

**Die Abhängigkeit der Porosität und der Feuchtedehnung
silikatischer Keramik durch Zumischungen von
Alkali- und Erdalkaliverbindungen in Hinblick
auf die Frostbeständigkeit**

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät III
Agrar- und Ernährungswissenschaften,
Geowissenschaften und Informatik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Sophie Kretschmer
geb. am 02.10.1989 in Wolfen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr. Wolfgang Krcmar

Tag der Verteidigung: 04.03.2022

Für Oma Helga und Opa Gerhard

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Danksagung	VII
Kurzfassung.....	IX
Abstract.....	XI
Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis.	XII
1. Einleitung	1
1.1. Einführung.....	1
1.2. Aufgabenstellung und Motivation	2
2. Grundlagen und wissenschaftlicher Kenntnisstand	3
2.1. Keramik.....	3
2.1.1. Allgemeines und Historisches.....	3
2.1.2. Klassifikation keramischer Werkstoffe	4
2.2. Ton als keramischer Rohstoff.....	7
2.2.1. Tone	7
2.2.2. Tonminerale	7
2.3. Dachziegel als keramisches Erzeugnis	15
2.3.1. Allgemeine Einführung	15
2.3.2. Herstellungsprozess	16
2.3.3. Eigenschaften der Tonmassen und ihre Änderung im Verlauf des Fertigungsprozesses.....	20
2.4. Frostbeständigkeit bei Dachziegeln	24
2.4.1. Porosität und Dichte	27
2.4.2. Feuchtedehnung	29
3. Experimentelle Methoden.....	34
3.1. Chemische Analyse.....	34
3.1.1. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	34
3.1.2. Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)	35

3.2. Mineralogische Analysen	35
3.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)	35
(a) Qualitative Phasenanalyse	35
(b) Quantitative Phasenanalyse	37
(b1) Normative Mineralberechnungen	37
(b2) Quantitative Bestimmung mittels Rietveld-Analyse	39
(b3) Verifizierung quantitativer Phasenanalysen.....	41
3.2.2. Simultane Thermoanalyse (STA) - (DSC, TG, MS).....	42
3.3. Optische Analysen	42
3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie	42
3.4. Porosimetrie und Dichtebestimmung	43
3.4.1. Physikalische Bestimmung.....	43
3.4.2. Optische Porositätsuntersuchungen.....	46
3.5. Dilatometrie	47
3.6. Wasseraufnahme und Prüfung auf Frostbeständigkeit	48
3.7. Probenherstellung	48
3.7.1. Vorbehandlung der Rohstoffe.....	48
3.7.2. Zumischungsadditive und Homogenisierung	49
3.7.3. Pressen der Probekörper	51
3.7.4. Brennen der Probekörper	51
(a) Brennkurve 1050 °C.....	53
(b) Brennkurve 975 °C.....	54
(c) Brennkurve 980 °C.....	55
4. Grundlegende Untersuchungen	56
4.1. Homogenisierung – Validierung der Reproduzierbarkeit	56
4.2. Untersuchungen an einem Gradientenbrand	58
4.3. Wahl der Vergrößerung für optische Porositätsuntersuchungen	69
4.4. Einfluss der Schlifforientierung extrudierter Proben bei optischen Porositätsuntersuchungen	71

4.5. Gefügevergleich uniaxial gepresster Proben mit Dachziegelproben	74
5. Charakterisierung der Betriebsmassen	76
5.1. Betriebsmasse 1	76
5.1.1. Chemische Zusammensetzung	76
5.1.2. Mineralogische Zusammensetzung	77
(a) Qualitative Phasenanalyse	77
(b) Quantitative Phasenanalyse	78
(c) Thermogravimetrische Untersuchungen	80
5.2. Betriebsmasse 2	82
5.2.1. Chemische Zusammensetzung	82
5.2.2. Mineralogische Zusammensetzung	84
(a) Qualitative Phasenanalyse	84
(b) Quantitative Phasenanalyse	85
(c) Thermogravimetrische Untersuchungen	86
5.3. Betriebsmasse 3	88
5.3.1. Chemische Zusammensetzung	88
5.3.2. Mineralogische Zusammensetzung	90
(a) Qualitative Phasenanalyse	90
(b) Quantitative Phasenanalyse	91
(c) Thermogravimetrische Untersuchungen	92
5.4. Betriebsmasse 4	94
5.4.1. Chemische Zusammensetzung	94
5.4.2. Mineralogische Zusammensetzung	95
(a) Qualitative Phasenanalyse	95
(b) Quantitative Phasenanalyse	96
(c) Thermogravimetrische Untersuchungen	97
6. Charakterisierung der gesinterten Endprodukte	100
6.1. Endprodukte aus Betriebsmasse 1	100
6.1.1. Mineralogische Zusammensetzung	100

(a) Qualitative Phasenanalyse	100
(b) Quantitative Phasenanalyse.....	100
6.1.2. Porositäts- und Dichtebestimmung	102
(a) Physikalische Untersuchungen.....	102
(b) Optische Porosimetrie und Porengrößenverteilung	104
6.1.3. Bestimmung der Feuchtedehnung	110
6.2. Endprodukte aus Betriebsmasse 2.....	112
6.2.1. Mineralogische Zusammensetzung	112
(a) Qualitative Phasenanalyse	112
(b) Quantitative Phasenanalyse.....	112
6.2.2. Porositäts- und Dichtebestimmung	113
(a) Physikalische Untersuchungen.....	113
(b) Optische Porosimetrie und Porengrößenverteilung	116
6.2.3. Bestimmung der Feuchtedehnung.....	119
6.3. Endprodukte aus Betriebsmasse 3.....	121
6.3.1. Mineralogische Zusammensetzung	121
(a) Qualitative Phasenanalyse	121
(b) Quantitative Phasenanalyse.....	121
6.3.2. Porositäts- und Dichtebestimmung	122
(a) Physikalische Untersuchungen.....	122
(b) Optische Porosimetrie und Porengrößenverteilung	124
6.3.3. Bestimmung der Feuchtedehnung.....	126
6.4. Endprodukte aus Betriebsmasse 4.....	128
6.4.1. Mineralogische Zusammensetzung	128
(a) Qualitative Phasenanalyse	128
(b) Quantitative Phasenanalyse.....	128
6.4.2. Porositäts- und Dichtebestimmung	130
(a) Physikalische Untersuchungen.....	130
(b) Optische Porosimetrie und Porengrößenverteilung	131

6.4.3. Bestimmung der Feuchtedehnung	134
7. Verifizierung einer quantitativen Phasenanalyse	136
8. Parameteroptimierung an Betriebsmasse 4	138
8.1. Optimierung der Brenntemperaturen	138
8.1.1. Qualitative Phasenzusammensetzung	139
8.1.2. Porositäts- und Dichtebestimmung	139
8.1.3. Vergleich der qualitativen und quantitativen Mineralphasenzusammensetzung der hergestellten Proben	142
8.1.4. Mikrostruktur und Porengrößenverteilung	144
9. Diskussion	146
9.1. Vergleich der chemischen Zusammensetzungen bei den untersuchten Betriebsmassen	146
9.2. Vergleich der mineralogischen Zusammensetzungen bei den untersuchten Betriebsmassen	148
9.3. Vergleich der normativen Mineralberechnungen bei den untersuchten Betriebsmassen	149
9.4. Änderung des Mineralbestands durch den Sinterprozess – ohne Zumischungen	152
9.5. Änderung des Mineralbestands durch Zumischungen	153
9.6. Vergleich der Dichten und Porositäten aller Betriebsmassen bei einer Brenntemperatur von 1050 °C	156
9.7. Beeinflussung der Gesamtporosität durch die Zugabe von Li ₂ O in Form eines Karbonats und Aluminiumsilikats	163
9.8. Vergleich der Dichten und Porositäten der Betriebsmassen 3 und 4 bei Brenntemperaturen von 975 °C bzw. 980 °C und 1050 °C	164
9.9. Feuchtedehnung	170
9.10. Porengrößenverteilung	173
9.11. Zusammenhang zwischen Rohdichte und Gesamtporosität	174
9.12. Anwendung des 3D-Modells auf die untersuchten Betriebsmassen	181
10. Zusammenfassung	193
11. Literaturverzeichnis	197
12. Abbildungsverzeichnis	208

13. Tabellenverzeichnis	215
14. Anhang	219
14.1. Normative Mineralphasenberechnung	219
14.2. Eidesstattliche Erklärung	234
14.3. Lebenslauf	235

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich folgenden Personen mein großes Dankeschön aussprechen. Ohne die Unterstützung jedes Einzelnen wäre das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann für die Möglichkeit, diese Dissertation anzufertigen. Seine ausgezeichnete Betreuung und seine kontinuierliche fachliche Unterstützung waren für diese Arbeit von unschätzbarem Wert. Außerordentlich hilfreiche Diskussionen und konstruktive Anmerkungen regten mich immer wieder in meinen Forschungsstudien an. Diese Doktorarbeit profitierte auch von seiner hohen Einsatzbereitschaft, Industriekooperationen in die Wege zu leiten und diese wissenschaftlich zu begleiten.

Nur mit der Unterstützung des industriellen Projektpartners ist diese Arbeit mit dem anwendungsorientierten Thema als Dissertation erst möglich geworden. An dieser Stelle danke ich besonders Herrn Dipl.-Min. Ralf F. Hermannsdörfer für ausgesprochen hilfreiche Gespräche und Diskussionen. Des Weiteren danke ich für die Möglichkeit, erste Einblicke in die Dachziegelindustrie zu erhalten und so das Wissenschaftsgebiet Mineralogie auch einmal aus angewandter Sicht eines Unternehmens kennenlernen zu dürfen.

Frau Dipl.-Ing. Kerstin Hohlfeld, Herrn M.Sc. Klaus Hantzsch sowie Herrn Mirko Richter vom Keramikinstitut in Meißen danke ich sehr für die Durchführung der Feuchtedehnungsmessungen an meinen Proben. Frau Hohlfeld ermöglichte mir zudem durch Einladungen in das Keramikinstitut interessante Einblicke in die dort durchgeführten Arbeiten.

Ebenso gebührt den weiteren Mitarbeitern des Projektpartners Herrn Reinhold Janßen, Herrn Jürgen Winter, M.Sc. Tobias Terhaar und Herrn Duncan Carr ein großer Dank für sehr konstruktive fachliche Diskussionen bei Projekttreffen.

Bei Frau Dipl.-Geol. Sabine Walther und Dr. Andreas Kamradt möchte ich mich ganz herzlich für die Hilfestellungen am Rasterelektronenmikroskop bedanken.

Der Arbeitsgruppe Bodenkunde, insbesondere Frau Dipl.-Ing. agr. Christine Krenkewitz und Frau Dipl.-Ing. agr. Alexandra Boritzki danke ich sehr für die ICP-OES-Messungen.

Dem SRC Advanced Microanalysis Centre in Kanada danke ich für externe RFA-Messungen.

Ein weiteres Dankeschön richtet sich an Herrn Gerald Berthold für die Herstellung der Anschliffe, und Herrn Dipl.-Geol. Juri Buchantschenko möchte ich für die Bereitstellung von Arbeitsmaterialien, die mir an vielen Stellen sehr geholfen haben, danken.

Ebenso danke ich der gesamten Mineralogie/Geochemie-Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima. Ich bedanke mich nachdrücklich bei unseren Laborantinnen Frau Diana Becher und Frau Gabriele Kummer für ihre immerwährende Unterstützung im Labor. Ebenso möchte ich besonders Frau Dr. Sabrina Galluccio, Herrn Dr. Kristoff Svensson, Herrn Dr. Anton Nicksch, Frau Dr. Claudia Reissner, Frau Dr. Chimednorov Otgonbayar (Nora), Herrn Dr. Rüdiger Kilian und Herrn Dr. Leonardo Boiadeiro Ayres Negrão (Leo), Herrn PD Dr. Stefan Stöber und Herrn Dr. Tobias Beirau für die hilfreichen Diskussionen danken, sowie für das stets freundschaftliche, positive und motivierende Umfeld, das ihr mir geboten habt.

Herrn Dr. Norbert Hauschke gilt ebenso ein ganz lieber Dank für stetes interessiertes Zuhören und für die guten Ratschläge auf persönlicher sowie fachlicher Ebene. Gemeinsame geologische Reisen in der Promotionszeit halfen mir, auch mal auf andere Gedanken zu kommen. Ablenkung und viel Freude brachte mir in meiner Freizeit auch die gemeinsame wissenschaftliche Arbeit an paläontologischen Themen.

Einen ganz herzlichen Dank möchte ich auch meinem Freund Dr. Sven Uhlenbruck für fachliche Diskussionen, aber besonders auf persönlicher Ebene aussprechen. Er hat es geschafft, mir immer wieder neue Energie und Mut zu geben. Vielen Dank für Deine fürsorgliche Art, liebevolle Unterstützung sowie Geduld, selbst in anstrengenden Zeiten.

Ein weiteres ganz großes Dankeschön gilt meiner Familie, besonders meinen Eltern Petra und René Kretschmer, sowie meiner Schwester Franziska Unglaube. Ich danke ihnen sehr für die permanente Unterstützung in jeder Hinsicht. Meine Eltern ermöglichten mir erst das Studium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, und auch während der Promotionszeit standen sie mir stets zur Seite. Ich konnte mich immer auf Euch verlassen, dafür danke ich Euch sehr.

Kurzfassung

Silikatische Keramiken sind gebrannte Erzeugnisse aus Tonmineralen, Feldspäten und Quarz. Während des Brennvorgangs verdichtet sowie verfestigt sich das Material und macht es zu einem vielseitigen Werkstoff.

Zu der Werkstoffgruppe der silikatischen Grobkeramiken gehören u. a. Dachziegel, die den anwendungsorientierten thematischen Hintergrund dieser wissenschaftlichen Arbeit bilden. Die Porosität als Ergebnis des Herstellungsprozesses, aber auch die materialbedingte Feuchtedehnung, sind für die Frostbeständigkeit von Ziegeln von zentraler Bedeutung. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Beeinflussung der Porosität und der Feuchtedehnung durch Zugabe von Alkali- und Erdalkaliverbindungen als Karbonate und Silikate in verschiedenen Zumischungskonzentrationen.

Grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung von Porosität, Feuchtedehnung und Frostbeständigkeit einer keramischen Masse für die Dachziegelherstellung zeigten, dass Porosität und Feuchtedehnung mit Zunahme der Brenntemperatur abnehmen. Aus den Daten konnte ein Modell (3D-Modell) zur Frostbeständigkeit für diese Betriebsmasse erstellt werden: Bei einer Gesamtporosität unterhalb etwa 21 % und einer Feuchtedehnung von kleiner ca. 0,03 % kann von einer Frostbeständigkeit des Dachziegels ausgegangen werden.

Für vier keramische Massen, die sich chemisch und mineralogisch unterschieden, und deren gebrannte Endprodukte wurde die Entwicklung des Phasenbestands, des Gefüges und der Feuchtedehnung mittels Röntgendiffraktometrie, spektroskopischer und mikroskopischer Analysen, Porositätsbestimmung sowie Dilatometrie untersucht. Die höchsten Porositätssenkungen erzielten Kaliumkarbonat bei Brenntemperaturen unter 1000 °C und Spodumen, ein Lithiumaluminiumsilikat, bei Sintertemperaturen von 1050 °C. Die Feuchtedehnung war bei Brenntemperaturen von 1050 °C generell geringer als bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C. Die Zugabe von Spodumen erzielte bei jeder Zumischungskonzentration eine Senkung der Feuchtedehnung, unabhängig der gewählten Brenntemperatur. Ein wichtiges Ergebnis infolge der Zumischungen ist, dass die Feuchtedehnung keinen erkennbaren Zusammenhang mit der Porosität aufgewiesen hat.

Bei einer Betriebsmasse konnte durch die Zugabe von zusätzlich 6 Gew.-% K_2O die Brenntemperatur von 980 °C auf 960 °C bei gleichbleibender Porosität gesenkt werden.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse wurde die Übertragbarkeit des Modells zur Frostbeständigkeit auf andere keramische Massen überprüft. Trotz unterschiedlicher chemischer und mineralogischer Zusammensetzungen wiesen die vier Ausgangsmassen ein sehr ähnliches Sinterverhalten auf; die in einem bestimmten Umfang in einem gemeinsamen Teil-Modell erfasst werden konnten. Bei Anwesenheit von Sinteradditiven kam es zu deutlichen Abweichungen, die die Grenzen dieses einfachen Modells

aufzeigten. Abschließend wurde ein mögliches verallgemeinertes Modell diskutiert, das zusätzlich Aspekte u. a. materialbedingter Festigkeit, mechanischer Spannungen und Porengrößenverteilung sowie deren Vernetzung und Wasseraufnahmefähigkeit mit in Betracht zieht.

Abstract

Silicate ceramics are fired products made of clay minerals, feldspars and quartz. During the firing process, the material densifies as well as solidifies, making it a versatile material.

The material group of silicate heavy ceramics includes roofing tiles, which form the application-oriented thematic background of this scientific work. The porosity as a result of the manufacturing process, but also the material-related moisture expansion, are of central importance for the frost resistance of tiles. This work deals with the influencing of porosity and moisture expansion by the addition of alkali and alkaline earth compounds as carbonates and silicates in different admixture concentrations.

Basic investigations on the development of porosity, moisture expansion and frost resistance of a ceramic mass for roof tile production showed that porosity and moisture expansion decrease with an increase in firing temperature. From the data, a frost resistance model (3D model) could be constructed for this ceramic mass: At a total porosity below about 21 % and a moisture expansion of less than about 0.03 %, frost resistance of the roofing tile can be assumed.

For four ceramic masses, which differed chemically and mineralogically, and their fired end products, the development of the phase composition, microstructure and moisture expansion was investigated by means of X-ray diffraction, spectroscopic and microscopic analyses, porosity determination and dilatometry. The highest porosity reductions were achieved by potassium carbonate at firing temperatures below 1000 °C, and spodumene, a lithium aluminosilicate, at sintering temperatures of 1050 °C. Moisture expansion was generally lower at firing temperatures of 1050 °C than at temperatures below 1000 °C. The addition of spodumene achieved a reduction in moisture expansion at any admixture concentration, regardless of the firing temperature selected. An important result as a consequence of the admixtures is that the moisture expansion showed no discernible correlation with porosity.

For one ceramic mass, the addition of an additional 6 wt% K₂O reduced the firing temperature from 980 °C to 960 °C while maintaining the same porosity.

On the basis of the present results, the transferability of the model for frost resistance to other ceramic masses was reviewed. Despite different chemical and mineralogical compositions, the four initial ceramic masses exhibited very similar sintering behavior which could be captured to a certain extent in a part of the model. In the presence of sintering additives, significant deviations occurred, showing the limitations of this simple model. Finally, a possible generalized model was discussed, which additionally takes into account aspects of material-related strength, mechanical stresses and pore size distribution, as well as their cross-linking and water absorption capacity, among others.

Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis

Abb.	= Abbildung
BM	= Betriebsmasse
BSE	= Back Scattered Electrons (Rückstreuелеktronen)
bzw.	= beziehungsweise
COD	= Crystallography Open Database
d	= day/days (Tag/Tage)
DIL	= Dilatometer/Dilatometrie
DIN	= Deutsches Institut für Normung e.V.
DSC	= Differential Scanning Calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
DTA	= Differentialthermoanalyse
EDX	= Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EN	= Europäische Norm
FD	= Feuchtedehnung
FTW	= Frost-Tau-Wechselbeständigkeit
Gew.-%	= Gewichtsprozent
GV	= Glühverlust
h	= hour/hours (Stunde/Stunden)
ICDD	= International Centre for Diffraction Data
ICP	= Inductively Coupled Plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
ICP-OES	= Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICSD	= Inorganic Crystal Structure Database
ISO	= Internationale Organisation für Normung
Kap.	= Kapitel
min.	= minute/minutes (Minute/Minuten)
Mol-%	= Molprozent
MS	= Massenspektrometer/Massenspektrometrie

OES	= Optical Emission Spectrometry (optische Emissionsspektrometrie)
o. J.	= ohne Jahr
PR	= Pressrichtung
PXRD	= X-Ray Powder Diffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)
REM	= Rasterelektronenmikroskopie
RFA	= Röntgenfluoreszenzanalyse
R ²	= Bestimmtheitsmaß
STA	= simultane Thermoanalyse
Tab.	= Tabelle
TG	= Thermogravimetrie
TK	= Tränkungskoeffizient
U/min.	= Umdrehungen pro Minute
V	= Vakuum
WA	= Wasseraufnahme
WC	= Wolframcarbid
WL	= Wasserlagerung
XRD	= X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)
z. B.	= zum Beispiel
z. T.	= zum Teil

1. Einleitung

1.1. Einführung

Die silikatische Keramik ist ein vielverwendeter und vielseitiger Werkstoff. Die Werkstoffe sind reine Naturprodukte, da die silikatkeramischen Massen aus Tonmineralen, Feldspäten und Quarz bestehen. Durch einen Brennvorgang wird das Material verdichtet und verfestigt, das sogenannte Sintern. Der Grad der Verdichtung kann unterschiedlich beeinflusst werden. Zum einen können Sinteradditive verwendet werden und zum anderen kann die Brenntemperatur erhöht werden. Die Keramik erhält folglich ein charakteristisches Gefüge, welches in der Regel Poren besitzt. Bei den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit stand speziell die Porosität, Dichte sowie die materialbedingte Feuchtedehnung im Fokus, die u. a. wesentlichen Einfluss auf die Frostbeständigkeit von Keramiken haben. Dies hat einen ganz unmittelbaren Anwendungsbezug: In die Materialklasse der Silikatkeramiken werden Dachziegel eingeordnet, deren Widerstandsfähigkeit gegenüber Frost ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal. Als ein bedeutender Einflussparameter sei an dieser Stelle die Porosität genannt. Die Porosität, bedeutend ist hier vor allem die offene Porosität, dient der Wegsamkeit für Feuchtigkeit, die in den Dachziegel durch Luftfeuchtigkeit oder Regen gelangt. Je höher die Porosität ist, je mehr die Poren von außen zugänglich sind und je höher der Grad der Verzweigungen untereinander ist, desto mehr Nässe kann sich in der Keramik ansammeln. Durch sehr niedrige Temperaturen, z. B. im Winter, gefriert die Nässe innerhalb der Poren, und durch die Ausdehnung des gefrorenen Wassers kann es schließlich zur sogenannten Frostsprengung kommen und den Ziegel erheblich beschädigen. Unzulässige Frostschäden sind nach DIN EN 539-2:2013-08 beispielsweise Oberflächenschäden wie Abplatzungen, Risse bis hin zu Brüchen oder Verlust von Falzrippen und aller Aufhängenasen. Grundsätzlich kann für Dachziegel gesagt werden, dass eine niedrige Porosität die Frostwiderstandsfähigkeit erhöht. Im Gegensatz zur Porosität ist die materialbedingte Ausdehnung durch Feuchtigkeit in Bezug auf die Frostwiderstandsfähigkeit eines Dachziegels nicht von niedrigen Temperaturen abhängig, sondern hierbei reicht allein die Luftfeuchte aus der Umwelt aus um die mechanischen Eigenschaften des Ziegels negativ zu beeinflussen. Durch die Schwächung des Keramikgefüges leidet folglich auch die Frostbeständigkeit des Dachziegels (SCHÜLLER 2007).

1.2. Aufgabenstellung und Motivation

Das Dach ist ein wesentlicher Bestandteil eines jeden Gebäudes und lässt sich individuell durch Dachziegel gestalten. Mittlerweile ist das Angebot an unterschiedlichen Formen und Farben sehr vielfältig, sodass sie jedem Gebäude seinen eigenen Charakter verleihen und das Erscheinungsbild ganzer Landschaften prägen. Neben der Ästhetik steht besonders die Schutzfunktion des Dachziegels im Fokus. Das eingedeckte Dach soll das Hausinnere vor eindringender Nässe aus der Umwelt schützen. Durch den Klimawandel und sich ändernde Wetterbedingungen, die heutzutage nicht selten zum Extremen neigen, lassen die Anforderungen an den keramischen Werkstoff steigen. Die Widerstandsfähigkeit eines Dachziegels gegenüber äußeren Einflüssen, wie beispielsweise Hagel, Sonneneinstrahlung, Sturm und Regenfall in Zusammenhang mit niedrigen Lufttemperaturen, muss deshalb hoch sein. Die in die Keramik eingedrungene Nässe kann bei Frost gefrieren und bleibende Schäden verursachen. Daher ist die Frostbeständigkeit ein wesentlicher Faktor für die Qualität eines Dachziegels und hier das Untersuchungsthema.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, keramikbasierte Zumischungen zu finden, die den keramischen Ausgangsmassen von Dachziegeln beigemischt werden können, sodass die Gesamtporosität und die Feuchtedehnung der gebrannten Proben verringert werden. Es ist zunächst naheliegend, die Porosität durch Brennvorgänge mit höheren Temperaturen oder längeren Brennzeiten herabzusetzen. Dies bedeutet jedoch signifikant höhere Herstellungskosten für die Dachziegel. Daher lag ein weiteres Augenmerk dieser Arbeit auch auf der verbesserten Verdichtung des Gefüges bei gleichzeitiger Absenkung der Brenntemperaturen. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe hat dabei wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Keramik nach dem Brennvorgang. Des Weiteren haben die gewählten Herstellungsverfahren und einzelnen Prozessschritte während der gesamten Verarbeitung eine erhebliche Einwirkung auf das Resultat. Daher wurde in dieser Arbeit ein besonderer Schwerpunkt auf die Analytik und auf die Entwicklung reproduzierbarer Verarbeitungsverfahren gelegt, die in den ersten Kapiteln beschrieben werden. Daran schließen sich die Versuche an vier keramischen Ausgangsstoffen an sowie die Ergebnisse. Die für die Themenbearbeitung zur Verfügung gestellten Tonrohstoffe stammen aus den eigenen Betrieben von Projektpartnern aus der Dachziegelindustrie, in Kooperation mit denen die Untersuchungen durchgeführt wurden.

2. Grundlagen und wissenschaftlicher Kenntnisstand

2.1. Keramik

2.1.1. Allgemeines und Historisches

Die Wortherkunft des Begriffes „Keramik“ leitet sich von dem griechischen Wort „keramos“ ab und bedeutet „gebrannte Erde“. Der Begriff „Keramik“ wird bis heute in einem umfassenden Sinne verwendet, so dass unterschiedliche Definitionen dafür in Gebrauch sind. Keramiken sind in der Technik, Industrie sowie im Kunsthandwerk häufig verwendete Werkstoffe, welche verschiedene Einsatz- und Anwendungsmöglichkeiten bieten.

Die bisher ältesten Keramikfunde wurden 1925 in Mähren (Tschechische Republik) in Form von Tierfiguren und der berühmten „Venus von Dolní Věstonice“ gemacht (KRÁLÍK 2011). Nach KRÁLÍK (2011) werden sie auf ein Alter von 25.000 – 29.000 Jahre geschätzt, was der Altsteinzeit entspricht. Die archäologischen Funde zeigen, wie früh in der Menschheitsgeschichte erkannt wurde, aus Ton Kleinplastiken zu formen und durch einen schwachen Brand die Gegenstände beständig machen zu können. Nach den ersten Kunstobjekten folgte die Herstellung von Gebrauchsgegenständen wie beispielsweise Tongefäßen in Form von Schalen, Vasen sowie Tassen. Zudem wurden zu der Zeit die ersten Ziegel gebrannt. Im Zuge der, über mehrere Jahrhunderte, andauernden Entwicklung der Kulturgeschichte revolutionierte auch die Keramik als eigener Technologiezweig.

Nach HENNICKE (1967) handelt es sich bei dem Terminus „Keramik“ um einen „Zweig der chemischen Technologie oder Hüttenkunde, der sich mit der Herstellung keramischer Werkstoffe und Weiterverarbeitung bis zum keramischen Erzeugnis befaßt“.

DIETZEL (1964) beschreibt Keramik als anorganische nichtmetallische Materialien, die in Wasser weitgehend unlöslich sind, deren Kristallinanteil mindestens 30 % beträgt und die ihre Mikrostruktur durch Temperaturbehandlung erhalten. HENNICKE (1967) fügte dieser Definition hinzu, dass die Keramiken in der Regel bei Raumtemperatur aus der Rohmasse geformt werden und ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch Temperatureinwirkung meist über 800 °C erhalten. Die Formgebung kann ebenso bei erhöhter Temperatur geschehen oder auch über den Schmelzfluss mit anschließender Kristallisation (HENNICKE 1967). HAASE (1968) beschreibt Keramiken als Werkstoffe, „die dadurch zustande kommen, daß ein Pulver geformt und die Form durch Einwirkung hoher Temperaturen verfestigt wird“.

2.1.2. Klassifikation keramischer Werkstoffe

Die Einteilung von Keramik lässt sich aufgrund der großen Vielfalt der keramischen Werkstoffe nur schwer vereinheitlichen; dieses wird anhand zahlreicher Literatur deutlich. Dennoch können heute allgemein zwei Großgruppen definiert werden, dazu zählen die „konventionelle Keramik“ und die „technische Keramik“. Nach SALMANG & SCHOLZE (2007) gehören zur „technischen Keramik“ die „Hochleistungskeramik“ und die „traditionelle technische Keramik“. Unter der „konventionellen Keramik“ werden u. a. die Gebrauchskeramiken (z. B. Zierkeramik, Sanitärwaren, Geschirr) und die Baukeramiken (z. B. Klinker, Ziegel, Kanalrohre, Fliesen) verstanden. Die „Hochleistungskeramik“ lässt sich nach SALMANG & SCHOLZE (2007) zusätzlich in die „Funktionskeramik“ und die „Strukturkeramik“ untergliedern. Zu dem Feld der „Hochleistungskeramik“ zählen Werkstoffe mit speziell definierten Eigenschaften, die in der Elektro- und Energietechnik Anwendung finden, sowie im Maschinenbau und für medizinische Zwecke (SALMANG & SCHOLZE 2007).

Zuweilen ist es nicht möglich, scharfe Grenzen zu ziehen, um keramische Erzeugnisse entsprechenden Werkstoffgruppen zuzuordnen (SALMANG 1954, SCHÜLLER 2007). Ein Beispiel sind Feuerfestwerkstoffe, wie Schamottesteine. Sie können zur „konventionellen Keramik“ oder auch zur „traditionellen technischen Keramik“ gezählt werden. Ferner gehören den keramischen Werkstoffgruppen auch Glaswerkstoffe (Glaskeramik, Glasuren), Kohlenstoffwerkstoffe und Verbundwerkstoffe an (u. a. SALMANG & SCHOLZE 2007, KOLLENBERG 2009).

Erste Klassifizierungsversuche von keramischen Werkstoffen unternahm zunächst HECHT (1923), der Materialgruppen anhand von ähnlichen Eigenschaften definierte. Er unterschied dabei Irdengut, Sintergut und Steatit. Die Unterteilung erfolgte aufgrund der Charakterisierung des Scherbens, hinsichtlich Porosität und Durchscheinbarkeit (HECHT 1923). SALMANG (1954), der die Einteilung von HECHT (1923) entsprechend der Technologieentwicklung weiter modifizierte, definierte die Steatit-Gruppe als Gruppe „Elektrotechnische und hochfeuerfeste Spezialitäten“ neu. HENNICKE legte anschließend im Jahre 1967 zwei neue Hauptgruppen der keramischen Werkstoffe fest. Die Einteilung erfolgte materialspezifisch in tonkeramische Werkstoffe und sonderkeramische Werkstoffe. Die Herstellung von Tonkeramiken basiert dabei hauptsächlich auf der Verwendung tonmineralhaltiger Massen. Und unter dem Begriff Sonderkeramik wurden in den 1960er Jahren alle anderen keramischen Werkstoffe zusammengefasst (KRIEGESMANN & KRATZ 2015). Da in den Folgejahren die weltweite Entwicklung und Bedeutung der Keramiken weiterhin voranschritt, die bisher nur allgemein als Sonderkeramik definiert wurde, stellten SCHÜLLER & HENNICKE 1985 eine aktualisierte Klassifikation vor, die bis heute häufig Anwendung findet. Die Gliederung keramischer

Werkstoffe erfolgte nun in drei Hauptgruppen: Silikatkeramik, Oxidkeramik und Nichtoxidkeramik (Abb. 2.1). Die Silikatkeramik besitzt einen hohen Glasphasenanteil, die Oxidkeramik besteht hauptsächlich aus kristallinen Phasen sowie einer geringen Glasphase oder ist vollständig kristallin, und die Nichtoxidkeramik beschreibt nicht-oxidische Verbindungen oder Elemente (SCHÜLLER & HENNICKE 1985 und REH 2007). Auf die Gruppen Oxidkeramik und Nichtoxidkeramik wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen, da sie im Allgemeinen der „technischen Keramik“ angehören. Nähere Erläuterungen beziehen sich im Folgenden auf den Bereich der Silikatkeramik.

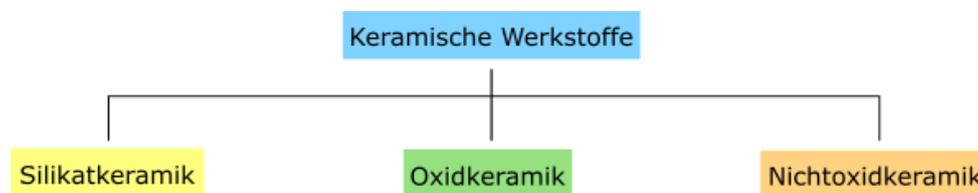
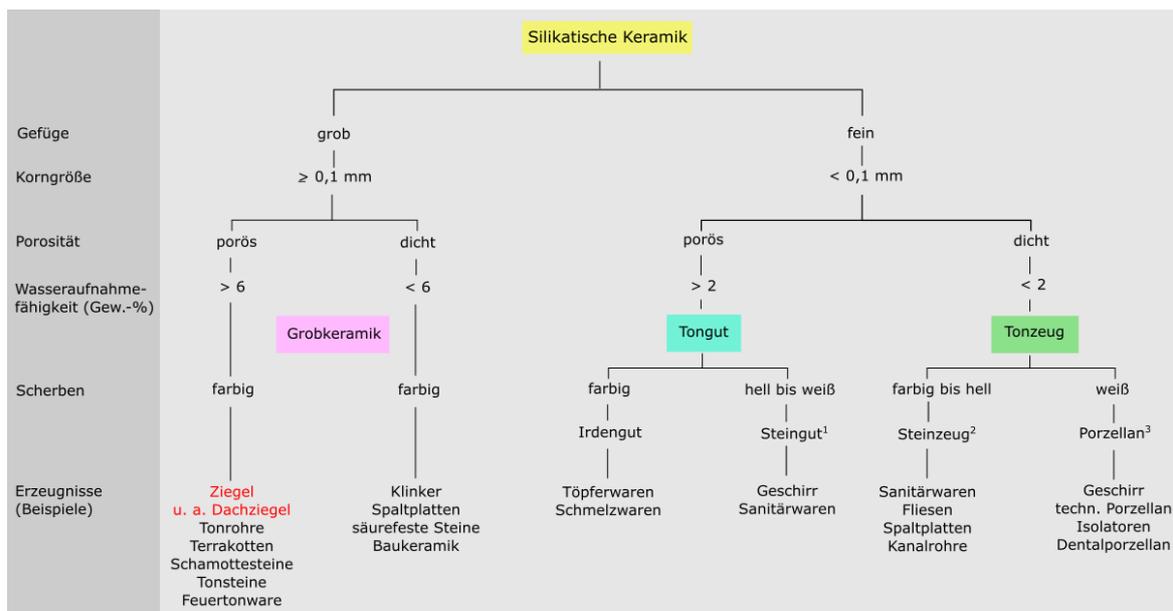


Abb. 2.1: Unterteilung der keramischen Werkstoffe nach SCHÜLLER & HENNICKE (1985).

In der Literatur werden neben dem Begriff der Silikatkeramik gleichbedeutend auch die Begriffe silikatische Keramik und silikatkeramische Werkstoffe verwendet. Die silikatische Keramik gehört der „konventionellen Keramik“ an. Die folgende Abbildung (Abb. 2.2) stellt die Klassifikation der Silikatkeramik nach HENNICKE (1967) dar. Diese Art der Keramik besitzt demnach einen SiO_2 -Anteil von mehr als 20 Gew.-%, meist in gebundener Form tonsubstanzhaltiger Rohmaterialien. HENNICKE (1967) bezeichnete diese Gruppe deshalb auch als tonkeramische Werkstoffe. Diese Bezeichnung ist auch heute noch gebräuchlich (SCHÜLLER 2007). Die Werkstoffgruppe lässt sich anhand des Gefüges zunächst in Grob- und Feinkeramik unterteilen. Die weitere Untergliederung erfolgt mithilfe der Porosität des Erzeugnisses in porös und dicht, der Wasseraufnahmefähigkeit sowie der Farbe des Scherbens.

Für die vorliegende Arbeit ist die poröse Grobkeramik von Bedeutung, da der Dachziegel als keramisches Erzeugnis in diese Gruppe einzuordnen ist.



¹Mit den Werkstoffen Ton-, Feldspat- und Kalksteingut
²Mit den Werkstoffen Feinsteinzeug, Vitreous China und Cordierit
³Mit den Werkstoffen Hart- und Weichporzellan, Steatit und Li-Al-Silikate

Abb. 2.2: Einteilung der Silikatkeramik in Anlehnung an HENNICKE (1967) aus SALMANG & SCHOLZE (2007), von SCHÜLLER (2007) bearbeitet – modifiziert.

Das Dreistoffsystem Ton/Kaolin-Feldspat-Quarz ist in Abb. 2.3 dargestellt. Es zeigt die drei Hauptkomponenten einer silikatkeramischen Masse. Die eingefärbten Bereiche zeigen die Erzeugnisse, die mit den entsprechenden Zusammensetzungen gebildet werden.

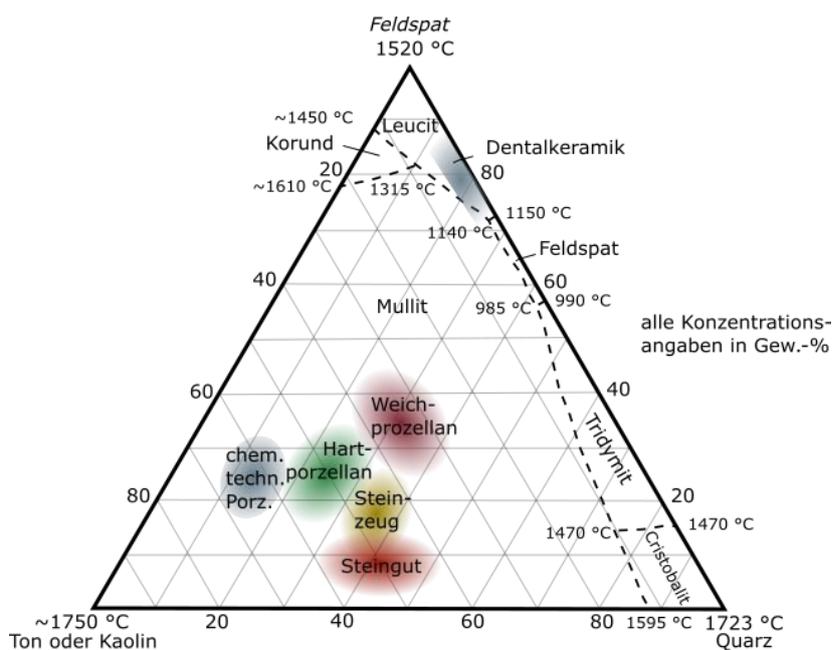


Abb. 2.3: Dreistoffsystem Ton/Kaolin-Feldspat-Quarz der silikatischen Keramik mit Feldergrenzen und Schmelztemperaturen des Dreistoffsystems $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Aus SALMANG & SCHOLZE (2007) – modifiziert.

2.2. Ton als keramischer Rohstoff

2.2.1. Tone

Als Tone werden unverfestigte Sedimentgesteine bezeichnet, die plastisch verformbar sind. Davon abzugrenzen sind Tonsteine, die in die Gruppe der Festgesteine eingeordnet werden. Die Eigenschaft der Plastizität von Ton ist auf die enthaltenen variablen Mengen an Wasser zurückzuführen. Tone sind natürlichen Ursprungs, d. h. sie entstehen hauptsächlich bei der Verwitterung anderer silikatreicher Minerale (z. B. Kaolinit aus Kalifeldspat). Nach LAGALY & KÖSTER (1993) werden sie auch als Verwitterungsneubildungen bezeichnet. Tone bestehen überwiegend aus fein- bis feinstkörnigen Mineralen. Bei den in Ton enthaltenen Mineralen handelt es sich im Wesentlichen um Tonminerale (Schichtsilikate). Die durchschnittliche Korngröße der Tonminerale beträgt $< 2 \mu\text{m}$. Neben Tonmineralen können Tone u. a. auch Quarz, Feldspäte, Karbonate wie Calcit und Dolomit, oxidische und hydroxidische Eisenminerale, Titanoxide, Aluminiumhydroxide, Sulfate wie Gips und organische Komponenten mit Korngrößen $< 20 \mu\text{m}$ enthalten (LAGALY & KÖSTER 1993). Ton wird in der Literatur unterschiedlich definiert. So werden zuweilen auch sehr feinkörnige Minerale mit einer Korngröße von $< 2 \mu\text{m}$ den Tonen zugeordnet, die nicht aus einer silikatischen Schichtstruktur aufgebaut sind. Andererseits können auch klassische Tonminerale, wie der Kaolinit, Korndurchmesser von $> 2 \mu\text{m}$ aufweisen (HEIM 1990).

2.2.2. Tonminerale

Tonminerale sind Schichtsilikate, auch Blatt- oder Phyllosilikate genannt. Die Struktur besteht aus eckengeknüpften $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und kantenverknüpften $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern. Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind über die Sauerstoffionen miteinander verbunden, wobei die freien Spitzen der Tetraeder in eine Richtung zeigen (LAGALY & KÖSTER 1993). Durch die Verknüpfung der Tetraeder bildet sich ein Netz mit hexagonaler Symmetrie. Anstelle des Kations Si^{4+} kann auch eine Belegung mit Al^{3+} oder untergeordnet eines Fe^{3+} - Ions vorkommen, da die Ionenradien ähnlich sind und somit in die Struktur eingebaut werden können (HEIM 1990). Durch die Substitution derartiger Fremdkationen kommt es zu Aufweitungen der Tetraeder und zu Verzerrungen innerhalb des gesamten hexagonalen Netzwerkes, nicht zuletzt zusätzlich durch die Verknüpfung der Oktaederschichten (HEIM 1990). Die Tetraederschicht (T-Schicht) ist mit den Sauerstoffionen der freien Tetraederspitzen an eine Oktaederschicht (O-Schicht) gebunden. Zudem sind je zwei Dreiecksflächen eines Oktaeders parallel zur Ebene des

Tetraedernetzes orientiert (LAGALY & KÖSTER 1993). Somit gehören die Sauerstoffionen der Tetraeder auch gleichzeitig der Oktaederschicht an (LAGALY & KÖSTER 1993). Die Oktaeder bestehen aus einem Metallion (M^{3+} , M^{2+} oder M^+) und Sauerstoff- sowie Hydroxidionen. Häufig vorkommende Metallionen sind Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} (u. a. HEIM 1990). Anstelle der Sauerstoffionen der O-Schicht, an die keine Tetraederspitze geknüpft ist, befinden sich durch Bindung eines H^+ -Protons an das Sauerstoffion Hydroxidionen (LAGALY & KÖSTER 1993). Das $(OH)^-$ - Ion bildet dabei einen Dipol (HEIM 1990). Oktaederschichten besitzen die Fähigkeit, auch eigenständige Hydroxidminerale von einigen Metallen zu bilden (HEIM 1990). Die O-Schichten werden infolge unterschiedlicher Kationen-Belegung in dioktaedrische und trioktaedrische Strukturen unterschieden. Eine dioktaedrische Struktur liegt vor, wenn $2/3$ der möglichen Kationenpositionen (betrifft dreiwertige Kationen – M^{3+}) besetzt sind (HEIM 1990). Die trioktaedrische Struktur beschreibt eine Oktaederschicht, bei der $3/3$ der möglichen Kationenpositionen (betrifft zweiwertige Kationen – M^{2+}) belegt sind (HEIM 1990). Infolge der Verknüpfung der beschriebenen Tetraeder- und Oktaederschichten bauen sich Schichtpakete auf. Schichtstrukturen, bestehend aus je einer Tetraeder- und Oktaederschicht, werden als Zweischichtminerale (TO; 1:1-Schichtsilikate) bezeichnet (u. a. KÖSTER 1993). Dreischichtminerale bauen sich aus zwei Tetraederschichten und einer Oktaederschicht auf (TOT; 2:1-Schichtsilikate) und Vierschichtminerale (TOT-O; 2:1:1-Schichtsilikate) bauen sich aus je zwei Tetraeder- und Oktaederschichten auf (u. a. HEIM 1990, KÖSTER 1993). Des Weiteren existieren Schichtsilikate mit Wechsellagerungen von Schichtpaketen verschiedener Tonminerale (KÖSTER 1993).

Im Folgenden werden die Schichtsilikate, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind, in ihrer Entstehung und Struktur kurz näher beschrieben.

Zweischichtminerale (TO)

Zu den Zweischichtmineralen wird neben der Serpentin-Gruppe auch die Kaolin-Gruppe gezählt. Die Kaolin-Gruppe fasst die Tonminerale zusammen, die aus dioktaedrischen Aluminiumsilikaten aufgebaut sind. Dieser Gruppe gehört u. a. der Kaolinit $Al_2[Si_2O_5(OH)_4]$ an. Kaolinit leitet sich von dem weißen Gestein Kaolin ab, in dem das Tonmineral Kaolinit Hauptbestandteil ist. Die Benennung bezieht sich auf den Berg Kao-Ling („Hoher Hügel“) in China, der als erster Fundort der Porzellanerde gilt. Kaolinit ist eine Mineralneubildung, welche durch Verwitterung oder als Bildung hydrothermalen Lösungen feldspatführender silikatreicher Gesteine hervorgeht. Er ist aufgebaut aus pseudo-hexagonalen Kristallblättchen und besitzt durchschnittliche Partikelgrößen zwischen $0,5 - 4 \mu m$ (KÖSTER 1993) und eine Dicke von $0,1 \mu m$ (FORSTER et. al 1977). Eine Struktureinheit des

Tonminerals besteht aus einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht (dioktaedrisch) sowie einer Zwischenschicht (Abb. 2.4). Die einzelnen Elementarschichten sind über die Zwischenschichten durch Wasserstoffbrücken gebunden. Die T- und O-Schichten sind nur partiell geladen; durch die gegenseitige Kompensation dieser entsteht eine neutrale Gesamtladung (HEIM 1990). Die Mächtigkeit einer strukturellen Einheit, auch als Schichtabstand d bezeichnet, beträgt nach HEIM (1990) etwa 7,0 – 7,4 Å, meist 7,1 – 7,2 Å. Kaolinit besitzt keine Quellfähigkeit und damit nicht die Eigenschaft, Wasser in die Zwischenschichten einzubauen.

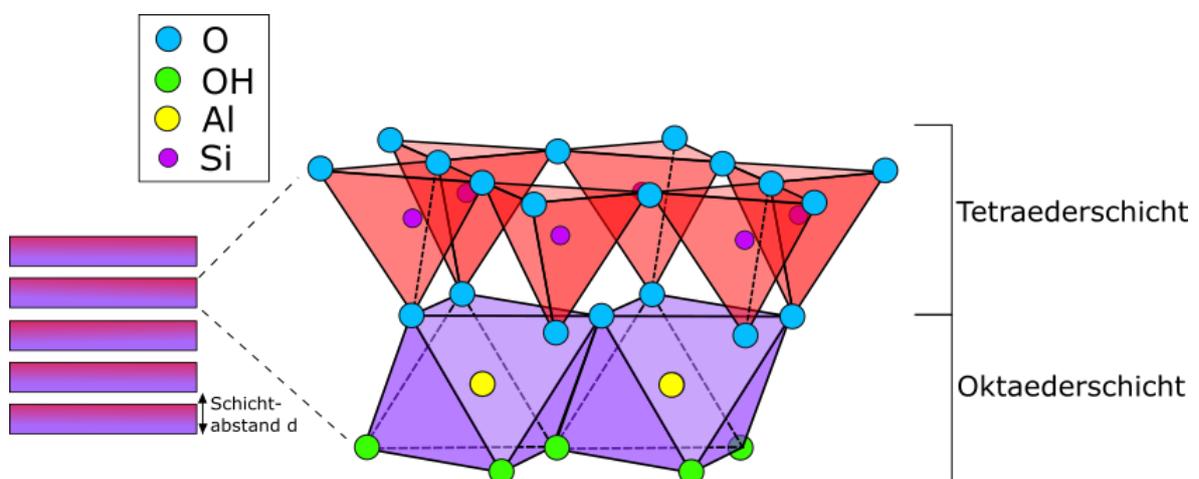


Abb. 2.4: Darstellung der Schichtstruktur von Zweischichtsilikaten, Beispiel Kaolinit. Nach GRIM (1962) und LAGALY & KÖSTER (1993) – modifiziert.

Dreischichtminerale (TOT)

Die Pyrophyllit-Talk-Gruppe, die Glimmer-Gruppe (Abb. 2.5), die Smektit-Gruppe sowie die Vermiculit-Gruppe gehören den Dreischicht-Silikaten an. Die Pyrophyllit-Talk-Gruppe unterscheidet sich von den anderen drei Gruppen dadurch, dass sie in der Zwischenschicht keine Kationen besitzen und nur über Van-der-Waals-Bindungen (MEUNIER 2005) zusammengehalten werden. Die anderen Gruppen werden über Zwischenschicht-Kationen gebunden (HEIM 1990). In den meisten Fällen sind die Elementarschichten der Dreischichtminerale geladen, während einige Minerale der Pyrophyllit-Talk-Gruppe eine Ausnahme bilden (LAGALY & KÖSTER 1993). Die Kationendichte in den Schichtzwischenräumen ist nicht immer gleich, da die negativen Schichtladungen der Elementarschichten ungleichmäßig verteilt sind (MEUNIER 2005). Die Schichtladung entsteht durch oktaedrische und/oder tetraedrische Substitution. Das heißt, dass die negative Schichtladung dadurch verursacht wird, dass dreiwertige Metallionen

der O-Schicht durch zweiwertige Metallionen bei den dioktaedrischen Schichtsilikaten und bei den trioktaedrischen Mineralen zweiwertige durch einwertige Metallionen substituiert werden (LAGALY & KÖSTER 1993). In der Tetraederschicht werden Si^{4+} -Ionen durch Me^{3+} -Ionen (meist Al^{3+}) ersetzt. Um einen Ladungsausgleich zwischen den Elementarschichten herzustellen, werden in den Zwischenschichten sogenannte Gegenionen gebunden. Neben den Gegenionen, bei denen es sich um Kationen handelt, können sich bei einigen Dreischichtmineralen außerdem Wassermoleküle anreichern. Nach HEIM (1990) ergibt sich bei den 2:1-Schichtsilikaten ein Schichtabstand ohne Wassereinlagerung von ca. 9,3 – 10,2 Å, oftmals 10,0 – 10,1 Å. LAGALY (1993) gibt allgemein ebenfalls für die 2:1-Tonminerale einen Schichtabstand von 10 – 10,5 Å für die „nullte Hydrationsstufe“ an. Bei luftgetrockneten Smektiten geben MOORE & REYNOLDS (1997) einen Basisabstand um 15 Å an und bei den Vermiculiten ca. 14 Å. KÖSTER (1993) definiert für Smektite im wasserfreien Zustand etwa 9,5 Å. Durch die Ansammlung von Wassermolekülen in der Zwischenschicht nimmt der Basisabstand entsprechend zu, dies wird auch als innerkristalline Quellfähigkeit bezeichnet. Je nach Anzahl der Wasserschichten in der Zwischenschicht können entsprechend große Aufweitungen entstehen, die den Schichtabstand bis auf über 20 Å vergrößern können (LAGALY 1993).

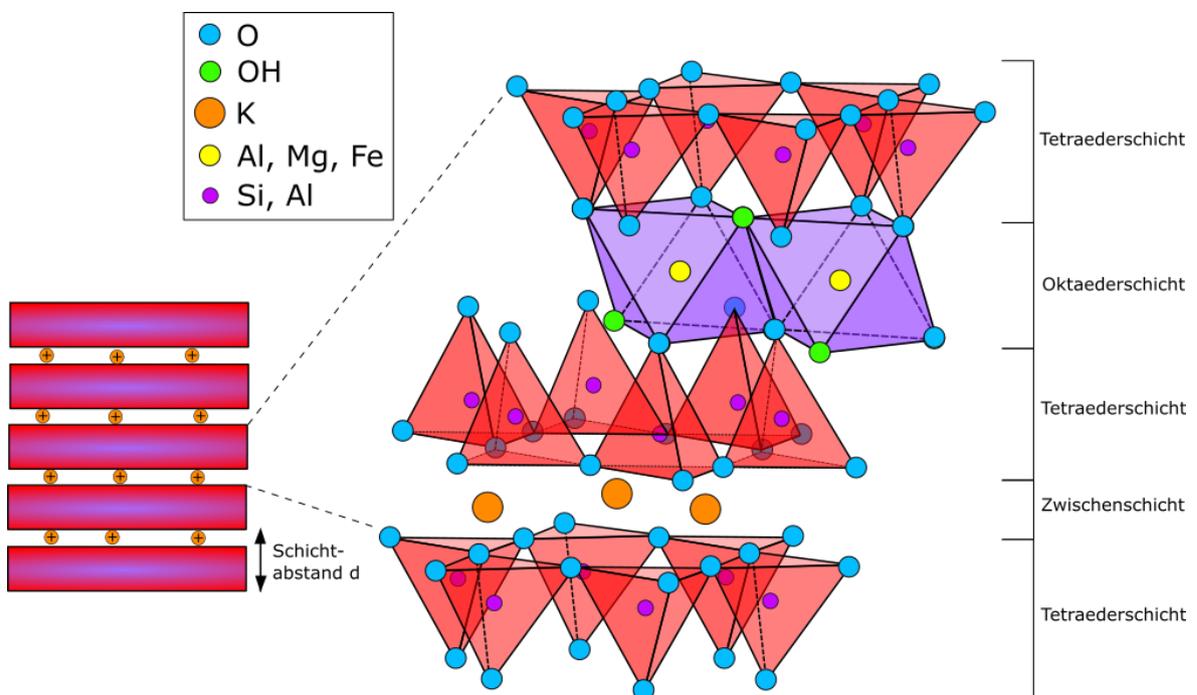


Abb. 2.5: Darstellung der Schichtstruktur von Dreischichtsilikaten, Beispiel Glimmer-Gruppe. Nach GRIM (1962) und LAGALY & KÖSTER (1993) – modifiziert.

Zur Glimmer-Gruppe werden u. a. die Minerale Muscovit und Illit (Glimmer mit Kationen-Defizit) zugeordnet. GRIM et al. (1937) beschrieben den Illit als erstes glimmerähnliches Mineral, der nach dem Fundort Illinois benannt wurde. Illit ist ein typisches Mineral, welches bei der Verwitterung von Tongesteinen/Tonschiefern gebildet wird. Muscovit ist ein Relikt der Verwitterung metamorpher Gesteine und lagert sich als Detritus in Sedimentgesteinen ab. Die Glimmer-Gruppe unterscheidet sich von den anderen Dreischichtmineralen dadurch, dass sie in den Zwischenschichten der Kristallgitter Kationen besitzen und nicht quellfähig sind. Die Kationen sind in der Zwischenschicht fest durch die sehr hohe negative Ladung des Schichtpakets fixiert, sodass keine Ausdehnung der Zwischenschicht stattfinden kann (HEIM 1990, MEUNIER 2005). Illit besitzt meist eine dioktaedrische Struktur und einen geringeren Kaliumgehalt als Muscovit (KÖSTER 1993). Dies hat auch eine geringere Schichtladung zur Folge (KÖSTER 1993). In den Oktaederschichten kann es zu Fe- und Mg-Substitutionen kommen (HEIM 1990). Das Oktaederkation des Muscovits (dioktaedrisch) wird mit Al belegt (HEIM 1990). Nach KÖSTER (1993) beruht die negative Schichtladung des Muscovits auf der tetraedrischen Substitution des Si^{4+} durch Al^{3+} , wohingegen die negative Ladung bei den dioktaedrischen Illiten sowohl auf die tetraedrische als auch auf die oktaedrische Substitution zurückzuführen ist.

Die Smektite sind eine weitere Gruppe, die den Dreischichtsilikaten zugeordnet werden. Smektite können Verwitterungsneubildungen vulkanischer Lockergesteine sein sowie hydrothermale Zersetzungsprodukte von Vulkaniten (KÖSTER 1993). Des Weiteren kommen sie beispielsweise auch in marin entstandenen mergeligen Karbonatgesteinen als Detritus vor (KÖSTER 1993). Die blättchenförmigen Smektitkristalle sind sehr feinkörnig und erreichen überwiegend durchschnittliche Partikelgrößen von $< 0,2 \mu\text{m}$ (KÖSTER 1993). Die Smektit-Gruppe besitzt in den Zwischenschichten sowohl Kationen als auch Wassermoleküle. Neben Flüssigkeiten und anorganischen Kationen können ebenfalls organische Moleküle in die Zwischenschichten eingebaut werden (MERING 1975, KÖSTER 1993). Neben dioktaedrischen Smektiten (Montmorillonit, Beidellit, Nontronit) kommen auch trioktaedrische Strukturen (Saponit, Hectorit) vor, wobei diese seltener sind (HEIM 1990). Die negative Ladung der Schichten entsteht, wie bereits für die Dreischichtsilikate allgemein beschrieben, bei den dioktaedrischen Smektiten durch tetraedrische (Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+}) und oktaedrische (Austausch M^{3+} durch M^{2+}) Substitution. Bei trioktaedrischen Smektitmineralen findet eine Substitution von M^{2+} durch M^+ in der Oktaederschicht statt. Nach MEUNIER (2005) lassen sich folgende Kationen austauschen: K^+ , Ca^{2+} , Na^+ und Mg^{2+} . Smektite sind sehr quellfähige Minerale, wobei die Anzahl der Wassermoleküle und Wasserschichten in der Zwischenschicht sehr variabel ist.

Zur Vermiculit-Gruppe ist der Vermiculit zugehörig, von dem dioktaedrische und trioktaedrische Strukturen bekannt sind. Seinen Namen erhielt das blättchenförmige Mineral aufgrund seiner Eigenschaft, dass es beim Erhitzen auf 200 – 300 °C zur Aufblähung würmchenartiger Formen mit einer bis zu 30-facher Volumenvergrößerung kommt (HEIM 1990, KÖSTER 1993). Vermiculite sind weit verbreitet und entstehen vorwiegend hydrothermal oder bei der Verwitterung u. a. von Glimmern, Pyroxenen und Chloriten (WALKER 1975). In den Zwischenschichten lassen sich genau wie bei den Smektiten folgende Kationen austauschen: K^+ , Ca^{2+} , Na^+ und Mg^{2+} (MEUNIER 2005). In trioktaedrischen Vermiculiten ist MgO zweithäufigstes Oxid; die Ionen besetzen hauptsächlich die Oktaederschicht (KÖSTER 1993). Die Mg^{2+} -Ionen sind zuweilen auch in den Zwischenschichten zu finden, anstelle der häufig vorkommenden Ca^{2+} -Ionen (KÖSTER 1993). Die trioktaedrischen Mg-Vermiculite sind Vermiculite, die am häufigsten vorkommen und bisher am intensivsten untersucht worden sind (HEIM 1990). Vermiculite verfügen über eine sehr hohe Kationendichte in den Zwischenschichten; nach HEIM (1990) besitzen sie von allen Schichtsilikaten die größte Kationenaustauschkapazität. Die negative Schichtladung der trioktaedrischen Vermiculite entsteht überwiegend durch tetraedrische Substitution (Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} oder manchmal auch durch Fe^{3+}) (WALKER 1975). Ladungskompensation findet schließlich partiell durch Elementaustausch dreiwertiger Metalle in der O-Schicht statt (HEIM 1990). Nach HEIM (1990) sind Vermiculite nur gering quellfähig. Nach WALKER (1975) ist der Wassergehalt in der Zwischenschicht sehr variabel und abhängig von dem Zwischenschicht-Kation. Je höher das Kation hydratisierbar ist, desto mehr Wassermoleküle sind auch in der Zwischenschicht enthalten.

Vierschichtminerale (TOT-O)

Die Vierschichtminerale werden oftmals auch zu den 2:1-Schichtsilikaten gezählt, allerdings gibt es auch wesentliche Unterschiede zu den Dreischichtmineralen (HEIM 1990). Dem TOT-O-Strukturtyp gehört die Chlorit-Gruppe an (Abb. 2.6), die aus Alumosilikaten bestehen. Chlorite kommen beispielsweise als Detritus metamorpher Gesteine vor und besitzen eine durchschnittliche Korngröße von 2 – 20 μm (meist trioktaedrisch) oder sind Neubildungen in Sedimenten mit einer mittleren Partikelgröße $< 2 \mu m$ (dioktaedrische Chlorite), wobei auch Detritus von Tonen diese Korngröße besitzen kann (MÜLLER 1961, KÖSTER 1993). In den Zwischenschichten befindet sich anstelle der Kationen eine sogenannte Oktaederzwischenschicht, die sich aus vernetzten $[Al(O,OH)_6]$ - oder $[Mg(O,OH)_6]$ -Oktaedern zusammensetzt (LAGALY & KÖSTER 1993). Die Mächtigkeit einer Struktureinheit, die durch Wasserstoffbrückenbindungen

zusammengehalten wird, beträgt ca. 14,1 – 14,4 Å (HEIM 1990), häufig 14,2 Å (MEUNIER 2005). KÖSTER (1993) beschreibt neben der Existenz von di- und trioktaedrischen Chloriten noch di,trioktaedrische Chlorite, bei denen ist die O-Schicht der TOT-Schicht trioktaedrisch und die Oktaederzwichenschicht dioktaedrisch. Chlorite besitzen keine Quellfähigkeit und auch nicht die Fähigkeit Kationen auszutauschen.

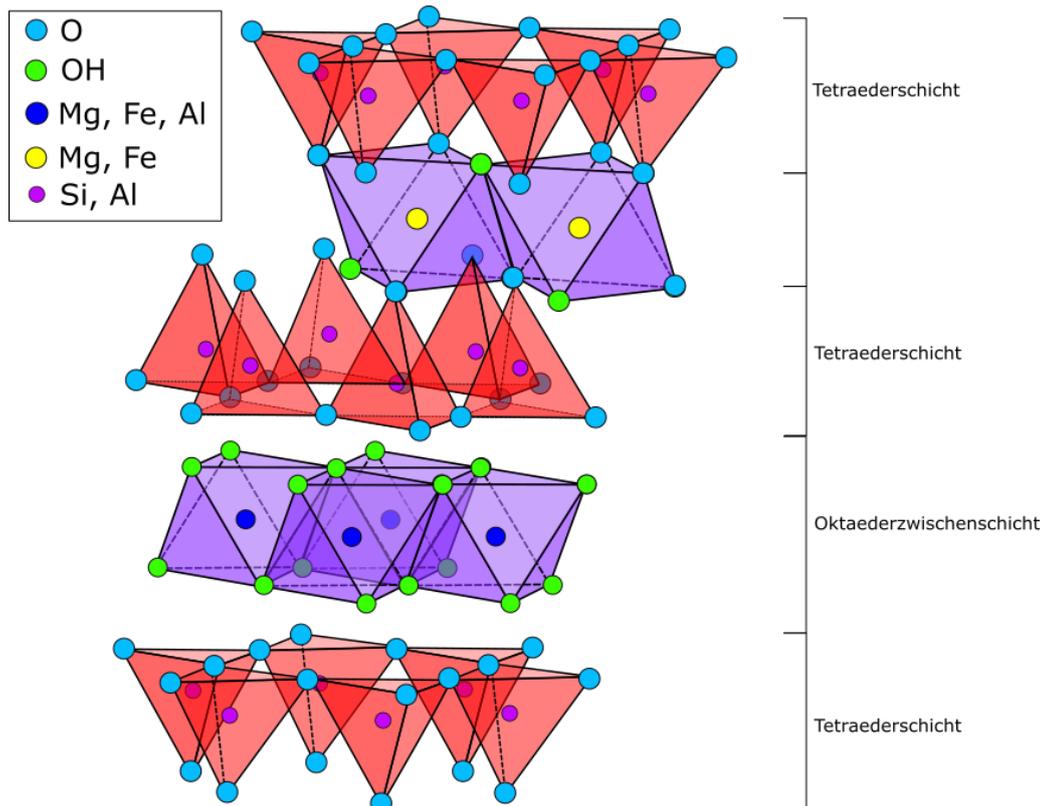


Abb. 2.6: Darstellung der Schichtstruktur von Vierschichtsilikaten, Beispiel Chlorit-Gruppe. Nach GRIM (1962) und LAGALY & KÖSTER (1993) – modifiziert.

Wechselagerungsminerale

Wechselagerungsminerale sind Schichtsilikate mit Wechselagerungsstruktur, häufig auch als „mixed-layer“-Minerale bezeichnet (LAGALY & KÖSTER 1993). Dabei handelt es sich um Minerale, die aus unterschiedlichen Elementarschichten verschiedener Schichtsilikate aufgebaut sind. Die Lagerung dieser Schichten kann regelmäßig, aber auch unregelmäßig sein. MACEWAN & RUIZ-AMÍL (1975) beschreiben eine regelmäßige Wechselagerung mit der schematischen Abfolge „ABAB...“ (1), eine aufgeteilte Lagerung wird schematisch als „AAA...BBB...“ (2) dargestellt und eine willkürliche Abfolge von Schichten, z. B.

„ABABBAABAB...“ (3) (Abb. 2.7). Für die Wechsellagerungsminerale können keine allgemeinen Eigenschaften, bzgl. Quellfähigkeit und Kationenaustausch, festgelegt werden, da diese von den jeweils beteiligten Mineralen abhängig sind. In der vorliegenden Arbeit behandelte Wechsellagerungsminerale sind Illit/Smektit und Chlorit/Smektit; diese sind durch die Beteiligung von Smektit partiell quellfähig.

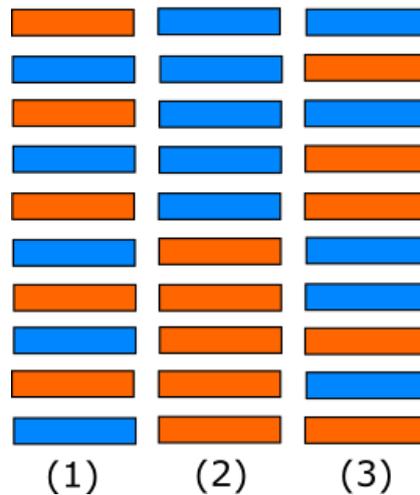


Abb. 2.7: Darstellung möglicher Wechsellagerungsstrukturen von Schichtsilikaten.
Nach MACEWAN & RUIZ-AMIL (1975) – modifiziert.

Polytypie

Nach HEIM (1990) kann es bei den Tonmineralen zu Polytypie kommen, d. h. dass die Struktureinheiten unterschiedlich gestapelt sein können, womit sich verschiedene strukturelle Modifikationen ergeben, die die Eigenschaften der Mineralsymmetrie bestimmen. Die Kristallchemie der einzelnen Struktureinheiten ist dabei gleich, nur die Strukturvariation der einzelnen Schichtpakete kann voneinander abweichen (HEIM 1990).

2.3. Dachziegel als keramisches Erzeugnis

2.3.1. Allgemeine Einführung

Jährlich werden in Deutschland mehr als 600 Millionen Dachziegel produziert (Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie e. V. o.J.), um geeignete Dachflächen einzudecken. Dachziegel müssen dabei festgelegte Produkthanforderungen erfüllen, die in der Norm DIN EN 1304:2013-08 für Dach- und Formziegel festgeschrieben sind. Die Anforderungen betreffen Struktureigenschaften, Befestigung, geometrische Eigenschaften, physikalische sowie mechanische Eigenschaften (Wasserundurchlässigkeit, Biegetragfähigkeit und Frostwiderstandsfähigkeit), Verhalten bei Brandeinwirkung und Gehalt bzw. Freisetzung gefährlicher Stoffe (DIN EN 1304:2013-08). Für die Produktion von Dachziegeln wird auf natürliche Rohstoffe zurückgegriffen, die nach der Prospektion abgebaut und anschließend aufbereitet, geformt und gebrannt werden. Dies entspricht dem typischen Herstellungsschema von Keramik: Pulver → Formgebung → Energie. Zur Herstellung von Dachziegeln werden hauptsächlich Tone oder Lehme und Wasser verwendet (STAHR & HINZ 2011). Neben Ton/Kaolin sind auch Quarz und Feldspäte von wesentlicher Bedeutung, wie es das Dreistoffsystem silikatischer Keramik zeigt (Abb. 2.3), sowie weitere Begleitminerale. Der Mineralbestand der verwendeten keramischen Massen bestimmt im Wesentlichen deren Eigenschaften bei der Verarbeitung und während des Sinterprozesses (u. a. SCHÜLLER 2007). Um auf bestimmte Eigenschaften Einfluss zu nehmen, können entsprechende Zuschlagstoffe oder Reaktionsstoffe verwendet werden. Dachziegel gibt es heute in verschiedenen Formen, Größen, Farben und mit diversen Oberflächen. Nach BENDER (1992) werden Dachziegel zunächst in Flachziegel und Hohlziegel unterteilt, zusätzlich können nach der Herstellungsart zwei Grundformen unterschieden werden, die Strangdachziegel und die Pressdachziegel. Zu den Strangdachziegeln zählen die Ziegeltypen Biberschwanz, Hohlpfanne und Strangfalzziegel (BENDER 1992). Bei den Pressdachziegeln existieren zahlreiche Typen, u. a. Doppelmuldenfalzziegel, Krempziegel, Hohlfalzziegel und Reformziegel. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist das Vorhandensein bzw. Fehlen von Verfaltungen. Die natürlich rote Farbe der Ziegel entsteht bei dem Sinterprozess durch Eisenoxid. Dunkelbraune Farbvarianten des Scherbens werden durch hohe Mangengehalte erreicht. Die Oberflächen können zusätzlich mit Glasuren oder Engoben überzogen sein. Dabei existiert eine große Vielfalt an Farben und es können Glanz- oder Matteeffekte erzielt werden.

2.3.2. Herstellungsprozess

Dieser Kapitelabschnitt soll sich den einzelnen Schritten der Dachziegelherstellung widmen (Abb. 2.8) und auf die Prozessverfahren sowie deren Einflussfaktoren eingehen.

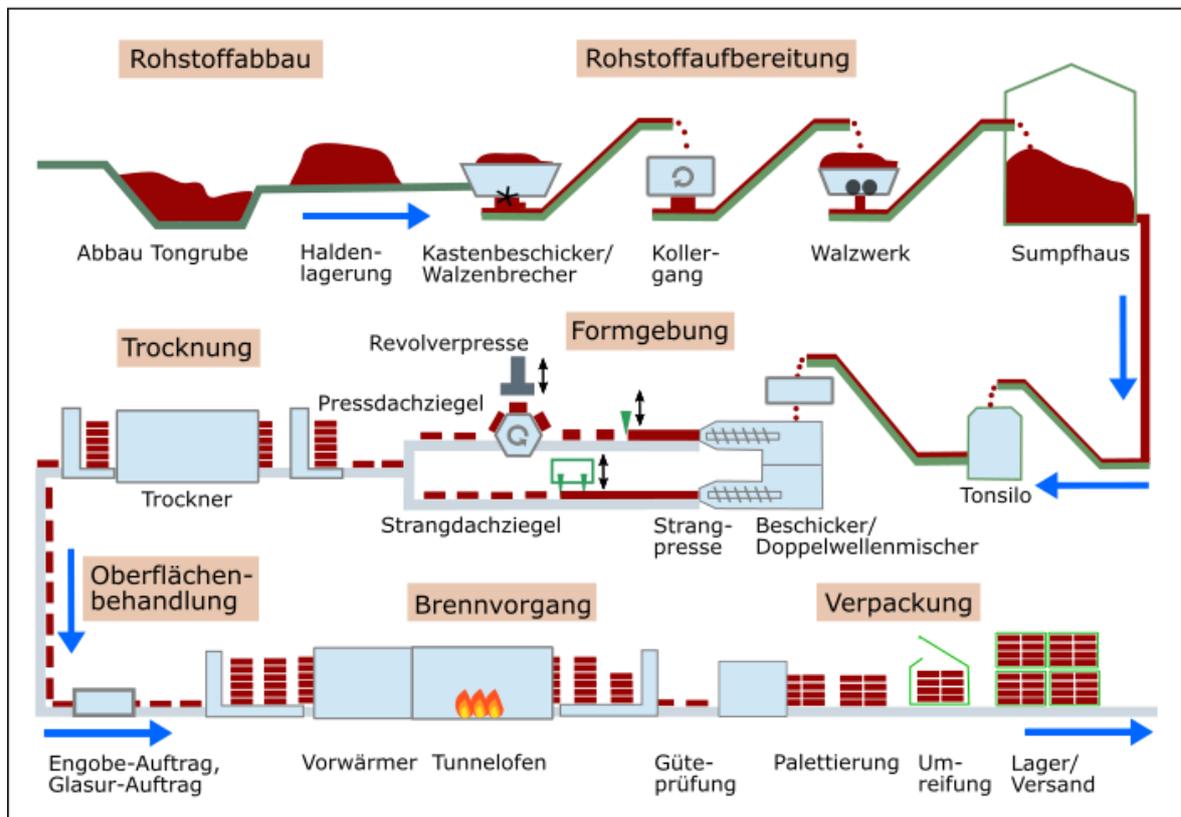


Abb. 2.8: Fließschema zur Herstellung von Dachziegeln nach www.altvater-gmbh-koeln.de (modifiziert).

Rohstoffabbau

Die Gewinnung von Tonrohstoffen findet in Deutschland heutzutage überwiegend im Tagebaubetrieb statt. Da es sich bei dem keramischen Erzeugnis um ein Massenprodukt handelt, befinden sich die Tongruben meistens in der Nähe des Dachziegelwerkes, um lange Transportwege und somit hohe Transportkosten zu vermeiden (SCHÜLLER 2007). Die abgebauten Tone/Lehme werden heute häufig noch auf einer Mischhalde zwischengelagert, bevor sie zum Werk transportiert werden. Zweck einer Mischhalde ist das Wintern (Wintern und Sommern) des abgebauten Tons. Nach BENDER (2004) fand vor allem das Wintern Anwendung. Auch heutzutage wird es noch angewandt, da es den Rohton verbessert (TELLE 2007a). Dies ist allerdings nicht die Regel, da die Haldenlagerung abhängig vom Material ist. Nach TELLE (2007a) findet eine Haldenlagerung über die Wintermonate statt, damit die Feuchtigkeit im Ton gefrieren kann

und durch die Ausdehnung im Zuge der Eisbildung das Material aufgelockert wird. Die Geometrien der aufgeschichteten Halden sind unterschiedlich und durch wechselnden Rohstoffeintrag und -abtransport findet so eine Homogenisierung des Grubenmaterials und gleichmäßige Durchfeuchtung statt (TELLE 2007a).

Rohstoffaufbereitung

Das Material direkt aus der Tongrube oder von der Mischhalde wird anschließend zur Produktionsstätte transportiert und dort in mehreren Arbeitsschritten zerkleinert und gemischt. Zunächst wird der Rohstoff in eine Beschickeranlage gefüllt. Portionsweise wird das Material anschließend im Walzenbrecher grob zerkleinert. Ist die Plastizität des Tonrohstoffs sehr hoch, wird über das Kastenbeschickersystem entsprechend Magerungsmittel als Zuschlagstoff dazugegeben. Sehr häufig wird Quarzsand verwendet, aber auch Feldspäte und z. T. Karbonate können zum Einsatz kommen (SCHMIDT 1981). Des Weiteren wird häufig Bariumkarbonat als Reaktionsstoff zugemischt, um am Grünling (ungebrannter Ziegelrohling), aber auch am späteren gebrannten Scherben Ausblühungen zu vermeiden. Ausblühungen sind weiße oder farbige Verfärbungen, die durch den Transport von löslichen Salzen in Verbindung mit Wasser an die Oberfläche gelangen und dort ausfallen (SCHÜLLER 2007). BaCO_3 , auch als Witherit bezeichnet, besitzt die Fähigkeit, die löslichen Salze in unlösliche zu überführen (BENDER 2004). Die Ausblühungen stellen zwar keinen Qualitätsmangel dar, sind aber nicht schön anzusehen. Über Transportbänder wird das Material weiter zum Kollergang befördert. Beim Kollergang findet die Feuchtaufbereitung (Zugabe von Wasser) und weitere Zerkleinerung statt. Die Zerkleinerung des Materials erfolgt auf einem horizontal stehenden, drehbaren Rad mit vertikal ausgerichteten drehbaren Mahlsteinen (Läufer) und folgt dabei einer feststehenden Mahlbahn (BENDER 2004). Im Walzwerk erfolgt der nächste Aufbereitungsschritt. Dieses besteht aus einem Grob- oder Vorwalzwerk und aus einem Feinwalzwerk. Es dient der weiteren Homogenisierung und Zerkleinerung. Je nach Walzentyp werden unterschiedliche Endkorngrößen erreicht. Zumeist besitzt das Material nach der Aufbereitung im Grobwalzwerk Korngrößen von < 3 mm und nach der Zerkleinerung im Feinwalzwerk $< 0,5 - < 1$ mm (TELLE 2007a). Nach dem Passieren des Feinwalzwerkes findet die Lagerung im Sumpfhaus (Sumpfen) statt. Das Sumpfen dient dem Zweck, den Ton auf den gewünschten Feuchtegehalt zu bringen. Zudem kann in diesem Aufbereitungsschritt das Bariumkarbonat wirken. Im Sumpfhaus wird der Rohstoff über baggerartige Förderbänder ständig umgelagert, sodass eine gleichmäßige Homogenisierung und Durchfeuchtung der Rohstoffkomponenten erfolgen kann. Vereinzelt werden zusätzlich Tonsilos eingesetzt, damit der Ton unter Luftabschluss mauken (weiterer Prozess zur Einstellung des Feuchtegehaltes) kann (BENDER 2004), um

die Plastizität zu erhöhen (TELLE 2007a) oder um das Material vor dem Formgebungsprozess lediglich zwischenzulagern.

Formgebung

Nach der Lagerung im Sumpfhaus wird das Material im Siebrundbeschicker weiterbearbeitet. Beim Siebrundbeschicker handelt es sich um einen Tonraspler, bei dem das plastische Material unter Wasserdampfzuführung durch einen Siebkorb gedrückt wird, sodass längliche Tonstränge mit definierter Länge entstehen (TELLE 2007a). Die Tonstränge gelangen anschließend in einen Doppelwellenmischer, bei dem sich zwei gegenläufig rotierende Schnecken in paralleler Anordnung zueinander befinden. Der Mischer bietet ein letztes Mal die Möglichkeit, dem Ton zusätzliche Komponenten (z. B. Wasser oder Additive) zuzuführen, bevor das Material noch einmal homogenisiert und anschließend mittels Evakuierung verdichtet wird. Die Evakuierung dient dazu, dem Rohstoff gasförmige Stoffe wie Luft zu entziehen und die Bildsamkeit zu erhöhen (BENDER 1992). Das Tongut wird durch das Mundstück einer Strangpresse, auch Schneckenextruder genannt, gedrückt und es entsteht ein fortlaufender Tonstrang, der auf eine definierte Länge in einzelne Tonbatzen geschnitten wird. Daraus entstehen die späteren Strangdachziegel. Pressdachziegel hingegen, werden nach Weiterverarbeitung in der Strangpresse und nach erfolgter Batzenportionierung zusätzlich mit einer Revolverpresse zwischen einer Ober- und Unterform je nach Dachziegelart unter hohem Druck in Form gebracht. Das Formenmaterial ist unterschiedlich, häufig werden jedoch Gipsformen verwendet, die im Vorfeld gegossen werden. Aber auch Stahlformen finden Anwendung. Nach BENDER (1992) richtet sich die Wahl der Art der Form nach verschiedenen Kriterien, aber grundsätzlich muss ein einfaches Ablösen der gepressten plastischen Tonmasse aus der Form erfolgen können.

Trocknung

Nach der Formgebung sind die Grünkörper, auch Grünlinge oder Rohlinge genannt, immer noch plastisch verformbar und besitzen nur eine geringe Festigkeit. Beim anschließenden Trocknungsprozess wird der Masse das Wasser wieder entzogen, das beim Prozess der Formgebung notwendig war. Der Trocknungsprozess löst eine Schwindung des Materials aus; diese wird als Trockenschwindung bezeichnet. Die Trockenschwindung tritt infolge der Volumenabnahme aufgrund des Wasserverlustes auf und kann in gewissen Grenzen reguliert werden. Die bei der Rohstoffaufbereitung zugegebenen Magerungsmittel setzen die Plastizität der Tonsubstanz und somit den Volumenschwund des Formlings herab und verhindern demzufolge auch Rissbildungen während der Trocknung. Der Ablauf der Trocknung einer keramischen Masse wird im

nächsten Abschnitt anhand des Bourry-Diagramms (Abb. 2.10) ausführlich erläutert. Im Laufe der Dachziegelherstellung entstanden immer wieder neue Trocknerarten; eine Zusammenfassung gibt BENDER (2004). Bis heute sind verschiedene Trockner in Betrieb. Es existieren Trockenkammern, in denen die Rohlinge bzw. Formlinge unterschiedliche Klimazonen entweder auf beweglichen Wagen durchfahren oder im ruhenden Zustand wechselnden Klimabedingungen ausgesetzt sind (BENDER 2004).

Engobierung/Glasurauftrag

Die Oberflächenbehandlung von Dachziegeln kann unterschiedlich gestaltet sein, zumal es vielfältige Farbvarianten gibt. Typische Veredelungsverfahren sind die Engobierung und der Glasurauftrag. Dachziegel, deren Oberfläche nicht behandelt ist, werden als „naturfarbene“ Dachziegel bezeichnet, welche in der Regel die Farbe „Naturrot“ besitzen. Bei der Engobe handelt es sich um einen Tonschlamm mit definierten Mineralen und Metalloxiden, die zur gezielten Farbgebung angereichert werden. Die Engobe wird mittels Spritzvorrichtung oder im Tauchbecken vor dem Brand aufgetragen. Der klassische Engobenüberzug verleiht dem Dachziegel eine matte Oberfläche. Durch Zugabe von Glasbildnern (SiO_2) können aber auch glänzende Engoben erzeugt werden. Diese werden auch als Edlengoben bezeichnet. Der Unterschied zur Glasur ergibt sich durch die Diffusionsfähigkeit. Die Oberflächen von naturroten und engobierten Dachziegeln sind diffusionsoffen, wohingegen glasierte Oberflächen keine Diffusion von Wasserdampf ermöglichen. Die Glasur bildet somit eine geschlossene, glasartige und harte Schicht auf dem Dachziegel. Sie wird vor dem Brand aufgesprüht und erzielt nach dem Sinterprozess einen starken Glanzeffekt. Die Glasurfarbe ist ebenfalls abhängig von entsprechenden Metalloxiden, die dem Glasurschlicker zugemischt werden. Dieser besteht vor allem aus Glasbildner, Kalken, Flussmitteloxiden sowie Wasser (SALMANG & SCHOLZE 1968).

Brennvorgang

Beim Brennvorgang entsteht aus dem Rohling schließlich ein Dachziegel und somit ein keramisches Erzeugnis. Die verwendeten Ofensysteme sind sehr vielfältig, wobei der Tunnelofen in Deutschland am häufigsten eingesetzt wird (BENDER 2004). So gibt es beispielsweise decken- und seitenbefeuerte Öfen, unterschiedliche Ofenwagen mit U- oder H-Kassetten, auf denen die Dachziegel den Ofen durchfahren und Unterschiede bei der Wahl des Brennstoffs. Die meisten Öfen werden mit Gas (meist Erdgas) betrieben. Elektroöfen haben sich bisher nicht durchsetzen können, da die Energiekosten viel zu hoch sind (BENDER 2004). Beim Brennvorgang durchläuft der spätere Dachziegel mehrere Stationen, beginnend im Vorwärmer, indem vornehmlich die Restfeuchte aus dem Dachziegelrohling ausgetrieben wird (Temperaturen bis max. 400 °C), dem folgen im

Ofen das Aufheizen (bis 850 °C) und der Garbrand (Temperaturen unterschiedlich) sowie das langsame Abkühlen bis auf 100 °C innerhalb des Ofens (BENDER 2004). Dachziegel werden zumeist zwischen 900 °C bis 1100 °C im Garbrand gesintert; dies ist von der Zusammensetzung der keramischen Masse sowie von der gewählten Haltezeit bzw. Gesamtbrennzeit abhängig. Während des Sinterprozesses tritt eine erneute Volumenabnahme infolge von Verdichtung ein, auch als Brennschwindung bezeichnet. Nach der Abkühlphase werden die gebrannten Dachziegel schließlich aus dem Ofen gefahren.

Verpackung

Vor der Verpackung der Dachziegel wird bereits im Werk stichprobenartig eine erste Güteprüfung durchgeführt. Dazu gehört die Beurteilung des äußeren Erscheinungsbildes und der Klopfest. Beim Klopfest wird der Klang beim Anschlagen des Ziegels überprüft. Es muss ein heller Klang ertönen. Ein dumpfer Ton hingegen ist ein Indiz dafür, dass sich beim Brenn- oder Abkühlprozess Risse gebildet haben. Des Weiteren werden regelmäßige Qualitätskontrollen nach DIN-Norm im Labor durchgeführt, z. B. Prüfung der geometrischen Parameter, Prüfung auf Frostwiderstandsfähigkeit und auf Wasserdurchlässigkeit. Der Verpackungsprozess besteht aus der Bündelung von einer kleinen Anzahl aufeinander gestapelter Dachziegel, die mittels Band befestigt und foliert werden. Für die Lagerung und den späteren Transport folgt die Palettierung und erneute Umreifung.

2.3.3. Eigenschaften der Tonmassen und ihre Änderung im Verlauf des Fertigungsprozesses

Die Eigenschaften von Tonmassen sind abhängig vom Mineral- sowie vom Wassergehalt. Bei der Rohstoffaufbereitung wird heute gezielt Einfluss auf die Eigenschaften der Betriebsmassen für eine bessere Verarbeitbarkeit genommen; jedoch noch bedeutsamer ist die Einflussnahme auf die Eigenschaften, die der spätere Dachziegel besitzen soll (u. a. SCHÜLLER 2007). Dem Roh-ton werden in der Aufbereitung demzufolge weitere Komponenten hinzugefügt, was u. a. Fremdtton, Magerungsmittel, Flussmittel, Metalloxide und Bariumkarbonat sein können. Daraus entsteht letztlich ein Masseversatz aus mehreren Komponenten. Die Zugabe von Anmachwasser ist nötig, um Einfluss auf die Plastizität (Bildsamkeit) des Tons zu nehmen und ihn formbar machen zu können. Neben dem Wassergehalt ist nach WINKLER (1954) auch die Korngrößenverteilung ein wesentlicher Faktor für die Bildsamkeit. Demnach existiert eine Klassifikation

entsprechender Tone nach ihrer Anwendungsmöglichkeit. Die Einteilung erfolgt nach den Anteilen einzelner Korngrößenfraktionen: $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 20 \mu\text{m}$ und $> 20 \mu\text{m}$. Mithilfe des Winkler-Diagramms (Abb. 2.9) kann abgeleitet werden, welcher Ton mit entsprechender Korngrößenverteilung sich für die Herstellung bestimmter Ziegelwerkstoffe eignet.

