

Stefan Vogt

# Optimales Trocknen und Brennen von Ziegeln

Grundlagen|Berechnungen|Prozesse

SV-Verlag

## **Bibliografische Informationen der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte Daten sind im Internet unter [www.dnb.de](http://www.dnb.de) abrufbar.

**ISBN 978-3-00-079411-7**

### **© SV-Verlag**

Cranachstraße 27, 99423 Weimar, Deutschland

Telefon: 03643 510080, Internet: [www.stefanvogt.de](http://www.stefanvogt.de)

Umschlaggestaltung: Nicole Reinhardt

Portraitfoto: Hannes Bertram

Foto Vorderseite: Robert Thomas Metall- und Elektrowerke GmbH & Co.KG, Neunkirchen

Foto Rückseite: Hans Lingl Anlagenbau und Verfahrenstechnik GmbH & Co.KG, Krumbach

unter Verwendung einer Studie der Schunk Ingenieurkeramik GmbH, Willich

Druck: KDD Kompetenzzentrum Digital-Druck GmbH, Nürnberg

Das Werk einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Autors unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Microverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnung usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernimmt der Autor für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

# Vorwort

Das Streichen von Lehmziegeln ist eine der ersten handwerklichen Tätigkeiten des Menschen. Jahrtausendlang musste sich der Ziegler auf seine Erfahrung und Sinne verlassen, wenn er ein qualitativ einwandfreies Produkt erhalten wollte. Aus der Alchemie entstand im 17. Jahrhundert der Drang, die stofflichen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien zu erkunden. BÖTTGER wollte Gold finden und schuf so über den Umweg des roten Steinzeugs letztlich das erste europäische Porzellan. In den 1860er Jahren begann die systematische Erforschung der keramischen Rohstoffe durch SEGER. Etwa zur gleichen Zeit ereignete sich die erste Umwälzung in der Trocken- und Brenntechnik mit dem Übergang von der Freilufttrocknung und dem Feldbrandofen auf die künstlichen Trocknung durch MENSING 1867 sowie den Ringofen 1858 durch HOFFMANN und LICHT. Die Trocken- und Brennzeiten verkürzten sich von Wochen auf Tage. Etwa 100 Jahre später bahnte sich die zweite Revolution mit der Einführung von Schnelltrocknern an, denen in den 1980er Jahren Schnellbrandöfen folgten. Gebrannt und getrocknet wurde nun nur noch in Stunden. Gleichzeitig entwickelte sich die wissenschaftliche Durchdringung der keramischen Grundlagen und Fertigungsprozesse rasant. Die Ziegelindustrie betreibt heute die energieeffizientesten Anlagen mit dem höchsten Automatisierungsgrad in der gesamten keramischen Industrie.

Durch den mit der industriellen Revolution verbundenen Ausstoß von Treibhausgasen in die Atmosphäre der Erde entstehen neue Herausforderungen. Alle Aggregate und Prozesse müssen nochmals auf den Prüfstand, um ihre Effizienz und Umweltverträglichkeit weiter zu verbessern und dem zukünftigen Angebot an erneuerbaren Energieträgern anzupassen. Das vorliegende Buch versucht die Brücke von der Beschreibung des derzeitigen Kenntnisstandes über den notwendigen Formelapparat zur weiteren Optimierung von Trocken- und Ofenprozessen der Ziegelindustrie zu schlagen. Seit den 1980er Jahren ist kein Lehrbuch mehr auf dem technologischen Gebiet der Ziegelherstellung erschienen. Deswegen werden die wesentlichen Literaturquellen der letzten Jahrzehnte ausgewertet. In dieser Zeit hat sich das Wissen im Bereich der Grobkeramik laufend erweitert und mit den CFD- und FEM-Berechnungsmethodiken haben neue Wege der Simulation von Fertigungsprozessen Einzug gehalten. Diese Werkzeuge können ihre ganze Kraft jedoch nur von spezialisiertem Personal bei Nutzung von Supercomputern voll entfalten. Die alltäglichen Werkzeuge des Ingenieurs sind heute der Taschenrechner, die Tabellenkalkulation und fallweise ein Computeralgebrasystem. Deswegen werden im Buch Berechnungsmethodiken vorgestellt, welche ausschließlich diese Arbeitsmittel nutzen und deren Aneignung sich möglichst unkompliziert gestaltet. Zudem lassen sich mit diesen Berechnungsmethodiken die Ergebnisse von FEM- und CFD-Simulationen mindestens grob überprüfen. Das Buch ist in vier Themengebiete untergliedert und vor allem für diejenigen gedacht, welche sich mit der Verbesserung oder zielgerichteten Optimierung der Trocken- und Ofenprozesse in ihrer täglichen Arbeit befassen. Aber auch Studierende sowie andere Interessierte finden in dem Buch eine umfangreiche Einführung in die thermischen Produktionsprozesse der Keramik. Beginnend mit der Charakterisierung der Rohstoffe und der Schilderung der Fertigungseigenschaften der verschiedenen in den Ausgangsstoffen enthaltenen Mineralien bis hin zur Optimierung von Massen wird im zweiten Teil zur Berechnung von qualitätsgerechten Trocken- und Brennkurven sowie der Ursache und Vermeidung von Produktfehlern übergeleitet. Im dritten Teil wird neben den strömungs- und wärmetechnischen Grundlagen zur Simulation von Trocknern und Öfen auf die Verbrennungsrechnung und die Erstellung von Massen- und Energiebilanzen eingegangen. Der vierte und letzte Teil befasst sich mit dem derzeitigen erreichten technologischen Stand der Aggregate sowie deren Parametern und gibt einen Ausblick auf notwendige Weiterentwicklungen in der Schnelltrocken- und Schnellbrandtechnologie. Der Verfasser dankt Frau Dipl.-Ing. Regina Vogt (Kap. 1 und 2), Herrn Dr. techn. Bernhard Streibl (Kap. 3) und Herrn Dipl.-Ing. Erik Boot (Kap. 4) für die fachliche Beratung zu den jeweiligen Kapiteln. Frau Angela Jahn übernahm freundlicherweise das Lektorat für das Buch.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Charakterisierung der Rohstoffe</b>	<b>1</b>
1.1	Grundlagen der Tonmineralogie	1
1.1.1	Entstehung der Tonlagerstätten	1
1.1.2	Strukturaufbau der Tonminerale	4
1.1.3	Eigenschaften der Tonrohstoffe	6
1.1.4	Korngestalt, Kornverteilung und chemische Zusammensetzung der Minerale	9
1.1.5	Analyseverfahren zur Unterscheidung der Mineralvarietäten	14
1.2	Fertigungstechnische Eigenschaften der Ton- und Nichttonminerale	15
1.2.1	Statistische Analysen von Rohstoffuntersuchungen	15
1.2.2	Formgebungseigenschaften	17
1.2.3	Trocknungseigenschaften	19
1.2.3.1	Trockenbiegefestigkeit	20
1.2.3.2	Trockenschwindung und BIGOT-Kurve	22
1.2.3.3	Trocknungsempfindlichkeit	24
1.2.4	Brenneigenschaften	28
1.2.4.1	Thermische Analysen	28
1.2.4.1.1	Differenzial-Thermoanalyse	29
1.2.4.1.2	Thermogravimetrie	35
1.2.4.1.3	Thermodilatation	36
1.2.4.2	Brenntechnologische Untersuchungen	40
1.2.4.2.1	Biegezugfestigkeit	41
1.2.4.2.2	Wasseraufnahme	43
1.2.4.2.3	Brennschwindung	45
1.2.5	Eigenschaftsmatrizen der Ton- und Nichttonminerale	47
1.3	Bewertung der Rohstoffeignung	48
1.3.1	Eignungsbewertung aufgrund der Körnungsanalyse	51
1.3.2	Eignungsbewertung aufgrund der chemischen Analyse	55
1.3.3	Eignungsbewertung aufgrund der Mineralanalyse	57

1.3.4	Eignungsbewertung aufgrund stofflicher und fertigungstechnischer Kenngrößen.....	58
1.4	Optimieren von Masseversätzen.....	59
1.4.1	Methoden der Optimierung.....	60
1.4.1.1	Einfache Suchmethode.....	61
1.4.1.2	Lineare Optimierung.....	61
1.4.1.3	Evolutionsstrategie.....	61
<b>2</b>	<b>Gestaltung von Trocken- und Brennkurven.....</b>	<b>62</b>
2.1	Methoden der Kurvenerstellung und –optimierung.....	62
2.1.1	Laboruntersuchungen.....	62
2.1.2	Formlingstrocknung im Testtrockner.....	62
2.1.3	Ziegelbrand im Laborofen.....	63
2.1.4	Trocken- und Brennkurvenänderungen im laufenden Betrieb des Trockners oder Ofens.....	64
2.1.5	Ableiten von verbesserten Trocken- oder Brennkurven in Auswertung von Messwagenreisen.....	65
2.1.6	Ableiten von Trocken- und Brennkurven aus der Erfahrung.....	65
2.1.7	„Probetrocknungen und -brände“ mittels Spannungsanalysen auf der Basis von Finite-Elemente-Berechnungen.....	65
2.2	Trockenkurven.....	66
2.2.1	Das Gefüge nach der Formgebung.....	66
2.2.2	Vorgänge im Formling während der Trocknung.....	67
2.2.3	Elastisch und elastisch-plastische Deformation und Rissbildung beim Trocknen.....	71
2.2.4	Berechnung der feuchtespannungsminimalen Trockenkurve.....	75
2.2.5	Umsetzung von Trockenkurven in Prozess-Steuerungen.....	77
2.2.5.1	Anwärmphase.....	85
2.2.5.2	Haltephase.....	85
2.2.5.3	Aufheizphase.....	88
2.2.5.4	Endtrockenphase.....	88
2.2.5.5	Abkühlphase.....	89

2.2.5.6	Einfluss der Trockenkurve auf die Heißluftversorgung.....	89
2.2.5.7	Praktisches Vorgehen bei der Trockenkurvenadaption.....	90
2.2.6	Qualitätsmängel am Trockengut und deren Beseitigung.....	92
2.2.6.1	Trockenrisse und Gefügeauflockerungen.....	92
2.2.6.2	Deformationen.....	96
2.2.6.3	Trockenausblühungen.....	98
2.2.6.4	Notwendige Trockenzeiten in der Praxis.....	100
2.3	Brennkurven.....	100
2.3.1	Beschreibung der Sintervorgänge.....	102
2.3.2	Elastische und elastisch-plastische Deformation und Rissbildung beim Brennen.....	107
2.3.3	Berechnung der thermospannungsminimalen Brennkurve.....	110
2.3.4	Berechnung der gasdruckspannungsminimalen Brennkurve.....	114
2.3.5	Praktisches Vorgehen bei der Brennkurvenadaption.....	117
2.3.6	Qualitätsmängel am Brenngut und deren Beseitigung.....	118
2.3.6.1	Erforderliche Brennzeiten in der Praxis.....	119
2.3.6.2	Verweilzeiten in verschiedenen Brennkurvenabschnitten zur Vermeidung von Qualitätsmängeln am Brenngut.....	120
2.3.6.2.1	Abplatzungen.....	120
2.3.6.2.2	Aufheiz- und Kühlrisse im Quarzsprungbereich.....	123
2.3.6.2.3	Schwarze Kerne.....	126
2.3.6.2.4	Risse und Reduktionskerne im Kalksprungbereich.....	129
2.3.6.2.5	Farbungleichheiten.....	131
2.3.6.2.6	Blähungen.....	134
2.3.6.2.7	Haltezeiten zum Abschluss der Sinterreaktionen.....	135
2.3.6.2.8	Anteilige Länge der Kühlzone.....	136
2.3.6.2.9	Entwurf der Betriebsbrennkurve.....	136
2.3.6.3	Scherbenausblühungen.....	137
2.4	Besonderheiten bei der Schnellrocknung und beim Schnellbrand.....	137

<b>3</b>	<b>Simulation der thermischen Prozesse.....</b>	<b>140</b>
3.1	Strömungsverteilung an Ziegelbesätzen.....	140
3.2	Druckverluste an Ziegelbesätzen.....	143
3.2.1	Reibungsbeiwerte in Rohrleitungen.....	143
3.2.2	Reibungsbeiwerte an Ziegelbesätzen.....	145
3.2.3	Einteilung charakteristischer Strömungsräume und deren Druckverluste.....	147
3.2.3.1	Druckverlust in Kanalabschnitten.....	150
3.2.3.2	Druckverlust in Kanalerweiterungen.....	153
3.3	Wärme- und Stoffübertragung bei der Ziegel Trocknung und beim Ziegelbrand.....	156
3.4	Erzwungene Konvektion an Ziegelbesätzen.....	161
3.4.1	Konvektiver Wärmeübergang in kurzen Rohren.....	163
3.4.2	Konvektiver Wärmeübergang an Kompaktbesätzen.....	164
3.4.3	Konvektiver Wärmeübergang an Gitterbesätzen.....	165
3.4.4	Besonderheiten bei Trocknerbesätzen.....	171
3.4.5	Verallgemeinerte Gleichungen zum konvektiven Wärmeübergang.....	176
3.4.5.1	Kanalabschnitte.....	176
3.4.5.2	Kanalerweiterungen.....	178
3.5	Freie Konvektion an Ziegelbesätzen.....	181
3.5.1	Freie Konvektion an waage- und senkrechten Platten.....	183
3.5.2	Überlagerung von freier und erzwungener Konvektion am Kompaktbesatz.....	183
3.5.3	Überlagerung von freier und erzwungener Konvektion am Gitterbesatz.....	185
3.6	Strahlungsaustausch an Ziegelbesätzen.....	186
3.6.1	Festkörperstrahlung.....	188
3.6.2	Gasstrahlung.....	190
3.7	Wärme- und Stoffübertragung durch Freistrahlen und Brenner.....	193
3.7.1	Gesetzmäßigkeiten des runden und ebenen Freistrahls.....	193
3.7.2	Prallanströmung in Düsenfeldern.....	198
3.7.3	Flammenkonvektion.....	202
3.7.3.1	Hochgeschwindigkeitsbrenner.....	202
3.7.3.2	Lanzenbrenner.....	205

3.7.4	Flammenstrahlung.....	212
3.7.4.1	Gasbrenner.....	212
3.7.4.2	Kohlestaubflammen.....	214
3.7.5	Einfluss der Flammenkonvektion und -strahlung auf den Gesamtwärmeübergang.....	218
3.8	Wärmeleitung.....	219
3.8.1	Stationäre Wärmeleitung in ein- oder mehrschichtigen Wänden.....	220
3.8.2	Instationäre Erwärmung und Abkühlung von Tunnelofenwagen.....	223
3.8.3	Instationäre Erwärmung und Abkühlung von Ziegelbesätzen.....	226
3.9	Effektive Wärmeübergangskoeffizienten.....	234
3.9.1	Ersatzschaltbilder der Wärmetransportwiderstände.....	234
3.9.2	Berechnung der theoretischen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten.....	235
3.9.3	Ermittlung der realen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten.....	236
3.10	Wärmetechnische Optimierung von Ziegelbesätzen.....	236
3.10.1	Kriterien zur Optimierung.....	236
3.10.1.1	Verhältnis von äußerem Wärmeübergang und innerer Wärmeleitung.....	237
3.10.1.2	Verhältnis der hydraulischen Durchmesser aller Strömungskanäle...237	
3.10.1.3	Verhältnis der Kapazitätsströme von Gas und Besatz.....	238
3.10.1.4	Verhältnis von konvektivem Wärmeübergang und Druckverlust.....	238
3.10.1.5	Minimierung des Wärmeleitweges durch Vereinzelung der Ziegel....	239
3.10.2	Optimierung von Wärmeübergang und Druckverlust an vereinzelt Ziegeln.....	239
3.10.2.1	Dachziegel.....	240
3.10.2.2	Klinker und Verblender.....	241
3.10.2.3	Hintermauerziegel.....	243
3.10.3	Optimierung von Wärmeübergang und Druckverlust an gestapelten Ziegeln.....	244
3.10.3.1	Dachziegel.....	245
3.10.3.2	Klinker und Verblender.....	246
3.10.3.3	Hintermauerziegel.....	247

3.11	Verbrennungsrechnung.....	250
3.11.1	Zusammensetzung der Brennstoffe.....	250
3.11.2	Brenn- und Heizwerte von Brennstoffen und Porosierungsmitteln.....	251
3.11.3	Luftbedarf und Abgaszusammensetzung bei der überstöchiometrischen Verbrennung.....	252
3.11.4	Luftbedarf und Abgaszusammensetzung bei unterstöchiometrischen Verbrennung.....	256
3.12	Erstellung von Energiebilanzen.....	258
3.12.1	Festlegung der Bilanzhülle und Bilanztemperatur.....	259
3.12.2	Zusammenhang zwischen Energie- und Massenbilanzen.....	259
3.12.3	Bildung von spezifischen Kenngrößen.....	261
3.12.4	Aufbau einer Energiebilanz.....	262
3.12.5	Berechnung der zugeführten Heizenergien.....	264
3.12.6	Kalkulation der Verdampfungs- und Reaktionsenthalpien.....	266
3.12.7	Bestimmung der Gasmassenströme.....	270
3.12.8	Ermittlung der Isolationsverluste.....	272
3.12.9	Notwendige Messegräte.....	274
3.12.10	Durchführung der Messungen.....	275
3.12.11	Auswertung der Messungen und Plausibilitätsprüfungen.....	276
3.13	Modellierung von Trocknungs- und Brennprozessen.....	278
3.13.1	Die Bilanzfeldreihe zur numerischen Berechnung der Prozesskinetik.....	280
3.13.2	Chemisch-physikalische Stoffwerte.....	284
3.13.2.1	Spezifische Wärmekapazität.....	284
3.13.2.2	Wärmeleitfähigkeit.....	286
3.13.2.3	Kinematische Viskosität.....	287
3.13.3	Zusammenhang zwischen Stoff- und Wärmeübergang.....	287
3.13.3.1	Berechnung des 1. Trocknungsabschnittes.....	289
3.13.3.2	Berechnung des 2. Trocknungsabschnittes.....	289
<b>4</b>	<b>Optimierung der Trocken- und Brennverfahren.....</b>	<b>296</b>
4.1	Trocknungsverfahren.....	296

4.1.1	Einflussfaktoren auf die Trockenzeit.....	298
4.1.2	Konventionelle Trocknerkonstruktionen.....	302
4.1.3	Schnelltrocknerkonstruktionen für Mauerziegel.....	304
4.1.4	Schnelltrocknerkonstruktionen für Dachziegel.....	308
4.1.5	Schnelltrocknung und Schichtmodell.....	311
4.1.6	Einfluss der Schnelltrocknung auf die keramischen Stoffwerte.....	311
4.2	Brennverfahren.....	311
4.2.1	Einflussfaktoren auf die Brennzeit.....	312
4.2.2	Konventionelle Ofenkonstruktionen.....	314
4.2.3	Konstruktive Randbedingungen für Schnellbrandöfen.....	322
4.2.4	Dimensionen der Schnellbrandöfen.....	325
4.2.5	Wirtschaftliche Daten von Hocheffizienzöfen für Hintermauerziegel.....	327
4.2.5.1	Energie- und Stromverbrauch.....	327
4.2.5.2	Investitions- und Betriebskosten.....	330
4.2.5.3	Verbesserungen der Brennqualität im Hocheffizienzofen.....	331
4.2.5.4	Senkung der Investitionskosten für den Hallenbau.....	331
4.2.5.5	Einfluss des Schichtmodells.....	331
4.3	Dimensionierung von Trocknern und Öfen sowie deren Ausrüstungen.....	332
4.3.1	Konstruktionsabhängige Energieverbräuche und Ausrüstungsleistungen an Trocknern.....	332
4.3.2	Konstruktionsabhängige Energieverbräuche und Ausrüstungsleistungen an Öfen.....	336
4.4	Potenziale verschiedener Energieeinsparmaßnahmen.....	338
4.4.1	Beschreibung der Maßnahmen mit einem Potenzial bis 10 %.....	339
4.4.2	Beschreibung der Maßnahmen mit einem Potenzial von 10 bis 20 %.....	341
4.4.3	Beschreibung der Maßnahmen mit einem Potenzial über 20 %.....	343
4.5	Regelstrategien zur Effizienzsteigerung von Trocknern und Öfen.....	343
4.5.1	Regelungstechnische Grundlagen.....	344
4.5.2	Sensoren und Aktoren.....	348
4.5.3	Trockenkurvenadaption in Durchlauftrocknern bei Produkt- und Schubwechseln.....	352

---

4.5.4	Einsatz einer delta T-Regelung bei schwankender Heißlufttemperatur.....	354
4.5.5	Weiternutzung von heißer Abluft aus den in der Endtrockenphase befindlichen Kammern.....	355
4.5.6	Aufbau der zentralen Heißluftversorgung zur Entkopplung des Wärmeverbundes von Ofen und Trockner.....	356
4.5.7	Vermeidung von zu großen oder zu niedrigen Wärmebedarfen am Trockner durch vorausschauende Produktionsplanung in Energiemanagementsystemen.....	356
4.5.8	Brennkurvenadaption in Tunnelöfen bei Produkt- und Schubwechseln.....	358
4.5.9	Vorteile der Pulsansteuerung von Brennern.....	359
4.5.10	Advanced Control für Tunnelöfen.....	360
Literaturverzeichnis.....		362
Sachverzeichnis.....		389
Anhang.....		394

# 1 Charakterisierung der Rohstoffe

**Tonminerale** begegnen dem interessierten Beobachter nahezu überall an der Erdoberfläche. In unterschiedlichen Anteilen sind Tonminerale in Gartenerde, Feldböden, Lehmen, Sanden aber auch in verfestigten **Sedimenten** (lateinisch *sedeo* „zur Ruhe bringen, festsitzen“) wie Sand- und Kalkstein anzutreffen. Etwa die Hälfte aller verfestigten Sedimente bestehen aus Tongestein [1]. Zunächst galt die „Tonsubstanz“ wegen ihrer geringen Korngrößen und fehlender geeigneter Analysemethoden als amorph. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen der verschiedenen Tonminerale konnten erst nach der Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen durch MAX VON LAUE (1879 - 1960) im Jahre 1912 und der darauffolgenden Einführung der **Röntgendiffraktometrie** genauer analysiert werden [2 - 12]. Zum ersten Mal wurde die Korngestalt der Tonminerale in den 1940er Jahren mit dem aufkommenden **Rasterelektronenmikroskop** sichtbar, einer Entwicklung des Fernsehpioniers MANFRED VON ARDENNE (1907 - 1997) [13]. Aufgrund ihrer besonderen Feinheit und der damit verbundenen freien Oberflächenladungen verfügen Tonminerale über vielfältige Reaktionsmechanismen, die sie von anderen Mineralen unterscheiden und letztlich so interessant machen. Neuere Forschungen vermuten wegen der sich an den Oberflächen der Tonminerale komplex strukturierenden organischen Verbindungen sogar einen aktiven Beitrag der Tonminerale an der Entstehung des Lebens auf der Erde. Typische Eigenschaften der Tone sind ihr Wasserbindevermögen, die damit verbundene Quellung sowie eine große Adsorptionskapazität gegenüber anorganischen und organischen Stoffen. Die bedeutendsten Merkmale sind jedoch die **Plastizität** sowie die Verfestigung während der Trocknung und die Entstehung eines wasserfesten keramischen Scherbens nach dem Brand. So verwundert es nicht, dass die Tonminerale eng mit der kulturellen Entwicklung der Menschheit als langlebiges und wiederverwendbares Bau- und Gefäßmaterial verbunden sind und bis heute ihre Bedeutung als wichtiger Rohstoff nicht verloren haben [14].

