

APPENDIX I

White clay and pottery stone production of Lampang province, North region and all in Thailand in 1991-1995 (Metric ton).¹

	Clay and Stone	1991	1992	1993	1994	1995	Total
Lampang	Treated	128,816	133,087	27,379	19,300	5,625	314,207
	Untreated	92,215	121,160	305,948	241,165	308,203	1,068,691
	Filler	-	-	-	-	-	-
	Total	221,031	254,247	333,327	260,465	313,828	1,382,898
North region	Treated	175,214	197,105	99,399	65,207	47,939	584,864
	Untreated	120,960	165,345	360,400	304,988	387,329	1,339,022
	Filler	13	-	-	-	948	961
	Total	296,187	362,450	459,799	370,195	436,216	1,924,847
Thailand	Treated	255,543	301,035	232,007	203,879	184,114	1,176,578
	Untreated	125,563	182,255	382,058	329,894	419,447	1,439,217
	Filler	733	3,445	6,699	8,503	10,855	30,235
	Total	381,839	486,735	620,764	542,276	614,416	2,646,030

and today :
 Lampang have 9 areas founded
 North region have 17 areas founded
 Thailand have 31 areas founded

APPENDIX II

Some ceramic raw materials data

Chemical composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	L.O.I.	Σ
Lampang stone	76.77	14.88	0.45	0.07	0.08	0.11	3.59	1.90	2.15	100.0
Lampang clay fraction 40-160 μm	81.11	12.02	0.78	0.03	0.09	0.10	3.19	0.39	2.29	100.0
Meka Kaolin (Germany)	55.86	31.02	0.34	0.16	0.11	0.20	0.35	0.44	11.52	100.0
Ranong Kaolin (Thailand)	53.47	30.90	1.19	0.06	0.22	0.29	4.61	0.75	8.51	100.0

L.O.I. = Loss on Ignition

Mineral composition	Quartz	Feldspar	Calcite	Illite	Kaolinite	Anatas	Σ
Lampang stone	56.5	11.0	1.0	23.0	8.5	-	100.0
Lampang clay fraction 40-160 μm	44.0	4.0	2.0	28.0	22.0	-	100.0
Meka Kaolin (Germany)	24.0	-	-	2.0	74.0	-	100.0
Ranong Kaolin (Thailand)	8.0	3.0	-	21.0	66.0	-	100.0

Appendix III

Some data of porcelain

German porcelain = Freiberg porcelain

Thai porcelain = Super porcelain from Compound clay co.,Ltd.

Chemical composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	L.O.I.	Σ
German porcelain	63.90	23.62	0.49	0.12	-	0.19	0.50	4.65	6.53	100.0
Thai porcelain	68.63	20.03	0.35	0.13	0.59	0.11	2.01	3.23	4.92	100.0

L.O.I. = Loss on Ignition

Mineral composition	Quartz	Feldspar	Calcite	Illite	Kaolinite	Anatas	Σ
German porcelain	32.0	11.0	2.0	14.0	40.0	1.0	100.0
Thai porcelain	32.0	13.0	-	21.0	34.0	-	100.0

Whiteness(%):(°C)	700	900	1100	1200	1250	1300	1325	1350	1380	1385,OF
German porcelain	82.59	84.04	78.84	75.12	68.14	64.82	65.55	66.24	72.30	73.26
Thai porcelain	86.17	84.21	73.68	67.65	65.28	70.92	71.72	74.82	75.69	83.08

Appendix IV

Some data of floor tile

Physical properties : TGCI, Thai-German Ceramic Industry, Campana

	EN.Standard 3<WA<6	TGCI GFT,WA<6	TIS (Floor tile) WA<6
- Water absorption % by weight			
Average value	3-6	<6	-
Individual value	<6.6	-	<6
- Modulus of rupture in n/mm^2			
Average value	>22	450 kg/cm^2 >44.1 N/mm^2	-
Individual value	>20	380 kg/cm^2 >37.2 N/mm^2	25
- Scratch hardness of surface			
Glazed tiles	min. 5	min. 5	-
Unglazed tiles	min. 6	-	-
- Abrasion resistance			
a) Resistance to deep abrasion	max. 345	-	-
Unglazed tiles volume removed in mm^3			
b) Resistance to abrasion of glazed tiles class 1-4	1 – 4	min. 2	< 0.1 g
- Thermal shock resistance	required	required	-
- Craze resistance : Glazed tiles	required	required	-
- Frost resistance, Glazed tiles	required	-	-
- Impact resistance	-	-	-