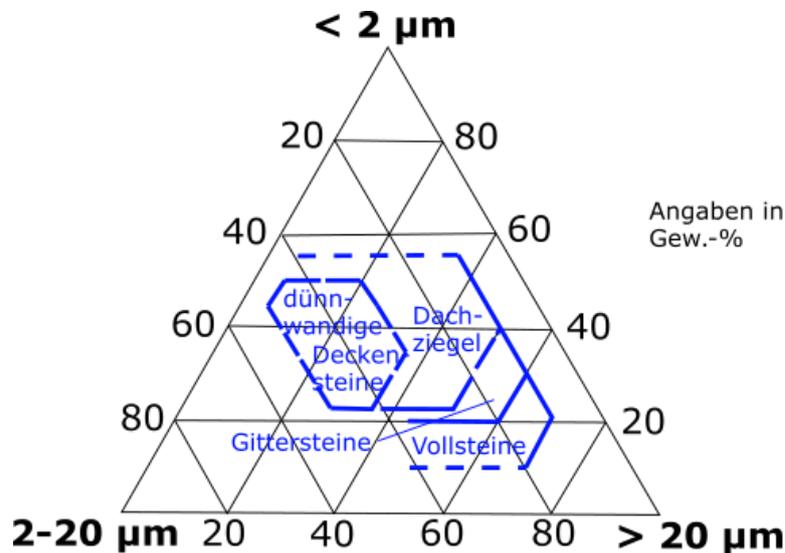


Abb. 2.9: Winkler-Diagramm nach WINKLER (1954). Aus SALMANG & SCHOLZE (2007) – modifiziert.

Die Bildsamkeit von Tonen ist des Weiteren vom Mineralbestand abhängig, so sind z. B. kaolinitische Tone weniger plastisch als glimmer- und smektitreiche Massen (COLE 1959). Das zugegebene Anmachwasser wird beim späteren Trocknungsprozess wieder ausgetrieben. Die Menge an Anmachwasser ist vor allem vom Mineralbestand und der Teilchengröße des Versatzes abhängig. So benötigen Betriebsmassen die überwiegend aus fetten Tonen bestehen, für die Formgebung mehr Anmachwasser als magere Tone. Magere Tone sind hingegen weniger plastisch, da sie über weniger Tonsubstanz und somit weniger Plastizität und Bindevermögen verfügen. Dementsprechend wirkt sich beim Trocknungs- und Brennprozess auch die Größe der Schwindung aus. Fette Tone schwinden stärker als magere Tone. Aufgrund dessen wird sehr häufig den Tonen in der Aufbereitung Magerungsmittel zugesetzt. Magerungsmittel setzen die Schwindung herab und senken die Bildsamkeit fetter Tone. Häufig verwendete Magerungsmittel sind Quarz(sand), Schamotte, z. T. Karbonate und auch Feldspäte, wobei letztere auch als Flussmittel eingesetzt werden (u. a. SCHMIDT 1981, IKEDA et al. 2004, TELLE 2007b). Feldspäte besitzen als Flussmittel die Fähigkeit, Schmelzpunkte im System beim Sinterprozess herabzusetzen und durch Teilschmelzen Glasphase zu bilden (IKEDA et al. 2004) und so das Gefüge des Scherbens zu verdichten. Mischkristalle (Alkalifeldspäte) bilden im Vergleich zu reinen Kalifeldspäten bereits bei niedrigeren Temperaturen erste Schmelzen (TELLE 2007c). Eine ausgeprägte Flussmittelwirkung

haben im Allgemeinen Alkalien, wobei es einen Unterschied macht, als welche Mineralphase diese in dem System vorliegen (TELLE 2007c). Quarz, der als Magerungsmittel eingesetzt wird, dient zudem der Festigkeit im gebrannten Scherben. Jedoch darf der Anteil an Quarz nicht zu hoch sein, damit die Porosität nicht zu stark erhöht wird (TELLE 2007c). Die Brennfarbe eines Dachziegels ist abhängig vom Rohton und den enthaltenen Mineralen. Tone mit geringen Eisenanteilen und höheren Kalkgehalten brennen hell, es entsteht ein beige-gelber Scherben. Die typische naturrote Farbe erhält der Dachziegel durch hohe Anteile an Eisenoxid. Um die gewünschte Farbe einzustellen, werden Farbpigmente in Form von Metalloxiden zugemischt, z. B. färben Manganoxide Ziegel braun. Beim Trocknen einer keramischen Masse laufen spezielle Prozesse ab. Diesen Zusammenhang von Wasserabgabe, Schwindung und Porenbildung zeigt das Bourry-Diagramm (Abb. 2.10), welches den Trocknungsprozess am Beispiel einer Tonmasse mit 55 Vol.-% Ton und 45 Vol.-% Wasser darstellt.

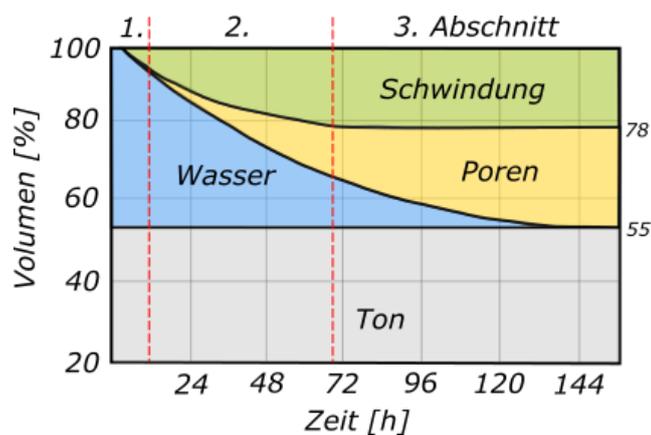


Abb. 2.10: Bourry-Diagramm – Darstellung des Trocknungsprozesses einer Tonmasse (aus SALMANG & SCHOLZE 2007 – modifiziert).

Tonmassen enthalten verschiedene Formen an Wasser, die unterschiedlich stark gebunden sind und infolge von Trocknung zeitversetzt der Masse entzogen werden. Die einzelnen Masseteilchen sind von Wasser umgeben und frei beweglich. Der Trocknungsprozess beginnt zunächst an der Oberfläche des Grünkörpers bis dieser auch im Inneren des Formlings wirkt. Die erste Wasserabgabe findet oberflächennah statt. Infolge des Kapillareffekts und der resultierenden Saugwirkung gelangt auch Wasser aus dem Körperinneren an die Oberfläche. Das Wasser der Matrix und das Hüllenwasser, welches die Masseteilchen unmittelbar umgibt, werden zuerst abgegeben. Durch den Wasserverlust rücken die Masseteilchen näher aneinander, und das Volumen nimmt dabei ab. Dieser Vorgang wird als Trockenschwindung bezeichnet (SALMANG & SCHOLZE 2007). Dies entspricht dem ersten Abschnitt des Bourry-Diagramms. Die

Volumenabnahme gleicht der Menge an abgegebenem Wasser und es entsteht proportional dazu eine Schwindung (SALMANG & SCHOLZE 2007). Im zweiten Abschnitt beginnt die Porenbildung und die Schwindung wird fortgesetzt. Durch die fortschreitende Wasserabgabe sind die Masseteilchen so eng beieinander, dass Kontaktpunkte entstehen. Am Ende dieses Abschnittes ist die Trockenschwindung beendet, da die Masseteilchen nicht weiter zusammenrücken können. Der Ton besitzt nun einen lederharten Zustand und ist nicht mehr plastisch verformbar. Die Trockenbiegefestigkeit wird durch einen höheren Gehalt an Schichtsilikaten in dem Rohling erhöht (SCHÜLLER 2007). Der Formling enthält allerdings noch eine Restfeuchte. Diese Restfeuchte wird im dritten Abschnitt weiter abgegeben, dadurch vergrößert sich weiter das Porenvolumen. Je nach Trocknungstemperatur kann auch Zwischenschichtwasser quellfähiger Tonminerale entfernt werden, dabei kann es nochmal zu geringen Schwindungseffekten, abhängig von den vorhandenen Tonmineralen, kommen (SALMANG & SCHOLZE 2007). Nach der Trocknung und dem evtl. Glasur- oder Engobeauftrag folgt der Brennvorgang. Durch den Sinterprozess erhält der Dachziegel seine endgültigen Eigenschaften. Wesentliche Einflussfaktoren sind dabei die Garbrenntemperatur, die Gesamtbrennzeit, Korngrößenverteilung und der Mineralbestand in dem Grünling. Davon abhängig ist die Initiierung von Phasenreaktionen und letztlich die Bildung des finalen Gefüges. Infolge des Aufheizprozesses bis 900 °C finden Abspaltungsprozesse von chemisch gebundenem Wasser bei den Tonmineralen statt und infolge dessen z. T. Mineralumbildungen. Weiterhin wird vorhandene Organik entfernt, Karbonate zerfallen und bei Temperaturen um 573 °C läuft der sogenannte Quarzsprung ab. Dabei wandelt sich Tiefquarz (α -Quarz) zu Hochquarz (β -Quarz) um. Die Modifikationsumwandlung vollzieht sich mit einer Volumenvergrößerung und ist deshalb kritisch, da es infolge dessen zu Rissbildungen kommen kann. Die Gefahr der Rissbildung muss ebenfalls beim Abkühlprozess beachtet werden, wenn sich Hochquarz wieder zu Tiefquarz umwandelt. Dem kann mit langsamer Abkühlrate entgegengewirkt werden. Bei Temperaturen von mehr als 900 °C entstehen sehr häufig erste Teilschmelzen (eutektische Schmelzen), anschließend folgen kongruentes und inkongruentes Schmelzen, dies hat zur Folge, dass sich das Gefüge mehr verdichtet, die Porosität abnimmt und die Schwindung zunimmt (BENDER 2004, TELLE 2007c). Ab Temperaturen von 1200 °C nimmt die Porosität i. d. R. durch Ausgasungen und der Vergrößerung der Mikroporen wieder zu (u. a. IKEDA et al. 2004, TELLE 2007c). Abhängig von den Brenntemperaturen, die bei dem Sinterprozess erreicht werden, bilden sich vorhandene Mineralphasen um, es kristallisieren neue Phasen, und/oder es bilden sich amorphe Phasen aus den Schmelzphasen, die aufgrund ihrer Viskosität nicht auskristallisieren. Bei den amorphen Phasen kann die chemische Zusammensetzung stark variieren. Aus den

Phasenreaktionen resultiert das Keramikgefüge mit entsprechendem Phasenbestand. Bei silikatkeramischen Massen ist dies ein komplexer Prozess, da die Ausgangsmassen sehr variieren können. Die Keramikstruktur und die enthaltenen Minerale bestimmen schlussendlich die Eigenschaften des Dachziegels.

2.4. Frostbeständigkeit bei Dachziegeln

Die Frostbeständigkeit bei Dachziegeln ist ein entscheidender Faktor für die Langlebigkeit dieser keramischen Werkstoffe. Sie sind permanent wechselnden Wetter- und Witterungsbedingungen ausgesetzt. Niederschläge und niedrige Temperaturen setzen den Dachziegeln in besonderem Maße zu. Niederschlagswasser dringt in das Porensystem ein und kann durch Frosteinwirkung schließlich zu Schäden führen. Das Gefrieren von Wasser zu Eis in den gesättigten Poren führt zu einer Volumenzunahme von etwa 9 %. Infolge der volumetrischen Expansion des Eises, kommt es in der porösen Keramik zu Mikrorissen, Delaminierungen, kleineren oberflächennahen Abplatzungen bis hin zu größeren Materialbrüchen und Zerplatzungen (LARBI 2004, SÁNCHEZ DE ROJAS et al. 2011). Nach der Theorie des Mikroeislinnen-Mechanismus gefriert das Wasser zunächst in den gröberen Poren, wobei der Sättigungsgrad benachbarter Poren, die wässrige Lösungen enthalten, zunimmt (MOLNAR et al. 2003, SÁNCHEZ DE ROJAS et al. 2011). Somit steigt in diesen Poren auch der hydraulische Druck (NEDUCIN-MARINKOVIC et al. 2010). Infolge des thermodynamischen Gleichgewichts bewegt sich das ungefrorene Wasser naheliegender Poren zu den größeren Poren, in denen bereits eine Eisbildung stattfindet (SÁNCHEZ DE ROJAS et al. 2011). Zusätzlich entstehen Spannungen in der Keramik durch Abkühlung und zwischen Eiskristallen, die unterschiedliche Größen besitzen (SETZER 2001a, SETZER 2001b). Die Schwächung der Mikrostruktur, die die mechanischen Eigenschaften des Ziegels negativ beeinflusst, wirkt sich schließlich auf die Frostbeständigkeit aus (SCHÜLLER 2007).

Zur Ermittlung der Frostwiderstandsfähigkeit von Dachziegeln existierten lange Zeit in den europäischen Ländern unterschiedliche Testverfahren. So wurden nach DIN prEN 539-2:2005 zunächst vier Methoden (Methoden A: Beneluxländer, B: Deutschland, C: Südeuropa und D: Vereinigtes Königreich) unterschieden. Die fünfte Methode (Methode E) wurde in der besagten Norm bereits für die Vereinheitlichung des Prüfverfahrens für ganz Europa empfohlen. Die aktuelle Ausgabe der DIN EN 539-2:2013-08 hat die Methoden A – D gestrichen und gibt mittlerweile ausschließlich das Testverfahren E an. Bei dem Verfahren zur Überprüfung der Frostbeständigkeit werden die Dachziegelproben über acht Tage hinweg in Wasser getränkt und anschließend einer

definierten Anzahl von Frost-/Tau-Wechselbeanspruchungen ausgesetzt. Je nach Beanspruchung werden 3 Leistungsstufen unterschieden. Leistungsstufe 1 entspricht mindestens 150 Zyklen, die die Dachziegelprobe ohne unzulässige Schäden nach DIN-Norm übersteht. Leistungsstufe 2 und Leistungsstufe 3 entsprechen 90 Zyklen und 30 Frost-Tau-Zyklen. Die Bewertung der Frostwiderstandsfähigkeit der Ziegel erfolgt anhand des sichtbaren Schadensbildes. Dies kann beispielsweise die komplette Zerstörung der Keramik sein oder es handelt sich um Abblätterungen, Brüche, Rissbildungen, Verlust von Falzrippen und/oder aller Nasen (DIN EN 539-2:2013-08).

Die soeben beschriebene, nach DIN genormte, direkte Bestimmungsmethode ist sehr zeitaufwendig und bedeutet für die Industrie daher einen großen Nachteil (WARDEH & PERRIN 2008). So wurden in den letzten Jahren wiederholt indirekte Methoden und Modelle erstellt, um die Frostbeständigkeit keramischer Werkstoffe schnell vorauszusagen. Im Folgenden sollen drei indirekte Bestimmungsmethoden vorgestellt werden.

Eine Möglichkeit ist z. B. die schnelle und einfache Ermittlung des Sättigungsbeiwertes (S-Wert – engl. saturation factor) mithilfe der Wasseraufnahmefähigkeit des Scherbens. Der Sättigungsbeiwert wird nach DIN 52251-3:1987-04 auch als Tränkungswert (T-Wert) und in anderer Literatur als Tränkungskoeffizient (TK) bezeichnet. Nach SCHÜLLER (2007) ist S der Quotient aus der „freiwilligen Wasseraufnahme“ und der „größtmöglichen Wasseraufnahme“, dabei gilt: $S < 0,8$ der Scherben ist frostbeständig, $0,8 < S < 0,9$ bedingt frostbeständig und die Silikatkeramik mit einem S-Wert von $> 0,9$ ist nicht frostsicher. DUCMAN et al. (2011) beschreiben ebenfalls die Möglichkeit, mithilfe des Sättigungsbeiwertes, angelehnt an die amerikanische Norm ASTM (2009) C 1167-03 (American Society for Testing and Materials), die Frostwiderstandsfähigkeit von Dachziegeln zu ermitteln. Dabei wird das Verhältnis der Wasseraufnahme nach 24 h einfacher Lagerung in kaltem Wasser und der Wasseraufnahme nach 5 h in kochendem Wasser bestimmt. Die S-Werte weichen nur geringfügig von der Definition der S-Werte nach SCHÜLLER (2007) ab. Es gilt: $S < 0,74$ frostbeständig; $0,74 < S < 0,84$ bedingte Frostbeständigkeit und $S > 0,84$ höchstwahrscheinlich nicht frostbeständig. Des Weiteren entwickelte MAAGE (MAAGE 1990a, MAAGE 1990b) einen Haltbarkeitsfaktor (eng. durability factor – DF), der auf einem statistischen Modell beruht. Zur Berechnung des Faktors wird das Gesamtporenvolumen und der Porenanteil herangezogen, bei dem die Poren Durchmesser von $> 3 \mu\text{m}$ besitzen. Bei dem Gesamtporenvolumen handelt es sich um das Volumen an offenen Poren; die Poren die mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt werden können. Anhand des ermittelten Wertes kann die Frostsicherheit abgeschätzt werden. Die Ergebnisse entsprechen folgenden Klassifikationen: $DF > 70$: die Keramik ist mit hoher

Wahrscheinlichkeit frostsicher; $55 < DF < 70$: das Material kann nicht eindeutig als frostsicher oder nicht frostsicher eingestuft werden und $DF < 55$: die Keramik ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht frostsicher.

Indirekte Bestimmungsmethoden, basierend auf empirischen Modellen, wurden immer wieder angewandt und mit den Ergebnissen von Frost-Tau-Wechsel-Zyklen, die es ermöglichen naturgetreue Bedingungen zu simulieren, verglichen (u. a. RAIMONDO et al. 2009, NEDUCIN-MARINKOVIC et al. 2010, DUCMAN et al. 2011). Dabei wurde häufig festgestellt, dass die Modelle nicht immer zuverlässig anwendbar waren. RAIMONDO et al. (2009) fassen zusammen, dass die Zuverlässigkeit solcher Modelle sehr stark von der Datenpopulation abhängig ist und eine Vergleichbarkeit nur mit homogenen keramischen Massen bezüglich Zusammensetzung und Herstellungsprozedere möglich ist. RANOGAJEC et al. (2012) schlagen vor, direkte und indirekte Methoden anzuwenden und entsprechende Korrelationen für ähnliche Rohstoffe festzulegen.

Die Problematik der Frostwiderstandsfähigkeit von Dachziegeln ist sehr komplex und abhängig von den Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Rohstoffe, den Produktionsparametern und den Eigenschaften der Endprodukte (RANOGAJEC et al. 2012). Die zahlreichen Arbeiten, die sich mit dieser Thematik auseinandergesetzt haben, kommen zu dem Ergebnis, dass viele Parameter Einfluss auf die Frostbeständigkeit haben. Nachfolgend werden aus verschiedener Literatur (u. a. RAVAGLIOLI 1976, IKEDA et al. 2004, SALMANG & SCHOLZE 2007) wichtige Einflussparameter zusammengestellt:

Eigenschaften der Rohstoffe

- Rohstoffzusammensetzung

Produktionsparameter

- Wahl des Extrusionsvakuums
- Formgebung
- Trocknung
- Ofenatmosphäre
- Brenntemperaturen

Eigenschaften der Endprodukte

1. Physikalische Eigenschaften der Mikrostruktur

- Porosität/Porenvolumen (Porengröße, Porentyp, Porengrößenverteilung, Porenoberfläche)
- Dichte (Rohdichte)
- Wasseraufnahmefähigkeit und Sättigungsgrad

2. Mechanische Eigenschaften

- Feuchtedehnung
- Elastizitätsmodul
- Biegefestigkeit
- Druckfestigkeit

3. Mineralogische Zusammensetzung

- vorliegende Mineralphasen (Anteil kristallin und glasig/amorph) – verbleibende Phasen, Phasenneubildungen während Sinterprozess

Im Folgenden werden drei Parameter, die Einfluss auf die Frostwiderstandsfähigkeit von Dachziegeln haben, näher erläutert. Die Entwicklung von Porosität, Dichte und Feuchtedehnung verschiedener Rohstoffe und ergänzend durch definierte Zumischungen veränderter Zusammensetzung ist im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse.

2.4.1. Porosität und Dichte

Unter Porosität wird in diesem Kontext das Verhältnis des Hohlraumvolumens zum Gesamtvolumen des keramischen Körpers verstanden. Porosität umfasst als übergeordneter Begriff das Porenvolumen, auch als Gesamtporosität bezeichnet, Porengröße, Porenstruktur oder -form, die Porengrößenverteilung und die innere Porenoberfläche. Die Gesamtporosität ist die Summe aus der offenen und der geschlossenen Porosität. Die offene Porosität wird auch als effektive Porosität oder Nutzporosität bezeichnet. Bei den offenen Poren handelt es sich nach WEBER (1994) um durchströmbare/durchgehende Poren und um nicht durchströmbare Poren wie

Sackporen. Die geschlossenen Poren sind Hohlräume in der Keramik, die nicht zugänglich sind und in die daher kein Wasser eindringen kann. Anhand der Größe können Poren unterschiedlich klassifiziert werden. Nach McNAUGHT & WILKINSON (1997) werden Poren mit einer Größe von < 2 nm als Mikroporen bezeichnet, Porengrößen von 2 – 50 nm beschreiben Mesoporen und Poren, die größer als 50 nm sind, klassifizieren Makroporen. Zudem kann die Porenform dabei sehr vielfältig sein. Die Abb. 2.11 nach WEBER (1994) stellt typische Arten von Poren und einige Porenformen dar. Die Flaschenhalsporen sind besonders enghalsige Poren, die sich von weithalsigen Poren unterscheiden. Weitere Beschreibungen für Porenformen können beispielsweise sein: kugelförmig, elliptisch, gestreckt, zylindrisch, länglich oder keilförmig.

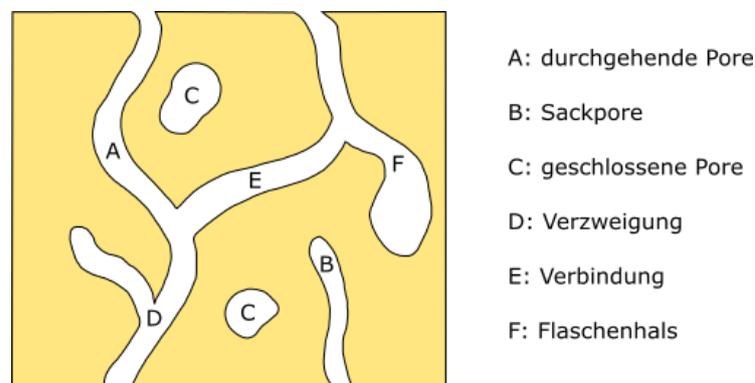


Abb. 2.11: Poren und Porenformen nach WEBER (1994) – modifiziert.

Neben dem Porenvolumen und der Porenstruktur in der Keramik sind auch die Porengrößen und die Porenradienverteilung bzw. Porengrößenverteilung von Bedeutung. Die Gefügeentwicklung eines keramischen Scherbens ist stark abhängig von seiner mineralogischen Zusammensetzung sowie von der Brenntemperatur (IKEDA et al. 2004). So nimmt das Porenvolumen (Gesamtporosität) mit zunehmender Brenntemperatur ab, die durchschnittlichen volumenbezogenen Porenradien werden dabei größer (MOLNAR et al. 2003, NEDUCIN-MARINKOVIC et al. 2010). Die Mikrostruktur einer bei niedrigen Temperaturen gebrannten Keramik besteht aus miteinander vernetzten/verbundenen länglich ausgebildeten Poren. Mit Erhöhung der Brenntemperatur sintert das Gefüge immer mehr zusammen und es bilden sich verstärkt einzelne, geschlossene Poren. Nach IKEDA et al. (2004) wird das Zusammensintern verstärkt, je höher der Flussmittelgehalt in der keramischen Masse ist. Die Poren werden während des Sinterprozesses isometrischer in ihrer Form. Die offene Porosität nimmt mit Erhöhung der Brenntemperatur ab und die Anzahl der geschlossenen Poren nimmt zu (IKEDA et al. 2004).

Zur Interpretation der Porengrößenverteilung in Bezug auf die Frostbeständigkeit gibt es bereits verschiedene Arbeiten (RAVAGLIOLI 1976, STEFANOV 1978, SVEDA 2003). Eine Korrelation zwischen der Porenverteilung und Frostsicherheit von Dachziegeln bestätigen auch NAKAMURA et al. (1991) und KIM et al. (2003). Bereits WINKLER (1959) stellte fest, dass sich die Frostwiderstandsfähigkeit erhöhen lässt, wenn in der Keramik > 30 % des Porenanteils einen Durchmesser von > 0,8 µm aufweist. RAVAGLIOLI (1976) gibt an, dass Keramiken mit Poren, die überwiegend Größen zwischen 0,25 – 1,4 µm aufweisen, frostanfälliger sind. Je mehr der Anteil an Mikrokapillaren dominiert, desto weniger Widerstand kann die Keramik der Frosteinwirkung entgegensetzen (RAVAGLIOLI 1976). Nach FRANKE & BENTRUP (1993a, 1993b) und CIMMERS et al. (2005) sollte der mittlere Porenradius bei ≥ 1 µm liegen, um eine Frostsicherheit garantieren zu können. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Frostbeständigkeit zunimmt, wenn die mittleren volumenbezogenen Durchmesser der Poren ansteigen (WINKLER 1959, STEFANOV 1978).

Die Porosität ist mit der Dichte eines Werkstoffs verknüpft. Mathematisch ist dieser Sachverhalt folgendermaßen zu erfassen (Formel nach DIN EN 993-1:1995):

$$\text{Porosität} = 1 - \frac{\text{Rohdichte}}{\text{Reindichte}}$$

Die Dichte lässt sich in Rohdichte und Reindichte untergliedern. In Verbindung mit der Porosität ist die Rohdichte entscheidend. Die Rohdichte wird definiert als die Dichte eines Feststoffes einschließlich seiner Hohlräume. Wohingegen die Reindichte die Dichte eines festen pulverförmigen Stoffes ist, bei dem die Porenräume nicht dazu gerechnet werden. Die Korrelation von Porosität und Rohdichte besteht darin, dass mit Senkung der Porosität die Rohdichte zunimmt (IKEDA et al. 2004).

2.4.2. Feuchtedehnung

In den 1920er Jahren führte SCHURECHT (1928) die ersten Untersuchungen zur Problematik der Feuchtedehnung (FD) von keramischen Materialien durch. Er beobachtete an glasierten Keramiken Rissbildung in der Glasur. Bei den Rissen handelte es sich allerdings nicht um die Art der Glasurrisse, die direkt nach dem Brennen durch rasches Abkühlen bis auf Raumtemperatur entstehen können, da sich die Glasur im Gegensatz zu der Keramik stärker zusammenzieht (SCHURECHT 1928). Der Grund dafür sind die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Glasur und Keramik.

Untersuchungsschwerpunkt waren in dem Fall die Risse, die erst einige Jahre nach dem Brennvorgang in der Glasur auftreten. Die Analysen von SCHURECHT (1928) ergaben, dass die Rissbildung auf die Ausdehnung der Keramik in Verbindung mit Wasser zurückzuführen ist, während die Glasur keiner nennenswerten Expansion unterliegt. Durch die Ausdehnung des Keramikkörpers aufgrund der Feuchtigkeitsaufnahme kommt es in der Glasur zur Erhöhung der Zugspannungen und bewirkt folgend die Rissbildung (SCHURECHT 1928). Ab dem Moment, wo der gebrannte Ton den Ofen verlässt und abkühlt, zieht er bereits Feuchtigkeit (DEMEDIUK & COLE 1960, VOKÁČ et al. 2009). Dieses Faktum bildet die Grundlage für die Feuchtedehnung. Somit genügen bereits die Lagerung oder die Verwendung aus, dass durch Einwirkung von Feuchtigkeit Feuchtedehnung entsteht (SCHURECHT & POLE 1930). Nach HALL et al. (2011) handelt es sich dabei um einen fortschreitenden Prozess, der für eine unbestimmte Zeit anhält, aber im Laufe der Zeit in seiner Geschwindigkeit langsamer wird. In Folge der Beobachtungen, die SCHURECHT (1928) machte, führte er erste Testmethoden durch und untersuchte deren Auswirkung auf die Ausdehnung der Keramik sowie das Verhalten der Glasur bei unterschiedlicher Behandlung. Neben einfacher Wasserlagerung und Tränkung in kochendem Wasser kamen auch Autoklaven zum Einsatz, bei denen die Keramikproben mit definiertem Dampfdruck in einem festgelegten Zeitrahmen behandelt wurden. Nachfolgende Untersuchungen von SCHURECHT & POLE (1929 und 1930) befassten sich mit der Verbesserung der von SCHURECHT (1928) entwickelten ersten Testmethoden. Mittels Autoklavbehandlungen von glasierten Keramiken konnte festgestellt werden, dass diese Methode ähnliche Effekte wie Witterungseinflüsse erzeugt (SCHURECHT & POLE 1930). Außerdem analysierten die Autoren die Auswirkungen der Zusammensetzung und Brennbedingungen von Keramiken und Glasuren auf die Ausdehnung. SCHURECHT & POLE (1929) bezeichneten in der besagten Arbeit diese Art der Ausdehnung, die bei Keramikkörpern in Verbindung mit Feuchtigkeit auftritt, erstmalig als Feuchtedehnung (engl. „moisture expansion“). Ihre Ergebnisse der Analysen zur Feuchtedehnung und deren abhängige Faktoren ergaben, dass die mineralogische und chemische Zusammensetzung sowie die Absorption der Keramik und die Brenntemperaturen von großer Bedeutung sind. So wurden bei Scherben mit hoher Absorptionsfähigkeit sowie Keramiken mit höheren Gehalten an Kieselsäure erhöhte FD-Werte festgestellt (SCHURECHT & POLE 1929). Die Erhöhung der Brenntemperatur führte in der Regel zur Reduzierung der Feuchtedehnung (SCHURECHT & POLE 1929). Spätere Untersuchungen von YOUNG & BROWNELL (1959) bestätigten die Senkung der Feuchtedehnung durch Verwendung höherer Brenntemperaturen. Versuche, die Feuchtedehnung mit ausgewählten Zumischungen zu senken, konnten u. a. durch Zugabe von CaCO_3 und MgCO_3 in die keramischen Massen erreicht werden (SCHURECHT

& POLE 1929). MILNE (1958), HOSKING et al. (1966) und VOKÁČ et al. (2009) konnten durch die Zumischung bzw. durch hohe Gehalte an CaCO_3 und MgCO_3 in den Proben ebenfalls eine Senkung der Feuchtedehnung nachweisen, wohingegen Feldspäte die Feuchtedehnung erhöhen sollen (THIEMECKE 1941). YOUNG & BROWNELL (1959) beschäftigten sich intensiv mit dem Zusammenhang von Feuchtedehnung und der chemischen Zusammensetzung von keramischen Massen und bewiesen die Korrelation zueinander. Die Feuchtedehnung nimmt mit Erhöhung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses ab und mit Zunahme des Verhältnisses von $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ konnte eine Erhöhung der Feuchtedehnung nachgewiesen werden (YOUNG & BROWNELL 1959). YOUNG & BROWNELL (1959) stellten zudem fest, dass gut kristalline Materialien einer viel geringeren Feuchtedehnung unterliegen als nicht kristalline Materialien. Auch die Untersuchungen von ABDRAKHIMOV et al. (1998) ergaben, dass sich die größte Ausdehnung in amorphen Phasen und die geringste Feuchtedehnung in kristallinen Phasen ergeben. Wie groß der Einfluss der amorphen Phase auf die Feuchtedehnung ist, ist dabei stark abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung (ABDRAKHIMOV et al. 1998). SMITH (1955) beschrieb den Einfluss der Feuchtedehnung in Zusammenhang mit Oberflächenenergien der in der Keramik vorhandenen Phasen. Nach SMITH (1955) besitzen kristalline Phasen meist relativ niedrige Oberflächenenergien aufgrund kleiner spezifischer Oberflächen. Dies führt zu einer geringeren Feuchtedehnung im Gegensatz zu amorphen Materialien mit hohen Oberflächenenergien. Auch amorphe Silikate besitzen große innere Oberflächen, bei denen es folglich zu einer größeren Ausdehnung in Verbindung mit Feuchtigkeit kommt (SMITH 1955). Diese Aussage von SMITH (1955) bestätigen auch DEMEDIUK & COLE (1960). YOUNG & BROWNELL (1959) führen die erhöhte Feuchtedehnung ebenfalls auf die amorphen Anteile oder auf das Niedrigtemperaturglas des gebrannten Scherbens, die aus den Alkaliverbindungen stammen, zurück. Demzufolge muss der Alkaligehalt in dem Ton hoch sein, um einen entsprechenden Effekt bewirken zu können. ABDRAKHIMOV et al. (1998) beschreiben dementsprechend, dass mit Erhöhung des Gehalts an Alkalien die Feuchtedehnung zunimmt. Bei den Alkalien muss jedoch zwischen den Na- und K-reichen Alumosilikaten sowie den Li-reichen Alumosilikaten unterschieden werden. YOUNG & BROWNELL (1959) schreiben den Natrium- und Kaliumalumosilikaten eine langsame Kristallisation zu und daher die Neigung, Gläser zu bilden. Lithiumalumosilikate erzeugen oberflächen- und energiearme Phasen, die die Feuchtedehnung gering halten (YOUNG & BROWNELL 1959). Im Gegensatz zu Lithiumalumosilikaten besitzen Lithiumoxide wiederum einen sehr großen Flussmitteleffekt, dieser ist höher als bei den Natrium- und Kaliumoxiden, was die Feuchtedehnung wieder ansteigen lässt (SEGADĀES et al. 2003). Neben einer erhöhten Brenntemperatur können auch längere Brennzeiten die Kristallinität der vorhandenen Mineralphasen verbessern und somit die Feuchtedehnung

senken (YOUNG & BROWNELL 1959). YOUNG & BROWNELL (1959) und später auch COLE (1962) ziehen zum ersten Mal auch die Porenstruktur bei der Beeinflussung der Feuchtedehnung mit in Betracht. COLE (1962) stellte fest, dass seine untersuchten Proben, die von 800 °C bis 1000 °C gebrannt wurden und einen Porendurchmesser zwischen 0,08 – 0,2 µm aufwiesen, einen kontinuierlichen Anstieg der Feuchtedehnung zeigten. Bei den Proben, die bei gleicher Zusammensetzung höheren Brenntemperaturen ausgesetzt waren, war erkennbar, dass mit Zunahme der Brenntemperatur (1050 °C – 1150 °C) die Feuchtedehnung wieder geringer wurde. Weiterführende Untersuchungen führten FREEMAN (1966) und COLE (1968) durch, um den Zusammenhang zwischen Porosität sowie chemischer Zusammensetzung mit der Feuchtedehnung zu untersuchen. Nach FREEMAN (1966) ist neben der Porosität und bei der chemischen Zusammensetzung besonders der Gehalt an Erdalkalien ein wichtiger Einflussfaktor auf die Feuchtedehnung. FREEMAN (1966) bekräftigt somit die Aussagen von SCHURECHT & POLE (1929) und MILNE (1958), die bereits erkannt hatten, dass CaO- und MgO-reiche kristalline Phasen eine niedrige Feuchtedehnung bewirken. COLE (1968) bestätigt zudem die Annahme von HOSKING et al. (1966), dass Proben mit hohem Kaolinitanteil eine geringe Feuchtedehnung besitzen und sehr glimmerreiche Proben eine Neigung zu einer hohen Feuchtedehnung aufweisen. VASIČ & VASIČ (2011) untersuchten den Einfluss der Feuchtedehnung auf das mechanische Verhalten von Keramiken. Die Autoren gehen im Fall einer irreversiblen Ausdehnung davon aus, dass die Feuchtedehnung eine Volumenvergrößerung bewirkt und somit die physikalisch-mechanischen Eigenschaften verändert (VASIČ & VASIČ 2011). ABDRAKHIMOV et al. (1998) gingen bei ihren Untersuchungen davon aus, dass es sich bei der Feuchtedehnung um einen vollständig reversiblen Prozess handelt. Ferner gelang es VASIČ & VASIČ (2011), eine Korrelation zwischen Druck- und Biegefestigkeit sowie der Feuchtedehnung herzustellen. Die Proben mit höheren Gehalten an Erdalkalien besaßen nach dem Brand sowie nach einer Wasserbehandlung höhere Festigkeiten und dazu niedrige FD-Werte. Daraus schlossen VASIČ & VASIČ (2011), dass durch die Volumenvergrößerung infolge der Feuchtedehnung auch die physikalisch-mechanischen Eigenschaften verschlechtert werden.

Bei heutigen Untersuchungen zur Feuchtigkeitsdehnung von keramischen Fliesen und Platten gilt als oberster Grenzwert 0,06 % (DIN EN ISO 10545-10:1997), was bedeutet, dass es ab dieser Ausdehnung des Scherbens zu Problemen bei der Verlegung und zu Haarrissen in der Glasur kommen kann (siehe auch DIN EN ISO 10545-11:1996). In Anlehnung an die DIN EN ISO 10545-10:1997 gilt der Wert von 0,06 % auch für glasierte Dachziegel (HOHLFELD (2020), schriftl. Mittlg.). Bereits MCBURNEY (1954) ermittelte bei seinen Untersuchungen, ebenfalls unter Verwendung von Autoklaven zur Probenvorbehandlung, eine maximale Grenze von 0,05 % für die Ausdehnung.

Das Problem der Feuchtedehnung ist bis heute nicht vollständig geklärt und somit immer noch unzureichend in der Literatur beschrieben. Deshalb bedarf diese Thematik weiterer Untersuchungen.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Chemische Analysen

3.1.1. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

An den vier Betriebsmassen, die der vorliegenden Arbeit zur Verfügung standen, wurden Röntgenfluoreszenzanalysen zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung durchgeführt. Die Messungen fanden sowohl intern als auch extern statt. Die externen Ergebnisse von Betriebsmasse (BM) 1 und BM 2 wurden in einem auswärtigen Labor (SRC Advanced Microanalysis Centre, Kanada) erhoben. Die externe RFA-Untersuchung von BM 3 und BM 4 wurde vom Projektpartner in Auftrag gegeben und zur Verfügung gestellt. Alle vorgenommenen Messungen fanden an Schmelztabletten statt.

Die internen Röntgenfluoreszenzanalysen der Rohstoffe und gewählten Zumischungskemikalien wurden mit dem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer „S8 Tiger (Series 2)“ von Bruker durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Rhodium-Röntgenröhre als Strahlungsquelle und besitzt zur Beugung der Röntgenstrahlen verschiedene Analysatorkristalle (XS-55, PET sowie LiF (200)). Zudem kam ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer, Modell „Minipal PW 4030/45B“ von PANalytical B.V. (jetzt Malvern Panalytical), zum Einsatz. Die Messungen dienten der Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Homogenisierungsversuche (Kap. 4.1.). Das Spektrometer verfügt über eine Rhodium-Röntgenröhre. Es besteht die Möglichkeit, entsprechende Filter (Kapton, Al-dünn, Al, Mo, Ag) für eine gezielte Elementanregung oder Unterdrückung von Hintergrundrauschen in den Strahlengang zu platzieren. Die Detektion der Signale wird mit einem Siliziumdriftdetektor realisiert.

Für die Herstellung der Schmelztabletten wurden je 1 g Probe und 8 g Di-Lithiumtetraborat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (als Schmelzmittel) verwendet. Es wurden für jede Probe stets zwei Schmelztabletten für eine Doppelbestimmung angefertigt. Die Herstellung dieser erfolgte mit dem Schmelzaufschlussgerät „Vulcan 2 MA“ der Firma Fluxana HD Elektronik.

Die analysierten chemischen Elemente in den Proben aller internen und externen Messungen wurden durchgehend als Oxide ausgegeben und sind daher auch als solche als Originaldaten in dieser Arbeit dokumentiert.

3.1.2. Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

Von den Betriebsmassen wurden ICP-OES-Analysen zur Bestimmung der Lithiumgehalte durchgeführt. Die Proben wurden zuvor in Königswasser (7,2 ml HCl (37 %-ig) und 2,4 ml HNO₃ (65 %-ig) im Verhältnis 3 zu 1) aufgelöst und mittels Mikrowelle „microPREP 1500“ der Firma MLS GmbH aufgeschlossen. Die Messungen der Proben erfolgten mit dem ICP-OES-Spektrometer „Ultima 2“ der Firma Jobin Yvon Horiba. Das Spektrometer verwendet zur Anregung der optischen Emission der Elemente ein Argon-Plasma und misst im Wellenlängenbereich von 160 – 800 nm. Mithilfe eines Monochromators wird das gesamte Spektrum sequenziell erfasst und die Detektion der Signale findet mittels eines High Dynamic Detectors (HDD) statt. Die Ausgabe des Lithiumgehaltes erfolgte als Elementangabe. Diese Angabe und die Umrechnung als Oxid werden in der Arbeit angegeben.

3.2. Mineralogische Analysen

3.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie diene den qualitativen und quantitativen Mineralphasenuntersuchungen, basierend auf der Röntgenbeugungstheorie gemäß der Bragg'schen Gleichung (ALLMANN 2003).

(a) Qualitative Phasenanalyse

Die Ausgangsrohstoffe sowie die mit Zumischungen gesinterten Produkte wurden röntgenographisch auf ihre Mineralphasen hin untersucht. Hierfür wurde das Röntgendiffraktometer „X'Pert³ Powder“ der Firma PANalytical B.V. (jetzt Malvern Panalytical) mit Bragg-Brentano - Geometrie und PIXcel^{1D}-Detektor verwendet. Die eingebaute Cu-Keramikhöhre erzeugt Strahlung mit der Wellenlänge Cu K_{α1,2} λ = 1,5406 Å. Die Präparation der Ausgangsrohstoffe erfolgte mittels backloading-Verfahren (untexturierte Proben). Neben den untexturierten Proben wurden auch Texturpräparate zur Darstellung der (00l)-Basisreflexe mit höheren Intensitäten angefertigt. Dies dient der besseren Identifizierung der Mineralphasen und quellfähiger Tonminerale. Die Rohstoffe wurden für diese Analysen unterschiedlich vorbehandelt bzw. behandelt. Zum einen wurden die Proben vor der Präparation bei 40 °C getrocknet, zum anderen bei jeweils 400 °C und 550 °C wärmebehandelt. Die bei 40 °C getrockneten texturierten Proben

wurden zusätzlich mit Ethylenglycol, zum Nachweis der Quellfähigkeit, behandelt. Dazu werden die Proben zunächst unbehandelt geröntgt; und anschließend werden diese über Nacht in einen Exsikkator mit Ethylenglycol mit einer Umgebungstemperatur von 40 °C (z. B. Trockenschrank) gegeben. Die warmen Temperaturen bewirken, dass in dem geschlossenen System ein Glycol-Dampf entsteht. Das Ethylenglycol bewirkt ein Aufweiten der Zwischenschichten quellfähiger Tonminerale, d. h. die Schichtabstände vergrößern sich. Die Vergrößerung der Schichtabstände hat zur Folge, dass sich die Reflexpeaks solcher Minerale nach links, zu kleineren Beugungswinkeln 2θ , verschieben. Aufgrund definierter Schichtaufweitung können Tonminerale infolge dessen identifiziert werden. Die Wärmebehandlung von 400 °C und 550 °C kann ebenfalls zur Bestimmung von Tonmineralen hilfreich sein, besonders wenn Tonminerale ähnliche Reflexlagen und Basisabstände besitzen. Dies ist beispielsweise in Mineralgemengen mit Kaolinit und Fe-reichen Chloriten der Fall (MOORE & REYNOLDS 1997). Durch das Erhitzen der Proben wird bezweckt, dass Reflexe verschwinden (Kristallgitterzerstörung) oder an Intensität verlieren oder sich Basisabstände verringern. Die Herstellung der Texturpräparate erfolgte als Suspension, bestehend aus 50 mg Probe und 0,5 ml destilliertem Wasser, auf einem Glaträger. Nach der Trocknung wurden diese Proben in einem Winkelbereich ($^{\circ}2\theta$) von 3 – 70 $^{\circ}2\theta$ gemessen. Bei den gesinterten Proben erfolgte die röntgenographische Messung in einem Winkelbereich von 5 – 70 $^{\circ}2\theta$. Einen Gesamtüberblick über die verwendeten Messparameter und Geräteeinstellungen gibt die untenstehende Tabelle (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Messparameter und Geräteeinstellungen für die röntgenographischen Untersuchungen der Ausgangsrohstoffe und gesinterten Produkte.

	Rohstoff (ungebrannt) untexturiert	Rohstoff (ungebrannt; 400 °C; 550 °C) texturiert	gesinterte Proben	gesinterte Proben mit Standard ZnO
Bereich [2θ]	3 – 70	3 – 70	5 – 70	5 – 70
Schrittweite [2θ]	0,013	0,013	0,013	0,013
Messzeit pro Schritt [s]	59,67	59,67	59,67	59,67
Messzeit gesamt [min]	21,34	21,34	20,57	20,57
Anodenmaterial	Kupfer (Cu)	Kupfer (Cu)	Kupfer (Cu)	Kupfer (Cu)
Stromstärke [mA]	40	40	40	40
Spannung [kV]	45	45	45	45
Material K- β -Filter	Nickel (Ni)	Nickel (Ni)	Nickel (Ni)	Nickel (Ni)
Strahlung $K_{\alpha 1,2}$ [Å]	$\lambda = 1,5406$	$\lambda = 1,5406$	$\lambda = 1,5406$	$\lambda = 1,5406$
Soller Slit [rad]	0,04	0,04	0,04	0,04
Divergence Slit [°]	$1/16$	$1/8$	$1/4$	$1/4$
Anti-Scatter Slit [°]	$1/8$	$1/4$	$1/2$	$1/2$
Beam Mask [mm]	15	10	15	15
zusätzl. Aufbau	Beamknife	Beamknife	---	---
Temperatur [°C]	25	25	25	25
Probenträger	Standard 27 mm \emptyset	Glasträger auf Si-Probenträger	Standard 27 mm \emptyset	Standard 27 mm \emptyset

Zur qualitativen Auswertung der Röntgendiffraktogramme wurde das Programm „HighScore Plus“ Version 4.8 der Firma Malvern Panalytical B.V. (DEGEN et al. 2014) verwendet. Genutzte Datenbanken zur Mineralphasenidentifizierung waren die ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) – PDF-2 Ausgabe 2004 und die COD (Cristallography Open Database) – COD19.

(b) Quantitative Phasenanalyse

(b1) Normative Mineralberechnungen

Die normative Mineralberechnung der einzelnen Mineralphasen der untersuchten Rohstoffe (Ausgangsstoffe) beruht auf Berechnungen mithilfe der intern erfassten RFA-Daten (chemische Analyse) und der theoretischen Mineralzusammensetzung (Idealformel). Das Berechnungsverfahren erfolgt in Anlehnung an LEHNHÄUSER & LEHNHÄUSER (2006).

Bei dem Vergleich der Ergebnisse aus den normativen Mineralberechnungen mit anderen Quantifizierungsverfahren (z. B. Rietveld) ist Folgendes zu berücksichtigen:

- Es werden zur normativen Berechnung die Idealformeln der vorkommenden Mineralphasen verwendet (Tab. 3.2). Dies dient der Vereinfachung der Berechnungen. Die Verwendung von Idealformeln hat allerdings Einfluss auf die Ergebnisse, da Anteile von möglichen Fremdionen nicht mit berücksichtigt werden.
- Da die Plagioklase in den Betriebsmassen bevorzugt als Mischkristalle (z. B. Andesin) auftreten und die genauen Gehalte an Natrium und Calcium der vorkommenden Plagioklase nicht bekannt sind, werden zur Berechnung dieser jeweils die Feldspatendglieder (Albit und Anorthit) genutzt. Das Rechnen mit den Endgliedern erleichtert zum einen die Quantifizierungsberechnungen, zum anderen beeinflusst dies aber auch die Ergebnisse, da bereits von vornherein Mischkristalle ausgeschlossen werden.
- Der amorphe Anteil in den Proben wird bei diesem Berechnungsverfahren nicht mit berücksichtigt. Deshalb ist der berechnete Mengenanteil der Mineralphasen in der Probe immer etwas höher als dies tatsächlich der Fall ist.
- Eine Erschwernis bei der theoretischen Berechnung kommt hinzu, wenn ein Oxid in mehreren Mineralphasen vorkommt. Das Oxid muss dann entsprechend auf die Anzahl der Phasen aufgeteilt werden.
- Es können Minerale in die Berechnungen mit einbezogen werden, bei denen bekannt ist, dass diese in der Probe vorkommen, aber mittels Röntgendiffraktometrie aufgrund zu geringer Mengenanteile nicht bestimmt wurden.

Tab. 3.2: Überblick über die Mineralphasen, mit den zur Berechnung verwendeten Idealformeln.

Mineralphase	Formel
Quarz	SiO_2
Illit	$0,5 \text{ K}_2\text{O} * 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{ SiO}_2 * 3 \text{ H}_2\text{O}$
Muscovit	$\text{K}_2\text{O} * 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{ SiO}_2 * 2 \text{ H}_2\text{O}$
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 * 2 \text{ SiO}_2 * 2 \text{ H}_2\text{O}$
Anorthit	$\text{CaO} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 2 \text{ SiO}_2$
Albit	$\text{Na}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{ SiO}_2$
Mikroclin/Orthoklas	$\text{K}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{ SiO}_2$
Chlorit (Klinochlor)	$5 \text{ MgO} * \text{FeO} * 4 \text{ SiO}_2 * 4 \text{ H}_2\text{O}$
Vermiculit	$3 \text{ MgO} * 4 \text{ SiO}_2 * 5 \text{ H}_2\text{O}$
Rutil	TiO_2
Hämatit	Fe_2O_3
Baryt	BaSO_4
Dolomit	$\text{MgCO}_3 * \text{CaCO}_3$
Calcit	CaCO_3
Gips	$\text{CaSO}_4 * 2 \text{ H}_2\text{O}$

(b2) Quantitative Bestimmung mittels Rietveld-Analyse

Für die quantitative Phasenanalyse wurde die Rietveld-Methode angewandt. Die Rietveld-Methode ist ein von Hugo M. RIETVELD entwickeltes Rechenverfahren, welches ursprünglich zur Kristallstrukturanalyse mithilfe von Neutronenstrahlung Anwendung fand (RIETVELD 1967 und RIETVELD 1969). Die Methode wurde erstmals Mitte der 1970er Jahre in der Röntgendiffraktometrie angewendet sowie zur Quantifizierung von Mineralphasen. Zur Ermittlung des amorphen Anteils wurde den Proben jeweils 10 Gew.-% Zinkoxid (ZnO) (> 99 %, Fluka) als interner Standard zugemischt. Da die zugemischte Menge des Standards bekannt ist, können mittels Rietveld-Methode die kristallinen Phasenanteile in Relation zum zugegebenen Standard ermittelt werden. Der amorphe Anteil resultiert anschließend aus dem Restbestand zur Gesamtprobenmenge. Die Rietveld-Methode wurde zur Quantifizierung der gesinterten Endprodukte verwendet. In die Berechnungen wurden stets alle Mineralphasen einbezogen, die bei der Auswertung der Röntgendiffraktogramme identifiziert wurden. Die benötigten Strukturdaten für die Mineralphasenberechnungen wurden den Datenbanken ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) – PDF-2 Ausgabe 2004 und COD (Crystallography Open Database) – COD19 entnommen (Tab. 3.3). Die Verfeinerungsschritte der Parameter, die für jede Rietveld-Analyse verwendet wurden, erfolgten immer in derselben Reihenfolge. Zur Anpassung des Untergrunds wurde die Polynommethode verwendet. Im ersten Schritt wurde der Untergrund (polynomiale Anpassung) verfeinert, schließlich folgten die Skalenfaktoren, die Zellparameter, die Profilvariablen w sowie u und die Reflex-Formparameter. Abschließend wurde zusätzlich die Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Profilanpassung erfolgte mit der Pseudo-Voigt-Funktion.

Allgemeine Einflüsse und Fehlerquellen können sich auf die qualitativen und quantitativen Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie auswirken. Abgesehen von möglichen Instrumentfehlern sollen an dieser Stelle kurz einige systematische Fehler, die probenbedingt sind, genannt werden. Voraussetzung ist eine homogene Probe, bei der die vorkommenden Mineralphasen gleichmäßig verteilt sind. Des Weiteren sind einheitlich kleine Teilchengrößen relevant. Sind die Größenunterschiede der Teilchen zu groß, ist eine gleichmäßige Orientierungsverteilung der einzelnen Kristalle nicht mehr gegeben und die Reflexintensitäten verändern sich zueinander. Bei der Beladung des Probenträgers kann es aufgrund des Textureffekts zu Unreproduzierbarkeiten kommen. Plättchenförmige Minerale, wie beispielsweise Glimmer, neigen bei der Präparation mit Druckausübung dazu, eine Vorzugsorientierung einzunehmen. Dies führt zur Verfälschung der Intensitäten im Röntgendiffraktogramm. Hinzu kommt die Erschwernis bei Peaküberlappungen durch gleiche Peaklagen. Dies ist beispielsweise bei Illit und Muscovit der Fall. Die hier exemplarisch aufgezählten Einflüsse und Fehlerquellen führen folglich zu Änderungen der

Reflexintensitäten und somit zu einer fehlerhaften Mineralphasenquantifizierung. Möglichkeiten zur Reduzierung von etwaigen Fehlerquellen oder entsprechende Gegenmaßnahmen zur Vermeidung dieser, sowohl instrument- als auch probenbedingt, geben u. a. ALLMANN (2003) und SPIEß et al. (2009). Zur Beurteilung der Quantifizierungsergebnisse der Rietveld-Analyse dienen vor allem der GoF-Wert und der R_{wp} -Wert. GoF steht für „Goodness of fit“ und sollte einen Wert zwischen 1 – 2 % annehmen. Ein zu großer GoF-Wert weist bspw. auf eine fehlerhafte Verfeinerung hin. Der R_{wp} -Wert ist der gewichtete Profil-R-Wert („R weighted profile“), der nach ALLMANN (2003) gewöhnlich bei ≤ 10 liegt.

Tab. 3.3: Zur Quantifizierung verwendete Strukturdaten einzelner Mineralphasen der gesinterten Proben aus ICSD und COD.

Phase	BM 1	BM 2	BM 3	BM 4
ICSD- bzw. COD-Nummer				
Plagioklasse				
Albit	ICSD - 090142	ICSD - 090142		
Andesin	ICSD - 066126	ICSD - 066126		
Kalifeldspat				
Orthoklas	ICSD - 034632	ICSD - 034632		
Mikroclin			ICSD - 083531	ICSD - 083531
Hämatit	ICSD - 088418	ICSD - 201098	ICSD - 201098	ICSD - 088418
Mullit		ICSD - 023867		
Quarz	ICSD - 089277	ICSD - 089277	ICSD - 079634	ICSD - 089278
Spinell	COD - 9006631	COD - 9006631	COD - 9006631	COD - 9006631
Leucit	ICSD - 009826	ICSD - 009826	ICSD - 009826	ICSD - 009826
Spodumen	ICSD - 026817	ICSD - 014235		
Illit			ICSD - 090144	ICSD - 090144
Muscovit			ICSD - 004368	ICSD - 068548
KAISiO₄			COD - 2019502	COD - 2019502
Zinkoxid (Standard)	ICSD - 067454	ICSD - 067454	ICSD - 067454	ICSD - 067454

(b3) Verifizierung quantitativer Phasenanalysen

Im Rahmen der quantitativen Phasenanalysen wurden mithilfe einer ausgewählten Probe die Ergebnisse der Rietveld-Analyse mit der Additionsmethode verifiziert. Für die Verifizierung wurde der Probe ein interner Standard mit definierter Menge (je 10 Gew.-% ZnO) für die Berücksichtigung des amorphen Anteils und eine in der Probe vorkommende Mineralphase mit zunehmender Konzentration zugemischt. Die Verifizierung erfolgte für die Mineralphase Quarz. Der ausgewählten Probe wurde daher zusätzliches SiO_2 ($\geq 97\%$, Sigma-Aldrich) beigemischt. Die gewählten Zumischungskonzentrationen lagen bei 1 Gew.-%; 5 Gew.-%; 10 Gew.-%; 20 Gew.-% und 30 Gew.-%. Jede Zumischungssprobe sowie die Ausgangssprobe ohne Zumischung wurden anschließend dreimal präpariert und dreimal mittels Röntgendiffraktometer gemessen sowie mittels Rietveld-Analyse quantifiziert. Aus den resultierenden Einzelergebnissen der Quantifizierungen jeder Mineralphase wurde schließlich der Durchschnittswert gebildet. Aus den gemittelten Messwerten lässt sich eine Regressionsgerade erstellen. Auf der Abszisse werden die SiO_2 -Zumischungen aufgetragen und die Ordinate stellt den quantifizierten SiO_2 -Gehalt nach der Rietveld-Analyse dar (siehe Bsp. in Abb. 3.1). Die Regressionsgerade wird entsprechend verlängert/extrapoliert, bis sie die x-Achse schneidet. Mithilfe dieses Schnittpunkts kann der tatsächliche Quarzgehalt, der sich in der Probe befindet, abgelesen werden. Ausführliche Erläuterungen zur Verifizierung quantitativ bestimmter Mineralphasen mittels Additionsverfahren geben u. a. KLUG & ALEXANDER (1974) und PECHARSKY & ZAVALIJ (2009).

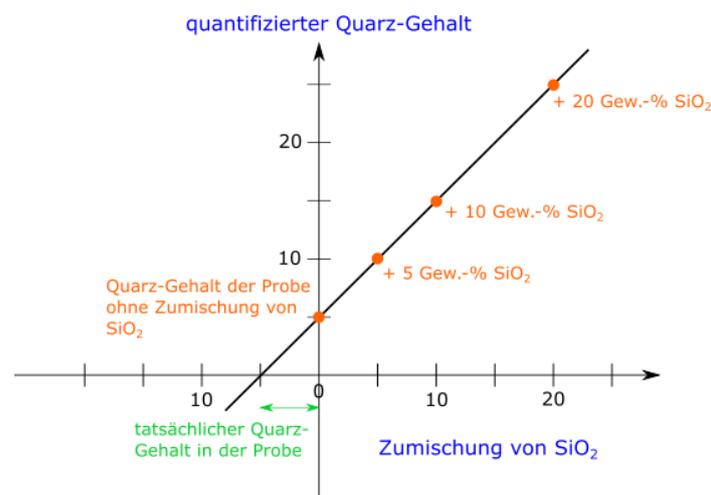


Abb. 3.1: Grafische Darstellung des Prinzips der Additionsmethode am Beispiel der Verifizierung von Quarz durch die Zumischung von SiO_2 . Nach PECHARSKY & ZAVALIJ (2009) – mithilfe des entsprechenden Beispiels modifiziert.

3.2.2. Simultane Thermoanalyse (STA) - (DSC, TG, MS)

Mittels thermoanalytischer Untersuchungen der Ausgangsrohstoffe konnten Entwässerungsreaktionen, Dekarbonisierungsreaktionen und Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen detektiert werden. Für die thermischen Untersuchungen fand die „STA 449 F3 Jupiter®“ mit DSC und gekoppeltem Massenspektrometer „QMS 403 D Aëolos“ der Firma NETZSCH Anwendung. Das zu analysierende Material, mit einer Partikelgröße von $\leq 63 \mu\text{m}$, wurde zuvor bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Massekonstanz getrocknet. Für die Messungen wurde das Probenmaterial in einen Korundtiegel mit Korunddeckel gegeben. Pro Probe sind durchschnittlich 20 mg Probenmenge verwendet worden. Bei dem Referenzmaterial handelte es sich um einen leeren Korundtiegel, ebenfalls mit einem Korunddeckel. Als Schutzgas wurde Argon verwendet. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von $30 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei einer Aufheizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Die Massenänderungen der Proben sind in den grafischen Darstellungen immer relativ in Prozent, bezogen auf die Ausgangsmasse, aufgetragen.

3.3. Optische Analysen

3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie

Für die optischen Untersuchungen der keramischen Proben im Hinblick auf Gefüge und Mikrostrukturen wurden das Rasterelektronenmikroskop „JSM 6300“ der Firma JOEL sowie das Rasterelektronenmikroskop „TM4000Plus“ von HITACHI verwendet. Das erstgenannte REM wurde für die Aufnahme der BSE-Bilder der extrudierten Proben des Gradientenbrands (Kap. 4.2.) verwendet. Das Tischmikroskop von HITACHI diente der Bildaufnahme für optische Untersuchungen und der EDX-Analyse der eigens hergestellten Keramikkörper. EDX-Messungen wurden nur sporadisch bei unmittelbaren Fragestellungen durchgeführt und mit der Software Quantax 75 ausgewertet. Die Rasterelektronenmikroskopie fand an polierten Anschliffen statt. Zur Einbettung der untersuchten Keramiken wurde ein 2-Komponenten-Epoxidharz (Araldite 2020/A und 2020/B) verwendet. Die Anschliffe des Temperaturstufenbrands, die mit dem REM von JOEL untersucht wurden, sind mit Kohlenstoff besputtert worden. Das HITACHI-REM hingegen ermöglichte BSE-Bilder ohne Besputterung bis zu einer 500-fachen Vergrößerung. Bei Vergrößerungen um das 1000-fache wurden entsprechende Anschliffe mit Gold besputtert, um Aufladungserscheinungen der Probenoberfläche zu vermeiden. Die Aufnahme der BSE-Bilder für geeignete Übersichtsdarstellungen sowie für die optische Bestimmung der Gesamtporosität mittels „ImageJ“ (Kap. 3.4.2.) erfolgte stets bei

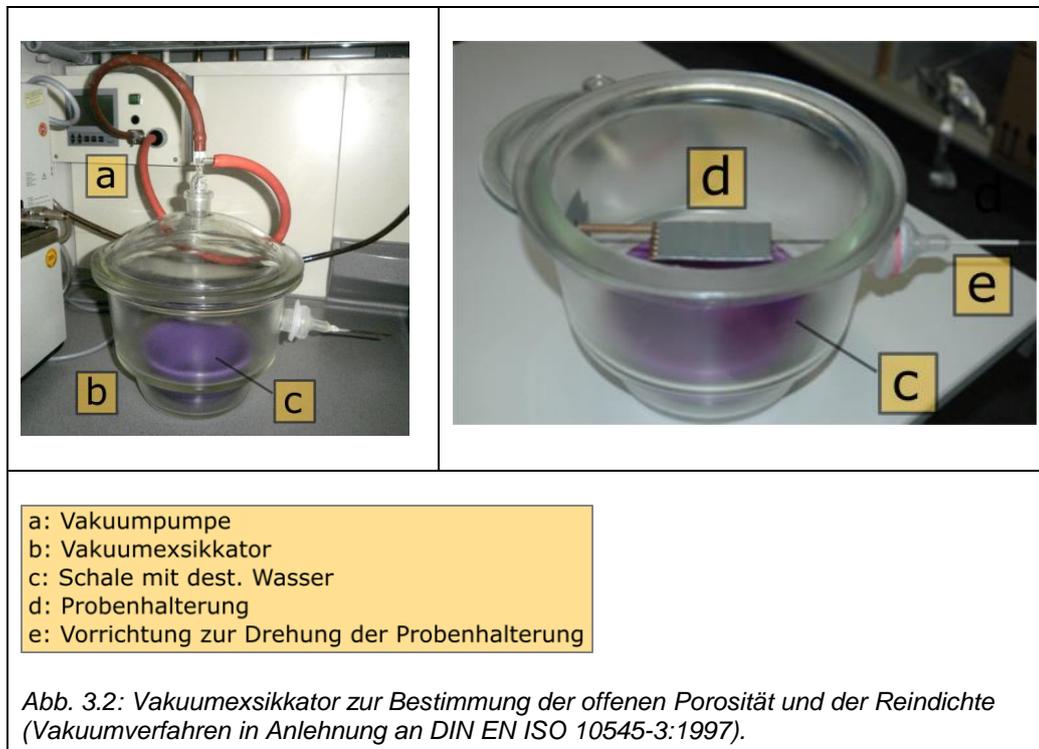
500-facher Vergrößerung. Vorangegangene Untersuchungen (siehe Kap. 4.3.), die diesbezüglich durchgeführt wurden, ergaben, dass bei dieser Vergrößerung die Porenvolumenanalyse mittels „ImageJ“ am besten durchzuführen ist. Für die Ermittlung der Porengrößenverteilung der gesinterten Endprodukte (Kap. 6) mussten allerdings BSE-Bilder mit 1000-facher Vergrößerung aufgenommen werden. Die höhere Auflösung der Gefügedarstellung war in dem Fall nötig, da es bei 500-facher Vergrößerung nicht uneingeschränkt mittels der Software „ImageJ“ möglich war kleine Poren mit Größen unterhalb von 1 μm optimal zu erfassen.

3.4. Porosimetrie und Dichtebestimmung

3.4.1. Physikalische Bestimmung

Zur physikalischen Bestimmung der Gesamtporosität der Keramikproben sind zwei Bestimmungsmethoden notwendig. Die offene Porosität und die Rohdichte wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 10545-3:1997 mittels Vakuumverfahren an den gesinterten Keramikkörpern ermittelt. Beim sog. Vakuumverfahren werden die zu untersuchenden Proben zunächst innerhalb eines geschlossenen Gefäßes evakuiert und anschließend mit einer Flüssigkeit bekannter Dichte getränkt. Für die Anwendung dieses Verfahrens wurde eine individuelle Apparatur (Abb. 3.2) gebaut. Diese Apparatur besteht aus einem Exsikkator, der an eine Vakuumpumpe mit integriertem Manometer angeschlossen wird. Innerhalb des Vakuumexsikkators befinden sich eine Schale mit luftfreiem destilliertem Wasser und eine eingebaute Probenhalterung, die sich außerhalb des Exsikkators handhaben lässt. Für die Versuchsdurchführung wird die Keramikprobe mit bekannter Trockenmasse auf die Probenhalterung positioniert, der Exsikkator luftdicht verschlossen und über Schläuche mit der Vakuumpumpe verbunden. Es wird ein Unterdruck von 100 mbar Absolutdruck eingestellt und für 30 min. gehalten. Dies dient dem Zweck, der Probe die in den Poren enthaltene Luft zu entziehen. Anschließend wird die Probe mithilfe der außen angebrachten Drehvorrichtung, bei bestehendem Unterdruck im Exsikkator, in die Schale mit dem destillierten Wasser gegeben. Dann wird das Vakuum aufgehoben und die Probe bleibt weitere 30 min. im Wasser (nach DIN ist eine Wasserlagerung von nur 15 min. notwendig) liegen. Durch die Wasserlagerung werden die luftfreien Poren mit Wasser gefüllt. Dem folgt die Wägung der scheinbaren Masse des getränkten Probekörpers in einem Becherglas mittels hydrostatischer Waage. In dem Becherglas befindet sich dieselbe Tränkflüssigkeit wie im Exsikkator. Daraufhin wird die Probe aus dem Wasser genommen und mit einem wassergetränkten Tuch das Haftwasser entfernt. Dabei ist darauf zu achten, dass beim Abtupfen kein Wasser aus den Poren gesaugt wird.

Danach wird die wassergetränkte Probe nochmals an der Luft gewogen. Mithilfe der drei Wägungen können folglich die Rohdichte und die offene Porosität berechnet werden (siehe Tab. 3.4).



Die Bestimmung der Reindichte erfolgte an pulverisierten Proben mittels Pyknometerverfahren (in Anlehnung an DIN EN 993-2:1995). Dazu wurden Glaspyknometer nach Gay Lussac herangezogen. Für die Ermittlung der Reindichte wird das Pyknometer vor und nach der Probenbefüllung (getrocknete Probe bis Massekonstanz) gewogen, um die Probeneinwaage berechnen zu können. Die Probe sollte das Pyknometer zu 1/3 füllen. Anschließend wird das Pyknometer bis zur Hälfte seines Volumens mit luftfreiem destilliertem Wasser gefüllt und solange geschwenkt, bis das Wasser die Probe vollständig benetzt. Das Pyknometer wird anschließend in einen Exsikkator mit angeschlossener Vakuumpumpe gestellt, wobei allmählich Unterdruck aufgebaut wird, bis 25 mbar erreicht werden. Dadurch wird der Suspension darin enthaltene Luft entzogen, was durch aufsteigende Luftblasen angezeigt wird. Im Anschluss wird das Pyknometer fast vollständig mit dest. Wasser aufgefüllt und über Nacht stehen gelassen, damit sich die Probe wieder absetzen kann und darüber eine klare Wasserschicht entsteht. In einem thermostatgeregelten Wasserbad wird das Proben-Wasser-Gemisch schließlich erwärmt. Dabei wird das Pyknometer nun vollständig mit Wasser gefüllt und mittels Kapillar-Stopfen verschlossen. Das Wasserbad muss eine 2 bis 5 °C höhere Temperatur besitzen als die Laborumgebung. Durch die Erwärmung kommt es zur Ausdehnung des Wassers in dem Pyknometer, welches schließlich über die

Kapillare austritt. Die Prüftemperatur ist erreicht, wenn der Wasseraustritt abgeschlossen ist. Danach wird das Pyknometer, trocken und auf Raumtemperatur abgekühlt, erneut gewogen. Dass identische Wasserbad-Prozedere muss anschließend nochmals durchgeführt werden. Allerdings ist dabei das Pyknometer nur mit Wasser gefüllt und enthält kein Probenmaterial. Voraussetzung für die Verwendung einer entsprechenden Flüssigkeit (hier Wasser) bekannter Dichte ist, dass sich die Probe nicht in dieser löst oder zu quellen beginnt.

Mithilfe der offenen Porosität, Rohdichte und Reindichte können anschließend die Gesamtporosität (DIN EN 993-1:1995) und die geschlossene Porosität berechnet werden (siehe untenstehende Tab. 3.4).

Tab. 3.4: Berechnungsformeln zur Bestimmung der Dichten und Porositäten.

	Vakuumverfahren nach DIN EN ISO 10545- 3:1997	Pyknometerverfahren nach DIN EN 993-2:1995	abschließende Berechnungen nach DIN EN 993-1:1995
Rohdichte	$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} * \rho_{liq}$		
offene Porosität	$\pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} * 100$		
Reindichte		$\rho_t = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} * \rho_{liq}$	
Gesamtporosität			$\pi_t = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} * 100$
geschlossene Porosität			$\pi_f = \pi_t - \pi_a$

Zeichenerklärung zur Tab. 3.4:

Vakuumverfahren

m_1 : Masse der trockenen Probe [in g]

m_2 : scheinbare Masse der getränkten Probe [in g]

m_3 : Masse der getränkten Probe [in g]

ρ_{liq} : Dichte der Tränkflüssigkeit [in g/cm³]

Pyknometerverfahren

m_1 : Masse der trockenen Pulverprobe [in g]

m_2 : Masse des mit Pulverprobe und Flüssigkeit gefüllten Pyknometers [in g]

m_3 : Masse des mit der verwendeten Flüssigkeit gefüllten Pyknometers [in g]

ρ_{liq} : Dichte der verwendeten Flüssigkeit [in g/cm³]

3.4.2. Optische Porositätsuntersuchungen

Für die optischen Untersuchungen der Porositäten sowie für die Ermittlung der Porengrößenverteilung wurde das Programm „ImageJ“ (Abb. 3.3) verwendet. Bei der Java-basierten Software handelt es sich um ein Bildanalyseprogramm. Dieses wurde an den National Institutes of Health (NIH) entwickelt und ist über die Homepage <https://imagej.nih.gov/ij/> frei zugänglich und herunterladbar. Die aktuelle Version der Software ist 1.52t (Stand: 04.03.2020).

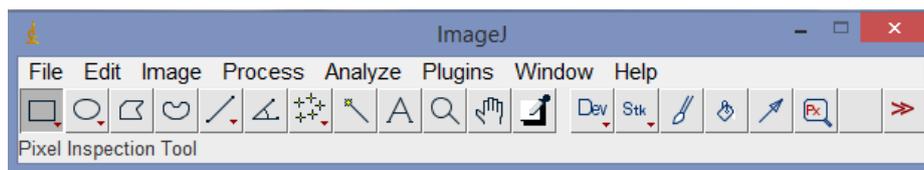


Abb. 3.3: Hauptmenü der Software „ImageJ“.

Die Bestimmung der Gesamtporosität mit dieser Software ist eine gute Möglichkeit Porositäten relativ schnell zu ermitteln, ohne dass physikalische Versuche nötig sind. Mit dieser Bestimmungsmethode lässt sich ausschließlich die Gesamtporosität analysieren, während eine Unterscheidung in offene und geschlossene Porosität nicht möglich ist. Die Porositäten wurden anhand der zuvor am REM aufgenommenen BSE-Bilder bestimmt. Für die Bestimmung des Porenanteils arbeitet „ImageJ“ mit Bildern, die eine Farbtiefe von 8 Bit und somit 256 Graustufen besitzen. Die Poren der Proben erscheinen in der BSE-Aufnahme schwarz und die Mineralphasen werden in verschiedenen Graustufen wiedergegeben. Zur Analyse werden die schwarzen Bereiche (Poren) mithilfe der Software eingefärbt. Anschließend wird der prozentuale Anteil der eingefärbten Bereiche vom Gesamtbild berechnet und ausgegeben.

Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung musste ein spezielles Makro installiert werden. Hierfür wird das ImageJ-Makro „Jazy_stripper.ijm“ (Download unter: https://github.com/kilir/Jazy_macros) benötigt. Ursprünglich dient das Makro der Berechnung von 3D-Korngrößenverteilungen anhand von 2D-Querschnitten. Analog zur Korngrößenbestimmung lassen sich damit entsprechend auch Porengrößen ermitteln. Das geschriebene Makro für „ImageJ“ beruht auf der vorausgegangenen Entwicklung einer Software namens „StripStar“. Die ursprüngliche Idee und damit die Entwicklung eines Programms zur Lösung eines solchen Sachverhalts geht auf HEILBRONNER & BRUHN (1998) zurück. Sie entwickelten das Programm „StripStar“. Mit dieser Software ist es möglich, Kugelverteilungen aus 2D-Schnitten abzuleiten. Dies beruht auf Berechnungen des Kugelvolumens aus Kreisflächen und deren statistischer Verteilung. Erste und weiterführende Überlegungen sowie Anwendungsbeispiele dazu publizierten

u. a. bereits SCHEIL (1931), SALTIKOV (1949) und SALTIKOV (1967). HEILBRONNER & BARRETT (2014) geben eine ausführliche Zusammenfassung zu dieser Thematik mit entsprechenden Erläuterungen zum mathematischen Kontext. Für die Untersuchung der Porengrößenverteilung dienten ausschließlich die Proben, bei denen eine Gesamtporosität von ≤ 21 % bestimmt wurde. Dieser Porositätswert beruht auf der Basis des 3D-Modells der grundlegenden Untersuchungen. Zudem musste die ermittelte Feuchtedehnung der Keramik $< 0,06$ % sein. Dieser Wert richtet sich nach der Vorgabe der DIN EN ISO 10545-10:1997.

3.5. Dilatometrie

Dilatometrische Untersuchungen, mit deren Hilfe an ausgewählten Probekörpern die Feuchtedehnung ermittelt werden sollte, wurden an der KI Keramik-Institut GmbH in Meißen durchgeführt. Die Bestimmung der Feuchtedehnung basiert auf der Kombination der DIN EN ISO 10545-11:1996 und eines ehemaligen Standards der DDR (TGL-Norm 37 160:1988). Die Probenvorbereitung und die Vorgabe der Messparameter, die den beiden Normen entsprechen, hat das Keramikinstitut Meißen von der Fachhochschule Keramik in Höhr-Grenzhausen übernommen (HOHLFELD (2016), schriftl. Mittlg.). Bei dem verwendeten Dilatometer handelte es sich um ein Tieftemperaturdilatometer, Modell „DIL 402 C“ der Firma Netzsch, das in einem Temperaturbereich von $-180 - 500$ °C messen kann. Die Probenhalterung und der Fühlstempel des Schubstangendilatometers bestehen aus amorphem SiO_2 , hier auch als Quarzglas bezeichnet. Vor der Messung mit dem Dilatometer wurden die Proben mittels Autoklavmethode vorbehandelt. Die in Stäbchen gesägten Keramikproben (Maximalabmaße $5 \times 5 \times 50$ mm, planparallel) werden in einem Autoklav 3 h mit Wasserdampf (ca. 150 ± 1 °C) bei einem Druck von 5 bar beaufschlagt. Die Behandlung im Autoklav simuliert das Quellungsverhalten in der Natur unter feuchten Bedingungen. Im Dilatometer werden die Stäbchenproben bis auf 500 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C/min. aufgeheizt und anschließend ohne Haltezeit direkt wieder mit gleicher Rate 5 °C/min. bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Feuchtedehnung der Probe ergibt sich aus der Differenz des Ausgangs- und Endwertes und wird in Prozent [%] angegeben. Dabei wird angenommen, dass die Feuchtedehnung reversibel ist, d. h. dass durch die Temperaturabnahme die Ausdehnung der Keramik wieder vollständig zurückgenommen wird.

Die Beurteilung der Feuchtedehnung fand in Anlehnung an DIN EN ISO 10545-10:1997 statt. Die DIN-Norm besagt, dass der oberste Grenzwert bei 0,06 % liegen sollte.

3.6. Wasseraufnahme und Prüfung auf Frostbeständigkeit

Die Bestimmung der Wasseraufnahme (WA) sowie die Prüfung auf Frostbeständigkeit der Keramiken des Gradientenbrands (extrudierte Probepfättchen und Dachziegel aus dem Laborofen), die den grundlegenden Untersuchungen dienen, wurden am Keramikinstitut in Meißen durchgeföhrt. Die Ermittlung der Wasseraufnahme erfolgte nach verschiedenen Verfahren der Wasserlagerung. Die Feststellung der Wasseraufnahme erfolgte durch Wasserlagerung nach 24 h (Probepfättchen, Dachziegel) und nach 4 Tagen (Dachziegel) bei Umgebungsdruck. Die Art der Wasseraufnahme wird häufig auch als „freiwillige Wasseraufnahme“ bezeichnet. Als weiteres Verfahren wurde die Wasseraufnahme unter Vakuum bei einem Restdruck von 10 mbar angewendet. Mittels dieser Methode ist es möglich, eine größere Anzahl an Poren mit Wasser zu füllen, als es die Wasserlagerung bei Umgebungsdruck erlaubt. Damit wird die „größtmögliche Wasseraufnahme“ erreicht. Die erfolgte Wasseraufnahme lässt sich nach allgemeiner Formel (DIN EN ISO 10545-3:1997 und DIN EN 539-2:2013-08) wie folgt berechnen:

$$WA = \frac{Probe_{nass} - Probe_{trocken}}{Probe_{trocken}} \cdot 100 \quad [\text{in \%}]$$

Wie in Kap. 2.4. beschrieben, lässt sich mit Hilfe der WA-Werte bei Umgebungsdruck und unter Vakuumbedingungen der Sättigungsbeiwert bzw. der Tränkungskoeffizient berechnen. Zur Prüfung der Frostbeständigkeit ist eine vorherige Wasserlagerung unerlässlich. Die Frostwiderstandsfähigkeit der Probepfättchen sowie der Dachziegel wurde in Anlehnung an DIN EN 539-2:2013-08 nach Leistungsstufe 1 durchgeföhrt und gemäß dieser Norm auf Frostschäden überprüft.

3.7. Probenherstellung

3.7.1. Vorbehandlung der Rohstoffe

Die zur Verfügung gestandenen Rohstoffe lagen als Pellets oder Briketts vor und wurden vor dem Trocknen im Trockenschrank bei 40 °C in kleinere Flakes zerdrückt, um eine schnellere sowie effizientere Durchtrocknung zu erreichen. Das getrocknete Probenmaterial wurde anschließend in einem Wolframcarbidtopf (WC-Topf) zwei Minuten lang bei 700 U/min. in einer Scheibenschwingmöhle des Typs „RS100“ der Firma Retsch aufgemahlen. Pro Mahldurchgang wurden etwa 65 g Probenmaterial in den WC-Topf gegeben, um eine gleichmäßige Zerkleinerung zu gewährleisten. Eine erneute Trocknung

bei 40 °C bis zur Massekonstanz wurde durchgeführt, um für entsprechende Analysen und Einwaagen gleiche Ausgangsbedingungen zu schaffen.

3.7.2. Zumischungsadditive und Homogenisierung

Wie in der Einführung und Motivation erläutert, wurden den Rohstoffen bzw. Betriebsmassen in der vorliegenden Arbeit anorganische Verbindungen beigemischt, um die Verdichtung und Feuchtedehnung gezielt zu beeinflussen. Dazu wurden in Frage kommende Verbindungen recherchiert. Für die Verdichtung kamen typische Sinteradditive auf Alkalimetallbasis in Betracht und für die Feuchtedehnung versprochen vor allem Erdalkali-Verbindungen einen verringerten Effekt.

Wie bereits die Rohstoffe, so wurden auch die Zumischungsadditive vor der Einwaage bis zur Massekonstanz getrocknet, um Haftwasser zu entfernen. Die Einwaagen der Betriebsmassen und der Zumischungschemikalien erfolgten unter Berücksichtigung des jeweiligen Glühverlustes der Komponenten, so dass daraus eine Gesamtmenge von 350 g resultierte. Die beiden Komponenten wurden anschließend mit einem Homogenisierungsgerät miteinander vermengt. Dafür wurde eine KitchenAid Professional (Modell KPM5) verwendet. Um eine sorgfältige Homogenisierung zu gewährleisten und zur Reduzierung der Staubentwicklung wurden zusätzlich 500 ml destilliertes Wasser dazugegeben. Auf kleiner Stufe (Stufe 2 von 6) wurden die Komponenten als Suspension zwei Minuten vermischt. Voruntersuchungen (siehe Kap. 4.1.) ergaben, dass eine Laufzeit von zwei Minuten bei geringer Geschwindigkeitsstufe (Stufe 2 von 6) für die Homogenisierung ausreichend ist. Danach wurde das Gemenge noch einmal händisch mit einem Silikonspatel weiterbehandelt, bis die gesamten, auch die durch Zugabe des Wassers entstandenen „Aggregate“ aufgelöst waren und das Endprodukt eine breiige Masse ergab. Das Gemenge wurde in eine Petrischale überführt und anschließend bei 40 °C zur Weiterverarbeitung getrocknet.

Die Abbildung 3.4 zeigt die Verbindungen, die den einzelnen Rohstoffen zugemischt wurden. Bei den zugemischten Komponenten handelt es sich um ausgewählte Alkali- und Erdalkaliverbindungen, die als Karbonate und Silikate beigemischt wurden. Spodumen bildet eine Ausnahme, da es neben dem Alkali-Element Lithium auch noch Aluminium enthält. Die verwendeten Chemikalien (Tab. 3.5) wurden röntgenographisch (PXRD, RFA) auf eventuelle Verunreinigungen überprüft. Alle verwendeten Chemikalien waren frei von Verunreinigungen in Form von zusätzlichen Mineralphasen, mit Ausnahme von Spodumen. Spodumen wies geringe Mengen an Nebenphasen auf: Quarz, Feldspat (Albit) und Muscovit. Die Zumischungschemikalien wurden jeder Betriebsmasse zu

1 Gew.-%; 2,5 Gew.-%; 5 Gew.-% und 10 Gew.-%, unter Berücksichtigung des jeweiligen Glühverlustes, beigefügt. Eine Ausnahme bilden die Li-Verbindungen. Diese wurden den Rohstoffen höchstens zu 5 Gew.-% zugemischt. Ein weiterer Versuch fand mit BM 1 statt. In einer Testreihe wurde dieser Betriebsmasse auch nur 0,5 Gew.-% Li_2O als Li_2CO_3 zugemischt. Die Begründung für die Durchführung von Versuchen mit 10 Gew.-%-Zumischungen liegt darin, dass auch das Verhalten der einzelnen Betriebsmassen bei höheren Konzentrationen analysiert werden sollte. So können mögliche Auswirkungen gezeigt werden, wenn es im Produktionsprozess zu einem Fehler/Problem kommen sollte.

Alkaliverbindung	Karbonate	Pottasche (K_2CO_3)	1; 2,5; 5 und 10 Gew.-%
		Natrit (Na_2CO_3)	1; 2,5; 5 und 10 Gew.-%
		Zabuyelit (Li_2CO_3)	1; 2,5 und 5 Gew.-%
	Silikate	Kaliumsilikat (K_2SiO_3)	1; 2,5; 5 und 10 Gew.-%
		Natriumorthosilikat (Na_4SiO_4)	1; 2,5; 5 und 10 Gew.-%
		Spodumen ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)	1; 2,5 und 5 Gew.-%
Erdalkaliverbindung	Karbonate	Magnesit (MgCO_3)	1; 2,5; 5 und 10 Gew.-%
		Calcit (CaCO_3)	1; 2,5; 5 und 10 Gew.-%
	Silikate	Talk ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$)	1; 2,5; 5 und 10 Gew.-%
		Wollastonit (CaSiO_3)	1; 2,5; 5 und 10 Gew.-%

Abb. 3.4: Gewählte Zumischungen zu den Ausgangsrohstoffen mit Angabe der Zumischungskonzentration.

Tab. 3.5: Auflistung der verwendeten Chemikalien für die genannten Zumischungen in Abb. 3.4.

Verbindungsname	Formel	Reinheitsgrad	Hersteller
Calciumkarbonat	CaCO_3	$\geq 98,5 \%$	AppliChem
Calciumsilikat	CaSiO_3	$\geq 95 \%$	Alfa Aesar
Kaliumkarbonat	K_2CO_3	$\geq 99,9 \%$	Merck
Kaliumsilikat (wasserfrei)	K_2SiO_3	$\geq 99 \%$	Alfa Aesar
Lithiumkarbonat	Li_2CO_3	$\geq 99 \%$	Ferak
Lithiumaluminiumsilikat	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	k. A.	Keramik Kraft
Magnesiumkarbonat (basisch, schwer)	MgCO_3	k. A.	Fluka
Magnesiumsilikatmonohydrat	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	$\geq 99 \%$	Alfa Aesar
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	$\geq 99,5 \%$	Merck
Natriumorthosilikat	Na_4SiO_4	k. A.	Alfa Aesar

k. A.: keine Angabe

3.7.3. Pressen der Probekörper

Nach der Trocknung des Gemenges bei 40 °C wurde dieses erneut aufgemörsert. Anschließend wurden für jede Zumischung 5 Probekörper mithilfe einer manuellen hydraulischen Laborpresse gepresst. Zur Herstellung wurden jeweils 15 g getrocknetes Probenpulver verwendet. Mit einem Pressdruck von 40 kN/cm² wurde das Pulver anschließend zu runden Tabletten mit einem Durchmesser von etwa 40,5 mm gepresst.

3.7.4. Brennen der Probekörper

Bei dem Elektroofen, der zum Brennen der Proben verwendet wurde, handelt es sich um das Modell „C 19“ der Firma Nabertherm (Abb. 3.5). Es konnten pro Brennvorgang jeweils 15 Probekörper auf einer selbst konstruierten Brennhilfe gleichzeitig gesintert werden. Die Brennhilfe bestand aus zwei Cordierit-Ofenplatten mit drei Brennstützen, sodass über zwei Etagen Probenmaterial zum Sintern verteilt werden konnte (Abb. 3.6). Der verwendete Ofen und die selbst konstruierte Brennhilfe (Abb. 3.7) wurden im Vorfeld auf ihre Tauglichkeit für das geplante Vorhaben hin überprüft. Mittels Prozess-Temperatur-Kontrollringen (PTCR) auf den Cordierit-Ofenplatten und einem externen Messgerät mit Thermoelement wurden die Ofentemperaturen einer programmierten Brennkurve kontrolliert.

Die Brennparameter Gesamtbrennzeit, Haltezeit sowie Heiz- und Abkühlraten wurden entsprechend so festgelegt, dass sie einer Brennkurve entsprechen, wie sie auch bei der Produktion in Dachziegelwerken üblich ist. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass es sich hierbei um eine Laborbrennkurve handelt, die von einem Elektroofen gefahren wird. Das steht im Gegensatz zu einem Produktionswerk, bei dem zumeist gasbetriebene Tunnelöfen im Einsatz sind. Der verwendete elektrische Laborofen besitzt keine aktive Kühlung, weshalb es durchaus sein kann, dass der Abkühlvorgang etwas langsamer stattfindet, als von der programmierten Brennkurve vorgegeben. Damit geht eine Verlängerung der Gesamtbrennzeit einher. Eine zu schnelle Abkühlung der Proben kann ausgeschlossen werden, da es zu keinerlei Abkühlrissen in den Keramiken durch Quarz kam.

Vor dem Brennvorgang wurden die Proben noch einmal 24 h bei 120 °C getrocknet. Damit sollte sichergestellt werden, dass die aus der Laborumgebung während der Lagerung gezogene Feuchtigkeit vor dem Brand entfernt wurde.