In Folge ihrer Entstehungsgeschichte (Genese) verfügen die meistens im Tagebau erschlossenen Tonminerallagerstätten über unterschiedliche stoffliche Zusammensetzungen und demzufolge auch unterschiedliche Verarbeitungseigenschaften. Selbst in einer **Lagerstätte** wird oft eine große Variation des Stoffbestandes innerhalb der Abbauhazone angetroffen. Es gibt keinen Tonmineralrohstoff, der mit einem anderen identisch ist. Trotzdem sind alle Rohstoffe aus relativ wenigen Mineralen (lateinisch *minare* „Bergbau betreiben“) zusammengesetzt. Die Forschung an vorwiegend monomineralischen Proben hat zu einer immer differenzierteren Einteilung und besseren Kenntnis der spezifischen Eigenschaften der Minerale geführt [1 - 39]. Die Kenntnis der spezifischen Eigenschaften der Einzelminerale und deren Verhalten in Mineralgemischen ist der Schlüssel zur grundlegenden Bewertung, Einteilung und zielgerichteten Beeinflussung der Fertigungseigenschaften der Rohstoffe und daraus hergestellten Massen. Aus diesem Wissen leitet sich der Gedanke ab, Zusammenhänge zwischen einigen wenigen Primärdaten und der Vielzahl der fertigungstechnischen Sekundärdaten herzustellen. LINSEIS [40] war einer der Ersten, der eingehender die Idee verfolgte, Zusammenhänge zwischen dem Mineralbestand und den fertigungstechnischen Eigenschaften der Tone und Massen aufzudecken. Spätere Untersuchungen mit ähnlicher Zielrichtung von STEGMÜLLER, NIESPER, BALINTH, TOTH, VERTESFFY, WIEGMANN, RATZENBERGER und VOGT wurden zunehmend mit den Methoden der Statistik durchgeführt [41 – 51, 235]. Die Statistik weist mit mathematischen Methoden die Stärke der Korrelation zwischen einzelnen Daten nach. Ist die Korrelation ausreichend groß, können aus den **statistischen Analysen** Berechnungsgleichungen gewonnen werden [45]. Ziel der in Pkt. 1.2.1 näher erläuterten statistischen Analysen ist es, Zusammenhänge zwischen dem Mineralbestand einer großen Anzahl von vorwiegend in der Grobkeramik verwendeten Tone und Massen und deren mit Laborverfahren untersuchten fertigungstechnischen Eigenschaften aufzuzeigen. Neben den mit den Methoden der Statistik erhaltenen Berechnungsformeln für Mineralgemische werden weitere mineralspezifische Daten aus der Literatur sowie theoretische Grundlagen aufgeführt.

## 1.1 Grundlagen der Tonmineralogie

### 1.1.1 Entstehung der Tonlagerstätten

Das Wissen um die Bildungsbedingungen der Tone trägt wesentlich zur korrekten Einordnung und Charakterisierung der im Labor untersuchten Proben bei. Tonminerale bestehen aus feinen, mit den Augen nicht erkennbaren Mineralpartikeln, mit Korngrößen von meistens weniger als 20 µm. Die Sichtbarkeitsgrenze

zur Unterscheidung von einzelnen Partikeln liegt für das menschliche Auge bei etwa 100 µm. Tonminerale entstehen durch **Verwitterung** von durch Vulkanismus an die Erdoberfläche beförderten Eruptivgesteinen, deren Hauptbestandteile **Feldspäte**, **Quarz** und **Glimmer** sind. Als Verwitterungsmechanismen wirken zum einen der chemische Angriff durch saure kohlenstoffdioxidhaltige Niederschläge oder in Bodenlösungen enthaltene Huminsäuren. Zum anderen erfolgt die mechanische Erosion durch Wind, Regen, Frost, Salzsprengung, Temperaturschwankungen und die einschneidende Wirkung von Bächen und Flüssen in das Urgestein [14, 53, 759]. Aufgrund der herausragenden Rolle des Wassers bei der Verwitterung bestehen Tone vorwiegend aus wasserhaltigen Alumosilikaten (Tabelle 1).

Tabelle 1: Verbreitung der Oxide der Hauptelemente in der Erdkruste [28, 55, 56]

Oxide	Erdkruste Anteil in M.-%	Ziegel (mittel) Anteil in M.-%
SiO <sub>2</sub>	55,24	61,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,55	14,57
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,86/2,42	-/4,67
CaO	8,12	4,06
MgO	5,37	1,34
K <sub>2</sub> O	1,61	2,25
Na <sub>2</sub> O	2,44	1,28
TiO <sub>2</sub>	0,86	0,74
Rest/GV	3,53	9,22

Tabelle 2: Einteilung verschiedener Mergelqualitäten nach SALMANG [28]

Bezeichnung	Kalkgehalt in M.-%
Kalkstein	> 96
mergeliger Kalkstein	90 bis 96
Kalkmergel	75 bis 90
Mergel	40 bis 75
Tonmergel	10 bis 40
mergeliger Ton	4 bis 10
Ton	< 4

Mit der Einwirkung dieser Erosionsmechanismen auf die feste Steinhülle der Erde ist meistens auch eine Umlagerung und Schichtung der Tone auf **sekundärer Lagerstätte** verbunden. Tone gehören damit zu den klastischen (griechisch *klastos* „in Stücke gebrochen“) Sedimenten. Erfolgt die Umlagerung durch Wind, spricht man von **Löss** (schweizerisch *lösch* „locker“). Durch Auswaschung der oft bis zu 30 % kalkhaltigen Lössen entstehen die Lösslehme. Während der Umlagerung der Tone schreitet die Verwitterung fort und es kommt zu einer Vermischung mit Bestandteilen der Tier- und Pflanzenwelt sowie zur Abtrennung der Feinbestandteile aus dem zunächst vorhandenen Steingrus. **Lehm** enthält darum neben den Tonmineralen bedeutende Anteile an **Feinsand** (Quarz) und Verunreinigungen pflanzlicher oder tierischer Herkunft (organischer Kohlenstoff aus abgestorbenen Pflanzenresten, **Kalzit** aus Schalenresten beispielsweise von Ammoniten, Muscheln und Korallen) sowie **Eisenminerale**. Hoch kalkhaltige Tone werden als **Tonmergel** bezeichnet (Tabelle 2).

Die auf **primärer Lagerstätte** verbleibenden Tonrohstoffe werden zur Unterscheidung gegenüber den Tönen als **Kaoline** (chinesisch *gāolīng* – „hohe Bergkette“) bezeichnet. Diese Bezeichnung hat sich herausgebildet, da die Kaoline neben den kaum veränderten grobkörnigen Mineralen der Ausgangsgesteine (Granit, Porphyr) vorwiegend über das Tonmineral **Kaolinit** verfügen. Rohkaoline können oft erst nach entsprechender Aufbereitung durch Schlämmen technisch verwertet werden. Verglichen mit Tönen haben Sie nur eine geringe Plastizität und Trockenbiegefestigkeit. Aufgrund der in Kaolinen wenig enthaltenen färbenden oder farbvertiefenden Bestandteile wie Eisen- und Titanverbindungen eignen sich Kaoline bevorzugt zur Herstellung von Porzellan mit einem weißen transparenten Scherben. Anders dagegen haben die auf sekundärer Lagerstätte liegenden Tone aufgrund der Sichtung durch Wasser und Wind je nach zurückgelegter Wegstrecke eine Klassierung hin zu mehr oder weniger feineren Korngrößen erfahren und sind damit besser natürlich aufbereitet als Kaoline. Zudem bildet sich während des Umlagerungsvorganges auch ein anderer Mineralbestand als in Kaolinen aus. Tone verfügen gegenüber den Kaolinen über bedeutende Anteile an **glimmerartigen Tonmineralen** (Illit, Seladonit, Glaukonit), **Smectiten** (Montmorillonit, Beidellit und Nontronit), **Chlorit** (griechisch *chloros* „grün“) sowie **Vermiculit** (lateinisch *vermiculus* „kleiner Wurm“) und sind damit trotz großer Feinquarzgehalte bildsamer als Kaoline. Feinkeramische Rohstoffe bestehen aufgrund ihrer Beschränkung auf Kaolinlagerstätten, obwohl Quarz und Feldspat zugegeben werden, oft nur aus 4 bis 5 Mineralbestandteilen während grobkeramische Rohstoffe meistens 7 und mehr Mineralbestandteile enthalten. Bei der Herstellung von grobkeramischen Produkten sind wegen der teilweise extrem unterschiedlichen Eigenschaften der Minerale oft mehr Einschränkungen im Fertigungsablauf zu berücksichtigen. Aus diesem Grund sind in den Ziegelwerken die verwendeten Ausrüstungen von der Aufbereitung über die Formgebung und den Trockner bis zum Ofen, neben den Produkteigenschaften stark auf die Eigenheiten des Rohstoffes

ausgerichtet. Es gibt darum kaum ein Ziegelwerk, welches von der Ausrüstung her identisch mit einem anderen Werk ist.

Die Lagerstättenbildung war mit der Verwitterung der Gesteine und deren anschließender Sedimentation in Flüssen, Seen (Süßwassertone) oder in der Nähe von Flussmündungen im Meer (marine Tone) noch nicht abgeschlossen. Die über Jahrmlionen im Meer abgelagerten Sedimentschichten können Mächtigkeiten von mehreren hundert Metern erreichen, wenn während der Sedimentation der Meeresboden durch tektonische Einflüsse absinkt. Bei den herrschenden hohen Drücken und Temperaturen in den unteren Sedimentschichten verfestigt der Ton. Dieser Vorgang wird **Diagenese** genannt. Bei der Diagenese wird Wasser aus den Tonschichten entfernt, es kommt zu Mineralneu- und -umbildungen und es kann zur Auslaugung, Umkristallisation und zur Bildung von Bindemitteln sowie Konkretionen kommen [14, 53]. Die Tonmineralneu- und -umbildungen sind lang andauernde Prozesse, so dass mehrere Mineralmodifikationen nebeneinander vorliegen können. Ein Beispiel dafür ist beispielsweise die Bildung von **Illit** aus **Muskovit**. Diese beiden Minerale liegen oft nebeneinander vor. Daneben können sich sogenannte **Wechselagerungen** (mixed layer) aus Tonmineralen bilden. Ein Beispiel dafür sind die häufig anzutreffenden Wechselagerungen aus Illit und **Montmorillonit**. Unverfestigte Tonlagerstätten gehören der jungen erdgeschichtlichen Formation des Känozoikum an (Alter 10.000 bis 66 Mio. Jahre). Mehrere hundert Jahrmlionen alte Tonlagerstätten aus dem Meso- und Paläozoikum (Alter 137 bis 350 Mio. Jahre) sind zu Tonschiefer und Tongestein verfestigt. Je nach geologischem Alter verändert sich der Tonmineralbestand (Bild 1). Während jüngere Tone vorwiegend Smectite, Illite und Kaolinit aufweisen, werden mit zunehmendem Alter in den Tonen die Smectite durch Illit und der Kaolinit durch Chlorit ersetzt. Nicht verfestigte Tone sind aufgrund des vergleichsweise großen Smectitgehaltes sehr plastisch, jedoch auch trocknungsempfindlich. Verfestigte Tonschiefer verfügen dagegen über wenig Smectit und verhältnismäßig viel Chlorit. Aus diesem Grund können Tonschiefer als Zumischton zur gezielten Senkung der **Trocknungsempfindlichkeit** eingesetzt werden (s. a. Tabelle 6). Die verfestigten Tone benötigen jedoch vor Ihrer Nutzung eine entsprechende Aufbereitung.

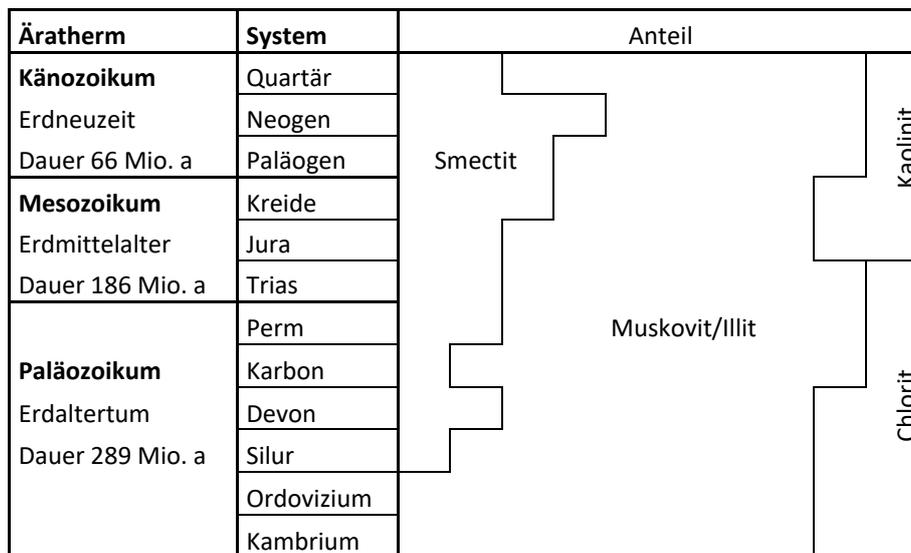


Bild 1: schematische Verteilung der Tonminerale in Abhängigkeit vom geologischen Alter nach SEGONZAC [zitiert in 1] und RÖSLER [57]

Die Bildung der verschiedenen Tonmineralarten wird durch die Umgebungsbedingungen - wie die Temperatur, den **pH-Wert** und die Konzentrationsverhältnisse verschiedener gelöster Ionen - bestimmt. Kaolinit und **Halloysit** entstehen typischerweise in sauren tropischen Böden durch intensive chemische Verwitterung bei hohen Niederschlägen und Jahrestemperaturen. Illit und Chlorit bilden sich dagegen eher in den gemäßigten Breiten. Die Chloritbildung in den Sedimentgesteinen erfolgt in einem alkalischen Milieu bei hohen Eisen- und Magnesiumkonzentrationen sowie bei erhöhten Druck-Temperatur-Bedingungen. Smectite entstehen bevorzugt bei der Verwitterung von vulkanischen Gesteinen im Meer oder in den gemäßigten Breiten in Böden mit mäßiger Auswaschung oder geringer Drainage. Wechselagerungstone sind oft Auswaschungsprodukte von Illiten oder Glimmern. Tonminerale können ebenfalls durch Ausflockung von gelösten Ionen im Meer entstehen [14, 34, 35].

Neben der Beschreibung der grundlegenden Vorgänge der Lagerstättenbildung darf nicht unerwähnt bleiben, dass sich in den erdgeschichtlich großen Zeiträumen, in denen sich die Tone und Kaoline bildeten, gravierende klimatische (Warm- und Kaltzeiten mit Vereisung), biologische (Veränderungen in Flora und Fauna) und geotektonische Umbrüche (Plattenverschiebung der Kontinente) vollzogen. Dabei bildeten sich spezielle Sedimentationsbedingungen und somit auch Tone mit charakteristischen spezifischen Eigenschaften heraus. Jeweils zwei Vertreter von nichtmarinen und marinen Tonen mit in der Reihenfolge zunehmendem Grobkornanteil seien hier genannt [8]:

- Süßwassermolassen - entstanden durch Ausschlämmung der kalkreichen Grundmoräne während des nordischen Inlandeises mit anschließender langsamer Sedimentation in Staubecken
- vorwiegend kaolinitische Flaschentone - entstanden durch Erosion von Granit mit abschließender Sedimentation in Binnenseen
- mehr Grobkorn enthaltene Marschentone - als küstennahes Sediment in einem flachen Schelfmeer entstanden
- grobkörnige Letten aus dem Zechstein, Buntsandstein und Keuper - entstanden unter küstennahen sandigen Bildungsbedingungen

### 1.1.2 Strukturaufbau der Tonminerale

Die Strukturen der Tonmineralkristalle sind für die Aufstellung einer Gliederung und die Deutung der charakteristischen Eigenschaften von grundlegender Bedeutung. Atome und Ionen ordnen sich als Gitterbausteine der Minerale so an, dass zwischen ihnen nur möglichst geringe Zwischenräume verbleiben. Die Zahl der ein Zentralatom im gleichen Abstand umgebenden Ionen wird durch die Größenbeziehungen zwischen den Gitterbausteinen bestimmt (Bild 2). Ionenradienquotienten von 0,2 bis 0,4 bedingen die Viererkoordination. Bei einem Ionenradiusverhältnis zwischen 0,4 und 0,7 ergibt sich eine Sechserkoordination.

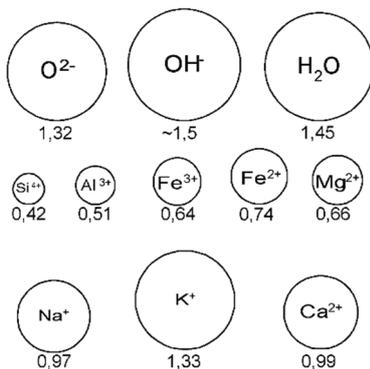


Bild 2: Ionenradien von Tonmineralbausteinen in Å-Einheiten [20]

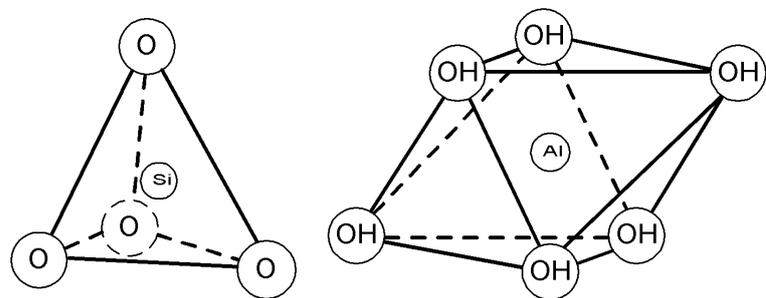
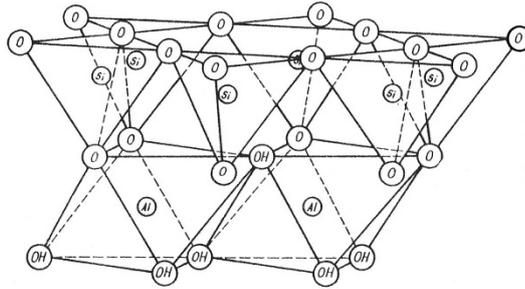


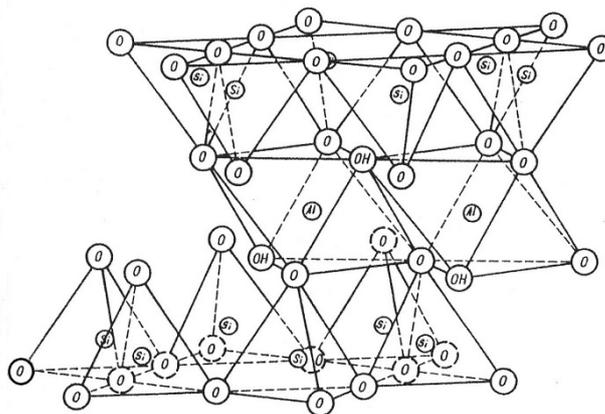
Bild 3: Si-Tetra- und Al-Oktaeder als Grundbausteine der Tonminerale

Das Siliziumatom ist im Vergleich mit anderen Atomen so klein, so dass nur 4 andere Atome herum angelagert werden können. Siliziumatome haben keine Anziehungskraft zueinander, jedoch eine große Affinität gegenüber dem etwa 3,5-fach größeren Sauerstoffatom. Der Grundbaustein der Silikatchemie ist somit der Silizium-Sauerstoff-Tetraeder. Auf Grund des Sauerstoff-Aluminium-Ionenradienquotienten von 0,4 kann Aluminium sowohl in Vierer- als auch in Sechserkoordination auftreten. Die wesentlich größeren Na-, Ca- und K-Ionen werden von 12 Sauerstoffionen umgeben. Die  $SiO_4$ -Tetraeder sowie die  $Al(O,OH)_6$ - oder  $Mg(O,OH)_6$ -Oktaeder bilden, zu nahezu unendlichen ebenen Schichten aneinandergereiht, die Baugruppen der Schichtgittersilikate (Bild 3 und 4) [20]. Die nicht gesättigten negativen Ladungen der **Tetraederschichten** ermöglichen über Brückensauerstoffionen eine Verbindung mit den **Oktaederschichten**. Eine Oktaederschicht kann mit einer oder zwei Tetraederschichten verbunden sein. Die sich daraus ergebenden Schichtfolgen, welche auch als Schichtpakete bezeichnet werden, ermöglichen eine weitere Gliederung der Tonminerale (Tabelle 3). Während bei den **Zweischichtmineralen** eine gleichgerichtete Folge aller Tetraederschichten vorliegt, sind bei den **Drei- und Vierschichtmineralen** jeweils zwei aufeinanderfolgende  $SiO_4$ -Schichten entgegengesetzt angeordnet (Bild 4). Da die Bindungskräfte der Brückensauerstoffionen zwischen den Schichten geringer sind als zwischen den Atomen, werden diese eher aufgebrochen. Dadurch entsteht die vorwiegend plättchenförmige Ausbildung der

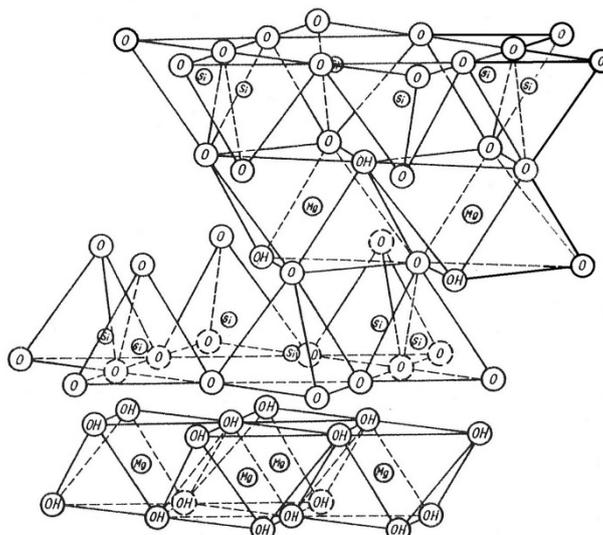
Tonmineralpartikel. In der Mineralstruktur der Vierschichttonminerale der Chloritgruppe sind in die Oktaederschichten anstatt des Aluminiums Magnesiumatome eingebettet. Auf ein Dreischichtpaket, die „Talkschicht“, folgt eine einzelne Oktaederschicht, die „Brucitschicht“ (Bild 3 und 4). Bei den Tonmineralen mit Wechsellagerungsstrukturen (mixed-layer-Tonminerale) liegt eine regelmäßige oder eine statistische Folge von verschiedenen Dreischichtmineralen oder ein Übereinanderliegen von Zweischicht- und Dreischicht- oder von Dreischicht- und Vierschichtpaketen vor. Durch Austausch der Silizium- und Aluminiumatome können in die Gitterstruktur auch andere Atome wie Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Titan, Mangan oder Eisen eingebunden werden. Daneben sind in Spuren eine Reihe weiterer Elemente nachweisbar. Die eingelagerten Elemente verändern nachhaltig die Morphologie und damit die Fertigungseigenschaften der Tonrohstoffe.