EN.Standard : EUROPEAN Standard, EN.178 (December 1984) = For 3<W.A.<6%

Veredlung durch Kornklassierung am Beispiel eines Tons aus Lampang/Thailand

Thiansem Sukdipown, W. Schulle*

1 Einleitung

Im Bereich Lampang gibt es interessante Lagerstätten an hellbrennenden Tonen und Feldspatsanden. Diese Rohstoffe werden in verschiedenen Tagebauen abgebaut und seit vielen Jahren zur Herstellung keramischer Erzeugnisse genutzt. Besonders interessant ist der Bereich von Kao Pangka, wo sich zwei bemerkenswerte Gewinnungsbereiche befinden. Das eine Abbaugelände hat eine Ausdehnung von ca. 1,5 Mio m², wobei im Zeitraum 1974 bis 1995 ca. 325 000 t gefördert worden sind. Ein zweites hat eine Ausdehnung von über 750 000 m², wobei mit der Förderung im Nordbereich begonnen wurde [1]. Die Kenntnisse über die stofflich-mineralogische Beschaffenheit der Vorkommen sind z. Zt. nicht ausreichend. Besonders fehlen Kenntnisse, welche keramisch-technologischen Eigenschaften diese Rohstoffe besitzen und welche Eigenschaftsänderungen bei gezielten Kornklassierungen auftreten.

2 Ausgangsmaterialien

Davon ausgehend, wurde eine repräsentative Probe aus dem Lagerstättenbereich entnommen. Diese Probe wurde umfassend bewertet, klassiert in Korngrößenbereiche <63 µm, <40 µm und <10 µm, um die Veränderungen im stofflichen und keramisch-technologischen Eigenschaftsverhalten zu ermitteln. Im Ergebnis der Kornklassierungen ergibt sich der Masse-Anteil (bezogen auf das Ausgangsmaterial) wie folgt:

Ausgangsmaterial ungesiebt	ca. 47 %	> 63 µm
Naßsiebung bei 63 µm	ca. 53 %	< 63 µm
Naßsiebung bei 40 µm	ca. 46 %	< 40 µm
Windsichtung bei 10 µm	ca. 24 %	< 10 µm

3 Untersuchungsmethoden

Die stofflich-mineralogischen Eigenschaftswerte wurden wie folgt ermittelt:

- Chemische Zusammensetzung mittels AAS (Shimadzu AA-640-13) und Spektrometer (Lambda 19)
- Mineralogischer Phasenbestand halbquantitativ mit einem Röntgengoniometer (Philips PW 3710)
- Spezifische Oberfläche mit einem BET-Gerät AREAmeter II gemäß DIN 66132
- Kationenaustauschvermögen unter Anwendung der Ammoniumacetatmethode als S-Wert; Summe der durch NH₄⁺ ausgetauschten Kationen (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺)

Als keramisch-technologische Kennwerte wurden ermittelt:

- Bildsamkeitsverhalten als Fließ-Spannung und als

max. Deformation in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt nach [2]

- Rheologische Kennwerte nach optimaler Verflüssigung mit Na₂CO₃ als Viskositäts- und Scherspannungskurven in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit unter Anwendung eines Rotationsviskosimeter Viscotester VT 550 in Anlehnung an DIN 53019.

Nach unterschiedlichen Brenntemperaturen im silitabbeheizten Elektroofen, wobei die Aufheizgeschwindigkeit ca. 5 K/min und die Haltezeit bei Endtemperatur 30 min betragen, wurden geprüft:

- Gesamtschwindung nach DIN 51066
- Wasseraufnahme und offene Porosität nach DIN 51056
- Biegefestigkeit nach DIN EN 100
- Weißgehalt im Vergleich zu einem BaSO₄-Plättchen mit einem 464 nm-Filter nach Brand von gepreßten Proben (15-mm²-Fläche) im Elektroofen bei verschiedenen Temperaturen und im Tunnelofen eines Porzellanwerks bei 1385°C.

