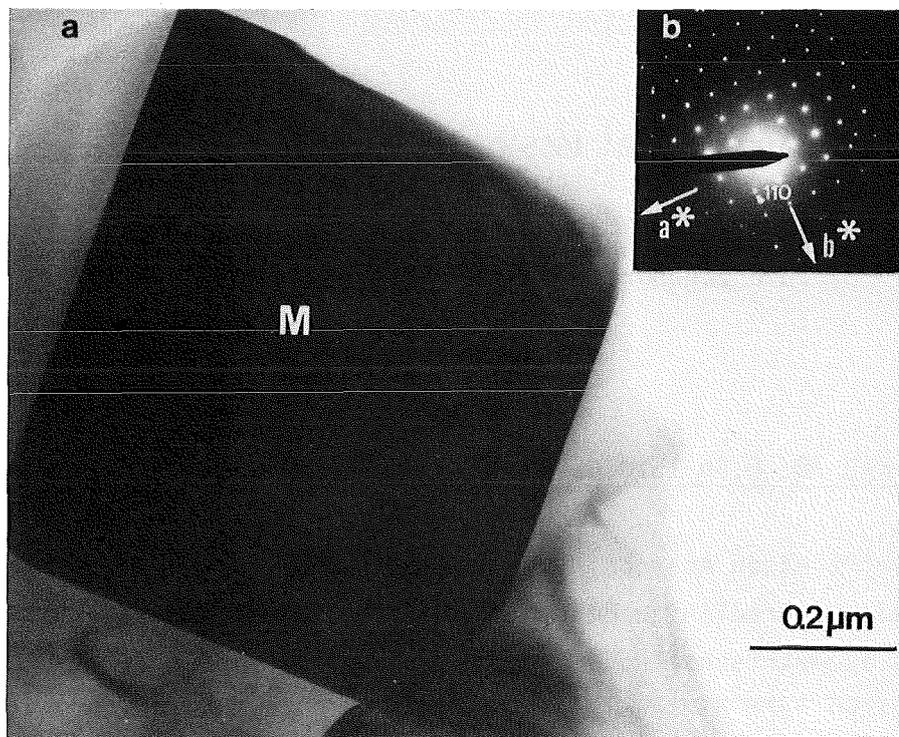
Abb. 33a-c: **Probe KAB 78, 2' 1505°C.** Aus Mg-,Fe-reichem Montmorillonit entstandenes Mullitkorn (M) mit xenomorph ausgebildetem Habitus, die Einschlüsse bestehen aus Korund (K).  
a) HF-Aufnahme. b) DF-Aufnahme (g = 210 + 240).  
c) Zu b) zugehörige BG-Aufnahme.

(9) Probe KAB 78, 9,5h 1510°C

Abb. 34 stellt einen Ausschnitt des submikroskopischen Gefüges dar. Die Mullite zeigen geradlinige Begrenzungskanten, durch Wachstum entstanden Körner mit isometrischem Habitus, wie in Abb. 35 dargestellt. Auch die Korunde weisen nach dieser langen Sinterzeit Kornwachstum auf, es bildeten sich ausgedehnte leistenförmige Kristalle. Die zwickelfüllende Glasphase enthält Al und Si im molaren Verhältnis 0,54 : 1, an weiteren Elementen wurden ca. 7 Mol.% Mg, 1 Mol.% K, 3 Mol.% Ca nachgewiesen.



**Abb. 34:** Probe KAB 78, 9,5h 1510°C. HF-Aufnahme. Gefügebestandteile sind: mehr oder weniger isometrisch ausgebildete Mullitkörner (M), ausgedehnte Korundleisten (K) sowie amorphe Phase (G).



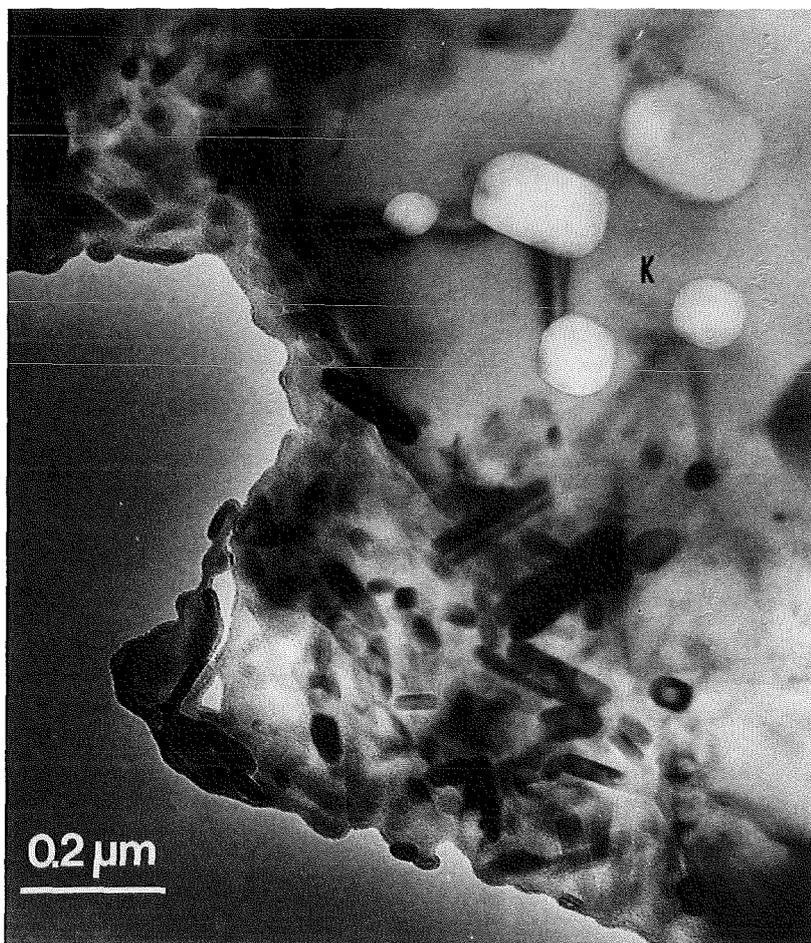
**Abb. 35:** Probe KAB 78, 9,5h 1510°C. Mullitkorn (M) mit isometrischem Habitus. a) HF-Aufnahme. b) Zugehörige BG-Aufnahme.

Probe HP 1 ( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 65 \text{ MPa}$ ).

Abb. 37 gibt einen Einblick in das submikroskopische Gefüge, Korundkörner sind durch ausgedehnte glasige Bereiche verkittet. Die Korngrößenverteilung der Korunde ist sehr inhomogen, Ausdehnungen zwischen  $0,05 \mu\text{m}$  und  $1,2 \mu\text{m}$  (Leisten) wurden gemessen. Diese Tatsache resultiert sicherlich aus der Beschaffenheit des eingesetzten Korundes.

Auffälligstes Merkmal der heißgepreßten Probe ist eine starke Anlösung und Zerstörung der Korunde unter Glasbildung. Sehr häufig wurden negative Kristalle in sechseckiger Form beobachtet (Abb. 36), es lagen aber auch Zerstörungen ohne diese Symmetrie vor. Sonstige Gefügemerkmale unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des unter Normaldruck bei gleicher Temperatur gesinterten Materials.

Mullite mit nadeligem Habitus ( $0,02 \mu\text{m}$  bis  $0,15 \mu\text{m}$  Ausdehnung) sind konzentriert in ausgedehnten Probenbereichen angeordnet und liegen eingebettet in glasiger Phase (Abb. 36). Die Bildung dieser Mullite erfolgte aus Kaolinit, dies beweist die EDA: Für das molare Verhältnis Al/Si wurden Werte zwischen 1,0 und 1,3 gefunden, wobei die Werte  $> 1,0$  die bereits beschriebene Korundanlösung bestätigen.



**Abb. 36: Probe HP 1**  
( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 65 \text{ MPa}$ ).

HF-Aufnahme, Gefügeausschnitt. Mullitnadeln sind von Glasphase umgeben, der benachbarte Korund (K) weist Anlösung unter Bildung negativer Kristalle auf. EDA ergab (pauschal über Mullit und umgebende amorphe Phase):  
 $\text{Al/Si} = 1,3 : 1$ .



**Abb. 37: Probe HP 1** ( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 65 \text{ MPa}$ ).

HF-Aufnahme, Gefügeübersicht, Korundkörner (K) sind durch glasige Phase (G) verkittet und zeigen an einigen Stellen Anlösungserscheinungen. Die Korngrößenverteilung der Korunde ist sehr inhomogen.

#### 4.1.2.3.2. Quantitative Bestimmung des Mullitchemismus

Die energiedispersive Analyse der beim Sintern von KAB 78 entstandenen Mullite ließ eine Zunahme des Al/Si-Verhältnisses mit steigender Sinterzeit bzw. Sintertemperatur erkennen. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch bei der Analyse miterfaßte, den Mullit umgebende Glasphase auszuschließen, erfolgten Analysen an geätztem Probenmaterial. Die evtl. vorhandene Glasphase wurde durch Ätzung mit Flußsäure (HF) entfernt. Grundlage bildete ein von Serwatzky (1962) entwickeltes Verfahren, welches auf der Tatsache basiert, daß die Mullitlösung durch verdünnte Flußsäure relativ langsam erfolgt, während silikatische Gläser rasch löslich sind.

Das pulverförmige, in einer Kugelmühle gemahlene Probenmaterial wurde jeweils 1,5h bis 1,75h mit kalter verdünnter Flußsäure (HF-Gehalt: 10%) behandelt; die Beendigung des Lösevorgangs erfolgte durch Zusatz von 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Nach Abfiltrieren der Lösung wurde der Rückstand zwecks Entfernung entstandener Fluorid-Rektionsschichten für 30' in Salzsäure (1:1) gekocht, nochmals abfiltriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das pulverförmige Produkt wurde zur Herstellung von TEM-Körnerpräparaten eingesetzt.

Nach Kalibrierung des Systems (vgl. 3.2.2.) erfolgte Aufnahme der energiedispersiven Röntgenspektren und Auswertung derselben nach der Methode von Lorimer und Cliff (1976). Die gemessenen Al/Si-Verhältnisse sind in Tab. 8, zusammen mit den beobachteten Veränderungen der Kornausdehnungen, als Funktion der Sinterparameter zusammengefaßt. Ein Anstieg des Al/Si-Verhältnisses mit zunehmender Sinterbehandlung ist für Mullit deutlich erkennbar, in der amorphen Phase wurde ebenfalls eine Al-Anreicherung beobachtet. Neben Al und Si wurden in Mullit untergeordnete Gehalte an Fe (etwa 1 Mol.%) festgestellt. Der Eisenanteil blieb bei der quantitativen Berechnung unberücksichtigt, da er zu einem ungewissen Anteil den Ätzreagenzien entstammt.

Tab. 8: Entwicklung des Mullithabitus und des Mullitchemismus in KAB 78 als Funktion der Sinterparameter.

x: Anzahl der formal entfernten  $O_c$ -Atome in Mullit  $Al^{VI}[Al_{1+x}Si_{1-x}]^{IV}O_{5-x}$ ; n.u.: nicht untersucht

Probe	Korngröße in $\mu m$		Molverhältnis Al/Si im ursprünglichen Kaolinit-Bereich	Molverhältnis		x	Molverhältnis Al/Si in Glaszwickeln
	Mullit	Korund		Al/Si für Mullit	$Al_2O_3/SiO_2$ für Mullit		
(1) KAB 78, 18h 950°C	0,01 - 0,05	0,1 - 0,7	1,0 : 1	n i c h t m e ß b a r			nicht meßbar
(2) KAB 78, 10' 1100°C	0,01 - 0,2	0,1 - 1,0	0,99 : 1	2,3 : 1	1,1 : 1	0,08	n.u.
(3) KAB 78, 20' 1100°C	0,02 - 0,2	0,1 - 0,8	0,96 : 1	2,4 : 1	1,2 : 1	0,11	0,37 : 1
(4) KAB 78, 2' 1350°C	0,02 - 0,4	0,1 - 0,7	1,6 : 1	2,6 : 1	1,3 : 1	0,17	0,43 : 1
(5) KAB 78, 10' 1350°C	0,02 - 0,5	n.u.	2,1 : 1	2,9 : 1	1,4 : 1	0,22	0,40 : 1
(6) KAB 78, 20' 1350°C	0,03 - 0,6	0,2 - 0,7	2,2 : 1	3,0 : 1	1,5 : 1	0,24	n.u.
(7) KAB 78, 2h 1350°C	Leiste 0,2; Korn 3	n.u.	nicht meßbar	3,1 : 1	1,6 : 1	0,28	0,52 : 1
(8) KAB 78, 2' 1505°C	0,1 - 1; Korn 1	0,2 - 0,8	nicht meßbar	3,3 : 1	1,6 : 1	0,30	n.u.
(9) KAB 78, 9,5h 1510°C	Korn 2	Korn 1-3	nicht meßbar	3,3 : 1	1,7 : 1	0,31	0,54 : 1

## 4.2. Untersuchungen an abfallhaltigen Proben

Um Aussagen zur Phasenentwicklung in abfallhaltigem Material treffen zu können, wurden Untersuchungen an simulathaltigen Proben vorgenommen. Aus dem feucht angeteigten Probenmaterial wurden zylindrische Grünlinge mittels einer Handkartusche extrudiert und nach Trocknung und Vorbehandlung isotherm gesintert. Die Auswahl der Zeit/Temperatur-Vorgaben erfolgte in Anlehnung an Kurve in Abb. 19.

Weiterhin standen durch Drucksinterung im KfK hergestellte Keramikproben zur Verfügung.

### 4.2.1. Probenmaterial KAB 78-TRU-FS 25

Neben 75 Gew.% Matrixgemisch (KAB 78) enthält dieses Material 25 Gew.% Ceroxalat als Simulat für die in Transuran-Fällschlamm (TRU-FS) vorliegenden Aktinidenoxalate.

Bei etwa 300°C erfolgt Zersetzung des Ceroxalats zu  $\text{CeO}_2$ . Die Grünlinge wurden auf folgende Weise vorbehandelt:

- Trocknung bei  $T = 120^\circ\text{C}$  über Nacht,
- Aufheizen auf  $T = 400^\circ\text{C}$ , 1,5h Haltezeit bei  $400^\circ\text{C}$ ,
- Aufheizen auf  $T = 600^\circ\text{C}$ , 0,5h Haltezeit bei  $600^\circ\text{C}$ .

Der Haltepunkt bei  $400^\circ\text{C}$  soll die Zersetzung des Ceroxalates gestatten, die Temperung bei  $T = 600^\circ\text{C}$  dient dem Ablauf der Kaolinit-Entwässerung.

Die Probe HP 3 wurde durch einaxiales Heißpressen hergestellt, die Parameter waren  $T = 1050^\circ\text{C}$ ,  $p = 65 \text{ MPa}$ . KfK gibt die Rohdichte des Produktes mit  $\rho = 3,24 \text{ g/cm}^3$  an.

#### 4.2.1.1. Röntgenographische Untersuchungen

Die Ermittlung des jeweils vorliegenden Phasenbestandes erfolgte durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie. Tab. 9 faßt die Ergebnisse in Abhängigkeit von Sinter Temperatur und -zeit zusammen. Die relative Höhe des intensivsten Röntgenpeaks einer Phase diente als Vergleichswert für die relativen Änderungen des Phasenanteils.

Folgende Aussagen wurden abgeleitet: Bei Anwendung kurzer Sinterzeiten wird die Mullitentstehung durch  $\text{CeO}_2$  weder begünstigt noch gehemmt, es ist kein Unterschied zur Mullitbildung in abfallfreiem Material erkennbar.

Bei  $T = 1350^\circ\text{C}$  ist eine abnehmende Tendenz des Mullitgehaltes mit fortschreitender Sinterzeit feststellbar, nach langer Sinterzeit ( $t = 18\text{h}$ ) wurde röntgenographisch kein Mullit identifiziert.

Der Gehalt an kristallinem  $\text{CeO}_2$  (Cerianit) verändert sich bei Sinter Temperaturen zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1250^\circ\text{C}$  nicht. In der bei  $1350^\circ\text{C}$  gesinterten Probe liegt jedoch ein geringerer Cerianitanteil vor, der mit zunehmender Sinterzeit, ebenso wie der Mullitanteil, kleiner wird.

Die Probe HP 3 weist den niedrigsten Gehalt an Cerianit auf. Neben einem deutlich erkennbaren Anteil an Glasphase zeigte diese Probe Röntgenpeaks, die unter Umständen Spinell und Anorthit zugeordnet werden können. Bedingt durch die geringe Peakhöhe, das Auftreten von Koinzidenzen und abweichenden Intensitätsverhältnissen war keine eindeutige Klärung möglich. Das Vorliegen von Spinell und Anorthit wurde im TEM nicht beobachtet.

Tab. 9: Phasenbestand in Proben KAB 78-TRU-FS in Abhängigkeit von Sinter Temperatur und -zeit.

T/(°C)	t	Röntgenographisch ermittelte Phasen (relative Höhe des jeweils intensivitätsstärksten Peaks)
1000	50'	Cerianit (64), Korund (34), $\alpha$ -Quarz (2)
	60'	Cerianit (63), Korund (34), $\alpha$ -Quarz (3)
1140	2'	Cerianit (64), Korund (34), $\alpha$ -Quarz (2)
	5'	Cerianit (62), Korund (32), $\alpha$ -Quarz (2), Mullit (2), $\alpha$ -Cristobalit (1)
	10'	Cerianit (63), Korund (31), $\alpha$ -Quarz (2), Mullit (2), $\alpha$ -Cristobalit (2)
1250	2'	Cerianit (62), Korund (36), $\alpha$ -Quarz (2)
	5'	Cerianit (57), Korund (39), $\alpha$ -Quarz (1), Mullit (3)
	10'	Cerianit (61), Korund (36), Mullit (3)
1350	2'	Cerianit (42), Korund (54), Mullit (5)
	10'	Cerianit (30), Korund (65), Mullit (5)
	18h	Cerianit (18), Korund (82)
Probe HP 3 T = 1050°C, p = 65 MPa		Cerianit (13), Korund (79), $\alpha$ -Quarz (4), Mullit (3) $\alpha$ -Cristobalit (2), Glasphase, evtl. Spinell und Anorthit

#### 4.2.1.2. TEM-Untersuchungen

Für die TEM-Untersuchungen wurden durch Ionendiinnung erhaltene Präparate verwendet. Das Probenmaterial war bei einer Sintertemperatur von 1350°C und Sinterzeiten zwischen  $t = 2'$  und  $t = 18h$  aus Grünlingen gebrannt worden. Die Probe HP 3 war durch Sintern unter Druck hergestellt worden ( $T = 1050^\circ C$ ,  $p = 65 \text{ MPa}$ ).

#### Probe KAB 78-TRU-FS 25, 2' 1350°C

Einen Einblick in das submikroskopische Gefüge vermitteln die Abbildungen 38 und 39. Abb. 38 zeigt durch amorphe Phase verkittete Korundkörner, in abgegrenzten Probenbereichen haben sich nadel- bis leistenförmige Mullite mit wohlausgebildetem Habitus in glasiger Umgebung ausgeschieden.

Die Korngröße der Mullite beträgt etwa  $0,1 \mu m \times 0,3$  bis  $0,6 \mu m$ . Mittels Elektronenbeugung (Abb. 38c) ist keinerlei bevorzugte Orientierung der Mullitkristalle erkennbar.

Als abfallspezifische Gefügebestandteile enthält die Probe agglomerierte, von glasiger Phase umgebene Cerianitkörner, die eine beachtliche Korngröße aufweisen ( $1 \mu m$  bis  $1,4 \mu m$ , vgl. Abb. 39). Der Kornaufbau wirkt inhomogen; die gerundeten Kornumrisse deuten auf einen Angriff durch die amorphe Nachbarphase hin.

Mittels EDA wurde die chemische Zusammensetzung der Glasphase an einigen Probenstellen ermittelt:

- Zusammensetzung der Glasphase zwischen Cerianitkörnern (in Mol.%):

3 Mg, 28 Al, 58 Si, 3 K, 1 Ca, 6 Ce, 2 Fe, Al/Si = 0,50.

- Zusammensetzung der Glasphase zwischen Mullitnadeln (in Mol.%):

3 Mg, 29 Al, 51 Si, 2 K, 1 Ca, 13 Ce, 2 Fe, Al/Si = 0,61.

Eine Analyse pauschal über den mullitischen Bereich lieferte (unter Erfassung von Mullitnadeln und glasiger Phase): Al/Si = 1,6 : 1, der Cergehalt betrug 5 Mol.%.

Das Al/Si-Verhältnis der Mullitkristalle in dieser Probe wurde gemessen zu 2,9 : 1, die Mullite enthalten  $< 1 \text{ Mol.}\%$  Ce und etwa  $1 \text{ Mol.}\%$  Fe.

Der schwankende Cergehalt der Glasphase an den untersuchten Analysenstellen zeigt, daß das Glas in dieser Probe an Cer untersättigt ist. Bei

Verlängerung der Sinterzeit wird eine Zunahme des Cergehaltes im Glas unter weiterer Anlösung und Zerstörung der Cerianitkörner erwartet.

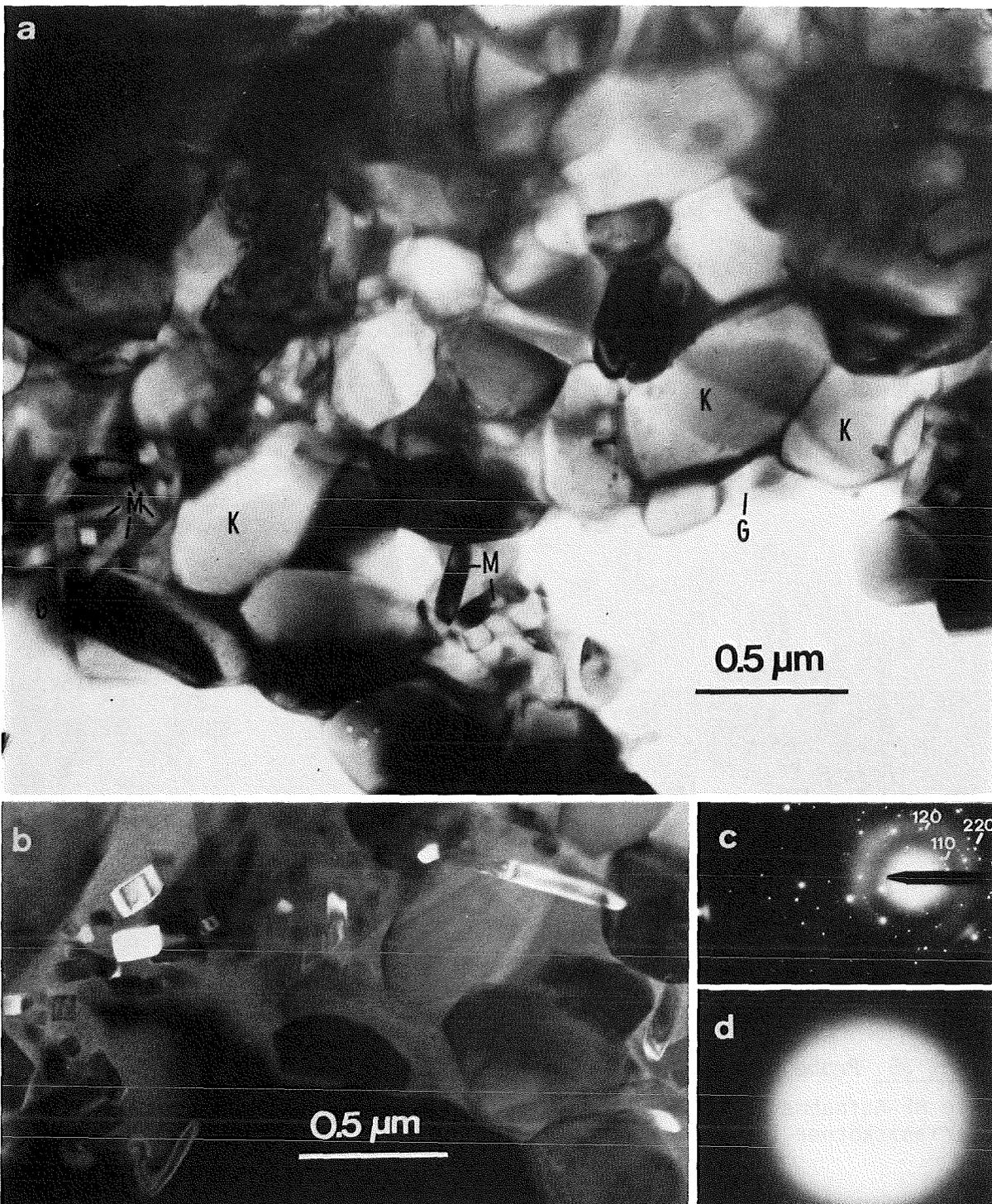


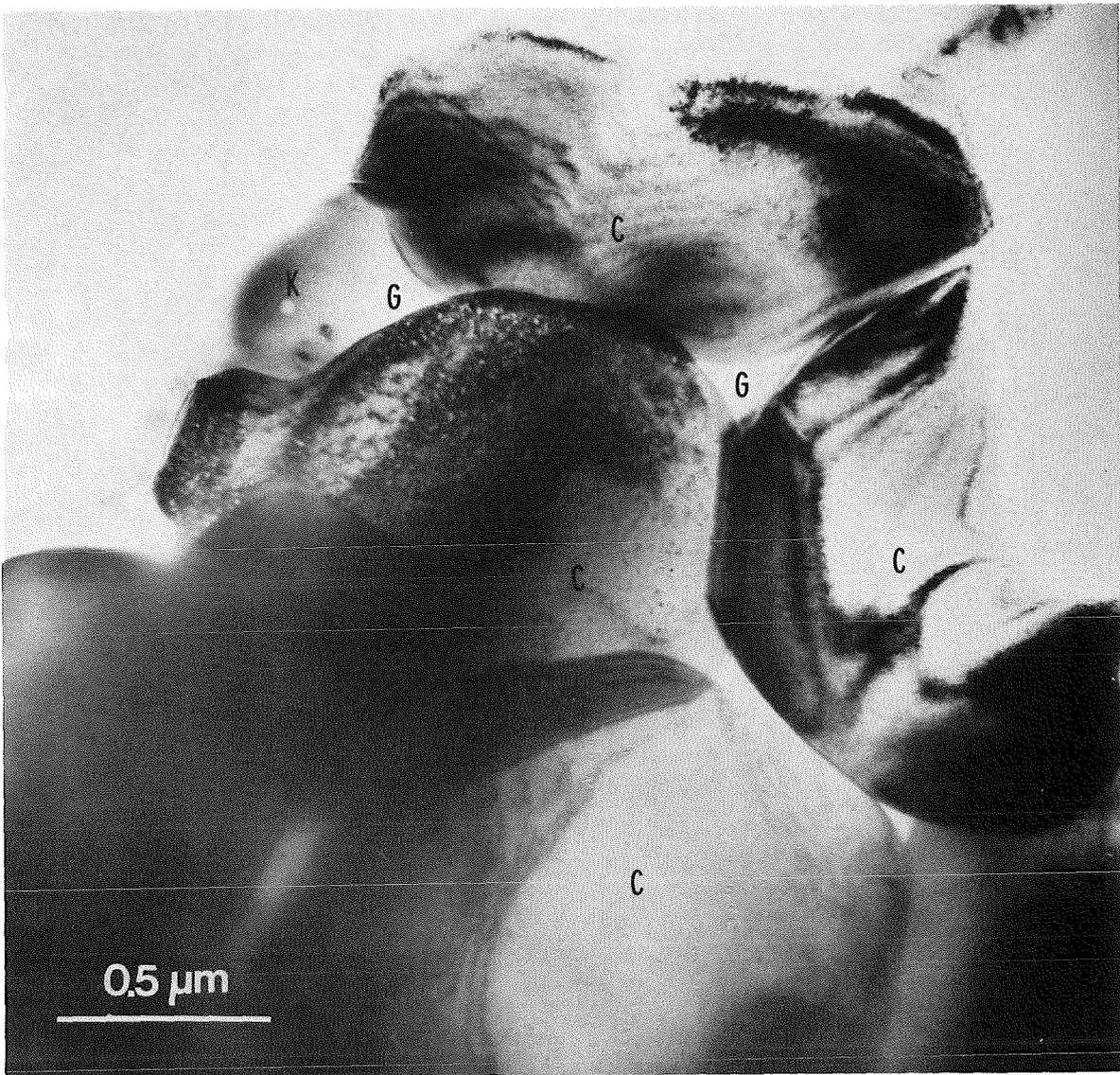
Abb. 38a-d: Probe KAB 78-TRU-FS, 2' 1350°C.

a) HF-Aufnahme, Gefügeübersicht, Mullitnadeln (M) und Korundkörner (K) sind durch glasige Phase verkittet, der Cergehalt dieses Glases variiert zwischen ca. 6 und 13 Mol.%.

b) DF-Aufnahme, Mullitnadeln in Kontrast, die Abbildung erfolgte mit den Reflexen 110 + 120 + 220.

c) BG-Aufnahme, die Mullitnadeln erzeugen Beugungsringe, es ist keine bevorzugte Orientierung erkennbar.

d) Nachweis der amorphen Phase, es tritt keine Elektronenbeugung auf.



**Abb. 39: Probe KAB 78-TRU-FS 25, 2' 1350°C.**

Die HF-Aufnahme stellt durch glasige Phase (G) verkittete, agglomerierte Cerianitkörner (C) und Korund (K) dar.

Probe KAB 78-TRU-FS 25, 10' 1350°C

Das Gefügebild entspricht dem vorhergehend beschriebenen (Probe 2' 1350°C), Abb. 40 gibt einen Ausschnitt wieder. Die Mullitnadeln weisen Korngrößen im Bereich 0,05 μm x 0,8 μm auf und sind von Cer-haltiger Glasphase umgeben.