Abb. 3.5: Der verwendete elektrische Brennofen „C 19“ der Firma Nabertherm.



Abb. 3.6: Cordierit-Ofenplatten mit 3 Brennstützen für zweietagigen Brand.



Abb. 3.7: Blick in den Laborofen mit konstruierter Brennhilfe.

(a) Brennkurve 1050 °C

Verwendet für die Betriebsmassen 1 bis 4

Die hergestellten Probekörper der vier Betriebsmassen mit und ohne Zumischungen wurden nach untenstehender Brennkurve (Abb. 3.8) gebrannt. Die Aufheizrate beträgt 108,4 °C/h, wobei der Temperaturbereich 800 – 900 °C ausgenommen ist. Aufgrund der erhöhten Entwässerung von Glimmer bei 800 – 900 °C wurde hier die Heizrate auf 90 °C/h gesenkt. Nach etwa 9,6 h wird die Garbrenntemperatur von 1050 °C erreicht und eine Stunde gehalten. Danach kühlt der Ofen langsam der Brennkurve folgend ab. In der Regel beträgt die Abkühlrate 228,9 °C/h. Von 630 °C bis 525 °C wurde die Abkühlung bis auf 90 °C/h gedrosselt, da sich bei etwa 573 °C Hochquarz (β -Quarz) zu Tiefquarz (α -Quarz) umwandelt, wodurch es bei zu schneller Abkühlung zu Rissbildungen in den Proben kommen kann. Die Gesamtbrennzeit der gefahrenen Brennkurve beläuft sich auf insgesamt 15,8 h.

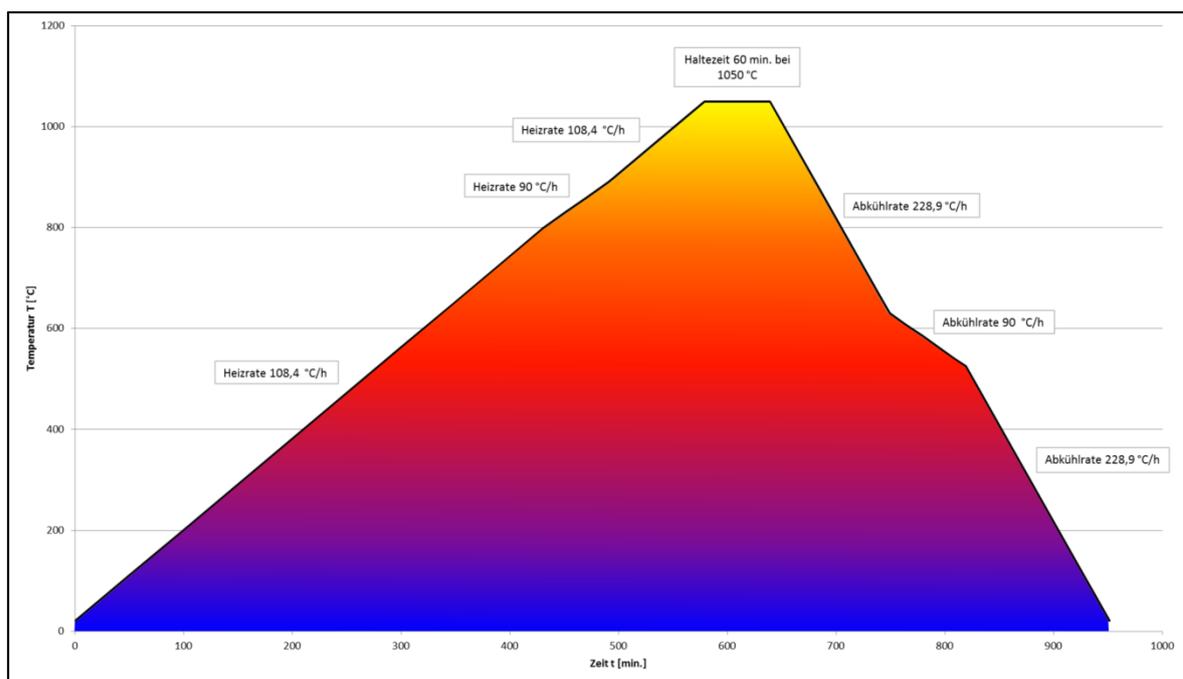


Abb. 3.8: Verwendete Brennkurve für die Herstellung der Probekörper (1050 °C, 15,8 h) – Betriebsmassen 1 – 4.

(b) Brennkurve 975 °C

Verwendet für die Betriebsmasse 3

Die verwendete Brennkurve (Abb. 3.9) gleicht dem Verlauf der Brennkurve, wie es im obigen Abschnitt beschrieben wurde. Zu unterscheiden ist nur die Garbrenntemperatur, die für die Betriebsmasse 3 bei 975 °C liegt. Dabei handelt es sich um die Brenntemperatur, die auch in dem Werk, aus dem die Betriebsmasse stammt, zur Dachziegelproduktion eingesetzt wird.

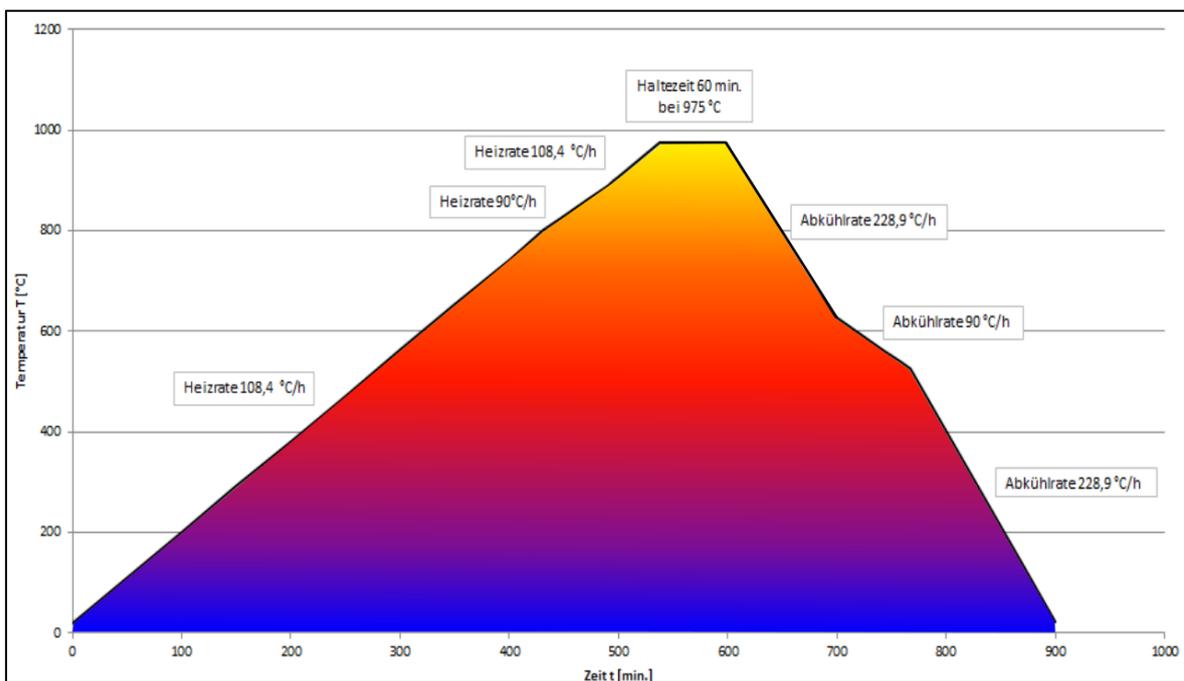


Abb. 3.9: Verwendete Brennkurve für die Herstellung der Probekörper (975 °C, 15 h) – Betriebsmasse 3.

(c) Brennkurve 980 °C

Verwendet für die Betriebsmasse 4

Die verwendete Brennkurve (Abb. 3.10) gleicht dem Verlauf der Brennkurve wie im obigen Abschnitt beschrieben. Zu unterscheiden ist nur die Garbrenntemperatur. Die Garbrenntemperatur für die Betriebsmasse 4 liegt bei 980 °C. Sie entspricht der Temperatur, wie sie auch im Produktionswerk zur Dachziegelherstellung bei dieser Betriebsmasse verwendet wird.

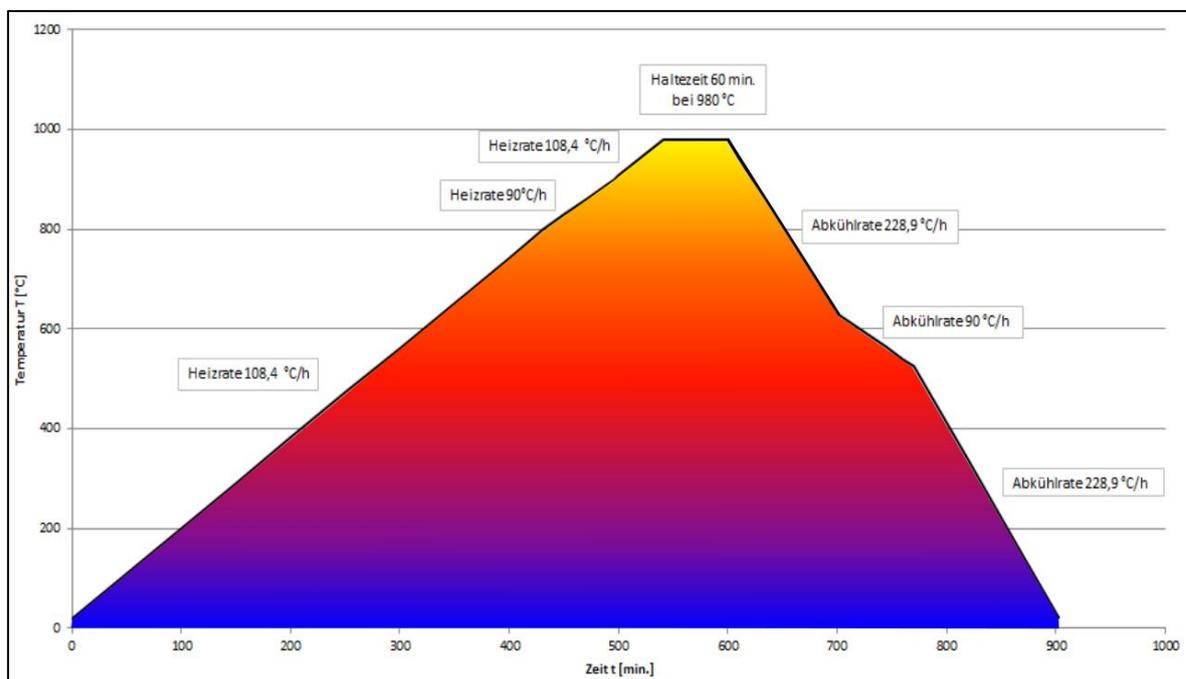


Abb. 3.10: Verwendete Brennkurve für die Herstellung der Probekörper (980°C , 15 h) – Betriebsmasse 4.

4. Grundlegende Untersuchungen

4.1. Homogenisierung – Validierung der Reproduzierbarkeit

Zur Validierung der Reproduzierbarkeit einer vollständigen Homogenisierung wurden dahingehend Vorversuche durchgeführt. Es sollte überprüft werden, ob die gewählte Methode zur Homogenisierung der Komponenten (Betriebsmasse und Zumischungskemikalie) geeignet und eine Reproduzierbarkeit gegeben ist. Für die Versuche wurden die Betriebsmasse 2 und als Zumischungskemikalien Calciumkarbonat sowie Kaliumkarbonat gewählt. Die Karbonate wurden der Betriebsmasse entsprechend so zugemischt, dass nach dem Brennprozess jeweils 1 Gew.-%; 2,5 Gew.-%; 5 Gew.-% und 10 Gew.-% mehr an CaO bzw. K₂O in den Proben vorlag. Die Vorbehandlung und Vermischung der Proben sowie der Zumischungskemikalien erfolgte wie in Kapitelabschnitt 3.7.1. und 3.7.2. beschrieben. Die bei 40 °C getrockneten Gemenge wurden anschließend bei 1010 °C mit einer Haltezeit von einer Stunde gebrannt. Die gesinterten Proben wurden nachfolgend wieder zu feinem Pulver zermahlen und bis zur Massekonstanz getrocknet. Daraus konnten im Anschluss Schmelztabletten für die RFA hergestellt werden. Es wurden von jeder Probe je zwei Tabletten hergestellt, um die Homogenität innerhalb der Probe überprüfen zu können. Bei den Vorversuchen wurde zudem jede Zumischung zweimal hergestellt, um auch die Reproduzierbarkeit überprüfen zu können. Die Messungen der Schmelztabletten erfolgten mit einer energiedispersiven RFA („Minipal PW 4030/45B“) von PANalytical. Die folgenden beiden Abbildungen (Abb. 4.1 und Abb. 4.2) zeigen die Ergebnisse des Istwertes im Vergleich zum Sollwert für die CaCO₃- und K₂CO₃-Zumischungen. Erkennbar ist, dass die Werte nahezu deckungsgleich sind. Demzufolge lässt sich schlussfolgern, dass die gewählte Zumischungsmethode zielführend ist und bei der Herstellung der Probekörper verwendet werden kann.

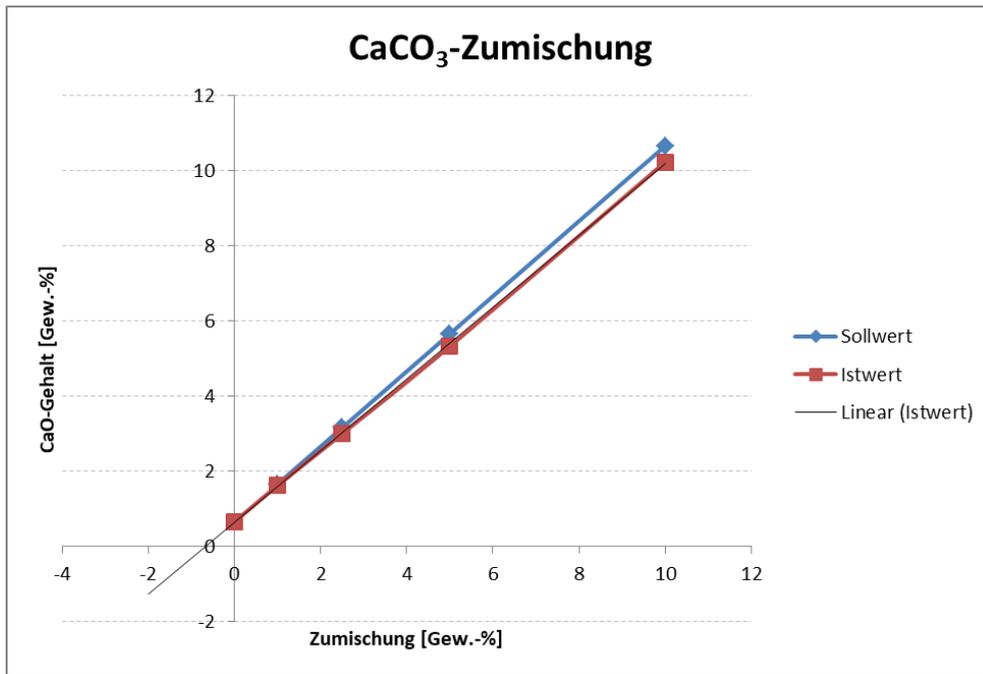


Abb. 4.1: Ergebnis der CaCO₃-Zumischungen – CaO-Gehalte nach dem Brennprozess (Istwert) im Vergleich zum Sollwert; festgelegt anhand der Originalprobe.

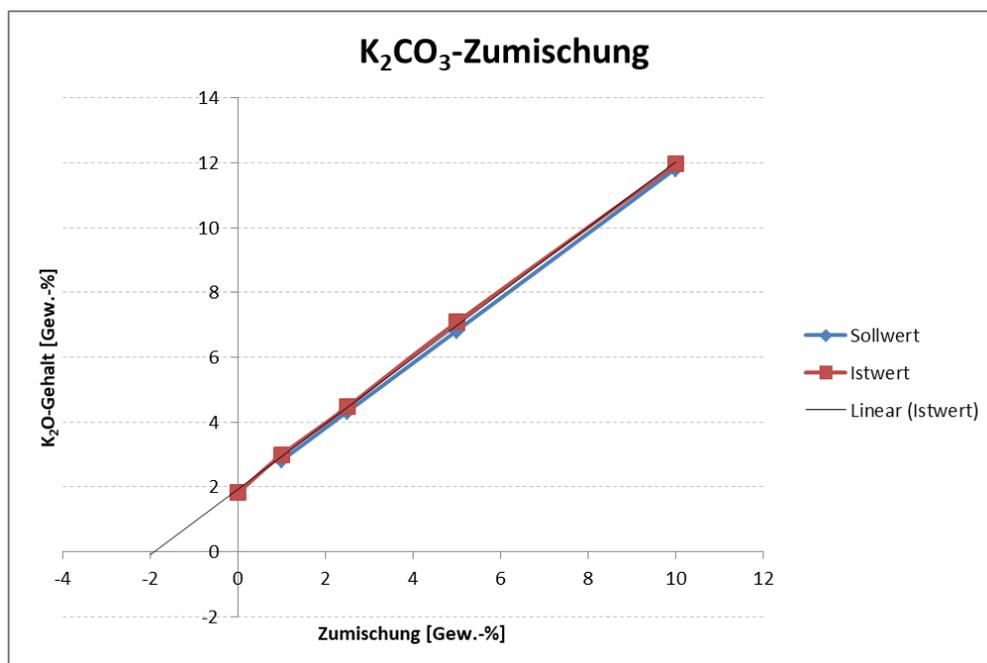


Abb. 4.2: Ergebnis der K₂CO₃-Zumischungen – K₂O-Gehalte nach dem Brennprozess (Istwert) im Vergleich zum Sollwert; festgelegt anhand der Originalprobe.

4.2. Untersuchungen an einem Gradientenbrand

In einem vorangegangenen Gruppenprojekt wurden Untersuchungen an einem Gradientenbrand im Hinblick auf Porosität, Dichte, Wasseraufnahmefähigkeit, Feuchtedehnung und Frost-Tau-Wechsel (FTW)-Beständigkeit durchgeführt. Ziel war es dabei, ein Messverfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, eine schnelle Aussage über die Frostbeständigkeit anhand der Gesamtporosität von Dachziegeln treffen zu können.

Zur Untersuchung wurden insgesamt 48 Probekörper (extrudierte Probenplättchen mit Abmessungen von 100 mm x 50 mm) herangezogen, von denen je sechs Proben bei einer festgelegten Temperatur im Laborofen gebrannt wurden. Folgende Temperaturstufen wurden bei dem Gradientenbrand angewandt: 940 °C, 960 °C, 980 °C, 1000 °C, 1020 °C, 1040 °C, 1060 °C und 1080 °C. Unabhängig von der Garbrenntemperatur wurde stets die gleiche Brennkurve gefahren, d. h. die Aufheiz- und Abkühlraten waren dabei immer identisch. Jede Probe wurde einzeln hinsichtlich ihrer Rohdichte, Reindichte, sowie Porosität (offene Porosität, geschlossene Porosität und Gesamtporosität) untersucht. Die Zusammenfassung der Ergebnisse, bestehend aus den Mittelwerten von je sechs Proben, ist in der untenstehenden Tab. 4.1 ersichtlich.

Tab. 4.1: Ergebnisse der ermittelten Dichten und Porositäten – Mittelwerte und Standardabweichungen aller 48 Proben (6 Proben je Temperaturstufe).

Probe	Rohdichte [g/cm ³]	Reindichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
940 °C	1,98 ± 0,01	2,67 ± 0,01	24,4 ± 0,5	1,7 ± 0,5	26,1 ± 0,2
960 °C	1,99 ± 0	2,67 ± 0,01	23,6 ± 0,1	1,8 ± 0,2	25,4 ± 0,2
980 °C	2,02 ± 0	2,67 ± 0,01	22,2 ± 0,5	2,0 ± 0,6	24,1 ± 0,2
1000 °C	2,05 ± 0	2,66 ± 0,01	21,0 ± 0,1	2,0 ± 0,2	22,9 ± 0,2
1020 °C	2,09 ± 0,01	2,67 ± 0	19,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	21,6 ± 0,2
1040 °C	2,14 ± 0	2,66 ± 0,01	17,6 ± 0,1	2,3 ± 0,2	19,8 ± 0,2
1060 °C	2,20 ± 0	2,65 ± 0,01	14,7 ± 0,3	2,3 ± 0,2	17,0 ± 0,4
1080 °C	2,30 ± 0,01	2,64 ± 0	9,8 ± 0,7	2,9 ± 0,4	12,8 ± 0,3

Erkennbar ist, dass die Rohdichte mit Zunahme der Brenntemperatur größer wird. Die Reindichte bewegt sich in einem Bereich zwischen 2,64 – 2,67 g/cm³. Die offene Porosität nimmt mit zunehmender Brenntemperatur ab und die geschlossene Porosität hingegen zu. Die Gesamtporosität, die hier besonders entscheidend ist, zeigt eine Porositätsabnahme mit steigender Brenntemperatur. Die folgenden Abbildungen (Abb. 4.3 – 4.7) stellen die Messwerte für die einzelnen Parameter grafisch dar.

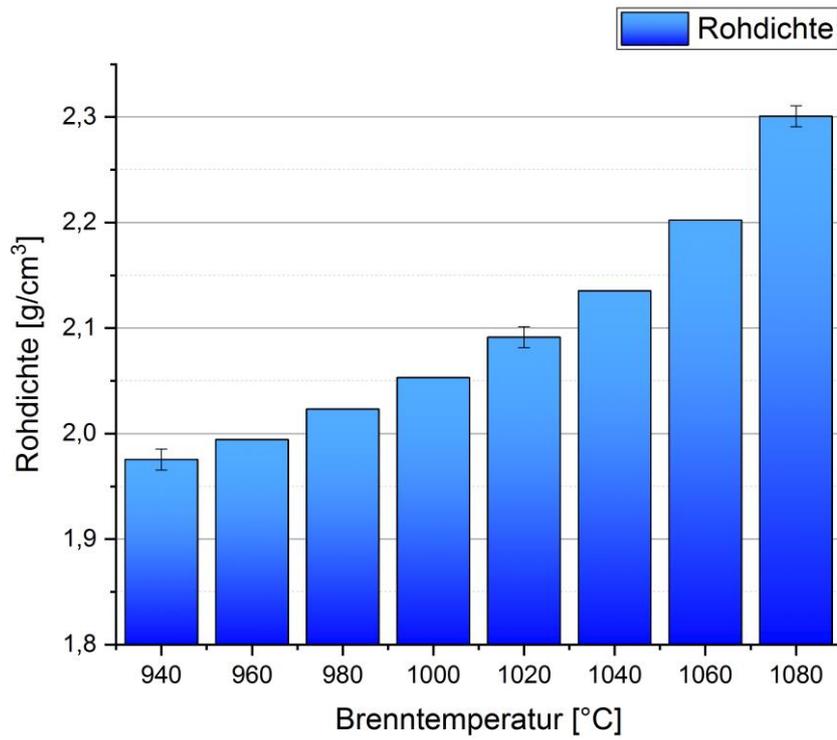


Abb. 4.3: Die Rohdichte in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

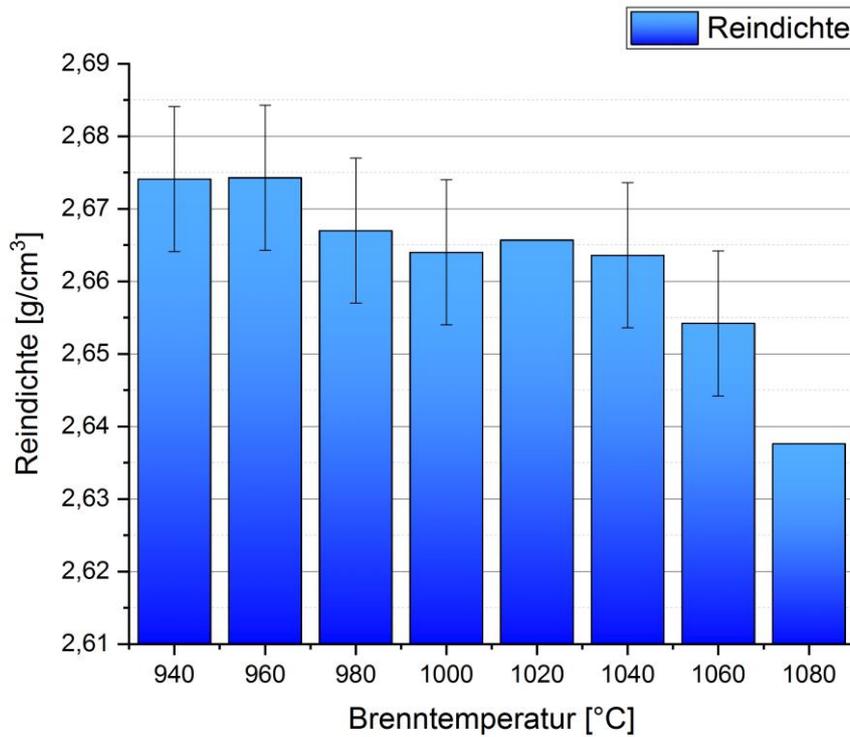


Abb. 4.4: Die Reindichte in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

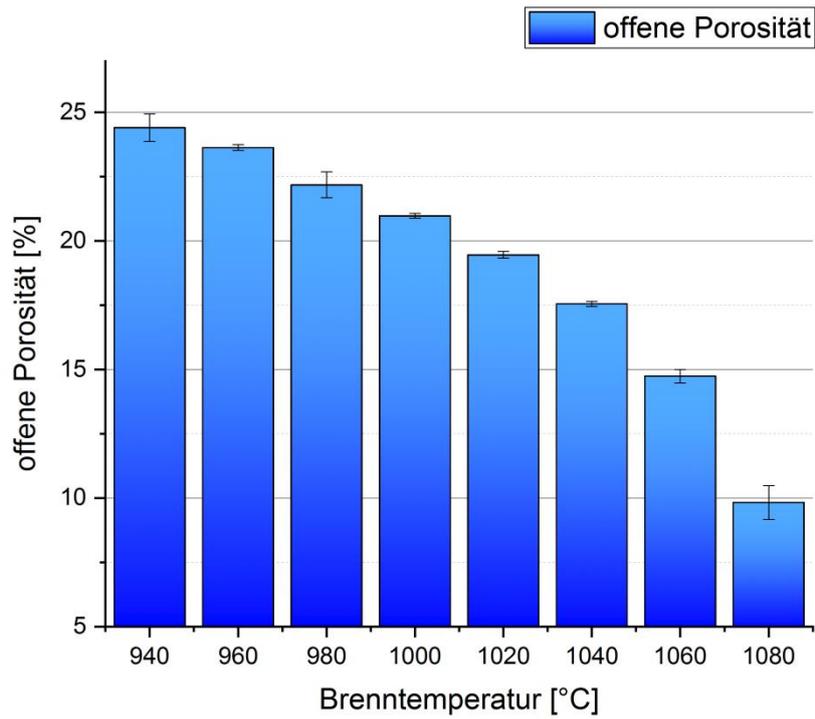


Abb. 4.5: Die offene Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

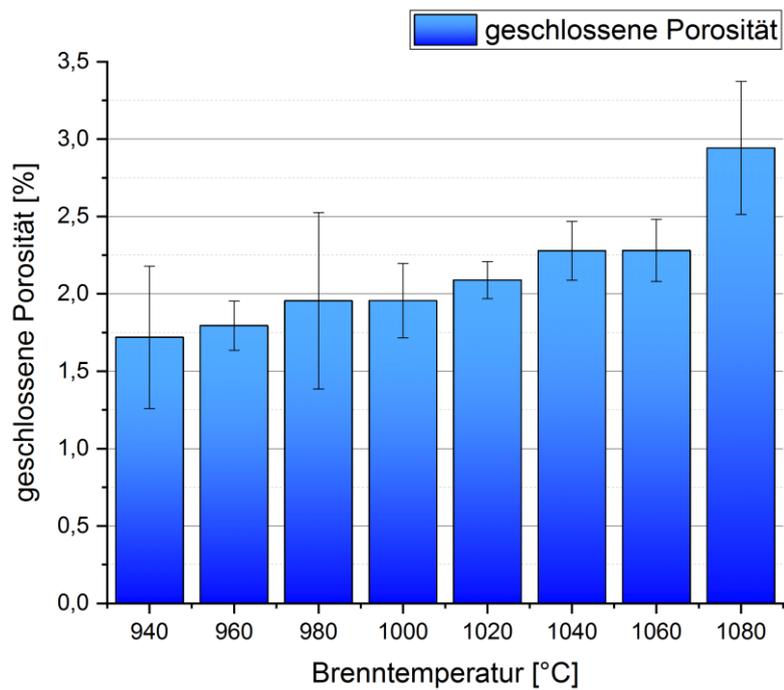


Abb. 4.6: Die geschlossene Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

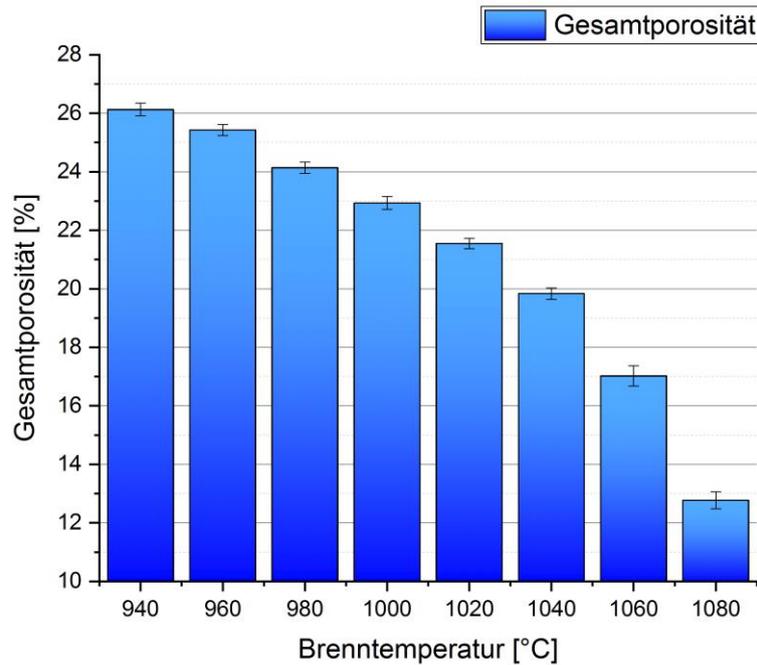


Abb. 4.7: Die Gesamtporosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Die untenstehende Abbildung 4.8 zeigt BSE-Bilder des Gradientenbrandes, bei denen die Entwicklung des Porengefüges, in Abhängigkeit von der Brenntemperatur, gut ersichtlich ist. Deutlich erkennbar ist, dass mit Zunahme der Brenntemperatur die Gesamtporosität abnimmt. Dabei verändern sich die Porenformen sowie -größen. Aus einer vernetzten Struktur, bestehend aus länglich ausgebildeten Poren, entsteht ein zusammengesintertes Gefüge mit einzelnen Porenhohlräumen, die an Volumen zunehmen und runder in ihrer Gestalt werden.

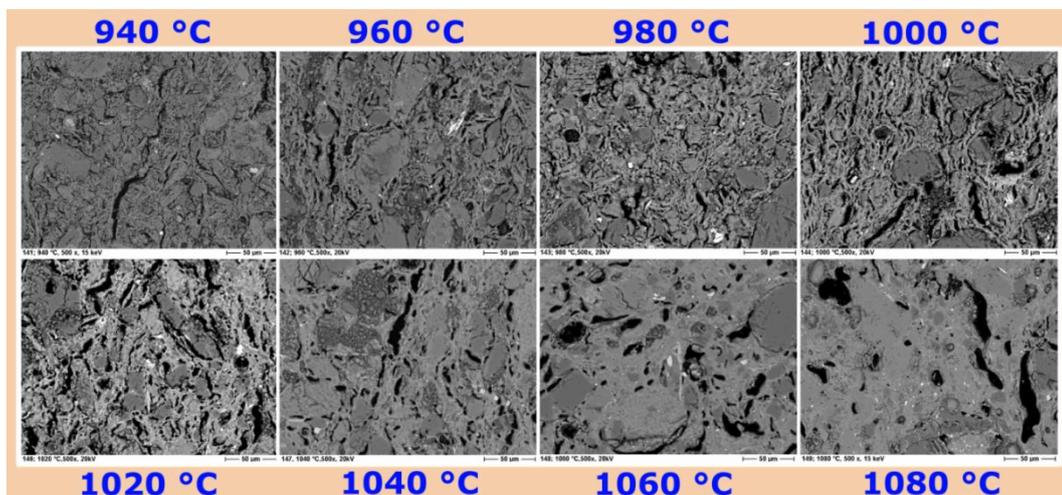


Abb. 4.8: Die BSE-Bilder zeigen die Entwicklung des Porengefüges bei Brenntemperaturen von 940 °C bis 1080 °C. Die Aufnahmen wurden stets bei 500-facher Vergrößerung vorgenommen.

Die Ergebnisse zur Entwicklung der Porositäten und Dichten konnten anschließend mit den Messwerten zur Wasseraufnahme (WA), dem Tränkungskoeffizienten (TK) und der Feuchtedehnung (FD) zusammengeführt werden (Datenquelle der Messwerte WA, TK und FD: Keramikinstitut Meißen 2014/2015). Das Keramikinstitut hatte für diese Untersuchungen die gleichen Proben mit identischen Brenntemperaturen vorliegen. An den Ergebnissen (Tab. 4.2) ist erkennbar, dass die Wasseraufnahmefähigkeit der Proben mit zunehmender Brenntemperatur abnimmt und infolge dessen der Tränkungskoeffizient kleiner wird. Die Feuchtedehnung nimmt ebenfalls mit Zunahme der Brenntemperatur ab (Abb. 4.9).

Tab. 4.2: Gemittelte Ergebnisse der Proben des Brandes mit feiner Temperaturabstufung; gegenübergestellt wurden die Porositäten (Ergebnisse zu WA, TK und FD vom Keramikinstitut Meißen, 2014/15).

Probe	WA _{24hWL} [%]	WA _{Vakuum} [%]	TK _{24/V}	FD [%]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
940 °C	9,9	12,9	0,77	0,177	24,4 ± 0,5	1,7 ± 0,5	26,1 ± 0,2
960 °C	9,0	12,3	0,73	0,155	23,6 ± 0,1	1,8 ± 0,2	25,4 ± 0,2
980 °C	8,6	11,5	0,75	0,099	22,2 ± 0,5	2,0 ± 0,6	24,1 ± 0,2
1000 °C	7,5	10,8	0,70	0,062	21,0 ± 0,1	2,0 ± 0,2	22,9 ± 0,2
1020 °C	6,0	9,9	0,61	0,029	19,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	21,6 ± 0,2
1040 °C	5,1	8,7	0,59	0,020	17,6 ± 0,1	2,3 ± 0,2	19,8 ± 0,2
1060 °C	3,4	6,9	0,50	0,005	14,7 ± 0,3	2,3 ± 0,2	17,0 ± 0,4
1080 °C	1,4	4,4	0,31	0,006*	9,8 ± 0,7	2,9 ± 0,4	12,8 ± 0,3

WL: Wasserlagerung bei Umgebungsdruck; 24/24 h: 24 Stunden; V: Vakuum (10 mbar); *geblät

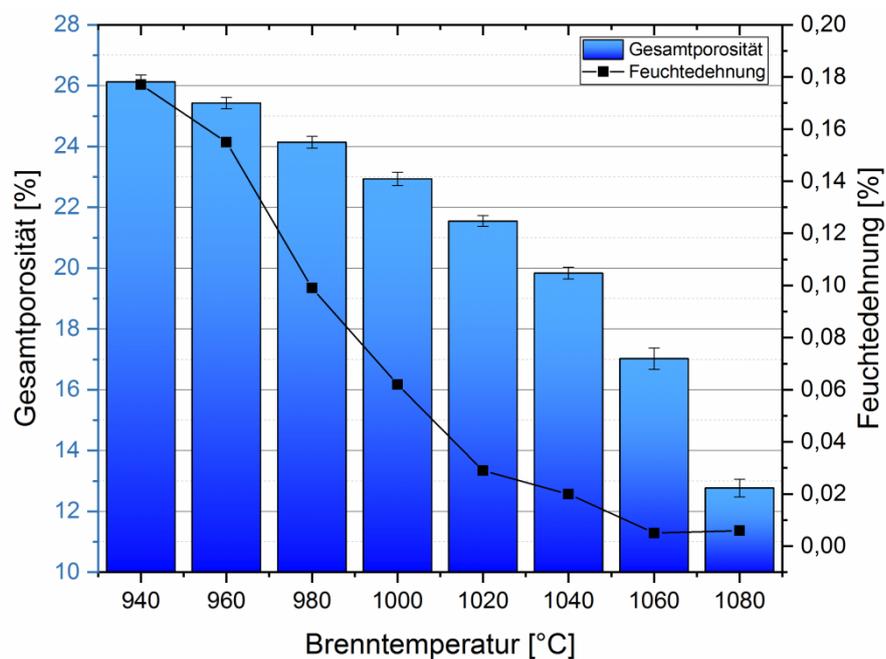


Abb. 4.9: Gesamtporosität und Feuchtedehnung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Zudem wurden im Keramikinstitut Meißen Untersuchungen zur Frostbeständigkeit (auch Frost-Tau-Wechselbeständigkeit) an den Laborprobekörpern durchgeführt. Analog dazu wurden dort zusätzlich Dachziegelproben Frostprüfungen unterzogen. Die untersuchten Ziegel wurden zuvor gleichermaßen mittels Gradientenbrand im Laborofen hergestellt. Die Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit der Laborprobekörper sowie der Dachziegel erfolgte in Anlehnung an DIN EN 539-2:2013-08. Die Ergebnisse waren gut vergleichbar. Damit konnte zunächst festgelegt werden, ab welcher Brenntemperatur eine Frostsicherheit besteht. Durch die entsprechende Gegenüberstellung der Porositäten kann folglich eine Aussage getroffen werden, bei welcher Gesamtporosität ein Dachziegel mit dieser Zusammensetzung als frostbeständig, bedingt frostbeständig oder nicht frostbeständig gelten kann (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Abhängigkeit der Frostbeständigkeit von der Gesamtporosität
(Beurteilung der Frostbeständigkeit durch das Keramikinstitut Meißen, 2014/15).

Probe	Gesamtporosität [%]	Frostbeständigkeit
940 °C	26,1 ± 0,2	nicht frostbeständig
960 °C	25,4 ± 0,2	nicht frostbeständig
980 °C	24,1 ± 0,2	nicht frostbeständig
1000 °C	22,9 ± 0,2	nicht frostbeständig
1020 °C	21,6 ± 0,2	bedingt frostbeständig
1040 °C	19,8 ± 0,2	frostbeständig
1060 °C	17,0 ± 0,4	frostbeständig
1080 °C	12,8 ± 0,3	frostbeständig

Die obenstehende Tabelle 4.3 zeigt, dass sich im Temperaturbereich von 1020 °C und 1040 °C der Übergang von „bedingt frostbeständig“ zu „frostbeständig“ befindet. Das betrifft den Porositätsbereich 21,6 – 19,8 %. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass bei etwa 20 % bis 21 % Gesamtporosität ein Dachziegel mit dieser Ausgangszusammensetzung sowie unter diesen eingestellten Brennparametern als frostsicher eingestuft werden kann. Oberhalb von 21,6 % kann keine Frostsicherheit garantiert werden.

Für die Erstellung eines dreidimensionalen Modells wurde die mögliche Verlaufsentwicklung für die Gesamtporosität und Rohdichte in Abhängigkeit von der Brenntemperatur extrapoliert. Es wurden dabei die tatsächlich ermittelten Messwerte, durch physikalische Bestimmung der Proben des Gradientenbrands, im Diagramm aufgetragen und Trendlinien in Form von Polynomfunktionen durch die festen Messpunkte gelegt. Die theoretische Annahme dabei war, dass die Gesamtporosität 0 % beträgt. Diese Annahme ist rein hypothetisch und bei gewöhnlichen Produktionsbedingungen nicht realisierbar. Dabei konnte zunächst ein Eingrenzungsbereich von 1121 °C – 1144 °C ermittelt werden. Berücksichtigt wurden dabei nur Trendlinien, die gleichmäßig verliefen.

Da der anfängliche Kurvenverlauf mit möglicher „Nullporosität“ bei 1121 °C eine kleine Ungleichmäßigkeit aufweist, wurde diese Annahme einer möglichen Entwicklung der Gesamtporosität bei Erhöhung der Brenntemperatur verworfen. Somit konnte der Temperaturbereich weiter eingegrenzt werden; mögliche Entwicklungen zwischen 1121 °C und 1130 °C ergaben keine wirklichkeitsnahen Resultate. Demzufolge konnte ein fester Grenzbereich ab 1130 °C bis 1144 °C definiert werden, in dem bei einer bestimmten Temperatur keine Porosität mehr vorhanden ist. Mithilfe der Trendlinien, bestehend aus Polynomfunktionen, konnte ebenfalls das jeweilige Bestimmtheitsmaß R^2 (Güte der Anpassung) definiert werden. So wurden alle möglichen Trendlinien der Gesamtporosität und Rohdichte im Temperaturbereich von 1130 °C bis 1144 °C betrachtet und daraus jeweils R^2 bestimmt (Tab. 4.4). Ersichtlich wird, dass sich das Bestimmtheitsmaß mit zunehmender Brenntemperatur sowohl bei der Gesamtporosität als auch bei der Rohdichte verschlechtert. Für die Rohdichte wurde ein Wert von $2,66 \text{ g/cm}^3$ ermittelt, was dem Mittelwert aller Reindichten der Proben des Temperaturstufenbrands entspricht. Die Rohdichte ist mit der Reindichte gleichzusetzen, wenn die Porosität 0 % beträgt. Somit kann hypothetisch angenommen werden, dass bei einer Brenntemperatur von 1130 °C eine „Nullporosität“ in der Keramik erreicht wird, da bei dieser Temperatur R^2 -Werte erzielt wurden, die dem Wert 1 (= 100 % Anpassungsgüte) am nächsten kommen (siehe Tab. 4.4 – unterstrichene Werte).

Tab. 4.4: Entwicklung des Bestimmtheitsmaßes R^2 von der Gesamtporosität und Rohdichte bei Erhöhung der Brenntemperatur; hypothetische Annahme der Porosität, gelegen bei 0 %.

Brenntemperatur [°C]	R^2 Gesamtporosität	R^2 Rohdichte
1130	<u>0,9991</u>	<u>0,9997</u>
1131	0,9990	0,9997
1132	0,9989	0,9997
1133	0,9988	0,9997
1134	0,9987	0,9996
1135	0,9986	0,9996
1136	0,9985	0,9996
1137	0,9984	0,9996
1138	0,9983	0,9996
1139	0,9982	0,9996
1140	0,9981	0,9995
1141	0,9980	0,9995
1142	0,9979	0,9995
1143	0,9978	0,9995
1144	0,9976	0,9995

Die untenstehende Abb. 4.10 zeigt grafisch die Verlaufsentwicklung der Gesamtporosität und Rohdichte bei Erhöhung der Brenntemperatur bis auf 1130 °C. Zu sehen ist, dass bei 1130 °C keine Porosität mehr in der Keramik vorhanden ist und eine Rohdichte (im Fall von 0 % Porosität entspricht Rohdichte = Reindichte) von 2,66 g/cm³ existiert. Neben dem Bestimmtheitsmaß ist an der jeweiligen Trendlinie die Berechnungsformel gezeigt, die es ermöglicht, für jede Brenntemperatur die entstehende Gesamtporosität bzw. Rohdichte zu berechnen.

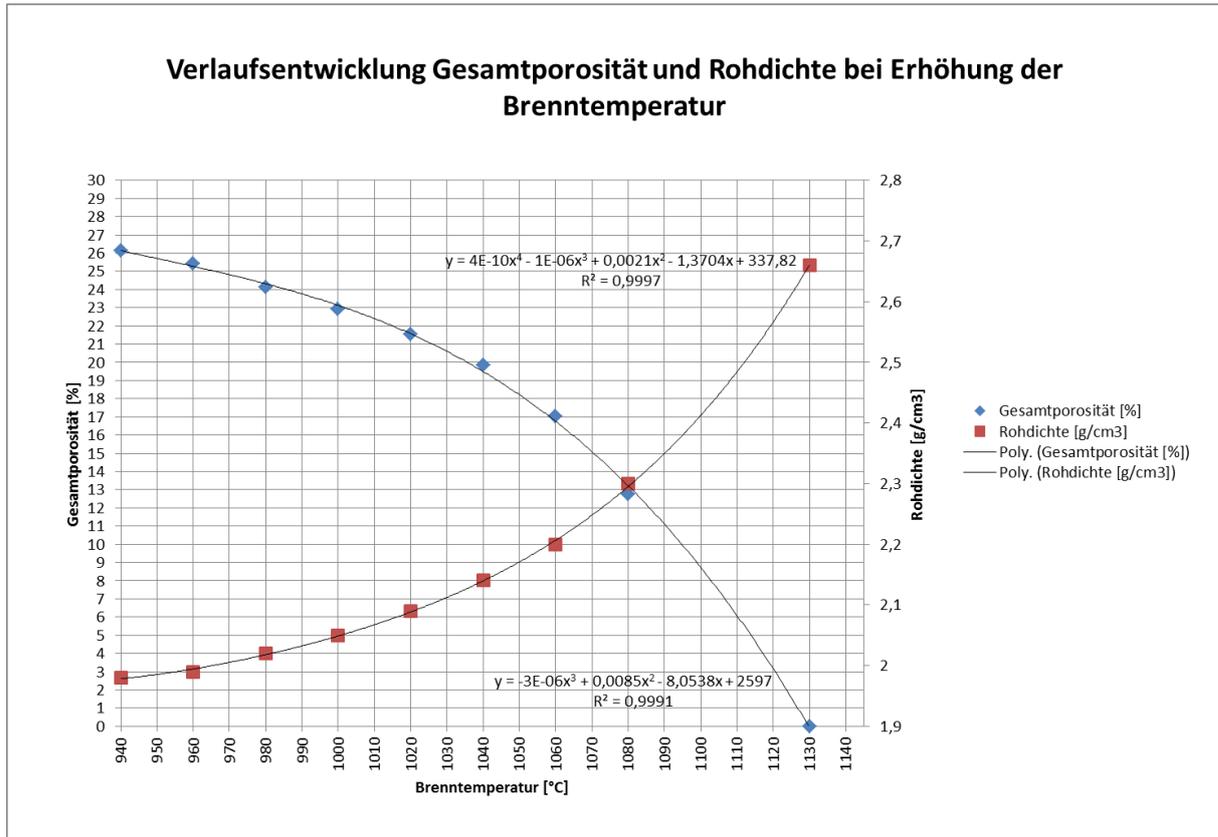


Abb. 4.10: Verlaufsentwicklung der Gesamtporosität und Rohdichte bei einer Erhöhung der Brenntemperatur bis auf 1130 °C.

Basierend auf den oben genannten und gezeigten Daten wurde ein 3D-Modell erstellt. Es besteht zum einen aus den ermittelten Messwerten der physikalischen Untersuchungen und den extrapolierten Daten. Das 3D-Modell in Abbildung 4.11 fasst die Daten der Gesamtporosität bzw. der Rohdichte in Abhängigkeit von der Brenntemperatur zusammen. Der blau eingefärbte Bereich zeigt an, dass bei den Bedingungen keine Frostbeständigkeit gegeben ist. In der orangefarbenen Einheit herrscht eine bedingte Frostsicherheit. Der grüne Bereich hingegen zeigt eine Frostbeständigkeit an. Die durchgezogenen Linien verbinden die tatsächlich ermittelten Messwerte, während die gestrichelten Linien die extrapolierten Werte in dem grünen Bereich anzeigen.

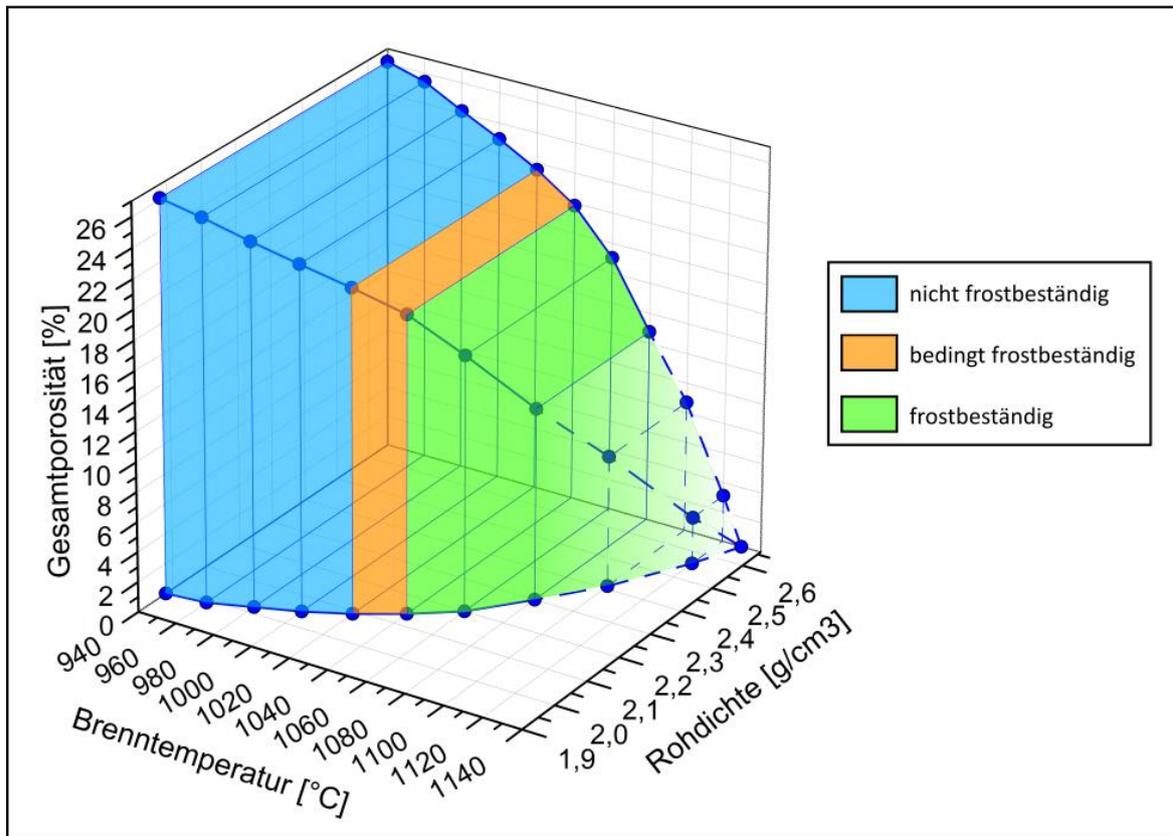


Abb. 4.11: 3D-Modell zur Bestimmung der Frostbeständigkeit bei hypothetischer Annahme, dass die Gesamtporosität = 0 % und die Rohdichte $2,66 \text{ g/cm}^3$ betragen. Vorausgesetzt ist eine Brenntemperatur von $1130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Eine Erweiterung des 3D-Modells zur Frostbeständigkeit konnte mithilfe der Daten zur Feuchtedehnung (siehe Tab. 4.2) erstellt werden. Zunächst wurde der lineare Verlauf der Feuchtedehnung in einem Diagramm (Abb. 4.12) aufgetragen. Dazu wurden die vom Keramikinstitut zur Verfügung gestellten Messwerte zur Feuchtedehnung bis $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die Probe mit einer Brenntemperatur von $1040 \text{ }^\circ\text{C}$ befindet sich im Wendepunkt der aufgetragenen Trendlinie, was somit bedeutet, dass hier bereits eine Tendenz zu 0 % Feuchtedehnung vorherrscht und Frostsicherheit besteht. Die Messwerte zur Feuchtedehnung der höher gebrannten Proben bei $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1080 \text{ }^\circ\text{C}$ tendieren bereits gegen 0 % und wurden hier nicht berücksichtigt. In dem untenstehenden Diagramm (Abb. 4.12) ist erkennbar, dass die lineare Trendlinie der Feuchtedehnung bei ca. $1034 \text{ }^\circ\text{C}$ die x-Achse schneidet und somit die Feuchtedehnung bei 0 % liegt. Daraus kann abgeleitet werden, dass wahrscheinlich bereits bei einer Brenntemperatur von $1034 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Frostbeständigkeit in der Keramik bei entsprechend vorliegendem Rohstoffgebrauch vorliegt. Grund dafür ist, dass durch eine Feuchtedehnung von 0 % ein wichtiger Parameter in Hinblick auf die Frostbeständigkeit keine Bedeutung hat. Eine eventuelle Frostbeständigkeit des Materials bei einer Brenntemperatur von $1034 \text{ }^\circ\text{C}$ kann

mit dem 3D-Modell (Abb. 4.11) bestätigt werden, denn zwischen 1020 °C und 1040 °C befindet sich die Grenze zwischen „bedingt frostbeständig“ und „frostbeständig“.

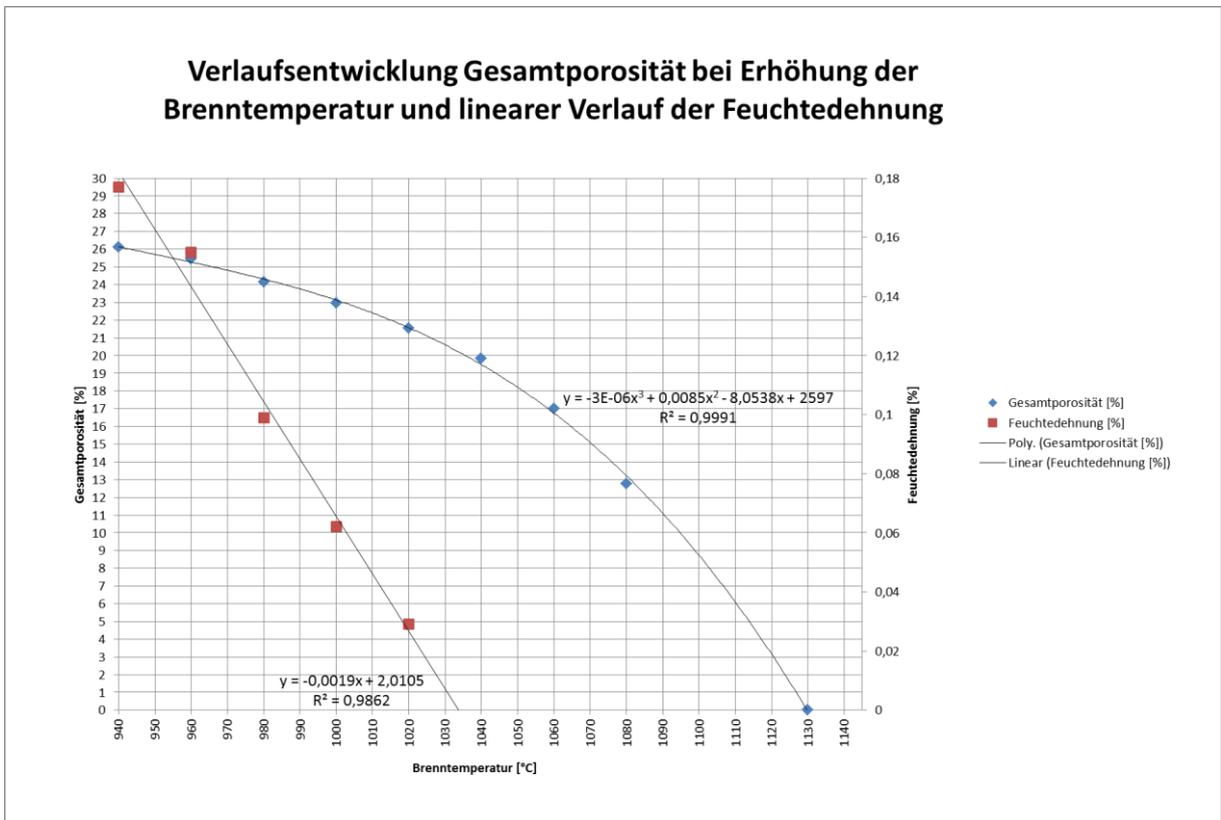


Abb. 4.12: Verlaufsentwicklung der Gesamtporosität bei Erhöhung der Brenntemperatur auf 1130 °C und linearer Verlauf der Feuchtedehnung.

Aus dem obenstehenden Diagramm (Abb. 4.12) kann zusätzlich entnommen werden, dass die Gesamtporosität ca. 20,3 % bei einer Brenntemperatur von 1034 °C und einer Feuchtedehnung von 0 % beträgt. Der Porositätswert liegt ebenfalls im Temperaturbereich von 1020 °C und 1040 °C, in dem sich der Übergang zur Frostsicherheit befindet. Demzufolge kann eine Frostsicherheit bei gegebenen Bedingungen gewährleistet werden. Durch die Einbeziehung der Feuchtedehnung konnte der Bereich zur Frostbeständigkeit weiter eingegrenzt werden. Die Eingrenzung konnte somit von 1040 °C auf 1034 °C erfolgen. Die Abbildung 4.13 stellt die Abhängigkeit der Gesamtporosität und Feuchtedehnung von der Brenntemperatur als 3D-Modell dar.

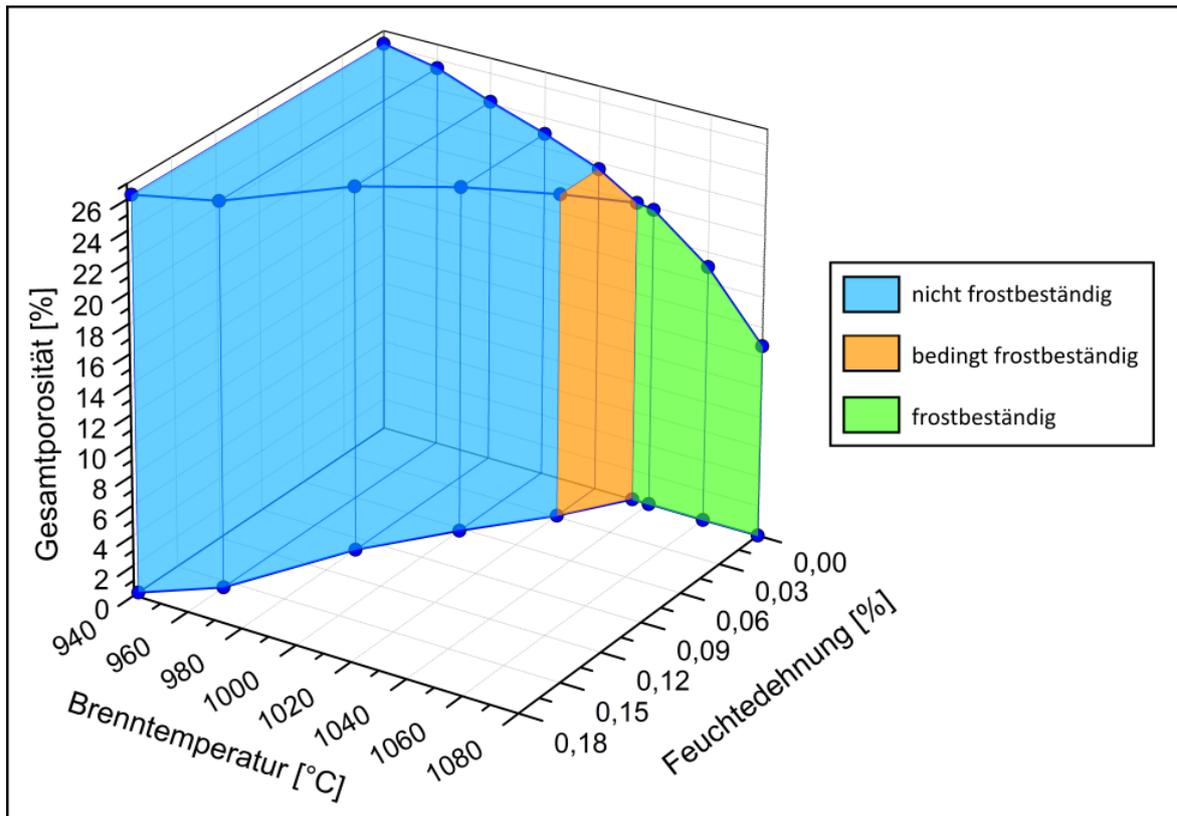


Abb. 4.13: 3D-Modell zur Bestimmung der Frostbeständigkeit unter Berücksichtigung der Gesamtporosität und Feuchtedehnung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Anhand der in diesem Kapitel erläuterten Ergebnisse kann die Aussage getroffen werden, dass die untersuchten Proben mit der entsprechenden Betriebsmassenzusammensetzung und unter den definierten Brennbedingungen eine Frostbeständigkeit aufweisen, wenn die Gesamtporosität ≤ 21 % beträgt. Die Frostbeständigkeit zeigt bei diesen Proben in Abhängigkeit von der Brenntemperatur eine Korrelation mit der Feuchtedehnung sowie mit der Porosität. Mit Zunahme der Brenntemperatur wurde eine Abnahme der Gesamtporosität sowie der Feuchtedehnung erzielt.

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zum Gradientenbrand bilden letztlich die Basis für die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit. Ausgehend von den vorstehenden Untersuchungen und Ergebnissen stellte sich die Frage, wie die Parameter Feuchtedehnung und Porosität in porösen Silikatkeramiken durch Additive beeinflusst werden können, in Hinblick auf die Frostbeständigkeit.

4.3. Wahl der Vergrößerung für optische Porositätsuntersuchungen

Bevor mittels „ImageJ“ die Gesamtporositäten des Gradientenbrands auch optisch bestimmt wurden, musste die Frage geklärt werden, welche Vergrößerung für die Auswertung am besten geeignet ist. Für die Untersuchung wurde eine Probe, die bei 1080 °C gebrannt wurde, ausgewählt. Am Rasterelektronenmikroskop wurden anschließend BSE-Bilder unterschiedlicher Schliffbereiche mit drei unterschiedlichen Vergrößerungen (200x, 500x und 1000x) aufgenommen und mit „ImageJ“ analysiert. Die Ergebnisse der „ImageJ“-Analyse wurden daraufhin mit dem Ergebnis der physikalischen Porositätsbestimmung dieser Probe verglichen (siehe Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Vergleich der Ergebnisse der Gesamtporosität durch optische Analyse bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Weiterer Vergleich mit dem Ergebnis aus der physikalischen Ermittlung. Die Probe wurde bei 1080 °C gebrannt.

Vergrößerung	Gesamtporosität [%] optisch	Gesamtporosität [%] physikalisch
200x	13,3 ± 0,1	12,2
500x	12,1 ± 0,5	
1000x	9,3 ± 1,1	

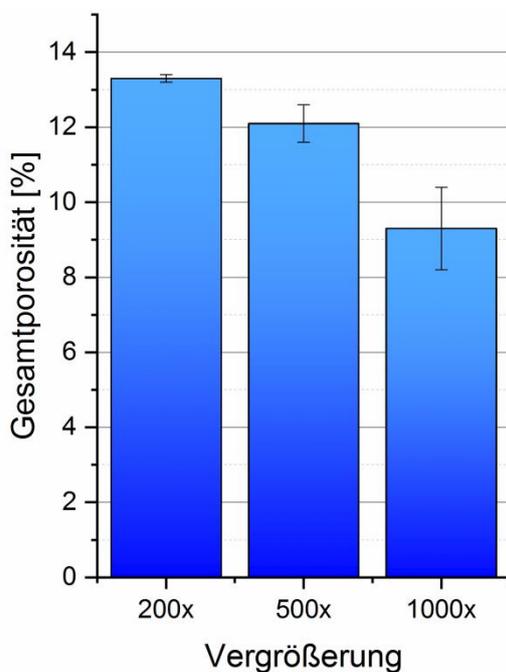


Abb. 4.14: Vergleich der optisch analysierten Gesamtporositäten mit Angabe der Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Vergrößerung.

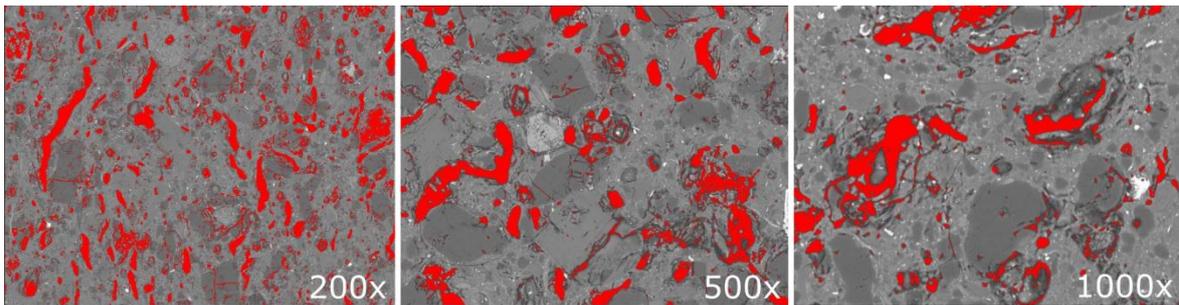


Abb. 4.15: BSE-Bilder, der bei 1080 °C gebrannten Probe, bei 200-, 500- und 1000-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen zeigen dabei unterschiedliche Bereiche dieser Probe. Die Poren sind rot eingefärbt (infolge der Bildanalyse mittels „ImageJ“).

Anhand der Ergebnisse wird ersichtlich, dass bei der optischen Analyse die ermittelte Gesamtporosität der untersuchten Probe mit der Zunahme der Vergrößerung abnimmt und die Standardabweichung zunimmt (Abb. 4.14). Bei einer 500-fachen Vergrößerung wurde mittels „ImageJ“ eine Gesamtporosität von 12,1 % berechnet, mithilfe der physikalischen Bestimmungsmethode eine Gesamtporosität von 12,2 %. Die 200-fache Vergrößerung ergab eine Porosität von 13,3 % und die 1000-fache Vergrößerung eine kleinere Gesamtporosität von nur 9,3 %. Die Auflösung der BSE-Bilder ist für die Auswertung mit der Software „ImageJ“ von großer Bedeutung (Abb. 4.15). Die Bildanalyse beruht auf der Farbauswertung der einzelnen Pixel (Bildpunkte). Jedem Pixel wird dabei ein Farbwert zugeordnet. So besteht ein bestimmter Bereich in einem Bildausschnitt bei kleiner Auflösung aus weniger Pixeln und somit weniger Farbwerten als der Bereich mit einer größeren Vergrößerung. Dieser Bereich besteht dadurch aus mehr Bildpunkten, dem folglich mehr Farbwerte zugeordnet werden können. Je kleiner die Vergrößerung ist, desto schwieriger ist die Auswertung mittels „ImageJ“, vor allem dann, wenn die Probe viele kleine Poren enthält. Wenn die Auflösung zu groß ist, treten ebenfalls Schwierigkeiten auf. Die 1000-fache Vergrößerung ließ aufgrund zu großer Bildausschnitte und der aufgenommenen Anzahl an BSE-Bildern keine repräsentative Porositätsbestimmung mehr zu. Eine wesentliche Fehlerquelle besteht dann, wenn die Mikroskopiebilder unscharfe Grenzen zwischen Mineralkörnern und Poren besitzen. Mit Zunahme der Auflösung ist dies meist der Fall, und die Bildanalyse wird erschwert. Bei der optischen Bestimmung der Gesamtporosität sollte eine Übersicht über alle Porengrößen gewährleistet sein; dies ließe sich bei diesen porösen Keramiken mit der 500-fachen Vergrößerung am besten realisieren. Das Ergebnis deckt sich auch mit dem physikalisch ermittelten Porositätswert. Infolge dessen, wurden zur optischen Bestimmung des Porenvolumens in dieser Arbeit stets BSE-Bilder mit 500-facher Vergrößerung verwendet.

4.4. Einfluss der Schlifforientierung extrudierter Proben bei optischen Porositätsuntersuchungen

Neben der Frage nach der am besten geeigneten Vergrößerung der untersuchten Proben, sollte auch der Einfluss der Orientierung des Anschliffs bei extrudierten Proben geklärt werden. Die Untersuchungen bezogen sich vor allem darauf, ob Unterschiede in der Größe der Porenräume bei paralleler zu senkrechter Orientierung in Bezug auf die Extrusionsrichtung des Materials bestehen.

Bei den industriell produzierten Proben bzw. Dachziegeln wird die tonige Masse zunächst unter Evakuierung durch eine Strangpresse, auch Schneckenextruder genannt, gepresst (Strangdachziegel). Bei der Herstellung von Pressdachziegeln wird das stranggepresste Material anschließend mittels Revolverpresse in eine „typische“ Dachziegelform gebracht. Durch die Extrusion kann das plastische Material eine Textur annehmen; was sich auch auf die Porenbildung beim Brand in der Keramik auswirken kann. So können folglich langgestreckte Porenräume mit einer Vorzugsorientierung entstehen.

Für diese Untersuchung wurde von einer entsprechenden Probe jeder Temperaturstufe des Gradientenbrands je ein Anschliff, der parallel und ein Anschliff der senkrecht zur Extrusionsrichtung orientiert ist, hergestellt (Abb. 4.16).

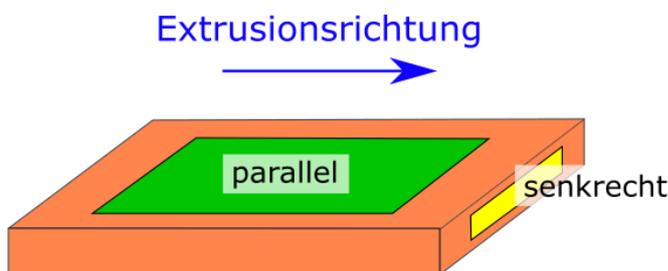


Abb. 4.16: Schema zur Schlifforientierung in Bezug zur Extrusionsrichtung.

Die Untersuchungen und die Aufnahme von BSE-Bildern erfolgten immer bei 500-facher Vergrößerung. Das untenstehende Diagramm (Abb. 4.17) stellt die Ergebnisse der physikalisch und optisch bestimmten Porositäten der jeweiligen Brenntemperaturen dar, und zwar jeweils bei paralleler und senkrechter Orientierung zur Extrusionsrichtung. Erkennbar ist, dass die mittels Bildanalyse ermittelten Porositäten meist kleiner sind als die physikalischen Porositätswerte. Bei der Betrachtung der optisch ermittelten Ergebnisse ist ersichtlich, dass bei paralleler Orientierung im Allgemeinen höhere Porositäten ermittelt wurden als bei senkrechter Orientierung. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Herstellungsprozess der extrudierten Probepfättchen mittels

der Laborstrangpresse (auch Schneckenextruder) zurückzuführen. Sämtliche aufgenommene REM-Bilder wurden analysiert. Davon sind nachfolgend exemplarisch ausgewählte BSE-Bilder dargestellt. Die nachfolgenden BSE-Bilder (Abb. 4.18) zeigen, dass die Proben bei paralleler Orientierung in Bezug auf die Extrusionsrichtung eine höhere Anzahl an breiten sowie größeren Poren aufweisen als bei senkrechter Orientierung. Dadurch resultieren bei der Verwendung der optischen Methode höhere Porositäten.

Bei den BSE-Bildern mit der senkrechten Orientierung ist zu berücksichtigen, dass die Schliffe im REM bei den Bildaufnahmen gerätebedingt um 90° gedreht wurden. Demzufolge sind diese Bilder ebenfalls um 90° gedreht dargestellt. Es fällt auf, dass die Porenraumorientierung einen Trend senkrecht zur Extrusionsrichtung aufweist; auch makroskopisch lassen sich bei der Herstellung entstandene Risse mit dieser Orientierung erkennen. Die Ausbildung der Textur ist zum einen auf die Vorwärtsbewegung der Schnecke zurückzuführen und zum anderen auf die verschieden einwirkenden Drücke und Scherkräfte, wenn das Material durch das Mundstück gedrückt wird. Die Poren der 940 °C-Probe besitzen überwiegend längliche, zylindrische Formen mit kantiger Kontur. Dabei handelt es sich hauptsächlich um eine große Anzahl an offenen Poren, die teils starke Verzweigungen aufweisen und miteinander verbunden sind (hohe Interkonnektivität). Im Vergleich dazu zeigt die Probe mit einer Brenntemperatur von 1080 °C, dass sie weitaus weniger Poren enthält. Die Porenform ist nun von eher runder bzw. elliptischer Gestalt.

Bei Betrachtung der BSE-Bilder, die parallel zur Extrusionsrichtung orientiert präpariert wurden, ist ein bevorzugter Orientierungstrend der Poren weniger stark ausgeprägt als bei senkrechter Orientierung. Die bei 940 °C gebrannte Probe besitzt durchgängig eine Vielzahl weniger geordneter, lang gestreckter Poren, aber auch gehäuft rundere Porenformen. Zudem fällt auf, dass die Poren bei den niedrig gebrannten Ziegeln unscharfe Abgrenzungen zum Mineralbestand aufzeigen, was die Bildanalyse mit „ImageJ“ erschwert. In dem Gefüge sind viele Porenverzweigungen erkennbar. Die Probe, die bei 1080 °C gebrannt wurde, zeigt im Gegensatz zur niedrig gebrannten Probe ein zusammengesintertes Gefüge mit weniger Porosität. Die gebildeten Poren zeigen z. T. eine gleichgerichtete Orientierung. Bei den parallel orientierten Anschliffen wird von oben auf breitere Poren (= größere Porengröße) geschaut. Herstellungsbedingt ist die Gefügetexturierung des plastischen Materials durch Drücke und Scherkräfte nicht vermeidbar. Dabei ist es nicht selten, dass in den Poren aus einer unteren Ebene bereits wieder andere Mineralphasen durchschimmern und die Analyse verfälschen.

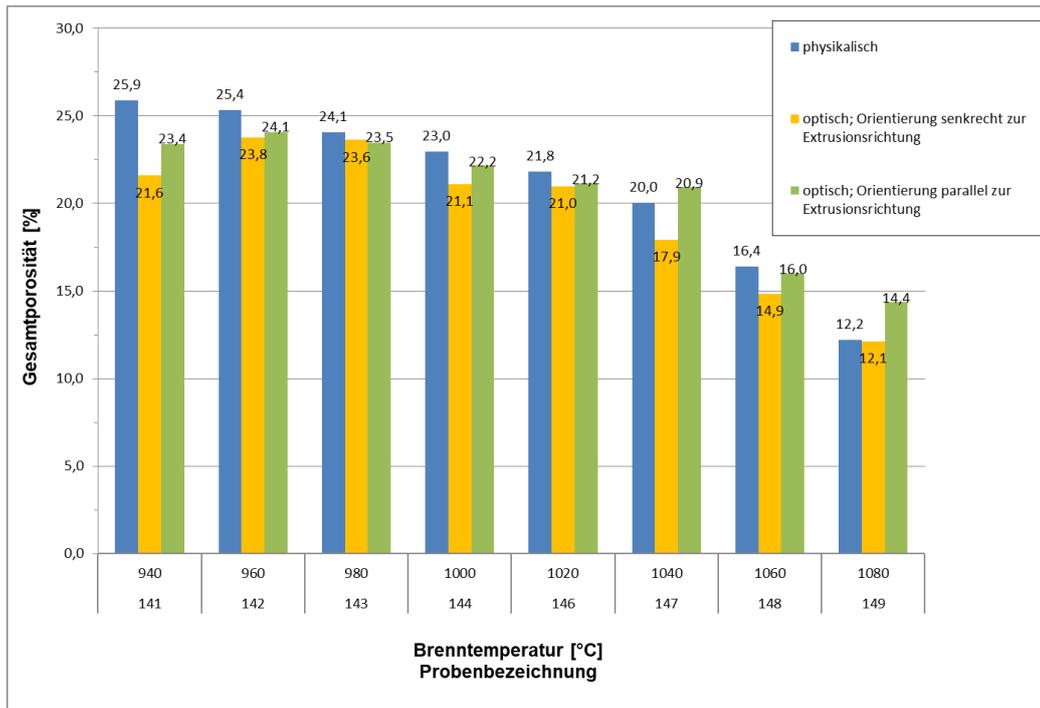


Abb. 4.17: Vergleich der physikalischen und optischen (senkrecht/parallel) Gesamtporositätsbestimmung.

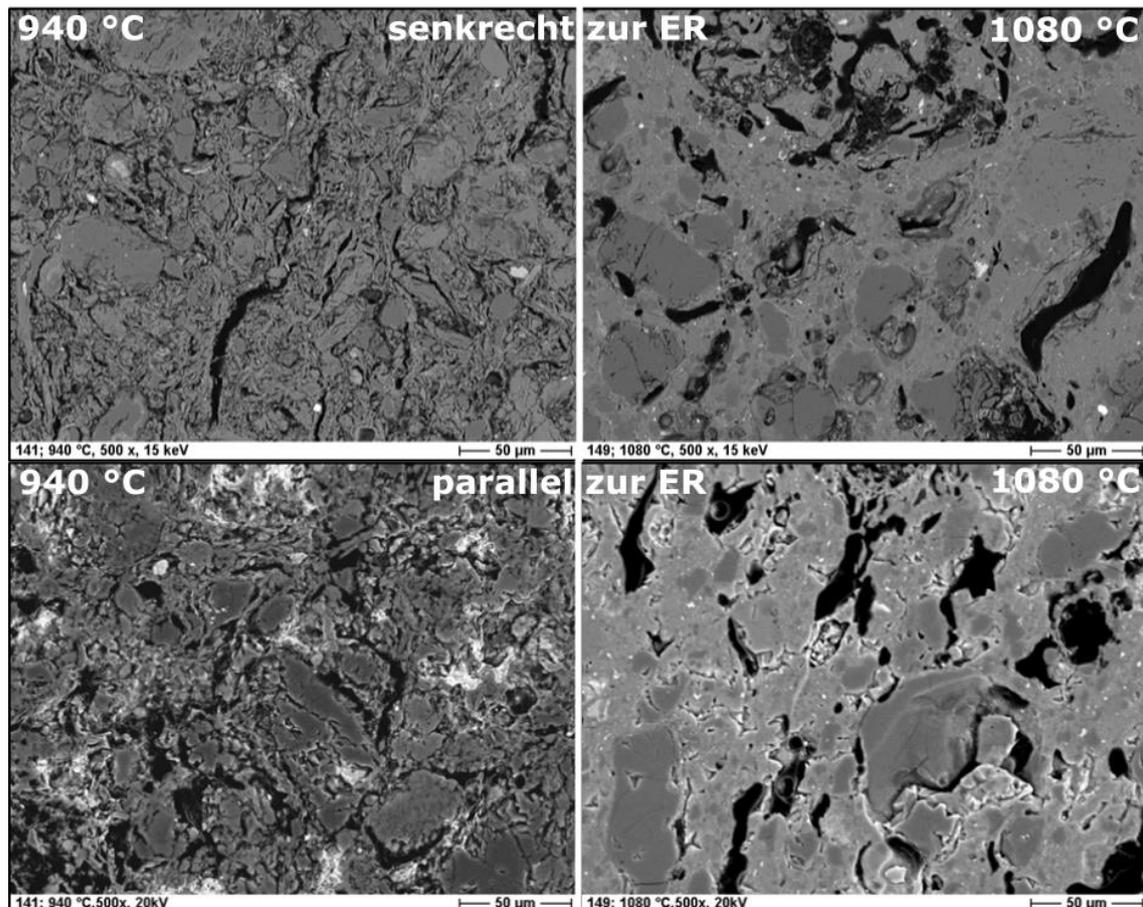


Abb. 4.18: Vergleich von Keramikgefügen einer jeweils niedrig gebrannten Probe (940 °C – links) und einer höher gebrannten Probe (1080 °C – rechts) bei 500-facher Vergrößerung. Obere Reihe: senkrecht zur Extrusionsrichtung (ER) orientiert; untere Reihe: parallel zur Extrusionsrichtung (ER) orientiert. Die lokal helleren Bereiche sind Folge von Oberflächenaufładungen.

4.5. Gefügevergleich uniaxial gepresster Proben mit Dachziegelproben

Bei der industriellen Fertigung von Dachziegeln werden industrielle Strangpressen verwendet. Werden dort Probekörper in werksinternen Laboren hergestellt, so finden Laborstrangpressen Verwendung. Diese arbeiten mit gleichen Parametern wie die Maschinen bei der industriellen Fertigung von Dachziegeln. Somit werden die extrudierten Proben für gewöhnlich mit plastischem Tonmaterial, das einen Wassergehalt von etwa 17-19 % besitzt, hergestellt. Für die Herstellung der eigenen Untersuchungsprobekörper im Rahmen dieser Arbeit wurde eine manuelle hydraulische Laborpresse (Kap. 3.7.3.) verwendet. Das Pulver wurde uniaxial und trocken zu Probekörpern verpresst. Es musste dementsprechend ein Pressdruck gewählt werden, der es berücksichtigt, dass trockenes Pulver zum Pressen verwendet wird und der den Proben auch eine mechanische Stabilität gibt. Wesentlich war zudem, dass nach dem Brand dieser Probekörper vergleichbare Ergebnisse in der Porosität und ähnliche Gefügestrukturen erzielt werden, wie sie bei industriell gefertigten Laborproben und Dachziegeln vorliegen. Die Schliffe der uniaxial gepressten Proben, zum Vergleich der jeweiligen Gefügestrukturen, wurden wie in Abbildung 4.19 gezeigt, gefertigt.

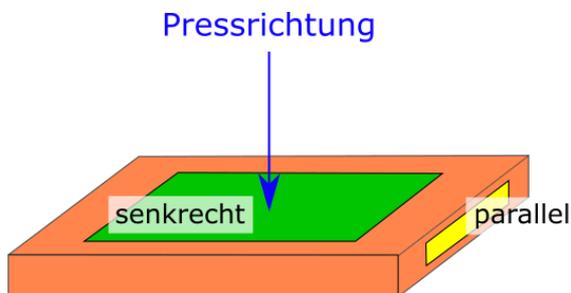


Abb. 4.19: Schema zur Schliffforientierung in Bezug zur Pressrichtung der uniaxialen Presse.

Bei der Bildanalyse wurde in Bezug auf die Pressrichtung letztlich die Parallelorientierung gewählt. Die Bildanalyse ließ sich bei diesen Anschliffen durch scharfe Mineralphasen/Poren-Abgrenzungen besser durchführen und erbrachte insgesamt gesehen realitätsnähere Ergebnisse.

Der gewählte Pressdruck von 40 kN/cm^2 , der anschließend für die Probenherstellung angewandt wurde, hat sich, in Kombination mit dem jeweils trockenen Probenmaterial, als geeignet herausgestellt. Die Ergebnisse sind in Bezug auf Poren sowie Gefüge der gebrannten Probekörper mit den industriell hergestellten Keramiken gut vergleichbar (Abb. 4.20). Mithilfe der optischen Bestimmungsmethode wurde bei beiden Proben für die gezeigten Schliffausschnitte eine Porosität von etwa 21 % ermittelt. Physikalische

Porositätsbestimmungen bestätigten die optisch ermittelten Messwerte. Bei einigen Dachziegelproben konnten auch gestreckte Poren mit einer Vorzugsorientierung festgestellt werden, wie in Abschnitt 4.4. beschrieben.

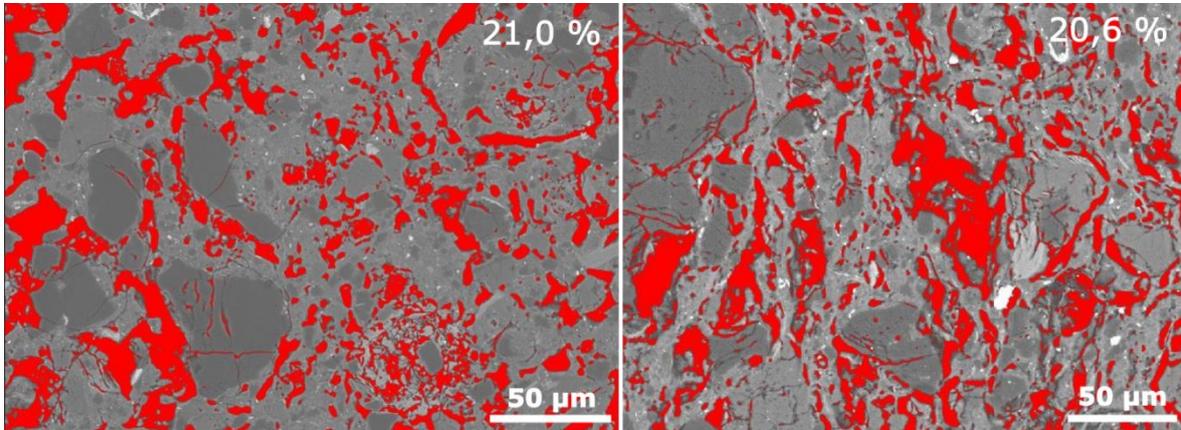


Abb. 4.20: Vergleich der Porenstruktur einer selbst hergestellten Probe (links) mit einer im Werk gefertigten Dachziegelprobe (rechts) aus der gleichen Betriebsmasse; Brenntemperatur bei beiden Proben 1050 °C. Der rot eingefärbte Porenanteil beträgt bei beiden Keramiken etwa 21 %.

5. Charakterisierung der Betriebsmassen

5.1. Betriebsmasse 1

5.1.1. Chemische Zusammensetzung

Die untenstehenden Tabellen (Tab. 5.1 und Tab. 5.2) zeigen die Ergebnisse der chemischen Analysen. Daraus zu entnehmen ist, dass die Hauptelemente angegeben als Oxide, SiO_2 (> 60 %) und Al_2O_3 (etwa 15 %) sind. Des Weiteren sind hauptsächlich Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O und Na_2O in der Betriebsmasse 1 enthalten. Li_2O konnte mittels ICP-OES nicht nachgewiesen werden.

Tab. 5.1: RFA-Ergebnisse der chemischen Analyse – BM 1.

		BM 1	
		intern	extern
Chem. Element	Oxid		
Silizium	SiO_2	61,28	63,04
Aluminium	Al_2O_3	15,20	15,02
Eisen	Fe_2O_3	5,90	5,78
Barium	BaO	0,11	0,11
Mangan	Mn_2O_3	0,02	0,06
Titan	TiO_2	0,77	0,74
Calcium	CaO	1,93	1,64
Magnesium	MgO	2,81	2,49
Kalium	K_2O	3,94	3,80
Natrium	Na_2O	1,20	1,29
Phosphor	P_2O_5	0,12	/
Vanadium	V_2O_5	0,02	/
Chrom	Cr_2O_3	0,01	/
Lithium	Li_2O	/	/
Gesamt-Schwefel	SO_3	0,08	0,08
Glühverlust [%]		6,20 (1050 °C)	5,79 (1000 °C)

/: nicht gemessen; 0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. 5.2: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse – BM 1.

Chem. Element/Oxid [in Gew-%]	BM 1
Lithium – Li	0
Lithiumoxid – Li ₂ O	0

0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

5.1.2. Mineralogische Zusammensetzung

(a) Qualitative Phasenanalyse

Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 5.1) stellt die identifizierten Mineralphasen der Betriebsmasse 1 dar. Es konnten Quarz, Hämatit, Plagioklase (Albit und Andesin), Kalifeldspat (Orthoklas), Illit/Muscovit, Dolomit, Chlorit als Mg, Fe-Chlorit (Klinochlor), Calcit und Kaolinit bestimmt werden.