4 Diskussion

4.1 Stofflich-mineralogische Eigenschaftswerte Den mineralogischen Phasenbestand zeigt Bild 1. Der Quarz ist in den Kornbereichen >10 µm angereichert. Im Bereich <63 µm nimmt der Tonmineralanteil deutlich zu, wobei der Anteil illitisch-montmorillonitischer Tonminerale gegenüber kaolinitischen Mineralanteilen mit abnehmendem Kornbereich stärker ansteigt.

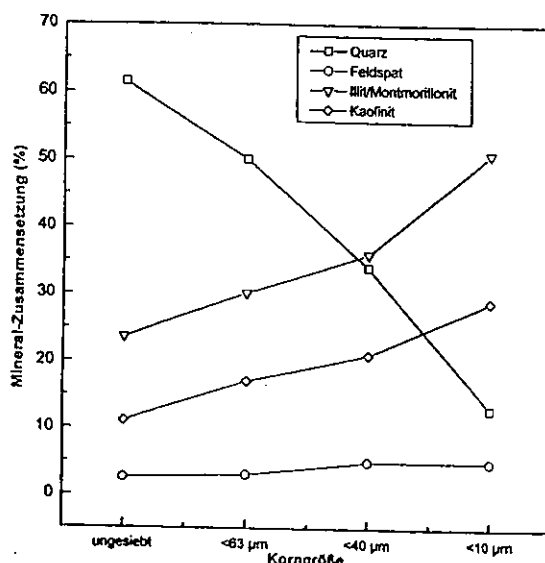


Bild 1 Halbquantitative Mineralzusammensetzung von Lampang-Ton nach der Kornklassierung

* Thiansem Sukdipown und Wolfgang Schulle; TU Bergakademie Freiberg, Institut für Silicatechnik, Agricolastraße 17, D-09596 Freiberg

Stoffbestand	Masseanteile [%]		
	< 60 µm	< 40 µm	< 10 µm
SiO ₂	76,22	69,52	52,01
Al ₂ O ₃	15,30	19,60	31,34
Fe ₂ O ₃	0,60	0,69	1,09
TiO ₂	0,06	0,11	0,11
CaO	0,06	0,06	0,06
MgO	0,14	0,16	0,27
K ₂ O	4,20	5,34	8,23
Na ₂ O	0,67	0,79	1,02
Glühverlust	2,75	3,63	5,87
Total	100,00	100,00	100,00