EDA ergab pauschal für diese Probenstelle (in Mol.%):

3 Mg, 48 Al, 41 Si, 1 K, 5 Ce, 1 Fe, Al/Si = 1,3 : 1.



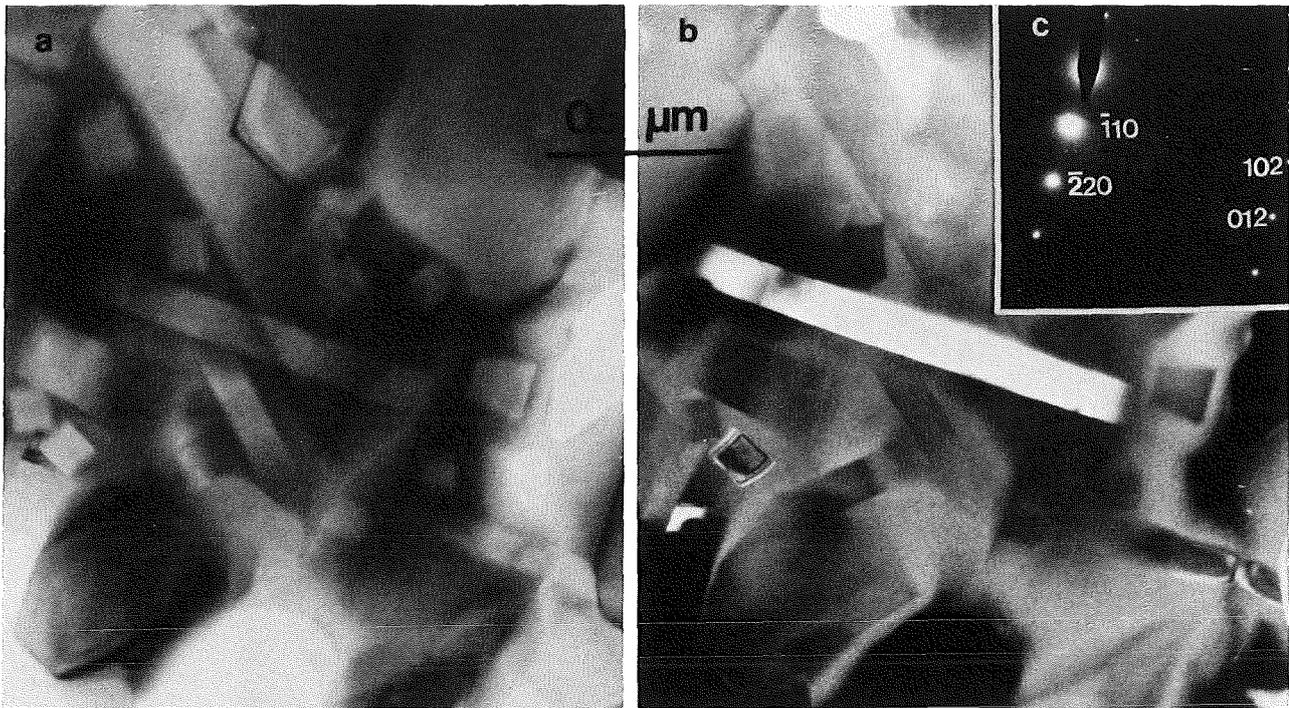
Abb. 40: Probe KAB 78-TRU-FS, 10' 1350°C. HF-Aufnahme, Ausschnitt des submikroskopischen Gefüges, Mullitnadeln liegen eingebettet in Glasphase.

Probe KAB 78-TRU-FS 25, 1h 1350°C

Auch diese Probe enthält in amorphe Phase eingebettete Korundkörner und Mullitnadeln bzw. -leisten, Abb. 41 gibt einen Einblick in die Anordnung der Phasen im Gefüge. Die Mullitkorngröße beträgt etwa  $1 \mu\text{m} \times 2,2 \mu\text{m}$ , mit ansteigender Sinterzeit erfolgte Kornwachstum.

EDA lieferte für die untersuchten Phasen folgenden Chemismus:

- EDA für eine Mullitnadel: Al/Si = 3,1 : 1 (Spur Ce, 1 Mol.% Fe).
- EDA pauschal über Mullitbereich: Al/Si = 1,4 : 1, 6 Mol.% Ce.
- EDA für Glasphase zwischen Mullitnadeln und zwischen Korunden (in Mol.%):  
5 Mg, 28 Al, 48 Si, 2 K, 1 Ca, 13 Ce, 3 Fe, Al/Si = 0,63.
- EDA für Glasphase in der Umgebung eines Cerianitkornes (in Mol.%):  
4 Mg, 28 Al, 56 Si, 3 K, 1 Ca, 6 Ce, 2 Fe, Al/Si = 0,55.



**Abb. 41a-c: Probe KAB 78-TRU-FS 25, 1h 1350°C.**

- a) HF-Aufnahme, Gefügeübersicht, mit zunehmender Sinterzeit wird Wachstum der Mullitnadeln beobachtet.
- b) DF-Aufnahme, Mullit im Beugungscontrast,  $g = 1\bar{1}0 + 2\bar{2}0 + 3\bar{3}0$ .
- c) Zugehörige BG-Aufnahme.

Probe KAB 78-TRU-FS, 18h 1350°C

Die Abbildungen 42 und 43 zeigen die im TEM identifizierbaren Gefügebestandteile Korund, Cerianit und Glasphase. Während der langen Sinterzeit sind die Korunde gewachsen, in Abb. 42 sind Leisten von ca.  $1 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  Ausdehnung zu erkennen.

Die Abb. 43 dargestellten Cerianit-Relikte wirken stark porös und angegriffen. Die Zusammensetzung der Glasphase zwischen den Korundkörnern wie auch in der Umgebung der Cerianit-Relikte beträgt laut EDA (in Mol.%):  
1 Mg, 32 Al, 46 Si, 2 K, 1 Ca, 16 Ce, 2 Fe,  $\text{Al/Si} = 0,75 : 1$ ,  
[Ce : Al : Si = 1,0 : 2,0 : 2,9].

Mullit ist in dieser Probe mit dem TEM nicht nachweisbar. Ein großer Teil des ursprünglich vorhandenen Cerianits und der gesamte, bei geringerer Sinterzeit gebildete Mullit wurden in der amorphen Phase gelöst. Die unter diesen Bedingungen stabile Zusammensetzung des Glases entspricht der vorstehend genannten.



**Abb. 42: Probe KAB 78-TRU-FS, 18h 1350°C.**

HF-Aufnahme, die Gefügeübersicht zeigt große, durch amorphe CeO<sub>2</sub>-haltige Phase (G) verkittete Korundleisten (K).

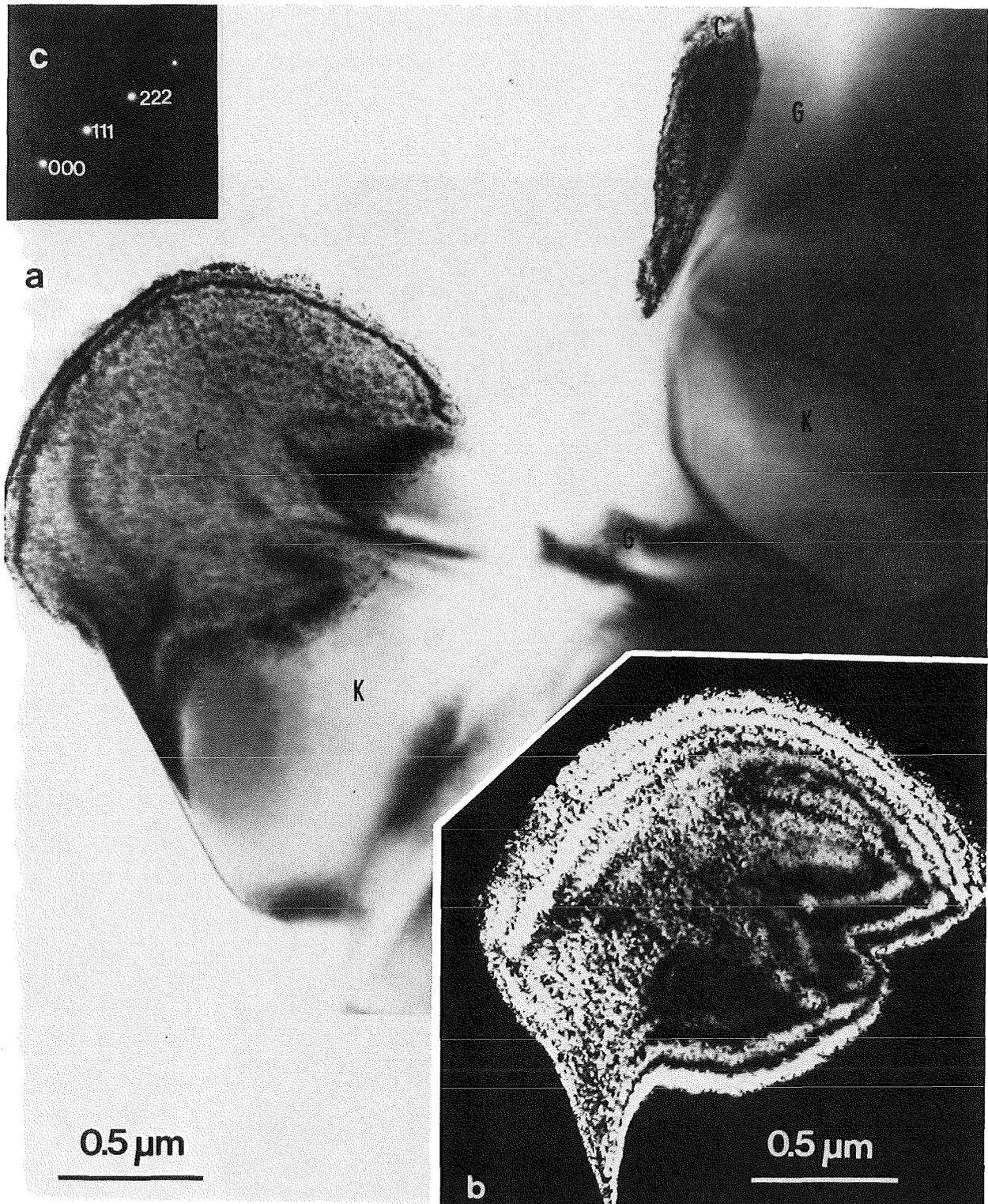


Abb. 43a-c: Probe KAB 78-TRU-FS 25, 18h 1350°C.

a) Die HF-Aufnahme zeigt poröse, angegriffen wirkende Cerianitkörner (C). Es handelt sich hierbei um Relikte, das umgebende Glas (G) hat seine Gleichgewichtszusammensetzung erreicht (Ce : Al : Si = 1,0 : 2,0 : 2,9). Als weiterer Gefügebestandteil tritt Korund (K) auf.

b) DF-Aufnahme, Cerianit im Beugungskontrast (-g = 111 + 222).

c) Zugehörige BG-Aufnahme.

Probe HP 3 (T = 1050°C, p = 65 MPa)

Einen Ausschnitt des Mikrogefüges zeigt Abb. 44. Man erkennt stengelig ausgebildete, von amorpher Phase umgebene Mullitkristalle. Ihre parallele Anordnung deutet auf eine bevorzugte Orientierung hin. Mit EDA wurde das molare Verhältnis von Al/Si für den mullitischen Bereich (unter Miterfassung der Glasphase) zu 1,5 : 1 bestimmt. Abb. 45 verdeutlicht das Korundgefüge, Teilzerstörungen und Anlösungserscheinungen, auch in Form negativer Kristalle, sind erkennbar. Das dem Korund entstammende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde in der amorphen Phase gelöst.

Das dem Matrixgemisch zugesetzte Ceroxalat wurde während des Sinterprozesses in Cerianit ( $\text{CeO}_2$ ) umgewandelt. Die  $\text{CeO}_2$ -Körner weisen Korngrößen von 0,05  $\mu\text{m}$  bis 0,2  $\mu\text{m}$  auf und liegen agglomeriert im Gefüge vor. Die Abb. 46 und 47 zeigen derartige Anhäufungen von Cerianit, die Ausdehnung der Agglomerate liegt im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Partielles Aufschmelzen von Cerianit und Korund fördert die Bildung einer aus den Oxiden von Cer, Aluminium und Silizium zusammengesetzten Glasphase.

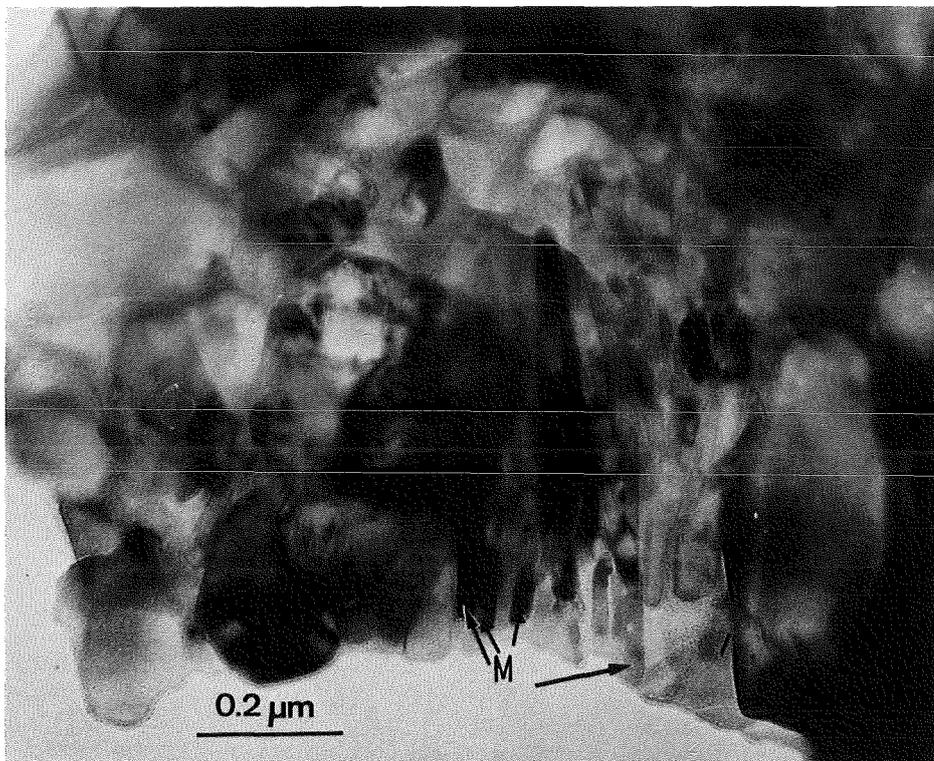
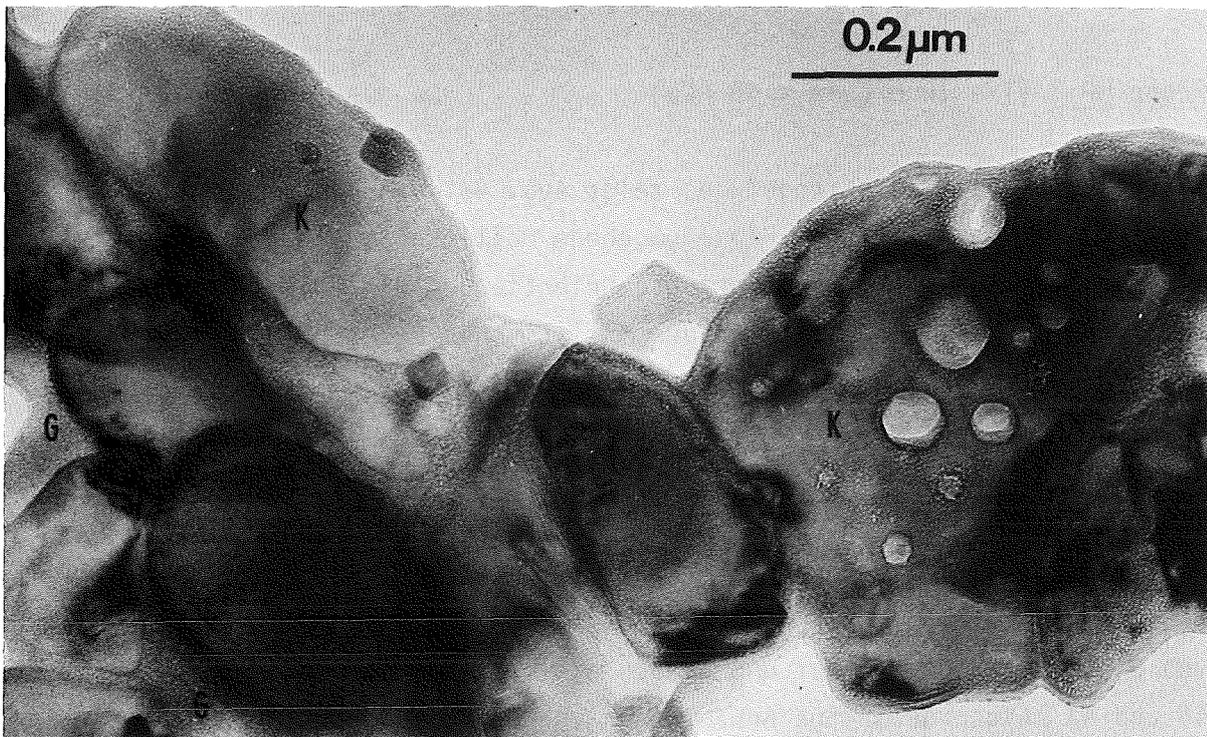


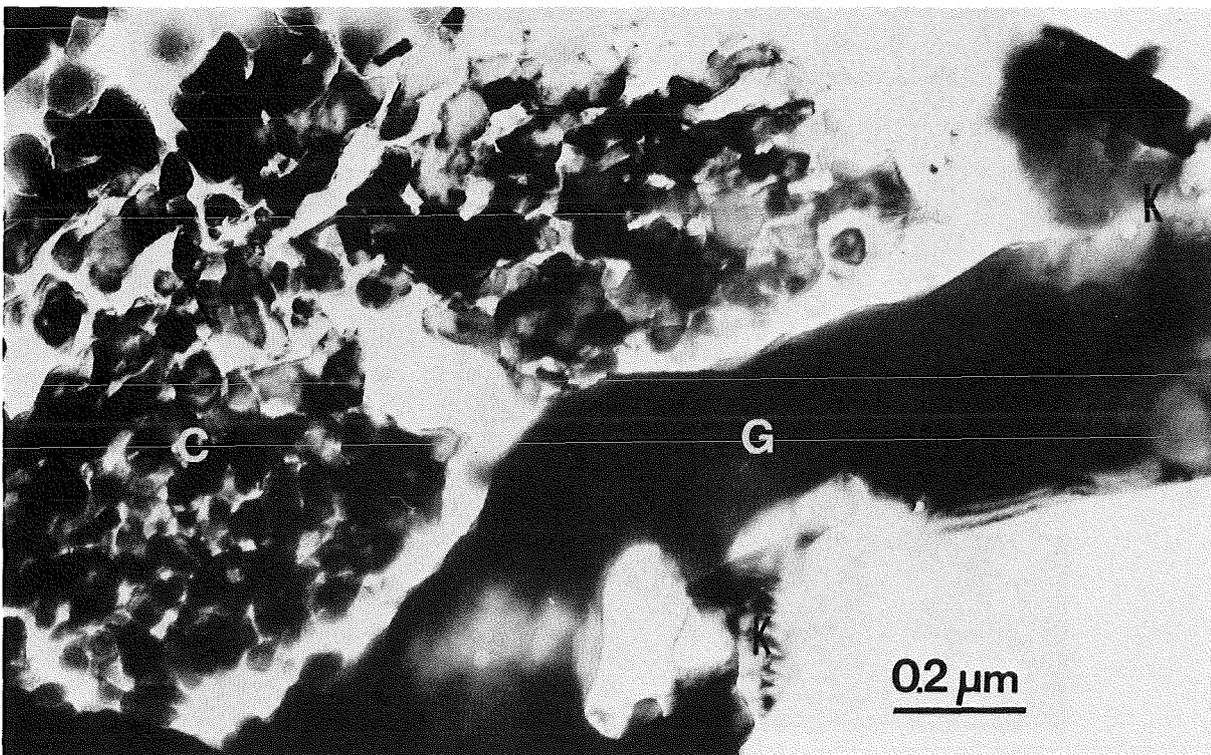
Abb. 44: Probe HP 3 (T = 1050°C, p = 65 MPa).

HF-Aufnahme, der Gefügausschnitt stellt von amorpher Phase umgebene Mullitkristalle (M) mit stengeligem Habitus dar. Es liegt eine bevorzugte Orientierung vor, EDA lieferte für den abgebildeten Bereich: Al/Si = 1,5:1.



**Abb. 45: Probe HP 3** ( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 65 \text{ MPa}$ ).

HF-Aufnahme, durch Glasphase verkittete Korundkörner (K), die teilweise unter Bildung amorpher Phase (G) angegriffen wurden. Im rechten Bildteil ist die Bildung negativer Kristalle erkennbar.



**Abb. 46: Probe HP 3** ( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 65 \text{ MPa}$ ).

HF-Aufnahme, agglomerierte Cerianitkörner (C) sind von einem Glassaum umgeben, innerhalb des Glasbereiches erkennt man angegriffene Korunde (K).

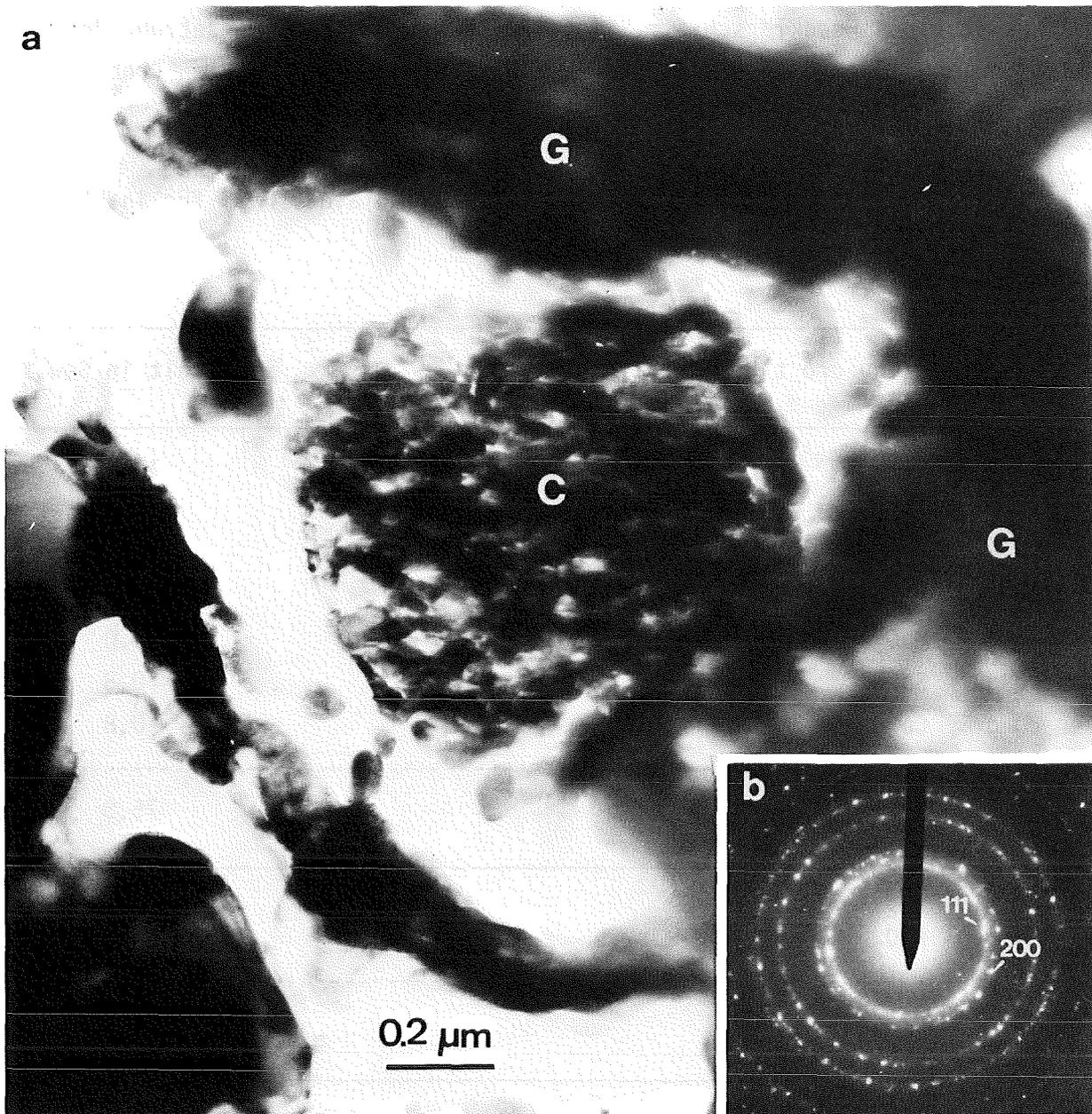


Abb. 47a-b: Probe HP 3 (T = 1050°C, p = 65 MPa).

a) Die HF-Aufnahme zeigt ein Agglomerat von Cerianitkörnern (C), welches von einem breiten Glassaum umgeben ist. Hauptbestandteile des Glases sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  in schwankenden Anteilen, die EDA an zwei Analysenstellen ergab (in Mol.%): 50 bzw. 27 Al, 25 bzw. 29 Si, 19 bzw. 41 Ce.

b) BG-Aufnahme des Cerianits, es tritt Vielkristallbeugung auf.

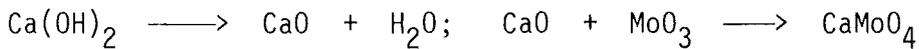
#### 4.2.2. Probenmaterial KAB 78-FKS 25

Das Material KAB 78-FKS 25 besteht aus 75 Gew.% Matrixgemisch (KAB 78) und 25 Gew.% eines Feedklärschlamm-Simulates (FKS). Die Zusammensetzung des FKS ist in Tab. 10 wiedergegeben, die in dieser Arbeit untersuchten Proben enthielten nur den Spaltprodukten zuzuordnende Bestandteile.

Tab. 10: Zusammensetzung des Feedklärschlamm-Simulates (FKS) für inaktive Versuche (nach Kartes et al. 1982).

Zusammensetzung pro t Brennstoff		Gehalt in Gew.%
432 g	Ru	17,4
432 g	RuO <sub>2</sub>	17,4
302 g	Pd	12,2
554 g	MoO <sub>3</sub>	22,4
100 g	MnO <sub>2</sub>	4,0
20 g	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8
20 g	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8
-----		
1860 g	Spaltprodukte	75,0
-----		
180 g	UO <sub>2</sub>	7,3
4 g	PuO <sub>2</sub>	0,16
-----		
184 g	Aktiniden	7,4
-----		
300 g	Zircaloy-Späne	12,1
94 g	St. 1.4541-Späne	3,8
10 g	St. 1.4568-Späne	0,4
28 g	Inconel 718-Späne	1,1
-----		
432 g	Späne	17,4
-----		
Summe:	2476 g Rückstand pro t Brennstoff	100

Zur Verringerung der Mo-Flüchtigkeit war dem FKS-Simulat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  im Überschuß zugegeben worden (im KfK), es bildete sich die Verbindung  $\text{CaMoO}_4$  (Powellit):

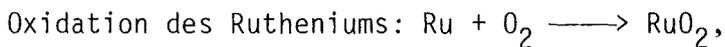


Zwecks Entwässerung des Kaolinites wurden die Grünlinge nach dem gleichen Modus wie das unbeladene Probenmaterial vorbehandelt:

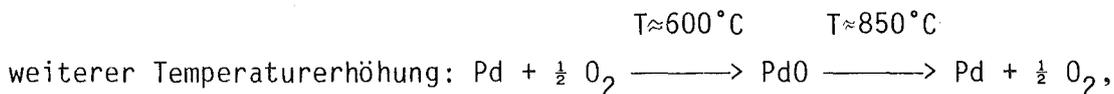
- Trocknung bei  $T = 120^\circ\text{C}$  über Nacht,
- 0,5h Haltezeit bei  $T = 600^\circ\text{C}$ .

Die Herstellung der Probe HP 2 erfolgte durch einaxiales Heißpressen unter den Bedingungen  $T = 1200^\circ\text{C}$  und  $p = 46,5 \text{ MPa}$ . Die Rohdichte des Produktes beträgt  $3,03 \text{ g/cm}^3$  (Angabe KfK).

Während des weiteren Aufheizvorganges werden folgende Reaktionen der abfallspezifischen Bestandteile erwartet:



Oxidation des Palladiums und Reduktion des gebildeten Palladiumoxides bei



#### 4.2.2.1. Röntgenographische Untersuchungen

Die Ergebnisse der Phasenbestimmung mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie zeigt Tab. 11. Als matrixspezifische Phasen treten Korund und in einigen Proben  $\alpha$ -Quarz oder  $\alpha$ -Cristobalit auf. Mullit ist nicht nachweisbar. Als Abfallphasen liegen Powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ),  $\text{RuO}_2$  und Pd in allen, aus Grünlingen erzeugten Proben vor, bei niedrigen Temperaturen wird das Auftreten einer geringen Menge Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) vermutet.

Beim Sintern unter Druck (Probe HP 2) bleibt ein Teil des eingesetzten Ru in nicht-oxidierter Form erhalten. Einige nicht eindeutig zuzuordnende Röntgenpeaks konnten nach TEM-Untersuchungen der Probe HP 2 den Phasen Spinell und Anorthit zugeschrieben werden.

Tab. 11: Durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie ermittelter Phasenbestand in Proben KAB 78-FKS 25 in Abhängigkeit von Sintertemperatur T und -zeit t.

T/(°C)	t	Röntgenographisch ermittelte Phasen
1000	40'	Korund, Powellit, RuO <sub>2</sub> , Pd, Gehlenit
	60'	Korund, Powellit, RuO <sub>2</sub> , Pd
1050	20'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Quarz, RuO <sub>2</sub> , Pd, (Gehlenit)
	30'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Quarz, RuO <sub>2</sub> , Pd, (Gehlenit)
	40'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Quarz, RuO <sub>2</sub> , Pd, (Gehlenit)
1140	2'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
	5'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
	10'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
1250	2'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
	5'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
	10'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
1350	2'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
	5'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
	10'	Korund, Powellit, $\alpha$ -Cristobalit, RuO <sub>2</sub> , Pd
Probe HP 2 T = 1200°C, p = 46,5 MPa		Korund, Powellit, $\alpha$ -Quarz, $\alpha$ -Cristobalit, Ru, RuO <sub>2</sub> , Pd, (Spinell, Anorthit)

#### 4.2.2.2. TEM-Untersuchungen

Bei einer Sintertemperatur von  $T = 1350^{\circ}\text{C}$  und unterschiedlichen Sinterzeiten ( $t = 2'$  bis  $t = 18\text{h}$ ) hergestellte Produkte wurden nach Präparation durch Ionenstrahlätzung für TEM-Untersuchungen eingesetzt.

#### Probe KAB 78-FKS 25, 2' 1350°C

Eine Gefügeübersicht geben die Abb. 48 und 49. Die Korundkörner werden durch Glasphase verkittet und zeigen vereinzelt symmetrische Anlösungserscheinungen in Form negativer Kristalle. Die Probe enthält ausgedehnte glasige Bereiche, in die die Abfallbestandteile eingelagert sind.  $\text{RuO}_2$  bildet Agglomerate, die Korngröße beträgt etwa  $0,1\ \mu\text{m}$  bis  $0,2\ \mu\text{m}$  (Abb. 48a). Poröse Powellitkörner wirken angelöst, sie enthalten Einschlüsse von Mo-Oxid, dies belegen die Abb. 48b-e. In der DF-Aufnahme 48b befindet sich Powellit in Kontrast; Abb. 48d zeigt einen Mo-Oxid-Einschluß, mit EDA wurden Mo, etwas Fe und eine Spur Mn nachgewiesen.

In Abb. 49 ist ein ca.  $1\ \mu\text{m}$  großes Pd-Korn zu erkennen, es zeigt Inhomogenitäten und wirkt angegriffen.

Die Glasmatrix weist in allen Probenbereichen folgende Zusammensetzung auf (in Mol.%, Bestimmung durch EDA):

9 Ca, 2 Mn, 2 Fe, 3 Mo, 34 Al, 50 Si,  $\text{Al/Si} = 0,73$ ,

[Ca : Al : Si = 1,0 : 3,7 : 5,5].

In dieser Probe wurde kein Mullit nachgewiesen.