Zweischichtgitterstruktur  
(Kaolinit-Gruppe)



Dreischichtgitterstruktur  
(glimmerähnliche Tonminerale, Smectit-Gruppe, Vermiculit)



Vierschichtgitterstruktur  
(Chlorit-Gruppe)

Bild 4: Schichtgittertypen der Tonminerale [20]

### 1.1.3 Eigenschaften der Tonrohstoffe

Die stofflichen Eigenschaften eines Tonrohstoffes wie der Mineralbestand, die **chemische Zusammensetzung**, die **Korngrößenverteilung** und das **Kolloidalverhalten** (griechisch *kollodes*, „leimartig“, „klebrig“) werden als Primäreigenschaften bezeichnet, da sie die fertigungstechnischen Sekundäreigenschaften wie das **Formgebungs-, Trocknungs-, Brenn- und Scherbenverhalten** bestimmen. Bei natürlichen Rohmaterialien hängen die chemische Zusammensetzung und das Kolloidalverhalten direkt und die Korngrößenverteilung bedingt vom Mineralbestand ab (s. a. Pkt. 1.1.4). Die grundlegende Beschreibung, Einteilung und Bewertung von Tonrohstoffen erfolgt darum über deren Tonmineralbestand. Die häufig ebenfalls zur Bewertung von Tonrohstoffen herangezogene chemische Analyse kann nur als Hilfsmittel zur Mineralbestimmung angesehen werden, da sie wegen der in allen Nichtton- und Tonmineralen mehr oder weniger gleichzeitig enthaltenen chemischen Verbindungen allein keinen Hinweis zum Mineralbestand liefert. Sie gibt jedoch wertvolle Hinweise zum Sinterverhalten und zur Feuerstandfestigkeit der Rohstoffe ab etwa 900 °C.

Tabelle 3: Einteilung und Primärdaten von Tonmineralen [14, 20, 22, 27, 34, 48, 50, 62]  
(\* - mittlere Korngröße bei 50 % Summendurchgang aus Bild 12)

Mineralgruppe	Mineralname (weitere Minerale der Gruppe)	Schichtgittertyp	Farbe	Härte nach Mohs [-]	Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]	mittlere Korngröße *) [µm]	spezifische Oberfläche BET [m <sup>2</sup> /g]	Kationenaustauschkapazität [mmol/kg]
Kaolinit-Gruppe	Kaolinit (Dickit, Nakrit)	Zweischichtminerale (Kombination aus einer Oktaeder- mit einer Tetraederschicht)	weiß	2 - 2,5	2,6	200	1 - 22	3 - 15
	Fireclay		gelb	1	2,6	10	20 - 38	10 - 18
	Halloysit		weiß	1 - 2	2,6	10	3 - 15	5 - 10
	Hydrohalloysit		gelb	1 - 2	2,2	-	-	40 - 50
Glimmer	Muskovit/ Sericit	Dreischichtminerale (Kombination aus einer Oktaeder- mit zwei Tetraederschichten)	weiß	2 - 2,5	2,7 - 2,9	7	1 - 10	3 - 15
Glimmer-ähnliche Tonminerale	Illit		gelb	1 - 2	2,6 - 2,9	2	30 - 90	20 - 50
	Seladonit/ Glaukonit		grün	2 - 2,5	2,2 - 2,9	30	10 - 30	10 - 20
Smectit-Gruppe	Montmorillonit (Beidellit, Nontronit, Saponit)		grau	1 - 2	1,7 - 2,7	2	70 - 140	60 - 150
Vermiculit	Vermiculit	grün	1 - 1,5	2,4 - 2,7	300	50 - 80	110 - 200	
Chlorit-Gruppe	Chlorit (Pennin, Chlinochlor, Sudoit)	Vierschichtminerale (Kombination aus zwei Oktaeder- mit zwei Tetraederschichten)	farblos bis grün	2 - 3	2,5 - 4,8	7	10 - 40	3 - 40
Wechsel-lagerungs-minerale (mixed layer)	Rectorit/ Illit-Smectit-Wechsel-lagerung	regelmäßige und unregelmäßige Kombination						
	Corrensit / Wechsel-lagerung aus Chlorit und Smectit							

Im Bild 5 wird der Wirkungsbereich der Primäreigenschaften auf die einzelnen Fertigungsabschnitte angegeben. Die Kolloidaleigenschaften werden durch die Oberflächenladungen der weniger als 100 nm großen Tonmineralteilchen hervorgerufen. Wie klein diese Tonmineralteilchen sind, macht folgender Vergleich deutlich. Würde man einen Fußball auf die Dimension der Erdkugel vergrößern, so wäre ein kolloidales

Tonmineralteilchen nur etwa 1  $\mu\text{m}$  groß. Die **spezifischen Oberflächen** der Nano-Tonmineralteilchen sind ebenfalls beachtlich. Die Fläche des Mittelkreises im Fußballfeld mit einem Radius von 9,15 m hat eine Fläche von 263  $\text{m}^2$ . Dieselbe Oberfläche findet in fünf Gramm Tonsubstanz, also in einem Würfel mit einer Kantenlänge von etwa 13 mm, Platz. Aufgrund der geringen Größe der kolloidalen Tonmineralpartikel bestehen diese nur aus wenigen Atomschichten, deren Oberflächen negativ geladen sind. Diese Oberflächenaktivität führt dazu, dass sich Wassermoleküle anlagern und um die einzelnen Teilchen eine mehr oder weniger große Wasserhülle bilden (Bild 6). Die Tonpartikel werden dabei vollständig von Wasser benetzt, welches mindestens in den untersten 3 bis 4 Schichten fest durch Adhäsion an der Partikeloberfläche haftet. Die dadurch hervorgerufene Volumenvergrößerung wird als Quellen bezeichnet. Beim umgekehrten Vorgang, dem Wasserentzug durch Trocknen, tritt demgemäß ein Schwinden ein. Beim Montmorillonit dringen die Wassermoleküle auch zwischen die Schichtpakete ein und bewirken eine Gitteraufweitung. Der Netzebenenabstand senkrecht zu den Schichtpaketen wird so beim Montmorillonit in etwa verdoppelt.

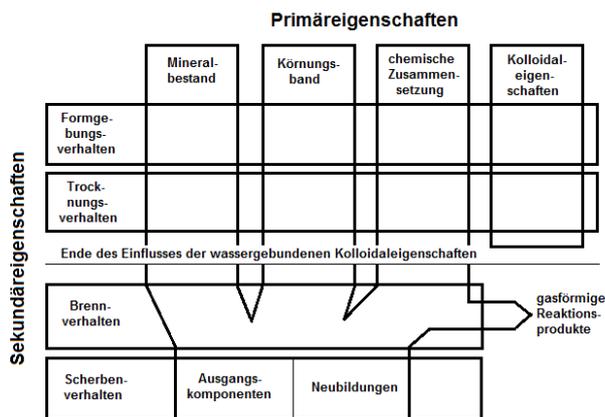


Bild 5: schematische Darstellung der Verknüpfung der Primär- und Sekundäreigenschaften tonkeramischer Massen

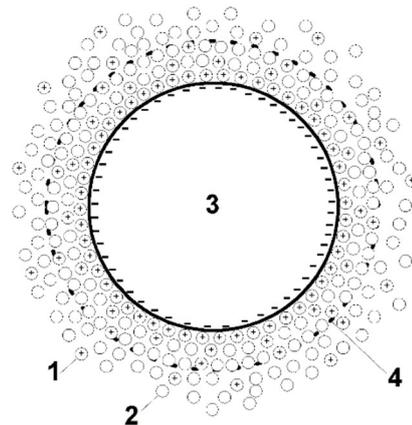


Bild 6: Tonteilchen mit einer Doppelschicht aus fest haftenden und beweglichen Wassermolekülen (1-hydratisiertes Kation, 2-Wassermolekül, 3-Tonmineralteilchen, 4-Grenzbereich der festhaftenden Kationen)

Neben Wasserdipolen können sich an den Oberflächen der Tonmineralteilchen auch Kationen aus Lösungen binden. Die unterschiedlichen Werte für die Kationenaustauschfähigkeit in Tabelle 3 sind in erster Linie auf die natürlichen Schwankungen der spezifischen Oberflächen und damit auch Korngrößen der Tonminerale zurückzuführen. Die vorwiegend plättchenförmigen Tonmineralteilchen besitzen auch an den anteilmäßig stark zurücktretenden seitlichen Bruchkanten einen Ladungsüberschuss. An diesen Bruchkanten können sowohl Kat- als auch Anionen angelagert werden. Tonminerale haben somit die Eigenschaft, verschiedene Ionen aus Lösungen zu binden. Diese nur durch schwache Bindungskräfte festgehaltenen Ionen können leicht gegen andere Ionen der Lösung ausgetauscht werden. Dieser Austausch wird als **Ionenaustausch** bezeichnet.

Die Art der **Ionenbelegung** ist für das plastische und Fließverhalten eines Tones von Bedeutung. Es ist möglich, eine vom Mineral- und Wassergehalt her identische kaolinitische Masse mit unterschiedlichen Kationen anzureichern, wobei einmal eine plastische Tonmasse und andernfalls ein Gießschlicker entsteht. Der Unterschied besteht nur darin, dass die Kaolinitteilchen einmal mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und im anderen Fall mit  $\text{Na}^+$ -Ionen belegt sind. Da das Kalzium-Ion zwei positive Ladungen besitzt, kann es auch zwei Kaolinitplättchen aneinander binden und damit eine als **Kartenhausstruktur** [10, 20, 59] benannte Gerüstbildung ermöglichen (Bild 7). Die Bildung einer Kartenhausstruktur, bei welcher sich bevorzugt die Kanten mit den Flächen der Tonmineralpartikel verbinden, findet vor allem bei niedrigen pH-Werten im sauren Bereich statt. In den Lücken des Gerüsts wird das Wasser eingelagert. Auch nach dem Trocknen bleiben die Porenräume im Kartenhausgerüst erhalten. Das Natrium-Ion besitzt nur eine positive Ladung und schirmt damit die nach außen wirksame negative Ladung der Tonmineralteilchen ab. Somit wird keine Verbindung zwischen den Tonmineralteilchen hergestellt und die Teilchen gleiten durch die sie umgebenden Wassermoleküle ohne große Behinderung aneinander vorbei (Bild 8). Deshalb ist die mit  $\text{Na}^+$ -Ionen belegte Masse flüssig. Beim Ansaugen

des Schlickers an die Gipsform legen sich die Tonmineralplättchen in einer Art Bänderstruktur eng aufeinander und bilden so einen kompakten festen Scherben. In der Praxis liegt stets eine Kombination beider Strukturen vor. Beim Montmorillonit führt wegen intrakristalliner Quellungsvorgänge – im Gegensatz zum Kaolinit und Illit – eine Belegung mit  $\text{Na}^+$ -Ionen gegenüber  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu einer steiferen Masse. Die Bindungskräfte, welche die Kartenhausstruktur kaolinitischer Tonrohstoffe aufrechterhalten, werden beim Überschreiten einer kritischen von außen aufgetragenen Krafteinwirkung (Anlasswert) aufgebrochen und die keramische Masse beginnt zu fließen solange die Krafteinwirkung andauert (Bild 73). Nach Beendigung der Krafteinwirkung koppeln die Teilchen erneut an und die Masse verhartet in der Form, welche sie in dem Moment der Unterschreitung der kritischen Spannung hatte. Dieser Vorgang, bei dem sich unter Krafteinwirkung bei Überschreitung einer kritischen Fließgrenze eine bleibende Formveränderung vollzieht, wird als Plastizität oder Bildsamkeit bezeichnet und gilt als charakteristisches Merkmal von Tönen. Natürliche Tonvorkommen sind aufgrund ihrer Genese vorwiegend mit Kalzium-Ionen belegt und weisen damit plastische und nicht flüssige Eigenschaften auf. Jedoch können die im Anmachwasser gelösten Alkali- oder Erdalkali-Salze einen weiteren Einfluss ausüben [765].

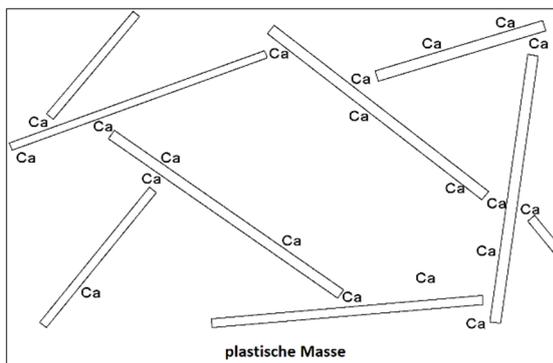


Bild 7: Kartenhausstruktur der Tonmineralteilchen in plastischen Tönen

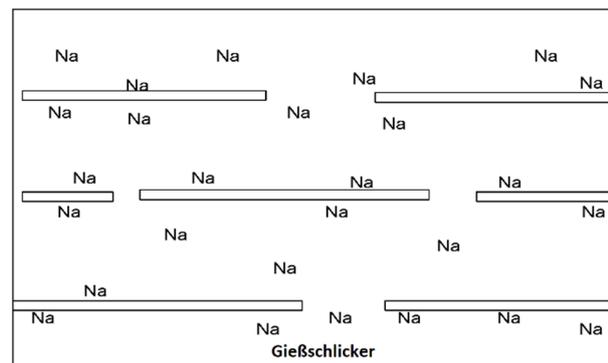


Bild 8: Bänderstruktur der Tonmineralteilchen in Gießschlickern

Die aufgrund der oberflächenaktiven Eigenschaften der kleinsten Tonmineralplättchen hervorgerufenen Kolloidaleigenschaften sind somit maßgeblich für die Plastizität, die Trocknungsempfindlichkeit sowie die **Trockenbiegefestigkeit und -schwindung** verantwortlich. Diese Kolloidaleigenschaften verlieren sich nach Erwärmung der Tonminerale auf etwa 300 °C vollständig. Ein bis zu dieser Temperatur erwärmter Ton lässt sich nicht mehr mit Wasser anmachen und ist danach auch nicht mehr plastisch. Die Einflüsse der mineralogischen Zusammensetzung und der Korngrößenverteilung bleiben bei Erhitzung über 300 °C zumindest solange erhalten, bis sich die thermischen Stoffumwandlungen vollzogen haben. Mit den Stoffumwandlungen wie der Dehydratisierung der Tonminerale um 450 bis 850 °C, der **Entsäuerung** der Karbonate zwischen 650 und 900 °C, der Tonmineralzersetzung und Mineralneubildung und dem Beginn von Teilschmelzen entstehen neue Gefügestrukturen, in denen außer Quarz als eine der primären Hauptkomponenten kaum noch andere Primärkomponenten übrig bleiben. Mit dem fließenden Übergang zu Teilschmelzen ab 800 °C stehen die neugebildeten Mineralphasen zunehmend nur noch mit der chemischen Zusammensetzung in Beziehung, um ab etwa 1100 °C fast gänzlich von dieser abzuhängen. Reiner Quarz (Kieselsäure)  $\text{SiO}_2$  schmilzt bei 1713 °C und wird in den chemischen Analysen mit einem Anteil von 45 bis 75 M.-% als Hauptbestandteil der Tone ausgewiesen. Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als zweiter Hauptbestandteil mit einem Anteil von 10 bis 35 M.-% schmilzt ohne Anwesenheit anderer Elemente erst bei 2050 °C. Die **Feuerstandsfestigkeit** der Tone und Massen ist oberhalb von 1100 °C neben dem Gehalt an Silizium- und Aluminiumoxid als Gerüstbildner von dem Gehalt an **Flussmitteln** abhängig. Als Flussmittel wirken Feldspäte, eine Reihe von Alkali- und Erdalkaliverbindungen, Borverbindungen sowie Blei- und Eisenoxide. In Bezug auf die Kieselsäure  $\text{SiO}_2$  lässt sich eine Schmelzbarkeitsreihe aufstellen:



Bleioxid  $\text{PbO}$  ist dabei das stärkste Flussmittel, welches neben  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  ein wichtiger Bestandteil auch in der Glasherstellung ist. Es gibt kaum einen natürlichen Tonrohstoff, welcher aufgrund seiner Genese nicht über Flussmittel verfügt. Aus diesem Grund erreichen die meisten natürlichen Tonrohstoffe schon nach dem Brand

bei 900 bis 1000 °C Festigkeiten, die mit Gesteinen vergleichbar sind. Im keramischen Scherben werden neben dem restlichen nicht umgesetzten Quarz, Feldspat und Muskovit vor allem amorphe Silikate (**Schmelzphase** als Produkt der nassen **Sinterung**) sowie in untergeordnetem Maße je nach Ausgangsstoffbestand verschiedene Mineralneubildungen (**Anorthit**, Kalziumaluminat- und -silikate, **Mullit**, **Plagioklas**, **Hämatit**, **Orthoklas**, Diopsit, **Cristobalit**, **Gehlenit** und **Spinell**, s. a. Pkt. 1.2.4.1.1) gefunden.

#### 1.1.4 Korngestalt, Kornverteilung und chemische Zusammensetzung der Minerale

Die Minerale weisen je nach ihrer Entstehungsgeschichte unterschiedliche Kristallisationsgrade, Kornausbildungen und chemische Zusammensetzungen auf. Das Rasterelektronenmikroskop REM ermöglicht die direkte Bestimmung von Korngröße und Korngestalt der Minerale [13].

Die Kaolinminerale gehören zu den chemisch reinsten und vergleichsweise größten Tonmineralen. Sie werden als Rohstoff in der Feinkeramik aber auch zur Herstellung von Kunstdruckpapier genutzt. Der theoretische Aluminiumgehalt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von Kaolinit liegt bei vergleichsweise hohen 39,5 %. Häufig ist der auf primärer Lagerstätte liegende Kaolinit in einer kristallin gut ausgebildeten sechseckigen (hexagonalen) Form anzutreffen (Bild 9 a). Kaolinit kann sogar geldrollenartige wurmförmige Plattenstapel mit einer Größe von mehreren 100  $\mu\text{m}$  bilden (Bild 9 b). Derartige große Partikel weisen ohne Aufbereitung keine kolloidalen und damit für Tonminerale typischen Eigenschaften mehr auf.