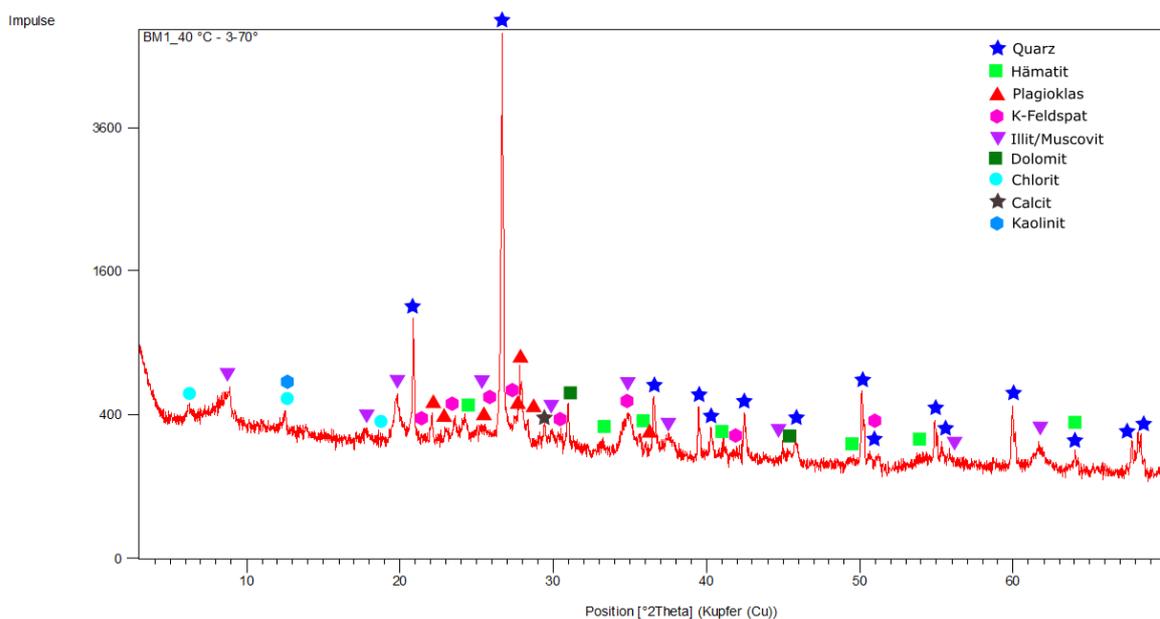


Abb. 5.1: Röntgendiffraktogramm mit Angabe der identifizierten Mineralphasen – untexturierte Probe BM 1.

Die texturierte Probe der Betriebsmasse 1 (Abb. 5.2) zeigt bei der Ethylenquellung keinerlei Reaktion, da keine quellfähigen Tonminerale in der Probe vorliegen. Bei den Wärmebehandlungen werden ausschließlich Änderungen bei den Kaolinit- und Chlorit-Reflexen deutlich. Die Intensität des Kaolinit+Chlorit-Peaks mit dem Basisabstand von 7 Å und der Kaolinit-Peak bei etwa 3,5 – 3,6 Å nehmen bei der Temperaturbehandlung mit

400 °C ab. Die Texturprobe, die bei 550 °C behandelt wurde, zeigt hingegen keine Kaolinit-Reflexe mehr an. Kaolinit wird bei dieser Temperatur amorph. Die Chlorit-Reflexe sind, abgesehen von dem immer noch sehr deutlich erkennbaren Hauptpeak bei 14 Å, abgeschwächt.

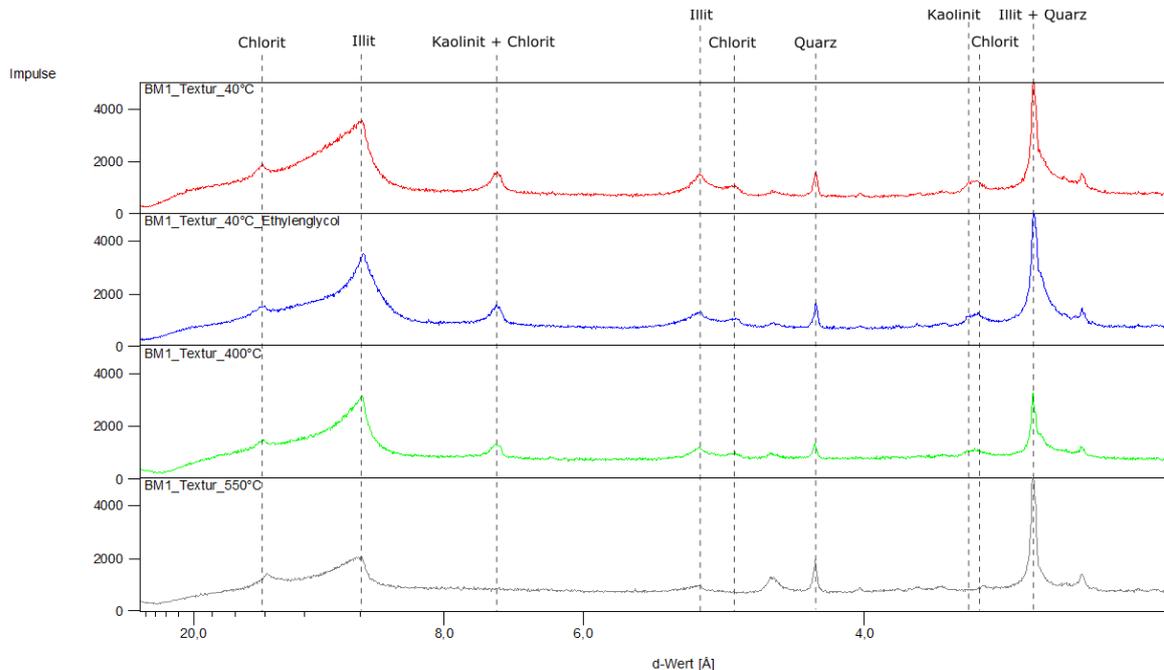


Abb. 5.2: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei unterschiedlicher Probenbehandlung – texturierte Probe BM 1.

(b) Quantitative Phasenanalyse

Bei der normativen Mineralphasenberechnung dieser Betriebsmasse, wurden neben den röntgenographisch identifizierten Mineralphasen weitere Phasen berücksichtigt, bei denen bekannt ist, dass sie in dem Abbaugelände vorkommen oder als Reaktionsstoff der Betriebsmasse bei der Aufbereitung zugegeben wurden. Aufgrund zu geringer Mengenanteile wurden sie röntgenographisch nicht erfasst. So enthält Betriebsmasse 1 nach Angaben des Projektpartners die Titandioxidmodifikation Rutil, jedoch ließ sich diese im Röntgendiffraktogramm hier nicht eindeutig identifizieren. Titan wurde allerdings in der Betriebsmasse mittels EDX-Analyse nachgewiesen. Zudem konnte bereits bei früheren Untersuchungen dieser Betriebsmasse die Mineralphase Rutil röntgenographisch bestimmt werden. Des Weiteren wurde bei der Quantifizierung Gips (als Marienglas) mit berücksichtigt, da diese Phase im Abbaugelände nachgewiesen ist. Als Reaktionsstoff wird der Rohmasse bei der Aufbereitung bis zu 1 Masse-% Witherit (BaCO_3) zugesetzt, aus dem sich bei der Reaktion mit Salzen/Sulfaten der anderen Rohstoffkomponenten

Bariumsulfat (BaSO_4) bildet. Bei der Röntgenanalyse konnte das gebildete Bariumsulfat aufgrund des geringen Masseanteils in der Probe nicht identifiziert werden. Baryt kann allerdings auch bereits als ursprüngliche Mineralphase auftreten, da es im Tagebau stellenweise vorkommt und somit in die Berechnung mit einbezogen wird.

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 5.3) gibt einen Überblick über die gewählte Verteilung der Oxidanteile in den vorkommenden Mineralphasen. Die schrittweise Berechnung der einzelnen Mineralphasen befindet sich im Anhang.

Tab. 5.3: Auflistung der gewählten Verteilung der Oxidanteile in die entsprechenden Mineralphasen für BM 1.

Mineralphase	Oxidanteil [Masse-%]
	$\text{K}_2\text{O} = 3,94$
Muscovit	1,29
Illit	0,7
Orthoklas	1,95
	$\text{CaO} = 1,93$
Gips	0,016
Anorthit	0,8
Dolomit	0,6
Calcit	0,514
	$\text{MgO} = 2,81$
Dolomit	0,432
Chlorit	2,378
	$\text{SO}_3 = 0,08$
Baryt	0,057
Gips	0,023

Die untenstehende Tabelle (Tab. 5.4) stellt die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der Betriebsmasse 1 dar. Nach den normativen Berechnungen enthält der Rohstoff hauptsächlich Quarz mit fast 31 %, etwa 26 % Feldspäte, davon 14 % Plagioklasse und 12 % Orthoklas, sowie einen Glimmeranteil von 22 %. Hämatit und Klinochlor sind zu 5 % und 7 % enthalten. Der Kaolinit- sowie der Dolomitgehalt liegen bei etwa 2 %. Die Betriebsmasse 1 weist nur geringe Mengen der Mineralphasen Calcit, Rutil, Gips und Bariumsulfat mit unter 1 % auf.

Tab. 5.4: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels normativer Mineralberechnungen. Angaben in %, gerundet.

BM 1	
Mineralphase	
	Tektosilikate
Albit	10,1
Anorthit	4,0
Σ Plagioklase	14,1
Orthoklas	11,5
Σ Kalifeldspat	11,5
	Phyllosilikate
Kaolinit	2,3
Illit	11,4
Muscovit	10,9
Σ Illit/Muscovit	22,3
Mg, Fe-Chlorit	6,9
	Karbonate
Calcit	0,9
Dolomit	2,0
	Oxide
Quarz	30,9
Hämatit	5,0
Rutil	0,8
	Sulfate
Gips	< 0,1
Baryt/Bariumsulfat aus Witherit	0,2
Minerale gesamt (inkl. H ₂ O und CO ₂)	97,0
Glühverlust (1050 °C)	6,2
Analyse gesamt	99,5

(c) Thermogravimetrische Untersuchungen

Temperaturbereich [°C]	Massenänderung [%]
30 – 234	0,50
235 – 580	2,62
581 – 751	2,48
752 – 1000	0,33
Massenänderung gesamt	5,93

Tab. 5.5: Tabellarische Darstellung der Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen der Betriebsmasse 1.

Die Probe weist einen Gesamtmasseverlust von 5,93 % nach dem Aufheizen bis zu einer Temperatur von 1000 °C auf (Tab. 5.5). Die größten Massenänderungen ergeben sich im Temperaturbereich von 235 – 580 °C mit 2,62 % sowie im Bereich von 581 – 751 °C mit 2,48 %. Die gesamte Thermoanalyse ist in Abbildung 5.3 grafisch dargestellt. Die DSC-Kurve zeigt im Bereich von 55 °C bis 180 °C zwei endotherme Reaktionen, die Entwässerungen anzeigen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Anhaftwasser und

auch das Entweichen von Zwischenschichtwasser aus dem Illit (GRIM & ROWLAND 1942). Im Temperaturbereich um 140 °C ist eine größere Entwässerungsreaktion des Illits erkennbar. Der stark ausgeprägte endotherme Peak im Bereich von 400 °C bis etwa 600 °C zeigt die zweite Entwässerung von Illit und die Entwässerung von Kaolinit an. Dies wird auch an dem enormen Peak des H₂O-Massenstroms deutlich. Im Temperaturbereich von etwa 550 °C findet das Entweichen von Kristallwasser des Kaolinit statt und es bildet sich Metakaolinit (TELLE 2007c). Bei 573 °C ist in der DSC-Kurve ein kleiner endothermer Peak erkennbar, der deutlich die Quarzumbildung von Tief- zu Hochquarz (auch α - zu β -Quarz) anzeigt. Die nächste endotherme Reaktion bei 640 °C bis 740 °C, der einen doppelten thermischen Effekt aufweist, zeigt die Zersetzung des enthaltenen Dolomits zu Calcit, MgO und CO₂ (FÖLDVÁRI 2011). Die Zersetzungstemperatur ist etwas niedriger als FÖLDVÁRI (2011) mit 750 °C – 800 °C beschreibt. Grund dafür ist, dass es sich der Dolomit hierbei in einem Mineralgemisch befindet. Verdeutlicht wird die Zersetzungsreaktion durch das freiwerdende CO₂, in Form eines dominanten Peaks der CO₂-Massenstromkurve. Bei etwa 800 °C ist ein zweiter Peak in der CO₂-Massenstromkurve zu erkennen. Da geben der Calcit aus der Dolomitzersetzung und der in der Betriebsmasse vorliegende Calcit CO₂ ab. Der bereits zu Metakaolinit zersetzte Kaolinit wandelt sich im Temperaturbereich von 600 – 800 °C zu einem Al-Si-Spinell (auch Al-Si-Defekt-Spinell – Al₄Si₃O₁₂) unter Freisetzung von Kieselsäure (SiO₂) um. Ab 800 °C beginnt erneut eine endotherme Reaktion, auf die direkt eine exotherme Reaktion folgt, die sich bis in den Temperaturbereich von 1000 °C erstreckt (GRIM & ROWLAND 1942). Dies ist typisch für das Tonmineral Illit. Die endotherme Reaktion dokumentiert den Zusammenbruch des Kristallgitters, während die anschließende exotherme Reaktion die Bildung von Spinell bei über 900 °C anzeigt (GRIM & ROWLAND 1942, FÖLDVÁRI 2011). Der Muscovit entwässert bei der letzten angezeigten endothermen Reaktion im Bereich von 820 °C bis 850 °C (FÖLDVÁRI 2011).

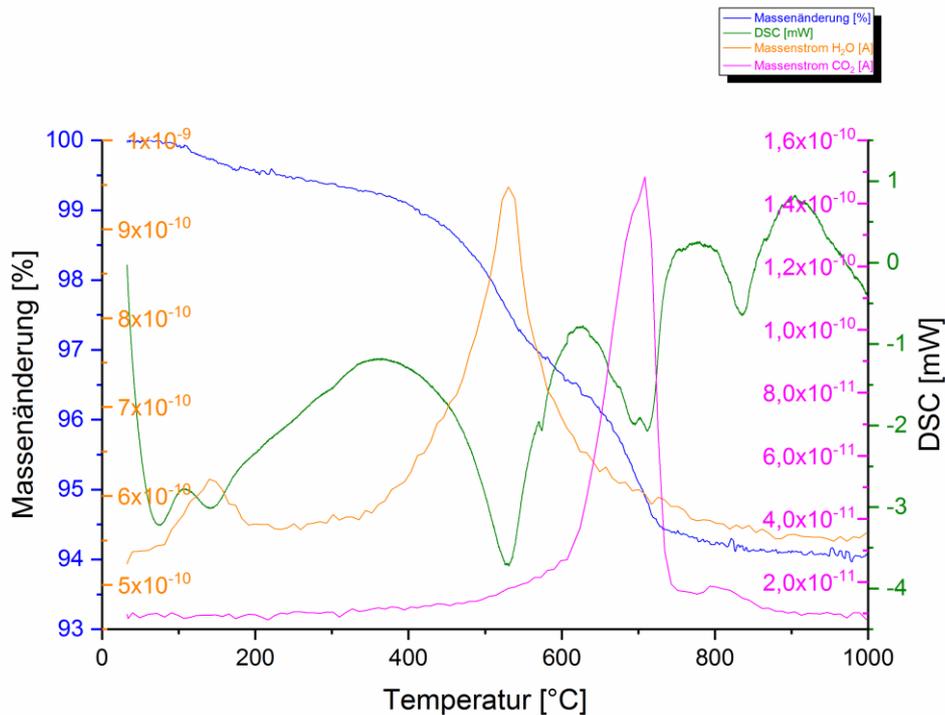


Abb. 5.3: TG-DSC und MS-Analyse von Betriebsmasse 1 (10 °C/min. Aufheizrate, Ar-Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃).

5.2. Betriebsmasse 2

5.2.1. Chemische Zusammensetzung

Nachfolgende Tabellen (Tab. 5.6 und Tab. 5.7) zeigen die Ergebnisse der chemischen Analysen, die an der Betriebsmasse 2 durchgeführt wurden. Hauptsächlich kommen die Oxide SiO₂ (69 %) und Al₂O₃ (ca. 14 %) vor. Weitere, nur in geringeren Mengen vorkommende Oxide sind Fe₂O₃, MgO und K₂O. Unter 1 % enthalten sind u. a. CaO, TiO₂, Na₂O enthalten. Anhand der ICP-OES-Analyse (Tab. 5.7) konnte festgestellt werden, dass kein Lithium bzw. Lithiumoxid in der Betriebsmasse 2 vorkommen.

Tab. 5.6: RFA-Ergebnisse der chemischen Analyse – BM 2.

BM 2			
Chem. Element	Oxid	intern	extern
Silizium	SiO ₂	69,11	69,26
Aluminium	Al ₂ O ₃	13,92	14,05
Eisen	Fe ₂ O ₃	5,21	5,21
Barium	BaO	0	0,04
Mangan	Mn ₂ O ₃	0,05	0,11
Titan	TiO ₂	0,88	0,84
Calcium	CaO	0,62	0,67
Magnesium	MgO	1,15	1,07
Kalium	K ₂ O	1,90	1,88
Natrium	Na ₂ O	0,38	0,46
Phosphor	P ₂ O ₅	0,12	/
Vanadium	V ₂ O ₅	0,02	/
Chrom	Cr ₂ O ₃	0,01	/
Lithium	Li ₂ O	/	/
Gesamt-Schwefel	SO ₃	0	< 0,05
Glühverlust [%]		5,93 (1050 °C)	6,36 (1000 °C)

/: nicht gemessen; 0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. 5.7: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse – BM 2.

Chem. Element/Oxid	BM 2
[in Gew-%]	
Lithium – Li	0
Lithiumoxid – Li ₂ O	0

0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

5.2.2. Mineralogische Zusammensetzung

(a) Qualitative Phasenanalyse

Das untenstehende Röntgendiffraktogramm (Abb. 5.4) stellt die identifizierten Mineralphasen der Betriebsmasse 2 dar. Folgende Mineralphasen konnten ermittelt werden: Quarz, Hämatit, Plagioklase (Albit und Andesin), Kalifeldspat (Orthoklas), Illit/Muscovit, Kaolinit und Vermiculit.

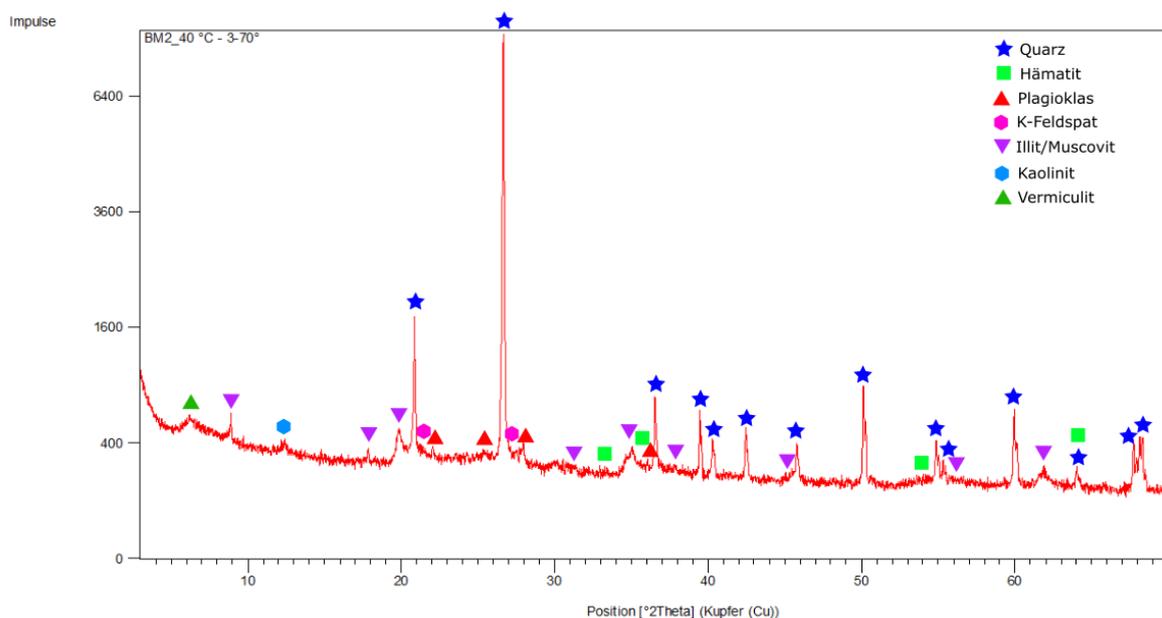


Abb. 5.4: Röntgendiffraktogramm mit Angabe der identifizierten Mineralphasen – untexturierte Probe BM 2.

Die Probe BM 2 (Abb. 5.5) enthält Vermiculit als quellfähiges Tonmineral. Der Reflex des Vermiculits mit einem Schichtabstand von etwa 14,3 Å verschiebt sich nach der Ethylenglycol-Behandlung nach links zu kleineren Beugungswinkeln bis zu einem d-Wert von 16,3 Å. Bei der Erhitzung auf 400 °C sowie auf 550 °C verringert Vermiculit den Basisabstand auf 10 Å. Dadurch entsteht eine Reflexüberlagerung mit Illit. Die Kaolinit-Reflexe mit Abständen von 7 Å und von 3,6 Å sind bei der Temperaturbehandlung bis auf 400 °C gut sichtbar, bei 550 °C zerfällt die Struktur des Kaolinit und wird zu einer amorphen Phase.

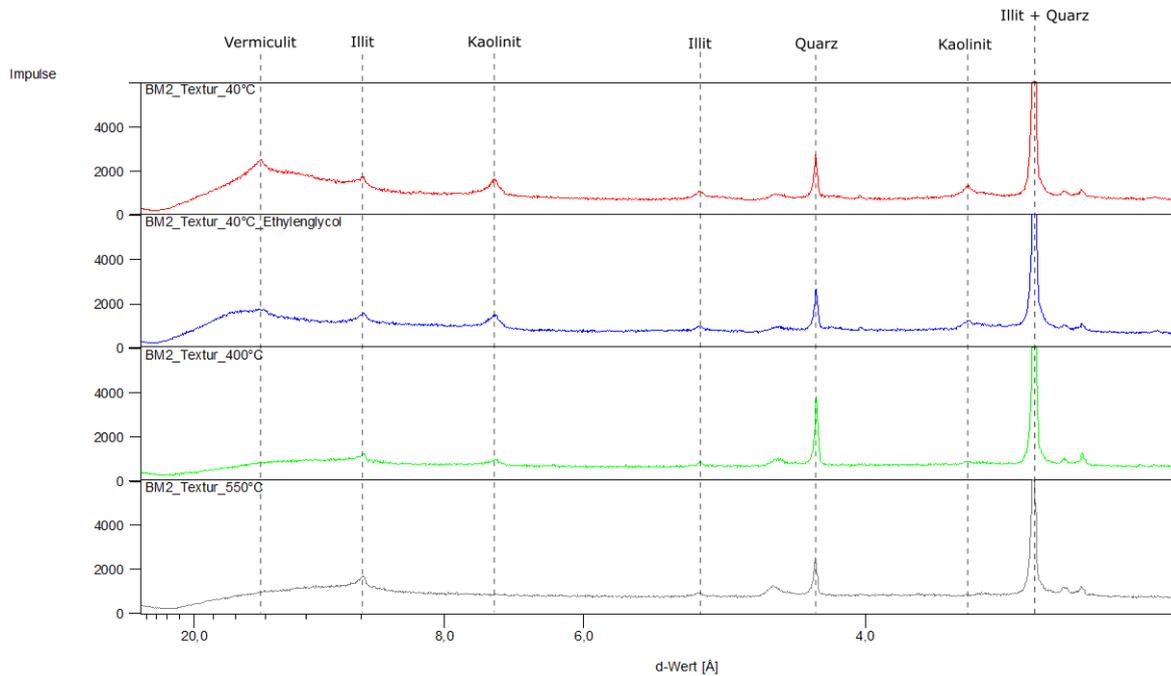


Abb. 5.5: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei unterschiedlicher Probenbehandlung – texturierte Probe BM 2.

(b) Quantitative Phasenanalyse

In die quantitative Phasenberechnung von Betriebsmasse 2 wurde, neben den qualitativ ermittelten Mineralphasen, das Mineral Rutil mit einbezogen. Rutil wurde bereits bei früheren Röntgenanalysen identifiziert. Es ist bekannt, dass diese Phase in der Tongrube vorkommt. Laut Hersteller wird der Betriebsmasse als Reaktionsstoff Witherit (BaCO_3) bis zu 1 Masse-% zugegeben; allerdings konnte daraus gebildetes Bariumsulfat im Röntgendiffraktogramm nicht nachgewiesen werden und auch bei der internen chemischen Analyse (Tab. 5.6) konnte kein BaO ermittelt werden. Aufgrund dessen findet es bei folgender Phasenberechnung keine Berücksichtigung.

Die untenstehende Tabelle (Tab. 5.8) gibt einen Überblick über die gewählte Verteilung der Oxidanteile in den Mineralphasen Muscovit, Illit und Orthoklas. Die schrittweise Berechnung der einzelnen Mineralphasen kann im Anhang eingesehen werden.

Tab. 5.8: Auflistung der gewählten Verteilung der Oxidanteile in die entsprechenden Mineralphasen für BM 2.

Mineralphase	Oxidanteil [Masse-%]
	$\text{K}_2\text{O} = 1,90$
Muscovit	0,5
Illit	1
Orthoklas	0,4

Folgende Tabelle (Tab. 5.9) präsentiert die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der Betriebsmasse 2. Nach den normativen Berechnungen lässt sich ein hoher Quarzgehalt mit 48 % feststellen, während der Tonmineralanteil rund 34 % beträgt, davon sind 9 % Kaolinit, fast 21 % Glimmer und 4 % Vermiculit. Der Feldspatanteil liegt bei ca. 9 %. Die Oxide Hämatit und Rutil sind zu Anteilen von 5 % und 1 % in der Betriebsmasse vorhanden.

Tab. 5.9: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels normativer Mineralberechnungen. Angaben in %, gerundet.

BM 2	
Mineralphase	
	Tektosilikate
Albit	3,2
Anorthit	3,1
Σ Plagioklase	6,3
Orthoklas	2,4
Σ Kalifeldspat	2,4
	Phyllosilikate
Kaolinit	9,1
Illit	16,3
Muscovit	4,2
Σ Illit/Muscovit	20,5
Vermiculit	4,3
	Oxide
Quarz	48,0
Hämatit	5,2
Rutil	0,9
Minerale gesamt (inkl. H ₂ O und CO ₂)	96,6
Glühverlust	5,9
Analyse gesamt	99,3

(c) Thermogravimetrische Untersuchungen

Temperaturbereich [°C]	Massenänderung [%]
30 – 219	0,98
220 – 398	0,98
399 – 634	2,47
635 – 1000	0,38
Massenänderung gesamt	4,81

Tab. 5.10: Tabellarische Darstellung der Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen der Betriebsmasse 2.

Die thermogravimetrische Analyse dieser Betriebsmasse zeigt eine Massenänderung von insgesamt 4,81 % an (Tab. 5.10). Die größte Massenänderung erfolgte im Temperaturbereich von 399 – 634 °C, bei dem sich die Masse um 2,47 % verringerte. Die gesamte Analyse wird in Abbildung 5.6 dargestellt. Im Temperaturbereich von 56 °C bis 200 °C lassen sich anhand der DSC-Kurve zwei endotherme Reaktionen durch erste Entwässerungsreaktionen, hauptsächlich durch das Entweichen von adsorbiertem Wasser, erkennen. Der zweite endotherme Peak, der ausgeprägter ist, zeigt vorrangig die erste Entwässerung des Zwischenschichtwassers im Illit (GRIM & ROWLAND 1942). Verdeutlicht wird dies auch durch einen entsprechenden Peak in der Massenstromkurve von H₂O. Der zweite Peak in der Massenstromkurve von H₂O zeigt einen weiteren Prozess der Wasserabgabe bei ca. 283 °C. In diesem Temperaturbereich entweicht bei dem enthaltenen Vermiculit das Wasser, welches am austauschbaren Kation gebunden ist (FÖLDVÁRI 2011). Eine weitere Entwässerung zeigt sich bei Temperaturen zwischen 400 °C und 550 °C. Sowohl die DSC-Kurve (endotherm) als auch die Massenstromkurve von H₂O zeichnen hier die größten Entwässerungsreaktionen der Probe auf. Kaolinit ist hauptsächlich an dieser Reaktion beteiligt und zersetzt sich zu Metakaolinit (TELLE 2007c). Auch Illit entwässert bei Temperaturen von etwa 500 °C (GRIM & ROWLAND 1942). Im weiteren Verlauf der DSC-Kurve findet bei 575 °C die Umbildung von Tief- zu Hochquarz statt, welche sich als endothermer Effekt darstellt. Im Temperaturbereich von ca. 600 – 800 °C findet die Umwandlung des Metakaolinit zu einer Al-Si-Spinell-Phase (auch Al-Si-Defekt-Spinell) statt, mit der Formel Al₄Si₃O₁₂. Dabei wird zusätzlich Kieselsäure (SiO₂) freigesetzt. Die nächste Reaktion zeigt sich ab 880 °C bis 1000 °C und wurde als exotherme Reaktion detektiert. Bei Temperaturen über 900 °C findet die Kristallisation des Defekt-Spinells zu Mullit, unter Freisetzung von SiO₂, statt. Weiterhin bildet sich anschließend, nach dem Zerfall des Illit-Gitters (endotherme Reaktion), bei etwas höherer Temperatur der Spinell aus diesem (über 900 °C - exotherme Reaktion) (GRIM & ROWLAND 1942, FÖLDVÁRI 2011). Die CO₂-Massenstromkurve zeigt über den gesamten Aufheizprozess bis 1000 °C, bis auf geringe Schwankungen, keine wesentlichen Veränderungen. Röntgenographisch sind keine karbonathaltigen Mineralphasen in BM 2 identifiziert worden, die CO₂ aus der Probe abgeben könnten.

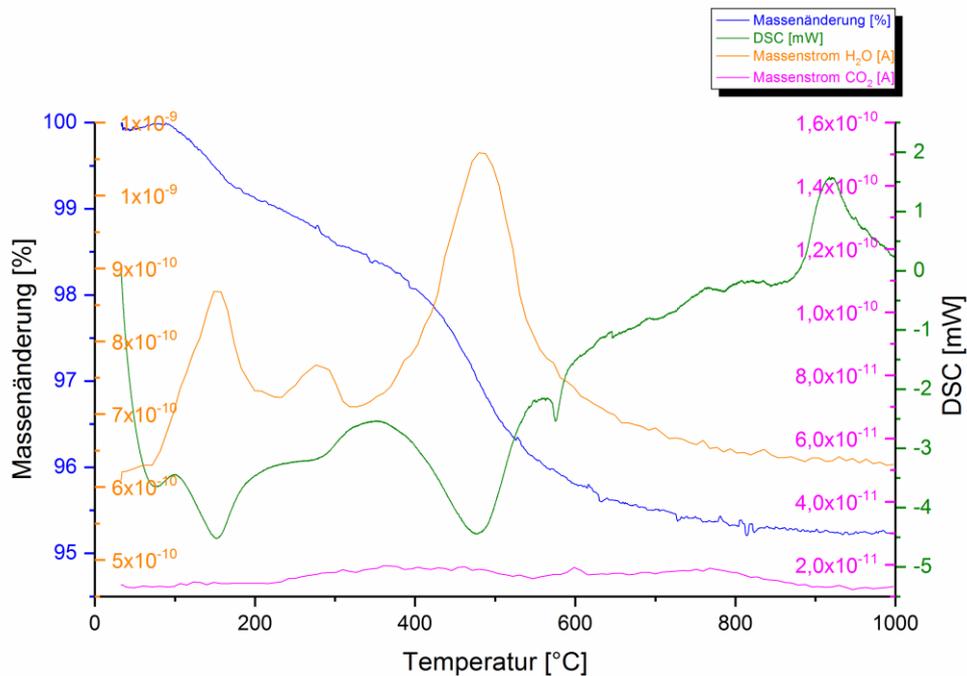


Abb. 5.6: TG-DSC und MS-Analyse von Betriebsmasse 2 (10 °C/min. Aufheizrate, Ar-Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃).

5.3. Betriebsmasse 3

5.3.1. Chemische Zusammensetzung

Nachfolgende Tabellen (Tab. 5.11 und Tab. 5.12) geben einen Überblick über die Ergebnisse der chemischen Analysen von Betriebsmasse 3. Die Oxide SiO₂ und Al₂O₃ sind vorwiegend in dem Rohstoff enthalten. Eisenoxid und Kaliumoxid kommen mit 6 % und mit fast 5 % vor. In geringeren Mengen ist MgO vorhanden und mit Anteilen von unter 1 % sind u. a. TiO₂, Na₂O und CaO vorhanden. Lithiumoxid ist mithilfe der ICP-OES-Analyse in der Betriebsmasse 3 mit Gehalten von 0,02 % bestimmt worden.

Tab. 5.11: RFA-Ergebnisse der chemischen Analyse – BM 3.

		BM 3	
Chem. Element	Oxid	intern	extern
Silizium	SiO ₂	62,55	63,29
Aluminium	Al ₂ O ₃	15,71	15,49
Eisen	Fe ₂ O ₃	6,31	6,19
Barium	BaO	0	0,07
Mangan	MnO	/	0,14
Mangan	Mn ₂ O ₃	0,11	/
Titan	TiO ₂	0,74	0,71
Calcium	CaO	0,41	0,37
Magnesium	MgO	2,68	2,52
Kalium	K ₂ O	4,83	4,77
Natrium	Na ₂ O	0,22	0,28
Phosphor	P ₂ O ₅	0,15	0,14
Vanadium	V ₂ O ₅	0,02	/
Chrom	Cr ₂ O ₃	0,01	/
Lithium	Li ₂ O	/	/
Gesamt-Schwefel	SO ₃	0	< 0,01
Glühverlust [%]		5,60	5,30
		(1050 °C)	(1050 °C)

/: nicht gemessen; 0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. 5.12: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse – BM 3.

Chem. Element/Oxid	BM 3
[in Gew-%]	
Lithium – Li	0,01
Lithiumoxid – Li ₂ O	0,02

0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

5.3.2. Mineralogische Zusammensetzung

(a) Qualitative Phasenanalyse

Das folgende Röntgendiffraktogramm (Abb. 5.7) präsentiert die identifizierten Mineralphasen von Betriebsmasse 3. Anhand dessen konnten folgende Mineralphasen bestimmt werden: Quarz, Hämatit, Plagioklase (Albit und Andesin), Kalifeldspat (Mikroklin), Illit/Muscovit, Mg, Fe-Chlorit, sowie Wechsellagerungsminerale (mixed-layer-minerals – ML) wie Illit/Smektit und Chlorit/Smektit.

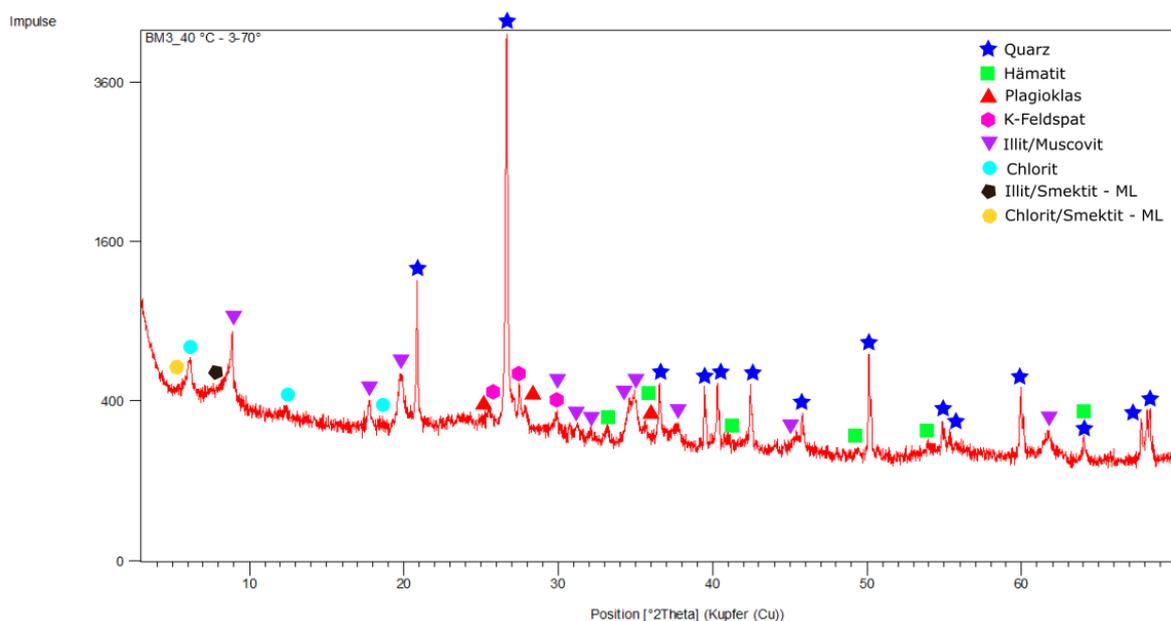


Abb. 5.7: Röntgendiffraktogramm mit Angabe der identifizierten Mineralphasen – untexturierte Probe BM 3.

Die Betriebsmasse 3 (Abb. 5.8) enthält quellfähige Wechsellagerungsminerale in Form von Illit/Smektit und Chlorit/Smektit. Die quellfähige Komponente ist dabei jeweils Smektit. Deutlich erkennbar ist die Quellreaktion (Behandlung mit Ethylenglycol) des Chlorit/Smektit-Mixed Layers, bei der sich der Schichtabstand um ca. 1,5 Å vergrößert. Eine Quellreaktion des Illit/Smektit-Mineral ist in der Probe kaum erkennbar. Dies kann damit zusammenhängen, dass der Smektitanteil dieses Wechsellagerungsminerals zu gering ist, um eine sichtbare Reaktion auszulösen. Bei den Wärmebehandlungen (400 °C und 550 °C) sind die Reflexe des Chlorits nur noch sehr schwach bis gar nicht mehr sichtbar. Die Mineralphase Chlorit verfügt nach Angaben des Projektpartners (Juni 2018) in der besagten Betriebsmasse über eine sehr schlechte Kristallinität; darauf zurückzuführen ist möglicherweise die Zerstörung des Kristallgitters schon bei niedrigen

Temperaturen. Normalerweise bewirken Temperaturen bis einschließlich 500 °C bei Chlorit keinerlei Strukturänderungen.

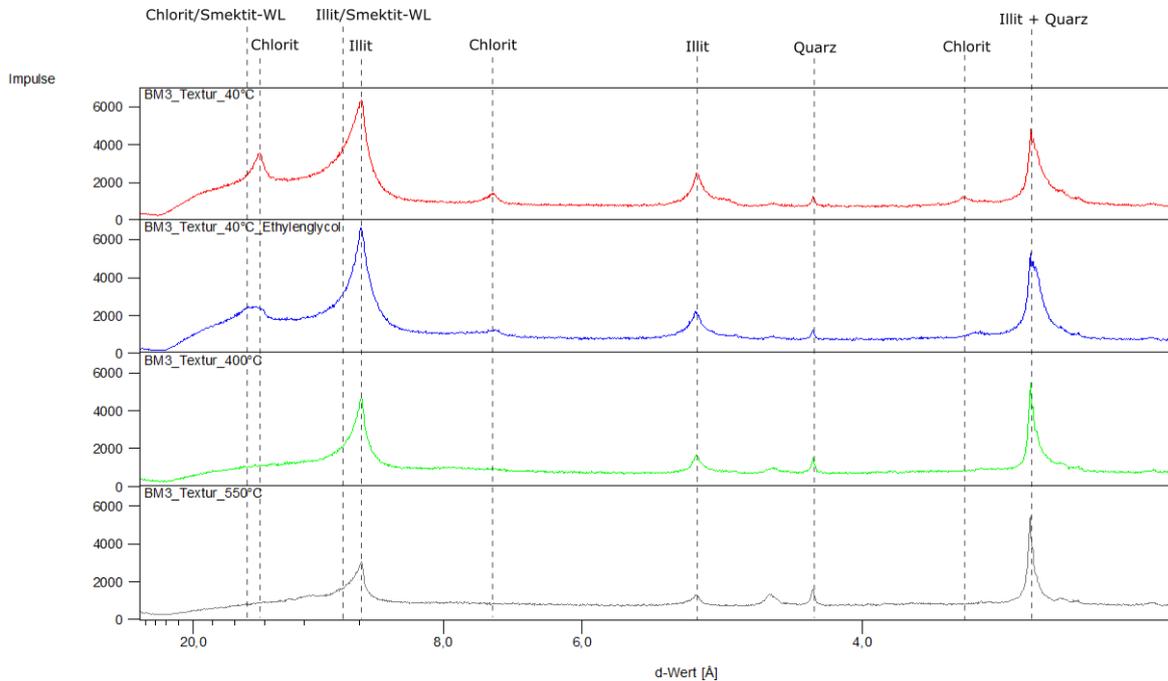


Abb. 5.8: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei unterschiedlicher Probenbehandlung – texturierte Probe BM 3.

(b) Quantitative Phasenanalyse

Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse von Betriebsmasse 3 wurden von dem Projektpartner zur Verfügung gestellt (Daten zur Betriebsmasse vom Juni 2018).

Die untenstehende Tabelle (Tab. 5.13) fasst die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse von Betriebsmasse 3 ohne Berücksichtigung des Glühverlustes zusammen. Die höchsten Mineralgehalte bilden Glimmer (Illit/Muscovit) mit 49 % und Quarz mit etwa 27 %. Die Wechsellagerungsminerale sind zu 14 % und Feldspäte sind zu fast 8 % in dem Rohstoff enthalten. Die Angaben zum Plagioklas und des Kalifeldspats wurden nicht genauer spezifiziert. Hämatit tritt mit einem Mengenanteil von ca. 2 % auf und Mg, Fe-Chlorit ist mit etwa 1 % in der Betriebsmasse enthalten.

Tab. 5.13: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels normativer Mineralberechnungen. Angaben in %, gerundet.

BM 3	
Mineralphase	
	Tektosilikate
Plagioklas	2,6
Kalifeldspat	5,1
	Phyllosilikate
Kaolinit	0
Illit/Muscovit	49,3
Mg, Fe-Chlorit	0,9
Illit/Smektit - ML	2,8
Chlorit/Smektit - ML	11,0
	Karbonate
Calcit	0
Dolomit	0
	Oxide
Quarz	26,7
Hämatit	1,7
Rutil	0
Minerale gesamt (inkl. H ₂ O und CO ₂)	100,1
Glühverlust	---
Analyse gesamt	---

0: Mineralphase nicht enthalten;

---: keine Angabe; ML: Mixed Layer

(c) Thermogravimetrische Untersuchungen

Temperaturbereich [°C]	Massenänderung [%]
30 – 189	0,57
190 – 424	0,74
425 – 813	2,68
814 – 1000	0,08
Massenänderung gesamt	4,07

Tab. 5.14: Tabellarische Darstellung der Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen der Betriebsmasse 3.

Die Probe BM 3 besitzt einen Gesamtmasseverlust von 4,07 % (Tab. 5.14). In einem Temperaturbereich von 425 °C bis 813 °C ergab sich die größte Massenänderung mit 2,68 % in der Betriebsmasse. Die thermogravimetrische Untersuchung ist in Abbildung 5.9 grafisch dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert. Anhand der Massenstromkurve H₂O lassen sich drei Entwässerungsstufen während des Aufheizprozesses erkennen. Die DSC-Kurve zeigt im Temperaturbereich von etwa 60 °C bis 200 °C zwei endotherme Reaktionen, die das Entweichen von Anhaftwasser anzeigen. Die zweite endotherme Reaktion in diesem Temperaturbereich zeigt eine sehr deutliche Entwässerung an, was auch in der Massenstromkurve H₂O zu erkennen ist. Diese

Reaktion ist mit dem Entweichen des Zwischenschichtwassers und des adsorbierten Wassers des Illits verbunden. Im Temperaturbereich von etwa 259 °C zeigt die H₂O-Massenstromkurve erneut eine kleinere Wasserabgabe, wobei die DSC-Kurve an dieser Stelle keinen deutlich ausgeprägten Peak aufweist. Die größte Entwässerung des Illits findet schließlich im Bereich von 496 °C bis 544 °C statt (GRIM & ROWLAND 1942). Dies verdeutlicht ein nicht ganz ausgeprägter Peak in der DSC-Kurve. Die Massenstromkurve H₂O zeigt parallel dazu ihren größten Peak während des gesamten Aufheizprozesses in diesem Bereich (etwa 400 °C – 650 °C). Das Peakmaximum wird bei ca. 527 °C erreicht. Bei 575 °C ist ein weiterer, allerdings nur kleiner, endothermer Reaktionspeak erkennbar. Dieser Peak ist mit der Quarzumbildung von Tief- zu Hochquarz verbunden. Die letzte endotherme Reaktion, die die DSC-Kurve aufweist, die im Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C liegt, zeigt den Zerfall des Kristallgitters von Illit und die Entwässerung von Muscovit an (GRIM & ROWLAND 1942, FÖLDVÁRI 2011). Charakteristisch dabei ist, dass auf die endotherme Reaktion sogleich eine exotherme Reaktion bei über 900 °C folgt. Der etwas weniger ausgeprägte exotherme Peak entsteht durch die Bildung von Spinell aus der Illit/Muscovit-Phase (FÖLDVÁRI 2011). Die Massenstromkurve von CO₂ zeigt über den gesamten Messprozess hinweg keinerlei Reaktion, was damit verbunden ist, dass keine karbonathaltigen Mineralphasen in der Probe enthalten sind, die bis 1000 °C CO₂ abgeben konnten.

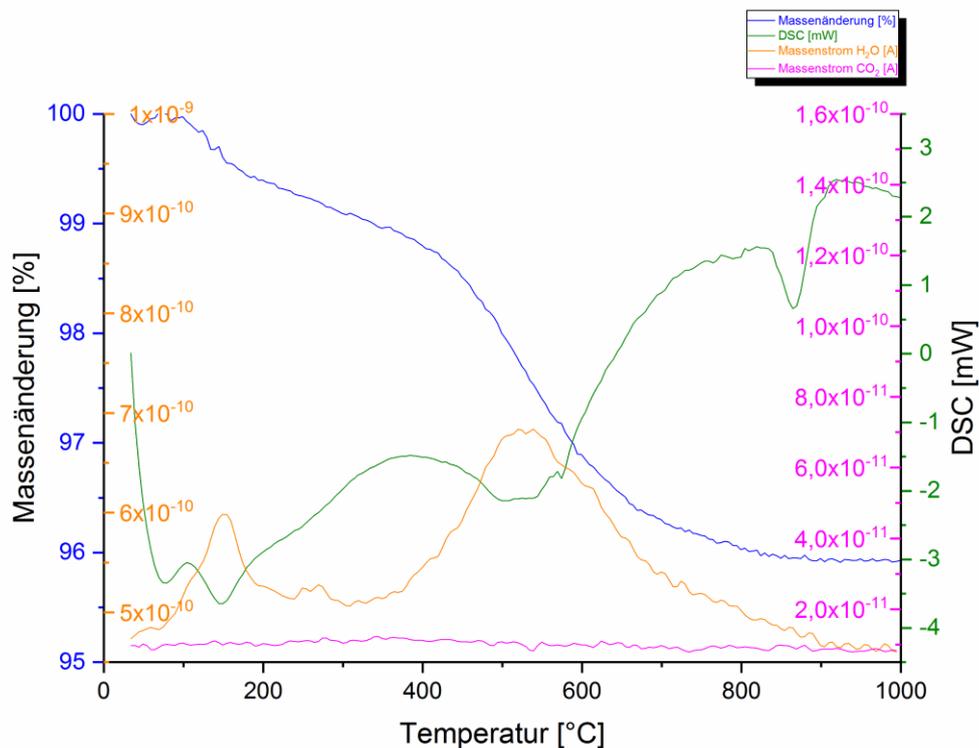


Abb. 5.9: TG-DSC und MS-Analyse von Betriebsmasse 3 (10 °C/min. Aufheizrate, Ar-Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃).

5.4. Betriebsmasse 4

5.4.1. Chemische Zusammensetzung

Nachfolgend werden die Ergebnisse der chemischen Analysen für die Betriebsmasse 4 aufgezeigt (Tab. 5.15 und Tab. 5.16). Hauptsächlich kommen die Oxide SiO_2 und Al_2O_3 mit 61 % und 17 % vor. Mengenanteilig folgen Eisenoxid mit etwas über 6 % und Kaliumoxid mit fast 5 %. MgO ist zu 3 % enthalten und Oxidanteile von beispielsweise CaO , TiO_2 sowie Na_2O liegen unterhalb von 1 %. Lithiumoxid ist zu 0,01 % in der Betriebsmasse 4 enthalten.

Tab. 5.15: RFA-Ergebnisse der chemischen Analyse – BM 4.

BM 4			
Chem. Element	Oxid	intern	extern
Silizium	SiO_2	60,68	61,22
Aluminium	Al_2O_3	16,77	16,57
Eisen	Fe_2O_3	6,38	6,33
Barium	BaO	0,09	0,12
Mangan	MnO	/	0,14
Mangan	Mn_2O_3	0,09	/
Titan	TiO_2	0,79	0,75
Calcium	CaO	0,47	0,40
Magnesium	MgO	3,12	3,01
Kalium	K_2O	4,58	4,63
Natrium	Na_2O	0,56	0,67
Phosphor	P_2O_5	0,16	0,15
Vanadium	V_2O_5	0,02	/
Chrom	Cr_2O_3	0,01	/
Lithium	Li_2O	/	/
Gesamt-Schwefel	SO_3	< 0,01	< 0,01
Glühverlust [%]		5,63	5,40
		(1050 °C)	(1050 °C)

/: nicht gemessen; 0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. 5.16: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse – BM 4.

Chem. Element/Oxid	BM 4
[in Gew-%]	
Lithium – Li	0,01
Lithiumoxid – Li ₂ O	0,01

0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

5.4.2. Mineralogische Zusammensetzung

(a) Qualitative Phasenanalyse

Das folgende Röntgendiffraktogramm (Abb. 5.10) zeigt die identifizierten Mineralphasen der Betriebsmasse 4. Der Rohstoff enthält folgende Mineralphasen: Quarz, Hämatit, Plagioklase (Albit und Andesin), Kalifeldspat (Mikroclin), Illit/Muscovit, Mg, Fe-Chlorit, sowie die Wechsellagerungsminerale Illit/Smektit und Chlorit/Smektit.

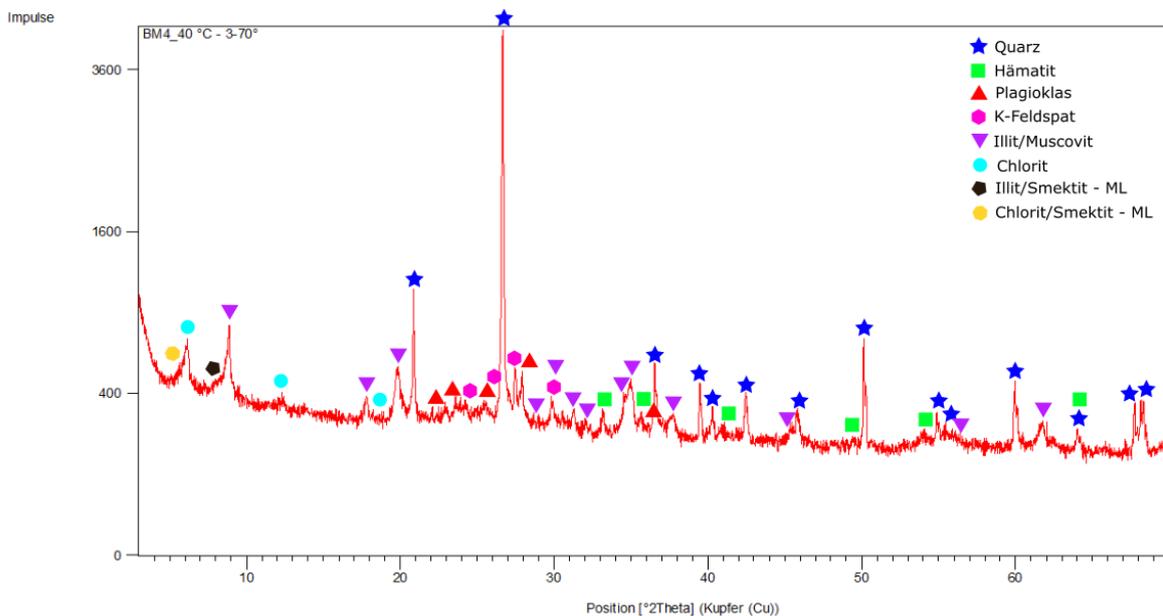


Abb. 5.10: Röntgendiffraktogramm mit Angabe der identifizierten Mineralphasen – untexturierte Probe BM 4.

In der Betriebsmasse 4 (Abb. 5.11) sind quellfähige Tonminerale enthalten. Dabei handelt es sich um Illit/Smektit- und Chlorit/Smektit-Wechsellagerungsminerale. Das quellfähige Tonmineral ist jeweils Smektit. Die Quellreaktion des Chlorit/Smektit-Wechsellagerungsminerals, hervorgerufen durch die Behandlung mit Ethylenglycol, ist

deutlich sichtbar. Der Schichtabstand vergrößert sich dabei um etwa 1,5 Å. Die Quellung des Illit/Smektit-Wechselagerungsminerals hingegen ist kaum zu erkennen. Der Anteil des Illits dominiert im Verhältnis zum quellfähigen Smektit. Da Illit keinerlei Reaktion auf die Behandlung mit Ethylenglycol zeigt, bleibt eine wesentliche Vergrößerung des Schichtabstands aus. Die Erhitzung der Betriebsmasse auf 400 °C und 550 °C wirkt sich untypischerweise auf den Mg, Fe-Chlorit aus. Die Reflexintensitäten nehmen stark ab, bis sie kaum noch sichtbar sind. Nach Angaben des Projektpartners (Juni 2018) ist die Kristallinität des enthaltenen Chlorits sehr schlecht, was möglicherweise der Grund für den Zerfall der Gitterstruktur, bereits bei diesen Temperaturen, ist.

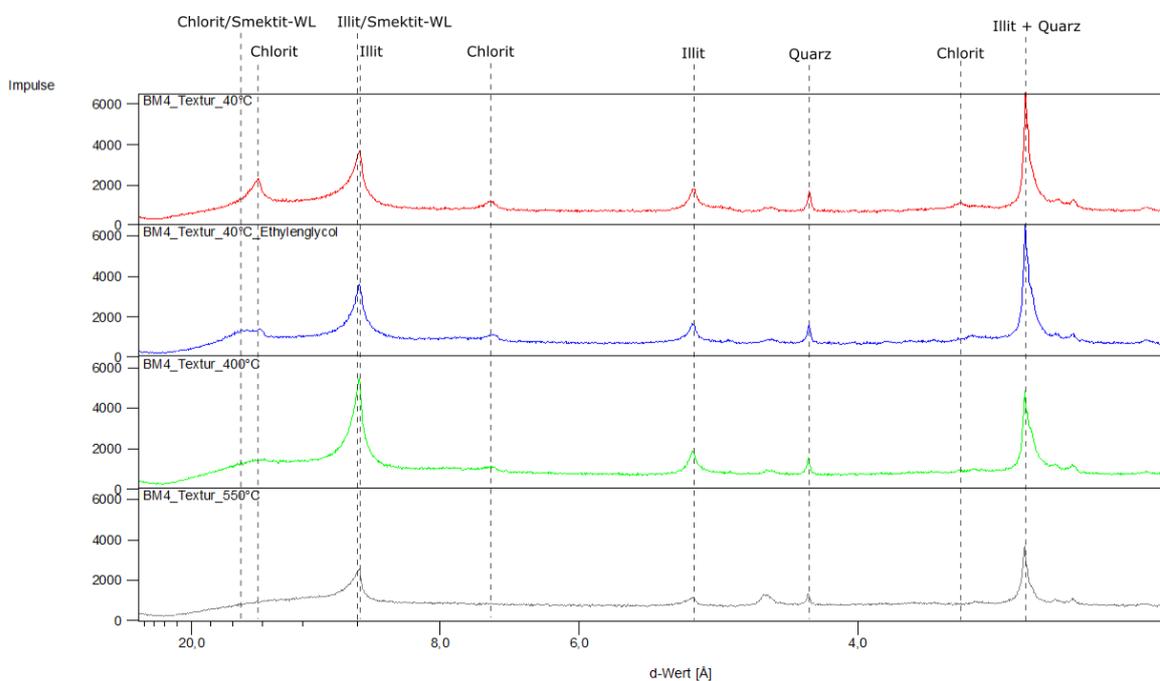


Abb. 5.11: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei unterschiedlicher Probenbehandlung – texturierte Probe BM 4.

(b) Quantitative Phasenanalyse

Die quantitative Mineralphasenbestimmung, die auf normativen Berechnungen (hier ohne Berücksichtigung des Glühverlustes) beruht, sind für die Betriebsmasse 4 von dem Projektpartner zur Verfügung gestellt worden (Daten zur Betriebsmasse von Juni 2018) und in der untenstehenden Tabelle (Tab. 5.17) zusammengefasst dargestellt.

Die quantitative Mineralphasenbestimmung ergab folgende Ergebnisse: Der Glimmeranteil (Illit/Muscovit) in der Betriebsmasse 4 liegt bei 49 %, Quarz ist mit 25 % enthalten und der Anteil der Feldspäte liegt bei 9 %. Die Angabe der vorliegenden Feldspäte erfolgte ausschließlich über Plagioklas und Kalifeldspat. Quellfähige Tonminerale in Form von Wechsellagerungsmineralen sind mit etwa 14 % in dem Rohstoff enthalten. Die Gehalte von Hämatit und Mg, Fe-Chlorit betragen ca. 3 % und 1 %.

Tab. 5.17: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels normativer Mineralberechnungen. Angaben in %, gerundet.

BM 4	
Mineralphase	
	Tektosilikate
Plagioklas	5,9
Kalifeldspat	3,3
	Phyllosilikate
Kaolinit	0
Illit/Muscovit	49,0
Chlorit	1,0
Illit/Smektit - ML	TR
Chlorit/Smektit - ML	13,6
	Karbonate
Calcit	0
Dolomit	0
	Oxide
Quarz	24,6
Hämatit	2,7
Rutil	0
Minerale gesamt (inkl. H ₂ O und CO ₂)	100,1
Glühverlust	---
Analyse gesamt	---

0: Mineralphase nicht enthalten; TR: in Spuren enthalten;
 ---: keine Angabe; ML: Mixed Layer

(c) Thermogravimetrische Untersuchungen

Temperaturbereich [°C]	Massenänderung [%]
30 – 233	0,58
234 – 422	0,57
423 – 762	2,87
763 – 1000	0,32
Massenänderung gesamt	4,34

Tab. 5.18: Tabellarische Darstellung der Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen der Betriebsmasse 4.

Bei der Betriebsmasse 4 konnte ein Gesamtmasseverlust von 4,34 % detektiert werden (Tab. 5.18). Dabei ergab sich im Temperaturbereich von 423 – 762 °C die größte Massenänderung mit 2,87 %. Die untenstehende Abbildung 5.12 stellt die Thermoanalyse grafisch dar. Der Aufheizprozess zeigt bis 200 °C zwei endotherme Reaktionen infolge der Abgabe von anhaftendem Wasser bei den vorkommenden Mineralphasen und zusätzlich aufgrund des Entweichens von Zwischenschichtwasser aus dem Illit an (GRIM & ROWLAND 1942). Dabei geht die zweite endotherme Reaktion bei ca. 150 °C mit einer erhöhten Wasserabgabe einher. Bei etwa 256 °C zeigt sich erneut ein kleiner Peak in der H₂O-Massenstromkurve, während in der DSC-Kurve keine deutliche Reaktion erkennbar ist. Im weiteren Verlauf der DSC-Kurve wird im Bereich von etwa 480 °C bis 560 °C die nächste endotherme Reaktion detektiert, die zugleich mit der größten Wasserabgabe bei 550 °C verbunden ist. Die Mineralphase Illit zeigt in diesem Temperaturbereich eine starke Entwässerungsreaktion (GRIM & ROWLAND 1942). Bei 573 °C weist die DSC-Kurve einen sehr kleinen Peak auf, der für eine erneute endotherme Reaktion steht. Dabei handelt es sich um die Umbildung von α - zu β -Quarz (auch Tief- zu Hochquarz). Bei der weiteren Aufheizung der Probe bis auf dicht unter 800 °C kommt es zur letzten endothermen Reaktion während des Aufheizprozesses. Diese endotherme Reaktion endet bei etwa 880 °C und geht direkt in eine exotherme Reaktion bei > 900 °C über. Die erste Reaktion verdeutlicht den Zerfall des Kristallgitters von Illit und Muscovit, beide Phasen entwässern vollständig (GRIM & ROWLAND 1942, FÖLDVÁRI 2011). Die darauffolgende exotherme Reaktion zeigt die Bildung von Spinell aus der Glimmerphase (FÖLDVÁRI 2011) an, wobei das Peakmaximum bei ca. 937 °C liegt. Die CO₂-Massenstromkurve detektiert über den gesamten Aufheizprozess bis 1000 °C kein CO₂, welches von einer Mineralphase abgegeben wurde.

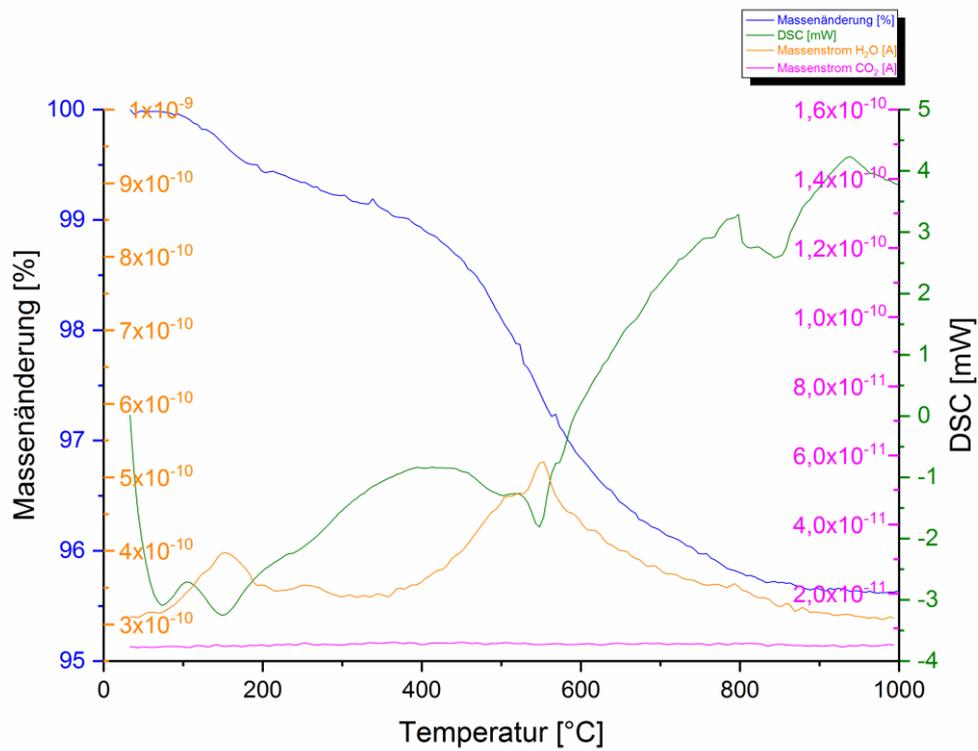


Abb. 5.12: TG-DSC und MS-Analyse von Betriebsmasse 4 (10 °C/min. Aufheizrate, Ar-Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃).

6. Charakterisierung der gesinterten Endprodukte

6.1. Endprodukte aus Betriebsmasse 1

6.1.1. Mineralogische Zusammensetzung

(a) Qualitative Phasenanalyse

Die aus Betriebsmasse 1 hergestellten Proben wurden bei 1050 °C gebrannt. Mithilfe des untenstehenden Röntgendiffraktogramms (Abb. 6.1) konnten folgende Mineralphasen identifiziert werden: Quarz, Hämatit, Spinell (Mg-Fe-Al-Spinell), Plagioklas (Albit, Andesin) und Kalifeldspat (Orthoklas).

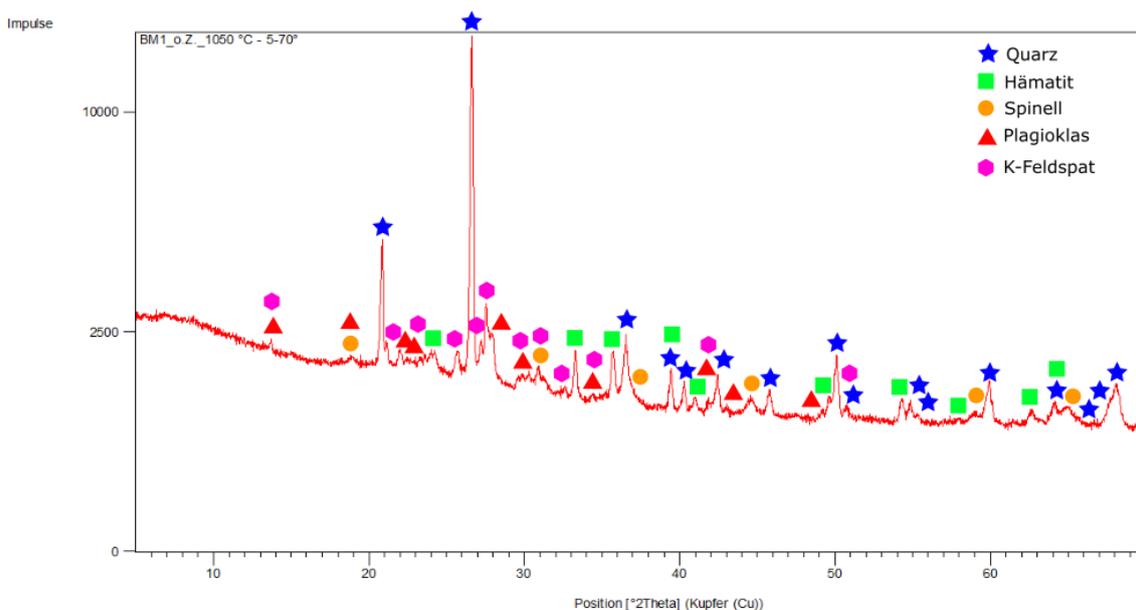


Abb. 6.1: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 1050 °C gebrannten Probe BM 1.

(b) Quantitative Phasenanalyse

Die untenstehende Tabelle (Tab. 6.1) zeigt die Ergebnisse der Phasenquantifizierung von BM 1.

Im Vorgriff auf die Untersuchungen der Porositäten und Dichten nach dem Garbrand (Kap. 6.1.2.) wurden hier ausschließlich die Phasen derjenigen Proben quantitativ analysiert, bei denen es zu einer Verbesserung der betrachteten Eigenschaften gekommen ist.

Die erste Spalte repräsentiert die quantitative Auswertung der Probe ohne Zumischung, es folgen die Quantifizierungsergebnisse der Probe mit ausgewählten Zumischungen. Relevant waren für diese Betriebsmasse die Zumischungen mit Spodumen, K_2O als Kaliumkarbonat und Li_2O als Lithiumkarbonat in definierten Zumischungskonzentrationen. Mit Zunahme der Spodumenkonzentration in der Probe nehmen die Gehalte der enthaltenen Mineralphasen ab und die amorphe Phase nimmt zu. Die Zumischung von Kaliumkarbonat bewirkt eine Erhöhung des K_2O -Anteils in der Probe, was zur Folge hat, dass zunächst der Gehalt an Kalifeldspat erhöht wird und ab einer Zumischungskonzentration von 5 Gew.-% eine neue Mineralphase, Leucit, gebildet wird. Der Einfluss von Li_2O , als Li_2CO_3 zugemischt, zeigt eine deutliche Zunahme des amorphen Anteils. Bereits eine Zumischungskonzentration von 1 Gew.-% dieser Verbindung bewirkt die Bildung von Spodumen in der Probe.

Tab. 6.1: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung von BM 1 (Brenntemperatur 1050 °C).

BM 1 (1050 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]			K ₂ O als K ₂ CO ₃				Li ₂ O als Li ₂ CO ₃	
Zumischung [Gew.-%]	---	1	2,5	5	1	2,5	5	10	0,5	1
Plagioklase	14,4	14,4	12,5	11,0	12,4	7,5	6,9	3,5	13,7	11,0
Kalifeldspat	12,2	8,1	5,9	3,6	12,9	16,5	11,0	5,3	3,6	3,4
Hämatit	3,6	3,1	2,6	2,6	3,2	1,8	1,3	< 1	2,4	1,8
Quarz	25,5	24,6	21,3	19,9	25,5	19,9	13,9	5,9	18,3	15,1
Spinell	9,7	10,3	8,4	7,9	9,0	8,9	8,8	5,7	8,9	8,9
Leucit	---	---	---	---	---	---	17,7	31,2	---	---
Spodumen	---	---	---	---	---	---	---	---	---	5,0
amorph	34,6	39,6	49,3	55,0	37,0	45,4	40,4	47,7	53,2	54,8
RwP	4,4	4,1	3,5	3,9	3,7	3,7	4,1	4,4	3,7	3,8
GoF	1,6	1,5	1,3	1,4	1,4	1,3	1,5	1,5	1,6	1,6

o.Z.: ohne Zumischung

6.1.2. Porositäts- und Dichtebestimmung

(a) Physikalische Untersuchungen

Die untenstehende Tabelle (Tab. 6.2) zeigt die Ergebnisse der physikalisch ermittelten Dichten und Porositäten an den bei 1050 °C gesinterten Endprodukten der Betriebsmasse 1. Der ersten Zeile sind die Ergebnisse ohne Zumischung zu entnehmen und darunter die jeweiligen Dichten und Porositäten mit den zuvor ausgewählten Zumischungschemikalien und den festgelegten Zumischungskonzentrationen. Die gesinterte Betriebsmasse 1 weist eine Gesamtporosität von 19,7 % auf. Diese ergibt sich aus einer offenen Porosität von 18,5 % und einer geschlossenen Porosität von 1,2 %. Die Rohdichte beträgt 2,13 g/cm³ und die Reindichte 2,66 g/cm³. Die Zumischung der Erdalkaliverbindungen (Mg- und Ca-Verbindungen), gleich mit welcher Konzentration, erhöhte die Gesamtporosität der Keramik. Bei der Betrachtung der Rohdichten und Gesamtporositäten wird der mathematische Zusammenhang der Porositätsformel deutlich. Danach sinkt die Rohdichte in ihrem Wert, wenn die Porosität steigt. Die Reindichten zeigen eine Erhöhung mit Zunahme der Zumischungskonzentration. Bei der Zugabe von Alkalien (K-, Na- und Li-Verbindungen) in die Betriebsmasse 1 sind je nach verwendeter Verbindung und Konzentration Proben im Ofen während des Brennprozesses aufgeschmolzen, an denen keine Dichte- und Porositätsbestimmungen vorgenommen worden. Die Proben, die dies betrifft, sind in der Tabelle (Tab. 6.2) und in der Grafik (Abb. 6.2) entsprechend vermerkt. Auffällig ist, dass die offene Porosität der untersuchten Proben stets deutlich größer ist als die geschlossene Porosität. Einige Zumischungen konnten die Gesamtporosität, im Vergleich zur Probe ohne Zumischung, senken oder die Gesamtporosität beibehalten. Die Natriumverbindungen hingegen haben bei jeder Konzentration zur Erhöhung der Gesamtporosität geführt oder den Schmelzpunkt so herabgesetzt, dass es zur Aufschmelzung der Probe kam. Die Zugabe von 5 Gew.-% K₂O als Kaliumkarbonat sowie K₂SiO₃ mit gleicher Konzentration führten weder zur Erhöhung noch zur Senkung des Porenanteils in der Keramik. Die verwendeten Lithiumverbindungen konnten die Gesamtporositäten i. d. R. (Ausnahme: 1 Gew.-% Spodumen) verringern. Lithiumkarbonat bewirkte bereits bei einer Zumischung von 2,5 Gew.-% ein Schmelzen der Probe. Daraufhin wurde eine zusätzliche Zumischung von 0,5 Gew.-% Li₂O als Li₂CO₃ herangezogen. Die Zumischungskonzentrationen 0,5 Gew.-% sowie 1 Gew.-% dieser Verbindung in BM 1 bewirkten eine deutliche Senkung der Gesamtporosität auf 10,2 % und 8,0 %. Spodumen erreichte eine Verringerung des Porenanteils ab einer Zumischungskonzentration von 2,5 Gew.-%. Eine Korrelation der Rohdichten mit den Gesamtporositäten ist, wie auch schon bei den Erdalkalien, bei den Alkalien erkennbar.

Die Reindichten hingegen zeigen einen gegenteiligen Trend zu den Erdalkaliverbindungen. Diese nehmen mit Zunahme der Konzentration der zugemischten Verbindungen ab.

Tab. 6.2: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 1 (Brennkurve 1050 °C), gerundete Werte.

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamt- porosität [%]	
ohne Zumischung	---	2,13 ± 0,01	2,66	18,5 ± 0,6	1,2 ± 0,1	19,7 ± 0,5	
	1	2,08 ± 0,01	2,65	20,5 ± 0,8	0,8 ± 0,3	21,3 ± 0,5	
	MgCO ₃ / MgO	2,5	2,03 ± 0,01	2,66	22,7 ± 0,5	1,05 ± 0	23,8 ± 0,5
		5	1,86 ± 0,01	2,68	29,8 ± 0	0,9 ± 0,1	30,7 ± 0,1
CaCO ₃ / CaO	10	1,69 ± 0,01	2,70	36,4 ± 0,3	1,0 ± 0,1	37,4 ± 0,4	
	1	1,92 ± 0,04	2,64	27,0 ± 1,6	0,4 ± 0	27,4 ± 1,6	
	2,5	1,79 ± 0	2,67	32,5 ± 0,2	0,5 ± 0	32,9 ± 0,2	
CaSiO ₃	5	1,69 ± 0,03	2,70	37,2 ± 1,1	0,2 ± 0,1	37,4 ± 1,0	
	10	1,64 ± 0	2,73	39,7 ± 0,1	0,1 ± 0,1	39,8 ± 0,1	
	1	2,06 ± 0,01	2,65	21,7 ± 1,0	0,5 ± 0,5	22,2 ± 0,5	
Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]/ MgSiO ₃	2,5	2,12 ± 0,02	2,67	18,5 ± 0,7	1,9 ± 0,2	20,4 ± 0,9	
	5	2,12 ± 0,02	2,67	19,0 ± 0,6	1,6 ± 0	20,6 ± 0,6	
	10	2,06 ± 0,05	2,68	21,5 ± 1,7	1,7 ± 0,2	23,2 ± 1,9	
CaSiO ₃	1	2,07 ± 0,01	2,67	21,1 ± 0,3	1,4 ± 0,2	22,6 ± 0,4	
	2,5	2,00 ± 0,01	2,69	23,8 ± 0,7	1,9 ± 0,1	25,7 ± 0,6	
	5	1,97 ± 0,01	2,69	25,1 ± 0,6	1,8 ± 0,1	26,9 ± 0,5	
	10	1,95 ± 0	2,71	26,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	28,2 ± 0,2	
K ₂ CO ₃ / K ₂ O	1	2,04 ± 0	2,67	21,9 ± 0,6	1,4 ± 0,4	23,3 ± 0,2	
	2,5	2,03 ± 0,04	2,64	21,9 ± 1,6	1,0 ± 0	22,9 ± 1,6	
	5	2,10 ± 0,03	2,61	18,5 ± 1,1	1,3 ± 0,2	19,8 ± 1,3	
	10	1,88 ± 0,04	2,55	24,7 ± 1,6	1,5 ± 0	26,2 ± 1,6	
Na ₂ CO ₃ / Na ₂ O	1	2,02 ± 0	2,65	22,7 ± 0,1	1,1 ± 0,4	23,9 ± 0,3	
	2,5	2,03 ± 0,03	2,63	20,8 ± 1,2	2,0 ± 0,2	22,7 ± 1,0	
	5	---	---	Proben geschmolzen	---	---	
	10	---	---	Proben geschmolzen	---	---	
Li ₂ CO ₃ / Li ₂ O	0,5	2,33 ± 0,02	2,60	9,1 ± 1,2	1,2 ± 0,5	10,2 ± 0,6	
	1	2,32 ± 0	2,52	6,0 ± 0,8	2,0 ± 1,0	8,0 ± 0,2	
	2,5	---	---	Proben geschmolzen	---	---	
	5	---	---	Proben geschmolzen	---	---	
K ₂ SiO ₃	1	2,06 ± 0,03	2,65	20,7 ± 0,8	1,4 ± 0,3	22,1 ± 1,1	
	2,5	2,08 ± 0,01	2,65	20,3 ± 0,4	1,3 ± 0,1	21,5 ± 0,5	
	5	2,06 ± 0	2,64	20,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	22,1 ± 0	
	10	2,10 ± 0	2,62	18,1 ± 0,1	1,7 ± 0,1	19,7 ± 0,2	
Na ₄ SiO ₄	1	2,09 ± 0	2,66	19,6 ± 0,6	1,8 ± 0,2	21,4 ± 0,4	
	2,5	2,07 ± 0,02	2,66	21,3 ± 0,9	1,1 ± 0,1	22,3 ± 0,7	
	5	2,05 ± 0,01	2,62	19,5 ± 0,5	2,5 ± 0	22,0 ± 0,5	
	10	---	---	Proben geschmolzen	---	---	
LiAl[Si ₂ O ₆]	1	2,10 ± 0,01	2,67	19,2 ± 0,7	2,1 ± 0,3	21,3 ± 0,5	
	2,5	2,20 ± 0,01	2,66	15,0 ± 0,3	2,1 ± 0,1	17,1 ± 0,4	
	5	2,28 ± 0,02	2,62	11,3 ± 1,0	1,7 ± 0,1	13,0 ± 0,8	

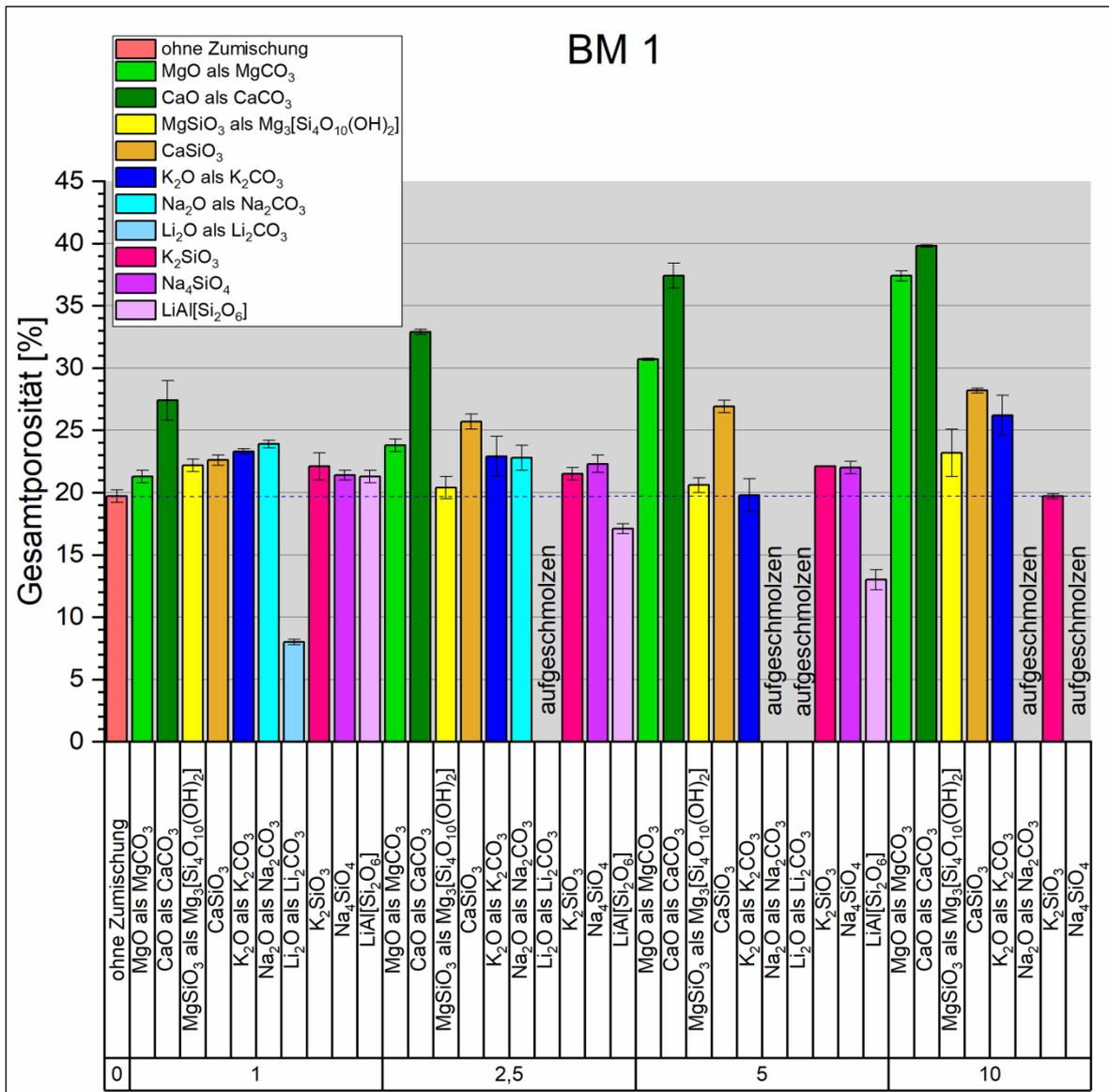


Abb. 6.2: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 6.2. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben.

(b) Optische Porosimetrie und Porengrößenverteilung

Die optische Porositätsbestimmung sowie die Analyse zur Porengrößenverteilung an den gesinterten Endprodukten der Betriebsmasse 1 wurden an ausgewählten Proben durchgeführt. Der optischen Porosimetrie dienen die Keramikproben ohne Zumischung, mit der Zugabe von K₂O als K₂CO₃ (1 – 10 Gew.-%) sowie die Proben mit der Zumischung von Spodumen (1 – 5 Gew.-%). Die folgende Tabelle (Tab. 6.3) zeigt die Ergebnisse der physikalisch und der optisch ermittelten Porositätswerte. Die optisch mittels „ImageJ“ bestimmten Porositäten weichen nicht mehr als 1 % von den physikalisch analysierten Porenanteilen der Proben ab.

Tab. 6.3: Ergebnisse mit Standardabweichungen der physikalisch und optisch ermittelten Porositäten der gesinterten Endprodukte aus BM 1.

Rohstoff (Brenntemperatur)	Zumischung (Einwaage/nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Gesamtporosität physikalisch [%]	Gesamtporosität optisch [%]
BM 1 (1050 °C)	ohne Zumischung	---	19,7 ± 0,5	19,9 ± 0,8
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	1	23,3 ± 0,2	23,4 ± 0,1
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	2,5	22,9 ± 1,6	24,0 ± 0,3
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	5	19,8 ± 1,3	21,0 ± 0,7
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	10	26,2 ± 1,6	26,3 ± 0,8
	LiAl[Si ₂ O ₆]	1	21,3 ± 0,5	21,2 ± 0,3
	LiAl[Si ₂ O ₆]	2,5	17,1 ± 0,4	17,4 ± 0,5
	LiAl[Si ₂ O ₆]	5	13,0 ± 0,8	13,8 ± 0,4

Die nachfolgenden REM-Aufnahmen (Abb. 6.3) zeigen zunächst die Mikrostrukturen des gesinterten Endprodukts der Betriebsmasse 1 ohne Zumischung (BSE-Bild links) und daneben das mithilfe von „ImageJ“ ausgewertete rot eingefärbte Bild (BSE-Bild rechts). Die Aufnahme entstand bei 500-facher Vergrößerung und zeigt überwiegend Poren, die wenig miteinander verzweigt sind und längliche sowie einige isometrische Formen aufweisen. Bei dem dargestellten Schliffausschnitt konnte eine Gesamtporosität von 19,0 % ermittelt werden.

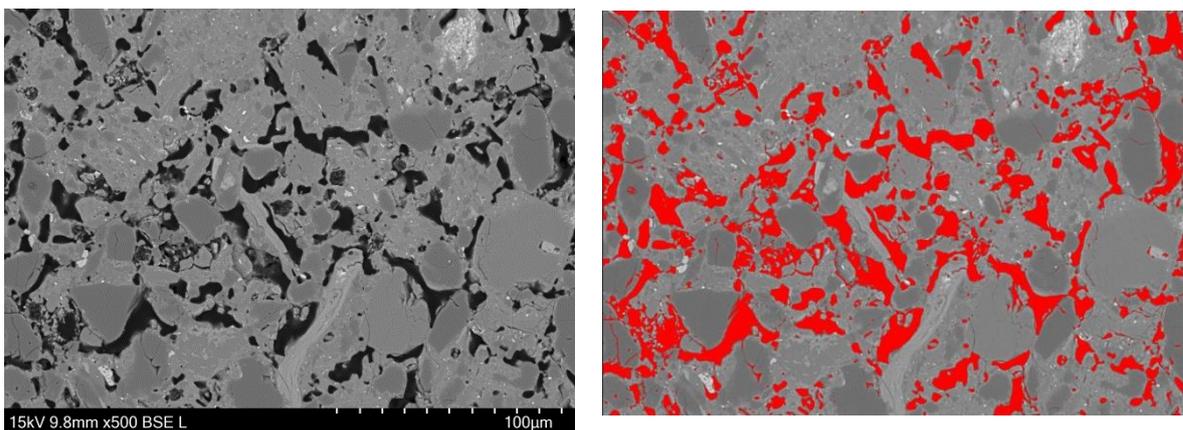


Abb. 6.3: Darstellung der Mikrostruktur von BM 1, ohne Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 19,0 %.

Ergänzend dazu wird ein Porositätsbild (Abb. 6.4) der Keramik gezeigt, die mit einer Zumischung von 5 Gew.-% Spodumen hergestellt wurde. Die untenstehende BSE-Aufnahme zeigt einen Probenausschnitt, bei dem ein Porenanteil von 13,2 % analysiert wurde. Anhand von mehreren untersuchten Ausschnitten dieser Probe konnte eine gemittelte Gesamtporosität von 13,8 % bestimmt werden. Mit dieser Zumischung konnte eine Porositätssenkung, im Vergleich zur Probe ohne Zumischung, von ca. 7 %-Punkten erzielt werden. Im Vergleich zu den obigen REM-Aufnahmen wird deutlich, dass sich die Porosität verringert hat. Die höhere Verdichtung des Gefüges schafft überwiegend runde und elliptische Porenformen.

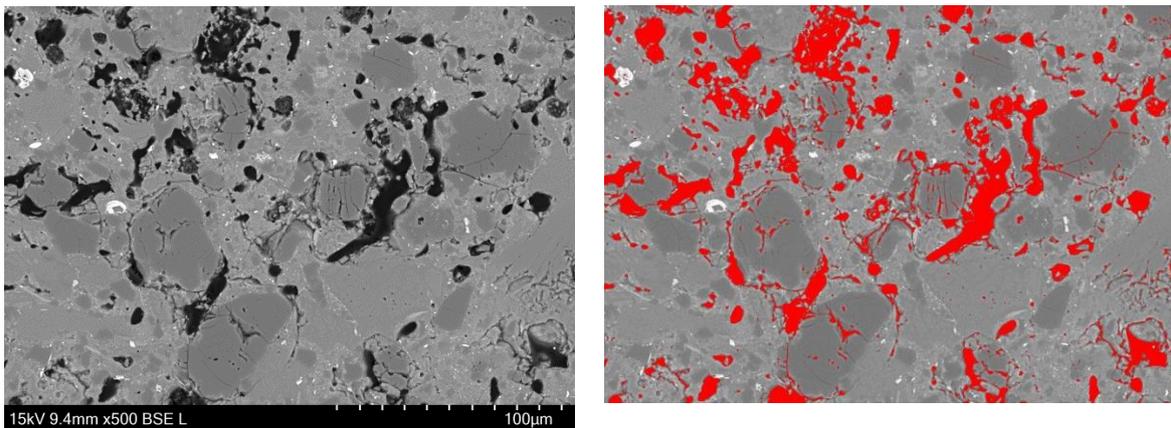


Abb. 6.4: Darstellung der Mikrostruktur von BM 1, mit 5 Gew.-% Spodumen-Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 13,2 %.

Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung wurden ausgewählte Proben herangezogen. Das Auswahlkriterium bezog sich dabei auf die Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung. Diese beiden Werte mussten unterhalb der spezifischen Obergrenzen liegen. Für Betriebsmasse 1 galt dies für die gesinterten Endprodukte, denen 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 sowie 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% Spodumen zugemischt wurden. Des Weiteren hat die gebrannte Probe ohne Zumischung dieses Kriterium erfüllt. Alle genannten Endprodukte wurden bei 1050 °C gesintert.

Die untenstehende Abbildung (Abb. 6.5) zeigt die Verteilung der Porendurchmesser in der gebrannten Probe, die aus der Betriebsmasse 1 ohne eine Zumischung hergestellt wurde. Die Analyse ergab, dass weniger als 1 % des Porenanteils einen Porendurchmesser von $< 1 \mu\text{m}$ besitzt. Poren mit Durchmessern von $1 \mu\text{m}$ bis $< 2 \mu\text{m}$ kommen zu etwa 1 % in der Probe vor. Mit Zunahme der Porendurchmesser nehmen auch die jeweiligen prozentualen Anteile zu, mit Ausnahme der Poren mit Größen von 10 bis $15 \mu\text{m}$. Diese sind weniger häufig, als die Poren mit Durchmessern von 5 bis $< 10 \mu\text{m}$. Den größten Porenanteil, d. h. etwa 56 %, bilden Poren, die Durchmesser von mehr als $15 \mu\text{m}$ besitzen.

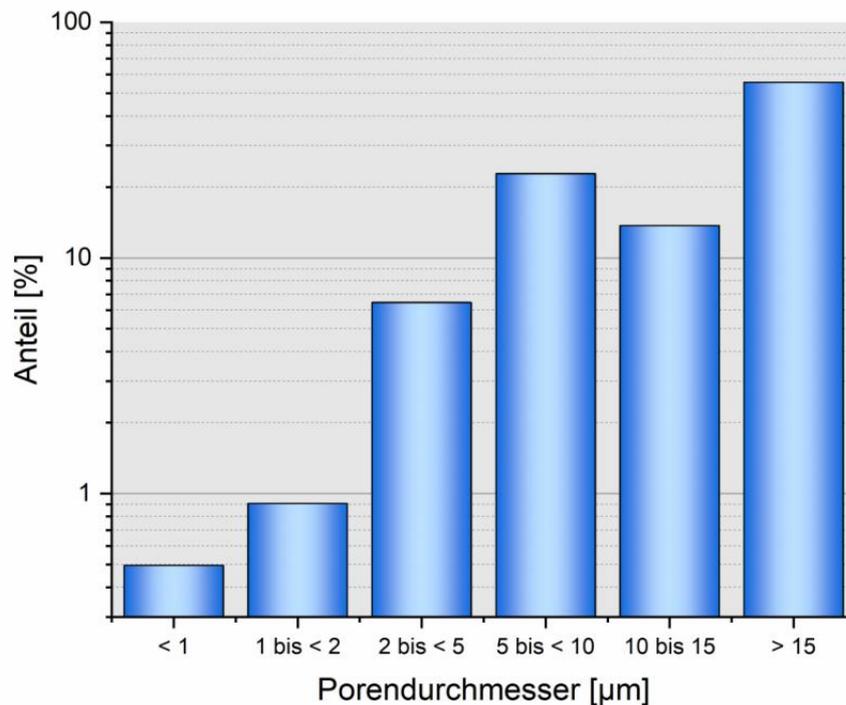


Abb. 6.5: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 1 ohne Zumischung.

Das folgende Säulendiagramm (Abb. 6.6) stellt die Ergebnisse des gesinterten Endprodukts aus Betriebsmasse 1 mit der Zumischung von 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 dar. Ohne Ausnahme ist bei dieser Probe zu sehen, dass mit Zunahme des Porendurchmessers auch der jeweils vorkommende Anteil ansteigt. Poren mit Größen von bis zu $< 5 \mu\text{m}$ kommen in der gesamten Probe nur bis zu etwa 10 % vor. Größere Poren von $5 \mu\text{m}$ bis $< 10 \mu\text{m}$ kommen zu ca. 24 % vor und Poren von $10 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$ sind zu etwa 27 % vertreten. Mengenmäßig den größten Anteil des Porenraums, mit fast 40 %, nehmen Poren mit Durchmessern $> 15 \mu\text{m}$ ein.

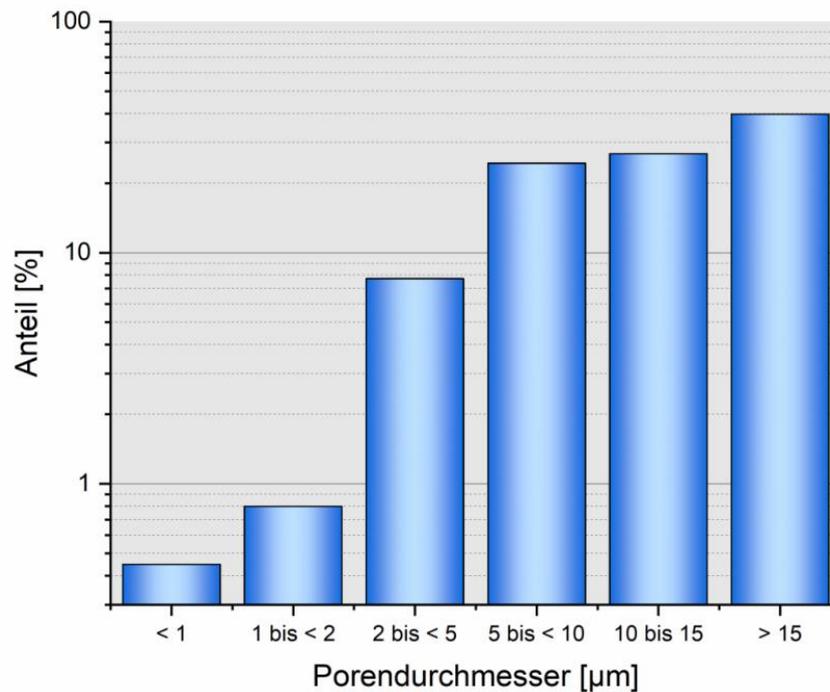


Abb. 6.6: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 1 mit 5 Gew.-% K₂O als K₂CO₃-Zumischung.

Die untenstehende Abbildung (Abb. 6.7) präsentiert die Porengrößenverteilung des gesinterten Endprodukts der Betriebsmasse 1 mit der Zumischung von 2,5 Gew.-% Spodumen. Poren mit Durchmessern von < 1 µm kommen in der Probe, mit weniger als 1 %, vor. Poren mit Durchmessern von 1 µm bis < 2 µm sind zu 1,6 % vertreten. Die größeren Poren treten auch in dieser Probe häufiger auf, so dass Poren ab 2 µm und kleiner 5 µm zu fast 9 % vorkommen, Poren von 5 µm bis < 10 µm kommen in der Keramik zu 23 % vor und bis 15 µm sinkt der Anteil im Vergleich dazu auf einen Anteil von etwa 20 %. Poren mit Durchmessern, die größer als 15 µm sind, kommen in der Probe zu 46 % vor.

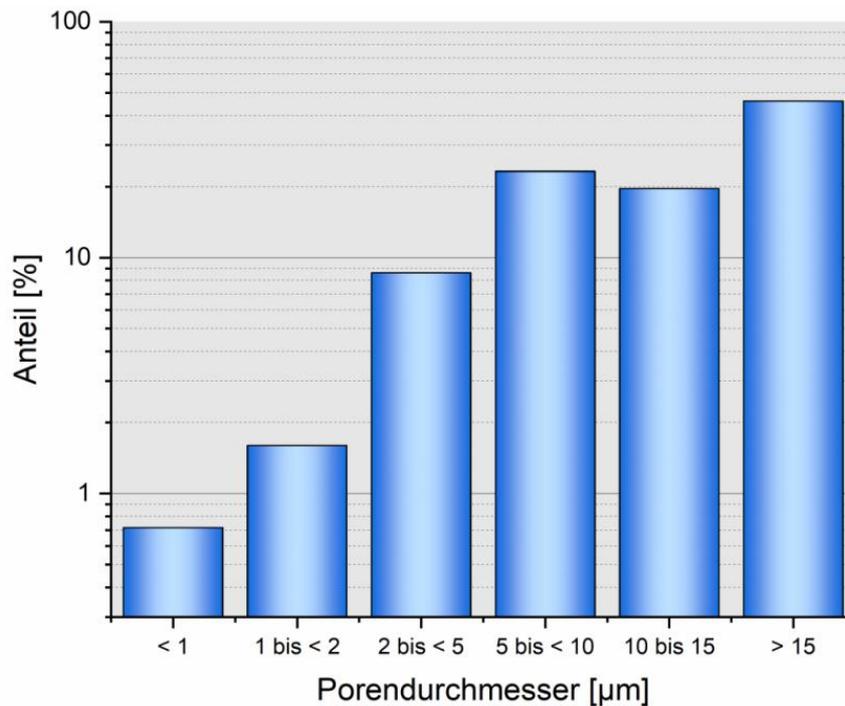


Abb. 6.7: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 1 mit 2,5 Gew.-% Spodumen-Zumischung.

Die prozentuale Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt aus der Betriebsmasse 1 und einer Spodumen-Zumischung von 5 Gew.-% ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Porengrößen bis zu < 5 μm treten in dieser Keramik mit etwa 10,5 % auf. Größere Poren mit Durchmessern von 5 μm bis zu < 10 μm befinden sich zu fast 28 % in dieser hergestellten Probe. Porengrößen von 10 μm bis 15 μm kommen im Vergleich zu den zuletzt genannten seltener vor, mit nur etwa 20 %. Mit fast 42 % existieren Porenräume, die Größen über 15 μm besitzen.

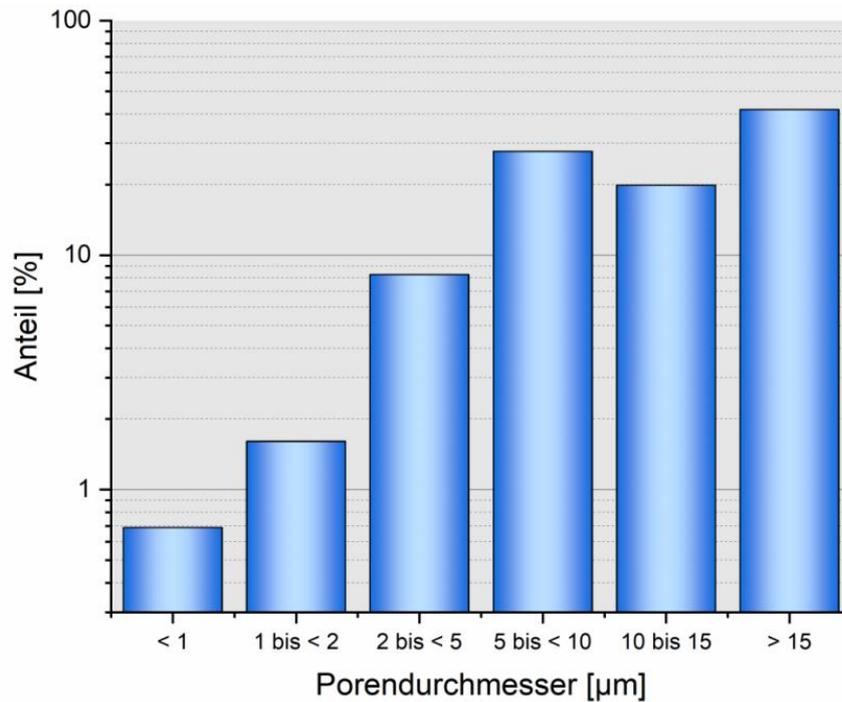


Abb. 6.8: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 1 mit 5 Gew.-% Spodumen-Zumischung.

6.1.3. Bestimmung der Feuchtedehnung

Die untenstehende Tabelle (Tab. 6.4) sowie folgende Abbildung (Abb. 6.9) zeigen für die untersuchten Proben von BM 1 neben der Gesamtporosität die Messergebnisse der Feuchtedehnung. Erkennbar ist, dass die Feuchtedehnung mit der Beimengung von höheren Konzentrationen von K_2O ansteigt, die Porosität hingegen sinkt. Die Zumischung von Spodumen lässt die Feuchtedehnung im Vergleich zur Probe ohne Zumischung geringer werden. Die Konzentration der Spodumen-Zumischung verändert den Grad der Feuchtedehnung unwesentlich.

Tab. 6.4: Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen).

Probe	Gesamtporosität [%]	Feuchtedehnung [%]
BM 1 (1050 °C)		
o.Z.	19,7 ± 0,5	0,032
1 % K ₂ O	23,3 ± 0,2	0,030
2,5 % K ₂ O	22,9 ± 1,6	0,036
5 % K ₂ O	19,8 ± 1,3	0,056
1 % LiAl[Si ₂ O ₆]	21,3 ± 0,5	0,019
2,5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	17,1 ± 0,4	0,012
5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	13,0 ± 0,8	0,017

o.Z.: ohne Zumischung

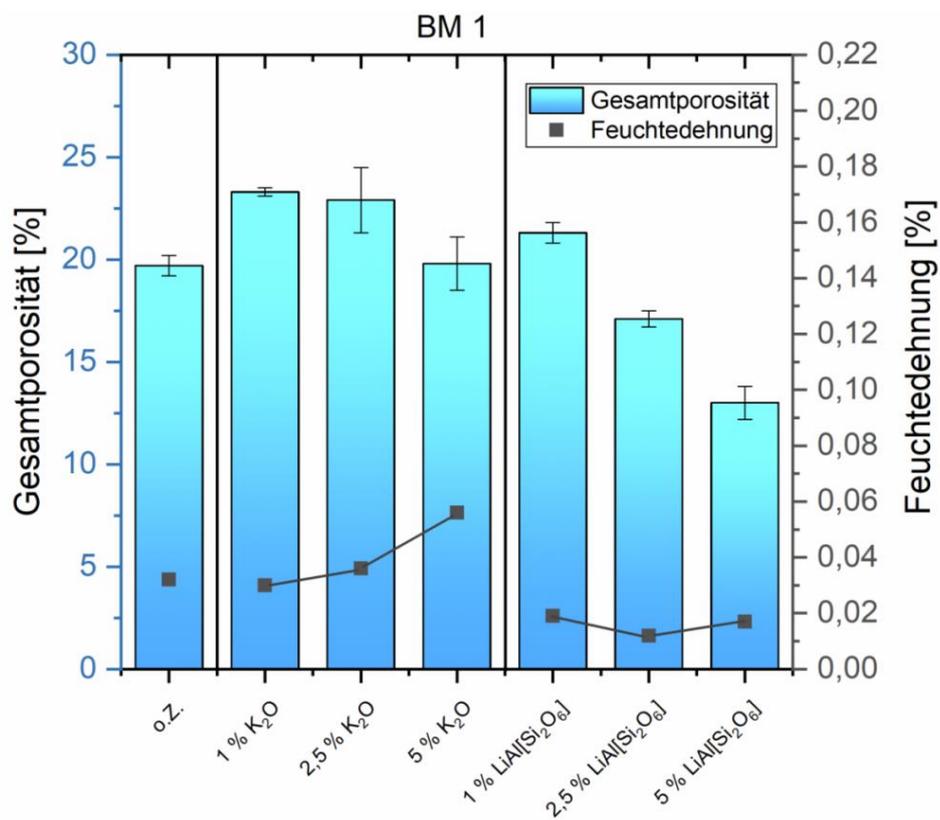


Abb. 6.9: Vergleichsdarstellung der Ergebnisse von Gesamtporosität und Feuchtedehnung von BM 1.

6.2. Endprodukte aus Betriebsmasse 2

6.2.1. Mineralogische Zusammensetzung

(a) Qualitative Phasenanalyse

Die folgende Abbildung (Abb. 6.10) zeigt das Röntgendiffraktogramm der bei 1050 °C gebrannten Probe BM 2. Die qualitativ ermittelten Mineralphasen in dieser Keramik sind Quarz, Hämatit, Spinell (Mg-Fe-Al-Spinell), Plagioklase (Albit, Andesin), Kalifeldspat (Orthoklas) und Mullit.

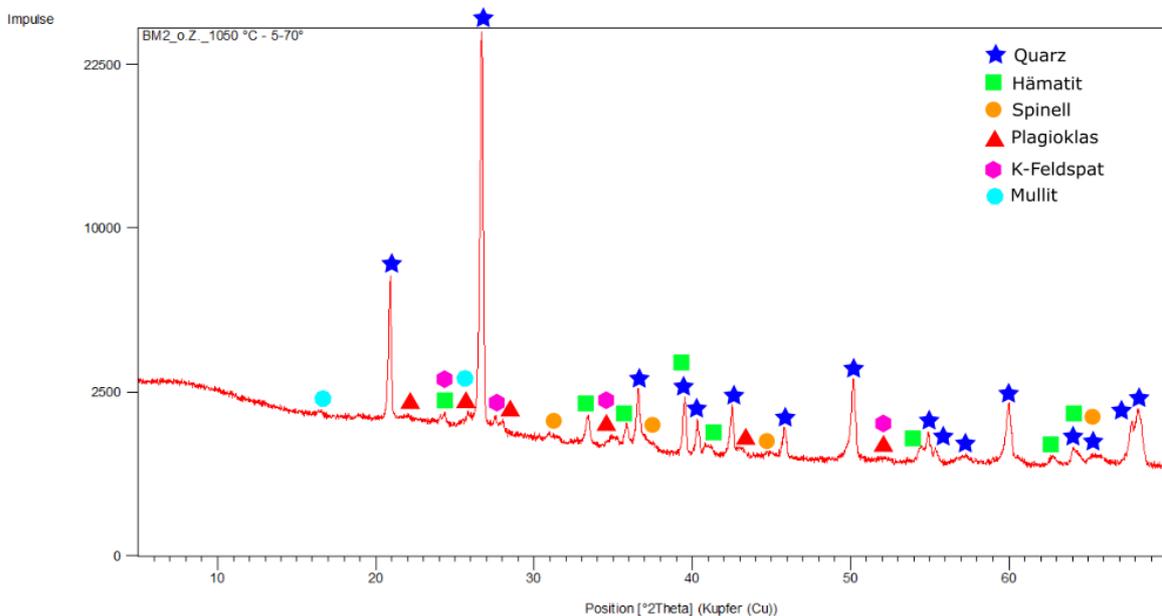


Abb. 6.10: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 1050 °C gebrannten Probe BM 2.

(b) Quantitative Phasenanalyse

Folgende Tabelle (Tab. 6.5) stellt die Ergebnisse der durchgeführten Rietveld-Analyse für die gesinterten Endprodukte aus Betriebsmasse 2 dar.

Im Vorgriff auf die Untersuchungen der Porositäten und Dichten nach dem Garbrand (Kap. 6.2.2.) wurden hier ausschließlich die Phasen derjenigen Proben quantitativ analysiert, bei denen es zu einer Verbesserung der betrachteten Eigenschaften gekommen ist.

Die erste Spalte zeigt die Ergebnisse der gebrannten Probe ohne Zumischung. Dem folgen die Ergebnisse, die aus den Zumischungen mit Spodumen und K_2O als K_2CO_3 mit definierten Konzentrationen resultierten. Bei der Zumischung von Spodumen fällt auf, dass bei den Konzentrationen von 2,5 Gew.-% sowie 5 Gew.-% kein Orthoklas mehr in den Proben vorhanden ist und sich bei einer Zumischungskonzentration von 5 Gew.-% Spodumen gebildet hat. Die Zumischung von K_2O als K_2CO_3 lässt ab 5 Gew.-% die Mineralphase Leucit entstehen.

Tab. 6.5: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung von BM 2 (Brenntemperatur 1050 °C).

BM 2 (1050 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]			K ₂ O als K ₂ CO ₃			
Zumischung [Gew.-%]	---	1	2,5	5	1	2,5	5	10
Plagioklase	3,0	3,2	3,1	2,7	3,9	2,7	3,1	2,2
Kalifeldspat	1,3	1,2	---	---	3,9	6,0	6,0	4,3
Mullit	6,3	5,5	6,8	6,5	3,9	2,8	1,1	< 1
Spinell	4,9	4,9	4,9	6,6	5,4	4,5	4,7	2,2
Hämatit	2,5	2,3	2,6	2,6	2,3	2,1	3,1	1,5
Quarz	43,0	45,2	42,8	39,1	42,6	36,7	37,4	22,0
Leucit	---	---	---	---	---	---	5,6	26,8
Spodumen	---	---	---	2,9	---	---	---	---
amorph	39,0	37,6	39,7	39,6	37,9	45,2	39,0	40,3
RwP	4,9	5,2	5,3	5,3	4,9	4,7	4,6	4,6
GoF	1,8	1,9	1,9	1,9	1,8	1,7	1,6	1,6

o.Z.: ohne Zumischung

6.2.2. Porositäts- und Dichtebestimmung

(a) Physikalische Untersuchungen

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 6.6) stellt die Ergebnisse der physikalisch ermittelten Dichten und Porositäten an den bei 1050 °C gebrannten Proben aus der Betriebsmasse 2 dar. Die erste Zeile zeigt die Ergebnisse der Keramik ohne Zumischung auf. Darunter folgen die Resultate bei definierten Zumischungen. Das gesinterte Endprodukt aus dieser Betriebsmasse besitzt eine Gesamtporosität von 24,5 %. Davon sind 23,4 % offener

Porenraum und 1,1 % geschlossene Poren. Die Rohdichte des Materials beträgt $2,02 \text{ g/cm}^3$ und die Reindichte $2,68 \text{ g/cm}^3$. Die zugemischten Erdalkaliverbindungen (Mg- und Ca-Verbindungen), unabhängig von der Konzentration, erhöhen die Gesamtporosität. Mit Zunahme der Gesamtporosität lässt sich feststellen, dass die Rohdichten in ihren Werten kleiner werden. Die Reindichten bleiben entweder dem vorherigen Wert gleich oder erhöhen sich mit zunehmender Konzentration. Die Zugabe von Alkalien in Form von K-, Na- und Li-Verbindungen ergab unterschiedliche Ergebnisse in der Gesamtporosität. Die Porositätsergebnisse unterscheiden sich durch die gewählte Verbindung, d. h. ob das Zumischungsadditiv als Silikat oder als Karbonat zugemischt wurde. Des Weiteren zeigen sich Unterschiede bei der jeweiligen Zumischungskonzentration. Die Rohdichten korrelieren dabei mit den Gesamtporositäten gemäß der Porositätsformel, wonach die Rohdichte umso höher ist, je geringer die Gesamtporosität ist. Die Reindichten nehmen mit Zunahme der Zugabekonzentration ab. Durch die Zumischungen der Verbindungen als Karbonate konnten zum Teil Porositätssenkungen erzielt werden. So bewirkte die 5 Gew.-%-Zugabe von K_2O als K_2CO_3 eine Senkung der Porosität von 4 %. Die Beimengung von Natriumkarbonat ließ durch die Erhöhung von 1 Gew.-% und 2,5 Gew.-% Na_2O in der Probe die Verringerung des Porenraums um 2 % bzw. 4 % zu. Die Zumischung von Na_2O als Na_2CO_3 mit den Konzentrationen 5 Gew.-% sowie 10 Gew.-% führten hingegen zur Aufschmelzung der Proben. An diesen Proben wurden folglich keine Dichte- und Porositätsbestimmungen durchgeführt, was in der entsprechenden Tabelle (Tab. 6.6) sowie Grafik (Abb. 6.11) vermerkt wurde. Die Zugabe von Li_2O als Li_2CO_3 in die Betriebsmasse 2, gleich der gewählten Konzentration, konnte die Gesamtporosität nicht senken. Die Beimengung der Alkali-Verbindungen als Silikate brachte in einigen Fällen eine Senkung der Porosität mit sich. Eine deutliche Verringerung der Gesamtporosität konnten Natriumorthosilikat (2,5 Gew.-% und 5 Gew.-%) sowie Spodumen (5 Gew.-%) in dem gesinterten Endprodukt erzielen. Die Zugabe von 2,5 Gew.-% Natriumorthosilikat bewirkte eine Porositätssenkung von 4 % und die Zumischung von 5 Gew.-% desselben konnte die Gesamtporosität um 3 % senken. Die Zugabe von 5 Gew.-% Spodumen erzielte eine Senkung der Porosität um etwa 3 %.

Tab. 6.6: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 2 (Brennkurve 1050 °C), gerundete Werte.

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.- %]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamt- porosität [%]
ohne Zumischung	---	2,02 ± 0,03	2,68	23,4 ± 1,2	1,1 ± 0,2	24,5 ± 1,1
MgCO ₃ / MgO	1	1,95 ± 0,03	2,67	26,0 ± 0,7	1,3 ± 0,5	27,3 ± 1,2
	2,5	1,90 ± 0,02	2,70	28,1 ± 0,6	1,7 ± 0,1	29,8 ± 0,7
	5	1,78 ± 0,03	2,71	32,8 ± 0,6	1,3 ± 0,4	34,1 ± 0,9
	10	1,62 ± 0,01	2,74	39,4 ± 0,8	1,3 ± 0,3	40,8 ± 0,5
CaCO ₃ / CaO	1	1,90 ± 0,03	2,68	28,3 ± 1,1	1,0 ± 0	29,3 ± 1,1
	2,5	1,80 ± 0	2,71	31,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	33,6 ± 0
	5	1,76 ± 0,01	2,72	33,9 ± 0,5	1,2 ± 0,2	35,1 ± 0,3
	10	1,67 ± 0,02	2,75	37,8 ± 0,7	1,6 ± 0,1	39,4 ± 0,9
Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]/ MgSiO ₃	1	1,96 ± 0,06	2,68	26,4 ± 2,0	0,7 ± 0,3	27,1 ± 2,3
	2,5	1,94 ± 0,03	2,69	26,8 ± 1,0	1,1 ± 0,1	27,9 ± 1,1
	5	1,99 ± 0,02	2,70	25,2 ± 0,8	1,0 ± 0,1	26,2 ± 0,9
	10	2,00 ± 0,04	2,70	24,8 ± 1,5	1,0 ± 0,2	25,9 ± 1,3
CaSiO ₃	1	1,97 ± 0,03	2,68	25,6 ± 0,9	0,7 ± 0,4	26,3 ± 1,3
	2,5	1,93 ± 0,02	2,68	27,2 ± 0,4	0,8 ± 0,2	27,9 ± 0,6
	5	1,92 ± 0,04	2,68	27,5 ± 1,2	1,0 ± 0,1	28,5 ± 1,3
	10	1,86 ± 0,03	2,69	29,5 ± 1,2	1,3 ± 0,1	30,8 ± 1,1
K ₂ CO ₃ / K ₂ O	1	1,98 ± 0,01	2,69	24,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2	26,6 ± 0,4
	2,5	2,03 ± 0,02	2,67	22,6 ± 1,0	1,5 ± 0,2	24,1 ± 0,8
	5	2,10 ± 0,03	2,64	19,2 ± 1,0	1,2 ± 0,1	20,5 ± 1,1
	10	1,84 ± 0,04	2,57	26,5 ± 1,5	1,9 ± 0,2	28,4 ± 1,4
Na ₂ CO ₃ / Na ₂ O	1	2,04 ± 0,04	2,63	21,6 ± 1,4	0,6 ± 0,1	22,2 ± 1,5
	2,5	2,07 ± 0,03	2,61	20,2 ± 0,9	0,5 ± 0,1	20,7 ± 1,0
	5	---	---	Proben geschmolzen		---
	10	---	---	Proben geschmolzen		---
Li ₂ CO ₃ / Li ₂ O	1	1,97 ± 0,01	2,62	23,8 ± 0,1	1,1 ± 0,6	24,9 ± 0,5
	2,5	1,73 ± 0,02	2,55	30,6 ± 0,4	1,6 ± 0,2	32,1 ± 0,6
	5	1,61 ± 0,03	2,46	32,7 ± 1,0	1,9 ± 0,2	34,6 ± 1,1
K ₂ SiO ₃	1	1,99 ± 0,03	2,67	24,1 ± 1,3	1,6 ± 0,1	25,7 ± 1,2
	2,5	1,96 ± 0,02	2,66	25,1 ± 1,0	1,4 ± 0,4	26,5 ± 0,6
	5	1,95 ± 0	2,62	24,9 ± 0,4	0,6 ± 0,3	25,5 ± 0,2
	10	1,95 ± 0,01	2,59	24,2 ± 0	0,2 ± 0,2	24,4 ± 0,2
Na ₄ SiO ₄	1	1,97 ± 0,03	2,67	25,0 ± 1,3	1,4 ± 0	26,5 ± 1,3
	2,5	2,13 ± 0	2,66	18,9 ± 0,6	1,2 ± 0,3	20,1 ± 0,3
	5	2,07 ± 0	2,64	19,5 ± 0,2	1,9 ± 0,1	21,4 ± 0,3
	10	1,96 ± 0,01	2,54	0,7 ± 0	22,0 ± 0,4	22,7 ± 0,4
LiAl[Si ₂ O ₆]	1	2,00 ± 0,03	2,67	23,7 ± 1,3	1,3 ± 0,3	25,0 ± 1,1
	2,5	2,03 ± 0,05	2,65	22,6 ± 1,9	0,6 ± 0,1	23,2 ± 2,0
	5	2,06 ± 0,01	2,63	21,3 ± 0,4	0,4 ± 0,1	21,7 ± 0,5

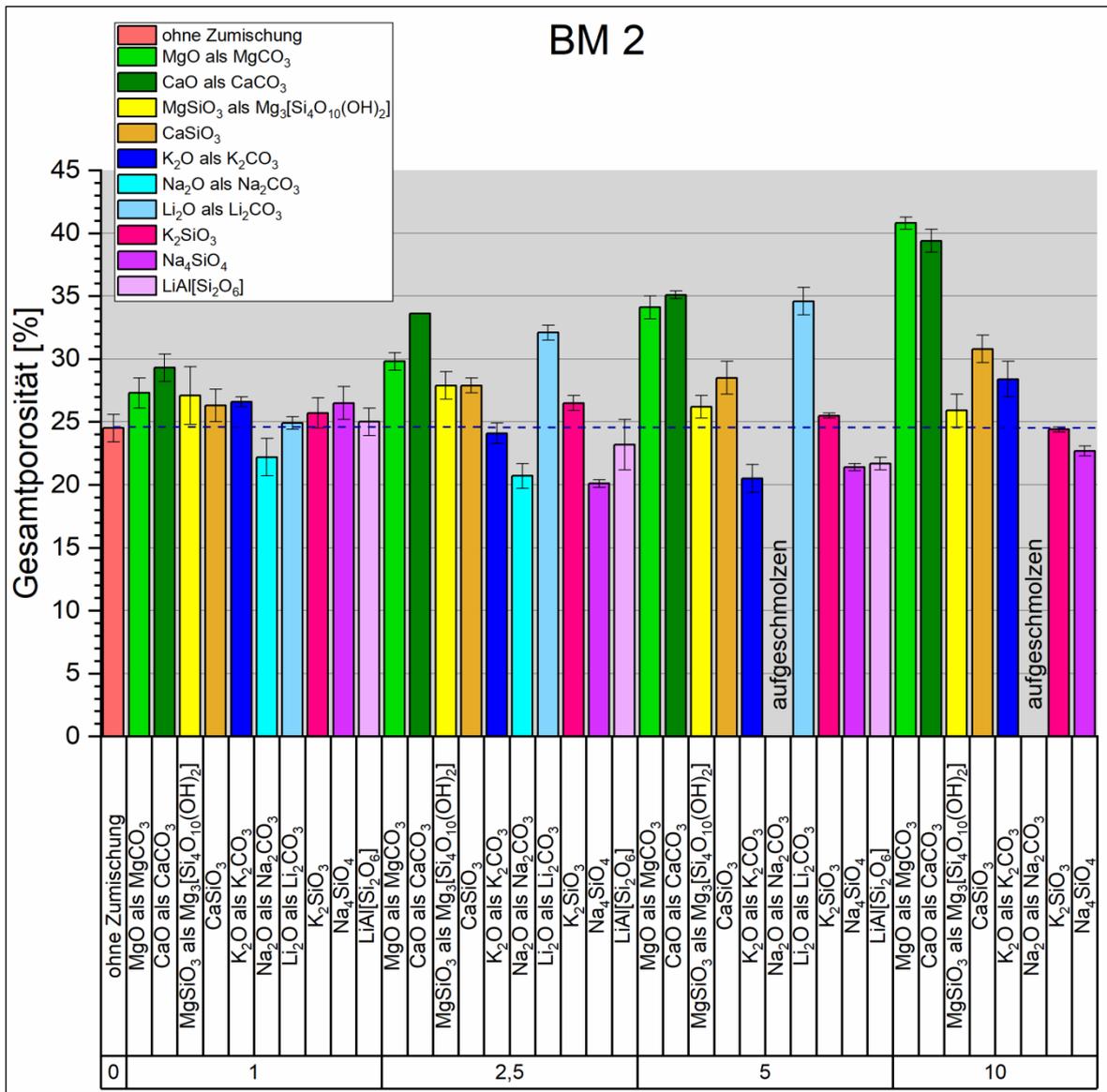


Abb. 6.11: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 6.6. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben.

(b) Optische Porosimetrie und Porengrößenverteilung

Die optische Porosimetrie und die Untersuchung der Porengrößenverteilung an den gesinterten Endprodukten der Betriebsmasse 2 wurden an ausgewählten Proben durchgeführt. Die optische Porositätsbestimmung erfolgte an den Keramiken, denen K₂O als K₂CO₃ (1 – 10 Gew.-%) und Spodumen (1 – 5 Gew.-%) zum Rohstoff zugegeben wurden. Zum Vergleich wurde zudem die gebrannte Betriebsmasse 2 ohne Zumischung optisch analysiert. Die untenstehende Tabelle (Tab. 6.7) stellt die optisch sowie physikalisch ermittelten Porositätswerte dar. Der Vergleich beider Bestimmungsmethoden zeigt sehr ähnliche Ergebnisse. Die größte Abweichung beträgt 1,6 % bei der Zumischung von 5 Gew.-% K₂O als K₂CO₃.

Tab. 6.7: Ergebnisse mit Standardabweichungen der physikalisch und optisch ermittelten Porositäten der gesinterten Endprodukte aus BM 2.

Rohstoff (Brenntemperatur)	Zumischung (Einwaage/nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Gesamtporosität physikalisch [%]	Gesamtporosität optisch [%]
BM 2 (1050 °C)	ohne Zumischung	---	24,5 ± 1,1	24,9 ± 0,6
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	1	26,6 ± 0,4	27,1 ± 0,1
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	2,5	24,1 ± 0,8	23,9 ± 0,9
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	5	20,5 ± 1,1	22,1 ± 0,9
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	10	28,4 ± 1,4	29,8 ± 0,8
	LiAl[Si ₂ O ₆]	1	25,0 ± 1,1	26,2 ± 0,5
	LiAl[Si ₂ O ₆]	2,5	23,2 ± 2,0	24,1 ± 0,6
	LiAl[Si ₂ O ₆]	5	21,7 ± 0,5	22,3 ± 0,2

Die folgenden REM-Aufnahmen (Abb. 6.12) zeigen denselben Schliffausschnitt des gesinterten Endprodukts der Betriebsmasse 2 ohne Zumischung (BSE-Bild links) und daneben das mittels „ImageJ“ ausgewertete rot eingefärbte Bild (BSE-Bild rechts). Das dargestellte Gefüge zeigt sich in 500-facher Vergrößerung. Die Poren sind zum Teil vielfach miteinander verbunden, wobei nur wenige isometrische Porenformen ausgebildet sind. Der dargestellte Ausschnitt weist eine Gesamtporosität von 24,7 % auf.

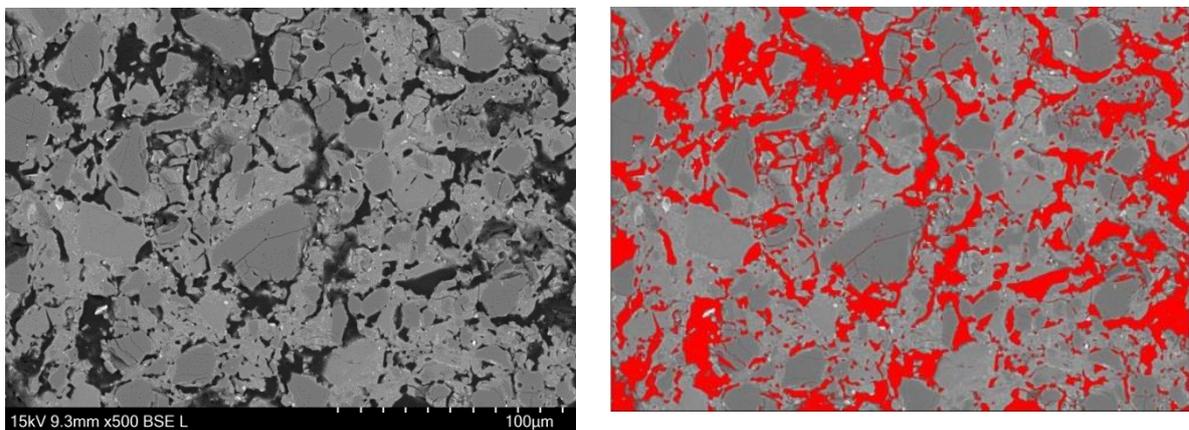


Abb. 6.12: Darstellung der Mikrostruktur von BM 2, ohne Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 24,7 %.

Einen weiteren Schliffausschnitt zeigt die folgende Abbildung (Abb. 6.13). Dabei handelt es sich um die Probe, der 5 Gew.-% K₂O als K₂CO₃ zugemischt wurde. Der Vergleich zu Abbildung 6.12 zeigt, dass die Anzahl der vorhandenen Poren abnimmt, diese aber durchschnittlich ein größeres Volumen aufweisen und die Verzweigung untereinander

abgenommen hat. Der optisch ermittelte Porenanteil für diesen Ausschnitt beträgt 20,9 %. Die durchschnittliche Gesamtporosität (optisch ermittelt) dieser Probe liegt bei 22,1 %.

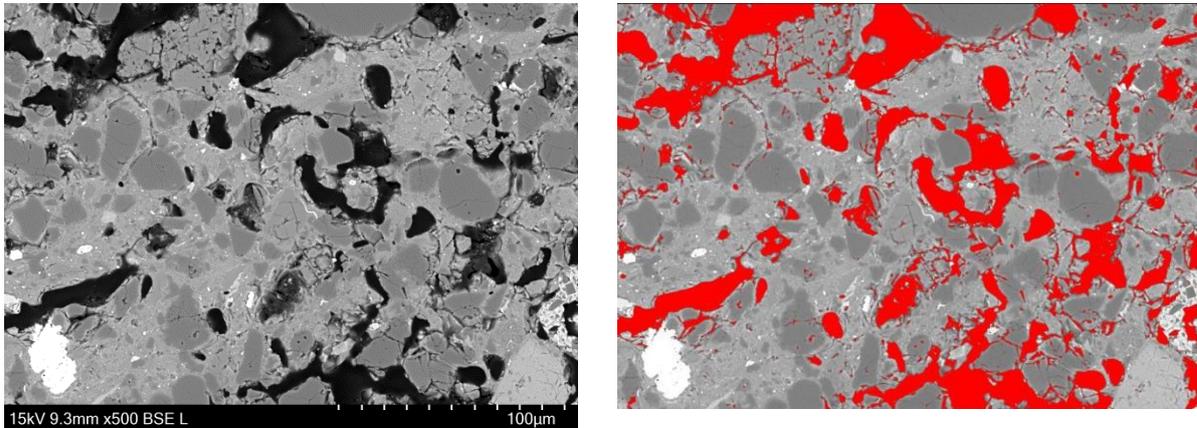


Abb. 6.13: Darstellung der Mikrostruktur von BM 2, mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 20,9 %.

Die Analyse der Porengrößenverteilung wurde an ausgewählten Proben, bezogen auf die Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung, vorgenommen. Wobei die Messwerte dieser beiden Parameter die gesetzten Obergrenzen nicht überschreiten durften. Für Betriebsmasse 2 traf dies für das gesinterte Endprodukt, dem 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 zugemischt wurde, zu. Die genannte Keramik wurde bei 1050 °C gesintert.

Die nachfolgende Grafik (Abb. 6.14) zeigt die Porengrößenverteilung der bei 1050 °C gebrannten Betriebsmasse 2 mit der 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung. Auffällig ist der Trend, dass mit Zunahme des Porendurchmessers auch der jeweilige prozentuale Anteil ansteigt. Anhand der Analyse kann festgestellt werden, dass weniger als 1 % des Porenanteils einen Durchmesser von $< 1 \mu m$ besitzt. Porendurchmesser mit Größen von $1 \mu m$ bis $< 2 \mu m$ treten ebenfalls zu weniger als 1 % in der gesinterten Probe auf. Poren von 2 bis zu $< 5 \mu m$ kommen in der Probe zu etwa 2 % vor. Porengrößen mit 5 bis $< 10 \mu m$ und 10 bis $15 \mu m$ sind zu ca. 3,8 % und fast zu 8 % vertreten. Den größten Anteil an Poren machen jene mit Durchmessern von $> 15 \mu m$ mit 85 % aus.

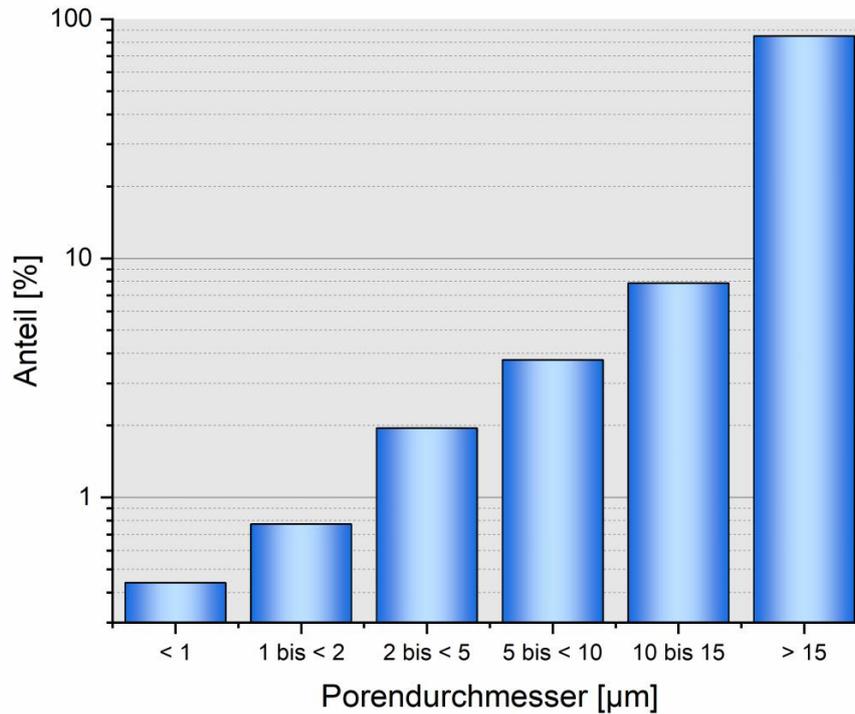


Abb. 6.14: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 2 mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung.

6.2.3. Bestimmung der Feuchtedehnung

Bei Probe BM 2 (Tab. 6.8 und Abb. 6.15) führten die Zumischungen, unabhängig von der Zumischungskonzentration, zur Senkung der Feuchtedehnung. Die 5 Gew.-%-Zumischungen senken die Feuchtedehnung deutlich. Im Allgemeinen fällt auf, dass bei dieser Probe durchaus ein Abwärtstrend der Feuchtedehnung und zugleich eine Abnahme der Porosität zu verzeichnen ist. Die gemessenen Werte der Feuchtedehnung liegen bei allen Proben im Bereich, bei dem es zu keinen Schäden, anhand von Mikrorissen, in der Keramik kommt.

Tab. 6.8: Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen).

Probe	Gesamtporosität [%]	Feuchtedehnung [%]
BM 2 (1050 °C)		
o.Z.	24,5 ± 1,1	0,051
1 % K ₂ O	26,6 ± 0,4	0,040
2,5 % K ₂ O	24,1 ± 0,8	0,040
5 % K ₂ O	20,5 ± 1,1	0,035
1 % LiAl[Si ₂ O ₆]	25,0 ± 1,1	0,025
2,5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	23,2 ± 2,0	0,027
5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	21,7 ± 0,5	0,005

o.Z.: ohne Zumischung

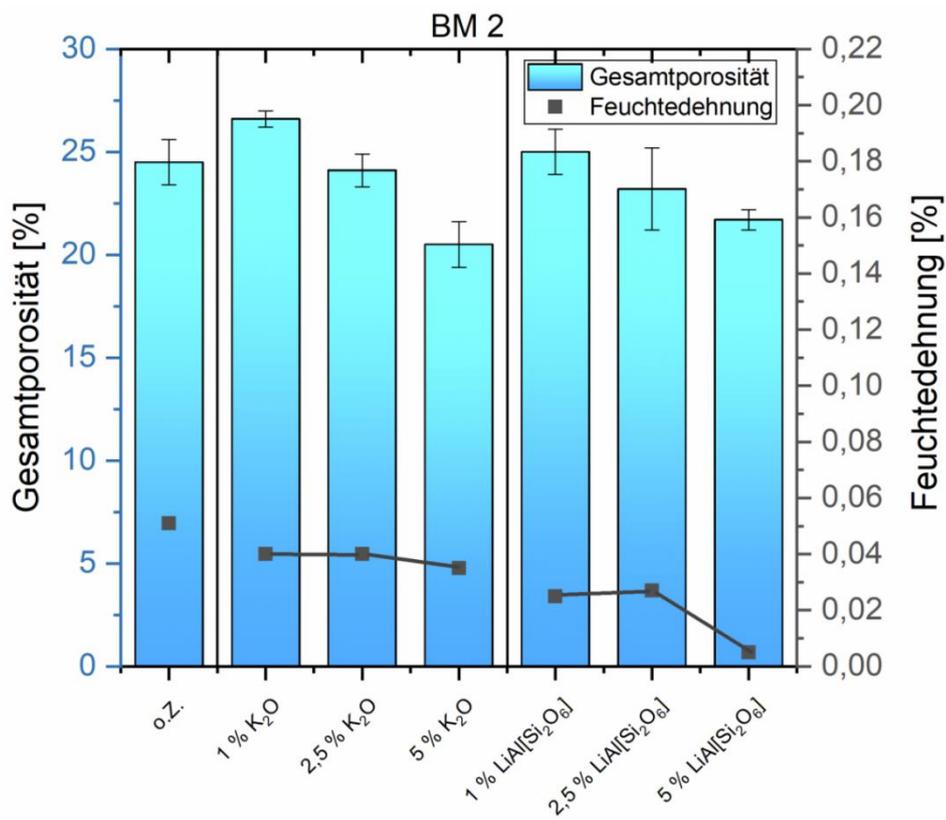


Abb. 6.15: Vergleichsdarstellung der Ergebnisse von Gesamtporosität und Feuchtedehnung von BM 2.

6.3. Endprodukte aus Betriebsmasse 3

6.3.1. Mineralogische Zusammensetzung

(a) Qualitative Phasenanalyse

Das untenstehende Röntgendiffraktogramm der Betriebsmasse 3 (Abb. 6.16) stellt die Mineralphasen dar, die in dem bei 975 °C gesinterten Endprodukt vorliegen. Folgende Minerale sind vertreten: Quarz, Hämatit, Mg-Fe-Al-Spinell, Kalifeldspat (Mikroclin) und Illit/Muscovit.

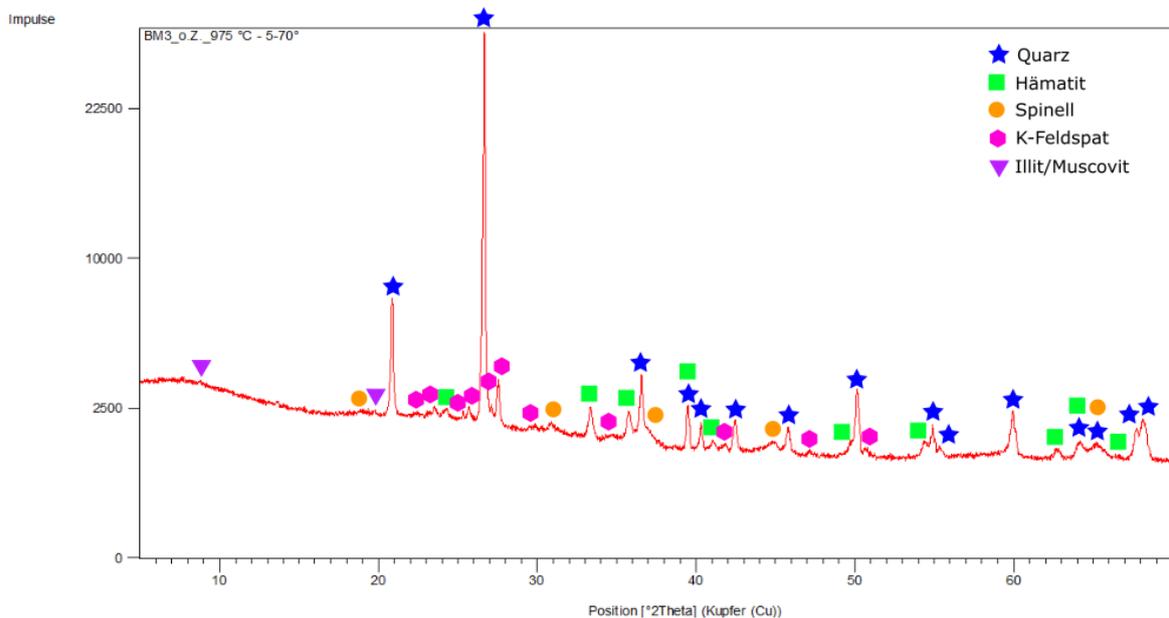


Abb. 6.16: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 975 °C gebrannten Probe BM 3.

(b) Quantitative Phasenanalyse

Die quantitative Phasenanalyse wurde für acht Proben ohne und mit Zumischungen durchgeführt.

Im Vorgriff auf die Untersuchungen der Porositäten und Dichten nach dem Garbrand (Kap. 6.3.2.) wurden hier ausschließlich die Phasen derjenigen Proben quantitativ analysiert, bei denen es zu einer Verbesserung der betrachteten Eigenschaften gekommen ist.

Der folgenden Tabelle (Tab. 6.9) sind die Ergebnisse der Rietveld-Analysen zu entnehmen. Alle Proben wurden bei 975 °C mit identischer Brennkurve gesintert. Die erste Ergebnisspalte zeigt den quantitativen Phasenbestand der gesinterten Betriebsmasse 3 ohne Zumischung. Die nachfolgenden Spalten präsentieren die Analysewerte mit der Zugabe von Spodumen und Kaliumoxid, als Kaliumkarbonat zugemischt, bei unterschiedlichen Konzentrationen. Durch die Beimengung des Lithiumaluminiumsilikats bilden sich keine neuen Mineralphasen aus. Die Erhöhung des K₂O-Gehaltes um 10 Gew.-% in der Probe hingegen, lässt die Phasen Leucit und KAlSiO₄ in der Keramik entstehen.

Tab. 6.9: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung von BM 3 (Brenntemperatur 975 °C).

BM 3 (975 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]			K ₂ O als K ₂ CO ₃			
Zumischung [Gew.-%]	---	1	2,5	5	1	2,5	5	10
Plagioklase	---	---	---	---	---	---	---	---
Kalifeldspat	8,6	8,4	8,2	8,0	11,0	10,8	12,0	8,8
Hämatit	3,5	3,3	3,2	3,0	3,6	3,3	2,9	1,6
Quarz	30,8	31,1	27,0	26,5	29,7	30,7	26,7	17,9
Spinell	7,7	8,8	7,3	6,9	7,6	6,6	2,2	1,5
Illit/Muscovit	2,9	3,2	2,8	1,7	4,4	5,7	8,5	8,4
Leucit	---	---	---	---	---	---	---	7,4
KAlSiO ₄	---	---	---	---	---	---	---	17,4
amorph	46,5	45,2	51,5	53,9	43,6	42,9	47,7	36,9
RwP	4,0	4,5	4,4	4,5	4,6	4,3	4,4	3,9
GoF	1,7	1,9	1,9	1,9	2,0	1,8	1,9	1,6

o.Z.: ohne Zumischung

6.3.2. Porositäts- und Dichtebestimmung

(a) Physikalische Untersuchungen

Die folgende Tabelle (Tab. 6.10) stellt die Ergebnisse der physikalisch ermittelten Dichten und Porositäten an den bei 975 °C gebrannten Proben aus der Betriebsmasse 3 dar. In der ersten Zeile stehen die aus den Versuchen ermittelten Ergebnisse der Keramikprobe

ohne Zugabe einer Alkali- oder Erdalkaliverbindung. Denen folgen die Resultate mit den zuvor ausgewählten Alkaliverbindungen in definierten Konzentrationen. Das gesinterte Endprodukt aus Betriebsmasse 3 besitzt ohne Zumischung eine Gesamtporosität von 21,6 %. Davon beträgt die offene Porosität 20,6 % und die geschlossene Porosität macht 1 % aus. Die Rohdichte liegt bei $2,12 \text{ g/cm}^3$ und die Reindichte beträgt $2,70 \text{ g/cm}^3$. Dieser Betriebsmasse wurden ausschließlich Alkaliverbindungen zugemischt. Dabei handelte es sich um K_2O als K_2CO_3 und Spodumen in verschiedenen Konzentrationen. Anhand der Ergebnisse der Gesamtporosität wird ersichtlich, dass die Zugabe, unabhängig von der gewählten Konzentration von K_2O als K_2CO_3 zur Senkung der Porosität führte. Spodumen hingegen bewirkte das Gegenteil insofern, dass durch die Zumischung dieser Verbindung die Gesamtporosität der gesinterten Proben erhöht wurde. Allerdings wird bei den Ergebnissen auch deutlich, dass mit Zunahme der zugegebenen Spodumenkonzentration die Gesamtporosität sinkt. Bei Betrachtung der Reindichten fällt auf, dass mit Erhöhung der Zugabekonzentration der Alkaliverbindungen diese abnimmt.

Tab. 6.10: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 3 (Brennkurve $975 \text{ }^\circ\text{C}$), gerundete Werte.

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm^3]	Rein- dichte [g/cm^3]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamt- porosität [%]
ohne Zumischung	---	$2,12 \pm 0,02$	2,70	$20,6 \pm 1,2$	$1,0 \pm 0,5$	$21,6 \pm 0,7$
K_2CO_3 / K_2O	1	$2,12 \pm 0,02$	2,66	$19,9 \pm 0,6$	$0,5 \pm 0,1$	$20,3 \pm 0,7$
	2,5	$2,16 \pm 0,02$	2,65	$17,2 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,1$	$18,5 \pm 0,7$
	5	$2,18 \pm 0,01$	2,64	$16,7 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,1$	$17,5 \pm 0,5$
	10	$2,03 \pm 0,01$	2,56	$20,3 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,2$	$21,0 \pm 0,4$
$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	1	$2,03 \pm 0,02$	2,68	$22,9 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,1$	$24,2 \pm 0,6$
	2,5	$2,05 \pm 0,02$	2,67	$21,7 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0$	$23,1 \pm 0,6$
	5	$2,06 \pm 0$	2,66	$21,5 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$22,7 \pm 0$

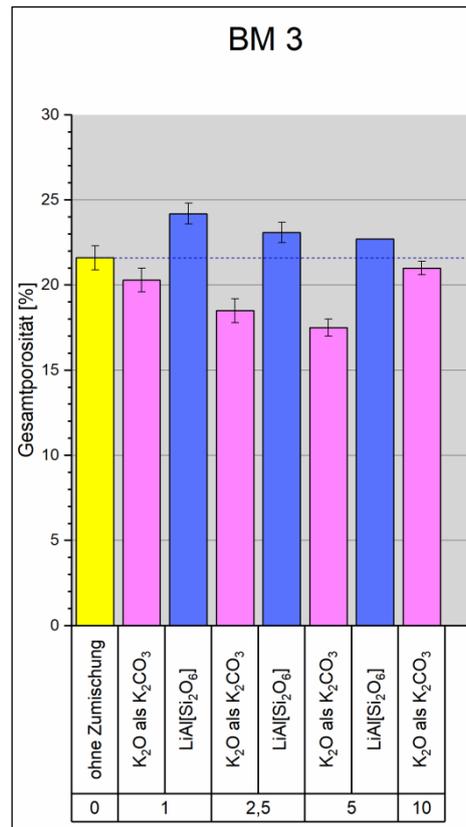


Abb. 6.17: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 6.10. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben.

(b) Optische Porosimetrie und Porengrößenverteilung

Die Analysen zur optischen Porosimetrie wurden an den gesinterten Proben der Betriebsmasse 3, denen K₂O als K₂CO₃ (1 – 10 Gew.-%) und Spodumen (1 – 5 Gew.-%) zugemischt wurden, durchgeführt. Als Referenzprobe dazu diente die gesinterte Betriebsmasse 3 ohne Zugabe einer zusätzlichen Verbindung. Die nachfolgende Tabelle (Tab. 6.11) zeigt die Ergebnisse der optisch sowie physikalisch bestimmten Gesamtporositäten im Vergleich. Beide Bestimmungsmethoden zur Ermittlung der Gesamtporosität zeigen ähnliche Ergebnisse. Die größte Abweichung, die sich im Vergleich der optisch bestimmten Porosität und der physikalisch bestimmten Gesamtporosität ergab, beträgt 1,7 % bei der Zumischung von 5 Gew.-% LiAl[Si₂O₆].

Tab. 6.11: Ergebnisse mit Standardabweichungen der physikalisch und optisch ermittelten Porositäten der gesinterten Endprodukte aus BM 3.

Rohstoff (Brenntemperatur)	Zumischung (Einwaage/nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Gesamtporosität physikalisch [%]	Gesamtporosität optisch [%]
BM 3 (975 °C)	ohne Zumischung	---	21,6 ± 0,7	21,9 ± 0,7
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	1	20,3 ± 0,7	20,9 ± 0,2
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	2,5	18,5 ± 0,7	18,7 ± 0,2
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	5	17,5 ± 0,5	18,0 ± 0,2
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	10	21,0 ± 0,4	20,6 ± 0,4
	LiAl[Si ₂ O ₆]	1	24,2 ± 0,6	24,8 ± 0,1
	LiAl[Si ₂ O ₆]	2,5	23,1 ± 0,6	23,7 ± 0,4
	LiAl[Si ₂ O ₆]	5	22,7 ± 0	24,4 ± 0,8

Die untenstehenden BSE-Aufnahmen (Abb. 6.18) zeigen zum einen den Schliffausschnitt der gesinterten Betriebsmasse 3 ohne Zumischung (BSE-Bild links) und zum anderen den selben Probenausschnitt, mithilfe von „ImageJ“ analysiert. Der Porenraum ist daher rot eingefärbt (BSE-Bild rechts). Das dargestellte Gefüge zeigt viele kleine Poren, meist in länglicher und schmaler Gestalt, die stark miteinander verbunden sind. Für den gezeigten Ausschnitt dieses Anschliffes wurde eine Gesamtporosität von 22,2 % optisch ermittelt.

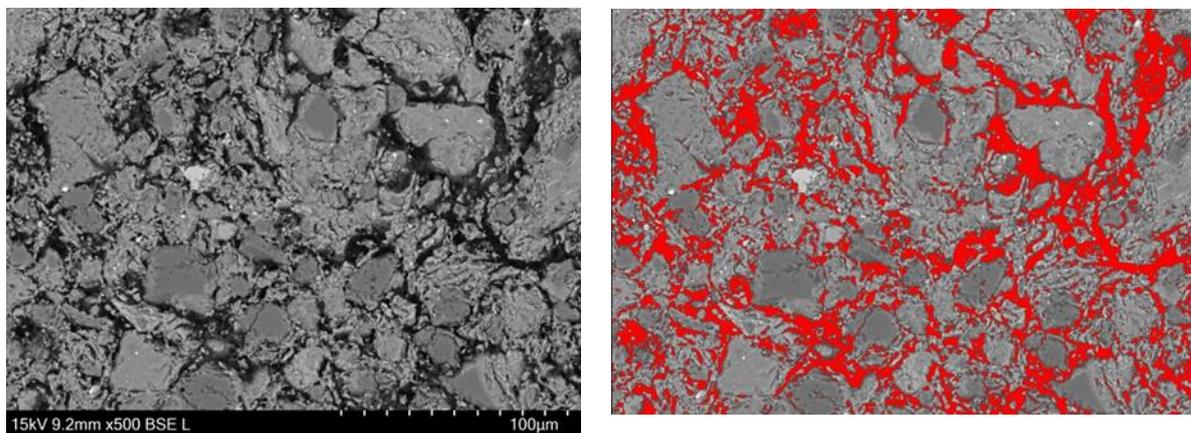


Abb. 6.18: Darstellung der Mikrostruktur von BM 3, ohne Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 22,2 %.

Die nachfolgende Abbildung (Abb. 6.19) präsentiert die Mikrostruktur der gebrannten Betriebsmasse 3, der 5 Gew.-% K₂O als K₂CO₃ zugegeben wurde. Mithilfe der optischen Bestimmungsmethode wurde für diesen Schliffausschnitt ein Porenanteil von 17,7 % ermittelt. Durchschnittlich konnte anhand des Probenanschliffs eine Gesamtporosität von 18,0 % für diese Keramikprobe bestimmt werden. Mithilfe der Zumischung gelang es, die

Gesamtporosität zu senken. Gut erkennbar ist im Vergleich zu Abbildung 6.18 (ohne Zumischung), dass der Grad der Porenverzweigung deutlich, durch die größere Verdichtungswirkung des zusätzlich beigefügten K_2O , abgenommen hat.

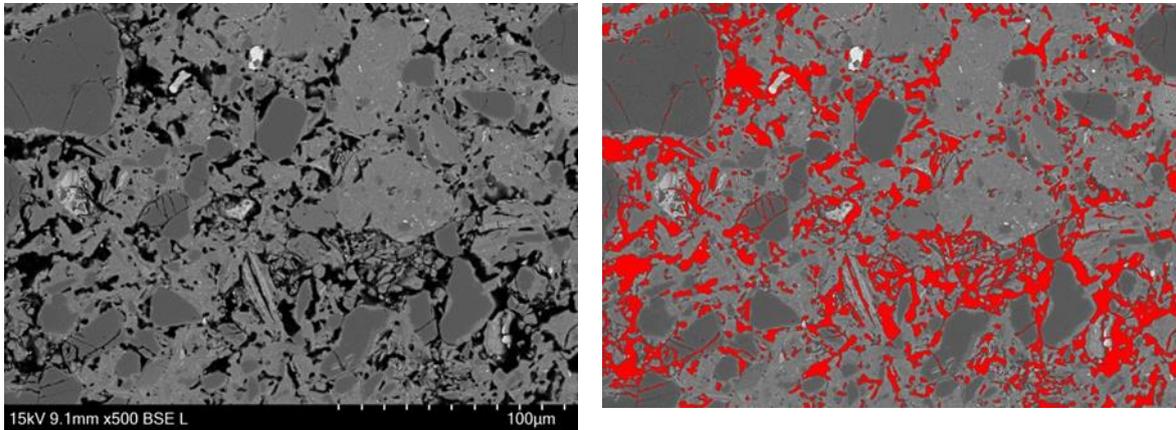


Abb. 6.19: Darstellung der Mikrostruktur von BM 3, mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 17,7 %.

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung sollte, wie bereits bei den vorherigen Betriebsmassen, nur an ausgewählten Proben durchgeführt werden. Auch in diesem Fall war die Voraussetzung dafür, dass die ermittelten Ergebnisse für Gesamtporosität und Feuchtedehnung die gesetzten Obergrenzen nicht überstreiten durften. Das Kriterium konnte bei dem verwendeten Rohstoff und den angewandten Brennbedingungen allerdings keine Probe erfüllen. Somit wurde die Verteilung der Porengrößen in diesem Arbeitskapitel nicht untersucht.

6.3.3. Bestimmung der Feuchtedehnung

Betriebsmasse 3 zeigt stark erhöhte Feuchtedehnungswerte (Tab. 6.12 und Abb. 6.20). Der gesinterte Rohstoff ohne Zumischung besitzt einen FD-Wert von 0,195 %. Die Zumischung von K_2O kann die Feuchtedehnung der Probe nur zum Teil senken. Die Zumischung von 1 Gew.-% K_2O verschlechtert die Feuchtedehnung zunächst. Die 2,5 Gew.-% K_2O -Zugabe erreicht eine Senkung der Feuchtedehnung, die bei der 5 Gew.-% K_2O -Zumischung allerdings wieder ansteigt. Eine deutliche Senkung der Feuchtedehnung ist bei der Zumischung von Spodumen in der Probe erkennbar. Allerdings konnte nur mit der 5 Gew.-% Spodumen-Zumischung eine geringe Feuchtedehnung der Probe (0,053 %) erreicht werden, die nicht im kritischen Bereich liegt. Die Porosität hat sich im Vergleich zur Feuchtedehnung mit der Zumischung von Spodumen verschlechtert.

Tab. 6.12: Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen).

Probe	Gesamtporosität [%]	Feuchtedehnung [%]
BM 3 (975 °C)		
o.Z.	21,6 ± 0,7	0,195
1 % K ₂ O	20,3 ± 0,7	0,201
2,5 % K ₂ O	18,5 ± 0,7	0,168
5 % K ₂ O	17,5 ± 0,5	0,198
1 % LiAl[Si ₂ O ₆]	24,2 ± 0,6	0,139
2,5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	23,1 ± 0,6	0,088
5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	22,7 ± 0	0,053

o.Z.: ohne Zumischung

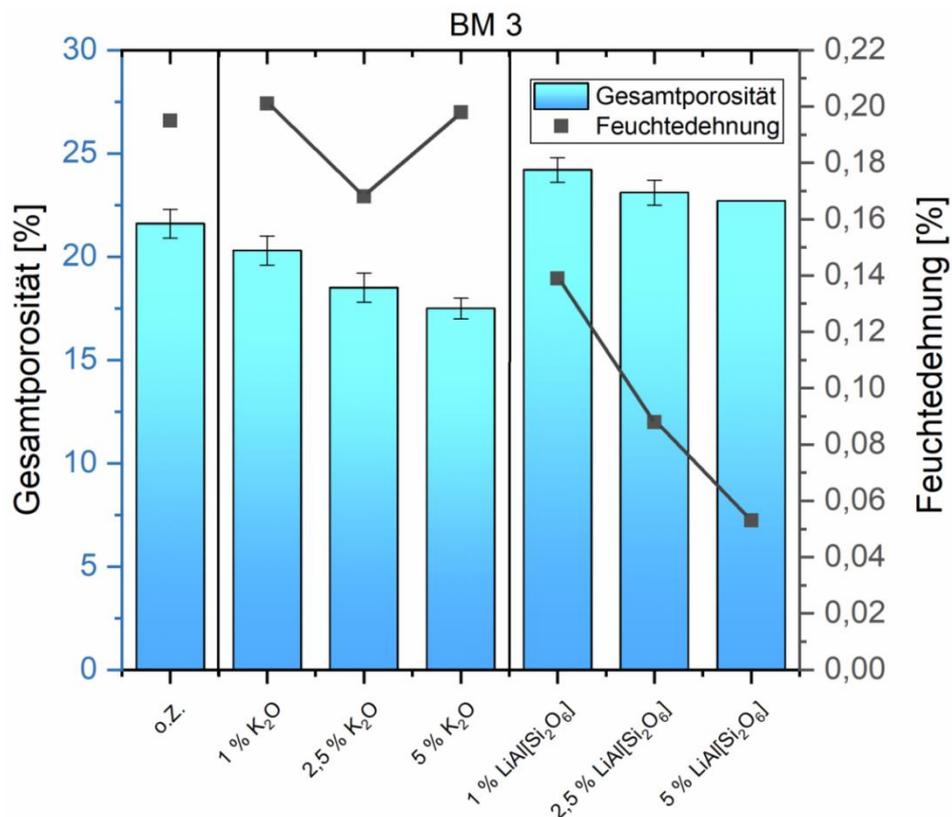


Abb. 6.20: Vergleichsdarstellung der Ergebnisse von Gesamtporosität und Feuchtedehnung von BM 3.

6.4. Endprodukte aus Betriebsmasse 4

6.4.1. Mineralogische Zusammensetzung

(a) Qualitative Phasenanalyse

Die Betriebsmasse 4 (Abb. 6.21) gleicht der Betriebsmasse 3 in ihrem qualitativen Mineralphasenbestand. Das bei 980 °C gebrannte Rohmaterial führt die Minerale Quarz, Hämatit, Mg-Fe-Al-Spinell, Kalifeldspat (Mikroklin) und Illit/Muscovit.

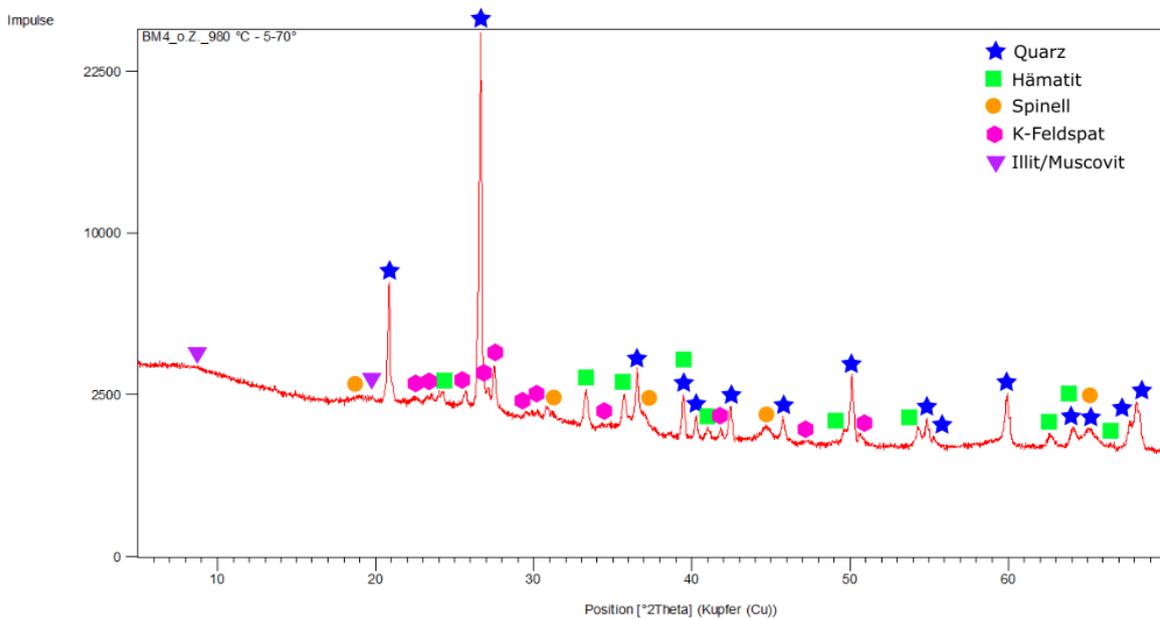


Abb. 6.21: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 980 °C gebrannten Probe BM 4.

(b) Quantitative Phasenanalyse

Die untenstehende Tabelle (Tab. 6.13) zeigt die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der bei 980 °C gesinterten Endprodukte der Betriebsmasse 4 ohne und mit Zumischungen.

Im Vorgriff auf die Untersuchungen der Porositäten und Dichten nach dem Garbrand (Kap. 6.4.2.) wurden hier ausschließlich die Phasen derjenigen Proben quantitativ

analysiert, bei denen es zu einer Verbesserung der betrachteten Eigenschaften gekommen ist.

Der ersten Tabellenspalte sind die Ergebnisse des quantitativen Mineralphasenbestands ohne Zumischung zu entnehmen. Durch die Zumischung von Spodumen erhöht sich mit Zunahme der Spodumenkonzentration der amorphe Anteil in der Keramik. Neue Mineralphasen entstehen dabei nicht. Die Erhöhung der Zugabe von K_2O als K_2CO_3 erhöht die amorphen Phasen nur wenig. Der zusätzliche Gehalt von 10 Gew.-% K_2O mehr in der Probe bewirkt eine Kristallisation von Leucit und $KAlSiO_4$.

Tab. 6.13: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung von BM 4 (Brenntemperatur 980 °C).

BM 4 (980 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]			K ₂ O als K ₂ CO ₃			
Zumischung [Gew.-%]	---	1	2,5	5	1	2,5	5	10
Plagioklase	---	---	---	---	---	---	---	---
Kalifeldspat	11,1	10,6	11,0	11,2	12,4	14,0	14,8	11,1
Hämatit	3,5	3,4	3,2	3,1	3,5	3,1	2,7	2,3
Quarz	29,1	26,4	26,7	25,1	27,8	27,9	26,3	14,1
Spinell	10,5	10,8	9,3	9,2	9,6	7,7	3,7	< 1
Illit/Muscovit	3,0	2,1	2,0	1,8	4,3	4,6	9,4	4,4
Leucit	---	---	---	---	---	---	---	7,8
KAlSiO ₄	---	---	---	---	---	---	---	15,4
amorph	42,4	46,7	47,7	49,6	42,4	42,7	43,1	44,6
RwP	4,1	4,2	4,1	4,2	4,3	4,0	4,5	4,1
GoF	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	1,7	1,9	1,7

o.Z.: ohne Zumischung

6.4.2. Porositäts- und Dichtebestimmung

(a) Physikalische Untersuchungen

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 6.14) präsentiert die Ergebnisse der physikalisch bestimmten Dichten und Porositäten an den bei 980 °C gesinterten Proben, hergestellt aus Betriebsmasse 4, ohne und mit Zumischungen. Die erste Zeile zeigt die Ergebnisse der Dichten und Porositäten der Keramik, ohne dass eine zusätzliche Verbindung zugemischt wurde. Bei diesen zuvor definierten Brennbedingungen ergab sich eine Gesamtporosität von 20,6 %, davon sind 19,6 % offene Porosität und 1,1 % geschlossene Porosität (Abweichung durch gerundete Werte). Die Rohdichte beträgt $2,14 \text{ g/cm}^3$ und die Reindichte liegt bei $2,70 \text{ g/cm}^3$. Die darunter folgenden Zeilen zeigen die ermittelten Messwerte, die sich durch die einzelnen Zumischungen in die Betriebsmasse 4 ergaben. Diesem vorliegenden Rohstoff wurden die beiden Alkaliverbindungen Kaliumkarbonat und Spodumen in definierten Konzentrationen zugemischt. Die Zugabe von K_2O als K_2CO_3 bewirkte, abgesehen von der 10 Gew.-%-Zumischung, eine Porositätssenkung. Gleiches gilt für Spodumen, wobei die zugemischten Konzentrationen von 1 Gew.-%, 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% die Gesamtporosität sinken ließen. Allerdings ist die Streuung um den Mittelwert z. T. relativ hoch. Die Rohdichte zeigt wieder den mathematischen Zusammenhang mit der Gesamtporosität. Die Reindichte nimmt mit Zunahme der Zumischungskonzentration der Alkalien ab.

Tab. 6.14: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 980 °C), gerundete Werte.

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamt- porosität [%]
ohne Zumischung	---	$2,14 \pm 0$	2,70	$19,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0$	$20,6 \pm 0,3$
K_2CO_3 / K_2O	1	$2,16 \pm 0,02$	2,67	$19,1 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,2$	$19,4 \pm 0,8$
	2,5	$2,15 \pm 0,01$	2,66	$18,8 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	$19,3 \pm 0,4$
	5	$2,22 \pm 0,02$	2,65	$15,3 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,2$	$15,9 \pm 0,8$
	10	$2,00 \pm 0,04$	2,58	$21,6 \pm 1,7$	$0,7 \pm 0,1$	$22,3 \pm 1,6$
$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	1	$2,15 \pm 0,06$	2,69	$19,0 \pm 2,2$	$1,1 \pm 0,1$	$20,1 \pm 2,4$
	2,5	$2,18 \pm 0,05$	2,68	$17,7 \pm 1,7$	$1,0 \pm 0$	$18,7 \pm 1,8$
	5	$2,20 \pm 0,02$	2,67	$16,5 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,1$	$17,8 \pm 0,7$

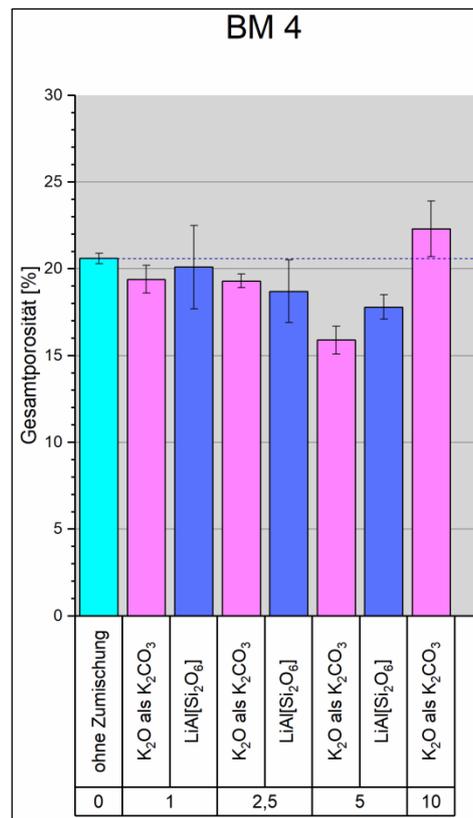


Abb. 6.22: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 6.14. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben.

(b) Optische Porosimetrie und Porengrößenverteilung

Neben der physikalischen Porositätsbestimmung wurde auch bei Betriebsmasse 4 die optische Bestimmungsmethode mithilfe der Software „ImageJ“ angewandt. Die optische Porosimetrie wurde an den in Tabelle 6.15 aufgeführten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse, die sich aus beiden unterschiedlichen Bestimmungsmethoden ergaben, sind sehr ähnlich. Die größte Abweichung in der Porosität zeigt die Probe, der 2,5 Gew.-% Spodumen zugegeben wurde, mit 1,5 %.

Tab. 6.15: Ergebnisse mit Standardabweichungen der physikalisch und optisch ermittelten Porositäten der gesinterten Endprodukte aus BM 4.

Rohstoff (Brenntemperatur)	Zumischung (Einwaage/nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Gesamtporosität physikalisch [%]	Gesamtporosität optisch [%]
BM 4 (980 °C)	ohne Zumischung	---	20,6 ± 0,3	21,1 ± 0,6
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	1	19,4 ± 0,8	19,1 ± 1,1
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	2,5	19,3 ± 0,4	19,8 ± 0,9
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	5	15,9 ± 0,8	17,1 ± 2,4
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	10	22,3 ± 1,6	22,1 ± 0,9
	LiAl[Si ₂ O ₆]	1	20,1 ± 2,4	21,1 ± 0,3
	LiAl[Si ₂ O ₆]	2,5	18,7 ± 1,8	20,2 ± 0,4
	LiAl[Si ₂ O ₆]	5	17,8 ± 0,7	19,0 ± 0,4

Die nachfolgenden REM-Aufnahmen (Abb. 6.23) bei 500-facher Vergrößerung stellen zunächst die Mikrostrukturen des gesinterten Endprodukts der Betriebsmasse 4 ohne Zumischung (BSE-Bild links) und daneben das mittels „ImageJ“ ausgewertete und rot eingefärbte Bild (BSE-Bild links) dar. In dieser Keramikprobe existieren hauptsächlich langgestreckte, schmale Poren, die überwiegend miteinander verzweigt sind. Bei dem abgebildeten Schliffausschnitt konnte mittels optischer Bestimmungsmethode eine Gesamtporosität von 20,4 % analysiert werden.

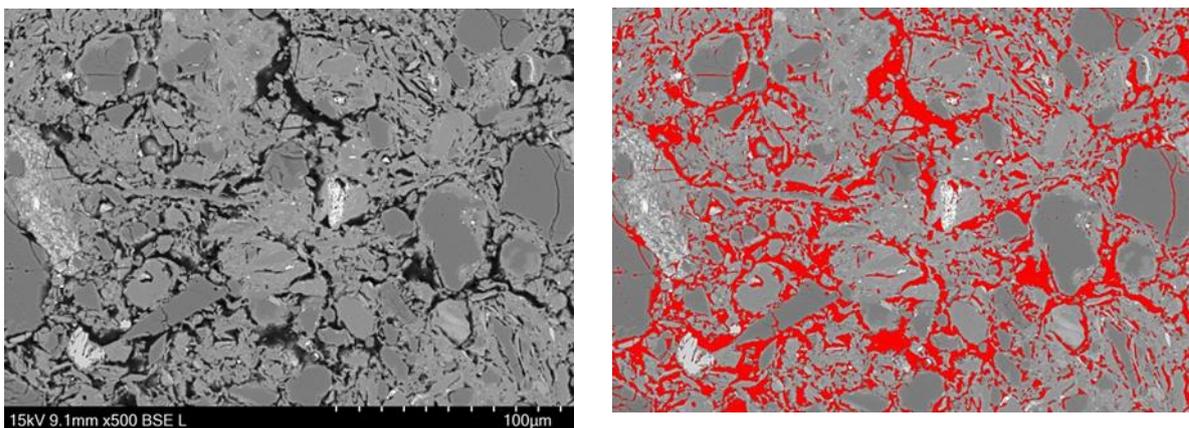


Abb. 6.23: Darstellung der Mikrostruktur von BM 4, ohne Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 20,4 %.

Zusätzlich wird nachfolgend eine BSE-Aufnahme (Abb. 6.24) einer Keramik gezeigt, bei der zur Betriebsmasse 4 5 Gew.-% K₂O zugegeben wurde. Das Additiv bewirkte eine Abnahme der Porenverzweigung, sodass überwiegend kleine isometrische Porenformen entstanden. Bei dem dargestellten Ausschnitt des Anschliffs konnte eine Gesamtporosität

von 17,2 % ermittelt werden. Mithilfe von mehreren untersuchten Schliffausschnitten dieser Keramikprobe konnte eine gemittelte Gesamtporosität von 17,1 % bestimmt werden. Durch diese Zumischung konnte eine Porositätssenkung von etwa 4 %-Punkten erzielt werden.

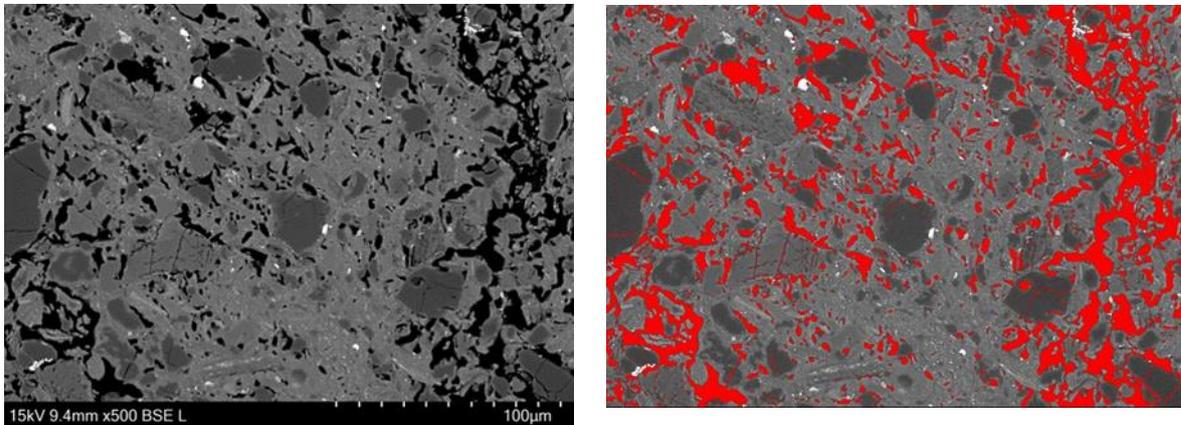


Abb. 6.24: Darstellung der Mikrostruktur von BM 4, mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 - Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 17,2 %.

Für die Analyse der Porengrößenverteilung wurden abermals ausgewählte Proben herangezogen. Die Bedingung für die Untersuchung war, dass die zu untersuchende Probe eine Gesamtporosität von ≤ 21 % und eine Feuchtedehnung von $< 0,06$ % besitzt. Die Unterschreitung beider Obergrenzen konnte nur die Probe erfüllen, der 5 Gew.-% Spodumen vor dem Brennprozess zugemischt wurde.

Die untenstehende Abbildung (Abb. 6.25) zeigt die Verteilung der Porendurchmesser der bei 980 °C gebrannten Betriebsmasse 4 unter Zugabe von 5 Gew.-% $LiAl[Si_2O_6]$. Die Analyse ergab, dass weniger als 1 % des vorhandenen Porenanteils einen Porendurchmesser von < 1 μm besitzt. Porengrößen von 1 μm bis < 2 μm sind zu etwa 1 % vorhanden. Es ist der Trend erkennbar, dass mit Zunahme der Porendurchmesser der jeweilige Porenanteil zunimmt, mit Ausnahme der Poren mit Durchmessern von 10 bis 15 μm . Diese kommen weniger häufig vor als Poren mit Größen von 5 bis < 10 μm . Poren mit Durchmessern von > 15 μm sind hingegen sehr häufig in ihrem Vorkommen und machen einen Anteil von 82 % in dieser Probe aus.

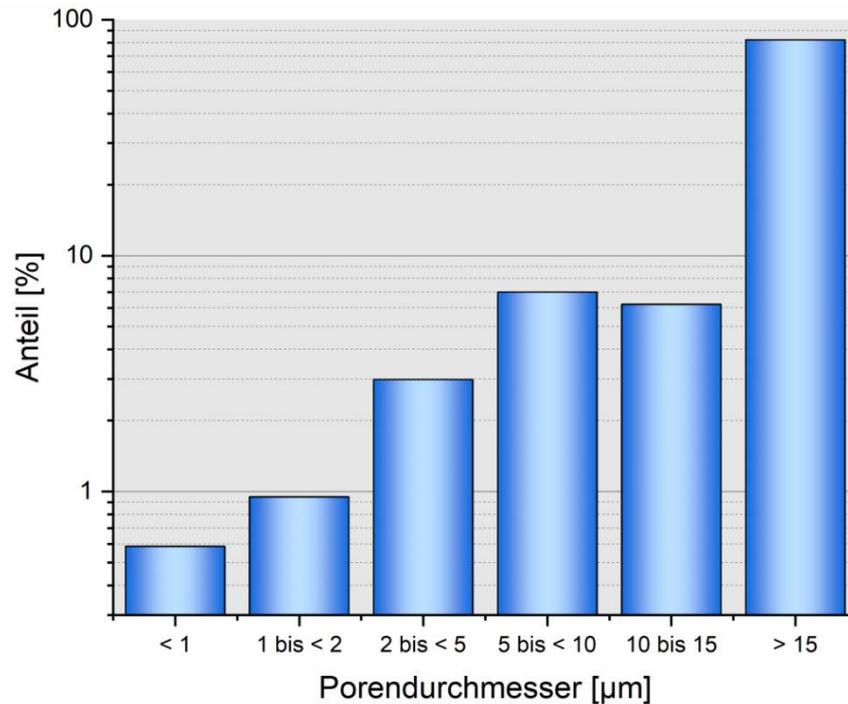


Abb. 6.25: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 980 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 4 mit 5 Gew.-% Spodumen-Zumischung.

6.4.3. Bestimmung der Feuchtedehnung

Die folgende Tabelle (Tab. 6.16) und das untenstehende Säulendiagramm (Abb. 6.26) zeigen die Ergebnisse der Porositätsbestimmung und der Analyse der Feuchtedehnung der Probe BM 4. Bei beiden Zumischungschemikalien ist ein Abwärtstrend bei der Entwicklung der Feuchtedehnung mit Zunahme der Zumischungskonzentration zu erkennen. Die Zugabe von 1 Gew.-% K_2O mehr in der Probe verschlechtert die Feuchtedehnung jedoch zunächst. Bei dieser Betriebsmasse gelangte nur die 5 Gew.-% Spodumen-Zumischung mit einem FD-Wert von 0,032 % unterhalb des Grenzwertes.

Tab. 6.16: Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen).