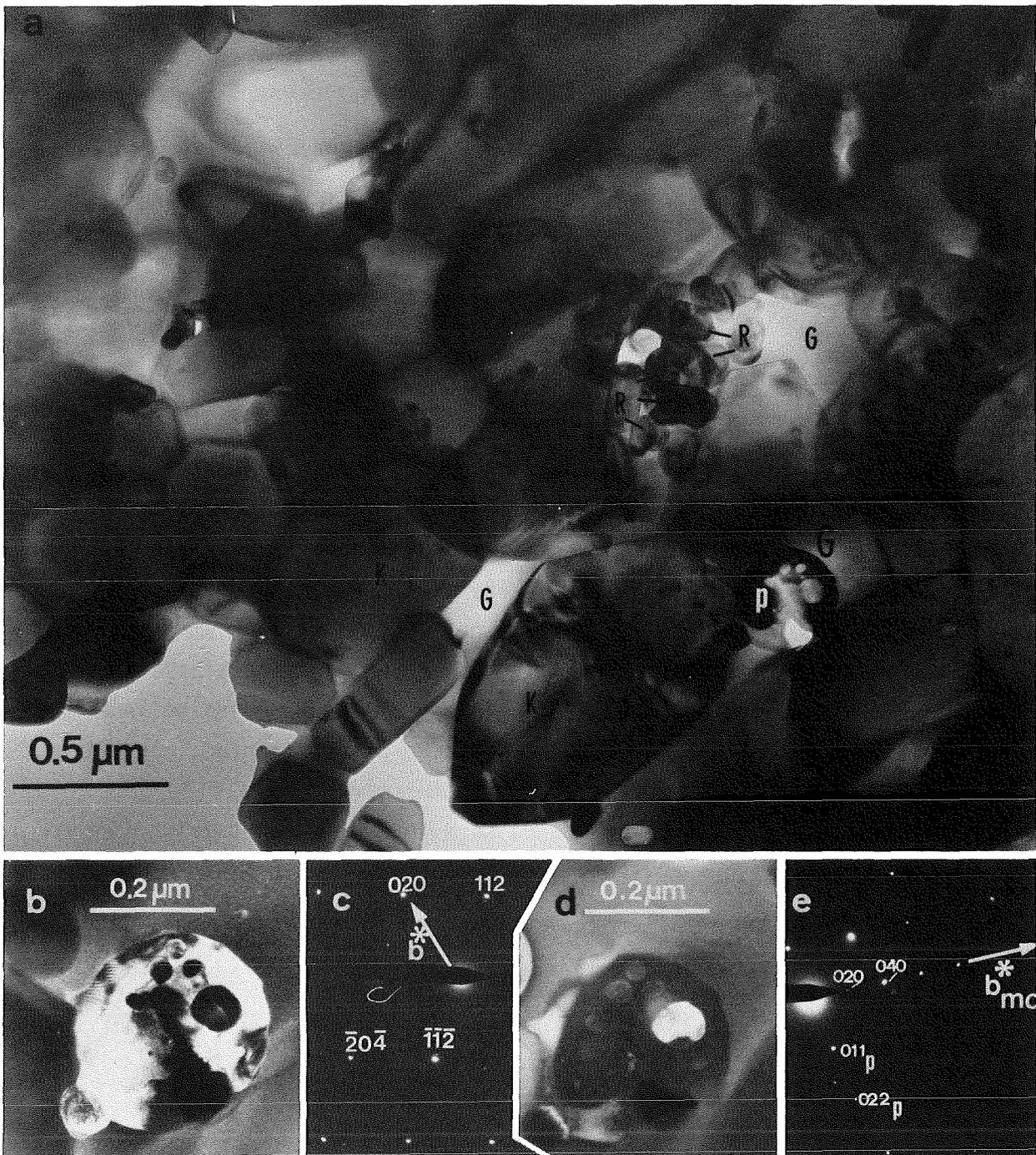


Abb. 48a-e: Probe KAB 78-FKS 25, 2' 1350°C.

a) HF-Aufnahme, Gefügeübersicht, neben Korundkörnern (K) enthält die Probe ausgedehnte Glasbereiche (G), die als abfallspezifische Bestandteile Powellit (P) und agglomerierte  $\text{RuO}_2$ -Körner (R) enthalten.

b) DF-Aufnahme, Powellit im Beugungscontrast ( $g = 112 + 020$ ), das Korn enthält Einschlüsse und ist teilweise zerstört.

c) Zu b zugehörige BG-Aufnahme für Powellit.

d) Die DF-Aufnahme zeigt einen Mo-Oxid-Einschluß ( $-g = 040 + 060 + 080$ ), laut EDA ist etwas Fe und eine Spur Mn enthalten.

e) Die zu d zugehörige BG-Aufnahme weist neben den zur DF-Abbildung verwendeten Reflexen des  $\text{MoO}_3$  (mo) auch Reflexe des umgebenden Powellits (P) auf.

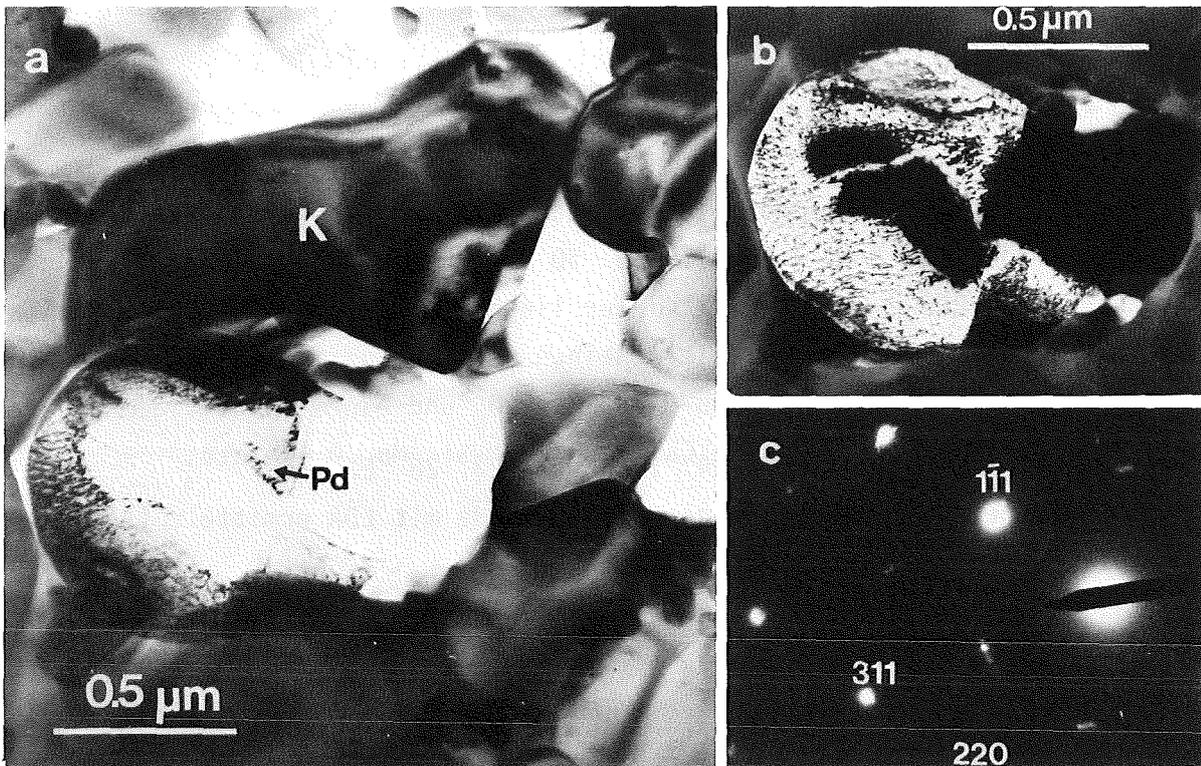


Abb. 49a-c: Probe KAB 78-FKS 25, 2' 1350°C.

- a) HF-Aufnahme, zum Teil zerstörtes Pd-Korn (Pd), und benachbarter Korund (K).
- b) Die DF-Abbildung ( $g = \bar{1}1\bar{1}$ ) zeigt deutlich die poröse Oberfläche des Pd-Kornes.
- c) Die zu b zugehörige BG-Aufnahme läßt sich der Struktur des Pd zuordnen.

Probe KAB 78-FKS 25, 20' 1350°C

Diese Probe zeigt die gleichen Phasen- und Gefügemerkmale wie die vorhergehend beschriebene.  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{CaMoO}_4$  mit Mo-Oxid-Einschlüssen und Pd liegen wiederum eingebettet in glasigen Probenbereichen vor, die EDA lieferte folgende chemische Zusammensetzung der Glasphase (in Mol.%):  
10 Ca, 4 Mg, 1 K, 2 Mn, 2 Fe, 3 Mo, 30 Al, 49 Si,  $\text{Al/Si} = 0,65$ ,  
[Ca : Al : Si = 1,0 : 3,0 : 5,0].

Probe KAB 78-FKS 25, 1h 1350°C

Das Phasen- und Gefügebild entspricht dem der Proben 2' 1350°C und 20' 1350°C, es treten keine bemerkenswerten Änderungen auf.

Probe KAB 78-FKS 25, 18h 1350°C

Im Verlauf der langen Temperzeit erfolgte Wachstum der Korunde zu großen Leisten (Größe ca.  $2\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ ). Abb. 50 vermittelt einen Einblick in das Probengefüge.  $\text{RuO}_2$ - und Powellitkörner liegen agglomeriert in einem großen Glasbereich vor. Die Powellite erscheinen stark angegriffen, es findet eine Zersetzung unter Bildung von Mo-Oxid,  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$  und einem Mo-haltigem Mineral mit Sodalith-Struktur (EDA:  $\text{Mg}_4\text{Ca}_{16}\text{Mn}_5\text{Fe}_2\text{Al}_{23}\text{Si}_{28}\text{Mo}_{23}\text{O}_x$ ) statt.

Die chemische Zusammensetzung des Glases wurde mit EDA ermittelt (Angaben in Mol.%):

10 Ca, 3 Mg, 1 K, 2 Mn, 2 Fe, 4 Mo, 31 Al, 48 Si, Al/Si = 0,71,  
[Ca : Al : Si = 1,0 : 3,3 : 5,0].

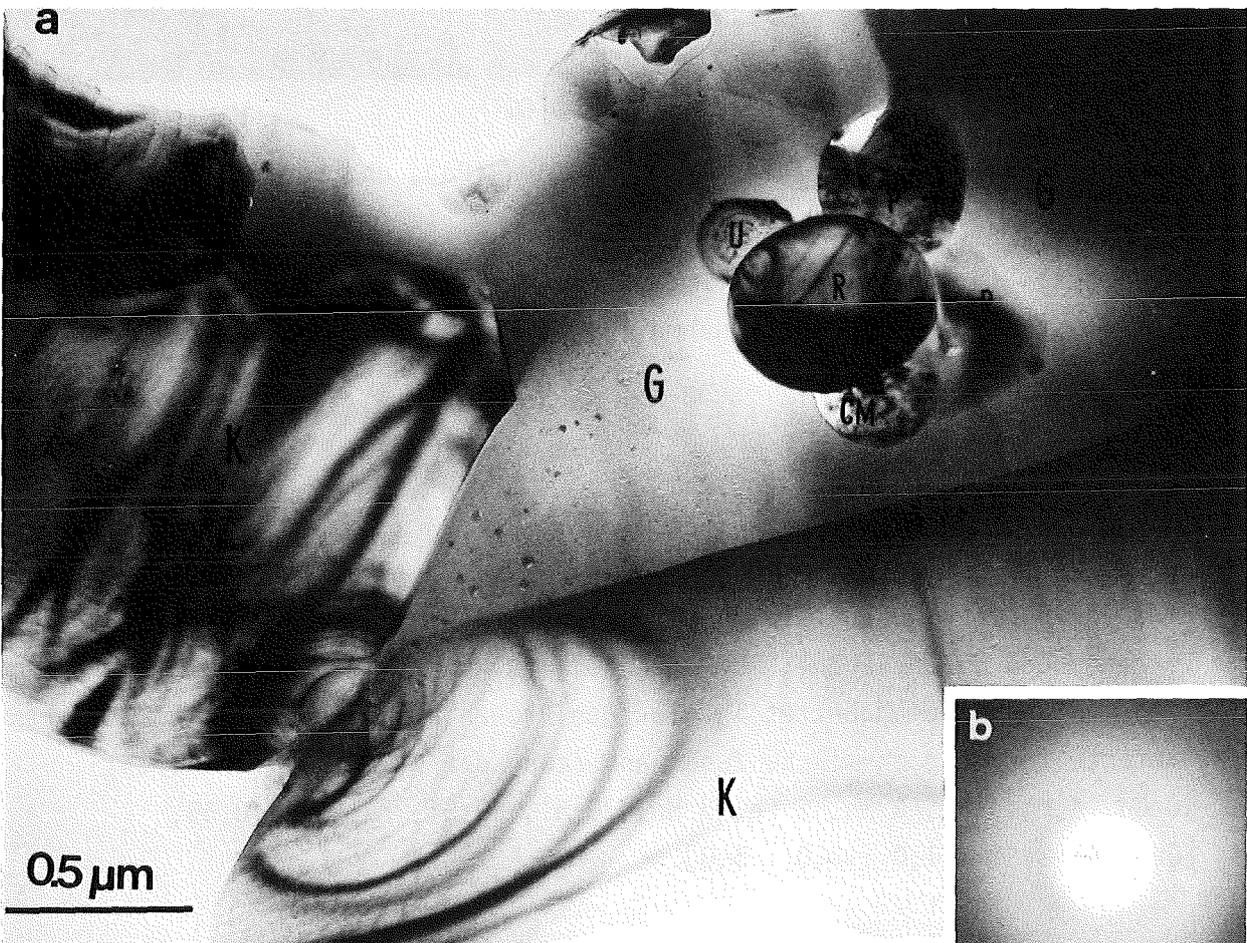


Abb. 50a-b: Probe KAB 78-FKS-25, 18h 1350°C.

a) HF-Aufnahme, Gefügeübersicht, die abfallspezifischen Bestandteile sind von ausgedehnten Glasbereichen (G) umgeben. Die Korunde (K) sind zu großen, leistenförmigen Kristallen gewachsen. Als abfallspezifische Phasen liegen vor:  $\text{RuO}_2$  (R),  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$  (CM), Powellit (P), Sodalith-Mineral (U).

b) Nachweis der amorphen Phase, es tritt keine Elektronenbeugung auf.

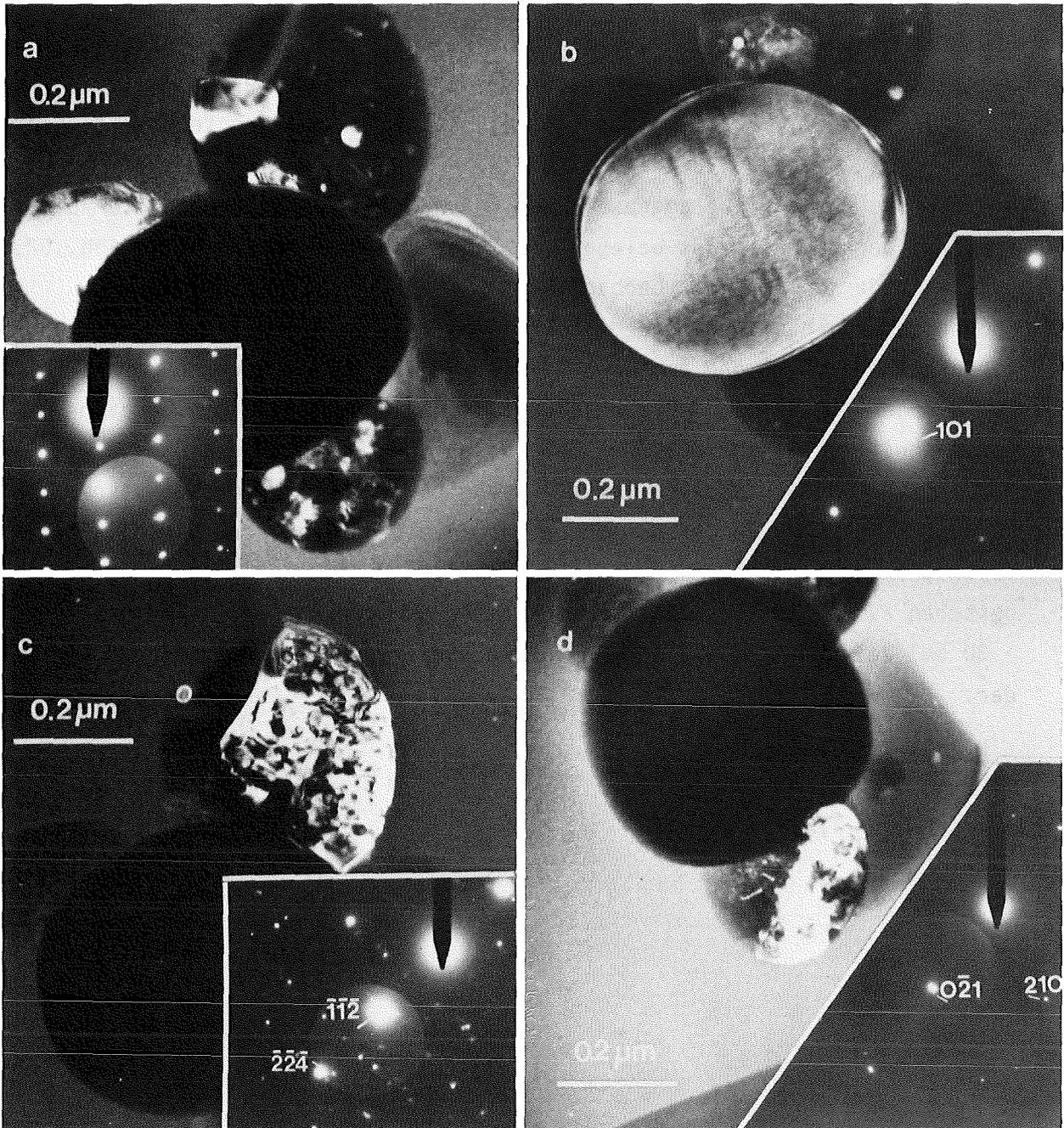


Abb. 51a-d: Probe KAB 78-FKS 25, 18h 1350°C.

Gefügeausschnitt aus Abb. 50, mit Hilfe von DF-Abbildung und EDA lassen sich die abfallspezifischen Phasen identifizieren.

a) Mineral mit Sodalithstruktur, EDA: Al, Si, Mo, Ca

b)  $\text{RuO}_2$ -Korn in Kontrast ( $g = \bar{1}0\bar{1}$ ).

c) Powellit in Kontrast ( $g = 112 + 224$ ), man erkennt die poröse Beschaffenheit der Oberfläche.

d)  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$  in Kontrast ( $g = 02\bar{1}$ ).

Probe HP 2 (T = 1200°C, p = 46,5 MPa)

Die Probe enthält ausgedehnte glasige Bereiche, mittels EDA gemessene Werte für die chemische Zusammensetzung des Glases variieren von Ca : Al : Si = 1 : 2,3 : 2,1 bis 1 : 4,4 : 3,1, das molare Verhältnis Al/Si liegt somit zwischen 1,2 : 1 und 1,5 : 1.

Die amorphe Phase wirkt aggressiv auf Korund, es erfolgte partielle Auflösung und Zerstörung, dies belegen die abgerundeten Kornumrisse in Abb. 52. Mullit wurde im TEM nicht beobachtet.

Anorthit wurde häufig gefunden, er kristallisierte während des Sintervorganges innerhalb der amorphen Bereiche. Dies belegt der xenomorphe Habitus der Kristalle, der sich nicht von der Gestalt der Glasbereiche unterscheidet, die Abb. 53c und 54b lassen dies deutlich erkennen.

Der in Abb. 53 dargestellte Gefügebrauch zeigt als weitere Phase Spinell ( $MgAl_2O_4$ ). In der Glasphase vereinzelt vorliegende, kleine schwer durchstrahlbare Körner mit meist sechseckigem Umriß (Korngröße > 10 nm) bestehen aus Ru. Agglomeriert angeordnete, größere Ru-Körner (Korngröße > 30 nm) zeigt Abb. 54, diese Anhäufung stellt eine Gefügeheterogenität dar.

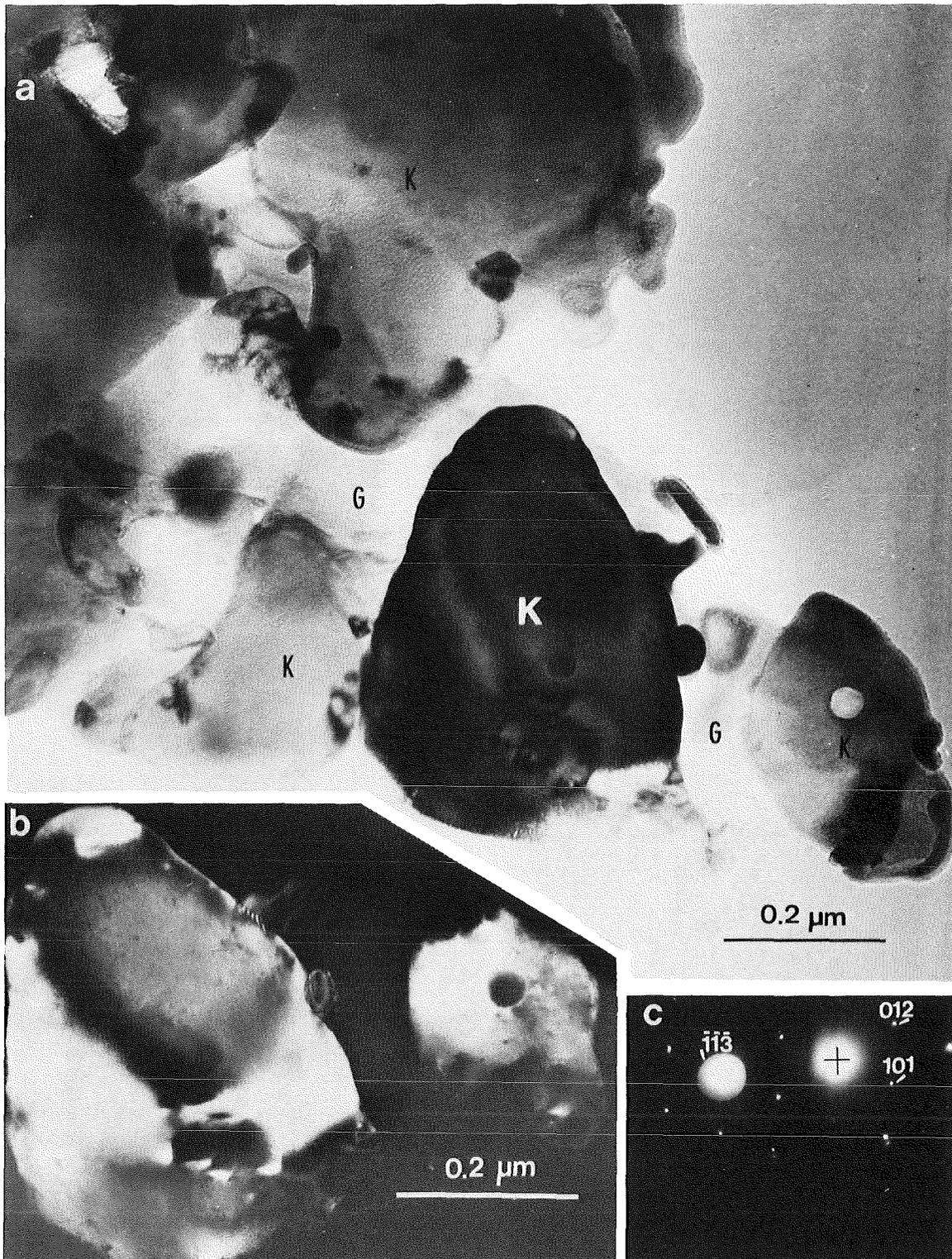


Abb. 52a-c: Probe HP 2 ( $T = 1200^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 46,5 \text{ MPa}$ ).

a) HF-Aufnahme, Gefügeausschnitt, Korunde (K) sind durch ausgedehnte glasige Bereiche (G) verkittet. Die abgerundeten Kornumrisse belegen die Anlösung der Körner durch die umgebende Glasphase.

b) Die DF-Abbildung zweier Korundkörner ( $g = 113$ ) läßt die teilweise Zerstörung deutlich erkennen.

c) Zu b zugehörige DF-Aufnahme.

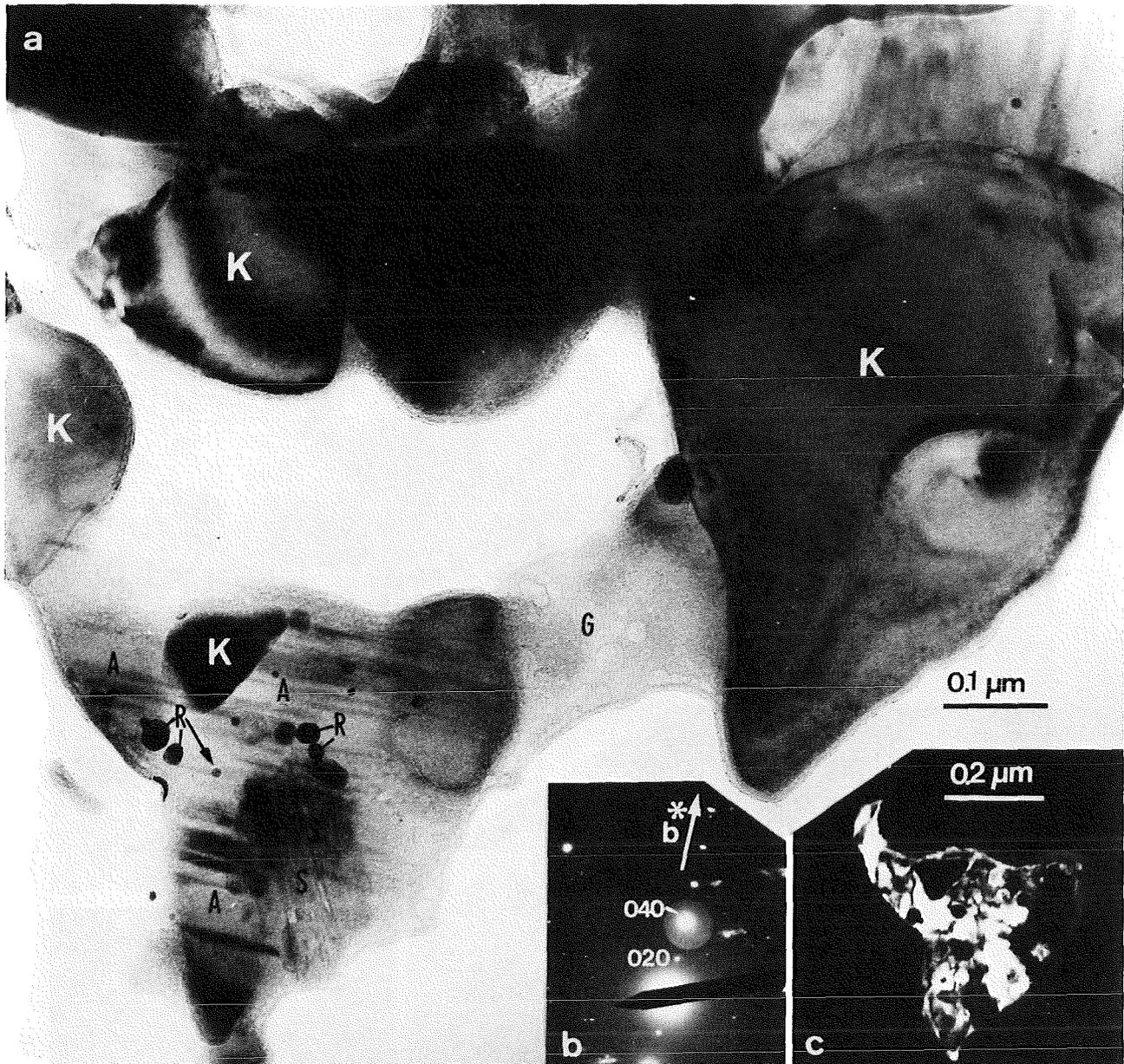


Abb. 53a-c: Probe HP 2 (T = 1200°C, p = 46,5 MPa).

a) HF-Aufnahme, der Ausschnitt aus dem submikroskopischen Gefüge zeigt neben angelösten Korundkörnern (K) und Glasphase (G) als weitere Bestandteile Anorthit (A), Spinell (S) sowie Ru (R).

EDA ergab: für den Glasbereich Ca : Al : Si = 1 : 4,2 : 3,2,  
für den Anorthitbereich Ca : Al : Si = 1 : 4,6 : 3,6.

b) Zu c) zugehörige BG-Aufnahme des Anorthits.

c) Die DF-Aufnahme verdeutlicht den xenomorphen Habitus des Anorthitkornes (g = 040).

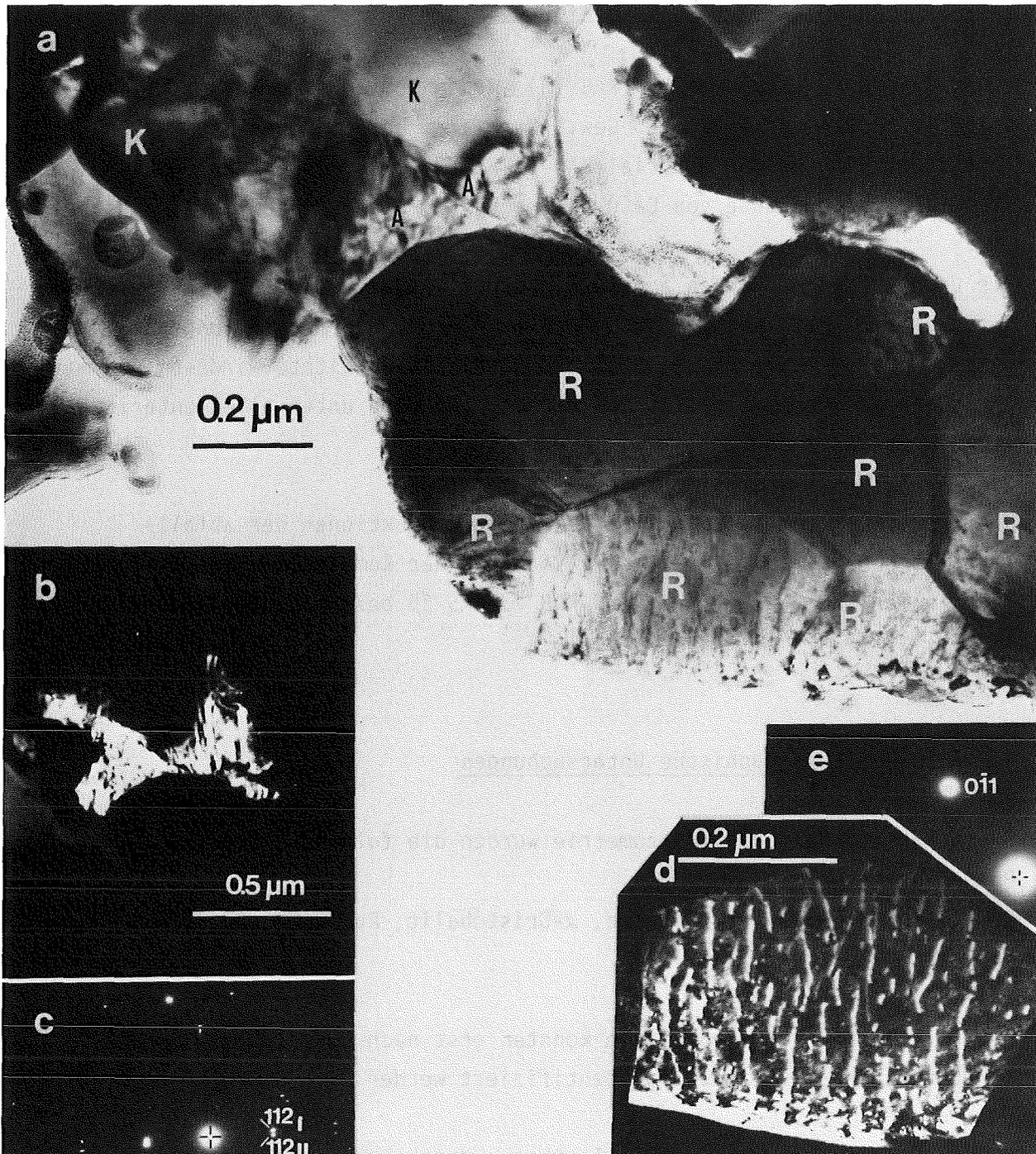


Abb. 54a-e: Probe HP 2 ( $T = 1200^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 46,5 \text{ MPa}$ ).

a) HF-Aufnahme, Gefügeübersicht, agglomerierte Ru-Kristalle (R) mit idiomorphem Habitus bilden eine Gefügeinhomogenität. Die "Zwickelfüllung" zwischen den Korundkörnern (K) besteht aus Anorthit (A). EDA lieferte für den Bereich des abgebildeten Anorthitkornes die Zusammensetzung  $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 7,6 : 3,4$ .

b) und c) DF- und BG-Aufnahme beweisen die Verzwilligung des Anorthitkornes.

d) und e) DF-Aufnahme eines Ru-Kornes ( $g = 01\bar{1}$ ) und zugehörige BG-Aufnahme.