In grobkeramischen Massen wird meistens ein wesentlich feinerer fehlgeordneter Kaolinit angetroffen. Als Bezeichnung für die Kaolinitvarietät hat sich im deutschsprachigen Raum die Bezeichnung **Fireclay** etabliert. Dagegen bezeichnet der Begriff Fireclay im englischsprachigen Raum einen vorwiegend fehlgeordneten kaolinitischen Ton mit hoher Feuerbeständigkeit zur Herstellung von Feuerfestartikeln, der allerdings auch andere Mineralien enthalten kann. Die Kornform des Fireclays weist nur noch fragmentarisch auf die gut ausgebildete Form des Kaolinit hin (Bild 9 c). Das Mineralgitter des Fireclays besteht gegenüber dem Kaolinit aus mehr ungeordneten Schichtfolgen. Zugleich besitzt Fireclay größere Eisen-, Titan- und Kaliumoxidgehalte. Der ebenfalls zur Kaolinitgruppe gehörige Halloysit ist stabförmig und häufig sogar hohl wie ein Rohr ausgebildet (Bild 9 d).

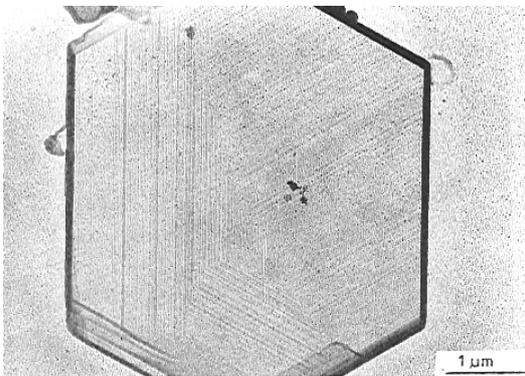


Bild 9 a: sechseckiges Kaolinitplättchen

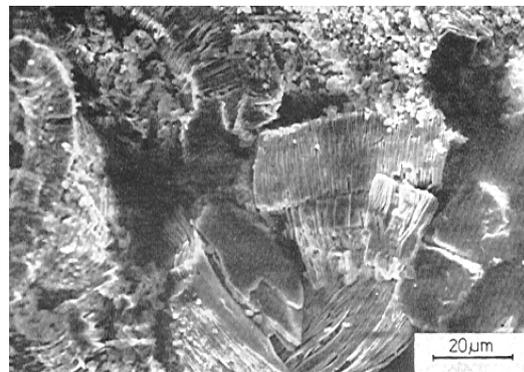


Bild 9 b: Kaolinit im Geldrollenstapel

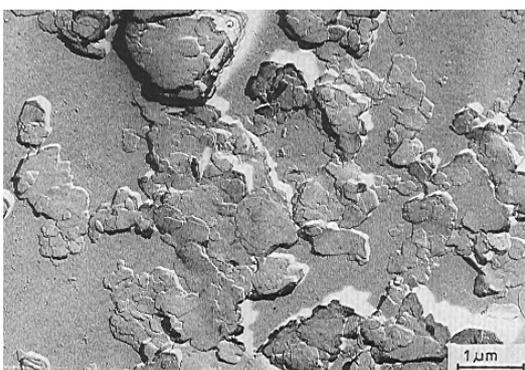


Bild 9 c: Fireclay

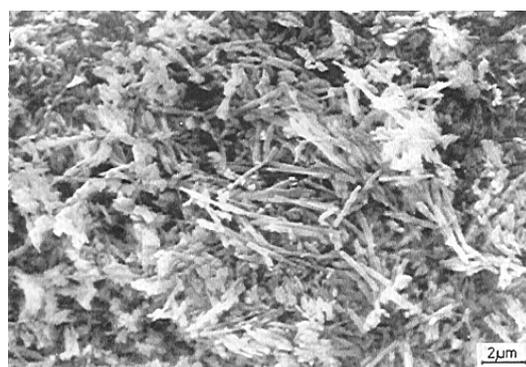


Bild 9 d: Halloysit

Bild 9 a bis d: elektronenmikroskopische Aufnahmen von Tonmineralen nach HENNING und STÖRR [31]

Muskovit, welcher in einer feinschuppigen Form Sericit genannt wird, ist ein witterungsbeständiges Glimmermineral. Glimmer dient in der Industrie als elektrisches Isolationsmaterial. Biotit als eisenreicher Glimmer ist wegen seiner schnellen Verwitterung in Sedimenten selten vertreten. Glimmer sind keine Tonminerale. Durch Hydrolyse der Glimmer bilden sich jedoch die glimmerartigen Tonminerale wie Illit (bei Korngrößen  $> 20 \mu\text{m}$  auch Hydroglimmer genannt), **Glaukonit** und **Seladonit**. Glimmer (Muskovit) und glimmerähnliche Tonminerale sind nahezu immer gemeinsam in Tonproben enthalten. Die glimmerähnlichen Tonminerale unterscheiden sich von den vollständigen Glimmern ( $\text{K}_2\text{O} = 11,68 \%$ ) durch ihren geringeren Kaliumgehalt ( $\text{K}_2\text{O}$  von 4 bis 10 %). Zudem enthalten die glimmerähnlichen Tonminerale mehr oder weniger Eisen. Seladonit und Glaukonit können Eisengehalte von bis zu 28 % aufweisen [20] und färben so den Scherben nach dem Brand intensiv rot (Tabelle 4). Beide Minerale sind häufig Hauptbestandteile von Ziegeltonen. Seladonit und Glaukonit treten meistens in leistenförmigen manchmal auch radialstrahligen Partikeln vorwiegend im Schluffbereich von 2 bis  $63 \mu\text{m}$  auf (Bild 9 e). Glaukonit kann sogar Bällchen mit einer Korngröße von über  $100 \mu\text{m}$  bilden [16] (Bild 9 f). Dagegen bildet der feinere eisenärmere Illit-Plättchen mit unregelmäßig geformten unscharfen Rändern oder faserigen Strukturen aus (Bild 9g) [30].

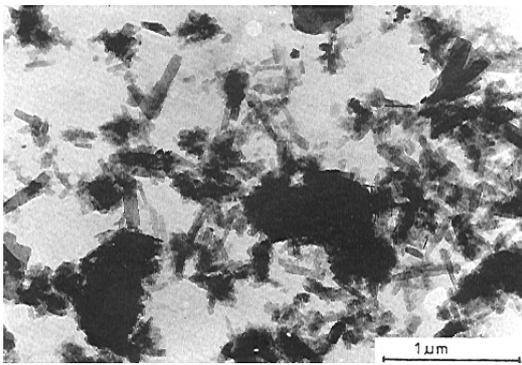


Bild 9 e: Seladonit

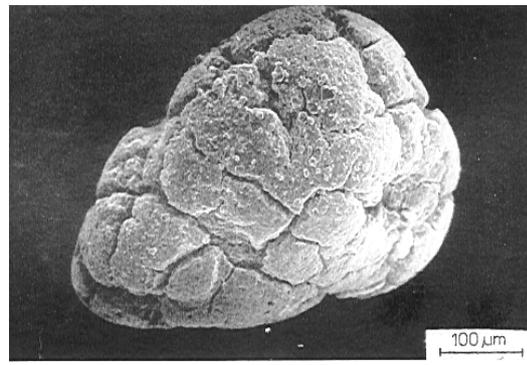


Bild 9 f: Glaukonitkorn

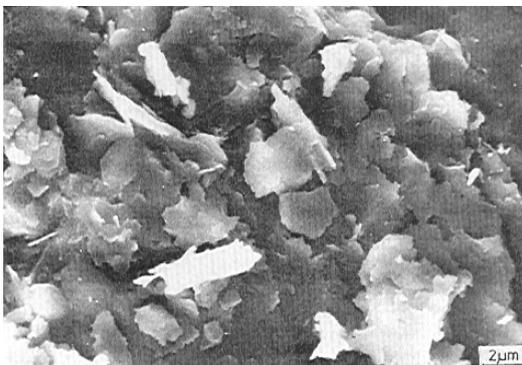


Bild 9 g: Illit

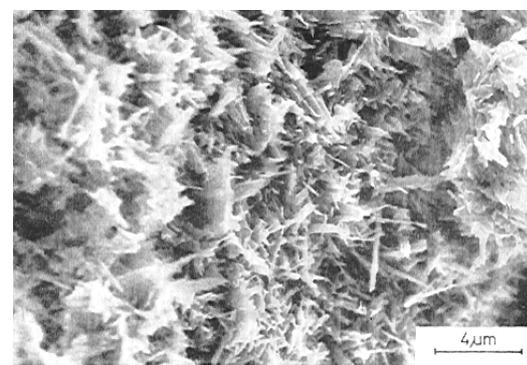


Bild 9 h: feinfaseriger Montmorillonit

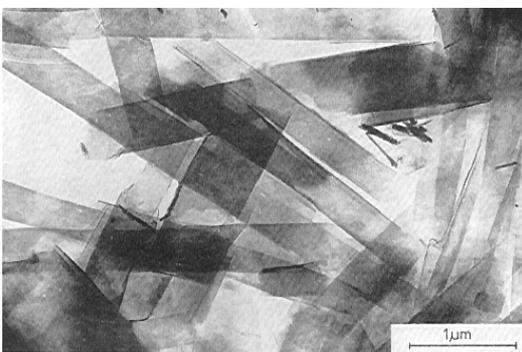


Bild 9 i: plättchenförmiger Montmorillonit

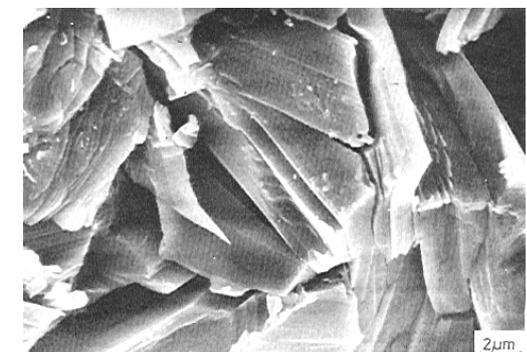


Bild 9 j: Chlorit

Bild 9 e bis j: elektronenmikroskopische Aufnahmen von Tonmineralen nach HENNING und STÖRR [31]

Aus der Smectitgruppe wird in Tonen als häufigstes Mineral der Montmorillonit gefunden. Montmorillonit ist der Hauptbestandteil von **Bentoniten** (Ca-Montmorillonit), welche bevorzugt als Formsandbildner in der Gießertechnik, als Bohrspülung bei der Erdölförderung, zur Deponieabdichtung oder als Bleicherde (Na-Montmorillonit) verwendet werden. Der innerkristallin quellfähige Montmorillonit kommt auf dem Festland vorwiegend als Ca- oder bei marinem Ursprung auch als Na-Montmorillonit vor und besteht aus extrem kleinen faserigen oder wolkenartigen Plättchen (Bild 9h). Nur bei größeren Partikeln treten deutliche Begrenzungen der Kornform mit teilweisen geknickten oder gefalteten Ecken auf (Bild 9i). Ähnlich wie der Illit besteht der Montmorillonit nicht als Einkristall, sondern oft nur aus wenigen Elementarschichten und reicht nahe an atomare Dimensionen heran [20]. Die Korngröße des Montmorillonits ist noch kleiner als beim Illit. Der Montmorillonit ist damit das Tonmineral mit den in der Regel kleinsten Korngrößen überhaupt. Diese Aussage verdeutlicht seine Sonderposition innerhalb der Tonminerale, welche sich auch in seiner hervorragenden Plastizität und Trockenbiegefestigkeit, aber auch seiner großen Trockenschwindung und Trocknungsempfindlichkeit widerspiegelt (Pkt. 1.2.3). Montmorillonit weist mit bis zu 66 %  $\text{SiO}_2$  den größten Siliziumgehalt der Tonminerale auf. Daneben sind im Montmorillonit ähnlich wie bei den glimmerartigen Tonmineralen kleinere Mengen an Magnesiumoxid  $\text{MgO}$  von 2,0 bis 9,0 % enthalten. Vermiculit tritt vorwiegend als vergleichsweise großes Makrokristall in Plattenstapeln auf. Charakteristisch für Vermiculit ist, dass er sich bei Erhitzung über 300 °C auf das 20 bis 30-fache seines ursprünglichen Volumens aufbläht. Aufgrund dieser Eigenschaft wird Vermiculit als Isolationsmaterial eingesetzt. Vermiculit verfügt über große Magnesiumgehalte  $\text{MgO}$  von 14 bis 32 %. Chlorite zeigen einen breit gefächerten Chemismus ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  15 bis 52 %,  $\text{MgO}$  0 bis 34 %) und sind in ihrer Ausformung als schiefrige Plättchen mit unregelmäßigen Umrissen (Bild 9j) vorwiegend in der Korngrößenfraktion 1 bis 20  $\mu\text{m}$  anzutreffen (Bild 11).

Bei den Nichttonmineralen ist der Quarz mit Gehalten von 5 bis 60 % in natürlichen Tonvorkommen einer der Hauptbestandteile von Tonen und Lehmen. Durch die Umlagerung auf sekundärer Lagerstätte kommt der Quarz vorwiegend im Schluffbereich (Bild 10 und 13) vor und ist damit so fein, dass er wie die Tonminerale mit dem bloßen Auge nicht wahrgenommen werden kann. Eisenminerale wie **Pyrit**, **Goethit**, Hämatit und **Siderit** sind häufige Begleiter von Ziegeltonen. Die Eisenminerale sind wie der Quarz vorwiegend im Schluffbereich anzutreffen. Einzelne Kristalle erreichen dabei sogar eine kolloidale Größe. Daneben sind in allen Ziegelmassen Feldspäte (Anorthit, Orthoklas, Albit) sowie - abhängig von den Bildungsbedingungen - auch biogene Karbonate (Kalzit, Dolomit, Magnesit) im Schluffbereich nachweisbar.

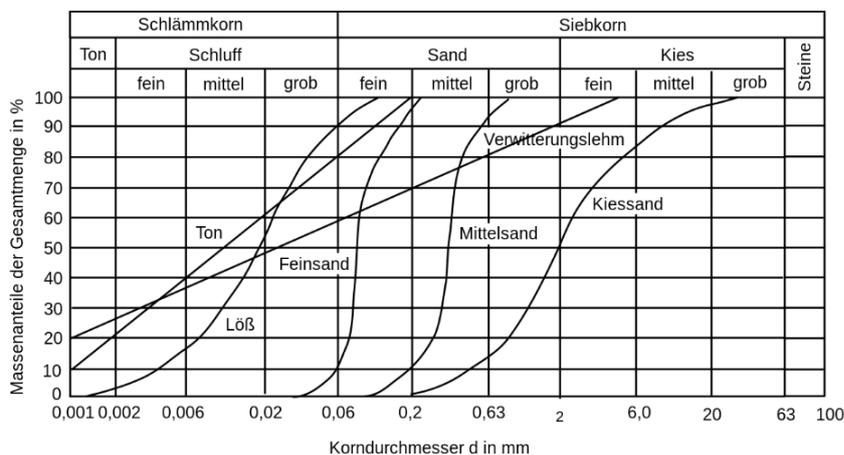


Bild 10: Einteilung der Böden in Korngrößenbereiche nach EN ISO 14688 mit einigen Durchgangssummenkurven verschiedener Bodenarten [61]

Rasterelektronenmikroskope sind nur in speziell eingerichteten Laboren verfügbar. In der Praxis haben sich zur Untersuchung von Korngrößenverteilungen die Naßsieb- und **Sedimentationsanalyse** etabliert [145]. Die in letzter Zeit häufiger in Anwendung kommenden **Lasergranulometer** und Multisizer liefern vor allem für die kleinsten Fraktionen der Tonmineralpartikel keine mit der Sedimentationsanalyse vergleichbaren Messwerte [50, 146 - 148]. Wegen der vorwiegend plättchenförmigen Ausbildung der Tonminerale mit einem Durchmesser-/Dickenverhältnis von  $> 5$  (Kaolinit 5 bis 25, Seladonit 25 bis 100, Montmorillonit 100 bis 300) gibt es unterschiedliche Definitionen zur Festlegung des Durchmessers. Die Nass-Siebanalyse wird im keramischen Labor vielfach zwischen Siebweiten von 0,063 bis 4 mm durchgeführt (Bild 10). Je nach runder, plättchen- oder leistenförmiger Kornform passieren die Partikel mehr oder weniger ungehindert die quadratischen Sieböffnungen. Dadurch können Verschiebungen in den gemessenen Korngrößenfraktionen je nach Kornform

auftreten. Da die untersuchten Korngrößenfraktionen bei der Sieb- und Sedimentationsanalyse jedoch einen Bereich von 4 Größenordnungen umfassen, ist der Fehler durch die Kornform bei der Ermittlung des Korndurchmessers von untergeordneter Bedeutung. Bei der unterhalb von 0,063 mm zum Einsatz kommenden Sedimentationsanalyse (beispielsweise mit einem Sedigraph) wird der äquivalente Korndurchmesser nach dem STOKES'schen Gesetz – dem Fallgesetz von Kugeln in einer ruhenden Flüssigkeit – ermittelt. Zur Bestimmung, in welchen Korngrößenfraktionen die verschiedenen Ton- und Nichttonminerale vorkommen, wird in einer statistischen Analyse an 151 untersuchten Tonproben ([48] s. a. Pkt. 1.2.1) die Korrelation zwischen dem Anteil der jeweiligen Kornfraktion und dem Mineralbestand untersucht. Dabei werden in den einzelnen Fraktionen Korrelationskoeffizienten zwischen 0,6 und 0,8 erhalten. Die Korrelationskoeffizienten deuten somit auf eine große Korrelation zwischen Mineralbestand und den Anteilen in den jeweiligen Kornfraktionen hin. Die Minerale kommen also mit ziemlicher Sicherheit in vorhersagbaren Korngrößenbereichen vor. Die erhaltenen Korrelationskoeffizienten zwischen 0,6 und 0,8 sind jedoch geringer als die sehr großen Korrelationskoeffizienten, welche bei der statistischen Analyse der Biegefestigkeit, Wasseraufnahme und Brennschwindung erhalten werden (s. a. Pkt. 1.2).

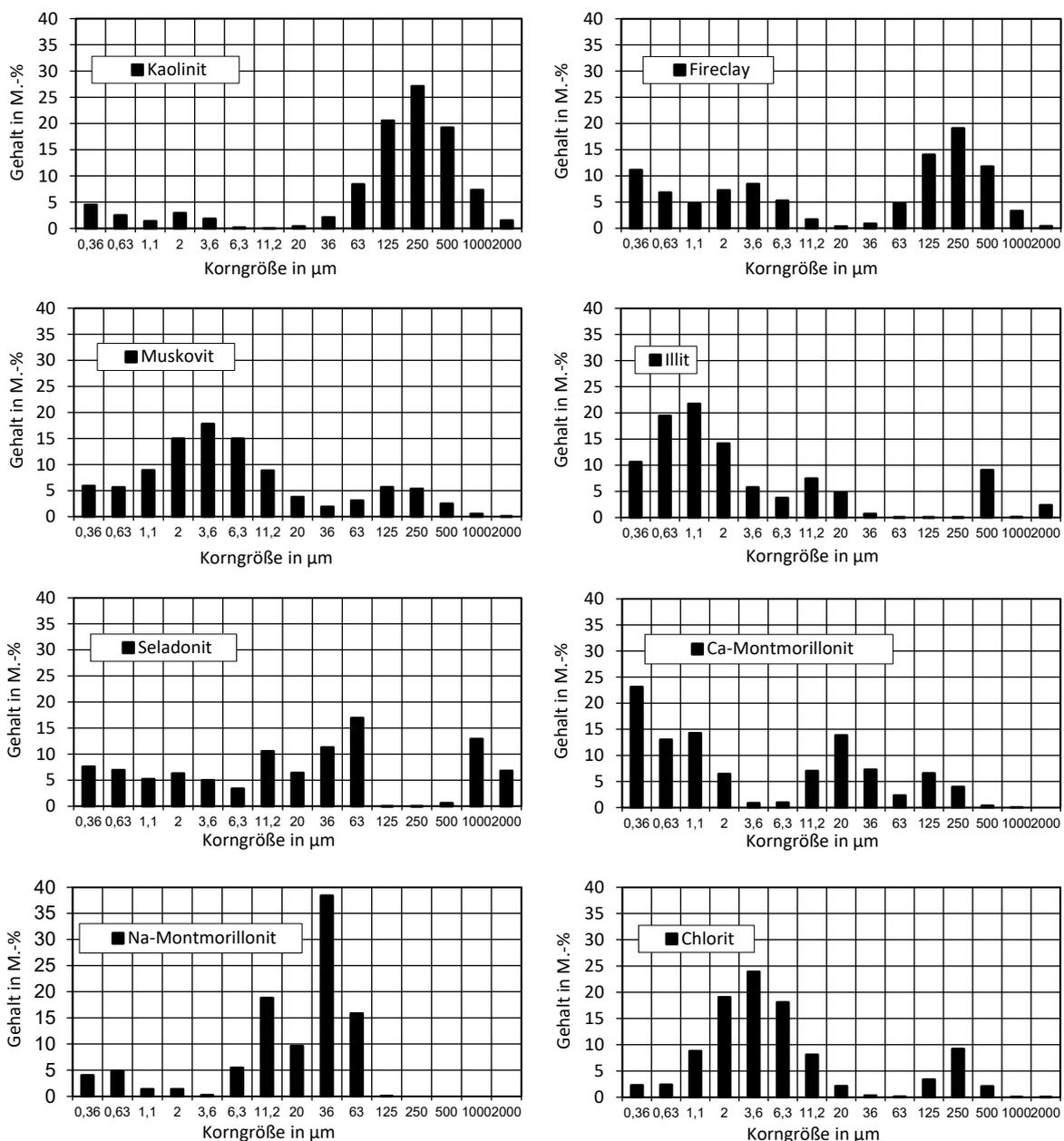


Bild 11: Kornklassenhistogramme der Glimmer und Tonminerale (statistische Mittelwerte von 151 Tonrohstoffen [48])

Für eine zusammenfassende und übersichtliche Darstellung der mittels Sieb- und Sedimentationsanalyse erhaltenen Korngrößenverteilung hat sich die einfach logarithmische Darstellung in einem **Kornklassenhistogramm** bewährt (Bild 11). Werden natürlich entstandene Korngrößenpopulationen in ein Kornklassenhistogramm eingetragen und die jeweiligen Werte der Kornfraktionen mit einer Linie verbunden, so nähern sich die Populationen in der Regel einer GAUSS'schen Normalverteilung an. In einem zweiten Berechnungsschritt wurde deshalb mit dem Programm ORIGIN [60] die Korngrößenverteilung der Minerale auf eine GAUSS'sche Normalverteilung hin untersucht. Dabei wurde für die Tonminerale festgestellt, dass jedes der Tonminerale mindestens in 2 voneinander streng getrennten Korngrößenbereichen vorkommt, also in einer **bimodalen** häufig aber auch in einer **polymodalen Kornverteilung** vorliegt.