Probe	Gesamtporosität [%]	Feuchtedehnung [%]
BM 4 (980 °C)		
o.Z.	20,6 ± 0,3	0,151
1 % K ₂ O	19,4 ± 0,8	0,176
2,5 % K ₂ O	19,3 ± 0,4	0,134
5 % K ₂ O	15,9 ± 0,8	0,096
1 % LiAl[Si ₂ O ₆]	20,1 ± 2,4	0,105
2,5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	18,7 ± 1,8	0,079
5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	17,8 ± 0,7	0,032

o.Z.: ohne Zumischung

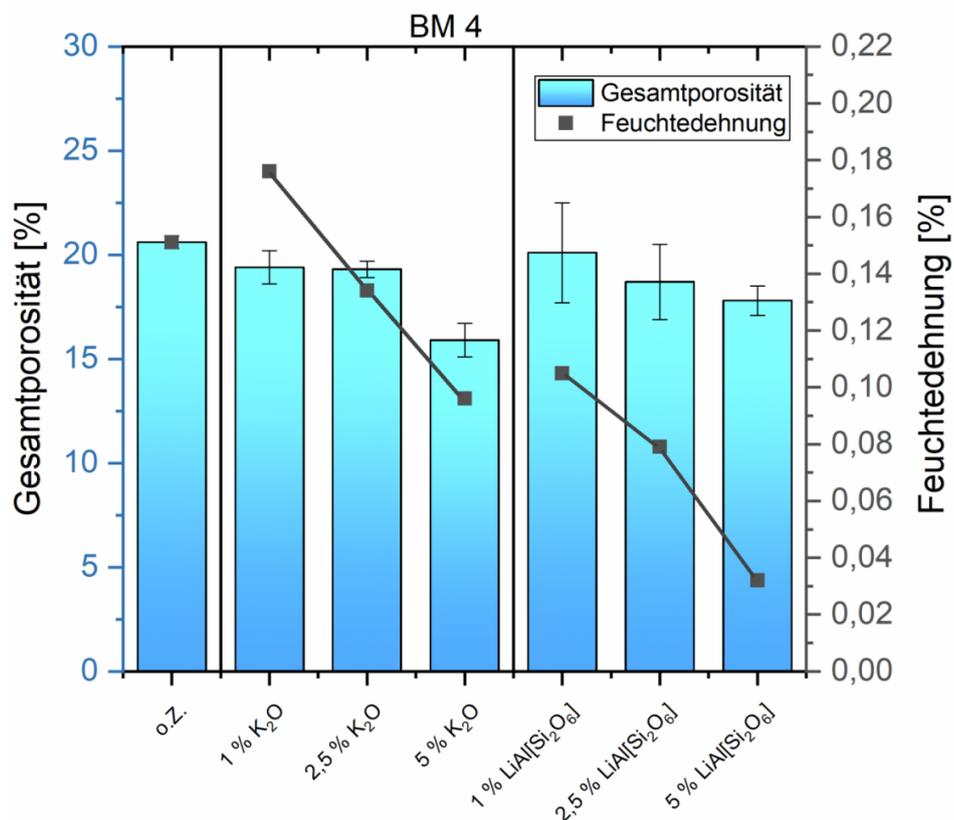


Abb. 6.26: Vergleichsdarstellung der Ergebnisse von Gesamtporosität und Feuchtedehnung von BM 4.

7. Verifizierung einer quantitativen Phasenanalyse

Zur Überprüfung der Ergebnisse aus der Rietveld-Quantifizierung wurde die Probe BM 4 o.Z. (980 °C) ausgewählt, die zusätzlich mit der Additionsmethode verifiziert wurde. In Kapitel 3.2.1. (b3) wurde bereits auf die Vorgehensweise einer solchen Verifizierung mittels Additionsmethode eingegangen und beschrieben. Der Probe wurde eine in ihr vorkommende Mineralphase zugemischt, in diesem Falle SiO₂ mit zunehmender Konzentration. Die gewählten Zumischungskonzentrationen lagen bei 1 %, 5 %, 10 %, 20 % und 30 %. Jede Probe wurde dreimal präpariert und dreimal mit dem Röntgendiffraktometer gemessen.

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse der drei Messungen und der sich daraus ergebene Mittelwert der Probe zunächst ohne SiO₂-Zumischung dargestellt. Für Quarz ergab sich mittels Rietveld-Quantifizierung ein Gehalt von 29,1 % (Mittelwert).

Tab. 7.1: Einzelergebnisse (von 3 Messungen) der Rietveld-Quantifizierung der Probe BM 4 o.Z. (980 °C) ohne SiO₂-Zumischung und der Mittelwert mit Standardabweichung. Angaben in Gew.-%.

	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
Hämatit	3,7	3,6	3,2	3,5 ± 0,2
Illit/Muscovit	3,3	3,3	2,5	3,0 ± 0,4
Mikroclin	11,3	11,0	11,9	11,4 ± 0,4
Quarz	28,6	29,0	29,6	29,1 ± 0,4
Spinell	10,8	10,3	10,4	10,5 ± 0,2
amorph	42,3	42,7	42,3	42,4 ± 0,2
Rwp	4,0	4,2	4,1	
GoF	1,8	1,8	1,8	

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 7.2) zeigt die Ergebnisse der Mittelwerte, die sich bei der Verifizierung der Probe BM 4 o.Z. (980 °C) mit der Additionsmethode ergeben haben. Durch die Zumischung von SiO₂ nimmt der Gehalt an Quarz in der Probe entsprechend zu. Die Gehalte der anderen Mineralphasen nehmen hingegen ab oder verändern sich nicht wesentlich, wofür es verschiedene Gründe (allgemeine Einflüsse und Fehlerquellen) geben kann (Kap. 3.2.1. (b2)).

Tab. 7.2: Ergebnisse der Mittelwerte der untersuchten Probe BM 4 o.Z. (980 °C), ohne und mit SiO₂-Zumischungen, die sich aus der Rietveld-Quantifizierung ergeben. Angaben in Gew.-%.

SiO ₂ -Zu- mischung [Gew.-%]	0	1	5	10	20	30
Hämatit	3,5	3,8	3,3	3,5	3,0	2,5
Illit/Muscovit	3,0	3,0	3,5	3,8	3,6	3,5
Mikroklin	11,4	12,2	12,8	11,8	11,3	10,5
Quarz	29,1	30,6	34,9	39,0	48,9	57,4
Spinell	10,5	10,1	9,1	9,9	8,5	6,6
amorph	42,4	40,3	36,4	31,9	24,6	19,4

Die Ergebnisse der sich durch die SiO₂-Zumischungen gebildeten Quarzgehalte in der Probe sind in Abb. 7.1 zusätzlich grafisch dargestellt. Mithilfe der eingezeichneten Regressionsgeraden und dem Schnittpunkt mit der x-Achse lässt sich ablesen, wie hoch der tatsächliche Quarzgehalt in der Probe ist. Mittels Additionsverfahren lässt sich somit ein Quarzgehalt von 31,7 % (gerundet 32 %) bestimmen. Die Rietveld-Quantifizierung ergab ohne Anwendung der Additionsmethode einen Quarzgehalt von 29,1 %. Dies ergibt eine Differenz von etwa 3 %-Punkten und somit eine Ungenauigkeit von ca. 10 %. Analog zu diesem Ergebnis kann abgeschätzt werden, inwieweit die Rietveld-Ergebnisse der weiteren in der Probe vorkommenden Mineralphasen vom tatsächlichen quantitativen Gehalt abweichen können.

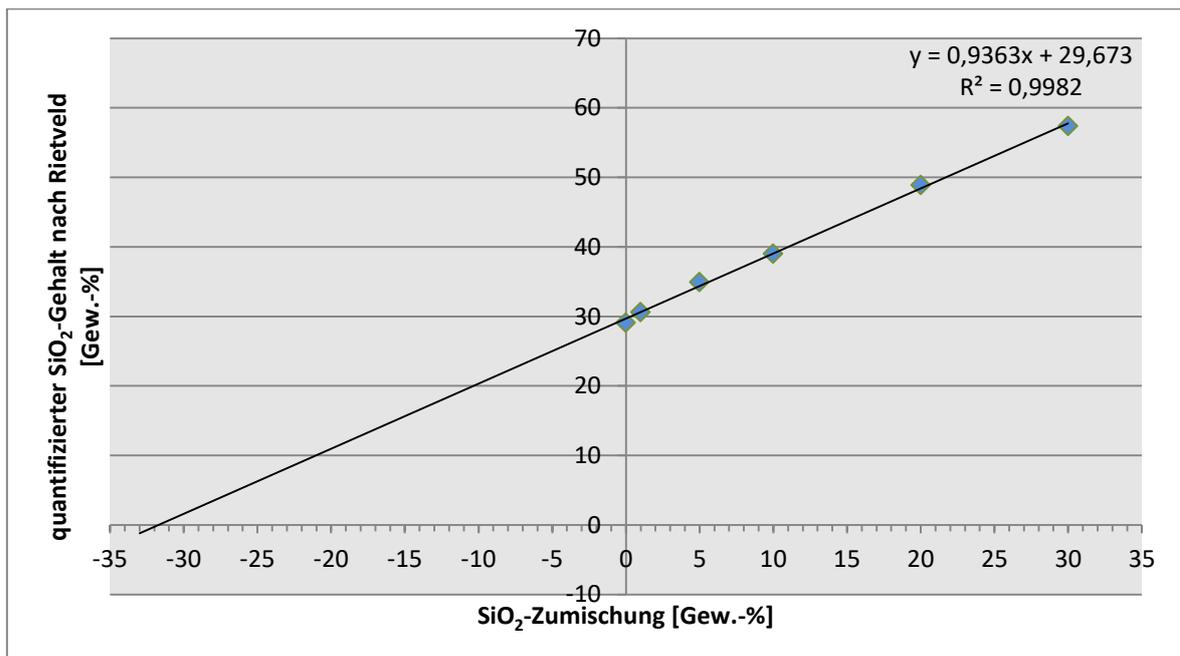


Abb. 7.1: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 7.2 für die Verifizierung von Quarz durch die Additionsmethode. Angaben in Gew.-%.

8. Parameteroptimierung an Betriebsmasse 4

8.1. Optimierung der Brenntemperaturen

Ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Arbeit war der Versuch einer Parameteroptimierung. Der dafür ausgewählte Parameter sollte die Brenntemperatur sein. Denn die Betriebskosten von Brennöfen sind der größte Kostenfaktor bei der Herstellung von Dachziegeln. Bei der Parameteroptimierung sollte ermittelt werden, ob die Brenntemperaturen in Kombination mit bestimmten Zumischungen gesenkt werden können, wobei die für einen Dachziegel geltenden Qualitätsmerkmale aber weiterhin eingehalten werden müssen. Dafür wurde die Betriebsmasse 4 ausgewählt und die Brenntemperatur um 20 °C, von 980 °C auf 960 °C (siehe Brennkurve in Abb. 8.1), gesenkt.

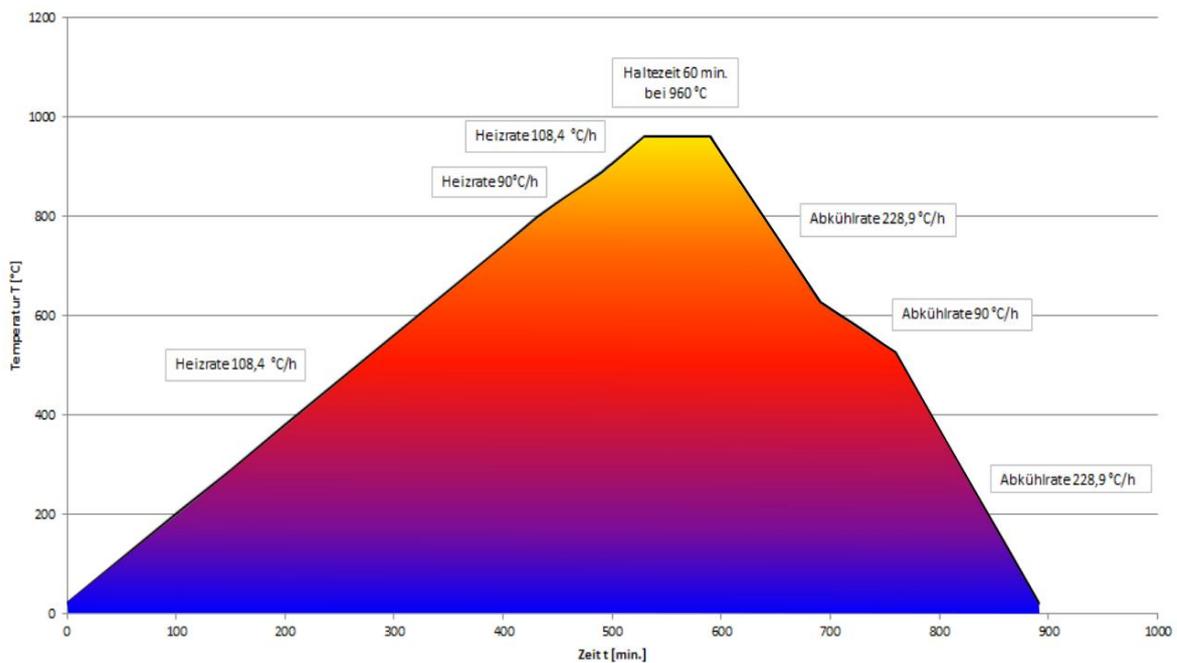


Abb. 8.1: Verwendete Brennkurve bei der Parameteroptimierung (960 °C, 14,9 h) – Betriebsmasse 4.

8.1.1. Qualitative Phasenzusammensetzung

Das untenstehende Röntgendiffraktogramm (Abb. 8.2) zeigt die Mineralphasen, die in der Probe BM 4 ohne Zumischung, die bei 960 °C gesintert wurde, identifiziert werden konnten. Die gebrannte Keramik führt folgende Minerale: Quarz, Hämatit, Mg-Fe-Al-Spinell, Kalifeldspat (Mikroklin) und Illit/Muscovit.

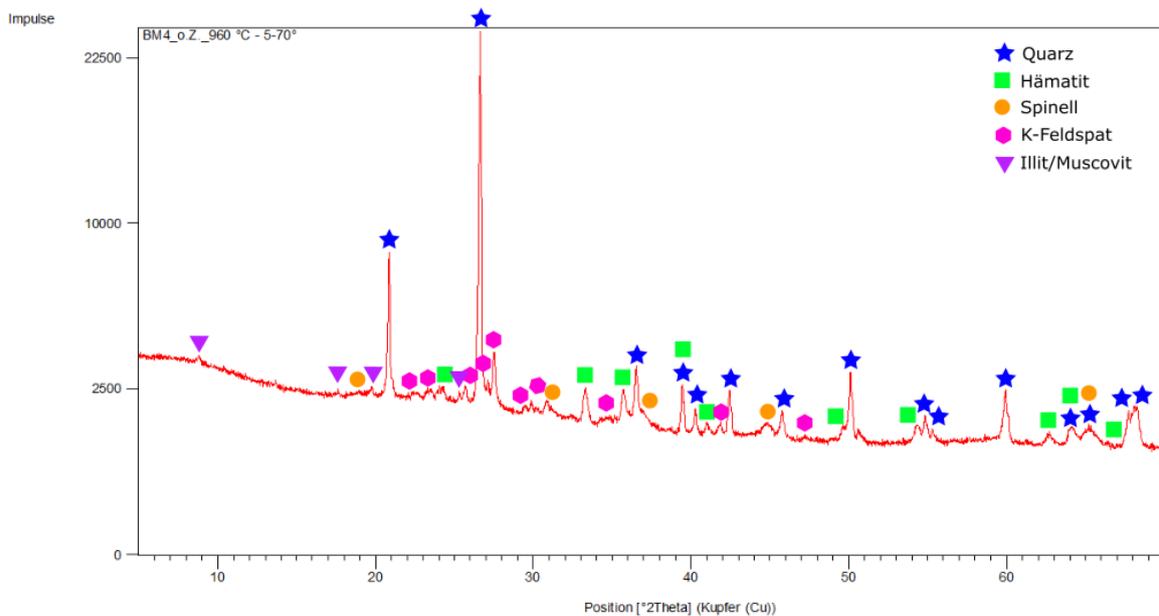


Abb. 8.2: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 960 °C gebrannten Probe BM 4.

8.1.2. Porositäts- und Dichtebestimmung

Der bei 960 °C gebrannte Scherben ohne Zumischung besitzt eine Gesamtporosität von 22,3 % (siehe Tab. 8.1 und Tab. 8.2). Die für die Untersuchung ausgewählten Zumischungsschemikalien waren K_2O , welches als Karbonat zugegeben wurde, sowie Spodumen. Die gewählten Konzentrationen waren zunächst jeweils 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-%. Die Zumischungen mit Spodumen und der gewählten Brenntemperatur von 960 °C waren wenig erfolgreich, da sich daraus keine wesentliche Porositätssenkung ergab. Zudem ist die Standardabweichung der Ergebnisse zum Teil recht hoch. Die Rohdichte der 2,5 Gew.-%-Zumischung liegt etwas höher mit $2,10 \text{ g/cm}^3$ als die Dichte, die die Keramikprobe ohne Zumischung besitzt. Die Reindichten werden mit Zunahme der Zumischungskonzentration geringer. Die Zugabe von K_2O als Kaliumkarbonat zeigte bei der 2,5 Gew.-%-Zumischung zu der 5 Gew.-%-Zumischung einen zögerlichen

Abwärtstrend bzgl. der Entwicklung der Gesamtporosität (Tab. 8.1). Die 2,5 Gew.-%-Zumischung führte dabei zu einer Porositätserhöhung; diese betrug anschließend 23,4 %. Die 5 Gew.-%-Zumischung veränderte die Porosität nicht und blieb bei 22,3 %, genau wie sie der gebrannte Scherben ohne Zumischung besitzt. Die Dichten, sowohl die Rohdichten als auch die Reindichten, sind im Vergleich zur Probe ohne Zumischung stets geringer.

Tab. 8.1: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 960 °C).

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
ohne Zumischung	---	2,09 ± 0	2,69	21,4 ± 0,1	0,9 ± 0	22,3 ± 0
K ₂ CO ₃ / K ₂ O	2,5	2,05 ± 0,02	2,68	22,5 ± 0,8	0,9 ± 0,1	23,4 ± 0,9
	5	2,06 ± 0,03	2,66	21,6 ± 1,2	0,7 ± 0,1	22,3 ± 1,0
LiAl[Si ₂ O ₆]	2,5	2,10 ± 0,03	2,68	21,3 ± 0,9	0,5 ± 0,1	21,8 ± 1,0
	5	2,06 ± 0,06	2,67	22,4 ± 2,2	0,2 ± 0,1	22,7 ± 2,2

Um die Entwicklung der Gesamtporosität mit K₂O als zugegebenes Kaliumkarbonat weiter zu untersuchen, wurden anschließend zusätzlich Proben, deren K₂O-Gehalt um 6 Gew.-% und 7 Gew.-% erhöht wurden, hergestellt und analysiert. Mithilfe dieser Zumischungen konnte eine weitere Senkung der Porosität erreicht werden (Tab. 8.2). Durch die Zugabe von 6 Gew.-% K₂O als K₂CO₃ konnte in der bei 960 °C gesinterten Probe eine Gesamtporosität von 20,4 % erzielt werden und um 2 % (Bezug auf die Probe ohne Zumischung) gesenkt werden. Die aus Rohstoff BM 4 hergestellte Probe, die im Laborofen bei 980 °C gebrannt wurde, weist ohne Zumischung eine Gesamtporosität von 20,6 % auf. Mit einer Zumischung von 6 Gew.-% K₂O als Kaliumkarbonat und einer Sinterung des Materials bei 960 °C konnte dieselbe Gesamtporosität erreicht werden. Die Rohdichte korreliert wieder mit der Gesamtporosität, im Vergleich zur 0-Probe erhöht sich die Rohdichte auf 2,11 g/cm³, und die Gesamtporosität nimmt auf 20,4 % ab. Die Reindichte hingegen nimmt auf 2,65 g/cm³ ab. Die 7 Gew.-%-Zumischung zeigte hingegen wieder eine Erhöhung der Porosität an. Rohdichte und Reindichte sinken bei dieser Zumischung.

Tab. 8.2: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 960 °C).

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
ohne Zumischung	---	2,09 ± 0	2,69	21,4 ± 0,1	0,9 ± 0	22,3 ± 0
K ₂ CO ₃ /	6	2,11 ± 0,01	2,65	19,9 ± 0	0,5 ± 0,4	20,4 ± 0,4
K ₂ O	7	2,08 ± 0,02	2,64	20,3 ± 0,8	0,9 ± 0,1	21,2 ± 0,7

Die nachfolgende Abbildung (Abb. 8.3) stellt die gesamten Ergebnisse mit Standardabweichungen nochmal zusammengefasst grafisch dar.

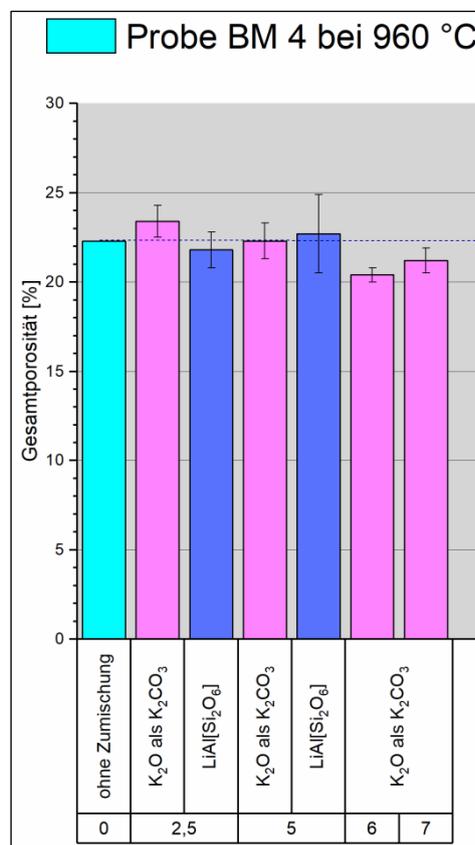


Abb. 8.3: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 8.1 und Tab. 8.2. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben.

Die Parameteroptimierung war somit zielführend. Durch die Zumischung von 6 Gew.-% K₂O als K₂CO₃ und einer gewählten Brenntemperatur von 960 °C (20 °C geringer als ursprünglich) konnte die Gesamtporosität auf den Wert gesenkt werden, den die Probe bei einer Brenntemperatur von 980 °C ohne Zumischung besitzt (Abb. 8.4). Die rot gestrichelte Linie verdeutlicht das Ergebnis.

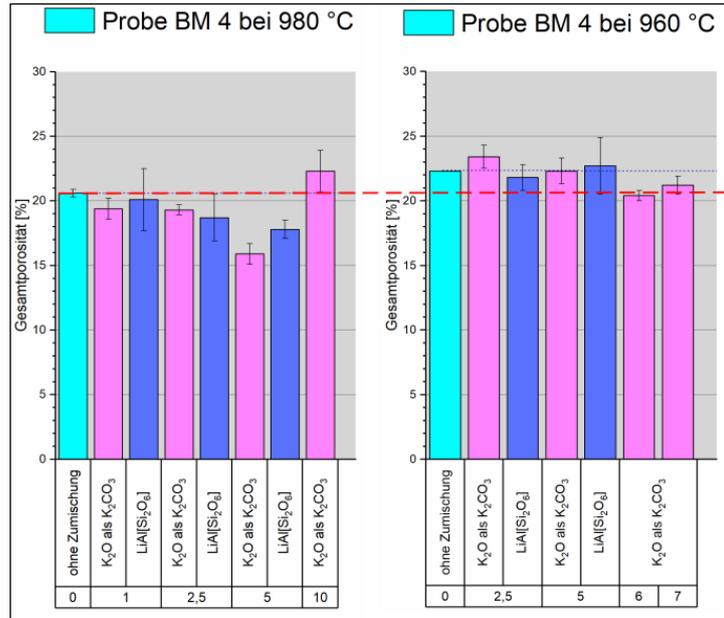


Abb. 8.4: Vergleichende Darstellung der durch unterschiedliche Zumischungen entstandenen Gesamtporositäten von BM 4 bei Brenntemperaturen von 980 °C (links) und 960 °C (rechts).

8.1.3. Vergleich der qualitativen und quantitativen Mineralphasenzusammensetzung der hergestellten Proben

Alle gesinterten Endprodukte wurden zusätzlich qualitativ und quantitativ auf ihre Mineralphasen hin untersucht. Dies sollte zeigen, welchen Einfluss die Zumischungen auf den Mineralphasenbestand genommen haben.

Die untenstehende Tabelle (Tab. 8.3) zeigt die verwendeten Strukturdaten für die durchgeführte Rietveld-Analyse an.

Tab. 8.3: Zur Quantifizierung verwendete Strukturdaten einzelner Mineralphasen der gesinterten Proben aus ICSD und COD.

Phase	ICSD-/COD-Nummer
Kalifeldspat	
Mikroclin	ICSD - 083531
Hämatit	ICSD - 088418
Quarz	ICSD - 089278
Spinell	COD - 9006631
Illit	ICSD - 090144
Muscovit	ICSD - 068548
KAlSi ₄	COD - 2019502

Die folgende Tabelle (Tab. 8.4) soll einen Überblick über die Entwicklung der Mineralphasen infolge der Zumischungen im Vergleich zur Porositätsausbildung der Keramikproben geben. Mithilfe der 6 Gew.-% K₂O-Zumischung (als K₂CO₃ zugemischt) konnte bei einer Brenntemperatur von 960 °C eine Porositätssenkung erzielt werden und steht deshalb bei den folgenden Ausführungen im Fokus. Ohne Zumischung besitzt die bei 960 °C gebrannte Probe eine Gesamtporosität von 22,3 %. Mit der oben genannten Zumischung konnte die Porosität um fast 2 %-Punkte gesenkt werden. Anhand der Mineralphasenanalyse lässt sich erkennen, dass sich eine neue Mineralphase gebildet hat. Dabei handelt es sich um KAlSiO₄, die zu 2,8 % in der Probe vorhanden ist. Infolge der Zumischung ist vor allem der Spinell anteilig weniger geworden und der Gehalt an Illit/Muscovit hat sich mehr als verdoppelt. Der amorphe Anteil hat sich hingegen leicht erhöht. Wird der Vergleich zwischen der 5 Gew.-%- und der 6 Gew.-%-Zumischung gezogen, so ist erkennbar, dass der Anteil des Spinells mit Zunahme der Zumischungskonzentration weiter abnimmt und sich das KAlSiO₄ auf 6,6 % erhöht. Auch die Gesamtporosität steigt wieder an, und zwar bis auf 21,2%.

Tab. 8.4: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 4 (Brenntemperatur 960 °C).

BM 4 (960 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]		K ₂ O als K ₂ CO ₃			
Zumischung [Gew.-%]	---	2,5	5	2,5	5	6	7
Plagioklase	---	---	---	---	---	---	---
Kalifeldspat	10,2	9,6	10,4	12,6	12,3	11,3	11,9
Hämatit	3,7	3,1	3,1	3,0	2,6	2,6	2,5
Quarz	27,8	25,7	24,1	28,4	25,3	24,2	20,9
Spinell	9,6	9,0	7,7	5,4	2,5	1,3	< 1
Illit/Muscovit	4,5	2,5	2,3	7,8	9,7	9,4	9,3
Leucit	---	---	---	---	---	---	---
KAlSiO ₄	---	---	---	---	---	2,8	6,6
amorph	44,1	50,1	52,4	42,7	47,6	48,4	48,3
RwP	4,2	4,3	4,3	4,3	4,3	4,2	4,3
GoF	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8
Porosität	22,3	21,8	22,7	23,4	22,3	20,4	21,2

o.Z.: ohne Zumischung

8.1.4. Mikrostruktur und Porengrößenverteilung

Die untenstehende BSE-Aufnahme (Abb. 8.5) zeigt die Mikrostruktur der bei 960 °C gesinterten Betriebsmasse 4, der 6 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 zugemischt wurde. Bei dieser Probe konnte eine Gesamtporosität von 20,4 % ermittelt werden. Die Mikrostruktur zeigt in etwa ein Gleichgewicht an verzweigten und unverzweigten Poren. Das Gefüge besteht aus länglichen sowie aus runden und elliptisch geformten Poren. Erkennbar ist zudem, dass vor allem die größeren Poren sich vorwiegend bei den größeren Mineralkörnern befinden. Die feinkörnigere Matrix, enthält hingegen eher kleinere Poren.

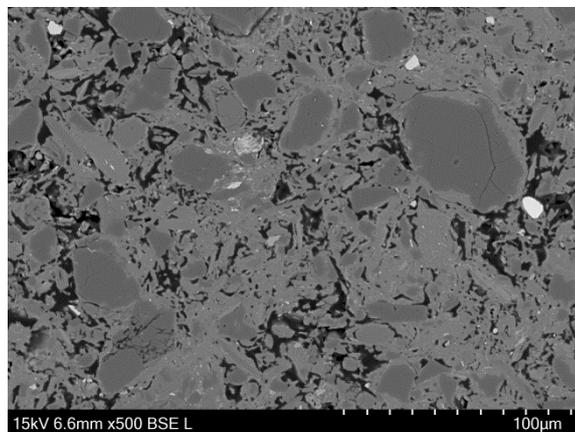


Abb. 8.5: Darstellung der Mikrostruktur von BM 4, mit 6 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung und bei 960 °C gebrannt.

Das nachfolgende Säulendiagramm (Abb. 8.6) zeigt die Porengrößenverteilung der bei 960 °C gebrannten Betriebsmasse 4 mit der 6 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung. Sehr gut erkennbar ist, dass den größten prozentualen Porenanteil die Poren mit Durchmessern von 5 µm bis < 10 µm ausmachen. Der Anteil beträgt etwa 47 %. Kleinere Poren mit Größen von 2 µm bis < 5 µm besitzt die Probe zu ca. 19 %. Porendurchmesser von < 1 µm treten zu fast 1,5 % auf und Porenräume mit einem Durchmesser von 1 µm bis < 2 µm sind zu 3,9 % vertreten. Größere Poren in der Keramik mit Größen von 10 µm bis 15 µm und > 15 µm kommen seltener, mit 17,6 % und letztere mit etwa 11 %, vor.

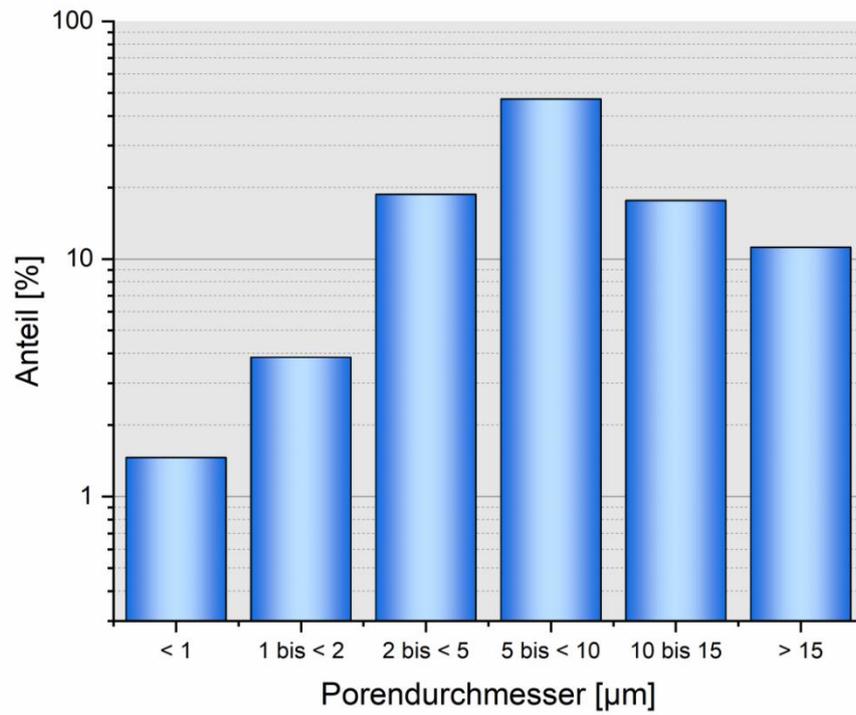


Abb. 8.6: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 960 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 4 mit 6 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung.

9. Diskussion

9.1. Vergleich der chemischen Zusammensetzungen bei den untersuchten Betriebsmassen

Die nachstehende Tabelle (Tab. 9.1) soll die chemische Zusammensetzung der vier Betriebsmassen im Vergleich zeigen. Dargestellt sind jeweils die intern gemessenen und die extern ermittelten Ergebnisse. Dabei wird deutlich, dass sich die internen und externen Ergebnisse sehr ähneln. Zu berücksichtigen ist, dass bei BM 1 und BM 2 die extern durchgeführte Bestimmung des Glühverlustes bei 1000 °C bestimmt wurde. Die Unterschiede bei den intern und extern ermittelten Werten des jeweiligen Glühverlustes aller Betriebsmassen kann auf unterschiedliche Probenvorbehandlung zurückgeführt werden. Die intern gemessenen Proben wurden vor Ermittlung des Glühverlustes stets bei 40 °C getrocknet, um gleiche Anfangsbedingungen zu schaffen. Wesentliche Unterschiede bei den vorkommenden Oxiden zeigen sich beispielsweise beim SiO_2 , wobei die Betriebsmasse 2 den höchsten Gehalt von 69 Gew.-% aufweist. Die Gehalte an Al_2O_3 reichen von etwa 14 Gew.-% (BM 2) bis fast 17 Gew.-% (BM 4). Der Eisenoxidanteil hingegen ist bei allen Masseversätzen mit ca. 6 Gew.-% sehr ähnlich. So auch der Gehalt an TiO_2 mit durchschnittlich etwa 0,8 Gew.-%. Größere Unterschiede zeigen dann wieder die Oxide der Elemente Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium. Die höchsten Gehalte an CaO besitzt BM 1, im Vergleich zu den übrigen Betriebsmassen. Rohmasse 2 weist hingegen im Vergleich aller Betriebsmassen geringere Mengen an MgO sowie K_2O auf. Der Anteil an Natriumoxid ist im Masseversatz 1 höher mit > 1 Gew.-% als bei BM 2, BM 3 und BM 4 mit < 1 Gew.-%. Die übrigen vorkommenden Oxide sind durch die geringen Mengenanteile bei der Mineralbildung weniger von Bedeutung und werden an dieser Stelle nicht diskutiert. Das aufgeführte Lithiumoxid wird mittels RFA-Analyse nicht erfasst, wurde aber mittels ICP-OES gemessen. Tabelle 9.2 zeigt, dass lediglich BM 3 und BM 4 sehr geringe Gehalte von Li_2O mit 0,02 und 0,01 Gew.-% aufweisen.

Tab. 9.1: Darstellung der Ergebnisse der intern und extern durchgeführten chemischen Analysen der einzelnen Betriebsmassen.

Chem. Element	Oxid	BM 1		BM 2		BM 3		BM 4	
		intern	extern	intern	extern	intern	extern	intern	extern
Gew.-% in der Probe									
Silizium	SiO ₂	61,28	63,04	69,11	69,26	62,55	63,29	60,68	61,22
Aluminium	Al ₂ O ₃	15,20	15,02	13,92	14,05	15,71	15,49	16,77	16,57
Eisen	Fe ₂ O ₃	5,90	5,78	5,21	5,21	6,31	6,19	6,38	6,33
Barium	BaO	0,11	0,11	0	0,04	0	0,07	0,09	0,12
Mangan	MnO	/	/	/	/	/	0,14	/	0,14
Mangan	Mn ₂ O ₃	0,02	0,06	0,05	0,11	0,11	/	0,09	/
Titan	TiO ₂	0,77	0,74	0,88	0,84	0,74	0,71	0,79	0,75
Calcium	CaO	1,93	1,64	0,62	0,67	0,41	0,37	0,47	0,40
Magnesium	MgO	2,81	2,49	1,15	1,07	2,68	2,52	3,12	3,01
Kalium	K ₂ O	3,94	3,80	1,90	1,88	4,83	4,77	4,58	4,63
Natrium	Na ₂ O	1,20	1,29	0,38	0,46	0,22	0,28	0,56	0,67
Phosphor	P ₂ O ₅	0,12	/	0,12	/	0,15	0,14	0,16	0,15
Vanadium	V ₂ O ₅	0,02	/	0,02	/	0,02	/	0,02	/
Chrom	Cr ₂ O ₃	0,01	/	0,01	/	0,01	/	0,01	/
Lithium	Li ₂ O	/	/	/	/	/	/	/	/
Gesamt-Schwefel	SO ₃	0,08	0,08	0	< 0,05	0	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Glühverlust [%]		6,20 (1050 °C)	5,79 (1000 °C)	5,93 (1050 °C)	6,36 (1000 °C)	5,60 (1050 °C)	5,30 (1050 °C)	5,63 (1050 °C)	5,40 (1050 °C)

/: nicht gemessen; 0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. 9.2: Darstellung der Ergebnisse der ICP-OES-Analyse.

Chem. Element/Oxid	BM 1	BM 2	BM 3	BM 4
[in Gew.-%]				
Lithium – Li	0	0	0,01	0,01
Lithiumoxid – Li ₂ O	0	0	0,02	0,01

0: nicht nachgewiesen/unterhalb der Nachweisgrenze

9.2. Vergleich der mineralogischen Zusammensetzungen bei den untersuchten Betriebsmassen

Die nachstehende Tabelle (Tab. 9.3) soll die in den verschiedenen Betriebsmassen vorhandenen Mineralphasen ergänzend im Vergleich aufzeigen. In den vier Rohmassen kommen sowohl Kalifeldspat als auch Plagioklase vor. Dabei handelt es sich bei dem Kalifeldspat bei BM 1 und BM 2 um Orthoklas und bei BM 3 und BM 4 um Mikroklin. Als Plagioklase wurden für alle Betriebsmassen Albit und Andesin identifiziert. Das Vorhandensein von diversen Tonmineralen unterscheidet die Masseversätze voneinander. So kommt Kaolinit ausschließlich in den Massen 1 und 2 vor, während Illit/Muscovit in allen Betriebsmassen vorhanden ist. Chlorit als Mg, Fe-Chlorit ist Bestandteil von BM 1, BM 3 und BM 4. Vermiculit ist ausschließlich in der Rohmasse 2 zu finden und die Mixed Layer Illit/Smektit sowie Chlorit/Smektit in BM 3 und BM 4. Eine Karbonatquelle durch die Mineralphasen Calcit und Dolomit besitzt BM 1, welche beim Sinterprozess CO_2 abgibt. Weiter eindeutig in den Röntgendiffraktogrammen identifizierte Minerale in Form von Oxiden sind Quarz und Hämatit. Das Titandioxid Rutil konnte röntgenografisch nicht eindeutig identifiziert werden; deshalb wurde es in nachstehender Tabelle (Tab. 9.3) rot markiert. Jedoch wurde es bei früheren Röntgenanalysen ermittelt und es ist bekannt, dass Rutil in diesen Tongruben vorkommt. Aufgrund dessen wurde es bei den quantitativen Mineralberechnungen mit einbezogen (siehe Kap. 9.3.). Dem Schema folgend, betrifft es ebenso die Sulfate, die in BM 1 und BM 2 vorkommen. Gips und Baryt sind natürlich vorkommende Phasen in bestimmten Grubenhorizonten der Betriebsmasse 1. Die Anteile sind mengenmäßig gering, was wiederum eine röntgenografische Identifizierung erschwert. Neben dem natürlich vorkommenden Baryt wurde zudem Bariumsulfat aufgelistet. BaSO_4 entsteht durch die Zugabe von BaCO_3 (Witherit) bei der Aufbereitung durch die Reaktion von löslichen Salzen im Masseversatz. Witherit wird abhängig vom jeweiligen Masseversatz dosiert. Dabei handelt es sich um eine Zugabe von unter 1 Masse-%. Die qualitative Bestimmung von Bariumsulfat im Röntgendiffraktogramm war aufgrund der geringen Mengen nicht möglich.

Tab. 9.3: Tabellarische Auflistung eindeutig identifizierter Mineralphasen und der Mineralphasen, die in der quantitativen Phasenberechnung mit berücksichtigt, aber röntgenographisch nicht identifiziert wurden. Datenquelle BM 3 und BM 4: Projektpartner.

Mineralgruppe	Mineralphase	BM 1	BM 2	BM 3	BM 4
Feldspäte	K-Feldspat	X	X	X	X
	Plagioklase	X	X	X	X
Tonminerale	Kaolinit	X	X		
	Illit/Muscovit	X	X	X	X
	Chlorit (Mg, Fe-Chlorit)	X		X	X
	Vermiculit		X		
	Illit/Smektit-ML			X	TR
	Chlorit/Smektit-ML			X	X
Karbonate	Calcit	X			
	Dolomit	X			
Oxide	Quarz	X	X	X	X
	Hämatit	X	X	X	X
	Rutil	X	X		
Sulfate	Gips	X			
	Baryt	X			
	Bariumsulfat (Baryt) aus Witherit	X	X		

X: Eindeutig im Röntgendiffraktogramm identifiziert; X: Nicht (eindeutig) im Röntgendiffraktogramm identifiziert; Bekanntsein des Vorkommens und Mitberücksichtigung in der quantitativen Phasenanalyse (rechnerisch mittels RFA-Daten); TR (trace elements): in Spuren enthalten; ML: Mixed Layer

9.3. Vergleich der normativen Mineralberechnungen bei den untersuchten Betriebsmassen

Die untenstehende Tabelle (Tab. 9.4) zeigt die Ergebnisse der normativen Berechnungen zur Mineralquantifizierung. Die Daten zu BM 3 und BM 4 wurden vom Projektpartner zur Verfügung gestellt, die Ergebnisse der Mineralphasenmengenanteile wurden auf 100 % normiert, jedoch ohne Berücksichtigung des Glühverlustes. Um die Daten auch mit den Ergebnissen von BM 1 und BM 2 gleichwertig miteinander vergleichen zu können, wurden diese Ergebnisse ebenfalls auf 100 % normiert. Die entsprechenden Spalten in Tabelle 9.4 wurden mit „normiert“ gekennzeichnet. Ohne diese Normierung sind die Berechnungsergebnisse für BM 1 und BM 2 etwas kleiner, da bei den Berechnungen der Glühverlust in der chemischen Analyse mit berücksichtigt wurde.

Der Ergebnisvergleich zeigt, dass der Plagioklasanteil in BM 1 mit 14,5 % am größten ist, dem folgen BM 2 und BM 4 mit 6,5 % und 5,9 %. BM 3 verfügt im Vergleich aller Betriebsmassen über den kleinsten Anteil an Plagioklase mit 2,6 %. Der Gehalt an Kalifeldspäten unterscheidet sich ebenfalls in den Betriebsmassen. Fast 12 % Kalifeldspat ist in BM 1 enthalten, BM 2 verfügt über 2,5 % und die Betriebsmassen 3 und 4 enthalten

5,1 % und 3,3 % dieser Feldspatgruppe. Das Tonmineral Kaolinit hingegen ist nur in den Rohstoffen 1 und 2 vertreten. So beinhaltet BM 1 2,4 % Kaolinit und BM 2 9,4 %. Die Betriebsmassen 1 und 2 unterscheiden sich von den Betriebsmassen 3 und 4 insbesondere durch den enthaltenen Glimmeranteil (Illit/Muscovit). Der Anteil an Illit/Muscovit beträgt bei BM 1 und BM 2 jeweils etwas über 20 %, wobei die Masseversätze BM 3 und BM 4 fast 50 % enthalten. Ein Chlorit, in Form eines Mg, Fe-Chlorits, kommt in den Betriebsmassen 1 zu ca. 7 % vor und in BM 3 und BM 4 zu etwa 1 %. Die Rohmasse 2 enthält als einzige Masse das quellfähige Tonmineral Vermiculit mit 4,4 %. BM 3 und BM 4 weisen zwei Mixed Layer auf. Dies sind zum einen ein Illit/Smektit – ML in jeweils geringen Mengenanteilen (BM 3: 2,8 % und BM 4: in Spuren enthalten) und zum anderen ein Chlorit/Smektit – ML (BM 3: 11 % und BM 4: 13,6 %). Bei den Mixed Layern handelt es sich jeweils um die Kombination einer nichtquellfähigen Komponente (Illit bzw. Chlorit) und einer quellfähigen Komponente, dem Smektit. Karbonate konnten nur in dem Masseversatz 1 identifiziert werden. In diesem kommt Calcit mit fast 1 % und Dolomit zu 2,1 % vor. Der Quarzanteil unterscheidet sich deutlich in den Betriebsmassen. BM 2 besteht fast zur Hälfte aus Quarz mit 49,7 %, BM 1 enthält 31,9 % und die Masseversätze 3 und 4 liegen mit 26,7 % und 24,6 % unter den Quarzgehalten von BM 1 und BM 2. Hämatit ist in allen Rohstoffproben nachgewiesen worden, wobei die Massen 1 und 2 etwas über 5 % von dem Mineral enthalten und BM 3 und BM 4 1,7 % und 2,7 %. Titandioxid, in Form von Rutil wurde ausschließlich in den Betriebsmassen 1 und 2 mit einem Anteil von etwa 1 % berechnet. Als natürlich vorkommendes Sulfat konnten ausschließlich Gips und Baryt in BM 1 in die Berechnungen mit einbezogen werden, da das Vorkommen beider Mineralphasen in der entsprechenden Tongrube bekannt ist. Es sind vereinzelt Marienglas-Kristalle und Schwerspäte zu finden. Des Weiteren wurde Bariumsulfat, welches als Reaktionsprodukt des bei der Aufbereitung zugegebenen Witherits (BaCO_3) vorliegt, in die Berechnungen mit einbezogen. Dies geschah zusammen mit dem natürlich vorkommenden Baryt, da keine Unterscheidung beider möglich war. Der Anteil von 0,2 % ist sehr gering. Bei BM 2 wird ebenfalls Witherit bei der Aufbereitung hinzugefügt, jedoch ließ sich BaO bei der chemischen Analyse nicht nachweisen und somit konnte Bariumsulfat für diese Betriebsmasse nicht berechnet werden.

Tab. 9.4: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalysen mittels normativer Mineralberechnungen. Datenquelle BM 3 und BM 4: Projektpartner. Angaben in %, gerundet.

	BM 1		BM 2		BM 3	BM 4
Mineralphase	Tektosilikate					
	normiert		normiert		normiert	normiert
Albit	10,1	10,4	3,2	3,3	---	---
Anorthit	4,0	4,1	3,1	3,2	---	---
Σ Plagioklase	14,1	14,5	6,3	6,5	2,6	5,9
Orthoklas/ Mikroclin	11,5	11,9	2,4	2,5	5,1	3,3
Σ Kalifeldspat	11,5	11,9	2,4	2,5	5,1	3,3
	Phyllosilikate					
Kaolinit	2,3	2,4	9,1	9,4	0	0
Illit	11,4	11,8	16,3	16,9	---	---
Muscovit	10,9	11,2	4,2	4,3	---	---
Σ Illit/Muscovit	22,3	23,0	20,5	21,2	49,3	49,0
Chlorit (Mg, Fe-Chlorit)	6,9	7,1	0	0	0,9	1,0
Vermiculit			4,3	4,4		
Illit/Smektit - ML					2,8	TR
Chlorit/Smektit - ML					11,0	13,6
	Karbonate					
Calcit	0,9	0,9			0	0
Dolomit	2,0	2,1			0	0
	Oxide					
Quarz	30,9	31,9	48,0	49,7	26,7	24,6
Hämatit	5,0	5,2	5,2	5,4	1,7	2,7
Rutil	0,8	0,8	0,9	0,9	0	0
	Sulfate					
Gips	< 0,1	< 0,1				
Baryt/Bariumsulfat aus Witherit	0,2	0,2				
Minerale gesamt (inkl. H₂O und CO₂)	97,0	100,1	96,6	100,0	100,1	100,1
Glühverlust	6,2	---	5,9	---	---	---
Analyse gesamt	99,5	---	99,3	---	---	---

0: Mineralphase nicht enthalten; TR: in Spuren enthalten; ---: keine Angabe; ML: Mixed Layer

Die Ergebnisse der normativen Mineralberechnungen entsprechen den vorkommenden Oxiden, die mittels RFA bestimmt wurden (Überblick gibt Kap. 9.1.). Somit beinhalten bspw. Betriebsmassen mit höheren K₂O-Gehalten auch mehr kaliumreiche Mineralphasen. Die Masseversätze BM 1, BM 3 und BM 4 besitzen Kaliumoxidgehalte von ca. 4 Gew.-% bis fast 5 Gew.-%, während BM 2 nur etwa 3 Gew.-% enthält. Demzufolge wird bei der quantitativen Mineralphasenberechnung auch deutlich, dass bei BM 2 die Anteile von Kalifeldspat sowie Illit/Muscovit geringer sind als bei den übrigen Betriebsmassen. Der hohe SiO₂-Gehalt von BM 2 (69 Gew.-%), im Vergleich zu den anderen Betriebsmassen, zeigt bei den Berechnungen, dass dieser nach der Aufteilung in die vorkommenden silikatreichen Mineralphasen, dennoch einen sehr hohen Anteil an freiem SiO₂ bedingt und somit einen Quarzgehalt von fast 50 % bildet.

9.4. Änderung des Mineralbestands durch den Sinterprozess – ohne Zumischungen

Als Referenz für spätere Vergleiche bzgl. Mineralphasen, Porositäten, Dichten und Feuchtedehnung, wurden die vier zur Verfügung stehenden Betriebsmassen auch ohne Zumischungen gesintert. Für die Mineralphasenanalysen lagen die gewählten Brenntemperaturen für BM 1 und BM 2 bei 1050 °C, während BM 3 bei 975 °C und BM 4 bei 980 °C sowie 960 °C gebrannt wurden.

Alle vier Betriebsmassen zeigen nach dem Sinterprozess einen ähnlichen qualitativen Mineralphasenbestand mit einigen Unterschieden, die an dieser Stelle kurz erläutert werden sollen. Nach dem Brand von Betriebsmasse 1 und 2 bei 1050 °C hat sich als neue Mineralphase Mg-Fe-Al-Spinell gebildet. Die Entstehung des eisenreichen Spinells in BM 1 ist zum einen Folge der temperaturbedingten Umbildung von Illit/Muscovit und wird zum anderen durch den Zerfall des Mg, Fe-Chlorits mit Eisen angereichert. Da Betriebsmasse 2 keinen Mg, Fe-Chlorit in seiner Masse enthält, ist die Bildung des Mg-Fe-Al-Spinells neben der Glimmerumbildung, mit dem Zerfall des Vermiculits und der Reduktion des Hämatitsanteils und der dadurch zustandekommenden Reduzierung des Fe₂O₃-Gehalts zu erklären. Der Hämatitgehalt liegt in der Rohmasse bei 5,2 % (normativ berechnet) und nach dem Brand bei 1050 °C bei 2,5 % (Rietveld-Analyse). Die Ergebnisse beider Quantifizierungsmethoden sind zwar nicht direkt vergleichbar, aber es ist davon auszugehen, dass der normativ berechnete Wert von 5,2 % tatsächlich etwas kleiner sein wird. Der Grund dafür ist, dass die normative Berechnungsmethode den amorphen Anteil nicht berücksichtigt und die berechneten Mineralanteile demzufolge immer etwas größer sind. Es wird angenommen, dass der Hämatitgehalt vor dem Sinterprozess höher lag als bei 2,5 %. Der in beiden Rohmassen vorhandene Kaolinit führt zur Bildung des Al-Si-Spinells sowie zur Freisetzung von SiO₂, was die Bildung des Mg-Fe-Al-Spinells bei höheren Temperaturen fördert. Die zusätzliche Mullitbildung bei Betriebsmasse 2 erschließt sich aus dem im Rohmaterial vorhandenen Kaolinit. Auch BM 1 enthält Kaolinit, allerdings in geringeren Mengen (2,3 %) als BM 2 (9,1 %). So ist es möglich, dass sich Mullit auch in der gebrannten Keramik aus BM 1 gebildet hat, aber in so geringen Mengen, dass er röntgenographisch nicht nachgewiesen werden konnte. Die Keramiken aus Betriebsmasse 3 und 4 gleichen sich in der Ausbildung der Mineralphasen bei 960 °C, 975 °C und 980 °C. Die Bildung des Mg-Fe-Al-Spinells kann auf den teilweisen Zerfall von Illit/Muscovit zurückgeführt werden. Die Anreicherung mit Eisen ist Folge des Zerfalls des vorhandenen Mg, Fe-Chlorits. Anzumerken ist, dass bei diesen niedrigeren Brenntemperaturen Illit/Muscovit in geringen Anteilen in den Keramiken von BM 3 und BM 4 noch zu identifizieren ist. Des Weiteren fiel bei den Analysen auf, dass in den gebrannten Proben keine Plagioklase mehr enthalten sind. Die Plagioklase haben

offensichtlich mit den anderen Mineralphasen reagiert. Versuche haben gezeigt, dass die Keramiken bei Brenntemperaturen von 800 °C noch Plagioklase enthalten haben, aber ab Temperaturen von 900 °C konnten diese röntgenographisch nicht mehr identifiziert werden.

9.5. Änderung des Mineralbestands durch Zumischungen

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 9.5) zeigt für die Betriebsmassen 1 bis 4 die neu gebildeten Mineralphasen, die durch entsprechende Zumischungen und während des Sinterprozesses entstanden sind. Aufgeführt sind zudem Phasen, die zugemischt wurden, aber nicht mit den bereits vorliegenden Mineralphasen des Rohstoffs während des Brennprozesses reagiert haben und in Folge unverändert vorliegen. Die Ergebnisse beruhen ausschließlich auf röntgenographische Untersuchungen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei den Zumischungen von Erdalkaliverbindungen hauptsächlich Pyroxene (Ca- und Mg-Fe-Pyroxene) gebildet haben. Dabei handelt es sich um Diopsid $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Gruppe der Ca-Pyroxene), der sich durch die Zumischungen von CaO als CaCO_3 sowie CaSiO_3 gebildet hat. Nach COLE (1968) fördert CaO u.a. die Bildung von Diopsid und Anorthit. Die Kristallisation von Enstatit MgSiO_3 (Gruppe der Mg-Fe-Pyroxene) entstand durch die Zumischung von Talk. Bei den Zugaben von MgO als MgCO_3 und Wollastonit (CaSiO_3) haben die Phasen nicht vollständig reagiert und liegen ab bestimmten Zumischungskonzentrationen unverändert vor. Bei den Beimengungen der Calcium-Verbindungen kommt es durch die unterschiedlichen Zumischungskonzentrationen zusätzlich zur Änderung der Reflexintensitäten der Feldspäte. Davon sind hauptsächlich die Plagioklase betroffen.

Die Zumischungen von Alkaliverbindungen hingegen, abgesehen von den Lithium-Verbindungen, haben fast ausschließlich zu Intensitätsänderungen der Feldspat-Reflexe geführt. Die Zugabe der Natrium-Verbindungen hat z. T. stark als Flussmittel gewirkt, demzufolge sind einige Proben der Betriebsmassen 1 und 2 während des Brennprozesses aufgeschmolzen und es bildete sich demzufolge zusätzlich amorphe Phase. Das Kaliumsilikat beeinflusste im Wesentlichen die Reflexintensitäten der Kalifeldspäte, die mit Zunahme der Zumischungskonzentration bei BM 1 und BM 2 zunahmen. Der Zusatz von K_2O als K_2CO_3 führte in allen Proben zur Bildung von Leucit. Bei Brenntemperaturen von 1050 °C (BM 1 und BM 2) bildete er sich bereits bei einer Zumischung von 5 Gew.-%. Bei den Systemen BM 3 und BM 4, die mit niedrigeren Brenntemperaturen gesintert wurden, bildete sich der Leucit erst ab einer Zumischung von 10 Gew.-%. Bei den beiden letztgenannten Betriebsmassen bildete sich neben dem

Feldspatvertreter Leucit $K[AlSi_2O_6]$ zusätzlich $KAlSiO_4$. Das zugemischte Lithiumkarbonat führte in den Betriebsmassen 1 und 2 bereits ab einer Konzentration von 1 Gew.-% zur Kristallisation von Spodumen (Pyroxen). Bei BM 1 führte die Zugabe von Li_2O als Li_2CO_3 teilweise zum Aufschmelzen der Proben während des Sinterprozesses. Die Beimengung von Spodumen in BM 2 ab einer Konzentration von 5 Gew.-% hat nicht vollständig reagiert und ist noch im Röntgendiffraktogramm identifizierbar. Vorwiegend führte die Zumischung von Spodumen zu Intensitätsänderungen der Feldspatanteile (Intensitätsabnahme K-Feldspat (Orthoklas) und Intensitätszunahme Albit, Andesin) in den Betriebsmassen 1 und 2. Bei dem Betriebsmassen-System 3 sind geringe Intensitätsänderungen des K-Feldspats (Mikroclin) ersichtlich, wohingegen bei BM 4 keinerlei Intensitätsänderungen zu verzeichnen sind.

Tab. 9.5: Tabellarische Darstellung der durch Zumischungen neu gebildeten Mineralphasen sowie unverändert vorliegende Phasen.

	Zumischung (Einwaage/nach Sinterung)	Minerale und Mineralneubildungen			
		BM 1 1050 °C	BM 2 1050 °C	BM 3 975 °C	BM 4 980 °C
Erdalkaliverbindungen	MgCO ₃ /MgO	Periklas (ab 2,5 Gew.-%)	Periklas (ab 2,5 Gew.-%)	---	---
	CaCO ₃ /CaO	Diopsid (ab 5 Gew.-%)	Diopsid (ab 5 Gew.-%)	---	---
		Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. Plagioklase)	Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. Plagioklase)		
	Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]/ MgSiO ₃	Enstatit (ab 10 Gew.-%)	Enstatit (ab 10 Gew.-%)	---	---
	CaSiO ₃	Diopsid (ab 5 Gew.-%)	Diopsid (ab 10 Gew.-%)	---	---
		Wollastonit (ab 5 Gew.-%)	Wollastonit (ab 5 Gew.-%)		
		Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. Plagioklase)	Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. Plagioklase)		
	K ₂ CO ₃ /K ₂ O	Leucit (ab 5 Gew.-%)	Leucit (ab 5 Gew.-%)	Leucit (ab 10 Gew.-%)	Leucit (ab 10 Gew.-%)
				KAlSiO ₄ (ab 10 Gew.-%)	KAlSiO ₄ (ab 10 Gew.-%)
	Na ₂ CO ₃ /Na ₂ O	kontinuierliche Bildung amorpher Phase	kontinuierliche Bildung amorpher Phase	---	---
Alkaliverbindungen		Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. Plagioklase)	Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. Plagioklase)		
		nur noch Quarz und Plagioklase vorhanden (bei 10 Gew.-%)			
	Li ₂ CO ₃ /Li ₂ O	Spodumen (ab 1 Gew.-%)	Spodumen (ab 1 Gew.-%)	---	---
	K ₂ Si ₂ O ₅	Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. K-Feldspat)	Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. K-Feldspat)	---	---
	Na ₄ SiO ₄	kontinuierliche Bildung amorpher Phase	Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. Plagioklase)	---	---
		Intensitätsänderungen Feldspäte (hauptsächl. Plagioklase)			
LiAl[Si ₂ O ₆]	Intensitätsänderungen Feldspäte	Spodumen (ab 5 Gew.-%)	Intensitäts- änderungen K-Feldspat	keine ersichtlichen Veränderungen	
		Intensitätsänderungen Feldspäte			

Legende: grün: Pyroxene/Pyroxenoide; orange: Feldspäte/Foide; violett: Oxide; blau: Silikate; rot: amorph; ---: nicht zugemischt

9.6. Vergleich der Dichten und Porositäten aller Betriebsmassen bei einer Brenntemperatur von 1050 °C

In den Kapiteln 6.1.2 (a) und 6.2.2 (a) sind die Ergebnisse der entstandenen Dichten und Porositäten für Betriebsmasse 1 und 2 durch alkalische und erdalkalische Zumischungen und einer Brenntemperatur von 1050 °C ausführlich dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reindichte bei der Zumischung von Erdalkalien mit höherer Konzentration ansteigt und bei den Alkalien das Gegenteil der Fall ist. Bei den Alkalien nimmt die Reindichte mit Zunahme der Konzentration ab. Der Trend der Reindichten ergibt sich durch die Mineralphasen bzw. durch die neu gebildeten Phasen in den Proben (siehe Kap. 9.5.). Die Reindichten der Proben ohne Zumischung betragen $2,66 \text{ g/cm}^3$ (BM 1) und $2,68 \text{ g/cm}^3$ (BM 2). Durch die Zumischung von Erdalkalien haben sich hauptsächlich Pyroxene gebildet und diese haben eine Dichte von $> 3 \text{ g/cm}^3$. Das Vorhandensein der Pyroxene erhöht somit die Reindichte in den Proben. Die zugemischten Alkaliverbindungen führten größtenteils zur Bildung von Feldspäten bzw. Foiden. Diese besitzen Reindichten von $2,5 - 2,8 \text{ g/cm}^3$. Dementsprechend haben die neugebildeten Feldspäte eine senkende Wirkung auf die Reindichte. Die Rohdichten der Proben korrelieren, wie es der mathematische Zusammenhang besagt, mit den jeweiligen Gesamtporositäten. Die Ergebnisse belegen, dass mit Erhöhung der Rohdichte die Gesamtporosität abnimmt. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Gesamtporosität in den Proben durch die Zumischung von Erdalkali-Verbindungen stets erhöht wird. Bei den zugemischten Alkalien hingegen, konnten einige Zumischungskonzentrationen Senkungen der Gesamtporosität bewirken. Die Betriebsmasse 1 besitzt eine Ausgangsgesamtporosität von 19,7 %. Bei BM 1 konnten der Zusatz von K_2O als K_2CO_3 (5 Gew.-%), Li_2O als Li_2CO_3 (0,5 Gew.-% und 1 Gew.-%), K_2SiO_3 (10 Gew.-%) sowie $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (2,5 Gew.-% und 5 Gew.-%) zur Senkung oder zumindest zur Konstanz der Gesamtporosität beitragen. Die Betriebsmasse 2 verfügt über eine Gesamtporosität von 24,5 %. Mithilfe folgender Zumischungen konnten Senkungen der Gesamtporosität erreicht werden oder die bestehende Porosität beibehalten werden: K_2O als K_2CO_3 (2,5 Gew.-% und 5 Gew.-%), Na_2O als Na_2CO_3 (1 Gew.-% und 2,5 Gew.-%), K_2SiO_3 (10 Gew.-%), Na_4SiO_4 (2,5 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-%) und $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (2,5 Gew.-% und 5 Gew.-%). Es konnten nicht alle Proben auf ihre Dichten und Porositäten hin untersucht werden. So sind in einigen Fällen die Proben aufgeschmolzen; dies wurde in den Tabellen und Diagrammen entsprechend vermerkt. Anschließend wurden die Ergebnisse miteinander verglichen, welche Zumischungen bei beiden Betriebsmassen (BM 1 und BM 2), die sich chemisch und mineralogisch deutlich voneinander unterscheiden, sich gleichermaßen bestmöglich auf die Senkung der Gesamtporosität auswirken. Die Zumischung von 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 sowie die

Zumischung von Spodumen (2,5 Gew.-% und 5 Gew.-%) brachten vielversprechende Ergebnisse hervor. Auf dieser Grundlage wurden spätere Untersuchungen an BM 3 und BM 4 durchgeführt.

Die beiden untenstehenden Grafiken (Abb. 9.1 und Abb. 9.2) zeigen einen Auszug der relevanten Zumischungen über die Entwicklung der Gesamtporositäten für BM 1 und BM 2 im direkten Vergleich.

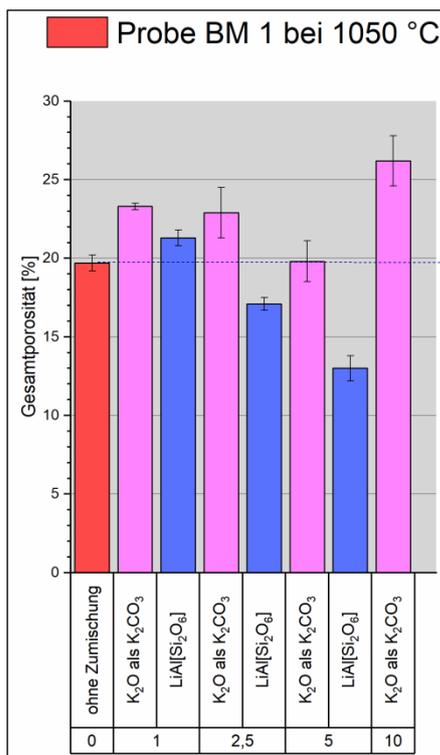


Abb. 9.1: Darstellung der Gesamtporosität von BM 1 (1050 °C).

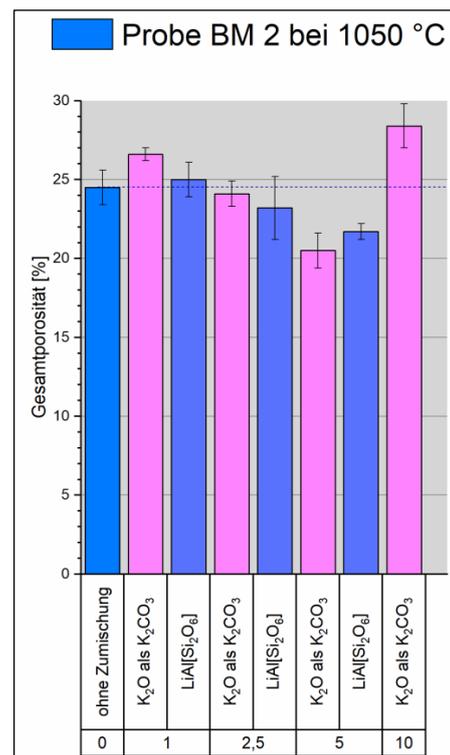


Abb. 9.2: Darstellung der Gesamtporosität von BM 2 (1050 °C).

Bei beiden Betriebsmassen ist erkennbar, dass das zugemischte K₂O als K₂CO₃ zunächst zu einer Erhöhung der Gesamtporosität führt. Bei BM 1 führte die Zumischung von 1 Gew.-% und 2,5 Gew.-% K₂O zu einer Verschlechterung der Porosität und bei BM 2 der Zusatz von 1 Gew.-% K₂O. Der K₂O-Gehalt in Probe BM 1 war bereits ohne Zumischung mehr als doppelt so hoch wie in BM 2. Weiterhin ergaben Berechnungen (siehe Anhang) bei BM 1 einen CO₂-Gehalt von ca. 1,35 %; BM 2 wies hingegen röntgenographisch keine karbonatischen Mineralphasen auf. Ein weiterer Unterschied ist der Quarzanteil in den Proben. BM 2 weist einen recht hohen SiO₂-Gehalt von 69 % auf, davon ist 48 % freier Quarz. BM 1 verfügt über einen SiO₂-Gehalt von etwa 61 %. Der freie Quarz beläuft sich auf fast 31 % (Berechnungen siehe Anhang). Der hohe Quarzgehalt in BM 2 kann

durchaus mitverantwortlich sein für die hohe Gesamtporosität von 24,5 % des gebrannten Scherbens ohne Zumischung. Nach TELLE (2007c) wird die Porosität durch einen hohen Quarzanteil erhöht. Es ist davon auszugehen, dass in den Proben eine Interaktion von Flussmittel, Magerungsmittel und Entgasungen bei der Porositätsentwicklung stattfindet. Quarz gilt generell als Magerungsmittel in der Keramikindustrie (u.a. SCHÜLLER (2007), TELLE (2007b)), Alkalien (hier: Kalium) als Flussmittel (u. a. SCHÜLLER 2007), während Karbonate bei den verwendeten Brenntemperaturen CO_2 abgeben. Bei den Zumischungen, bei denen eine Porositätssenkung erfolgte, war der Einfluss des Kaliums als Flussmittel stärker ausgeprägt als das Entgasen von CO_2 , so dass vorhandene Poren sich sogleich aufgrund der starken Flussmittelwirkung geschlossen haben. Bei den jeweils 10 Gew.-% - Zumischungen von K_2O als K_2CO_3 führte der hohe eingetragene Karbonatanteil zu einer hohen Porosität. Durch den hohen Karbonateintrag entwich während des Brennvorgangs sehr viel CO_2 aus den Proben und führte folglich zu einer hohen Gesamtporosität. Genauere Erläuterungen dazu folgen im weiteren Verlauf dieses Abschnitts.

Der Zusatz von Spodumen zeigt eine ähnliche Entwicklung bei der Porositätsausbildung wie das K_2O , welches als K_2CO_3 zugegeben wurde. Bei beiden Betriebsmassen erhöhte die 1 Gew.-%-Zumischung von Spodumen die Gesamtporosität. Erst die Beimengung von 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% konnte die Porosität in den Proben senken. Das für die Zumischungen verwendete $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Spodumen) wurde, wie alle Zumischungsschemikalien, röntgenographisch untersucht. Der verwendete Spodumen weist als Nebenphasen geringe Mengen an freiem Quarz, Feldspat (Albit) und Muscovit auf. Aufgrund der Zugabe einer geringen Zumischungsmenge von 1 Gew.-% Spodumen erhöht sich durch die enthaltenen Nebenphasen u. a. der Anteil des Quarzes in der Probe, der wiederum als Magerungsmittel wirkt (TELLE 2007b). Zudem ist der Li_2O -Gehalt in einem Spodumen sehr gering. Ein Vergleich der Li_2O -Gehalte in $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ und Li_2CO_3 in Mol-% ist in Kapitel 9.7 dargestellt. Erst bei der Zugabe von 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% Spodumen reicht der Lithiumgehalt aus, um als Flussmittel zu wirken und den amorphen Anteil zu erhöhen. Möglicherweise wirken zusätzlich die Nebenphasen Albit und Muscovit durch ihre Alkaligehalte als Flussmittel, dann aber aufgrund der geringen Mengenanteile nicht maßgeblich.

Neben der Änderung des Mineralphasenbestandes (qualitativ sowie quantitativ) während des Sinterprozesses sollte auch die Neubildung von Mineralphasen durch jeweilige Zumischungen bei der Porositätsbildung nicht vernachlässigt werden. Durch die Zugabe von zusätzlichem K_2O in BM 1 stieg der Kalifeldspatgehalt bis zu einer Zugabe von 2,5 Gew.-% auf 16,5 % an und sank ab 5 Gew.-% (siehe Tab. 9.6). Allerdings bildete sich ab der 5 Gew.-%-Zumischung ein neues Mineral, der Leucit. Die Mineralphase Leucit

bindet ebenfalls Kalium. Es konnte bei dieser Konzentration einen Mengenanteil von 17,7 % in der keramischen Probe analysiert werden. Der Zusatz von 10 Gew.-% K_2O führte zu einem Leucitanteil von 31,2 % sowie zu einer Erhöhung des amorphen Anteils auf 47,7 %. So stieg der Porenanteil von 19,8 % (5 Gew.-%) auf 26,2 % (10 Gew.-%). Trotz des höheren Leucitanteils stieg die Gesamtporosität. Dies kann möglicherweise auf den doppelten CO_2 -Anteil zurückgeführt werden, der in die Probe eingetragen wurde und bei der Sinterung entwich und demzufolge mehr Poren hinterließ. Die Flussmittelwirkung des zugeführten Kaliums war in dem Fall zu gering um der starken CO_2 -Entgasung entgegenwirken zu können.

Tab. 9.6: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 1 (Brenntemperatur 1050 °C).

BM 1 (1050 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]			K ₂ O als K ₂ CO ₃			
Zumischung [Gew.-%]	---	1	2,5	5	1	2,5	5	10
Plagioklase	14,4	14,4	12,5	11,0	12,4	7,5	6,9	3,5
Kalifeldspat	12,2	8,1	5,9	3,6	12,9	16,5	11,0	5,3
Hämatit	3,6	3,1	2,6	2,6	3,2	1,8	1,3	< 1
Quarz	25,5	24,6	21,3	19,9	25,5	19,9	13,9	5,9
Spinell	9,7	10,3	8,4	7,9	9,0	8,9	8,8	5,7
Leucit	---	---	---	---	---	---	17,7	31,2
Spodumen	---	---	---	---	---	---	---	---
amorph	34,6	39,6	49,3	55,0	37,0	45,4	40,4	47,7
RwP	4,4	4,1	3,5	3,9	3,7	3,7	4,1	4,4
GoF	1,6	1,5	1,3	1,4	1,4	1,3	1,5	1,5
Porosität	19,7	21,3	17,1	13,0	23,3	22,9	19,8	26,2

o.Z.: ohne Zumischung

Ein ähnliches Ergebnis zeigt die Zugabe von K_2O als K_2CO_3 in Betriebsmasse 2. Der Kalifeldspat-Anteil steigt zunächst von 1,3 % (ohne Zumischung) auf 6 % (2,5 und 5 Gew.-%) an und sinkt wieder (siehe Tab. 9.7). Auch in diesem Fall bildet sich ab einer Zumischung von 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 Leucit. Der gebildete Anteil liegt bei 5,6 %, bei einer Zumischung von 10 Gew.-% bereits bei 26,8 %. Das Verhalten der Gesamtporosität ist identisch mit dem von BM 1. Bei der zusätzlichen Beimengung von 5 Gew.-% K_2O in

BM 2 ergibt sich eine Gesamtporosität von 20,5 % und ab 10 Gew.-% K₂O steigt diese wieder enorm an, auf 28,4%. Dies ist ebenfalls mit der Interaktion von Flussmittelwirkung und CO₂-Entgasung zu erklären. Der Effekt der Entgasung ist größer und führt zu einer höheren Porosität. Die Zumischung von Spodumen führt bei diesem Masseversatz zum Auftreten der Phase Spodumen bei einer Zumischungskonzentration von 5 Gew.-%. Der zugemischte Spodumen reagiert nicht vollständig mit den vorliegenden Phasen während des Sinterprozesses und liegt deshalb noch zu 2,9 % in der Keramik unverändert vor.

Tab. 9.7: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 2 (Brenntemperatur 1050 °C).

BM 2 (1050 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]			K ₂ O als K ₂ CO ₃			
Zumischung [Gew.-%]	---	1	2,5	5	1	2,5	5	10
Plagioklase	3,0	3,2	3,1	2,7	3,9	2,7	3,1	2,2
Kalifeldspat	1,3	1,2	---	---	3,9	6,0	6,0	4,3
Mullit	6,3	5,5	6,8	6,5	3,9	2,8	1,1	< 1
Spinell	4,9	4,9	4,9	6,6	5,4	4,5	4,7	2,2
Hämatit	2,5	2,3	2,6	2,6	2,3	2,1	3,1	1,5
Quarz	43,0	45,2	42,8	39,1	42,6	36,7	37,4	22,0
Leucit	---	---	---	---	---	---	5,6	26,8
Spodumen	---	---	---	2,9	---	---	---	---
amorph	39,0	37,6	39,7	39,6	37,9	45,2	39,0	40,3
RwP	4,9	5,2	5,3	5,3	4,9	4,7	4,6	4,6
GoF	1,8	1,9	1,9	1,9	1,8	1,7	1,6	1,6
Porosität	24,5	25,0	23,2	21,7	26,6	24,1	20,5	28,4

o.Z.: ohne Zumischung

Die Untersuchungen bezüglich geeigneter Zumischungen wurden anschließend an zwei weiteren Betriebsmassen (BM 3 und BM 4) fortgeführt. Die Rohmaterialien BM 3 und BM 4 unterscheiden sich dabei mineralogisch und chemisch deutlich von BM 1 und BM 2. Zu den Betriebsmassen 3 und 4 wurden nur zwei Verbindungen in unterschiedlichen Anteilen zugemischt und anschließend mit denselben Brennbedingungen behandelt wie zuvor BM 1 und BM 2. Bei den Verbindungen handelt es sich um K₂O als K₂CO₃ und Spodumen, also die beiden Chemikalien, die sich bei bestimmten Konzentrationen bereits

bei BM 1 und BM 2 senkend auf die Gesamtporosität ausgewirkt haben. Die Untersuchungen fanden allerdings nicht nur mit den bewährten Konzentrationen statt, sondern immer mit der kompletten Mischungsreihe. Die folgenden Tabellen (Tab. 9.8 und Tab. 9.9) zeigen die Ergebnisse der Dichten und Porositäten der gesinterten Proben von BM 3 und BM 4 (Garbrenntemperatur bei 1050 °C).

Beide Betriebsmassen weisen bereits ohne Zumischungen nur geringe Gesamtporositäten bei einer Brenntemperatur von 1050 °C auf. Der qualitative Mineralbestand beider Betriebsmassen ist identisch. Ein etwas höherer Gehalt an Alkaliverbindungen und weniger Quarz führen bei BM 4 zu einer geringeren Gesamtporosität im Vergleich zu BM 3 (bezogen auf die Mineralphasenberechnung, basierend auf den RFA-Daten und der Idealzusammensetzung der Minerale). Der Trend, den die Reindichte aufweist (wie schon bei BM 1 und BM 2), dass sie mit Zunahme der Zumischungskonzentration bei Alkaliverbindungen kleiner wird, bestätigt sich auch bei diesen Rohstoffen. Die Zumischung von Spodumen trägt bei beiden Betriebsmassen zur Senkung der Gesamtporosität bei. Dies geschieht erst ab einer Beimengung von 2,5 Gew.-% zuverlässig, wie bereits bei der BM 1 und BM 2. Der Zusatz von K_2O als K_2CO_3 zeigt bereits bei der 1 Gew.-%-Zumischung eine Senkung der Gesamtporosität. Diese führte bei BM 1 und BM 2 hingegen zunächst zu einer Erhöhung der Porosität. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass in den Rohstoffen 3 und 4 bereits mehr K_2O enthalten ist als in BM 1 und BM 2. Da der K_2O -Gehalt in den Ausgangsrohstoffen BM 1 und BM 2 bereits niedriger ist und durch die Zugabe der Verbindung als Karbonat zusätzlich CO_2 eingetragen wird, welches während des Brennvorgangs entweicht, überwiegt der Einfluss der Entgasung als die Wirkung der enthaltenen Flussmittel in BM 1 und BM 2. Die Zumischung von 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 in BM 4 zeigt bereits eine deutliche Erhöhung der Porosität. Die Probe BM 4 zeigt eine Porositätsbildung von 12 % im Vergleich zur Probe BM 3 mit derselben Zumischung, die nur eine Gesamtporosität von 7 % aufweist. Die 10 Gew.-%-Zumischung bewirkte bei BM 3 eine Porositätsausbildung von etwa 16 %; bei BM 4 entstand hingegen eine Gesamtporosität von ca. 21 %. Möglicherweise haben die Entgasungen der zugesetzten Karbonate größeren Einfluss als die Flussmittel gehabt, bei Probe BM 4 mehr als bei Probe BM 3.

Tab. 9.8: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 3 (Brennkurve 1050 °C).

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
ohne Zumischung	---	2,40 ± 0	2,66	9,4 ± 0,2	0,4 ± 0,2	9,8 ± 0,1
K ₂ CO ₃ / K ₂ O	1	2,44 ± 0	2,66	7,7 ± 0,7	0,5 ± 0,4	8,2 ± 0,2
	2,5	2,48 ± 0	2,65	5,5 ± 0,2	0,8 ± 0,1	6,2 ± 0,3
	5	2,46 ± 0	2,63	5,3 ± 0,3	1,5 ± 0,4	6,8 ± 0,1
	10	2,17 ± 0	2,57	14,1 ± 0,3	1,8 ± 0	15,8 ± 0,3
LiAl[Si ₂ O ₆]	1	2,39 ± 0,01	2,65	9,3 ± 0,5	0,7 ± 0	10,0 ± 0,5
	2,5	2,40 ± 0,01	2,64	8,7 ± 0,8	0,5 ± 0,3	9,3 ± 0,6
	5	2,42 ± 0	2,63	7,3 ± 0	0,7 ± 0,1	7,9 ± 0

Tab. 9.9: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 1050 °C).

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
ohne Zumischung	---	2,46 ± 0,01	2,67	7,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	7,9 ± 0,2
K ₂ CO ₃ / K ₂ O	1	2,46 ± 0	2,67	7,2 ± 0,5	0,6 ± 0,4	7,8 ± 0,2
	2,5	2,45 ± 0	2,66	6,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	7,8 ± 0,2
	5	2,32 ± 0,02	2,64	11 ± 0,7	0,9 ± 0,1	11,9 ± 0,6
	10	2,03 ± 0,01	2,56	19,2 ± 0,4	1,4 ± 0	20,6 ± 0,4
LiAl[Si ₂ O ₆]	1	2,46 ± 0,01	2,65	6,8 ± 0,6	0,4 ± 0,1	7,2 ± 0,5
	2,5	2,48 ± 0	2,64	5,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	5,9 ± 0,1
	5	2,49 ± 0	2,63	4,9 ± 0	0,3 ± 0,1	5,2 ± 0,1

Die nachstehenden Diagramme (Abb. 9.3 und Abb. 9.4) veranschaulichen die tabellarisch dargestellten Ergebnisse noch einmal grafisch.

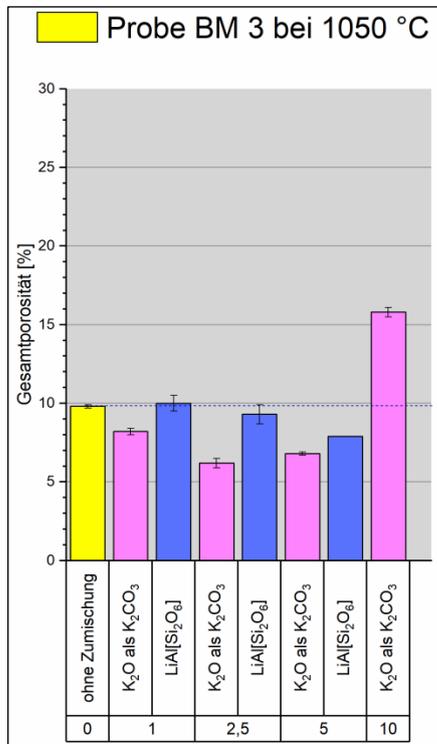


Abb. 9.3: Darstellung der Gesamtporosität von BM 3 (1050 °C).

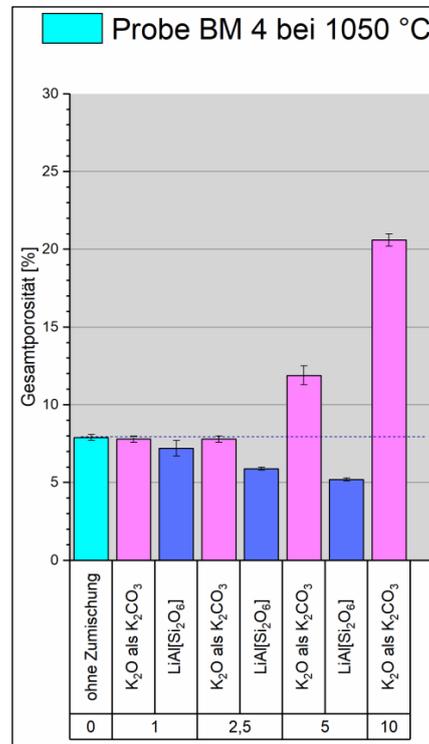


Abb. 9.4: Darstellung der Gesamtporosität von BM 4 (1050 °C).

9.7. Beeinflussung der Gesamtporosität durch die Zugabe von Li₂O in Form eines Karbonats und Aluminiumsilikats

Die untenstehende Abbildung (Abb. 9.5) veranschaulicht die Li₂O-Gehalte [Mol-%] des Lithiumkarbonats sowie des Spodumens (Lithiumaluminiumsilikat). Sie zeigt zudem, wie sich diese auf die Porositätsentwicklung der vier Rohstoffe auswirken. Erkennbar ist, dass die Li₂O-Gehalte, die als Karbonat durch die jeweilige Zumischung in die Probe gegeben werden, sich deutlich unterscheiden von den Li₂O-Gehalten die durch das zugegebene Spodumen in die Proben gelangen. Das in die Probe eingetragene Li₂O als Karbonat ist im Vergleich zum Aluminiumsilikat viel höher und hat somit eine stärker ausgeprägte Flussmittelwirkung.

Das Li₂O als Karbonat zugemischt, führte bei Probe BM 1 bei Zugabe von 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% zum Aufschmelzen der Proben, da es stark als Flussmittel wirkte. Die Probe BM 2 reagiert bei dieser Zumischung hingegen mit einer steten

Erhöhung der Gesamtporosität bei Zunahme der Konzentration. In dieser Probe hat das Entgasen von CO_2 mehr Einfluss auf die Porositätsausbildung als die enthaltenen Flussmittel in Form von Alkalien. Der Rohstoff ist bereits weniger reich an alkalihaltigen Verbindungen und besitzt zudem einen hohen Gehalt an Quarz (ca. 48 %), der wiederum als Magermittel wirkt. Der Spodumen bewirkt bei allen Proben erst ab einer Zumischung von 2,5 Gew.-% eine zuverlässige Senkung der Porosität. Erst ab dieser Zumischung reicht der Li_2O -Gehalt von etwa 0,5 Mol-% aus, um als zusätzliches Flussmittel in den Proben zu wirken und die Gesamtporosität mit zu beeinflussen.

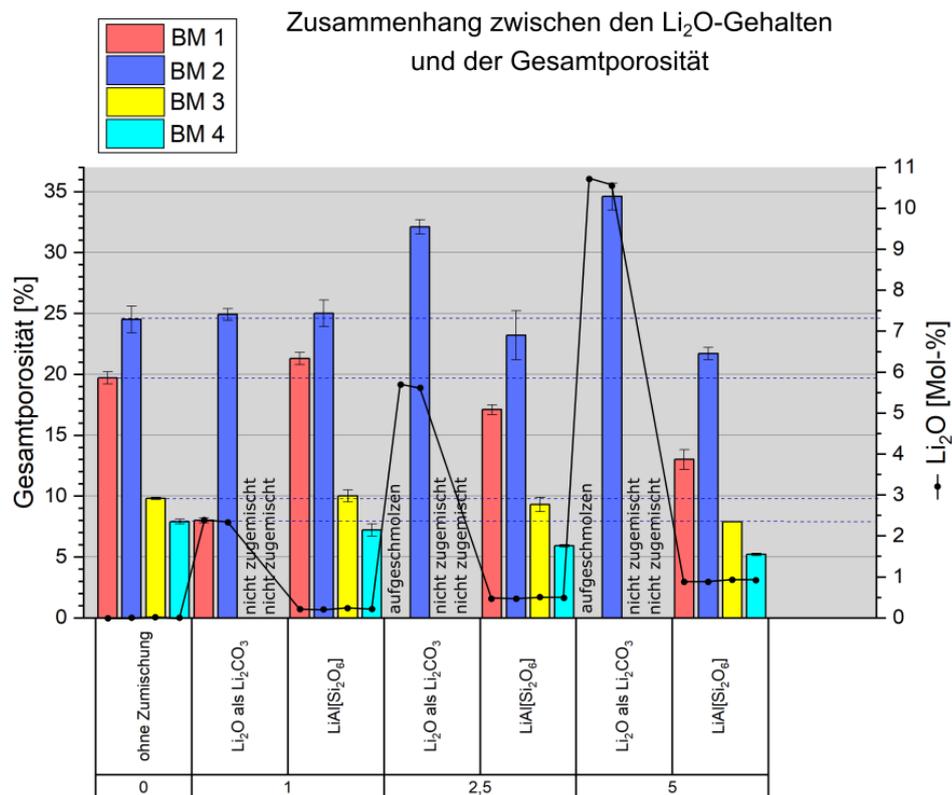


Abb. 9.5: Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Li_2O -Gehalten und deren Einfluss auf die Gesamtporosität (Brennkurve 1050 °C).

9.8. Vergleich der Dichten und Porositäten der Betriebsmassen 3 und 4 bei Brenntemperaturen von 975 °C bzw. 980 °C und 1050 °C

Weiterführende Untersuchungen mit den Betriebsmassen 3 und 4 fanden bei Brenntemperaturen statt, welche die Werke für die Dachziegelproduktion nutzen. Die Ergebnisse zu den Dichten und Porositäten sind Tab. 9.10 und Tab. 9.12 zu entnehmen. Die grafischen Darstellungen der Gesamtporositäten finden sich in Abb. 9.6 und Abb. 9.7.