#### 4.2.3. Probenmaterial KAB 78-FKS/TRU-FS

Neben 75 Gew.% Matrixgemisch (KAB 78) wurden dem Rohstoffansatz als abfall-spezifische Bestandteile 12,5 Gew.% Ceroxalat und 12,5 Gew.% FKS-Simulat zugesetzt. Wie für das Material KAB 78-FKS 25 beschrieben, erfolgte auch in diesem Fall die Zugabe von  $\text{Ca(OH)}_2$  zwecks Verringerung der Mo-Flüchtigkeit.

Die Untersuchungen wurden an einer unter einaxialer Druckeinwirkung gesinterten Probe durchgeführt, der Probe HP 4. Die Herstellungsparameter waren  $T = 1050^\circ\text{C}$  und  $p = 64 \text{ MPa}$ , die erreichte Rohdichte wird vom KfK mit  $\rho = 2,75$  angegeben und stellt den niedrigsten Wert unter allen untersuchten, heißgepreßten Proben dar.

Die während des Aufheizvorganges erwarteten Reaktionen der abfall-spezifischen Bestandteile ergeben sich aus der Kombination der für die Materialien KAB 78-TRU-FS 25 und KAB 78-FKS 25 beschriebenen Umwandlungen.

##### 4.2.3.1. Röntgenographische Untersuchungen

Durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurden die folgenden kristallinen Phasen nachgewiesen:

$\text{CeO}_2$ , Korund, Powellit,  $\alpha$ -Quarz,  $\alpha$ -Cristobalit, Ru,  $\text{RuO}_2$ , Pd, (Spinell, Anorthit,  $\beta$ -Alumina).

Die in Klammer gesetzten Phasen konnten erst nach Durchführung von TEM-Untersuchungen eindeutig identifiziert werden.

Außer  $\beta$ -Alumina ergeben sich alle Phasen durch Summierung der in den Proben HP 3 und HP 2 ermittelten Bestandteile. Der Powellitanteil der Probe HP 4 ist geringer als in Proben der Zusammensetzung KAB 78-FKS 25.

#### 4.2.3.2. TEM-Untersuchungen

Für TEM-Untersuchungen wurde ein Präparat mit Ionenstrahlätzung angefertigt, die Sinterbedingungen entsprechen den vorstehend beschriebenen.

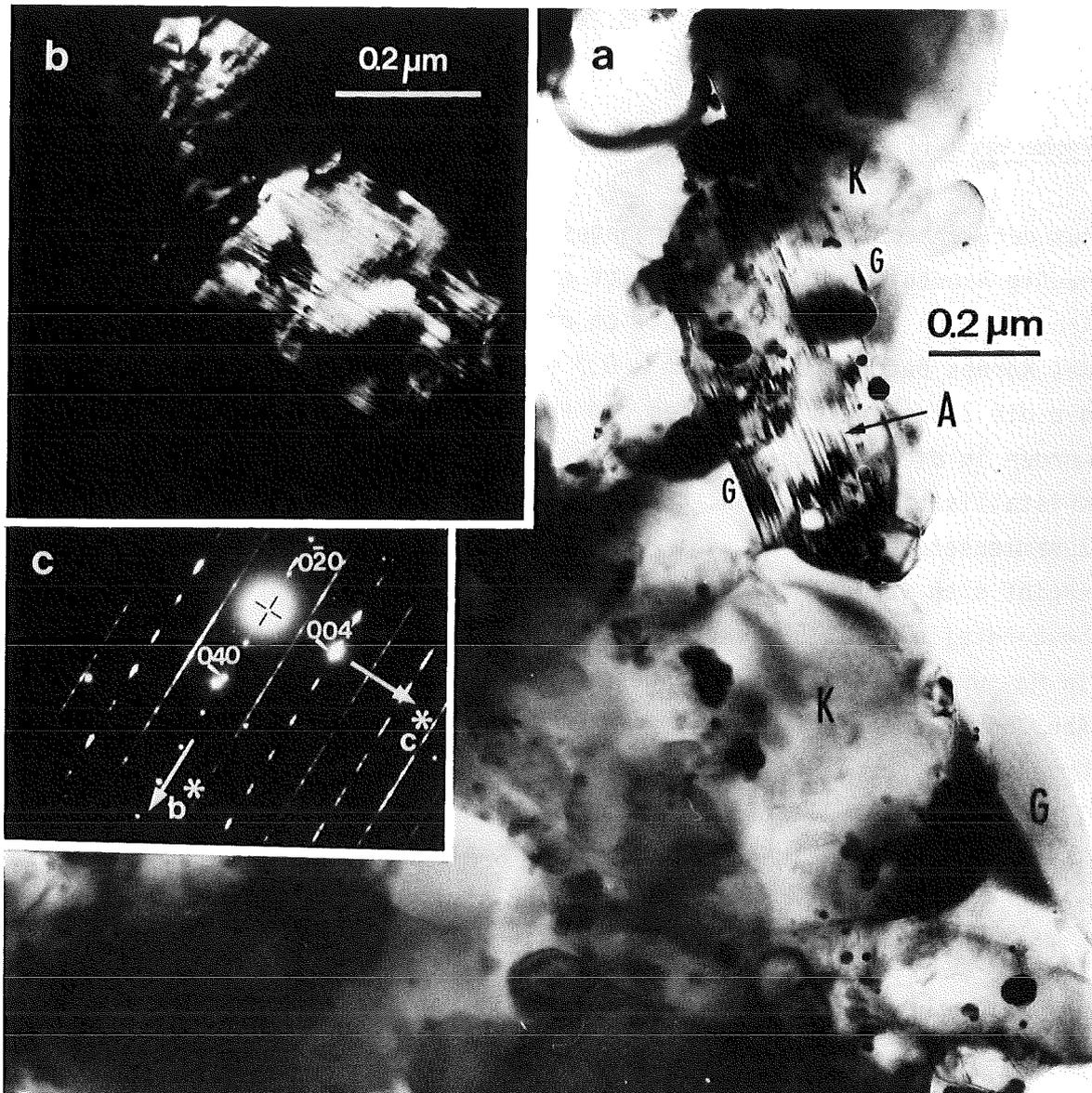
Probe HP 4 (T = 1050°C, p = 64 MPa)

Aus der während des Aufheizvorganges gebildeten Glasphase kristallisierte häufig Anorthit aus. Abb. 55 zeigt ein polysynthetisch verzwilligtes Anorthitkorn, man erkennt deutlich die Zwillingslamellen. Die Ausdehnung des Kornes beträgt ca. 0,3 µm x 0,7 µm. Xenomorph ausgebildete Anorthite, die die Zwischenräume zwischen den Korundkörnern lückenlos ausfüllen, wurden in dieser Probe ebenfalls beobachtet. Dies läßt auf eine rasche Kristallisation schließen. EDA ergab für Anorthit in dieser Probe stets die Zusammensetzung Ca : Al : Si = 1 : 4 : 4, die Abweichung im Chemismus ergibt sich vermutlich durch weitere, bei der Analyse miterfaßte Gefügebestandteile (Glas bzw. Korund).

In Mg- und Al-haltigen Probenbereichen bildete sich Spinell ( $MgAl_2O_4$ ). Die Abb. 56 dokumentiert die über weite Probenbereiche (> 1 µm) in paralleler Orientierung erfolgte Ausscheidung der Kristallite, deren Korngröße etwa 10 nm beträgt. EDA lieferte Zusammensetzungen von Mg/Al = 1:4 bis 1:5, ein Teil des überschüssigen  $Al_2O_3$  wird als  $\beta$ -Alumina ( $\beta$ -Korund) orientiert in das Spinellgitter eingebaut. Abb. 58 stellt die Hochauflösungsaufnahme einer solchen Probenstelle dar, es gilt die Orientierungsbeziehung  $(111)_{\text{Spinell}} \parallel (002)_{\beta\text{-Alumina}}$ . Weiteres  $Al_2O_3$  entstammt sicherlich der Umgebung der Spinelle und bedingt eine Verfälschung der Analyseergebnisse.

Durch die Zersetzung von Ceroxalat gebildetes Ceroxid (Cerianit) wird durch partielles Aufschmelzen in der umgebenden amorphen Phase gelöst (Abb. 57). Durch EDA im glasigen Bereich wurde außer einem hohen Ceranteil auch das Vorliegen einer beachtlichen Menge Mo-Oxid nachgewiesen: 3 Mg, 21 Al, 29 Si, 16 Mo, 2 K, 1 Ca, 28 Ce, Al/Si = 0,81:1. Dieser Chemismus der Glasphase erklärt den relativ niedrigen, röntgenographisch festgestellten Gehalt an Powellit: Ein Teil des Powellits wurde aufgrund des angewandten Druckes bzw. der vorliegenden chemischen Zusammensetzung in der aluminiumsilikatischen Glasphase gelöst.

Es wird angenommen, daß die weiteren abfallspezifischen Bestandteile Ru, RuO<sub>2</sub> und Pd, wie für das Material KAB 78-FKS 25 beschrieben, von der Glasphase umgeben, im Gefüge vorliegen.



**Abb. 55a-c: Probe HP 4 (T = 1050°C, p = 64 MPa).**

a) HF-Aufnahme, dargestellt ist ein aus Zwillingslamellen aufgebautes Anorthitkorn (A), umgeben von Korund (K) und Glasphase (G). EDA ergab für Anorthit Ca : Al : Si = 1 : 4,6 : 4,3.

b) DF-Aufnahme mit Anorthitreflex  $g = 040$ .

c) Die zugehörige BG-Aufnahme zeigt die  $b^*c^*$ -Ebene des Anorthits, es treten nur Felspatreflexe des Typs "a" auf ( $h+k = 2n, l = 2n$ ). Die Verzwilligung nach (010) ist erkennbar.

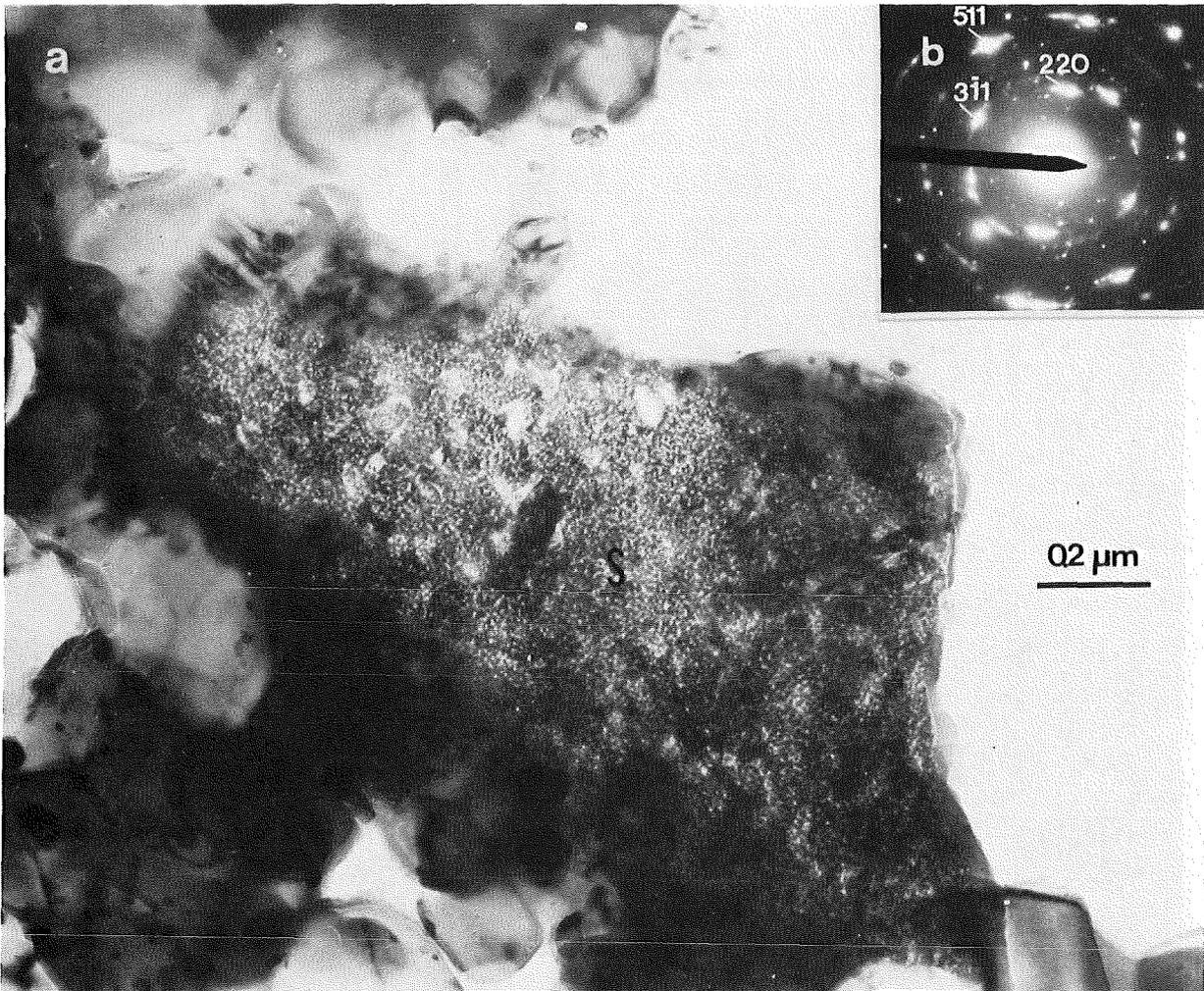


Abb. 56a-b: Probe HP 4 ( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 64 \text{ MPa}$ ).

a) HF-Aufnahme, zueinander parallel orientierte Spinellkristallite ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) (S), Korngröße:  $\approx 10 \text{ nm}$ , EDA ergab:  $\text{Mg/Al} = 1 : 4,9$ .

b) Die zugehörige BG-Aufnahme beweist die bevorzugte Orientierung der Spinellkristallite, die Reflexe bilden Intensitätsmaxima.

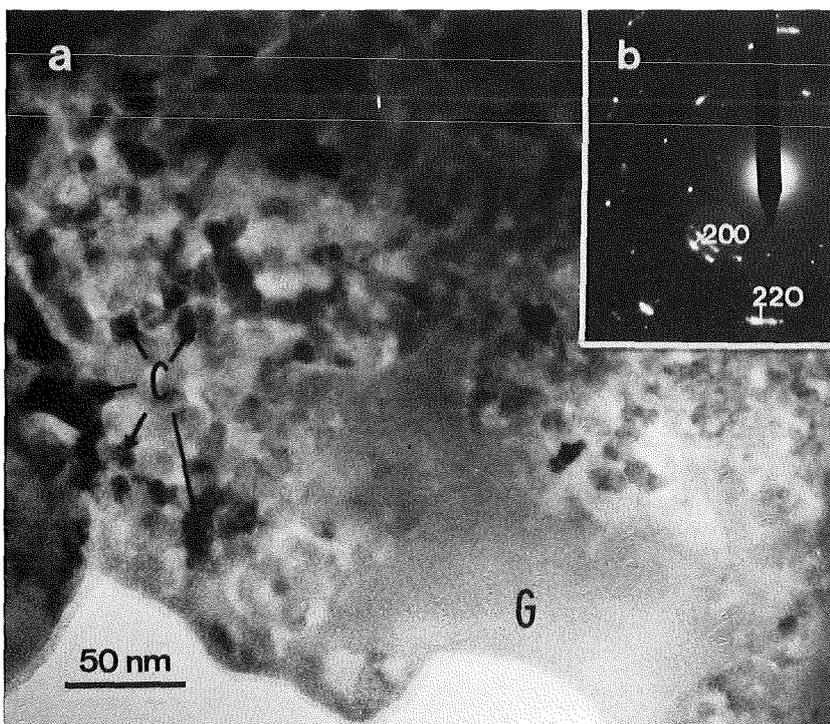


Abb. 57a-b:

**Probe HP 4**

( $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p=64 \text{ MPa}$ ).

a) HF-Aufnahme, Teilaufschmelzung von Cerianit (C) unter Glasbildung, EDA ergab für den Glasbereich (G): 3 Mg, 21 Al, 29 Si, 16 Mo, 2 K, 1 Ca, 28 Ce.

b) Die BG-Aufnahme beweist das Vorliegen von Cerianit.

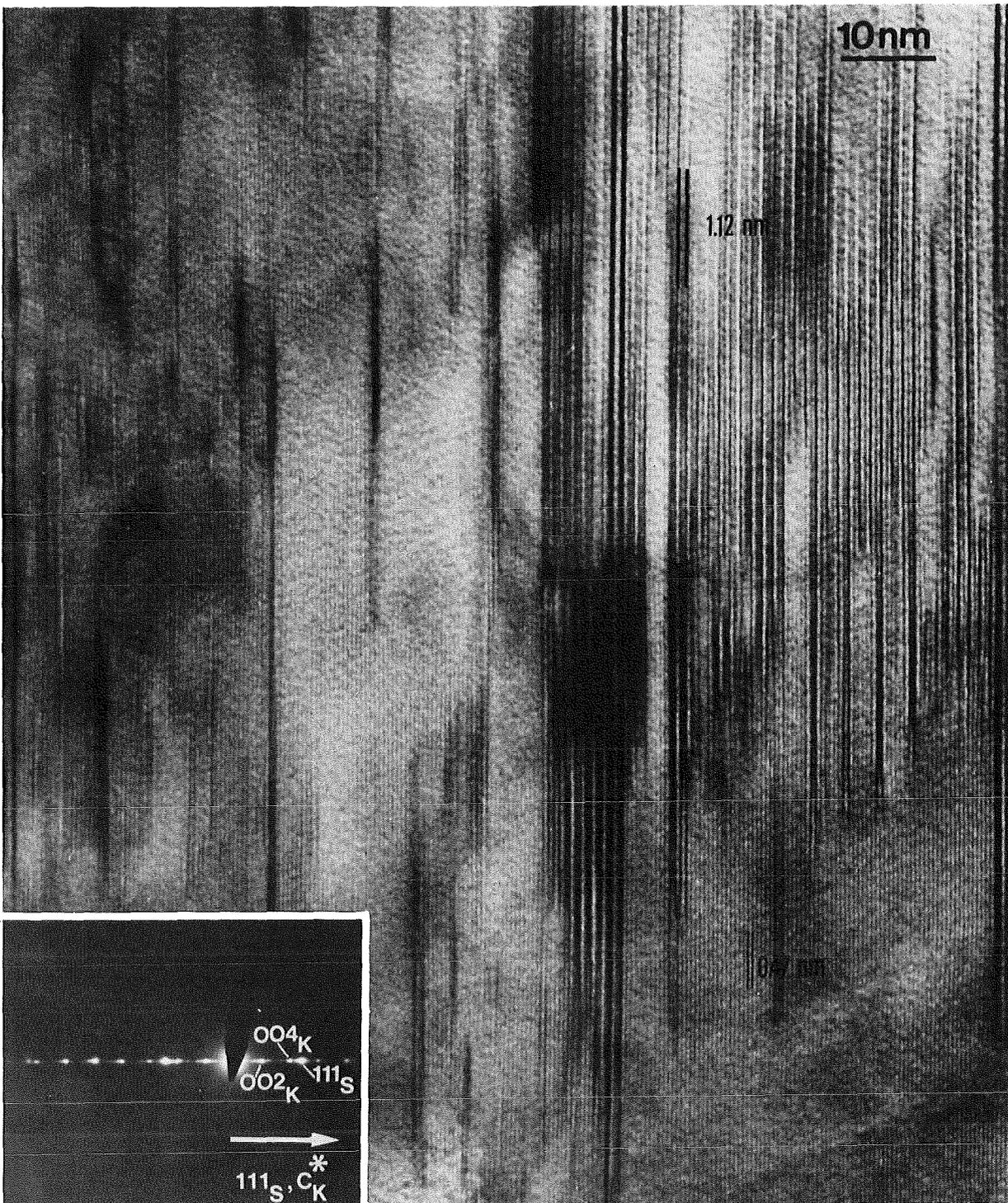


Abb. 58a-b: Probe HP 4 ( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 64 \text{ MPa}$ ).

a) HF-Aufnahme, diese Hochauflösungsaufnahme dokumentiert die orientierte Verwachsung von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $d_{111} = 0,467 \text{ nm}$ ) und  $\beta$ -Alumina ( $\beta$ -Korund,  $d_{002} = 1,12 \text{ nm}$ ). EDA ergab für den abgebildeten Probenbereich: 18 Mg, 75 Al, 0,5 Si, 1 K, 0,6 Ca, 1 Mn, 3 Fe.

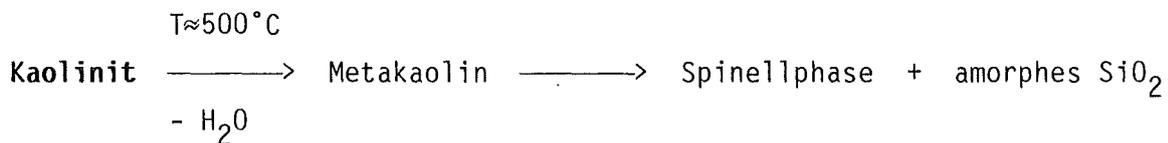
b) Die zugehörige BG-Aufnahme beweist die beschriebene Orientierungsbeziehung:  $111_{\text{Spinell}} \parallel c^*_{\beta\text{-Alumina}}$ .

## 5. Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

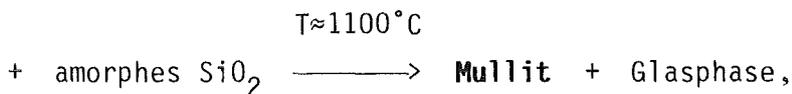
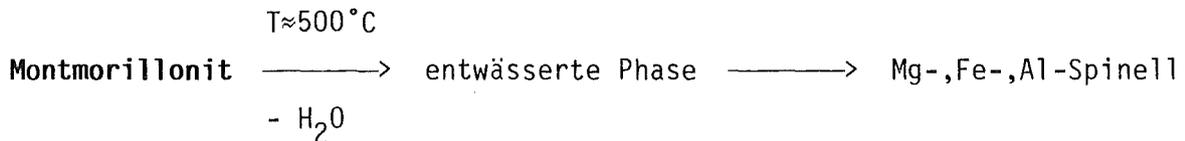
### 5.1. Mechanismen der Mullitbildung

Durch TEM-Untersuchungen an keramischen Rohmaterialien und abfallfreier Keramik KAB 78 wurden drei Mechanismen der Mullitbildung nachgewiesen, eine schematische Zusammenstellung der Reaktionsgleichungen ergibt folgendes Gesamtbild der Phasenentwicklung im Matrixmaterial KAB 78:

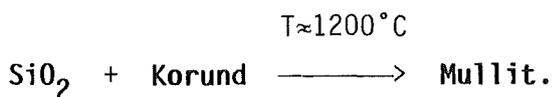
- **Mechanismus I:** Mullitbildung aus Kaolinit:



- **Mechanismus II:** Mullitbildung aus Montmorillonit:



- **Mechanismus III:** Das bei Reaktion I freiwerdende  $\text{SiO}_2$  reagiert mit benachbartem Korund unter Mullitbildung:



Die Temperaturangaben zur Mullitbildung stützen sich auf TEM-Beobachtungen.

### 5.1.1. Mullitbildung aus Kaolinit

#### (1) Eigenschaften des Spinellgefüges

Die nach Mechanismus I aus Metakaolin entstehende Übergangsphase mit Spinellstruktur wurde im 18h bei 900°C getemperten Kaolin nachgewiesen. Die Zunahme der Temperatur auf 950°C (Probe KAB 78, 18h 950°C) bzw. 1000°C (Probe Kaolin 18h 1000°C) bewirkt zusätzliche Bildung vereinzelter Mullitkristallite. Dieses Gefüge wird durch weiteren Anstieg der Sintertemperatur zunächst kaum beeinflusst, der Mullitgehalt nimmt geringfügig zu (Proben Kaolin 2' 1100°C, Kaolin 10' 1100°C).

Die Korngröße der Spinellkristallite beträgt etwa 10 nm, Werte in der gleichen Größenordnung beobachteten z.B. Comer (1961), Tsuzuki (1961), McConnell und Fleet (1970), Okada, Otsuka und Oosaka (1986) sowie Sonuparlak (1987).

Die im Temperaturbereich von 900°C bis 1100°C beobachtete konstante Größenordnung der Inhomogenitäten werteten McConnell und Fleet (1970) als wichtiges Merkmal des Spinellgefüges. Die Autoren vermuteten eine Stabilisierung der Spinellphase durch das Vorliegen der feinkörnigen Mikrostruktur und unterstellten den Einbau von sämtlichem verfügbarem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in die "Defektstruktur" des Spinellgitters, da im Falle reiner Al-Oxide unter den vorliegenden Temperaturbedingungen über erfolgte Sinterung berichtet worden war (Lippens 1961). Tsuzuki (1961) sieht ebenfalls in der Defektstruktur des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  die Ursache für eine Verhinderung des Kristallwachstums, er verweist in diesem Zusammenhang auf die von Stirland et al. (1958) beobachtete Bildung von feinkörnigem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus reinen Al-Oxid-Gelen.

Die diffuse Ausbildung der linsenförmigen Reflexe im Elektronenbeugungsdiagramm deutet auf eine schwache Kristallinität und/oder das Vorliegen kleinerer Subkristallite (Größenordnung nm) hin. Die Abstände zum Primärstrahl erlauben eine Zuordnung zur Struktur des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Eine teilweise erfolgte Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Si}^{4+}$  unter Bildung eines Al-Si-Spinells würde eine Reduktion der Gitterkonstanten  $a$  um 0,25% bewirken (Brindley und Nakahira 1959c), eine derartig geringe Differenz ist in den vorliegenden Elektronendiffraktogrammen nicht meßbar. Daher kann aufgrund der Beugungsgeometrie keine eindeutige Aussage zum Chemismus der Spinellphase getroffen werden.

Die auf Debye-Scherrer-Ringen liegenden Intensitätsmaxima weisen auf eine bevorzugte Anordnung der Kristallite hin. Tsuzuki (1961) rekonstruierte aus Diffraktogrammen mit einer derartigen Reflexanordnung zwei Möglichkeiten der Orientierungsbeziehung zwischen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ehemaligen Kaolinitkristallen, das resultierende Beugungsdiagramm ist in Abb. 59 dargestellt und erläutert.

Die Zuordnungen bestätigen die von mehreren Autoren beschriebenen topotaktischen Relationen zwischen Kaolinit bzw. Metakaolin und Spinellphase (z.B. Brindley und Nakahira 1959c, Comer 1961, McConnell und Fleet 1970, Onike et al. 1986).



Abb. 59: Schematische Darstellung des Elektronenbeugungsdiagrammes von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es treten zwei Arten der Orientierungsbeziehung zum ursprünglichen Kaolinit auf (aus Tsuzuki 1961).

**Großes Sechseck:** Umriß des getemperten Kaolinitkristalls, der Elektronenstrahl trifft näherungsweise senkrecht zur Basisfläche (001) auf.

**Kleines Sechseck:**  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristall, dessen Würfeldiagonale senkrecht zur (001)-Ebene des Kaolinit orientiert ist, und dessen [110]-Richtung parallel zur b-Achse des Kaolinit verläuft.

**Drei Quadrate:**  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle, zwei gegenüberliegende Würfflächen eines jeden kubischen Kristalls verlaufen parallel zur (001)-Fläche des Kaolinit, und die Flächendiagonale [110] eines jeden Spinellkristalls ist parallel zu zwei der hexagonalen Kanten des Kaolinit orientiert.

## (2) Chemismus der Spinellphase

Nach der Ätzbehandlung mit kochender NaOH (7 Gew.% NaOH) war ein starker Anstieg des Al-Gehalts in den Spinell-haltigen Probenbereichen nachweisbar. Es lag ein poröses, von Spinellkristalliten gebildetes Mikrogefüge vor, wie auch von Okada, Otsuka und Ossaka (1986) sowie Sonuparlak et al. (1987) beschrieben. Die Bildung eines hohen Porenanteils während der Alkalibehandlung beweist, daß die Kristallite ursprünglich in einer SiO<sub>2</sub>-reichen Matrix, die keine oder nur eine geringe Kristallinität besaß, eingebettet vorlagen. In den Elektronenbeugungsaufnahmen der ungeätzten Proben sind keinerlei Reflexe einer derartigen Phase nachweisbar.

Die Zunahme des molaren Verhältnisses Al/Si von 1:1 (für Kaolinit und ungeätztes Material) auf 21:1 (für geätzte Proben) ergibt für die Spinellphase eine Zusammensetzung von etwa 95 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5 Gew.% SiO<sub>2</sub> und bestätigt die Resultate von Okada, Otsuka und Ossaka (1986). Sie bestimmten durch EDA an geätzten, durch Tempern von Kaolin hergestellten Proben eine Zusammensetzung von ca. 92 Gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 8 Gew.% SiO<sub>2</sub> für die Spinellphase, was einem Verhältnis von SiO<sub>2</sub>:6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht. Die Gittermetrik zeigte keinen bemerkenswerten Unterschied zur Struktur des  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, daraus schlossen die Autoren auf das Vorliegen eines reinen oder fast reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinells. Mittels Untersuchungen an getemperten, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-haltigen Gelen ermittelten Okada und Otsuka (1986) ebenfalls eine Zusammensetzung von SiO<sub>2</sub>.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für die auftretende Spinellphase.

Auch Sonuparlak et al. (1987) zeigten auf, daß der SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Spinellphase unter 10 Gew.% SiO<sub>2</sub> beträgt.

Während Brindley und Nakahira (1959c), von Gehlen (1962), McConnell und Fleet (1970), Chakraborty und Ghosh (1978) und Chakraborty (1979) über die Bildung eines Si-Al-Spinells berichten (3SiO<sub>2</sub>.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 2SiO<sub>2</sub>.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), legen die Resultate von Tsuzuki (1961), Leonard (1977), Bulens, Leonard und Delmon (1978), Mazumdar und Mukherjee (1983), Brown, MacKenzie, Bowden und Meinhold (1985) und Onike, Martin und Dunham (1986) das Auftreten eines reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinells nahe.