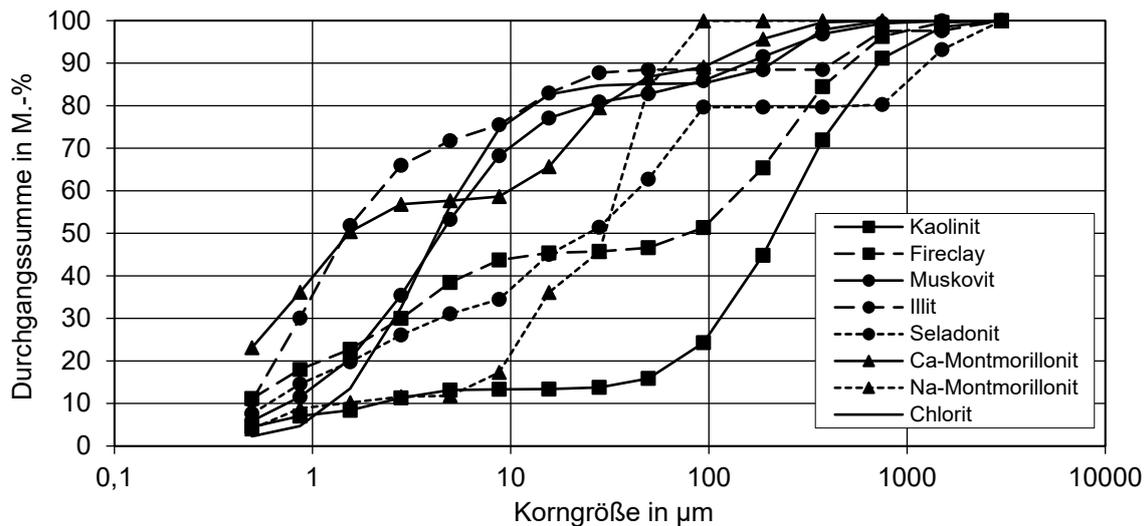


Bild 12: Durchgangssummenkurven der Tonminerale (statistische Mittelwerte von 151 Tonrohstoffen [48])

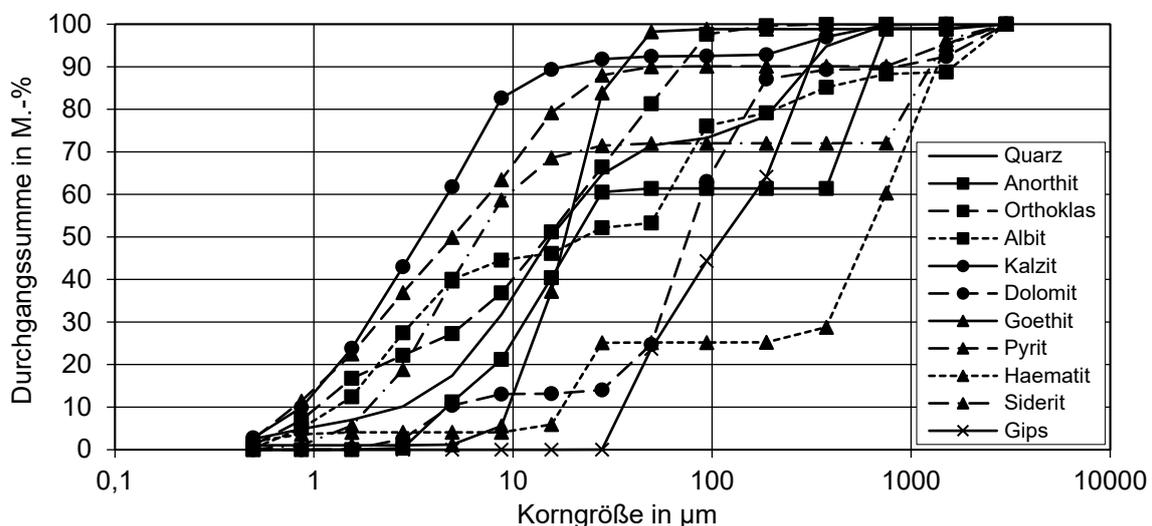


Bild 13: Durchgangssummenkurven der Nichttonminerale (statistische Mittelwerte von 151 Tonrohstoffen [48])

Die Maximalwerte von 2 Modi liegen dabei in der Regel um 2 Größenordnungen – also etwa um den Faktor 100 – voneinander entfernt. Eine reine bimodale Kornverteilung wird für den Vermiculit gefunden. Der Kaolinit, Fireclay, Chlorit und Muskovit weisen 3 und der Ca- bzw. Na-Montmorillonit, Illit und Seladonit 4 Maxima auf. Der Halloysit zeigt in den untersuchten Proben keine sich über mehrere Korngrößenfraktionen entwickelnden Maximalwerte. Das Auftreten von mehreren ausgeprägten Maxima ist auf die naturgemäßen Schwankungen in der Mineralausbildung und Verwitterung aber auch auf die teilweise **diagenetische Verfestigung, Agglomeration** der Tonteilchen und nicht vollkommene Aufgeschlossenheit eines Teils der untersuchten

Proben zurückzuführen. In den Bildern 12 und 13 sind die Durchgangssummenkurven der in den Proben gefundenen Ton- und Nichttonminerale dargestellt. Dabei wird deutlich, dass einige Nichttonminerale wie die Eisenminerale, Karbonate und Quarz neben den Tonmineralen ebenfalls im Tonbereich < 2 µm anzutreffen sind. Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die in natürlichen Tonen und Lehmen häufig vorkommenden Tonminerale und Nichttonminerale sowie deren mittlere chemische Zusammensetzung. In der Anlage 1 sind zudem die Strukturformeln sowie natürliche Variationen der chemischen Zusammensetzungen dargestellt. Tonminerale enthalten neben Silizium- und Aluminium- auch bedeutende Anteile an Alkali- und Erdalkali- sowie Eisenverbindungen. Einzelne Tonminerale weisen oft so große Anteile an einer bestimmten Verbindung auf, so dass sie entscheidend die chemische Zusammensetzung des Rohstoffes prägen:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Kaolinit/Fireclay/Muskovit/Chlorit
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Seladonit/Glaukonit
MgO	-	Chlorit/Vermiculit
K <sub>2</sub> O	-	Muskovit/Illit/Seladonit

Tabelle 4: chemische Zusammensetzung der Ton- und Nichttonminerale in % nach JASMUND [14], SINGER [18], RÖSLER [20], RATZENBERGER [50] und KRAUSE et. al [74] (Mittelwerte von bei 110 °C getrockneten Proben)

Mineral	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	GV
Kaolinit	46,40	39,5	0,09	0,04	0,03	-	0,01	0,03	0,00	13,87
Fireclay	47,55	36,6	1,80	0,09	0,19	-	0,74	0,04	0,19	12,74
Halloysit	46,20	39,84	0,17	0,34	0,02	-	0,02	0,01	0,02	13,38
Muskovit/Sericit	44,70	37,92	-	-	-	-	11,68	-	-	5,70
Illit	53,40	23,70	5,51	0,03	3,07	-	8,00	0,10	0,75	5,33
Seladonit/Glaukonit	56,32	7,25	19,10	0,15	4,22	-	8,89	0,09	0,07	3,91
Montmorillonit	65,12	21,50	3,16	0,14	4,36	-	0,29	0,41	0,22	4,80
Vermiculit	40,47	15,19	8,06	8,57	22,71	0,25	0,09	0,03	0,40	4,23
Chlorit (Sudoit)	32,55	36,10	3,70	0,03	13,42	0,29	0,03	0,02	0,18	13,68
Quarz	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Orthoklas	64,70	18,40	-	-	-	-	16,40	-	-	0,50
Anorthit	43,20	36,70	-	19,95	-	-	-	-	-	0,15
Albit	68,70	19,40	-	-	-	-	-	11,5	-	0,30
Kalzit	-	-	-	56,00	-	-	-	-	-	44,00
Dolomit	-	-	-	30,40	21,90	-	-	-	-	47,70
Magnesit	-	-	-	-	47,80	-	-	-	-	52,20
Siderit	-	-	78,40	-	-	-	-	-	-	21,60
Hämatit	-	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-
Goethit	-	-	89,90	-	-	-	-	-	-	10,10
Pyrit	-	-	66,60	-	-	-	-	-	-	33,40
Gips	-	-	-	32,6	-	-	-	-	-	20,90
Anatas / Rutil	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0	-

### 1.1.5 Analyseverfahren zur Unterscheidung der Mineralvarietäten

Der Illit ist innerhalb der glimmerähnlichen Tonminerale das von der Korngröße her kleinste Tonmineral, so wie es der Fireclay bei den kaolinitischen Tonmineralen ist. Die um den Faktor 15 bis 30 kleineren Korngrößen dieser **Tonmineralvarietäten** innerhalb einer Mineralgruppe führen auch zu anderen fertigungstechnischen Eigenschaften. Aus diesem Grund ist für eine statistische Untersuchung der fertigungstechnischen Eigenschaften von natürlichen Tonvorkommen eine differenzierte Mineralanalyse zur Unterteilung der gröberen und feineren Varietäten einer Tonmineralgruppe unerlässlich. Für eine sichere Unterscheidung der verschiedenen Tonmineralvarietäten sind meistens mehrere Analyseverfahren anzuwenden. Bei der Mineralidentifikation und quantitativen Bestimmung der Mineralanteile liefert die Röntgendiffraktometrie die aussagekräftigsten Ergebnisse, obwohl sie nur eine Abschätzung des Mineralbestandes aufgrund von an Referenzproben ermittelten Kalibrierkurven zulässt. Zur Tonmineralbestimmung müssen dabei mindestens 4 Aufnahmen an unterschiedlich behandelten Pulver- und Sedimentationspräparaten vorgenommen werden [34, 35, 44]:

1. Aufnahme - Pulverpräparat aus zufällig orientiertem Gesteinsmehl für die Übersichtsaufnahme zur Bestimmung der Nichttonminerale
2. Aufnahme - unbehandeltes **Sedimentationspräparat** eingeregelter Aggregate für die Übersichtsaufnahme zur Bestimmung der Tonminerale
3. Aufnahme - mit Ethylenglykol behandeltes Sedimentationspräparat zur differenzierten Bestimmung des Smectit- und Halloysitgehaltes
4. Aufnahme - Erhitzen des Sedimentationspräparates auf 580°C zur Bestimmung des Chloritgehaltes

Neben der röntgenographischen Trennung [35] sind Kaolinit und Fireclay an der charakteristischen exothermen Reaktion in der Differentialthermoanalyse DTA zwischen 900 und 1000 °C zu unterscheiden (Bild 24). Beide Minerale unterscheiden sich im Reaktionsbereich unter oder oberhalb von 950 °C. Wird die Reaktion zwischen 960 bis 1010 °C festgestellt, ist auf grobkörnigen Kaolinit und zwischen 910 bis 940 °C auf Fireclay zu schließen. Bei Anwesenheit von Kalzit in der Probe kann diese exotherme Reaktion jedoch für beide Tonminerale bereits bei Temperaturen von 880 bis 900 °C stattfinden (Bild 23). Eine Unterscheidung von Kaolinit und Fireclay ist dann thermoanalytisch nicht möglich. Bei den glimmerähnlichen Tonmineralen wird in den feinkörnigen, eisenarmen Illit und den grobkörnigeren eisenreichen Seladonit/Glaukonit unterschieden. Ein Nachweis des Vorhandenseins der jeweiligen Modifikation ist röntgendiffraktometrisch nur mit größerem Aufwand möglich. Eine einfachere Unterscheidung kann jedoch über eine dilatometrische Untersuchung erfolgen (s. a. Pkt. 1.2.4.1.3). Während der Aufheizung zwischen 600 und 900 °C erfährt der Illit kaum eine Längenänderung (+ 0,1 %), während der Seladonit um 2,4 % schwindet (s. a. [36]). Der Muskovit zeigt zwischen diesen beiden Temperaturen dagegen ein starkes Wachstum von 2,4 % (Bild 34 oben rechts). Daneben differiert die chemische Zusammensetzung der beiden glimmerartigen Tonminerale in stärkerem Maße, so dass auch darüber eine Unterscheidung möglich ist (Tabelle 4). Bei den Smectiten erfolgt eine Trennung in den Kalzium- und Natriumtyp des Montmorillonits. Eine Unterscheidung der beiden Montmorillonitvarietäten ist neben der röntgendiffraktometrischen Untersuchung durch die typischen – verschieden stark ausgeprägten – Doppelreaktionen zur **Verdampfung** des physikalisch gebundenen sowie des Zwischenschichtenwassers bis ca. 250°C in der Differentialthermoanalyse möglich (Bild 24). Die bisher genannten Analysemethoden benötigen eine gewisse Erfahrung in der Auswertung und ermöglichen aufgrund der vielfältigen Einflüsse auf die Messergebnisse einzeln betrachtet nur halbquantitative Aussagen. Zur Erhöhung der Genauigkeit des mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie abgeschätzten Mineralbestandes erfolgt in einem weiteren Schritt ein zusätzlicher Abgleich zwischen den Erwartungswerten der jeweiligen Mineraldaten und den Messwerten der jeweiligen Probe zur chemischen Analyse, der Thermogravimetrie (TG), der Thermodilatation (TD) und der Trockenbiegefestigkeit. Die wahrscheinlichste Mineralzusammensetzung mit den geringsten Abweichungen zu allen Analysen wird so in der Regel nach einigen wenigen gezielten Berechnungen vorliegen. Diese Aufgabe kann auch mit einem Evolutionsalgorithmus gelöst werden (s. a. Pkt. 1.4.1.3) [51, 167]. In der in Pkt. 1.2.1 näher erläuterten statistischen Analyse werden die jeweiligen Anteile der Tonminerale in Wechsellagerungen, ebenso wie die oft als Mischkristalle vorliegenden Feldspäte (Orthoklas, Anorthit und Albit), dem entsprechenden Einzelmineral zugeordnet.

## 1.2 Fertigungstechnische Eigenschaften der Ton- und Nichttonminerale

In den Keramiklaboren werden jährlich hunderte Untersuchungen an den verschiedensten keramischen Roh- und Werkstoffen durchgeführt. Erfahrenes Laborpersonal, welches mit der Interpretation von stofflichen und fertigungstechnischen Laboruntersuchungen vertraut ist, kann durch Analogieschlüsse oft wesentlich weitreichendere Aussagen formulieren, als es die Messdaten der untersuchten Probe allein erwarten lassen. Deshalb liegt die Frage nahe, ob es allgemeingültige Abhängigkeiten zwischen den stofflichen und fertigungstechnischen Eigenschaften gibt, welche mit statistischen Methoden in für Vorausberechnungen nutzbare Berechnungsgleichungen überführt werden können.

### 1.2.1 Statistische Analyse von Rohstoffuntersuchungen

In der folgenden statistischen Analyse werden aus Laboruntersuchungen natürlich vorkommender Tonrohstoffe (34) sowie für die Verarbeitung modifizierter Massen (117) Berechnungsgleichungen für den Zusammenhang von Mineralbestand und fertigungstechnischen Eigenschaften gewonnen. Die Proben kommen aus insgesamt 13 Ländern und werden zur Herstellung von Hintermauerziegeln (62), Handstrichziegeln (1), Dachziegeln (26), Deckenziegeln (2), Klinkern und Vormauerziegeln (17), Pflasterklinkern (1), Steinzeugrohren (3), Spaltplatten (3), Füllkörpern und Wabensteinen (2) verwendet. Die Massen zur Steinzeugherstellung sind

schamottiert. Ebenso weisen die Massen zur Hintermauerziegelherstellung Zusätze an organischen Porosierungsmitteln wie Holz, Papier, Braunkohle und Polystyrol auf. Die untersuchten Proben stammen somit aus nahezu allen Bereichen der Grobkeramik. Daneben werden stark kaolinhaltige Massen zur Spaltplatten- und Füllkörperherstellung einbezogen, welche feinkeramischen Massen nahekommen. In den untersuchten Rohstoffen wurden 10 Tonmineralmodifikationen, 11 Nichttonminerale, 4 organische **Porosierungsmittel** bzw. organische Bestandteile sowie röntgenamorphe Phasen nachgewiesen. In der Regel wurden die Proben dem Produktionsprozess direkt nach der Formgebung im feuchten Zustand entnommen. Damit weisen die Proben die in der Praxis üblichen Aufbereitungsgrade und Pressfeuchten auf.

Die weitaus häufigsten verwendeten Laboranalysen erfolgten unter Leitung von RATZENBERGER zunächst im IBK Weimar, ab 1992 bei der TKU Analytik Weimar und ab 2011 beim IAB Weimar. Die stofflichen Laboranalysen umfassten folgende Untersuchungen:

- den Mineralbestand (Röntgendiffraktometrie)
- die Kornverteilung (Sieb- und Sedimentationsanalyse)
- die chemische Analyse (Silikatvollanalyse)
- thermoanalytische Untersuchungen (Differentialthermoanalyse DTA, Thermogravimetrie TG und Dilatometer)

An 115 der 151 Proben wurden weiterführende fertigungstechnische Laboruntersuchungen mit der Bestimmung von folgenden formgebungs-, trocknungs- und brenntechnischen Parametern durchgeführt:

- **Pressfeuchte**
- Trockenschwindung
- Trockenbiegefestigkeit bei Raumklima und nach Trocknung bei 110 °C
- **Brennschwindung, Biegezugfestigkeit, Wasseraufnahme, offene Porosität, E-Modul und Rohdichte an Prüfkörpern** nach dem Brand in einem **Gradientenofen** (s. a. Bild 119 und 120)

Bevor Labordaten einer statistischen Analyse unterzogen werden können, muss der verwendete Datenbestand gewisse Voraussetzungen erfüllen:

- Alle verwendeten Labordaten müssen unter vergleichbaren labortechnischen Randbedingungen entstanden sein. Deswegen sollten Daten aus nur einem Labor bevorzugt werden.
- Es müssen alle bedeutenden Einflussgrößen auf die Zielgröße bestimmt werden. Neben den Tonmineralen können auch Nichttonminerale einen großen Einfluss auf einzelne Fertigungseigenschaften ausüben. Deswegen muss der komplette Mineralbestand der Probe möglichst genau detektiert, quantifiziert und in die Berechnungen einbezogen werden.
- Der untersuchte Datenbestand sollte ein möglichst weites Spektrum der Mineralarten und -anteile aufweisen. Dazu sind soweit möglich, die Methoden der statistischen Versuchsplanung anzuwenden.
- Die verwendeten Einflussgrößen müssen voneinander unabhängig sein. Wenn nur der Mineralbestand allein verwendet wird, ist diese Voraussetzung gegeben. Es dürfen jedoch keine zusätzlichen Einflussgrößen, wie beispielsweise Daten der chemischen Analyse, verwendet werden, welche direkt vom Mineralbestand abhängen (s. a. Pkt. 1.1.3).

Bei allen folgenden statistischen Analysen wird davon ausgegangen, dass der Einfluss eines Minerals linear mit dessen Anteil zunimmt und bei einem Anteil von 0 % noch kein Einfluss vorliegt. Die Annahme des linearen Einflusses konnte in Voruntersuchungen für die einzelnen Mineralanteile in Mineralgemischen bis zu einem Anteil von etwa 40 % bestätigt werden [29, 48, 49, 298]. Aus diesem Grund wurde ein **linearer multipler Regressionsansatz** ohne Absolutglied nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme gewählt. Zur Anwendung kam das Programm REGRES [64]. Im Bild 14 sind die Einfluss- und Zielgrößen der statistischen Analyse dargestellt. Zielgrößen ( $Y_1 - Y_{10}$ ) sind die Pressfeuchte beim industriellem Strangpressen mit Vakuum, die Trockenbiegefestigkeiten im Raumklima und nach Trocknung bei 110°C sowie die Brennschwindungen, Biegezugfestigkeiten, Wasseraufnahmen, offenen Porositäten, E-Module, Rohdichten und die Dilatation während der Aufheizung und Abkühlung in 100 °C-Schritten an in einem Gradientenofen gebrannten Prüfkörpern. Die dabei verwendeten Messverfahren und Prüfkörper werden in den folgenden Punkten näher beschrieben. Einflussgrößen ( $X_1 - X_{26}$ ) auf die Zielgrößen sind die 26 nachgewiesenen Mineral- und Zusatzstoffgehalte. Als Ergebnis der statistischen Berechnung wird für die jeweilige Fertigungseigenschaft  $y_n$  eine lineare Gleichung mit den mineralspezifischen Koeffizienten und den jeweiligen Mineralgehalten  $x_n$  in Masseprozent erhalten:

$$y_n = c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 + c_3 \cdots c_n \cdot x_n \quad (1)$$

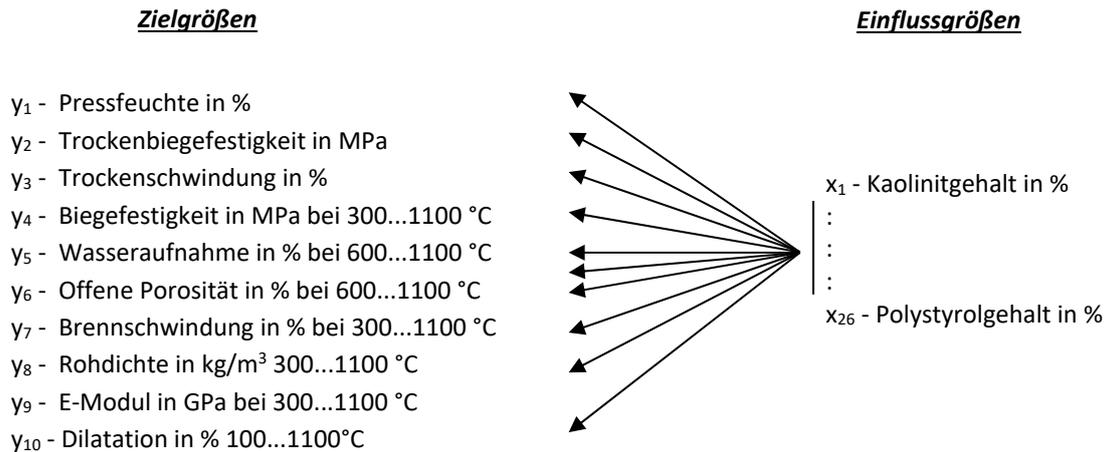


Bild 14: Ziel- und Einflussgrößen der statistischen Analyse

Die auf diesem Wege erhaltenen Regressionsgleichungen zur Berechnung von fertigungstechnischen Eigenschaften eröffnen weiterführende Interpretationsmöglichkeiten. An erster Stelle ist der Erkenntnisgewinn durch die Gleichungen zu nennen. Der Betrachter erlangt über den Sachverstand zum spezifischen Verhalten der Minerale in Mineralgemischen ein wesentlich umfassenderes Wissen von der jeweiligen Probe. Bisher widersprüchliche Ergebnisse lassen sich mit dem stark differierenden Verhalten der Minerale begründen. Die Kenntnis des spezifischen Verhaltens der Minerale in Mineralgemischen ermöglicht zudem die bessere Ermittlung des Mineralbestandes zukünftiger Proben. Bei Vorliegen der Mineralanalyse – die zur Charakterisierung eines Rohstoffes bei keiner Untersuchung fehlen sollte – steht innerhalb kürzester Zeit ein orientierender Überblick über die wesentlichen Fertigungseigenschaften einer Probe für Vergleichszwecke mit den ermittelten Messwerten zur Verfügung.