Tab. 1 Chemische Zusammensetzung klassierter Tonproben

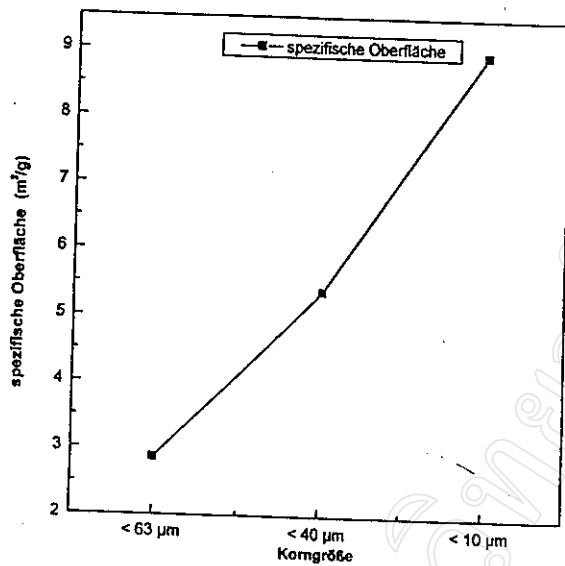


Bild 2 Spezifische Oberfläche von Lampang-Ton nach der Kornklassierung

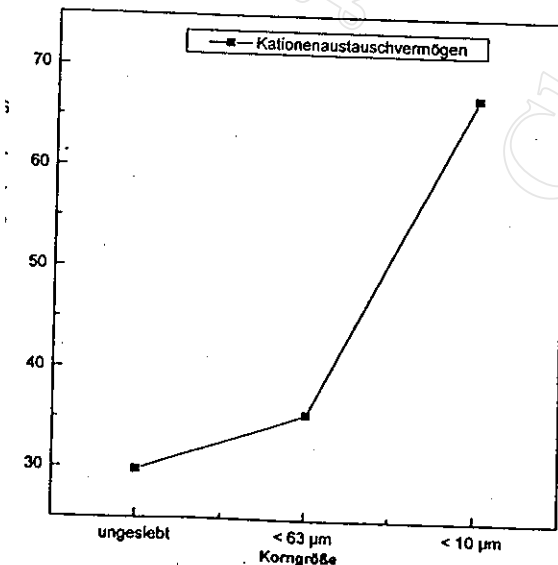


Bild 3 Kationenaustauschvermögen von Lampang-Ton nach der Kornklassierung

MESSE MÜNCHEN
INTERNATIONAL

Welt- markt

Hotline:
+49 89 949-1 1378

www.ceramitec.de

Neue Messe München

17. – 21.
Oktober

8. Internationale Fachmesse
Maschinen, Geräte, Anlagen,
Verfahren und Rohstoffe
für KERAMIK und PULVER-
METALLURGIE



ceramitec 2000

Veranstalter/Information:
Messe München GmbH • Messegelände • D-81823 München
Fax (+49 89) 949-11379 • E-mail: info@ceramitec.de

Die Veränderung im Mineralbestand bestätigt sich auch in der Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wie Tab. 1 zeigt. Der geringe Anstieg der Alkalien korreliert mit einem geringen Anstieg eines Feldspatanteiles gemäß Bild 1. Daraus wäre evtl. abzuleiten, daß kein wesentlicher Alkalienanteil in den Tonmineralgittern eingebaut ist. Bemerkenswert ist der Anstieg der Anteile an Fe-Ionen in den feineren Kornbereichen, wobei nach orientierenden Untersuchungen zur Fe-Abseicherung nach der Dithionit-Methode [3] nur ca. 35 % der Fe-Ionen in die Tonmineralgitter eingebaut sind.

Die Veränderung der spezifischen Oberfläche (Bild 2) und des Kationenaustauschvermögens (Bild 3) korreliert gut mit der Veränderung des Phasenbestands an den Tonmineralen, wobei der starke Anstieg für die Anteile $<10 \mu\text{m}$ etwas überrascht.

4.2 Keramisch-technologische Eigenschaftswerte

Die Veränderungen im Phasenbestand durch die Kornklassierung ergeben deutliche Beeinflussungen im keramisch-technologischen Verhalten der Rohstoffe. Besonders Veränderungen im rheologischen Verhalten sind bemerkenswert. In Bild 4 ist zu erkennen, daß für feinere Kornbereiche in bildsamen Massen bei gleicher Fließspannung höhere Feuchtigkeitsgehalte notwendig sind und größere maximale Deformationen erreicht werden. Das bedeutet eine Verbesserung des Bildsamkeitsverhaltens. In guter Korrelation wird dies auch durch den Anstieg der Trockenbruchfestigkeit (Bild 5) bestätigt.

Die Verflüssigung der feineren tonmineralreicheren Proben ergibt ein höheres Viskositätsniveau, wie Bild 6 zeigt. Gleichzeitig nimmt die Thixotropieneigung deutlich ab und das Fließverhalten wechselt von dilatant zu strukturviskos, was Bild 7 zu entnehmen ist. Das Brennverhalten wird durch eine Kornklassierung auf $<40 \mu\text{m}$ nur geringfügig beeinflusst, wie die gemessenen Werte für die Gesamtschwindung, Porosität und Biegefestigkeit der gesinterten Tonproben gemäß Tab. 2 erkennen lassen. Deutliche Beeinflussungen treten erst oberhalb 1200°C auf.