Auf die kontrovers geführten Diskussionen bezüglich des Spinellchemismus wurde bereits in 2.2.2. hingewiesen, weitere Einzelheiten können der dort befindlichen chronologisch geordneten Auflistung der Literaturbeiträge entnommen werden.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist ableitbar, daß die bei der Temperung des eingesetzten Kaolinitis gebildete Übergangsphase die strukturellen Eigenschaften des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweist und mit dieser Phase identisch ist. Eine Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Si}^{4+}$  mag in begrenztem Maße erfolgen, ist aber nicht zwingend und führt nicht zu einer Änderung der Eigenschaften. Die Angaben von 5 Gew.%  $\text{SiO}_2$  (diese Arbeit) und 8 Gew.%  $\text{SiO}_2$  (Okada, Otsuka und Otsuka 1986) bzw. < 10 Gew.%  $\text{SiO}_2$  (Sonuparlak et al. 1987) können als Richtwerte gelten. Mehrere Fehlermöglichkeiten sind in Erwägung zu ziehen: Einerseits besteht die Möglichkeit, daß der  $\text{SiO}_2$ -Anteil das Relikt einer ungenügenden Alkaliauslaugung darstellt. Zwischen dicht gepackten Spinellpartikeln eventuell eingeschlossene  $\text{SiO}_2$ -Phase wäre vor einem Angriff des Ätzmediums geschützt (Sonuparlak et al. 1987). Andererseits könnte im Verlauf der Metakaolinumwandlung neben  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch eine untergeordnete Menge an Si-Al-Spinell entstanden sein, eine Lösung desselben während der Alkaliextraktion würde den entsprechenden Nachweis verhindern. Diese Möglichkeit ziehen Percival, Duncan und Foster (1974) in Erwägung, in IR-Spektren fanden sie einen schwachen Hinweis auf das eventuelle Vorliegen einer geringen Menge an Si-Al-Spinell.

Die Bildung eines Si-Al-Spinells im Sinne von Brindley und Nakahira (1959c) als wesentlicher Bestandteil der Übergangsphase muß für den in den vorliegenden Untersuchungen eingesetzten Kaolinit verneint werden. Der von Tsuzuki (1961) vertretene Standpunkt einer strukturellen Begünstigung der Bildung von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus Metakaolin, trotz abweichender chemischer Zusammensetzung dieser beiden Phasen, erscheint plausibel.

### (3) Eigenschaften des Mullitgefüges

Eine erste Bildung von Mullit in den ursprünglich kaolinitischen Bereichen wurde bei Temperaturen von  $\geq 950^\circ\text{C}$  durch TEM-Untersuchungen ermittelt. Die Diskrepanz zu den röntgenographischen Ergebnissen ist auf die geringere Empfindlichkeit der Röntgenmethode zurückzuführen, hier wurde Mullitbildung erst in bei  $T=1000^\circ\text{C}$  getemperten Proben festgestellt.

Die HF-Aufnahmen der Proben Kaolin 18h  $1000^\circ\text{C}$ , Kaolin 2'  $1100^\circ\text{C}$ , Kaolin 10'  $1100^\circ\text{C}$  sowie KAB 78, 18h  $950^\circ\text{C}$  (Abb. 6, 7, 8 sowie Abb. 23) zeigen innerhalb des bereits beschriebenen, aus  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und amorphem  $\text{SiO}_2$  bestehenden

Gefüges das vereinzelte Auftreten von etwa 30 bis 50 nm großen Mullitkristalliten; ihre Anordnung innerhalb der beobachteten Gefügebrauchsschnitte bewirkt den Eindruck einer willkürlichen und unregelmäßigen Verteilung. Die Kornform erscheint ungleichmäßig ausgebildet, in den DF-Aufnahmen sind schuppenförmige Kristallite sowie Agglomerate erkennbar.

Die Identifikation des Mullits erfolgte aufgrund der auftretenden Reflexe im Elektronenbeugungsdiagramm. Ihre diskrete, zum Teil scharfe Ausbildung beweist sowohl die bereits in diesem Stadium vorliegende Regelmäßigkeit im Gitteraufbau als auch eindeutig die im Fall der Kaolinproben vorliegende orientierte Verwachsung nach dem Schema  $\langle 002 \rangle_{\text{Mullit}} \parallel \langle 440 \rangle_{\text{Spinellphase}}$  (Abb. 6, 7, 8).

Die Erhöhung der Sinterzeit auf  $t = 24\text{h}$  bei isothermer Versuchsführung ( $T = 1100^\circ\text{C}$ ) verursachte zum Teil die Ausbildung eines Mikrogefüges, dessen Charakteristikum die symmetrische Anordnung von Mullitnadeln mit relativ einheitlicher Korngröße darstellt. Abb. 9 läßt an einigen Probenstellen deutlich die hexagonale Symmetrie der Kristallanordnung erkennen. Eine Mittelung über einen größeren Probenbereich verdeckt vermutlich die aus der bevorzugten Orientierung erwarteten Beugungseffekte. An einigen anderen Probenstellen dieses Materials lagen Mullitnadeln in willkürlicher Orientierung vor, wobei diese Kristalle keine einheitliche Korngröße aufwiesen.

Für die Keramik KAB 78 wurde ein abweichendes Verhalten beobachtet. Im ursprünglich kaolinitischen Bereich erfolgte unter den Temperbedingungen 18h  $950^\circ\text{C}$  die Bildung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und einigen Mullitkristalliten (Abb. 23). Die Elektronenbeugung zeigt eine gewisse Vorzugsorientierung der Spinellphase, die ringförmig angeordneten Mullitreflexe lassen jedoch auf eine willkürliche Anordnung der Mullitkristalle schließen.

Mit zunehmender Sintertemperatur ergaben sich weitere Unterschiede: Die Probe KAB 78, 10'  $1100^\circ\text{C}$  enthält in den ehemaligen kaolinitischen Bereichen als wesentliche Bestandteile Mullit und amorphe Phase. Die Mullitkristalle besitzen einen nadeligen Habitus und liegen willkürlich orientiert im Gefüge vor (Abb. 24). Neben umgebender glasiger Matrix sind unter diesen Bedingungen sicherlich noch untergeordnete Mengen an Spinellphase vorhanden, das Vorliegen von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Material KAB 78, 20'  $1100^\circ\text{C}$  ist in Abb. 25 erkennbar. Wie bereits bemerkt, bildete sich in den Rohstoffproben nach Durchführung der entsprechenden Temperbehandlung (10'  $1100^\circ\text{C}$ ) nicht Mullit, sondern  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Hauptprodukt.

In der Literatur wird ebenfalls über unterschiedliche Resutate bezüglich der Mullitorientierung berichtet. Den von Brindley und Nakahira (1959c) unter Berücksichtigung struktureller Aspekte vorausgesagten topotaktischen Reaktionsverlauf  $b_{\text{Kaolinit}} \parallel [110]_{\text{Spinellphase}} \parallel c_{\text{Mullit}}$  bestätigten Comer (1961) und von Gehlen (1962). Bei Temperaturerhöhung beobachtete Gefüge aus Mullitnadeln und -leisten, die jeweils im Winkel von  $120^\circ$  zueinander angeordnet sind (diese Arbeit: Probe Kaolin 24h  $1100^\circ\text{C}$ ; Comeforo, Fischer und Bradley 1948; Comer 1960; Onike, Martin und Dunham 1986), unterstützen die These eines strukturell geordneten Umwandlungsprinzips für die Mullitbildung.

Im Gegensatz dazu beschreibt Tsuzuki (1961) die Bildung einer geringen Zahl von Mullitkristalliten mit zufälliger Orientierung, das aufgezeigte Bild stimmt mit der Gefügebildung des Materials KAB 78, 18h  $950^\circ\text{C}$  überein.

Die kinetische Darstellung der Phasenentwicklung veranlaßte Martin (1982) zu folgender Aussage:

Zwei Reaktionswege zur Mullitbildung treten konkurrierend nebeneinander auf (Abb. 60), wobei Weg A die Bildung der Spinell-Übergangsphase beinhaltet und Weg B die direkte Mullitentstehung aus Metakaolin beschreibt.

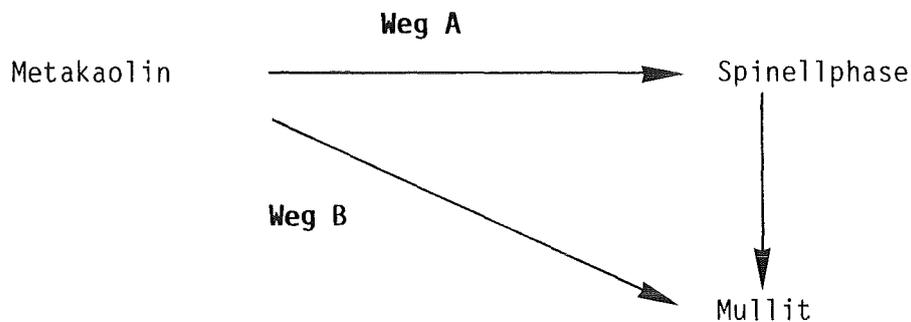


Abb. 60: Schematische Darstellung möglicher Reaktionswege zur Bildung von Mullit aus Metakaolin (nach Martin 1982).

Je nach Ordnungsgrad der Kaolinitstruktur und des daraus entstehenden Metakaolins erfolgt aus energetischen Gründen eine Begünstigung von Weg A oder Weg B. Martin (1982) vermutete, daß Kaolinite mit relativ ungeordneter Struktur im Anfangsstadium der Reaktion Weg A bevorzugen, während Kaolinite mit hohem Ordnungsgrad gleiche Präferenzen für Weg A und Weg B aufweisen.

Somit ist für das Anfangsstadium der Mullitbildung eine Abhängigkeit zwischen dem Ordnungsgrad des ursprünglichen Kaolinitis und dem resultierenden Verhältnis Mullit/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegeben. Höhere Mullitanteile in gut-geordneten Kaoliniten fanden u.a. Comer (1961), Tsuzuki (1961) sowie Okada, Otsuka und Ossaka (1986).

#### (4) Diskussion des Reaktionsablaufes

##### (4a) Umwandlung des Metakaolins

Einige Arbeiten zum Mechanismus der Kaolinitumwandlung werden im folgenden zusammenfassend dargestellt.

Die Entfernung von OH-Ionen aus dem Kaolinitgitter führt bei etwa 500°C zur Bildung von Metakaolin. Dabei erfolgt eine Beibehaltung der Struktur unter Zerstörung der Periodizität in c-Richtung (Brindley und Nakahira 1959b). Der endgültige Zusammenbruch des Metakaolingitters findet bei ca. 850°C bis 900°C statt. Tsuzuki (1961) vermutete als Ursache eine Kontraktion der Sauerstoffschichten und die Bildung eines für die Struktur des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  passenden Sauerstoffgerüsts. Die Regelmäßigkeit der Atomanordnung in dieser Reaktionsstufe ist noch ungenügend und kann mittels Beugungsuntersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Percival, Duncan und Foster (1974) wiesen nach, daß geringe Mengen an Relikt-OH bei etwa 900°C aus dem Metakaolingitter im Verlauf einer schwach exothermen Reaktion unter Bildung von amorphem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und amorphem  $\text{SiO}_2$  freigesetzt werden. Das Vorliegen eines vollständig amorphen Produktes in diesem Temperaturbereich beobachteten ebenfalls McConnell und Fleet (1970) sowie Sonuparlak et al. (1987).

Beobachtungen von Tsuzuki (1961) legen nahe, daß eine im weiteren Reaktionsverlauf stattfindende Wanderung und Umordnung der Kationen, welche eine höhere Mobilität als die Sauerstoffionen aufweisen, im Falle von Kaoliniten mit ungeordneter Struktur zur Bildung von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  führen. In gut-kristallisierten Kaoliniten wird die Ionenwanderung und -umordnung durch die höhere strukturelle Ordnung erschwert, einige der Al-Ionen rekombinieren mit Si- und O-Ionen in Probenbereichen, in welchen diese Ionen in zufälliger Verteilung vorlagen, unter Mullitbildung. Die verbleibenden Si- und O-Ionen bilden amorphes  $\text{SiO}_2$ .

Brown et al. (1985) beschreiben die Separation von freiem, amorphem  $\text{SiO}_2$ ; dieser Vorgang wurde bei etwa  $970^\circ\text{C}$  durch die Entfernung von Relikt-OH aus dem Metakaolingitter ausgelöst. Der verwendete Kaolinit wies eine hohe Reinheit sowie einen hohen Ordnungsgrad auf, es wurde die gleichzeitige Bildung von Mullit und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beobachtet. Mullit entstand in der Umgebung von Al-O-Einheiten regelmäßiger oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie, die eine zufällige Verteilung innerhalb der von den Autoren vorgeschlagenen Metakaolinstruktur aufwiesen und somit bereits die Elemente der Mullitstruktur enthielten.

In-situ Heizexperimente im TEM (Sonuparlak et al. 1987) bewiesen, daß der Spinellbildung ein Phasenseparationsprozeß in der amorphen dehydroxilierten Kaolinitmatrix vorangeht. Die Spinellphase wächst in Lagen innerhalb einer amorphen Struktur.

Die bei etwa  $950^\circ\text{C}$  meßbare, stark exotherm verlaufende Reaktion wird von den meisten der genannten Autoren übereinstimmend der Kristallisation von Spinellphase und Mullit sowie z.T. der Bildung von amorphem  $\text{SiO}_2$  zugeschrieben. Sonuparlak et al. (1987) zeigten jedoch auf, daß allein die Kristallisation der Spinellphase die Ursache dieser Exothermen darstellt. Dagegen führten Nicholson und Fulrath (1970) die freigesetzte Enthalpie auf die Kristallisation des amorphen  $\text{SiO}_2$  unter Bildung von  $\beta$ -Quarz zurück, der Entstehung von Mullit und Spinell maßen sie nur einen untergeordneten Beitrag zu. Die Entstehung von Quarz wurde durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt.

Die beschriebenen Mechanismen erklären den bereits zitierten Einfluß der strukturellen Ordnung des Kaolinites auf den entstehenden Mullitanteil und stehen im Einklang mit den von Martin (1982) aufgezeigten Reaktionswegen.

Somit ergibt sich aus der strukturell begünstigten Umwandlung des Metakaolins die in dieser Arbeit aufgezeigte orientierte Bildung der Spinellphase. Die von einigen Autoren nachgewiesene orientierte Bildung von Mullit ist dagegen aus den vorstehend aufgeführten Mechanismen nicht erklärbar. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Beobachtungen zur Mullitorientierung lassen sich unter Hinzuziehung weiterer Literaturangaben diskutieren.

(4b) Einflüsse von Struktur und Chemismus des Kaolinites auf das entstehende Mullitgefüge

Eine orientierte Bildung von Mullitnadeln in Form hexagonaler Aggregate, die parallel zu den Kornumrissen der ehemaligen Kaolinitkristalle verlaufen, erfolgt ausschließlich in gut-geordneten Kaolinitproben (Comeforo, Fischer und Bradley 1948; Comer 1960). Kaolinite geringerer Kristallinität verlieren ihre Kornumrisse in Temperaturbereichen, in denen die Entstehung einer mullitischen Phase noch nicht nachweisbar ist. Dieser Verlust der Umrisse wird verursacht durch den Vorgang eines "Fließens" der Reaktionsprodukte (Comer 1960), bei Temperaturerhöhung erfolgte in diesem Fall Mullitbildung ohne bevorzugte Orientierung. (Das Wort "Fließen" verwendete der Autor zur Beschreibung der partiellen Zerstörung und des Verlustes von Korngrenzen, vermutlich durch Diffusion). McConnell und Fleet (1970) bestätigten, daß nach einem Verlust der Kaolinit-Kornumrisse das entstandene Mullitgefüge keine bevorzugte Orientierung aufweist.

Eventuell vorliegende Differenzen im Ordnungsgrad der in dieser Arbeit verwendeten Kaolinite wurden nicht direkt ermittelt, die Bestimmung unter Anwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie ergäbe als Resultat einen über die gesamte Probe gemittelten Kristallinitätsgrad. Aussagen über die ursprünglich lokal vorhandene strukturelle Ordnung an den im TEM untersuchten Probenstellen sind mit dieser Methode nicht zu erzielen.

Das unterschiedliche Verhalten des Kaolinites im Rohmaterial und in der Keramik KAB 78 resultiert aus dem jeweiligen Chemismus. Die an den entsprechenden Probenstellen mittels EDA im TEM ermittelte chemische Zusammensetzung gibt Tab. 12 wieder. Es ist zu beachten, daß nur das molare Verhältnis Al/Si quantitativ bestimmt wurde.

Der Vergleich zwischen Kaolinproben und Keramik KAB 78 zeigt Übereinstimmung im Al/Si-Verhältnis sowie im K-Gehalt. Bemerkenswerte Unterschiede ergaben sich für die Gehalte an Fe, Mg und Ca: KAB 78 enthält deutlich höhere Anteile dieser Elemente. Die Einflüsse auf Mullitentstehung und Mullitwachstum werden im folgenden diskutiert.

Tabelle 12: Mittels EDA im TEM ermittelte chemische Zusammensetzung ursprünglich kaolinitischer Probenbereiche. Die quantitative Ermittlung des molaren Verhältnisses Al/Si erfolgte aus mehreren Messungen an unterschiedlichen Probenstellen. Der Gehalt an anderen Elementen (Verunreinigungen) wurde jeweils nur an einer Probenstelle bestimmt, die Werte erlauben die Abschätzung der Größenordnung (n.n.: mit EDA nicht nachweisbar).

Probenbezeichnung	Al/Si	Fe-Gehalt	K-Gehalt	Ca-Gehalt	Mg-Gehalt
Kaolin 18h 1000°C	0,96	Spur	Spur	n.n.	1 Mol.%
Kaolin 2' 1100°C	0,90	Spur	1 Mol.%	n.n.	1,5 Mol.%
Kaolin 10' 1100°C	1,0	1 Mol.%	2 Mol.%	n.n.	2 Mol. %
Kaolin 24h 1100°C	0,94	Spur	2 Mol.%	n.n.	n.n.
KAB 78, 18h 950°C	1,0	2,1 Mol.%	1,6 Mol.%	1,1 Mol.%	3,6 Mol.%
KAB 78, 10' 1100°C	0,99	2,4 Mol.%	0,9 Mol.%	0,8 Mol.%	3,2 Mol.%
KAB 78, 20' 1100°C	0,96	2,0 Mol.%	1,1 Mol.%	0,6 Mol %	4,3 Mol.%

Der Einbau bzw. die Einlagerung dieser Fremdionen in das Kaolinitgitter erniedrigt die strukturelle Ordnung, aus diesem Grunde ist für den in der Keramik KAB 78 enthaltenen Kaolinit eine geringere Kristallinität anzunehmen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen somit den direkten Einfluß der Kaolinitstruktur auf die Orientierung des gebildeten Mullits. Die im Material Kaolin festgestellte orientierte Verwachsung zwischen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mullit beweist den topotaktischen Verlauf der Kaolinitumwandlung unter den genannten Bedingungen und unter Beibehaltung von Elementen der Metakaolinstruktur.

Der geringere Ordnungsgrad der im Material KAB 78 vorliegenden Kaolinitkristalle ermöglicht eine höhere Beweglichkeit der Kationen. Die Diffusion der Kationen verhindert die Übernahme von Relikten der Metakaolinstruktur in das Mullitgitter und begünstigt die Entstehung von Mullitkristallen ohne jegliche Vorzugsorientierung.

#### (4c) Mullitbildung durch Reaktion der Spinellphase

Die mit fortschreitender Sinterung bei weiterer Enthalpiezufuhr auftretende Zunahme des Mullitgehaltes resultiert eindeutig aus einer Reaktion zwischen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und amorphem  $\text{SiO}_2$ . Dies beweist der für die Kaolinproben unter isothermen Bedingungen ( $T=1100^\circ\text{C}$ ) aufgezeigte Reaktionsverlauf. Die Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse von u.a. Percival et al. (1974) und Brown et al. (1985). Die Autoren beschreiben ebenfalls eine langsame Zunahme des Mullitgehaltes verbunden mit einer gleichzeitigen Abnahme an Spinellphase, bei etwa  $1100^\circ\text{C}$  erfolgte der Hauptteil der Mullitbildung und die Kristallisation von überschüssigem  $\text{SiO}_2$  in Form von Cristobalit.

Die Ausbildung des Mullitgefüges wird in hohem Maß von den im Kaolinit enthaltenen Verunreinigungen beeinflusst. Die aus gut-geordneten Kaoliniten erfolgende orientierte Mullitbildung wird einer sogenannten "Reaktion im festen Zustand" zugeschrieben, wobei dieser Begriff nur die makroskopische Beschreibung umfaßt (Kiehl 1963).

Die Bildung nadelförmigen Mullits setzt stets die Anwesenheit einer Schmelzphase voraus (Nemetschek 1958; Lohre und Urban 1960; Schüller 1961, 1978). Der Anteil dieser "Flußmittelphase" wird beeinflusst vom Gehalt an Alkalien und/oder an Eisenoxid, wobei bereits geringe Mengen dieser Verunreinigungen beträchtliche Anteile an Schmelzphase erzeugen können (Schüller 1978). Aus diesem Grund ist anzunehmen, daß die selbst in gut-geordneten Kaoliniten vorhandenen geringen Mengen an Verunreinigungen zur Erniedrigung der Viskosität der bei Metakaolinumwandlung gebildeten amorphen  $\text{SiO}_2$ -Phase beitragen und somit eine höhere Diffusionsrate der Si- bzw. Al-Ionen ermöglichen.

Eine vergleichende Betrachtung der bei  $T=1100^\circ\text{C}$  entstandenen Mullitgefüge zeigt deutlich die beschriebenen Phänomene. Im Material KAB 78 eingesetzter Kaolinit bildete aufgrund des wesentlich höheren Fe-Gehaltes eine amorphe Phase, deren geringere Viskosität (verglichen mit dem Fe-ärmeren Glas der Kaolinproben) eine ausgeprägte Kristallisation nadelförmiger Mullite in willkürlicher Orientierung ermöglicht. Die Bildung dieses "sekundären" Mullits erfolgt im wesentlichen durch Reaktion zwischen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und amorphem  $\text{SiO}_2$  sowie untergeordnet durch Rekristallisation des "primären" Mullits (Percival et al. 1974; Brown et al. 1985). Der von Tsuzuki (1961) vermißte Beweis einer Umwandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Mullit ist durch die beschriebenen Resultate erbracht.

Die Diskrepanz zwischen orientierter Mullitbildung einerseits und einer zufälligen Anordnung der Kristalle andererseits, erscheint unter Annahme des im folgenden beschriebenen Modells erklärbar. Die im Gefüge des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegenden zahlreichen Poren enthalten die amorphe  $\text{SiO}_2$ -reiche Phase. Zunehmende Energie des Systems, z.B. durch Temperaturerhöhung von außen zugeführt, stellt die zur Kristallisation von "sekundärem" Mullit erforderliche Aktivierungsenergie zur Verfügung. Der hohe Si-Gehalt des anfänglich gebildeten sekundären Mullits (vgl. 5.3.) weist die Annahme einer orientierten Umwandlung von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Einbau von Si in das Kristallgitter (Ghate et al. 1973), zumindest im Fall des Materials KAB 78, zurück.

Die Vorstellung einer Reaktion zwischen amorphem  $\text{SiO}_2$  und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die direkt an der Grenzfläche Spinellkristall - amorphe Phase unter Zerstörung des Spinellgitters stattfindet, erscheint plausibel, da die  $\text{Si}^{4+}$  Ionen aufgrund ihrer höheren Ladung und ihres kleineren Radius innerhalb des Sauerstoffgerüsts bzw. -netzwerkes eine größere Beweglichkeit als die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besitzen (Putnis und McConnell 1980). Somit wird eine verstärkte Wanderung von  $\text{Si}^{4+}$  zu den  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalliten hin erfolgen.

Die relativ hohe Viskosität des in den Kaolinproben vorliegenden  $\text{SiO}_2$ -reichen Glases verhindert eine Zerstörung des Spinellgefüges und behindert die Diffusion von  $\text{Al}^{3+}$ , dies erklärt die Entstehung einer Vielzahl nadelförmiger Mullitkristalle mit bevorzugter Orientierung. Die große Oberfläche des Spinellgefüges wirkt dabei vermutlich als Keimbildner für die Ausscheidung von Mullit aus der amorphen, mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angereicherten  $\text{SiO}_2$ -Phase.

Eine erhöhte Fluidität der Glasphase sowie ein höherer Anteil derselben im Material KAB 78 ermöglichen eine weiträumigere Diffusion von  $\text{Al}^{3+}$ . Dabei erfolgt die Zerstörung des Spinellgefüges und die Bildung sekundären Mullits ohne bevorzugte Orientierung.

Der Rekristallisation des primär gebildeten Mullits wird, in Übereinstimmung mit der bereits zitierten Literatur, kein wesentlicher Einfluß auf die sekundäre Mullitbildung zugestanden.

Parallel zur Mullitbildung erfolgt die Kristallisation von überschüssigem  $\text{SiO}_2$  in Form von Cristobalit, dies wurde röntgenographisch nachgewiesen (vgl. Tab. 4).

### 5.1.2. Mullitbildung aus Montmorillonit

Die Mullitbildung aus Montmorillonit nach Mechanismus II verläuft nach einem zur Kaolinitumwandlung analogen Reaktionsschema. Durch Temperung entstehen Mg-,Fe-,Al-Spinelle als Übergangsphase, wie für die Proben Bentonit 2' 1100°C; Bentonit 10' 1100°C; Kaolin/Bentonit 1:1, 2' 1100°C und KAB 78, 10' 1100°C aufgezeigt. Die Gefügeausbildung, sowie die chemische Zusammensetzung der Kristalle, werden beeinflusst vom jeweils lokal vorhandenen Chemismus des chemisch inhomogenen Montmorillonits. Relevante Merkmale sind der Mg- und der Fe-Gehalt, zunehmende Gehalte an Mg und Fe bedingen einen höheren Anteil an Spinell und eine zunehmende Parallelorientierung der Kristalle.

Die Bildung der Übergangsphase ist wahrscheinlich, ebenso wie die Spinellbildung aus Kaolinit, aufgrund vorliegender Ähnlichkeiten im Gitteraufbau des (entwässerten) Montmorillonits und der entstehenden Mg-,Fe-,Al-Spinelle strukturell begünstigt. Folgender Reaktionsablauf ist vorstellbar: Die nach dem endgültigen Zusammenbruch des Montmorillonitgitters (bei etwa 800°C bis 850°C) verbleibenden Strukturelikte ordnen sich an Stellen erhöhter Mg- bzw. Mg/Fe-Konzentrationen unter Erzeugung von Spinellkeimen um. Die parallel dazu einsetzende Diffusion von Kationen ermöglicht das Wachstum der Spinellkristalle unter Ausscheidung derselben in einer amorphen SiO<sub>2</sub>-reichen Umgebung.

Das Auftreten besonders diffuser Röntgenreflexe zu Beginn der Spinellbildung deuteten Grim und Bradley (1951) als Hinweis auf das Vorliegen einer unregelmäßig verteilten Ansammlung tetraedrisch und oktaedrisch koordinierter Kationen innerhalb einer annähernd regelmäßigen Sauerstoffpackung. Nach Wachstum dieser Spinelle beobachteten die Autoren das Auftreten wohldefinierter Röntgendiffraktogramme.

Untersuchungen von Kotsis und Jonas (1981) zur Phasenbildung in Montmorillonit-haltigem Illit ergaben, daß die Keimbildung von Spinell und Mullit erst nach dem Zustandekommen eines amorphen Übergangszustandes erfolgt.

Die einbettende Matrix zeigt keinerlei Elektronenbeugung und enthält Al und Si im Verhältnis 0,2:1. Durch Alkaliätzung mit kochender NaOH (7 Gew.% NaOH) wurde ein Großteil der amorphen Phase entfernt, die Probe Kaolin/Bentonit 1:1, 2' 1100°C, 2 x 60' NaOH zeigt die parallele Anordnung von Spinellkristallen (Abb. 17, 18), das Gefügebild erinnert an ein Webmuster.

Die zwischen den Kristallen befindlichen Poren enthielten vor der Ätzbehandlung das glasige Material. EDA ergab für die Zusammensetzung dieser Probenstelle:  $Mg_{1,0}Fe_{1,6}Al_{1,7}Si_{0,5}O_x$ , wobei der Si-Anteil vermutlich auf eine unvollständige Entfernung der Glasphase zurückzuführen ist. Analysen an weiteren Probenstellen zeigten, daß die vorliegenden Spinelle keine einheitliche Zusammensetzung aufweisen.

Putnis und McConnell (1980, Kapitel 3.2.5.) geben eine Auflistung der in Tab. 13 zusammengestellten möglichen Endglieder ausgedehnter Mischkristallreihen, innerhalb derer die Bildung Mg-,Fe-,Al-haltiger Spinelle möglich ist. Es ist anzunehmen, daß die Spinellentstehung aufgrund derartig vielseitiger Kombinationsmöglichkeiten des Kationeneinbaus in die Struktur relativ geringe Diffusionswege innerhalb der ursprünglichen Montmorillonitstruktur erfordert.

Eine nähere Zuordnung zu den beschriebenen Mischkristallserien ist mittels der durchgeführten Untersuchungen nicht möglich, da einerseits aus den Elektronenbeugungsaufnahmen wegen zu geringer Meßgenauigkeit keine Unterscheidung der Spinelltypen aufgrund der Gittermetrik getroffen werden kann und andererseits die EDA-Ergebnisse fast ausschließlich miterfaßte amorphe Phase beinhalten. Es ist anzunehmen, daß die beobachteten Spinelle verschiedenen Typen angehören. In Fe-armen Probenbereichen überwiegen wahrscheinlich Mischkristalle der Reihe Spinell-Hercynit (Aluminatspinelle), während höhere Fe-Gehalte die Entstehung von Ferritspinellen (Magnesioferrit, Magnetit) begünstigen.

Tab. 13: Spinelle, deren Kombination unter Mischkristallbildung die Entstehung Mg-,Fe-,Al-haltiger Zusammensetzungen ermöglicht (nach Putnis und McConnell 1980).

Mineral	Formel	Metrik a/[nm]	Strukturtyp
Spinell	$MgAl_2O_4$	0,809	Normaler Spinell
Hercynit	$FeAl_2O_4$	0,814	Normaler Spinell
Magnesioferrit	$Fe^{3+}(Mg,Fe^{3+})O_4$	0,837	Inverser Spinell
Magnetit	$Fe^{3+}(Fe^{2+},Fe^{3+})O_4$	0,839	Inverser Spinell

Die Beobachtung einzelner Spinellkristalle, deren abgerundete Begrenzungskanten auf eine Anlösung durch umgebende amorphe Phase hindeuten, und das gleichzeitige, vereinzelt Vorliegen von Mullitleisten im Material Bentonit 10' 1100°C beweisen den Beginn der Mullitbildung unter diesen Temperaturbedingungen: Während die Spinellkristalle in der SiO<sub>2</sub>-reichen Glasmatrix gelöst werden, erfolgt gleichzeitig eine Ausscheidung von Mullit. Dies entspricht dem von Grim und Bradley (1940) aufgezeigten Reaktionsverlauf (Abb. 3). Mit zunehmender Sinterzeit (t=24h) bzw. Sintertemperatur (T=1200°C) liegen als stabile Hochtemperaturphasen des Montmorillonits Mullit und Glas vor.