Die Proben, die mit der BM 3 hergestellt wurden, sind bei einer Brenntemperatur von 975 °C im Laborofen gesintert worden. Es zeigt sich, dass in diesem Temperaturbereich von 975 °C Spodumen keine Alternative für die zuverlässige Porositätssenkung ist. Durch die Zumischung von $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ wird die Gesamtporosität im Vergleich zur Probe ohne Zumischung erhöht. Der Trend, dass mit zunehmender Zumischungskonzentration von Spodumen die Porosität abnimmt, ist dennoch vorhanden. Im Vergleich zu der Grafik, die die Porosität bei einer Brenntemperatur von 1050 °C zeigt (Abb. 9.6 – Mitte), wird ersichtlich, dass Spodumen erst bei höheren Temperaturen auch maßgeblich zur Porositätssenkung beiträgt. Spodumen reagiert bei beiden Brenntemperaturen vollständig. Die Mineralphase konnte bei den anschließenden Röntgenuntersuchungen in den gesinterten Keramiken nicht mehr identifiziert werden. Die Zugabe von 1 – 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 zeigt bei Temperaturen von 975 °C sowie bei 1050 °C eine zuverlässige Senkung der Gesamtporosität dieser Probe (siehe Abb. 9.6 – links). Die Grafik, die in Abbildung 9.6 rechts zu sehen ist, zeigt zusätzlich die K_2O - und Li_2O -Gehalte, die durch die Zumischungen von Li_2CO_3 und $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ in die Probe eingetragen werden. Bei den Zumischungen mit Spodumen ist erkennbar, dass mit Zunahme des Lithium-Gehaltes die Porosität sinkt. Bei der Zugabe von 1 – 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 ist bei den Brenntemperaturen von 975 °C eine deutliche Porositätssenkung erreicht worden. Bei der 5 Gew.-%-Zumischung liegt der K_2O -Gehalt bei 7,3 Mol-% und bei der 10 Gew.-%-Zumischung bei 10,6 Mol-%. Zu berücksichtigen ist, dass durch die Zugabe von K_2O als Karbonat auch immer zusätzlich CO_2 eingetragen wird, welches während des Brands entweicht und für Porosität sorgt. Ist der Anteil an CO_2 zu hoch und im Verhältnis zum K_2O -Gehalt die Flussmittelwirkung nicht ausreichend, so ist der Einfluss der Entgasung und somit die Porositätsbildung größer.

Tab. 9.10: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 3 (Brennkurve 975 °C).

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
ohne Zumischung	---	2,12 ± 0,02	2,70	20,6 ± 1,2	1,0 ± 0,5	21,6 ± 0,7
$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{O}$	1	2,12 ± 0,02	2,66	19,9 ± 0,6	0,5 ± 0,1	20,3 ± 0,7
	2,5	2,16 ± 0,02	2,65	17,2 ± 0,6	1,3 ± 0,1	18,5 ± 0,7
	5	2,18 ± 0,01	2,64	16,7 ± 0,5	0,8 ± 0,1	17,5 ± 0,5
	10	2,03 ± 0,01	2,56	20,3 ± 0,3	0,7 ± 0,2	21,0 ± 0,4
$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	1	2,03 ± 0,02	2,68	22,9 ± 0,5	1,3 ± 0,1	24,2 ± 0,6
	2,5	2,05 ± 0,02	2,67	21,7 ± 0,6	1,3 ± 0	23,1 ± 0,6
	5	2,06 ± 0	2,66	21,5 ± 0,2	1,2 ± 0,1	22,7 ± 0

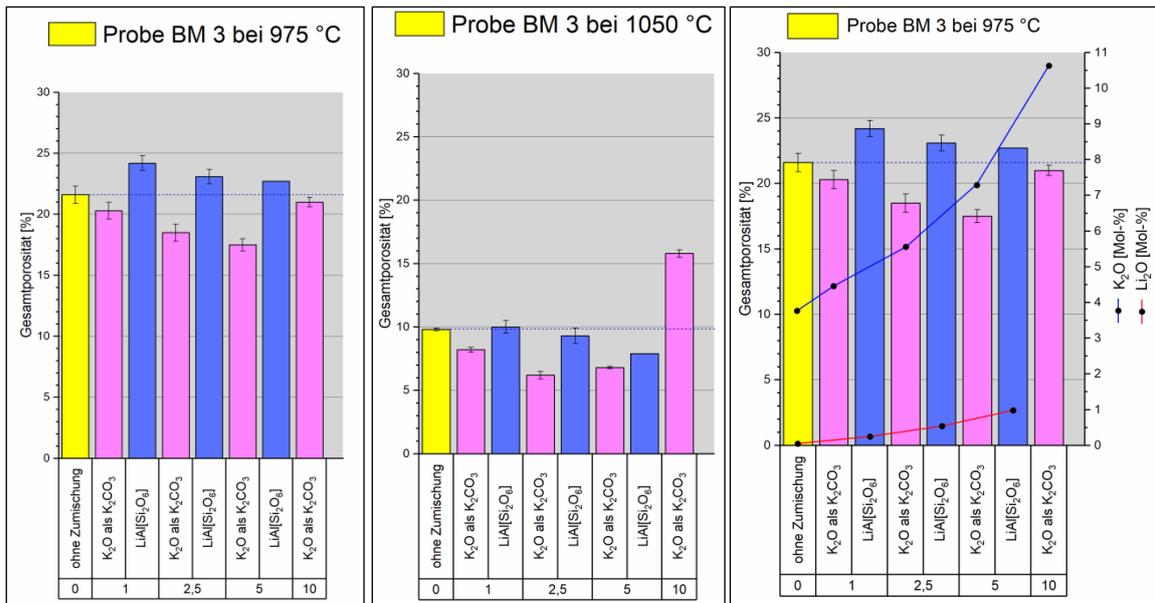


Abb. 9.6: Darstellung der Gesamtporosität von BM 3 bei einer Brenntemperatur von 975 °C (links) und 1050 °C (Mitte) im Vergleich. Rechts: Darstellung der Gesamtporosität von BM 3 (975 °C) und die K₂O-/Li₂O-Gehalte in Mol-%.

Die untenstehende Tabelle (Tab. 9.11) soll in diesem Zusammenhang nochmal zeigen, wie sich vorhandene Mineralphasen durch die Zumischungen und während des Sinterprozesses bei 975 °C quantitativ verändert haben und welche neuen Minerale gebildet wurden mit zusätzlicher Berücksichtigung der Porositätsentwicklung der Keramiken. Die Zumischung von Spodumen konnte bei diesen Brenntemperaturen keine Senkung der Gesamtporosität erreichen, die Zumischung von K₂O als K₂CO₃ allerdings schon. Jede Zumischungskonzentration bewirkte eine Verringerung der Porosität, ausgegangen von der Ausgangsporosität von 21,6 % ohne Zumischung. Die größte Senkung der Porosität konnte mit der Zugabe von 5 Gew.-% K₂O als K₂CO₃ auf 17,5 % erreicht werden. Die Zugabe von 10 Gew.-% mehr an K₂O in der Probe ließ Leucit (7,4 %) und KAlSiO₄ (17,4 %) entstehen. Wird der gesamte Zumischungstrend von K₂O als K₂CO₃ verfolgt, so ist erkennbar, dass die kaliumhaltigen Mineralphasen bis zur 5 Gew.-%-Zumischung quantitativ zunehmen. Durch das Entstehen von Leucit und KAlSiO₄ werden die übrigen kaliumhaltigen Minerale anteilig in ihren Gehalten kleiner. Bei der 10 Gew.-%-Zumischung ist es möglich, dass die Flussmittelwirkung des Kaliums weniger Einfluss hatte als bei den Zumischungskonzentrationen davor, da zwei neue Mineralphasen kristallisiert sind und die Gesamtporosität wieder auf 21 % angestiegen ist.

Tab. 9.11: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 3 (Brenntemperatur 975 °C).

BM 3 (975 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]			K ₂ O als K ₂ CO ₃			
Zumischung [Gew.-%]	---	1	2,5	5	1	2,5	5	10
Plagioklase	---	---	---	---	---	---	---	---
Kalifeldspat	8,6	8,4	8,2	8,0	11,0	10,8	12,0	8,8
Hämatit	3,5	3,3	3,2	3,0	3,6	3,3	2,9	1,6
Quarz	30,8	31,1	27,0	26,5	29,7	30,7	26,7	17,9
Spinell	7,7	8,8	7,3	6,9	7,6	6,6	2,2	1,5
Illit/Muscovit	2,9	3,2	2,8	1,7	4,4	5,7	8,5	8,4
Leucit	---	---	---	---	---	---	---	7,4
KAlSiO ₄	---	---	---	---	---	---	---	17,4
amorph	46,5	45,2	51,5	53,9	43,6	42,9	47,7	36,9
RwP	4,0	4,5	4,4	4,5	4,6	4,3	4,4	3,9
GoF	1,7	1,9	1,9	1,9	2,0	1,8	1,9	1,6
Porosität	21,6	24,2	23,1	22,7	20,3	18,5	17,5	21,0

o.Z.: ohne Zumischung

Die Proben, die aus dem Rohstoff der Betriebsmasse 4 hergestellt worden sind, wurden bei einer Brenntemperatur von 980 °C gesintert. Die erhobenen Messwerte bezüglich Dichten und Porositäten sind in der untenstehenden Tabelle (Tab. 9.12) aufgeführt. Zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse wurden diese in Abbildung 9.7 grafisch dargestellt. Die Ausgangsporosität von Probe BM 4 bei einer Brenntemperatur von 980 °C beträgt 20,6 %. Mithilfe der Zumischung von K₂O als K₂CO₃ und Spodumen konnte die Porosität gesenkt werden. Wie bereits bei BM 3 kann durch die Zumischung von Kaliumoxid als Kaliumkarbonat mit Konzentrationen von 1 – 5 Gew.-% in einem Temperaturbereich von unter 1000 °C, genauer 980 °C, eine Verringerung der Porosität erreicht werden (siehe Abb. 9.7). Die 10 Gew.-%-Zumischung führte zur Erhöhung der Porosität. Der Einfluss der Entgasung des zugeführten Karbonats bei dieser Zumischung ist höher als die Flussmittelwirkung des Kaliums. Durch die Zugabe von Spodumen und mit Erhöhung der Konzentration, lässt sich eine Senkung der Gesamtporosität erzielen. Wird jedoch die Streuung um den Mittelwert (Standardabweichung) von 1 und 2,5 Gew.-%-Zumischung mit betrachtet, so ist erkennbar, dass diese ziemlich hoch ist und lässt somit keine zweifelsfreie Aussage bzgl. einer zuverlässigen Porositätssenkung zu. Eine Temperatur von 980 °C und Zumischungen von unter 5 Gew.-% Spodumen reichen in

dem Fall nicht aus, um die Porosität verlässlich zu senken. Spodumen konnte weder in der bei 980 °C gebrannten Probe, noch in der bei 1050 °C gesinterter Keramik röntgenographisch identifiziert werden. Demzufolge hat die Mineralphase vollständig reagiert. Das Diagramm in Abb. 9.7 rechts zeigt zusätzlich die K₂O- und Li₂O-Gehalte [Mol-%] in der Probe an, die durch die Zumischungen in die Probe gelangen. Die Zunahme der Spodumenkonzentration und somit die Erhöhung des Li₂O-Gehaltes führt durchaus zur Verringerung der Porosität in der Probe. Bei der Zugabe von K₂O als K₂CO₃ ist erkennbar (wie bereits bei Probe BM 3), dass die 10 Gew.-%-Zumischung zu einer Erhöhung der Gesamtporosität führt, da die Entgasung von CO₂ die Porositätsbildung stärker beeinflusst als die enthaltenen Alkalien, die als Flussmittel wirken könnten.

Tab. 9.12: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 980 °C).

Zumischung (Einwaage/ nach Sinterung)	Anteil [Gew.-%]	Roh- dichte [g/cm ³]	Rein- dichte [g/cm ³]	Offene Porosität [%]	Geschlossene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
ohne Zumischung	---	2,14 ± 0	2,70	19,6 ± 0,2	1,1 ± 0	20,6 ± 0,3
K ₂ CO ₃ / K ₂ O	1	2,16 ± 0,02	2,67	19,1 ± 0,6	0,2 ± 0,2	19,4 ± 0,8
	2,5	2,15 ± 0,01	2,66	18,8 ± 0,3	0,5 ± 0,1	19,3 ± 0,4
	5	2,22 ± 0,02	2,65	15,3 ± 0,6	0,6 ± 0,2	15,9 ± 0,8
	10	2,00 ± 0,04	2,58	21,6 ± 1,7	0,7 ± 0,1	22,3 ± 1,6
LiAl[Si ₂ O ₆]	1	2,15 ± 0,06	2,69	19,0 ± 2,2	1,1 ± 0,1	20,1 ± 2,4
	2,5	2,18 ± 0,05	2,68	17,7 ± 1,7	1,0 ± 0	18,7 ± 1,8
	5	2,20 ± 0,02	2,67	16,5 ± 0,7	1,3 ± 0,1	17,8 ± 0,7

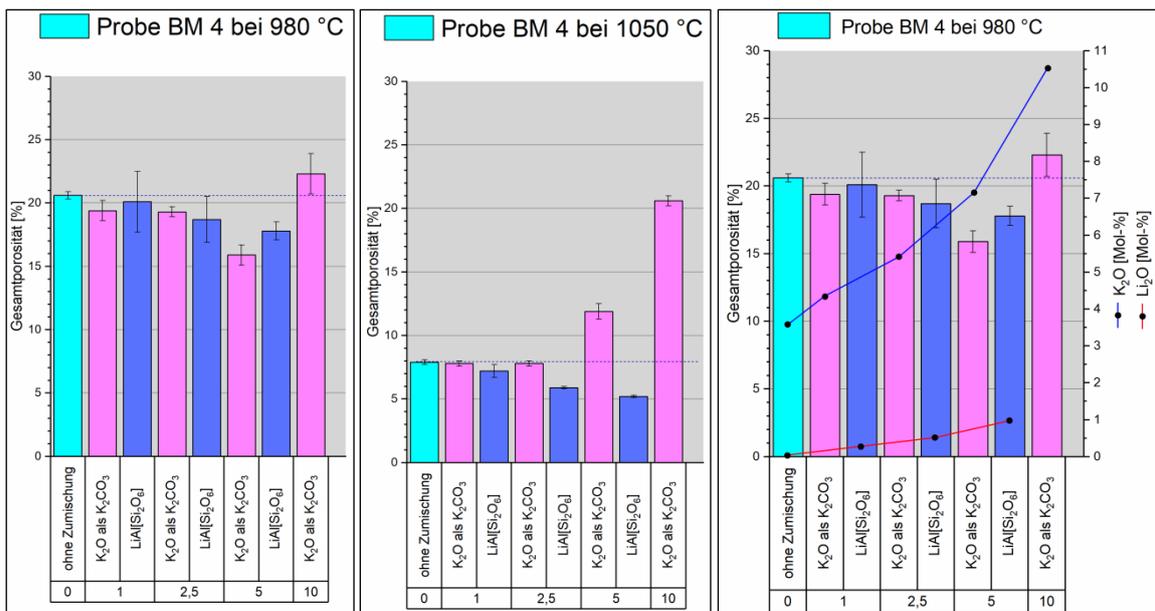


Abb. 9.7: Darstellung der Gesamtporosität von BM 4 bei einer Brenntemperatur von 980 °C (links) und 1050 °C (Mitte) im Vergleich. Rechts: Darstellung der Gesamtporosität von BM 4 (980 °C) und die K₂O-/Li₂O-Gehalte in Mol-%.

Die folgende Tabelle (Tab. 9.13) dient, wie bereits bei Betriebsmasse 3 im vorangegangenen Text, dem Vergleich der Porositätsentwicklung und der quantitativen Phasenbildung sowie der Mineralneubildung abhängig von der Zumischungs-konzentrationen. Durch die Zumischung des Spodumens hat sich hauptsächlich der Anteil der amorphen Phase erhöht und die Porosität verringert, jedoch ist durch die hohen Standardabweichungen der Ergebnisse von 1 Gew.-% und 2,5 Gew.-% (siehe Tab. 9.12) kein verlässlicher Zusammenhang erkennbar. Die Zugabe von Kaliumoxid als Kaliumkarbonat zeigt ähnliche Trends wie bei Betriebsmasse 3. Kaliumhaltige Mineralphasen werden quantitativ durch Zunahme der Konzentration erhöht, bis sich bei der 10 Gew.-%-Zumischung zwei neue kaliumreiche Mineralphasen bilden und die vorhandenen Minerale anteilig geringer in ihrem Gehalt in der gesinterten Probe vorliegen. Auch hier ist eine mögliche Erklärung, dass bei dieser Zumischung die Porosität wieder auf 22,3 % zunimmt, weil der Flussmitteleffekt geringeren Einfluss hat, zwei neue Mineralphasen kristallisieren sowie mehr CO₂ aus der Probe entgast. Die geringste Gesamtporosität, die 15,9 % beträgt, konnte bei diesen Brennparametern mit einer Zumischung von 5 Gew.-% mehr K₂O in der Probe erreicht werden.

Tab. 9.13: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 4 (Brenntemperatur 980 °C).

BM 4 (980 °C)	o.Z.	LiAl[Si ₂ O ₆]			K ₂ O als K ₂ CO ₃			
Zumischung [Gew.-%]	---	1	2,5	5	1	2,5	5	10
Plagioklase	---	---	---	---	---	---	---	---
Kalifeldspat	11,1	10,6	11,0	11,2	12,4	14,0	14,8	11,1
Hämatit	3,5	3,4	3,2	3,1	3,5	3,1	2,7	2,3
Quarz	29,1	26,4	26,7	25,1	27,8	27,9	26,3	14,1
Spinell	10,5	10,8	9,3	9,2	9,6	7,7	3,7	< 1
Illit/Muscovit	3,0	2,1	2,0	1,8	4,3	4,6	9,4	4,4
Leucit	---	---	---	---	---	---	---	7,8
KAlSiO ₄	---	---	---	---	---	---	---	15,4
amorph	42,4	46,7	47,7	49,6	42,4	42,7	43,1	44,6
RwP	4,1	4,2	4,1	4,2	4,3	4,0	4,5	4,1
GoF	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	1,7	1,9	1,7
Porosität	20,6	20,1	18,7	17,8	19,4	19,3	15,9	22,3

o.Z.: ohne Zumischung

9.9. Feuchtedehnung

Die nachstehende Tabelle (Tab. 9.14) zeigt die Ergebnisse der gemessenen Feuchtedehnungen aller Betriebsmassen im Vergleich. Bei den untersuchten Proben handelt es sich jeweils um den gesinterten Rohstoff ohne Zumischung (o. Z.) sowie um die Zumischungsreihen K_2O (als K_2CO_3 zugemischt) und Spodumen. Die Proben mit den 10 Gew.-% K_2O -Zumischungen wurden nicht auf ihre Feuchtedehnung hin untersucht. Der Grenzwert bei der Feuchtedehnung liegt bei 0,06 %, d. h. dass ab diesem Wert der Ausdehnung es zum einen bei glasierten Dachziegeln zu Haarrissen in der Glasur kommen kann (DIN EN ISO 10545-10:1997, siehe auch DIN EN ISO 10545-11:1996). Des Weiteren führt die Volumenvergrößerung der Keramik zur Änderung von physikalisch-mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise Druck- und Biegefestigkeit, wie es VASIĆ & VASIĆ (2011) untersucht haben. Durch Gefügeänderungen in einem keramischen Scherben, die zur Verminderung der Festigkeit führen, kann ebenfalls die Frostbeständigkeit des Ziegels verschlechtert werden (SCHÜLLER 2007).

Die Untersuchungen zur Feuchtedehnung haben bei den Proben keine allgemeingültige Korrelation mit der Gesamtporosität ergeben. Es gibt Proben bei denen sich durch Zumischungen die Porosität verringert, aber die Feuchtedehnung ansteigt und Fälle, bei denen es genau umgekehrt ist. Aber generell lässt sich dennoch erkennen, dass mit höherer Brenntemperatur (in dem Fall bei 1050 °C) die FD-Werte der Keramiken kleiner sind als bei den Proben, die unter 1000 °C (bei 975 °C und 980 °C) gesintert wurden. Demzufolge ist eine Korrelation der Feuchtedehnung mit der Erhöhung der Brenntemperatur zu erkennen. Messwerte, die oberhalb von 0,06 % liegen, sind in der Tabelle 9.14 fett gedruckt.

Die Betrachtung allein von Feuchtedehnung und dem Anteil an amorpher Phase in der Probe zeigt ebenfalls keine deutliche Korrelation (Tab. 9.14). Jedoch ist ersichtlich, dass die Betriebsmassen 3 und 4 durchgehend einen amorphen Anteil von > 40 % besitzen und die Feuchtedehnungswerte, mit Ausnahme der Proben, denen 5 Gew.-% Spodumen zugegeben wurde, sehr hoch (> 0,06 %) sind. Beide Betriebsmassen beinhalten einen sehr hohen Glimmeranteil von etwa 50 %. Untersuchungen von HOSKING et al. (1966) und COLE (1968) ergaben, dass besonders glimmerreiche Proben eine hohe Feuchtedehnung besitzen. Hingegen weisen kaolinitreiche Massen, wie auch Betriebsmasse 1 und 2, geringere Feuchtedehnungen auf (HOSKING et al. 1966, COLE 1968). Bei Betrachtung der Ergebnisse zu den amorphen Anteilen und der Feuchtedehnung kann ebenfalls keine Verallgemeinerung getroffen werden. Es bestätigt sich nicht, dass mit Senkung des amorphen Anteils auch die Feuchtedehnung sinkt. Das zeigt sich z. B. bei Betriebsmasse 3. Die Probe besitzt ohne Zumischung einen amorphen Anteil von 46,5 % und eine Feuchtedehnung von 0,195 %. Bei der Zumischung von

1 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 sinkt der amorphe Anteil auf 43,6 % und die Feuchtedehnung erhöht sich auf 0,201 %.

Generell zeigt es sich, dass durch die Zugabe von Spodumen (Lithiumaluminiumsilikat) die Feuchtedehnung in den Keramiken im Vergleich zu den Proben ohne Zumischung gesenkt werden konnte. YOUNG & BROWNELL (1959) bestätigen, dass Lithiumaluminiumsilikate die Feuchtedehnung gering halten.

Die Gesamtheit der vorliegenden Ergebnisse zeigt, dass die Entstehung der Feuchtedehnung von vielen Faktoren abhängig ist. Dazu zählen neben der Brenntemperatur u. a. die enthaltenen kristallinen Mineralphasen, die chemische Zusammensetzung sowie der Anteil amorpher Phasen (LEHMANN & NICOLETTI 1974, ABDRAKHIMOV et al. 1998, VASIĆ & VASIĆ 2011) sowie die Interaktion dieser.

Tab. 9.14: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen), des amorphen Anteils und der Gesamtporosität.

Probe	Gesamtporosität [%]	Amorpher Anteil [%]	Feuchtedehnung [%]
BM 1 (1050 °C)			
o.Z.	19,7 ± 0,5	34,6	0,032
1 % K ₂ O	23,3 ± 0,2	37,0	0,03
2,5 % K ₂ O	22,9 ± 1,6	45,4	0,036
5 % K ₂ O	19,8 ± 1,3	40,4	0,056
1 % LiAl[Si ₂ O ₆]	21,3 ± 0,5	39,6	0,019
2,5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	17,1 ± 0,4	49,3	0,012
5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	13,0 ± 0,8	55,0	0,017
BM 2 (1050 °C)			
o.Z.	24,5 ± 1,1	39,0	0,051
1 % K ₂ O	26,6 ± 0,4	37,9	0,04
2,5 % K ₂ O	24,1 ± 0,8	45,2	0,04
5 % K ₂ O	20,5 ± 1,1	39,0	0,035
1 % LiAl[Si ₂ O ₆]	25,0 ± 1,1	37,6	0,025
2,5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	23,2 ± 2,0	39,7	0,027
5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	21,7 ± 0,5	39,6	0,005
BM 3 (975 °C)			
o.Z.	21,6 ± 0,7	46,5	0,195
1 % K ₂ O	20,3 ± 0,7	43,6	0,201
2,5 % K ₂ O	18,5 ± 0,7	42,9	0,168
5 % K ₂ O	17,5 ± 0,5	47,7	0,198
1 % LiAl[Si ₂ O ₆]	24,2 ± 0,6	45,2	0,139
2,5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	23,1 ± 0,6	51,5	0,088
5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	22,7 ± 0	53,9	0,053
BM 4 (980 °C)			
o.Z.	20,6 ± 0,3	42,4	0,151
1 % K ₂ O	19,4 ± 0,8	42,4	0,176
2,5 % K ₂ O	19,3 ± 0,4	42,7	0,134
5 % K ₂ O	15,9 ± 0,8	43,1	0,096
1 % LiAl[Si ₂ O ₆]	20,1 ± 2,4	46,7	0,105
2,5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	18,7 ± 1,8	47,7	0,079
5 % LiAl[Si ₂ O ₆]	17,8 ± 0,7	49,6	0,032

o.Z.: ohne Zumischung

9.10. Porengrößenverteilung

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung in den Keramiken wurde in dieser Arbeit mit einer bildgebenden Methode durchgeführt. Für die Untersuchungen dienten ausschließlich die Proben, bei denen Gesamtporositäten ≤ 21 % (auf Basis der grundlegenden Untersuchungen – 3D-Modell) und die Feuchtedehnung $< 0,06$ % (in Anlehnung an DIN EN ISO 10545-10:1997) ermittelt worden sind. Zur Auswertung der Verteilung wurden REM-Bilder mit 1000-facher Vergrößerung verwendet. Der Grund dafür war, dass auch kleinere Poren, die bei 500-facher Vergrößerung nicht deutlich sind, sichtbar gemacht werden konnten. Der Nachteil einer höheren Auflösung bringt allerdings auch wieder kleinere Bildausschnitte mit sich. Um diesen Nachteil wieder auszugleichen, sind mehrere Bildausschnitte eines Schliffes analysiert worden, um daraus den Mittelwert bilden zu können und so eine Repräsentativität zu erreichen. Ein theoretischer Nachteil dieser Bestimmungsmethode ist, dass es bei dieser Vergrößerung ein Auflösungslimit zu kleinen Poren von etwa 0,5 Mikrometern gibt, und Mikro-, Meso- und Makroporen bis 0,5 Mikrometern nicht erfasst werden. In der Literatur sind auch Messungen mittels Quecksilberporosimetrie zu finden; sie können grundsätzlich auch Poren im Nanometerbereich erfassen. Aus den in dieser Arbeit ermittelten Daten lässt sich der Anteil von Poren unterhalb von etwa einem Mikrometer gut abschätzen. Sowohl die Bestimmung der Porosität über physikalische Verfahren als auch das optische Verfahren geben weitgehend übereinstimmende Werte. Über die optische Methode wurden Porengrößenverteilungen offener und geschlossener Poren bestimmt. Eine Unterscheidung ist bei diesem Verfahren nicht möglich. Es zeigte sich aus den resultierenden Daten, dass für alle untersuchten Betriebsmassen mindestens 99,3 % aller Poren größer als ein Mikrometer sind, und Poren < 1 μm damit nur maximal 0,7 % des Gesamtporenvolumens ausmachen. Vernachlässigbar bei der Beurteilung der Ergebnisse ist die Gegenwart der geschlossenen Poren, da die prozentualen Anteile in den Proben sehr gering sind. Die geschlossenen Poren und die Poren mit Durchmessern < 1 μm sind daher für die Gesamtwasseraufnahmefähigkeit der Probekörper nicht von wesentlicher Bedeutung.

Wie in der Einführung erläutert, findet sich in der Literatur zur indirekten Bestimmung der Frostbeständigkeit von Ziegelmaterialien der sogenannte Haltbarkeits- oder auch Maage-Faktor (MAAGE 1990a, MAAGE 1990b). Zur Berechnung des Faktors wird das Gesamtvolumen der offenen Poren und der Porenanteil mit einbezogen, bei dem die Poren Durchmesser > 3 μm besitzen. Hintergrund ist, dass größere Anteile von Poren mit Größen > 3 μm die Schadenswahrscheinlichkeit bei Frosteinwirkung erhöhen.

Die hier untersuchten Dachziegel bzw. Probekörper aus den Betriebsmassen zählen zum Bereich der Grobkeramik. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung der

Keramiken zeigte einen klaren Schwerpunkt an vorhandenen Poren mit Größen deutlich über 3 µm. Daraus kann geschlossen werden, dass der sehr geringe Porenanteil mit Größen von < 1 µm, hier keine wesentliche Bedeutung für die Frostbeständigkeit der untersuchten Keramikproben hat. Mittels Quecksilberporosimetrie wäre eine Spezifizierung von Porengrößen < 1 µm möglich gewesen, aber im Fall der vorliegenden Keramiken somit wenig relevant. Damit stellt die hier durchgeführte Porengrößenverteilung mittels optischer Bestimmungsmethode keinerlei Nachteil zu Messungen mittels sonst üblicher Quecksilberporosimetrie dar. Zumal bei der Quecksilberporosimetrie beim Vorhandensein von sehr kleinen Poren die Gefahr birgt, dass durch den verwendeten Pressdruck, der erhöht werden muss, damit das Quecksilber in kleinere Poren vordringen kann, Porenwände eingedrückt werden und dadurch die Ermittlung der Porengrößen verfälscht wird. Beide Methoden, Quecksilberporosimetrie und optische Verfahren zur Bestimmung von Porengrößen, verwenden Algorithmen, in die Annahmen über die Porenstruktur einfließen.

Zur Erstellung der Histogramme wurden je 6 Binzentren (engl. Bincenter) festgelegt: Porengrößen von < 1 µm, 1 bis < 2 µm, 2 bis < 5 µm, 5 bis < 10 µm, 10 bis 15 µm und > 15 µm. Porenradien < 1 µm konnten mittels dieser Methode, wie oben beschrieben, nicht näher spezifiziert werden. Poren mit Größen von > 15 µm wurden als ein Bin zusammengefasst.

9.11. Zusammenhang zwischen Rohdichte und Gesamtporosität

In der untenstehenden Tabelle (Tab. 9.15) und dem folgenden Diagramm (Abb. 9.8) sind die Messergebnisse der Rohdichten und der Gesamtporositäten aller, im Rahmen dieser Dissertation hergestellten 111 Proben dargestellt. Hinter den Daten verbergen sich vier Betriebsmassen, die unterschiedlich in ihrem Chemismus und ihrer Mineralogie sind. Zusätzlich sind verschiedene Zumischungen in diversen Konzentrationen den Rohstoffen zugemischt worden. Daraus ergaben sich wiederum Mineralneubildungen während des Sinterprozesses. Es gab auch Zumischungen, die während des Brennvorgangs nicht mit vorliegenden Mineralphasen reagiert haben und somit unverändert vorliegen. Zudem wurden unterschiedliche Brenntemperaturen verwendet – 960 °C, 975 °C, 980 °C und 1050 °C. Deutlich erkennbar ist die Korrelation von Rohdichte und Gesamtporosität, die nach der Formel: $Porosität = 1 - \frac{Rohdichte}{Reindichte}$ zu erwarten war. Dies deutet darauf hin, dass die voneinander unabhängig bestimmten Daten zu Rohdichte und Gesamtporosität korrekt ermittelt worden sind. Die zur Ermittlung der Gesamtporosität nötige Reindichte

aller hergestellten keramischen Proben liegt in einem Wertebereich von $2,46 - 2,75 \text{ g/cm}^3$ und zeigt somit keine großen Schwankungen. Nach dieser Formel ist bei einer Auftragung der Porosität gegen die Rohdichte eine Gerade mit der $Steigung = -\frac{1}{Reindichte}$ zu erwarten. Die Tatsache, dass gleiche Rohdichten immer wieder in den gleichen Porositätsbereich fallen, bestätigt den mathematischen Zusammenhang der Porositätsformel. Aufgrund ähnlicher Reindichten ließ sich eine Gerade durch alle Messergebnisse gleichermaßen legen, da die Steigung bei allen demzufolge ähnlich ist.

Tabelle 9.16 zeigt die Aufschlüsselung der Rohdichten und die entsprechenden Porositätsbereiche. Die Proben des Gradientenbrands, die Bestandteil der grundlegenden Untersuchungen waren (siehe Kap. 4.2.), lassen sich ebenso den entsprechenden Farbbereichen zuordnen (Tab. 9.17).

Anhand der Datenpunkte des Diagramms in Abbildung 9.8 ist erkennbar, dass sich die Farbbereiche „Magenta“ und „Cyan“ teilweise überlagern. Dies betrifft die Rohdichten $2,0 \text{ g/cm}^3$ mit den Porositätsbereichen $21 - 27 \%$, wobei 9 Proben $\leq 23 \%$ sind, und $2,1 \text{ g/cm}^3$ mit den Porositätsbereichen $20 - 23 \%$. In diesen Wertebereichen gibt es bei den Proben einige Schwankungen, sodass kein absolut eindeutig abgegrenzter Porositätsbereich definiert werden konnte. Dies ist auch genau der Porositätsbereich, wo bei den Untersuchungen am Gradientenbrand die Grenze in der Gesamtporosität gezogen werden konnte, bei der von einer bedingten Frostsicherheit ausgegangen wird. Die Grenze liegt bei $21 - 22 \%$ und ist in der Grafik (Abb. 9.8) rot markiert. Unterhalb von 21% wird, bezogen auf das 3D-Modell (Abb. 9.9) von einer Frostsicherheit ausgegangen. Die ungefärbten Bereiche in dem Rohdichte-Gesamtporositäts-Diagramm zeigen die Porositätsbereiche, in die keine der hergestellten Proben fiel und somit entsprechend Daten zur Vervollständigung fehlen.

Tab. 9.15: Überblick über die Ergebnisse der hergestellten Keramikproben. Legende zum Diagramm (Abb. 9.8)

Datenpunkt im Diagramm	Probe	Rohdichte [in g/cm ³]	Gesamtporosität [in %]
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 BM 1 – 1050 °C	ohne Zumischung	2,13 ± 0,01	19,7 ± 0,5
	K ₂ O – 1 Gew.-%	2,04 ± 0	23,3 ± 0,2
	K ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,03 ± 0,04	22,9 ± 1,6
	K ₂ O – 5 Gew.-%	2,10 ± 0,03	19,8 ± 1,3
	K ₂ O – 10 Gew.-%	1,88 ± 0,04	26,2 ± 1,6
	Li ₂ O – 0,5 Gew.-%	2,33 ± 0,02	10,2 ± 0,6
	Li ₂ O – 1 Gew.-%	2,32 ± 0	8,0 ± 0,2
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 1 Gew.-%	2,10 ± 0,01	21,3 ± 0,5
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 2,5 Gew.-%	2,20 ± 0,01	17,1 ± 0,4
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 5 Gew.-%	2,28 ± 0,02	13,0 ± 0,8
11 12 13 14 15 16 17 18 BM 2 – 1050 °C	ohne Zumischung	2,02 ± 0,03	24,5 ± 1,1
	K ₂ O – 1 Gew.-%	1,98 ± 0,01	26,6 ± 0,4
	K ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,03 ± 0,02	24,1 ± 0,8
	K ₂ O – 5 Gew.-%	2,10 ± 0,03	20,5 ± 1,1
	K ₂ O – 10 Gew.-%	1,84 ± 0,04	28,4 ± 1,4
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 1 Gew.-%	2,00 ± 0,03	25,0 ± 1,1
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 2,5 Gew.-%	2,03 ± 0,05	23,2 ± 2,0
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 5 Gew.-%	2,06 ± 0,01	21,7 ± 0,5
19 20 21 22 23 24 25 26 BM 3 – 1050 °C	ohne Zumischung	2,40 ± 0	9,8 ± 0,1
	K ₂ O – 1 Gew.-%	2,44 ± 0	8,2 ± 0,2
	K ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,48 ± 0	6,2 ± 0,3
	K ₂ O – 5 Gew.-%	2,46 ± 0	6,8 ± 0,1
	K ₂ O – 10 Gew.-%	2,17 ± 0	15,8 ± 0,3
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 1 Gew.-%	2,39 ± 0,01	10,0 ± 0,5
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 2,5 Gew.-%	2,40 ± 0,01	9,3 ± 0,6
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 5 Gew.-%	2,42 ± 0	7,9 ± 0
27 28 29 30 31 32 33 BM 3 – 975 °C	ohne Zumischung	2,12 ± 0,02	21,6 ± 0,7
	K ₂ O – 1 Gew.-%	2,12 ± 0,02	20,3 ± 0,7
	K ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,16 ± 0,02	18,5 ± 0,7
	K ₂ O – 5 Gew.-%	2,18 ± 0,01	17,5 ± 0,5
	K ₂ O – 10 Gew.-%	2,03 ± 0,01	21,0 ± 0,4
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 1 Gew.-%	2,03 ± 0,02	24,2 ± 0,6
	LiAl[Si ₂ O ₆] – 2,5 Gew.-%	2,05 ± 0,02	23,1 ± 0,6

Datenpunkt im Diagramm	Probe	Rohdichte [in g/cm ³]	Gesamtporosität [in %]
34	LiAl[Si ₂ O ₆] – 5 Gew.-%	2,06 ± 0	22,7 ± 0
35	ohne Zumischung	2,46 ± 0,01	7,9 ± 0,2
36	K ₂ O – 1 Gew.-%	2,46 ± 0	7,8 ± 0,2
37	K ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,45 ± 0	7,8 ± 0,2
38	K ₂ O – 5 Gew.-%	2,32 ± 0,02	11,9 ± 0,6
39	K ₂ O – 10 Gew.-%	2,03 ± 0,01	20,6 ± 0,4
40	LiAl[Si ₂ O ₆] – 1 Gew.-%	2,46 ± 0,01	7,2 ± 0,5
41	LiAl[Si ₂ O ₆] – 2,5 Gew.-%	2,48 ± 0	5,9 ± 0,1
42	LiAl[Si ₂ O ₆] – 5 Gew.-%	2,49 ± 0	5,2 ± 0,1
43	ohne Zumischung	2,14 ± 0	20,6 ± 0,3
44	K ₂ O – 1 Gew.-%	2,16 ± 0,02	19,4 ± 0,8
45	K ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,15 ± 0,01	19,3 ± 0,4
46	K ₂ O – 5 Gew.-%	2,22 ± 0,02	15,9 ± 0,8
47	K ₂ O – 10 Gew.-%	2,00 ± 0,04	22,3 ± 1,6
48	LiAl[Si ₂ O ₆] – 1 Gew.-%	2,15 ± 0,06	20,1 ± 2,4
49	LiAl[Si ₂ O ₆] – 2,5 Gew.-%	2,18 ± 0,05	18,7 ± 1,8
50	LiAl[Si ₂ O ₆] – 5 Gew.-%	2,20 ± 0,02	17,8 ± 0,7
51	ohne Zumischung	2,09 ± 0	22,3 ± 0
52	K ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,05 ± 0,02	23,4 ± 0,9
53	K ₂ O – 5 Gew.-%	2,06 ± 0,03	22,3 ± 1,0
54	K ₂ O – 6 Gew.-%	2,11 ± 0,01	20,4 ± 0,4
55	K ₂ O – 7 Gew.-%	2,08 ± 0,02	21,2 ± 0,7
56	LiAl[Si ₂ O ₆] – 2,5 Gew.-%	2,10 ± 0,03	21,8 ± 1,0
57	LiAl[Si ₂ O ₆] – 5 Gew.-%	2,06 ± 0,06	22,7 ± 2,2
58	MgO – 1 Gew.-%	2,08 ± 0,01	21,3 ± 0,5
59	MgO – 2,5 Gew.-%	2,03 ± 0,01	23,8 ± 0,5
60	MgO – 5 Gew.-%	1,86 ± 0,01	30,7 ± 0,1
61	MgO – 10 Gew.-%	1,69 ± 0,01	37,4 ± 0,4
62	CaO – 1 Gew.-%	1,92 ± 0,04	27,4 ± 1,6
63	CaO – 2,5 Gew.-%	1,79 ± 0	32,9 ± 0,2
64	CaO – 5 Gew.-%	1,69 ± 0,03	37,4 ± 1,0
65	CaO – 10 Gew.-%	1,64 ± 0	39,8 ± 0,1
66	MgSiO ₃ – 1 Gew.-%	2,06 ± 0,01	22,2 ± 0,5
67	MgSiO ₃ – 2,5 Gew.-%	2,12 ± 0,02	20,4 ± 0,9

Datenpunkt im Diagramm	Probe	Rohdichte [in g/cm ³]	Gesamtporosität [in %]	
BM 1 – 1050 °C	68	MgSiO ₃ – 5 Gew.-%	2,12 ± 0,02	20,6 ± 0,6
	69	MgSiO ₃ – 10 Gew.-%	2,06 ± 0,05	23,2 ± 1,9
	70	CaSiO ₃ – 1 Gew.-%	2,07 ± 0,01	22,6 ± 0,4
	71	CaSiO ₃ – 2,5 Gew.-%	2,00 ± 0,01	25,7 ± 0,6
	72	CaSiO ₃ – 5 Gew.-%	1,97 ± 0,01	26,9 ± 0,5
	73	CaSiO ₃ – 10 Gew.-%	1,95 ± 0	28,2 ± 0,2
	74	Na ₂ O – 1 Gew.-%	2,02 ± 0	23,9 ± 0,3
	75	Na ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,03 ± 0,03	22,7 ± 1,0
	76	K ₂ SiO ₃ – 1 Gew.-%	2,06 ± 0,03	22,1 ± 1,1
	77	K ₂ SiO ₃ – 2,5 Gew.-%	2,08 ± 0,01	21,5 ± 0,5
	78	K ₂ SiO ₃ – 5 Gew.-%	2,06 ± 0	22,1 ± 0
	79	K ₂ SiO ₃ – 10 Gew.-%	2,10 ± 0	19,7 ± 0,2
	80	Na ₄ SiO ₄ – 1 Gew.-%	2,09 ± 0	21,4 ± 0,4
	81	Na ₄ SiO ₄ – 2,5 Gew.-%	2,07 ± 0,02	22,3 ± 0,7
	82	Na ₄ SiO ₄ – 5 Gew.-%	2,05 ± 0,01	22,0 ± 0,5
BM 2 – 1050 °C	83	MgO – 1 Gew.-%	1,95 ± 0,03	27,3 ± 1,2
	84	MgO – 2,5 Gew.-%	1,90 ± 0,02	29,8 ± 0,7
	85	MgO – 5 Gew.-%	1,78 ± 0,03	34,1 ± 0,9
	86	MgO – 10 Gew.-%	1,62 ± 0,01	40,8 ± 0,5
	87	CaO – 1 Gew.-%	1,90 ± 0,03	29,3 ± 1,1
	88	CaO – 2,5 Gew.-%	1,80 ± 0	33,6 ± 0
	89	CaO – 5 Gew.-%	1,76 ± 0,01	35,1 ± 0,3
	90	CaO – 10 Gew.-%	1,67 ± 0,02	39,4 ± 0,9
	91	MgSiO ₃ – 1 Gew.-%	1,96 ± 0,06	27,1 ± 2,3
	92	MgSiO ₃ – 2,5 Gew.-%	1,94 ± 0,03	27,9 ± 1,1
	93	MgSiO ₃ – 5 Gew.-%	1,99 ± 0,02	26,2 ± 0,9
	94	MgSiO ₃ – 10 Gew.-%	2,00 ± 0,04	25,9 ± 1,3
	95	CaSiO ₃ – 1 Gew.-%	1,97 ± 0,03	26,3 ± 1,3
	96	CaSiO ₃ – 2,5 Gew.-%	1,93 ± 0,02	27,9 ± 0,6
	97	CaSiO ₃ – 5 Gew.-%	1,92 ± 0,04	28,5 ± 1,3
	98	CaSiO ₃ – 10 Gew.-%	1,86 ± 0,03	30,8 ± 1,1
	99	Na ₂ O – 1 Gew.-%	2,04 ± 0,04	22,2 ± 1,5
	100	Na ₂ O – 2,5 Gew.-%	2,07 ± 0,03	20,7 ± 1,0
	101	Li ₂ O – 1 Gew.-%	1,97 ± 0,01	24,9 ± 0,5

Datenpunkt im Diagramm	Probe	Rohdichte [in g/cm ³]	Gesamtporosität [in %]
102	Li ₂ O – 2,5 Gew.-%	1,73 ± 0,02	32,1 ± 0,6
103	Li ₂ O – 5 Gew.-%	1,61 ± 0,03	34,6 ± 1,1
104	K ₂ SiO ₃ – 1 Gew.-%	1,99 ± 0,03	25,7 ± 1,2
105	K ₂ SiO ₃ – 2,5 Gew.-%	1,96 ± 0,02	26,5 ± 0,6
106	K ₂ SiO ₃ – 5 Gew.-%	1,95 ± 0	25,5 ± 0,2
107	K ₂ SiO ₃ – 10 Gew.-%	1,95 ± 0,01	24,4 ± 0,2
108	Na ₄ SiO ₄ – 1 Gew.-%	1,97 ± 0,03	26,5 ± 1,3
109	Na ₄ SiO ₄ – 2,5 Gew.-%	2,13 ± 0	20,1 ± 0,3
110	Na ₄ SiO ₄ – 5 Gew.-%	2,07 ± 0	21,4 ± 0,3
111	Na ₄ SiO ₄ – 10 Gew.-%	1,96 ± 0,01	22,7 ± 0,4

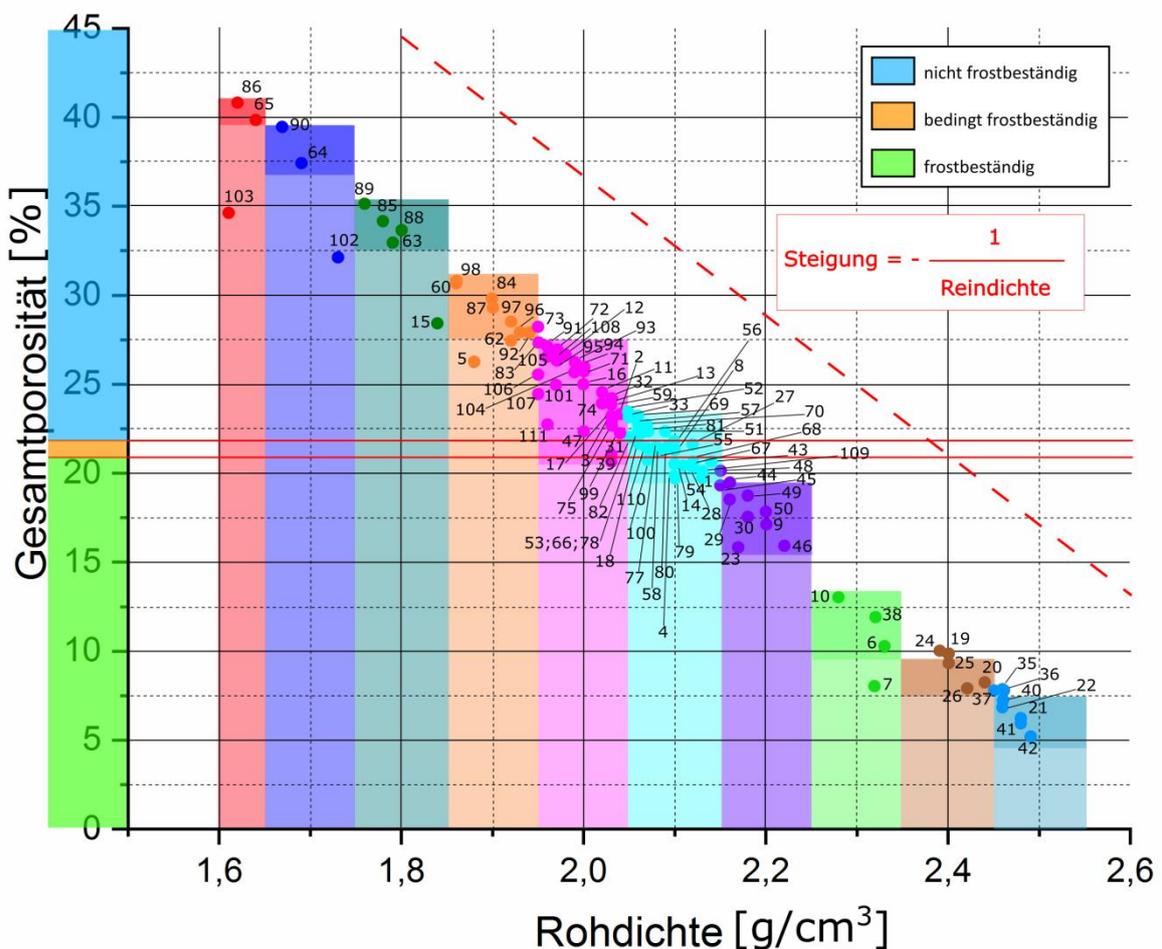


Abb. 9.8: Zusammenhang von Rohdichte und Gesamtporosität. Zur Führung des Auges ist zusätzlich eine gestrichelte Linie mit der Steigung = - 1 / Reindichte (Reindichte gemittelt) eingezeichnet. Kurve um ca. 12,5 Prozentpunkte zur besseren Sichtbarkeit nach oben verschoben.

Tab. 9.16: Darstellung der Rohdichten mit den entsprechenden Porositätsbereichen.

Farbbereich in Grafik	Rohdichte [g/cm^3]	Bereich Gesamtporosität [%]
Rot	1,6	40 – 41
Blau	1,7	37 – 39
Dunkelgrün	1,8	33 – 35
Orange	1,9	28 – 31
Magenta	2,0	21 – 27
Cyan	2,1	20 – 23
Violett	2,2	16 – 19
Hellgrün	2,3	10 – 13
Braun	2,4	8 – 10
Hellblau	2,5	5 – 8

Die „Lücken“ bei fehlenden Porositätsbereichen ergeben sich aufgrund fehlender Porositäten, die bei den hergestellten Proben nicht ermittelt wurden.

Tab. 9.17: Darstellung der Rohdichten und Gesamtporositäten des Gradientenbrands der grundlegenden Untersuchungen mit Zuteilung des entsprechenden Farbbereichs.

Probe	Rohdichte [g/cm^3]	Gesamtporosität [%]	Farbbereich Grafik
940 °C	1,98	26,1	Magenta
960 °C	1,99	25,4	Magenta
980 °C	2,02	24,1	Magenta
1000 °C	2,05	22,9	Cyan
1020 °C	2,09	21,6	Cyan
1040 °C	2,14	19,8	Cyan
1060 °C	2,20	17,0	Violett
1080 °C	2,30	12,8	Hellgrün

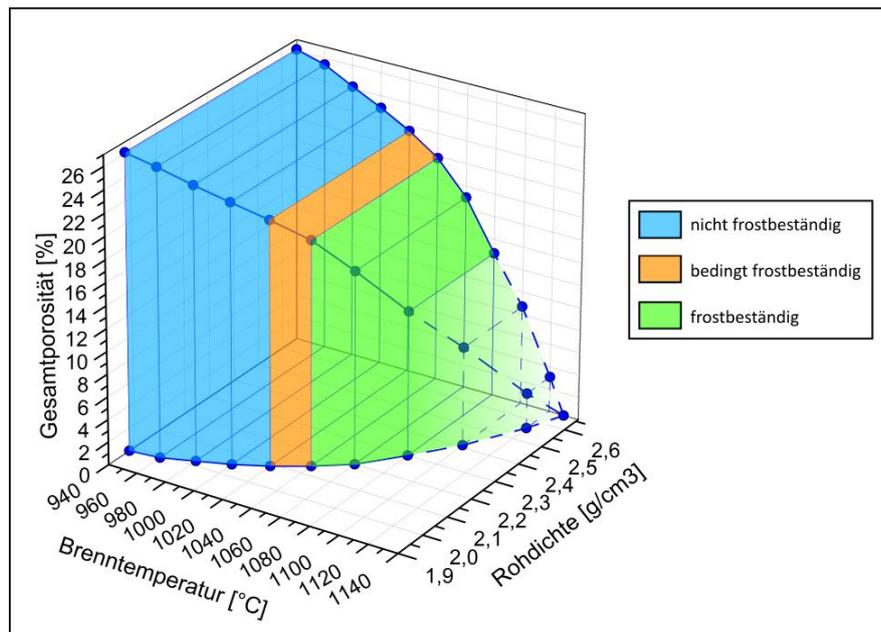


Abb. 9.9: 3D-Modell zur Bestimmung der Frostbeständigkeit (nähere Erläuterungen siehe Kap. 4.2. „Untersuchungen an einem Gradientenbrand“)

9.12. Anwendung des 3D-Modells auf die untersuchten Betriebsmassen

In diesem Unterkapitel wird versucht, das 3D-Modell, das bereits im Teil „Grundlegende Untersuchungen“ vorgestellt wurde, auch auf andere Betriebsmassen anzuwenden. Dabei werden die Grenzen der Übertragbarkeit diskutiert.

Das für die Betriebsmasse 1 entwickelte Modell offenbart zwei zentrale quantitative Aussagen zur Frostbeständigkeit. Dabei liegt zum einen die Porosität unter etwa 21 % und zum anderen bestätigt das Modell eine Feuchtedehnung von kleiner als 0,06 %. Zunächst wird das Modell unter der Annahme weiterentwickelt, dass dies die dominanten Parameter sind, die in Zusammenhang mit der Wasseraufnahme stehen. Andere Eigenschaften, wie z. B. physikalische Größen, werden bei dieser Betrachtung zunächst vernachlässigt.

Die untersuchten Betriebsmassen gehören dem Bereich Grobkeramik an. Die Analysen zur geschlossenen und offenen Porosität haben gezeigt, dass die geschlossenen Poren generell einen Anteil von weniger als 2,5 % an der Gesamtporosität haben. Für die Wasseraufnahme der Probekörper bzw. Ziegel sind sie nicht von Belang, da kein Wasser eindringen kann. Die offenen Poren hingegen sind weitaus bedeutender, da sie zugänglich sind und je nach Sintergrad eine unterschiedliche Interkonnektierung, d. h. eine durchgängige Verzweigung miteinander, aufweisen. Sie erlauben als Ganzes den Zutritt von Luftfeuchtigkeit und Wasser in flüssiger Form. Angesichts der

Porengrößen, die bei einer porösen Grobkeramik üblich sind, und einer ebenfalls angenommenen Kapillarwirkung der Poren auf Wasser, liegt die Vermutung nahe, dass eine vollständige Tränkung der Proben innerhalb von mehreren Stunden stattfindet, und dass danach keine weitere Wasseraufnahme mehr erfolgt. Jedoch ist bekannt, und daher eine gängige Methode, die Wasseraufnahme mithilfe unterschiedlichster Verfahren zu ermitteln. So wurden im Keramikinstitut in Meißen Dachziegelproben aus Betriebsmasse 1, die einem Gradientenbrand unterlagen, für 24 h und 4 Tage im Wasser bei Umgebungsdruck gelagert (Tab. 9.18). Dabei ist ersichtlich, dass nach einer Wasserlagerung von 24 h bereits der Großteil an Wasser aufgenommen wurde, aber die Proben nach 4 Tagen Wasserlagerung immer noch an Masse zugenommen haben.

Tab. 9.18: Dachziegelproben mit Gradientenbrand und deren prozentuale Wasseraufnahme nach einer Wasserlagerung von 24 h und 4 Tagen (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen, 2014/2015).

Brenn-temp. [°C]	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080
WA 24 h [%]	9,2	8,1	7,0	6,3	5,1	3,7	2,6	0,9
WA 4 d [%]	9,6	8,7	7,5	6,6	5,4	4,0	2,8	1,3

Hier deutet sich an, dass neben der einfachen Füllung der Poren, zusätzlich durch das kapillare Saugen (betrifft Poren mit Durchmessern zwischen 0,1 μm und 1 mm) noch weitere Wasseraufnahme stattfindet. Die Verwendung von Vakuum verstärkt den Effekt der Wasseraufnahme, da vor der Wasseraufnahme den zugänglichen Poren die Luft entzogen wird, und die Poren somit vollständig mit Wasser gefüllt werden können. Bei der einfachen Wasserlagerung wird die Luft in den Poren durch die Wasseraufnahme infolge von einströmendem Wasser zurückgedrängt. Abhängig von den gegenwärtigen Porentypen kann die Luft eingeschlossen werden oder sie kann durch viele Porenverzweigungen aus der Keramik entweichen. Tatsache ist, dass mit Zunahme der Gesamtporosität, speziell die offene Porosität im gebrannten Ziegel, die Wasseraufnahme begünstigt wird. Daher ist anzunehmen, dass durch eine hohe Aufnahmefähigkeit die Wahrscheinlichkeit für Frostschäden steigt. Der Vergleich von Wasseraufnahme und Feuchtedehnung (Abb. 9.10) zeigt, dass mit Abnahme der Wasseraufnahme die Feuchtedehnung abnimmt, einhergehend mit der Erhöhung der Brenntemperatur und demzufolge der steigenden Verdichtung des Keramikgefüges. Zudem ist der Grafik zu entnehmen, dass sowohl die Wasseraufnahme, als auch die Feuchtedehnung bei den allein stranggepressten Laborprobekörpern (schwarze Kurven), stets höher ist als bei den Dachziegelproben (blaue Kurven). Alle Proben wurden aus Betriebsmasse 1 hergestellt und besitzen somit die gleichen Mineralphasen bei einheitlichen Brenntemperaturen. Allein der vorherige Herstellungsprozess und die Probengröße unterscheiden sich. Die

Laborplättchen sind unter Extrusion mittels Laborstrangpresse entstanden und besitzen eine Größe von 100 mm x 50 mm (Länge x Breite). Die Dachziegelproben stammen aus der Produktion und sind neben einer Strangpresse anschließend mittels Revolverpresse in Form gebracht worden. Das untersuchte Dachziegelformat verfügt über die Maße von etwa 440 mm x 260 mm. Die Strangpresse verdichtet zunächst das Material unter Vakuumbedingungen und Pressdrücken von etwa 20 bar. Anschließend folgt die Formpresse (auch Revolverpresse), die der Formgebung dient und Drücke von etwa 100 bar pro Ziegel aufwendet. Dies entspricht einer handelsüblichen Vierfelderpresse mit einer Presskraft von 400 Tonnen. Demzufolge ergibt sich ein Pressdruck von ungefähr 1000 Tonnen auf einem Quadratmeter (= 100 kg auf 1 cm²).

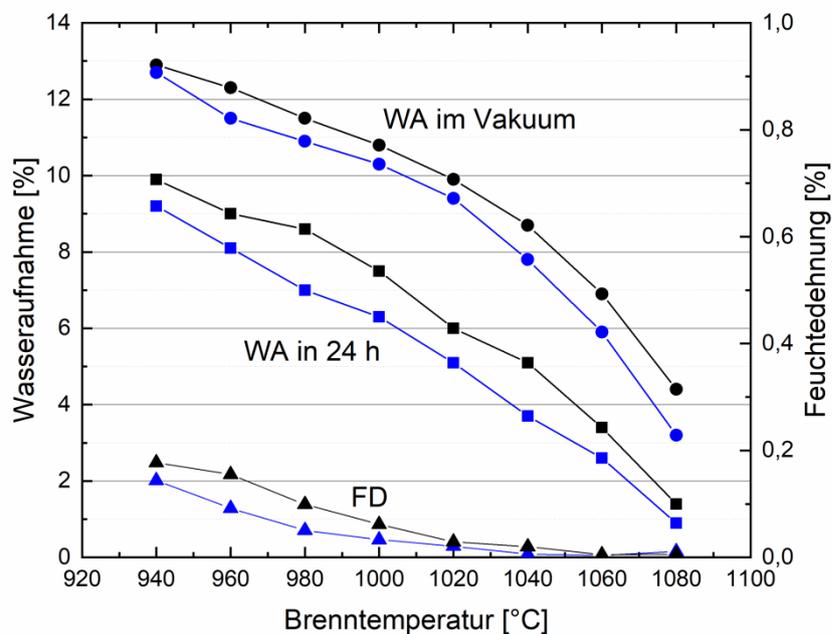


Abb. 9.10: Die Wasseraufnahme (24 h und unter Vakuum) und Feuchtedehnung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. Schwarz: Laborprobekörper; blau: Dachziegelprobe.

Die höheren Messwerte bei den Laborprobekörpern resultieren daraus, dass diese nur ein Mal mittels Strangpresse verdichtet wurden, und durch ihre Plättchenform eine nahezu gleichmäßige Verdichtung aufweisen. Wohingegen die Dachziegel bei der Formgebung ein zweites Mal gepresst wurden und eine komplexere Form besitzen. Die Verdichtung des Materials bei der Formgebung ist in den Bereichen, bei denen sich bspw. Verfalzungen, Rippen oder Aufhängenasen befinden, im Vergleich zu formlosen Flächen unterschiedlich stark und wirkt sich somit auch auf die volumenbezogene Porosität und auf die Porentypen des Keramikgefüges aus, mit Auswirkung auf Wasseraufnahme und Feuchtedehnung.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 9.11 bis Abb. 9.15) sind Werte von Porositäten und Rohdichten von anderen Betriebsmassen in die ursprüngliche Grafik des 3D-Modells zu BM 1 der grundlegenden Untersuchungen eingefügt. Die Anwendung des Modells erfolgte zunächst für alle Betriebsmassen einzeln und anschließend zusammen. Die roten Kugeln innerhalb und außerhalb der Modelle repräsentieren die Ergebnisse der selbst hergestellten Proben. Die roten Markierungen, in Form von Kreisen, stellen die XY- und ZX-Projektionen der Kugeln dar und dienen allein der Verdeutlichung der Kugelpositionen. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass je nach den verwendeten Brenntemperaturen sich entsprechende Kugelscharen mit den ermittelten Gesamtporositäten und Rohdichten durch die unterschiedlichen Betriebsmassen bzw. Zumischungen von Additiven in den Modellen bilden.

Abbildung 9.11 zeigt die Anwendung des 3D-Modells für Betriebsmasse 1 mit den ausgewählten Zumischungen der Alkali- und Erdalkaliverbindungen. Durch den dadurch veränderten Chemismus und die Änderung der Mineralogie lässt sich das Modell für diesen Masseversatz nicht mehr direkt anwenden. Es konnten im Rahmen dieser Arbeit Zumischungen für die Betriebsmasse 1 gefunden werden, die die Gesamtporosität im gebrannten Endprodukt gesenkt haben und sich innerhalb des 3D-Modells auch im frostsicheren Bereich befinden. Allerdings ist nicht sicher, ob diese Proben auch tatsächlich eine Frostbeständigkeit aufweisen.

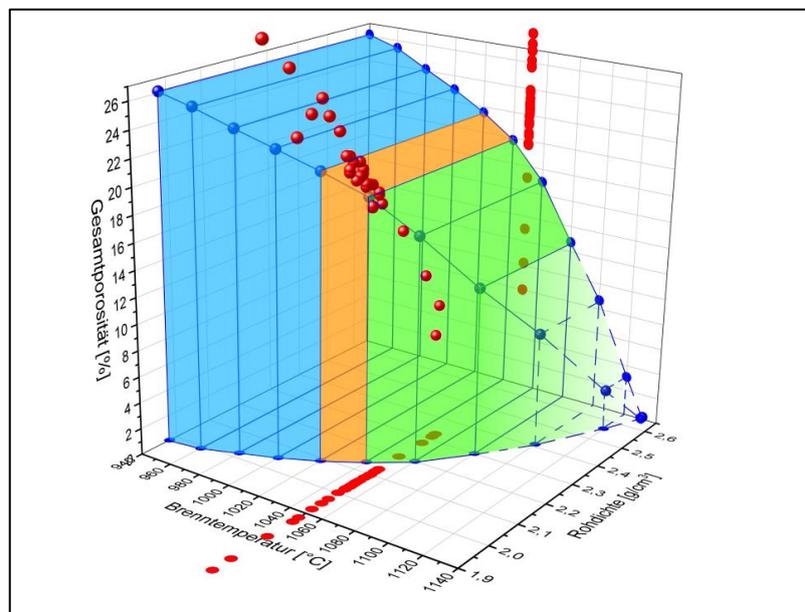


Abb. 9.11: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 1.

Die nächsten Grafiken (Abb. 9.12 bis Abb. 9.14) zeigen die Ergebnisse für die Betriebsmassen 2, 3 und 4. Hierbei handelt es sich um unterschiedliche Betriebsmassen-

Systeme, die im Rahmen der „Grundlegenden Untersuchungen“ keine Berücksichtigung fanden. Deshalb ist es hierbei noch schwieriger, zuverlässige Voraussagen mithilfe des 3D-Modells zur Frostsicherheit der Keramiken zu machen. Der Grund dafür besteht darin, dass die Betriebsmassen-Systeme bei gleichen Brenntemperaturen ganz unterschiedliche Gefügeverdichtungen aufweisen und sich somit deutlich von der von BM 1 unterscheiden.

Die untenstehende Grafik (Abb. 9.12) zeigt die Anwendung des 3D-Modells für Betriebsmasse 2. Dabei wird ersichtlich, dass die Ergebnisse, die durch die Kugeln dargestellt werden, außerhalb des Modells liegen. Der Grund dafür ist, dass das gebrannte Endprodukt aus Betriebsmasse 2 eine höhere Gesamtporosität aufweist als BM 1.

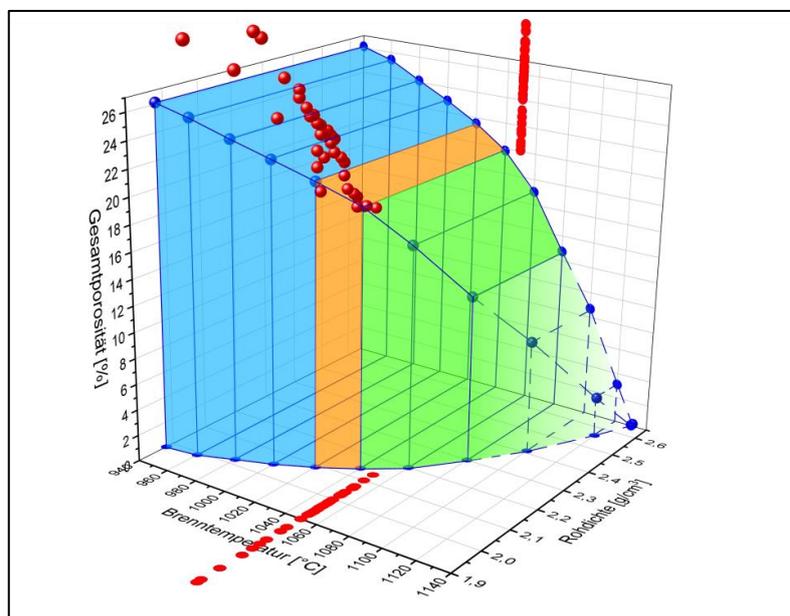


Abb. 9.12: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 2.

Das nachstehende 3D-Modell (Abb. 9.13) präsentiert die Anwendung der Ergebnisse, die aus den Versuchen mit Betriebsmasse 3 hervorgehen. Erkennbar ist, dass sich die roten Kugeln in den Temperaturbereichen von 975 °C und 1050 °C konzentrieren, da diese beiden Temperaturen für die Sinterung verwendet wurden. Würde dieses 3D-Modell in diesem Fall zur Beurteilung der Frostbeständigkeit dienen, würde es zeigen, dass die Keramiken im blauen Bereich alle als frostunsicher gelten und die im grünen Bereich als frostsicher. Aufgrund dessen, dass das verwendete Modell einem ganz anderen Betriebsmassen-System zu Grunde liegt und auch die gewählten Brenntemperaturen einen anderen Einfluss auf die Porositätsbildung der Keramik hatten, ist es an dieser Stelle nicht direkt anwendbar.

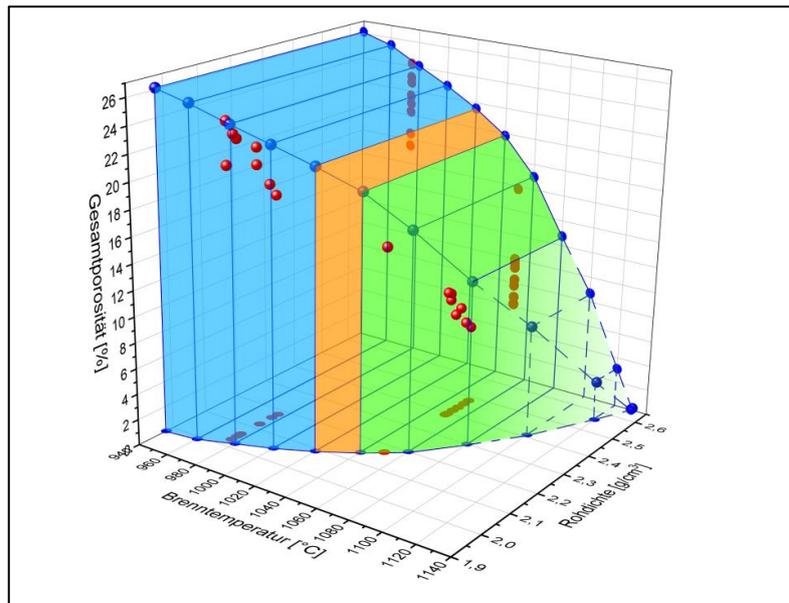


Abb. 9.13: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 3.

Selbes wie oben für BM 3 beschrieben, gilt auch für das nachfolgende Diagramm (Abb. 9.14) für Betriebsmasse 4. Die durchgeführten Versuche fanden hier bei Brenntemperaturen von 960 °C, 980 °C und 1050 °C statt. Die Keramiken die unter 1000 °C gesintert wurden vermitteln den Eindruck, nicht frostsicher zu sein, da sie aufgrund der Temperatureinteilung der Grafik, beruhend auf dem Grundmodell, in den blauen Bereich fallen.

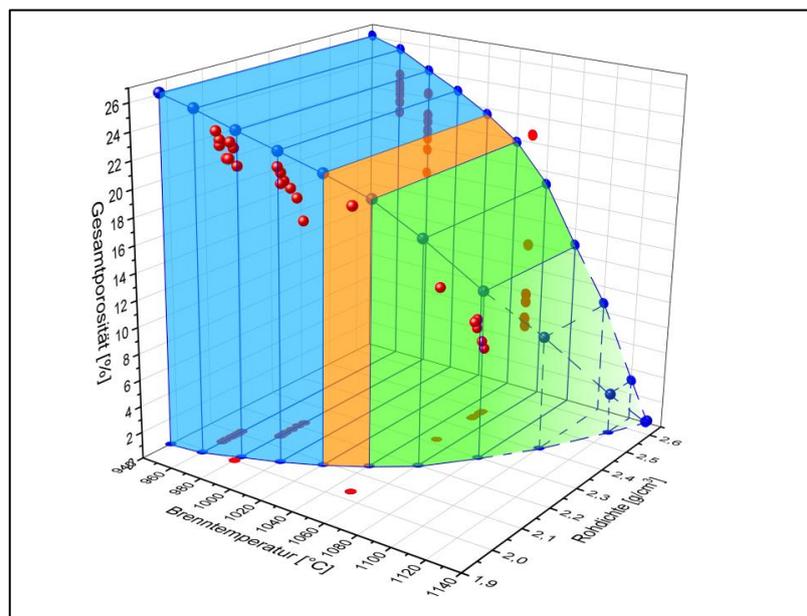


Abb. 9.14: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 4.

Die untenstehende Grafik (Abb. 9.15) zeigt alle eben vorgestellten Betriebsmassen in einem Modell abschließend als Zusammenfassung. Darin befinden sich alle 111 gesinterten Proben, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt worden.

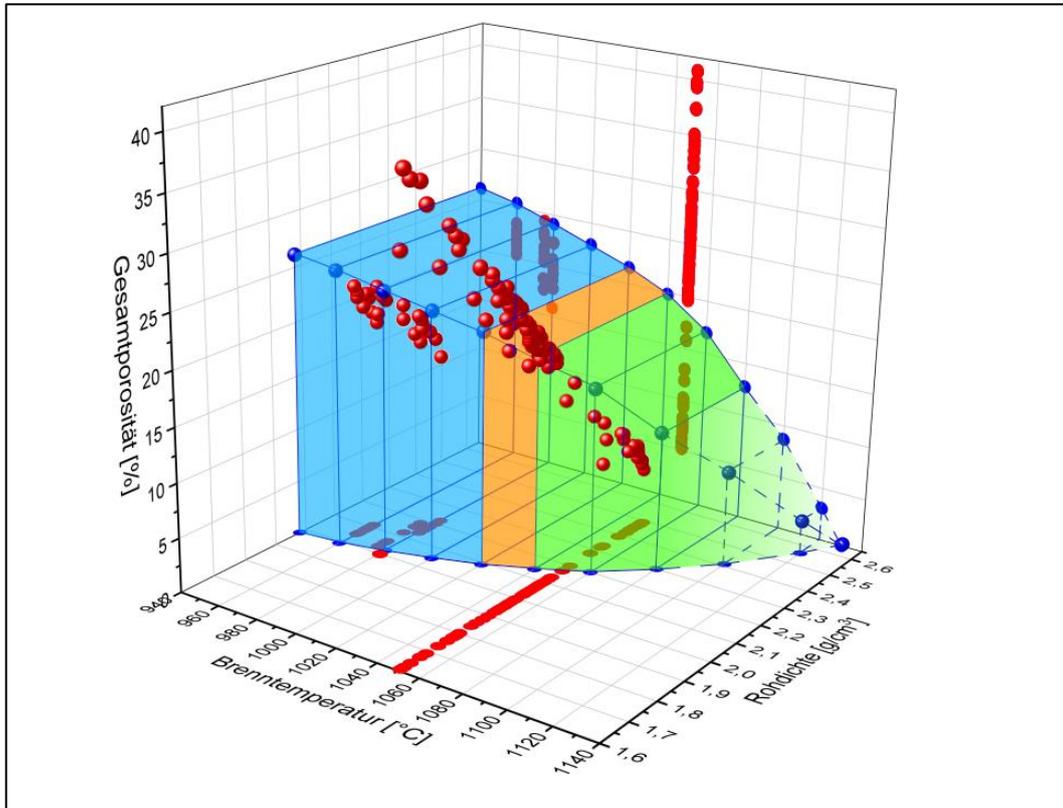


Abb. 9.15: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 1 bis BM 4.

Der oben vorgestellte Versuch einer direkten Anwendung des 3D-Modells zu BM 1 auf unterschiedlichste Betriebsmassen-Systeme hat gezeigt, dass ein universelles Modell einer tiefergehenden Betrachtung bedarf. Für das Erstellen eines universellen Modells ist zu berücksichtigen, dass die Zusammensetzung der keramischen Massen maßgeblich zum Sinterverhalten beiträgt.

Um das 3D-Modell auf unterschiedliche Betriebsmassen anwenden zu können und somit zu verallgemeinern, müssen Parameter angepasst werden. Das 3D-Modell enthält u. a. die wichtigen Parameter Gesamtporosität und Brenntemperatur. In Abbildung 9.16 ist ein erster Ansatz für eine Verallgemeinerung durch die Anpassung der Brenntemperaturen gezeigt (Teil-Modell). Die schwarze Kurve stellt die Ergebnisse des Gradientenbrands aus Betriebsmasse 1, die bereits die Basis des 3D-Modells bildeten, dar (Kap. „Grundlegende Untersuchungen“). Die Kurve zeigt die Abhängigkeit der Gesamtporosität von der Brenntemperatur und dient hier als eine Art Referenzkurve. Des Weiteren sind die Daten von BM 2 (orange-farbene Sterne), BM 3 (magenta-farbene umgedrehte Dreiecke) und BM 4 (grüne Kurve) eingezeichnet. Dabei handelt es sich, um die bei verschiedenen

Brenntemperaturen gesinterten Betriebsmassen ohne Zumischung und die dabei entstandenen Gesamtporositäten. Die hierfür verwendeten Daten sind bis auf eine Ausnahme (BM 2) in der vorliegenden Arbeit dokumentiert. Die Untersuchungen an BM 2 wurden hier ausschließlich an Proben mit Brenntemperaturen von 1050 °C durchgeführt. Der zusätzlich eingetragene gemittelte Porositätswert von 26,6 % bei einer Brenntemperatur von 1005 °C ergibt sich aus früheren Untersuchungen an dieser Betriebsmasse.

Bei den Betriebsmassen, bei denen mindestens drei Messpunkte zur Verfügung standen (BM 1 und BM 4), konnte mithilfe der Polynomfunktion 2. Grades ein Kurvenverlauf erstellt werden. Um eine Vergleichbarkeit der anderen Betriebsmassendaten mit der Referenzkurve von BM 1 erreichen zu können, wurden diese folgendermaßen skaliert: Hierzu wurde ein Messpunkt gleicher Gesamtporosität bei BM 1 und einer weiteren Betriebsmasse x ausgewählt und die zugehörigen zwei Brenntemperaturen T_1 und T_x vermerkt. Anschließend wurden alle auf der Kurve liegenden Temperaturwerte (x -Achse) der weiteren Betriebsmasse mit einem Faktor $\frac{T_1}{T_x}$ multipliziert.

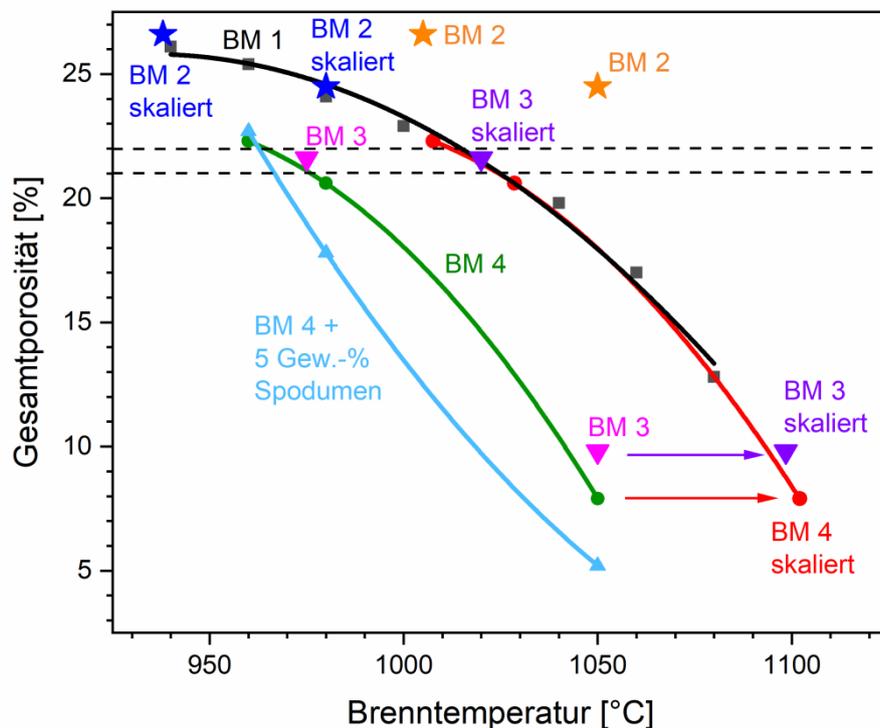


Abb. 9.16: Zusammenstellung der Gesamtporositäten der Betriebsmassen BM 1, BM 2, BM 3, BM 4 und BM 4 mit 5 Gew.-% Spodumen in Abhängigkeit von der Brenntemperatur (schwarze Quadrate, orange-farbene und blaue Sterne, magenta-farbene und violette umgedrehte Dreiecke, grüne und rote Kreise sowie hellblaue Dreiecke). Die Kurven sind mathematische Anpassungen mit einem Polynom zweiten Grades. Bei den skalierten Werten wurde die x -Achse (Brenntemperatur) skaliert (siehe Text). Die gestrichelten Linien zeigen die Porositätsgrenze zur bedingten Frostbeständigkeit von BM 1 an. Unter einer Gesamtporosität von 21 % ist bei dieser Betriebsmasse von einer Frostbeständigkeit auszugehen.

Mithilfe der Skalierung der Brenntemperaturen zeigt sich, dass die verwendeten Betriebsmassen scheinbar allesamt ein ähnliches Sinterverhalten besitzen. Dieses zeigt sich durch die Deckung der roten Kurve (BM 4 skaliert) mit der schwarzen Referenzkurve von BM 1. Gleiches gilt für die Skalierung der Messpunkte von BM 2 (blaue Sterne) und BM 3 (violette Punkte).

Mithilfe dieser Referenzkurve („universelle Kurve“) ist es folglich möglich, bei einer Betriebsmasse mit nur einem bekannten Porositätswert bei spezifischer Brenntemperatur zu ermitteln, bei welcher Brenntemperatur sich eine Gesamtporosität $< 21\%$ (Grenze der Frostbeständigkeit) in dem Scherben einstellt. Zur Verifizierung der Ergebnisse wird dies anhand eines Beispiels mithilfe der vorhandenen Messwerte am Beispiel von BM 4 erläutert: Es ist für BM 4 eine Gesamtporosität von $22,3\%$ bei einer Brenntemperatur von 960 °C bekannt. Die Brenntemperatur wird mit dem Faktor $\frac{T_1}{T_4} = \frac{1015\text{ °C}}{960\text{ °C}}$ multipliziert, so ergibt die horizontale Verschiebung des Datenpunkts bis auf die „universelle Kurve“ eine Porosität von $22,3\%$ bei 1015 °C . Entlang der „universellen Kurve“ wird ein Datenpunkt gewählt der eine Gesamtporosität unterhalb von 21% besitzt, beispielsweise $20,6\%$ bei etwa 1030 °C . Über die Rückskalierung dieses Punktes kann anschließend festgestellt werden, welche Brenntemperatur für die Betriebsmasse 4 eingestellt werden muss damit eine Gesamtporosität von z. B. $20,6\%$ erreicht wird. Die Berechnung sieht folgendermaßen aus: $1030\text{ °C} * \frac{T_4}{T_1} = 1030\text{ °C} * \frac{960\text{ °C}}{1015\text{ °C}} = 975\text{ °C}$. Das Ergebnis ergibt somit eine Brenntemperatur von 975 °C . Aus den Experimenten ist bekannt, dass eine Brenntemperatur von 980 °C eine Porosität von $20,6\%$ ergeben hat. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung.

Auffällig ist, dass es Abweichungen von der „universellen Kurve“ gibt, sobald ein zusätzliches Sinteradditiv in der Betriebsmasse gegenwärtig ist. Die hellblaue Kurve zeigt BM 4 + 5 Gew.-% Spodumen. Die Kurvenform ist eine gänzlich andere, da das Sinterverhalten durch die Zumischung verändert wurde. Bereits geringere Brenntemperaturen führen dadurch zu verstärktem Verdichten des Gefüges. Damit wird deutlich, dass die Daten mit Sinteradditiven im Allgemeinen nicht direkt auf die „universelle Kurve“ übertragbar sind.

Des Weiteren müssten bei der Verallgemeinerung mit Blick auf die Frostbeständigkeit auch die mechanischen Festigkeitsgrößen individuell für jedes Betriebsmassen-System berücksichtigt und in das 3D-Modell implementiert werden. Denn Keramiken mit unterschiedlicher Zusammensetzung besitzen im Allgemeinen auch ein unterschiedliches Bruchverhalten und dementsprechend eine unterschiedliche Versagenswahrscheinlichkeit (vgl. auch die nähere Diskussion zu den mechanischen Spannungen weiter unten). Sind die Schadensmechanismen für diese Art der Grobkeramik immer dieselben,

beispielsweise wenn das Porengefüge sehr ähnlich ist und somit durch frostbedingte Eisbildung ähnliche Druckspannungen in der Keramik herrschen, kann auf die Festigkeitsgrößen der Keramik normiert werden. Dann eröffnet sich die Perspektive, das ursprüngliche 3D-Modell auch erfolgreich auf andere Betriebsmassen erweitern zu können.

Wie bereits in der Einführung erläutert, existieren eine Vielzahl an indirekten Bestimmungsmethoden, um die Frostbeständigkeit abschätzen zu können. Eine Größe, die eingeführt worden ist, ist der „Sättigungsfaktor“, der das Verhältnis der freiwilligen Wasseraufnahme zur größtmöglichen Wasseraufnahme enthält. Diese indirekte, durchaus auch strittige Methode zeigte keine zuverlässige Anwendung anhand der Ergebnisse des Gradientenbrands der grundlegenden Untersuchungen. Denn der S-Wert (bzw. hier als TK bezeichnet – Tab. 4.2) bei der 940 °C-Probe (Probe mit der niedrigsten Brenntemperatur) von 0,77 (höchste S-Wert aller Proben des Gradientenbrandes) zeigte in der Praxis keine Frostbeständigkeit. Nach der Definition von SCHÜLLER (2007) gelten entsprechende Keramiken mit einem S-Wert $< 0,8$ als frostsicher. Hintergrund bei der Betrachtung des Sättigungsfaktors ist der Ausdehnungssprung von ca. 9 % von Wasser beim Gefrieren. Sind die Poren zu etwa 90 % oder weniger gefüllt, kann sich das Wasser während des Gefrierens noch ausdehnen, ohne unmittelbar den Druck auf die Porenwand weiterzugeben (SCHAFFER 2004). Andererseits ist die Kristallisation von Wasser beim Gefrieren ein sehr komplexer Prozess (UEDA et al. 2015), der allein mit der Volumenausdehnung nur unzureichend erfasst wird. Auch die Details, wie die Feuchte in die Ziegel eindringt, sind für die Menge an Eis im Ziegel von Bedeutung (UEDA et al. 2015). Bei diesen Überlegungen spielt es offenkundig auch eine Rolle, wie effektiv Poren bei der Wasseraufnahme gefüllt werden können. Das unterschiedliche Wasseraufnahmevermögen zeigten die Versuche der Wasseraufnahme bei Umgebungsdruck (siehe Tab. 9.18) und bei der Einstellung von Unterdruck (siehe Abb. 9.10). So scheint es durchaus realistisch, dass z. B. luftgefüllte Sackporen weniger gut mit Wasser zu füllen sind als verzweigte Poren, bei denen die Luft durch die Wasseraufnahme über benachbarte Verzweigungen des Porennetzsystem bis zur Probenoberfläche gelangen und entweichen kann. Demnach erscheinen Poren mit einer guten Durchgängigkeit für Fluide, z. B. vielverzweigte Porennetzwerke, eher vollständig tränkbar zu sein. Somit ist anzunehmen, dass neben der Porosität und der Porengrößenverteilung auch die Tortuosität der Porenstruktur von Bedeutung ist. In GRUBEŠA et al. (2020) werden noch weitere Einflussfaktoren für die Wasseraufnahmefähigkeit genannt, z. B. die Oberflächenmorphologie der Poren. Ein naheliegendes Beispiel sind hydrophobe Oberflächen, die durch eine spezielle Oberflächenmorphologie erzeugt werden, wie sie vom Lotuseffekt her bekannt sind. Sollte die Mikrostruktur der Poren diese Gestalt besitzen, würde Wasser die

Oberflächen nicht benetzen und der Kapillareffekt würde nicht auftreten. In der Einführung sind auch Arbeiten vorgestellt worden, die hervorheben, dass Poren in einem bestimmten Größenbereich die Frostbeständigkeit verringern, speziell solche mit Durchmessern von $< 1 \mu\text{m}$. Die Modellvorstellung geht auch hier wieder von eher teilgefüllten Poren aus. Größere Poren scheinen nach der Modellvorstellung den effektiven mechanischen Spannungen, die infolge der Eisbildung entstehen, besser standhalten zu können als Poren unterhalb eines Mikrometers.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, wie auftretende mechanische Spannungen auf den Keramikkörper wirken. So bedeutet eine erhöhte Porosität bei Beibehaltung der Dimensionen der Probe, z. B. der Form und Größe eines Dachziegels, dass weniger Material vorhanden ist, das die entstehenden mechanischen Spannungen aufnehmen kann (GRUBEŠA et al. 2020). Das Auftreten von mechanischen Spannungen infolge von Frost impliziert zudem, dass bei den Probekörpern auch deren mechanische Eigenschaften, wie maximale Bruchspannung oder Elastizitätsmodul, bei den Schädigungsmechanismen durch Frost von Bedeutung sind. Das Maximum an Spannung, der ein Körper bei Belastung bis zum Materialversagen standhält, definiert seine Festigkeit (KUNTZ & GRATHWOHL 2009). Bei Keramiken unterliegt dieser Wert einer Streuung, weil der Bruch von Defekten im Gefüge, die zufällig im Bauteil verteilt sind, ausgeht. Da in Keramiken keine gleichmäßige Festigkeit vorliegt, ist die Bezeichnung Versagenswahrscheinlichkeit als Werkstoffkennwert anstelle von Festigkeit zutreffender (KUNTZ & GRATHWOHL 2009). Diese Festigkeitsverteilung wird als Weibull-Verteilung bezeichnet. Nach KUNTZ & GRATHWOHL (2009) kann die Versagenswahrscheinlichkeit eines Bauteils, zusammengesetzt aus mehreren Elementen, folgendermaßen erklärt werden: „Wenn nur ein einziges dieser Elemente versagt, dann versagt das ganze Bauteil.“ (engl. „weakest link statistics“). Die Art und Anzahl von Defekten kann grundsätzlich auch abhängig von der Keramikzusammensetzung, der Gefügeausbildung und dem Herstellungsprozess sein. Als Beispiel für die letzten beiden Punkte sei auf Keramiken verwiesen, bei denen je nach Ausbildung des Gefüges beim Sintern sich durch Spannung induzierte Risse entweder hauptsächlich durch die Mineralkörner oder aber entlang von Korngrenzen ausbreiten, was beispielsweise beim Zirkoniumoxid bekannt ist (ADAMS et al. 1997). Als Beispiel für den Einfluss der Zusammensetzung haben SÁNCHEZ DE ROJAS et al. (2011) beschrieben, dass höhere Anteile an Calciumkarbonat (CaCO_3) sowie an Phyllosilikaten in der Tendenz eine geringere Frostbeständigkeit der Bauteile zur Folge haben. Die Festigkeitsstreuung nach der Weibull-Theorie besagt zudem, dass die Anzahl und Größe möglicher Fehler bzw. Gefügedefekte abhängig vom Volumen des Körpers ist (KUNTZ & GRATHWOHL 2009). Die Wahrscheinlichkeit von Keramiken, Schaden zu nehmen, nimmt mit Zunahme des Volumens zu (KUNTZ & GRATHWOHL 2009).