### 1.2.2 Formgebungseigenschaften

Bei den Formgebungseigenschaften werden komplexe Eigenschaften wie die Plastizität, die Viskosität, der Anlasswert oder der Verformungswiderstand und das Quell- und Bindevermögen betrachtet [75, 200, 211, 220, 658]. Bei allen Begriffen ist das herausragende Charakteristikum der Wassergehalt bis zur Erreichung einer bestimmten plastischen Eigenschaft. Der Wassergehalt feuchter Tonproben wird als Pressfeuchte PF oder **Anmachwassergehalt** AW angegeben. Die Pressfeuchte bezieht sich dabei auf den Wassergehalt der feuchten Probe:

$$PF = \frac{m_{nass} - m_{trocken}}{m_{nass}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Der Anmachwassergehalt bezieht sich dagegen auf den Wassergehalt der trockenen Probe:

$$AW = \frac{m_{nass} - m_{trocken}}{m_{trocken}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Die Masse der trockenen Probe wird üblicherweise nach Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bestimmt. Im deutschsprachigen Raum wird im keramischen Labor häufig die Bestimmung der **Plastizitätszahl** nach PFEFFERKORN angewendet [65]. Die Ermittlung der Pressfeuchte erfolgt dabei an einem Prüfzylinder mit einem Durchmesser von 33 mm und einer Höhe von  $h_0 = 40$  mm. Auf diesen Zylinder wird aus einer Höhe von 18,6 cm eine Platte mit einem Gewicht von 1192 g fallen gelassen, wobei ein gestauchter Zylinder mit der Höhe  $h_1$  entsteht. Das **Deformationsverhältnis** D errechnet sich dann aus:

$$D = \frac{h_0}{h_1} \quad (4)$$

Die Pressfeuchte PF bei einem bestimmten Deformationsverhältnis D wird als Plastizitätszahl nach PFEFFERKORN bezeichnet. Wegen der nichtlinearen Abhängigkeit der Plastizitätszahl nach PFEFFERKORN vom Wassergehalt ist

es am einfachsten, wenn die Pressfeuchte so lange variiert wird, bis die Stauchversuche das angestrebte Deformationsverhältnis  $D$  ergeben [50, 66] (Bild 15). Versuchsreihen in den 1960er Jahren ergaben ein optimales Deformationsverhältnis von  $D = 2,0$  für Ziegelmassen und von  $D = 3,3$  für Töpfermassen [66].

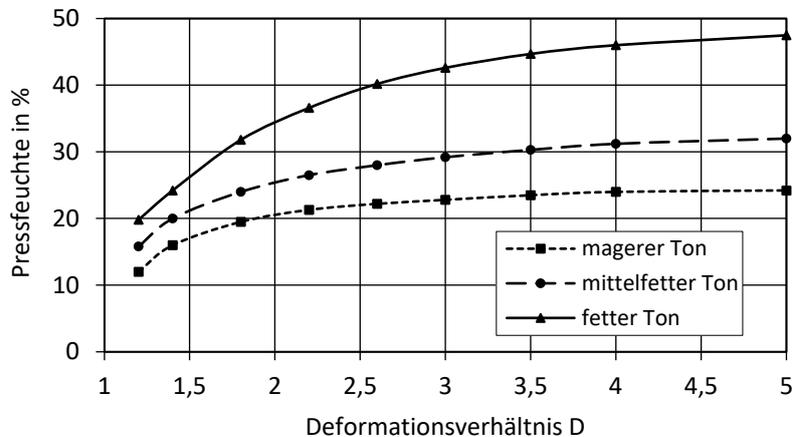


Bild 15: Plastizitätszahlen nach PFEFFERKORN für unterschiedlich bildsame Tonrohstoffe nach RATZENBERGER [50]

In der heutigen industriellen Anwendung, bei der die Formgebung von Ziegeln und Dachziegelbatzen in der Regel mit einem Vakuum-**Extruder** erfolgt, wird oft nur mit einem Deformationsverhältnis von etwa  $D = 1,6$  gearbeitet. Die Pressfeuchten liegen dabei zwischen 13,5 und 29,0 % (Klinker 13,5 - 21,4 %, Dachziegel 15,4 - 24,5 %, Hochlochziegel 15,7 - 29,0 %). Es wird also eine steifere Masse mit einer größeren Verdichtung extrudiert. Die vereinzelt angewendeten Trocken- und Steifpressverfahren erfolgen je nach Pressdruck bei Wassergehalten zwischen 4,0 und 13,0 %. Die Pressfeuchte weicht darum in der industriellen Praxis deutlich von den mit dem PFEFFERKORN-Gerät erhaltenen Werten beim Deformationsverhältnis 2,0 ab (Tabelle 5). Nach RATZENBERGER [50] und SCHMIDT [66] ergeben sich folgende Anwendungsbereiche für die verschiedenen Formgebungsverfahren:

- $D = 1,1 - 1,6$  **Steifverpressung** (Trockenpresse, Extruder)
- $D = 1,6 - 2,5$  Strangformgebung (Extruder)
- $D = 2,5 - 4,0$  Handformgebung (Handformpresse, Töpferscheibe)

Neben dem **PFEFFERKORN-Wert** wird vor allem in der Bodenkunde das Wasserbindevermögen nach ENSLIN bestimmt [27, 67, 68]. Eine abgewogene Menge getrockneten Tones wird dabei in einen Glastiegel mit porösem Boden gefüllt. Dem Glastiegel wird über eine horizontal, im gleichen Niveau wie die Filterplatte, angeordnete Messpipette definiertes destilliertes Wasser bis zur Gewichtskonstanz zugeben. Der **ENSLIN-Wert** ist ein Maß für die Affinität der Tonminerale zu Wasser.

Über das mineralabhängige Plastizitätsintervall eines Tonrohstoffes geben die **ATTERBERG-Werte** Auskunft [69 - 71]. Unterschieden wird dabei zwischen der unteren plastischen Grenze, die den Feuchtigkeitsgehalt beim Übergang vom festen auf den plastischen Zustand und der oberen plastischen Grenze, die den Übergang vom plastischen zum flüssigen Zustand angibt. Die Differenz der beiden Feuchtigkeitsgehalte wird als Plastizitätszahl bezeichnet. In der praktischen Feldarbeit der Bodenkunde wird die untere Grenze dadurch bestimmt, dass die feuchte plastische Probe stufenweise getrocknet wird, bis diese beim Ausrollen in einer Walze von ca. 3 mm zu zerbröckeln beginnt. Die obere Grenze wird durch weitere Verflüssigung der Probe erhalten. Dabei wird dem Tonbrei so lange Wasser zugegeben, bis eine in den Brei gezogene standardisierte Kerbe nach mehrmaligem Aufschlagen aus definierter Höhe in einer CASAGRANDE-Schale gerade noch deformationslos zusammenfließt [32, 34, 70]. Ein Vergleich der spezifischen Oberflächen (Tabelle 3), der ENSLIN- und ATTERBERG-Werte (Tabelle 5) sowie der Trockenbiegefestigkeiten (Tabelle 6) der am häufigsten vorkommenden Tonminerale der Kaolin-, Glimmer- und Smectitgruppe ergibt einen Anstieg der Werte in der Mineralreihenfolge:

Kaolinit < Halloysit < Seladonit / Glaukonit < Fireclay < Illit < Montmorillonit

In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die Plastizität der Tonminerale zu. Die Werte für die industrielle Pressfeuchte und die untere ATTERBERG-Grenze korrelieren in stärkerem Maße. Aufgrund der größeren Krafteinwirkung auf die Masse im Extruder gegenüber der Handformung im bodenkundlichen Feldlabor wird

der Verformungswiderstand der Masse schon bei geringeren Pressfeuchten überwunden. Dadurch sind die industriellen Pressfeuchten durchweg nur etwa einhalbmal so groß wie die unteren ATTERBERG-Grenzen. Auffällig ist die große industrielle Pressfeuchte von Halloysit, welche auf der Einlagerung von Wasser innerhalb der röhrenförmigen Halloysit-Partikel basiert. Dieses Wasser steht dann nicht zur notwendigen Benetzung der Außenfläche der Teilchen für eine ausreichende Plastizität zur Verfügung. Nach BAIN müssen für die optimale plastische Formgebung die unteren ATTERBERG-Grenzen der Massen zwischen 15 und 25 liegen. Gleichzeitig sollen sich dann die Plastizitätszahlen für Ziegelmassen zwischen 10 und 25 und für Töpfermassen zwischen 20 und 30 bewegen [32].

Tabelle 5: Kenngrößen für die Formgebungseigenschaften von Tonmineralen [14, 20, 32, 45, 48, 50, 67, 71, 72, 82] (Mittelwerte, \*Illit/Muskovit, außer für den PFEFFERKORN-Wert und die industrielle Pressfeuchte alle Werte auf die trockene Probe bezogen)

Tonmineral	ENSLIN-Wert in M.-%	PFEFFERKORN-Wert [82] bei Stauchhöhe 2,0 in M.-%	industrielle Pressfeuchte [47] in M.-%	untere ATTERBERG- Grenze in M.-%	obere ATTERBERG- Grenze in M.-%	Plastizi- tätszahl in M.-%
Kaolinit	126	35,1	5,8	8	30	22
Fireclay	172	34,2	13,9	30	70	40
Halloysit	75	-	36,9	60	70	10
Illit	118*	31,7*	22,6	40	100	60
Seladonit/Glaukonit	40	15,5	17,1	30	55	25
Ca-Montmorillonit	224	48,7	29,8	75	165	90
Na-Montmorillonit	586	-	15,9	65	460	395
Chlorit	129	28,0	28,3	38	45	7

Aufgrund der bereits erwähnten oberflächenaktiven Eigenschaften kann die Plastizität auch durch teilweise in geringen Anteilen im Ton enthaltene chemische Verbindungen wie Salze, Eisenminerale oder organische Bestandteile (Huminsäuren, Porosierungsstoffe) merklich beeinflusst werden. Salze lassen die Massen versteifen. Eisenverbindungen können bei kleinen pH-Werten verflüssigend wirken. Organische Verbindungen wirken oftmals viskositätssenkend und erhöhen gleichzeitig die Trockenbiegefestigkeit. Die unterschiedliche Auswirkung des Verhältnisses von  $\text{Na}^+$  zu  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf die Tonminerale wurde bereits im Punkt 1.1.3 beschrieben. Im sauren Bereich wird die Fließgrenze von Kaolinit durch den Aufbau einer Kartenhausstruktur bestimmt. Kaolinitische und illitische Tone sollten zur Erreichung einer möglichst geringen Pressfeuchte darum pH-Werte von größer 7 einhalten. Der Ca-Montmorillonit dagegen benötigt für eine geringe Pressfeuchte und große Plastizität pH-Werte zwischen 5 und 7 und der Na-Montmorillonit von 6 bis 9 [14]. In der Praxis kommen die Tonminerale oft nebeneinander vor. Darum ist ein pH-Wert der Massen im neutralen Bereich um 7 anzustreben.

### 1.2.3 Trocknungseigenschaften

Unter den Trocknungseigenschaften werden die physikalischen Änderungen im Trockengut während des Wasserentzuges nach der Formgebung zusammengefasst. In den Tabellen 3 bis 5 werden neben Literaturangaben bereits erste Ergebnisse von statistischen Analysen vorgestellt, die deutliche Unterschiede im Verhalten der einzelnen Tonminerale offenlegen. Dieser Trend setzt auch bei den Trocknungseigenschaften, wie der Trockenbiegefestigkeit, der Trockenschwindung und der Trocknungsempfindlichkeit der Tonminerale fort (Tabelle 6).

#### 1.2.3.1 Trockenbiegefestigkeit

Die im Labor bei Raumklima oder nach Trocknung bei 110 °C ermittelte Trockenbiegefestigkeit TBF wird allgemein als Maß für die Formstabilität des getrockneten keramischen Körpers beim innerbetrieblichen Transport vom Trockner bis zum Einsatz in den Ofen verwendet. Für die Belastungen durch die Stapelung des Trockengutes auf den Ofenwagen ist erfahrungsgemäß eine Trockenbiegefestigkeit von mindestens 2,5 bis 3 MPa notwendig [152]. Die Trockenbiegefestigkeit beruht auf dem Wechselspiel von elektrostatischer Abstoßung der kolloidalen Mineralpartikel und Kapillarkräften (lateinisch *capillaris* „das Haar betreffend“) im

nach der Trocknung immer noch geringfügig wasserhaltigen Formling (s. a. Pkt. 2.2.2). Neben dem Mineralbestand spielen bei der Trockenbiegefestigkeit ähnliche Faktoren wie bei der Plastizität eine Rolle. Dazu gehört der Aufschlussgrad durch die Verwitterung und die Aufbereitung, das Mauken oder die Winterung sowie die Art der Ionenbelegung. Die Trockenbiegefestigkeit wird durch Biegezugprüfung möglichst an stranggepressten Prüfkörpern nach einer Trocknung bei 110 °C erhalten (Bild 73 und 74). Die Art der Prüfkörperherstellung – also ob diese im Labor nass- oder trockengepresst mit einer Strang- oder Kolbenpresse sowie durch Einschlagen oder Gießen in Formen erfolgt – und die Prüfkörperabmessung sowie die Trocknungsdauer und Trocknungstemperatur spielen dabei eine entscheidende Rolle und müssen bei einem Vergleich der Werte aus verschiedenen Laboren berücksichtigt werden [47, 137, 763, 764].

Tabelle 6: mit einer statistischen Analyse an stranggezogenen Prüfkörpern ermittelte trocknungstechnische Eigenschaften der Tonminerale [45, 47, 48, 50](\*- bei Mineralgemischen werden in statistischen Regressionsgleichungen negative Werte erhalten, wenn das jeweilige Mineral die Berechnungswerte deutlich gegenüber den anderen Mineralen vermindert, \*\*Trockenschwindung bei industrieller Pressfeuchte)

Tonmineral	TBF nach Trocknung bei 20 °C und 60 % rel. Feuchte in MPa	TBF nach Trocknung bei 110 °C in MPa	Festigkeitsverlust in %	lin. Trockenschwindung TS** in %
Kaolinit	1,6	0,63	-	2,5
Fireclay	3,5	7,9	56	4,8
Halloysit	-14,8*	-14,7*	-	22,1
Muskovit/Serizit	5,8	2,2	-	-0,6
Illit	12,6	17,7	29	9,6
Seladonit/Glaukonit	8,8	4,9	-	8,4
Ca-Montmorillonit	11,1	26,4	58	12,3
Na-Montmorillonit	14,1	24,1	41	9,9
Chlorit	-5,7*	-3,7*	-	-0,6

Oft wird ein gravierender Festigkeitsverlust durch Wiederanlagerung von Feuchtigkeit bei längerer Lagerung im Raumklima gegenüber der bei 110 °C getrockneten Probe festgestellt. Zum Nachweis dieses Festigkeitsverlustes wird die Biegezugprüfung an Proben durchgeführt, die im Raumklima bei 20 °C und 60 % relativer Luftfeuchte gelagert werden. Die Trockenbiegefestigkeiten der bei Raumklima gelagerten Tonproben betragen allgemein nur etwa 50 bis 60 % der Werte der bei 110 °C getrockneten Prüfkörper. Der Festigkeitsabfall der grobkörnigen Tonminerale Kaolinit und Seladonit/Glaukonit (Tabelle 3, Bild 12) in Mineralgemischen fällt bei Raumlagerung geringer als bei den anderen Tonmineralen aus. Der Festigkeitsabfall bei Raumlagerung wird durch die Wiederanlagerung von Feuchtigkeit hervorgerufen. Die verschiedenen Tonminerale zeigen dabei, in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und Temperatur der Lagerung und ob eine Probe getrocknet wird (Desorption) oder wieder Feuchte anlagert (Adsorption), nach längerem Verharren im jeweiligen konstanten Klima charakteristische **Gleichgewichtsfeuchten** (Bild 16) [44].

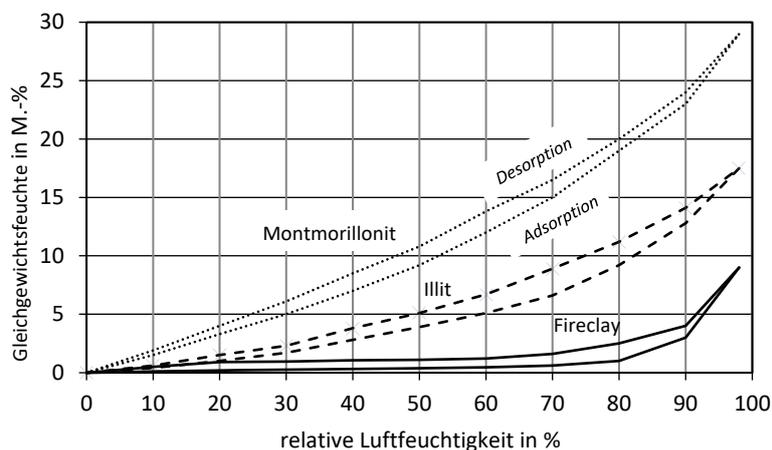


Bild 16: Gleichgewichtsfeuchten von Fireclay, Illit und Montmorillonit bei 60 °C in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte nach HERDT [73, 74] auf die trockene Probe bezogen

Die Gleichgewichtsfeuchte, welche bei Ziegelmassen zwischen 0,4 und 5,5 % liegt, und die dabei erreichte Trockenbiegefestigkeit sind wichtige Kontrollzahlen. Unter den Wert der Gleichgewichtsfeuchte muss nicht getrocknet werden, wenn das Trockengut nach dem Trocknen längere Zeit vor dem Ofen steht. Treten nach dem Verharren im Raumklima **Abplatzungen** im Ofen auf, sollte zwischen dem Trockner und Ofen ein Vorwärmer installiert werden. Der unterschiedliche Verlauf der Gleichgewichtsfeuchte ist auf die verschiedenen spezifischen Oberflächen der Tonminerale zurückzuführen (Tabelle 3). Auf die Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche und der Gleichgewichtsfeuchte hat bereits KEELING hingewiesen [72, 84] (Bild 17). Mit der spezifischen Oberfläche korrespondiert zudem die Trockenbiegefestigkeit in einem gewissen Rahmen [44]. Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsfeuchte und Trockenbiegefestigkeit wird in Bild 18 an Messwerten von 93 Ziegelmassen nochmals verdeutlicht. Die im Bild 18 aufgeführte Regressionsgleichung:

$$TBF \approx 2 \cdot GF \quad (5)$$

ermöglicht bei Kenntnis der Gleichgewichtsfeuchte GF einer bei Raumklima gelagerten Probe die einfache Berechnung eines Überschlagwertes für die Trockenbiegefestigkeit TBF [47]. Der mittlere Fehler dieser Beziehung beträgt jedoch etwa 45 % und ist damit vergleichsweise hoch.