Nach Bild 8 zeigt der Weißgehalt der Tonproben im oxidierenden Brand deutlich reduzierte Weißgehalte

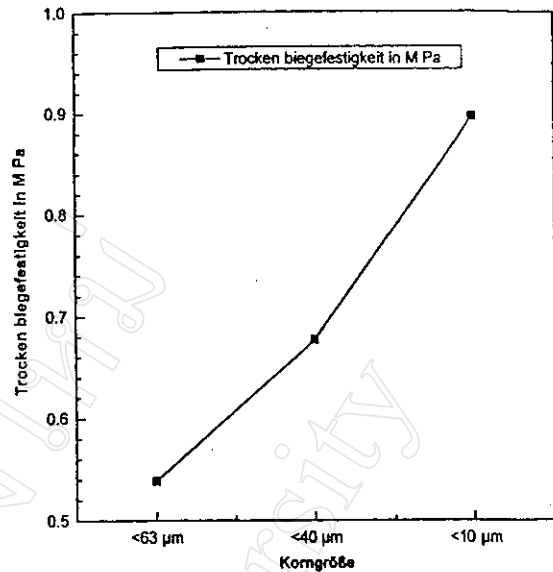


Bild 5 TBF von Lampang-Ton nach der Kornklassierung

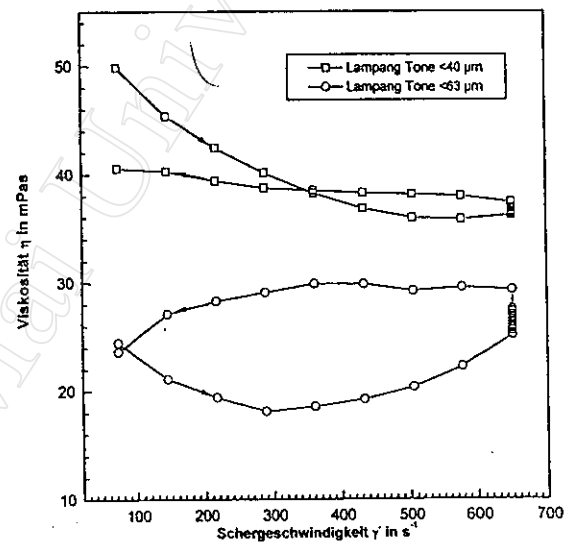


Bild 6 Viskositätskurven der Lampang-Tone

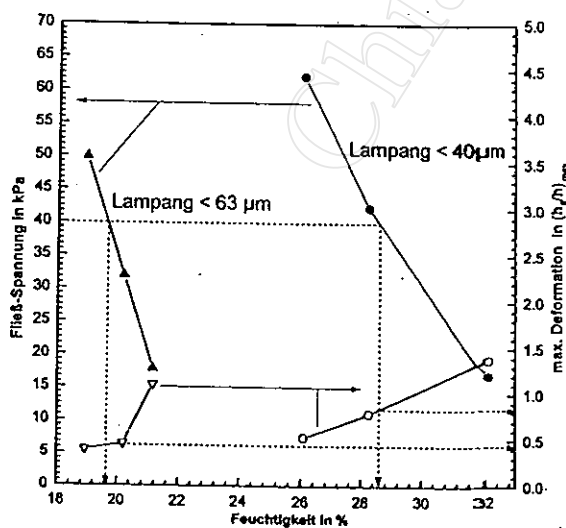


Bild 4 Fließ-Spannung und maximale Deformation in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt

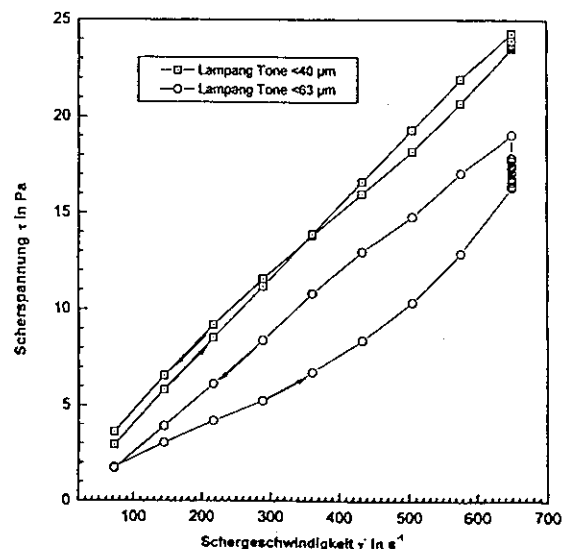


Bild 7 Fließkurven der Lampang-Tone

Brenntemperatur [°C]	Gesamt- schwindung [%]		Offene Porosität [%]		Biegebruch- festigkeit [MPa]	
	< 63 µm	< 40 µm	< 63 µm	< 40 µm	< 63 µm	< 40 µm
500	2,9	2,7	37,64	39,00	1,272	1,752
700	2,0	2,0			1,573	1,334
900	2,2	1,8	39,93	39,73	2,302	3,566
1100	4,8	5,2	34,56	33,06	9,714	14,865
1200	8,4	8,8	24,40	23,98	21,416	23,769
1300	9,8	11,4	20,22	10,57	26,963	33,141

Tab. 2 Eigenschaften klassierter Tonproben nach unterschiedlichem Vorbrand

für die kleineren Korngrößenbereiche, was gut mit den ansteigenden Fe_2O_3 -Gehalten in Tab. 1 korreliert.

Der Verlauf des Weißgehalts in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt für alle Proben nach einem Anstieg bis ca. 1000°C einen Abfall, z. T. mit einer Braunverfärbung (wahrscheinlich durch Bildung von Fe_3O_4). Durch Reduktion zu FeO tritt oberhalb 1200°C wieder ein Anstieg des Weißgrades und eine Aufhellung ein. Durch reduzierenden Brand oberhalb 1100°C kann eine deutliche Weißgradverbesserung durch vollständige FeO-Bildung erreicht werden, wobei die Werte mit 65 bzw. 70 % die Werte im Maximumbereich bei oxidierendem Brand übertreffen.

5 Schlussfolgerungen

Der Lampang-Rohton ist ein quarzreicher Ton mit überwiegend kaolinitischen Tonmineralen neben illitischen sowie montmorillonitischen Dreischichttonmineralen und geringen Anteilen an Feldspat. Der Quarz liegt weitgehend im Korngrößenbereich >10 µm vor.

In niedrigeren Korngrößenbereichen steigt der Anteil illitisch-montmorillonitischer Tonminerale gegenüber den kaolinitischen Zweischichtmineralen an. Die Verschiebung Quarzanteil zu Tonmineralanteil ergibt die entsprechende Veränderung der SiO_2 - zu den Al_2O_3 -Gehalten im stofflichen Bestand. Der geringfügige Anstieg des Feldspatanteils könnte mit dem geringen Anstieg des K_2O -Gehalts im

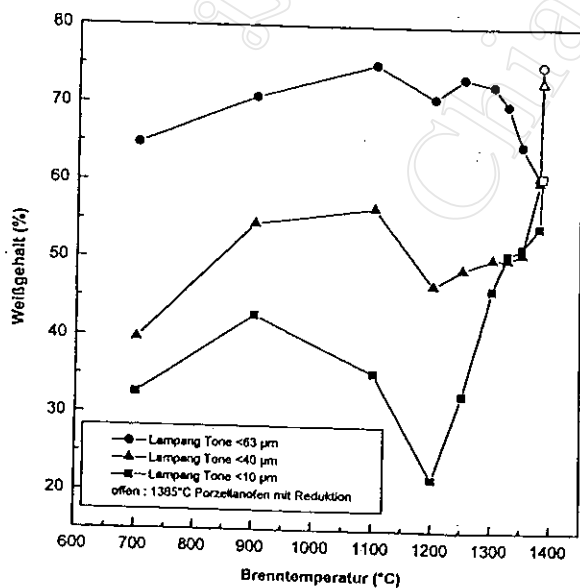


Bild 8 Weißgehalt von Lampang-Proben

Bereich kleinerer Korngrößenverteilungen korrelieren. Daraus wäre evtl. abzuleiten, dass kein wesentlicher Einbau von Alkali-Ionen in die Tonmineralgitter stattgefunden hat, was z. T. auch die Brennversuche bestätigen.