Die Prüfung auf Frostbeständigkeit an den hergestellten Proben mit den Zumischungen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Nach KUNTZ & GRATHWOHL (2009) ist bekannt, dass die Schadenswahrscheinlichkeit vom Probenvolumen abhängig ist. Die Untersuchungen hätten nur eingeschränkte Aussagen über die Frost-Tau-Wechselbeständigkeit gemäß DIN EN 539-2:2013-08 zugelassen. Angenommen die eigens hergestellten Proben hätten eine Frostbeständigkeit gezeigt, dürfte daraus nur eingeschränkt geschlossen werden, dass auch größere Proben (z. B. extrudierte Laborprobelplättchen mit einer Größe von 100 mm x 50 mm oder Größen eines kleinformatigen Dachziegels mit 440 mm x 260 mm) dieselbe Frostsicherheit hätten. Bei den grundlegenden Untersuchungen wurden neben Dachziegelproben auch Laborprobelplättchen (alle mittels Gradientenbrand hergestellt) auf ihre Frostbeständigkeit getestet und miteinander verglichen. Die Ergebnisse waren gut vergleichbar, allerdings besaßen die extrudierten Laborprobelplättchen ein größeres Volumen mit 65 cm^3 ($l = 100 \text{ mm}$, $b = 50 \text{ mm}$, $h = 13 \text{ mm}$), als die selbst hergestellten Probekörper, die nur ein Volumen von ca. 8 cm^3 aufweisen ($d = 40,5 \text{ mm}$, $h = 6,5 \text{ mm}$). Die DIN EN 539-2:2013-08 zur Prüfung der Frostbeständigkeit von Dachziegeln nennt zwar keine definierten Mindestabmessungen von Prüfkörpern, aber orientiert sich klar an gängigen Dachziegelformaten. Beispielsweise werden in der Norm auch Defekte mit Risslängen von z. B. mehr als 30 mm angegeben, die fast dem Durchmesser der für diese Arbeit hergestellten Probekörper entsprechen, oder sie geben das Ablösen von Rippen oder Verlust von Nasen als Schadensbild an. Ebenso werden z. B. Pressfalten im Bereich der Verfalzungen gesondert behandelt. Der Hintergrund dabei ist, dass die Spannungsverteilung in einem Bauteil erheblich von dessen Gestalt beeinflusst wird (SARATHRAJ & SOMAYAJI 2014 und SOMADDER & ISLAM 2018). Für die Implementierung in ein universelles 3D-Modell hätten, wie oben beschrieben, die mechanischen Kennwerte von den Probekörpern aufgenommen werden müssen. Dafür müsste die Weibull-Verteilung anhand einer Probenanzahl von etwa zehn Proben (materialabhängig) für jede Zusammensetzung ermittelt und analysiert werden. Dies sollte im Idealfall an Probekörpern durchgeführt werden, deren Größe und Form gleich sind. Des Weiteren sollten sie exakt denselben Herstellungsbedingungen wie denen handelsüblicher Dachziegel unterliegen. Der damit nachfolgend zusätzliche Arbeitsaufwand hätte an dieser Stelle den Umfang der Arbeiten in dieser Dissertation bei weitem überschritten. Im Hinblick auf zukünftige Untersuchungen auf Basis der hier vorliegenden Daten ist dies allerdings eine nötige und interessante Forschungsgrundlage.

10. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden silikatische Keramiken auf ihre Porositäten und ihre Feuchtedehnungseigenschaften hin untersucht, da beide Parameter für die Frostbeständigkeit eines Dachziegels wesentlich mitentscheidend sind. Den Untersuchungen standen vier Betriebsmassen von Dachziegelherstellern zur Verfügung. Mithilfe ausgewählter Zumischungen aus Alkali- und Erdalkaliverbindungen sowie definierten Brennbedingungen wurden die Auswirkungen im Hinblick auf Porosität, Dichte, Feuchtedehnung und Entwicklung der Mikrostruktur untersucht. Ziel war es, die Porosität und die Feuchtedehnung in den Keramiken zu minimieren.

Aus vorangegangenen grundlegenden Untersuchungen hat sich ergeben, dass eine Korrelation zwischen Gesamtporosität und Feuchtedehnung besteht, wenn die anfängliche chemische und mineralogische Zusammensetzung des Rohstoffs unverändert bleibt und sich nur die Brenntemperatur erhöht. So konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Brenntemperatur die Feuchtedehnung sinkt. Mithilfe von zusätzlichen Frost-Tau-Tests konnte ein 3D-Modell in Hinblick auf die Frostbeständigkeit erstellt werden. Dieses beschreibt die Zusammenhänge von Porosität, Rohdichte, Feuchtedehnung und Frostbeständigkeit bei unterschiedlichen Brenntemperaturen. Daraus ließen sich Porositätsbereiche definieren, die es zulassen, eine Aussage zur Frostbeständigkeit dieser Keramik zu treffen. Somit konnte ein Bereich zur Frostbeständigkeit, zur bedingten Beständigkeit und ein Porositätsbereich mit nicht bestehender Frostbeständigkeit festgelegt werden. Dieses Modell ist anfänglich für einen Masseversatz entwickelt worden und daher zunächst auch nur für diesen gültig. Daraus ergab sich schließlich die interessante Frage, inwiefern dieses Modell sinnvoll auch auf andere Betriebsmassen erweitert werden kann.

Zuerst wurden die vier Betriebsmassen, die für die Untersuchungen zur Verfügung standen, chemisch (RFA, ICP-OES) und mineralogisch (PXRD) analysiert. Für die Untersuchungen wurden Rohstoffe bzw. Betriebsmassen ausgewählt, die sich in ihrem Mineralbestand voneinander unterscheiden. Die wesentlichen Unterschiede im Phasenbestand lagen darin, dass die Betriebsmasse 1 im Gegensatz zu den anderen Betriebsmassen (BM 2, BM 3 und BM 4) Karbonate und Sulfate enthielt, sowie keinerlei quellfähige Tonminerale. Die Betriebsmassen 2, 3 und 4 hingegen enthielten quellfähige Tonminerale, z. T. als Mixed Layer. Betriebsmasse 2 enthielt einen sehr hohen Quarzanteil mit fast 50 %, während in den anderen Massen ein Quarzanteil von etwa 30 % ermittelt werden konnte. Zudem waren die Glimmergehalte der einzelnen Rohstoffe sehr variabel. BM 3 und BM 4 enthielten fast 50 %, wobei in BM 1 und BM 2 ca. 20 % Illit/Muscovit analysiert wurden. Der Plagioklasanteil lag in BM 1 zu > 10 % und bei BM 2 bis BM 4 zu < 10 % vor.

Für die Zumischungen standen zuerst die Betriebsmassen 1 und 2 im Fokus. Insgesamt wurden mit jeder Betriebsmasse 38 unterschiedliche Mischungen mit ausgewählten Alkali- und Erdalkaliverbindungen als Karbonate und Silikate hergestellt. Bei den Alkaliverbindungen handelte es sich um Pottasche (K_2CO_3), Natrit (Na_2CO_3), Zabuyellit (Li_2CO_3), Kaliumsilikat (K_2SiO_3), Natriumorthosilikat (Na_4SiO_4) und Spodumen ($LiAl[Si_2O_6]$). Die Erdalkaliverbindungen umfassten Magnesit ($MgCO_3$), Calcit ($CaCO_3$), Talk ($Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$) und Wollastonit ($CaSiO_3$). Alle Verbindungen wurden den Ausgangsrohstoffen zu 1 Gew.-%, 2,5 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% zugemischt. Eine Ausnahme bildeten die Lithiumverbindungen, die mit maximal 5 Gew.-% dem Tonrohstoff zugegeben wurden. Die Zugabe von 10 Gew.-% der übrigen Zumischungsmineralen diente dem Zweck, auch die Entwicklung von Überdosierungen beobachten zu können und somit Unterschiede bei der Ausprägung von Dichte und Porosität der entstehenden Keramiken zu verdeutlichen.

Anders als bei den Produktionsbedingungen in einem Dachziegelwerk wurden die Proben nicht als eine feuchte Tonmasse extrudiert, sondern als Pulver trocken zu runden Probepfännchen verpresst. Die Probenherstellung und Wärmebehandlung wurde so eingestellt, dass die Mikrostrukturen und Porositäten der extrudierten und gepressten Proben anhand optischer und physikalischer Analysen vergleichbar waren. Die keramischen Probepfännchen wurden nachfolgend auf ihre Rohdichten und Reindichten sowie auf ihre offenen und geschlossenen Porositäten hin untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Zugabe von Erdalkaliverbindungen mit Zunahme der Konzentration die Reindichten der Keramiken erhöhten und dass die Gesamtporosität nicht gesenkt werden konnte. Im Gegensatz dazu haben die zugemischten Alkaliverbindungen dazu geführt, dass mit Zunahme der Konzentration die Reindichte sank und bei einigen Verbindungen auch eine Senkung der Gesamtporosität erreicht werden konnte. Die Entwicklung der Reindichte konnte auf die Bildung neuer Mineralphasen und deren Dichten zurückgeführt werden. Die Korrelation der Rohdichten mit den Gesamtporositäten entsprach dem mathematischen Zusammenhang, wonach bei Zunahme der Rohdichte die Gesamtporosität sank. Bei Betrachtung der offenen und geschlossenen Porosität konnte generell eine Dominanz der offenen Porosität gegenüber der geschlossenen Porosität festgestellt werden. Die Alkaliverbindungen Pottasche und Spodumen zeigten bei den Betriebsmassen 1 und 2 gleichermaßen zuverlässige Porositätssenkungen und wurden deshalb für die weiteren Untersuchungen mit den Betriebsmassen 3 und 4 ausgewählt. Es wurden Probekörper mit festgelegten Zumischungskonzentrationen hergestellt und mit denselben Brennparametern wie schon BM 1 und BM 2 (Brennkurve 1050 °C) gesintert, um einen ersten Referenzpunkt für einen Vergleich der Massen zu setzen. Vergleiche wurden in Bezug auf die Entwicklung der

Dichten bzw. Porositäten vorgenommen. Die zuvor bei Betriebsmasse 1 und 2 festgestellten Trends bzgl. der Entwicklung der Reindichte, der mathematische Zusammenhang von Rohdichte und Gesamtporosität sowie die prozentualen Anteile an offener und geschlossener Porosität konnten bestätigt werden. Durch den Brand der Betriebsmassen ohne Zumischungen bei 1050 °C zeigten BM 3 und BM 4 deutlich geringere Gesamtporositäten als BM 1 und BM 2.

Die Betriebsmassen 3 und 4 unterliegen bei der Dachziegelproduktion Brenntemperaturen von 975 °C und 980 °C sowie einer ähnlichen Gesamtbrennzeit von ca. 15 Stunden. An diesen Brenntemperaturen orientierten sich die Untersuchungen in dieser Arbeit. Die Ergebnisse der Gesamtporositäten der vier Betriebsmassen bei den gewählten Sintertemperaturen zeigten, dass der Einsatz von Spodumen (ab 2,5 Gew.-%) bei höheren Temperaturen (1050 °C) die Gesamtporosität zuverlässiger gesenkt hat als Pottasche. Im Gegensatz dazu aber Pottasche (ab 1 Gew.-% K_2O) bei niedrigeren Brenntemperaturen (975 °C und 980 °C) die Gesamtporosität erfolgreich senken konnte.

In einer iterativen Zweiparameter-Optimierung (Brenntemperatur, Zumischung) konnte an einer ausgewählten Betriebsmasse die Gesamtporosität erfolgreich eingestellt werden: So war es möglich, die Brenntemperatur von 980 °C auf 960 °C zu senken und dabei die Gesamtporosität der Keramik nicht zu erhöhen, was mit Blick auf generell übliche Brenntemperaturen von porösen silikatischen Keramiken einen geringen Wert darstellt (vgl. die Ausführungen im Grundlagenkapitel).

An einer Auswahl an keramischen Proben, insgesamt 28, wurde die Feuchtedehnung mittels Dilatometrie bestimmt. Dazu wurden je sieben Proben von jeder Betriebsmasse herangezogen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Brenntemperatur Einfluss auf die Feuchtedehnung hat. Die bei 1050 °C gebrannten Proben, unabhängig von der gewählten Zumischung, haben durchweg eine Feuchtedehnung (FD) von < 0,06 %. Die bei 975 °C und 980 °C gesinterten Proben zeigten FD-Werte deutlich oberhalb dieses Wertes, mit Ausnahme der Keramikproben, denen 5 Gew.-% Spodumen beigemischt wurden. Ein getrennter Vergleich der Feuchtedehnungswerte mit der Gesamtporosität und dem amorphen Anteil der Keramikproben ergab, dass keine allgemeingültige Korrelation zwischen der Feuchtedehnung und der Gesamtporosität besteht. Ebenso konnte die Entwicklung des amorphen Anteils durch den Einfluss der Zumischungen nicht mit der Ausprägung der Feuchtedehnung in Zusammenhang gebracht werden. Die Zugabe von Spodumen erzielte eine Senkung der Feuchtedehnung, unabhängig von der Brenntemperatur. Die Komplexität der Feuchtedehnung zeigt die Vielzahl an Literatur zu dem Thema (siehe Kap. 2.4.2.), wonach bei der Feuchtedehnung, neben Faktoren, wie Porosität oder amorphem Anteil in der Probe, weitere Mechanismen Einfluss nehmen und interaktiv agieren.

Die Erstellung eines Modells zur Bestimmung der Frostbeständigkeit, welches für den Masseversatz BM 1 entwickelt wurde, zeigt deutlich die Zusammenhänge zwischen den Parametern Porosität, Dichte, Feuchtedehnung und Frostbeständigkeit auf. Dessen Übertragbarkeit auf die anderen Betriebsmassen erwies sich als nicht direkt machbar. Für die Entwicklung eines universellen Modells müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Erste Versuche für die Erstellung eines universellen Modells erfolgten mithilfe der Skalierung der Brenntemperatur. Dies zeigte, dass die vier Ausgangsrohstoffe, trotz verschiedener chemischer und mineralogischer Zusammensetzung, ein ähnliches Sinterverhalten besitzen. Durch die Zugabe eines Sinteradditivs konnte das Sinterverhalten der Keramiken verändert werden. Des Weiteren sind zweifelsfrei die mechanischen Stabilitätseigenschaften der jeweiligen Keramik von Bedeutung, da sie bestimmen, ob die z. B. durch Frost induzierten mechanischen Spannungen zum lokalen Bruch des Keramikgefüges führen. Da die Versagenswahrscheinlichkeit einer Keramik von dessen Volumen sowie der Anzahl und Verteilung von Gefügedefekten abhängig ist (KUNTZ & GRATHWOHL 2009), wurde von Versuchen bzgl. der Frostwiderstandsfähigkeit an den selbst hergestellten Probekörpern aufgrund zu geringer Größe abgesehen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich, in Verbindung mit zahlreichen Literaturdaten, dahingehend interpretieren, dass das 3D-Modell zur Frostbeständigkeit nur dann erfolgreich auf andere Rohstoffzusammensetzungen übertragen werden kann, wenn nach dem Brand der Keramik auch die Gefügestrukturen sehr ähnlich sind. Änderung der Porenform bzw. der Porenvernetzung, z. B. eine Änderung der Anzahl von nicht durchgehenden Poren (Sackporen) kann dazu führen, dass bei gleicher Porosität effektiv eine andere Menge Wasser in die Poren gelangen kann. Dadurch können, bei sonst gleichen Parametern, die mechanischen Spannungen auf den Keramikkörper und somit die Frostbeständigkeit unterschiedlich beeinflusst werden.

Die aus der vorliegenden Arbeit entstandenen Ergebnisse und Schlussfolgerungen sollen als Grundlage für künftige Forschungen dieser Thematik dienen.

11. Literaturverzeichnis

- ABDRAKHIMOV, V. Z., ABDRAKHIMOV, E. S. & ABDRAKHIMOV, D. V. (1998): Moist Expansion of Ceramic Materials. – *Glass and Ceramics* 55 (9-10): 285-287.
- ADAMS, J. W., RUH, R. & MAZDIYASNI, K. S. (1997): Young's Modulus, Flexural Strength, and Fracture of Yttria-Stabilized Zirconia versus Temperature. – *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 80 (4): 903-908. (<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02920.x>)
- ALLMANN, R. (2003): Röntgenpulverdiffraktometrie – Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung. – 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 277 S.
- ASTM (2009): Standard specification for clay roof tiles. – C 1167-03, West Conshohocken, PA.
- BENDER, W. F. (1992): Lexikon der Ziegel: vom Antikziegel bis zum Zellenblockziegel in Wort und Bild. – Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 256 S.
- BENDER, W. F. (2004): Vom Ziegelgott zum Industrieelektroniker – Geschichte der Ziegelherstellung von den Anfängen bis heute. – Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie e. V. [Hrsg.], 1. Auflage, Bonn, 436 S.
- CIMMERS, A., SVINKA, R., SVINKA, V. & MOERTEL, H. (2005): Pore structure of porous building ceramic materials from illite containing raw materials. – *Ce. Ca.* 35: 9-13.
- COLE, W. F. (1959): A note on the practical value of clay mineralogy in coarse ceramics. – Division of Building Research, C.S.I.R.O., Melbourne, Australia, 134-141.
- COLE, W. F. (1962): Moisture Expansion of a Ceramic Body and its Internal Surface Area. – *Nature* 196 (4850): 127-128.
- COLE, W. F. (1968): Some Relationships between Mineralogical and Chemical Composition and Moisture Expansion of Fired Clay Bodies. – *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 4 (1): 5-9.
- DEGEN, T., SADKI, M., BRON, E., KÖNIG, U. & NÉNERT, G. (2014): The Highscore suite. *Powder Diffraction*, 29: 13-18.

- DEMEDIUK, T. & COLE, W. F. (1960): Contribution to the Study of Moisture Expansion in Ceramic Materials. – Jour. Amer. Ceram. Soc. 43 (7): 359-367.
- DIETZEL, A. (1964): Keramische Werkstoffe bei hohen Temperaturen und Drücken (Vorwort). – Ber. Dtsch. Keram. Ges. 41 (2): 23-41.
- DIN 52251-3:1987-04: Indirekte Prüfverfahren zur Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit von Dachziegeln; Bestimmung des Tränkungswertes.
- DIN EN 1304:2013-08: Dach- und Formziegel – Begriffe und Produktspezifikationen; Deutsche Fassung EN 1304:2013. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN prEN 539-2:2005 (E): Dachziegel für überlappende Verlegung – Bestimmung der physikalischen Eigenschaften – Teil 2: Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit; NA 005 Normenausschuss Bauwesen (NABau).
- DIN EN 539-2:2013-08: Dachziegel für überlappende Verlegung – Bestimmung der physikalischen Eigenschaften – Teil 2: Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit; Deutsche Fassung EN 1304:2013. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN EN 993-1:1995: Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse – Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität; Deutsche Fassung EN 993-1:1995. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN EN 993-2:1995: Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse – Teil 2: Bestimmung der Dichte; Deutsche Fassung EN 993-2:1995. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN EN ISO 10545-3:1997: Keramische Fliesen und Platten – Teil 3: Bestimmung von Wasseraufnahme, offener Porosität, scheinbarer relativer Dichte und Rohdichte (ISO 10545-3:1995, einschließlich technischer Korrektur 1:1997); Deutsche Fassung EN ISO 10545-3:1997. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN EN ISO 10545-10:1997: Keramische Fliesen und Platten – Teil 10: Bestimmung der Feuchtigkeitsdehnung. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN EN ISO 10545-11:1996: Keramische Fliesen und Platten – Teil 11: Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen Glasrisse – Glasierte Fliesen und Platten. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

- DUCMAN, V., ŠKAPIN, A. S., RADEKA, M. & RANOGAJEC, J. (2011): Frost resistance of roofing tiles: Case study. – *Ceram. Internat.* 37: 85-91.
- FORSTER, A., KROMER H., TRAWINSKI H.F. (1977): Kaolin – Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 13, S. 509-516, Verlag Chemie, Weinheim.
- FÖLDEVÁRI, M. (2011): Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. – *Occasional Papers of the Geol. Inst. of Hungary*, Vol. 213 – Budapest (Innova-Print Kft.). 180 p.
- FRANKE, L. & BENTRUP, H. (1993a): Evaluation of the frost resistance of bricks in regard to long service life. Part 1. – *Ziegelindustrie Int.* 7-8: 483-492.
- FRANKE, L. & BENTRUP, H. (1993b): Evaluation of the frost resistance of bricks in regard to long service life. Part 2. – *Ziegelindustrie Int.* 9: 528-536.
- FREEMANN, I. L. (1966): Moisture Expansion of Structural Ceramics, II. In: *The Influence of Composition*. Xth International Ceramic Congress in Stockholm, Sweden: 141-153.
- GRIM, R. E., BRAY, R. H. & BRADLEY, W. F. (1937): The mica in argillaceous sediments. – *Am. Min.* 22: 813-829.
- GRIM, R. E. & ROWLAND, R. A. (1942): Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials – Part 1. – *Am. Min.*, 27 (11): 746-761.
- GRIM, R. E. (1962): *Applied Clay Mineralogy*. McGraw Hill, New York. 422 p.
- GRUBEŠA, I. N., VRAČEVIĆ, M., DUCMAN, V., MARKOVIĆ, B., SZENTI, I. & KUKOVECZ, Á. (2020): Influence of the Size and Type of Pores on Brick Resistance to Freeze-Thaw Cycles. – *Materials* 2020, 13, 3717; doi:10.3390/ma13173717.
- HAASE, Th. (1968): *Keramik*. 2. Aufl. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- HALL, C., WILSON, M. A. & HOFF, W. D. (2011): Kinetics of Long-Term Moisture Expansion in Fired-Clay Brick. – *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 94 (11): 3651-3654.
- HECHT, H. (1923): S.248 – In: SINGER, F. (1923): *Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft – unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen*. – F. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1044 S.

- HEILBRONNER, R. & BRUHN, D. (1998): The influence of three dimensional grain size distributions on the rheology of polyphase rocks. – *Jour. Struct. Geol.* 20 (6): 695-705.
- HEILBRONNER, R. & BARRETT, S. (2014): 3-D Grain Size. – In: *Image Analysis in Earth Sciences – Microstructures and Textures of Earth Materials.* – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 520 p.
- HEIM, D. (1990): *Tone und Tonminerale – Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie.* – Ferdinand Enke Verlag Stuttgart. 157 S.
- HENNICKE, H. W. (1967): Zum Begriff der Keramik und zur Einteilung keramischer Werkstoffe. – *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 44 (5): 209-211.
- HOSKING, J. S., WHITE, W. A. & PARHAM, W. E. (1966): Long-term Dimensional Changes in Illinois Bricks and other Clay Products. – Urbana, Ill.: Illinois State Geological Survey, Circular no. 405: 44 p.
- IKEDA, K., KIM H.-S., KAIZU, K. & HIGASHI, A. (2004): Influence of firing temperature on frost resistance of roofing tiles. – *J. Eur. Ceram. Soc.* 24: 3671-3677. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.014
- KIM, H. S., KIM, J. M. & IKEDA, K. (2003): Effect of pores on flexural strength of roofing tiles at low temperature. – *Br. Ceram. Trans.* 102: 133-137.
- KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. (1974): *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials.* – 2nd Edition. John Wiley & Sons, New York-Sydney-Toronto. 966 p.
- KOLLENBERG, W. (2009): *Technische Keramik – Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik.* – 2. Auflage, Vulkan-Verlag GmbH. 634 S.
- KÖSTER, H. M. (1993): Beschreibung einzelner Tonminerale – Kapitel 2 (Kap. 2.1-2.5), S. 33-68. – In: JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt.* – Steinkopff Verlag Darmstadt. 490 S.
- KRÁLÍK, M. (2011): Chapter III.10. Ancient ceramics and imprints on their surfaces. – In: SVOBODA, J. [ed.]: *In Pavlov – Excavations 2007 – 2011.* 1st Brno: Academy of Sciences of the Czech Republic. P. 207-244, 38 pp. The Dolní Věstonice, Vol. 18.

- KRIEGESMANN, J. & KRATZ, N. (2015): Definition, Systematik und Geschichte der Keramik: Einteilung der Keramik nach werkstoffspezifischen Gesichtspunkten. – *Keram. Z.* 67 (4): 227-230.
- KUNTZ, M. & GRATHWOHL, G. (2009): Eigenschaften und Prüfverfahren – Kapitel 2 (Kap. 2.2.3. Festigkeit), S. 56-63. – In: KOLLENBERG, W. (2009) [Hrsg.]: *Technische Keramik – Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik.* – 2. Auflage, Vulkan-Verlag GmbH, S. 634.
- LAGALY, G. (1993): Reaktionen der Tonminerale – Kapitel 3, S. 89-167. – In: JASMUND K. & LAGALY, G. (1993): *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt.* – Steinkopff Verlag Darmstadt. 490 S.
- LAGALY, G. & KÖSTER, H. M. (1993): Tone und Tonminerale – Kapitel 1, S. 1-32. – In: JASMUND K. & LAGALY, G. (1993): *Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt.* – Steinkopff Verlag Darmstadt. 490 S.
- LARBI, J. A. (2004): Microscopy Applied to the Diagnosis of the Deterioration of Brick Masonry. – *Construction and Building Materials* 18: 299-307G.
- LEHMANN, H. & NICOLETTI, N. J. (1974): Feuchtigkeitsdehnung und Mineralbestand keramischer Werkstoffe. – *Tonind.-Ztg.* 98: 205-210.
- LEHNHÄUSER, K. & LEHNHÄUSER, W. (2006): Chemisches und technisches Rechnen im keramischen Bereich: keramisches Rechnen. – 6. Auflage, DSV-Verlag, Düsseldorf, 248 S.
- MAAGE, M., (1990a): Frost resistance and pore size distribution in bricks. Part 1. – *Ziegelindustrie In.*, 9: 582-588.
- MAAGE, M., (1990b): Frost resistance and pore size distribution in bricks. Part 2. – *Ziegelindustrie In.*, 10: 472-481.
- MACEWAN, D. M. C. & RUIZ-AMÍL, A. (1975): Interstratified Clay Minerals – Chapter 8, p. 264-334. – In: GIESEKING, J. E. [ed.] (1975): *Soil Components – Volume 2 – Inorganic Components.* – Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York. 684 p.

- MCBURNEY, J. W. (1954): Masonry Cracking and Damage Caused by Moisture Expansion of Structural Clay Tile. – Amer. Soc. Testing Materials Proc. 54: 1219-1241.
- MCNAUGHT, A. D. & WILKINSON, A. [ed.] (1997): IUPAC Compendium of Chemical Terminology. – 2nd Edition. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- MERING, J. (1975): Smectites – Chapter 4, p. 97-119. – In: GIESEKING, J. E. [ed.] (1975): Soil Components – Volume 2 – Inorganic Components. – Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York. 684 p.
- MEUNIER, A. (2005): Clays – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York. 472 p.
- MILNE, A. A. (1958): Expansion of Fired Kaolin When Autoclaved and Effect of Additives. – Trans. Brit. Ceram. Soc. 57 (3): 148-160.
- MOORE, D. M. & REYNOLDS, R. C. (1997): X-Ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals – Second Edition, Oxford University Press, Oxford New York. 378 p.
- MÜLLER, G. (1961): Vorläufige Mitteilung über ein neues dioktaedrisches Phyllosilikat mit Chloritstruktur. – N. Jb. Min. Mh. (5): 112.
- NAKAMURA, M., OHNISHI, T. & KAMITANI, M. (1991): Quantitative analysis of pore structure on frost durability of inorganic building materials. – J. Ceram. Soc. Jpn. 99: 1114-1119.
- NEDUCIN-MARINKOVIC, R., RANOGAJEC, J., RADEKA, M., DUCMAN, V. & SKAPIN, A. S. (2010): The Effect of Firing Temperature of Clay Roofing Tiles on the Mechanisms of Frost Action. – Industrial Ceramics 30 (2).
- PECHARSKY, V. K. & ZAVALIJ, P. Y. (2009): Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. – 2nd Edition. Springer Science+Business Media. 744 p.
- RAIMONDO, M., CERONI, C., DONDI, M., GUARINI, G., MARSIGLI, M., VENTURI, I. & ZANELLI, C. (2009): Durability of clay roofing tiles: the influence of microstructural and compositional variables. – J. Eur. Ceram. Soc. 29: 3121-3128.
- RANOGAJEC, J., KOJIĆ, P., RUDIĆ, O., DUCMAN, V. & RADEKA, M. (2012): Frost Action Mechanisms of Clay Roofing Tiles: Case Study. – Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 24 (9): [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000500](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000500).

- RAVAGLIOLI, A. (1976): Evaluation of the frost resistance of pressed ceramic products based on the dimensional distribution of pores. – Trans. Br. Ceram. Soc. 75: 92-95.
- REH, H. (2007): Current Classification of Ceramic Materials – Chapter 3, p. 35-57. – In: HÄNDLE, F. [ed.] (2007): Extrusion in Ceramics. Engineering Materials and Processes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009. 413 S.
- RIETVELD, H. M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. – Acta Crystallogr. 22: 151-152.
- RIETVELD, H. M. (1969): A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. – J. Appl. Crystallogr. 2: 65-71.
- SALMANG, H. (1954): Die Keramik – Physikalische und chemische Grundlagen. – 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. 344 S.
- SALMANG, H. & SCHOLZE, H. (1968): Die Keramik – Physikalische und chemische Grundlagen. – 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. 450 S.
- SALMANG, H. & SCHOLZE, H. (2007): Keramik – TELLE, R. [Hrsg.], 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1150 S.
- SALTIKOV, S. A. (1949): Calculation of the Distribution Curve for the Size of Dispersed Grains. – Plant Laboratory 15 (11): 1317-1319.
- SALTIKOV, S. A. (1967): The Determination of the Size Distribution of Particles in an Opaque Material from a Measurement of the Size Distribution of Their Sections. p. 163-173. – In: ELIAS, H. [ed.] (1967): Stereology. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., MARÍN, F. P., FRÍAS, M., VALENZUELA, E. & RODRÍGUEZ, O. (2011): Influence of freezing test methods, composition and microstructure on frost durability assessment of clay roofing tiles. – Construction and Building Materials 25: 2888-2897.
- SARATHRAJ, R. L. & SOMAYAJI, A. K. (2014): Design and Optimization of Mangalore Clay Roofing Tile. – International Journal of Science and Research (IJSR), ISSN (Online): 2319-7064; 3 (10): 1286-1290.

- SCHAFFER, R. J. (2004): The weathering of natural building stones. – Taylor & Francis Ltd., 206 p.
- SCHEIL, E. (1931): Die Berechnung der Anzahl und Größenverteilung kugelförmiger Kristalle in undurchsichtigen Körpern mit Hilfe der durch einen ebenen Schnitt erhaltenen Schnittkreise. – Z. anorg. Allg. Chemie, Vol. 201, 259-264.
- SCHMIDT, H. (1981): Chemische und physikalische Reaktionen in grobkeramischen Scherben beim Brennen. – Ziegelindustrie 34: 387-397, 431-442.
- SCHURECHT, H. G. (1928): Methods for Testing Crazing of Glazes Caused by Increases in Size of Ceramic Bodies. – J. Amer. Ceram. Soc. 11 (5): 271-277.
- SCHURECHT, H. G. & POLE, G. R. (1929): Effect of Water on Expansions of Ceramic Bodies of Different Compositions. – Bur. Stand. Jour. Research, 3: 331-341; Jour. Amer. Ceram. Soc. 12 (9): 596-604.
- SCHURECHT, H. G. & POLE, G. R. (1930): Moisture Expansion of Glazes and other Ceramic Finishes. – Bur. Stand. Jour. Research, 6: 457-463.
- SCHÜLLER, K. H. & HENNICKE, H. W. (1985): Zur Systematik der keramischen Werkstoffe. – Ber. Dtsch. Keram. Ges. 62 (7): 259-263.
- SCHÜLLER, K. H. (2007): Silicatkeramik – Kap. 8, S. 691-718. – In: Salmang, H. & Scholze, H. (2007): Keramik – TELLE, R. [Hrsg.], 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1150 S.
- SEGADÃES, A. M., CARVALHO, A. A. & FERREIRA, H. C. (2003): Using phase diagrams to deal with moisture expansion. – Ceramics International 29: 947-954.
- SETZER, M. J. (2001a): Mechanical stability criterion, triple-phase condition and pressure differences on matter condensed in a porous solid. – J. Colloid Interface Sci. 235: 170-182.
- SETZER, M. J. (2001b): Micro-ice-lens formation in porous solid. – J. Colloid Interface Sci. 243: 193-201.
- STAHR M. & HINZ D. (2011): Werkstoffe für Dächer und Dachsanierung. – In: Sanierung und Ausbau von Dächern. – 1. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH. 711 S.

- STEFANOV, S. (1978): Die Frostbeständigkeit keramischer Scherben. – Ziegelindustrie 31: 370-377.
- SMITH, A. N. (1955): Investigations on Moisture Expansion of Porous Ceramic Bodies. – Trans. Brit. Ceram. Soc. 54 (5): 300-318.
- SOMADDER, S. & ISLAM, M. S. (2018): Stress Analysis of a Cylinder Subjected to Thermomechanical Loads by Using FEM. – IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 438 (2018) 012036: 1-8; doi: 10.1088/1757-899X/438/1/012036.
- SPIEß, L., TEICHERT, G., SCHWARZER, R., BEHNKEN, H. & GENZEL, C. (2009): Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. – 2. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Springer Science+Business Media. 564 S.
- SVEDA, M. (2003): Effect of water absorption on frost resistance of clay roofing tiles. – Br. Ceram. Trans. 102: 43-44.
- TELLE, R. (2007a): Keramische Verfahrenstechnik – Kap. 7, Aufbereitung – Kap. 7.2, S. 535-567. – In: SALMANG, H. & SCHOLZE, H. (2007): Keramik – TELLE, R. [Hrsg.], 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1150 S.
- TELLE, R. (2007b): Rohstoffe – Kap. 6, Natürliche Rohstoffe – Kap. 6.1, S. 466-493. – In: SALMANG, H. & SCHOLZE, H. (2007): Keramik – TELLE, R. [Hrsg.], 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1150 S.
- TELLE, R. (2007c): Keramische Verfahrenstechnik – Kap. 7, Brand – Kap. 7.5, S. 641-675. – In: SALMANG, H. & SCHOLZE, H. (2007): Keramik – TELLE, R. [Hrsg.], 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1150 S.
- TGL-Norm 37 160:1988: Feinkeramische Fertigerzeugnisse – Nachweis der Glasurrißbeständigkeit unter hydrothermalen Bedingungen – Gruppe 153 000. Fachbereichstandard der Technischen Normen, Gütevorschriften und Lieferbedingungen (TGL) der Deutschen Demokratischen Republik (DDR).
- THIEMECKE, H. (1941): Thermal and Moisture Expansion of Kaolins and Bodies Fired to Different Temperatures. – Jour. Amer. Ceram. Soc. 24 (2): 69-75.
- UEDA, A., IBA, C., HOKOI, S. (2015): Frost damage to roof tiles: Ice distribution in freeze-thaw experiment. – Energy Procedia 78: 2542-2547.

- VASIČ, R. & VASIČ, M. (2011): Phenomenon of Moisture Expansion and Its Influence on Mechanical Properties of Brick Clay Products. – *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials* 63 (1): 54-57.
- VOKÁČ, M., KLOUŽKOVÁ, A., HANYKÝŘ, V. & BOUŠKA P. (2009): Dilatometric Analysis of Ceramic Roof Tiles for Determining Irreversible Moisture Expansion. – *Ceramics – Silikáty* 53 (4): 303-309.
- WALKER, G. F. (1975): Vermiculites – Chapter 6, p. 155-189. – In: GIESEKING, J. E. [ed.] (1975): *Soil Components – Volume 2 – Inorganic Components*. – Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York. 684 p.
- WARDEH, G. & PERRIN, B. (2008): Freezing-thawing phenomena in fired clay materials and consequences on their durability. – *Construction and Building Materials* 22: 820-828.
- WEBER, H. (1994): *Fassadenschutz und Bausanierung: Der Leitfaden für die Sanierung, Konservierung und Restaurierung von Gebäuden*. – 5. Auflage, expert-Verlag (Renningen-Malmsheim), 731 S.
- WINKLER, H. G. F. (1954): Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. – *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 31: 337-343.
- WINKLER, H. G. F. (1959): Das Problem der Frostbeständigkeit von Dachziegeln. – *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 36: 327-332.
- YOUNG, J. E. & BROWNELL, W. E. (1959): Moisture Expansion of Clay Products. – *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 42 (12): 571-581.

Internetquellen:

- Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie e. V. (o.J.): Dachziegel. – <https://www.ziegel.de/dachziegel> (zuletzt abgerufen am 07.10.2020)
- Fließschema zur Herstellung von Dachziegeln nach www.altvater-gmbh-koeln.de (modifiziert) – http://altvater-gmbh-koeln.de/Ausbildung/Dachkunde/Dachziegelkunde/Die_moderne_Form_der_Dachziegel/die_moderne_form_der_dachziegel.html (zuletzt abgerufen am 16.09.2020)
- Homepage „ImageJ“ – <https://imagej.nih.gov/ij/> (zuletzt abgerufen am 04.03.2020)
- Download ImageJ-Makro zur Porengrößenverteilung – https://github.com/kilir/Jazy_macros (zuletzt abgerufen am 12.10.2020)

12. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Unterteilung der keramischen Werkstoffe nach SCHÜLLER & HENNICKE (1985) ...	5
Abb. 2.2: Einteilung der Silikatkeramik in Anlehnung an HENNICKE (1967) aus SALMANG & SCHOLZE (2007), von SCHÜLLER (2007) bearbeitet – modifiziert.....	6
Abb. 2.3: Dreistoffsystem Ton/Kaolin-Feldspat-Quarz der silikatischen Keramik mit Feldergrenzen und Schmelztemperaturen des Dreistoffsystems $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Aus SALMANG & SCHOLZE (2007) – modifiziert	6
Abb. 2.4: Darstellung der Schichtstruktur von Zweischichtsilikaten, Beispiel Kaolinit. Nach GRIM (1962) und LAGALY & KÖSTER (1993) – modifiziert	9
Abb. 2.5: Darstellung der Schichtstruktur von Dreischichtsilikaten, Beispiel Glimmer-Gruppe. Nach GRIM (1962) und LAGALY & KÖSTER (1993) – modifiziert	10
Abb. 2.6: Darstellung der Schichtstruktur von Vierschichtsilikaten, Beispiel Chlorit-Gruppe. Nach GRIM (1962) und LAGALY & KÖSTER (1993) – modifiziert	13
Abb. 2.7: Darstellung möglicher Wechsellagerungsstrukturen von Schichtsilikaten. Nach MACEWAN & RUIZ-AMÍL (1975) – modifiziert	14
Abb. 2.8: Fließschema zur Herstellung von Dachziegeln nach www.altvater-gmbh-koeln.de (modifiziert)	16
Abb. 2.9: Winkler-Diagramm nach WINKLER (1954). Aus SALMANG & SCHOLZE (2007) – modifiziert.....	21
Abb. 2.10: Bourry-Diagramm – Darstellung des Trocknungsprozesses einer Tonmasse (aus SALMANG & SCHOLZE 2007 – modifiziert).....	22
Abb. 2.11: Poren und Porenformen nach WEBER (1994) – modifiziert.....	28
Abb. 3.1: Grafische Darstellung des Prinzips der Additionsmethode am Beispiel der Verifizierung von Quarz durch die Zumischung von SiO_2 . Nach PECHARSKY & ZAVALIJ (2009) – mithilfe des entsprechenden Beispiels modifiziert.....	41
Abb. 3.2: Vakuumexsikkator zur Bestimmung der offenen Porosität und der Reindichte (Vakuumverfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 10545-3:1997).....	44
Abb. 3.3: Hauptmenü der Software „ImageJ“	46
Abb. 3.4: Gewählte Zumischungen zu den Ausgangsrohstoffen mit Angabe der Zumischungskonzentration.....	50
Abb. 3.5: Der verwendete elektrische Brennofen „C 19“ der Firma Nabertherm.....	52
Abb. 3.6: Cordierit-Ofenplatten mit 3 Brennstützen für zweietagigen Brand	52
Abb. 3.7: Blick in den Laborofen mit konstruierter Brennhilfe	52
Abb. 3.8: Verwendete Brennkurve für die Herstellung der Probekörper (1050 °C, 15,8 h) – Betriebsmassen 1 – 4.....	53

Abb. 3.9: Verwendete Brennkurve für die Herstellung der Probekörper (975 °C, 15 h) – Betriebsmasse 3.....	54
Abb. 3.10: Verwendete Brennkurve für die Herstellung der Probekörper (980 °C, 15 h) – Betriebsmasse 4.....	55
Abb. 4.1: Ergebnis der CaCO ₃ -Zumischungen – CaO-Gehalte nach dem Brennprozess (Istwert) im Vergleich zum Sollwert; festgelegt anhand der Originalprobe	57
Abb. 4.2: Ergebnis der K ₂ CO ₃ -Zumischungen – K ₂ O-Gehalte nach dem Brennprozess (Istwert) im Vergleich zum Sollwert; festgelegt anhand der Originalprobe	57
Abb. 4.3: Die Rohdichte in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.....	59
Abb. 4.4: Die Reindichte in Abhängigkeit von der Brenntemperatur	59
Abb. 4.5: Die offene Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur	60
Abb. 4.6: Die geschlossene Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur	60
Abb. 4.7: Die Gesamtporosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.....	61
Abb. 4.8: Die BSE-Bilder zeigen die Entwicklung des Porengefüges bei Brenntemperaturen von 940 °C bis 1080 °C. Die Aufnahmen wurden stets bei 500-facher Vergrößerung vorgenommen.....	61
Abb. 4.9: Gesamtporosität und Feuchtedehnung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.....	62
Abb. 4.10: Verlaufsentwicklung der Gesamtporosität und Rohdichte bei einer Erhöhung der Brenntemperatur bis auf 1130 °C	65
Abb. 4.11: 3D-Modell zur Bestimmung der Frostbeständigkeit bei hypothetischer Annahme, dass die Gesamtporosität = 0 % und die Rohdichte 2,66 g/cm ³ betragen. Vorausgesetzt ist eine Brenntemperatur von 1130 °C	66
Abb. 4.12: Verlaufsentwicklung der Gesamtporosität bei Erhöhung der Brenntemperatur auf 1130 °C und linearer Verlauf der Feuchtedehnung.....	67
Abb. 4.13: 3D-Modell zur Bestimmung der Frostbeständigkeit unter Berücksichtigung der Gesamtporosität und Feuchtedehnung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur	68
Abb. 4.14: Vergleich der optisch analysierten Gesamt-porositäten mit Angabe der Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Vergrößerung	69
Abb. 4.15: BSE-Bilder, der bei 1080 °C gebrannten Probe, bei 200-, 500- und 1000-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen zeigen dabei unterschiedliche Bereiche dieser Probe. Die Poren sind rot eingefärbt (infolge der Bildanalyse mittels „ImageJ“).....	70
Abb. 4.16: Schema zur Schlifforientierung in Bezug zur Extrusionsrichtung.....	71
Abb. 4.17: Vergleich der physikalischen und optischen (senkrecht/parallel) Gesamtporositätsbestimmung.....	73

Abb. 4.18: Vergleich von Keramikgefügen einer jeweils niedrig gebrannten Probe (940 °C – links) und einer höher gebrannten Probe (1080 °C – rechts) bei 500-facher Vergrößerung. Obere Reihe: senkrecht zur Extrusionsrichtung (ER) orientiert; untere Reihe: parallel zur Extrusionsrichtung (ER) orientiert. Die lokal helleren Bereiche sind Folge von Oberflächenaufładungen	73
Abb. 4.19: Schema zur Schlifforientierung in Bezug zur Pressrichtung der uniaxialen Presse.....	74
Abb. 4.20: Vergleich der Porenstruktur einer selbst hergestellten Probe (links) mit einer im Werk gefertigten Dachziegelprobe (rechts) aus der gleichen Betriebsmasse; Brenntemperatur bei beiden Proben 1050 °C. Der rot eingefärbte Porenanteil beträgt bei beiden Keramiken etwa 21 %	75
Abb. 5.1: Röntgendiffraktogramm mit Angabe der identifizierten Mineralphasen – untexturierte Probe BM 1.....	77
Abb. 5.2: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei unterschiedlicher Probenbehandlung – texturierte Probe BM 1.....	78
Abb. 5.3: TG-DSC und MS-Analyse von Betriebsmasse 1 (10 °C/min. Aufheizrate, Ar-Atmosphäre, Referenzmaterial Al ₂ O ₃).....	82
Abb. 5.4: Röntgendiffraktogramm mit Angabe der identifizierten Mineralphasen – untexturierte Probe BM 2.....	84
Abb. 5.5: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei unterschiedlicher Probenbehandlung – texturierte Probe BM 2.....	85
Abb. 5.6: TG-DSC und MS-Analyse von Betriebsmasse 2 (10 °C/min. Aufheizrate, Ar-Atmosphäre, Referenzmaterial Al ₂ O ₃).....	88
Abb. 5.7: Röntgendiffraktogramm mit Angabe der identifizierten Mineralphasen – untexturierte Probe BM 3.....	90
Abb. 5.8: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei unterschiedlicher Probenbehandlung – texturierte Probe BM 3.....	91
Abb. 5.9: TG-DSC und MS-Analyse von Betriebsmasse 3 (10 °C/min. Aufheizrate, Ar-Atmosphäre, Referenzmaterial Al ₂ O ₃).....	93
Abb. 5.10: Röntgendiffraktogramm mit Angabe der identifizierten Mineralphasen – untexturierte Probe BM 4.....	95
Abb. 5.11: Vergleich der Röntgendiffraktogramme bei unterschiedlicher Probenbehandlung – texturierte Probe BM 4.....	96
Abb. 5.12: TG-DSC und MS-Analyse von Betriebsmasse 4 (10 °C/min. Aufheizrate, Ar-Atmosphäre, Referenzmaterial Al ₂ O ₃).....	99
Abb. 6.1: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 1050 °C gebrannten Probe BM 1	100

- Abb. 6.2: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 6.2. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben 104
- Abb. 6.3: Darstellung der Mikrostruktur von BM 1, ohne Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 19,0 %..... 105
- Abb. 6.4: Darstellung der Mikrostruktur von BM 1, mit 5 Gew.-% Spodumen-Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 13,2 %..... 106
- Abb. 6.5: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 1 ohne Zumischung 107
- Abb. 6.6: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 1 mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung 108
- Abb. 6.7: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 1 mit 2,5 Gew.-% Spodumen-Zumischung..... 109
- Abb. 6.8: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 1 mit 5 Gew.-% Spodumen-Zumischung..... 110
- Abb. 6.9: Vergleichsdarstellung der Ergebnisse von Gesamtporosität und Feuchtedehnung von BM1 111
- Abb. 6.10: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 1050 °C gebrannten Probe BM 2 112
- Abb. 6.11: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 6.6. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben 116
- Abb. 6.12: Darstellung der Mikrostruktur von BM 2, ohne Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 24,7 %..... 117
- Abb. 6.13: Darstellung der Mikrostruktur von BM 2, mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 20,9 %..... 118
- Abb. 6.14: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 1050 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 2 mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung 119
- Abb. 6.15: Vergleichsdarstellung der Ergebnisse von Gesamtporosität und Feuchtedehnung von BM 2..... 120

- Abb. 6.16: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 975 °C gebrannten Probe BM 3 121
- Abb. 6.17: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 6.10. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben 124
- Abb. 6.18: Darstellung der Mikrostruktur von BM 3, ohne Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 22,2 %..... 125
- Abb. 6.19: Darstellung der Mikrostruktur von BM 3, mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 17,7 %..... 126
- Abb. 6.20: Vergleichsdarstellung der Ergebnisse von Gesamtporosität und Feuchtedehnung von BM 3..... 127
- Abb. 6.21: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 980 °C gebrannten Probe BM 4 128
- Abb. 6.22: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 6.14. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben 131
- Abb. 6.23: Darstellung der Mikrostruktur von BM 4, ohne Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 20,4 %..... 132
- Abb. 6.24: Darstellung der Mikrostruktur von BM 4, mit 5 Gew.-% K_2O als K_2CO_3 -Zumischung. Links: BSE-Aufnahme ohne Poreneinfärbung; rechts: BSE-Aufnahme mit Poreneinfärbung. Der optisch ermittelte Gesamtporenanteil dieses Schliffausschnitts beträgt 17,2 % 133
- Abb. 6.25: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 980 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 4 mit 5 Gew.-% Spodumen-Zumischung..... 134
- Abb. 6.26: Vergleichsdarstellung der Ergebnisse von Gesamtporosität und Feuchtedehnung von BM 4..... 135
- Abb. 7.1: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 7.2 für die Verifizierung von Quarz durch die Additionsmethode. Angaben in Gew.-% 137
- Abb. 8.1: Verwendete Brennkurve bei der Parameteroptimierung (960 °C, 14,9 h) – Betriebsmasse 4..... 138
- Abb. 8.2: Röntgendiffraktogramm mit den identifizierten Mineralphasen der bei 960 °C gebrannten Probe BM 4 139

Abb. 8.3: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus Tab. 8.1 und Tab. 8.2. Die vorliegenden Oxide wurden als Karbonate zugemischt. Die Angaben sind in Gew.-% angegeben	141
Abb. 8.4: Vergleichende Darstellung der durch unterschiedliche Zumischungen entstandenen Gesamtporositäten von BM 4 bei Brenntemperaturen von 980 °C (links) und 960 °C (rechts)	142
Abb. 8.5: Darstellung der Mikrostruktur von BM 4, mit 6 Gew.-% K ₂ O als K ₂ CO ₃ -Zumischung und bei 960 °C gebrannt	144
Abb. 8.6: Darstellung der prozentualen Verteilung der Porendurchmesser in dem bei 960 °C gesinterten Endprodukt der Betriebsmasse 4 mit 6 Gew.-% K ₂ O als K ₂ CO ₃ -Zumischung.....	145
Abb. 9.1: Darstellung der Gesamtporosität von BM 1 (1050 °C)	157
Abb. 9.2: Darstellung der Gesamtporosität von BM 2 (1050 °C)	157
Abb. 9.3: Darstellung der Gesamtporosität von BM 3 (1050 °C)	163
Abb. 9.4: Darstellung der Gesamtporosität von BM 4 (1050 °C)	163
Abb. 9.5: Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Li ₂ O-Gehalten und deren Einfluss auf die Gesamtporosität (Brennkurve 1050 °C)	164
Abb. 9.6: Darstellung der Gesamtporosität von BM 3 bei einer Brenntemperatur von 975 °C (links) und 1050 °C (Mitte) im Vergleich. Rechts: Darstellung der Gesamtporosität von BM 3 (975 °C) und die K ₂ O-/Li ₂ O-Gehalte in Mol-%.....	166
Abb. 9.7: Darstellung der Gesamtporosität von BM 4 bei einer Brenntemperatur von 980 °C (links) und 1050 °C (Mitte) im Vergleich. Rechts: Darstellung der Gesamtporosität von BM 4 (980 °C) und die K ₂ O-/Li ₂ O-Gehalte in Mol-%	168
Abb. 9.8: Zusammenhang von Rohdichte und Gesamtporosität. Zur Führung des Auges ist zusätzlich eine gestrichelte Linie mit der Steigung = - 1 / Reindichte (Reindichte gemittelt) eingezeichnet. Kurve um ca. 12,5 Prozentpunkte zur besseren Sichtbarkeit nach oben verschoben.....	179
Abb. 9.9: 3D-Modell zur Bestimmung der Frostbeständigkeit (nähere Erläuterungen siehe Kap. 4.2. „Untersuchungen an einem Gradientenbrand“)	181
Abb. 9.10: Die Wasseraufnahme (24 h und unter Vakuum) und Feuchtedehnung in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. Schwarz: Laborprobekörper; blau: Dachziegelprobe	183
Abb. 9.11: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 1.....	184
Abb. 9.12: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 2.....	185
Abb. 9.13: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 3.....	186

Abb. 9.14: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 4.....	186
Abb. 9.15: Anwendung des 3D-Modells aus den grundlegenden Untersuchungen für BM 1 bis BM 4	187
Abb. 9.16: Zusammenstellung der Gesamtporositäten der Betriebsmassen BM 1, BM 2, BM 3, BM 4 und BM 4 mit 5 Gew.-% Spodumen in Abhängigkeit von der Brenntemperatur (schwarze Quadrate, orange-farbene und blaue Sterne, magenta-farbene und violette umgedrehte Dreiecke, grüne und rote Kreise sowie hellblaue Dreiecke). Die Kurven sind mathematische Anpassungen mit einem Polynom zweiten Grades. Bei den skalierten Werten wurde die x-Achse (Brenntemperatur) skaliert (siehe Text). Die gestrichelten Linien zeigen die Porositätsgrenze zur bedingten Frostbeständigkeit von BM 1 an. Unter einer Gesamtporosität von 21 % ist bei dieser Betriebsmasse von einer Frostbeständigkeit auszugehen.....	188

13. Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1: Messparameter und Geräteeinstellungen für die röntgenographischen Untersuchungen der Ausgangsrohstoffe und gesinterten Produkte	37
Tab. 3.2: Überblick über die Mineralphasen, mit den zur Berechnung verwendeten Idealformeln.....	38
Tab. 3.3: Zur Quantifizierung verwendete Strukturdaten einzelner Mineralphasen der gesinterten Proben aus ICSD und COD	40
Tab. 3.4: Berechnungsformeln zur Bestimmung der Dichten und Porositäten.....	45
Tab. 3.5: Auflistung der verwendeten Chemikalien für die genannten Zumischungen in Abb. 3.4.....	50
Tab. 4.1: Ergebnisse der ermittelten Dichten und Porositäten – Mittelwerte und Standardabweichungen aller 48 Proben (6 Proben je Temperaturstufe).....	58
Tab. 4.2: Gemittelte Ergebnisse der Proben des Brandes mit feiner Temperaturabstufung; gegenübergestellt wurden die Porositäten (Ergebnisse zu WA, TK und FD vom Keramikinstitut Meißen, 2014/15)	62
Tab. 4.3: Abhängigkeit der Frostbeständigkeit von der Gesamtporosität (Beurteilung der Frostbeständigkeit durch das Keramikinstitut Meißen, 2014/15)	63
Tab. 4.4: Entwicklung des Bestimmtheitsmaßes R^2 von der Gesamtporosität und Rohdichte bei Erhöhung der Brenntemperatur; hypothetische Annahme der Porosität, gelegen bei 0 %.....	64
Tab. 4.5: Vergleich der Ergebnisse der Gesamtporosität durch optische Analyse bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Weiterer Vergleich mit dem Ergebnis aus der physikalischen Ermittlung. Die Probe wurde bei 1080 °C gebrannt.....	69
Tab. 5.1: RFA-Ergebnisse der chemischen Analyse – BM 1	76
Tab. 5.2: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse – BM 1	77
Tab. 5.3: Auflistung der gewählten Verteilung der Oxidanteile in die entsprechenden Mineralphasen für BM 1	79
Tab. 5.4: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels normativer Mineralberechnungen. Angaben in %, gerundet.....	80
Tab. 5.5: Tabellarische Darstellung der Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen der Betriebsmasse 1	80
Tab. 5.6: RFA-Ergebnisse der chemischen Analyse – BM 2	83
Tab. 5.7: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse – BM 2	83
Tab. 5.8: Auflistung der gewählten Verteilung der Oxidanteile in die entsprechenden Mineralphasen für BM 2	85

Tab. 5.9: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels normativer Mineralberechnungen. Angaben in %, gerundet.....	86
Tab. 5.10: Tabellarische Darstellung der Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen der Betriebsmasse 2	86
Tab. 5.11: RFA-Ergebnisse der chemischen Analyse – BM 3	89
Tab. 5.12: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse – BM 3	89
Tab. 5.13: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels normativer Mineralberechnungen. Angaben in %, gerundet.....	92
Tab. 5.14: Tabellarische Darstellung der Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen der Betriebsmasse 3	92
Tab. 5.15: RFA-Ergebnisse der chemischen Analyse – BM 4	94
Tab. 5.16: Ergebnisse der ICP-OES-Analyse – BM 4	95
Tab. 5.17: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels normativer Mineralberechnungen. Angaben in %, gerundet.....	97
Tab. 5.18: Tabellarische Darstellung der Massenänderungen in definierten Temperaturbereichen der Betriebsmasse 4	97
Tab. 6.1: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung von BM 1 (Brenntemperatur 1050 °C).....	101
Tab. 6.2: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 1 (Brennkurve 1050 °C), gerundete Werte	103
Tab. 6.3: Ergebnisse mit Standardabweichungen der physikalisch und optisch ermittelten Porositäten der gesinterten Endprodukte aus BM 1	105
Tab. 6.4: Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen).....	111
Tab. 6.5: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung von BM 2 (Brenntemperatur 1050 °C).....	113
Tab. 6.6: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 2 (Brennkurve 1050 °C), gerundete Werte	115
Tab. 6.7: Ergebnisse mit Standardabweichungen der physikalisch und optisch ermittelten Porositäten der gesinterten Endprodukte aus BM 2.....	117
Tab. 6.8: Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen).....	120
Tab. 6.9: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung von BM 3 (Brenntemperatur 975 °C).....	122
Tab. 6.10: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 3 (Brennkurve 975 °C), gerundete Werte	123

Tab. 6.11: Ergebnisse mit Standardabweichungen der physikalisch und optisch ermittelten Porositäten der gesinterten Endprodukte aus BM 3.....	125
Tab. 6.12: Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen).....	127
Tab. 6.13: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung von BM 4 (Brenntemperatur 980 °C).....	129
Tab. 6.14: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 980 °C), gerundete Werte	130
Tab. 6.15: Ergebnisse mit Standardabweichungen der physikalisch und optisch ermittelten Porositäten der gesinterten Endprodukte aus BM 4.....	132
Tab. 6.16: Ergebnisse der Gesamtporosität und der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen).....	135
Tab. 7.1: Einzelergebnisse (von 3 Messungen) der Rietveld-Quantifizierung der Probe BM 4 o.Z. (980 °C) ohne SiO ₂ -Zumischung und der Mittelwert mit Standardabweichung. Angaben in Gew.-%	136
Tab. 7.2: Ergebnisse der Mittelwerte der untersuchten Probe BM 4 o.Z. (980 °C), ohne und mit SiO ₂ -Zumischungen, die sich aus der Rietveld-Quantifizierung ergaben. Angaben in Gew.-%.....	137
Tab. 8.1: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 960 °C).....	140
Tab. 8.2: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 960 °C).....	141
Tab. 8.3: Zur Quantifizierung verwendete Strukturdaten einzelner Mineralphasen der gesinterten Proben aus ICSD und COD	142
Tab. 8.4: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 4 (Brenntemperatur 960 °C)	143
Tab. 9.1: Darstellung der Ergebnisse der intern und extern durchgeführten chemischen Analysen der einzelnen Betriebsmassen	147
Tab. 9.2: Darstellung der Ergebnisse der ICP-OES-Analyse.....	147
Tab. 9.3: Tabellarische Auflistung eindeutig identifizierter Mineralphasen und der Mineralphasen, die in der quantitativen Phasenberechnung mit berücksichtigt, aber röntgenographisch nicht identifiziert wurden. Datenquelle BM 3 und BM 4: Projektpartner.....	149
Tab. 9.4: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalysen mittels normativer Mineralberechnungen. Datenquelle BM 3 und BM 4: Projektpartner. Angaben in %, gerundet.....	151
Tab. 9.5: Tabellarische Darstellung der durch Zumischungen neu gebildeten Mineralphasen sowie unverändert vorliegende Phasen.....	155

Tab. 9.6: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 1 (Brenntemperatur 1050 °C)	159
Tab. 9.7: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 2 (Brenntemperatur 1050 °C)	160
Tab. 9.8: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 3 (Brennkurve 1050 °C).....	162
Tab. 9.9: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 1050 °C).....	162
Tab. 9.10: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 3 (Brennkurve 975 °C).....	165
Tab. 9.11: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 3 (Brenntemperatur 975 °C)	167
Tab. 9.12: Ergebnisse mit Standardabweichungen zu den Porositäten und Dichten von BM 4 (Brennkurve 980 °C).....	168
Tab. 9.13: Ergebnisse der Mineralphasen-Quantifizierung und Porositätsbestimmung von BM 4 (Brenntemperatur 980 °C)	169
Tab. 9.14: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Feuchtedehnung (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen), des amorphen Anteils und der Gesamtporosität	172
Tab. 9.15: Überblick über die Ergebnisse der hergestellten Keramikproben. Legende zum Diagramm (Abb. 9.8)	176
Tab. 9.16: Darstellung der Rohdichten mit den entsprechenden Porositätsbereichen....	180
Tab. 9.17: Darstellung der Rohdichten und Gesamtporositäten des Gradientenbrands der grundlegenden Untersuchungen mit Zuteilung des entsprechenden Farbbereichs	180
Tab. 9.18: Dachziegelproben mit Gradientenbrand und deren prozentuale Wasseraufnahme nach einer Wasserlagerung von 24 h und 4 Tagen (Datenquelle: Keramikinstitut Meißen, 2014/2015)	182

14. Anhang

14.1. Normative Mineralphasenberechnung

Betriebsmasse 1

In die quantitative Phasenanalyse einbezogene Mineralphasen:

Nr.	Mineralphase	Formel
1	Quarz	SiO ₂
2	Illit	0,5 K ₂ O * 3 Al ₂ O ₃ * 6 SiO ₂ * 3 H ₂ O
3	Muscovit	K ₂ O * 3 Al ₂ O ₃ * 6 SiO ₂ * 2 H ₂ O
4	Kaolinit	Al ₂ O ₃ * 2 SiO ₂ * 2 H ₂ O
5	Anorthit	CaO * Al ₂ O ₃ * 2 SiO ₂
6	Albit	Na ₂ O * Al ₂ O ₃ * 6 SiO ₂
7	Orthoklas	K ₂ O * Al ₂ O ₃ * 6 SiO ₂
8	Mg, Fe-Chlorit	5 MgO * FeO * 4 SiO ₂ * 4 H ₂ O
9	Baryt	BaSO ₄
10	Rutil	TiO ₂
11	Hämatit	Fe ₂ O ₃
12	Dolomit	MgCO ₃ * CaCO ₃
13	Calcit	CaCO ₃
14	Gips	CaSO ₄ * 2 H ₂ O

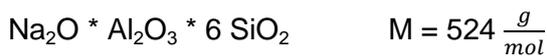
Ergebnisse der chemischen Analyse:

Chem. Element	Oxid	Masse-%
Silizium	SiO ₂	61,28
Aluminium	Al ₂ O ₃	15,20
Eisen	Fe ₂ O ₃	5,90
Barium	BaO	0,11
Mangan	MnO	0,02
Titan	TiO ₂	0,77
Calcium	CaO	1,93
Magnesium	MgO	2,81
Kalium	K ₂ O	3,94
Natrium	Na ₂ O	1,2
Gesamt-Schwefel	SO ₃	0,08
		93,24
Glühverlust (1050 °C)		6,2
TOTAL		99,44

Gewählte Verteilung der Oxide zur Berechnung der vorkommenden Mineralphasen:

Mineralphase	Oxidanteil [Masse-%]
	K ₂ O
Muscovit	1,29
Illit	0,7
Orthoklas	1,95
	CaO
Gips	0,016
Anorthit	0,8
Dolomit	0,6
Calcit	0,514
	MgO
Dolomit	0,432
Mg, Fe-Chlorit	2,378
	SO ₃
Baryt	0,057
Gips	0,023

Albit



$$524g : 62g = X : 1,2\%$$

$$X = \frac{524 * 1,2}{62} = \underline{10,14 \%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 524g : 102g = 10,14\% : X \quad X = \frac{102 * 10,14}{524} = \underline{1,97 \%}$$

$$\text{SiO}_2: 524g : 360g = 10,14\% : X \quad X = \frac{360 * 10,14}{524} = \underline{6,97 \%}$$

→ Mengenanteil Albit in der Probe: 10,1 %; gebunden 1,97 % Al₂O₃, 1,2 % Na₂O und 6,97 % SiO₂

Baryt

$$233,39\text{g} : 153,3\text{g} = X : 0,11$$

$$X = \frac{233,39 \cdot 0,11}{153,3} = \underline{0,167 \%}$$

$$\text{BaO: } 233,39\text{g} : 153,3\text{g} = 0,167\% : X$$

$$X = \frac{153,3 \cdot 0,167}{233,39} = \underline{0,109 \%}$$

$$\text{SO}_3: 233,39\text{g} : 80,1\text{g} = 0,167\% : X$$

$$X = \frac{80,1 \cdot 0,167}{233,39} = \underline{0,057 \%}$$

→ Mengenanteil Baryt in der Probe: 0,17 %; gebunden 0,109 % BaO und 0,057 % SO₃

Der Baryt hat 0,057 % SO₃ gebunden, demzufolge bleiben noch 0,023 % SO₃ für die Berechnung des Gipses.

Gips

$$172,14\text{g} : 80,1\text{g} = X : 0,023\%$$

$$X = \frac{172,14 \cdot 0,023}{80,1} = \underline{0,049 \%}$$

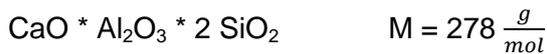
$$\text{H}_2\text{O: } 172,14\text{g} : 36\text{g} = 0,049\% : X$$

$$X = \frac{36 \cdot 0,049}{172,14} = \underline{0,010 \%}$$

$$\text{CaO: } 172,14\text{g} : 56\text{g} = 0,049\% : X$$

$$X = \frac{56 \cdot 0,049}{172,14} = \underline{0,016 \%}$$

→ Mengenanteil Gips in der Probe: 0,049 %; gebunden 0,010 % H₂O, 0,023 % SO₃ und 0,016 % CaO

Anorthit

$$278\text{g} : 56\text{g} = X : 0,8\%$$

$$X = \frac{278 * 0,8}{56} = \underline{3,97 \%}$$

$$\text{SiO}_2: 278\text{g} : 120\text{g} = 3,97\% : X$$

$$X = \frac{120 * 3,97}{278} = \underline{1,71 \%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 278\text{g} : 102\text{g} = 3,97\% : X$$

$$X = \frac{102 * 3,97}{278} = \underline{1,46 \%}$$

→ Mengenanteil Anorthit in der Probe: 3,97 %; gebunden 1,71 % SiO₂, 0,8 % CaO und 1,46 % Al₂O₃

Dolomit

$$184,3\text{g} : 56\text{g} = X : 0,6\%$$

$$X = \frac{184,3 * 0,6}{56} = \underline{1,974 \%}$$

$$\text{MgCO}_3: 184,3\text{g} : 84,3\text{g} = 1,974\% : X$$

$$X = \frac{84,3 * 1,974}{184,3} = \underline{0,902 \%}$$

$$\text{MgO}: 84,3\text{g} : 40,3\text{g} = 0,902\% : X$$

$$X = \frac{40,3 * 0,902}{84,3} = \underline{0,432 \%}$$

$$\text{CO}_2: 84,3\text{g} : 44\text{g} = 0,902\% : X$$

$$X = \frac{44 * 0,902}{84,3} = \underline{0,471 \%}$$

$$\text{CO}_2: 184,3\text{g} : 44\text{g} = 1,974\% : X$$

$$X = \frac{44 * 1,974}{184,3} = \underline{0,47 \%}$$

→ Mengenanteil Dolomit in der Probe: 1,97 %; gebunden 0,9 % MgCO₃, 0,6 % CaO und 0,47 % CO₂

Calcit

$$\text{CaCO}_3 \quad M = 100,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$100,09\text{g} : 56\text{g} = X : 0,514\%$$

$$X = \frac{100,09 * 0,514}{56} = \underline{0,918 \%}$$

$$\text{CO}_2: \quad 100,09\text{g} : 44\text{g} = 0,918\% : X \quad X = \frac{44 * 0,918}{100,09} = \underline{0,40 \%}$$

→ Mengenanteil Calcit in der Probe: 0,92 %; gebunden 0,514 % CaO und 0,4 % CO₂

Der zuvor berechnete Anteil an Dolomit in der Probe ergab einen MgO-Anteil von 0,432 % von insgesamt 2,81 %. Demzufolge konnte das restliche MgO in den Chlorit eingerechnet werden.

Mg, Fe-Chlorit (Klinochlor)

$$5 \text{ MgO} * \text{FeO} * 4 \text{ SiO}_2 * 4 \text{ H}_2\text{O} \quad M = 585,35 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$585,35 : 201,5\text{g} = X : 2,378\%$$

$$X = \frac{585,35 * 2,378}{201,5} = \underline{6,91 \%}$$

$$\text{SiO}_2: \quad 585,35\text{g} : 240\text{g} = 6,91\% : X \quad X = \frac{240 * 6,91}{585,35} = \underline{2,83 \%}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad 585,35 : 72\text{g} = 6,91\% : X \quad X = \frac{72 * 6,91}{585,35} = \underline{0,85 \%}$$

$$\text{FeO}: \quad 585,35\text{g} : 71,85\text{g} = 6,91\% : X \quad X = \frac{71,85 * 6,91}{585,35} = \underline{0,85 \%}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \text{FeO} * 1,111 = 0,85 \% * 1,111 = \underline{0,94 \%}$$

→ Mengenanteil Klinochlor in der Probe: 6,91 %; gebunden 2,38 % MgO, 2,83 % SiO₂, 0,85 % H₂O und 0,94 % Fe₂O₃

In den folgenden drei Mineralphasen ist jeweils Kaliumoxid gebunden. Insgesamt beträgt der Anteil an K_2O in der Probe 3,94 %. Der Gehalt an K_2O musste entsprechend aufgeteilt werden. Die gewählte Verteilung ist in der obigen Tabelle einzusehen.

Muscovit



$$M = 796 \frac{g}{mol}$$

$$796g : 94g = X : 1,29\%$$

$$X = \frac{796 * 1,29}{94} = \underline{10,92 \%}$$

$$SiO_2: 796g : 360g = 10,92\% : X$$

$$X = \frac{360 * 10,92}{796} = \underline{4,94 \%}$$

$$Al_2O_3: 796g : 306g = 10,92\% : X$$

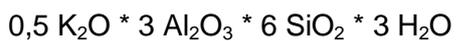
$$X = \frac{306 * 10,92}{796} = \underline{4,20 \%}$$

$$H_2O: 796g : 36g = 10,92\% : X$$

$$X = \frac{36 * 10,92}{796} = \underline{0,49 \%}$$

→ Mengenanteil Muscovit in der Probe: 10,92 %; gebunden 1,29 % K_2O , 4,94 % SiO_2 , 0,49 % H_2O und 4,20 % Al_2O_3

Illit



$$M = 767 \frac{g}{mol}$$

$$767g : 47g = X : 0,7\%$$

$$X = \frac{767 * 0,7}{47} = \underline{11,42 \%}$$

$$SiO_2: 767g : 360g = 11,42\% : X$$

$$X = \frac{360 * 11,42}{767} = \underline{5,36 \%}$$

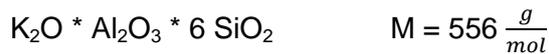
$$Al_2O_3: 767g : 306g = 11,42\% : X$$

$$X = \frac{306 * 11,42}{767} = \underline{4,56 \%}$$

$$H_2O: 767g : 54g = 11,42\% : X$$

$$X = \frac{54 * 11,42}{767} = \underline{0,80 \%}$$

→ Mengenanteil Illit in der Probe: 11,42 %; gebunden 0,7 % K_2O , 5,36 % SiO_2 , 0,80 % H_2O und 4,56 % Al_2O_3

Orthoklas

$$556\text{g} : 94\text{g} = X : 1,95\%$$

$$X = \frac{556 * 1,95}{94} = \underline{11,53 \%}$$

$$\text{SiO}_2: \quad 556\text{g} : 360\text{g} = 11,53\% : X \quad X = \frac{360 * 11,53}{556} = \underline{7,47 \%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \quad 556\text{g} : 102\text{g} = 11,53 : X \quad X = \frac{102 * 11,53}{556} = \underline{2,12 \%}$$

→ Mengenanteil Orthoklas in der Probe: 11,53 %; gebunden 1,95 % K₂O, 7,47 % SiO₂ und 2,12 % Al₂O₃

Die Berechnung des Kaolinites erfolgte mit dem restlichen Aluminiumoxid von 0,9 %, daraus resultiert ein Kaolinitgehalt von 2,27 % (siehe unten).

Kaolinit

$$258\text{g} : 102\text{g} = X : 0,9\%$$

$$X = \frac{258 * 0,9}{102} = \underline{2,27 \%}$$

$$\text{SiO}_2: \quad 258\text{g} : 120\text{g} = 2,27\% : X \quad X = \frac{120 * 2,27}{258} = \underline{1,06 \%}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad 258\text{g} : 36\text{g} = 2,27\% : X \quad X = \frac{36 * 2,27}{258} = \underline{0,32 \%}$$

→ Mengenanteil Kaolinit in der Probe: 2,27 %; gebunden 1,06 % SiO₂, 0,32 % H₂O und 0,9 % Al₂O₃

Aufteilung der Oxide in die Mineralphasen:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	MnO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
	61,28	15,20	5,90	0,11	0,02	0,77	1,93	2,81	3,94	1,20	0,08
Albit	54,31	13,23								0	
Baryt				0							0,023
Gips							1,914				0
Anorthit	52,60	11,77					1,114				
Dolomit							0,514	2,378			
Calcit							0				
Mg, Fe-Chlorit	49,77		4,96					0			
Muscovit	44,82	7,57							2,65		
Illit	39,46	3,01							1,95		
Orthoklas	32,00	0,90							0		
Kaolinit	30,94	0									
Rest	30,94	0	4,96	0	0,02	0,77	0	0	0	0	0

Endergebnis für BM 1:

Mineralphase	Formel	Masse-%
Albit	$\text{Na}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{SiO}_2$	10,14
Mg, Fe-Chlorit (Klinochlor)	$5 \text{MgO} * \text{FeO} * 4 \text{SiO}_2 * 4 \text{H}_2\text{O}$	6,91
Anorthit	$\text{CaO} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 2 \text{SiO}_2$	3,97
Muscovit	$\text{K}_2\text{O} * 3 \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{SiO}_2 * 2 \text{H}_2\text{O}$	10,92
Illit	$0,5 \text{K}_2\text{O} * 3 \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{SiO}_2 * 3 \text{H}_2\text{O}$	11,42
Orthoklas	$\text{K}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{SiO}_2$	11,53
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 * 2 \text{SiO}_2 * 2 \text{H}_2\text{O}$	2,27
Dolomit	$\text{MgCO}_3 * \text{CaCO}_3$	1,97
Calcit	CaCO_3	0,92
Gips	$\text{CaSO}_4 * 2 \text{H}_2\text{O}$	0,05
Baryt	BaSO_4	0,167
Rutil	TiO_2	0,77
Hämatit	Fe_2O_3	4,96
Quarz	SiO_2	30,94
TOTAL MINERALE (mit H_2O und CO_2)		96,95
H₂O		Masse-%
Mg, Fe-Chlorit (Klinochlor)		0,85
Gips		0,01
Muscovit		0,49
Illit		0,8
Kaolinit		0,32
TOTAL H₂O		2,47
CO₂		Masse-%
Dolomit (Ca)		0,47
Dolomit (Mg)		0,471
Calcit		0,40
TOTAL CO₂		1,35
TOTAL H₂O und CO₂		3,82
Weitere Verbindungen		Masse-%
MnO		0,02
P ₂ O ₅		0,12
V ₂ O ₅		0,02
Cr ₂ O ₃		0,01
TOTAL ANALYSE (einschließlich LOI 6,2 %)		99,50

Betriebsmasse 2

In die quantitative Phasenanalyse einbezogene Mineralphasen:

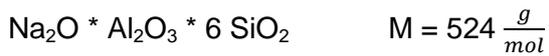
Nr.	Mineralphase	Formel
1	Quarz	SiO ₂
2	Illit	0,5 K ₂ O * 3 Al ₂ O ₃ * 6 SiO ₂ * 3 H ₂ O
3	Muscovit	K ₂ O * 3 Al ₂ O ₃ * 6 SiO ₂ * 2 H ₂ O
4	Kaolinit	Al ₂ O ₃ * 2 SiO ₂ * 2 H ₂ O
5	Anorthit	CaO * Al ₂ O ₃ * 2 SiO ₂
6	Albit	Na ₂ O * Al ₂ O ₃ * 6 SiO ₂
7	Orthoklas	K ₂ O * Al ₂ O ₃ * 6 SiO ₂
8	Vermiculit	3 MgO * 4 SiO ₂ * 5 H ₂ O
9	Rutil	TiO ₂
10	Hämatit	Fe ₂ O ₃

Ergebnisse der chemischen Analyse:

Chem. Element	Oxid	Masse-%
Silizium	SiO ₂	69,11
Aluminium	Al ₂ O ₃	13,92
Eisen	Fe ₂ O ₃	5,21
Barium	BaO	0
Mangan	MnO	0,04
Titan	TiO ₂	0,88
Calcium	CaO	0,62
Magnesium	MgO	1,15
Kalium	K ₂ O	1,90
Natrium	Na ₂ O	0,38
Gesamt-Schwefel	SO ₃	0
		93,21
Glühverlust (1050 °C)		5,93
TOTAL		99,14

Gewählte Verteilung der Oxide zur Berechnung der vorkommenden Mineralphasen:

Mineralphase	Oxidanteil [%]
	K ₂ O
Muscovit	0,5
Illit	1
Orthoklas	0,4

Albit

$$524\text{g} : 62\text{g} = X : 0,38\%$$

$$X = \frac{524 * 0,38}{62} = \underline{3,21 \%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 524\text{g} : 102\text{g} = 3,21\% : X$$

$$X = \frac{102 * 3,21}{524} = \underline{0,62 \%}$$

$$\text{SiO}_2: 524\text{g} : 360\text{g} = 3,21\% : X$$

$$X = \frac{360 * 3,21}{524} = \underline{2,21 \%}$$

→ Mengenanteil Albit in der Probe: 3,21 %; gebunden 0,62 % Al_2O_3 , 0,38 % Na_2O und 2,21 % SiO_2

Vermiculit

$$450,9\text{g} : 120,9\text{g} = X : 1,15\%$$

$$X = \frac{450,9 * 1,15}{120,9} = \underline{4,29 \%}$$

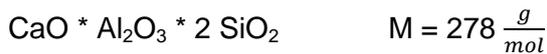
$$\text{SiO}_2: 450,9\text{g} : 240\text{g} = 4,29\% : X$$

$$X = \frac{240 * 4,29}{450,9} = \underline{2,28 \%}$$

$$\text{H}_2\text{O}: 450,9\text{g} : 90\text{g} = 4,29\% : X$$

$$X = \frac{90 * 4,29}{450,9} = \underline{0,86 \%}$$

→ Mengenanteil Vermiculit in der Probe: 4,29 %; gebunden 1,15 % MgO , 2,28 % SiO_2 und 0,86 % H_2O

Anorthit

$$278\text{g} : 56\text{g} = X : 0,62\%$$

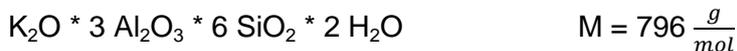
$$X = \frac{278 * 0,62}{56} = \underline{3,08 \%}$$

$$\text{SiO}_2: \quad 278\text{g} : 120\text{g} = 3,08\% : X \quad X = \frac{120 * 3,08}{278} = \underline{1,33 \%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \quad 278\text{g} : 102\text{g} = 3,08\% : X \quad X = \frac{102 * 3,08}{278} = \underline{1,13 \%}$$

➔ Mengenanteil Anorthit in der Probe: 3,08 %; gebunden 0,62 % CaO, 1,33 % SiO₂ und 1,13 % Al₂O₃

In den folgenden drei Mineralphasen ist jeweils Kaliumoxid gebunden. Insgesamt beträgt der Anteil an K₂O in der Probe 1,90 %. Der gesamte K₂O-Anteil wurde entsprechend aufgeteilt.

Muscovit

$$796\text{g} : 94\text{g} = X : 0,5\%$$

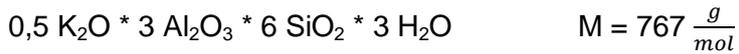
$$X = \frac{796 * 0,5}{94} = \underline{4,23 \%}$$

$$\text{SiO}_2: \quad 796\text{g} : 360\text{g} = 4,23\% : X \quad X = \frac{360 * 4,23}{796} = \underline{1,91 \%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \quad 796\text{g} : 306\text{g} = 4,23\% : X \quad X = \frac{306 * 4,23}{796} = \underline{1,63 \%}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad 796\text{g} : 36\text{g} = 4,23\% : X \quad X = \frac{36 * 4,23}{796} = \underline{0,19 \%}$$

➔ Mengenanteil Muscovit in der Probe: 4,23 %; gebunden 0,5 % K₂O, 1,91 % SiO₂, 0,19 % H₂O und 1,63 % Al₂O₃

Illit

$$767\text{g} : 47\text{g} = X : 1\%$$

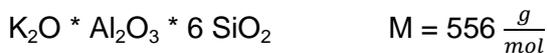
$$X = \frac{767 * 1}{47} = \underline{16,32\%}$$

$$\text{SiO}_2: 767\text{g} : 360\text{g} = 16,32\% : X \quad X = \frac{360 * 16,32}{767} = \underline{7,66\%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 767\text{g} : 306\text{g} = 16,32\% : X \quad X = \frac{306 * 16,32}{767} = \underline{6,51\%}$$

$$\text{H}_2\text{O}: 767\text{g} : 54\text{g} = 16,32\% : X \quad X = \frac{54 * 16,32}{767} = \underline{1,15\%}$$

→ Mengenanteil Illit in der Probe: 16,32 %; gebunden 1 % K₂O, 7,66 % SiO₂, 1,15 % H₂O und 6,51 % Al₂O₃

Orthoklas

$$556\text{g} : 94\text{g} = X : 0,4\%$$

$$X = \frac{556 * 0,4}{94} = \underline{2,37\%}$$

$$\text{SiO}_2: 556\text{g} : 360\text{g} = 2,37\% : X \quad X = \frac{360 * 2,37}{556} = \underline{1,53\%}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 556\text{g} : 102\text{g} = 2,37\% : X \quad X = \frac{102 * 2,37}{556} = \underline{0,43\%}$$

→ Mengenanteil Orthoklas in der Probe: 2,37 %; gebunden 0,4 % K₂O, 1,53 % SiO₂ und 0,43 % Al₂O₃

Die Berechnung des Kaolinites erfolgte mit dem restlichen Aluminiumoxid von 3,59 %, daraus resultiert ein Kaolinitgehalt von 9,08 % (siehe unten).

Kaolinit



$$258\text{g} : 102\text{g} = X : 3,59\%$$

$$X = \frac{258 * 3,59}{102} = \underline{9,08 \%}$$

$$\text{SiO}_2: \quad 258\text{g} : 120\text{g} = 9,08\% : X$$

$$X = \frac{120 * 9,08}{258} = \underline{4,22 \%}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \quad 258\text{g} : 36\text{g} = 9,08\% : X$$

$$X = \frac{36 * 9,08}{258} = \underline{1,27 \%}$$

→ Mengenanteil Kaolinit in der Probe: 9,08 %; gebunden 4,22 % SiO₂, 1,27 % H₂O und 3,59 % Al₂O₃

Aufteilung der Oxide in die Mineralphasen:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	MnO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
	69,11	13,92	5,21	0,00	0,04	0,88	0,62	1,15	1,90	0,38	0,00
Albit	66,90	13,29								0	
Vermiculit	64,62							0			
Anorthit	63,29	12,17					0				
Muscovit	61,83	10,54							1,4		
Illit	53,72	4,03							0,4		
Orthoklas	52,19	3,59							0		
Kaolinit	47,96	0									
Rest	47,96	0	5,21	0	0,04	0,88	0	0	0	0	0,00

Endergebnis für BM 2:

Mineralname	Formel	Masse-%
Albit	$\text{Na}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{SiO}_2$	3,21
Vermiculit	$3 \text{MgO} * 4 \text{SiO}_2 * 5 \text{H}_2\text{O}$	4,29
Anorthit	$\text{CaO} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 2 \text{SiO}_2$	3,08
Muscovit	$\text{K}_2\text{O} * 3 \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{SiO}_2 * 2 \text{H}_2\text{O}$	4,23
Illit	$0,5 \text{K}_2\text{O} * 3 \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{SiO}_2 * 3 \text{H}_2\text{O}$	16,32
Orthoklas	$\text{K}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 6 \text{SiO}_2$	2,37
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 * 2 \text{SiO}_2 * 2 \text{H}_2\text{O}$	9,09
Rutil	TiO_2	0,88
Hämatit	Fe_2O_3	5,21
Quarz	SiO_2	47,96
TOTAL MINERALE (mit H ₂ O und CO ₂)		96,63
H₂O		
		Masse-%
Vermiculit		0,86
Muscovit		0,19
Illit		1,15
Kaolinit		1,27
TOTAL H₂O		3,46
CO₂		
		Masse-%
---		0,00
TOTAL CO₂		0,00
TOTAL H₂O und CO₂		3,46
Weitere Verbindungen		
		Masse-%
MnO		0,04
SO ₃		0,00
P ₂ O ₅		0,12
V ₂ O ₅		0,02
Cr ₂ O ₃		0,01
TOTAL ANALYSE (including LOI 5,93 %)		99,29

14.2. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Datum

Unterschrift

14.3. Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zuname	Sophie Kretschmer
Geburtsdatum	02.10.1989
Geburtsort	Wolfen
Staatsbürgerschaft	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1996 – 2000	Grundschule „Am Markt“, Raguhn
2000 – 2002	Sekundarschule Raguhn
2002 – 2008	Heinrich-Heine-Gymnasium Bitterfeld-Wolfen

Hochschulstudium

2008 – 2011	Bachelorstudium der Angewandten Geowissenschaften an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2011 – 2014	Masterstudium der Angewandten Geowissenschaften an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2017 – 2021	Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften und Geographie, Arbeitsgruppe Mineralogie/Geochemie

Berufliche Tätigkeit

2014 – 2016	Wissenschaftliche Hilfskraft, Arbeitsgruppe Mineralogie/Geochemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2017 – 2020	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Arbeitsgruppe Mineralogie/Geochemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

seit 2020

Leiterin des Zentrallabors für Keramik und Qualitätssicherung,
Dachziegelwerke Nelskamp GmbH, Standort Schermbeck

Jülich, den

Sophie Kretschmer