Eine Korrelation zwischen Chemismus des Ausgangsmaterials und Habitus des gebildeten Mullits wurde nachgewiesen: Während an Probenstellen mit geringerem Fe- und Mg-Gehalt die Ausscheidung von Mullitnadeln und -leisten ohne jegliche bevorzugte Anordnung erfolgte (Probe Bentonit 24h 1100°C, Abb. 15), entstanden aus den parallel orientierten Spinellkristallen in Mg- und Fe-reicheren Bereichen große Mullitkörner mit xenomorphem Habitus (vgl. Proben KAB 78, 2h 1350°C und KAB 78, 2' 1505°C; Abb. 31 und 33).

Die folgende Begründung erscheint aufgrund der Beobachtungsergebnisse plausibel: Unter Aufnahme der durch Lösung der Spinellkristalle freigesetzten Mg- und Fe-Ionen bildet sich eine aluminumsilikatische Glasphase relativ niedriger Viskosität, deren hohe Mobilität einen Abtransport von Mg und Fe aus den den ehemals Spinell-reichen Gebieten begünstigt. Die verbleibende, an Flußmittel verarmte Glasphase hoher Viskosität enthält bereits der Mullitstruktur entsprechende Koordinationsverhältnisse (vgl. 5.1.3., Hanada und Soga 1982), somit kann an Stellen mit ausreichendem Al-Gehalt eine sofortige Mullitentstehung stattfinden. Probenbereiche ursprünglich hoher Spinell-dichte verfügen über ausgedehnte Al-Anreicherungen und ermöglichen ein rasches Wachstum der Mullitkristalle. Dies beweist der an diesen Probenstellen gebildete xenomorphe Habitus, der sich durch Anstoßen der Mullitkristalle an die benachbarten Gefügebestandteile ergibt.

### 5.1.3. Mullitbildung aus Korund und Glasphase

Im Verlauf der Mullitbildung aus Kaolinit (Reaktion I) kristallisiert ein Teil des überschüssigen  $\text{SiO}_2$  in Form von  $\alpha$ -Cristobalit aus. Röntgenographisch erzielte Resultate belegen das Auftreten des Cristobalits im Temperaturbereich  $1045^\circ\text{C} \leq T < 1250^\circ\text{C}$ .

Die den Mullit umhüllende glasige Phase reichert sich, ebenso wie die Mullitkristalle selbst (vgl. 5.3.), bei Zunahme der Sintertemperatur ( $T > 1100^\circ\text{C}$ ) und -zeit mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an. Diese Zunahme des Al-Gehaltes in den ursprünglich kaolinitischen Probenbereichen wurde mittels EDA im TEM nachgewiesen, die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Unter Einbeziehung sämtlicher Beobachtungen ergibt sich folgender Reaktionsablauf bei der Mullitbildung nach Reaktion III :

Beim Erreichen einer Temperatur von ca.  $1200^\circ\text{C}$  erfolgt Aufschmelzen des Cristobalits unter Aufnahme in die  $\text{SiO}_2$ -reiche Glasphase. Diese amorphe Phase wirkt aggressiv auf die in unmittelbarer Umgebung befindlichen Korundkörner und löst diese an bzw. auf. Die daraus resultierende Anreicherung des Glases mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  begünstigt aus chemischer und struktureller Sicht die weitere Ausscheidung von Mullit bzw. das Wachstum der bereits vorliegenden Kristalle. Zur Unterstützung dieses Modells werden nachfolgend einige Literaturbeiträge zitiert.

Untersuchungen zur Mullitbildung an Berührungflächen zwischen Cristobalit und Korund bei Subsolidustemperaturen lieferten Hinweise auf die Bildung nichtkristalliner  $\text{SiO}_2$ -reicher Reaktionsphasen. Ein Eindringen dieser amorphen Phase in die Poren eines aus Korund bestehenden Pulverkörpers verursacht an den Kontaktstellen die Ausscheidung von Mullit (DeKeyser 1965; Staley und Brindley 1969).

Weisweiler und Serry (1981) analysierten die zwischen Korund-Pulverpreßlingen und Cristobalitkristallen gebildete Kontaktzone mit der Mikrosonde. Das gemessene Konzentrationsprofil zeigt, ausgehend von Cristobalit, eine Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes in Richtung Korund, wobei als auffälligstes Merkmal der entstandenen Reaktionsschicht das Auftreten von Zonen mullitischer Zusammensetzung festgestellt wurde. Die direkt am Korund befindliche Grenzschicht enthielt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis 2:1 (22 Gew.%  $\text{SiO}_2$ ), die sich in Richtung Cristobalit anschließende Zone wies charakteristischerweise die Zusammensetzung des 3:2-Mullits auf (28 Gew.%  $\text{SiO}_2$ ).

Obwohl die Autoren aufgrund fehlender Röntgenreflexe in der gesamten Reaktionszone keinerlei kristalline Bestandteile identifizieren konnten, ist die Kristallisation von Mullit aus Gläsern der entsprechenden Zusammensetzung aus strukturellen Gründen leicht vorstellbar. Wie Hanada und Soga (1982) anhand der chemischen Verschiebung der SiK- und AlK-Röntgenlinien aufzeigten, liegen in dünnen Filmen aluminumsilikatischer Gläser mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten über 20 Mol.% bereits die der Mullitstruktur entsprechenden Koordinationsverhältnisse vor.

Im Material KAB 78 wirken die nach Mechanismus I aus Kaolinit gebildeten Mullitnadeln vermutlich als Keimbildner und begünstigen ihr eigenes Wachstum sowie die Kristallisation weiteren Mullits aus der mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angereicherten Glasphase nach Reaktion III.

Der Vergleich zwischen experimentell ermittelten Mullitgehalten und stöchiometrisch berechneter Massenbilanz beweist, daß im Material KAB 78 bei Temperaturen oberhalb  $1140^\circ\text{C}$  eine Mullitbildung nach den Mechanismen I, II und III erfolgen muß (Abb. 22a, 22b). Feige und Winkhaus (1971) führten eine erhöhte Ausbeute an Mullit ebenfalls auf eine zwischen den Umwandlungsprodukten des Kaolins und überschüssigem Aluminiumoxid stattfindende Reaktion zurück.

## 5.2. Kinetik der Mullitbildung

Das in Abb. 19 dargestellte Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild (ZTU-Diagramm) beschreibt das erste röntgenographisch erkennbare Auftreten von Mullit im Material KAB 78, aufgetragen als Funktion von Sintertemperatur und -zeit für isotherme Versuchsführung. Aufgrund der Nachweisgrenze der angewendeten Röntgenmethode waren Mullitgehalte  $\geq 3$  Gew.% identifizierbar, der Kurvenverlauf zur Kennzeichnung der Mullitentstehungsbedingungen erfordert somit eine geringfügige Verschiebung zu tieferen Temperaturen und niedrigeren Zeiten.

Während bei Temperaturen bis ca.  $1100^{\circ}\text{C}$  die Mullitentstehung allein durch Umwandlung des Kaolinitis erfolgt, setzt bei zunehmender Temperatur Mullitbildung aus Montmorillonit sowie aus  $\text{SiO}_2$  und Korund ein. Somit resultiert der Verlauf der ZTU-Kurve bei steigender Temperatur aus der Kombination der in 5.1. definierten Reaktionsmechanismen.

Die Darstellung von Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur in Form eines ZTU-Diagramms ist für die praktische Anwendung von Nutzen, da im Verlauf der synthetischen Herstellung mineralischer Verbindungen selten die in den Gleichgewichtsdiagrammen beschriebenen Phasenbildungen komplett erfolgen. Aus kinetischen Gründen stellen sich Ungleichgewichte ein.

Wie bereits in 5.1.1. angesprochen, beeinflussen der Ordnungsgrad sowie der Chemismus des eingesetzten Kaolinitis die Mullitbildungstemperatur und das resultierende Verhältnis Spinellphase/Mullit. Martin (1982) zeigte auf, daß im Falle des Kaolinitis geringe strukturelle Abweichungen bzw. Unterschiede im Chemismus zu Variationen des ZTU-Diagramms führen. In reinem Kaolinit mit gut-geordneter Struktur ("Supreme China Clay") beobachtete er die gleichzeitige Entstehung von Spinellphase und Mullit bei  $T \geq 870^{\circ}\text{C}$ , während Kaolinit mit geringerer struktureller Ordnung sowie geringem Flußmittelgehalt ("Ball Clay") bei  $850^{\circ}\text{C}$  Spinellbildung und erst oberhalb  $890^{\circ}\text{C}$  beginnende Mullitbildung ergab. Im letztgenannten Material wies die Spinellphase einen wesentlich kurzzeitigeren Stabilitätsbereich auf, dies war der auffälligste Unterschied im Verhalten der beiden Proben. Ein Vergleich der Phasengehaltskurven für Spinell und Mullit zeigte, daß ein steiler Abfall der Spinellkurve nach Erreichen eines Maximums mit einem

starken Anstieg des Mullitwachstums korrespondiert. Dies legte die Folgerung nahe, daß die Spinellphase einen metastabilen Zwischenzustand zwischen Metakaolin und Mullit darstellt (Martin 1982; Onike et al. 1986).

In dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Material wurde die Bildung von Spinell bei  $T < 900^\circ\text{C}$  festgestellt (Probe Kaolin 18h  $900^\circ\text{C}$ ), die Entstehung von Mullit erforderte eine höhere Temperatur (Probe KAB 78, 18h  $950^\circ\text{C}$ ). Diese Beobachtungen bestätigen den vermutlich geringen Ordnungsgrad des eingesetzten Kaolinites.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Keimbildung ( $\Delta G^*$ ) und der Aktivierungsenthalpie der Diffusion ( $H_a$ ) wurden aus dem ZTU-Diagramm abgelesene  $t/T$ -Wertepaare in einem Diagramm  $\ln t$  gegen  $1/T$  dargestellt (Abb. 20).

Bei  $T < 1120^\circ\text{C}$  kann der Wert für  $\Delta G^*$  mit 0 angenommen werden, da in diesem Temperaturbereich die Keimbildung allein durch die Diffusionskinetik kontrolliert wird (vgl. Putnis und McConnell 1980, Kapitel 6.2). Somit ist im Temperaturbereich von etwa  $950^\circ\text{C}$  bis  $1100^\circ\text{C}$  für die zur Mullitkeimbildung notwendige Diffusion eine Aktivierungsenthalpie von  $H_a \approx 64 \text{ kcal/mol}$  ( $2,7 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ ) aufzuwenden.

$H_a$  stellt eine konstante Größe für einen gegebenen Diffusionsmechanismus dar. Die Größenordnung des ermittelten Wertes ist vergleichbar mit der Aktivierungsenergie des Al-Si-Ordnungsprozesses in Alkalifeldspäten. Für Albit werden in der Literatur Werte von  $87 \pm 5 \text{ kcal/mol}$  (trockenes Reaktionssystem) bzw.  $67 \pm 10 \text{ kcal/mol}$  (Reaktion bei Anwesenheit von Wasser) angegeben (Yund und Tullis 1980). Nach Knitter (1985) beträgt  $H_a$  für Al-Si-Ordnungsvorgänge in Sanidin  $53 \pm 3 \text{ kcal/mol}$  und in Anorthoklas  $58 \pm 13 \text{ kcal/mol}$ , in beiden Fällen war Wasser anwesend.

Bei einer Erhöhung der Temperatur ist der thermodynamische Einfluß nicht mehr vernachlässigbar. Für  $\Delta G^*$  ergaben sich die in Tab. 5 und Abb. 21 als Funktion der Temperatur dargestellten Werte. Mit zunehmender Temperatur wird ein steigender Anteil an Aktivierungsenergie für die Keimbildung erforderlich, der zunächst durch  $H_a$  kompensiert wird. Nach Auftreten eines Maximums der Keimbildungsgeschwindigkeit resultiert aus einer weiteren Temperaturerhöhung eine Abnahme derselben aufgrund des Anstiegs von  $\Delta G^*$ . Beim Erreichen der Solvustemperatur liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor, und  $\Delta G^*$  ist unendlich groß (Putnis und McConnell 1980).

Der Kurvenverlauf des für Mullit erstellten ZTU-Diagramms (Abb. 19) legt nahe, daß der Bereich der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit für Mullit bei der angewandten Maximaltemperatur von 1500°C noch nicht überschritten ist.

Unter der (hypothetischen) Annahme, die eingesetzten Rohstoffe lägen in chemisch reinem Zustand vor, und die in 5.1. beschriebenen Reaktionsmechanismen I bis III liefen vollständig und stöchiometrisch ab, läßt sich die folgende Massenbilanz aufstellen:

- Mechanismus I (Mullitbildung aus Kaolinit) ergibt maximal 12 Gew.% Mullit,
- die Kombination der Mechanismen I und II (Mullitbildung aus Montmorillonit) liefert maximal 17 Gew.% Mullit,
- die Koppelung aller drei Mechanismen I, II und III (nach I freiwerdendes  $\text{SiO}_2$  wird zur Mullitbildung verbraucht) ermöglicht die Bildung von 38 Gew.% Mullit im Material KAB 78.

Anmerkung: Bei dieser Bilanz wurde für Mullit eine Zusammensetzung von  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  angenommen. Die Mullitanteile wurden, ebenso wie bei der Erstellung der Kinetikdiagramme, normiert auf die Summe [Gew.% Mullit + Gew.% Korund = 100].

Ein Vergleich dieser Massenbilanz mit den röntgenographisch ermittelten Kinetikdiagrammen (Abb. 22a, 22b) bestätigt die durch TEM-Untersuchungen gestützte Beobachtung, daß bei Temperaturen oberhalb 1140°C die Mullitbildung nach den Mechanismen I, II und III ablaufen muß. Nur durch die Kombination aller drei Reaktionsmechanismen ist der in diesem Temperaturbereich ermittelte Mullitgehalt aus stöchiometrischen Gründen erklärbar. Unter den vorliegenden Sinterbedingungen wurde ein Maximalwert von 34 Gew.% Mullit erreicht (Probe KAB 78, 9,5h 1510°C).

Die Entwicklung des Mullitgehaltes in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur beschreiben die in Abb. 22a dargestellten, für isotherme Sinterung entwickelten Kinetikdiagramme. Die Mullitbildungsgeschwindigkeit ( $dm/dt$ ) läßt sich aus der Steigung der Tangente im entsprechenden Kurvenpunkt (T,t) ermitteln. Im Bereich sehr kurzer Reaktionszeiten wurde für eine bestimmte Temperatur der jeweils höchste Wert der Mullitbildungsgeschwindigkeit gefunden. Zunehmende Sinterzeit bewirkt ein Abflachen der Kurven unter Verlangsamung der Reaktion.

Bei steigender Temperatur war eine Zunahme des Mullitgehaltes beobachtbar, außerdem trat eine Erhöhung der Mullitbildungsgeschwindigkeit, zumindest im Anfangsstadium der Reaktion, auf.

Während bei 1045°C die Mullitbildung allein durch die Umwandlung von Kaolinit erfolgt, entsteht bei 1140°C weiterer Mullit durch Einsetzen der Reaktion II (Umwandlung von Montmorillonit). Beide Gehaltskurven zeigen einen erheblich unter dem jeweiligen theoretischen Grenzwert liegenden Mullitgehalt. Ursache ist sicherlich die in diesem Temperaturbereich vorliegende geringe Diffusionsgeschwindigkeit, die auch die von Martin (1982) und Onike (1986) für die Kaolinitumwandlung beobachtete Korrelation zwischen der Abnahme an Spinellphase und der Zunahme des Mullitgehaltes erklärt.

Bei 1250°C sind alle drei Mullitbildungsmechanismen aktiviert. Die entsprechende Gehaltskurve zeigt eine stetige Mullitzunahme auch für lange Sinterzeit. Die Mullitbildung unter Aufnahme von  $Al_2O_3$  in die amorphe  $SiO_2$ -reiche, dem Kaolinit entstammende Phase beweist das Vorliegen einer ausreichenden Diffusionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur.

Bei einem weiterem Temperaturanstieg bis  $T = 1510^\circ C$  tritt verstärkte Mullitbildung auf, der Phasengehalt nähert sich dem stöchiometrisch errechneten Maximalwert.

Anseau, Deletter und Cambier (1981) untersuchten die Phasenentwicklung in Kaolin, bestehend aus 75% Kaolinit, 4% Illit und 21% Quarz. Die kinetische Betrachtung der Mullitbildung ergab für den beobachteten Temperaturbereich (1050°C bis 1250°C) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen in KAB 78. Die gezeigten Kurvenverläufe weisen analoge Charakteristika mit Änderung der Temperatur auf. Zwischen den Materialien tritt allerdings für die identisch verlaufenden Kurven eine Temperaturdifferenz von etwa 100 K auf. D.h., die von den Autoren für  $T = 1150^\circ C$  erstellte Kurve weist die Merkmale der bei 1250°C in KAB 78 ermittelten Phasengehaltskurve auf.

Die Übereinstimmung der Kurvenverläufe zwischen Kaolin und KAB 78 zeigt, daß die Überlagerung der drei in KAB 78 auftretenden Reaktionsmechanismen einem analogen kinetischen Einfluß unterliegt, wie die Mullitbildung aus Kaolin. Die Mullitbildung durch Keimbildung und Wachstum wird kontrolliert durch die Wechselwirkungen von Thermodynamik und Kinetik, wobei die Diffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

### 5.3. Entwicklung des Mullithabitus und des Mullitchemismus

Im Material KAB 78 entwickelt sich der Mullithabitus in den ursprünglich kaolinitischen Bereichen bei Erhöhung der Sintertemperatur und -zeit von nadelförmig über leistenförmig zu isometrisch, verbunden mit einer Zunahme der Korngröße. Gleichzeitig erfolgt eine Variation des Chemismus, der Al-Gehalt nimmt zu.

Die für Korund gemessenen Korngrößen deuten erst bei Temperaturen  $>1350^{\circ}\text{C}$  auf ein erkennbares Wachstum hin.

Die Beobachtungsergebnisse zu Mullithabitus und -chemismus in Abhängigkeit von den Sinterparametern sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Die für die Korngrößen eingetragenen Werte beschreiben die aus TEM-Aufnahmen jeweils ermittelten minimalen und maximalen Kornausdehnungen. Diese Angaben sind zur Eingrenzung der beobachteten Größenordnung gedacht, sie beinhalten keine Wertung der Häufigkeitsverteilung der Korngrößen.

Die in der Probe KAB 78, 18h  $950^{\circ}\text{C}$  gebildeten, etwa 30 nm großen Mullitkristalle liegen in zufälliger Verteilung im Gefüge angeordnet vor und besitzen einen ungleichmäßig ausgebildeten Habitus. Die DF-Aufnahme läßt schuppenförmige Kristallite sowie Agglomerate derselben erkennen (Abb. 23). Es handelt sich in diesem Fall um "primären", durch Umwandlung des Metakaolins ausgeschiedenen Mullit (vgl. 5.1.1.). Die Mullitausscheidung in Form unregelmäßiger Aggregate infolge einer Festkörperreaktion (bei fehlender Schmelzphase) beschreiben z.B. Lohre und Urban (1960) sowie Schüller (1961, 1978).

Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf  $1100^{\circ}\text{C}$  bzw.  $1350^{\circ}\text{C}$  bewirkt die Bildung zahlreicher, willkürlich orientierter Mullitnadeln, die von einer ausgedehnten Glasmatrix umgeben sind (Abb. 24, 25, 27 bis 29). Wie bereits in 5.1.1. diskutiert, wirken die im Kaolinit enthaltenen Verunreinigungen als "Flußmittel" und begünstigen die Entstehung einer Schmelzphase, deren Anwesenheit zur Bildung nadelförmigen Mullits notwendig ist (Nemetschek 1958; Lohre und Urban 1960; Schüller 1961, 1978). Die Bildung dieses "sekundären" Mullits erfolgt im wesentlichen durch Reaktion zwischen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und amorphem  $\text{SiO}_2$ , sowie untergeordnet durch Rekristallisation des "primären" Mullits (Percival et al. 1974; Brown et al. 1985).

Aus der verstärkten Energiezufuhr durch Erhöhung der Brenntemperatur und/oder der Brennzeit resultiert Wachstum der Mullite unter Zunahme des Verhältnisses Kristallbreite : Kristalllänge (vgl. Tab. 8). Die Abbildungen 30 und 32 zeigen deutlich die Verbreiterung der Mullitkristalle unter Bildung einer leistenförmigen Korngestalt. Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen energiereichste Sinterung führte im Material KAB 78, 9,5h 1510°C zur Ausbildung großer, idiomorpher Mullitindividuen mit isometrischem Habitus (Abb. 34, 35). Die verbleibende Glasphase füllt die zwischen den kristallinen Gefügebestandteilen befindlichen "Zwickel" aus.

Konopicky et al. (1965) zeigten die folgenden Abhängigkeiten der Mullitgröße und -gestalt von den Versuchsbedingungen auf: Bei Brenntemperaturen bis etwa 1300°C wird die Mullitgröße durch den Ordnungszustand des Rohstoffes bestimmt, ein geringerer Ordnungsgrad ergibt eine höhere Korngröße. Bei Sintertemperaturen oberhalb 1300°C resultiert aus einem höheren Flußmittelgehalt ein stärkeres Mullitwachstum.

Die Zunahme der Mullitkorngröße bei höheren Gehalten an Verunreinigungen bzw. Schmelzphase beobachteten ebenfalls Nemetschek (1958), Feige und Winkhaus (1977) sowie Schüller (1978).

Das Verhältnis Kristallbreite : Kristalllänge kennzeichnet den Habitus, dieser wird beeinflußt vom vorliegenden Rohstoff, den Zusätzen oder Verunreinigungen und der Brenntemperatur (Konopicky et al. 1965).

Perera und Allott (1985) führten systematische Untersuchungen an gebrannten Kaolinit- und Halloysitproben durch. Die Autoren wiesen eine lineare Beziehung zwischen der Länge bzw. der Breite der Mullitkristalle und der Sintertemperatur nach. Die Ergebnisse bestätigen die im Material KAB 78 beobachtete Tendenz eines ansteigenden Verhältnisses Kristallbreite : Kristalllänge mit zunehmender Sintertemperatur.

Die mit TEM/EDA an geätzten Mullitkristallen bestimmten Al- und Si-Gehalte können Tab. 8 entnommen werden. Selbst unter Berücksichtigung des der Methode anhaftenden Fehlers von 10% relativ (vgl. 3.3.2.) ist eine deutliche Tendenz zu erkennen. Aus einer verstärkten Temperbehandlung des Probenmaterials resultiert eine Zunahme des Al-Anteils der Mullite. Während in der Probe KAB 78, 10' 1100°C ein Verhältnis von 1,1 : 1 für  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  gemessen wurde, erhöht sich der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil mit steigender Sinter Temperatur bzw. -zeit auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1,7 : 1$  im Material KAB 78, 9,5h 1510°C. Bemerkenswert ist, daß im Verlauf dieser Al-Anreicherung der Zusammensetzungsbereich des Sintermullits (3/2-Mullit) durchschritten wird und eine Anpassung des Chemismus in Richtung Schmelzmullit (2/1-Mullit) erfolgt.

Parallel zur Al-Zunahme der Mullite erhöht sich der Al-Anteil in der umgebenden glasigen Matrix durch Anlösung benachbarter Korunde, resultierend aus einer zunehmenden chemischen Aggressivität der  $\text{SiO}_2$ -reichen Glasphase (vgl. 5.1.3.). Die zwischen den kristallinen Gefügebestandteilen angeordneten "Glaszwickel" weisen ebenfalls einen Anstieg des Al-Gehaltes mit zunehmender Wärmebehandlung auf.

In der Literatur sind einige Hinweise zur Variation des Mullitchemismus als Funktion der Sinterbedingungen zu finden. Brindley und Nakahira (1959c) beobachteten im Temperaturbereich 1200°C bis 1400°C eine Abnahme der Gitterparameter a und c des gebildeten Mullits. Die Autoren vermuteten, daß bei den niedrigeren Temperaturen eine Verteilung überschüssiger Si-Ionen auf Zwischengitterplätzen der Mullitstruktur erfolgt, während bei 1400°C die Zusammensetzung des 3/2-Mullits vorliegt.

Untersuchungen von Cameron (1977a) bestätigten das Vorliegen einer linearen Beziehung zwischen der Metrik des Mullitgitters und der chemischen Zusammensetzung im Mischkristallbereich von 60 bis 71 Mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zunahmen der Gitterkonstanten a und c waren bei steigendem Al-Gehalt deutlich erkennbar, b wies eine geringfügige Verringerung auf.

Die Gitterkonstanten für Mullit in KAB 78 sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Resultate für a in den Proben 2' 1350°C, 10' 1350°C sowie 20' 1350°C weisen eine relativ hohe Standardabweichung auf. Aus diesem Grund ist im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Variation in Abhängigkeit von den Sinterbedingungen erkennbar. Die Kombination mit den durch EDA bestimmten

Mullitzusammensetzungen ergibt keine Übereinstimmung mit einer Extrapolation der von Cameron (1977a) aufgezeigten Kurven  $a = f(x)$  zu Werten unter 60 Mol.%  $Al_2O_3$ .

Aufgrund geringerer Standardabweichungen ist in den Proben 2h 1350°C und 2' 1505°C ein leichter Anstieg von  $a$  zu verzeichnen. Der höhere Al-Gehalt ermöglicht einen Vergleich mit der Literaturangabe, die für  $a$  gefundenen Werte entsprechen den von Cameron vorgegebenen.

Konopicky und Patzak (1974) beschreiben die Bildung von 1/1-Mullit, dessen Gitterparameter sich nicht in die von Cameron (1977a) dargestellten linearen Kurvenverläufe einpassen lassen. Aus Messungen der Röntgenintensität schlossen die Autoren auf das Vorliegen eines etwas anders gearteten Fehlordnungsmechanismus und zeigten, daß 1/1-Mullite nicht in eine Mischkristallreihe Sillimanit-Mullit eingeordnet werden können. Die Synthese dieser Phase erfolgte in reduzierender, sauerstofffreier Atmosphäre bei 1300°C bis 1400°C, als Rohstoff wurde mit Kohlenstoff versetzte Kaolinwolle eingesetzt. Nach kurzem Brennen an Luft bei 1400°C erfolgte ein Übergang in 3/2-Mullit.

Yamada und Kimura (1962) berichteten über die mögliche Existenz von Mullit, der einen höheren  $SiO_2$ -Gehalt als 3/2-Mullit aufweist.

Höhere Al-Gehalte der Ausgangsmaterialien und höhere Brenntemperaturen ergeben Al-reichere Mullite (Cameron 1977b). Weiterhin belegt der Autor die Zunahme des  $Al_2O_3$ -Gehaltes mit steigender Kristallisationstemperatur, ungeachtet der Herstellungsmethode (Festkörperreaktion oder Kristallisation aus der Schmelze). Die in der vorliegenden Arbeit mittels EDA ermittelten Mullitzusammensetzungen lassen sich mit guter Übereinstimmung in das von Cameron aufgezeigte Diagramm einordnen (Fig. 6 in Cameron 1977b). Für das Material KAB 78 erfolgt somit, in Übereinstimmung mit Cameron (1977b), die Bildung des Al-reicheren Mullits durch Erhöhung der Kristallisationstemperatur sowie durch Al-Anreicherung des umgebenden "Ausgangsmaterials". (In der Phase des Kristallwachstums ist die amorphe Matrix durchaus im Sinne eines Ausgangsmaterials anzusehen.)

Die Ergebnisse dieser Arbeit, wie auch die in der Literatur beschriebenen Mullitzusammensetzungen, stehen im Gegensatz zu den Angaben von Brown et al. (1985). Die Autoren beobachteten die Bildung eines Al-reichen Mullits aus Metakaolin, bei Temperaturerhöhung erfolgte Annäherung an die übliche Zusammensetzung von  $3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ .

Im Probenmaterial Bentonit, 24h 1100°C tritt eine Zonierung innerhalb der Mullitleisten auf (Abb. 15), der gleiche Effekt wurde auch in ehemaligen kaolinitischen Bereichen des Material Kaolinit/Bentonit 1:1, 24h 1100°C beobachtet. Übereinstimmend mit der Beschreibung von McConnell und Fleet (1970) und den Angaben von Onike et al. (1986) ist ein starker Elektronenbeugungskontrast im äußeren Randbereich der Kristalle erkennbar. Dies deutet auf eine Änderung der Gitterdimensionen als Funktion der Position im Kristall hin. Nach Anwendung höherer Temperaturen traten derartige Zonierungen seltener auf. Somit ist zu vermuten, daß zumindest unter bestimmten Bedingungen eine Zonierung der Mullitkristalle durch die im Verlauf des Wachstums auftretenden Konzentrationsänderungen hervorgerufen wird. Höhere Temperaturen und Auslagerungszeiten begünstigen eine schnellere Diffusion und damit einen möglichen Konzentrationsprofils.

#### 5.4. Einfluß der Abfallzusätze auf die Phasen- und Gefügeentwicklung

##### 5.4.1. Material KAB 78-TRU-FS 25

Transuranelemente und Spaltprodukte aus mittelaktiven Abfalllösungen (MAW-Lösungen) können durch Zusatz von Oxalationen unter Bildung der Aktinidenoxalate Pu- bzw. Am-Oxalat ausgefällt werden. Somit ist eine Auftrennung unter Bildung einer großvolumigen schwach aktiven Restlösung und einer kleinen, den Hauptteil der Aktivitätsträger enthaltenden Fällschlammfraktion erzielbar (Loida und Schubert 1985).

Aufgrund des analogen chemischen Verhaltens von Lanthaniden und Aktiniden wurde zur Herstellung inaktiver Proben Ceroxalat als Simulat für die in Transuran-Fällschlamm (TRU-FS) vorliegenden Aktinidenoxalate eingesetzt. Die Abfallbeladung des untersuchten Materials betrug 25 Gew.% Ceroxalat.

Während des Tempervorganges erfolgt eine Zersetzung der Oxalate unter Bildung von Oxiden und Freisetzung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ . Die röntgenographischen Phasenbestimmungen der Proben KAB 78-TRU-FS 25 (Tab. 9) belegen, daß bei Sinteremperaturen unter  $1350^\circ\text{C}$  der Zusatz von Ceroxalat keinen erkennbaren Einfluß auf die Mullitbildung des keramischen Matrixmaterials ausübt. Das beim Tempern entstandene  $\text{CeO}_2$  kristallisiert in Form von Cerianit. Eine Erhöhung der Temperatur auf  $1350^\circ\text{C}$  führt zur Abnahme der Mullit- und Cerianitanteile mit zunehmender Versuchszeit. Nach 18h Brenndauer ist röntgenographisch kein Mullit feststellbar, der Cerianitgehalt der Probe hat stark abgenommen.

Anhand der durchgeführten TEM-Untersuchungen kann die bei einer Temperatur von  $1350^\circ\text{C}$  ablaufende Phasen- und Gefügeentwicklung aufgezeigt werden. Die nach 2' gebildeten nadeligen Mullite weisen keine bevorzugte Orientierung auf (Abb. 38), ihr Al/Si-Gehalt ist mit dem in KAB 78 ermittelten Wert vergleichbar. Als untergeordnete Bestandteile wurden etwa 1 Mol.% Fe und  $< 1$  Mol.% Ce gefunden. Die Kornausdehnungen sind geringfügig höher als im abfallfreien Material. Eine Erhöhung der Sinterzeit ( $t=10'$  und  $t=1\text{h}$ ) bewirkt einen Anstieg der Mullitkorngröße unter Zunahme des Verhältnisses Kristallbreite : Kristalllänge (Abb. 40, 41), wie auch in KAB 78 beobachtet. Nach 18h  $1350^\circ\text{C}$  ist im TEM kein Mullit nachweisbar.