Die Änderung der spezifischen Zusammensetzung in den kleineren Korngrößenbereichen hat deutliche Veränderungen im rheologischen Verhalten zur Folge. Steigen-

de Tonmineralanteile ergeben für bildsame Arbeitsproben höhere Feuchtigkeitsgehalte bezogen auf Fließspannungen gleicher Größe und einen höheren maximalen Verformungsgrad, was z. T. auch durch die Anreicherung des Dreischichttonmineralanteils zu begründen ist. In der Gesamtheit tritt eine merkliche Verbesserung des Bildsamkeitsverhaltens ein.

Die Verflüssigung der tonmineralreicheren Proben führt bei gleichen Ausgangsbedingungen zu einem höheren Viskositätsniveau, während die Thixotropie- neigung deutlich abnimmt, wobei eine Veränderung eines dilatanten Fließverhaltens zu einem strukturviskosen Fließverhalten einzutreten scheint. In der Gesamtheit sind die Veränderungen positiv zu bewerten.

Brennschwindung, Porosität und Biegefestigkeit werden durch eine Kornklassierung auf einen Bereich <40 µm nur geringfügig beeinflusst. Signifikante Beeinflussungen treten erst oberhalb 1200°C auf. Diese Feststellung korreliert auch mit dem nur geringfügig angestiegenem Anteil an Alkali-Ionen im Bereich <40 µm.

Der Weißgehalt der verschiedenen Tonproben zeigt im oxidierenden Brand bei allen Brenntemperaturen deutlich reduzierte Weißgehalte für die kleineren Korngrößenbereiche, was mit den ansteigenden Fe_2O_3 -Gehalten korreliert. Der Verlauf des Weißgehalts in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt für alle Proben nach einem Anstieg bis ca. 1000°C einen Abfall z. T. mit einer Braunverfärbung durch Bildung von Fe_3O_4 . Durch Reduktion zu FeO tritt oberhalb 1200°C wieder ein Anstieg des Weißgrades und eine Aufhellung ein. Durch reduzierenden Brand oberhalb 1100°C kann eine deutliche Weißgradverbesserung durch vollständige FeO-Bildung erreicht werden, wobei die Werte mit 65 bzw. 70 % die Werte im Maximumbereich bei oxidierendem Brand übertreffen.

Eine Kornklassierung bei ca. 40 µm erscheint optimal, weil bei einer Ausbeute bezogen auf den Rohton von über 45 % deutliche Verbesserungen in der stofflich-mineralogischen Beschaffenheit und einigen technologischen Eigenschaften zu erreichen sind, die eine merkliche Veredlung des Ausgangsmaterials bedeuten. Für eine Kornklassierung bei ca. 10 µm ist die Ausbeute von unter 25 % unwirtschaftlich.

Literatur

- [1] K. Worakun und P. Nipon, White clay and Pottery stone of Lampang, Geological of Mineral Part, Geological Office 3 (Chiang Mai), Department of Underground Resources, September 1997, S. 59-74
- [2] W. Schulte und R. Bartusch, Beitrag zur rheologischen Charakterisierung bildsamer keramischer Massen, Keram. Z. 36 (1984) [10], 524-528
- [3] W.E. Worrall, Clays and Ceramic Raw Materials, Version II, S. 186

VITA

Name-Surname : Sukdipown Thiansem

Date of Birth : 16 October 1968

Province : Chiang Mai, 6/2 Singharaj Road, S.3, A.Muang, 50200
Tel. 053-417198, 01-76592682
e-mail : sukdipown@hotmail.com

Education : B.Sc. (Industrial Chemistry), Chiang Mai University,
Chiang Mai, Thailand (1983).
M.Sc. (Chemistry), Chiang Mai University, Chiang Mai,
Thailand (1986).

Scholarship : Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD),
Germany, 1 April 1998 – 30 September 2000.

Publications : Thiansem Sukdipown and Wolfgang Schulle,
"Veredlung durch Kornklassierung am Beispiel eines Tons aus
Lampang/Thailand", *Ceramic Forum International* (cfi), D 12 -
15, DKG 77 No.4, (2000).