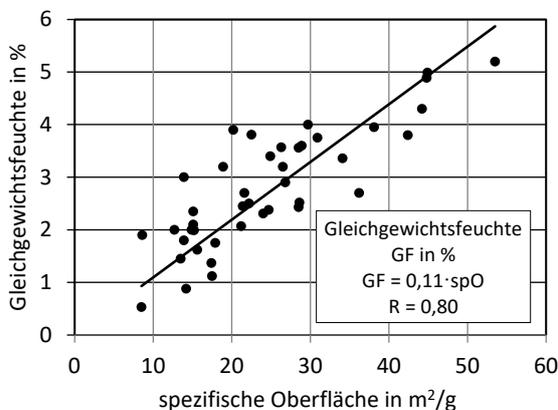


Bild 17: Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsfeuchte bei 30 °C und 98 % relativer Luftfeuchte und der der spezifischen Oberfläche BET [83]

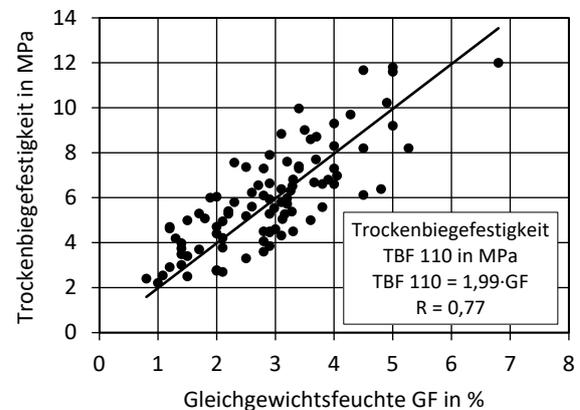


Bild 18: Zusammenhang zwischen der Trockenbiegefestigkeit nach Trocknung bei 110 °C und der Gleichgewichtsfeuchte bei 20 °C und 60 % relativer Luftfeuchte [47]

In der Anlage 2 werden die Ergebnisse der statistischen Untersuchung für die Trockenbiegefestigkeiten – erkennbar an der Temperaturangabe (nach Raumlagerung bei 20 °C, nach Trocknung bei 110 °C) – zusammen mit den Biegefestigkeiten nach dem Gradientenbrand aufgeführt. Zudem werden in der Anlage 2 neben den Koeffizienten der linearen Regressionsgleichung  $a_1$  bis  $a_{26}$  die Korrelationskoeffizienten R, Standardabweichungen, mittleren Fehler sowie weitere statistische Kenngrößen angeben. Die Gleichungen sind nur innerhalb der in Anlage 2 angegebenen Bereiche (minimaler und maximaler Gehalt der Minerale in M.-%) gültig. Die nach der Trocknung bei 110°C an den Proben gemessenen Trockenbiegefestigkeiten lagen zwischen 1,79 und 18,19 MPa. Für Berechnungen werden in die Gleichungen die jeweiligen Mineralgehalte in Masseprozent eingesetzt. Bei einem Korrelationskoeffizienten R von 0,6 bis 0,8 kann von einer großen, oberhalb von 0,8 von einer sehr großen Korrelation zwischen den Ziel- und Einflussgrößen ausgegangen werden. Beide Gleichungen weisen mit Korrelationswerten von 0,75 (Raumklima) bzw. 0,84 (110 °C) eine große bis sehr große Korrelation auf. Dadurch wird die Möglichkeit der Berechnung der Trockenbiegefestigkeit aufgrund der Mineralanalyse bestätigt. Die ebenfalls in der Anlage 2 angegebenen mittleren Fehler und Standardabweichungen erscheinen zunächst groß. Bei Berücksichtigung der in diesem Punkt näher diskutierten vielfältigen Einflussgrößen und fehlender einheitlicher Prüfmethode zur Bestimmung der Trockenbiegefestigkeit [43, 47, 50, 137] bewegen sich die Fehler jedoch durchaus in einem akzeptablen Rahmen. Zur Interpretation der **Regressionskoeffizienten**  $c_1$  bis  $c_{26}$  soll folgendes Beispiel dienen: Nach der statistischen Analyse hat die Regressionsberechnung für die Trockenbiegefestigkeit nach der Trocknung bei 110 °C für den Kaolinit einen positiven Regressionskoeffizienten von 0,0063. Das bedeutet, dass die Trockenbiegefestigkeit im untersuchten Datenbestand durch den Gehalt von je 1 % Kaolinit um 0,0063 MPa erhöht wird und bei hypothetisch angenommenen 100 % Kaolinit 0,63 MPa erreicht. An Kaolinen mit einem

Kaolinitgehalt von mehr als 90 % werden Trockenbiegefestigkeiten ebenfalls zwischen 0,5 und 0,7 MPa gemessen. Aufgrund der relativ geringen Trockenbiegefestigkeiten des Kaolinit hat dieser in Mineralgemischen eine eher festigkeitssenkende, also magernde Wirkung. Wird zunächst der Einfluss der kaolinitischen und glimmerartigen Tonminerale nach Trocknung bei 110 °C auf die Trockenbiegefestigkeit betrachtet, so fällt auf, dass innerhalb einer Mineralhauptgruppe je nach Modifikation starke Festigkeitsunterschiede im Verhältnis von 1 : 4 bis 1 : 10 auftreten können (Tabelle 6, Anlage 2). Die vorgenommene Trennung je Hauptgruppe in fein- und grobkörnigere Mineralmodifikationen wird dadurch als zwingend notwendig belegt. Für den Ca- und Na-Montmorillonit werden dagegen annähernd ähnliche Trockenbiegefestigkeiten erhalten. Im Weiteren kann festgestellt werden, dass es Tonminerale gibt, die in Mineralgemischen die Trockenbiegefestigkeit verringern und damit als **Magerungsmittel** wirken. Dies betrifft die Tonminerale Halloysit, Chlorit und Vermiculit. Dagegen gibt es eine Reihe von Nichttonmineralen, welche die Trockenbiegefestigkeit vergrößern. Neben den oft fein verteilten Karbonaten (Kalzit, Dolomit und Siderit) gehören auch Pyrit und Gips dazu.

### 1.2.3.2 Trockenschwindung und BIGOT-Kurve

Die als Gesamtschwindung bezeichnete Summe aus Trocken- und Brennschwindung ist eine wichtige Größe bei der Dimensionierung von Presswerkzeugen und Mundstücken. Die Trockenschwindung liegt bei Ziegelmassen zwischen 3 und 10 % (Bild 21). Für die Bestimmung der verschiedenen Schwindungen während der Herstellung von Ziegeln werden zunächst in die nassen Prüfkörper oder Ziegel mit dem Mess-Schieber Schwindungsmarken gedrückt. Nach der erfolgten Trocknung wird die prozentuale lineare Trockenschwindung TS berechnet aus:

$$TS = \frac{l_{nass} - l_{trocken}}{l_{nass}} \cdot 100 \% \quad (6)$$

Nach dem Brand wird die prozentuale lineare Brennschwindung aus folgender Beziehung erhalten:

$$BS = \frac{l_{trocken} - l_{gebrannt}}{l_{trocken}} \cdot 100 \% \quad (7)$$

Die prozentuale Gesamtschwindung GS bezieht sich, wie bei der Trocken- und Brennschwindung, wiederum auf die Ausgangslänge zu Beginn der Schwindung, also die Länge im nassen Zustand:

$$GS = \frac{l_{nass} - l_{gebrannt}}{l_{nass}} \cdot 100 \% \quad (8)$$

Sind nur die Trocken- und Brennschwindung bekannt, lässt sich die Gesamtschwindung folgendermaßen berechnen:

$$GS = TS + \frac{BS \cdot (100 \% - TS)}{100 \%} \quad (9)$$

Ein Vergleich der Trockenschwindungen an Prüfkörpern aus dem Labor mit den im Werk hergestellten Formlingen wird schon aufgrund größerer Pressdrücke in den Werken (s. a. Pkt. 1.2.2) immer stärkere Trockenschwindungen an den Prüfkörpern hervorbringen. Die Formlinge im Werk haben zudem deutlich größere Dimensionen als die Laborprüfkörper (z. B. L x B x H 80 x 25 x 10 mm [46]). Während der Trocknung bilden sich so größere Spannungen innerhalb der Formlinge als in den Prüfkörpern aus, welche die Schwindungsvorgänge im Ziegel in höherem Maße behindern. Dabei bleiben auch nach der Trocknung sogenannte Eigenspannungen im Formling zurück und in der Regel sind zudem die Schwindungen quer und längs zur Pressrichtung aufgrund der Ausrichtung der Tonmineralplättchen in der Presse (Texturbildung) unterschiedlich (Bild 61). Deswegen wird an den Laborprüfkörpern oft nur eine Schwindungsmarke in Pressrichtung zum Messen gesetzt (lineare Trockenschwindung), an Ziegeln aber fallweise auch die volumetrische Trockenschwindung in alle drei Dimensionen ermittelt. Die Regressionswerte für die Trockenschwindung sind in der Anlage 4 angegeben (s. a. Tabelle 6). Wenn die jeweils nur je einmal in den Massen enthaltenen seltenen Tonminerale Halloysit und Vermiculit vernachlässigt werden, verursacht der Ca-Montmorillonit die größten Werte bei der Trockenschwindung. Bei den Nichttonmineralen sind für die Eisenminerale und organischen Porosierungsmittel sogar teilweise größere Koeffizienten für die Trockenschwindung als bei den Tonmineralen zu verzeichnen.

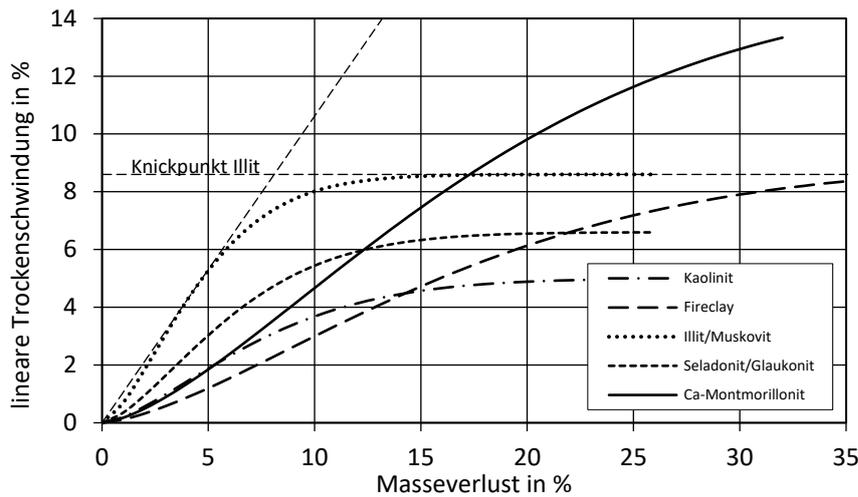


Bild 19: BIGOT-Kurven der Tonminerale (Masseverlust auf die feuchte Probe bezogen) [45, 50, 83]

Da die Eisenminerale und organischen Bestandteile jedoch nur mit einem Anteil von maximal 5 Masseprozent (in der Regel unter 1,5 %) in den Massen anteilig enthalten sind, fallen diese Komponenten für die effektive Trockenschwindung weniger ins Gewicht als die Tonminerale. Die Trockenschwindung wird häufig als Anhaltswert für die Trocknungsempfindlichkeit der keramischen Masse herangezogen. Zusätzliche Informationen stellt in diesem Zusammenhang die **BIGOT-Kurve** bereit, welche die Höhe der Trockenschwindung in Abhängigkeit vom jeweiligen Masseverlust während des Trocknungsvorganges im Raumklima wiedergibt. Die Messung erfolgt in der Regel an Prüfkörpern L x B x H 30 x 15 x 15 mm mit einer Pressfeuchte nach PFEFFERKORN mit der Deformationshöhe D = 2,0 in einem sogenannten Barellatographen [76]. In den Laboren gibt es daneben Eigenentwicklungen mit einer Waage und einem Schwindungsmesser sowie anderen Prüfkörperabmaßen, welche parallel den **Trocknungsverlauf** aufzeichnen [50, 91, 230].

Tabelle 7: statistisch erhaltene Kennwerte der BIGOT-Kurve für die Ton- und Nichttonminerale nach RATZENBERGER [50, 83] mit einer Pressfeuchte nach PFEFFERKORN bei der Deformationshöhe D = 2,0

Mineral	Pressfeuchte PF in %	Trockenschwindung TS in %	Trockenschwindung TS <sub>Kn</sub> am Knickpunkt in %	Masseverlust MV <sub>Kn</sub> am Knickpunkt in %
Kaolinit	32,7	5,0	4,8	12,8
Fireclay	34,8	9,0	9,7	28,2
Illit	26,2	8,6	8,2	8,1
Seladonit/Glaukonit	9,2	6,6	5,6	10,8
Ca-Montmorillonit	31,3	15,2	13,8	30,7
Chlorit	15,9	-0,09	-0,04	-10,5
Quarz+Feldspäte	12,3	3,0	2,8	1,4
Eisenminerale	-23,6	-23,9	-18,8	36,6
Karbonate	13,7	3,0	2,3	-0,23
org. Kohlenstoff	24,5	3,4	-6,3	8,8
Korrelations- koeffizient R	0,84	0,89	0,89	0,85

In Tabelle 7 sind die Kennwerte der BIGOT-Kurven nach Untersuchungen von RATZENBERGER [50, 83] wiedergegeben. Die Werte für die Trockenschwindung differieren zu den in Tabelle 6 angegebenen Werten, weil die Prüfkörper in diesem Fall mit einer Kolbenpresse anstatt einer Strangpresse sowie mit größeren Pressfeuchten hergestellt wurden. Größere Pressfeuchten führen in der Regel auch zu höheren Trockenschwindungen. Der sogenannte **Knickpunkt** wird durch den Schnittpunkt der Tangenten an den beiden Hauptabschnitten in der BIGOT-Kurve, wie in Bild 19 angedeutet, erhalten. Die BIGOT-Kurve zeigt nun, in welchem Feuchtigkeitsbereich der Probe diese wie stark schwindet. Damit wird deutlich, in welchem Feuchtigkeitsintervall der Formlinge Schwindungsspannungen auftreten können und mit Rissen zu rechnen ist.

Um dabei den eigentlichen Wassergehalt der Probe zu berechnen, muss der jeweilige Masseverlustwert wieder von der Pressfeuchte abgezogen werden. Im Bild 19 sticht der Ca-Montmorillonit mit seiner lang anhaltenden und großen Schwindung hervor. Die Schwindung erfolgt beim Ca-Montmorillonit verteilt über den ganzen in der Ziegelei praxis üblichen Feuchtigkeitsbereich im Trockner. Der Illit/Muskovit zeigt eine ähnlich hohe Trockenschwindung wie der Fireclay, allerdings in einem kleineren Feuchtigkeitsintervall als dieser. Der Seladonit/Glaukonit und vor allem der Kaolinit zeigen während der Trocknung dagegen ein deutlich schwächeres Schwindungsverhalten. Die im Labor ermittelten BIGOT-Kurven können – wie in Bild 19 geschehen – mit einer Exponentialfunktion in folgender Form angenähert werden (s. a. Funktion 3 in Tabelle 11 und Bild 82):

$$BIGOT_x = TS \cdot \left(1 - e^{\left(-2,03 \cdot MV_{KN}^{-1,517} \cdot MV_x^{1,5}\right)}\right) \quad (10)$$

Die Werte für die lineare Trockenschwindung TS und den Masseverlust am Knickpunkt MV<sub>KN</sub> werden dabei aus der Tabelle 7 entnommen.

### 1.2.3.3 Trocknungsempfindlichkeit

Die Beschreibung der Trocknungsempfindlichkeit bezieht sich in diesem Punkt ausschließlich auf die rohstoffseitigen Einflüsse im Trocknungsprozess. In den Kapiteln 2.2.5 und 3.13.3 werden dann weitere Faktoren zur Produktgeometrie und Trocknungstechnologie einbezogen. Es gibt mindestens 35 unterschiedliche Laborverfahren zur Bestimmung der rohstoffseitigen Trocknungsempfindlichkeit [33, 45, 50, 77, 79, 80, 82]. Die Verfahren betrachten dabei oft ganz unterschiedliche Teilaspekte des Trocknungsvorganges, welche jedoch wegen der grundlegenden Verbindung über den Mineralbestand durchaus vergleichbare Ergebnisse liefern. Als problematisch stellt sich dabei die weit verbreitete Angabe von bestimmten Kennzahlen – z. B. in Form von Trocknungsempfindlichkeitsstufen – dar, welche den komplexen dynamischen Trocknungsvorgang mit nur einem Berechnungswert abbilden sollen. Letztlich liefern alle Laborverfahren zur Bestimmung der Trocknungsempfindlichkeit nur mehr oder weniger zutreffende Richtwerte, welche die Urheber der verschiedenen Testverfahren aufgrund ihrer Analogieschlüsse zwischen den Laborwerten und den Beobachtungen an den Trocknern in der Praxis festgelegt haben. Trotzdem ergeben die Laboruntersuchungen erste wichtige Hinweise zum Trocknungsverhalten der Rohstoffe und stellen die für die Spannungsberechnungen in Pkt. 2.2.4 notwendigen Werte für die feuchtigkeitsabhängigen Werte der Trockenbiegefestigkeit, des E-Moduls und der Trockenschwindung bereit. Über den Zusammenhang von Mineralbestand und Trocknungsempfindlichkeit haben bereits MÜLLER und BIEHL am Anfang der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts referiert [16, 17]. MÜLLER und BIEHL waren es anscheinend auch, welche als erste in ihr Testverfahren gleichzeitig die – auch bei den Spannungsberechnungen betrachteten – Feuchteunterschiede sowie die Trockenbiegefestigkeit und Trockenschwindung an Prüfkörpern einbezogen [85]. Zur Erfassung der sich beim Trocknen ausbildenden Feuchteunterschiede werden dabei zylindrische Prüfkörper mit einer Länge von 150 bis 200 mm und einem Durchmesser von 33 mm verwendet. Die Mantelflächen der Prüfkörper sind gegen Feuchtigkeitsverdunstung durch eine Lackschicht geschützt. Die eigentliche **Verdunstung** erfolgt an den nicht lackierten beiden Stirnflächen der Zylinder. Der Trocknungsvorgang erfolgt in einer Haltebox für maximal 6 Prüfkörper, welche durch Infrarotstrahler von beiden Seiten auf etwa 65 °C temperiert wird [17, 33]. Die Prüfkörper werden nach definierten Zeitabschnitten entnommen und die **Feuchtedifferenzen** zwischen der Zylindermitte und den Stirnflächen ermittelt.

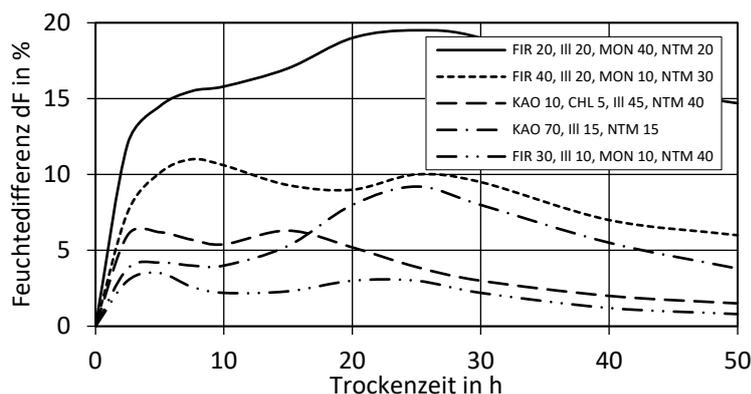


Bild 20: Entwicklung der Feuchtedifferenzen während der Trocknung nach dem MÜLLER/BIEHL-Verfahren für unterschiedliche Rohstoffzusammensetzungen nach RATZENBERGER [45]

RATZENBERGER hat aus dem relativ zeitaufwendigen MÜLLER-BIEHL-Verfahren ein Schnellverfahren entwickelt [33]. Erfahrungsgemäß bilden sich während der Trocknungsdauer von bis zu 50 h in den Prüfkörpern zeitlich versetzt oft zwei Maxima in den Feuchtedifferenzen aus (Bild 20). Das erste Maximum stellt sich in der Regel vor dem Zeitschritt bei 7,5 h ein. Dieses erste Maximum ist immer innerhalb der Schwindungsphase des Prüfkörpers anzutreffen, während das zweite Maximum auch nach Schwindungsende auftreten kann. Damit ist die nach einer Trocknungsdauer von 7,5 h festgestellte Feuchtedifferenz für die Bewertung der Trocknungsempfindlichkeit von besonderem Interesse. Die Trocknungsempfindlichkeit TE einer Masse wird neben den Feuchtigkeitsgradienten  $dF$  im Trockengut auch von den Schwindungsgradienten beeinflusst. Daraus leitet RATZENBERGER für das Schnellbestimmungsverfahren aus folgender Beziehung:

$$TE \sim dF_{7,5} \cdot TS \quad (11)$$

die in Tabelle 8 aufgeführten Trockenempfindlichkeitsstufen TE ab.