Der in den mullithaltigen Probenbereichen ermittelte Pauschalchemismus sowie der geringe Mullitanteil legen die Folgerung nahe, daß in diesem Material die Mullitbildung allein durch Kaolinitumwandlung erfolgt. Die Umwandlungsprodukte des Montmorillonits reagieren mit  $CeO_2$  unter Bildung einer Glasphase.

Die Cerianitkörner liegen agglomeriert im Gefüge vor. Sie zeigen in allen Proben einen gestörten, inhomogenen Kornaufbau sowie gerundete Kornumrisse (Abb. 39, 43), dies deutet auf einen Angriff durch die amorphe Nachbarphase hin.

Wie in ungeladenem Material wurde unter den Sinterbedingungen 18h 1350°C eine starke Zunahme der Korundkorngröße beobachtet (Abb. 42).

Die in den einzelnen Gefügebereichen vorliegende Glasphase enthält als Hauptbestandteile die Oxide von Al, Si und Ce. Tab. 14 zeigt die mittels EDA bestimmten chemischen Zusammensetzungen.

In den Proben 2' 1350°C und 1h 1350°C wurde eine Variation des Chemismus innerhalb des jeweiligen Gefüges beobachtet. Während die Glasphase in der Nachbarschaft von Mullit und Korund etwa 13 Mol.% Ce aufweist, enthält die amorphe Umgebung des Cerianits nur 6 Mol.% Ce. Der höhere Cergehalt korreliert mit einem größeren Al/Si-Verhältnis.

Nach langer Sinterzeit (t=18h) weist die Glasphase eine homogene Zusammensetzung im beobachteten Probenausschnitt auf. Der Cergehalt erhöhte sich auf 16 Mol.%, verbunden mit einem Anstieg des Al/Si-Verhältnisses. Der gesamte Mullit sowie ein großer Teil des Cerianits wurden unter Einbau in die Glasphase zerstört. Das Glas hat seine Gleichgewichtszusammensetzung erreicht, das Verhältnis Ce : Al : Si beträgt 1,0 : 2,0 : 2,9.

Tab. 14: Mittels EDA in KAB 78-TRU-FS 25 ermittelte Glaszusammensetzungen. (Die Angaben Al/Si wurden quantitativ ermittelt.)

Sinterparameter	Glaszusammensetzung in der Nachbarschaft von			
	Mullit und Korund		Cerianit	
	Ce : Al : Si	Al/Si	Ce : Al : Si	Al/Si
2' 1350°C	1,0 : 2,2 : 3,9	0,61 : 1	1,0 : 4,7 : 9,7	0,50 : 1
1h 1350°C	1,0 : 2,2 : 3,7	0,63 : 1	1,0 : 4,7 : 9,3	0,55 : 1
18h 1350°C	1,0 : 2,0 : 2,9	0,75 : 1	1,0 : 2,0 : 2,9	0,75 : 1

Die Stabilisierung aluminiumsilikatischer Glasphasen durch  $\text{CeO}_2$  beobachtete auch Zdaniewski (1975, 1978). Zu Gläsern der Zusammensetzung  $\text{MgO} \cdot 0,8 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,7 \text{SiO}_2$ , welche als keimbildende Zusätze  $\text{ZrO}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$  enthielten, wurden 4,5 Gew.% bzw. 8,5 Gew.%  $\text{CeO}_2$  hinzugefügt. Diese Werte entsprechen Ce-Gehalten von 1,7 Mol.% bzw. 3,5 Mol%. Im  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Material bewirkte der geringere  $\text{CeO}_2$ -Zusatz eine Verlangsamung der Kristallisation, während die Zugabe 8,5 Gew.%  $\text{CeO}_2$  die Kristallisation komplett unterdrückte. In  $\text{TiO}_2$ -haltigen Gläsern wurde die Volumenkeimbildung wesentlich reduziert.

Zdaniewski (1978) nahm an, daß der Zusatz von  $\text{CeO}_2$  zu den untersuchten Gläsern eine Erniedrigung der Keimbildungsrate bewirkt und die vor der Kristallisation beobachtete Phasenseparation im flüssigen Zustand verhindert.

In der Literatur wurde kein Phasengleichgewichtsdiagramm für das ternäre System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CeO}_2$  gefunden. Die binären Teilsysteme  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen Abb. 5 und Abb. 61. Die Liquiduskurve im Diagramm  $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  weist ein Schmelzpunktminimum bei etwa  $1800^\circ\text{C}$  auf, das einen weiten Zusammensetzungsbereich umfaßt (Ce : Al = 1:0,4 bis 1:6). Die im Material KAB 78-TRU-FS 25 ermittelte Ce/Al-Gehalte liegen somit im Bereich minimaler Schmelztemperatur. Das zusätzlich vorhandene  $\text{SiO}_2$  ist als "Verunreinigung" zu betrachten und verursacht eine Schmelzpunktsdepression. Quantitative Aussagen zum Einfluß des  $\text{SiO}_2$  auf das Phasendiagramm  $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfordern weiterführende Informationen.

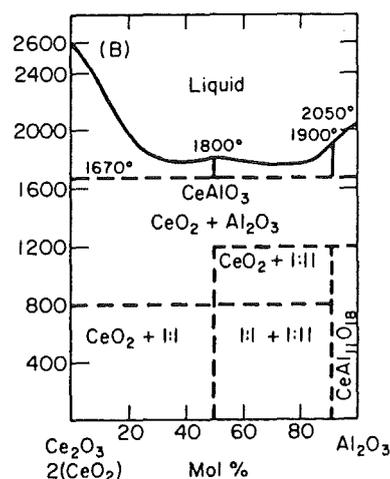


Abb. 61: System  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die bei Abschreckung von hoher Temperatur gebildeten Verbindungen  $\text{CeAlO}_3$  und  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  zerfallen bei  $800^\circ\text{C}$  bzw.  $1200^\circ\text{C}$ , entsprechend der gestrichelten Markierung (aus Phase Diagrams 1975)

#### 5.4.2. Material KAB 78-FKS

Im Verlauf des Wiederaufarbeitungsprozesses von bestrahlten Kernbrennstoffen setzen sich signifikante Anteile von Aktinidenoxiden, Spaltprodukten, Edelmetallen und Metallspänen im Klärschlamm der Brennstofflösung, dem sogenannten Feedklärschlamm (FKS), ab (Loida 1985).

Die Spaltprodukte entstehen in großer Anzahl, mit typischen Ausbeuten in Abhängigkeit von der Neutronenenergie und den jeweiligen spaltbaren Nukliden (Kleykamp 1987).

Kartes et al. (1982) geben als Beispiel für eine mögliche Zusammensetzung von echtem FKS die folgenden Werte:

3 bis 5 kg FKS/t Brennstoff fallen an,

davon sind etwa 2 kg Spaltprodukte (40% Ru, 7% Rh, 7% Pd, 3% Tc, 7% Mo, 26% andere Spaltprodukte),

300 g Zirkonspäne/t Brennstoff,

180 g  $UO_2$ /t Brennstoff,

40 g  $PuO_2$ /t Brennstoff.

Die Zusammensetzung eines auf der Basis der vorstehend beschriebenen FKS-Bestandteile entwickelten Simulates ist in Tab. 10 wiedergegeben. Dieses FKS-Simulat wurde bisher als Ersatz für echten Feedklärschlamm bei inaktiven Versuchen eingesetzt. Im untersuchten Material KAB 78-FKS 25 wurden nur die den Spaltprodukten entsprechenden Komponenten verwendet. Der Abfallanteil der Rohstoffmischung beträgt 25 Gew.%.

Eine kürzlich veröffentlichte Arbeit von Kleykamp (1987) beschreibt den chemischen Zustand der Spaltprodukte in oxidischem Brennmaterial innerhalb der verschiedenen Stufen des nuklearen Brennkreislaufes. Aus den Elementen Mo, Tc, Ru, Rh und Pd entsteht eine quinäre metallische Phase, welche die sogenannten "weißen Einschlüsse" in den bestrahlten  $UO_2$  und  $(U,Pu)O_2$ -Brennelementen bildet. Diese metallische Phase liegt nach der Wiederaufarbeitung der Brennelemente im Feedklärschlamm vor. Mo und Ru bilden die Hauptkomponenten, ihr Anteil beträgt 60 bis 80%.

Die Zusammensetzungen und die Gitterparameter der hexagonalen Mo-Tc-Ru-Rh-Pd-Ausscheidungen können der sogenannten  $\epsilon$ -Phase zugeordnet werden und als Mischkristallbereich einem pseudoternären System Mo-(Ru + Tc)-(Rh + Pd) dargestellt werden.

Das im Material KAB 78-FKS 25 verwendete FKS-Simulat enthält größtenteils oxidische Materialien und ist daher nicht geeignet, das Verhalten der im echten Feedklärschlamm auftretenden metallischen Phasen zu repräsentieren.

In den gesinterten Proben KAB 78-FKS 25 wurden als matrixspezifische Phasen mittels Röntgenbeugung Korund und  $\alpha$ -Quarz bzw.  $\alpha$ -Cristobalit nachgewiesen (Tab. 11).

Der bei der Herstellung des Materials eingebrachte Überschuss an  $\text{Ca(OH)}_2$  ergibt einen Ca-Gehalt von etwa 2,5 Gew.%, bezogen auf den gesamten gesinterten Probenkörper. Dieser Wert wurde durch REM/EDA-Untersuchungen ermittelt. Bei niedrigen Temperaturen (1000°C bis 1050°C) erfolgt möglicherweise eine Ausscheidung von Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), die geringe Intensität der Röntgenlinien erlaubt keine verbindliche Aussage.

Die TEM-Untersuchungen der bei 1350°C gebrannten Proben zeigen das Auftreten ausgedehnter glasiger Bereiche, die im wesentlichen aus den Oxiden von Ca, Al und Si im Verhältnis  $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 3 : 5$  zusammengesetzt sind. Die Ausscheidung von Mullit wurde nicht beobachtet.

Wie Gelsdorf, Müller-Hesse und Schwiete (1958) aufzeigten, verhindert der große Ionenradius des  $\text{Ca}^{2+}$  die Bildung Ca-haltiger Mullitmischkristalle. In Ca-haltigen Proben erfolgte Auflösung des Mullits unter Bildung von Anorthit und Korund (Nemetschek 1958). Kiehl (1963) wies nach, daß geringe Gehalte an Alkali- und Erdalkalioxiden (1 bis 2% CaO) die Mullitbildung herabsetzen unter Verringerung des Anteils an kristalliner Phase.

Schüller (1964) führte Untersuchungen zur Herstellung erdalkalihaltiger Porzellane im Temperaturbereich um 1300°C durch. Ein CaO-Zusatz von 3% (bezogen auf das Endprodukt) verursachte Anorthitbildung. Mit zunehmendem CaO-Gehalt trat zunächst eine Erhöhung des Anorthitgehaltes auf, ab etwa 6% CaO wurde Wiederauflösung des Anorthits beobachtet. Als Ursache für diesen Mechanismus vermutete der Autor eine durch Bindung des CaO an Anorthit entstehende Viskositätsabnahme der Glasphase.

Abb. 62 zeigt das Phasengleichgewichtsdiagramm des ternären Systems  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Die Zusammensetzung des im Material KAB 78-FKS 25 bei 1350°C entstandenen Glases  $13 \text{ CaO} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 67 \text{ SiO}_2$  liegt im Primärausscheidungsgebiet des Anorthits (Punkt G in Abb. 62). Die zugehörige Liquidus-

temperatur kann auf etwa 1400°C geschätzt werden. Unter Berücksichtigung der im Glas enthaltenen Verunreinigungen (geringe Anteile der Oxide von Fe, Mo, Mn, K, Mg) ist in einem Temperaturbereich unterhalb 1350°C bis 1300°C die Kristallisation von Anorthit zu erwarten. Röntgenographisch war jedoch in den entsprechenden Proben kein Anorthit nachweisbar.

Somit resultiert aus der in den amorphen Probenbereichen vorliegenden Ca-Anreicherung auf etwa 10 Mol.% die Bildung eines unter Normaldruck im Temperaturbereich von 1000°C bis 1350°C kristallisationsstabilen Glases, das bei 1350°C die ungefähre Zusammensetzung  $13 \text{ CaO} : 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 67 \text{ SiO}_2$  (11 Gew.% CaO, 30 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 59 Gew.%  $\text{SiO}_2$ ) aufweist.

Die Ausbildung großer, räumlich ausgedehnter Glasbereiche legt nahe, daß die Viskosität dieses Glases relativ hoch ist. Ursache für die fehlende Ausscheidung des Anorthits ist vermutlich eine gehemmte bzw. erschwerte Keimbildung.

Mullitbildung ist aufgrund der Phasengleichgewichte nicht zu erwarten.

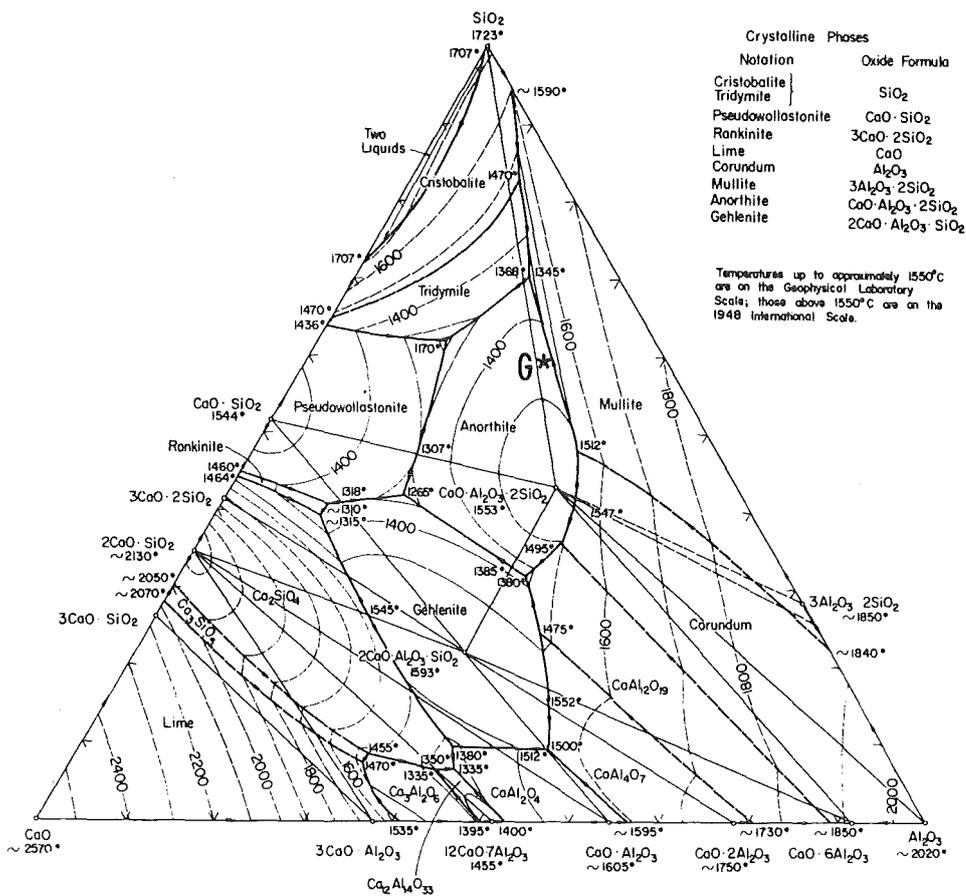


Abb. 62: System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (aus Phase Diagrams 1964). Der Punkt G kennzeichnet die in KAB 78-FKS 25 bei  $T = 1350^\circ\text{C}$  ermittelte Glaszusammensetzung

Die dem Abfallsimulat entstammenden Phasen liegen eingebettet in den ausgedehnten amorphen Probenbereichen vor. Es erfolgt nur eine geringe Lösung abfallspezifischer Bestandteile in der Glasmatrix, etwa 2 Mol% Mn und 3 bis 4 Mol.% Mo wurden nachgewiesen.

Aus der Oxidation des Palladiums zu PdO (bei etwa 600°C) und der im weiteren Tempverlauf bei etwa 850°C stattfindenden Reduktion resultiert ein inhomogener poröser Kornaufbau der ungefähr 1 µm großen Pd-Kristalle. Die zum Teil vorliegende Zerstörung des in Abb. 49 dargestellten Kornes wurde vermutlich bei der Probenpräparation mit Ionenstrahlätzung erzeugt.

Das gesamte eingesetzte Ruthenium wird beim Brennen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zu RuO<sub>2</sub> oxidiert. Die Gefügebetrachtung zeigt Agglomerate homogen ausgebildeter RuO<sub>2</sub>-Kristalle, eingebettet in die Ca-reiche aluminiumsilikatische Glasphase.

Die durch Ca(OH)<sub>2</sub>-Zusatz aus MoO<sub>3</sub> hergestellte Verbindung CaMoO<sub>4</sub> (Powellit) weist einen inhomogenen Kornaufbau auf. Die Körner erscheinen von der glasigen Phase angelöst. Im Material 2' 1350°C wurden MoO<sub>3</sub>-Einschlüsse nachgewiesen. Die Probe 18h 1350°C enthält neben Powellit die Verbindung Ca<sub>3</sub>MoO<sub>6</sub> sowie eine aus Ca, Mo, Al und Si bestehende Phase, deren Beugungsdiagramm eine Zuordnung zur Sodalithstruktur ergibt (Abb. 50, 51).

Das Zustandsdiagramm des Systems CaO-MoO<sub>3</sub> (Abb. 63) sowie das physikalische und chemische Verhalten der Ca-Mo-haltigen Verbindungen wird in Gmelin (1976) zusammenfassend beschrieben. Powellit weist demnach einen kongruenten Schmelzpunkt bei T = 1445±5°C auf. Der Stabilitätsbereich des Ca<sub>3</sub>MoO<sub>6</sub> liegt zwischen 1270°C und 1370°C, unterhalb 1270°C erfolgt Zerfall unter Bildung von CaMoO<sub>4</sub> und CaO. Die Phase ist abschreckbar.

Zwei binäre Eutektika im System CaO-MoO<sub>3</sub> werden angegeben:  
12 Mol.% CaO, T = 726±3°C sowie 60 Mol.% CaO, T = 1325±5°C.

Zur Erklärung der im Material KAB 78-FKS 25 2' 1350°C in den Powelliten festgestellten MoO<sub>3</sub>-Einschlüsse können zwei Möglichkeiten diskutiert werden:

- (1) Die chemische Reaktion zwischen MoO<sub>3</sub> und Ca(OH)<sub>2</sub> zur Bildung von Powellit verlief im Innern der MoO<sub>3</sub>-Körner nur unvollständig.

(2) Der Angriff der beim Tempern entstandenen umgebenden Glasphase entzieht den Powellitkörnern selektiv CaO unter Bildung von  $\text{MoO}_3$ -Relikten.

Da der in Abb. 48 gezeigte Powellit sowohl  $\text{MoO}_3$ -Einschlüsse im Korninneren wie auch bis zum Kornrand verlaufende Poren aufweist, ist aufgrund der vorliegenden Informationen keine eindeutige Zuordnung zu den genannten Mechanismen statthaft.

Aufgrund der Schmelztemperatur von  $800^\circ\text{C}$  liegt  $\text{MoO}_3$  bei den verwendeten Sinterbedingungen in flüssiger Form vor. Mittels EDA wurde gezeigt, daß eine geringe Aufnahme von Mo-Oxid in die umgebende Glasphase erfolgt. Die ausgeprägte Flüchtigkeit des  $\text{MoO}_3$  verursacht ein Entweichen desselben aus der Probe.

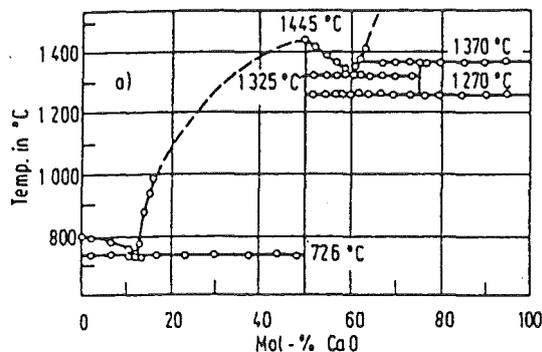


Abb. 63: Zustandsdiagramm des Systems  $\text{CaO-MoO}_3$  (aus Gmelin 1976).

Anhand von Abb. 63 können die im Material KAB 78-FKS 25, 18h  $1350^\circ\text{C}$  beobachteten Phasenentwicklungen verstanden werden:

Ein chemischer Angriff der Ca-haltigen amorphen Umgebung der Powellitkörner verursacht an den Phasengrenzflächen (Korngrenzen) eine Verschiebung der Zusammensetzung in das Ca-reiche Gebiet des Zustandsdiagrammes  $\text{CaO-MoO}_3$ .

Bei Temperaturen oberhalb  $1270^\circ\text{C}$  erfolgt die Bildung von  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$ . Nach Anreicherung auf  $\geq 60$  Mol.% CaO wird der bei  $T = 1325^\circ\text{C}$  liegende eutektische Punkt erreicht bzw. überschritten, sodaß neben  $\text{CaMoO}_4$  und  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$  die Entstehung einer aus CaO und  $\text{MoO}_3$  bestehende Schmelzphase möglich ist.

Diese Schmelzphase nimmt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  aus der umgebenden Glasphase auf, die Bildung eines Ca- und Mo-haltigen Sodaliths wurde beobachtet.

Ein Vergleich der Abb. 51a, c und d zeigt das benachbarte Auftreten von Sodalith und Powellit bzw. Sodalith und  $\text{Ca}_3\text{MoO}_6$  und bestätigt den beschriebenen Reaktionsablauf.

Loida, Ohms-Bredemann und Pentinghaus (1987) ermittelten mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie an KAB 78-FKS 25 die in Abb. 64 dargestellte Entwicklung des Phasenbestandes in Abhängigkeit von der Temperatur. Das aufgezeigte Schema bestätigt im wesentlichen die in der vorliegenden Arbeit erzielten Resultate. Die von den Autoren bei kontinuierlicher Temperung beschriebene Bildung von Anorthit durch Zersetzung von Powellit gemäß der Reaktion  $\text{CaMoO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{MoO}_3\uparrow$  ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) war durch TEM-Untersuchungen an isotherm und unter Normaldruck gesinterten Proben (diese Arbeit) nicht nachweisbar.

Loida et al. (1987) beobachteten im Verlauf des Sinterprozesses eine Freisetzung der volatilen Verbindungen  $\text{RuO}_2$  und  $\text{MoO}_3$ .

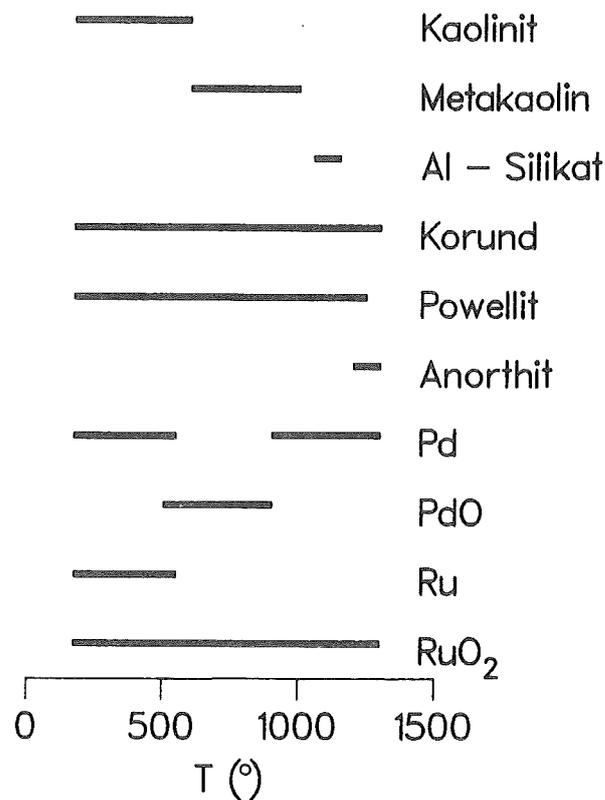


Abb. 64: Entwicklung des Phasenbestandes in KAB 78-FKS 25 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (nach Loida, Ohms-Bredemann und Pentinghaus 1987).

### 5.5. Beeinflussung des Sinterverhaltens durch Druckeinwirkung

Vier, durch einaxiales Reaktionsheißpressen (R.H.P.) hergestellte Proben der Matrixzusammensetzung KAB 78, mit und ohne Abfall-(simulat)-beladung, wurden vom KfK geliefert. Unter Anwendung von Röntgen-Pulverdiffraktometrie, REM/EDA und TEM/EDA erfolgten Phasen- und Gefügeuntersuchungen.

#### Probe HP 1 (KAB 78, 1050°C, 65 MPa)

Das auffälligste Merkmal der durch Heißpressen hergestellten Proben ist eine starke Anlösung und Zerstörung von Korund unter Glasbildung. Eine Anlösung in Form negativer Kristalle wurde häufig beobachtet (Abb. 36). Die inhomogene Verteilung der Korundkorngröße resultiert vermutlich aus einer entsprechenden Korngrößenverteilung im Rohmaterial.

Aus ehemaligem Kaolinit bildete sich Mullit mit nadeligem Habitus, die Korngröße wird durch die Druckanwendung nicht beeinflusst. EDA lieferte für den Mullitbereich, unter Miterfassung der umgebenden amorphen Phase, vergleichsweise hohe Al-Gehalte: Al/Si = 1,0 bis 1,3. Diese Werte, sowie die röntgenographisch ermittelte Zunahme des Glasanteils, bestätigen die Auflösung und -anlösung von Korund unter Aufnahme in die amorphe Phase.

#### Probe HP 2 (KAB 78-FKS 25, 1200°C, 46,5 MPa)

Im TEM wurde kein Mullit nachgewiesen. In dieser Probe liegen ausgedehnte glasige Bereiche vor. Der Chemismus des Glases variiert zwischen Ca : Al : Si = 1 : 2,3 : 2,1 und 1 : 4,4 : 3,1; geringe Gehalte von Mg, K, Ce, und Fe wurden nachgewiesen. Aus diesem Glas kristallisieren häufig Anorthit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) und Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) aus (Abb. 53, 54).

Außer  $\text{RuO}_2$  wurde auch Ru gefunden (Abb. 53, 54).

Die in HP 2 vorliegende amorphe Phase weist somit einen wesentlich erhöhten Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf, der der starken, beobachteten An- und Auflösung von Korund entstammt (Abb. 52, 53). (Bei der druckloses Sinterung betrug die entsprechende Glaszusammensetzung Ca : Al : Si = 1 : 3 : 5.)

Probe HP 3 (KAB 78-TRU-FS 25, 1050°C, 65 MPa)

Symmetrische Anlösung von Korund in Form negativer Kristalle wurde häufig beobachtet (Abb. 45).

Die stengelig ausgebildeten Mullitkristalle zeigen eine bevorzugte Orientierung (Textur). Die Zusammensetzung des in Abb. 44 dargestellten Mullitbereiches beträgt  $Al/Si = 1,5 : 1$ , der Ce-Gehalt liegt bei 1,4 Mol.%.

Die Auflösung von Cerianit unter Glasbildung ist nachweisbar (Abb. 46, 47); der röntgenographisch ermittelte Anteil an Cerianit ist wesentlich geringer als in drucklos gesintertem Material. Die dem Cerianit benachbarte Glasphase weist erhöhte Gehalte an  $CeO_2$  und  $Al_2O_3$  auf, verursacht durch die beobachtete Auflösung von Korund und Cerianit.

Probe HP 4 (KAB 78-FKS/TRU-FS, 1050°C, 64 MPa)

Röntgenographisch sowie elektronenmikroskopisch war kein Mullit nachweisbar. Die Probe enthält große Anorthitkörner (Abb. 55); Anorthit kristallisiert bevorzugt aus amorpher Phase der Zusammensetzung  $CaAl_4Si_4O_x$ .

Spinellkristallite ( $MgAl_2O_4$ ) treten in kohärenter Anordnung im Gefüge auf (Abb. 56). Überschüssiges  $Al_2O_3$  wird als  $\beta$ -Alumina in orientierter Verwachsung nach der Beziehung  $(111)_{\text{Spinell}} \parallel (002)_{\beta\text{-Alumina}}$  ausgeschieden (Abb. 58).

Die Auflösung von Cerianit unter Glasbildung wurde dokumentiert (Abb. 57), das Glas enthält höhere Anteile an  $CeO_2$  und  $Al_2O_3$  als die entsprechende in den Proben KAB 78-TRU-FS 25 (Herstellung unter Normaldruck) vorliegende amorphe Phase.

Der auffallend hohe Mo-Gehalt der in Abb. 57 analysierten Glasphase deutet auf eine verstärkte Lösung von Powellit hin. Dies bestätigen die röntgenographischen Ergebnisse, für das vorliegende Material wurde ein geringer Powellitanteil ermittelt.

Die Beeinflussung des Sinterverhaltens durch Anwendung eines äußeren einaxialen Druckes läßt sich zusammenfassend für alle untersuchten Proben diskutieren.

Korngröße und Habitus der Mullite (Proben HP 1 und HP 3) zeigen keine Unterschiede zum Mullit in konventionell gebrannten Proben. Die in HP 3 beobachtete Textur der Mullitkristalle entsteht vermutlich durch anisotropes, vom Druck beeinflusstes Wachstum.

Untersuchungen zum Einfluß der Druckeinwirkung auf die Umwandlung Metakaolin  $\longrightarrow$  Spinell unter den Bedingungen des R.H.P. beschreiben Blair und Chaklader (1972). Die Autoren wiesen nach, daß die Umwandlungstemperatur der genannten Reaktion durch Anwendung eines externen Druckes gesenkt werden kann. Durch Nachtemperung der Proben wurde ein höherer Mullitgehalt als in konventionell gesintertem Material erhalten.

Die durchgeführten Beobachtungen zeigen, daß die für drucklos gesinterte Proben aufgezeigten Lösungseffekte kristalliner Bestandteile unter Aufnahme in die amorphe Phase beim R.H.P. aufgrund des angelegten Druckes beachtlich verstärkt werden.

Während im unter Normaldruck hergestellten Material KAB 78 eine merkliche Anlösung von Korund ab Temperaturen oberhalb 1100°C nachweisbar ist, erkennt man in den bei 1050°C heißgepreßten Proben das Auftreten stark angegriffener Korundkörner. Die Bildung negativer Kristalle sowie die abgerundeten Kornumrisse belegen dies ebenso, wie die festgestellte Zunahme des  $Al_2O_3$ -Gehaltes der amorphen Phase.

Die Anreicherung der amorphen Phase mit  $Al_2O_3$  begünstigt die Kristallisation von Anorthit in FKS-haltigem Material (Proben HP 2, HP 4). Mittels EDA wurden in allen anorthitischen Bereichen erhöhte Al- und Si-Gehalte gefunden, die zu einem geringen Teil der umgebenden Glasphase entstammen können. Die Anorthitkörner zeigen einen lamellaren Aufbau unter Bildung polysynthetischer Verzwilligung.

Die Lösung und die Zerstörung des Powellits führen zu einem erhöhten Anteil an Mo-Oxid in der Glasphase des Materials KAB 78-FKS/TRU-FS (Probe HP 4). Das bei diesem Prozeß freigesetzte CaO trägt vermutlich zur Anorthitbildung bei. Die Reaktion nach dem Schema  $\text{CaMoO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{MoO}_3$  wird von Loida et al. (1987) für unter Normaldruck und durch kontinuierliche Aufheizung hergestelltes Material KAB 78-FKS 25 beschrieben.

Die Entstehung einer amorphen MgO-reichen Phase aus ursprünglichem Montmorillonit begünstigt in FKS-haltigen Proben (HP 2, HP 4) die Kristallisation von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Überschüssiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird als  $\beta$ -Alumina in orientierter Verwachsung lamellar in das Spinellgitter eingebaut, wobei  $(111)_{\text{Spinell}}$  parallel  $(002)_{\beta\text{-Alumina}}$  verläuft.

$\beta$ -Alumina stellt eine unstöchiometrische Verbindung im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  dar, Plokhikh und Kaul' (1986) geben den folgenden Zusammensetzungsbereich an:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $5,3 < n < 8,5$ ). Die Verbindung  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  weist ebenfalls eine Struktur des  $\beta$ -Alumina-Typs auf (Phase Diagrams 1975). Da die untersuchte Probenstelle (Abb. 58) kein Na enthält, ist anzunehmen, daß der Ce-Gehalt der umgebenden amorphen Phase eine Stabilisierung der  $\beta$ -Alumina-Struktur ermöglicht.

Strukturbestimmungen von Bragg et al. (1931) sowie Beevers und Ross (1937) ergaben, daß  $\beta$ -Alumina senkrecht zur c-Achse verlaufende  $\text{Al}_3\text{O}_4$ -Baueinheiten enthält, die Elemente der Spinellstruktur aufweisen. Dies erklärt die beobachtete orientierte Verwachsung unter weitgehender Kompatibilität mit dem Spinellgitter.

Die Mischkristallbildung im System  $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$  kann bei hohen Temperaturen eine Zusammensetzung von  $\text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$  erreichen (Roy et al. 1953), bei Abkühlung des Materials wird Ausscheidung von Korund beobachtet (Saalfeld und Jagodzinski 1957; Panda und Raj 1986).

Die Lösung des Cerianits in der Glasphase wird ebenfalls durch die Druckeinwirkung verstärkt.

Da der Reaktionsprozeß während des R.H.P. in einem geschlossenen System stattfindet und daher keine Sauerstoffzufuhr erfolgt, wird die Oxidation des Ru verhindert.

## 5.6. Anwendungstechnische Diskussion

Mit dem Konzept der "Kompositen Verwahrform" wird die Einlagerung radioaktiver Abfallbestandteile innerhalb der geschlossenen Porenräume einer inerten keramischen Matrix angestrebt.

Im KfK durchgeführte Untersuchungen (Loida 1985) zur Ermittlung der optimalen Rohstoffzusammensetzung zeigten, daß eine aluminiumsilikatische Matrix mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $\geq 78$  Gew.% den besten Kompromiß zwischen einer hohen Auslaugresistenz einerseits und günstigen rheologischen Eigenschaften andererseits darstellt. Im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften des Ausgangsgemisches ergab eine aus 17 Gew.% Kaolin, 17 Gew.% Bentonit und 66 Gew.% Korund hergestellte Rohstoffmischung eine günstige Extrudierfähigkeit und sicherte damit die Verarbeitbarkeit des Materials.

Die Verfestigung alphastrahlender transuranelementhaltiger Abfälle beinhaltet als wichtigen Verfahrensschritt den Sinterprozeß. Im Verlauf der Sinterung erfolgt eine Transformation der Ausgangsmaterialien unter Bildung eines keramischen Gefüges. Die experimentelle Erfassung der Sinterparameter Temperatur und Zeit und die Ermittlung der Abhängigkeit der Produkteigenschaften von diesen Prozeßvariablen ermöglichen die Auswahl der optimalen Sinterbedingungen. Kurze Verweilzeiten und geringere Brenntemperaturen reduzieren die Abgasentwicklung und erlauben eine kleinere Dimensionierung des Sinterofens (Loida 1985). Als Kriterien zur schnellen Ermittlung der erreichten Produktqualität können nach dem Sinterprozeß die erreichte Dichte, die Druckfestigkeit sowie der Phasenbestand herangezogen werden. Langfristige Versuche zur Auslaugbeständigkeit ermöglichen eine umfassende Beurteilung der Produktqualität.

Die für das unbeladene Matrixmaterial KAB 78 nachgewiesene Phasen- und Gefügeentwicklung zeigt die Bildung eines aus Mullit, Korund und Glasphase bestehenden Gefüges, ganz im Sinne des angestrebten Konzeptes. Während Korund den gegen Auslaugung beständigsten Bestandteil darstellt, ist die Anwesenheit von Mullit aufgrund der Zunahme der mechanischen Festigkeit der Keramik erwünscht. Auch das Vorliegen einer beschränkten Menge an glasiger Phase ist vorteilhaft, da eine Verdichtung durch Auffüllen der Porenräume erfolgt. Ein erhöhter Anteil an glasiger Phase verschlechtert jedoch die Auslaugbeständigkeit des Materials.

Eine Übertragung der in dieser Arbeit bei isothermer Versuchsführung ermittelten Reaktionssequenzen auf die im technischen Verfahren anzuwendende kontinuierliche Aufheizung unter Einbau von Haltepunkten ermöglicht eine Steuerung des Sinterprozesses im Hinblick auf ein definiertes Gefüge. Man wird bestrebt sein, die Sinterparameter so zu wählen, daß relativ große Mengen nadelförmiger Mullite entstehen, da deren verfilzte Anordnung zu einer mechanischen Stabilisierung des Gefüges beitragen. Andererseits entsteht durch die nicht zu unterdrückende Agglomeration der Tonmineralpartikel des Ausgangsmaterials eine inhomogene Mullitverteilung unter Bildung von "Mullitnestern". Bei der Auswahl der Sintertemperatur ist zu beachten, daß die Viskosität der entstehenden amorphen Phase ein Fließen derselben unter Auffüllen der Porenräume gestatten sollte.

Eine Verbesserung der Homogenität des entstehenden Mullit-Korund-Gefüges und eine möglich Senkung der erforderlichen Brenntemperatur aufgrund zunehmender Reaktivität kann eventuell durch eine Präparation des Matrixrohmaterials nach der Sol-Gel-Methode erzeugt werden. Dabei ist sowohl eine Herstellung aus einphasigen wie aus zweiphasig zusammengesetzten Gelen möglich, dies zeigen die Arbeiten von Hoffman et al. (1984), Ismail et al. (1986, 1987), Komarneni (1986), sowie Rincon et al. (1986).

Im Material KAB 78-TRU-FS erfolgt nur eine untergeordnete Mullitbildung, resultierend aus der Umwandlung des Kaolinites. Die Ausbildung ausgedehnter glasiger Bereiche, in denen hohe Anteile des Abfallsimulates in gelöster Form vorliegen, widersprechen dem angestrebten Konzept der Kompositen Verwehrform. Die Anwendung hoher Sintertemperaturen ist bei Verwendung dieser Abfallart zu vermeiden, da die dadurch entstehenden Bedingungen zur Bildung eines Schmelzeutektikums führen, und der Anteil an glasiger Phase drastisch erhöht wird.

Die FKS-haltigen Proben weisen aufgrund des hohen Ca-Gehaltes eine starke Glasbildung auf. Die ausgedehnten Glasbereiche schließen die abfallspezifischen Bestandteile  $\text{RuO}_2$  und Powellit ein, ohne eine stärkere Lösung zu verursachen. In diesem Punkt ist somit das beabsichtigte Konzept erfüllt. Allerdings liegt auch in diesem abfallbeladenen Material eine zu große Menge an Glasphase vor, da aufgrund des vorliegenden Chemismus der amorphen Phase keine Mullitbildung möglich ist. Ein weiteres Problem bei der

Verarbeitung dieses Materials ist die Flüchtigkeit der volatilen Oxide  $\text{RuO}_2$  und  $\text{MoO}_3$ . Wie durch die vorliegenden Untersuchungen nachgewiesen wird, enthalten die Powellitkörner Einschlüsse von  $\text{MoO}_3$ , das im Verlauf des Temperprozesses durch Sublimation freigesetzt werden kann.

Aufgrund der Ergebnisse von Kleykamp (1987) stellt sich die Frage der Vergleichbarkeit des Verhaltens von echtem Feedklärschlamm einerseits und des für inaktive Versuche eingesetzten FKS-Simulates (Tab. 10) andererseits. Die zum Teil erfolgte Substitution von Metallen des echten Abfalles durch die entsprechenden Oxide im Fall des Simulates führt zu separaten Reaktionen der einzelnen Spaltproduktvertreter. Die von Kleykamp (1987) nachgewiesene  $\xi$ -Phase stellt eine metallische Legierung dar und zeigt ein dementsprechendes chemisches Verhalten. Nach Entwicklung eines geeigneteren Simulates wäre zu prüfen, inwieweit unter den Bedingungen der Sinterung unter Luftatmosphäre eine Oxidation der metallischen Komponenten der  $\xi$ -Phase stattfindet.

Die Anwendung der Sinterung unter Druck (R.H.P.) senkt die erforderliche Sintertemperatur, erhöht die resultierende Dichte und verringert die Porosität. Die erzeugten Produkte weisen eine hohe Härte auf, dies wurde im Verlauf der Probenpräparation beobachtet.

Die unter dem Einfluß des angewandten Druckes auftretenden Lösungsprozesse der kristallinen Bestandteile erhöhen den Glasanteil und können die Aufnahme unerwünschter Komponenten in die Glasphase verursachen. Die angelösten Kristallrelikte sind leichter durch Auslaugprozesse angreifbar.

Die Ausscheidung von Anorthit senkt zwar den Anteil an glasiger Phase, der Anorthit selbst ist jedoch gegen eine Auslaugung nicht sehr beständig. Einen positiven Effekt liefert die Kristallisation des gegen den Angriff von Auslaugmedien resistenten Spinells. Die Spinellkristallite wirken als schützende Barriere und verringern die Eindringmöglichkeiten der Auslaugreagenzien im Gefüge.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß für eine Beurteilung der Phasen- und Gefügeentwicklung sehr feinkörniger Keramiken röntgenographische Untersuchungsverfahren nicht ausreichen und durch elektronenmikroskopische Methoden zu ergänzen sind.

## 6. Literaturverzeichnis

- Agrell SO, Smith JV (1960) Cell dimensions, solid solution, polymorphism, and identification of mullite and sillimanite. *J Am Ceram Soc* 43:69-76
- Aksay IA, Pask JA (1975) Stable and metastable equilibria in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J Am Ceram Soc* 58:507-512
- Angel RJ, Prewitt CT (1986) Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. *Am Mineral* 71:1476-1482
- Anseau MR, Deletter M, Cambier F (1981) The separation of sintering mechanisms for clay based ceramics. *Tran J Br Ceram Soc* 80:142-146
- Aramaki S, Roy R (1962) Revised phase diagram for the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *J Am Ceram Soc* 45:229-242
- ASTM X-ray Powder Data File. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania 19103
- Beevers CA, Ross MA (1937) *Z Kristallogr* 97:59
- Berry LG, Mason B, Dietrich RV (1983) *Mineralogy - concepts, descriptions, determinations*. W. H. Freeman and Company, San Francisco
- Blair GR, Chaklader ACD (1972) Kaolinite-mullite series: firing vs. reactive hot-pressing. *J Thermal Anal* 4:311-322
- Bown MG, Gay P (1985) The reciprocal lattice geometry of the plagioclase feldspar structure. *Z Kristallogr* 111:1-14
- Bowen NL, Greig JW (1924) The system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *J Am Ceram Soc* 7:238-254
- Bradley WF, Grim RE (1951) High temperature thermal effects of clay and related materials. *Am Mineral* 36:182-201
- Bragg WL, Gottfried C, West J (1931) *Z Kristallogr* 77:255
- Brindley GW, McKinstry HA (1961) The kaolinite-mullite reaction series: IV, the coordination of aluminium. *J Am Ceram Soc* 44:506-507
- Brindley GW, Nakahira M (1959a) The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. *J Am Ceram Soc* 42:311-314
- Brindley GW, Nakahira M (1959b) The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin. *J Am Ceram Soc* 42:314-318
- Brindley GW, Nakahira M (1959c) The kaolinite-mullite reaction series: III, the high-temperature phases. *J Am Ceram Soc* 42:319-324
- Brown G (1961) The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society (Clay Minerals Group), London

- Brown IWM, MacKenzie KJD, Bowden ME, Meinhold RH (1985) Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid-state nuclear magnetic resonance: II, high-temperature transformations of metakaolinite. *J Am Ceram Soc* 68:298-301
- Bulens M, Leonard A, Delmon B (1978) Spectroscopic investigations of the kaolinite-mullite reaction sequence. *J Am Ceram Soc* 61:81-84
- Burnham CW (1963) The Crystal structure of mullite. *Carnegie Inst Washington Yearb* 62:158-165
- Burnham CW (1964a) Crystal structure of mullite. *Carnegie Inst Washington Yearb* 63:223-227
- Burnham CW (1964b) Composition limits of mullite, and the sillimanite-mullite solid solution problem. *Carnegie Inst Washington Yearb* 63:227-228
- Cambier F, Deletter M, Anseau MR (1981) Une méthode permettant de séparer les mécanismes du frittage des masses céramiques argileuses. *Revue internationale des Hautes Températures et des Réfracteurs* 18:57-68
- Cameron WE (1976a) A mineral phase intermediate in composition between sillimanite and mullite. *Am Mineral* 61:1025-1026
- Cameron WE (1976b) Exsolution in "stoichiometric" mullite. *Nature* 264:736-738
- Cameron WE (1977a) Mullite: a substituted alumina. *Am Mineral* 62:747-755
- Cameron WE (1977b) Composition and cell dimensions of mullite. *Am Ceram Soc Bull* 56:1003-1011
- Chakraborty AK (1979) Formation of silicon-aluminium spinel. *J Am Ceram Soc* 62:120-124
- Chakraborty AK, Ghosh DK (1978) Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series. *J Am Ceram Soc* 61:170-173
- Comeforo JE, Fischer RB, Bradley WF (1948) Mullitization of kaolinite. *J Am Ceram Soc* 31:254-259
- Comer JJ (1960) Electron microscope studies of mullite development in fired kaolinites. *J Am Ceram Soc* 43:378-384
- Comer JJ (1961) New electron-optical data on the kaolinite-mullite transformation. *J Am Ceram Soc* 44:561-563
- Davis RF, Pask JA (1972) Diffusion and reaction studies in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *J Am Ceram Soc* 55:525-540
- DeKeyser WL (1965) in: *Science of ceramics*, vol 2:243-257. Edited by GH Stewart. Academic Press, London

- Durovič S (1969) Refinement of the crystal structure of mullite. Slovak Acad Sci, Chemicke Zvesti 23:113-128
- Eberhard E, Rahman SH, Weichert H-T (1986) Direct observation of domains forming the mullite average structure by HRTEM. Z Kristallogr 174:44-46
- Fajnor VŠ, Gerthofferová H, Kuchta Ľ, Masár J (1982) High-temperature phases of montmorillonite synthesized from the oxides  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ . J Thermal Anal 24:51-57
- Feige H, Winkhaus G (1971) Zur Bildung von Mullit aus Kaolin und Aluminiumhydroxid. Sprechsaal 104:1085-1087
- Feige H, Winkhaus G (1977) Sintermullite sintetica. Influenza del tenore in ossido di alluminio e delle condizioni di sinterizzazione sulla microstruttura (Synthetic sintermullite. Influence of the aluminium oxide content and of sintering conditions on the microstructure). Refrattari e Laterizi 1977:633-639
- Fieger U (1984) Zur quantitativen energiedispersiven Röntgenstrahl-Mikroanalyse von Festkörpern. Unveröffentlichte Diplomarbeit, TH Darmstadt
- Fieger U, Müller WF (1987) Energy dispersive X-ray microanalysis in the scanning electron microscope: An experience report. Neues Jahrb Mineral Monatsh 1987:1-7
- Gate BB, Hasselman DPH, Spriggs RM (1973) Synthesis and characterization of high purity, fine grained mullite. Amer Ceram Soc Bull 52:670-672
- Gehlen K v (1962) Die orientierte Bildung von Mullit aus Al-Si-Spinell in der Umwandlungsreihe Kaolinit  $\rightarrow$  Mullit. Ber Dtsch Keram Ges 39:315-320
- Gelsdorf G, Müller-Hesse H, Schwiete HE (1958) Einlagerungsversuche an synthetischem Mullit und Substitutionsversuche mit Galliumoxyd und Germaniumoxyd, Teil II. Arch Eisenhüttenwesen 29:513-519
- Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Molybdän Ergänzungsband Teil B2 (1976). Ed.: Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Grim RE (1953) Clay mineralogy. McGraw Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London
- Grim RE (1962) Applied clay mineralogy. McGraw Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London
- Grim RE, Bradley WF (1940) Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. J Am Ceram Soc 23:242-248

- Grim RE, Kulbicki G (1961) Montmorillonite: High temperature reactions and classification. *Amer Mineral* 46:1329-1369
- Grofcsik J (1961) Mullite, its structure, formation and significance. Akadémiai Kiadó, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest
- Gruner JW (1932) The crystal structure of kaolinite. *Z Kristallogr* 83:75-88
- Guse W (1974) Compositional analysis of Czochralski grown mullite single crystals. *J Crystal Growth* 26:151-152
- Guse W, Mateika D (1974) Growth of mullite single crystals ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) by the Czochralski method. *J Crystal Growth* 22:237-240
- Guse W, Saalfeld H (1976) Das diffuse Beugungsbild von Mullit,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . *Z Kristallogr* 143:177-186
- Hanada T, Soga N (1982) Coordination and bond character of silicon and aluminium ions in amorphous thin films in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J Am Ceram Soc* 65:C-84-C-86
- Hariya Y, Dollase WA, Kennedy WC (1969) An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite. *Am Mineral* 54:1419-1441
- Heimendahl M v (1974) Einführung in die Elektronenmikroskopie. Friedr. Vieweg + Sohn GmbH, Verlag, Braunschweig
- Hendricks SB (1942) Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *J Geol* 50:276-290
- Hirsch PB, Howie A, Nicholson RB, Pashley DW, Whelan MJ (1965) Electron microscopy of thin crystals. Butterworths, London
- Hoffman DW, Roy R, Komarneni S (1984) Diphasic xerogels, a new class of materials: Phases in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *J Am Ceram Soc* 67:468-471
- Hofmann U, Endell K, Wilm D (1933) Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Z Kristallogr* 86:340-348
- Ismail MGPU, Nakai Z, Minegishi K, Somiya S (1986) Synthesis of mullite powder and its characteristics. *Int J High Technology Ceramics* 2:123-134
- Ismail MGPU, Nakai Z, Somiya S (1987) Microstructure and mechanical properties of mullite prepared by sol-gel method. *J Am Ceram Soc* 70:C-7-C-8
- JCPDS-Powder Diffraction File. JCPDS International Center for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania 19081
- Kartes H, Riege U, Görtzen A, Dippel T (1982) Verfestigung alphahaltiger Abfälle in keramischer Matrix. Abschlußbericht Brüssel, Luxemburg. EUR 7654 DE

- Kiehl JP (1963) Synthetischer Sintermullit, Eigenschaften und Anwendung. Ber Dtsch Keram Ges 40:332-336
- Kleykamp H (1987) The chemical state of the fission products in oxide fuels within the different stages of the nuclear fuel cycle. High Tech Ceramics 1987:2769-2783
- Knitter R (1985) Kinetik des Al,Si-Ordnungs/Unordnungsprozesses in Alkali-Feldspäten. Diplomarbeit, Universität Münster
- Köhler EK, Patzak I, Serwatzky G (1960) Einige Untersuchungen an Flint clays aus Amerika, Israel, Ägypten, Südafrika und Frankreich. Ber Dtsch Keram Ges 37:410-419
- Komarneni S, Suwa Y, Roy R (1986) Application of compositionally diphasic xerogels for enhanced densification: The system  $Al_2O_3-SiO_2$ . J Am Ceram Soc 69:C-155-C-156
- Konopicky K, Patzak I (1974) Einfluß einer reduzierenden Atmosphäre auf den Aufbau von Mullit mit Sauerstoffdefizit. Ber Dtsch Keram Ges 51:285-290
- Konopicky K, Routschka G, Baum M (1965) Morphologie und Kristallgrößenverteilung des Mullits in Schamotte. Sprechsaal 98:9-15
- Kotsis I, Jonas K (1981) Die Entwicklung des Porzellangefüges, Teil 2: Dehydroxilierung der plastischen Komponenten der Porzellanmasse und Umsetzungsprozesse der Metatonminerale. Keram Z 33:402-409
- Krischner H (1974) Einführung in die Röntgenstrukturanalyse. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig
- Kriven WM, Pask JA (1983) Solid solution range and microstructures of melt-grown mullite. J Am Ceram Soc 66:649-654
- Kröckel O (1978) Eine phenomenologische Theorie des Sinterprozesses von Quarzporzellan. Silikattechnik 29:268-272
- Leonard AJ (1977) Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence. J Am Ceram Soc 60:37-43
- Letort Y (1977) Gegenwärtiger Kenntnisstand über Tonerdesilicate. Ber Dtsch Keram Ges 54:203-208
- Lippens BC (1961) Structure and texture of aluminas. Thesis, Delft
- Lohre W, Urban H (1960) Beitrag zur Morphologie des Mullits. Ber Dtsch Keram Ges 37:249-251
- Loida A, Ohms-Bredemann U, Pentinghaus H (1987) Phasenbildung und Phasenbestand in transuranelement(TRUE)-haltigen alumosilikatischen Keramiken in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Fortschr Mineral 65, Beih 1, 120

- Loida A, Schubert G (1985) Entwicklung eines Verfahrens zur Verfestigung alphasaltiger Abfälle in keramischer Matrix. Abschlußbericht Brüssel, Luxemburg. EUR 9452 D
- Lorimer GW, Cliff G (1976) Analytical electron microscopy of minerals. In: Wenk H-R (Ed.) Electron microscopy in mineralogy. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York:506-525
- MacKenzie KJD, Brown IWM, Meinhold RH, Bowden ME (1985) Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  solid-state nuclear magnetic resonance: I, metakaolinite. J Am Ceram Soc 68:293-297
- Marshall CE (1935) Layer lattices and base-exchange clays. Z Kristallogr 91:433-449
- Martin GD (1982) The construction of time-temperature-transformation diagrams for two kaolinites. MS Thesis, University of Hull
- Mazumdar S, Mukherjee B (1983) Structural characterization of the spinel phase in the kaolin-mullite reaction series through lattice energy. J Am Ceram Soc 66:610-612
- McConnell JDC, Fleet SG (1970) Electron optical study of the thermal decomposition of kaolinite. Clay Min 8:279-290
- Murthy MK, Hummel FA (1960) X-ray study of the solid solution of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). J Am Ceram Soc 43:267-273
- Nakajima Y, Morimoto N, Watanabe E (1975) Direct Observation of oxygen vacancy in mullite,  $1.86\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  by high resolution electron microscopy. Proc Jpn Acad 51:173-178
- Nakajima Y, Ribbe PH (1981) Twinning and superstructure of Al-rich mullite. Am Mineral 66:142-147
- Nemetschek Th (1958) Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Mullit. Kolloid-Z 156:46-61
- Nicholson PS, Fulrath RM (1970) Differential thermal calorimetric determination of the thermodynamic properties of kaolinite. J Am Ceram Soc 53:237-240
- Okada K, Otsuka N (1986) Characterization of the spinel phase from  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  xerogels and the formation process of mullite. J Am Ceram Soc 69:652-656
- Okada K, Otsuka N, Otsuka J (1986) Charakterization of the spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. J Am Ceram Soc 69:C251-C-253

- Onike F, Martin GD, Dunham AC (1986) Time-temperature-transformation curves for kaolinite. *Mat Sci Forum* 7:73-82
- Panda PC, Raj R (1986) Kinetics of precipitation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in polycrystalline supersaturated Mg<sub>0.2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel solid solution. *J Am Ceram Soc* 69:365-373
- Pask JA (1983) Stable and metastable phase equilibria and reactions in the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Ceramics International* 9:107-113
- Pauling L (1960) The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca, New York
- Perera DS, Allott G (1985) Mullite morphology in fired kaolinite/halloysite clays. *J Mat Sci Letters* 4:1270-1272
- Percival HJ, Duncan JF, Foster PK (1974) Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *J Am Ceram Soc* 57:57-61
- Phase diagrams for ceramists (1964) Compiled at the National Bureau of Standards. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, USA
- Phase diagrams for ceramists 1975 supplement (1975) Compiled at the National Bureau of Standards. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, USA
- Plokhikh AA, Kaul' AR (1986) Formation of sodium polyaluminate with the mullite structure. *Inorg Mater* 21:1207-1211
- Putnis A, McConnell JDC (1980) Principles of mineral behaviour. Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Melbourne
- Reimer L (1984) Transmission electron microscopy. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio
- Ribbe PH (1980) Aluminium silicate polymorphs (and mullite). In Ribbe PH (Ed.) Reviews in mineralogy, vol. 5, orthosilicates. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 189-214
- Rincon JA, Thomas G, Moya JS (1986) Microstructural study of sintered mullite obtained from premullite. *J Am Ceram Soc* 69:C-29-C31
- Risbud SH, Pask JA (1977) Calculated thermodynamic data and metastable immiscibility in the system SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Am Ceram Soc* 60:418-424
- Risbud SH, Pask JA (1978) Mullite crystallisation from SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts. *J Am Ceram Soc* 61:63-67
- Roy DM, Roy R, Osborn EF (1953) Subsolvus reactions in oxide systems in the presence of water at high pressures. *J Am Ceram Soc* 36:147-150

- Saalfeld H (1979) The domain structure of 2:1-mullite ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ ). Neues Jahrb Mineral Abh 134:305-316
- Saalfeld H, Guse W (1981) Structure refinement of 3:2-mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) Neues Jahrb Mineral Monatsh :145-150
- Saalfeld H, Jagodzinski H (1957) Die Entmischung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -übersättigter Mg-Al-Spinelle. Z Kristallogr 109:87-109
- Sadanaga R, Tokonami M, Tekéuchi Y (1962) The structure of mullite,  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , and relationship with the structures of sillimanite and andalusite. Acta Crystallogr 15:65-68
- Salmang H, Scholze H (1982) Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Schneider H (1986) Formation, properties and high-temperature behaviour of mullite. Habilitationsschrift, Fachbereich Chemie, Universität Münster
- Schneider H (1987) Temperature-dependent iron solubility in mullite. J Am Ceram Soc 70:C-43-C-45
- Schüller KH (1961) Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan, Teil I: Die zwei Erscheinungsformen des Mullits im Elektronenmikroskop. Ber Dtsch Keram Ges 38:150-157
- Schüller KH (1964) Untersuchungen über die Gefügeausbildung im Porzellan, Teil V: Der Einfluß von CaO auf Gefüge und Eigenschaften. Ber Dtsch Keram Ges 41:527-531
- Schüller KH (1978) Kristallisation von Sekundärmullit beim Brennen von Kaolinen unterschiedlicher Reinheit. Ber Dtsch Keram Ges 55:52-55
- Serwatzky G (1962) Die Präparation von Mullit für die elektronenoptische Untersuchung von keramischen Rohstoffen und Scherben. Sprechsaal 95:279-285
- Smith DGW, McConnell JDC (1966) A comparative electron diffraction study of sillimanite and some natural and artificial mullites. Mineral Mag 35:810-814
- Sonuparlak B, Sarikaya M, Aksay IA (1987) Spinel phase formation during the  $980^\circ\text{C}$  exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. J Am Ceram Soc 70:837-842
- Staley WG, Brindley GW (1969) Development of noncrystalline material in subsolidus reactions between silica and alumina. J Am Ceram Soc 52:616-619
- Stirland DJ, Thomas AG, Moore NC (1958) Observations on thermal transformations in alumina. Trans Brit Ceram Soc 57:69-84

- Strunz H (1966) Mineralogische Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig
- Tighe NJ (1976) Experimental Techniques. In: Wenk H-R (Ed.) Electron microscopy in mineralogy. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York: 144-171
- Tokonami M, Nakajima Y, Morimoto N (1980) The diffraction aspect and a structural model of mullite,  $\text{Al}(\text{Al}_{1+2x}\text{Si}_{1-2x})\text{O}_{5-x}$ . Acta Crystallogr A36:270-276
- Tsuzuki Y (1961) Mechanism of the 980°C exotherm of kaolin minerals. J Earth Sci, Nagoya Univ 9:305-344
- Weisweiler W, Serry MA (1981) Mikroanalytische Untersuchungen der Reaktionen im System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei Subsolidustemperaturen. Ber Dtsch Keram Ges 58:405-411
- Williams DB (1984) Practical analytical microscopy in materials science. Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, Melbourne
- Wong B, Pask JA (1979a) Models for kinetics of solid state sintering. J Am Ceram Soc 62:138-141
- Wong B, Pask JA (1979b) Experimental analysis of sintering of MgO compacts. J Am Ceram Soc 62:141-146
- Wyckoff RWG, Greig JW, Bowen NL (1926) The X-ray diffraction patterns of mullite and of sillimanite. Am J Sci 11:459-472
- Yamada H, Kimura S (1962) Studies on the co-precipitates of alumina and silica gels and its transformations at higher temperatures. J Ceram Assoc Japan 70:65-71
- Ylä-Jääski J, Nissen HU (1983) Investigation of superstructures in mullite by high resolution electron microscopy and electron diffraction. Phys Chem Minerals 10:47-54
- Yund RA, Tullis J (1980) The effect of water, pressure, and strain on Al/Si order-disorder kinetics in feldspar. Contrib Mineral Petrol 72:297-302
- Zdaniwski W (1975) DTA and X-ray analysis study of nucleation and crystallization of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses containing  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{CeO}_2$ . J Am Ceram Soc 58:163-169
- Zdaniwski WA (1978) Microstructure and kinetics of crystallization of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass ceramics. J Am Ceram Soc 61:199-204
- Zoltai T (1960) Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures. Amer Mineral 45:960-973

## 7. Danksagung

### **Mein Dank gilt:**

Herrn Prof. Dr. W.F. Müller für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit sowie für die hilfreichen Diskussionen;

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Pentinghaus, Kernforschungszentrum Karlsruhe, für die Themenstellung, für sein stetiges Interesse und die wertvollen Anregungen und Diskussionen;

Herrn Dr. A. Loida, Kernforschungszentrum Karlsruhe, für hilfreiche Hinweise und Diskussionen, sowie für die Herstellung der Rohmaterialmischungen, der abfallfreien Grünkörper und der heißgepreßten Proben;

Frau I. Boch, Kernforschungszentrum Karlsruhe, für die röntgenographische Bestimmung der Mullit-Gittermetrik;

Frau G. Seifert für die Ausführung der Fotoarbeiten;

Herrn J. Öffler (†) und Herrn J. Kolb für die Herstellung von Dünnschliffen;

Herrn A. Hochberger für technische Unterstützung;

Herrn Dipl.-Ing. S. Berger für die Überlassung der Li-Al-Si-haltigen Glasproben;

dem Kernforschungszentrum Karlsruhe für die Finanzierung des Forschungsauftrages.