$dF_{7,5} \cdot TS$	Trocknungsempfindlichkeitsstufe TE	Einschätzung
< 10	I	sehr gering
10 bis 25	II	gering
25 bis 45	III	mittel
45 bis 70	IV	erhöht
70 bis 100	V	stark
> 100	VI	sehr stark

Tabelle 8: Trocknungsempfindlichkeitsstufen nach Ratzenberger [33, 45]

Den Spannungen durch die Schwindungsunterschiede wirkt nach landläufiger Meinung die Trockenbiegefestigkeit TBF entgegen. Damit ergibt sich – wie von MÜLLER und BIEHL verwendet – in Erweiterung der Gleichung (11) folgendes Proportionalverhältnis für die Trocknungsempfindlichkeit TE:

$$TE \sim \frac{dF \cdot TS}{TBF} \quad (12)$$

RATZENBERGER konnte nachweisen, dass der Montmorillonit das Mineral ist, welches zu über 80 % gefolgt von den glimmerähnlichen Tonmineralen die Trocknungsempfindlichkeit einer Masse bestimmt [33, 50]. Dazu wurden 43 stark unterschiedliche Tonrohstoffe – beginnend mit Kaolinen über typische Ziegelrohstoffe bis hin zu Bentoniten – auf eine Vielzahl der trocknungstechnischen Parameter sowie Verfahren zur Einschätzung der Trocknungsempfindlichkeit hin untersucht [50, 82, 83]. Vom Autor wurde mit Hilfe des Original-Datenbestandes [83] die ursprünglich relativ grobe Unterteilung des Mineralbestandes weiter verfeinert und nochmals für die Tabellen 5, 7 und 9 statistisch ausgewertet. Da der Montmorillonit gleichzeitig die größten Werte für die Trockenschwindung und Trockenbiegefestigkeit aufweist, muss das Proportionalverhältnis – anders als in Gleichung (12) angegeben – korrekterweise so lauten:

$$TE \sim dF \cdot TS \cdot TBF \quad (13)$$

Die Verwendung des Verhältnisses der Trockenschwindung TS zur Trockenbiegefestigkeit TBF in Gleichung (12) stellt allgemein kein besonders überzeugendes Argument dar. Beide Größen korrelieren in einem gewissen Maße miteinander und es bleibt letztlich nur ein geringer Einfluss der Trockenbiegefestigkeit übrig (Bild 21). Die in Bild 21 bei geringen Trockenbiegefestigkeiten trotzdem vorhandene Trockenschwindung von etwa 4,1 %, ist auf das Zusammenrücken der Nichttonminerale im 1. **Trocknungsabschnitt** zurückzuführen (s. a. Bild 65 sowie Tabelle 7 und Anlage 4)). Es kann noch ein weiteres Argument gegen die Verwendung der Trockenbiegefestigkeit angeführt werden. Bei elastischen und elastisch-plastischen Spannungsberechnungen für Rissanalysen wird nicht ausschließlich die Festigkeit, sondern das Verhältnis aus Festigkeit und E-Modul verwendet. Dieses Verhältnis variiert während der Trocknung um fast zwei Zehnerpotenzen (s. a. Pkt. 2.2.3 und 2.2.5.2, Bilder 83 und 99). Für die Gleichungen (11) und (13) wurden bei der in Tabelle 9 dargestellten statistischen Analyse der Daten aus [83] dementsprechend auch hohe Korrelationskoeffizienten zum Mineralbestand gefunden, jedoch nicht zur Gleichung (12) nach MÜLLER/BIEHL [50]. Die Variationskoeffizienten (mittlere relative Fehler) steigen von Gleichung (11) bis (13) an. Damit bestätigt sich zusätzlich, dass generell auf die Trockenbiegefestigkeit, wie bereits in Gleichung (11) geschehen, verzichtet werden kann.

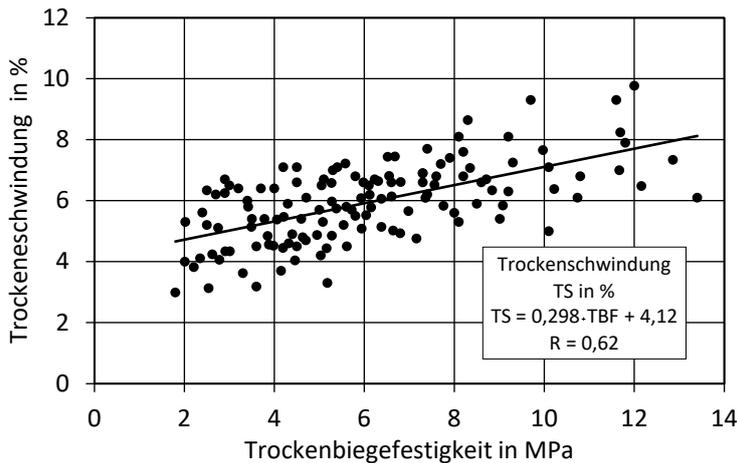


Bild 21: Zusammenhang zwischen der Trockenschwindung und der Trockenbiegefestigkeit (132 Tone, Lehme und Massen)

Tabelle 9: mit den verfeinerten Originaldaten aus [83] statistisch ermittelte Koeffizienten gemäß Gleichung (1) für den Zusammenhang zwischen Mineralbestand und verschiedenen Trocknungsempfindlichkeitsuntersuchungen nach MÜLLER/BIEL [16,17], RATZENBERGER [33, 50, 82, 83] und PILTZ [80, 86, 87]

Mineral	$dF_{7,5} \cdot TS$	$dF_{7,5} \cdot TS \cdot TBF$	$dF_{7,5} \cdot TS / TBF$	$TS/t_R$
Kaolinit	+0,277	+0,321	+0,353	-0,00182
Fireclay	+0,968	+13,73	+0,057	-0,00034
Illit/Muskovit	+0,628	+1,822	+0,158	+0,00844
Seladonit/Glaukonit	+0,806	+6,773	-0,061	+0,00944
Ca-Montmorillonit	+2,369	+19,83	+0,335	+0,06723
Chlorit	-1,199	-16,66	+0,503	-0,00635
Quarz+Feldspäte	-0,140	-3,867	+0,004	-0,00249
Eisenminerale	-1,656	+72,70	-1,484	-0,17155
Karbonate	-0,782	-8,885	+0,018	+0,01196
org. Kohlenstoff	-3,364	-8,633	-2,853	-0,05964
Variationskoeffizient	30 %	64 %	85 %	42 %
Korrelationskoeffizient R	0,93	0,86	0,60	0,94

Im deutschsprachigen Raum sind ebenfalls die Bestimmung der **Trocknungsbruchanfälligkeit**  $T_b$  nach PILTZ [80, 86, 87] sowie Abwandlungen davon [88, 89] weit verbreitet. Bei diesem anschaulichen Prüfverfahren wird der Quotient aus der Trockenschwindung TS in % und der Zeit bis zur ersten Rissbildung  $t_R$  in min an einem Prüfkörper (L x B x H 80 x 40 x 24 mm) ermittelt:

$$T_b = \frac{TS}{t_R} \quad (14)$$

Die in einer abgeschlossenen Versuchsvorrichtung auf einer Glasplatte schräg liegenden Prüfkörper werden dabei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 m/s und einer Temperatur von 80 °C ausgesetzt. Zu besserer Sichtbarmachung der Risse können zusätzlich Spiegel im Versuchsraum angeordnet werden. Allerdings ist die Genauigkeit des Verfahrens nach PILTZ damit auch von subjektiven Randbedingungen, wie der Aufmerksamkeit und Sehkraft des Bearbeiters, abhängig. In Tabelle 9 sind die mineralabhängigen Koeffizienten und in Tabelle 10 die Anfälligkeitsgrade zum PILTZ-Verfahren angegeben. In Auswertung der Koeffizienten zum PILTZ-Verfahren in Tabelle 9 wird ersichtlich, dass bei den Tonmineralen in herausragender Weise der Montmorillonit – gefolgt von den glimmerähnlichen Tonmineralen mit einem bereits etwa 7-fach geringeren Wert – den Trockenbruchanfälligkeitsgrad erhöhen. Bei den Nichttonmineralen tragen zum Trockenbruchanfälligkeitsgrad die Karbonate mit einem größeren Anteil als die glimmerähnlichen Tonmineralen bei. Dagegen senken die in Tonrohstoffen in relativ geringen Konzentrationen vorkommenden Eisenminerale und der organische Kohlenstoff den Trockenbruchanfälligkeitsgrad in starkem Maße. Innerhalb der Tonminerale verringern Chlorit, Kaolinit und im geringeren Maße der Fireclay ähnlich wie die Nichttonminerale Quarz und die Feldspäte die Trockenbruchanfälligkeit der untersuchten Rohstoffe. Chlorit, Kaolinit und Fireclay hinterlassen während

der Schwindung aufgrund der vergleichsweise größeren Tonmineralpartikel sowie deren geringerem Durchmesser-/Dickenverhältnis, welches die bevorzugte Ausbildung einer Kartenhaus- gegenüber einer Bänderstruktur (Bilder 7 und 8) fördert, größere Porenräume zum Feuchtigkeitstransport.

Trocknungsbruchanfälligkeit $T_b = TS/t_R$	Einschätzung
< 0,2	nicht anfällig
0,2 bis 0,5	wenig anfällig
0,5 bis 0,9	noch anfällig
0,9 bis 1,4	erhöht anfällig
1,4 bis 2,0	hoch anfällig
> 2,0	außerordentlich anfällig

Tabelle 10: Trockenbruchanfälligkeitsgrade nach PILTZ [87]

Aus einer von RATZENBERGER [80] entworfenen Darstellung (Bild 22) ist ableitbar, dass die Anfälligkeit für **Trockenrisse** mit zunehmendem Anteil an plastischen Komponenten in der Masse zunächst abnimmt, um dann ab einem optimalen Punkt wieder zuzunehmen. Dieser Umstand ist insofern beachtenswert, weil er offenlegt, dass selbst die – die Trocknungsempfindlichkeit steigernden – plastischen Komponenten, wie Montmorillonit und Illit/Seladonit, nicht gänzlich aus den Massen verbannt werden müssen, soweit diese zur Herstellung eines ausreichenden Bindevermögens für die Nichttonminerale benötigt werden. Dieser Umstand gewinnt noch einmal im Pkt. 1.3.3 bei der Angabe von optimalen Mineralzusammensetzungen für verschiedene grobkeramische Produkte und im Punkt 2.2.2 bei der Schilderung der Wirkung von Magerungsmitteln (Bild 72) sowie im Punkt 2.2.5 bei der Erhöhung der Feuchteleitfähigkeit (Bild 91) an Bedeutung.

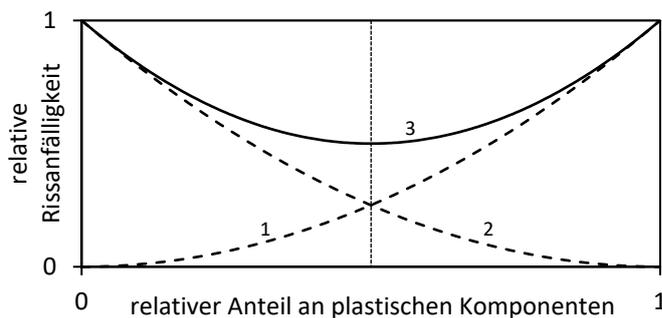


Bild 22: Entwicklung der relativen Trockenrissanfälligkeit in Abhängigkeit vom relativen Anteil an plastischen Komponenten  
 (1 - zunehmende Trocknungsempfindlichkeit  
 2- abnehmendes Bindevermögen  
 3- relative Trockenrissanfälligkeit)

#### 1.2.4 Brenneigenschaften

Unter dem Begriff Brenneigenschaften werden die chemisch-physikalischen Änderungen beim Aufheizen einer Tonprobe von der Raumtemperatur auf die **Brenntemperatur** und gegebenenfalls während der **Haltezeit** bei Brenntemperatur und bei der Abkühlung auf Raumtemperatur zusammengefasst. Im Labormaßstab haben sich für die ersten grundsätzlichen Untersuchungen der Brenneigenschaften einer Probe die thermoanalytischen Untersuchungsverfahren etabliert [20, 23, 90, 106, 108, 109, 167 - 175]. Die Thermoanalyse wird bei Ziegelrohstoffen zur qualitativen und quantitativen Bestimmung folgender von der Temperatur und der Aufheizgeschwindigkeit abhängiger Größen verwendet werden:

- wärmeverbrauchende und wärmefreisetzende Rohstoffreaktionen sowie deren Reaktionskinetik (Differential-Thermoanalyse DTA)
- spezifische Wärmekapazität und Enthalpien der Rohstoffreaktionen (Differential-Scanning-Kalorimetrie DSC)
- Masseänderungen durch Rohstoffreaktionen (Thermogravimetrie TG, derivative Thermogravimetrie DTG)
- Längenänderungen durch thermische Dehnung und Schwindung sowie Rohstoffreaktionen (Thermodilatation TD mit und ohne Auflast)

Weiterführende Untersuchungen von stranggezogenen Prüfkörpern nach dem Brand im Gradientenofen [46] oder nach dem Stufenbrand im Muffelofen werden zur temperaturabhängigen Bestimmung folgender brenntechnologischer Größen genutzt:

- Festigkeit (Biegezugprüfgerät)
- E-Modul (Ultraschalllaufzeitmessung, Prüfkörperdurchbiegung im Biegezugversuch)
- Wasseraufnahme (Kochverfahren)
- Rohdichte
- Brennschwindung
- **Brennfarbe**

Darüber hinaus finden je nach Untersuchungsziel eine Reihe weiterer spezieller Analyseverfahren Anwendung. Genannt seien die **Thermogasanalyse** EGA (Evolved gas analysis, Analyse des Gasaustriebs der Proben bei Erhitzung), das Erhitzungsmikroskop, das Druckerweichungsgerät, die Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie, die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (beispielweise im Hitzdrahtgerät) und der Heißbiegefestigkeit.

#### 1.2.4.1 Thermische Analysen

Bei der Untersuchung einer Rohstoffprobe in verschiedenen Laborgeräten ist durch andere Probengewichte und -präparationen meistens eine Temperaturverschiebung der Reaktionen zwischen den einzelnen Messverfahren zu beobachten. Aus diesem Grund wurden sogenannte Simultan-Thermoanalysegeräte STA entwickelt, in denen zum Beispiel die DTA- und TG-Messung gleichzeitig durchgeführt werden kann (Bild 23).

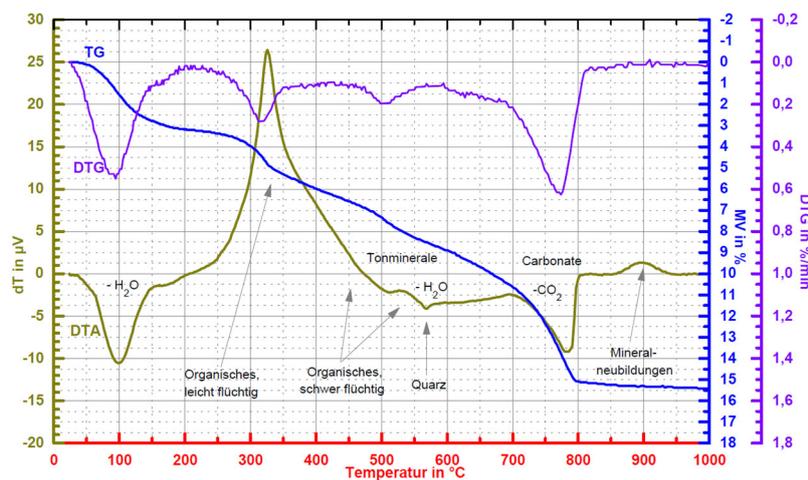


Bild 23: simultane DTA-, TG- und DTG-Kurven einer porosierten und karbonathaltigen Hintermauerziegelmasse

Zudem gibt es Entwicklungen von **Multi-Simultan-Theromanalyse**-Geräten welche nicht nur zwei, sondern vier oder mehr Messverfahren vereinen [50, 91]. Mit derartigen Geräten ist eine komplexe Bewertung und eindeutige Zuordnung von thermischen Effekten für bestimmte temperatur- und zeitabhängige Rohstoffreaktionen möglich. Jedes Mess-System stellt, wie auch der Betriebstrockner oder -ofen, ein eigenes komplexes Universum dar. Deswegen sollten zur Vergleichbarkeit der Untersuchungen von verschiedenen Laboren wenigstens folgende Angaben zu jeder thermoanalytischen Untersuchung vorliegen:

- Bezeichnung des Messgerätes (verwendete Tiegel, Empfindlichkeit der Mess-Signalverstärkung)
- Probenherstellung (Gewinnungs-, Aufbereitungs- und Formgebungsbedingungen)
- Probendimension und Probenmasse
- Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten
- Ofenatmosphäre und -druck
- Art der Vergleichsprobe

Bei den thermischen Untersuchungen an keramischen Rohstoffen und Massen kristallisieren sich folgende charakteristische Reaktionsbereiche heraus (Bild 23):

- bis 250 °C - Freisetzung des physikalisch gebundenen Porenwassers (Summe aus Kapillar- und Adsorptionswasser) und des Zwischenschichtenwassers von Montmorillonit
- 250 bis 450 °C - Austrieb und Oxidation der leichtflüchtigen organischen Verbindungen sowie der Eisenminerale (Goethit, Pyrit)

- 450 bis 850 °C - Loslösung des chemisch in den Tonmineralen gebundenen Kristallwassers, Entsäuerung der Karbonate und Oxidation des fixen Kohlenstoffes
- über 850 °C - Sinterreaktionen und Mineralphasenneubildungen

#### 1.2.4.1.1 Differential-Thermoanalyse DTA

Bei der Differential-Thermoanalyse wird der Temperaturunterschied zwischen der in einem Platintiegel befindlichen Laborprobe und einer inerten Vergleichsprobe ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder vorgeglühter Kaolinit) während der gemeinsamen Aufheizung in einem Ofen aufgenommen. Dadurch können wärmeverbrauchende (endotherme) und wärmeabgebende (exotherme) Reaktionen in den Proben bestimmt werden. Die Temperaturdifferenz wird in der Regel als Differenz aus den gemessenen Thermospannungen beider an den Proben befindlichen Thermoelementen dargestellt (Bild 23). Eine größere Anzahl von DTA- und TG-Analysen der verschiedenen Tonminerale haben bereits RALPH EARLY GRIM (1902 - 1989) [12] und HANS JÜRGEN RÖSLER (1920 - 2009) [20] veröffentlicht. Simultan aufgenommene DTA- und TG-Kurven einiger in Tönen vorkommenden Tonminerale und Mineralbeimengungen führen LIPTAY [23] und FÖLDVÁRY [58] in ihren Atlanten von thermoanalytischen Kurven auf. Da die DTA- und TG- Untersuchungen an relativ kleinen Probenmengen von 5 bis 1000 mg und bei Aufheizgeschwindigkeiten von 0,5 bis 20 K/min erfolgen, ergeben sich bei grobkeramischen Massen mit deren oft groben Einschlüssen (Kalkkörner, Porosierungsmittel) besondere Anforderungen an die Auswahl und Aufbereitung der Proben. Günstig ist es, möglichst große Probengewichte um 250 mg oder höher bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/h zu verwenden. Damit sind die Messergebnisse eher vergleichbar mit den realen Reaktionsbedingungen im Betriebsofen (Bilder 29 und 30). Die Differential-Thermoanalyse weist jedoch Nachteile wie die Nullliniendrift durch unterschiedliche Wärmekapazitäten der Labor- und Inert-Proben und die Abschwächung der Reaktionspeaks mit steigenden Temperaturen auf. Für die Simulation des Einflusses der Rohstoffreaktionen auf den Brennkurvenverlauf wurden aufbauend auf den STA-Kurven monomineralischer Proben mit den Funktionen aus Tabelle 11 synthetische **differentielle Enthalpie-/Temperaturfunktionen (DHT)** der Ton- und Nichttonminerale entwickelt [45, 94 - 98, 167] (s. a. Pkt. 3.13). Die Peakflächen der Reaktionen der nullliniendriftfreien DHT-Kurven entsprechen wie bei der DSC-Analyse den jeweiligen Enthalpien der Reaktionen (Bilder 24 und 25).

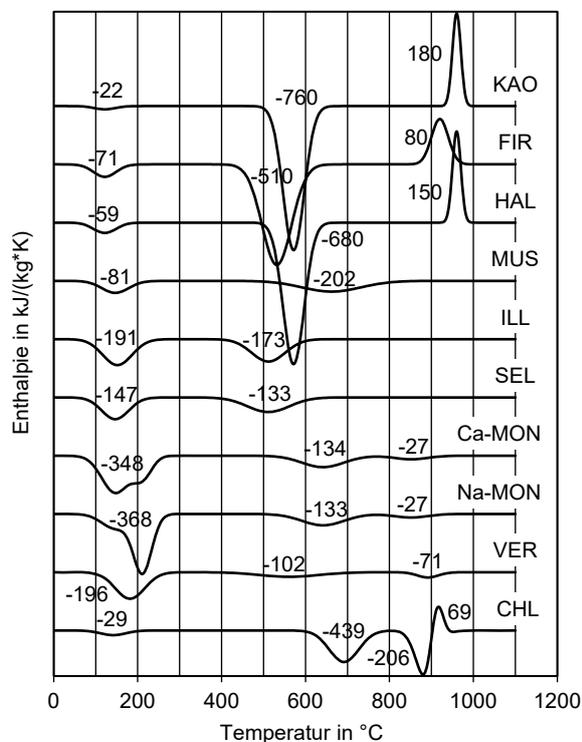


Bild 24: differentielle Enthalpie-/Temperaturkurven DHT der Tonminerale, gelagert bei 20°C und 75 % relativer Feuchte (bei 10 K/min und 250 mg Einwaage)

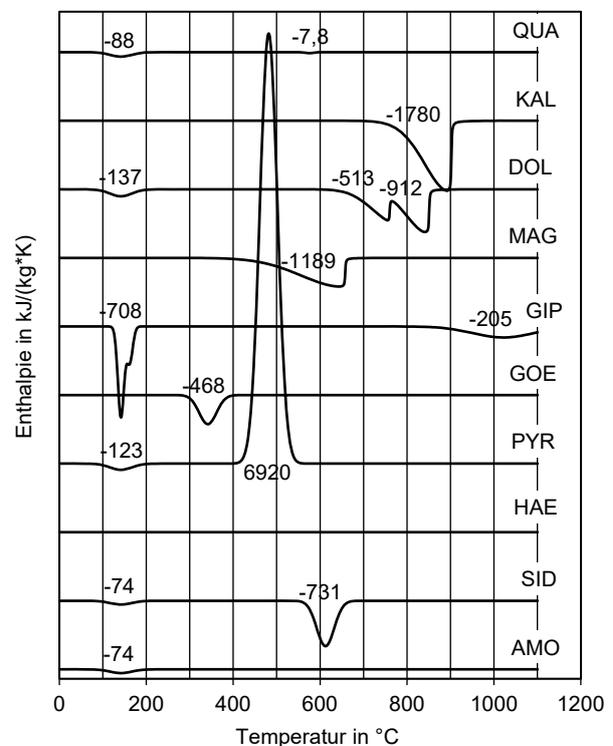


Bild 25: differentielle Enthalpie-/Temperaturkurven DHT der Nichttonminerale, gelagert bei 20°C und 75 % relativer Feuchte (bei 10 K/min und 250 mg Einwaage)